



外部濃度がセメント固化の易溶解性物質溶出量に及ぼす影響

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2023-11-01 キーワード (Ja): キーワード (En): Cement solidified fly ash, Easily soluble substance, Tank leaching test 作成者: 土手, 裕, 関戸, 知雄 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/0002000278

外部濃度がセメント固化の易溶解性物質溶出量に及ぼす影響

土手 裕^{a)}・関戸 知雄^{b)}

Effect of External Concentration on Leaching Amount of Easily Soluble Substances in Cement Solidified Fly Ash

Yutaka DOTE, Tomoo SEKITO

Abstract

In this study, tank leaching tests were carried out for the purpose of clarifying the effect of external concentration on the leaching amount of easily soluble substances in cement solidified fly ash. Four solvents used were distilled water, solvent-1, solvent-5, and solvent-10. In the case of distilled water as solvent, the dimensionless leaching amount reached the maximum value at 0.125 day in all substances of Na, K, and Cl. Thereafter, the leaching amount increased from 0.25 day to 2 day, and decreased from 4 day. There was little leaching amount after 8 days. In addition, the leaching amounts from the cement solidified fly ash for all substances were suppressed when the external concentration was higher than solvent-5. The reason was considered that the difference between the external concentration and the concentration inside the cement solidified fly ash decreased with increase in external concentration, and it led the decrease in leaching rate of easily soluble substances from cement solidified fly ash.

Keywords: Cement solidified fly ash, Easily soluble substance, Tank leaching test

1. はじめに

廃棄物を焼却処理した際に発生する焼却残渣の埋立割合は年々増加している。環境省の調査によると、2017年時点の廃棄物最終処分量のうち、77%を焼却残渣が占めている¹⁾。焼却残渣は主灰と飛灰に分類され、約3割を飛灰が占めている²⁾。飛灰中に高濃度に濃縮された易溶解性塩類は、浸出水中の濃度を増加させる³⁾。これら浸出水の高塩濃度化は、浸出水処理施設内でのスケール障害や浸出水放流先での塩害等の悪影響を及ぼす⁴⁾。そのため、必要に応じて浸出水の脱塩処理が行われている。脱塩残渣として発生する副生塩の大半は、乾燥後フレコン保管がなされている。最終処分場の残余容量は減少傾向にあり、延命化する必要があるが、フレコン保管はこれに反する⁵⁾。また、一部では工業塩として再利用されているが⁶⁾、副生塩を工業塩として再利用するには莫大なコストがかかる⁷⁾。このように脱塩処理には問題があるので、浸出水の高塩濃度化に対する脱塩処理以外の対策を考える必要がある。

脱塩処理以外の対策として、飛灰をセメント固化することにより塩類溶出を遅らせる方法が考えられる。本来、セメント固化処理は飛灰からの重金属類の溶出を抑制することを目的として、飛灰にセメントを添加し、固化する処

理方法である。セメント固化は塩類の不溶化には効果がないが、セメント固化体の緻密な構造により、塩類の溶出を遅らせることができる⁸⁾。セメント固化体からの易溶解性物質の主要な溶出挙動は、固化体表面からの溶出と内部から表面への拡散であることが報告されている⁹⁾。また、セメント固化体の外圍水がわずかにでも流動しているとき、境界層外濃度は無視できる程度に低いとみなしてよいことも報告されている¹⁰⁾。しかし、最終処分場に埋め立てられたセメント固化体は、上部のセメント固化体から溶け出した高濃度の易溶解性塩類を含む浸出水と接触する。浸出水の塩素濃度は70,000mg/Lが報告されており¹¹⁾、この濃度を無視できるかは検討されていない。また、セメント固化体の外部濃度がセメント固化体からの易溶解性塩類の溶出濃度に与える影響を考慮している研究事例は見受けられない。

そこで本研究では、実際の処分場を想定した場合に、セメント固化体の外部濃度がセメント固化体からの易溶解性塩類の溶出濃度にどのような影響を与えるかを明らかにすることを目的とした。そのため、濃度の異なる溶媒を用いてタンクリーチング試験を行い、固化体の溶出量と外部濃度との関係を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 供試体の作成

a) 土木環境工学プログラム教授

b) 土木環境工学プログラム准教授

A市の一般廃棄物焼却施設(活性炭と消石灰を吹き込む排ガス処理を行っている)の焼却飛灰を実験に用いた。タンクリーチング試験用の供試体は一辺が4cmの亚克力製の立方体モールドを用いて、5個(タンクリーチング試験用に4個、分析用に1個)作成した。供試体の配合条件は、飛灰に対する普通ポルトランドセメントの添加率(C/A)とセメントと飛灰の合計である固形分に対する水の添加率(W/S)をそれぞれ、重量比で40wt%とした。混練り用の容器にセメントと飛灰を所定量取り、ホバートミキサー(マルイ、MIC-362-1)を用いて2分間混合した。その後、所定量の水を添加して2分間の混合を3回行い、モルタルを作成した。充填方法はモールドの高さの1/3程度モルタルを詰めて、金属の突き棒で締め固める操作を3度行い、上端までモルタルを充填した後、上端が平らになるように金属のヘラで整えた。モルタル充填後のモールドにラップをかけ、室温25℃で1週間養生した後、脱型した。

2.2 溶媒作成および密度測定方法

溶媒の想定濃度をNa 700mg/L、K 900mg/L、Ca 600mg/L、CL 3000mg/Lとし、この濃度の溶媒を溶媒-1と呼ぶこととする。溶媒-1は水1LあたりNaCl 1.8g、KCl 1.7g、CaCl₂ 1.7gを溶解して作成した。溶媒-1の濃度の5倍、10倍の溶媒を作成し、それぞれ溶媒-5、溶媒-10とした。タンクリーチング試験に用いた溶媒は、溶媒-1、5、10に加えて蒸留水(以後、溶媒-0と呼ぶ)を用いた。

500mLのメスシリンダーに溶媒500mLを加え、溶媒の体積と加えた溶媒の重量から溶媒の密度を求めた。同一溶媒につき、以上の作業を3回行った。密度測定結果を表1に示す。変動係数が0.2%以下と小さく、実験の再現性は良かった。溶媒-1で密度が1よりも小さくなった理由は、メスシリンダーの目盛の有効数字に関係していると考えられた。

2.3 溶出・含有量試験方法

2.3.1 固化体試料の前処理

脱型後、表面に大きな空隙がない供試体を4つ選び、重量を測定後、タンクリーチング試験用の供試体とした。残った1つの供試体は分析用とした。分析用供試体は乳鉢で粗粉碎し、前日との減少率が0.5%以下になるまで105℃で乾燥して含水率を測定した。含水率測定後の試料は乳鉢を用いて2mm以下になるように粉碎し、全含有量試験、環境庁告示13号溶出試験(以後、13号法溶出試験と呼ぶ)、シリアルバッチ試験に用いた。

2.3.2 タンクリーチング試験

プラスチック製シャーレで作成した台を置いたハイパック(ENTEC、S-61)にL/S=5となるように溶媒を加えて台上に供試体を置き、蓋をして静置した。加える溶媒の量は600mLとし、溶媒密度に基づいて溶媒-0、1、5は600g、溶媒-10は620gとした。供試体は完全に浸漬した。静置後、

表1 溶媒密度測定結果.

	溶媒-1	溶媒-5	溶媒-10
平均密度(g/mL)	0.994	1.01	1.03
変動係数(%)	0.10	0.20	0.13

所定の時間が経過したらハイパックの蓋を開け、ゴム手袋を着用し供試体をつかみ、表面の水滴を落とした後、新しい溶媒を入れたハイパックに供試体を移し、蓋をして静置した。溶媒の交換時間は着倉の方法¹²⁾と同様に、試験開始から0.125、0.25、0.5、1、2、4、8、16、32及び64日目とした。所定の交換時間までは蒸留水を溶媒として使用し、以降は溶媒-0、1、5、10を用いた。蒸留水から溶媒に変える時間は実験シリーズごとに異なり、0.25日目から溶媒を使用した実験をE-0.25、0.5日目から溶媒を使用した実験をE-0.5、1日目から溶媒を使用した実験をE-1と呼ぶこととする。タンクリーチング試験の最初に蒸留水を使用している状態は固化体が埋め立てられた直後の実際の処分場内で直接雨水と接触している状態を模擬し、溶媒-1、5、10を使用している状態は埋め立てられたセメント固化体の上に次のセメント固化体が埋め立てられ、上部の固化体由来の濃い浸出水に下部のセメント固化体が触れている状態を模擬している。また、溶媒-0を用いた実験は溶媒-1、5、10との比較のために行った。供試体を取り出した後の溶液の一部を0.45μmのメンブレンフィルターを用いてろ過し、分析試料を得た。その後、残った溶液のpHとECを測定した。

なお、E-0.25の溶媒-5用の供試体(タンクリーチング試験(溶媒-0、5)用、分析用の合計3供試体)は別途作成し、供試体の分析とタンクリーチング試験も別途行った。

2.3.3 溶出試験

13号法溶出試験とシリアルバッチ試験をそれぞれ行った。13号法溶出試験は、1Lのポリ瓶に試料40gを取り、蒸留水400mLを加え、200rpmで6時間振とう後、約5分静置し、上澄みを0.45μmのメンブレンフィルターを用いてろ過し、分析試料を得た。最後に、残った上澄みのpHとECを測定した。

シリアルバッチ試験は、500mLの遠心分離管に粉碎した試料10gを取り、蒸留水300mLを加え、200rpmで6時間振とう後、5000Gで10分間遠心分離を行った。遠心管の上澄みをメスシリンダーに移し容量を測定後、0.45μmのメンブレンフィルターを用いてろ過し、分析試料を得た。その後、メスシリンダーに残った溶液のEC及びpHを測定した。翌日、蒸留水300mLを遠心管に加え、上記と同様の操作を行った。これを繰り返して、合計で4回の溶出操作を行った。

2.3.4 全含有量試験

試料0.2gをコニカルビーカーに取り、蒸留水50mLと

濃硝酸 5mL を加え、約 1 分間静置後、30%の過酸化水素水 0.1mL を加えた。コニカルビーカーに時計皿を被せ、240°C に設定したホットプレートを用いて完全に乾燥させないように最低 30 分間煮沸した後、室温まで冷却した。その後、ガラス繊維ろ紙(Whatman, GF/B)を用いて全量を吸引ろ過した。得られたろ液を蒸留水を用いて 100mL にメスアップし、分析試料を得た。全含有量試験は繰り返し 2 回で行った。

2.4 分析方法

タンクリーチング試験、溶出試験で得たろ液には濃硝酸を 0.5%加えて保存した。Na、K、Ca はフレイム原子吸光度法(HITACHI、Z-2000 型)を用いて分析を行った。また、Cl はチオシアン酸水銀法により分析した。

3. 結果と考察

3.1 用いた飛灰性状

本研究で使用した飛灰の性状の平均値を表 2 に示す。なお、溶出液の pH は 12.15、EC は 3.23 S/m であった。含有量は Cl、Ca が最も多く、Na と K が同程度であり、Mg が最も少ない値を示した。Na と K の溶出率が約 60%であり、Cl の溶出率は約 80%であった。このことから Na、K、Cl の大部分が溶存態であると言えた。Ca の溶出率は 27.7%と低かった。これは、本研究で用いた飛灰は排ガス処理のために飛灰中に Ca(OH)₂ が吹き込まれているが、そのうち Cl と反応して CaCl₂ となった易溶解性の Ca と未反応の難溶性の Ca(OH)₂ が含まれており、難溶性の Ca(OH)₂ が多く含まれていたためであると考えられた。また Mg はほとんど溶出しなかったが、これは pH が高かったため難溶性の Mg(OH)₂ を生成し、溶出しなかったと考えられた。

3.2 供試体の物理化学特性

3.2.1 養生後密度、含水率

各実験で作成した供試体の養生後密度の平均、標準偏差、変動係数を表 3 に示す。変動係数は最大で 1.9%であり、同一実験毎に作成した供試体間の密度の変動は小さいと言えた。また、各実験間での養生後密度の平均値の差の検定結果を表 4 に示す。全ての実験の組合せで有意水準 5% で有意差がなかった。以上のことより、供試体の作成時期に関わらず全ての供試体の養生後密度は同一と見なして良いことが分かった。

3.2.2 化学特性

供試体の元素含有量の平均値を表 5 に示す。変動係数は最大でも 5%と小さい値を示しており、再現性は高かったといえた。含有量については、Cl が最も多く、Na と K が同程度であり、Mg が最も少なかった。供試体に対し行った溶出試験の結果を表 6 に示す。13 号法溶出試験での溶出率を飛灰の溶出率と比較すると、Cl がセメントの添加によって減少した。Cl はフリーデル氏塩として水和物中

表 2 飛灰の性状まとめ。

	Na	K	Ca	Mg	Cl
溶出濃度 (kg/L)	2.25	2.16	4.72	1.0×10^{-5}	14.3
溶出量 (kg/kg)	22.4	21.5	47.0	1.0×10^{-4}	143
含有量 (kg/kg)	36.5	36.3	170	11.9	184
溶出率 (%)	62	59	28	0.001	78

表 3 養生後密度。

実験 ID	E-0.25	E-0.5	E-1
平均 (g-wet/cm ³)	1.89	1.84	1.81
標準偏差 (g-wet/cm ³)	0.036	0.024	0.012
変動係数 (%)	2	1	1

表 4 各実験間の養生後密度の検定結果。

	E-0.25	E-0.5	E-1	E-0.25(0.5)
E-0.25	/	×	×	×
E-0.5	/	/	×	×
E-1	/	/	/	×

×：有意水準 5%で有意差なし

表 5 供試体の元素含有量 (kg/kg-dry)。

	Na	K	Ca	Mg	Cl
平均	26.4	23.9	177	7.40	114
変動係数 (%)	5	4	7	2	5

に取り込まれたり空隙壁面に吸着する¹³⁾ため、溶出率が低下したと考えられた。シリアルバッチ試験での溶出率と 13 号法溶出率を比較すると、Na、K、Cl はいずれもシリアルバッチ試験溶出率の方が高くなった。このことから可溶性塩類含有量としてはシリアルバッチ試験溶出量の方が適切であると言えた。そのため、以降の溶出量の無次元化にはシリアルバッチ試験溶出量を用いることとした。Na の溶出率を、K、Cl と比較すると、Na のシリアルバッチ試験溶出率の増加が小さく、Na は K、Cl と比べて溶出しにくいと言えた。溶出率の変動係数は溶出率が極めて小さい Mg を除くと最大で 13%であったことから、供試体からの可溶性塩の溶出率は供試体によらず概ね同一であると言えた。

3.3 溶媒濃度の変動

本研究で作成した溶媒の濃度の平均値と変動係数を表 7 に示す。溶媒濃度は想定値に近い値を示した。また、本研究で比較対象とする Na、K、Cl については変動係数は最大で 10%であり、同一条件内での溶媒濃度の変動は小さいことから、作成時期が異なっても、用いた溶媒の濃度は同一と見なして良いと言えた。

3.4 蒸留水条件での溶出挙動

表6 溶出試験結果.

	13号法溶出試験 溶出量(kg/kg)					シリアルバッチ試験 溶出量(kg/kg)				13号法溶出試験 溶出率(%)					シリアルバッチ 試験 溶出率(%)			
	Na	K	Ca	Mg	Cl	Na	K	Ca	Cl	Na	K	Ca	Mg	Cl	Na	K	Ca	Cl
平均	19.4	18.1	27.1	0	84.3	20.5	21.1	53.1	99.9	74	76	15	0	75	78	89	30	88
変動 係数(%)	4	2	14	31	10	5	2	10	3	9	7	7	32	13	10	5	4	7

表7 溶媒濃度の変動解析結果.

	溶媒-1				溶媒-5				溶媒-10			
	Na	K	Ca	CL	Na	K	Ca	CL	Na	K	Ca	CL
平均(kg/L)	0.748	0.933	0.496	2.81	3.58	4.07	2.41	13.2	6.80	9.14	4.52	27.6
変動係数(%)	9	9	11	6	2	4	8	1	2	10	5	6

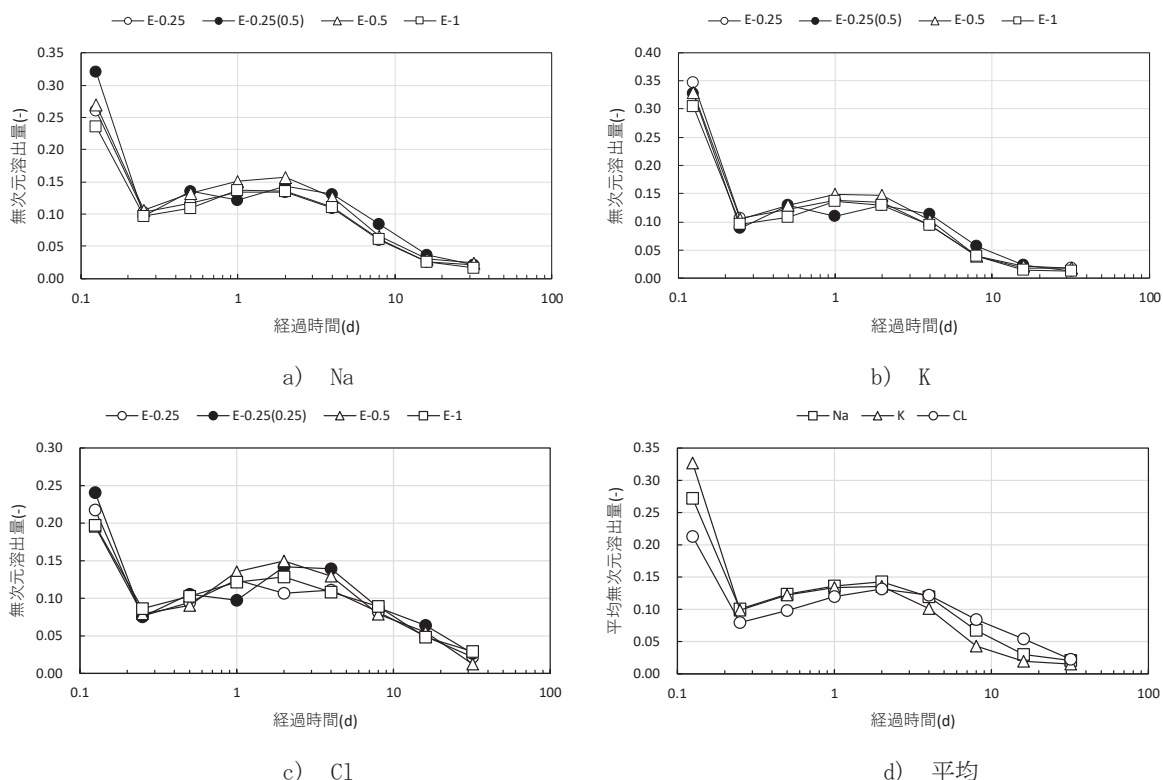


図1 蒸留水を溶媒として用いた条件での無次元溶出量の経時変化.

図1のa)、b)、c)に溶媒として蒸留水を用いた場合の無次元溶出量の経時変化を示す。無次元溶出量は単位重量当たり溶出量をシリアルバッチ試験溶出量で除することで求めた。全ての元素において、1回目(0.125d)の採水時に無次元溶出量は最大であり、2回目(0.25d)の採水時から5回目(2d)の採水時まで増加し、6回目(4d)の採水時に降減少した。全ての元素において供試体間の無次元溶出量の変動は1回目の採水時を除いて、0.05未満に収まっており、変動は小さいと言えた。

無次元溶出量の平均値を図1のd)に示す。1回目(0.125d)の採水時の無次元溶出量は元素により大きく異

なった。経過時間2日目以降の無次元溶出量の低下はKが比較的早かった。16日目以降で無次元溶出量は0.05以下となった。

3.5 外部濃度の溶出量への影響の評価

溶媒-1、5、10を用いた実験では、溶出量には加えた溶媒中の元素重量も含まれるため、溶出量から溶媒中元素重量を差し引いたものを正味の溶出量とし、この正味の溶出量を最大可能溶出量で除したものを無次元正味溶出量と呼ぶ。さらに、蒸留水条件での無次元溶出量に対する無次元正味溶出量の比を相対溶出量と呼ぶことにする。相対溶

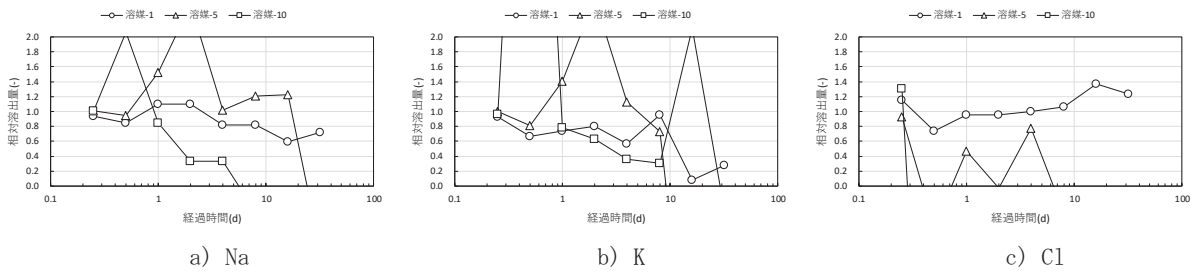


図2 E-0.25 における相対溶出量の経時変化.

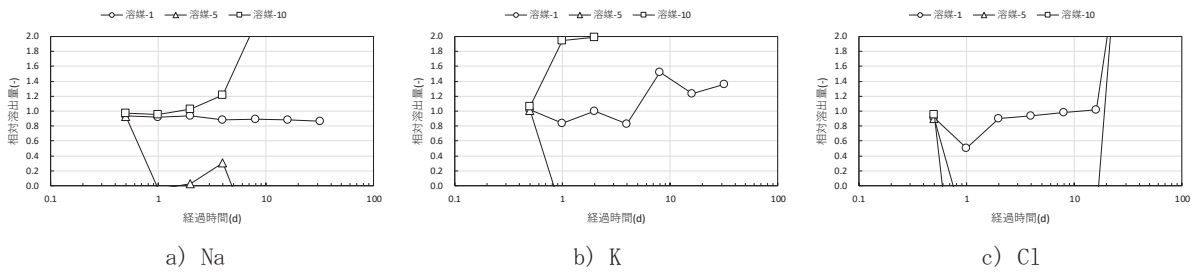


図3 E-0.5 における相対溶出量の経時変化.

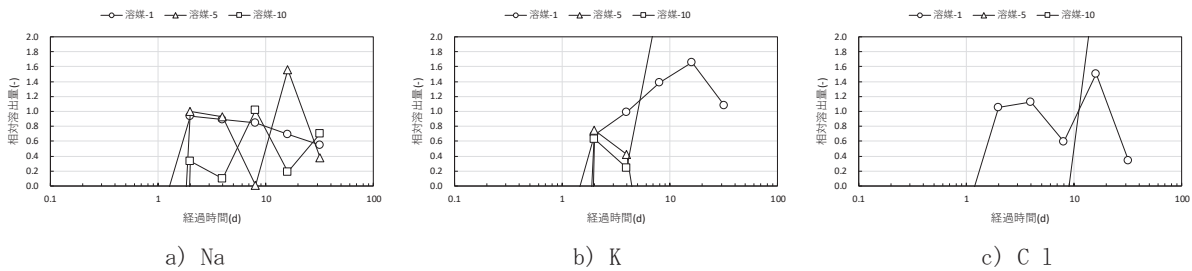


図4 E-1 における相対溶出量の経時変化.

出量が1より小さくなると、溶出量が蒸留水条件での溶出量よりも低下したことを表す。なお、相対溶出量が2以上及びマイナスになった時の値はプロットしていない。図2に実験 E-0.25 での相対溶出量の経時変化を示す。プロットは溶媒を蒸留水から切り替えた以降から示している。Naについて見ると、溶媒-1では8日目までは0.8~1.1の値を示しており蒸留水と同程度の溶出量であった。溶媒-5の場合は8日目まで0.9~1.2と蒸留水と同程度の溶出量であった。1日目、2日目において相対溶出量が1を超えているのは正味溶出量の計算に用いた溶出液濃度と溶媒濃度の分析精度が原因と考えられた。溶媒-10では1日目までは0.8~1.0と蒸留水と同程度の溶出量であったが2日目以降、相対溶出量は0.3まで低下し、溶出量は抑制された。KもNaと同様の变化を示した。Clについて見ると、溶媒-1では8日目まで0.7~1.2と蒸留水と同程度の溶出量であった。溶媒-5では、0.25日目までは蒸留水と同程度の溶出量であったが、0.5日目からは溶出量が抑制された。溶媒-10の場合は0.25日目までは0.9~1.2と蒸留水と同程度の溶出量であったが、それ以降相対溶出量が0.5まで低下し、溶出量は抑制された。

図3に実験 E-0.5 での相対溶出量の経時変化を示す。NaとKは同様の变化を示した。溶媒-1では全経過時間において0.9~1.1と蒸留水と同程度の溶出量であった。溶媒-5の場合、0.5日目までは0.9~1.1と蒸留水と同程度の溶出量であったが、1日目以降は相対溶出量は0.3まで溶出量が抑制された。溶媒-10は溶媒-1と同様の变化を示した。Clについて見ると、溶媒-1の場合8日目まで0.9~1.0と蒸留水と同程度の溶出量であった。溶媒-5では、Na、Kと同様の变化を示した。溶媒-10の場合、0.5日目までは0.9~1.0と蒸留水と同程度の溶出量であったが、1日目から相対溶出量がマイナスとなった。

図4に実験 E-1 での相対溶出量の経時変化を示す。Naについて見てみると、溶媒-1、10では8日目まで0.8~1.1と蒸留水と同程度の溶出量であった。溶媒-5では4日目まで0.9~1.1まで蒸留水と同程度の溶出量であったが、8日目で相対溶出量が0.1まで下がり、溶出量が抑制された。Kについて見ると、溶媒-1では全経過時間において0.7~1.1と蒸留水と同程度の溶出量であった。溶媒-5の場合、0.25日目までは1.0~1.1と蒸留水と同程度の溶出量であったが、0.5日目から相対溶出量が0.4まで減少し、

溶出量は抑制された。溶媒-10では溶媒-5と同様の変化を示した。C1について見ると、溶媒-1では8日目まで0.6~1.1と蒸留水と同程度の溶出量であった。溶媒-5の場合、0.25日目まで2.0~1.0と蒸留水と同程度の溶出量であったが、0.5日目以降相対溶出量がマイナスとなった。溶媒-10では、0.25日目までは0.9~1.0と蒸留水と同程度の溶出量であったが、0.5日目から相対溶出量はマイナスになった。

以上のことより、全元素において、セメント固化体からの溶出量は、溶媒-5以上外部濃度が大きくなると抑制された。これは外部濃度が大きくなることで固化体内部の濃度との差が小さくなるからであると考えられる。溶出量が小さいほど正味溶出量の計算精度は悪くなっていた。

5. おわりに

本研究では、セメント固化体の外部濃度がセメント固化体からの易溶解性塩類の溶出量にどのような影響を与えるかを明らかにすることを目的として、濃度の異なる溶媒を用いてタンクリーチング試験を行った。得られた主な知見を以下に示す。

- (1) 供試体間の物理化学特性の変動は小さく、実験の再現性は高かったといえる。
- (2) 蒸留水条件の場合全元素において、0.125日目の採水時に無次元溶出量は最大の値を示した。その後、0.25日目から2日目まで溶出量は増加傾向を示し、4日目以降から減少傾向を示した。
- (3) 蒸留水条件の場合全元素において、8日目以降はほぼ溶出しなかった。
- (4) 全元素において、セメント固化体からの溶出量は、溶媒-5以上外部濃度が大きくなると抑制された。これは外部濃度が大きくなることで固化体内部の濃度との差が小さくなるからであると考えられた。

本研究ではセメント固化体の外部濃度が固化体からの易溶解性塩類の溶出濃度に影響を与えることを明らかにした。今後は、埋立地中でのセメント固化体からの易溶解性塩類の溶出濃度を予測するときに外部濃度の影響も考慮して予測する必要がある。

謝辞

本研究を進めるにあたり、社会環境システム工学科学生の大津湧暉君の協力を得た。

参考文献

- 1) 環境省：日本の廃棄物処理 平成29年度版。平成31年。
- 2) 矢島達哉：一般廃棄物の焼却残さの発生量評価，廃棄物資源循環学会研究発表会講演集，Vol.27，pp.177-178，2016。
- 3) 今岡務，山岡通宏，西嶋渉，岡田光正，井上雄三：キレート溶液洗浄法による飛灰中の重金属と無機塩類の同時処理，廃棄物学会論文誌，Vol.14，No.5，pp.288-296，2003。
- 4) 堀井安雄，田中信寿：焼却残渣埋立率の高いごみ埋立地の浸出水処理における最近の技術課題，廃棄物学会誌，Vol.8，No.1，pp.64-75，1997。
- 5) 飯野成憲，荒井泰裕，岡田万由子，稲員とよの，小泉明：都市ごみ焼却灰の脱塩処理コストを考慮したセメント資源化モデル，土木学会論文集，Vol.73，No.6，pp.179-188，2017。
- 6) 韓佳恵，干斯夫，樋口壮太郎：浸出水脱塩処理に伴う副生塩のリサイクルに関する研究(その2)，廃棄物資源循環学会研究発表会講演集，Vol.28，pp.403-404，2017。
- 7) 鄭修貞，山田正人：浸出水処理への逆浸透法の適用，環境技術，Vol.35，No.3，pp.182-188，2002。
- 8) 水谷聡，植村政也，山田攻男，貫上佳則：炭酸化処理した都市ごみ焼却飛灰セメント固化体の拡散溶出試験による評価，環境工学研究論文集，Vol.44，pp.435-441，2007。
- 9) R. Malviya, and R. Chaudhary: Leaching behavior and immobilization of heavy metals insolidified/stabilized products, Journal of Hazardous Materials, B137, pp.207-217, 2006.
- 10) 寺島泰：固化体中放射性核種の浸出過程とその解析方法とについて，土木学会論文報告書，Vol.209，pp.54，1973。
- 11) 松藤康司，島岡隆行：浸出水流出特性と埋立地建設への課題，廃棄物学会誌，Vol.8，No.7，pp.510-522，1997。
- 12) 肴倉宏史，水谷聡，田崎智宏，貴田昌子，大迫政造，酒井伸一：利用形状に応じた溶出試験による廃棄物溶融スラグの長期的溶出評価，廃棄物学会論文誌，Vol.14，No.4，pp.200-209，2003。
- 13) 伊藤祐恭：廃棄物からの重金属溶出抑制，Journal of the society of Inorganic Materials, Japan, Vol.12, No.319, pp.497-503, 2005。