

(34) けい酸カルシウム水和物を用いた晶析脱りん法の二次処理水への適用

Application of Crystallization Process using Calcium Silicate Hydrate
for Phosphorus Removal in Secondary Effluent

小島利広*, 森山克美**, 尊田育馬**, 古賀憲一***

Toshihiro Kojima*, Katsumi Moriyama**, Ikuma Sonda** and Kenichi Koga***

ABSTRACT; Artificial seed crystal of calcium silicate hydrate ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: tobermorite crystals) was developed for crystallization of calcium phosphate. The crystallization process using the seed material was examined to confirm the stable removal of phosphorus from secondary effluent of municipal wastewater. The effects of the operating parameters on the crystallization process were analyzed with long term experimental data. Water temperature, pH and concentration of calcium ion were selected as the parameters in order to control stable and high removal efficiency of phosphorus. The effect of the operating parameters on the efficiency of crystallization process was shown by the experimental results. It is shown that the crystallization reaction can be expressed as first-order equation. A practical operation of the crystallization process using calcium hydroxide was demonstrated to obtain the long-term performance under the appropriate condition of pH value. It was experimentally clarified that the rate constant of the crystallization reaction decreased in proportion to the decrease in the calcium ion concentrations.

KEYWORDS; Calcium Phosphate, Crystallization, Hydroxyapatite, Advanced Treatment, Phosphorus Removal.

1. はじめに

りん除去技術としては、嫌気－好気法、嫌気－無酸素－好気法などの生物学的処理法¹⁾が実用化されている。長時間エアレーション法やOD法などでは、SRTが長いと生物学的りん除去法を導入できないことから、同時凝集法²⁾によるりん除去が採用されている。一方、生物学的りん除去法では污泥処理系でのりんの化学的固定化の重要性も指摘されている³⁾。上記の小規模向けの処理法では、本来の利点である余剰污泥発生量の少ないことや、肥料化による污泥処分の可能性が、凝集剤の使用によって損なわれることも危惧されている。従来のりん除去法は、放流水のりん規制値を満たすという観点からはさほどの問題は生じないが、污泥処理系でのりんの化学的固定化技術の導入や、小規模向けには何らかの新たなりん除去技術の開発が必要と考えられる。

晶析脱りん法は、日本ではりん鉱石等を種晶に用いた三次処理法⁴⁾として知られているが、操作の煩雑さが実用化の妨げとなり、広く普及するに至っていない。欧州においては、オランダの企業(DHV社)が、脱炭酸処理を必要とするが污泥処理返流水からのりん回収プロセスとして晶析法を数カ所の処理場で実用化しており^{5),6)}、枯渇が危惧されているりん資源⁷⁾の回収プロセスとして晶析法の新たな展開の可能性が示されている。

従来の晶析法では種結晶として主にりん鉱石を用いたが、りん回収にりん鉱石を用いることの矛盾、将来の安定供給の不透明さなどが、脱炭酸という晶析法の欠点に加えて、新たな問題となる可能性がある。このようなことから、筆者らは珪酸カルシウム水和物の造粒物を開発し、これを種結晶とした晶析法を検

* 佐賀大学大学院工学系研究科 School of Science and Engineering, Saga University

** 九州共立大学工学部 Faculty of Engineering, Kyushu Kyoritsu University

*** 佐賀大学理工学部 Faculty of Science and Engineering, Saga University

討している。本法の主要な適用分野として、高濃度りん排水である返流水からのりん回収については既に報告している^{8), 9)}が、操作条件や適用可能な反応速度式などについては、詳細な知見を得るには至っていない。これらの課題については、晶析法は基本的には低濃度 ($10^{-2}\text{mgPO}_4\text{-P/l}$ 程度) から高濃度 ($10^2\text{mgPO}_4\text{-P/l}$ 程度) まで適用可能であり、その有効性を確認するためには、さらなる検討が必要と考えている。

以上のことから、本論文では、都市下水二次処理水を想定した低濃度域での水温、カルシウムイオン濃度、pH等の操作条件の検討結果、および処理性能の長期実験結果について報告する。晶析反応速度式については、高濃度域での知見が少ないことから、二次処理水および返流水を想定した $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度域での晶析実験を基に従来の晶析反応速度式^{4), 10)}との差違も含めて検討した。

2. 二次処理水への適用に関する検討

晶析法によるリン除去効果は、カルシウムイオン濃度とpHの影響を受ける。このため、リン除去効果を高める操作として、カルシウムイオン添加やpH制御を行うことが一般的である。以下では、これらの操作条件や処理性能の持続性について検討した。

2. 1 種結晶材と原水水質

種結晶は、けい酸質原料と石灰質原料を調整配合したのち、所定の粒径の球状物に造粒後、オートクレーブ養生を施したものである。種結晶表面はトバモライトを主とした珪酸カルシウム水和物で覆われている。カードハウス状トバモライトの生成状況を写真-1に示す。本研究で用いた種結晶は、粒径 $1.0\sim 1.2\text{mm}$ 、 $1.7\sim 2.4\text{mm}$ の2種類である。

原水とした二次処理水水質は、概ね次のとおりであった。 $\text{PO}_4\text{-P}$: $0.1\sim 2.0\text{mg/l}$ 、SS: 1mg/l 、COD: $5\sim 17\text{mg/l}$ 、 Ca^{2+} : $25\sim 45\text{mg/l}$ 、pH: $6.8\sim 7.8$ 。実験にあたり原水の脱炭酸処理は施していない。

2. 2 操作条件の検討

(1) 実験装置および実験条件

実験装置を図-1に示す。反応塔に種結晶 ($1.0\sim 1.2\text{mm}$ 粒径を使用。) 200ml (かさ容積) を充填し、二次処理水を 200ml/時 にて連続通水した。種結晶かさ容積に対する水理学的滞留時間は1時間となる。循環ポンプにより上向流を与え、反応部を膨張率25%程度の流動床とした。これにより、SSによる反応部の閉塞を防止すると共に完全混合の反応槽とし、pH制御が槽内で均一に達成されるようにした。水温は恒温水槽で制御した。

操作条件検討実験の条件を表-1に示す。Run I, IIは、晶析反応に及ぼす水温と Ca^{2+} 濃度の影響を検討した実験である。pHを一定として設定 Ca^{2+} 濃度

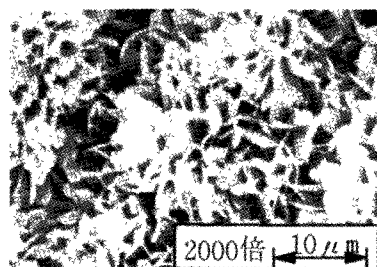


写真-1 カードハウス状トバモライト結晶

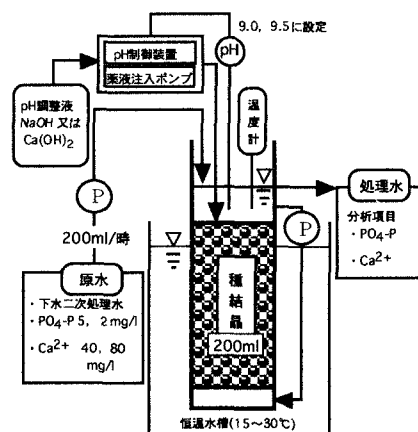


図-1 実験装置概略図

表-1 実験条件 (操作条件の検討実験)

Run	水温 (°C)	添加 Ca^{2+} 濃度 (mg/l)	原水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度 (mg/l)	pH調整液 (設定pH値)
I	15, 20 25, 30	40*	5	N/40-NaOH (9.0)
II	15, 20 25, 30	80*		
III	15, 20 25, 30	pH調整と同時に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ から 30mg/l 程度添加される。	2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (9.5)
IV	15, 20 25, 30			

* CaCl_2 にて供給

を2水準とするために、 Ca^{2+} 源として CaCl_2 を用いた。原水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度 5 mg/l の条件で、pH調整液として $\text{N}/40 \cdot \text{NaOH}$ 溶液を使用した。RunⅢは、pH調整液として飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液の上澄液を用いることで、同時に Ca^{2+} も添加されることを想定している。なお、この実験では、添加 Ca^{2+} 濃度の低いことが予想されたため、pH制御値を9.5とした。いずれの実験においても恒温水槽にて $15\sim 30^\circ\text{C}$ まで 5°C 間隔の4条件で水温を制御した。

RunⅣでは、日本の都市下水二次処理水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を想定して原水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を 2 mg/l とし、pH制御、 Ca^{2+} 添加をRunⅢと同じく $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で行った。

(2) 実験結果と考察

RunⅠ,Ⅱ,Ⅲの結果を図-2～4に示す。水温は図-2によりほぼ制御できていることが分かる。図-3,4に処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と処理水 Ca^{2+} 濃度の分析結果を示す。RunⅠでは、処理水の Ca^{2+} 濃度は $68\sim 81\text{ mg/l}$ であった。処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は、水温変化に従って $1.0\sim 2.5\text{ mg/l}$ の間で変化した。RunⅡで Ca^{2+} を 80 mg/l 添加したところ、処理水 Ca^{2+} 濃度は $102\sim 122\text{ mg/l}$ となった。RunⅠとRunⅡの比較から、 Ca^{2+} 濃度を高めることにより、処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の低下につながる事が分かる。また水温変化の及ぼす処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変動範囲も小さくなることも認められた。

CaCl_2 と NaOH の代わりに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いてpHを9.5としたRunⅢでは、処理水の Ca^{2+} 濃度は $62\sim 66\text{ mg/l}$ であった。添加された Ca^{2+} 濃度は 30 mg/l 程度と推算された。このとき処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は水温変化の影響を受け $0.4\sim 1.2\text{ mg/l}$ の範囲となった。RunⅠ,Ⅱより処理水の Ca^{2+} 濃度は低く、処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度も低下した。

以上の結果を用いて、水温、添加 Ca^{2+} 濃度と $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去率の関係を図-5に示す。同図に示された関係から水温低下による晶析率低下(反応速度の低下)が Ca^{2+} の添加により改善されることが明らかとなった。また、 Ca^{2+} 添加濃度の低い $\text{Ca}(\text{OH})_2$ によるpH制御法では、pHを高めに設定することが有効と考えられる。

RunⅣの実験結果を図-6に示す。この実験では、実験条件の項で述べたように日本の都市下水二次処理水への適用を想定し、原水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度 2 mg/l で実験を行った。RunⅢ同様、飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 上澄液にてpHを9.5に調整した。この結果、処理水の Ca^{2+} は $57\sim 65\text{ mg/l}$ となった。処理水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は水温変化($15\sim 30^\circ\text{C}$)により $0.4\sim 0.9\text{ mg/l}$ の間で推移した。この処理水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は生物化学的りん除去法とほぼ同レベルであり、生物化学的脱りん法を適用できないオキシデーションディッチ法などへのりん除去技術としての適用が可能と考えられる。

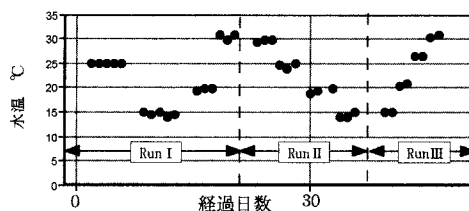


図-2 水温の経日変化(RunⅠ～Ⅲ)

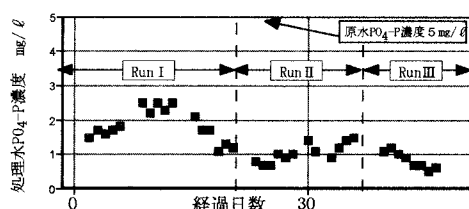


図-3 処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の経日変化(RunⅠ～Ⅲ)

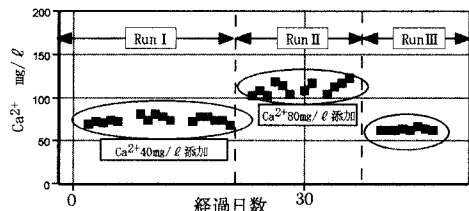


図-4 処理水 Ca^{2+} 濃度の経日変化(RunⅠ～Ⅲ)

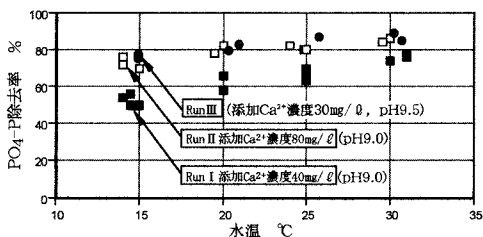


図-5 水温と晶析率の関係 (RunⅠ～Ⅲ)

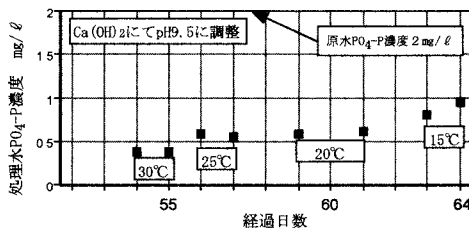


図-6 処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の経日変化(RunⅣ)

2. 3 処理性能の長期確認実験

(1) 実験装置および実験条件

実験条件を表-2に示す。当実験に用いた実験装置の基本仕様は図-1と同様であるが、恒温水槽は使用されていない。水温は夏期30℃程度、冬期12℃程度となり、季節的にこれらの温度範囲で推移した。種結晶には直径1.7～2.4mmのものをRun 1, 2では50ml, その後のRun 3では30ml用いた。原水としては、下水処理場の二次処理水を $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度2 mg/lに調整し、カルシウムイオン80mg/lを添加したものをを用いた。

表-2 実験条件（処理性能の長期確認実験）

Run	流量 ml/hr	pH制御 設定値	種結晶 かさ容積ml	Ca^{2+} 添加 濃度mg/l
1	50	無制御	50	80
2	100	無制御	50	
3-1	50	9.0	30	
3-2	50	8.0	30	
3-3	50	8.5	30	
3-4	50	9.0	30	

Run 1, Run 2は、pH無制御である。Run3-1～3-4においては、図-1に示すpH制御装置を用い、所定のpH設定値になるようN/40・NaOH溶液で制御した。Run 1と2, 2と3の間は運転を停止している。停止期間中、種結晶は水浸状態で保管した。停止期間を除いた実際の通水日数は、延べ436日である。この間、種結晶のかさ容積はRun 1, 2の50mlからRun 3の30mlに減じたが、追加補充は行っていない。

(2) 実験結果と考察

Run 1～3における $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の経日変化を図-7, pHの経日変化を図-8に示す。pHを制御したRun 3における実験期間の $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去率とpHの経日変化を図-9に示す。種結晶は、使用当初に種結晶からOH⁻イオンが放出される物性を有するので、SV1/hr程度の流量時には処理水のpHは10前後となる。このためpH無調整のRun 1と2では、実験開始直後のpHは10前後となった。その後pHは徐々に低下し、それに伴って、処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度も高くなり、最終的にはpH 8程度の時、SV1/hrのRun 1では0.5mg/l, SV 2/hrのRun 2では1 mg/l程度の処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度となることが図-7, 8から分かる。pH無調整の条件でも、1年間程度は下水二次処理水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去50～75%程度を達成できると思われる。

図-9に示すpHを制御したRun 3では、pH 9で除去率80%程度(処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 0.2～0.3mg/l)を達成でき、排水基準pH 8.6程度でも $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度0.6mg/l程度を確保できることが分かった。Run-3では、pH変更に伴い除去率の変化がよく追従しており、このことより長期の利用においても晶析能が劣化していないものと推察された。なお、このRun 3の期間における水温は、680日の25.5℃から750日の21.5℃へ漸次低下していた。

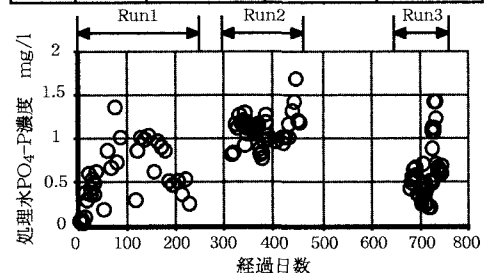


図-7 処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の経日変化

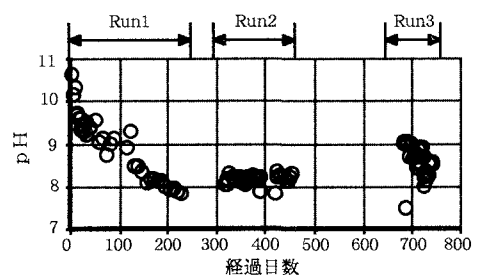


図-8 pHの経日変化

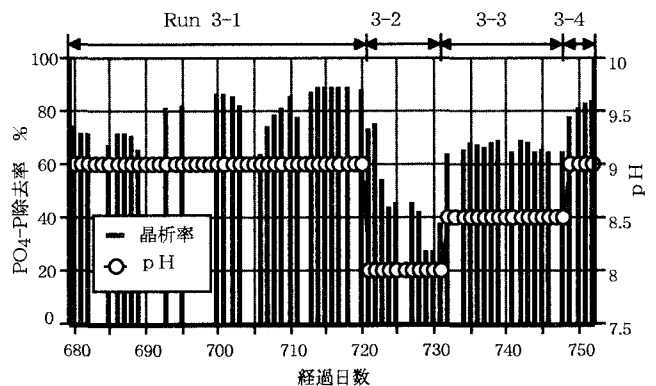


図-9 pH制御実験時の $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去率の変化

3. 晶析反応速度式に関する検討

3. 1 実験装置および実験条件

「2. 2 操作条件の検討」で使用した種結晶を継続して使用した。

実験装置は、システム、容量ともに図-1と同一である。実験条件を表-3に示す。Ca²⁺濃度はCaCl₂を二次処理水に直接添加することで調整した。

CaCl₂添加前の二次処理水のCa²⁺濃度は、当実験時には40mg/ℓ程度であったので、40および80mg/ℓのCa²⁺添加後の実験用流入原水では、それぞれ80、120mg/ℓ程度のCa²⁺濃度となる。pH調整は、N/40・NaOH溶液を用いてpH 9とした。水温は恒温水槽で20℃になるよう制御した。HRT(種結晶かさ容積に対する水理学的滞留時間)は、1時間、45分、30分、15分の4水準とした。

RUN I、IIでは二次処理水相当のPO₄-P濃度を想定し、原水のPO₄-P濃度を5mg/ℓとした。添加Ca²⁺濃度は、RUN Iでは40mg/ℓ、IIでは80mg/ℓとした。

RUN III、IVでは返流水相当のPO₄-P濃度を想定し、原水PO₄-P濃度を50mg/ℓとした。添加Ca²⁺濃度は、RUN IIIでは40mg/ℓ、IVでは80mg/ℓとした。

また、種結晶単位容積当たりの晶析速度(mg-P/hr/mℓ-seed)を次式(1)から求めた。

$$Q \cdot \Delta C / V_m \cdots (1)$$

ここに、 $\Delta C = C_0 - C_e$

C₀: 原水PO₄-P濃度 (mg-P/ℓ)

C_e: 処理水PO₄-P濃度 (mg-P/ℓ)

Q: 流量 (ℓ/hr)

V_m: 種結晶かさ容積 (mℓ-seed)

3. 2 実験結果と考察

RUN I～IVの処理水PO₄-P濃度と処理水Ca²⁺濃度を図-10、11に示す。pH値は8.97～9.03、水温は20～21℃であり、設定した実験条件に近い値で制御できた。処理水PO₄-P濃度はHRTが長くなるに従い低くなることが分かる。処理水Ca²⁺濃度はRUN Iでは71～80mg/ℓ、RUN IIでは92～124mg/ℓであった。RUN III、IVのCa²⁺濃度は19～33.5mg/ℓ、39.5～63mg/ℓであり、RUN I、IIの処理水Ca²⁺濃度より低くなった。これは、原水のPO₄-P濃度が高いため、より多くのCa²⁺が晶析反応に利用された結果と考えられる。

表-3 実験条件 (晶析反応速度式の検討実験)

RUN	原水PO ₄ -P濃度 (mg/ℓ)	添加Ca ²⁺ 濃度 (mg/ℓ)	HRT*(流量)	その他の条件
I	5	40	・ 1時間 (200ml/時)	・ 設定pH値: 9.0 ・ pH調整液: N/40・NaOH ・ 水温: 20℃一定
II		80	・ 45分 (267ml/時)	
III	50	40	・ 30分 (400ml/時)	
IV		80	・ 15分 (800ml/時)	

*種結晶かさ容積(200mℓ)に対する時間

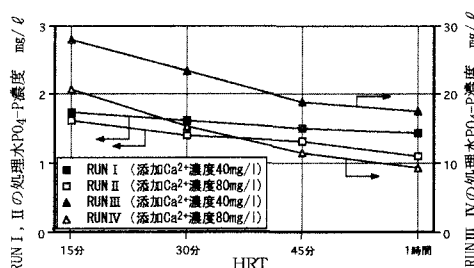


図-10 処理水のPO₄-P濃度 (RUN I～IV)

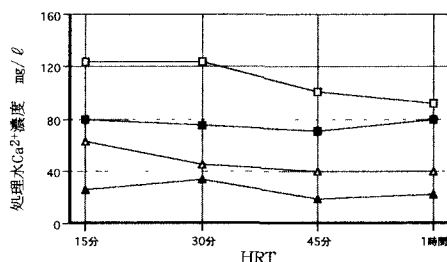


図-11 処理水のCa²⁺濃度 (RUN I～IV)

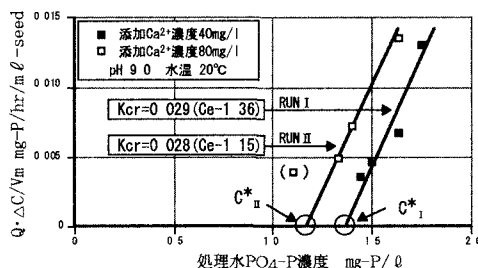


図-12 処理水PO₄-P濃度とKcrの関係 (RUN I、II)

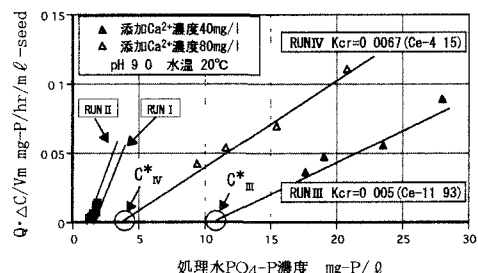


図-13 処理水PO₄-P濃度とKcrの関係 (RUN III、IV)

RUN I, II の実験結果について式(1)により算出した種結晶単位容積当たりの晶析速度 ($Q \cdot \Delta C / V_m$) と処理水 PO_4 -P 濃度の関係を図-12にプロットした。同図によれば晶析速度は、図中の C^* を基準とする PO_4 -P 濃度差に比例することから一次反応式となり、 $Q \cdot \Delta C / V_m$ を K_{cr} と定義し、次式(2)として定式化できる。通常の一次反応式では、濃度 C_e が 0 のとき反応速度も 0 となるが、ここで提案する式(2)は、「 $-C^*$ 」により濃度 C_e が C^* のとき反応速度が 0 となり、晶析が生じなくなることを意味している。

$$K_{cr} = k(C_e - C^*) \cdots (2)$$

ここに、 k : 晶析速度定数 ($\ell / \text{hr} / \text{m} \ell \text{-seed}$)

C^* : K_{cr} が 0 となる処理水 PO_4 -P 濃度 ($\text{mg-P} / \ell$)

RUN I, II の晶析速度定数 k_I と k_{II} がほぼ等しいことから、二次処理水相当の PO_4 -P 濃度で、処理水 Ca^{2+} 濃度が $80 \text{mg} / \ell$ 程度では Ca^{2+} 濃度に依らず同程度であることが推察される。このような PO_4 -P 低濃度域における Ca^{2+} 濃度の反応速度式への関与に関する知見は、従来の研究¹⁰⁾ においても報告されていない。

RUN III, IV の実験結果について上記の RUN I, II と同様に解析した結果を図-13に示す。また、図-13には図-12に示した RUN I, II の結果も示す。RUN III, IV の反応も RUN I, II 同様、 C^* を基準とする PO_4 -P 濃度差に比例することから、晶析速度式は式(2)で表現できることが分かる。RUN III, IV の晶析速度定数 k は、低濃度域 (RUN I, RUN II) の k に比べ著しく低下していることが分かる。また、RUN III も RUN IV に比較して k が低下している。以上のことから PO_4 -P 濃度が高くなるに従い、晶析に及ぼす Ca^{2+} 濃度の影響が強くなることが認められた。

図-13に示す K_{cr} が 0 となる処理水 PO_4 -P 濃度 C^* は、pH が一定の下では、 Ca^{2+} 濃度のみに依存して変化している。このことから C^* は、pH と Ca^{2+} 濃度によって定まる溶解度曲線上の PO_4 -P 濃度と推定することができる。そこで全実験の処理水 PO_4 -P 濃度と Ca^{2+} 濃度の関係を図-14に示す。○印で示す溶解度曲線上の PO_4 -P 濃度 C^* に対応する Ca^{2+} 濃度は、各 RUN の HRT 4 水準の処理水 Ca^{2+} 濃度の平均値とした。 C^* は Ca^{2+} 濃度が低下するに従って高くなることが分かる。また、 Ca^{2+} 濃度が $80 \text{mg} / \ell$ 程度を超すと PO_4 -P 濃度に及ぼす影響が小さくなることも示されている。図-14に示した溶解度曲線は、既に報告されている曲線^{4), 11)} に比較して、 PO_4 -P 濃度に関して高い濃度側へシフトしているのは、脱炭酸処理を施していないためと考えられる。

一般に、処理水 PO_4 -P 濃度が高いとき、反応槽内の Ca^{2+} 濃度を高濃度に維持すると不安定域 (凝集域) となる。このため、凝集を回避し、安定的な晶析を持続させるためには、ここで示したように Ca^{2+} 濃度を $40 \text{mg} / \ell$ 程度にせざるを得ない。その際に、 Ca^{2+} 濃度低下の晶析反応 (k および C^*) に及ぼす影響を考慮しなければならない。従来の知見によれば、 PO_4 -P 低濃度域では式(2)の C^* を考慮する必要はなかったが、脱炭酸処理を施さないことを前提とした本法では、高濃度域のみならず低濃度域においても考慮しなければならないこと、また、 C^* を求める際には、 Ca^{2+} 濃度の関与を考慮しなければならないことが、実験的に明示された。

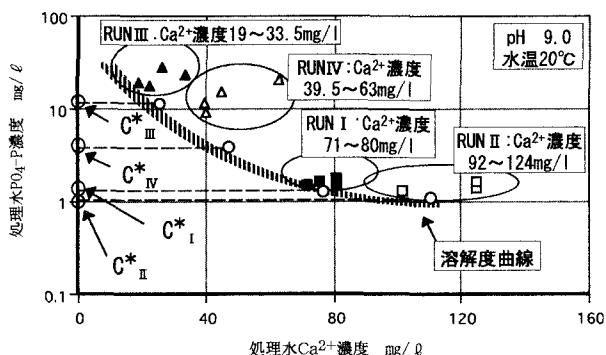


図-14 各RUNの溶解度 (RUN I ~ IV)

4. おわりに

人工種結晶を用いた晶析法による下水中のりん除去を目的とし、特に二次処理水を対象とした操作条件(水温、 Ca^{2+} 濃度、pH制御値、pH調整液等)について検討した。その結果、実用的な操作として、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液をpH調整液に用いる方法が確認できた。本法を $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度 2 mg/l 程度の二次処理水に適用する場合には、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液でpH調整し、脱炭酸処理を行わなくても生物学的りん除去法と同程度の除去率となることが判明した。

また、処理性能の長期確認実験により種結晶材の長期的な耐久性も確認された。

本法の晶析速度はpH、 Ca^{2+} 濃度によって定まる溶解度曲線上の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を基準とする $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度差に関する一次反応式で表現できた。晶析速度定数 k はpHが一定の場合、 Ca^{2+} 濃度が低くなると減少することが明らかとなった。

<参考文献>

- 1)日本下水道協会：高度処理施設設計マニュアル(案)，1994
- 2)日本下水道事業団：「オキシデーションディッチ法の評価に関する第3次報告書」，pp.8-9，2000
- 3)村上孝雄ほか：実施設による生物学的脱リンプロセスのリン収支の検討，衛生工学研究論文集，第23巻，pp.301-312，1987
- 4)日本下水道協会：高度処理施設設計マニュアル(案)，pp.123-157，1994
- 5)A. Giesen：Crystallisation process enables environmental friendly phosphate removal at low costs, Environmental Technology, Vol. 20, pp.769-775, 1999(UK)
- 6)P. Piekema et al.：Phosphate recovery by the crystallisation process: experience and developments, Proceedings(CD-ROM) of Second International Conference on the recovery of phosphorus from sewage and animal wastes, March 2001(The Netherlands)
- 7)J. Driver et al.：Why recover phosphorus for recycling, and how?, Environmental Technology, Vol. 20, pp.651-662, 1999(UK)
- 8)森山克美ほか：けい酸カルシウム水和物を種結晶とした晶析脱りん法，下水道協会誌，Vol. 37, No. 455, pp.107-119, 2000
- 9)K. Moriyama et al.：Development of artificial seed crystal for crystallization of calcium phosphate, Environmental Technology, Vol. 22, pp.1245-1252, 2001(UK)
- 10)John F. Ferguson et al.：Calcium phosphate precipitation at slightly alkaline pH values, Journal WPCF, Vol. 45, No. 4, pp.620-631, 1973
- 11)岡田和男ほか：接触脱リン法による下水中のリン除去に関する研究(Ⅱ)，下水道協会誌，Vol. 18, No. 204 pp.12-21, 1981