

接触脱りん法に関する一考察

— し尿処理水への応用 —

増田 武司 山口 明男 野尻 喜好 鈴木 征

要 旨

接触（晶析）脱りん法について、し尿処理水の高度処理への応用を目的として、カラム試験により検討した。

脱りん材に、骨炭及びりん鉱石を用い、し尿二次処理水と合成水について PO_4^{3-} 濃度を变化させた場合のりん除去能力と共存 CO_3^{2-} 濃度の変化がりん除去能力に及ぼす影響について検討した。

また、骨炭の吸着能力に着目し、し尿二次処理水の色度成分除去能力についても検討を行った。合成水を用いた実験では、脱りん材による能力差は認められなかった。しかし、し尿二次処理水での実験では、りん鉱石に比べ共存有機質の影響を受けにくいと考えられる骨炭の方が良好な結果を示した。

また、色度成分除去の面でも骨炭は有効性が示され、し尿処理施設における脱色設備の負荷軽減に役立つものとの結論をえた。

1 はじめに

近年、湖沼・内湾などの閉鎖性水域における富栄養化現象が問題となっている。その対策として、東京湾への流入河川をもつ本県においても、昭和55年以来CODの総量規制を関連地域に導入し、その防止につとめている。

一般に、下水処理場・し尿処理場等においては、処理水にCODの内部生産要因となる窒素・りんが多く残留するため、当公害センターにおいても、その低減について、生物処理を主体に研究にとりこんできている¹⁾。

本研究は、そうした生物処理による脱りんを補う化学的処理法のうち、近年注目されている接触（晶析）脱りん法をとりあげ、主にし尿処理水の高度処理について、基礎的資料の集積を目的とし、検討を行ったものである。

また、脱りん材に用いた骨炭の吸着能力に着目し、処理水の脱色効果についてもあわせて検討を行った。骨炭の色度成分除去能力は、製糖時の脱色材として用いられる例もあり、既存の脱色設備（オゾン処理・活性炭処理）の負荷軽減に役立つものと考えられる。

2 接触脱りん法の概要

接触（晶析）脱りん法は、汚泥発生量の少ない経済的な脱りん法として近年注目され、すでに下水処理場への応用の検討が進められている²⁻⁷⁾。しかし、し尿処理場への応用については、あまり例がない⁸⁾。

従来、脱りんには凝集沈殿法が用いられてきた。これは、し尿二次処理水に含まれるりんの大半がオルトリンであり、オルトリン酸と難溶性の沈殿を作る金属イオンをし尿二次処理水に添加することによって、脱りんを可能にしている。凝集剤は主に、Al、Fe、Caの塩または水酸化物が用いられる。このうち、Caは広いpH域で過飽和状態での安定域（準安定域）が広がり（図1）、反応生成物としてのCa塩、カルシウムヒドロキシアパタイト $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ が過飽和状態となりpH11以上にしないと凝集沈殿処理が難かしいとされている。

本接触脱りん法では、オルトリンと Ca^{2+} が共存する過飽和域（準安定域）において、種晶として $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ を加え、式1の反応により晶析の形でりんを除去するものである。



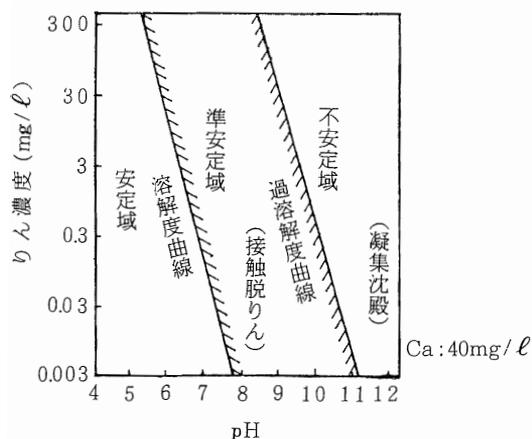


図1 Ca₅(OH)(PO₄)₃の溶解度曲線と過溶解度曲線

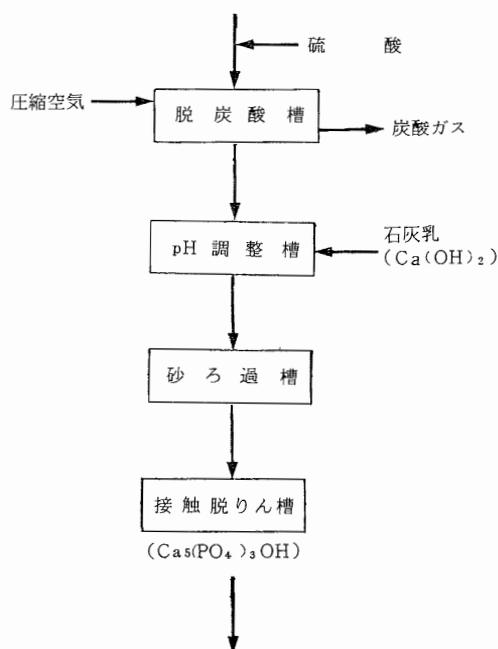


図2 接触脱りん法フローチャートの一例

結晶核には、式1で生成されるCa₅(OH)(PO₄)₃を主成分とするりん鉱石や骨炭が利用される。一般にりん鉱石は安価であるが、その脱りん能力は産地等によりばらつきが大きい。一方、骨炭はりん鉱石に比べ高価ではあるが、品質が安定しており、また活性表面積がりん鉱石に比べ5倍程度大きいとされ、また10%程度含まれる炭素分による色度成分除去も期待できる。

CO₃²⁻による影響については、アパタイト生成が式

2に示すCaCO₃生成反応との競争反応であることから、共存イオンとしてのCO₃²⁻が固形物発生や処理効率低下といった結果を招くことが予想される³⁾。



一方、生成CaCO₃の結晶核化を期待する関係からあまり考慮しない例もある⁴⁾。いずれにしろ、プラント応用にあたっては検討する必要があると思われる。

図2に下水処理場で行われている接触脱りん処理の一般的フローチャートを示す。

以上、接触脱りん法について、下水処理場への応用を中心に述べてきたが、し尿処理場への応用にあたっては、さらに次のことを考慮する必要がある。

まず、原水(二次処理水)の全りん濃度が、下水処理水では数mg/l程度であるのに比べ、し尿処理水は、処理時の希釈率にもよるが、概して濃度が高く、数十mg/lに及ぶ時もある⁵⁾。

また、その性質上、色度成分等の有機物対応もあわせて考慮すべき問題である。

以上のことから、本研究においては、脱りん材の比較をとおして、CO₃²⁻共存の影響、原水高濃度化への影響、及び色度成分除去への対応の度合について検討を行うこととした。

3 実験

3.1 試料調製

3.1.1 脱炭酸水の調製

蒸留水2lに希塩酸を用いて、pH2.5-3とする。次に小型エアープンプを用い、2時間程度ばっ気したのち、希NaOHを用いpH6-7程度のものを調製する。

3.1.2 合成水(濃度試験用)の調製

上記脱炭酸水に所定量のNa₂HPO₄(1gP/l)及びCaCl₂(4gCa/l)10mlを加え、1lとする。さらに希NaOH溶液を用い、目的のpHのものを調製する。

3.1.3 合成水(共存CO₃²⁻試験用)の調製

上記脱炭酸水に、所定量のNa₂HPO₄(1gP/l)及びNaHCO₃(1gC/l)を加え、pH6-7に調整し、CaCl₂(4gCa/l)を加え、1lとする。さらに希NaOH溶液を用い目的のpHのものを調製する。

3.1.4 試料水の調製

し尿二次処理水を0.45μmメンブランフィルターを用い、加圧吸引ろ過し、水で希釈する。次に希塩酸を用いて約pH3とし、小型エアープンプで2時間程度ばっ気する。さらに、希NaOH溶液を用いてpH6-7

とする。そして試料水 1 ℓ に対して Ca 濃度が 40 mgCa/ℓ となるように CaCl₂ 溶液 (4gCa/ℓ) を加える。

上記合成水・試料水等は長時間放置すると、アパタイトの析出が起ることがあるので、実験直前に調製した。また、試薬はすべて和光純薬(株)製特級試薬を用いた。

3・2 脱りん材の調製

脱りん材はモロッコ産りん鉱石、骨炭(太平洋化学(株))を用い、標準ふるいで粒径 0.5-1mm とし、カラムに充填して試験に供した。

各脱りん材の性状を表 1、また、それぞれの一般的な化学組成を表 2 に示した。

3・3 通水試験

図 3 に示すような内径 21mm のガラス製カラムを用い、下部にグラスウールを敷き、粒径 0.5~1mm にした各脱りん材を 5 cm ほど充填し、可変流量型ペリスタポンプ(アトー(株)製 SJ-1210H 他)を用い下向流方式で実施した。

pH 調整については、pH 調整槽を設けない方式をとった関係から、Ca²⁺と PO₄³⁻の接触時間の長いことを考慮し、pH 値は 8.0~8.3 と、通常行われる場合より低い値で行った。同様の理由から濃度試験の無希釈試料水(し尿二次処理水)では、pH を 7.6~7.8 とさらに低くした。

データのサンプリングは、カラム内の定常安定化を

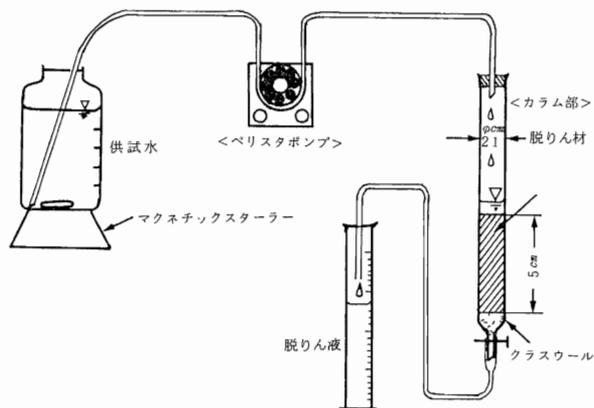


図 3 カラム試験装置

考慮し、所定流量設定後、約 100ml 通水したのち、流量測定しながら、約 15~20ml 分取して測定に供した。

3・4 測定

測定は、工場排水試験方法(JIS K0102-1986)を用いりん酸態りん、及び一部試料の全りんを測定した。また、一部試料については色度も同時に測定した。

吸光度測定にあたっては、島津製作所(株)製 UV140 型分光光度計を用いた。

表 1 脱りん材の性状

	粒径 (mm)	真比重	かさ密度 (g/cm ³)	空けき率(%)
骨炭	0.5~1.0	1.64	0.76	53.7
りん鉱石	0.5~1.0	2.49	1.26	49.4

表 2 脱りん材の化学組成 (単位:%)

脱りん材	P ₂ O ₅	CaO	Al ₂ O ₃ ・Fe ₂ O ₃	F	CO ₂	C
骨炭	32~34	41~46	0.2~0.5	-	3~4	8~11
りん鉱石	32~36	46~53	~3	~4	4~5	-
ヒドロキシアパタイト (理論値)	42.4	55.8	0	0	0	0
フルオロアパタイト (理論値)	42.2	55.6	0	3.8	0	0

4 結果と考察

4・1 数値的取り扱いと試験データの評価

晶析現象は、液中りん濃度と脱りん材表面のりん濃度の差、つまり $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ の飽和濃度(溶解度)との濃度差をそのポテンシャルとして、式3にて進行する。

$$-dC/dt = K \times a \times (C - C_s)^n \quad \dots\dots (3)$$

C : 溶液りん濃度 (過飽和状態) mg / cm^3
 C_s : りんの飽和溶液濃度 (溶解度) mg / cm^3
 K : りん除去速度係数 $\text{cm}^{3n-2} / \text{mg}^{n-1} \cdot \text{min}$
 a : 装置単価容積あたりの脱りん材表面積 $\text{cm}^2 / \text{cm}^3$
 t : 空塔換算時の接触時間 min

従って、一般に $C_s \approx 0$ 、 $n=1$ と回帰される例が多いことから、今回も同様に考えると、式4、5を得る。

$$\log C = \log C_0 - (K \times a / 2.303) \times t \quad \dots\dots (4)$$

$$\log C = \log C_0 - (K \times a \times S \times H / 2.303) \times 1/Q \quad \dots\dots (5)$$

C_0 : 供試水りん濃度 mg / cm^3
 Q : カラム通水量 cm^3 / min
 S : カラム内断面積 cm^2
 H : カラム高さ cm

これは、 $\log C$ V.S. $1/Q, t$ の図4で破線で示す直線となる。もちろん、 $\log C$ の極めて小さい領域では C_s も無視できなくなり、途中からはほぼ一点鎖線に従う。しかし、実験では実線のような挙動を示した。つまり、理想状態に比べて PO_4^{3-} 濃度 C の高い段階で、一定の濃度へ「収束」するような挙動(以後、収束と称す)を示すか、あるいは理想状態に比べてその傾きの絶対値を小さくさせている。

この現象には、脱りん材、共存溶質、カラムそのものの特性等種々の問題が関与していると考えられる。即ち、脱りん材では PO_4^{3-} 濃度が非常に低い場合には、脱りん材自体の副次作用によって、何らかの形で晶析作用を妨げていると考えられる。脱りん材は単にアパタイト成分のみによって形成されている理想的結晶ではないので、イオン交換効果、吸着効果、分子ふるい効果、その他の働きが溶質との間の相互作用として働いているとみるのが妥当である。さらにカラム内で安定した理想的押し出し流をしているとは考えにくいことから、今回、実験についての評価の目安として、脱りん後の PO_4^{3-} 濃度目標値を $0.5 \text{mg P} / \ell$ を仮に定め、そ

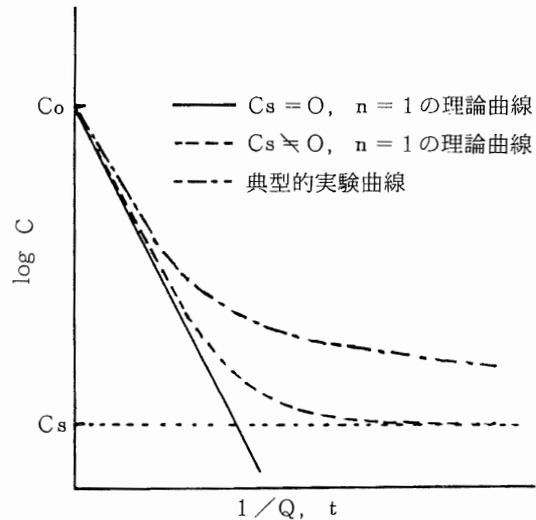


図4 $\log C$ v.s. $1/Q, t$ の一般的関係

の時の流量 Q 、その逆数 $1/Q$ 、あるいは、空塔を仮定したときの接触時間 t を求めるものとした。非収束試行については、必要に応じ $1/Q \approx 1$ における C 値を参考とした。

4・2 供試水濃度と脱りん材の効果

し尿二次処理水中のりん濃度は、下水二次処理水に比べて高く、また処理方式、希釈率の関係から数 $\text{mg P} / \ell$ から数十 $\text{mg P} / \ell$ とばらつきがあるといわれている⁹⁾ことから、供試水は、合成水については、 $10 \text{mg P} / \ell$ 、及び $20 \text{mg P} / \ell$ 程度の濃度のもの、またし尿二次処理水試料については、無希釈(濃度ほぼ $30 \text{mg P} / \ell$)及び希釈し尿二次処理水(濃度ほぼ $10 \text{mg P} / \ell$)の4種とした。

図5、図6に示すように合成水では $1/Q, t$ の小さい時の傾きの絶対値($|\log(C/C_0)| / (1/Q)$)は、骨炭・りん鉱石ともに大きな差はなかった。

PO_4^{3-} の目標濃度 $0.5 \text{mg P} / \ell$ 以下を、 $1/Q < 0.2, t > 3.5$ で $10 \text{mg P} / \ell, 20 \text{mg P} / \ell$ の両合成水とも十分に達成しており、また $1/Q < 0.2$ ではほぼ直線状態となる。そして、ほぼ $0.12 \text{mg P} / \ell$ 以下で収束が起った。

理論的にはより低濃度へ収束するはずであるが、脱りん材の純度等からみて限界であると思われる。場合によっては正の副次効果(りん吸着)も同時に起っている可能性もある^{2, 4)}。

一方、し尿処理水試料においては、異なった挙動を

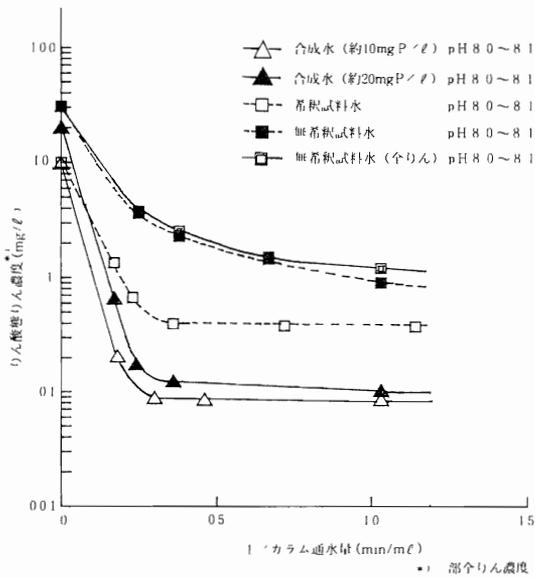


図5 カラム脱りん試験（供試水濃度変化，骨炭）

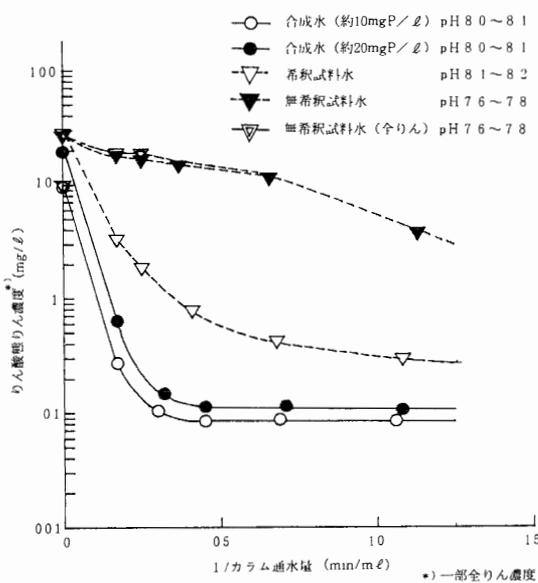


図6 カラム脱りん試験（供試水濃度変化，りん鉱石）

示した。

図6に示すように無希釈試料水をりん鉱石で処理した場合、本実験程度の接触時間（流量）では残留 PO_4^{3-} 濃度を $0.5\text{mgP}/\ell$ 以下まで低下させることはできなかった。また反応（晶析）速度定数 n は1より若干高い方へシフトしている状況を示した。供試水濃度上昇が、反応次数に影響を与えたと考えられる。共存溶質の影響が骨炭に比べ大きかったことを示した。

同時に希釈試料水をりん鉱石で処理した場合に、 PO_4^{3-} 濃度 $0.5\text{mgP}/\ell$ 以下を達成するのは、 $1/Q > 0.67$ で対応する合成水($10\text{mgP}/\ell$)の場合と比べ脱りん能力は大きく低下する結果を示した。しかし、その後 $0.3\text{mgP}/\ell$ は $1/Q=1.1$ 、 $t=19$ で達し、さらに PO_4^{3-} 濃度は減少の傾向をつづけた。

一方、図5に示すように希釈試料水を骨炭で処理した場合、対応する合成水($10\text{mgP}/\ell$)の場合と比べてりん鉱石ほどの差は示さなかったが、脱りん能力は低下し、 PO_4^{3-} 濃度 $0.5\text{mgP}/\ell$ 以下を達成するのは、 $1/Q > 0.29$ 、 $t > 5.0$ となった。またほぼ $1/Q=0.3$ 、 $t=5.2$ で $0.4\text{mgP}/\ell$ に収束した。同様に無希釈試料水を骨炭で処理した場合は、 PO_4^{3-} 濃度は $0.5\text{mgP}/\ell$ まで下がらなかったが、ほぼ $1/Q=1$ 、 $t=17$ では PO_4^{3-} 濃度が $1.0\text{mgP}/\ell$ となり、さらに漸減する傾向を示したので、供試水濃度の高さからみて充分効果的であったと思われる。

従って、以上の実験結果から次のことが考えられる。

まず合成水では供試水濃度が上昇しても、 $1/Q$ 、 t の低い領域での傾きはかわらないが、し尿二次処理水試料では希釈試料水、無希釈試料水とも変化をきたしており、特に無希釈試料水での傾きの変化は大きい。即ち、共存溶質と脱りん材の活性表面の間で相互作用が働き、反応速度の低下をもたらしたとみることができる。同粒径のものでは、骨炭の方がりん鉱石より単位体積あたりの表面積が広いとされている²⁾。従って、りん鉱石では活性表面の共存溶質との相互作用によって活性を失いやすかったと考えられる。現に一部報文^{3) 4)}において、下水処理水応用時の脱りん材洗浄の不可欠性が述べられている。また、骨炭は活性炭としての活性面を有しており、共存有機物を中心に共存溶質を当該活性面に選択的に吸着し、結果として共存溶質の晶析活性面との相互作用を減少させたとも考えられた。

4・3 炭酸濃度と脱りん材

約10mg/lの合成水と希釈し尿処理水試料を用いて、CO₃²⁻共存下での脱りん能力について実験した。結果を図7～9に示す。

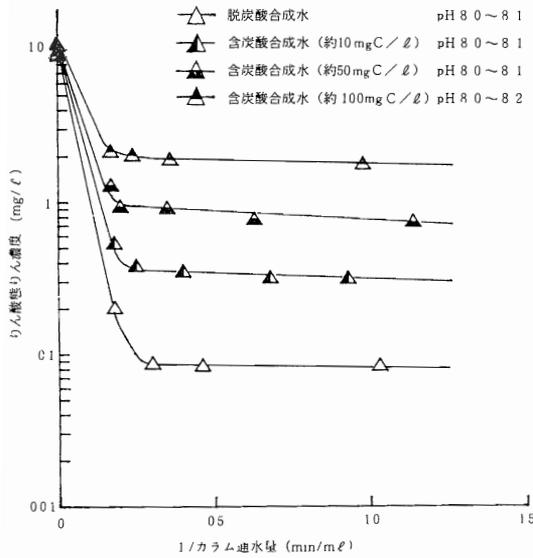


図7 カラム脱りん試験（含炭酸量変化，骨炭，合成水〔約10mgP/l〕）

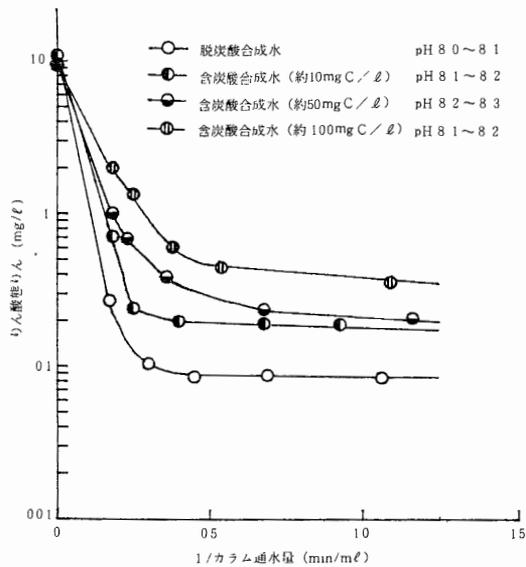


図8 カラム脱りん試験（含炭酸量変化，りん鉱石，合成水〔約10mgP/l〕）

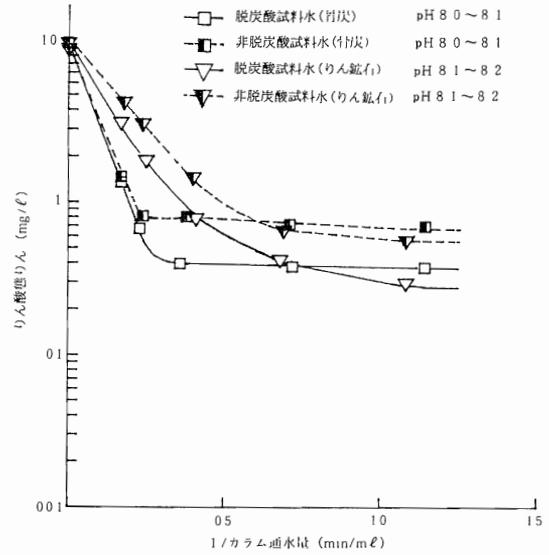


図9 カラム脱りん試験（含炭酸量変化，希釈試料水）

一般にCO₃²⁻は、式2のCaCO₃生成反応がヒドロキシアパタイト生成反応との競争反応として成立し、その生成を妨げるとされる。今回も同様の傾向が示された。

CO₃²⁻を含む合成水を骨炭で処理した場合は、50mg C/l (CO₃²⁻の炭素換算濃度50mg/l) 及び100mg C/lの合成水では、PO₄³⁻濃度は0.5mg P/l以下には達せず、それぞれ0.7mg P/l、1.7mg P/lへ収束する結果となったが、10mg C/lの合成水は、1/Q>0.21、t>3.6で0.5mg P/lを下回った。

りん鉱石で処理した場合も、概して同様の結果となったが、骨炭処理ほどは、CO₃²⁻の影響は受けなかった。100mg C/lの合成水においても1/Q>0.46、t>8.0で0.5mg P/lとなり、すべての試行において0.35mg P/l以下に収束した。

また、骨炭・りん鉱石のいずれの場合も1/Qの小さい領域における傾きが、CO₃²⁻濃度が上がるにつれその絶対値が小さくなり、CaCO₃生成反応が晶析反応に影響を与えていることがわかったが、りん鉱石・骨炭間では大きな差は認められなかった。それに比べ、収束値に両脱りん材間での差が生じたのは、接触時間の短いときには、カラム内においてPO₄³⁻濃度のCO₃²⁻濃度に対する比率が高く、脱りん材としての差は生じないが、接触時間が長くなるにつれ、PO₄³⁻濃度/CO₃²⁻濃度比が小さくなり、CO₃²⁻共存時の低PO₄³⁻濃

度における晶析活性の差がでていいると考えられた。つまり、 PO_4^{3-} 低濃度域では総活性表面積は小さくとも、単位表面積あたりの活性の高いものが、 CO_3^{2-} との競争反応に対して有効であると考えられた。

希釈し尿処理水試料（約10mgP/l）を用いた実験においても合成水と似た傾向を示した。ただし、脱炭酸処理を施したものと、未処理のものでのりんの収束濃度にはあまり差はなかった。

骨炭で処理した場合、 $1/Q$ 、 t の小さい領域での脱炭酸試料と非脱炭酸試料の間では脱りん能力に差は認められなかった。しかし、脱炭酸試料では、 $1/Q > 0.025$ 、 $t > 4$ で PO_4^{3-} 濃度0.5mgP/lを下回り、0.4mgP/l以下へと収束しているが、非脱炭酸試料では $Q = 1$ 、 $t = 17$ で、 PO_4^{3-} 濃度が6.5mgP/lであり、0.5mgP/l以下への収束は認められなかった。

一方、りん鉱石で処理した場合、 $1/Q$ 、 t の小さい領域でも脱炭酸試料と非脱炭酸試料では傾きが異なり、脱炭酸試料の方が、非脱炭酸試料より絶対値が大きく、合成水と同様の傾向を示した。さらに脱炭酸試料では $1/Q > 0.6$ 、 $t > 10$ で0.5mgP/l以下を達成したが、非脱炭酸試料では0.5mgP/lを今回の実験範囲では達しえなかった。また、図9のように、脱炭酸試料では $1/Q$ 、 t が高くなるにつれ、傾きの絶対値が小さくなっていき、 $1/Q = 1.1$ 、 $t = 19$ で PO_4^{3-} 濃度が0.3mgP/lを満たす漸減するグラフを描いた。

本実験においてし尿二次処理水を用いた試料では、脱炭酸処理を行うか否かでの脱りん能力に大きな差は生じなかった。これは、本試料が希釈により CO_3^{2-} が低下し、影響が少なかつたためではないかと考えられる。また、吸引・加圧ろ過等による試料調製の点も考慮されるところである。よって、実験規模の拡大にあたって、脱炭酸処理については、より詳細に検討すべきことと思われた。

4・4 色度成分除去と脱りん材

脱炭酸処理したし尿二次処理水の無希釈試料水（約30mgP/l）、希釈試料水（約10mgP/l）について骨炭及びりん鉱石で脱りん処理した場合の色度成分除去能力を測定した。その結果を図10に示す。

一般に、吸着に関しては以下の式が成立する⁹⁾。

$$-dCd/dt = k \times b \times (Cd - Cde) \dots\dots (6)$$

Cd : 処理後色度 deg

Cde : 平衡時色度 deg

k : 単位活性表面積あたりの吸着速度係数

$cm^{-2} \cdot min^{-1}$

b : 装置単位容積あたりの脱りん材表面積 cm^2

t : 空塔換算時の接触時間 min

即ち、式6は、脱りん時と同様に $Cde = 0$ とすると、

$$\log Cd = \log Cdo - (k \times b \times S \times H / 2.303) \times (1/Q) \dots\dots (7)$$

$$\log Cd = \log Cdo - (k \times b / 2.303) \times t \dots\dots (8)$$

Cdo : 供試水色度 deg

S : カラム断面積 cm^2

H : カラム充填高さ cm

式7、8となり、 $\log Cd$ V.S. $1/Q$ 、 t のグラフでは右下がりの直線を描く。しかし、実際には、 $Cde \neq 0$ なので、 $\log Cde$ に収束するように漸減するはずである。

図10のデータについては、 Cde 値が、明確でないので得られたグラフが理論曲線にどこまで一致するかは不明である。しかし、骨炭を用いて処理した場合、希釈試料水($Cdo = 68.0$)において、 $1/Q = 1.14$ 、 $t = 20$ で、色度2.1度、また無希釈試料水($Cdo = 148$)において、 $1/Q = 1.2$ 、 $t = 17$ で色度12度となった。そして吸着率($(Cdo - Cd) / Cdo$)は、各々97%、92%となり、放流にさしつかえないレベルまで低減された。上水の基準色度は5度であり、前者はそれを満たし、後者もその3倍を下回る結果となった。

一方、りん鉱石により処理した場合も骨炭と比較す

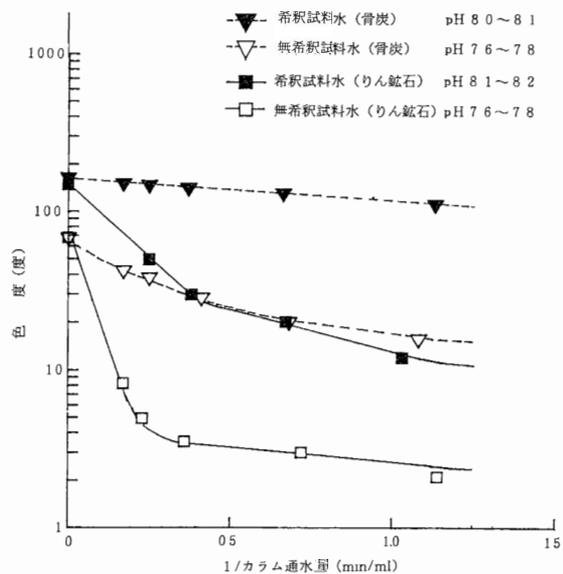


図10 カラム脱色試験 (試料水)

ると、かなり劣るものの色度除去能力を示した。希釈試料水(Cdo=68.0)、無希釈試料水(Cdo=164)が、各々1/Q=1.1、t=16で色度16度、1/Q=1.1、t=15で色度113度となり、各々吸着率は77%、31%であった。

本データだけでは骨炭の色度吸着能力に関しての評価は不十分であり、さらには、吸着材特有の破過時間、再生の問題もある。しかし副次効果として、これだけの脱色能力があることは、既存の色度成分除去・分解設備の負荷軽減に対し、十分に期待できる結果となった。

5 まとめ

し尿処理水の高度処理として、骨炭、りん鉱石を脱りん材として接触脱りん法の応用を検討した結果、以下の結論が得られた。

(1) 10mgP/ℓ、20mgP/ℓの合成水を両脱りん材で処理した結果は、十分な値(0.12mgP/ℓ以下)で安定した。一方、し尿処理水を処理した結果は、骨炭の方が概して優れ、10mgP/ℓの希釈し尿処理水を0.5mgP/ℓとする空塔概算接触時間は、骨炭の場合5分以下であったが、りん鉱石では12分かかった。

(2) CO₂による影響は、合成水では全体的にりん鉱石の方が、骨炭より受けにくかった。そして、CO₂濃度上昇(0-100mgC/ℓ)に伴って脱りん効果が低くなり、収束値が0.09-1.7mgP/ℓと高くなる傾向を示した。一方、し尿処理水を用いた検討では、大きな差とはならなかったが、骨炭の方が若干影響を受けにくい結果となった。

(3) 色度成分除去能力について、し尿処理水(脱炭酸試料水)を用いた。骨炭による脱色効果は空塔換算接触時間20分以内で希釈試料水(色度68度)が2度(除去率97%)、無希釈試料水(色度148度)が12度(除去率92%)となり、放流に関し、十分な除去能力を示した。一方りん鉱石においても、ある程度の吸着能力は示したが、実用には不適當であった。

全体として、本実験では、骨炭の有機質成分への対応性(除去能力他)の良さを示したといえる。今後については、実験規模の拡大とともに、より一層の基礎データの集積が必要であると考えられる。

文 献

- 1) 野尻喜好ら：既存し尿処理施設の機能改善による窒素・リンの除去について、埼玉県公害センター年報、〔12〕、112~119,1985.
- 2) 小越真佐司ら：晶析脱りん法によるリン除去、下水道協会誌、20(230),50~61,1983.
- 3) 岡田和男ら：接触脱りん法による下水中のリン除去に関する研究(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)、下水道協会誌、18(203),38~45/(204),12~21/(205),11~19,1981.
- 4) 上甲 勲ら：晶析法による下水中のリンの除去に関する研究(第1報)、(第2報)、下水道協会誌、17(197),43~49,1980/18(200),2~11,1981.
- 5) Zoltek, J. Jr : Phosphorous Removal by Ortho Phosphate Nucleation, J. WPCF, 46, 2498~2520, 1974.
- 6) 浅田日出夫ら：下水2次処理水の骨炭による接触脱りん法、用水と廃水、22(8), 69~76, 1980.
- 7) 中川四郎ら：骨炭を用いた2次処理水の晶析脱りん法に関する研究(Ⅰ)、(Ⅱ)、下水道協会誌、20(231),19~27/(232),26~34,1983.
- 8) 小川雄比古：し尿の脱りん、用水と廃水、22(8), 96~107, 1980.
- 9) 柳井弘：吸着剤と吸着操作の設計、技報堂出版、39~40, 1982.