論文 製紙スラッジ焼却灰を用いたジオポリマーおよびその放射能汚染水の 処理への応用に関する研究

李 柱国^{*1}·池田 攻^{*2}

要旨:本研究では、3種類の製紙スラッジ焼却灰(PS 灰, PSA)の物理性質と化学成分を測定し、活性フィラーと してジオポリマー(PSA-GP)を試作し、その各種性能を考察した。また、PS 灰と PSA-GP の内部構造を考察し、 PSA-GP の高液固比と低強度の原因を明らかにした。なお、Sr(NO₃)₂ と CsNO₃ の添加によって、模擬放射能汚 染水を用いた PSA-GP の性能変化および核種の固定率を考察した。主な結果は次のようである。1) PS 灰の多 孔質構造により PSA-GP の液固比を 1.0 以上にする必要がある。2) PSA-GP は多孔質体であり、その強度と密度 が小さい。3) 2 核種の添加によって PSA-GP の強度は若干低下する。4) PSA-GP のストロンチウムとセシウム の固定率はそれぞれ 99.5% と 95.0% 以上を達成できる。

キーワード:製紙スラッジ焼却灰,ジオポリマー,曲げ強度,空隙率,放射性物質固定

1. はじめに

製紙スラッジ(PS)は、古紙からパルプ繊維を回収する 際に排出される。その焼却処理により焼却灰(PS 灰)とし て減量化されている。製紙業界は、資源有効利用促進法 (平成3年法律第48号)に基づき「平成25年度までに 古紙利用率が64%になる」という目標に取り組んできた。 製紙スラッジの発生量は、製紙量に依存し、古紙利用率 の増加に伴い増加する。日本製紙連合会と公益財団法人 古紙再生促進センターの公表データより、製紙スラッジ の発生量(絶乾ベース)と古紙利用率を図-1に示す。

PS 灰は、土壌への有害物質の溶出基準を満たさない場 合が多いため、直接埋立処分できない。埋立を行う場合、 遮水シート等で浸透水の外部への流出を防止できる管理 型処分場で埋立処分をしなければならない¹⁾。PS 灰の再 資源化用途は、石炭灰と同様にセメント原料向けが主体 である。しかし、PS 灰が嵩高であることによりセメント 工場への輸送費は高額である。また、アルミナ分を多く 含むことにより、セメント原料としては不向きであるケ ースが報告されている¹⁾。

最近では, PS 灰の造粒・水熱固化による路盤材や土壌 改良材の製造および製紙用顔料・填料などの新規の用途 開発を進めており,その成果が実用化されてきている²⁾ が,このような新規用途での利用量はまだ少ない。また, セメント原料の国内需要が減少しており,さらに最終処 分場も少なくなってきていることから, PS 灰を大量に再 資源化できる新規技術の開発が望まれている。

一方,二酸化炭素排出の観点からポルトランドセメン トを代替でき,かつ,廃棄物を主原料とすることができ るジオポリマー(GP)は,環境に優しい材料としてその研 究開発が近年活発になっている。GPは,活性フィラーと アルカリ活性剤の混合物が縮重合により硬化したもので



図-1 製紙スラッジの排出量と古紙の利用率

ある。活性フィラーとしては、メタカオリン、フライア ッシュ、高炉スラグ微粉末、都市ごみ焼却灰溶融スラグ 微粉末³⁾および下水汚泥溶融スラグ微粉末⁴⁾などが知ら れている。GPは、強度発現が早く、耐硫酸塩性が高く、 耐酸性に優れる。なお、GPの縮重合反応による高分子化 過程は、有害な元素を無機ポリマー構造の中に閉じ込め、 重金属および放射性物質をその内部に固定・吸収するこ とができる。GPを重金属イオン吸着材として利用する研 究が報告されている^{5),6)}。高岡らは、福島第一原子力発電 所周辺のセシウム含有の瓦礫焼却飛灰をGPで固化し、 焼却飛灰の放射性セシウムを固定する方法を提案してい る⁷⁾。しかし、フライアッシュや高炉スラグ微粉末や都 市ごみ焼却灰溶融スラグ微粉末などの常用の活性フィラ ーを用いたジオポリマーの液固比は通常0.5以下である。 それ以上にすると、固液分離が起こり、アルカリ溶液の

*1 山口大学大学院理工学研究科 情報デザイン工学系専攻 准教授 博士(工学) (正会員) *2 山口大学 名誉教授 理学博士

サンプ	密度	比表面積	化学組成(%)											
ル名	(g/cm^3)	(cm^2/g)	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K_2O	P_2O_5	SO_3	その他*
ОТо	2.46	4340	12.04	0.90	33.62	1.55	0.03	37.52	1.42	0.24	0.84	4.73	6.15	0.96(0.03)
OTs	2.29	4660	21.22	1.38	28.92	2.18	0.03	31.88	2.93	0.54	1.01	2.34	6.06	1.51(0.04)
N	2.19	4880	23.60	0.72	14.31	2.65	0.34	33.12	10.13	0.78	0.80	3.76	8.93	0.86(0.07)

表-1 使用した PS 灰の物理・化学特性

注:* 微量元素の総量: ZnO, CuO, BaO, SrO, NiO, PbO, ZrO₂, CeO₂, Cr₂O₃, Bi₂O₃,Cl等, ()内の数字は SrO の量で, Cs₂O は未検出

ブリーディングが生じて, 放射性物質は GP の外に拡散す る恐れがあるためである。そこで, 既存の活性フィラーを 用いた GP は, 放射能汚染水の処理は可能であるが, 処理 能力は低い。

本研究では、PS 灰の新たなリサイクル方法の開発を目 指して、PS 灰を活性フィラーとするジオポリマー (ここ に、PSA-GP と略称する)の作製を試み、その性能を考察 する。さらに、PSA-GP の特性を活かして、放射能汚染水 の大量処理に利用する可能性を検討する。

2. 実験概要

2.1 製紙スラッジ焼却灰の特性

3 製紙工場の PS 灰のサンプル (ここに、それぞれ「OTo」、 「OTs」および「N」と略称)を採取して、その化学組成、 密度、ブレーン比表面積及び材料構造の特徴を評価した。 その結果として、密度、比表面積および化学組成を表-1 に 示す。ブレーン値は PS 灰粒子の内部細孔の内面積を含まな いが、粒子の粗さを反映できると思われる。PS 灰は、密度 と粉末度が JIS II 種のフライアッシュと同程度であり、主 成分は SiO₂, Al₂O₃および CaO であるが、他に SO₃ も高く、 N灰の MgO も高い。ジオポリマーの硬化に必要な活性成 分 SiO₂, Al₂O₃を有するため、活性フィラーとして使うこと ができる可能性が大きい。

後述のように、PS 灰を使って GP を作る際に、液固比を 1.0 以上に大きくしないと、練混ぜできない。これは、PS 灰の液体吸着能力が高いためである。PS 灰の高液体吸着性

のメカニズムを解明するために,SEM(走査型電子 顕微鏡)によって PS 灰の構造特徴を観察した。PS 灰の表面形態の SEM 写真を図-2に示す。図-2に示 すように,PS 灰がスポンジ状の多孔質になっている。 また,OTs 灰に繊維状の物質が見られる。紙面の都合 で PS 灰のX線回折分析の結果を示すことができない が,繊維状のものはエトリンガイトであることを確認 した。これは,OTs 灰の場合,焼却後の散水処理があ り,成分の再結合でエトリンガイトが二次的に生成し たためであると考えられる。PS 灰の多孔質構造は, その液体強吸着性の原因であると考えられる。この液 体強吸着性を生かして,放射能汚染水を処理しうると 考えて,本研究では PSA-GP でセシウムとストロンチ ウムを固定する能力を考察した。

2.2 PSA-GP の調合および実験方法

ジオポリマーに用いたアルカリ溶液は、0号液及び1号 液の2種類であった。0号液は、1号水ガラス水溶液(比 重1.27g/cm³, Na₂O·2SiO₂の濃度24%)と苛性ソーダ水溶 液(比重1.33g/cm³,濃度32%,モル濃度10M)を3:1の 体積比で混合したものである。1号液は、上記1号水ガラ ス水溶液のみからなるものである。前記の3種類のPS灰と 2種類のアルカリ溶液を使って,**表**-2に示す調合でPSA-GP を作製した。液固比は、OTs灰を使ったGPは1.05であっ たが、OTo灰とN灰を用いた場合は1.20とした。後者の液 固比が大きいのは、前述したようにOTo灰とN灰がスポン ジ状の構造をもつためである。液固比を1.05または1.20以 下にすると、試料は硬く、練混ぜが困難である。

セシウムとストロンチウムの固定能力を考察するために, 非放射性の硝酸ストロンチウムと硝酸セシウム(ここに,そ れぞれ SN, CN と記す)を PS 灰の質量の 1%を外割添加し PSA-GP を作製した。すなわち, CN と SN の添加で,放射 能汚染水を用いることを模擬した。今回の実験では OTo 灰 を用いた場合は,硝酸セシウムと硝酸ストロンチウムのい ずれかを単独混合したが,OTs 灰と N 灰を用いた場合は 2 核種を同時に添加した。1%の添加率は,原子換算では, Sr=0.4140%, Cs=0.6819%で,それぞれ 2.09×10¹²Bq/g, 2.19 ×10¹²Bq/g の放射線量に相当する。

アルカリ溶液と前処理されない PS 灰を練り混ぜた後, 曲げ試験体(寸法:2×2×8cm)をシリーズ別に3本作製し

配合の記号 s-0 N-0 N-1 s-1 0-00-1 OTo OTs 構成 PS 灰 Ν 材料 アルカリ溶液 0 号液 1 号液 0 号液 1 号液 0 号液 1 号液 水 (質量比%) 42.0 41.4 39.4 42.0 41.4 38.9 アルカリ成分(%) 12.5 13.1 11.8 12.3 12.5 13.1 小計 (%) 51.2 54.5 54.5 PS 灰 (%) 45.5 48.8 45.5 合計 (%) 100 100 100 液固比 1.20 1.20 1.05 0.92 0.91 水とPS 灰の質量比 0.81 0.80 0.92 0.91 注:アルカリ成分は、水に溶ける前の水ガラスと苛性ソーダである。

表-2 PSA-GPの調合

た。作製した試験体を1時間後にラップで封緘して,温度20±3℃の養生槽に気中養生を行った。翌日に脱型して28日材齢まで気中封緘養生を続けた。

28 日間封緘養生後,密度(ここに,表乾密度と称する) と曲げ強度をそれぞれ測定した。曲げ強度の測定は3点 法で行い,曲げ強度は3本の試験体の平均値とした。ま た,曲げ試験試験の折片を利用して,JIS R1250(サンプ ルを105℃で24時間乾燥して24時間水中に浸漬した。) に準じて吸水率と空隙率を測定し,PSA-GP 硬化体の内 部構造を観察した。

なお、曲げ試験の折片を、R.H.45~55%の空気中に7 日間乾燥して気乾密度を測定した(測定時の相対湿度が 53%であった)。その後、折片を粒径が4mm以下になる ように粉砕した。さらに、酸性溶出環境を想定して pH4.01の標準緩衝液に、液-固体比が10の条件でPSA-GP 粉粒体を12.5g投入し、60rpm.の速度で6時間振盪回転 した後、ICP-AESによってストロンチウムとセシウムの 溶出量を測定した。



図-2 PS 灰の表面形態の SEM 写真(左: 250 倍,右: 3000 倍)

練混ぜ後から硬化開始までの時間,いわゆる可使時間 の測定方法はまだ確立されていないため、本研究では、室 温 20±3℃の条件下で、平滑にした試料面を実験室用ミ クロスパーテルで突き刺し、圧痕に液の進入が認められ ず、かつ圧痕が明瞭に残るまでの時間を計測し、可使時 間とした。

3. 実験結果および考察

3.1 PSA-GPの性能および放射性核種の添加の影響

液固比が 1.05 または 1.20 であっても, PSA-GP にはっき りしたブリーディングが生じなかった。また,可使時間に ついては,1 号アルカリ溶液を用いた場合,可使時間が 約 10 分であった。これに対して,0 号液を用いた場合は 可使時間が約 20 分であった。

PSA-GPの28日材齢の曲げ強度および密度を表-3に示 す。PSA-GPの曲げ強度は、試験体の種類にもよるが、 概して1MPa前後(圧縮強度の推定値は5MPa弱)であ った。この強さは、通常の気泡コンクリート(ALC)と 同程度である。また、気乾密度は1.2g/cm³以内であった。 したがって、PS灰を使って非耐力部位用の軽量建材を作 ることが可能である。

アルカリ溶液の種類の影響については、OTo灰の場合, 1 号液のほうが 0 号液より曲げ強度は高かった。しかし, OTs や N を使った場合は0 号液を用いた GP の曲げ強度は 高かった。即ち、アルカリ溶液の種類の影響について一義 的な傾向が見られなかった。理由が不明であるが、水ガラ スのみである 1 号液を使うと、アルカリ溶液の SiO2成分 が多くなり、SiO2の含有量が相対的に少ない OTo を用い た GP 中の SiO2を増加するためであると推測している。

図-3 に各シリーズの比強度(=曲げ強度/表乾密度)を示 す。同図によれば, SN や CN を PSA-GP に単独に添加す る場合,核種の添加が PSA-GP の比強度に影響を殆ど与え



図-3 PSA-GPの比強度(曲げ強度/表乾密度)

表-3 PSA-GPの密度と曲げ強度

調合の記号	表乾曲	密度(g/cm ³)		
(模擬核種の添加有無)	け強度 (MPa)	表乾	気乾	
o-0 (添加無)	0.91	1.46	0.97	
o-0 (Sr(NO ₃) ₂ , 1%添加)	1.00	1.47	0.95	
o-0 (CsNO3, 1%添加)	0.85	1.46	1.07	
o-1 (添加無)	1.83	1.58	1.11	
o-1 (Sr(NO ₃) ₂ , 1%添加)	1.72	1.58	1.09	
o-1 (CsNO3, 1%添加)	1.78	1.61	1.22	
s-0 (添加無)	1.23	1.49	1.08	
s-0 (Sr(NO ₃) ₂ , CsNO ₃ 各 1%添加)	0.91	1.50	1.14	
s-1 (添加無)	0.92	1.59	1.11	
s-1 (Sr(NO3) ₂ , CsNO ₃ 各 1%添加)	0.67	1.62	1.12	
N-0 (添加無)	1.14	1.55	1.05	
N-0 (Sr(NO ₃) ₂ , CsNO ₃ 各 1%添加)	1.10	1.54	1.03	
N-1 (添加無)	0.90	1.55	1.00	
N-1 (Sr(NO3) ₂ , CsNO ₃ 各1%添加)	0.74	1.54	1.00	

ないことが認められた(OTo 灰を用いた6シリーズの結果 を参照)。しかし、OTs 灰やN灰を用いた場合、SNとCN の同時添加によって、曲げ比強度は低下する傾向が見られ た(Ots 灰とN 灰を用いた8シリーズの結果を参照)。 表-4に各シリーズのPSA-GPの吸水率と空隙率を示す。

同表に示す結果を見ると、PSA-GPの吸水率と空隙率は、 高炉スラグ微粉末やフライアッシュを用いた通常のジ

表−4 PSA-GPの吸水率と空隙率								
調合の記号	吸水率	空隙率						
(模擬核種の添加有無)	(%)	(%)						
o-0 (添加無)	44.4	39.3						
o-0 (Sr(NO ₃) ₂ , 1%添加)	51.6	44.7						
o-0 (CsNO3, 1%添加)	43.9	39.4						
o-1 (添加無)	45.4	45.7						
o-1 (Sr(NO ₃) ₂ , 1%添加)	47.5	47.1						
o-1 (CsNO3, 1%添加)	46.8	47.5						
s-0 (添加無)	46.1	40.8						
s-0 (Sr(NO ₃) ₂ , CsNO ₃ 各 1%添加)	47.8	42.8						
s-1 (添加無)	46.1	45.6						
s-1 (Sr(NO3)2, CsNO3各1%添加)	45.4	45.0						
N-0 (添加無)	40.0	38.2						
N-0 (Sr(NO ₃) ₂ , CsNO ₃ 各 1%添加)	38.7	36.1						
N-1 (添加無)								
N-1 (Sr(NO3), CsNO3各1%添加)	48.8	45.4						

注:N-1(添加無)の供試体は、水に浸漬した間に崩れた ため、測定できなかった。 オポリマーに比べて高い ことがわかった。PSA-GP の強度が低いのは,空隙率 が高いためである。また, SN, CN の単独添加と併用 にかかわらず,核種の添加 が PSA-GP の吸水率と空隙 率に影響を殆ど与えなか った。

3.2 PSA-GPの内部構造

PSA-GP 硬化体の高空隙 率の原因を解明するため に、6 シリーズの核種を添 加しない PSA-GP 硬化体の 内部構造を電子顕微鏡で 観察した。図-4に PSA-GP 硬化体の SEM 写真を示す。 PSA-GP 硬化体の記号の真 ん中の数字は、アルカリ溶 液の種類を指す。例えば、 OTo-0-GP は、OTo と0号 アルカリ溶液を用いた PSA-GP 硬化体を表す。

図-4 に示すように,用いた PS 灰の種類に拘らず, PSA-GP 硬化体はスポンジ 構造をもつ無定形のゲル からなるものである。しか し,OTo-1-GP と OTs-0-GP

に六角板状結晶が観察された。これらの結晶は $Ca(OH)_2$ であると容易に想定されたが, SEM-EDS 分析と XRD 測 定(紙面の都合で XRD の測定結果グラフをここに省略さ せていただく)によると,これらの結晶に Na, S および酸 素元素は多く含有しており, Na₂SO₄(鉱物名: Thenardite) である。

3.3 PSA-GP の放射線核種の固定率

酸性水環境における PSA-GP からのストロンチウムと セシウムの溶出試験結果を表-5 に示す。SN の単独添加や SN と CN の同時添加を問わず、0 号アルカリ溶液を使う 場合にはいずれの PS 灰を使っても、6 週間材齢のストロ ンチウム(Sr)の固定率は、99.0%以上であった。しかし、 1 号アルカリ溶液を用いた場合におけるストロンチウ ムの固定率は、0 号アルカリ溶液の場合より低く、OTo 灰、OTs 灰および N 灰を使う場合にはそれぞれ 99.457%、 96.758%および 95.675%であった。なお、SN と CN を同 時添加しても、ストロンチウムの固定率が高い PSA-GP を作製しうることが認められた。



図-4 PSA-GPの内部構造

一方,6週材齢のPSA-GPのセシウム(Cs)の固定率 は、Csの単独添加、SrとCsの同時添加を問わず、スト ロンチウムの固定率より低かった。また、セシウムの固 定率はアルカリ溶液の種類の影響を受けない傾向が見 られた。PSA-GPが放射性核種を固定するメカニズムの 解明は今後の課題とさせていただく。GPが金属イオン を固定するメカニズムは、Al³⁺とO²の4配位によって生 じる負電荷を平衡するために、金属陽イオンがAl³⁺とイ オン結合すると考えられる⁸⁾。セシウムの固定率が相対 的に低いのは、セシウム(原子番号55)がストロンチウ ム(原子番号38)より大きいイオン半径をもち、PSA-GP にイオン結合されにくいためであろうと推測している。

汚染水を混入した PSA-GP の保管として、PSA-GP を 積み上げ、できた壁体に天蓋を加え,側面防水仕上げを 施す⁹⁾。この場合,水が進出しなくなるため,核種は溶 出せず,安全は完全に維持されると思われる。**表-2**に示 すように, PSA-GP の液固比が 1.0 以上である。すなわち, 1 トンの PS 灰を利用すれば, 0.80~0.92 トンの放射能汚染 水を処理できる。

	GP 粉粒体 GP 粉粒体		GP 粉粒体(12.5g)中模		模擬核種の	溶出量(対	技種の		
調合の記号と	中の PS 灰	(12.5g)中の	擬核種の含	含有量(mg)	溶出量(ppb)	12.5g)	核種の 固定率 (%)		
添加した核種	の割合	PS 灰の質量	CNL CNL	S_{r}^{2+} C_{a}^{+}	Sr ²⁺ (421nm),	Sr ²⁺ (mg),			
	(%)	(g)	SIN, CIN	Sr , Cs	Cs ⁺ (459nm)	Cs ⁺ (mg)			
(1) ストロンチウム (Sr ²⁺)									
o-0 (Sr(NO ₃) ₂ , 1%添加)	70.4	8.80	88.0	36.4	12	0.00150	99.996		
o-1 (Sr(NO ₃) ₂ , 1%添加)	66.0	8.25	82.5	34.2	1486	0.18575	99.457		
s-0 (Sr(NO3)2, CsNO3各1%添加)	64.2	8.03	80.3	33.2	8	0.00100	99.997		
s-1 (Sr(NO3)2, CsNO3各1%添加)	70.6	8.83	88.3	36.6	9494	1.18675	96.758		
N-0 (Sr(NO3)2, CsNO3各1%添加)	68.0	8.50	85.0	35.2	930	0.11625	99.670		
N-1 (Sr(NO3)2, CsNO3各1%添加)	70.1	8.76	87.6	36.3	12560	1.57000	95.675		
(2) セシウム (Cs ⁺)									
o-0 (CsNO3, 1%添加)	62.1	7.76	77.6	52.9	18170	2.27125	95.707		
o-1 (CsNO3, 1%添加)	60.0	7.50	75.0	51.1	18810	2.35125	95.399		
s-0 (Sr(NO3)2, CsNO3各1%添加)	64.2	8.03	80.3	54.8	29560	3.69500	93.257		
s-1 (Sr(NO3)2, CsNO3各1%添加)	70.6	8.83	88.3	60.2	14270	1.78375	97.037		
N-0 (Sr(NO ₃) ₂ , CsNO ₃ 各 1%添加)	68.0	8.50	85.0	58.0	49310	6.16375	89.370		
N-1 (Sr(NO ₃) ₂ , CsNO ₃ 各 1%添加)	70.1	8.76	87.6	59.7	40620	5.07750	91.500		

表-5 PSA-GPからのストロンチウムとセシウムの溶出試験結果

4. まとめ

本研究では、PS 灰を活性フィラーとした GP を試作し, その性能および放射性核種の固定能力を考察した。得られ た結果を以下のようにまとめる。

- PS 灰は多孔質であり、PS 灰を活性フィラーとしてジ オポリマーを製造できるが、液固比を高くする必要が ある。汚染水を溶媒とするアルカリ溶液と PS 灰でジ オポリマー固化体を作製することにより放射能汚染 水を大量に処理可能である。
- PSA-GP はスポンジ構造をもち,吸水率と空隙率は高く,密度と曲げ強度は低い。
- 3) 水ガラスと苛性ソーダの混合水溶液に比べ、水ガラス 水溶液のみをアルカリ溶液とした場合のほうが、OTo 灰を使った PSA-GP の曲げ強度は高かったが、OTs 灰 や N 灰の PSA-GP の曲げ強度は低かった。また、 PSA-GP の可使時間は、アルカリ溶液の種類に依存し、 20 分以内であった。
- 4) 硝酸ストロンチウム(SN)や硝酸セシウム(CN)を PSA-GP に単独に添加する場合,核種の添加が PSA-GP の強度に影響を殆ど与えないが, SN と CN の同時添加する場合, PSA-GP の強度は若干低下する。
- 5) 6 週材齢の PSA-GP のストロンチウムの固定率は,水 ガラスと苛性ソーダの混合水溶液をアルカリ溶液と した場合には 99.0%以上であり,セシウムの固定率は, PS 灰の種類に依存し 89~97%であった。

今後の課題としては、PSA-GP からの重金属溶出を考察すること、PSA-GP の放射性物質と重金属の固定機構 を解明すること、および放射性物質の固定率を決定する PS 灰の特性を明らかにすることなどが挙げられる。その 他, PSA-GPの放射性核種の固定能力に与える PSA-GPの 材齢の影響を検討する予定である。

参考文献

- ペーパースラッジ焼却灰から固化体を製造する方法, 特開 2011-212563, 2011.10.27
- 竹谷宏敏,名古敏之,佐々木正浩:ペーパースラッジ 灰の水熱固化技術開発,紙パ技協誌,vol. 62, No. 4, pp.427-432,2008.4
- Z. Li, K. Ikeda, and Y. Zhang : Expansion of geopolymer concrete using ground molten slag of municipal waste incineration residue, *Proc. of 3rd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies* (Kyoto), pp.756-785, 2013.8
- 池田 攻,山口 典男,木須 一正:下水汚泥溶融スラ グを活性フィラーとするジオポリマー固化体,特開 2010-143774,2010.7.1
- T.W. Cheng, et al. : The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer, *Applied Clay Science*, Vol.56, pp.90-96, 2012
- M. MINAØÍKOVÁ, and F. ŠKVÁRA: Fixation of heavy metals in geopolymeric materials based on brown coal fly ash, *Ceramics*, Vol.50, No.4, pp.200-207, 2006
- 高岡昌輝,中村尊郁,大下和徹:セシウム含有廃棄物の処理方法,特開2014-32031,2014.2.20
- M. M. A. Abdullah, at al.: Mechanism and chemical reaction of fly ash geopolymer cement- A review, *International Journal of Pure and Applied Sciences and Technology*, Vol. 6, No.1, pp. 35-44, 2011
- 9) 李柱国,池田攻:汚染水の処理方法,特許第 5669120
 号,2014.12.26.