フェリ磁性体を用いた環境水中のリン及び 重金属イオンの磁気分離

郷右近 展 之* 島 田 綾 乃* 松 岡 孝 仁*
金 子 宏* 玉 浦 裕* 小 原 健 司**

Magnetic Separation of Phosphate and Heavy Metal Ions Using Ferrimagnetic Particles for Water Purification

Nobuyuki GOKON*, Ayano SHIMADA*, Takahito MATSUOKA*,
Hiroshi KANEKO*, Yutaka TAMAURA* and Takeshi OHARA**

* Research Center for Carbon Recycling & Utilization, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552 Japan

** Tsukuba Magnet Laboratory, Materials Engineering Laboratory, National Institute for Materials Science, 3-13 Sakura, Tsukuba, Ibaraki 305-0003 Japan

Abstract

To develop a practical environmental protection technology for purification of lakes, ponds and arm of the sea, an efficient magnetic separation system for phosphate and heavy metal ions removal was studied using ferrimagnetic fine particles (FMFP), which can be prepared from Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in the alkali aqueous solution. With the Fe^{3+} ions of $15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (without addition of FMFP), the phosphate ion recovery decreased from 80% to 20% with decreasing the magnetic field from $H=8\text{T}$ to 0.8T . By addition of the FMFP of $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ along with the Fe^{3+} ions of $15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, above 95% recovery was achieved in a wide range of the magnitude of magnetic field ($H=0.8 \sim 8\text{T}$). In case of using cadmium ion instead of the phosphate ion, addition of the FMFP of $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ together with the Fe^{3+} ions of $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ enhanced recovery of the Cd^{2+} ion. We demonstrated that in the presence of the FMFP all of the heavy metal ions were recovered 80% yields or more. These would come from a high magnetic gradient characteristically generated on the surface of FMFP, which results in the enhancement of the magnetic coagulation of the complex with the phosphate or the heavy metal ions and the Fe^{3+} ions.

Key words: magnetic separation, phosphate and heavy metal ions removal, magnetic coagulation, ferrimagnetic fine particles

1. はじめに

環境汚染は大量の生活排水や産業廃棄物等に含まれる化学物質といった様々な有害汚染物質によって引き起こされる。汚染物質は都市内の中小河川、湖沼、内海及び内湾等の閉鎖性水域への流入により富栄養化をもたらす。悪臭や水質汚濁等の問題を生ずる。閉鎖性水域の環境保全を進める上で、富栄養化発生の原因であるアンモニア性窒素、硝酸性窒素を含む T-N やリン酸塩など生活排水に由来する栄養塩類の閉鎖性水域への流入防止及び富栄養化された水域の底泥に蓄積した栄養塩類の溶出防止が必要不可欠である。底泥対策としては、リンの溶出を防止する方法¹⁻³⁾のようなリンの封じ込め処理が講じられている。一方、リンの除去に関しては、鉄電解法

により鉄イオンを溶出させてリン酸イオンと反応させる方法^{4,5)}やアルミニウム吸着/カルシウムとの沈殿法⁶⁾などが研究されている⁷⁻¹⁰⁾。しかし、生活排水に含まれるリン酸イオンの閉鎖性水域への流入防止対策には大量かつ高速な処理が要求されるため、これら処理法の適用は困難である。

近年、無冷媒超伝導磁石の開発による高勾配磁気分離技術が注目されている¹¹⁾。超伝導磁気分離法は、従来発生困難であった強磁場を容易に発生させることが可能なため、超伝導磁気分離による環境水中の有害汚染物質の除去に利用できる。リン除去の超伝導利用技術として、リン酸イオンと Fe^{3+} の複合体（常磁性体）を 0.18T の強磁場中で磁気分離する方法が既に報告されている¹²⁾が、実際に大量・高速化水処理への応用を前提とすると、よ

* 東京工業大学炭素循環素材研究センター 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

** 物質・材料研究機構材料研究所強磁場研究グループ 〒305-0003 茨城県つくば市桜 3-13

り強磁場中で強磁性体を用いた水処理法が望ましい。それには汚染物質をいかに強磁性微粒子にできるかが重要な前処理工程となる¹³⁾。強磁性微粒子とすると強磁場中での磁気分離が容易となり、磁場の有無のみで有害汚染物質を除去できるため二次廃棄物を排出せず環境・経済面からも有効である¹⁴⁾。我々は、水溶液フェライト形成反応を利用した水処理技術について報告してきた¹⁵⁻¹⁹⁾。フェライト形成反応の利用により、工場や事業所等から出される工業排水に含まれる重金属イオンが除去・回収でき、閉鎖性水域への流入防止による汚濁負荷量の低減が期待できる。Fe²⁺イオンの酸化反応からフェライトを形成する方法では反応に時間がかかる上にフェライト粒径が粗大化することが知られている¹⁵⁻¹⁹⁾。しかし Fe²⁺と Fe³⁺イオンとをあらかじめ 1 : 2 で混合した酸性溶液を調整し、これを等量以上のアルカリ含む溶液に一挙に添加して反応させる方法により反応速度が向上し、数 nm 程度のフェライト超微粒子が得られる²⁰⁻²²⁾。フェリ磁性体を添加した磁気分離法では生活排水に含まれるリン酸イオンの分離に限らず、磁性の弱い重金属イオンをも分離・回収できる可能性がある。また、湖沼及び流入河川水域には汚染源が点在していることから、汚染源からリンが湖沼への流入により希釈され効率的な汚染物質の除去が難しい。しかし、大きな水処理プラントを必要とせず、運搬移動が容易な省エネルギーの超伝導磁気分離装置の開発により、湖沼及び流入河川水域に点在する汚染源からリンの分離・除去も可能となる。

本研究では、超伝導磁石により発生させた強磁場中において、フェライト形成反応を行い合成したフェリ磁性体および市販のマグネタイト試薬を用いて反応溶液中に

含まれるリン及び重金属イオンの磁気分離効果について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 フェリ磁性体の合成

Fig. 1 にフェライト形成反応の反応機構を表す模式図を示す。フェライト形成反応は、Fe³⁺イオンがアルカリ側で重合する反応が起こり、可溶性ポリマー (γ -FeOOH) が形成され、これに Fe²⁺イオンがアルカリ領域 (pH7以上) で吸着し、溶解-再沈殿過程 (precursor) を経て、スピネル構造が形成される¹⁴⁻¹⁸⁾。リン酸イオンがフェライト表面の Fe³⁺イオンに吸着・反応して、フェライトと共に磁気分離できることが期待される。

純水を窒素ガスで脱気することにより、溶存酸素を除去し、0.5N NaOH 水溶液を添加することにより pH = 12 のアルカリ水溶液を調整した。このアルカリ水溶液に FeCl₂水溶液と FeCl₃水溶液を 1 : 2 (モル比) の割合で混合した溶液を一度に加え、合計100ml の反応溶液を室温で10分間攪拌しフェライト形成反応を行った^{20,21)}。反応により生成した沈殿物を磁気分離により回収し、水洗・磁気分離を数回繰り返し行い、沈殿物に残留する Fe³⁺イオンを除去した。回収された沈殿物は、室温で乾燥させ、X 線回折法 (XRD) により結晶子径及び結晶構造を同定した。その結果を Fig. 2(a)(b) に示す。Fig. 2(a) は合成した沈殿物、Fig. 2(b) は結晶子径63nm の市販マグネタイト試薬の X 線回折図をそれぞれ示す。Fig. 2(a)(b) から、合成した沈殿物のピークは非常に小さく、またスピネル構造を持つフェリ磁性体微粒子 (Fe₃O₄) であることが見出された。その結晶子径は半値幅より 8

Fig. 1 A schematic diagram of reaction mechanism on ferrite formation reaction in the aqueous suspension solution.

Fig. 2 XRD patterns of (a) ferrimagnetic powder produced by ferrite formation reaction and (b) commercial magnetite powder.

nmであった。またジピリジル吸光光度法で、合成したフェリ磁性体の Fe^{2+} 及び Fe^{3+} イオン濃度を測定した結果、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ イオン比 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1:4$ が得られ、市販のマグネタイト試薬の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ イオン比 $1:2$ と比較すると、 Fe^{3+} イオンが過剰に存在していた。これ以後は、以上の方法により合成したマグネタイトを調整フェリ磁性体と呼ぶことにする。

2.2 リン酸イオンの回収

実験に用いたリン酸イオンの濃度は、生活排水のリン濃度を参考に初期リン濃度 $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ と設定した。

実験装置の概要を Fig. 3 に示す。窒素ガスで脱気を行った純水中に Na_2HPO_4 水溶液を用いてリンとして $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 及び FeCl_3 水溶液を添加し合計 200 ml に調整した。 FeCl_3 水溶液濃度は 15 及び $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ とした。この水溶液中に調整フェリ磁性体または市販のマグネタイト試薬 $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ を加え、 0.1 N NaOH 水溶液で $\text{pH} 6.75 \pm 0.25$ に pH 調整後、室温で脱気を行いながら 5 分間反応を行った。pH 調整を行うにあたり、予備実験により Fe^{3+} イオン添加によるリン酸鉄 (FePO_4) 形成に最適な pH 値を探索した。その結果から最適値 $\text{pH} 6.75 \pm 0.25$ を見出し、更に水酸化物沈殿の生成を抑制することができた。反応後も沈殿物の攪拌するために脱気を続け、高磁場勾配発生源としてスチールウールを磁場中心に置き、超伝導磁石を利用した強磁場 $0 \sim 8 \text{ T}$ で 2 分間磁気分離を行い沈殿物の磁気回収をした。リン酸イオンの回収率は、沈殿物の磁気分離後、溶液中に残存したリン酸イオン濃度をモリブデンブルー吸光光度法で測定することにより決定した。超伝導磁石は物質・材料研究機構（旧金属材料技術研究所）所有の無冷媒 10 T 超伝導マグネットを用いた。

2.3 重金属イオンの回収

2.2 節のリンの回収結果との比較のため、 CdCl_2 濃度はカドミウムとして $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ と設定し、環境排出基準以下の Cd^{2+} イオン濃度まで下げることができるかを検討し

Fig. 3 A schematic diagram of the experimental apparatus of magnetic separation system.

Fig. 4 Phosphate ion recovery in high magnetic field.

た。前節と同様に、脱気水に調整フェリ磁性体 $0 \sim 5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、 FeCl_3 水溶液 $20 \sim 25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 及び CdCl_2 水溶液 $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ を添加し磁場強度 0.8 T で磁気分離を行った。沈殿物を回収した後、反応溶液中に残留した Cd^{2+} イオン濃度を原子吸光分析法で測定した。pH 調整は調整フェリ磁性体及び各イオン添加前と後にそれぞれ行い (pH10)、 Cd^{2+} イオン回収率に及ぼす pH 調整の効果の比較を行った。

また、複数の重金属イオンが混合した溶液を用いて各イオンの回収率を比較検討した。脱気水に調整フェリ磁性体 $0 \sim 15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、 Fe^{3+} イオン $20 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 及び重金属イオン (各イオン Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ずつ) $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 添加し磁場強度 0.8 T で磁気分離を行った。沈殿物を回収した後、反応溶液中に残留した重金属イオン濃度を原子吸光分析法で測定した。pH 調整は調整フェリ磁性体及び各イオン添加後に行った。(pH10)

3. 実験結果及び考察

3.1 強磁場中でのリン酸イオンの回収

Fig. 4 に強磁場中でのリン回収率に及ぼす調整フェリ磁性体の効果を示す。この図に示されるように、 Fe^{3+}

イオンのみの添加では Fe^{3+} イオン濃度 $15\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ のいずれにおいても、磁場強度 6 ~ 7 T 以上でリン回収率は 80% 以上となるが、3 T 以下になると低下し 0.8 T では 20% 程度の回収率となる (曲線 C, D)。これに対し、調整フェリ磁性体を $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 添加 (Fe^{3+} イオン $15\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と調製フェリ磁性体 $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を添加) した場合には、低磁場 (0.8 T) でも 95% 以上の高いリン回収率が維持された (曲線 A)。また、市販のマグネタイト試薬を添加した場合には、 Fe^{3+} イオン添加のみの場合に比べると回収率の改善は見られるが調製フェリ磁性体ほどの効果は認められなかった (曲線 B)。これらの結果は、 Fe^{3+} イオン添加のみの場合、 Fe^{3+} イオンと PO_4^{3-} イオンが反応してリン酸鉄 FePO_4 を生成し、このリン酸鉄が常磁性体であるため、強磁場中でスチールウールに磁気凝集・分離されたものと推察される。リン酸の回収率は磁場強度の増大と共に向上し、溶液中へのリン酸鉄の残留量は減少している。また低磁場では、常磁性体であるリン酸鉄は磁気凝集に必要な磁気力が十分に得られずリン酸の回収率が小さくなっているとみられる。しかし、 Fe^{3+} イオンに加えて調整フェリ磁性体が共存すると、強磁場中ではリン酸鉄合成反応のほかに調整フェリ磁性体粒子 (超微粒子) 表面近傍で特有の高磁場勾配が発生し、リン酸鉄との間で磁気凝集反応が生ずる²²⁾。これにより磁気分離の容易な磁性体フロックとなり、リン回収率が向上すると推察される。(調製フェリ磁性体の磁気凝集効果) また調整フェリ磁性体 (粒径 8 nm) はマグネタイト試薬 (粒径 63 nm) と比較して、粒子径が著しく小さい。従って、磁性体粒子の吸着性能は表面積の大きさにも比例することも考えられる。(磁性体の粒径効果)

Fig. 5 に磁場強度 8 T における調整フェリ磁性体及びマグネタイト試薬添加に伴うリン酸イオン吸着性能の評価を示す。磁性体添加濃度が大きくなると両者ともにリン酸の回収率増加が認められた。また磁性体 $250\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 添加では、調製フェリ磁性体はマグネタイト試薬よりも約 5 ~ 10 倍の高いリン酸イオン吸着能を有していた。ジピリジル吸光光度法による $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ イオン比の結果から、 Fe^{3+} イオン過剰な調製フェリ磁性体は粒子表面でリン酸イオンと反応し、また粒子表面が非晶質的なためリン酸イオンに対する吸着能が向上したものと考えられる。(Fe^{3+} 過剰効果) 磁気分離によるリンの回収率の向上には、以上の 3 つの効果が寄与していると推察される。

3.2 磁場中でのカドミウムイオンの回収

Table 1 に磁場強度 0.8 T における Cd^{2+} イオン $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を含む水溶液に Fe^{3+} イオン及び調整フェリ磁性体を

添加した際の Cd^{2+} イオン回収率を示す。* 印は調整フェリ磁性体、 Fe^{3+} 及び Cd^{2+} イオンを添加後に pH 調整 (反応溶液を pH 6 から pH 10 に変化させる。) を行ったことを示し、** 印は pH 調整を行った後に調整フェリ磁性体、 Fe^{3+} 及び Cd^{2+} イオンを添加したことを示している。リンの場合と同様に調整フェリ磁性体の添加により Cd^{2+} イオンの回収率の向上が認められた。また Cd^{2+} イオンの添加後に pH 調整を行うことにより、 Cd^{2+} イオン回収率 96% という値を得た。これに対し Cd^{2+} イオンの添加前に pH 調整を行うと、 Cd^{2+} イオン回収率が 42% まで減少した。また、調整フェリ磁性体を添加しない場合には、 Cd^{2+} イオン回収率は 2% と低い値となった。pH 調整を Cd^{2+} イオンの添加前に行うと、 Fe^{3+} イオン同士が反応しポリマーを形成するため、 Fe^{3+} イオンへの Cd^{2+} イオンの吸着反応が妨げられることが原因として考えられる。これに対し、pH 調整を Cd^{2+} イオンの添加後に行うと、 Fe^{3+} イオン同士の縮合反応によるポリマー形成と Cd^{2+} イオンのポリマーへの吸着反応が競合して進行し Fe^{3+} - Cd^{2+} 複合体が形成されるため回収率が増加するものと推察される。調整フェリ磁性体を添加しない場合には、 Cd^{2+} イオン回収率が 2% まで減少することから、カドミウムのような重金属イオンにおいても調整フェリ磁性体による磁気凝集効果が認められる。ただし、カドミウムの場合には、環境排出基準が $0.01\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と大変厳しい。しかし、添加する Fe^{3+} イオン及び調整フェリ磁性体を増量する

Fig. 5 Phosphate ion adsorption capability at 8 T by addition of FMFP and commercial magnetite.

Table 1 Cd^{2+} ion recovery using ferrimagnetic particle on magnetic coagulation reaction. (Cd^{2+} ion concentration = $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, magnetic field; 0.8 T)

	Ferrimagnet ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	Fe^{3+} ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	pH control (pH= 6 → pH= 10)	Cd^{2+} recovery (%)
①	5	20	*after addition	96
②	5	20	**before addition	42
③	0	25	* after addition	2

** pH was controlled after addition of ferrimagnet, Fe^{3+} and Cd^{2+} ion.

* Ferrimagnet, Fe^{3+} and Cd^{2+} ion were added to the solution after pH control.

Table 2 Recovery of heavy metals ion using ferrimagnetic particle on magnetic coagulation reaction (heavy metal ion = $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, magnetic field; 0.8 T, after addition; pH=10)

	Ferrimagnet ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	$\text{Fe}^{3+}(\text{mg}\cdot\text{l}^{-1})$	Heavy metal recovery (%)				
			Mn	Cu	Zn	Cd	Pb
①	5	20	56	81	82	76	87
②	5	50	39	63	63	64	66
③	15	20	80	98	98	93	81

ことにより回収率の向上が期待できる。

3.3 磁場中でのその他重金属イオンの回収

Cd^{2+} イオンのほかに重金属イオン Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} を各イオン $1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ずつ併せて $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 添加した場合の各イオンの回収率を調べた。Table 2 は磁場強度0.8Tで二価重金属イオン $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を含む水溶液に調整フェリ磁性体 $5, 15\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 及び Fe^{3+} イオン $20, 50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を添加後、pH10に調整した際の結果を示している。調整フェリ磁性体 $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と共に Fe^{3+} イオン $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 添加では Mn を除いて75~87%の高回収率を得たのに対し、 Fe^{3+} イオンを $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ まで添加すると、すべての重金属イオンにおいて回収率の低下が認められた。また調整フェリ磁性体濃度を $15\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ まで増加させると、すべての重金属イオンにおいて80~98%の高回収率であった。 Fe^{3+} イオン濃度が $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ から $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ へと増加すると、調整フェリ磁性体表面近傍に発生した磁場勾配のため Fe^{3+} イオンを主成分とするポリマーがより多く引き付けられ、重金属イオンを含む $\text{Fe}^{3+}\text{-M}^{2+}$ (M^{2+} : 重金属イオン) 複合体の回収率が低下したものと推察される。これに対し、調整フェリ磁性体濃度を $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ から $15\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ に増加すると、磁性体表面近傍に発生する磁気凝集効果が大きくなるため、重金属イオン回収率が増加すると考えられる。

リンと Cd^{2+} イオンの回収率を比較すると、低磁場0.8 Tでも両者ともに95%以上の高回収率が得られた。 Cd^{2+} イオンの環境排出基準 $0.01\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を下回することはできなかったが、 Cd^{2+} , Pb^{2+} を除く重金属イオンは排出基準値以下を達成した。

Fe^{3+} イオンとフェリ磁性体添加に起因する磁気凝集効果により、閉鎖性水域の富栄養化発生原因の一つであるリンや磁性の弱い重金属イオンのような有害化学物質を超伝導磁気分離によって短時間に除去できることを見出した。

4. ま と め

超伝導磁場中でのフェリ磁性体によるリン及び重金属イオンの磁気分離効果について検討を行った。 Fe^{3+} イオンのみの添加では、磁場強度 $6\sim 7\text{ T}$ 以上でのみリンの回収率が80%に到達した。これに加えて調整フェリ磁性体を同時に添加すると、低磁場中 (0.8T) でも十分な回収率 (>95%) を維持した。一方、市販のマグネタイト試薬を用いた場合、低磁場中 (0.8T) においてリン回収率は50%以下に留まった。カドミウム等の重金属イオンの回収では、 Fe^{3+} イオンと調整フェリ磁性体を同時に添

加することにより、80%以上の高回収率を確保することができた。このことは調製フェリ磁性体の高い磁気凝集効果と吸着能により説明することができた。

この結果、本研究により、調製フェリ磁性体と Fe^{3+} イオンを使用し、および超伝導マグネットによる強磁場を利用することで、大量かつ高速の水浄化処理が期待できることを明らかにした。特に注目すべき点は、調製フェリ磁性体は鉄酸化物であり、経済性とともな化学的な環境面での安全性にも優れていることである。

実用水処理システムとして完成するには、今後更に下記の課題解決が必要と考えている。

- ・排水中に含まれる T-P の種々の形態、あるいは汚染物質が複数混合している排水に対する本手法の有効性の確認
- ・処理速度の更なる向上を目指した、流水系実験システムの構築と稼働実験
- ・回収後の磁性体フロックを有効利用するための用途開発
- ・高勾配磁気分離による T-N 浄化を可能にする前処理 (磁気種付け) 技術の開発

(原稿受付 2001年6月11日)

(原稿受理 2002年11月12日)

参 考 文 献

- 1) 稲森悠平, 竹下俊二, 須藤隆一 (1987) 湖沼水質保全対策の技術諸法と今後の方向性, 公害と対策, 23 (9), 848-856.
- 2) 笹野昭, 石井猛, 山下栄次 (1988) 児島湖の浄化対策, 水処理技術, 29(2), 27-31.
- 3) 岩井重久, 内田千尋 (1988) 石灰による底質改善の現状と将来性(1), 環境技術, 17(2), 36-39.
- 4) 森泉雅貴, 福本明広, 山本康次, 奥村早代子 (1999) 鉄電解溶出によるリン除去システムの基礎検討, 水環境学会誌, 22, 459-464.
- 5) 森泉雅貴, 福本明広, 藤本恵一, 山本康次, 奥村早代子 (2000) リン除去技術における鉄電解法の最適電解条件の検討, 水環境学会誌 23, 279-284.
- 6) Donnert, D. and Salecker, M. (1999) Elimination of phosphorus from municipal and industrial waste water, *Water Science & Technology* 40 (4-5), 195-202.
- 7) Nowack, B. and Stone, A.T. (1999) The influence of metal ions on the adsorption of phosphonates onto goethite, *Environmental Science & Technology* 33, 3627-3633.
- 8) Clark, T., Stephenson, T. (1999) Development of a JAR testing protocol for chemical phosphorus removal in activated sludge using statistical experimental design, *Water Research* 33 (7), 1730-1734.
- 9) 本橋敬之助 (1989) 水質保全対策事業とその効果, 水処理技術, 30 (5), 5-14.

- 10) 笠文彦, 勝矢淳雄 (1982) ホテイアオイを用いた廃水処理について, 環境技術, **11** (4), 57-62.
- 11) Takeshi Ohara, Hiroaki Kumakura, Hitoshi Wada (1999) Magnetic Separation: Review and Our Research Activities at TML, *International Symposium on New Magneto-science '99*, 164-179.
- 12) Ahamad, M. Shaikhand and Dixit, S.G. (1992) Removal of phosphate from water by precipitation and high gradient magnetic separation, *Wat. Res.*, **26** (6), 845-852.
- 13) 小原健司 (2000) 磁気分離: 研究開発の動向, 電気学会全国大会論文集, **5**, 2415-2418.
- 14) 玉浦裕 (2000) 水溶液フェライト化反応による強磁場利用技術, 電気学会全国大会論文集, **5**, 2433-2436.
- 15) Tamaura, Y. (1985) Ferrite formation from the Intermediate, Green Rust II, in the transformation reaction of γ -FeO (OH) in aqueous suspension, *Inor. Chem.*, **24**, 4363-4366.
- 16) Tamaura, Y. (1986) New ferrite-formation reactions in the suspensions of γ -FeOOH and "Green Rust II", *Adv. in Ceramics*, **15**, 87-92.
- 17) Tamaura, Y., Buduan. P.V., Katsura T. (1981) Studies on the Oxidation of Iron (II) ion during the formation of Fe_3O_4 and α -FeO (OH) by air oxidation of Fe [OH]₂ suspensions, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **9** (3), 1807-1811.
- 18) 玉浦裕, 小堀由紀子, 桂敬 (1983) 水溶液中におけるマグネタイト生成と表面反応, 日本化学会誌, **10**, 1433-1436.
- 19) Tamaura, Y., Yoshida, T. and Katsura T. (1984) The synthesis of Green Rust II ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}_2$) and its spontaneous transformation into Fe_3O_4 , *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2411-2416.
- 20) 郷右近展之, 島田綾乃, 金子宏, 玉浦裕, 伊藤喜久男, 小原健司 (2001) 強磁場における $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 懸濁溶液を用いたマグネタイトの結晶成長速度, 日本化学会第79春季年会講演予稿集 I, 126.
- 21) Gokon, N., Shimada, A., Kaneko, H., Tamaura, Y., Ito K., and Ohara T. (2002) Magnetic Coagulation and Reaction Rate for the Aqueous Ferrite Formation Reaction, *J. Magn. Magn. Mater.*, **238**, 47-55.
- 22) 玉浦裕 (2000) 強磁場利用水溶液フェライト化反応による前処理技術, 超伝導磁気分離に関するワークショップー環境改善と資源循環利用ー, 13.