廃プラスチックの分離技術および装置*

齋 藤 浩 三**・西 島 信 人**
長 野 郁 男**・和 泉 澄 夫***

New Separation Technique for Waste Plastics

Kozo SAITOH, Nobuto NISHIJIMA
Ikuro NAGANO and Sumio IZUMI

1. ま え が き

近年におけるプラスチック生産量は、第1表¹⁾に示すように、増加の一途をたどり、これに伴い1976年におけるわが国の廃棄量は約260万トンにも達し、この廃棄プラスチック（以下廃プラ）の95%は焼却および埋立てにたよっている現状である。しかし最近では、資源の再利用という点から廃プラの処理技術や再利用技術が強く要望されるようになり、溶融再生化、熱分解によるガス化、油回収、乾留、燃焼エネルギーの活用など、各方面の研究、開発が活発に行なわれている。しかし、化学的性質や物理的性質の異なるプラスチックの混合物の形では溶

融成型しても物性が劣化し、また熱分解工程でも種々のトラブルやコスト高の原因となる。このように考えると、混合プラスチックをそれぞれ単体に分離し、原材料にリサイクルするのが最も合理的であり、さらに他の有効利用技術と組み合わせることにより大きな効果を生み出すことができる。

当中央研究所においては、早くから廃プラ処理の問題に着目し、これに関する広範な試験、研究を実施し²⁾、乾式ならびに湿式分離の新しいプロセスを開発した³⁾⁴⁾。

一方、東北大学鉱物処理工学研究室でも活発な研究を実施しており、界面活性剤を用いる浮沈分離の新しいセパレータを発表⁵⁾、廃プラの分離に関しては、前記、鉦

第1表 世界各国のプラスチック生産量と消費量

国 名	生産量 (千 t)		生産の伸び (%)	消費量 (千 t) 1973年	人 口 (千人)	人口1人 あたり 年間消費 (kg)
	1963年	1973年				
ア メ リ カ	4,032	13,182	320	12,502	207,050	60.4
日 本	1,062	6,535	620	5,598	105,220	53.2
西 ド イ ツ	1,426	(6,500)	460	4,850	59,175	81.9
フ ラ ン ス	508	2,550	500	2,475	51,250	48.3
イ タ リ ー	625	(2,340)	370	1,900	54,078	35.1
ソ 連	528	(2,200)	420	—	—	—
イ ギ リ ス	746	1,886	260	1,830	55,566	32.6
そ の 他	1,428	8,000	560	—	—	—
合 計	10,355	43,193	420			

() はプラ工連推定値

* 昭和52年11月8日本会第59回例会において発表

** 三井金属鉱業㈱中央研究所

*** 三井金属エンジニアリング㈱ 昭和52年9月28日受理

物処理工学研究室と共同研究を実施して、浮沈分離装置の工業化スケールアップを行なった⁹⁾。

プラスチック生産量では世界最大の米国でも廃プラの再資源化処理は、官公庁、公共団体、民間会社において活発に展開されているが、筆者らの開発したプロセスについては、PIA（アメリカ・プラスチック学会）の年次総会⁷⁾ならびに、米国鉱山局、イリノイ工科大学主催の廃棄物シンポジウム⁸⁾において発表した。

2. 分離プロセス概要

主なプラスチックの比重を、小さいものから順にあげてみると

ポリオレフィン系	PP	0.90~0.91
	高密度PE	0.94~0.97
ポリスチレン系	PS	0.98~1.10
	ABS 樹脂	0.99~1.15
	AS 樹脂	1.08~1.10
	メタクリル樹脂	1.17~1.20
PVC, その他	フェノール樹脂	1.25~1.30
	硬質 PVC	1.35~1.45
	ユリア樹脂	1.47~1.52

のとおりで、比重が1より小さいポリオレフィン系、比重がほぼ1に近いポリスチレン系および、比重が1より大きい PVC などのプラスチック群に区別できる。したがって、これらの比重差を利用すれば、混合プラスチックを少なくとも3種類の群に分離することができる。比重分離の方法としては空気中で分離を行なう乾式法と、水中もしくは溶液中で行なう湿式法がある。また、比重が同様のプラスチックについては、表面濡れの性質を調節してから気泡を導入して浮上法によって分離することができる。

分離法	比重分離法	乾式分離（エアセパレータ）
		湿式分離（浮沈分離槽）
	浮上分離法	

3. 乾式比重分離法

3.1 プラスチックエアセパレータ (MIPS-AR)

空気中で比重分離を行なう方法としては、従来から風力分離機が知られており、空気の流動する方向によって堅型と横型がある。この種の分離機を用い、各種プラスチックについて試験を実施してみたが、どのように条件を調節しても高い精度の分離ができなかった。このように分離が不完全となる原因について、あらゆる角度から検討を加えた結果、分離機の構造に大きな欠陥があることが分った。すなわち、流動空気内に原料混合物を供給する際に、混合物が単一片になっていないため、数片が

第1図 プラスチックエアセパレータ (MIPS-AR型)

付着したままかたまり状となって落下もしくは飛散する。したがって、風力分離を精度よく行なうためには、原料混合物を単一片までときほぐして、均一に流動空気内に供給することが必要となってくる。このような観点に立って装置の試作、改造を行ない、新しい分離機 MIPS-AR 型 (Mitsui Plastic Separator-Air Separation 型) を開発し、第1図にこの装置を示した。

a) 構造 分離を行なうケーシングには原料混合物を単一片までときほぐす目的の分散機構を内蔵している。ケーシング上部の投入口から原料を供給すると、高速回転する円盤の中心部に落下し、遠心力によって円盤外周から高速度で飛散する。この回転円盤の上にはピンが植えてあり、円盤上に供給された原料は旋回飛散しながらピンに衝突し、よく分散して外周から均一にはじき出される。飛散した原料は円筒形のケーシングに衝突し、周壁にそって落下し、ケーシング下部に設置された円錐形の分離コーンの頂部からすべり落ちる。ケーシング中腹部には吸気ファンの導管が連結しており、原料中の軽量物は吸気による上昇気流によってケーシングの外へ吸引排出され、比重の大きい物質は分離コーンの下部から落下する。

b) 分離の実例 実操業の場合には、破碎機とセパレータは連結して運転する。すなわち、破碎機で所定程度まで破碎された原料は気流によって一定量づつセパレータに供給され、連続的に分離が行なわれる。AR 型で処理される原料の粒度は 1~20 mm 程度が適当である。この装置で処理できる混合物としては

- 塩ビレザーの塩ビと布地の分離
- プラスチックすだれから編み糸の分離
- ナイロンネットから塩ビの分離
- プラスチックから木片、ワラ、紙などの分離
- 発泡プラスチックの分離

プラスチックと金属の分離（たとえば銅線屑や鉄片など）などがあげられる。

c) 処理能力 原料混合物の性状によって処理能力は異なるが、一例として PVC 屑と紙ラベルの分離の場合は、1 時間に約 400 kg 処理できる。この分離工程は破砕を含めてすべて乾式の連続操業であるため、安いコストで処理される。

3・2 振動・気流セパレータ (MIPS-VS)

新しく開発した乾式分離機 MIPS-VS 型 (Vibrating Separation 型) 装置は、第 2 図に示した。本装置は、処理原料に応じて、ベッドの傾斜角度、振動数、空気量（ベッド盤面の上昇気流）等の最適な条件が選定される。

a) 構造 VS 型セパレータは、第 2 図の上部から原料の供給ホッパー、揺動ベッドおよびベッドの駆動装置と上向き気流の発生装置の収納箱から成り立っている。揺動ベッドの盤面はメッシュ状をなし、この網目を通して、均一に上向き空気が流れていて、傾斜したベッド自体が往復運動する。原料をベッドの中央付近に供給すると、上昇気流の作用によって、盤面上にかすかに浮いた状態で往復運動をなし、比重の重いものは傾斜にさかたって上方へ、また、軽いものは傾斜にしたがって下方へと分離する。

b) 分離の実例 VS 型で処理される原料の粒度は、1~20 mm 程度が適当で、この装置で処理できる混合物としては

故銅線屑とプラスチック被覆物の分離

第 2 図 振動・気流セパレータ
(MIPS-VS 型)

PVC 粒と繊維屑の分離

プラスチックと土砂の分離

その他比重差のある混合物の乾式分離

などがあげられる。

c) 処理能力 原料混合物の性状によって処理能力は異なるが、一例として故銅線屑とプラスチック被覆物の分離の場合は、1 時間に約 300 kg 処理できる。

4. 湿式比重分離法

プラスチック類の碎片を水中に装入すると、プラスチック表面が疎水性であるために気泡が接着し、さらに碎片が複雑な形状を呈する場合には湾曲部や分岐部に気泡をだきこみ、フィルム状の場合には複数枚が重なり合っていて中間に気泡が介在することもある。このような状態では水中もしくは溶液中で浮沈分離を行なっても良好な結果は得られない。東北大学鉱物処理工学研究室においては、プラスチックなどの疎水性物質を水中もしくは溶液中で高い精度で浮沈分離を行なう新しい技術を開発した⁵⁾。

4・1 浮沈分離装置 (MIPS-SI)

各種プラスチックに対する界面活性剤の湿潤作用について基礎試験を実施し、陰イオン系界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム、陽イオン系としてドデシルアンモニウムアセテート、非イオン系としてポリオキシエチレンドデシルエーテルについて湿潤効果を追求した。その結果、水溶液中のイオンの種類、濃度、水質、塩類の共存などをあわせ考え、非イオン系の界面活性剤が適当であることを見出している。この研究結果にもとづき、汎用プラスチックを用いて分離試験を重ね、独特の試験装置を試作した。

a) 装置 この装置は条件槽、分離槽、産物回収部よりなり、条件槽と沈下物回収部に液を循環させるが、分離槽内の液は流動させない構造になっている。この装置に供給された原料は条件槽内で単一片にときほぐし、液中に添加した界面活性剤の作用によって親水性化したプラスチック片を非流動型分離槽に導き入れて、比重差によって液面と槽底に浮沈分離する。

b) スケールアップ 東北大学で試作した小試験機をもとにして 3 段階のスケールアップを行ない、このほど装置の実用化に成功した。第 3 図に分離装置 MIPS-SI 型 (Sink-Float Separation 型) を示した。

槽は長さ 1,700 mm × 幅 380 mm × 高さ 1,300 mm の大きさを持ち、通例の汎用プラスチックは 1 時間に約 150 kg 処理することができる。

c) 分離の実例 比重が 1 より小さいポリオレフィン系プラスチックを含む混合物を浮沈分離するには、水中

第3図 湿式比重分離装置 (MIPS-SI 型)

で実施し、比重が1よりやや大きいポリスチレン系プラスチックとPVCなどと分離するにはNaClもしくはCaCl₂などの塩を添加した溶液中で実施する。この装置を用いて、PP、PE、PS、PVC、木片、紙、アルミ箔などの分離を行なって高い純度の産物を回収することができた。この場合の能力は1時間に150 kg~200 kgである。

4.2 MIPS-SI を組入れた実用プラント⁶⁾

本装置を用いる廃プラスチック選別プラントのフローシートを第4図、プラントの外観を第5図に示した。この選別プラントにおいては、PEフィルムとこれにPS、アルミ箔、土砂、PVC、セロファンその他の異物を含む廃プラからPEを選別回収しており、処理能力は約350 kg/Hrである。

本装置は種々の廃プラの選別に適用可能であり、例えば自動車の廃棄バッテリースクラップ中のプラスチックの選別、一般家庭から排出されるワンウェイプラスチ

第5図 実用プラントの外観

ックボトル類の選別などについては良好な実験結果が得られている。

5. 浮上分離法

一般プラスチック類の表面は疎水性を有しており、水に濡れにくい。が、プラスチックの表面性状を詳細に調査し数多くの基礎研究を実施した結果、プラスチックの濡れの性状は人為的に調節できることを見出した。すなわち、水中に湿潤剤が存在する場合には、特定のプラスチックの表面だけを選択的に疎水性から親水性に変化させることがわかった。

5.1 プラスチックの濡れの性状

接触角の測定には第6図のゴニオメータ式接触角測定器を用いた。測定器本体は照明ランプ、試料ステージ、顕微鏡および写真撮影装置よりなる。

測定試料としてPPフィルム、PEフィルム、PSシート、PVC薄板をえらび、測定箇所をかえて5測点で測定した結果、測定値に若干のバラツキが見られるが、

第4図 実用プラントのフローシート

第6図 接触角測定装置

第7図 湿潤剤濃度と接触角の関係

平均すると PP 96°, PE 90°, PS 86°, PVC 82° という値が得られ、いずれも高い疎水性をもっていることが分る。

これらの試料を用いて数多くの湿潤剤の湿潤効果を接触角測定法によって比較検討した結果、ある特定の湿潤剤だけがプラスチックの種類によって選択的な作用をすることを見出した。すなわち、リグニンスルホン酸ナトリウムおよび、ケブラチョ、ゼラチン、ニカワ、タンニン酸などの有機コロイド類がとくに顕著な選択湿潤効果を呈することが分った。

上記4種類の供試料を種々の濃度の湿潤剤溶液中に浸漬し、風乾したのち純水の1滴を滴下して接触角を測定した。一例としてリグニンスルホン酸ナトリウムとタンニン酸の等量混合液を湿潤剤に使用した場合の測定結果を第7図に示したが、湿潤剤濃度が増加するにしたがって、4種いずれのプラスチックについても接触角が明らかに減少する。しかもプラスチックの種類によって減少する程度が異なり、PPは湿潤剤の影響をうけにくい、PE, PS, PVCの順で次第に湿潤剤の作用が大きくなっていくことが分る。このような現象は湿潤剤のプラスチック表面に対する選択的な吸着にもとづくものと考えられ、この点について現在基礎研究を実施中である。

PVC板上における水滴の形が湿潤剤の前処理によって親水性に変化して行く状態を顕微鏡で撮影し、これを第8図に示した。

5.2 気泡の接着

浮上分離法は、従来、鉱石の中から目的鉱物を分離回収する浮遊選鉱法として鉱山界で発達してきた技術である。鉱石の浮選では50~100 μ 程度に微粉砕した鉱物粒子を気泡に接着して浮上するが、プラスチックの場合は鉱物粒子の100倍以上も粗大なものも容易に浮上できる。これはプラスチックの比重が鉱石に比べて著しく小さく、また、鉱石粒子とはまったく異なった特殊な形状をもっているためであるが、さらにプラスチックに対する気泡の接着の仕方が大きな役割りを果たしているものと考えられる。

未処理のPVC

湿潤剤で処理したPVC

第8図 PVC板上の水滴形状の変化

この点を詳細に検討するために気泡の接着状況を顕微鏡で観察した。

大きさ10×10×50 mmの角柱形透明ガラスセルに純水を満し、これにプラスチック小片を入れ、セル底部から小気泡を導入し、気泡がプラスチックの表面に接着して浮上する瞬間を顕微鏡写真で撮影した。第9図のaはポリスチレン(PS)ペレット、bはポリエステル(PET)フィルム、cはPVCの不規則形粒子に対する気泡の接着状況を示した。プラスチックの形状によって、気泡の接着状況にはそれぞれ変化が見られるが、全般的にプラスチックの粒度に比較して気泡が小さいことが特徴である。先に述べた鉱石の浮選の場合には、気泡径に比べて鉱石粒度が著しく小さいことは周知のとおりであるが、プラスチックの場合にはこれとまったく逆の現象を呈する。

5.3 実用機の開発

上述のように、小型分離槽を用いたバッチ試験では良好な成績を収めることができたので、次に大量の廃プラを連続処理できる実用機の開発に取り組み第10図に示すようなMIPS-FL型(Flotation型)を完成した。

a) 装置の仕様 FL型の1槽の大きさは幅600×長さ

第9図 プラスチックと気泡の接着状況

第10図 浮上分離装置 (MIPS-FL型)

600×深さ 900 mm で標準仕様としては6槽を連結したものが1セットになっている。処理する原料の性状に応じて槽数を追加することも減らすこともできる。

b) 処理系統 処理原料のプラスチックの種類, 形状,

第11図 MIPS-FL 型を用いるフローシートの一例

発生状態はそれぞれ異なっており、これに応じて処理系統や条件も異なるが、2種プラスチックの混合物をFL型で処理する場合の代表的なフローシートを第11図に示した。この工程における薬剤の使用量はわずかで重金属、COD や BOD などの二次公害のおそれはない。

c) 処理能力 処理する原料の形状によってFL型の処理能力は異なるが、粒状プラスチックの場合、6槽を用いて1時間に約 300 kg 処理できる。フィルム状、レザースト、シート状の場合は処理量は減少する。

5.4 分離の実例

以上のようにして開発したプラスチックセパレータは、各種の混合プラスチックの分離に広く適用できる。たとえば、都市廃プラから PVC の分離、故銅線被覆くずの分離、各種加工くず、製品くずの分離、ワンウェイ容器の再生処理、プラスチックからの異物除去、レザー、フィルム、シートくずの分離、樹脂粉を含有する廃液の処理、プラスチック以外の軽量物質の分離回収などである。

(1) 故銅線の処理

故銅線の線径が比較的大きい場合には破碎したのち、ふるい分け、風力選別、比重選別などを組み合わせると銅粉を分離、回収できるが、線径の細かい場合には破碎物が粉状になって従来法では分離できない。また従来の乾式分離工程で発生するダストの中にも銅粉を含むが微細なために回収する方法がなかった。

このような微細銅粉とプラスチックの混合物はFL型によって、効果的に分離することができる。Cu 2.5%とPVCを含むダストを試験に供し、PVCを湿潤剤を用いて抑制し銅粉を浮上した結果、浮上物のCuは84.2%まで上昇し、そのCu採取率96.3%で、残留物のPVC中

第2表 分離産物の物性測定結果

測定項目	単位	浮上物	純品 PP	残留物	純品 PS
降伏点	kg/mm ²	3.4	3.5	4.6	4.5
破断点	kg/mm ²	3.0	3.1	4.8	4.8
伸び率	%	19.2	17.8	32.3	41.6
曲げ弾性率	kg/mm ²	49.5	56.6	141.3	156.4
曲げ強度	kg/mm ²	4.4	3.9	6.1	5.9
アイゾッド衝撃	kg-cm/cm ²	2.1	1.5	6.8	6.8
加熱変形温度	℃	98	102	78	78
吸水率 (23℃×24 hr)	%	0.002	0.024	0.067	0.047

の Cu 0.09% となり、銅分がきわめて効率よく分離、回収することができた。また、銅分が毛線のような場合は、PVC を浮上物、銅分を残留物として、それぞれ効率よく分離、回収することもできる。

(2) 混合プラスチックの分離

混合プラスチックについては、湿潤剤や浮上剤を適当に選択することにより、各種のプラスチックが分離できる。

PP と PS からなる製品くずを 10 mm 以下に破碎し、湿潤剤と浮上剤の組み合わせ使用によって PP を浮上分離することができる。原料は PP 21%、PS 79% からなるスダレ状のもので、PP を浮上した結果、浮上物の PP 99%、残留物の PS 98% という高い純度の分離物が採取でき、回収率はいずれも 95% 以上であった。このようにして得られた分離産物で試験片を作製し、各種の物性試験を行なった結果は、第 2 表のとおりで、純品と比較してほとんど差異がなく、これを見ても再生利用に好適なことがわかる。

(3) 写真フィルムの分離

写真フィルムの基材には、ポリエステル (PET)、セルローストリアセテート (TAC) の 2 種類が用いられ、PET はレントゲン用、8 mm シネ用に、TAC は映画用、35 mm フィルム用に供用されている。フィルム工場が発生するロス品や廃棄フィルムから銀を回収することはこれまでも行なわれていたが、脱銀したあとのフィルムくずは PET と TAC の混合物であるため再生利用することができないまま焼却もしくは埋立てていた。

脱銀工程から出て来るフィルムくずから PET を分離、回収するために FL 型を適用した。このフィルムくずのサイズは 8 mm 以下で、その成分は PET 94.8%、TAC 5.2% である。湿潤剤を用いて PET を選択的に親水性にして TAC を浮上した結果、残留物中の PET の純度 99.95%、その採取率 99.2% の成績を得た。

(4) 工程中間物の回収

PVC の製造工程では、PVC 粉末とシリカ粉末を含む

廃水を発生するが、従来は沈殿池を用いて固形物を沈殿させ、上澄水を流していた。この沈降スラッジは 30% 程度の PVC を含むが純度が低いために廃棄していた。

PVC 33.5%、SiO₂ 66.5% を含むスラッジを FL 型に供給し試験した結果、浮上物として PVC 99% のものが採取率 96.8% で回収できた。この純度のものは製品として十分供用することができる。

6. 各種分離法の組合せ

以上の実施例は、いずれも FL 型を用いる浮上分離法によるものを示したが、比重値に差異のある混合物は、前工程で比重分離を行ない、ここで得られる比重の類似したプラスチック群に対して浮上分離法を適用すると両方式の特徴が活かされて大きな効果を発揮する。つぎに湿式比重分離と浮上分離の組み合わせおよび、湿式と乾式比重分離の組み合わせの実例をあげる。

a) バッテリースクラップ 自動車の廃棄バッテリーを脱酸破碎し、グリット、ターミナルなどの鉛合金を比重分離したのち、20 メッシュの振動ふるいにかけてペーストを網下に除去した。ふるいの網上にはケースを構成する PP、PE、ABS 樹脂、エポナイトが残留するが、この混合物をつぎの方法によって分離した。すなわち、混合物を SI 型に供給し、湿潤剤を含む水中において浮沈分離を行ない比重が 1 より小さい PP、PE を浮上物とし、これより重い ABS 樹脂、エポナイトを沈下物とした。浮上物は FL 型 4 槽に供給し湿潤剤を用いて PE を抑制して PP を浮上させ、また、沈下物は別系統の FL 型 4 槽に供給して湿潤剤でエポナイトを抑制し、浮上剤を用いて ABS 樹脂を浮上分離した。このようにして採取された産物の純度はいずれも 96~98% と高く再生利用に好適なものであった。

b) ワンウェイプラボトル 一般家庭から排出されるプラボトルを 5~10 mm に破碎して分離試験の原料とした。この原料中には PE、PVC、紙ラベルを含み、まず

初めに SI 型で水を用いて PE を浮上物として回収し、沈下物を振動スクリーンで脱水し、気流乾燥したのち AR 型に供給してエアセパレーションを行ない、紙を飛散した結果、純度99%の PVC が回収できた。原料中に PS を含む場合には SI 型で8%濃度の NaCl 溶液を用いて PS を浮上物として分離、回収できる。

7. む す び

廃プラスチックを再生活用するには、混合物を分離する工程が必要であるが、これまでは有効適切な方法が知られていなかった。しかしプラスチックのもっている性質について詳細な検討を重ねた結果、固体分離を行なう上に有力な手がかりとなる新しい事実を見い出した。すなわち、水中に湿潤剤が存在する場合、これが特定のプラスチックだけに作用して選択的に疎水性から親水性に変化することが分かった。ここに小気泡を導入すれば疎水性プラスチックに気泡が接着し、その浮力によって水面上に浮上し、ほかの親水性プラスチックと容易に分離することができる。また、湿潤剤の存在下でプラスチックの表面疎水性をとり除いたのちに、水中もしくは溶液中で浮沈分離を行なうという新しいプロセスも開発した。

このようなプロセスの開発にともなって、プラスチックの分離に適する浮上分離装置や浮沈分離装置もとくに設計、製作され、さらに従来の乾式分離法にはなかった新しいエアセパレータも開発された。これらの方法を組

み合わせることによって、各種廃プラをきわめて効率よく、しかも工業規模で分離できるようになった。

なお、本稿でとりあげた分離技術ならびに装置についてはすでに50件の特許を出願した。

本研究を実施するにあたり、東北大学資源工学科下飯坂教授から格別のご指導を賜わり、同研究室の鴻巣博士、林助手にも熱心なご援助をいただいた。また、三井金属㈱中央研究所田中所長から絶えざるご指導とご鞭撻を賜り、第一研究室の諸氏からご協力をいただいた。ここに付記して深く謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) —：1973年プラスチック工業統計資料集，プラスチック Vol. 25, No. 6, (1974)
- 2) 田中宏：浮選，51, (1973) p. 49～57
- 3) 斉藤浩三，長野郁男，和泉澄夫：プラスチックエージ，Vol. 20 (1976, 10月) p. 99～103
- 4) 斉藤浩三：表面，Vol. 13, No. 6 (1975), p. 344～353
- 5) 下飯坂潤三，鴻巣彬，林雄造：日鉱，Vol. 90, No. 1042 (1974) p. 775～779
- 6) 下飯坂潤三，鴻巣彬，林雄造，斉藤浩三：日鉱，Vol. 92, No. 1064 (1976) p. 675～679
- 7) —：PIA Bulletin, Vol. 4, No. 5 (1976)
- 8) K. SAITOH et al: Proceedings of the 5th Mineral Waste Utilization Symposium, April (1976), p. 322～328