

重金属含有産業廃棄物のオートクレーブ固形化に関する基礎実験

森 野 奎 二

A Basic Experiment on the Autoclave Solidification of Industrial Waste Included Heavy Metals

Keiji MORINO

重金属を含む産業廃棄物の固形化にセメントを使用し、オートクレーブ養生を行ない、固形物の強度および溶出性が、オートクレーブ養生によって、どの程度改善されるかを調べた。まず、重金属試薬(約50種)を用いて基礎的資料を得、次いで、実際の廃棄物で検討した。

常温養生で硬化不良の金属でも、シリカを与えてオートクレーブ養生すると高強度を発現するなど、硬化性という点では、オートクレーブ養生はすべての金属に対して有効であった。しかし、溶出性の改善という点では、問題の残る金属があった。例えば、Hg, Cr⁶⁺などは養生水にさえ溶出した。一方、最も顕著に改善されたのは、Pb化合物であった。

1. まえがき

公害関係法令の整備によって、処理施設が設置され廃水処理がなされるようになると、廃水処理に伴って生成する廃棄物の処理が問題となってくる。

回収した廃棄物は、発生源で有効利用し尽くせずに、外部へ持ち出さざるを得ない場合が多い。この廃棄物処理では、他の製品原料などへの活用化が最良であることは自明である。しかし、この場合、廃棄物を構成している成分によって、利用範囲が広く活用化が容易なもの(重金属など有害物質を含まない廃棄物)と、厳しい制限があり活用化が困難なもの(有害物質含有廃棄物)とに分けられる。

このことを、例えば、当地の地場産業である陶磁器関係の廃棄物についてみてみると、粘土原料洗浄廃棄物とか陶磁器くずのように、人の健康にとって比較的無害な廃棄物と、釉薬・顔料関係の廃棄物のように、少量でも人体に悪影響を及ぼす恐れの高いPd, Cd, など重金属を含んだ廃棄物とに分けられる。

前者の洗浄廃棄物などは、建材製品あるいは他の異なる分野への活用化を試みても二次公害で問題となることはほとんどない。しかし、後者の重金属を含んだ廃棄物の場合には、活用化した製品から、ある期間経過後に何らかの原因で重金属が溶出するのではないかと疑問視される。重金属が確実に溶出しないという保証がない限り、製品への活用化は期待出来ない。現行法規でも、無害化したものを一定区域に限り埋立処分あるいは海洋

投入処分することになっている。現状では、有害物質含有廃棄物をいかに無害化、安定化するかという点に重点が置かれている。更に、これを一步進めて活用化を考えるには、有害物質の拡散を避けるような方法を検討すべきであろう。

本論は、重金属を含んだ廃棄物の無害化処理に関する基礎的実験結果である

その基本的な処理方法は、一般的な有害物質含有汚でい¹⁾の無害化処理技術として最も多く採用されているセメント、コンクリート固形化処理と類似の方法である。ただし、従来の常温養生以外にオートクレーブ養生(高温高压蒸気養生)を採用し、両養生を比較しながらも、オートクレーブ養生に重点を置いて検討したものである。

2. 重金属含有廃棄物のオートクレーブ処理による固形化

筆者は、陶磁器原料と同地域に資源が賦存する珪砂の洗浄廃棄物(キラ)の活用化研究を続けて来たが、その結果、キラの建材への活用が可能となった。²⁾この建材化では、キラの主成分であるSiO₂にCa化合物(セメント、石灰等)を混合して、オートクレーブ処理すると高強度な硬化体になるという周知の方法を利用したものである。

このキラ・セメント混合物の中に重金属類を添加してオートクレーブ処理するとかなりのものが硬化体中に封入されたり、あるいは化学的に結合したりして固着する

のではないかと考えた。

特に、Pb, Zn, Cu などが廃棄物中に含まれると、常温養生ではセメントの凝結を著しく遅延したり、全く硬化させないなど、セメントの硬化性に悪影響を及ぼすので、単にセメントで固めて処分するというわけにはいなくなる。前記の陶磁器関係の廃棄物についてみてみると、釉、絵具、顔料等には、上記のセメントの硬化を妨害する重金属以外に、Pb, Cd, Cr⁶⁺ といった特定有害物質も含まれるので、固化体からの溶出には厳しい注意が払われねばならない。

こういった問題点を踏まえて、重金属添加が、キラ・セメントのオートクレーブ硬化性にどの程度影響を及ぼすか、また、どの程度溶出するかを調べた。

まず、個々の重金属について、その特徴を捉えるために、市販の試薬を用いて実験を行ない、次いで、上絵廃棄物について実験を行なった。参考までに、クロムメッキスラッジについても実験を行なった。

以上の実験結果において、セメントの凝結を著しく遅延させた Pb と Zn および添加重金属が多量に溶出した Cr⁶⁺ については、更に詳細に実験を行なった。

3. 実験方法

3-1 使用材料

キラ：愛知県瀬戸市の珪砂工場のもので、その粒度、粉末度および化学組成を表-1に示す。含水量は、遠心脱水してあるのではほぼ23%一定である。配合計算では、乾燥状態を基本としたので、混練時に、赤外線水分計に

表-1 珪砂洗浄廃棄物の粒度・粉末度および化学組成

粒 度							
篩目の寸法(mm)	0.21	0.15	0.11	0.074	0.053	0.044	パン
各篩残留分(%)	0.7~2.6	0.2~4.2	8.7~24.1	9.1~15.0	15.8~24.7	0.6~17.3	34.9~49.8
粉 末 度		化 学 分 析 (%)					
比表面積 (cd/g)	SI0 ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Ig. loss		
750 ~ 1050	87.9~89.2	5.7~6.9	0.26~0.27	0.24~0.27	1.0~1.5		

表-2 普通ポルトランドセメントの化学成分および物理試験成績

物理試験成績 JIS R 5 2 0 1										
比 重	粉 末 度		安定性 (吹浄法)	凝 結					養生温度 (°C)	湿度 (%)
	比表面積 (cd/g)	88μ 残分 (%)		初 凝 (時-分)	終 凝 (時-分)	軟 化 (mm)	水 量 (%)	室 温 (°C)		
3.15	3120	1.4		2-35	3-50	6	27.1	20	90	
フ ロー 値	強 さ (kg/cm ²)									
	曲 げ 強 さ			圧 縮 強 さ						
	3 日	7 日	28 日	3 日	7 日	28 日				
252	33.4	52.7	73.9	138	240	416	20			
化 学 分 析 (%) JIS R 5 2 0 2										
Ig. loss	In. sol.	SI0 ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Total		
0.6	0.5	22.1	5.4	3.2	64.1	1.3	1.9	99.1		

より含水量を求め、補正して使用した。

セメント：普通ポルトランドセメントで、その化学成分および物理試験成績を表-2に示す。Cr⁶⁺ に関する追加実験では、上記以外に、高炉セメントA種、B種、C種および水淬を使用した。

金属類：Pb, Hg, Sn, Cd, Ag, Zn, Cu, Ni, CO, Fe, Mn, Cr, の12種類の重金属の酸化物、水酸化物および塩化物 Pb, Zn および Mn の硫化物。その他、一部の実験に Sb, Mo, Se, Ti および Al, Mg の化合物等、合計約50種類の試薬（1級品）を用いた。詳細は表-5、表-7等の化合物欄に記してある。

廃棄物：瀬戸市の上絵排水を濃縮あるいは蒸発乾固して使用した。蒸発乾固した試料の大略の成分分析結果を

表-3 上絵廃棄物化学成分 (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	ZnO	B ₂ O ₃
28	3	7	2	0.2	50	0.5	8

表-4 クロムメッキスラッジ化学成分 (mg/g)

Cr	Fe	Pb	Na	K	F
235	21.5	1.46	7.04	3.46	1.21

表-3に示す。クロムメッキ固型スラッジの成分分析結果を表-4に示す。

3-2 実験方法

配合

キラ（乾燥ベース、S）対セメント（C）対水（W）の混合比率を、S:C:W = 1:0.3:0.4 の一定とし、金属化合物（M）添加量をセメントの1.67%と10%（一部の金属化合物で50%まで増加）とした。一連の基礎実験は軟練配合であるが、応用実験として行なったプレス成形および骨材造粒の配合はW=0.15~0.28の硬練配合である。

Pb と Zn に関する追加実験の配合は、S:C:W = 3.3:1:1.33~0:1:0.35 のセメントペーストまで4種（表-7参照）。その他、ペーストの配合は W/C = 0.28~0.40。

供試体作成

軟練の供試体寸法は主として 4×4×16cm で、一部、φ 5×10cm を用いた。供試体を振動台（90×90cm, 6,000rpm）に載せ、約20秒間振動締固めを行なった。

硬練りの供試体作成は、φ 10×20cm型枠および15×15×15cm型枠を使用し、約 4.5~30K_g のランマーで締固めた。

骨材造粒はパン型ペレタイザー（直径80cm, 回転速度

11~70rpm, 傾斜角度35°~55°) によった。

溶出試験用試料は、強度試験後の破片を更にロールクラッシャーで破砕して2.5~0.5mm (規格では5~0.5mm) とした。

養生条件

典型的なオートクレーブ養生条件を図-1に示す。

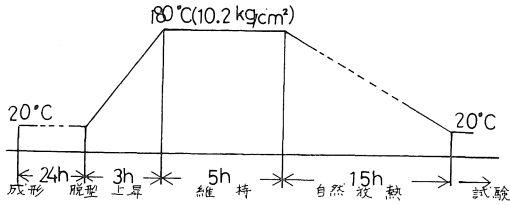


図-1 オートクレーブ養生条件

常温で凝結遅延 (Pb など) したり硬化不良 (Zn など) のものは型枠付きのまま養生した。この場合、オートクレーブの温度上昇速度を図-1の上昇速度より、供試体が膨張しない程度 (3~10時間), 遅くした。

常温養生 (水中養生) の場合, 材令は28日である。成型後, 翌日脱型し18~24°C水中に浸漬することを原則としたが, 硬化の遅れるものは硬化するまで型枠付きで湿空養生した。

3-3 試験方法

強度試験

曲げおよび圧縮強度試験は JIS R 5201 のセメントの物理試験方法に準拠した。骨材の強度試験は, 粒子に直接載荷する方法と BS-812 の破砕試験方法により求めた。

溶出試験

昭和48年度環境庁告示第13号「産業廃棄物に含まれる有害物質の検定方法」に準拠した。ただし, 全試料数が150点と多いので, 一度に沢山処理するために, M/C = 10%以上の試料および廃棄物 (上絵, クロムメッキ) 混入試料については, 試料液の6時間連続攪拌をマグネチックスターラーから, 容量50lの可傾式ミキサーに変更した。1lポリ容器の中に試料100gと純水1000mlとを入れ, 水を張ったミキサー内に12~19個入れ, 6時間回転した。分析方法は原子吸光光度法によった。

PH 測定

6時間攪拌終了後, 濾紙5種Cを用いて濾過した濾液のPHを測定した。6時間の攪拌以外に, 攪拌・放置各5分による短時間のPHも求めた。測定 of 簡単なPHによって, 重金属の吸着の程度を推定しようとした。

凝結試験

JIS R 5201 セメントの物理試験方法によった。

異常凝結試験

JASS 5 試験「セメントの異常凝結試験」およびプレバッドコンクリートの流下試験装置 (P ロート) を利用。試料, 1300cc をロート内に入れ, 3分間静置後流下させ, 流下速度および流下状況を観察した。

4. 実験結果および考察

4-1 重金属試薬による基礎実験

キラとセメントとの混合物中に重金属を添加した供試

金属	化合物	添加率 (%)	圧縮強度比 (○:オートクレーブ 口:水中)											
			0	20	40	60	80	100	120	140				
Pb	PbO	0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
PbCl ₂	Pb ₂ O(OH) ₂	0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Hg	HgO	0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Sn	SnO	0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Cd	CdO	0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Ag	Ag ₂ O	0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Zn	ZnO	0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Cu	CuO	0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Ni	NiO	0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Co	CoO	0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Fe	Fe ₂ O ₃	0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Mn	MnO ₂	0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Cr	Cr ₂ O ₃	0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Mg	MgO	0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Sb	Sb ₂ O ₃	0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Mo	MoO ₃	0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Se	SeO ₂	0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Ti	TiO ₂	0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

図-2 各種重金属類を添加した固化体の強度比

表一五 各種金属類を添加した固化体の強度, PH, 溶出量

金属	化合物	添加率 %	PH		溶出量 Ppm		強 度 kg/cm ²			
			オートク レーブ養生	水中養生	オートク レーブ養生	水中養生	曲 げ		圧 縮	
							オートク レーブ	水 中	オートク レーブ	水 中
無	添 加	0	10.7	12.7	—	—	75	32	384	111
Pb	PbO	1.67	—	—	0.05	1.85	53	31	380	112
		10	11.5	13.0	0.00	4.84	—	—	422	161
		20	11.5	13.0	0.08	20.2	—	—	419	158
		30	11.5	13.0	0.16	64.3	—	—	333	161
		40	11.6	13.0	0.00	178	—	—	311	164
	50	11.6	13.0	0.11	252	—	—	238	151	
	PbCl ₂	1.67	—	—	0.26	0.22	93	28	438	110
		10	10.7	12.9	0.00	5.04	81	32	430	143
	Pb ₂ O(OH) ₂	1.67	—	—	0.00	0.69	83	32	357	103
		10	11.2	12.6	0.00	3.00	111	38	319	149
Hg	HgO	1.67	—	—	133	1300	60	28	388	108
		10	10.8	13.0	1315	965	—	—	380	90
	HgCl ₂	1.67	—	—	560	1630	87	28	376	108
		10	10.4	13.0	670	475	118	26	472	98
Sn	SnO	1.67	—	—	0.07	1.14	70	28	353	103
		10	10.3	12.7	0.00	1.13	—	—	403	117
	SnCl ₂	1.67	—	—	0.22	1.33	71	27	361	110
		10	10.5	12.6	1.32	2.82	100	29	430	149
Cd	CdO	1.67	—	—	0.01	0.03	68	31	399	120
		10	10.9	12.8	0.04	0.02	—	—	365	128
	CdCl ₂	1.67	—	—	0.01	0.01	88	30	380	108
		10	10.7	12.9	0.01	0.02	94	26	357	123
	Cd(OH) ₂	1.67	—	—	0.00	0.00	81	32	384	117
		10	11.5	12.6	0.00	0.02	80	32	361	114
Ag	Ag ₂ O	1.67	—	—	—	—	62	28	369	105
		10	—	—	—	—	—	—	—	—
	AgCl	1.67	—	—	—	—	85	27	392	98
		10	10.4	12.7	—	—	83	32	357	108
Zn	ZnO	1.67	—	—	0.04	0.11	※	0	※	0
		10	—	—	—	—	—	—	0	0
	ZnCl ₂	1.67	—	—	0.03	—	80	0	242	0
		10	—	—	—	—	52	0	173	0
	Zn(OH) ₂	1.67	—	—	0.02	0.09	※	0	※	0
		10	—	—	—	—	14	0	27	0
Cu	CuO	1.67	—	—	0.00	0.01	65	30	361	100
		10	10.6	12.8	0.00	0.00	—	—	326	94
	CuCl ₂	1.67	—	—	0.02	0.03	88	31	296	120
		10	10.8	13.0	0.00	0.00	107	26	367	130
	Cu(OH) ₂	1.67	—	—	0.00	0.02	※	34	※	104
		10	11.4	12.5	0.00	0.01	90	24	234	73
Ni	Ni ₂ O ₃	1.67	—	—	0.01	0.03	68	32	380	103
		10	10.8	12.7	0.00	0.07	—	—	411	113
	NiCl ₂	1.67	—	—	0.01	0.03	100	30	380	99
		10	10.3	12.7	0.05	0.07	101	25	411	90
	Ni(OH) ₂	1.67	—	—	0.01	0.03	77	40	411	123
		10	10.2	12.7	0.00	0.00	78	28	380	115
Co	Co ₂ O ₃	1.67	—	—	0.06	0.00	65	27	369	102
		10	10.8	12.8	0.00	0.06	—	—	372	107
	CoCl ₂	1.67	—	—	0.00	0.00	112	26	407	102
		10	10.4	12.9	0.04	0.10	107	25	442	103
	Co(OH) ₂	1.67	—	—	0.12	0.00	77	38	380	117
		10	11.4	12.5	0.00	0.07	85	31	372	105
Fe	Fe ₂ O ₃	1.67	—	—	0.02	0.02	68	33	369	112
		10	10.5	12.9	0.04	0.08	—	—	365	101
		20	10.4	12.9	0.04	0.05	—	—	361	95
		30	10.5	12.9	0.03	0.05	—	—	369	107
		40	10.6	12.8	0.05	0.07	—	—	380	119
	50	10.5	12.8	0.03	0.06	—	—	369	112	
	FeCl ₃	1.67	—	—	0.02	0.03	92	27	380	103
		10	10.2	12.8	0.04	0.07	85	32	346	131
	Fe(OH) ₃	1.67	—	—	0.00	0.02	74	32	380	110
		10	11.4	12.6	0.03	0.06	86	32	396	124
Mn	MnO ₂	1.67	11.0	—	0.00	—	66	29	376	107
		10	11.0	—	0.00	—	65	32	357	111
Cr	Cr ₂ O ₃	1.67	—	—	0.01	0.00	68	31	388	103
		10	10.5	13.0	0.07	0.08	—	—	392	123
		20	10.6	13.0	0.14	0.00	—	—	392	123
		30	10.6	13.0	0.00	0.06	—	—	419	118
		40	10.5	12.9	0.07	0.12	—	—	396	117
	50	10.5	12.9	0.14	0.22	—	—	388	119	
	CrCl ₃	1.67	—	—	0.01	0.01	70	28	280	105
		10	10.1	12.5	0.31	0.00	51	22	242	101
	Cr(OH) ₃	1.67	—	—	0.01	0.18	81	36	384	112
		10	11.0	12.6	0.00	0.07	69	25	289	98
	CrO ₃	10	9.9	12.4	1375	475	89	25	472	103
	K ₂ CrO ₄	10	9.7	12.7	425	125	70	27	380	105
Mg	MgO	1.67	—	—	0.05	0.01	65	28	392	110
		10	11.0	12.6	0.00	0.02	—	—	415	120
		20	11.1	12.7	0.01	0.03	—	—	453	123
		30	10.9	12.7	0.01	0.04	—	—	457	115
		40	11.2	—	0.01	—	—	—	468	—
	50	11.1	—	0.01	—	—	—	515	—	
	MgCl ₂	1.67	—	—	0.03	0.01	90	30	399	109
		10	10.1	12.7	0.00	0.09	103	18	422	74
	Mg(OH) ₂	1.67	—	—	0.01	0.01	86	34	388	117
		10	11.3	12.6	0.02	0.01	81	31	392	110

配合: S : C : W = 1.0 : 0.3 : 0.4

※; オートクレーブ養生で供試体膨脹。

体の強度, PH および溶出試験結果を表一5に示した。

表一5の結果は, 同一バッチから作成した供試体をオートクレーブ養生と常温養生とに分けて養生したものである。重金属を添加しない場合を100(オートクレーブ養生の圧縮強度)として, 添加した場合の強度比を図一2に示した。

以下, 強度, 溶出およびPHについて特筆すべきことを記す。

強度について

表一5および図一2によると常温養生よりもオートクレーブ養生の方が, 重金属無添加のベースにおいて, 約3.5倍高い強度を示す。重金属添加によっても, この基本的な傾向はあまり変わらない。しかし, Pb; Zn; Cuなどの化合物では, 脱型までの前養生期間を相当長くしなければならなかったり, あるいはまた, 添加量を増加させると強度が著しく低下するなど, 硬化性, 強度等に悪影響が現われた。これらの影響は, オートクレーブ養生におけるよりも常温養生において顕著に現われた。オートクレーブ養生の場合でも, 混練・成形後, 型枠付きのままで直ちにオートクレーブ養生して, 前養生期間を設けない場合以外は, 常温養生の影響を受ける。従って, 常温養生での挙動は, オートクレーブ養生においても無視できない要因となる。

上記三種類以外の金属類に関しては, 硬化不良などの問題はなく, 成形後1日で脱型可能であった。また, オートクレーブ養生が有害であるというような結果も示さなかった。

以下, 表一5の実験で問題のあったPb, ZnおよびCuについて記す。

Pb: 常温養生の場合, PbO/C = 1.67%は成形後3日目に脱型可能。PbO/C = 10%から50%と添加量が多くなるほど硬化に長時間を要し, 50%では約7日を要す。

ただし, 28日強度は無添加よりも高い。

オートクレーブ養生の場合, 常温での前養生では硬化時間がかかり過ぎるので, 成形1日後に型枠付きのまま養生した。強度は, PbO/C = 10~20%で最高値を示し, 無添加よりも高い値を示した。30%では強度低下した。添加量と強度との関係で, 同様の傾向が後記の上給廃棄物でもみられた。

Zn: 常温養生では28日経過しても硬化しない。ZnO/C=1.67%~10%では, 型枠付きのまま湿気箱中に数日放置しておく, 表面が硬くなり脱型可能となる。しかし, 水中浸漬で崩壊する。

オートクレーブ養生, 成形後1日以上経過してからオートクレーブ養生したものは, ZnO/C=4%まで硬化し

表一6 亜鉛化合物の強度試験結果

配合	S:C:W=1:0.3:0.4M/C=0.1				
化合物	ZnS	ZnO	Zn ₂ SiO ₄	Zn(OH) ₂	Zn粉末
曲げ強さ Kg/cm ²	51	64	57	45	47
圧縮強さ Kg/cm ²	197	329	291	173	241

た。ZnO/C=6~10%では, 同一供試体中に, 添加量に比例して未硬化部分が残った。そこで, 3時間後にオートクレーブ養生を開始し, 前養生時間を短縮したところ, 表一6に示すような満足できる強度が得られた。この場合の温度上昇時間は12時間とし, 供試体が膨張しないよう配慮した。なお, ZnO同様, ZnCl₂, Zn(OH)₂なども, 常温では硬化しなかった。

Cu: 常温養生, CuOは1日で脱型可能であるが, Cu(OH)₂, CuCl₂は3日間を要す。

オートクレーブ養生, 1回の養生条件では, Cu(OH)₂添加の供試体は膨張し, ひびわれが生じた。

以上, 表一5の実験結果の一部を記したが, その配合

表一7 鉛および亜鉛化合物を添加した固化体の強度 (添加率:セメントの10%)

配合	S:C:W=3.3:1:1.33						S:C:W=1:1:0.55						S:C:W=0.3:1:0.35						S:C:W=0:1:0.35									
	養生状態		圧縮強度				養生状態		圧縮強度				養生状態		圧縮強度				養生状態		圧縮強度							
	オートクレーブ前養生日数	水中浸漬まで前養生日数	強度 Kg/cm ²	強度比	オートクレーブ前養生日数	水中浸漬まで前養生日数	強度 Kg/cm ²	強度比	オートクレーブ前養生日数	水中浸漬まで前養生日数	強度 Kg/cm ²	強度比	オートクレーブ前養生日数	水中浸漬まで前養生日数	強度 Kg/cm ²	強度比	オートクレーブ前養生日数	水中浸漬まで前養生日数	強度 Kg/cm ²	強度比								
PbO	3	×	27	439	165	1.10	1.45	1	×	—	697	—	1.07	—	1	×	4	498	842	0.68	1.12	5	○	5	446	743	0.78	1.05
PbO ₂	3	○	3	382	116	1.07	1.13	1	○	—	741	—	1.01	—	1	○	1	829	731	1.13	1.08	5	○	5	574	675	1.00	0.96
Pb ₂ O ₄	3	○	3	389	114	1.09	1.11	1	×	—	774	—	1.18	—	1	×	4	653	780	0.89	1.04	5	○	5	550	774	0.96	1.10
PbCrO ₄	3	○	3	427	116	1.20	1.13	1	×	—	727	—	1.11	—	1	○	1	818	778	1.11	1.15	5	○	5	588	694	1.02	0.98
PbSO ₄	1	×	—	288	—	0.90	—	1	×	—	539	—	0.82	—	1	×	27	605	710	0.82	0.95	5	×	—	285	—	0.50	—
ZnO	3	×	27	0	0	0	0	1	×	—	380	—	0.58	—	1	×	27	438	535	0.60	0.71	5	○	5	280	11	0.49	0.02
ZnS	3	○	3	384	110	1.08	1.07	1	○	—	779	—	1.06	—	1	○	1	856	856	1.17	1.26	5	○	5	600	729	1.04	1.03
Zn ₂ SiO ₄	1	×	—	0	—	0	—	1	×	—	260	—	0.40	—	1	×	1	346	4	0.47	0.01	5	○	5	0	6	0	0.01

○: 脱型してオートクレーブ養生 ×: 型枠付きでオートクレーブ養生 強度比: 無添加強度に対する比, 化合物間でベースが異なる場合がある。

表一 8 ZnO を添加したペーストの1週および4週強度

W/C	ZnO 添加率 M/C %	圧縮強度(Kg/cm ²)		強度比	
		1 w	4 w	1 w	4 w
0.30	0	652	793	1.00	1.00
	0.01	641	856	0.98	1.07
	0.05	711	853	1.09	1.07
	0.10	654	898	1.00	1.12
	0.50	584	796	0.90	1.00
	1.0	488	714	0.75	0.89
	2.0	444	715	0.68	0.89

(S : C : W = 1 : 0.3 : 0.4) は、W/C = 133% を示し、砂に相当するキラが極く微粒子である。このような特殊な配合では、元来、強度が低いので、より悪影響を受け易いように思われた。

そこで、セメントに対する影響をより明確にするために、セメントペーストのみに金属化合物を添加した実験を行なった。しかし、オートクレーブ養生では、シリカ分が無いとオートクレーブ養生の特長が生かされないのので、セメントペーストによる実験の他にキラを少量加えた富配合のモルタルでも検討した。

実験結果の一部を表一 7 に示した。表一 7 は鉛化合物と亜鉛化合物に関して、セメント量を増加し、W/C を小さくした場合の硬化状態を調べたものである。やはり、鉛化合物よりも亜鉛化合物の方が硬化性が悪い。

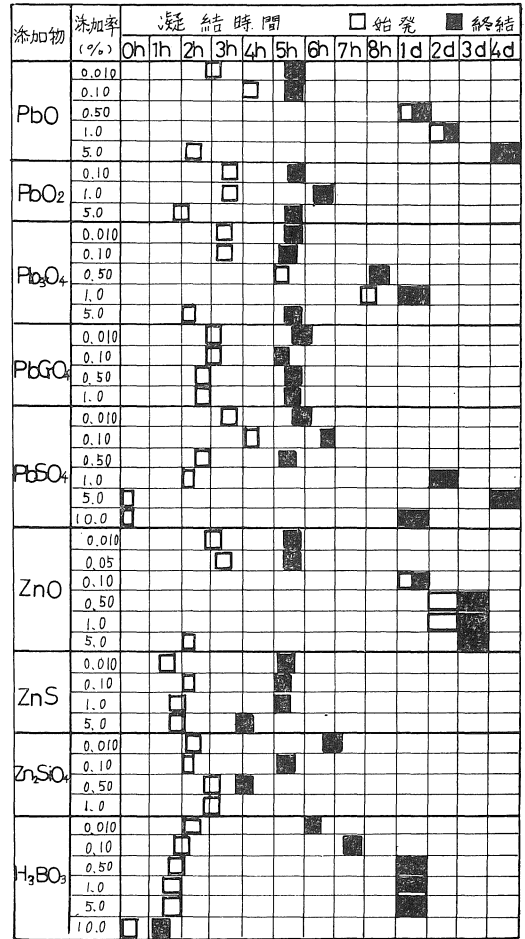
表一 5 の配合では、ZnO は常温養生で硬化不能であったが、表一 7 の S : C : W = 0.3 : 1.0 : 0.35, M/C = 0.1 の配合では充分ではないが硬化した。しかし、セメントペーストでは硬化していない。この点に関してやや詳しく調べ、ZnO のセメントペーストに与える影響を表一 8 に示した。

表一 8 によると、M/C = 1%, 2% で 1 週強度は著しく阻害されるが、4 週強度ではよく回復している。M/C = 3% では 4 週でも強度を発現しない。M/C = 0.5% 以下であれば 4 週強度はほとんど影響を受けない。

上記のように硬化不良となるものは、初期には、凝結性の異常を認めることができる。そこで、セメントの凝結試験を行ない、その結果を図一 3 に示した。図一 3 には、鉛および亜鉛化合物以外に、ほう酸をも加えたが、これは後述する上塗廃棄物中に含まれており、セメントの硬化を著しく妨害する物質だからである。

図一 3 に示した凝結試験結果と表一 8 に一例を示したような硬化状態とを合せて判断すると、セメントの受ける影響を次のような形態に分けることができる。

すなわち、①有害物質であっても添加量が少ないと、全く影響を受けない、②凝結遅延するが硬化して強度を発現する、③全く硬化せず、④偽凝結のように一瞬間



図一 3 鉛および亜鉛化合物を添加したセメントの凝結試験

なるが繰り返しのよって再び軟らかくなる、⑤急結する(硬化後ひびわれが生じる場合がある)、⑥急結するがいつまでも硬化しない、などである。

図一 3 での特長は、セメントに影響を及ぼす化合物は、添加量が多くなると終結時間が長くなり、更に多く 5~

表一 9 異常凝結の試験結果

配合	添加物	添加量 (%)	流下時間 (sec)	残留試料量
W/C + M = 0.40	なし	0	10	0
	PbCrO ₄	0.10	10	0
		1.0	12	0
		5.0	38	1/3
		10.0	∞	全量
PbSO ₄	0.10	10	0	
	1.0	10	0	
	5.0	38	1/3	
	10.0	∞	全量	
Zn ₂ SiO ₄	0.1	10	0	
	1.0	11	0	
	5.0	60	2/3	

10%以上になると急結の現象を示すようになることである。

この現象が顕著に認められる物質はPbCrO₄、PbSO₄ および Zn₂SiO₄ (その他 Na₂SiO₃, AlCl₃, FeCl₃, MnSO₄, MnCl₂, CrO₃, サッカロース (砂糖), ほう酸など) などである。これらの化合物添加による異常凝結は、JASS 5, 20 節試験の「異常凝結の試験方法」では測定困難なほどの瞬結であって、通常の使用水量では混練すら出来ない。それで、水量を増加し、流動性を増して、プレパクトコンクリート試験用フローコーンによって異常凝結性を調べた。その結果を表-9 に示した。3種類とも、セメントの5%以上の添加で異常凝結し、1%の添加からその徴が現われた。

以上、鉛および亜鉛化合物はセメントに悪影響を及ぼすが、その程度は添加量によって、また、化合物の種類によっても異なる。上記の中でもPbO₂, ZnS などは何等セメントの硬化性を阻害しない。

溶出について

強度上問題がなくなっても、固化体から重金属が溶出したのでは何にもならないので、溶出量の多少が処理方法の可否を決定する。

表-5において、常温養生とオートクレーブ養生と

表-11 養生水への溶出量 (ppm)

		Pb	Hg(全)	Sn	Cd	Zn	Cu	Ni	Co	Fe(全)	Cr(全)	Mg
水中養生水	酸化物	0.01	100	0.28	0.01	0.002	0.009	0.02	0.001	0.01	0.032	0.014
	水酸化物	0.02	—	—	0.009	0.013	0.012	0.02	0.001	0.05	0.0079	0.007
オートクレーブ養生水	酸化物	0.015	0.016	0.533	0.013	0.086	0.015	0.03	0.170	0.091	0.021	0.005
	水酸化物	0.163	—	—	0.01	0.091	0.140	0.034	0.143	0.195	0.0175	0.006
	塩化物	0.02	115	0.23	0.003	0.069	0.003	0.013	0.000	0.127	0.005	0.005
空気・蒸気復水 ※	塩化物	0.02	315	0.00	0.001	0.345	0.083	0.007	0.000	0.93	0.00	0.319

※オートクレーブ上昇時、100°Cでの空気抜き時に収集

次に、溶出量の多いHg およびCr⁶⁺化合物について述べる。

Hg：常温、オートクレーブ両養生ともに溶出量が多く、セメントによる固化は適さないようである。表-11に示すように養生水にさえ、基準値を上まわって溶出している。ただし、実際には、このように多量にHgを含む廃棄物はないと思われる。本実験では、他の金属と同量添加したので上記の結果となった。が、添加量を減らしても、オートクレーブ養生は適さないと思われる。

Cr⁶⁺：両養生とも溶出量が多いが、特に常温養生よりもオートクレーブ養生の方が多い。しかし、高炉セメ

表-10 有害な産業廃棄物に係る判定基準

昭和48年総理府令第5号の判定基準 (mg/l)							
項目	水銀	カドミウム	鉛	有機リン	6価クロム	砒素	シアン
埋立処分	0.005	0.3	3	1	1.5	1.5	1
海洋投棄処分	0.005	0.1	1	1	0.5	0.5	1

で、顕著な差異を示したものは鉛化合物である。常温養生ではPbO添加量が多くなるほど、溶出量が多くなり、表-10の判定基準値を大きく上まわった。一方、オートクレーブ養生では、PbO/C = 1.67~50%で、溶出量は0.16ppm以下であり、常温養生のように添加量に比例して溶出量が増加するという傾向を示さない。PbO/C = 50%において溶出量は0.11ppmを示し、常温養生の1/2300となり、著しい溶出の減少が認められる。

その他の金属化合物類では、Hg および Cr⁶⁺ 化合物以外のものは、両養生とも溶出量が極めて少なく、両養生に大差ないが、Sn, Fe などにオートクレーブ養生の有効性が多少認められる。いずれにしても、両養生とも、環境基準値よりはるかに少ないので問題はない。

なお、養生水、ドレン水への溶出が心配されるので、その排水試験を行なった。その結果を表-11に示した。Hg および Cr⁶⁺ (後述) 以外は問題ない。

ント(C種)を使用した実験結果⁶⁾では、オートクレーブ養生で好結果を得ており、また、常温養生でもセメント以外に石膏、水酸化アルミ、石灰、等を添加する方法⁴⁾で溶出量を低下させている。

Cr⁶⁺の添加量が少ない後記のクロムメッキスラッジによる実験では、基準値以下の結果を得ているので、Cr⁶⁺の添加量が少なくなれば、固化できると思われる。ここでは、さらに、CrO₃ および K₂CrO₄ をセメントの10%添加した場合について、二、三検討してみた。その結果を表-12に示した。表-12は、普通セメント以外に高炉セメント各種と水淬を用いた。また、Cr⁶⁺にPbあるいはFeなど他の金属化合物を添加した。こ

表-12 Cr⁶⁺ 添加固化体の強度と溶出

	セメントの種類 (C)	添加化合物 (M)	添加率 (%)	曲げ強度 Kg/cm ²		圧縮強度 Kg/cm ²		Cr ⁶⁺ 溶出量 ppm	
				オートクレーブ	常温	オートクレーブ	常温	オートクレーブ	常温養生
キ ラ ・ セメント ・ モルタル S : C : W 1 : 0.3 : 0.4	普通ポルト ランドセメ ント	無添加	0	71.1	29.1	373	103	3 ←養生中に 汚染 57 その他 養生水 からも 検出 355 450	養生水中 へ溶出 (1本/1ℓ : 5ppm 以上)
		PbCrO ₄	10	106.9	34.4	427	116		
		CrO ₃ 同時に PbO) 添加	10 10	80.3	25.2	451	101		
		CrO ₃) PbO) ② ↑ ①	10 10	90.9	32.0	497	141		
	CrO ₃) 上絵廃釉)	10 10	88.1	41.3	348	177			
高炉セメント C種	無添加	0	69.5	36.1	302	157	0		
	CrO ₃	10	43.9	65.6	189	260	36		
セメント ペースト C+M : W 1 : 0.35	普通ポルト ランドセメ ント	無添加	0	81.9	93.6	575	705	釜の中の蒸 気, ドレン 水中へ多量 に溶出 (20本/10ℓ : 500ppm 以上)	養生水中へ 溶出 (1本/1ℓ : 5ppm以上)
		PbCrO ₄	10	94.3	72.6	588	694		
		CrO ₃	10	51.1	62.2	266	421		
		K ₂ CrO ₄	10	121.3	75.9	589	607		
	高炉セ A	K ₂ CrO ₄	10	122.3	※11.9	492	831		
	B	〃	10	96.7	※16.4	560	689		
	〃 C	〃	10	78.1	126.4	525	694		
普セ1 : 水滓8	〃	10	81.6	108.9	491	447			

※ 供試体にクラック発生 (4×4×16cm)

れは不溶解性の PbCrO₄ 等の形で固着しないものかと考えたからである。

その結果は、溶出についてはやはり問題があり、すべて基準値を遙かに上回った。養生水にさえ多量に溶出し、養生水はすべて黄色を呈した。(例えば、1ℓの水に4×4×16cm供試体を1本浸漬しておくで50ppm以上溶出する。)

オートクレーブ養生水には、さらに多量に溶出しおり、また、蒸気によっても汚染されるらしく、添加していない供試体から3.0ppm検出されるなど Cr⁶⁺ のオートクレーブ処理は相当難しいと思われた。

Cr⁶⁺ の溶出は Pb の添加では改善されなかったが、高炉セメントの使用は相当良好(溶出量%以下に減少)のようであった。混合比1:8のような多量の水滓の使用は一層有効かも知れない。目下、溶出試験中である。

PH について

溶出試験試料液の PH を測定した。オートクレーブ養生の方が、常温養生より、PH が平均、約2小さい。オートクレーブ養生では9.7~11.6であり、常温養生では12.4~13.0である。

攪拌時間を6時間から5分に短縮した場合の PH の差は、両養生とも、約0.1 (50個の平均) でほとんどな

いに等しい。粉碎試料片に注水した瞬間からアルカリ性を示す。前記溶出量は、このセメントの Ca(OH)₂ などによるアルカリの影響を受けていることになる。

たとえば、Ca(OH)₂ 飽和溶液への溶解性を調べた資

表-13 水酸化カルシウム飽和溶液及び水に対する溶解性³⁾

重金属化合物	水に対する溶解度 (g/100ml)		水酸化カルシウム に対する見かけの 溶解度 (g/100ml)	
CdCl ₂ · 2½H ₂ O	90	(0°C)	0.82	(24°C)
3CdSO ₄ · 8H ₂ O	76	(0°C)	1.21	(〃)
CdO	不溶	(-)	不溶	(〃)
CdS	0.13×10 ⁻³	(18°C)	0.13×10 ⁻⁵	(〃)
PbCl ₂	0.67	(0°C)	0.68	(〃)
PbSO ₄	4.3×10 ⁻³	(25°C)	1.4×10 ⁻³	(〃)
PbO	1.7×10 ⁻³	(20°C)	44×10 ⁻³	(〃)
PbS	0.3×10 ⁻⁴	(18°C)	33×10 ⁻³	(〃)
ZnCl ₂	432	(25°C)	1.45	(〃)
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	96.5	(20°C)	1.10	(〃)
ZnO	0.16×10 ⁻³	(29°C)	0.47×10 ⁻³	(〃)
ZnS	0.69×10 ⁻³	(18°C)	0.78×10 ⁻³	(〃)
CuSO ₄ · 5H ₂ O	143	(0°C)	1.24	(〃)
CrO ₃	164.9	(0°C)	>2	(〃)

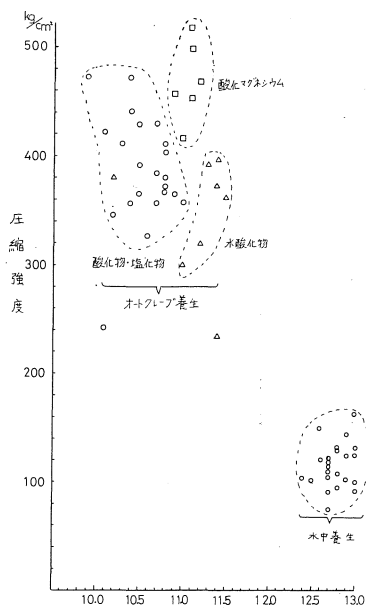


図-4 固化体のPHと強度との関係

料³⁾によると、表-13に示すように、PbOなどは水に対する溶解性よりもアルカリ性で溶解度が増加している。一方、ZnCl₂などは水に対する溶解性の方が大きい。その他の金属についても溶解度とPHの関係¹¹⁾を考慮して検討すべきであろう。

強度とPHとの関係を見ると図-4のように化合物別にグループ分けできる。測定した簡単なPHから溶出量を推定することを当初の目的としたが、上記のように両養生と、各種金属間にしかPHの差は認められなかった。

以上、重金属試薬による基礎の実験結果をもとに、強度と溶出について検討してきたが、次に実際の廃棄物を用いた結果について記す。

4-2 産業廃棄物による実験

陶磁器上絵廃棄物による実験

キラ・セメント混合物中に上絵廃棄物をセメントの10~50%添加した。産業廃棄物を処理する場合には、最終処理物を増加させない事が大切であるが、今回は基礎資料を得ることを目的としたので、この点に関する配慮を省いた。

一般にいろいろな物質を含んだ廃棄物をセメントで固化化する場合には、セメントの硬化性に悪影響を及ぼす物質の挙動に支配されると考えられる。この上絵廃棄物の場合には、PbOとB₂O₃をあげることができる。やはり、これらの特徴的な挙動を示した。即ち、前養生期間中(常温1日)には硬化しなかった。特に20%以上の添加では、まったく硬化せずに流動性を帯びていた。そこで、供試体成形時に余分に盛っておいた部分を押えるようにして取り除き、上面に鉄板を載せ、型枠付きのま

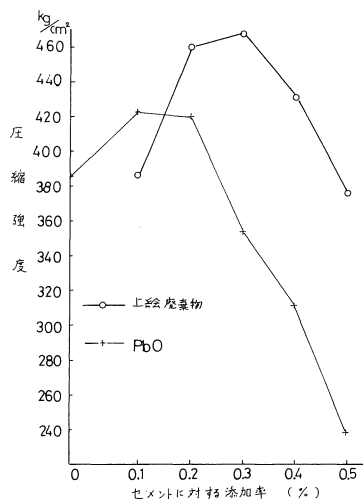


図-5 上絵廃棄物の添加量と強度

ま養生した。

強度試験結果を図-5に示したが、図-5は普通よりやや高い強度を示している。これは、上記の作業で自然に再振動締めが行なわれたことと、オートクレープ養生を未硬化の状態から開始したことによるとと思われる。

一般に、オートクレープ養生する場合には、未硬化の状態から養生を開始すると強度が高くなる傾向がある。

上絵廃棄物の中にはPbOが約50%含まれているので、図-5の添加量を $\frac{1}{2}$ としてとらえると、ピークの位置が等しくなり、PbO試薬による実験結果と同じ挙動を示しているといえる。

オートクレープ養生供試体の溶出試験結果は、添加量Pb 10%で、00.0ppm、50%で0.23ppmと少ない。その他の有害物質は成分分析では検出されていないので問題はない。(参考までに、Cr:10%, 50%共に0.00ppm)

従って、キラ・セメントオートクレープ固化化で、この上絵廃棄物を無害化することができた。

クロムメッキスラッジによる実験

配合は、キラ=0.8、スラッジ=0.2、セメント=0.3、水=0.75で、前記の配合と比べて水分とスラッジ量が多い。オートクレープ養生圧縮強度は95Kg/cm²と低い。この主原因は水分の非常に多いことである。クロムスラッジを添加すると粘性が高くなり、通常の水分では軟練

表-14 オートクレーブ硬化骨材の性質

骨材の種類	粒径 (mm)	比 重		吸水率 (%)	実積率 (%)	10% 破壊値 (TON)
		絶 乾	表 乾			
キラ・セメントによる人工骨材	10~15	1.71~1.99	2.04~2.21	9.2~19.7	58.1~64.8	8.7~30.5
市販焼成人工軽量骨材	"	1.2~1.7	1.2~1.4	2~8	60~65	5~12
川 砂 利	"	2.5~2.7	2.5~2.7	0.2~2	60~64	20~35

りによる成形ができないためである。硬練りでプレス成形すれば、相当高い強度を示すであろう。なお、スラッジの含水量は 400%である。

溶出量は、Cr (全)、0.325ppmと少ない。スラッジの色から判断して、大部分が Cr^{3+} となっているからと思われる。

5. オートクレーブ硬化骨材化の提案

Pb, Cd などを含む廃棄物をオートクレーブ処理によって無害化する場合に、成形物の形状を骨材¹³⁾とすると都合の良いことが多くなる。

骨材に固化したものを、さらにセメント、アスファルト、プラスチック(この骨材は耐熱的である)などによって固化すれば二重に安全となる。この骨材を埋立処分地域の工事¹²⁾に使用するなど、使用地域を限定すれば有害物質拡散の心配もなく利用できるのではないか。また、この骨材使用のコンクリート二次製品を製造し、同様の地域で使用するなど、活用化の可能性が考えられる。

骨材としての物理的性質を表-14に示したが、人工軽量骨材と河川砂利との中間的な性質を示している。表-14の結果は重金属無添加の結果であるが、表-5で見て来たように重金属添加によって強度低下しないので問題はない。むしろ、骨材製造では、使用水量を少なくした硬練配合を用い、ペレタイザー(造粒機)で締固めるので、軟練りの表-5の値より全体に強くなるはずである。(たとえば、直径13mm程度の粒子を上下から押さえると約200kgの強度を示す。)

オートクレーブ硬化骨材の利点は、上記の安全性と活用化の可能性大の他に、製造過程とか、運搬など実際上での取扱いが容易なことである。たとえば、①型枠が不要である。②Pb, Zn など脱型強度が得にくいもののハンディキャップがなくなる。(①, ②はプレス成形でも同じこと)③オートクレーブの活用度が高い。④無造作に取扱ってもブロックのように割れない。⑤釜およびトラックへの積み込み取出しが容易である。

6. ま と め

①キラ・セメント混合物中に各種重金属を添加し、オートクレーブ養生した場合の強度、溶出量、PHを調べた結果、実験を行なった範囲では、Hg, Cr^{6+} を除くすべての金属類においてオートクレーブ固化は有効であることが判明した。

②固化処理では重金属が溶出しないことが第一条件であるが、固化したものを埋立処分あるいは活用化する場合など、強度が低いと取扱いが難しくなるので、かなりの強度が必要である。この点、オートクレーブ養生の場合は、高強度を短時間に発現させることができる。

③PbO, ZnO等添加の成形物は、常温養生では硬化遅延したり不能となるが、オートクレーブ養生によって容易に硬化する。しかし、過度の添加は異常凝結するなど問題がある。

④鉛含有廃棄物は、オートクレーブ処理が適している。常温養生に比べて溶出量、硬化性ともに著しく改善される、従って、鉛含有量の多い上絵廃棄物などの固形化は容易である。

⑤試薬を用いて求めた基礎的事項が、実際の廃棄物である上絵廃棄物にうまく適合した。他の廃棄物についても構成成分に基づいて、この資料を利用すれば適切な対応ができると思われる。

以上、一部の重金属試薬を用いた初歩的なデータに過ぎないので、さらに多くのデータを得ると共に、内容を深めて行く必要があると考えている。

謝辞 本研究での溶出試験の大部分は愛工大、環境工学研究所で行なっていただいた。同研究所 大田洋助教授および大矢公彦講師には多くの助言と御協力をいただいた。また、本学研究員(K.K.キラククス社員)松本修身、白木央の両氏には実験、資料整理などで協力を得た。ここに記して、感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 柳下正治：有害物質含有汚での適正処理と今後の課題、その1~その4。公害と対策 Vol.11, No. 2~No.5. 1975.
- 2) 森野奎二：産業廃棄物のオートクレーブ処理。愛工大研究報告, No. 8. 1973. pp. 79—88
- 3) 高橋, 新門, 開田, 長谷川：重金属類を含む産業廃棄物のセメント類による固化に関する基礎的研究, セメント技術年報, 1973 pp. 91—95
- 4) 高橋, 新門, 開田, 宇野：重金属類を含む産業廃棄物のセメント固化処理の検討。セ技年報, 1974 pp. 121—124
- 5) 田代, 河上：セメントによるクロムイオンの処理について。セ技年報, 1973 pp. 101—104
- 6) 田代, 藤井, 三好：メッキ廃水スラッジのセメントによる固化に関する研究。セ技年報, 1974 pp. 125—127
- 7) 中堂, 爾見, 檜垣：水熱合成によるカルシウムシリケート水和物の強さにおよぼす諸要因、とくに金属酸化物添加の影響。セ技年報, 1967 pp. 64—70
- 8) 遠山, 中村, 小松：ケイ酸カルシウムを捕集材とする重金属の捕集について。水処理技術。Vol. 114, No. 5, 1973 pp. 463—467
- 9) 遠山, 上田, 中村, 宮崎, 小松：ケイ酸カルシウムによる排水中の有害成分の捕集について。水処理技術。Vol. 15, No. 1, 1974 pp. 129—133
- 10) 小林, 森分, 東本, 日野：重金属含有スラッジのレジンコンクリート固化について。公害と対策。Vol. 10, No. 9, 1974 pp. 985—989
- 11) データシート：各種金属の溶解度とPHとの関係。公害と対策。Vol. 11, No. 5, 1975 pp. 569
- 12) 前田, 広川, 太田, 森脇：産業廃棄物の埋立素材化と施工事例。施工技術, 1975, 6月号 pp. 34—52
- 13) 森野：オートクレーブ硬化骨材の性質について。愛工大研究報告, No. 9, 1974 pp. 189—192