アスベスト含有セメント板中のアスベストの機械的粉碎

橋本 忍・山口明良*・本多沢雄・淡路英夫・福田功一郎

名古屋工業大学環境材料工学科, 466-8555 名古屋市昭和区御器所町
*岡山セラミックス技術振興財団研究所, 705-0021 備前市西片上 1406-18

Comminution of Asbestos by a Mechanical Grinding in Asbestos-Containing Cement Board

Shinobu HASHIMOTO, Akira YAMAGUCHI,* Sawao HONDA, Hideo AWAJI and Koichiro FUKUDA

Department of Environmental and Materials Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466-8555

*Okayama Ceramics Research Foundation Research Laboratory, 1406-18, Nishi Katakami, Bizen-shi 705-0021

When 10–20 mass% of asbestos (chrysotile: $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)-containing cement board of 5 mm thickness was heated at 600°C for 2 h, the asbestos lost the crystal structure due to its dehydration reaction in the cement board, changing to an amorphous phase. Further, the heated cement board could be easily ground to grains with several μm size using a mortar. Then the asbestos seemed to be ground to below the size at the same time, because the fiber shape of original asbestos was not found in the sample.

[Received August 22, 2005; Accepted October 20, 2005]

Key-words : Asbestos, Chrysotile, Mechanical grinding, Heat treatment, Cement board

1. 緒 言

これまでにわが国に輸入されたアスベスト（石綿）の総量は、白石綿（クリソタイル）、青石綿（クロシドライト）、茶石綿（アモサイト）などの種類を区別しないで財務省輸入統計を単純積算した場合、およそ1千万トンに達する。そのうち90%を超える量が鉄骨に対する吹き付けやセメント板など建築材として使用されてきた。労働安全衛生法関係政省令等の改正により1995年に毒性の高い青石綿、茶石綿の使用が禁止とされてからは、白石綿（クリソタイル： $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ）のみがカナダから主に輸入され、2000年で10万トン弱、ここ数年でも毎年2～5万トン、2004年には8000トンの輸入があった。2004年は大手建材メーカーのアスベスト使用禁止の自主規制により輸入量が大幅に減った。その労働安全衛生法施行令の一部改正により2004年10月には、アスベストの原則禁止が打ち出された。しかしそれはこれまでにアスベスト含有量の特に高かった「繊維強化セメント板」や「プレーキパッド」など特定10品目に対し、1 mass%以上含有してはならないというもので、それ以外の品目は除外されており、何よりクリソタイルの輸入そのものが禁止されたわけではなかった。しかしながら今後、厚生労働省の方針により2008年あるいは前倒してアスベストは全面使用禁止になるものとみられる。

アスベストに関する規制として作業者保護の立場から、1975年の労働安全衛生法令でいち早く「吹き付けアスベスト」の原則禁止が打ち出された。1987年には、学校教育施設にその「吹き付けアスベスト」が使われていることが分かり、いわゆる「学校パニック」とよばれて社会問題化した。その調査と撤去という行政指導による対応により、アスベスト問題は一旦沈静化したかにみえた。しかし2005年、肺や、心筋、腹膜などの粘膜のがんの一種である「悪性中皮種」の原因が、作業現場などで数十年前のアスベストの吸入による¹⁾という労災認定問題が大きく取り上げられ、あらたな「公害」認定を視野に入れながら、再び社会の関心がアスベスト問題に向けられるようになった。この飛散性の高い「吹き付けアスベスト」の撤去及びその処理に関しては、1988年の旧厚生省のガイドラインにより

撤去作業はマニュアル化され、特別管理産業廃棄物として管理型廃棄物最終処分場で埋め立て処理されている。しかしながら非飛散性のアスベスト含有セメント板に関しては、撤去の際にアスベストを飛散させないことや、またその運搬や保管に際し囲いや表示の義務がある程度である。廃棄物として処理する場合には、セメントで固定化されており安全であるという理由から、ほとんど一般廃棄物と同じ扱いとなっている。今後はセメントの風化や破砕によるアスベストの露出や飛散など、アスベスト含有セメント板も廃棄物としての安全性の問題が指摘され、管理型の廃棄処分が要求されるものとみられる。

これから先の2020年前後には、セメント板など国内に数千万トンあるアスベスト含有建築材の廃棄量がピークとなるといわれている。埋め立て処理をするにも、あるいは有効活用するためにも、セメント板を始めとする「非飛散性」とされるアスベスト含有建築材の安全な処理技術を確認することは急務なことであると考えられる。

著者らは最近、クリソタイルのみに対する簡便な熱処理と粉碎処理により、健康障害の原因であるクリソタイルの繊維状形態を、Stantonらの提唱した健康を害する危険サイズ：長さ8 μm 以上、径0.25 μm 以下²⁾より小さくできることを見だし報告した³⁾。本研究では、実際にセメント板に強化材として加えられているアスベスト（クリソタイル）が、同様な熱処理と粉碎により、安全な大きさまでに破壊されるのかを、また化学組成の変化と併せて、それを検証することを目的とした。

2. 実験方法

実験に使用したアスベスト含有セメント板はJIS A5423適合品で、アスベスト（クリソタイル）含有量は質量比で10～20%、厚さ5 mmの民間家屋の屋根に用いられていたスレートと呼ばれる製品で、アスベスト製品であることを示す「a」の表示がある。以後、アスベストはクリソタイル自身を指すので、本文中ではクリソタイルと記す。はじめにクリソタイルの微細形態を知っておくために、図1には代表的なカナダケベック州産のクリソタイルの走査型電子顕微鏡（SEM；JSM5200, JEOL

Fig. 1. SEM micrograph of Canadian chrysotile (a), appearance of chrysotile-containing cement board (b), and SEM micrograph of the fractured surface of the cement board (c).

製) 観察写真, 本実験で使用したクリソタイル含有セメント板の概観, 及びそのセメント板の破断面における SEM 観察写真を示す. この写真のようにセメント板の破断面には, クリソタイルの繊維状結晶がむき出しになった状態が多く観察された. セメント板が繊維強化されている様子が伺えるとともに, 破断すれば簡単にクリソタイルが露出してしまふことを示している.

そのセメント板から 10×10 mm (厚さ 5 mm) の大きさに切り出し, 実験に供する試料とした. 試料を電気炉に入れ, 600°C の温度で $0 \sim 3$ h 加熱保持した. この 600°C という温度はクリソタイルのみの場合に効果のあった温度である³⁾. 昇温速度は 600°C/h とし, 加熱後電源を OFF にして試料は室温まで自然放冷した. 加熱後各試料の表面及び内部に分けて, X 線分析装置 (XRD; 島津製作所製, XD-D1) で構成結晶相の分析を行った. 表面の分析では試料表面に X 線を直接入射して回折パターンを測定し, 内部の分析では粉碎処理した粉末試料に対して回折パターンを測定した. 比較のために非加熱処理試料についても表面及びその内部について XRD 分析を行った.

粉碎処理は, 試料を熱処理した後, アルミナ製乳鉢に入れて粉碎した. 軽く数秒叩いて粗砕し, その後クリソタイルのみを粉碎処理した場合と同様に, 乳鉢と乳棒には常時 $2 \sim 3$ kg の荷重を掛けながら毎秒 $1 \sim 2$ 回転の速度で $2 \sim 3$ min, セメント成分もろとも粉碎した. 粉碎された試料を SEM で観察することにより, その試料内部に繊維状粒子 (残存クリソタイル) が存在するかを確認した.

3. 結果と考察

図 2 には, 図 1 のカナダ産クリソタイル及び本実験で用いたセメント板の熱処理を施していない試料の粉末 X 線回折結果を示す. 結果より, セメント板試料にクリソタイルが含まれていることが確認できた. また結晶相としては他に, SiO_2 (quartz) と CaCO_3 (calcite) が検出されたが, セメントの水和硬化体と

Fig. 2. XRD patterns of Canadian chrysotile and the chrysotile-containing cement board.

しての結晶相は結晶性が低いいため回折線強度が小さく, ほとんど同定できなかった. これはセメント板が長年に中性化 (炭酸化) の作用を受けたことによると考えられる⁴⁾. このクリソタイル結晶の回折線の有無が, 化学組成としてクリソタイルの存在の有無の指標として捉えることができる.

図 3 に, 600°C での保持時間を変えた試料を, 粉碎せずその表面をそのまま XRD 分析した結果を示す. 0 h 保持した場合は, 600°C に到達後, その温度で保持せずすぐに冷却した試料であるが, その試料表面からはクリソタイルが検出された. 一方, 保持時間が 1 h の試料表面からは, クリソタイルを示す回折線は検出されなかった. 図 4 には, 600°C での保持時間を変えた試料内部の XRD 分析結果を示す. 試料内部の場合, 図

3の試料表面の場合には検出されなかった1h保持の試料から、クリソタイルを示す回折線は検出された。しかしながら保持時間が2hになると、クリソタイルを示す回折線は検出されなくなった。この600°Cにおけるクリソタイルの結晶相の消滅は、クリソタイルの脱水反応による非晶質化に伴うものであると考えられる^{3),5)}。

図5には、粉碎した非加熱処理試料と600°Cで0h, 1h及び2h加熱保持し、その後粉碎処理した試料のSEM観察結果を示す。セメント硬化体(C-S-H)の比重は結晶相の種類によっても違うが、およそ2.2~2.8 g/cm³の範囲にあり⁶⁾、これはクリソタイルの比重2.4~2.6 g/cm³⁷⁾とほとんど同じ値である。しかしクリソタイルは内部構造が中空を呈し⁸⁾、また図1(a)の

ように径が0.2~数 μm の柔軟性をもった繊維状結晶でそれが束になった形態をしている。そのため繊維間にはある程度の空間(空気)を含むためにかさ比重は小さくなり、クリソタイルの実際のセメント板に占める体積割合は、重量に対する割合より大きくなることが考えられる。したがって重量比で10~20%含まれる場合、クリソタイルが均一に分散していれば、セメント板の微細組織のどこを観察してもクリソタイルが発見できる量であるといえる。実際に観察した図5の非加熱処理の試料の場合では、多くの繊維状クリソタイル粒子が観察された。保持時間を0hとした試料からは、ややその量は少なくなっているものの、繊維状の粒子は観察された。1h保持した試料からは、繊維状の粒子はほとんどみられなくなり、ところどころに写真のような比較的径の大きい繊維状粒子が観察された。図4の回

Fig. 3. XRD patterns of the surfaces of the chrysotile-containing cement board after heating at 600°C for 0-3 h.

Fig. 4. XRD patterns of the inside of the chrysotile-containing cement board after heating at 600°C for 0-3 h.

Fig. 5. SEM micrographs of the ground powder of the chrysotile-containing cement board with and without heating at 600°C for 0-2 h. (Arrow indicates asbestos.)

折パターンからも、1 h 保持の条件ではクリソタイルの回折線がわずかに検出されており、この繊維状粒子がクリソタイルであるとみられた。一方、2 h 保持した試料からは、径の比較的大きなものまで含めてほとんど繊維状の粒子はみられなくなった。また、図 4 の回折パターンでも 2 h 保持した条件ではクリソタイルの結晶相は検出されなくなっており、上記の観察結果と矛盾しない。以上の結果は、クリソタイル単体を対象とした前報告³⁾の結論、すなわち、クリソタイルは600°C、2 h の加熱処理によりほぼ脱水反応が完了し非晶質化すること、及びその場合に繊維状の形態を呈しているもののその粒子は非常に脆くなり、乳鉢粉碎により容易に1 µm 以下に破壊できる、という結果と一致する。加えて、クリソタイルがセメントなど他成分と共存すると、クリソタイル自身の反応性が活性化し、脱水反応の促進、反応に伴う形態の消滅や、残った針状を有する粒子の脆化が促進した可能性も考えられる。

以上の結果から、クリソタイルを含有するセメント板を600°Cで2 h 加熱し、その後粉碎処理することで、内包されたクリソタイルを組成的にも構造的にも破壊できることを明らかにし、クリソタイルを無害化できる有効な技術となり得ることを確認した。

4. ま と め

アスベスト単体での繊維状形態を消滅させる研究結果を踏まえ、本研究では、セメント板中に含まれるアスベストの無害化への応用展開を図った。クリソタイル（白石綿）を質量比で10

～20%含有する厚さ5 mm のセメント板を600°Cで2 h 加熱保持することにより、セメント板中に内包された状態でもクリソタイルの化学組成は失われた。更にその後セメント成分もろとも粉碎することで、1 µm 以下という針状粒子が確認できないまでに元のクリソタイルの繊維状の形態は破壊された。

付 記 この研究は、(株)アイジー技術研究所(山形県東根市)の資金協力により行われたものである。

References

- 1) Yokoyama, K., "Sekimen-Zeoraito no Subete," Ed. by Miyake, H., Nippon Kankyo Eisei Center (1987) [in Japanese].
- 2) Stanton, M. F., Layard, M., Tegeris, A., Miller, E., May, M., Morgan, E. and Smith, A., *J. Nat. Canc. Inst.*, Vol. 67, pp. 965-975 (1981).
- 3) Hashimoto, S. and Yamaguchi, A., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 113, pp. 312-316 (2005) [in Japanese].
- 4) Kobayashi, K., "Concrete Kozobutsu no Soki Rekka to Taikyusei Shindan," Ed. by Morikita, H., Morikita Shuppan (1991) pp. 132-134.
- 5) Kokai-Tokkyo-Koho, Hei 5-293457 [in Japanese].
- 6) Arai, Y., "Semento no Zairyo Kagaku," 2nd ed., Ed. by Sakuma, Y., Dainippon Tosho (1991) pp. 140-148.
- 7) Winson, R. W., "Asbestos," 4th ed., Ed. by Lefond, S. J., Industrial Minerals and Rocks, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers (1975) pp. 384-385.
- 8) Yada, K., *Acta Cryst.*, Vol. 23, pp. 704-707 (1967).