Pb²⁺ のポルトランドセメントによる固化

——鉛水酸アパタイトを用いた方法——

趙 宰佑・井奥洪二・後藤誠史

山口大学工学部, 755 山口県宇部市常盤台 2557

Immobilization of Pb²⁺ with Ordinary Portland Cement

——The Method Using Lead Hydroxyapatite——

Jae Woo CHO, Koji IOKU and Seishi GOTO

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University,
2557, Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755

Lead hydroxyapatite was synthesized hydrothermally at 150°C under saturated vapor pressure for 1h. This apatite or lead nitrate solution was added to ordinary portland cement (OPC) in order to immobilize the Pb²⁺. In this paper, the effect of Pb²⁺ on the hydration of OPC, mechanical properties of OPC pastes and the leaching characteristic of Pb²⁺ from hardened pastes were investigated. An addition of lead hydroxyapatite did not affect the hydration of OPC significantly, while that of lead nitrate solution affected the hydration of OPC. Therefore, a larger amount of Pb²⁺ could be immobilized by cement paste with lead hydroxyapatite than that with lead nitrate solution. The strength for hardened paste with lead hydroxyapatite was larger than that with nitrate solution. According to the leaching test for pastes, the apparent diffusion coefficient of Pb²⁺ in the paste with lead hydroxyapatite was smaller than that of Pb²⁺ in the paste with addition of lead nitrate solution.

[Received January 8, 1997; Accepted May 9, 1997]

Key-words : Pb²⁺, Immobilization, Lead hydroxyapatite, (Pb₁₀(PO₄)₆(OH)₂), Ordinary portland cement (OPC)

1. 緒 言

近年、産業活動の発展によって必然的に排出される産業廃棄物は急速に増加している。このような産業廃棄物中に含まれる有害物質の種類はさまざまであるが、特に、生態系あるいは人体に悪影響のある有害物質は最終的に可能な限り無害化し、安定な物質として隔離する必要がある。

一般に、重金属など有毒性のものが水に含まれているとき、有害物質を隔離するために、化学反応あるいは吸着により溶液中の有害物質を酸化物・硫化物など不溶性の沈殿物として分離し、水を浄化する。この際、有害物質を含む沈殿物をそのまま投棄すれば、投棄場所の状況によっては酸化や分解によって再び水に溶けて問題を起こす危険性がある¹⁾。このような場合、セメント等によって固化すれば溶出の可能性はほとんど防止することができるが、固化体に封じ込める物質をいかに安定な物質にできるかが重要な問題となる。

従来のセメントによる処理では^{2)~4)}、有害物質を酸化物・硫化物など不溶性の沈殿物とした後に固化したり、又は、廃棄物をそのままセメントに混合して固化処理されてきた。しかし、固化成分中にはセメント水和反応を妨害する物質が含まれていることが多く、一般に利用される普通ポルトランドセメントのみではワーカビリティや凝結硬化に悪影響を及ぼす場合もあり、したがって強度が小さく物理的、化学的に不安定な固化体となることもある。これを避けるためには、セメントの配合量を多くしなければならず、その結果、処理物の体積が増量することになる^{5),6)}。

Pb²⁺ をセメント中に添加した場合には、Pb²⁺ が水酸化物としてセメント粒子の周りに沈殿し、ゲル状態の膜を形成するためセメントの水和反応を遅延させると言われている^{7),8)}。更に、Pb²⁺ は酸にもアルカリにも溶ける両性元素であるため、セメントペースト中の高アルカリ雰囲気によって再溶解してしまう。そのため、Pb²⁺ が含まれている廃棄物のセメントによ

る安定化処理は困難である。このような Pb²⁺ が含まれている廃棄物の安定化処理を施した場合、その処理物がどのような環境でより安定か、その特徴を生かした固化・隔離を行わなければならない。すなわち、Pb など両性元素に対しては、その処理物がセメントペースト中の環境下で溶解度がより小さくなるような条件で処理する方法を見つける必要がある。したがって、重金属イオンを単にセメントの水和反応によって封じ込めるだけではなく、重金属が高アルカリ雰囲気中でも安定な化合物として存在するような形態でできるだけ回収し、混合してもセメント水和反応への影響が小さく、固定量がより多く、溶出性が小さくなる方法が望まれる^{9),10)}。

著者らはこれまでに、まず(1)Pb²⁺ を直接セメントで固化する場合を想定し、セメント中の主要成分である水酸化カルシウムの水溶液と硝酸鉛水溶液との反応を調べた。次に(2)Pb²⁺ を格子中に安定に固定できる鉛水酸アパタイトを合成し、その後セメントで固化することを想定してリン酸アンモニウム水溶液と硝酸鉛水溶液との反応を調べた。そして(1)と(2)について比較検討し、Pb²⁺ を鉛水酸アパタイトとして固定した後、セメント固化処理することにより良い可能性を見いだした¹⁰⁾。

本研究では、鉛水酸アパタイトを普通ポルトランドセメントを用いて固化し、作製した固化体の強度及び溶出特性について検討した。

2. 実験方法

2.1 鉛水酸アパタイトの合成

前報¹⁰⁾で報告した同じ方法で鉛水酸アパタイトを合成した。すなわち、Pb と P が鉛水酸アパタイト (Pb₁₀(PO₄)₆(OH)₂, 以下 PbHA と略す) の化学量論比となるように 0.1 mol·dm⁻³ の硝酸鉛 (Pb(NO₃)₂: 和光純薬工業製, 試薬特級) 水溶液と 0.06 mol·dm⁻³ のリン酸アンモニウム ((NH₄)₃PO₄·3H₂O: 和光純薬工業製, 試薬特級) 水溶液を混合し、低結晶性 PbHA

を得た。更に、結晶性の良い PbHA を得るために、室温で pH 12.0 に調整したアンモニア水溶液中で 150°C, 1h, 飽和蒸気圧下の条件で水熱処理した。

2.2 セメント硬化体の作製

室温で合成した低結晶性の PbHA と水熱合成した結晶性の良い PbHA をそれぞれ普通ポルトランドセメント (OPC, 宇部興産製) に、 Pb^{2+} が 10 mass% となるように添加し、セメント硬化体を作製した。まずそれぞれの PbHA 粉末とセメントを乾式で 20 min 混合し、水/固体比が 0.3 となるように水を加え 3 min 混練した。混練後室温で湿空養生を 7, 14, 28 d 行い、 $10 \times 10 \times 40$ mm の硬化体を得た。

比較のため硝酸鉛 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) 水溶液を普通ポルトランドセメントに添加して試料を作製した。この場合も、 Pb^{2+} が 10 mass% となるように、また水/セメント比が 0.3 になるように添加した。3 min 混練した後、同様に $10 \times 10 \times 40$ mm の硬化体を作製した。

2.3 水和反応速度の測定

Pb^{2+} のセメント水和反応への影響を調べるために、それぞれの PbHA あるいは $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 (10 mass% の Pb^{2+}) を添加したセメントペーストの水和発熱速度を 20°C で 72h まで測定した (東京理工製, コンダクションカロリーメーター, TCC-2 型)。また、水熱合成 PbHA については Pb^{2+} の添加量を更に 20 mass% まで増やし、そのときのセメント水和反応への影響を調べた。

2.4 空隙率と圧縮強度試験

Pb^{2+} の添加に伴う空隙率の変化及び圧縮強度の変化を調べるために、アルキメデス法を用いて空隙率を測定した。また、所定日数養生した硬化体 ($10 \times 10 \times 10$ mm) の一軸圧縮強度を測定した (東京試験機製作所製, UTM Type RAT 30)。

2.5 溶出実験

7~28 d 湿空養生したセメント硬化体を $10 \times 10 \times 10$ mm に切断し、室温で超純水 50 cm³ 中に 1, 3, 7, 14, 28 d 浸漬した。溶液中に溶出した Pb^{2+} 濃度を ICP-MS (セイコー電子工業製, SPQ9000) を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 鉛水酸アパタイトの合成

Pb^{2+} が結晶構造の要素として安定に存在する PbHA を合成するため、Pb と P が PbHA の化学量論比となるように $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液と $0.06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を混合し、PbHA を得た。これらの PbHA は非晶質を含む低結晶性の PbHA であった (図 1 (a))。また、得られた低結晶性の PbHA を室温で pH 12.0 に調整したアンモニア水溶液中で 150°C, 1h, 飽和蒸気圧下の条件で水熱処理したところ、比較的粒径のそろった六角柱状の PbHA を得ることができた。これらの PbHA は化学分析の結果から Pb/P 比が 1.67 の化学量論組成であり、粉末 X 線回折 (XRD; 図 1 (b)) から結晶性の良い PbHA であることが分かった。

3.2 普通ポルトランドセメントの水和速度への影響

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液として、また、低結晶性 PbHA あるいは結晶性の良い PbHA として、 Pb^{2+} をセメントに添加したときの 72h までの水和発熱曲線結果を図 2 に示す。 Pb^{2+} を $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液として添加した場合は、誘導期が長く、第 2 ピークまでのセメントの初期水和が非常に遅延していた。一方、結晶性の良い PbHA として添加した場合は、無添加のセメントとほぼ同じ速度で水和反応が進行した。更に、この PbHA をより多量の 20 mass% 添加してもセメントの水和速度への影響は見

Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns of hydroxyapatite synthesized at room temperature (a) and synthesized hydrothermally at 150°C under the saturated vapor pressure for 1h with pH 12 (b).

Fig. 2. Heat liberation curves for cement pastes with Pb^{2+} .

— OPC : no addition Pb^{2+} ,
 ---- PbHA10 : addition of 10 mass% PbHA,
 PbHA20 : addition of 20 mass% PbHA,
 -.-.- R.T. PbHA10 : addition of 10 mass% amorphous PbHA,
 ——— $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 10 : addition of 10 mass% $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of hardened cement pastes after 1 d. (a) Cement with PbHA, (b) cement and (c) cement with $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

れなかった。しかし、 Pb^{2+} を低結晶性 PbHA として添加した場合は、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液として添加したときよりは水和速度への影響は小さかったが、無添加のセメントあるいは結晶性の良い PbHA を添加したときよりは遅延した。一般的に、 Pb^{2+} はセメントの初期水和反応を遅延させることが知られているが¹¹⁾、結晶性の良い PbHA として添加したときは、セメント水和速度への影響は見られなかった。このことは水和生成物の XRD に対応している。1 d 水和後の粉末 X 線回折図を図 3 に

Fig. 4. SEM photographs of hardened cement pastes after one day.
(a) OPC, (b) OPC with PbHA and (c) OPC with Pb(NO₃)₂.

示す。Pb²⁺ 無添加の場合と、結晶性の良い PbHA が添加された場合は、Ca(OH)₂ とエトリンガイトなどの水和生成物が存在しているが、Pb(NO₃)₂ 溶液として Pb²⁺ が添加された場合には、未水和物のピークだけが認められた。このことは図 4 に示した走査型電子顕微鏡観察にも対応している。すなわち、OPC のみ、あるいは、結晶性の良い PbHA が添加された 1 d 養生硬化体では、セメントの水和生成物であるエトリンガイトの針状結晶が認められたが、Pb(NO₃)₂ が添加された 1 d 養生硬化体にはセメントの水和生成物と思われる粒子は見られず、未水和物と考えられる粒子だけが存在した。

Pb²⁺ のセメントの水和反応への妨害については、従来の研究^{7,8)}によると、次のように説明されている。Pb²⁺ はセメントペースト中の OH⁻ と反応し Pb²⁺ が水酸化物としてセメント粒子の周りに沈殿する。このためゲル状態の膜が形成され、その膜によって水とセメント粒子との接触が阻害されるため、セメントの水和反応が遅延するという報告がある。したがって、Pb(NO₃)₂ が添加されたときは、Pb²⁺ がアルカリ性の溶液中で OH⁻ との反応によって水酸化物を生成し、セメント粒子の周りに不透水性の薄い膜を形成し、セメント粒子と水との接触を遮断するため水和反応が遅延されたと考えられる。また、これらの膜は化学量論組成を持たず、一般的にゲル形状態で沈殿し、セメント成分中のアルミネート相とシリケート相の水和を著しく遅延させる¹²⁾。これに対して、結晶性の良い PbHA として添加されたとき、Pb²⁺ は PbHA の結晶構造中に安定に存在してほとんど溶出しないため、セメントペースト中では、Pb²⁺ による難溶性水酸化物は生成しにくく、そのためセメントの水和反応への影響はほとんど見られない。しかし、低結晶性の PbHA の場合は、結晶性の良い PbHA よりも反応性が高く、また低結晶性の PbHA はゲル状であるため、表面に吸着された Pb²⁺ がアルカリと反応し、セメント粒子の周りに水酸化物を形成し、セメント水和反応の遅延が認められたと考えられる。

3.3 圧縮強度

セメント硬化体の機械的な物性は、セメントの水和による水和生成物と細孔構造の変化に依存する。硬化体の細孔構造は水和反応中に生成する水和物に支配される。図 5 に 7, 14, 28 d 養生した硬化体の圧縮強度変化を示す。Pb(NO₃)₂ 溶液を添加した場合は、28 d までの圧縮強度が 27 MPa であり、セメント単味の圧縮強度 93 MPa と大きな差があった。また、低結晶性 PbHA を添加した場合は、28 d で 56 MPa であった。

しかし、結晶性の良い PbHA を添加した場合には 80 MPa を示し、セメント単味と比べて大きな差はなかった。更に、よ

Fig. 5. Compressive strength of hardened cement pastes with Pb²⁺ addition.

—○— OPC : no addition Pb²⁺,
—×— PbHA10 : addition of 10 mass% PbHA,
—□— PbHA20 : addition of 20 mass% PbHA,
—+— R.T. PbHA10 : addition of 10 mass% amorphous PbHA,
—◇— Pb(NO₃)₂ 10 : addition of 10 mass% Pb(NO₃)₂.

り多量の 20 mass% を添加した場合も、28 d の圧縮強度が 60 MPa を示し、硬化体として十分な強度であった。田代と隅田¹³⁾、5 mass% 相当の Pb²⁺ を Pb(NO₃)₂ として添加した場合、初期水和反応への影響によって初期圧縮強度は低下するが、長期圧縮強度は、セメント粒子周りに生じた不透水性膜がセメント中の強アルカリ雰囲気によって破壊され、セメントの水和反応が再び進行し、長期間後には、圧縮強度が上昇すると報告している。しかし、本実験のように 10 mass% の Pb²⁺ 量相当の Pb(NO₃)₂ 溶液を添加すると、28 d までの圧縮強度も 27 MPa と低く、強度はあまり上昇しなかった。

Pb(NO₃)₂ の場合は、水和初期に不透水性膜の形成によって水和反応が進まず、相対的に大きい空隙率を持つ多孔体 (28 d での空隙率 : 36.1%) となる (図 6)。結晶性の良い PbHA を添加した場合は、水和発熱量と X 線回折から見られるように、セメント単味と同様に初期水和反応が起こり、水和物が形成された結果、図 6 に示したようにセメント単味のペーストと比べ、空隙率はあまり差がなかった。

3.4 溶出特性

セメント硬化体を超純水に浸漬し、溶出した Pb²⁺ の量の変化を図 7 に示す。溶出量は形、大きさに依存しない試験片単位外表面積からの溶出量として、mg-Pb²⁺/cm² で表した。

Pb(NO₃)₂ を添加した硬化体では、溶出時間 1 d での Pb²⁺ の溶出量は 0.00483 mg/cm² で、結晶性の良い PbHA を添加したときの 0.0009 mg/cm² よりも多かった。溶出時間 28 d の

Fig. 6. Porosity of hardened cement pastes with Pb^{2+} addition.
 —○— OPC : no addition Pb^{2+} ,
 —×— PbHA10 : addition of 10 mass% PbHA,
 —□— PbHA20 : addition of 20 mass% PbHA,
 —+— R.T. PbHA10 : addition of 10 mass% amorphous PbHA,
 —◇— $Pb(NO_3)_2$ 10 : addition of 10 mass% $Pb(NO_3)_2$.

Fig. 7. Leaching amount of Pb^{2+} from hardened cement pastes.
 —×— PbHA10 : addition of 10 mass% PbHA,
 —□— PbHA20 : addition of 20 mass% PbHA,
 —+— R.T. PbHA10 : addition of 10 mass% amorphous PbHA,
 —◇— $Pb(NO_3)_2$ 10 : addition of 10 mass% $Pb(NO_3)_2$.

溶出量もそれぞれ 0.0134 mg/cm^2 と 0.0050 mg/cm^2 であり、結晶性の良い PbHA として添加した方が溶出量が少ないことが分かった。更に、結晶性の良い PbHA を 20 mass% 添加した場合でさえも、溶出時間 28 d で 0.0057 mg/cm^2 と、 $Pb(NO_3)_2$ 10 mass% 添加した硬化体より溶出量は少なかった。しかし、低結晶性 PbHA を添加した場合には、溶出量は $Pb(NO_3)_2$ を添加したときよりは少なかったが、結晶性の良い PbHA を添加したときよりは多かった。

セメントを用いて重金属イオンを固定化する場合、重金属イオンの溶出特性は、溶液の pH と硬化体の微細構造に影響を受ける^{14),15)}。一般的な重金属イオンの溶解度は酸性で高く、アルカリ性になると溶解度が小さくなる。しかし、両性の重金属イオンは酸性で溶解度が高く、ある pH で小さくなる。更にアルカリ性になると再び溶解度が高くなる。このように両性のイオンはセメントが持っている強アルカリ雰囲気によって徐々に溶解する。

$Pb(NO_3)_2$ がセメントに添加された場合、 Pb^{2+} はアルカリと反応して水酸化物を形成するが、これらの水酸化物は、セメントが持っている強アルカリ雰囲気によって徐々に溶解され、 Pb^{2+} は再溶出する。しかし、結晶性の良い PbHA の場合は、pH 変化による結晶性の良い PbHA の溶解度がアルカリ雰囲気でも $Pb(OH)_2$ より小さいため (図 8)、 $Pb(NO_3)_2$ と低結晶性 PbHA を添加したときよりも再溶出量は小さい。また、低

Fig. 8. Changes in the concentration of Pb^{2+} with pH for lead hydroxide and lead hydroxyapatite.

— PbHA : lead hydroxyapatite,
 --- $Pb(OH)_2$: lead hydroxide,
 -.- R.T. PbHA : amorphous lead hydroxyapatite.

結晶性 PbHA は、pH 12.5 での低結晶性 PbHA の溶解度が結晶性の良い PbHA の溶解度より大きいため、セメントに添加された場合には結晶性の良い PbHA を添加したときより Pb^{2+} の溶出量は多かった。

また、 Pb^{2+} の溶出量はそれぞれの硬化体の細孔構造とも深い関係がある。結晶性の良い PbHA 又は $Pb(NO_3)_2$ を添加したときの硬化体は、両試料ともに、養生時間の経過による水和反応の進行によって空隙率が減少し、拡散係数も減少している。 Pb^{2+} を結晶性の良い PbHA として添加した場合、 Pb^{2+} がセメント水和反応に及ぼす影響は $Pb(NO_3)_2$ として添加したときより小さいので、 Pb^{2+} を結晶性 PbHA 又は $Pb(NO_3)_2$ として添加したときの細孔構造は異なると考えられる。図 9 に結晶性の良い PbHA 及び $Pb(NO_3)_2$ をそれぞれ添加し、25℃で 7 d 湿空養生した硬化体の細孔分布を示す。結晶性の良い PbHA を添加した硬化体は $Pb(NO_3)_2$ を添加した硬化体より細孔径の小さい細孔が多く分布している。これは水和反応の進み方により異なった細孔構造を示したものである。また、図 10 に結晶性の良い PbHA を添加した硬化体と $Pb(NO_3)_2$ を添加した硬化体の空隙率と拡散係数との関係を示す。 $Pb(NO_3)_2$ を添加した硬化体の空隙率と拡散係数の関係の傾きが結晶性の良い PbHA を添加した硬化体の傾きより小さかった。すなわち、結晶性の良い PbHA を添加した試料あるいは $Pb(NO_3)_2$ を添

Fig. 9. Pore size distribution of hardened cement pastes with PbHA and $Pb(NO_3)_2$.

Fig. 10. Relationship between porosity and diffusion coefficient of hardened cement pastes with 10 mass% Pb²⁺ addition.

—●— PbHA10 : addition of 10 mass% PbHA,
—□— Pb(NO₃)₂10 : addition of 10 mass% Pb(NO₃)₂.

加した試料で、見掛けの拡散係数 (D_{ap}) と空隙率 (P) の関係が、 $D_{ap} = D_0 \times P^n$ で表すことができた。そして、それぞれ異なった n の値をもって表された。ここで n の値は細孔構造の複雑さ (tortuosity) を意味している。このように、添加物の種類によるセメントへの影響は、単に水和速度への影響だけでなく、構造 (tortuosity) も変えていることを示している。PbHA を添加した試料の方が n の値が大きいため、同じ空隙率でも、Pb(NO₃)₂ を添加した試料より複雑な細孔構造を持つことが分かる。すなわち、同じ空隙率であっても、Pb²⁺ の溶出量は細孔構造が複雑化されているほど (細孔半径が小さくなるほど) 少なくなる。Pb(NO₃)₂ を添加したときは、セメントの水和反応が抑制されて単純な細孔構造を形成したが、結晶性の良い PbHA を添加したときは、セメントの水和反応が順調に進み、セメントの水和物が多量に生成し、より複雑化された (より細孔半径が小さい) 細孔構造を形成したと考えられる。このようなことから Pb²⁺ の溶解度と硬化体の微構造の点において、結晶性の良い PbHA を添加した硬化体は、Pb(NO₃)₂ を添加した硬化体よりも Pb²⁺ の溶出量が少なかったと考えられる。

4. まとめ

結晶性の良い PbHA、低結晶性 PbHA、あるいは、Pb(NO₃)₂ 溶液を普通ポルトランドセメントに添加し、ペーストの水和挙動、強度発現、Pb²⁺ の溶出量を測定し、以下の結論を得た。

(1) 結晶質 PbHA をセメントに添加し、固化させた場合、Pb²⁺ は PbHA の結晶格子中の要素として安定に存在するため、低結晶性 PbHA あるいは Pb(NO₃)₂ を添加した場合よりセメントの水和反応への影響は小さかった。

(2) 結晶性の良い PbHA を添加した硬化体では、圧縮強度や空隙率などの機械的性質への影響が少なかった。

(3) 結晶質 PbHA あるいは Pb(NO₃)₂ を添加すると、セメントの水和反応への影響が異なるため硬化体の細孔構造が異なった。結晶質 PbHA を添加した場合、Pb(NO₃)₂ を添加した場合より Pb²⁺ の溶出量は小さく、このため Pb²⁺ の 2 倍以上の処理が可能であった。

文 献

- 1) 廃棄物処理研究会, 産業廃棄物処理要覧 (1973).
- 2) 内川 浩, セラミックス, 12, 103-17 (1977).
- 3) J. Dragun, *J. Hazardous Mater.*, 5, 41-65 (1988).
- 4) M. J. Cullinane, R. M. Brika and N. R. Francingues, In Proc. 13th Annual Research Symposium of the Wat. Sci. Tech. (1987) pp. 64-71.
- 5) 田代忠一, 高橋秀夫, 金谷充博, 開田英司, 古田力久, セメント技術年報, 29, 74-78 (1975).
- 6) 内川 浩, 槻山興一, セメント技術年報, 30, 92-97 (1976).
- 7) N. L. Thomas, D. A. Jameson and D. D. Double, *Cem. & Concrete Res.*, 11, 46-51 (1981).
- 8) F. M. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete," Edward Arnold Pub. Ltd., 3rd Edn. (1971) pp. 334-42.
- 9) K. Ioku, K. Masuda, J. W. Cho and S. Goto, 2nd Int. Symp. Apatite, July 3-7, Tokyo (1995).
- 10) 趙 宰佑, 井奥洪二, 後藤誠史, *J. Ceram. Soc. Japan*, 105, 233-37 (1997).
- 11) J. H. Taplin, Proc. 4th Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo, Vol. 2 (1968) pp. 444-51.
- 12) L. N. Stepanovo, *J. Appl. Chem.*, 54, 885-88 (1981).
- 13) 田代忠一, 隅田幸嗣, セメント技術年報, 33, 112-15 (1979).
- 14) J. Josephson, *Environmental Science and Technology*, 16, 219-23 (1982).
- 15) C. S. Poon, A. I. Clark, C. J. Petters and R. Pery, *Waste Management & Research*, 3, 127-42 (1985).