〈論 文〉

サンゴ礁石灰岩を種晶に用いた晶析法によるリン除去

上 甲 勲* 沢 田 繁 樹* 金 庭 初 美*

Phosphorus Removal by Crystallization Method
Using Coral Reef Limestone as Seed Materials

Isao JOKO*, Shigeki SAWADA* and Hatsumi KANENIWA*

* Kurita Water Industries LTD., Central Laboratory, 7-1, Wakamiya, Morinosato, Atsugi-shi 243-01 Japan

Abstract

The purpose of this research was to develop a calcium phosphate crystallization method to remove phosphate from wastewater. The efficiency of phosphorus removal with the contact media prepared from coral reef limestone, phosphate rock or activated alumina was studied by column tests.

A phenomenon was observed that phosphorus removal ability of the coral reef limestone increased as the column test continued. It was found that hydroxyapatite crystals: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ were formed on the surface of the coral reef limestone and the BET-surface area of the coral reef limestone was increased.

From these results, it was suggested that efficiency of phosphorus removal was affected by the crystallization phenomena on the coral reef limestone. It was shown that phosphate in the feed solution was reduced to a low level by the crystallization method using coral reef limestone as seed materials and the performance of a stability was achieved during 50 days of continuous column test operation.

Key words: phosphorus removal, crystallization, calcium phosphate, coral reef limestone, seed material

1. はじめに

近年問題となっている閉鎖性水域での富栄養化の進行は、その多くが生活排水系、産業廃水などの人為的な栄養塩類の供給によるものであり、下水および生活排水などに含まれる窒素およびリンを除去する必要がある。この際、窒素、リンの両方を除去することができれば理想的であるが、富栄養化は窒素、リンのどちらが不足しても進行しないことから、窒素またはリンのどちらかに焦点をあてて除去することによっても富栄養化を防止できる。また、ある種の藍藻類は大気中の窒素を固定し、水域への窒素の供給とは関係なく増

殖できるため、富栄養化現象の防止には廃水中のリンの除去が極めて重要であるといわれている^{1),2)}。富栄養化防止のために従来から検討されているリンの除去法は、生物学的処理法と物理化学的処理法とに大別でき、それぞれ次のように細分化できる。

生物学的処理法には、嫌気・好気の活性汚泥法によるリン除去法³⁾がある。本法は、既設の標準活性汚泥法のエアレーションタンクの前端部に嫌気槽を設けることにより対応でき、薬品が不用であるなどの利点があるが、汚泥処理工程で嫌気状態になるとリンを再び水中に放出するため、再度、リンの固定化処理プロセスを加えなければならないという問題がある。

* 栗田工業(株)総合研究所 〒243-01 厚木市森の里若宮7-1

物理化学的処理法の代表的な方法としては、アルミニウム塩や鉄塩あるいは石灰などのカルシウム塩とリンを反応させて除去する凝集沈殿法^{4)~6)}、鉄塩等の凝集剤を添加した後、砂やアンスラサイト等の粒状濾材の充填層に通水してリンを除去する接触濾過法⁷⁾、活性アルミナの充填層に通水して除去する吸着法⁸⁾、陰イオン交換樹脂の充填層に通水して処理するイオン交換法⁹⁾などがある。

また、オルトリン酸塩を核とする除去法¹⁰⁾や粘土鉱物質や合成シリカ・アルミナを用いたリンの吸着実験に関する報告もある^{11)~13)}。

先に筆者らは、汚泥を発生させないで下水2次処理水中のリンを除去することを目的に、リン酸カルシウムの晶析現象を利用したリン除去法について基礎的検討と実用化のための検討を行った。その結果、リン酸カルシウム生成の準安定域の条件で、下水2次処理水をヒドロキシアパタイトの種晶と接触させて晶析させる方法：晶析脱リン法が有効であることを確認し、粒状の種晶を充填した固定層式晶析脱リン法がリンと懸濁物質(SS)を同時に除去できる合理的な処理法であることを提案した^{14),15)}。固定層式晶析脱リン法は、生活排水の高度処理法として昭和56年に実用化されている^{16),17)}。

種晶を用いる晶析反応では、種晶の物理化学的性質の違いによって晶析速度が大きく変わってくる。したがって、リン酸カルシウムの晶析反応を利用したリンの除去技術を実用化するうえで、種晶の選定は極めて重要である。

従来、晶析脱リン塔に充填する脱リン剤(種晶)としては、リン鉱石を所定の粒度に調整して用いてきた¹⁵⁾。また、骨炭も脱リン剤として有効であることが知られている¹⁸⁾。リン鉱石のような天然資源は成因によって化学組成や物性が異なっており¹⁹⁾、脱リン性能にも大きな差が認められる¹⁴⁾。また、わが国の場合には、リン鉱石はそのほとんどを海外地域からの輸入に依存しているので、脱リン性能の良い脱リン剤を安定して確保するためには、国産資源の活用が望ましい。

本研究では、国産資源として豊富なサンゴ礁石灰岩^{20),21)}を核に用いた晶析脱リン法について、基礎的検討を行った。

2. 実験方法

2.1 リンの吸着実験

内径30mm、長さ500mmの亚克力製カラムに、粒径0.5~1.0mmに調整した脱リン剤150mlを充填し、リン濃度20mg・l⁻¹、全アルカリ度約100mg・l⁻¹、pH 7に調整した合成水を300ml・h⁻¹(LV: 42.5cm・h⁻¹)で

通水し、処理水のリン濃度を測定した。なお、合成水は、純水にリン酸-ナトリウム(NaH₂PO₄・2H₂O)水溶液と炭酸水素ナトリウム(NaHCO₃)水溶液を添加し、所定の水質に調製した。実験方法の概要をFig. 1に示す。

脱リン剤には、晶析脱リン法の種晶に使用しているヨルダン産リン鉱石と、水沢化学工業製活性アルミナ：Neobead D-3ならびに沖縄産のサンゴ礁石灰岩(以後、サンゴ石灰岩と略記する)を用いた。実験に用いた脱リン剤の物性をTable 1に示す。

2.2 晶析脱リン実験

内径30mm、長さ500mmの亚克力製カラムに、粒径0.5~1.0mmに調整した脱リン剤150mlを充填し、リン濃度2 mg・l⁻¹、全アルカリ度約100mg・l⁻¹に調整した合成水を300ml・h⁻¹(LV: 42.5cm・h⁻¹)で通水した。合成水は純水に2.1と同様な試薬の水溶液を添加して所定の水質に調製した。なお、カラム入口で、塩化カルシウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液をリン含有水に連続注入して、カルシウムイオン濃度を約45 mg・l⁻¹、pHを8.8~9.0となるように調製した。また、

Fig. 1 Flow diagram of column experiment for comparison of contact media (adsorbents).

Column: 30mm×500mm^{II}, Contact media: packed amount = 150ml, grain size = 0.5~1.0 mm, Flow rate = 300ml・h⁻¹, Raw water: PO₄-P = 20mg・l⁻¹, Ca²⁺ = <0.5mg・l⁻¹, M-alkalinity = 100mg・l⁻¹, pH = 7.1(-)

Table 1 Physical properties of adsorbents

Adsorbents	Phosphate rock (Jordan)	Activated alumina (Neobead D-3)	Reef limestone (Okinawa)
Apparent density (g・cm ⁻³)	1.4	0.9	1.3
Specific surface area (m ² ・g ⁻¹)	15.6	328	<0.5

水道水に塩化カルシウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液ならびに次亜塩素酸ナトリウム水溶液を加えて、カルシウムイオン濃度を約 $45\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、残留塩素濃度を $2\sim 5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $\text{pH}8.5$ に調製した合成水を用いて、 $2\sim 3$ 日に1度の頻度で、脱リン剤充填層の洗浄を行った。洗浄は、脱リン剤の充填層が $20\sim 30\%$ 膨張して流動化する流速 (LV : 約 $30\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) で脱リン剤充填層の底部から上向流で通水 (通水時間: 3分間) する方法で行った。なお、残留塩素は種品表面へのスライム付着による脱リン性能の低下を防止する目的で添加したものである¹⁵⁾。脱リン剤の性能把握は、処理水のリン濃度の経時変化を測定することによって行った。

2.3 分析方法

水質分析は、“工場排水試験方法 JIS K0102”に準じて行った。脱リン剤の比表面積は、マイクロメリティックス社製比表面積測定装置2200型を用いて測定した。X線回析は理学電気㈱製 X線回析装置 Geiger Flex を用いて行った。

3. 実験結果および考察

3.1 リン除去特性

3.1.1 サンゴ石灰岩のリン除去性能

カラム通水方式で行った脱リン性能の比較実験結果を Fig. 2 に示す。リン鉱石と活性アルミナの場合には、通水開始後2日目までは、リンをほぼ完全に除去しているが通水を継続すると次第にリンの除去効果が低下した。リン鉱石の場合には、通水開始後約40日間ではほぼ平衡吸着状態に達している。活性アルミナの場合はリン鉱石の場合に比べてリン除去効果の持続時間が長くなっている。しかし、通水日数約60日後のリン除去率は約10%にまで低下している。

Fig. 2 Efficiency of phosphorus removal of contact media (adsorbents). Initial condition: $\text{PO}_4\text{-P} = 20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $\text{pH} = 7.1$ (-), $\text{SV} = 2\cdot\text{h}^{-1}$

一方、サンゴ石灰岩の場合には、通水開始直後の数日間はリン除去性能をほとんど示さないが、通水を継続するとリン除去性能を発揮し始める。そのリン除去性能は、通水開始後約30日間にわたって次第に上昇し、それ以後は $40\sim 50\%$ の除去率でほぼ安定している。

脱リン性能の比較実験における通水開始後30~60日間の処理水のリン濃度、カルシウムイオン濃度、それに pH の測定値の平均値を Table 2 に示す。リン鉱石の場合の処理水水質は原水とほとんど変わらない水質となっている。活性アルミナの場合の処理水水質は、リン濃度が原水に比べて14%低下しているが、カルシウムイオン濃度と pH については顕著な差は認められない。一方、サンゴ石灰岩の場合の処理水水質をみると、リン濃度が原水リン濃度の44%に低下している。また、原水にはカルシウムイオンをほとんど含まないが、処理水のカルシウムイオン濃度は $6.8\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ にまで増加している。さらに、処理水の pH は8.2を示し、原水の pH よりも高くなっている。Fig. 2 と Table 2 の結果から判断すると、サンゴ石灰岩のリン除去性能はリン鉱石や活性アルミナの場合とは明らかに異なっており単なる吸着現象ではないと考えられる。

3.1.2 リン除去に伴う物理化学的性質の変化

脱リン性能の比較実験は60日間にわたって連続して行い、その間、脱リン剤の充填層の洗浄操作は一度も行わなかった。60日後に脱リン剤の充填層を上向流で洗浄したところ、サンゴ石灰岩の充填層の上部が固着していることが明らかになった。その際の充填層の状況観察結果を Fig. 3 に示す。固着物の大きさは直径 $10\sim 30\text{mm}$ 程度であった。なお、このような現象はリン鉱石や活性アルミナの場合には観察されなかった。

60日間使用後のサンゴ石灰岩のリンとカルシウムの含有量ならびに比表面積の測定結果を Table 3 に示す。リンの含有量は、未使用物の場合は $0.4\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ であったが、使用後は、未固着物で $9.2\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、固着物では $17.2\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ の値となっており、未固着物に比べて固着物のリン含有量が大きくなっている。また、固着物は充填層の上部で発生していたことから考えると、充

Table 2 Average quality of treated water during 30 to 60 elapsed days

	Raw water	Treated water		
Adsorbents	...	Phosphate rock	Activated alumina	Reef limestone
$\text{P}(\text{mg}\cdot\text{l}^{-1})$	20.0	19.6	17.3	11.3
$\text{Ca}(\text{mg}\cdot\text{l}^{-1})$	<0.5	0.6	<0.5	6.8
$\text{pH}(-)$	7.1	7.4	7.6	8.2

Fig. 3 View of packed-bed of reef limestone after 60 days operation

Table 3 Analytical results of reef limestone

Samples	P-content ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ca-content ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Specific surface area ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
Fresh	0.4	323	<0.5
Used for 60 days not coagulated	9.2	327	3.8
Used for 60 days coagulated	17.2	327	6.0

填層の下部に比べて上部でのリンの析出量が多かったと判断できる。

カルシウムの含有量は使用前後でほとんど差が認められなかった。しかし、比表面積は、使用前が $0.5\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 以下であるのに対し、使用後は、未固着物で $3.8\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、固着物では $6.0\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ と大きくなっている。比表面積の増加の傾向は、リン含有量の増加の傾向と一致している。すなわち、リンの析出量に比例してサンゴ石灰岩の比表面積が増加していく傾向が認められた。

筆者らは、リン鉱石を用いた晶析脱リン実験で、種晶の比表面積が晶析条件の違いによって異なってくることを確認している²²⁾。

サンゴ石灰岩の主成分は炭酸カルシウムであることが知られている^{20),21)}。また、Cole, C.V.²³⁾や、Clark, J. S.²⁴⁾らの研究によって、炭酸カルシウム粒子にリンが吸着する現象や、吸着したリンと反応して、その表面にヒドロキシアパタイトが生成する現象が確認されている。さらに、炭酸カルシウム（カルサイト）の表面がアパタイトの形成に都合の良い表面として作用することも報告されている²⁵⁾。

サンゴ石灰岩とリン鉱石ならびに脱リン性能の比較実験に使用して固着したサンゴ石灰岩のX線回析図

Fig. 4 X-ray powder diffraction patterns

をFig. 4に比較して示す。サンゴ石灰岩の化学成分は炭酸カルシウムで、アラゴナイトとカルサイトを含んでいる。一方、リン鉱石の主成分はヒドロキシアパタイトである。脱リン性能の比較実験に使用して固着したサンゴ石灰岩と使用前のサンゴ石灰岩のX線回析図を比較すると、ヒドロキシアパタイトの最強線を示す $2\theta=32^\circ$ ($d=2.791\text{\AA}$)の回折線が使用前に比べて増加している。これらの結果より、サンゴ石灰岩の表面にヒドロキシアパタイトの結晶が生成していると判断した。

3.2 サンゴ石灰岩のリン除去反応機構

サンゴ石灰岩の主成分は炭酸カルシウムであり(1)式に示す溶解反応が起こることが考えられる。

すなわち、サンゴ石灰岩から Ca^{2+} や OH^- 、それに HCO_3^- が溶離し、水中のカルシウムイオン濃度が増加するとともにpHも高くなる。したがって、サンゴ石灰岩の充填層を通水する際、下部から上部に行くにしたがって、水中のカルシウムイオン濃度が増加するとともにpHも上昇していく。原水中にはリンが $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 含まれているので、カルシウムイオン濃度とpHが上昇してある値以上となると(2)式に示すヒドロキシアパ

タイトの析出反応が促進される。

この際に、充填しているサンゴ石灰岩すなわち炭酸カルシウムが核（種晶）となって、その表面にヒドロキシアパタイトが析出してきたのではないかと考えられる。これらの反応機構を模式的にFig. 5に示す²⁶⁾。Fig. 5に示したように、サンゴ石灰岩の粒子表面にヒドロキシアパタイトが析出した場合、析出したヒドロキシアパタイトが一種のバインダとなって、サンゴ石灰岩粒子間の固着現象が起こると考えると、サンゴ石灰岩を充填して行った脱リン性能の比較実験で発生した多くの現象が説明できる。すなわち、サンゴ石灰岩のリン除去反応は一種の晶析反応であり、充填層の下部の石灰岩はカルシウムイオンの供給源として働き、上部の石灰岩はヒドロキシアパタイト析出の種晶としての効果を発揮していると判断できる。

3.3 リンを捕捉したサンゴ石灰岩の晶析脱リン性能

サンゴ石灰岩のリン除去反応機構で考察したように、サンゴ石灰岩の表面にヒドロキシアパタイトが析出したと考えると、脱リン性能の比較実験に使用したサンゴ石灰岩は晶析脱リン剤としての性能を発揮すると考えられる。60日間使用後のサンゴ石灰岩を充填して行った晶析脱リン実験結果をFig. 6に示す。Fig. 6には、リンを捕捉していないサンゴ石灰岩を用いた場合の結果と、リンを吸着した活性アルミナを用いた場合の結果も併せて示した。

Fig. 5 Mechanism of the phosphorus removal with coral reef limestone

リンを捕捉していないサンゴ石灰岩は、通水初期はリン除去性能を示しているが、通水日数が10日を過ぎるとリン除去性能がほとんど無くなっており、リンの吸着量が平衡に達したと判断できる。

Fig. 2に示した結果では、通水を継続するに従ってリンの除去効果が次第に大きくなっていく傾向が認められたが、Fig. 6に示した晶析脱リン結果ではこのような傾向は認められない。これは、Fig. 2の場合は原水リン濃度が $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であったのに対し、Fig. 6の場合の原水リン濃度は $2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であるため、リン除去反応に伴ってサンゴ石灰岩表面に析出したリン酸カルシウム（ヒドロキシアパタイト）の量がFig. 2の場合に比べてFig. 6の場合が著しく少ないため、晶析脱リン剤（種晶）の効果を発揮するまでには至っていないためと考えられる。

一方、あらかじめリンを捕捉したサンゴ石灰岩の場合には、通水直後のリン除去率は50%以下であるが、通水を継続すると処理水リン濃度は次第に低下していき、4日目以後は $0.4\sim 0.8\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の処理水が得られている。これは、サンゴ石灰岩表面に析出したヒドロキシアパタイトが種晶効果を発揮しているためと判断できる。なお、通水初期にリン濃度が次第に低下していく現象は、石灰岩表面に捕捉されていたリンの一部が、液側との平衡関係が異なったために脱離した影響で処理水のリン濃度を高めていたと考えられる。

著者らは、リン鉱石を種晶に用いた晶析脱リン実験で、通水開始後約30日後から処理水のリン濃度が次第に増加する現象を確認し報告している^{15),22)}。これは、通水初期にはリン酸カルシウムの晶析反応によるリン

Fig. 6 Column test results.

Initial condition: $\text{PO}_4\text{-P}=2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $\text{Ca}^{2+}=45\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, M-alkalinity= $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, pH=8.8~9.0(-), SV= $2\cdot\text{h}^{-1}$

の除去効果と吸着反応によるリンの除去効果が重なったために高い除去効果となり、その後は晶析反応のみの定常状態における除去効果となったために通水初期の除去効果が低下する現象となって現れた結果と判断している。また、通水初期の晶析反応と吸着反応が同時に進行する期間は種晶の物理化学的性質の違いによって差があることも明らかにしている¹⁵⁾。

今回のサンゴ石灰岩を種晶に用いた場合は、あらかじめリンを捕捉させるための処理を行っており、通水初期にその影響でリンの脱離は認められるものの、リンの吸着効果はすでに無く、4日目以降は晶析反応による効果と判断した。

また、あらかじめリンを吸着した活性アルミナの場合には、サンゴ石灰岩の場合とは異なり、晶析脱リン性能をほとんど示さないことが明らかになった。これらの結果から、リンの除去反応に伴って晶析脱リン剤としての性能を発揮する現象は、サンゴ石灰岩に特有な現象であり、(1)式に示したサンゴ石灰岩の溶解反応に伴って進行したサンゴ石灰岩表面へのヒドロキシアパタイトの晶析反応に起因していると判断できる。

4. ま と め

国産資源として今後の有効利用が期待されるサンゴ石灰岩と、従来からリンの吸着剤として知られている活性アルミナについてリン除去性能を評価し、リン酸カルシウム晶析脱リン法における種晶(脱リン剤)として有効であることが知られているリン鉱石の場合と比較した。その結果、サンゴ石灰岩をリン含有水と接触処理すると、サンゴ石灰岩がリンを捕捉し、この捕捉反応に伴ってサンゴ石灰岩の比表面積が増加する現象を見出した。また、リンを捕捉したサンゴ石灰岩をX線回析法で分析した結果、サンゴ石灰岩の表面にヒドロキシアパタイト: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ の結晶が析出していることを明らかにした。さらに、表面にヒドロキシアパタイトが析出した状態のサンゴ石灰岩は、リン酸カルシウムの晶析反応における種晶効果を発揮し、晶析脱リン法における脱リン剤として、その性能が長期間にわたって持続することを、合成水を用いた50日間にわたる連続通水実験によって確認した。(化学工学協会関西支部・中国地域化学工学懇話会・分離技術懇話会共催、晶析工学シンポジウム、1984年11月、広島にて一部講演)

謝 辞

本論文の作成にあたり、ご指導を賜った北海道大学工学部・丹保憲仁教授に深く感謝いたします。

(原稿受付 1992年3月11日)

(原稿受理 1992年5月29日)

引 用 文 献

- 1) 日本化学会訳編(1973) 環境浄化の化学, 111-112, 丸善.
- 2) Clair, N.S. (1962) Some new aspects of phosphates in relation to lake fertilization, *Sewage and Industrial Waters*, 24, 768.
- 3) 深瀬哲朗, 柴田雅秀, 宮地有正(1982) 生物学的リン除去の機構に関する基礎的検討, 水質汚濁研究, 5, 309-317.
- 4) Malhatra, S.K., Fred Lee, G. and Rohlich, G.A. (1964) Nutrient removal from secondary effluent by alum flocculation and lime precipitation, *Int. J. Air Wat. Poll.*, 8, 487-500.
- 5) Jamed, L. and Warner, S. (1970) Phosphate Precipitation, Water Quality Improvement by Physical and Chemical Processes, 237-249, University of Texas Press.
- 6) Culp, R.L. and Culp, G.L. (1971) Advanced Wastewater Treatment, 17-35, Litton Educational Pub.
- 7) Karanaugh, M., Eugster, J., Weber, A. and Boller, M. (1977) Contact filtration for phosphorus removal, *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 49, 2157-2171.
- 8) Ames, L.L. Jr., and Deans, R.B. (1970) Phosphorus removal from effluent in alumina columns, *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 42(5), R161.
- 9) Gregory, G. and Dhond, R.V. (1972) Wastewater treatment by ion exchange, *Water Research*, 6, 681-694.
- 10) Zoltek, J.Jr. (1974) Phosphorus removal by orthophosphorus nucleation, *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 46, 2498-2520.
- 11) 福田尚二, 古谷征男, 森正樹, 三浦薫(1978) 膠質土(鹿沼土) 吸着によるリン酸塩の除去, 水処理技術, 19, 1029.
- 12) 大久保俊治, 松本順一郎(1981) 土への栄養塩類の吸着特性, 工業用水, (275), 16.
- 13) Tokunaga, S. and Shiokawa, J. (1980) Adsorption of orthophosphate on a synthetic silica-alumina, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 53, 402-406.
- 14) 上甲勲, 小泉求, 渡辺敦, 安部脩(1980) 晶析法による下水中のリンの除去に関する研究(第1報) —晶析反応条件の検討—, 下水道協会誌, 17(197), 43-49.
- 15) 上甲勲, 小泉求, 渡辺敦, 安部脩(1981) 晶析法による下水中のリンの除去に関する研究(第2報) —固定層方式における処理条件の検討—, 下水道協会誌, 18(200), 2-11.
- 16) 糸井邦, 村上恭庸, 平本浩(1982) 晶析法による生活排水の高度処理, 第19回下水道研究発表会講演集, p347.
- 17) Joko, I. (1984) Phosphorus removal from wastewater by crystallization method, *Water Science and Technology*, 17, 121-132.
- 18) 中川四郎, 鈴木秀男(1983) 骨炭を用いた2次処理水の晶析脱リン法に関する研究(I), 下水道協会誌, 20(231), 19.
- 19) 野口達彦, 細井卓二, 櫻村脩(1961) リン鉱石の物理化学的性質と反応性, 工業化学雑誌, 64, 1892.
- 20) 北野尚男, 谷本文男(1969) サンゴ礁の化学, 化学, 24, 612-623.
- 21) 鈴木喬(1991) 生物石灰の活用, 化学工業, 710-715.
- 22) 上甲勲(1983) 晶析反応に及ぼす総アルカリ度の影響, 環境技術, 12, 278-284.
- 23) Cole, C.V., Olsen, S.R. and Scott, C.O. (1953) The nature of

- phosphate sorption by calcium carbonate, *Soil Science Society Proceedings of America*, **17**, 352-356.
- 24) Clark, J.S. and Turner, R.C. (1955) Reactions between solid calcium carbonate and orthophosphate solutions, *Canadian Journal of Chemistry*, **33**, 665-671.
- 25) Stumm, W. and Morgan, J.J. (1970) *Aquatic Chemistry*, 559-563, Wiley-Interscience Publishers.
- 26) 上甲勲, 沢田繁樹, 金庭初美 (1984) サンゴ化石表面へのリン酸カルシウムの晶析, 化学工学協会関西支部・中国地域化学工学懇話会・分離技術懇話会共催, 晶析工学シンポジウム・広島, p125.