環境研究総合推進費補助金 循環型社会形成推進研究事業 総合研究報告書

大量に廃棄される非飛散性アスベスト含有建材の常温分解処理と再利用法の開発と研究 (3K143011)

平成 26 年度~平成 28 年度

Development and Study on the Room-temperature Decomposition and Reuse of Asbestos Involved in Construction Materials Wasted in Large Quantities

平成 29 年 5 月

佐賀大学 田端 正明

(3K14301)

Ι	. 成 1.	はじめに(研究背景等)	•	•	•	•	•	•	i
	2.	研究目的	•	•	•	•	•	•	i
	3.	研究方法	•	•	•	•	•	•	ïi
	4.	結果及び考察	•	•	•	•	•	•	iii
	5.	本研究により得られた主な成果	•	•	•	•	•	•	iv
	6.	研究成果の主な発表状況	•	•	•	•	•	•	v
	7.	研究者略歴	•	•	•	•	•	•	vi
Π	. 成	 、果の詳細 要旨	•	•	•	•	•		1
	1.	はじめに	•	•	•	•	•	•	1
	2.	研究目的	•	•	•	•	•	•	4
	3.	研究方法	•	•	•	•	•	•	6
	4.	結果及び考察	•	•	•	•	•	1	6
	5.	本研究により得られた成果	•	•	•	•	•	6	8
	6.	国際共同研究等の状況	•	•	•	•	•	7	0
	7.	研究成果の発表状況	•	•	•	•	•	7	0
	8.	引用文献	•	•	•	•	•	7	2
		研究概要図	•	•	•	•	•	7	4
		英文概要	•	•	•	•	•	7	5

- 補助事業名 環境研究総合推進費補助金循環型社会形成推進研究事業(平成 26 年度~平成 28 年度)
- **所管** 環境省
- 研究課題名 大量に廃棄される非飛散性アスベスト含有建材の常温分解処理と再利用法の開発と研究 課題番号 3K143011
- 研究代表者名 田端 正明(佐賀大学)
- **国庫補助金** 39,889,000 円(うち平成28 年度:13,537,000 円)
- **研究期間** 平成 26 年 5 月 30 日~平成 29 年 3 月 31 日
- 本研究のキーワード アスベスト、スレート、廃棄物、無害化、地盤改良技術、地盤材料
- 研究分担者 勝見 武(京都大学) 乾 徹(京都大学) 庄野 章文(㈱環境アネトス) 大塚 義一(㈱奥村組)

研究概要

1. はじめに(研究背景等)

アスベストは、天然鉱物で、軽く、耐熱性、絶縁性、保温 性、耐摩耗性、吸音性に優れており、しかも繊維状であるの で、様々な形に加工され使用されてきた。日本は、特に高度 成長期に、カナダ、ブラジル、アフリカら輸入し、ブレーキ や断熱材や天井の結露防止剤、また、セメントと混合してス レートとして、工場や住宅の屋根や壁、駅のプラットホーム に使われている(図1)。しかし2005年にアスベスト含有製品 を生産していた工場近辺における住民の健康被害が明らかに なったことで、アスベスト被害が取り上げられ、翌年、アス ベストの輸入とアスベスト製品の製造は禁止された。しかし、 スレートを使った建築物の老朽化とともに、今後 4 千万トン が廃棄され、毎年100万トン以上の廃棄が30年以上続くと予 想されている。スレート中のアスベストは飛散しないので安 全であるが、いったん破砕されるとアスベスト繊維が飛散す る恐れがある。家屋や工場の解体時や地震による建物の倒壊 のたびに大気中の飛散アスベストの測定が行われている。出





図1 スレート屋根を補修する家族
 (上)と地震で倒壊した
 スレート屋根家屋(下)

来るだけ早くアスベスト含有建造物を撤去し、アスベストを無害化する必要がある。

吹付アスベストの一部は1500℃で熔融処理後、産業廃棄物処分場で埋設されている。スレート類は二重梱 包状態で産業廃棄物処分場の安定型埋設地で埋めるように決められている。しかし、新たな産業廃棄物処分 場の建設は困難な状況である。しかも、地震や津波、更には大雨洪水等による大規模災害時には産業廃棄物 処分場の埋め立て地の不足が懸念される。従って、アスベスト含有建造物の早急な撤去とアスベストの無害 化、並びに埋め立て不要のアスベストの処理法が必要である。そのためには、解体時や災害時に搬入される 産業廃棄物処分場や仮置き場でも稼働可能な迅速で簡便なアスベストの分解法と、しかも、分解物の安全性 を確認の上で、有用な材料として再利用する技術の開発が必要である。

2. 研究開発目的

アスベスト含有建材のほとんどはスレートであり、改築や取り壊し、更には災害での倒壊等で、毎年、排出・ 廃棄されている。本研究ではスレート中のアスベストを常温で分解し、分解処理物を地盤改良材等として再利 用できるようにする。そして、有害廃棄物の埋め立て不要の処理システムを構築する。このために、(1)スレ ートの常温分解法の確立、(2)分解生成物の同定と安全性並びに分解反応機構の解明、(3)大規模災害地を 想定したスレート処理システムの構築と消費エネルギーの算出、(4)処理済みアスベスト建材の再資源化技術 の開発、(5)処理済みアスベスト建材の環境安全性の評価を目的とする。

上記目的を達成するためにつぎの目標を掲げた。①処理後のアスベスト含有量が 0.1%未満(環境省告示第 99 号第 1条(無害化の条件)にする。②分解生成物を同定し環境安全性を評価する。さらに、種々の分解条件の 結果に基づいて、アスベストの分解原理を明らかにする。③災害現場で発生したスレート中のアスベストの分 解を確認し、災害現場で適用可能なアスベスト分解プロセスフローを確立し、装置の設計図を作成する。分解 処理量を 5 トン/日にする。④分解処理残渣から汎用の地盤改良技術の適用により建設資材として再資源化を行 う。分解処理物の物性を調べ、再資源化材の力学的安定性等の結果に基づき最適な地盤材料製造工程を確立す る。⑤再資源化工程で排出される副産物および再資源化材の環境安全性を確認し、適切な加工過程の確立を図 る。このように、有害廃棄物であるアスベストを安全に無害化し、処理物の再資源化を図り、埋め立て地不要 の有害廃棄物処理システムを構築し、循環型社会形成に寄与する。

3. 研究方法

上記研究サブテーマを次のように分担・協力して実施した(表1)。

表 1. 研究サブテーマと研究体制

研究サブテーマ	研究分担者
(1)スレートの常温分解法の研究	田端正明(佐賀大学)、庄野章文(㈱環境アネトス)
(2)分解生成物の同定と安全性ならびに反応機 構に関する研究	田端正明(佐賀大学)
(3) 大規模災害を想定したスレート処理システ ムと消費エネルギーの研究	 庄野章文 (㈱環境アネトス)、大塚義一 (㈱奥村組))
(4)処理済みアスベスト建材の再資源化技術の 開発に関する研究	勝見武(京都大学)、乾徹(京都大学)
(5)処理済みアスベスト建材の環境安全性の評 価に関する研究	勝見武(京都大学)、乾徹(京都大学)

(1) サブテーマごとの研究方法

サブテーマの関連性から上記5つのサブテーマをテーマ1(サブテーマ(1)と(2))、テーマ2(サブ テーマ(3))、テーマ3(サブテーマ(4)と(5))の3つに整理して報告書を作成した。

1) アスベストの常温分解と分解生成物の同定並びに分解反応機構

硫黄と消石灰に水を加え加熱してアスベスト分解剤(無機硫黄高分子(Inorganic Polymer Sulfide、IPS) 水溶液)を製造した、本分解剤を非飛散性アスベスト建材(スレート)に加え、常温でボールミルと一緒に密 閉撹拌した。種々の処理時間後のスレート破砕物の粉末 X線回折(XRD)、位相差顕微鏡・分散染色法(PCM) により、分解処理物中のアスベストの残存率を求めた。また、分解物を XRD、走査型顕微鏡法(SEM)、エネルギ 一分散型 X線分析(EDX)により、アスベストの分解の確認、分解生成物の同定、形状、元素組成を明らかにした。 アスベストの分解は、分解時間、分解剤濃度、ボールミルの種類、スレートの破砕粒子の大きさ、を変えて実 施した。分解反応を解明するために、X線吸収端近傍構造(XANES)により分解剤に含まれる硫黄の酸化状態を 決定した。さらに、液体窒素によるアスベスト分解実験を行った。

2) 大規模災害を想定したスレートの処理システムと消費エネルギー

アスベストの分解処理量が5トン/日になるような分解処理条件を決定した。それに基づいて現場に適用可能 な分解フローシステムを決め、装置の設計図を作成した。装置設計図より消費エネルギーを算定し、溶融法と 比較した。

3)処理済みアスベスト建材の再資源化技術の開発および再資源化材の環境安全性の評価

分解処理残渣にセメントを添加し、汎用の回転ミキサーを用いて分解処理物の安定化処理、粒状化処理、流 動化処理を行った。それぞれの製造材料の力学的特性を測定し従来の地盤改良材と比較した。さらに、製造し た地盤改良材の環境安全性を、特定有害金属の溶出や硫化水素や二硫化炭素の発生について環境基準から確認 した。

4.結果及び考察

(1) アスベストの常温分解と分解生成物の同定並びに分解反応機構

アスベスト分解剤を 5%または 10%添加し、水をアスベストの 2 倍量加えて、ボールミルで回転撹拌(50~60 rpm)した。アスベストの第1ピークが撹拌時間とともに減少し消失した。第1ピーク:クリソタイル(12.18°)、 クロシドライト(10.52°)、アモサイト(29.1°)、単位、20(Cu Kα)。

更に、アスベストの種類毎に屈折率の異なる溶媒でアスベストを染色後位相差顕微鏡による観察でアスベストの分解を確認した:屈折率、アモサイト(1.550)、クロシドライト(1.680)、アンソフィライト(1.618)、トレモライト・アクチノライト(1.620)。アスベストの分解はボールミルの種類に依存した。セラミックスミル(容器)でアルミナボールを用いると21時間でアスベストのピークがXRDとPCMともに消失した(0.1%未満)スチール容器で鋼球では3時間処理でアスベストのピークが消失した。

アスベスト分解物の XRD、EDX 測定で、分解生成物は主に炭酸カルシウムの塊となっていることが分かった。 分解生成物を OECD テストガイドラインに則った試験法で環境評価を行った。その結果、オオミジンコに 48 時 間暴露してもミジンコの遊泳阻害は認められなかった。

アスベストの分解原理を明らかにするために、アスベストの分解処理時間毎に試料を採取し分解剤に含まれ る硫黄の酸化状態を XANES 法で調べた。硫黄は $CaS_n^{m-}(-2) \rightarrow S(0) \rightarrow S_2O_3^{2-}(2) \rightarrow SO_3^{2-}(4) \rightarrow SO_4^{2-}$ (6) と反応時間とともに酸化されていることが明らかになった。括弧内の数値は酸化数を示す。アスベストの 分解機構は次のように考えられる。アスベスト分解剤 IPS がアスベスト結晶間隙へ浸透し、硫黄が酸化され体 積が膨張し、アスベスト結晶を歪ませる。 $S^{2-}(1.70\text{Å}) \rightarrow SO_4^{2-}(2.44\text{ Å})$ 。歪んだアスベストがキルン内で鉄球と の衝突により分解し、無定形化するメカノケミカル反応である。含水したスレートを液体窒素に浸漬しアスベ スト結晶間隙水を氷結した。その後、ボールミルで同様に 10 時間処理するとアスベストは分解した。すなわち、 同じようなアスベスト分解反応機構(結晶の歪とメカノケミカル反応による分解)を支持した。アスベストの 歪・分解は風化現象と類似している。

(2) 大規模災害時のスレートの処理システムと消費エネルギー

大規模災害で多量に廃棄されるアスベスト含有建材を処理するために、災害地で廃棄されるスレートの分解 法と分解時間の短縮法について研究した。東日本大震災、常総市で大洪水、熊本地震の災害地で採取したスレ ート中のアスベストは本法で分解できた。さらに、鋼球を用いるステンレスミルでアスベストを 3 時間の処理 で分解できるようになった。本法を実用化するために現場でアスベストが分解可能な可搬型アスベスト分解装 置を考え、その設計図を委託作成した。処理能力が 2.4 t/3h となり、8 時間運転で 4.8 t /日を処理できることが 明らかになった。本装置の消費エネルギーは 778 MJ/2.4t である。溶融法の 1.2 %に相当する。本装置を用いて、 熊本地震で搬出されたスレート(1,404 t)を処理すると 584 時間かかる。1 日 6 時間の運転を想定すると 97 日 を要する。

(3)処理済みアスベスト建材の再資源化技術の開発および再資源化材の環境安全性の評価

非飛散性アスベストを含む含有建材(スレート)の無害化処理物に対する各種土質改良技術の適用性を再資 源化材の強度変形特性や環境安全性の観点から明らかにした。例えば流動化処理土においては、一般の泥土を 対象とした流動化処理土と比較して、無害化処理物の保水性が高いことから同程度の W/C においては泥土の流 動化処理土と比較して、ブリージングが発生しにくい、一軸圧縮強度・変形係数が大きくなる一方で、密度が 小さくなる特徴を有することを確認した。また、含水比、セメント添加量を問わず W/C と一軸圧縮強さ、変形 係数には良好な相関が認められたことは、処理条件の設定において有用な知見である。

また、セメント添加によって高い pH を維持することで、硫黄に由来する硫化水素や二硫化炭素の発生を抑制 することができることを確認した。このことは、再資源化技術としてセメントを用いた各種地盤改良技術を適 用することの優位性を裏付けるものである。

5. 本研究により得られた主な成果

(1)科学的意義

- ・これまでに分解が困難であったアスベストの分解に関して、分解剤(無機高分子溶液(IPS))の投入とスボールミル(ステンレス容器と鋼球)で3時間回転撹拌により常温でのアスベスト分解が可能となった。
- ・結晶物質が回転撹拌によって破砕されることは高速回転([~]3000 rpm 以上)でのメカノケミカル反応として知られているが、IPS 共存下でボールミルの低速回転(50[~]60 rpm)でのアスベスト分解はメカノケミカル反応で今までにない現象である。
- アスベストの分解は、結晶層間に浸透した硫黄化合物の酸化数の増大にともなうイオン半径の増大、即ち体積膨張による結晶の歪みと、歪んだ結晶のボールミル(鉄球)間および容器の壁(鉄製)との衝突による破壊であることが明らかになった。分解剤の替わりに水を加え、含水したスレートを凍結(液体窒素、 -196 ℃)させ、上記と同様のボールミル処理でもアスベストが分解されることを確認した。本法がアスベストの廃棄物の処理法としてだけでなく、ナノ空間での化学反応を伴うメカノケミカル反応として発展すると考えている。
- ・アスベストの常温分解法は省エネルギー型で操作が簡便であるので、大規模災害などでアスベスト建材が 多量に廃棄される場合には、仮置き場や廃棄物処理場でアスベストの分解が可能となる。
- ・非飛散性アスベストを含む含有建材(スレート)の無害化処理物に対する各種土質改良技術の適用性を再 資源化材の強度変形特性や環境安全性の観点から明らかにした。例えば流動化処理土においては、一般の 泥土を対象とした流動化処理土と比較して、無害化処理物の保水性が高いことから同程度のW/Cにおいて は泥土の流動化処理土と比較して、ブリージングが発生しにくい、一軸圧縮強度・変形係数が大きくなる 一方で、密度が小さくなる特徴を有することを確認した。また、含水比、セメント添加量を問わずW/Cと 一軸圧縮強さ、変形係数には良好な相関が認められたことは、処理条件の設定において有用な知見である。
- セメント添加によって高い pH を維持することで、硫黄に由来する硫化水素や二硫化炭素の発生を抑制することができることを確認した。このことは、再資源化技術としてセメントを用いた各種地盤改良技術を 適用することの優位性を裏付けるものである。

(2)環境政策への貢献

無機硫黄電解質溶液をスレートに加え密閉容器中で回転撹拌するだけでアスベストの含有率を 0.1%以下 にまでに低減することができた。更に、分解生成物を、環境安全性の確認の上。原料として地盤材料を製造 した。本法は次の観点において環境施策に貢献できると考える。

- ・操作が簡単で特別な装置を必要としないアスベスト分解法である。溶融法のような高エネルギーを必要としないので、省エネルギー型の汎用性の高いアスベスト分解法である。しかも、処理物からの有害金属の 溶出もなく、オオミジンコのような弱い生物に対しても環境上安全な分解物である。
- ・大規模災害を想定したアスベスト分解装置のシスムの構築と分解装置の設計図を作成した。本装置の処理 能力は2.4 トン/3h (4.8 トン/日)である。消費エネルギーは、溶融法の1.2%である。従って、本装置は 規模災害時のスレート仮置き場や産業廃棄物処理場でのアスベストの分解処理が可能と考える。
- ・無害化処理の再利用技術として汎用の機械を用いる、安定化処理、粒状化処理、流動化処理技術が適用可能であることを明らかにした。製造した処理土の強度変形特性は一般的な地盤改良材と比較して同等であることも確認した。このことは、無害化処理過程から発生した残渣を地盤材料として有効利用ができることを裏付けるものであり、処理プロセスからの廃棄物の発生を削減するものである。
- ・安定処理や流動化処理技術を適用することにより、残渣を高含水比の状態で有効利用することが可能になる。よって、脱水処理、および脱水に伴い発生する排水の処理が不要となるため、本無害化処理技術のコストや投入エネルギーの削減、現場完結型の処理の実現に寄与すると考えられる。
- アスベストの簡易分解と分解物の地盤改良技術の適用により、埋め立てによらないアスベストの分解と再利用法として本技術は環境施策に貢献すると考えている。また、分解物並びに再利用材料は環境基準を満たすことを確認した。

<行政が既に活用した成果>

本研究は着手してから3年しか経ていないので研究成果の活用はまだなされてない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

アスベストの常温分解法はユニーク処理法で省エネルギー型であり、処理物は地盤材料として活用されるので、 循環型社会における有害廃棄物の在り方を示す例と考える。従って、今後実用化試験結果を経て行政が活用さ れることを期待する。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付論文>

- M. TABATA, A. SHONO and A. Ghffar: J. Mat. Cycl. Wast. Manag., 18, 483-492 (2016).
 "Decomposition of Asbestos by a Supernatant Used for Immobilization of Heavy Metals in Fly Ash."
- 2)乾 徹、篠原智志、諸冨鉄之助、勝見 武、高井敦史、水野克己:第 12 回地盤改良シンポジウム論文集, pp.331-336 (2016).

"非飛散性アスベスト含有建材無害化処理物の含水比に応じたセメント改良技術の適用性"

< 査読付論文に準ずる成果発表>

1) M. TABATA and A. SHONO: *Proceedings of The 2nd 3R International Conference*, Daejeon, Korea, 69-72 (2015). "The Reuse of Supernatant after Metal Treatment in Fly Ash for Decomposition of Asbestos."

<その他誌上発表(査読なし)>

1) S. Shinohara, T. Inui, T., A. Takai, and T. Katsumi: Geo-Environmental Engineering 2015 -Proceedings of the 14th Global Joint Seminar on Geo-Environmental Engineering, (2015), on USB.

"Improvement of sludge generated from mechano-chemical treatment of waste slate containing non-scattering asbestos."

 T. Morotomi, T, Inui, A. Takai, and T. Katsumi: Geo-Environmental Engineering 2016, Nantes National University, Nantes, France, June 2-3, 2016, on USB.

"Mechanical properties of liquefied stabilized sludge generated from mechano-chemical treatment of waste slate.

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 田端 正明、庄野 章文:第25回廃棄物資源循環学会(2014)
 「飛灰処理残渣液を用いる重金属不溶化とアスベスト分解に関する研究」
- M. TABATA and N. Gundawardhana: The 2nd International collaboration research symposium o Sri Lanka and Japan, December, Kandy, Sri Lanka, 2014
 - "Decomposition of Asbestos at Room Temperature by Using Calcium Polysulfide."
- 3) M. TABATA and A. SHONO: 第 94 回日本化学会春季年会(2015)
- "Decomposition of Asbestos by Using an Insolubilization Agent of Heavy Metals under Room Temperature."
- 4) 篠原智志、乾 徹、高井敦史、勝見武:平成 27 年度土木学会関西支部年次学術講演会 (2015) 「非飛散性アスベスト含有建材無害化処理残渣の地盤材料としての適用性」、講演概要集、土木学会関西支 部、III-16
- 5) 田端正明、庄野章文:第26回廃棄物資源循環学会(2015)「アスベスト常温分解法の分解機構に関する研究」
- 6) M. TABATA, A. SHONO and A. Ghaffar: *The 2nd 3R International Conference*, Daejeon, Korea, 69-72, 2015. "The Reuse of Supernatant after Heavy Metal Treatment in Fly Ash for Decomposition of Asbestos."
- 7) 篠原智志、乾 徹、高井敦史、勝見武:第50回地盤工学研究発表会 (2015) 「非飛散性アスベスト含有建材の無害化処理過程で排出される高含水比残渣に対する地盤改良技術の適用性」 平成26年度発表講演集、pp.2401-2402
- 8) M. TABATA and A. SHONO: 第 96 回日本化学会春季年会(2016)

"Mechanochemical Decomposition of Asbestos involved in Slates in the Presence of Calcium Polysulfide."

9) 田端正明、庄野 章文:第65回日本分析化学会年会(2016)

3K143011-vi

「災害時に発生するスレート建材中のアスベストの分析とその簡易分解法の研究」

- 10) M. TABATA, A. SHONO and S. UEDA: Asianalysis, Chiang Mai, Thailand, December, 8-11, 2016, 2016. "Determination and Decomposition of Asbestos in Slates Scatted by Kumamoto Earthquake, April, 2016."
- 11) M.TABATA and A. SHONO: 第 97 回日本化学会春季年会、(2017)
- "Determination of Asbestos in Construction Materials Scattered by Kumamoto Earthquake and its Safety Treatment." 12)諸冨鉄之助、乾 徹、高井敦史、勝見武:平成 28 年度土木学会関西支部年次学術講演会(2016)
- 「非飛散性アスベスト含有建材無害化処理残渣の流動化処理土への適用性」講演概要集、土木学会関西支部、 III-29

13)諸冨鉄之助、乾 徹、高井敦史、勝見武: 第51回地盤工学研究発表会 (2016)

「非飛散性アスベスト含有建材の無害化処理過程で排出される高含水比残渣を用いた流動化処理土の強度変 形特性」、平成28年度発表講演集,地盤工学会, pp.555-556

7. 研究者略歴

研究代表者:田端 正明

名古屋大学大学院理学研究科修士課程修了、理学博士、佐賀大学教授、現在、佐賀大学大学院 工学系研究科客員研究員

- 研究分担者
- 1) 勝見 武
- 京都大学大学院工学研究科修士課程修了、博士(工学)、現在、京都大学大学院地球環境学堂教授 2) 乾 徹

京都大学大学院工学研究科修士課程修了、博士(工学)、現在、京都大学大学院地球環境学堂准教授

3) 大塚 義一

京都大学大学院地球環境学舎博士後期課程修了、博士(地球環境学)、現在、(株)奥村組土木本部土 木統括部環境技術室長

4) 庄野 章文

日本大学農獣医学部卒業、学士、現在、(㈱)環境アネトス 取締役代表

3K143011 大量に廃棄される非飛散性アスベスト含有建材の常温分解処理と再利用の開発 と研究

[要旨]

大規模災害時におけるアスベスト被害を少なくし、しかも埋立処分不要の非飛散性アスベスト 含有建材(スレート)の無害化処理法と処理物の再利用を可能とするために、硫黄と消石灰から アスベスト分解剤(IPS)を合成し、それを用いてスレート中のアスベスト常温分解法と分解処理 物の再利用法の技術開発と研究に取り組み次の成果を得た。

- (ア) IPS)を非飛散性アスベスト建材(スレート)に加え、常温で磁製ボールあるいは鋼球と 一緒に磁製またはステンレスミル内で回転撹拌(50~60 rpm)した。鋼球・ステンレスミ ルを用い3時間処理でアスベストのピークは消え残存率は0.1%未満となった。
- (イ)分解生成物は主に炭酸カルシウムの塊となった。分解生成物をOECDテストガイドライン に則った試験法で、分解生成物はオオミジンコに 48 時間暴露してもミジンコの遊泳阻害 を示さなかった。 アスベストの分解は、アスベスト分解剤 IPS がアスベスト結晶間隙へ浸透し、硫黄が酸化 され体積が膨張し、アスベスト結晶を歪ませる。S²⁻(1.70Å)→ SO4²⁻(2.44Å)。歪んだ アスベストがキルン内で鋼球との衝突により分解し無定形化するメカノケミカル反応で ある。
- (ウ)アスベストの分解処理量が5トン/日になるような分解処理条件を決定した。それに基づいて現場に適用可能な分解フローシステムを決め、装置の設計図を作成した。装置設計図より消費エネルギーを算定し溶融法と比較した。また、熊本地震で搬出されたスレートの処理時間を計算した。
- (エ)分解処理残渣にセメントを添加し、汎用の回転ミキサーを用いて分解処理物の安定化処理、 粒状化処理、流動化処理を行った。それぞれの製造材料の力学的特性を測定した結果、従 来の地盤改良材と比較して、軽量埋め戻し材、粒化材、流動化処理材として適しているこ とが明らかになった。
- (オ) 製造した地盤改良材からの特定有害金属の溶出は認められなかった。また、硫化水素は検 出限界以下であり、二硫化炭素は検出限界であった。

1. はじめに

(1) アスベスト含有建材の現状

アスベストは、天然鉱物で、軽く、耐熱性、絶縁性、保温性、耐摩耗性、吸音性に優れており、 しかも繊維状であるので、様々な形に加工され使用されてきた。日本は、特に高度成長期に、カ ナダ、ブラジル、アフリカら輸入し、ブレーキや断熱材や天井の結露防止剤、また、セメントと 混合してスレートとして、工場や住宅の屋根や壁、駅のプラットホームに広く使われている(図 1(a))。しかし 2005 年にアスベスト含有製品を生産していた工場近辺における住民の健康被害が 明らかになったことで、アスベスト被害が取り上げられ、翌年、アスベストの輸入とアスベスト 製品の製造は禁止された。スレート中のアスベストは飛散しないので安全であるが、いったん破 砕されるとアスベスト繊維が飛散する恐れがある。家屋や工場の解体時や地震による建物の倒壊 (図 1 (b))のたびにアスベストの飛散が問題となり、大気中の飛散アスベストの測定が行われている。出来るだけ早くアスベスト含有建造物を撤去し、アスベストを無害化する必要がある。 スレートを使った建築物の老朽化とともに、今後4千万トンが廃棄され、毎年100万トン以上の 廃棄が30年以上続くと予想されている(図 1 (c))。



図1 (a) スレート屋根を手入れする家族、(b) 地震で倒壊したスレート屋根、(c) アスベスト廃棄予想量

(2) アスベストの分解処理法の現状

吹付アスベストの一部は1500℃で熔融処理後、産業廃棄物処分場で埋設されている。スレート 類は二重梱包状態で産業廃棄物処分場の安定型埋設地で埋めるように決められている。しかし、 新たな産業廃棄物処分場の建設は困難な状況である。しかも、地震や津波、更には大雨洪水等に よる大規模災害時には産業廃棄物処分場の埋め立て地の不足が懸念される。従って、アスベスト 含有建造物の早急な撤去とアスベストの無害化、並びに埋め立て不要のアスベストの処理法が必 要である。そのためには、解体時や災害時に搬入される産業廃棄物処分場や仮置き場でも稼働可 能な迅速で簡便なアスベストの分解法と、しかも、分解物の安全性を確認の上で、有用な材料と して再利用する技術の開発が必要である。

1500℃での熔融処理がアスベストの分解法として推奨されているが¹⁾、それ以外には、水蒸気加熱法²⁾やマイクロウエーブ法^{3),4)}、化学的な方法としてH₂SO₄⁵⁾やHF, HCl⁶⁾を用いる方法が研究されている。表1には現在行われているアスベストの分解法との費用の概算をまとめた。現在ほとんどのアスベスト含有建材は安定型最終処分場で埋設されているので、処分場での埋設に替わるるアスベスト処理法を推進するには、アスベストの分解費用が埋め立て費用より安いか同程度が望ましい。

 $\mathbf{2}$

企業名等	処理方式	1t 当たりの料金の目安
カワサキプラント	プラブロ応動に	20 五田 黄炎
システムズ		20 刀 円 肘 仮
日本環境保全	表面熔融炉	5 万~15 万円
群馬高専小島教授ら	塩類による分解	5 万円以下
クボタ松下電工外装	マイクロ波加熱炉	2 万~3 万円
米 ARI テクノローズ	熱化学変換法	約 300 ドル (米国実績)
安定型最終処分場	埋め立て	1~3万円

表1 アスベストの分解法と費用

(3) 分解処理物の再利用法の背景

本研究課題においては、スレート建材に代表される非飛散性アスベスト含有建材の建設現場で も実施可能な無害化処理技術として、電解質硫黄溶液と一般的な破砕設備を用いたメカノケミカ ル的処理方法⁷⁾の確立を主たる研究目的としている。この提案方法による処理過程においては、 建材を湿式破砕しながら電解質硫黄溶液と反応させることから、無害化処理後には細粒化された スレート建材を主成分とする含水比が約 200%の高含水比残渣が排出される(図 2)。当該技術が 現場内で実施可能であり、かつ埋立処分の代替技術として開発されていることを鑑みると、発生 した残渣を処分せずに、無害化処理過程と一連の処理過程の中で再資源化して現場内で建設資材 として有効利用することが望ましい。



図2 高含水比残渣の外観

しかしながら、高含水比の細粒分主体の残渣を建設資材としてそのまま用いることが困難であ り一定の強度や耐久性を保持するように適切な処理が必要となる。さらには、現場内で実施され る無害化処理との一連の過程として再資源化処理を組み込み、現場内で汎用機材を使用して実施 可能な処理とするためには、汎用の土質改良技術(含水比低下、粒度調整、安定処理等)を適用 した再資源化を行い、地盤材料として利用することが有望であると考えられる。

一方、処理済み建材の特徴である高含水比材料への土質改良技術の適用という観点からは、添 加する改質材(セメント等)と製造される再資源化材の量を最小化するためには、乾燥による収 縮や団粒化による改質材の混合不良が生じない範囲で含水比を低下させることが望ましいが、現 場や工程上の制約によっては高含水比の状態で迅速な再資源化が要求される場合もあり、残渣の 含水比状態に応じた再資源化技術を確立することが重要となる。

さらには、製造した再資源化材の品質の観点からも再資源化技術の適用性を検討することは重 要である。再資源化材の力学的特性の観点からは、要求される強度、支持力を確保することに加 え、長期的な強度変形特性の観点からの検討も重要となる。特に、高含水比状態で処理を行った 場合、再資源化材の間隙比が相対的に大きくなることから、粒子破砕やクリープ変形等によって 長期的に過大な変形が発生することが懸念されるため、その評価が重要となる。一方、環境安全 性の観点からは、地盤材料としての利用にあたって土壌溶出量および土壌含有量が基準値以下で あることに加え、無害化処理過程で利用する電解質硫黄溶液の硫黄分に由来する硫化水素等の有 害ガスの発生ポテンシャルについて評価を行う必要がある。

2. 研究目的

アスベスト含有建材のほとんどはスレートであり、改築や取り壊し、更には災害での倒壊等 で、毎年、排出・廃棄されている。本研究ではスレート中のアスベストを常温で分解し、分解処 理物を地盤改良材等として再利用できるようにする。そして、有害廃棄物の埋め立て不要の処理 システムを構築する。このために、(ア)スレートの常温分解法の確立、(イ)分解生成物の同定 と安全性並びに分解反応機構の解明、(ウ)大規模災害を想定したスレート処理システムの構築と 消費エネルギーの算出、(エ)処理済みアスベスト建材の再資源化技術の開発、(オ)処理済みア スベスト建材の環境安全性の評価を目的とした。

上記目的を達成するためにつぎの目標を掲げた。①処理後のアスベスト含有量が 0.1%未満(環 境省告示第 99 号第1条(無害化の条件)にする。②分解生成物を同定し環境安全性を評価する。 さらに、種々の分解条件の結果に基づいて、アスベストの分解原理を明らかにする。③災害現場 で発生したスレート中のアスベストの分解を確認し、災害現場で適用可能なアスベスト分解プロ セスフローを確立し、装置の設計図を作成する。分解処理量を 5 トン/日にする。④分解処理残渣 から汎用の地盤改良技術の適用により建設資材として再資源化を行う。分解処理物の物性を調べ、 再資源化材の力学的安定性等の結果に基づき最適な地盤材料製造工程を確立する。⑤再資源化工 程で排出される副産物および再資源化材の環境安全性を確認し、適切な加工過程の確立を図る。 このように、有害廃棄物であるアスベストを安全に無害化し、処理物の再資源化を図り、埋め立 て地不要の有害廃棄物処理システムを構築し、循環型社会形成に寄与する。

本研究は5のサブテーマから構成されているが、サブテーマの関連性から上記5つのサブテー マをテーマ1(サブテーマ(ア)と(イ))、テーマ2(サブテーマ(ウ))、テーマ3(サブテー マ(エ)と(オ))の3つに整理して報告書を作成した。

4



図3 報告書で整理された3つのテーマ

●テーマ(1)の目的

本研究課題の目的は硫黄と消石灰から製造した無機硫黄高分子電解質溶液(IPS)を用いて、ア スベストを分解することである。しかし、表1に示すように種々のアスベストの分解法が提案さ れている。これに替わる分解法を提案しそれらが普及されるには、次の種々の基準や条件をクリ アーしなければならない。①環境基準として定めてあるアスベスト無害化の条件(含有率 0.1 %以 下)を満たなければならない。そのために、種々の条件でアスベストを分解し基準を満足する最適 なアスベストの分解条件を設定する。②分解生成物は、安全でかつ分解物からの溶出物は環境基 準以下であり、更にOECDテストガイドラインに則った試験に合格したものでなければならない。 ③また、分解原理も明確にされなければならない。実験結果に裏付けされた明確なアスベスト分 解機構でなければならない。これらの目的を達成するために以下に述べる種々の実験を行った。

●テーマ(2)の目的

災害時に大量に発生するアスベスト含有建材を無害化処理することが本研究の目的でもある。 従って、処理量、処理時間、処理エネルギー(費用)、装置の汎用性、災害地での稼動性を満足で きるものでなければならない。そのために、①出来るだけ短い時間で分解できる条件を設定する。 ②5トン/日を処理できる装置を設定する。③災害地でアスベストの分解が可能なようおに移動可 能な装置とする。④処理工程は安全で、アスベストが飛散しないような装置とする。⑤簡単な操 作で、できるだけ簡単な工程でアスベストが分解されるようにする。これらを達成することが、 サブテーマ(2)の目的である。

●テーマ(3)の目的

本テーマにおいて提案する高含水比処理残渣の再資源化技術の概念を図4に示す。



図4 本研究で提案する高含水比残渣の再資源化技術

図4に示すように、流動化処理、安定処理、粒状化処理という3種類のセメントによる地盤改 良技術の適用性を評価した。これらの処理は現場において残渣の含水比や脱水処理の実施状況に よって選択することを想定しており、粒状化処理では脱水や乾燥を実施する場合、流動化処理・ 安定処理は脱水処理を実施しない、もしくは含水比調整程度を実施する場合に適用することを想 定している。脱水処理としては風乾や天日乾燥を含めた熱処理とフィルタープレス等を用いる機 械処理が考えられるが、機械脱水を実施した場合には残渣が固結することによってセメントの混 合性が低下すること、さらには濁水・排水の水質モニタリングと必要に応じた排水処理が必要に なることを考慮すると、熱処理の適用が妥当であると考えられる。

本サブテーマにおける検討においては、上記3種類の処理によって製造した再資源化材を対象 に、その物理特性および強度変形特性の評価を通して、各処理の適用性および適切な処理条件の 選定を行った。さらに、特に間隙比が大きい流動化処理土を対象に一定荷重が長期間作用した際 の変形特性(クリープ変形特性)の評価を行い、一般的なセメント改良土の変形特性との比較を 行った。さらに安定処理により製造した再生資材を対象に、処理に用いる硫黄に由来する有害ガ ス発生ポテンシャルの抑制効果、および建材に含まれる微量重金属等の溶出抑制の観点からも改 良技術の適用性を検討した。

3. 研究方法

(1)アスベストの常温分解と分解生成物の同定並びに分解反応機構(テーマ1)

1) アスベスト分解剤の製造

硫黄(270g)と消石灰(100g)と水(20L))を混合し、圧力密閉容器内で5~6気圧、130~ 150℃で15分から20分間加熱して製造した。本溶液は図5(a)のように赤色の透明な水溶液で ある。動的光散乱法とゼータ—電位測定により、負電荷(-93.4 mV)を帯びた8.2 µmの粒子の 溶液であることが分かった(図5(b)、(c))。従って、本溶液を以下無機硫黄高分子電解質溶液

(Inorganic Polymer Sulfide, IPS) と呼ぶ。本溶液はまた重金属を不溶化する機能を有する。

 $\mathbf{6}$



図 5 IPS 溶液(a) とその溶液中の粒子径(b) と電荷(c)

2) スレートの破砕

スレートを分解処理前にスレートをハンマークラッシャー(三庄インダストリー(株)、形式 H -34、回転数 3450 rpm)で2 秒間破砕し、破砕粒子を $\Phi < 0.3 \text{ mm}$ 、 $\Phi = 0.3 \sim 0.6 \text{ mm}$ 、 $\Phi = 0.6 \sim 1.0 \text{ mm}$ 、 $\Phi = 1.0 \sim 1.4 \text{ mm}$ 、 $\Phi = 1.4 \sim 2.8 \text{ mm}$ 、 $\Phi = 2.8 \sim 5.6 \text{ mm}$ 、 $\Phi = 5.6 \sim 11.2 \text{ mm}$ 、 $\Phi = 11.2 \sim 20.0 \text{ mm}$ に篩 分けした。粒子径分布を図 6 に示す。

破砕したスレート中のアスベスト含有量を粉末 X 線回折法(XRD)および位相差顕微鏡・分散 染色法(PCM)で求めた(表 2)。スレート中のアスベスト含有量は破砕によっても減少し、破砕 粒子の大きさに依存した。しかし、0.6 mmの破砕粒子でも 1.5 %のアスベストを含み、アスベス ト無害化基準(0.1 %未満)以上であった。



図 6 分解処理前のスレート破砕粒子の大きさ分布

		分散色を呈す	「る粒子数			
試	料	(3000 粒子	(3000 粒子数中)		佳士	
試料番号	テ 大きさ	アスペクト比	アスペクト	百有平 %	加方	
		3以上	比3以下			
スレート (67)	5mm~20.0mm	29	3	5.4	原試料	
68	5mm 以下	19	3	5.0	破砕試料	
69	5mm~0.6mm	4	0	3.4	破砕試料	
70	0.6mm 以下	4	0	1.5	破砕試料	

表2 分解処理前のスレート中のアスベスト含有量

3) スレート中のアスベストの常温分解法

アスベスト分解剤(IPS)を試料重量の2%、5%、10%になるように加え、更に水を試料重量の3倍加えた。ボールミルを用いてスレートを磁球または鋼球ボールと一緒に、磁製ミルまたはステンレスミル内で一定時間回転撹拌した。小型ミル(16 L、直径280 mm)では50~60 rpm、 大型スチールミル(900 L、直径900 mm)では50 rpmの回転で分解処理した(図7)。ボールの 大きさは直径が20~30 mmである。ボールやミル容器の種類、ボールの大きさとその混合比を変 え、種々の処理時間(3、6、9、12、15、21、48 時間)でアスベストを分解した。また、処理す るスレートの大きさを変えて(5 mm~0.6 mm、0.6 mm以下)分解した。また、汎用分解装置と してモルタルミキサーを用いてアスベストの分解も行った。表3に、用いた装置と条件をまとめ て示す。

装置名	大きさ (容積/L、直	ボールの種類、 量(大きさ、Φ	試料量	IPS 溶液量	水の量	ミルの 回転数
	径/mm)	/mm)				/rpm
小型磁製ミル	16 L、280	アルミナ 6 kg (Φ = 20~10)	300∼500 g	試料重量の 2.0~10.0 %	試料重量 の3倍	50~60
小型ステンレス ミル	8.2 L 300	鋼球 12 kg(Φ = 20) 2 kg(Φ =10)	300∼500 g	試料重量の 2.0~10.0 %	試料重量 の3倍	50~60
大型スチール ミル	900 L 900	鋼球 1.5t(Φ = 20)	50~150 kg	試料重量の 2.0~10.0 %	試料重量 の3倍	50
モルタル ミキサー	72 L 600	アルミナ 6 kg (Φ = 20~10)	8 kg	試料重量の 2.0、5%	試料重量 の2倍	45

表3 アスベスト分解剤装置と分解条件^{a)}

a) 分解は室温で行った。



図7 アスベスト分解用:小型磁製ミル (a)、小型ステンレスミル (b)、 大型スチールミル (c)、モルタルミキサー (d)

4) アスベストの分解の確認と分解物生成物の同定

分解処理後のアスベストの残存率を偏光顕微鏡・分散染色法 (PCM) と粉末 X線回折法 (XRD) で求めた。アスベストの有無は JIS A 1481-2(建材製品中のアスベスト含有の有無を測定する定 性的判定法)および JIS A 1481-3 (建材製品中のアスベスト含有の有無を判定する定量分析) に 従った。PCM 法による標準アスベストの検出例を図 8 に示す。また、アスベストの分解前後の形 状と大きさおよび元素組成を走査型顕微鏡法(SEM)とエネルギー分散型 X 線分析(EDX)によ り明らかにした。同時に XRD と EDX により分解生成物の同定を行った。更に、アスベスト分解 生成物の環境評価を OECD テストガイドラインに則った試験法であるオオミジンコを用いる 48 時間急性遊泳阻害実験で行った。



アモサイト(1.680)



アンソフィライト(1.618)



トレモライト/アクチノライト(1.620)

図8 標準アスベストの位相差顕微鏡・分散染色分析法の結果。 括弧内の数値は用いた溶媒の屈折率を示す。

5) アスベスト分解反応機構

アスベスト分解剤である IPS 溶液中には硫黄化合物が含まれている。アスベストに分解に硫黄 化合物がどのように関与しているかを知るために、分解処理時間毎に試料を採取し試料中の硫黄 の酸化状態を X 線吸収端近傍構造(XANES)法(図 9、10)により調べた。硫黄の軟 X 線吸収端 エネルギーは 2.47~2.48 keV 付近に表れるので、測定は空気の影響をうける。そのために試料室 をヘリウムガス中で置換して行った。

さらに、IPS を加えないでスレートを水に1時間浸漬後スレートを取出し、液体窒素を加えて1 時間放置した。その後磁製ボールミルでアスベストを分解した。同様に液体窒素処理したスレー トに IPS を加えてアスベストの分解処理を行った。通常の IPS 添加によるアスベスト分解と液体 窒素処理によるアスベスト分解に基づいて反応機構を検討した。

3K143011-10



 図 9 X線吸収端近傍構造(XANES)分光法軟 X線領域測定装置(佐賀県立九州シンクロトロン 光研究センター、BL 11)1、X線ビームダクト;2、スリットチャンバー;3、イオンチャンバー (I0);4、測定試料室;5、シリコンドリフト検出器(SDD);6、電流測定端子;7、He ガス入 口;8、He ガス出口



図 10 試料ホルダーと検出器(蛍光収量検出器と転換電子収量検出器からなる)

(2) 大規模災害を想定したスレートの処理システムと消費エネルギー(テーマ2)

大規模災害が発生した地域(東日本東北、常総市、熊本県、新潟県糸魚川市)でアスベスト含 有建材を採取し、アスベストの含有量とアスベストの分解を行った。アスベストの最適分解条件 を基に、災害時に適用が可能な指標である分解処理量 5 トン/日になるようにアスベスト分解工程 を決定した。それに基づいて現場に適用可能な分解フローシステムを決め、装置の設計図を作成 した。装置設計図より消費エネルギーを算定した。

(3)処理済みアスベスト建材の再資源化技術の開発および再資源化材の環境安全性の評価 (テーマ3)

テーマ3の研究開発目的を達成するために、流動化処理、安定処理、粒状化処理を適用した無 害化処理物を対象に各種室内試験を実施した。以下に、使用材料、室内試験方法を示す。

1) 使用材料

本実験で用いた試料は、スレート建材をボールミル等でおおよそ 50 mm 以下に粗砕した後、建 材の質量比 5%の無機硫黄電解質溶液と約 200%の水を添加し、金属製球を投入して回転、湿式破 砕を行い、分解反応を促進させた。なお、破砕時間は 48 時間である。

図 11 に処理物 2 の外観(輸送のため含水比を 80%程度に低下させた状態)と各処理物の粒径 加積曲線、表4に処理物の基本物性、表5に処理物を対象に実施した土壌溶出量試験と土壌含有 量試験の結果を各基準値と比較したものをそれぞれ示す。異なる時期に処理を行った処理物1(初 期アスベスト(クリソタイル)含有量 5.0%)、処理物2(同 5.4%)を実験においては使用してい るが、処理によりアスベスト含有率がいずれも検出限界(0.1%)以下になっていることを確認し ている。処理時期によって処理対象とした建材の物性、破砕装置の仕様が異なることから処理物 の粒度分布が図 11 に示すように大きく異なっているが、いずれも液・塑性限界が高く細粒分含有 率が高い特徴を有している。

表5に示す第2種特定有害物質9項目の土壤溶出量については、処理物1のセレンの土壌溶出 量のみが基準値を超過している。また、ふっ素とほう素の溶出と含有が認められるが、いずれも 基準値以下となっている。一方、土壌含有量についてはいずれも基準を満たしていることから、 処理によって各物質の土壌溶出量を抑制することができれば地盤材料として利用可能であると判 断できる。



図 11 使用した無害化処理物の外観と粒径加積曲線

項目	単位	処理物1	処理物 2
土粒子密度	g/cm^3	2.75	2.68
液性限界	%	139.8	89.3
塑性限界	%	96.2	57.4
塑性指数		43.6	31.9
pН		11.1	8.8
強熱減量	%	-	30.0
化学組成			
CaO	%	-	64.0
Fe ₂ O ₃	%	-	23.7
SiO ₂	%	-	5.4
SO ₃	%	-	4.7
Others	%	-	2.2

表4 無害化処理物の基本物性

表5 無害化処理物の土壌溶出量・含有量

	処理物1		処理物 2		参考:基準値		
物質名	土壤溶出量	土壤含有量	土壤溶出量	土壤含有量	土壤溶出量	土壤含有量	
	(mg/L)	(mg/kg)	(mg/L)	(mg/kg)	(mg/L)	(mg/kg)	
カドミウム	0.001 未満	5 未満	0.001 未満	5 未満	0.01 以下	150以下	
六価クロム	0.02 未満	5 未満	0.02 未満	5 未満	0.05 以下	250以下	
シアン	検出されず	1 未満	検出されず	1 未満	非検出	50以下	
水銀	0.0005 未満	0.05 未満	0.0005 未満	0.087	0.0005以下	15 以下	
セレン	0.015	5 未満	0.002	5 未満	0.01 以下	150以下	
鉛	0.005 未満	11	0.005 未満	10 未満	0.01 以下	150以下	
砒素	0.001 未満	5.4	0.001 未満	5 未満	0.01 以下	150以下	
ふっ素	0.24	260	0.18	230	0.8以下	4,000以下	
ほう素	0.08	13	0.12	15	1以下	4,000以下	

2) 適用したセメント改良技術と再資源化材の力学的特性の評価

図4に示した粒状化処理、安定処理、流動化処理の3種類のセメント改良技術を無害化処理物 に適用した。各改良方法と改良体を対象に実施した試験の内容を以下に示す。

a 安定処理

無害化処理物1の含水比を処理時含水比に近い180%に調整し、所定量の普通ポルトランドセ メント添加・攪拌後、締固めを行わない方法(CASE1)とセメントの水和熱と自然乾燥で含水比 を低下させ、締固めエネルギー550 kJ/m³で突固めによる締固めを行う方法(CASE 2)で供試体 を作製した。CASE1では、JGS 0821-2009に従い供試体を作製し、セメントを加えたスラリー状 の試料を直径 5 cm、高さ 10 cm のモールドに充填した。CASE 2 では無害化処理物の締固め試験 (図 12) で得られた最適含水比 93.2%を参考に、含水比を 93%に低下させて供試体を作製した。 両 CASE ともセメント添加率は処理物の乾燥質量に対し 10%、20%、30%とし、密閉養生を行っ た。養生 7、28 日後の供試体に対し、毎分 1%のひずみ速度で一軸圧縮試験を行い、各処理条件 での一軸圧縮強さを評価した。



図 12 無害化処理物1の締固め曲線(締固めエネルギー:550 kJ/m³)

b 粒状化処理

自然乾燥(風乾)により無害化処理物1の含水比を約80%まで低減させたものを含水比調整し て試料とした。団粒化している部分を解きほぐし粒径2mm以下に調整した。予備試験や著者の 既往研究⁸⁾の結果から、粒状化処理の配合は処理物の含水比90%、普通ポルトランドセメント添 加量を処理物の乾燥質量に対し20%を基本配合条件とした。ただし、初期含水比が造粒性に及ぼ す影響を評価するために含水比を70%、80%、100%に調整した試料も併せて準備した。

造粒は円筒形のポットミル(容量 1600 mL)を用いた回転混合によるラボ試験、および現場で の適用を想定したモルタルミキサー(容量 90 L、図 13)での実規模試験の2種類の試験で実施し た。試料投入量は無害化処理物の乾燥質量ベースで 50 g とした。ラボ試験においては、撹拌機で 毎分 60 回転で約2分間撹拌した後、回転ミル装置で所定時間回転させて造粒処理を行い、造粒物 を作成した。一方、実規模試験においては試料投入量を無害化処理物の乾燥質量ベースで 1 kg、 3 kg の2 通りを実施した。粒状化処理を実施した後、製造した再資源化材の粒度分布を測定し、 使用機材、初期含水比、造粒時間が再資源化材の粒度特性に及ぼす影響を比較した。

続いて再資源化材の強度特性を一面せん断試験により評価した。ラボ試験と同じ方法で含水比 90%、セメント添加量 20%、造粒時間 3 時間の条件で再資源化材を作製し、28 日間密閉養生した 供試体を対象に定圧一面せん断試験を実施した。落下高さ 10 cm で空中落下法により供試体を作 製し、垂直応力 σ = 50、100、150 kN/m² でそれぞれ圧密後、せん断速度 0.1 mm/min の条件で試験 を行った。また、せん断試験前後に再資源化材の粒度分布を計測することにより、せん断による 粒子破砕の程度を評価した。



図 13 粒状化処理に用いたモルタルミキサー

c 流動化処理

流動化処理は、土砂に大量の水と固化材を加えて混合・撹拌することによって流動化させるセ メント安定処理方法である。粘性土等の軟弱な土に地盤改良用の固化材を混合する場合、粘性土 の団粒化により混合不良が生じるが、流動化処理工程においては土砂に水を加えて解泥したもの に固化材を添加するため、均等に固化材を分散させることが可能になる。また、自硬性が高く、 締固めも不要であることから、強度や施工性の面からも優位であり、国内での施工実績は年間 3 ~5万m³に及んでいる。本研究においては、フロー試験により流動性、ブリージング試験により 水との分離抵抗性、一軸圧縮試験により強度特性をそれぞれ評価し、流動化処理土の製造におけ る適切な配合条件の検討を行った。さらに、決定した配合条件で作製した処理土を対象に圧密試 験を実施し、圧密変形特性、二次圧密特性を調査し、一般的な流動化処理土との変形特性と比較 を行った。試験方法の詳細は以下のとおりである。

所定の含水比(150%、180%、200%の3水準)に調整した無害化処理物2に乾燥質量比で10%、20%、30%の高炉セメントB種と分散剤を2.5%添加し混練した後、フロー試験(JISR 5201)、ブリージング試験(JSCE F 522)を行った。その後、安定処理土の締固めをしない供試体作製方法(JGS 0821)に従い直径50 mm、高さ100 mmのプラスチックモールドで一軸圧縮試験用の供試体を作製した。圧密試験用の供試体は同様の方法で、直径100 mm、高さ200 mmのプラスチックモールドを用いて作製した固化後の試料を養生し、直径60 mm、高さ200 mmの円柱状に成形した。どちらも20℃条件下で密閉養生を行った。養生日数28日後の供試体に対しそれぞれ一軸圧縮試験(JISA 1216、毎分1%のひずみ速度)および段階載荷による圧密試験(JISA 1217)を行った。流動化処理後に地盤材料として利用するにあたっては比較的浅い深度での利用や埋設管の埋戻し等が想定されることから、圧密試験においては地下約10mでの土被り圧に相当する157 kN/m²を最終載荷段階荷重とし、4000分までの変形を計測した。流動化処理土の品質を評価するにあたっては埋設管の埋戻し基準(フロー値160 mm以上、ブリージング率3%未満、一軸圧縮強さ130~500 kN/m²、湿潤密度1.35 g/cm³以上)を採用した⁹。さらに、一般的な流動化処理土との特性を比較するために、細粒分75%以上の泥土から製造した流動化処理土(以下、比較試料)との比

較実験を行った。図11に使用した泥土の粒径加積曲線を示すが、無害化処理物2と比較して細粒 分含有量が少なく粒度が大きいため、処理土の密度や剛性の面では優位であるといえる。

なお、流動化処理については母材の材料特性(組成、粒度分布)によって、特にフロー値や一 軸圧縮強さが大きく異なる。ここでは、発生時期・場所が異なるスレート材を無害化処理した処 理物(以下、無害化処理物 3)についてもフロー試験、ブリージング試験、一軸圧縮試験を行い、 異なる処理対象物を同様の配合で処理した場合に、一軸圧縮強さに有意な影響が生じるかを検証 することを主要な目的とした。

3) 再資源化材の環境安全性の評価

a 重金属等の溶出特性

安定化処理、粒状化処理を実施した試料に対し環境省告示第18号に定められた試験法によって、 セレン及び六価クロムの溶出量を測定した。セレンは無害化処理物の状態では溶出量が土壌溶出 量基準を超過していたため、改良効果によるその溶出抑制効果を調査した。六価クロムについて は、本研究では改良の際にセメントを用いていることから、セメント添加による溶出量の増大が 懸念されるために調査対象とした。

2 mm 以下のふるいを通過した改良後の試料 50.0 g、蒸留水 (5.8 \leq pH \leq 6.3) 500 mL をポリ 容器に加え、6時間振とう (200 回/分) させた。その後約 20 分間静置し、3000 rpm にて 20 分間 遠心分離を行い、孔径 0.45 µm メンブランフィルタでろ過した。これを検液として試験を行った。 なお、安定化処理を実施した試料については、28 日間養生後に一軸圧縮試験を実施した供試体を 2 mm 以下に破砕したものを供試した。粒状化処理試料についても養生 28 日試料を用いた。溶出 試験方法は環境省告示第 18 号「土壤溶出量調査に係る測定方法を定める件」に示されている環境 庁告示第 46 号「土壤の汚染に係る環境基準について」の付表に掲げる方法に準じて実施した。

b 硫黄由来の有害ガス発生ポテンシャルの評価

地中や廃棄物処分場においては、①硫酸塩還元菌が増殖できる嫌気的な条件および水分、温度、 pH条件、②一定濃度のSO4²⁻、③硫酸塩還元菌の基質となる有機物(揮発性脂肪酸等)の条件が すべて満たされる場合、硫化水素等の有害ガスの発生が懸念される。本研究では、遠藤ら¹⁰⁾が地 盤材料中の廃石膏由来の硫化水素発生ポテンシャルを評価するために開発、適用している試験に 準じて、硫黄由来の有害ガス発生ポテンシャルを評価した。

いずれの再資源化材も無害化処理物とセメントの混合物であることから、安定処理を実施した 試料のみを対象に試験を実施した。100 mL 容量のバイアル瓶(ブチルゴム付き)に7日養生した 一軸圧縮試験終了後の供試体を粒径2 mm以下に調整した破砕試料20gと蒸留水40gを加え液固 比を2とした後、試料中に含まれる気泡を除去するため2~3 cmの高さから数回落下させて衝撃 を与えた。その後バイアル瓶中を純窒素(純度99.9%)に置換し、摂氏40度の恒温槽に20日間 静置養生した。その後ヘッドスペース部の硫化水素ガス、二硫化炭素の濃度を測定した。

4. 結果及び考察

(1) アスベストの常温分解と分解生成物の同定並びに分解反応機構

1)標準アスベストの分解

スレート中のアスベストの常温分解に先立ち、標準アスベストの本法による分解の確認を行っ た。

クリソタイル、クロシドライト、アモサイト、アンソフィライト、アクチノライト、トレモラ イトである。IPS 溶液を 5%、水を試料の 3 倍、磁性ミル (16 L、 Φ = 300 mm)内でアルミナボー ル (Φ = 20~25 mm の混合)と一緒に回転撹拌した。分解処理前後の XRD を図14に示す。アスベ スト特有の第1ピーク(クリソタイル、2 θ = 12.18°;クロシドライト、2 θ = 10.52°)と第2ピーク (クリソタイル、2 θ = 24.44°;クロシドライト、2 θ = 28.66°)が消滅した。他のアスベスト(ア モサイト、トレモライトも同様に IPS 添加後の撹拌でアスベストのピークが消滅した。



図 14 標準アスベストクリソタイルとクロシドライトの IPS 共存下での常温分解

更に、4種の標準アスベスト混合物について次の条件での分解処理によるアスベストの分解の確認を行い、処理前後のアスベストの濃度を XRD 法により求めた。その結果を表 6 に示す。

【試料】

標準アスベスト試料(純度 90%以上)をクリソタイル 5.8 (15g)、アモサイト 6.4 (15g)、クロ シドライト 5.2 (15g)、トレモライト 2 (10g)を混合した。試料総量 55g。

【分解方法】

磁製ミル(内径 280 mm)内でアルミナボール(6 kg)と一緒にアスベスト混合試料を 10 時間 および 20 時間回転撹拌(60 回転/min)した。

【配合】 IPS 5g、混合 50g、反応水 500g

試料名 (混合試料)		アスベスト含有量/%	アスベスト含有量/%		
		試料重量	10 時間処理	20時間処理	
	クリソタイル	5.8 (15g)	0.7	0.1>	
混	アモサイト	6.4 (15g)	1.2	0.1>	
台試	クロシドライト	5.2 (15g)	0.6	0.1>	
料	トレモライト	2.0.(10x)	0.1		
	アクチノライト	2.0 (10g)	0.1>	_	

表6 標準アスベストの混合試料の分解処理

【結果】混合試料において、クリソタイル、アモサイト、クロシドライト、トレモライト(アク チノライト)の含有量は10時間処理において各々、0.7%、1.2%、0.6%、0.1%以下まで含有 量まで減少した。20時間処理試料においてすべてのアスベストは0.1%未満となった。すなわ ち、種類の異なるアスベストの混合物においても、それぞれのアスベストは20時間処理に置い て全て分解した。

2) スレート建材中のアスベストの分解

スレート中のアスベストをできるだけ簡単な装置を用いて短時間で分解できる方法を確立する ために、図7の装置を用いて表3の条件でスレート中のアスベストを分解した。

a モルタルミルミキサーによるアスベスト分解

モルタルミルミキサーはセメントの混合に使われる汎用撹拌装置である。本装置を用いて次の ようにしてアスレート中のアスベストの分解実験を行った。破砕したスレート(Φ<5 mm)8 kg に IPS 溶液を2%(160g)および5%(400 g)、水を16L添加し、それぞれをモルタルミキサー を用いてアルミナボール(70 kg)と一緒に3時間から24時間回転撹拌した。結果を以下の表7 に示す。代表例としてアスベスト分解前後のXRDおよび位相差顕微鏡・分散染色法の結果を図 15 および図16に示す。

IPS 溶液 2 %							
就送来中	加理時間小	分散色を呈する粒子	石綿含有量				
 两种笛 万	处连时间/11	アスペクト比3以上	アスペクト比3以下	/%			
68	0(処理前)	19	3	5.0			
71	3	9	0	4.6			
74	6	5	0	3.2			
75	9	9	2	3.1			
76	12	7	2	3.5			
		IPS 溶液 5 %					
封制来日	処理時間	分散色を呈する粒子	石綿含有量				
叫作笛方		アスペクト比3以上	アスペクト比3以下	/%			
68	0(処理前)	19	3	5.0			
97	3	_	—	1.7			
97	6	_	_	1.2			
127	9	_	_	1.2			
127	12	_	_	1.0			
144	15	_	_	0.5			
144	18	_	_	0.3			
156	21	_	_	0.1 >			
156	24			0.1 >			
244	48	_	_	0.1 >			

表7 アスベスト分解における IPS の濃度の比較 (スレート粒径 < 5 mm)





3K143011-19



21時間処理(0.1%以下)

24時間処理(0.1%以下)

図 16 位相差顕微鏡・分散染色法による分解処理過程におけるアスベストの検出 処理時間3、6、9、12hにおいて5%添加処理は2%添加処理の2倍以上の分解効果があった。 IPS 溶液を 5%添加した条件では分解処理を 48 時間まで実施した。21、24、48 時間処理でアスベ スト含有量は 0.1%以下となった。

b 磁製ミルを用いるアスベスト分解

i スレートの分解前の粒径の影響

表2に示したように、スレートを破砕するだけでもアスベスト含有量は数パーセント減少した。 従って、磁製ミルとアルミナボールを用いて、IPS 5%共存下でスレートの大きさを変えてアスベ ストの分解を行った。結果を表8に示す。粒径別試料の12時間処理において、アスベスト含有量 は0.1%未満となりアスベストは観測されなかった。6時間処理においても0.1%未満を達成するが アスペクト比3以上の繊維を1個観測した。粒径試料の大きさが20.0mm以下では、アスベスト 含有量が 0.1 %未満に達する時間には大きな変化は見られなかった。ナノサイズで起きるアスベ スト分解反応には処理前の数ミリのスレートの大きさは影響しないと考えられる。また、図 17 に示すように、スレートの粒子の大きさが ($\Phi \leq 0.3 \text{ mm}$) と ($\Phi = 11.2 \sim 20.0 \text{ mm}$) と違っても、 12 時間分解処理後の位相差顕微鏡・分散染色法においていずれも残留アスベストは確認されなか った。

試料番号 (処理時間)	試料の大きさ Φ/mm	分散色を呈する粒 アスペクト比3以上 の繊維状粒子数	子(3000粒子中) アスペクト比3以下 の粒子数	石綿含有量 (%)
68 (0h)		19	3	5.0
218 (6h)	1.0~1.4	1	3	0.1 >
219 (6h)	2.8~5.6	1	2	0.1 >
135 (12h)	0.3	0	0	0.1 >
136 (12h)	0.3~0.6	0	0	0.1 >
137 (12h)	0.6~1.0	0	0	0.1 >
138 (12h)	1.0~1.4	0	0	0.1 >
139 (12h)	1.4~2.8	0	0	0.1 >
140 (12h)	2.8~5.6	0	0	0.1 >
141 (12h)	5.6~11.2	0	0	0.1>
142 (12h)	11.2~20.0	0	0	0.1>

表8 粒径別アスベスト分解

【実験条件】磁製ミル (Φ=280 mm、16L)、アルミナボール (Φ=20 mm、(6kg))、試料 重量 500g、IPS 25g (試料の5%)



図 17 粒径別アスベスト分解における位相差顕微鏡・分散染色法による残留アスベストの確認 大きさ:a、Φ≤0.3 mm;b、Φ=11.2~20.0 mm、12時間分解処理

ii 磁製ミル処理における IPS 濃度の影響

モルタルミキサーを用いたアスベスト分解ではIPS2%よりも5%の方が効果的であった(表7)。 アスベストの粒径別分解実験ではIPS5%を添加した。分解時間を短縮すためにIPS10%を加え て実験した。結果を表9に示す。IPS溶液を試料重量の50g(10%)添加すると、3時間処理でア スベスト含有率は0.1%以下となった。しかし、3時間処理ではアスペクト比3以上の繊維を1個 観測した。6時間処理でアスペクト比3以上の繊維数は0となった。

	加亚时期	分散色を呈する粒		
試料番号	<u></u> 定理时间	アスペクト比3以上	アスペクト比3以下	アスベスト含有量/%
	(11)	の繊維状粒子数	の粒子数	
67	0	29	3	5.4
27	3	1	1	0.1>
180	3"	—	—	0.1>
211	"3"	—	—	0.1>
28	6	0	4	0.1>
29	9	0	1	0.1>
130	12	0	1	0.1>

表9 IPS 10%を添加した時のアスベストの分解

【実験条件】磁製ミル((Φ=280 mm、16L)、アルミナボール(Φ=20mm、6kg)、スレ ート試料の径11.2 mm以下、(500g)、IPS 50g(試料の10%))、処理水1.5 L。表中の 記号3"と"3"は3時間分解処理後それぞれ2か月、4か月養生した後の測定結果を示す。

IPS を 10%加えると 3 時間処理でもアスベストは消失した。養生によってもアスベストは 0.1 % 以下であった。しかし、3 時間処理ではアスペクト比 3 以上の繊維が 1 本観測された。図 18 に位相差顕微鏡・分散染色法の結果を示す。アスベスト繊維は観測されなかった。



図 18 IPS 10%添加での3時間分解処理 (a)、および更に2ヶ月養生(b)したアスベスト分解物 の位相差顕微鏡・分散染色法 アスベスト < 0.1%

一方、IPSを5%加えて同様の実験を行ったところ3時間ではアスベストは0.1%以下に達せず、6時間処理で0.1%以下になった。2%のIPSではアスベスト含有率は減少するが、アスベストは12時間処理で1.9%残った(図19)。以後IPSは10%加えるようにした。



図 19 IPS2% 添加しアスベストを分解した後の XRD a:分解処理前、b:12 時間分解処理

c 大型スチールミルによるアスベストの分解

多くの試料を分解処理するために大型スチールミルを使ってアスベストの分解を行った。連続 運転による温度上昇(常温 25°C→75°C)のため内部圧力の上昇がみられた。耐圧容器仕様で無い ため給水孔を解放して運転した。又、吸水孔から水蒸が出たので現象がみられ流動性確保のため、 排出直前に 50 L 給水した。アスベストの分解結果を表 10 に示す。6 時間処理でアスベスト含有 率は 0.1%以下を達成した。しかし、アスペクト比 3 以上の繊維を 2 個観測した。9 時間処理にお いてアスベスト繊維は観測されなかった。

アスベストの分解を示す位相差顕微鏡・分散染色法および XRD を図 20、21 に示す。いずれにおいても、6 時間分解処理ではアスベストは検出されなかった。

加理時間		分散色を呈する粒	アフベフト	
試料番号	/h	アスペクト比3上の	アスペクト比3以下の	今右量/%
		粒子数	粒子数	
67	0	29	3	5.4
258	3	6	7	2.6
222	6	2	2	0.1>
134	9	0	0	0.1>

表 10 大型スチールミルによるアスベスト分解

【実験条件】スレート:50kg (Φ=20.0 mm以下)、IPS:5kg (10%)、反応水:150L



図 20 分解処理後の位相差顕微鏡・分散染色法によるアスベスト分析 (処理時間/h:a、3;b、6 アスベスト含有率:a、1.5%;b、0.1%>)



d ステンレスミルによるアスベストの分解処理

アスベストの分解処理時間の短縮を目的としてスチールミルと鋼球を用いる実験を行った。鋼球を単独で用いる場合と2種の鋼球を混合した場合のアスベストの分解を比較した。IPS 溶液を スレートの 10%添加して以下の条件でスチールミルを回転撹拌した。その結果を表 11、12 に示 す。

		分散色を呈する粒子(3000粒子中)		アスベスト
試料番号	処理時間/h	アスペクト比3以上	アスペクト比3以下	今右量/%
		の繊維状粒子数	の粒子数	
67	0	29	3	5.4
84	1	1	4	0.1>
85	2	0	4	0.1>
86	3	0	1	0.1>
187	3"湿潤養生	—	—	0.1>
213	"3"湿潤養生	—	—	0.1>
87	6	0	1	0.1>
88	9	0	1	0.1>

表 11 ステンレスミルと鋼球を用いるアスベスト分解 鋼球($\Phi = 20 \text{ mm}$)単球処理

【実験条件】 鋼球: Φ=20 mm (10.7kg)、ステンレスポットミル(8.2 L) 試料: Φ =11.2 mm 以下 (試料 500g)、IPS: 50g、処理水: 1.5 L

表 12 混合鋼球 (Φ =20 mm、8 kg と Φ =10 mm、2.7 kg) によるアスベスト分解				
		分散色を呈する粒子(3000粒子中)		
試料番号	処理時間 (H)	アスペクト比3以上	アスペクト比3以下	含有量(%)
		の繊維状粒子数	の粒子数	
67	0	29	3	5.4
82	1	14	5	4.5
83	2	12	8	3.6
23	3	0	2	0.1>
187	3"湿潤養生	—	_	0.1>
212	"3"湿潤養生	—	—	0.1>
24	6	1	1	0.1>
25	9	0	2	0.1>
26	12	0	1	0.1>

 26
 12
 0
 1
 0.1>

 【実験条件】鋼球:Φ=20 mm (8k g)、Φ = 10mm (2.7kg);ステンレスポットミ

 ル (容積 8.2 L)
 試料 Φ = 11.2 mm 以下 (試料 500 g)、IPS: 50g、処理水:1.5 L

ISP は試料重量の 10%添加する。スチールミルを使用した単一鋼球($\Phi = 20 \text{ mm}$)処理、及び混 合鋼球($\Phi 20 \text{ mm} \ge \Phi = 10 \text{ mm}$)処理の結果を見ると次の違いがあった。鋼球 $\Phi = 20 \text{ mm}$ を配合した 処理時間は 1 時間処理でアスベストが 0.1%未満となり、アスペクト比 3以上の繊維が 1本存在 した。鋼球混合処理では 1時間処理ではアスベスト含有量は 4.5%であり、3時間処理でアスベス ト含有量は 0.1%未満となった。しかし、6時間処理でもアスペクト比 3以上の繊維が 1本存在し た。単一鋼球($\Phi = 20 \text{ mm}$)処理が混合鋼球($\Phi = 20 \text{ mm}$ 、 $\Phi = 10 \text{ mm}$)処理より効率的であった。 また、単一鋼球(Φ = 20 mm)処理は表 8、9の磁製ミルとアルミナボールによる処理より効率的 な処理法であった。また、XRD および位相差顕微鏡・分散染色法による結果を下に示す。XRD では、混合球の場合はアスベストのピーク強く残っている。しかし、単一球ではアスベストのピ ークはほぼ消滅した(図 22)。同様に、位相差顕微鏡・分散染色法でも単一球では処理時間 1、2、 3時間においてアスベストは観測されなかった(図 23)。しかし、混合球の場合は1時間処理、2 時間処理でアスベストがそれぞれ 4.5%、3.6%残った(図 24)。3時間処理でアスベストは 0.1% 以下となった。



図 22 ステンレスミルで鋼球を用いるアスベスト分解の XRD。a、混合鋼球で処理;
 b、単一鋼球で処理。



図 23 ステンレスミルと単一鋼球 ($\Phi = 20 \text{ mm}$)を用いるアスベスト分解。 処理後の位相差顕微鏡・分散染色法によるアスベストの定量。処理時間/h:a、1;b、2;c、3



図 24 ステンレスミルと混合鋼球(Φ = 20 mm, 10 mm)を用いるアスベストの分解。処理後の位 相差顕微鏡・分散染色法によるアスベストの定量。処理時間/h:a、1;b、2;c、3。 アスベスト含有量:4.5%;3.6%;0.1%>

e アルカリ溶液下でのアスベスト処理

アスベストはアルカリ溶液中で分解が促進されると考え、1M NaOH を用いて、セラミックミル とアルミナボールミルでアスベストの分解処理を行った。その結果を表 13 に示す。また、位相差 顕微鏡・分散染色法の結果を図 25 示す。

資料 処理 番号 時間	加和		分散色を呈する粒子数(3000粒子中)		含有量(%)
	試料 Φ ㎜	アスペクト比3以上 の繊維状粒子数	3以下の粒子数		
67	0		29	3	5.0
148	12h	$\Phi 1.0 \sim 1.4$	0	0	0.1>
149	12h	$\Phi 1.4 \sim 2.8$	0	0	0.1>
192	3h		8	4	5.5
193	6h	$\Phi 2.8 \sim 5.6$	0	2	0.1>
150	12h		0	0	0.1>
151	12h	Φ5.6~11.2	0	0	0.1>

表 13 高アルカリ溶液中でのアスベストの分解処理

【実験条件】1 M NaOH、IPS = 50 g、磁製ミル (Φ = 300 mm)、アルミナボール(Φ = 20 mm、6 kg) IPS 25g (5%)、試料 500g、処理水 1.5 L

スレートの粒径を変えてアルカリ条件下でアスベストの分解処理を行った。アルカリ条件下での12時間の処理ではスレートの大きさによらずすべての試料でアスベスト含有量は0.1%未満となった。Φ = 2.8~5.6 mmの試料では、3時間処理では5.5%のアスベストが残存したが、6時間処理では0.1%未満となった。NaOHを添加しない場合(表8、試料219)とNaOHを添加した場合(表13、試料193)を比較するといずれもアスベスト残存量は0.1%未満である。アスペクト3以上のアスベスト繊維の残存量に少しの違いが見られるだけである。しかし、12時間の処理では表8と表13から分かるように、NaOHの添加によるアスベスト分解促進効果はなかった。NaOH添加効果が低かった原因として、①IPS溶液にCa(OH)2が含まれているために1M NaOHの影響が少なかったこと、②アルカリ濃度の増大とともに分解処理液の粘性が増し、ボールとアスベストの衝突・衝撃力が減少したためと考えられる。



図 25 高アルカリ条件下でのアスベスト分解 NaOH = 1.0 M。処理時間/h:a、3;b、6; c,、12
 試料径:Φ = 2.8~5.6 アスベスト濃度:a、 5.5%; b、0.1%>;c、0.1%>

f 液体窒素凍結処理によるアスベストの分解

アスベストは破砕しただけでも数パーセントまでは分解することを表2に示した。従って、含水したアスベストを凍結しミルで回転撹拌すればアスベスト分解は促進されるだろうと考え、液体窒素処理後に IPS を加え、アスベストの分解を試みた。比較のために IPS 無添加で同様の実験 を行った。その結果を表14と表15に示す。

分散色を呈する粒子数(3000粒子中) アスベスト含有 試料 処理時 試料 Φ/mm アスペクト比3以上 アスペクト比3以下 番号 間 量/% の繊維状粒子数 の粒子数 67 0 29 5.4 3 223 6 $\Phi 11.2 \sim 20.0$ 5 3 1.5% 0.1 >172 12 $\Phi 11.2 \sim 20.0$ 0 0 171 12 $\Phi 2.8 \sim 5.6$ 0 0 0.1 >

表 14 液体窒素処理後のアスベスト分解 (IPS 無添加)

【実験条件】セラミックミル Φ=280 mm アルミナボール Φ=20 mm (6 kg)、IPS 25 g、試料 500 g、処理水 1.5 L

			分散色を呈する粒子数(3000粒子中)		アマベスト今右
試料番号	処理時間/h	試料 Φ/mm	アスペクト比3以上	アスペクト比	量/%
			の繊維状粒子数	3以下の粒子数	重//0
67	0		29	3	5.4
244	6	<u>Ф5 (- 11)</u>	0	0	0.1>
244	12	Ψ5.6/~11.2	0	0	0.1>

表 15 液体窒素凍結処理後 IPS を添加しアスベストを分解

【実験条件】セラミックミル Φ=280 mm、アルミナボール Φ=20 mm (6kg)、IPS 25 g、試料 500 g、処理水 1.5 L

スレート中のアスベストを分解処理する前にスレートを水に浸漬した。そのあと取出し、液体 窒素に1時間浸けた。そのスレートをセラミックミルとアルミナボールミルを用いてアスベスト の分解処理をした。IPS を 5%添加した場合と添加しない場合について実験した。表 15 より IPS 添加の場合は6時間でアスベストの含有量は0.1%以下となった。IPS 無添加の場合は、6時間処 理ではアスベストが1.5%残留するが、12時間処理でアスベスト含有量は0.1%未満となった。IPS 添加の方がアスベスト分解は速く起きる。液体窒素処理後、6時間分解処理した結果(表 15、試 料 244)を液体窒素処理しないで同一条件下でのアスベスト分解処理結果(表 8、試料 219)と比 較すると、小さな違いであるがアスペクト比3以上の粒子数と3以下の粒子数においていずれも 液体窒素処理をした方が効率的な分解が起きていることが分かる。注目すべきことは IPS を添加 しなくても12時間処理でアスベストの含有量は0.1%以下となったことである。アスベストの分 解は凍結した水を含むスレートをボールミルで回転撹拌によっても起きることが分る。この効果 にについては反応機構については述べる。液体窒素処理後のスレートの XRD と位相差顕微鏡・ 分散染色法を図 26~28 に示す。



図 26 液体窒素処理によるアスベストの分解生成物の XRD a、分解処理前(下)、12 時間分解
 処理(上)、IPS=0%; b、6 時間(下)および12 時間分解処理 IPS = 5 %



図 27 液体窒素処理によるアスベスト分解処理後の位相差顕微鏡・分散染色法 IPS=0%、処理 時間/h:a、0;b、6;c、12 アスベスト含有率/%=5.4 (a);1.5 (b);0.1>(c)



図 28 液体窒素処理によるアスベスト分解処理後の位相差顕微鏡・分散染色法 IPS = 5%、処理 時間/h:a、6;b、12 アスベスト/% = 0.1 > (a);0.1 >
g その他のスレート中のアスベスト分解

今まで実験に用いたスレートは工場の屋根や壁として使われていたスレート建材である。スレ ートの種類によるアスベスト分解処理効果を知るために次の二つ試料中のアスベストの分解を行 った。一つは宅用建設メーカーの屋根材であり、未使用品である。もう一つは現在も製造され使 われている、スリランカで製造された新しいスレート板である。

試料番号	処理時間 /h	分散色を呈する粒子	アスベス	
		アスペクト比3以上 の繊維状粒子数	3以下の粒子数	ト 含有量/%
221	0	35	0	7.9
259	6	2	5	0.1 >
260	12	3	6	0.1 >

表 16 住宅用屋根材中のアスベストの分解

【実験条件】 磁製ミル(Φ280 mm)、磁球混合:Φ20 mm 6kg+Φ10 mm 2k 試料:Φ=2.8 ~5.6 mm (500g)、IPS = 25g、処理水 1.5 L

試料番号	処理時間 /h	分散色を呈する粒	アスベスト	
		アスペクト比3以上	アスペクト比3以下	含有量(%)
		の繊維状粒子数	の粒子数	
256	0	—	—	10.0
263	3	11	7	6.3
264	6	3	6	0.1 >
265	18	2	3	0.1 >

表 17 スリランカスレート中のアスベストの分解処理

【実験条件】表 16 と同じ





 図 29 スリランカスレートの位相差顕微鏡分散染色法 a、分解処理前;b、3時間分解処理後 アスベスト濃度:a,、6.3%;b、 0.1%>

磁製ポットミルにアルミナボール $\Phi = 20 \text{ mm} \ \epsilon \ 6 \text{ kg}$ 、 $\Phi = 10 \text{ mm} \ \epsilon \ 2 \text{ kg} \ 2 \text{ 混合使用し処理を実施する。 アスベスト繊維は両試料共に 6 時間処理 0.1%以下であるがアスペクト比 3 以上の繊維が存在している。屋根材の 12 時間処理及びスリランカスレート 18 時間処理にても他のスレートに比べてアスペクト比が 3 以上のアスベスト繊維が 0 にならない。ルーフ材、スリランカボード材共に未使用製品であることが、アスベスト含有が 0.1 %未満の結果に影響したと推察する。$

2) アスベスト分解物の同定

a 粉末 X 線回折法 (XRD)

アスベストの分解を粉末 X 線回折法で確認した。それは、アスベスト特有のピークの消失だけ でなく、あらたなピークの出現によって分解生成物を同定することができる。上記に示した分解 後の X 線粉末回折の結果を見ると、主な生成物は炭酸カルシウムであり、他は少量の水酸化カル シウム、硫黄とケイ酸であった。

b 走査型顕微鏡法 (SEM) とエネルギー分散型 X 線分析 (EDX)

i モルタルミキサーによるアスベスト分解物生成物

スレート中のアスベストの形状と元素組成を SEM、EDX で決定した。図 30 に示すように、ア スベストは細い繊維の束となっている。それにスレートの他の材質が付着している。観測した繊 維の束がアスベストかあるいはスレート建材由来の材料であるかを調べるために元素マッピング を行った(図 32)。繊維状の形状は Mg と Si の分布と一致した。繊維状の物質に周りに付着して いる元素はカルシウムであった。

モルタルミキサーで分解処理した後の生成物の SEM および EDX を図 34、35 に示す。分解物 は塊となっている。その構成元素はケイ素、カルシウムである。球状の塊に薄く付着しているの はマグネシウムとアルミナである。これらは、クリソタイルおよびスレートの構成成分である。 処理前後の EDX スペクトルをみると、分解処理前は Mg が Ca より多いが、分解後では Mg は Ca より少なくなっている。この画像全域の分析と点分析の両方で EDX スペクトルを測定した。Mg が Ca より多い場合はクリソタイルである。

30



図 30 スレート中のアスベスト分解処理前の SEM 画像 表 8 (試料 68) 参照



図 31 スレート中のアスベストの 21 時間処理後の SEM 画像 表 8 試料 156 参照、IPS = 5 %

3K143011-32





図 32 分解処理前のスレート中のアスベストの元素分布アスベスト含有率 = 5.4%。



図 33 スレート中のアスベスト分解処理前の元素分布

3K143011-33





図 34 スレート中のアスベスト分解処理後の元素分布.スレートのアスベストは塊となっている。 Caが主成分



図 35 アスベスト分解処理後の点分析。塊は Ca が主成分。



図 36 アスベスト分解処理後、HCl 洗浄した SEM 画像



図 37 アスベスト分解処理後、HCl洗浄した分解生成物の元素分布。塊の主成分は Ca である。 塩酸処理によって Mg は溶解した。

Са

Si

Cl



図 38 アスベスト分解処理後、HCl 洗浄した生成物の点分析 Mg は溶解して消滅している。 (試料 156)

c 液体窒素によるアスベストの分解処理

上記の SEM 画像及び EDX 分析結果はモルタルミキサーの条件下でアスベストを分解した後の 生成物である。IPS を添加しなくてもアスベストが分解されることを XRD と PCM より明らかに した。ここでは、分解生成物の SEM 画像、構成元素より、分解生成物を同定した。その結果を 以下に示す。

水を浸透させたスレートに液体窒素を加え、1時間放置後、磁製ミルでアルミナボールと一緒 に回転撹拌した。分解処理前のスレートと12時間処理したスレートの SEM 画像及び EDX のデ ータを以下に示す(図 39~43)。液体窒素で処理したスレートを破砕しただけでは、繊維状のス レートは残っていた(図 39、40)。繊維状はの物質は Mg、Si からなるクリソタイルである(図 40)。しかし、ボールミルで回転処理すると繊維状物質は消え塊となった(図 41)。その塊は Ca と Si からなる。SEM 画像で洗浄に見えるものは、Mg を含んでいないので、アスベスト(クリソ タイル)ではない(図 42)。このように、IPS を加えなくても、液体窒素で処理後、ボールミルで 回転撹拌すると繊維状化合物消えることが、SEM, EDX からでも確認された。

- i 液体窒素を加え破砕したスレート中のアスベストの SEM 画像
- 液体窒素から取り出し、ボールミルで分解する前のスレートの SEM 画像



図 39 含水したスレートを液体窒素で浸漬し、磁製ミルで2時間破砕処理したアスベスト 試料 67。アスベスト繊維は束になって集まっている。



図40 分解処理前の破砕処理したアスベストの元素分布。Mg, Si が繊維状物質の構成元素である。



●液体窒素処理後ボールミルで分解処理したアスベストの SEM 画像と EDX

図 41 磁製ミルで 12 時間破砕処理したアスベストの SEM 画像。小さく破砕物が点在する。試料 172。



図 42 磁製ミルで 12 時間破砕処理したアスベストの元素分布。球状の塊は Ca、Si が主成分。 繊維状物質は Mg、Ca を含まないのでアスベストでない



図 43 磁製ミルで 122 時間破砕処理したアスベストの SEM 画像と EDX 点分析。繊維所物質の主成分は Ca。

以上のように、アスベストの分解後生成物の XRD、PCM、SEM、EDX の測定結果から、アス ベストは IPS 溶液を5%または10%添加し、磁製ミルまたはステンレスミルでアルミナボールミ ルまたは鋼球と一緒に回転することによって分解することが明らかになった。ステンレスミルで 鋼球を用いると3時間でアスベスト含油率は0.1%未満になることが明らかになった。

d 分解生成物の環境評価

OECD テストガイドラインに則った試験法により、アスベスト分解生成物の環境評価を行った。 一般財団法人化学物質評価研究機構久留米事業所で「アスベスト含有スレート破砕物(IPS-NaOH 処理)のオオミジンコを用いる 48 時間急性遊泳阻害実験を依頼した。ミジンコが遊泳する水槽 400 mL にアスベスト分解物を 100 mg/L の濃度で加え、水温 20℃で 48 時間暴露後のオオミジン コの遊泳状態を観測した。水槽の pH はコントロールで 7.9 であるが、アスベスト処理物添加で pH が 8.8 (開始時)~8.1 (終了後、48 時間後)と若干上昇するものの、オオミジンコの遊泳阻 害は認められなかった。

(3) アスベスト分解反応機構

上述のように、スレートに含まれるアスベストは、IPS 溶液を加え、磁製またはステンレスミ ルアルミナボールまたは鋼球と一緒に回転撹拌すると、XRD スペクトルにおいてアスベスト由来 のピークは消滅し、位相差顕微鏡・分散染色法では繊維状物質(アスペクト比3以上)は3000 粒子中4以下になり、XRDよりアスベスト含有率は0.1%未満となった。また、SEM、EDXから アスベスト繊維構造は見られず丸い塊となった。その組成は主にCaCO3であることが明らかにな った。アスベスト分解反応は、①IPS の濃度が濃いほど速く起こり、②磁製ミルよりもステンレ スミルで鋼球を用いる処理では3時間でアスベスト含有量は0.1%未満になった。更に、③水を 含侵したスレートを液体窒素で凍結処理し、ボールミルで回転撹拌するとアスベストの含有量は 0.1%未満になった。凍結処理した試料に IPS を加えるとさらに短時間でアスベストの分解は起 きた。従って、アスベストの分解剤である IPS 溶液は硫黄を含んでいるので、分解処理過程にお ける硫黄の酸化状態をシンクロトロン光施設(佐賀県鳥栖市)で測定した(研究方法参照)。酸化 状態の異なる硫黄化合物と分解処理過程における硫黄の XANES スペクトルを図 44、45 に示す。



図 44 準硫黄化合物の XANES スペクトル



図 45 分解処理過程における硫黄の XANES スペクトル

図 44 よりピークの位置は硫黄の酸化状態によって違うことが分かる。高酸化状態の硫黄ほどピーク位置は高エネルギー側にシフトする。また、分解処理過程における硫黄の XANES スペクトルは分解時間とともに高エネルギー側にシフトしている (図 45)。すなわち硫黄は次のように酸化されていることが分かる。

$$\operatorname{CaS_n}^{m} \to \operatorname{S^{2-}} \to \operatorname{S_2O_3}^{2-} \to \operatorname{SO_3}^{2-} \to \operatorname{SO_4}^{2-}$$

アスベスト分解剤(IPS)は硫黄と消石灰から合成された。IPSは黄赤色を帯びた透明な溶液で、 負電荷を有する高分子として溶解している。その溶液の組成を知るために、IPS 溶液の XANES スペクトルを測定した(図 46)。硫化ナトリウム(Na₂S)よりも硫黄(S)に似た XANES スペク トルである。しかし、硫黄は水に溶けないが IPS 溶液は水溶液である。従って、硫黄高分子の陰 イオン S_n^{m-}として溶解していると考えられる。



図 46 IPS 溶液及び関連硫黄化合物の XANES スペクトル

IPS によるアスベスト分解は次のように考えられる(図 47)。アスベストは層状構造であるので、 IPS 溶液中の(Ca_m)(S_n^{m-})₂ がアスベストの層間にインターカレートし、Ca²⁺はアスベスト中の金属 イオン、例えば Mg²⁺、と置換する。ボールミルで回転撹拌の過程で(Ca_m)(S_n^{m-})₂の S は上記のよ うに酸化される。硫黄が酸化されるとイオン半径が大きくなる。例えば、S²⁻ (1.70Å) → SO₄²⁻(2.44 Å)。その結果、アスベストの層間が拡張され結晶に歪が起きる。歪んだアスベストは ボールミルと壁に衝突し破砕される。アスベストの分解は、IPS を加えなくても、含水したアス ベストは液体窒素で凍結された後ボールミルでの回転撹拌でも分解することを先に示した。ここ でも、アスベスト中の水が氷結し、体積膨張によって結晶間に歪が生じ、歪んだアスベストがボ ールミルの壁やボールとの衝突で破砕が起きると考えられる。アスベストの分解過程では、アス ベストの XRD ピークが消滅し、SEM 画像で示されるように繊維状の結晶がなくなり、大きな塊 となった。このように本アスベスト分解は、IPS 共存下でのボールミルとボールとの破砕作用に よる結晶の無定形化をもたらすメカノケミカル反応と考えことができる。アスベストの分解は、 ①IPS が多いほど、②ステンレスミルと鋼球を用いる方が磁製ミルとアルミナボールを用いるよ りも速く進むということは、上記メカノケミカル反応を支持していると考える。結晶に貫入した 化合物の酸化膨張による歪と結晶間の水の氷結による膨張・歪が結晶を破壊する現象は自然界で 起きる風化現象と類似している(図 47)。



図 47 アスベスト分解反応のモデル図

4) アスベスト分解法の相互比較

上記のように種々の方法でアスベストを分解した。モルタルミル、大型ミル、磁製ミル、ステ ンレスミル、アルミナボール、鋼球、NaOHの共存、液体窒素処理、スレートの大きさなどであ る。ここでは、それらの分解条件の中で、ミルの種類やボールの種類と混合法の違い、IPS 濃度 の違いが分解時間に同様に影響するかを総合的に検討する。そのためい、今までの多くの実験結 果からいくつかを取出しアスベストの分解について相互比較を行った。

図 48 より、アスベストの分解に要する時間は IPS の濃度に依存する。IPS の濃度が濃いほど短 く、大型ステンレスミルでは 9 時間でアスベスト含有量は 0.1%未満となった。図 49 からは、小 型ステンレスミルで単一鋼球を用いる方が混合球を用いるよりもアスベストの分解は速くなる。 鋼球の全部の重さは混合鋼球と単一鋼球とは同じであるが、重い鋼球の方が効果的にアスベスト を分解する。鋼球と鋼球および鋼球とステンレスミルの壁との衝突が強いほどアスベストは分解 しやすいと考えられる。図 48 からは、3 時間内でアスベストを分解するには、IPS 濃度を 10 %に し、磁製ミルと磁球またはステンレスミルと鋼球を用いると良い。しかし、図 50 から、ステンレ スミルと単一鋼球を用いて、IPP = 10 %で処理するとアスベスト分解はより効果的である。



図 48 モルタルミルと大型ステンレスミルを用いるアスベスト分解時間の比較 ミルの大きさ:モルタルミキサー ($\Phi = 600 \text{ mm}$)、ステンレスミル ($\Phi = 300 \text{ mm}$)



図 49 小型ステンレスミルを用いる単一鋼球と混合鋼球の違い 単一球 (Φ = 20 mm、10.7 kg)、混合球 (Φ = 20 mm (8 kg)、10 mm (2.7 kg)。IPS = 10%



図 50 処理3時間と6時間における分解ミルとボールの違いの効果 ミルとボールの大きさ(Φ)/mm:モルタルミキサー(600、20~10)、磁製ミル(280、20~10)、 大型ミル(900、20) ステンレスミル(300、20~10)

(2) 大規模災害を想定したスレートの処理システムと消費エネルギー

東日本大震災(2011年3月11日)以降、国内では大規模災害が近年多発している。広島市土 砂災害(2014年8月20日)、常総市大洪水、関東・東北豪雨(2015年9月9~11日)」、熊本地震 (2016年4月14~16日)、糸魚川大規模火災(2016年12月22日)である。これらの災害では家 屋の倒壊が起きた。災害地で周辺に散乱したアスベスト含有建材を採取し、試料中のアスベスト の含有量と被災地で採取したアスベストの本法による分解実験を行った。更に、災害地でのアス ベスト分解法を確立するために、最適分解法にもとづいた可搬型アスベスト分解装置の設計図を 委託し、それに基づく消費江ネルギーを計算した。災害地でのアスベスト含有建材の散乱状況や 仮置場と採取した試料の形状は報告書の末尾にまとめている。

1)災害地で採取したスレート中のアスベスト含有量

災害地で採取した試料中のアスベスト含有量を表 18 に示す。分析は位相差顕微鏡・分散染色 法によりアスベストの含有を確認後、X 粉末 X 線回折法で定量した。

試料番号	採取場所・材料・採取年		アスベスト 含有量(%)
159	岩手県陸前高田市 スレート状	平成 26 年	6.2
160	岩手県大船渡 壁材	平成 26 年	0
161	常総市 堤防決壊箇所 スレート状	平成 27 年	8.8
162	常総市 IC 横集積所 壁状	平成 27 年	0
126	宮城県東松島市 スレート状	平成 28 年	8
127	宮城県女川 タイル状	平成 28 年	12
128	熊本県御船町 スレート状	平成 28 年	8.9
31	熊本県益城町津森 スレート	平成 28 年	8.3
108	熊本県益城町木山 内装壁材	平成 28 年	2.9
109	熊本県益城町中央小学校跡 スレートオ	犬 平成 28 年	13

表 18 災害地で採取したアスベスト含有建材中のアスベスト分析

被災地に於ける非飛散性アスベスト建材と考えられる試料を採取した建材の分析結果、10 試料 の内8 試料にアスベストを確認した。スレートに含有されるアスベストはすべてクリソタイルで あったが、スレート建材以外の壁材にはアスベストが含まれているものと(試料108)、含まれて いないものがあった。壁材(試料160、162)にはアベストは含まれていなかったが、試料160で は、XRDではクリソタイル付近に大きなピークが観察された。しかし、PCMではアスベストは 観測されなかった。XRDのピークの位置が違っていたので、他の鉱物と考えられる。災害地で採 取したスレート類の具体的な位相差顕微鏡・分散染色法及び XRD の結果は以下の通りである。

a 災害地で採取したスレート類の位相差顕微鏡・分散染色法(図の下の説明は試料番号、採取 地、アスベスト含有率を示している)。



159 陸前高田市 6.2 %

160 岩手県大船渡市 0 %

162 常総市堤防決壊箇所 8.8 %



162 常総市 IC 集積所 0 %



126 宮城県東松島市 8.0 %



127 宮城県女川市 (タイル) 12%







128 熊本県御船町 8.9%

31 熊本県益城町津森 8.3% 108 熊本県益城町木山(内装壁材)2.9%



109 益城町中央小学校跡 13%

b 災害地で採取したスレート類の粉末X線回折





a 分解試験の結果

熊本地震災害地で採取したスレートを本法で分解した。その分析結果を以下に示す。

		分散色を呈する粒	マフベフレ	
試料番号	処理時間	アスペクト比3以上	2 以下の砦ス粉) 人、、人下 合
		の繊維状粒子数	3以下の位于效	占有举/70
31	0	38	0	8.3
47	3	0	4	0.1>
47	3" (209)	_	_	0.1>
47	"3"(210)	—	—	0.1>
48	6	0	1	0.1>
49	9	0	2	0.1>
50	12	0	2	0.1>

表 19 熊本県益城町津森地内試料

【実験条件】小型ステンレスミル(容量 8.2 L)、混合鋼球(Φ= 20 mm (8 kg) + Φ = 10 mm (2.7 kg))、 IPS 50g、試料 500 g (Φ= 11.2 mm UD)、処理水 1.5 L

IPS は試料重量の10%添加量した。20.0 mm~11.2 mm に破砕した試料で無害化試験を実施した。 3 時間処理でアスベスト含有量は0.1%未満となった。同様に、住宅家屋に使われるスレート屋根 およびスリランカで最近製造されたスレートボードも同じように分解しできた(表 16(86)、表 17(23))。

b 分散染色法による確認



図 51 熊本地震後採取したスレートの分解処理前後の位相差顕微鏡・分散染色法分析。 アスベスト含有量:a,8.3%;b,0.1>。

c XRD



アスベスト含有量:a、8.3%;b、0.1>

3) 大規模災害時のスレートの処理システム

災害地で採取したアスベスト含有建材(主にスレート)中のアスベストをステンレスミルで鋼球(20 mm)と一緒に IPSを10%加えて3時間回転撹拌すると残留アスベストは0.1%未満となった。本法を用いて災害地でアスベストを分解するために、可搬型のアスベスト分解装置の設計図を委託した。多量のアスベストの処理が可能で移動型とした。また、処理量を5トン/日を目標とした。

a 可搬式アスベスト含有建材処理装置及び負荷容量及びフロー図

災害地の仮置き場や産業廃棄物最終処分場(安定型)でアスベストが分解できるように可搬型 アスベスト分解装置を設計した。アスベスト含有建材の装置への投入から分解(無害化)まで全 て外部と遮蔽された装置である。アスベスト分解装置図と工程表を図 53、54に示すが、装置の概 要は以下の通りである。

- ①災害地でアススベストの分解ができるように、災害地へ移動可能な10トントラックへの車載型とした。
- ②集積されトン袋に入ったアスベスト含有建材(スレート等)を破砕車にホークリフトで運ぶ。
- ③破砕車にトン袋を投入し、袋を破りスレートを破砕車に移す。
- ④スレートを破砕機で小片(10 mm以下)に砕く(pp. 81、82 参照)。
- ⑤篩分けして、10 mm 以下に破砕されたスレートをアスベスト分解装置へ送る。磁気選別機で 鉄類除く。
- ⑥10 mm 以上のスレート(10 mm 以上)は再び破砕装置へ戻し、再破砕する。
- ⑦破砕されたアスベストに、鋼球とアスベスト分解液および水を入れる。
- ⑧分解装置を 50 rpm で 3 時間稼働する。
- ⑨3時間後、アスベスト分解物をアームロールコンテナーに移す。

⑩アスベスト分解物をモルタルミキサーでセメントと一緒に混合して、地盤材料を製造する。
設計図は100ページに及んでいるのでその一部を以下に示し他は報告書の最後に記載した。







図 54 アスベスト分解工程と消費エネルギーの計算

b 可搬型アスベスト分解装置のアスベスト処理量

キルン直径 = 1.8 m、長 = 6.0 m、破砕球充填ライン = キルン底より 500 mm 石綿含有物及び処理水ライン = 破砕球ラインより 800 mm キルン内容積 (V) = 15.2 m³

破砕球ライン容積及び上部空積 (r=900, h=500) ニュートン・ラフソン法 破砕球ライン面積 0.57 m^2 容積 3.42 m³ 上部面積 $0.57 m^2$ 3.42 m³ 容積 破砕球充填率(磁球径 20mm)(最密充填構造) $r = (\sqrt{2} / 4) a$ 充填率= $\{4/3\pi r^3 \times 4\}$ / $a^3 = 0.738$ 74 % 破砕球ライン空隙率 $V_1 = 3.42 \text{ m}^3 \times 0.26 = 0.88 \text{ m}^3$ 破砕球上部 800 mm 容積 $V_2 = 15.2 \text{ m}^3 - 3.42 \text{ m}^3 \times 2 = 8.36 \text{ m}^3$ 石綿及び処理水投入可能容積 $V_3 = V_1 + V_2 = 0.88 \text{ m}^3 + 8.63 \text{ m}^3 = 9.5 \text{ L}$ 石綿含有物及び処理水の重量比率 1:3 石綿含有物 (スレート嵩比重 1.0g/cm³) 9.51×1/4 = 2.4 トン(3時間当たり処理量、 4.8 トン/日当たり処理量)

水量

 $9.51 \times 3/4 = 7.1 \,\mathrm{m^3} \qquad 7.1 \,\mathrm{ky}$

c 本装置の消費エネルギー(石綿含有物 2.4 トンを処理するエネルギー)



負圧集塵機

3.7 kW

i)受入破砕機(負圧管理)

運転時総熱量計算

2.7 kW × 3.6 MJ/h × 1h = 9.8 MJ (1kWh = 3.6 MJ)

ii)前処理工程(負圧管理)

<i>~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~</i>		
運転時総熱量	163.2 M	ЛJ
一次破砕等	15.2 kW x 3.6 MJ/h \times 2 h =	109.4 MJ
集塵機	3.7 kW x 3.6 MJ/h x 4h =	53.8 MJ

iii)無害化反応装置

iv)排出装置

運転時総熱量 37.5 kW x 3.6 MJ/h x 4h = 540 MJ

運転時総熱量 9.0 kW × 3.6 MJ/h × 2 = 65 MJ

運転時総熱量(i ~ iv) 778.0 MJ

- d 本装置と同量(2.4 トン)のアスベストを溶融方式で処理するのに必要な消費エネルギー アスベスト比熱 800 J/kg ℃ (エネルギー・仕事・熱量の換算より)
- i) 常温 25℃のアスベストを溶融温度 1100℃に昇温する熱エネルギー
 - 熱エネルギー = 質量×比熱×温度変化

熱エネルギー = 2400kg×800J×1075°C = 2,064,000,000J = 2064 MJ

アスベストの融解熱と顕熱の区別はせず、アスベスト溶融温度まで昇温させるのに必要なエ ネルギーを計算した。また、現在実施されているアスベスト溶融処理は、製鋼メーカーの製鋼 炉や電気炉、若しくは産業廃棄物焼却場の溶融炉である。これらの溶融炉は産業活動の一部と して稼動されているために常に1000 ℃以上に維持されていると考えた。従って、炉自体の昇 温エネルギーは考慮せず、アスベスト含有建材の昇温のみを考慮した。

e アスベスト 2.4 トン処理に必要な熱エネルギー消費量の比較

本開発計画消費エネルギー ÷ 溶融処理消費エネルギー × 100

778 MJ \div 206 4MJ × 100 = 37.7%

但し、溶融炉でアスベストが溶解するに要する時間を計算に入れていない。もし、投入された 2.4 トンのスレート建材の溶融に 30 秒かかるとすると、アスベストを溶融するのに必要なエネル ギーは 61.92 GJ となる。その場合は、本法の消費エネルギーは溶融処理法の消費エネルギーの 約 1.2%に相当する。本法は省エネルギーで環境負荷が少ない処理技術である。

f 熊本地震でのアスベスト搬出量

熊本地震におけるアスベスト含有建材の仮置き場から処理に搬出された量は以下の通りであった。従って、本装置によりスレートの処理した場合の処理時間を計算した。584 時間かかる。一日6時間の運転を想定すると97日を要する。

表 20 熊本地震における災害廃棄物の種類別処理量(H28.4 月~H29.2 月)

種一類	処理量
石膏ボード	19,020
スレート	1,403
サイディング	19,933
石綿含有建材(スレートくず、石膏ボード、ケイカル板他)	2,550

(3)処理済みアスベスト建材の再資源化技術の開発および再資源化材の環境安全性評価

1) 安定処理の適用性と再資源化材の強度特性

図 55 に CASE 1、および CASE 2 の養生 28 日供試体を対象とした一軸圧縮試験における応力-ひずみ関係を示す。比較として、無害化処理物 1 を最適含水比 93.2%、締固めエネルギー550 kJ/m³ で締固めて作製した供試体の応力-ひずみ関係を併記する。セメント混合直後に締固めを行わず に充填のみで供試体を作製した CASE 1 ではセメント添加率を増加させると大幅に剛性・強度が 改善されていることがわかる。しかし、セメント添加率 10%では改良効果は小さくなっており、 細粒分含有率が 35%と高くカルシウムの交換性吸着等の影響で強度改善効果は小さくなった¹¹⁾ と考えられる。また、セメント添加率 20%の場合でも含水比調整を行い締固めを行った供試体と 比較して、ピーク強度は低い値となった。供試体の乾燥密度を確認すると、安定処理供試体は 0.60 ~0.63 g/cm³、締固めた供試体は 0.74 g/cm³となっており、密度の差異が剛性に影響を及ぼしたと 考えられる。

セメント混合後に乾燥、および締固めを行った CASE 2 では、破壊に至るまでの圧縮曲線はセ メント添加率に関わらずほぼ同じ傾きとなっている。このことから、安定処理材の剛性は改良効 果そのものよりも、締固めによる影響が大きいと考えられる。実際に安定処理供試体の乾燥密度 は 0.71~0.77 g/cm³とセメント添加量を問わずほぼ一定となっている。しかしながら、セメント 添加を行わずに締固めた供試体と比較して剛性は高くなっており、セメント添加による細粒分の 団粒化によって剛性が改善されたと考えられる。また、セメント添加率の増加に伴い、ピーク強 度が改善されており、セメント添加量の増加はピーク強度の改善に有効であると考えられる。一 方、ピーク強度に達した後は安定処理供試体は急激に強度が低下しているひずみ軟化傾向がみら れ、乾燥密度は非常に小さいものの一般的なセメント改良土と同様に脆性的な破壊傾向を示すと 考えられる。



図 55 安定処理土の応力-ひずみ曲線 (上:締固めを行わない場合、下:含水比低下後締固る場合)

2) 粒状化処理の適用性

図 56 に初期含水比の違いによる粒状化処理材の粒度分布を示した。なお、造粒時間は 3 時間とし、粒度分布の計測にあたっては造粒物の破砕は行わずに見かけの粒度分布を示している。なお、 w = 100%のケースでは試料がミルの側壁に付着している場合や一部の造粒物の過度な団粒の進 行により適切に造粒出来ないことが多く、安定した造粒を行うことが出来なかった。よって図 56 に示した粒度分布上は平均粒径は大きくなる結果となっているが、塑性限界を超える初期含水比 となると、粒子同士が相互に付着しやすくなるため、団粒しやすい状態になると考えられる。初 期含水比が塑性限界を超えない 70%、80%、90%のケースでは平均粒径が 1 mm 前後となってお り、初期含水比に応じて平均粒径が大きくなっていることがわかる。特に 80%、90%のケースで は細粒分が 1%以下にまで低減している。また、各含水比のケースでの均等係数は 70%のケース で 6.4、80%のケースで 4.3、90%のケースでは 2.3 となっており、初期含水比が高いと相対的に 細粒分の減少が顕著となり、結果として均等な粒径の試料へと改良されていることがわかる。以 上のことから、塑性限界をやや下回る含水比で適切な粒状化処理が可能と結論付けている既往の 研究⁸と一致する結果が得られており、概ね良好に粒状化が可能である。



図 56 初期含水比が粒状化処理物の粒度分布に及ぼす影響

図 57 に初期含水比 90%、セメント添加量 20%の配合で、造粒時間を変化させて造粒した時の 粒度分布を示す。全体的な傾向としては、造粒時間の増加に伴い、細粒分が減少し平均粒径が大 きくなる傾向となる。15 分と 100 分とでは粒度分布に大きな違いはないが、100 分と 180 分を比 べると均等係数が 5.6 から 2.3 となっており、平均粒径は 0.76 mm から 1.4 mm へと大きくなって いる。その一方で、造粒時間が 180 分と 720 分の場合の粒度分布を比較すると、造粒時間が 720 分の場合の均等係数は 2.2 となっており大きく変化はしていない。よって、ラボ試験においては ある一定時間以上の造粒を行っても粒子径は概ね一定値に収束する結果となった。



図 57 造粒時間が粒状化処理物の粒度分布に及ぼす影響

図 58 に造粒使用機材および試料の投入量が異なる場合の造粒物の粒度分布を示す。ポットミル を用いたラボ試験とモルタルミキサーを用いた実規模試験(試料投入量 1000 g)とした場合には、 粒度分布に大きな相違がみられなかった。その一方で試料投入量を3000 gとした実規模試験では、 平均粒径が試料投入量 1000 g の場合と比較して約 3 倍の 4.0 mm となっている。これは、試料量 が多ければそれだけ粒子同士の接触機会が多くなることや、粒子が受ける圧力が大きくなること によって相互に付着しやすく、団粒化しやすい状態となっているためであると考えられる。図 59 にほぼ同様の粒度分布が得られたラボ試験、実規模試験(試料投入量 1000g)で作製した造粒物 の外観を示す。外観では、容量の大きなモルタルミキサーを用いた実規模試験で製造された造粒 物の方がより球に近い形状をしていることがわかる。これは円柱状のポットミルに夜造粒と比較 して、モルタルミキサーでは回転撹拌が多方向に行われることから造粒物の形状がより球に近い 形になったものと考えられる。

以上の結果より、実際の現場で適用が想定されるモルタルミキサーを用いても無害化処理物の 造粒処理は良好に行われることが確認された。ただし、試料の投入量によって造粒物の平均粒径 が大きく異なることから、実際の処理にあたっては処理時間の設計、管理が重要になるといえる。



図 58 造粒使用機材および試料の投入量が粒状化処理物の粒度分布に及ぼす影響



図 59 造粒処理後の無害化処理物の粒子形状比較(左:ラボ試験、右:実規模試験)

3) 粒状化処理による再資源化材の強度特性

一面せん断試験におけるせん断応力-水平変位関係とせん断時の垂直変位を図60に示す。また、 造粒前後、およびせん断試験前後の無害化処理物1と粒状化処理材の粒径加積曲線を図61に示す。 図60に示すせん断中の体積変化をみると、乾燥密度が0.61~0.64 g/cm³と非常に低いにも関わら ず、いずれの垂直応力でもせん断初期にわずかな負のダイレイタンシーが生じた後に正のダイレ イタンシーが生じており、密な砂のせん断挙動と似たような傾向となっている。また、垂直応力 の増加に伴いダイレイタンシー変化の挙動が小さくなっているがこれも砂と同様な挙動である。 一方で、せん断応力-変位関係をみると、密な砂において一般的に確認される明確なピークは確 認されず、水平変位の進行に伴う応力低下は比較的緩やかである。造粒物がせん断時において粒 子破砕を伴う可能性が示唆されることから、試験前後の粒度分布を測定・比較した。図61に最も 高い垂直応力を作用させた σ =150 kN/m²の試験前後の粒径加積曲線を示しているが、試験前後で 粒径加積曲線に大きな差異はみられず、本試験条件下では顕著な粒子破砕は起こっていないと考 えられる。一面せん断試験において得られた垂直応力とせん断強度の関係を図62に示す。これよ り推定される粘着力 c は33 kN/m²、内部摩擦角 ϕ は46°となり、内部摩擦角は砂質土と同程度であ ることが明らかになった。

以上のことから、粒状化処理によって得られた再資源化材は砂質土と同等のせん断強度を示す こと、またせん断帯においても著しい粒子破砕が発生しないことが明らかになり、地盤材料とし ての適用性を有すると判断できる。



図 60 粒状化処理材料のせん断変位-せん断応力・垂直変位関係

57



図 61 造粒による粒度の変化と一面せん断試験(σ=150 kN/m²)後の粒径加積曲線



図 62 一面せん断試験で得られた破壊線

4) 流動化処理の適用性と再資源化材の強度変形特性

a 流動化処理土のフロー値およぶブリージング率

表 21 に流動化処理の配合とフロー値及びブリージング率、図 63 にフロー試験の実施状況をそ れぞれ示す。W/C とフロー値には相関性があり、同じセメント添加率であれば、含水比が高くな り W/C が増加するほどフロー値が大きくなる。これは単位水量が増加すると流動性が増大すると いう一般的な流動化処理土の傾向と整合する。流動化処理土においては母材となる土砂の細粒分 の割合が大きいほどフロー値は小さくなるので、細粒分含有量の高い無害化処理物を流動化処理 するにあたってフロー値の確保が困難と予想されたが、今回のように含水比 150%以上では基準 のフロー値 160 mm 以上を満足した。全てのケースにおいてブリージング率が 0%を示したのは、 無害化処理物に多く含まれる細粒分の水分保持性が高いためであると考えられ、表 4 に示す比較 的高い液性限界、塑性限界がこのことを裏付けている。

Case		含水比	セメント添加率	NV/C	フロー値	ブリージ	
		W (%)	C (%)	W/C	(mm)	ング率(%)	
無害化処理物	150/10		10	15	190		
	150/20	150	20	7.5	175		
	150/30		30	5	165		
	180/10		10	18	190		
	180/20	180	20	9	185	0	
	180/30		30	6	185		
	200/10		10	20	195		
	200/20	200	20	10	200		
	200/30		30	6.7	200		
比較試料		600	125	4.8	300以上	1.5	

表 21 流動化処理土の配合とフレッシュ性状



図 63 フロー試験の実施状況

b 流動化処理土の一軸圧縮強さ

W = 200%、養生 28日のケースにおけるセメント添加率毎の一軸圧縮試験で得られた応力-ひずみ関係を図 64に示す。セメント添加量の増加に伴い一軸圧縮強さ、変形係数の改善が確認された。その一方で、破壊ひずみはセメント添加に伴い上昇している。C = 30%のケースでは供試体は脆性的な破壊挙動を示し、ピーク強度に達した後に急激に強度が低下するひずみ軟化傾向を示した。

図 65 に流動化処理土の W/C と一軸圧縮強さ、および変形係数の関係を示す、いずれも W/C との相関が高く、W/C を調整することで所要の圧縮強度、変形係数を有する流動化処理土の製造が可能であると判断できる。例えば、W/C を 7.5~13.5 の範囲に設定することで、先述の埋設管の 埋戻し材として適切な強度である 130~500 kN/m² を確保することができる。

一方、比較実験の結果から一般的な泥土よりも同程度の W/C であれば高い一軸圧縮強さを得られることがわかった。これは、無害化処理物の保水性が高いことから同様の流動性を得るには泥

土の場合の方が水量が大きくなること、ならびに無害化処理物の主成分がカルシウムであるため に、硬化反応が促進されやすいためであると考えられる。



図 64 一軸圧縮試験における応力-ひずみ関係(W=200%、28 日養生)



図 65 流動化処理土の W/C と (a) 一軸圧縮強さ、(b) 変形係数との関係(28 日養生)

c 流動化処理土の変形特性

無害化処理物を用いた流動化処理土の湿潤密度は 1.20~1.32 g/cm³となり、すべてのケースで 埋設管の埋戻し材の基準である湿潤密度の基準値 1.35 g/cm³を満たしていない。これは、安定処 理材等の乾燥密度が通常のセメント安定処理土より低いことからも示唆されるように、細粒分主 体の無害化処理物の保水性が高く、ミクロな間隙比が高いと考えられ、結果として流動化処理土 の間隙比が大きくなるためである。したがって、流動化処理材の密度が低いことに起因して懸念 される耐久性に関する課題としては、①乾燥収縮の発生、②長期的に荷重が作用した場合のクリ ープ変形の発生の 2 点が挙げられる。

乾燥収縮については泥土から製造された流動化処理土においても同様に懸念されることから、 一般的に乾燥が発生する表層等で流動化処理土を使用することはなく、大きな問題にならないと 考えられる。一方、長期的な変形特性については母材がスレート材で粒子構造も異なることから、 一般的な泥土から製造した流動化処理土の変形性能と比較して把握しておくことは重要である。 そこで、宮本ら(2004)¹²⁾が実施した一般的な粘性土を母材とする高間隙比セメント改良土(以下、 高間隙比改良土)を対象とした同様の試験結果と無害化処理物から製造した流動化処理土の圧密 試験結果の比較を行った。図 66 に W=150%のケースの C=10%(繰返し回数:2回)、C=20%(同 3 回)の圧縮曲線(圧密圧力一間隙比関係)を示す。C=10%のケースでは圧密圧力 p=157 kPaにお いては正規圧密領域での沈下挙動を示している一方で、C=20%のケースでは大きな圧密沈下は発 生していない。これは、セメント添加量の増加による強度変形特性の相違が反映されているため である。図 65 (a)に示した W/C から判定される C=10%、W=150%のときの一軸圧縮強さより大きい圧力が 作用している。一方、C=20%、W=150%のときの一軸圧縮強さは約 470 kPa と推定されることから、 塑性的な変形は生じないことは妥当な結果であるといえる。



図 66 圧密試験における間隙比-圧密圧力(e-log p)関係(W=150%、28 日養生)

図 67 に W/C と膨張指数 C_sの関係、および W/C と二次圧密係数 C_aの関係を示す。前述したように、本研究での成果に加えて宮本ら (2004) によるセメント改良土を対象とした実験結果もプ

ロットしており、いずれも圧密圧力 p = 157 kPa における値である。全体的な傾向としては W/C が低下するに伴って C_s と C_α もそれぞれ減少しており、W/C の低下による圧縮性の減少が確認された。

セメント改良土や比較として実施した泥土の流動化処理土との結果と比較すると、*C*_sは無害化 処理物から製造した流動化処理土の方が大きな傾向が見られた。このことは弾性的な圧縮変形量 が比較的大きいことを示しており、一軸圧縮試験における変形係数が比較的大きいことからもわ かるように供試体の剛性に依存すると考えられる。一方、*C*_aは若干の相違はあるものの概ね同程 度の値となっている。このことは、一定荷重が長期に渡り作用した際の長期変形特性に関しては、 無害化処理物を対象とした流動化処理土と泥土を母材とする高間隙比の流動化処理土やセメント 改良土は同等の変形性を示すと判断できる。



図 67 圧密試験における (a) 膨張指数と (b) 二次圧密係数

d 母材が異なる無害化処理物から製造した流動化処理土の特性

表22に無害化処理物3から製造した流動化処理の配合とフロー値及びブリージング率を無害化 処理物2と比較して示す。W=180%、および200%の場合にはフロー値はほぼ同等であるが、W= 150%においては、フロー値が小さくなっていることから無害化処理物のコンシステンシー特性の 相違がフレッシュ性状に影響を及ぼしたと考えられる。しかし、含水比 150%以上では基準のフ ロー値 160 mm以上を満足し、ブリージング率が 0%を示した。本研究で実施した範囲ではあるが、 フレッシュ性状の観点からは無害化処理物の流動化処理土への適用性は高いといえる。

図 68 は無害化処理物 3 の実験結果を図 65 の流動化処理土の W/C と一軸圧縮強さ、および変形 係数の関係にプロットしたものである。なお、試験はフレッシュ性状がほぼ同等であった表 22 中の Case 180/20、および 200/20 について実施している。無害化処理物 3 の一軸圧縮強さ、変形 係数はいずれも同じ W/C で無害化処理物 2 から製造した流動化処理土と比較して高い傾向を示し た。フロー値、および一軸圧縮試験の供試体の湿潤密度が 1.3 g/cm³ と同程度であった考慮すると、 母材の化学特性が強度発現に影響を及ぼした可能性が指摘できる。このことから、母材となるス レート材の種類や処理方法によって流動化処理土の強度発現に影響があること、さらには無害化 処理物を対象とした事前の配合試験によって所要の強度を発現するような配合設計を行う必要が あると判断できる。

			無害化処理物 3			参考:無害化処理物 2		
Case	含水比 W(%)	セメント添加率 C (%)	W/C	フロー値 (mm)	ブリージ ング率	W/C	フロー値 (mm)	ブリージ ング率
				~ /	(%)		× ,	(%)
150/10	150	10	15	165		15	190	
150/20	150	20	7.5	160	0	7.5	175	0
180/20	180	20	9	190		9	185	0
200/20	200	20	10	205		10	200	

表 22 流動化処理土の配合とフレッシュ性状



63



図 68 無害化処理物 3 から製造した流動化処理土の W/C と(a) 一軸圧縮強さ、 (b) 変形係数との関係(28 日養生、無害化処理物 2 との比較)

5) 再資源化材の環境安全性の評価

a 硫黄由来の有害ガス発生ポテンシャル

無害化処理物、および無害化処理物の安定処理材からも 0.1 mg/L を越える硫化水素は検出され かった。これは、無害化処理物および安定処理材がアルカリ性を示すために、硫酸塩還元菌の活 動が抑制されたと考えられ、硫化水素ガス発生の観点からは問題がないと言える。一方、二硫化 炭素については無害化処理物からは 0.16 mg/L、CASE 1 のセメント 10%添加の試料のヘッドスペ ースからは二硫化炭素が検出された。二硫化炭素は土壤環境中においては金属硫黄化合物が存在 している嫌気性条件の酸性下で生成される。労働安全衛生法第六十五条第二項に定められている 作業環境基準によると管理濃度は 1.0 mg/L となっている。今回の実験で無害化処理物からは 0.16 mg/L、セメント 10%添加の安定処理土試料から 0.066 mg/L と低濃度ではあるが二硫化炭素ガスが 検出された。その他のセメント添加量 20%、30%の試料については検出限界以下(0.05 mg/L 未満) となり、セメント添加による pH のアルカリ側への移行によって発生が抑制されていると考えら れる。二硫化炭素の発生は溶解した二酸化炭素や有機物由来の炭素が存在する条件、ならびに 40℃よりも高温の条件下で促進されることが報告されているが¹³、十分なセメントを添加するこ とによって発生が抑制されるといえる。しかしながら発生ポテンシャルの評価という観点ではさ らなる検討が必要である。

b 再資源化材の重金属等の溶出

表4に示すように無害化処理物1からは基準値を超過するセレンの溶出が確認されたことから、 無害化処理物1を母材としている安定処理材料、粒状化処理材料を対象に土壌溶出量試験を実施 した。対象項目はセレン、およびセメントに由来する六価クロムである。なお、流動化処理土に ついてもセメント添加に由来する六価クロムの溶出は懸念されるが、配合自体は安定処理材とほ ぼ一致することから本研究では評価を実施していない。

表 23 に安定処理材料、粒状化処理材料(養生 7 日)の溶出試験結果を示す。いずれの処理材料 からも基準値を超過する溶出はみられなかった。個別の試料についてみると、安定処理材は乾燥、
締固めの有無を問わずほとんど溶出がみられなかった。一方、粒状化処理材料においては 0.03 mg/Lの六価クロムの溶出が確認されたが基準値以下となっている。また、セレン、六価クロム以 外のすべての第2種特定有害物質についても調査を行ったが、いずれも検出限界以下であった。 以上より、本無害化処理物においては、重金属等の溶出リスクは小さいと判断できる。

処理方法	六価クロム	セレン
無害化処理物	N.D.	0.015
安定処理物 CASE 1		
セメント 10%	N.D.	0.001
セメント 20%	N.D.	N.D.
セメント 30%	N.D.	N.D.
安定処理物 CASE 2		
セメント 10%	N.D.	N.D.
セメント 20%	N.D.	N.D.
セメント 30%	N.D.	N.D.
粒状化処理物	0.03	N.D.

表 23 安定処理材、粒状化処理材の溶出試験結果

単位:mg/L、N.D.:検出限界以下

6) 試験結果に基づく再資源化処理手法の検討

本検討においては、スレート材をはじめとする非飛散性アスベスト含有建材の無害化処理物を 対象として、

①現場内において再資源化材の製造を可能とするため汎用の資機材を利用する

②現場内での有効利用を可能とする建設資材を製造する

③高含水比残渣の性状を建設資材として利用可能な水準に改質する

④二次処理が必要となる排水や廃棄物を排出しない

という4件の要求項目を満たす再資源化技術の開発を行うために、3種類の土質改良技術の適用 性、ならびに製造した再資源化材の強度変形特性と環境安全性の評価を行った。特に無害化処理 物の含水比に応じて安定処理、粒状化処理、流動化処理の適用性を評価し、処理条件の設定にお いて検討が必要となる項目を図69にとりまとめた。

粒状化処理については、塑性限界よりやや低い程度まで含水比を低下させる必要がある。この ことにより砂質土と同等のせん断強度を有する粒状材料を製造することが可能である。処理条件 の設定においては、処理に適用するモルタルミキサーの形状や試料投入量によって処理材の粒径 が大幅に異なるため、処理量や使用機材に応じた適切な処理時間の設定が必要となる。

安定化処理および流動化処理については、含水比が 150~200%の範囲で適用性が確認されており、W/C によって強度や変形係数が管理できる。その一方で、母材の性状によって強度発現特性が異なることから、現時点では事前の配合設計と目標強度に応じた W/C の管理が必要である。また、長期的に荷重が作用するような条件で利用する際には変形抑制の観点からは、低い W/C での施工が望ましいといえる。



図 69 試験結果に基づく各再資源化処理手法の適用性のとりまとめ

7)本研究開発のまとめ

本研究においては、スレート分解処理過程から発生する高含水比の残渣について、土木資材と しての用途開発とその適用性を実験的に評価した。具体的には、土質改良技術を応用した処理物 の建設資材としての再資源化技術の開発を実施し,処理物の地盤工学特性と変形特性を明らかに した。さらには、処理済みスレート建材から製造した再資源化材について、有害重金属の溶出の 観点、有害ガス発生ポテンシャルの観点から環境安全性の評価を行った。得られた成果を以下に 要約する。

- セメント安定処理材料においては強度、剛性の改善効果が確認された。セメント添加後に乾燥を実施しない場合、セメント添加量の増加に伴い、強度、剛性ともに顕著に増加した。一方、セメント添加後に乾燥、締固めを実施した場合には、セメント添加量の増加に伴い、ピーク強度が増加する一方で、剛性には変化がみられなかった。
- 安定処理の実施により、無害化処理過程で使用した硫黄由来と考えられる二硫化水素の発生 が抑制されることが確認された。一方、無害化処理物自体には重金属等の溶出、含有による 環境リスクが小さく、通常の安定処理土と同様にセメント添加に伴う六価クロムの溶出に留 意する必要があるといえる。
- ・ 無害化処理物の含水比を塑性限界よりやや低い程度に低下させた後に粒状化処理を実施することにより、顕著な粒子破砕を生じずに砂質土と類似したせん断強度を発揮する再資源化材を製造することが可能となった。ただし、粒状化処理に使用する攪拌装置の種類と試料投入

量によって造粒の進行程度が異なることから、実際の適用にあたっては処理条件の設定が必要である。

- 無害化処理物に対する流動化処理技術の適用性をフレッシュ性状、強度変形特性の観点から 明らかにした。一般の泥土を対象とした流動化処理土と比較して、無害化処理物の保水性が 高いことから同程度の W/C においては泥土の流動化処理土と比較して、ブリージングが発生 しにくく一軸圧縮強度・変形係数が大きくなる一方で、密度が小さくなる特徴を有すること を確認した。また、含水比、セメント添加量を問わず W/C と一軸圧縮強さ、変形係数には良 好な相関が認められた。
- 同程度の間隙比、W/Cのセメント改良土と比較して、膨張指数、二次圧密係数ともに同程度の値を示すことから、通常の流動化処理土と比較して同等の変形性を有することが明らかになった。

5. 本研究により得られた成果

(1)科学的意義

1)アスベストの常温分解と分解生成物の同定並びに分解反応機構

- ・アスベストを分解には、今まで 1500℃での熔融処理が推奨され ¹⁾その方法は吹付アスベスト の1割に実施されてきた。それ以外には、水蒸気加熱法 ²⁾やマイクロウエーブ法 ^{3),4)}、化学的 な方法として H₂SO₄⁵⁾や HF, HC⁶⁾を用いる方法が研究されている。我々は、無機高分子溶液(IPS) を加え、ボールミルと一緒に回転撹拌)することで、アスベストが分解することを見出した ⁷⁾。 結晶物質が回転撹拌によって破砕されることは高速回転(~3000 rpm 以上) でのメカノケミカ ル反応として知られているが、IPS 共存下でボールミルの低速回転(50~60 rpm)でのアスベスト 分解はメカノケミカル反応で今までにない現象である。
- アスベストの分解は IPS のアスベスト結晶間隙への貫入、イオン半径の増大、アスベストの歪 とボールミルとの衝撃によって、起きることを明らかにした。同様な分解は水に浸したスレー トの液体窒素処理によっても起きることを確認した。本法がアスベストの廃棄物の処理法とし てだけでなく、ナノ空間での化学反応を伴うメカノケミカル反応としての発展が期待される。
- 2) 大規模災害を想定したスレート処理システムと消費エネルギー
- ・災害現場で適用可能な、可搬型アスベスト分解装置を設計した(委託)。処理能力(4.8 トン/ 日)。消費エネルギーは(4,1MJ/4.8t)であ。操作が簡便で省エネルギー型のアスベスト分解法で ある。
- ・大規模災害では、災害地の仮置き場や廃棄物処理でアスベストの分解が可能となる。それによって、廃棄物の搬送過程におけるアスベスト被害を防ぐことができる。また、分解物は再利用されるので、廃棄物処分場確保の問題を解消することができる。
- 3)処理済みアスベスト建材の再資源化技術の開発および再資源化材の環境安全性の評価
- 非飛散性アスベストを含む含有建材(スレート)の無害化処理物に対する各種土質改良技術の 適用性を再資源化材の強度変形特性や環境安全性の観点から明らかにした。例えば流動化処理 土においては、一般の泥土を対象とした流動化処理土と比較して、無害化処理物の保水性が高 いことから同程度の W/C においては泥土の流動化処理土と比較して、ブリージングが発生し にくい、一軸圧縮強度・変形係数が大きくなる一方で、密度が小さくなる特徴を有することを

確認した。また、含水比、セメント添加量を問わず W/C と一軸圧縮強さ、変形係数には良好 な相関が認められたことは、処理条件の設定において有用な知見である。

セメント添加によって高い pH を維持することで、硫黄に由来する硫化水素や二硫化炭素の発生を抑制することができることを確認した。このことは、再資源化技術としてセメントを用いた各種地盤改良技術を適用することの優位性を裏付けるものである。

(2) 環境政策への貢献

無機硫黄電解質溶液をスレートに加えボールミルで回転撹拌するだけでアスベストの含有 率を 0.1%以下にまでに低減することができた。更に、分解物の地盤改良技術の適用により、本 法は次の観点において環境施策に貢献できると考える。

- 省エネルギー型で、災害現場で適用可能なアスベスト常温分解
- アスベスト処理残渣の地盤材料としての再資源化
- 埋立て不要のアスベスト建材の処理法の構築

具体的には

- 操作が簡単で特別な装置を必要としないアスベスト分解法であり、溶融法のような高エネルギーを必要せず省エネルギー型の汎用性の高いアスベスト分解法である。しかも、処理物からの有害金属の溶出もなく、オオミジンコのような弱い生物に対しても環境上安全な分解物である。
- 本アスベスト分解装置をスレート解体作業現場や大規模災害時のスレート集積場に設置 するために、可搬型アスベスト分解装置を設計した。特に大規模災害時の現場でのアス ベストの分解処理が可能と考える。
- 可搬型アスベスト分解装置の処理用は 2.8 トン/3 時間であり、1日2回運転で 4.6 トン を処理できる。
- > 無機硫黄電解質溶液と破砕による無害化処理を実施した後の非飛散性アスベスト含有建 材の有効利用技術として安定処理技術、粒状化処理技術、流動化処理技術が適用可能で ある。
- > 製造した再資源化材の強度変形特性は一般的な地盤材料から製造した場合と同等であり、 有効利用に必要な水準を満たした。
- 非飛散性アスベスト含有建材の無害化処理過程から発生した残渣を現場内において汎用の資機材を用いた処理で地盤材料として有効利用ができ、処理プロセスからの廃棄物の 発生を削減する。
- ▶ 安定処理や流動化処理技術を適用することにより、残渣を高含水比の状態で有効利用することが可能になる。よって、脱水処理、および脱水に伴い発生する排水の処理が不要となるため、本無害化処理技術のコストや投入エネルギーの削減、現場完結型の処理の実現に寄与すると考えられる。
- このように、埋め立てによらないアスベストの分解法と再利用法の新技術として環境施 策に貢献する。

<行政が既に活用した成果>

本研究は着手してから3年しか経ていないので研究成果の活用はまだなされてない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

アスベストの常温分解法はユニーク処理法で省エネルギー型であり、処理物は地盤材料として活 用されるので、循環型社会における有害廃棄物の在り方を示す例と考える。従って、今後実用化 試験結果を経て行政が活用されることを期待する。

6. 国際共同研究等の状況

スリランカ、ペラデニア大学のナンダ教授と本法によるアスベスト分解法について共同を実施 している。本研究の代表者である田端は日本とスリランカの国際共同研究シンポジウムに2回参 加し、講演を行った。スリランカでは現在もなおアスベスト含有のスレートは製造され使用され ているので、本法に強い関心を示し、学会講演後共同研究の申し出があり、現在共同研究を遂行 中である。また、現地で、本法を用いてスリランカで現在使われているスレートのアスベストの 分解に成功した。

ナンダ氏の所属と職名は以下のとおりである。Dr. Nanda Gunawardhana、Director/International Research Center、Senate Building、University of Peradeniya、Peradeniya, 20400、Sri Lanka

7. 研究成果の発表状況

(1)誌上発表

<論文(査読あり)>

1) M. TABATA, A. SHONO and A. Ghffar: J. Mat. Cycl. Wast. Manag., 18, 483-492 (2016).

"Decomposition of Asbestos by a Supernatant Used for Immobilization of Heavy Metals in Fly Ash."

2)乾 徹・篠原智志・諸冨鉄之助・勝見 武・高井敦史・水野克己:非飛散性アスベスト含 有建材無害化処理物の含水比に応じたセメント改良技術の適用性、第12回地盤改良シン ポジウム論文集, pp.331-336.

<査読付論文に準ずる成果発表>

1) M. TABATA, A. SHNO: Proceedings of The 2nd 3R International Conference, Daejeon, Korea, 69-72 (2015).

"The Reuse of Supernatant after Metal Treatment in Fly Ash for Decomposition of Asbestos."

<その他誌上発表(査読なし)>

- Shinohara, S., Inui, T., Takai, A., and Katsumi, T. (2015): Improvement of sludge generated from mechano-chemical treatment of waste slate containing non-scattering asbestos, Geo-Environmental Engineering 2015 -Proceedings of the 14th Global Joint Seminar on Geo-Environmental Engineering, on USB.
- 2) Morotomi, T., Inui, T., Takai, A., and Katsumi, T. (2016): Mechanical properties of liquefied stabilized sludge generated from mechano-chemical treatment of waste slate, Geo-Environmental Engineering 2016, Nantes National University, Nantes, France, June 2-3, 2016, on USB.

(2) 口頭発表(学会等)

- 田端 正明、庄野 章文:第25回廃棄物資源循環学会(2014)
 「飛灰処理残渣液を用いる重金属不溶化とアスベスト分解に関する研究」
- M. TABATA, N. Gundawardhana: The 2nd International collaboration research symposium o Sri Lanka and Japan, December, Kandy, Sri Lanka, 2014
 "Decomposition of Asbestos at Room Temperature by Using Calcium Polysulfide."
- M. TABATA, A. SHONO: 第 94 回日本化学会春季年会(2015)
 "Decomposition of Asbestos by Using an Insolubilization Agent of Heavy Metals under Room Temperature."
- 4) 篠原智志、乾 徹、高井敦史、勝見武:平成 27 年度土木学会関西支部年次学術講演会 (2015).
 「非飛散性アスベスト含有建材無害化処理残渣の地盤材料としての適用性」、講演概要集、

土木学会関西支部、III-16

- 5) 田端正明、庄野章文:第26回廃棄物資源循環学会(2015) 「アスベスト常温分解法の分解機構に関する研究」
- M. TABATA, A. SHONO, A. Ghaffar: *The 2nd 3R International Conference*, Daejeon, Korea, 69-72 (2015).
 "The Reuse of Supernatant after Heavy Metal Treatment in Fly Ash for Decomposition of Asbestos."
- 7) 篠原智志、乾 徹、高井敦史、勝見武:第50回地盤工学研究発表会 (2015)
 「非飛散性アスベスト含有建材の無害化処理過程で排出される高含水比残渣に対する地盤 改良技術の適用性」平成26年度発表講演集、pp.2401-2402
- M. TABATA, A. SHONO: 第 96 回日本化学会春季年会(2016)
 "Mechanochemical Decomposition of Asbestos involved in Slates in the Presence of Calcium Polysulfide."
- 9) 田端正明、庄野 章文:第65回日本分析化学会年会(2016).「災害時に発生するスレート建材中のアスベストの分析とその簡易分解法の研究」
- 10) M. TABATA, A. SHONO, S. UEDA: Asianalysis, Chiang Mai, Thailand, December, 8-11, 2016, 2016.

"Determination and Decomposition of Asbestos in Slates Scatted by Kumamoto Earthquake, April, 2016."

- M.TABATA, A. SHONO: 第 97 回日本化学会春季年会(2017)
 "Determination of Asbestos in Construction Materials Scattered by Kumamoto Earthquake and its Safety Treatment."
- 12) 諸富鉄之助、乾 徹、高井敦史、勝見武:平成 28 年度土木学会関西支部年次学術講演会 (2016)

「非飛散性アスベスト含有建材無害化処理残渣の流動化処理土への適用性」講演概要集、 土木学会関西支部、III-29 13) 諸冨鉄之助、乾 徹、高井敦史、勝見武:第51回地盤工学研究発表会 (2016)
 「非飛散性アスベスト含有建材の無害化処理過程で排出される高含水比残渣を用いた流動 化処理土の強度変形特性」、平成28年度発表講演集,地盤工学会, pp.555-556

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4)「国民との科学・技術対話」の実施

- 平成27年度大学コンソーシアム「気を付けようアスベスト被害とその対策」(佐賀大学主 催公開講座、平成27年12月2日、アバンセ、佐賀市、参加者数30名)にて成果紹介(実 施者:田端正明)
- 2) 私立花園中学高等学校に対する特別授業「土と粘土を科学的視点からみてみよう」(実施者:乾 徹、研究成果の一部を紹介、2015年11月26日、聴講者約25名).
- 3)京都大学科学体系と創造性がクロスする知的卓越人材育成プログラム 基盤コース(高校 生に対する講義)「地球環境学 II:廃棄物埋立処分の科学-土を活かす環境保全技術-」(実 施者:乾 徹、研究成果の一部を紹介、2015 年 12 月 5 日、聴講者約 10 名).

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 成果の記者発表(平成 26 年 9 月 5 日;於日本分析化学会事務局、「災害時に発生するスレ ート建材中のアスベストの分析と簡易分解法の研究」)
 - 日本分析化学会第 65 年会で発表した上記成果が日本分析化学会の「展望とトッピクス」の 一つに選ばれ、記者会見がなされた、参加報道機関、9 社 13 名、学会側から 4 名
- (6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 環境省、環境省大臣官房廃棄物、リサイクル対策部:平成23年3月
 「石綿含有廃棄物等処理マニュアル」(第2版)
- T. KOZAWA, A.ONDA, K. YANAGISAWA, O. CHIBA, H. ISHIWATA and T. TAKANAMI, Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan. 118, 1199-1201 (2010).

"Thermal decomposition of chrysotile-containing wastes in a water vapor atmosphere."

- C. LEONELLI, P. VERONESI, D.N. BOCCACCINI, M.R. RIVASI, L. BARBIERI, F. ANDREOLA, I. LANCELLOTTI, D. RABITTI and G.C. PELLACANI, J. Hazard. Mater. 135, 149-155 (2006).
 "Microwave thermal inertisation of asbestos containing waste and its recycling in traditional ceramics."
- S. HORIKOSHI, T. SUMI, S.ITO, R. DILLERT, K. KASHIMURA, N. YOSHIKAWA, M. SATO and N. SHINOHARA, Environ. Sci. Technol. 48, 6882-6890 (2014).

"Microwave-driven asbestos treatment and its scale-up for use after natural disasters."

- 5) S.-N. NAM, S. JEONG and H. LIM, J. Hazard. Mater. 265, 151-157 (2014).
 "Thermochemical destruction of asbestos-containing roofing slate and the feasibility of using recycled waste sulfuric acid."
- 6) K. YANAGISAWA, T. KOZAWA, A. ONDA, M. KANAZAWA, J. SHINOHARA, T. TAKANAMI and M. SHIRAISHI, J. Hazard. Mater. 163, 593-599 (2009).
 "A novel decomposition technique of friable asbestos by CHClF₂-decomposed acidic gas."
- M. TABATA, A. SHONO and A. GHAFFAR, J. Mater. Cycles Waste Manage. 18, 483-492 (2016).
 "Decomposition of asbestos by a supernatant used for immobilization of heavy metals in fly ash."
- 8) 矢野 賢、山田 陽、乾 徹、勝見 武、高井敦史:地盤の環境・計測技術に関するシンポジウム 2012 論文集、地盤工学会関西支部、131-138 (2012).
 "アスベスト含有建材の無害化処理から発生する副産物の地盤工学的利用技術の開発"、
- 9) 建設省土木研究所、42 (1997).「流動化処理土利用技術マニュアル」、技報堂出版
- 10) 遠藤和人、中川美加子、肴倉宏史、井上雄三、井真宏、杉原元一:第9回地盤改良シンポジウム論文集、日本材料学会、181-184,(2010).
 "廃石膏・石灰系地盤改良における硫化水素ガス発生ポテンシャル試験に関する考察"
- 11) 三井隆、吉川正、池田昭彦、青山要、中川浩二:土木学会論文集、No. 693/VI-53、117-129 (2001).

"細粒分含有率が異なる改良土の室内配合試験による基礎的研究材"

- 12) 宮本佑樹、小澤喜治、竹村次朗:第39回地盤工学研究発表会、703-704 (2004). "高間隙比セメント改良土の圧密特性に関する実験的研究"
- 13) D. H. STEDMAN, Geophysical Letters, 1(9), 858-860 (1984).
 "Formation of CS₂ and OCS from decomposition of metal sulfides."

【研究概要図】

【3K143011】大量に廃棄される非飛散性アスベスト含有建材の 常温分解処理と再利用法の開発と研究 佐賀大学 田端正明



科学的意義と社会・環境施策への貢献

1. 新しいアスベスト分解機構を提案し、アスベスト常温分解法を確立

- 2. 省エネルギーで簡単な操作
- 3. 災害地の仮置き場や廃棄物処分場でも適用可能な可搬型アスベスト 分解装置を設計
- 4. 分解処理物は地盤材料として再資源化
- 5. 埋め立てが不要となり新たな埋め立て地施設の建設の低減に貢献
- 6. 有害物質を安全な物質に変え、新たな資源として再活用する資源循 環型社会の構築に貢献

[英文概要]

Development and Study on the Room-temperature Decomposition and Reuse of Asbestos Involved in Construction Materials Wasted in Large Quantities

Principal Investigator:	Masaaki TABATA
	Institution: Graduate School of Science and Engineering,
	Saga University
	1, Honjo-machi, Saga-City, Saga 840-8502
	Tel: +81-952-28-8560 / Fax: +81-952-28-8560
	E-mail:tabatam@cc.saga-u.ac.jp
Cooperated by:	Kyoto University, Okumurgumi Co. Ltd., Kankyou-Anetos Co.
Ltd.	

[Abstract]

Key Words: Asbestos, Decomposition, Reuse, Geo-materials

Asbestos in wasted slates was decomposed by mixing it with an inorganic polysulfide solution (IPS) prepared in our laboratory. The decomposition were performed at room temperature under various conditions such as concentration of IPS, 4 different types of ball mills using two kinds of balls and different treatment times. Chrysotile was main asbestos composition in most of slates and was decreased to less than 0.1 % by the treatment at 10 % IPS and in a steel mill with iron balls for 3 h, 45 rpm, and calcite was formed. X-ray diffraction and phase contrast microscope indicated complete disappearance of specific peaks of chrysotile and a needle shape of chrysotile. Scanning microscope showed the formation of a round cluster after the treatment, and electron dispersion X-ray indicated that Mg in chrysotile decreased and was replaced with Ca in the produced clusters. Present method was applied to slates collected after big disasters as the earthquake and Tsunami in north east Japan, 2011, the big flood in Joso-City, and the earthquake in Kumamoto. The decomposition mechanism was clarified by the measurement of the change in oxidation state of sulfur during the decomposition process. We proposed an asbestos-decomposition machine movable to disaster area. The machine can decompose asbestos of 2.4 ton/3h, that is, 4.8 ton/a day.

The proposed treatment process discharges high water content sludge, which is composed of fine-grained waste slate. On-site treatment process to recycle this residual sludge as geo-materials were developed by modifying conventional cement stabilization and granulation techniques. Mechanical properties, heavy metal leaching in waste slate, and potential of toxic gas generation due to sulfur contained in the chemical agent were evaluated for the residue improved by these stabilization/granulation technologies. Granulated residue with the cement content of 20% is comparable with medium to dense sand in both shear strength and dilatation behaviors without particle breakage. Cement stabilization contributed to lowering the potentials of heavy metal leaching and toxic sulfur gas effectively. Applicability of liquefied stabilization technique was also assessed by determining workability, bleeding, unconfined compression strength and consolidation characteristics of the stabilized sludge with various water-cement (W/C) ratios. These characteristics of the liquefied stabilized sludge were consistent with those of typical high water content cement-stabilized soil, and W/C is a fundamental parameter for the compressive strength and deformation modulus. These observations confirm that the residue was accepted for geotechnical utilization by employing these improvement technologies.

参考資料

(1) 災害地で採取したスレート建材と採取地およびアスベスト埋設施設写真



2015_02_18 岩手県大船渡市(160)





2015_10_04 茨木県常総市堤防決壊地(161)

2015_02_18 岩手県陸前高田市 (159)



2015_10_04 茨城県常総 IC 仮置場



2016_02_14 宮城県東松島市(126)

2016_02_13 宮城県女川市水産加



2016_07_15 熊本県御船町仮置場

熊本県益城町津森 2016_05_24

3K143011-78



2016_07_15 熊本県益城町木山

2016_07_15 熊本県益城町旧小学校跡



2016_07_15 熊本県益城町



2016_10_3 産業廃棄物最終処分 場(安定型)アスベスト埋設、岐



2015_02_18 岩手県大船渡市盛 廃棄物処理場

(2) 可搬型アスベスト分解装置設計図(抜粋)

1)装置全体図



COLLECTION				
	ME	at statute	ABL IN	
6		TAL AV	++:+:-	
60	1			

アスベスト移動式無害化処理施設配置図



2) スレートー次破砕装置



3) 水平振動篩





4) スレート二次破砕装置(ハリケーン)







ノレリケーン。で再生された骨材は セメント使用量の大幅削減と強度を向上させます 骨材加工に留まらない優れた汎用性を実現 стоителе на стоителе услугите с услуги и правителе 優化な鑑定で耐久性が向上し、メンテナンスも容易です。 1/10アーンシリーズは、戸田の体料シェルとその内容 よくし、戸田の町の主地あら作用をちたなています。 と取得するローマーが感えれ、ローラーエレルの中心 算化や一件増えと取用がそ低か少なくするとご知久、 とのため「かぶなんしてきいよれな」の知ら、という、「日本ので」が見たした。(単年 ちょうたき回からの)を時にには、現代するいののう作用 きまかでいます。 それるよう、シュルとローターを未やれた見が知らなご また、同時のシェルライナー、ローターエッシをすべて さた、シェルとない回かりたいライナー、ローターエッシンをすべて また、の日本のはのからないシェルライナー、ローターエッシンをすべて 表面の細かいどっチカエッジによって好石・谷の頃込みち 大切に相互できます。 AN I 124 -CTERT. ハリケーン2大作用 (七点でし) 砕石の角を丸め、整粒を行います。 砂石振り(ちみり)特部によって、にお工業中 「期料料件で明瞭かなの論書下による祝やでは語知」 った数だり取たなり、IIIがに別等の最早早られま す、数認知味になって、IIIがに別等の最早早られま す、数認知味になって、IIIがに別等の最早早のま 、数記味道をのえコンクリートの感情を読めます。 99169 0 , Do الم الم 0 0 2 0 0 9 D 0 0 世界を目指すハリケーンの技術 あらゆる分類に可能性を広げる新入期後では、ハリケーン・シリ ーズできった認識を使ったドイツなど満外へも愉たし、世界的に 熱い料地を営用しています。 - AL Sea 1 Pare _U 9