

カルシウム添加による水中ふっ素イオンの 除去方法の検討

福井直樹^{1*} 金澤良昭¹ 中井五雄²

はじめに

ふっ素およびその化合物（以下ふっ素と略す）は水質汚濁防止法の有害物質として追加され、2001年7月より新たな排水基準値として8mg/Lが定められている¹⁾。

事業場排水に含まれるふっ素の除去方法としては、古くから排水にカルシウムを添加し、難溶性のフッ化カルシウムとして沈降除去する方法が一般的に実施されている²⁻⁵⁾。しかし、この薬品沈殿法によりふっ素を8mg/Lの基準値以下に処理することは困難とされている²⁻⁵⁾。

その理由は、生成したフッ化カルシウムがコロイド状の形態で存在し沈降性が劣ること²⁾や、フッ化カルシウムの溶解度からフッ素イオン濃度が排水中に8mg/L程度見込まれること³⁾にある。そのため、現在、処理槽を多段設置する方法⁴⁾やアルミナ充填筒による吸着処理方法等設備面での検討⁶⁾及び特殊高分子凝集剤の開発⁷⁾が各廃水処理メカにより進められている。

県内のふっ素を使用する事業場、特に金属研磨業界等には小規模なものが多いため、設備変更を大規模にする余地に乏しく、また、煩雑な処理条件の維持も困難であるため、現状の処理施設に凝集剤添加の工程を付加する等の改善で対応せざるを得ない状況にある。この場合最も重要なことは、フッ化カルシウムの生成および沈降の最適条件を明確にしておくことによって、良好な処理が可能となることから、それが排水中のふっ素濃度を基準値未満に安定して維持することにつながると考えられる。

われわれは、今回、工場排水などに含まれるふっ素を考慮して、実際に含有するふっ素濃度に調製した試験溶液を用いて、処理に関する最適条件を検討し、事業場排水中のふっ素のフッ化カルシウム沈殿処理に適應させるための幾つかの新しい知見が得られたので報告する。

¹ 水質環境部，² 社健康福祉事務所検査室

* 別刷請求先：〒654-0037 神戸市須磨区行平町3-1-27
県立健康環境科学研究センター
水質環境部 福井直樹

実験方法

1. 装置

(1) 攪拌機

溶液の攪拌は柴田製 MGM-66 型マグネチックスターラーを使用した。この装置は回転速度の把握が不可能なため、溶液の表面中央に生じた渦の凹深さを約 8mm と一定に保ち、同一実験条件を維持した。

(2) pH計

堀場製作所製 M-13 型を使用した。

(3) 分光光度計

日立製作所製 U-1100 型を使用した。

(4) イオンメータ

東亜 DKK 社製 IOL-40 型を使用した。

(5) 原子吸光光度計

日立製作所製 180-30 型を使用した。

2. ふっ素のフッ化カルシウム沈殿処理実験

沈殿処理実験の対象とした溶液のふっ素濃度は、実際に金属研磨業界の事業場から排出される水洗水の排水濃度を考慮し、10mM(190mg/L)になるよう調製した。

フッ化カルシウムの沈殿処理実験は 100mL または 300mL のトルビーカーを用いて実施した。フッ化カルシウムを生成させる薬品沈殿法では、添加するカルシウムとして水酸化カルシウムを用いる例⁸⁾が多いが、今回は添加量を正確に把握するために、溶解性に優れた塩化カルシウムを採用した。

～ のとおり溶液を調製して、実験 1~6 を行った。

緩衝液 (A 溶液) の調製

酢酸、酢酸ナトリウム、塩化アンモニウム、アンモニア水を用いて pH が 2.2~12.8 の範囲内で段階的に調整した緩衝液を作製した。

フッ化ナトリウム溶液 (B 溶液) の調製

ふっ素濃度が 50mM(950mg/L)となるようフッ化ナトリウム (和光純薬製特級品) を蒸留水に溶解させ調製した。

塩化カルシウム溶液（C 溶液）の調製

カルシウム濃度が 200mM(8020mg/L)となるよう塩化カルシウム二水塩（和光純薬製特級品）を蒸留水に溶解させ調製した。

試験溶液の調製

沈殿処理実験に用いた各試験溶液は、A、B、C の混合後の最終濃度でふっ素濃度が 10mM、カルシウム濃度が 6mM(240mg/L)となるよう、A 溶液、B 溶液をトールビーカーで混合後、C 溶液の適量を添加し、攪拌処理を行った。

フッ化カルシウムの沈降状況の計測

フッ化カルシウムの沈降状況の計測は、試験溶液を一定時間攪拌後に、トールビーカー中で、または 250mL 共栓付メスシリンダーに移しかえ、静置して、清澄層域と白濁層域の境界である界面を目視することで、界面の沈降深度を把握した。

上澄水の採取とろ過

試験溶液を一定時間攪拌し、静置後に上澄水をシリンジを用いて採取した。また、上澄水のろ過は、孔径 0.1 μm 、0.22 μm 、0.45 μm のメンブランフィルターを用いて行った。このろ過水と上澄水について、ふっ素濃度及びカルシウム濃度を測定した。

(1) 実験 1

pH が 2.2~12.8 の範囲内で段階的に調整した試験溶液を 5 分間攪拌した。

また、一部の試験溶液について、攪拌中の試験溶液から経時的に一定量をシリンジで採取して孔径 0.1 μm 、0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、ろ液中のカルシウム濃度およびふっ素濃度を測定した。

(2) 実験 2

pH を 3.4~11.5 の範囲内で段階的に調整した試験溶液（カルシウム濃度は 6.5mM になるよう添加した）を、1 時間攪拌した。攪拌終了後、トールビーカー中で静置して、懸濁物の沈降状況を経時的に観測した。

また、2 時間静置後、各試験溶液の表層から、上澄水を界面が乱れないように採取し、孔径 0.22 μm のメンブランフィルターでろ過を行った。このろ過水と上澄水について、ふっ素濃度およびカルシウム濃度を測定した。

(3) 実験 3

pH 4.8 に調整した試験溶液の攪拌処理時間を 5 分間、30 分間、60 分間、90 分間と変え、その後、それぞれの試験溶液を 250mL 共栓付メスシリンダーに移し変え 180 分間静置して懸濁物の沈降状況を目視で観測した。

また、試験溶液の攪拌速度を 3 段階に変え、「速」として溶液表面中央部に生じた渦の凹深さが約 20mm

（凹の液占有率 30%）の攪拌、「中」として溶液表面中央部に生じた渦の凹深さが約 5mm（凹の液占有率 15%）の攪拌、及び「緩」として溶液表面中央部に凹が生じない攪拌の 3 条件で 10 分間攪拌処理し、その後の静置状態における界面沈降状況を観測した。

(4) 実験 4

カルシウム濃度がふっ素濃度に対して当量換算で 2 倍（10mM）、3 倍（15mM）、4 倍（20mM）及び 5 倍（25mM）となるよう調製した pH 4.4 の試験溶液を、10 分間攪拌した。1 時間静置した試験溶液を中和後、2% 塩化第二鉄溶液を試験溶液中濃度として 200mg/L となるように添加し、5 分間攪拌し水酸化鉄を生成させ共沈を行った。攪拌終了後、静置して、1 時間後および 2 時間後に上澄水を採取しふっ素濃度を測定した。

(5) 実験 5

カルシウム濃度がふっ素濃度に対して当量換算で 2 倍（10mM）となるよう調製した pH 4.4 の試験溶液を用いて、水温を 48（湯浴内）、28（室温）および 5（冷蔵室内）の 3 条件で実験 4 と同様の共沈実験を行った。

(6) 実験 6

カルシウム濃度がふっ素濃度に対して当量換算で 2 倍（10mM）に調製した pH 4.4 の試験溶液に、あらかじめ塩化ナトリウムを 2%、5% 及び 10% となるように添加しておき、実験 4 と同様の実験を行った。

3. 水質分析方法

ふっ素の分析方法は JIS K0102 のランタン-アリザリンコンプレキソン法⁹⁾に従い、一部、確認のためイオン電極法⁹⁾を併用した。

カルシウムおよび鉄の測定は JIS K0102 フレ-ム原子吸光光度法¹⁰⁾に従った。

分析に使用したアルフッソ試薬は同仁化学研究所製を使用し、その他の試薬はすべて特級を使用した。

結果及び考察

1. フッ化カルシウムの生成に及ぼす pH の影響

フッ化カルシウムの生成に及ぼす pH の影響について把握するため、白濁沈殿物の生成を外観で観察するとともに、ろ液中ふっ素濃度およびカルシウム濃度を測定することによって検討した。

まず、沈殿物の白濁からフッ化カルシウムの生成をみた。

pH が高いアルカリ性の試験溶液では、カルシウム塩

を添加後、直ちに白濁が生じた。また、pHが3.4以上から中性域までの範囲の試験溶液では白濁の形成はアルカリ性域より少し遅く、カルシウム塩添加後、数秒を要した。pH3.1~3.3の範囲の試験溶液では生じた白濁は薄く、pH3以下の溶液では白濁は認められなかった。

つぎに、攪拌中に経時的に採取した試験溶液のろ液中のふっ素濃度を図1に示した。白濁が生じなかったpH2.2の試験溶液から採取したろ液ではふっ素濃度は低下せず、初期濃度のままであった。一方、白濁したpH4.8、pH6.6、pH10.6及びpH12.8の試験溶液のろ液ではふっ素濃度の低下が大きく、特に、カルシウム塩添加後、最初の30秒間での濃度低下が著しく、ふっ素はフッ化カルシウム生成反応に最適なpH領域は一般に中性域とされている3)が、今回の結果から、反応のpH領域は、pH3.4~12.8と幅広いことが示され、実際の排水処理に要する時間スケールでいえば、フッ化カルシウム生成速度は大差ないと考えられた。

その後のふっ素濃度の低下速度は遅くなっているが、5分後にはふっ素の除去率が全ての試験溶液で80%以上に達した。フッ化カルシウムの生成反応は非常に時間がかかる2)といわれているが、この実験から、その生成反応は5分以内に起こっており、非常に短時間で進行することが判明した。

また、ろ液中のカルシウム濃度を図2に示した。カルシウム濃度の経時変化も図1に示したフッ素濃度の変化と同様の傾向を示し、カルシウム塩添加後、最初の最初の30

秒間での著しい濃度低下が認められた。

さらに、図1,2に示したふっ素及びカルシウムのそれぞれの濃度低下量を当量比で換算することによって沈殿物の化学形について検討した。

図3に示すように、pH4.8及びpH6.6の酸性側試料では概ね1.0となっている。このことから、メンブランフィルターで懸濁物として除去されたものはフッ化カルシウムであると考えられ、この除去されたフッ化カルシウムの懸濁物の大きさは、カルシウム塩添加後5分間で、ほぼ孔径0.45 µm以上であることが推察された。

pH10.6及びpH12.8の試験溶液では、当量比に換算して比較すると、図3に示すように、それぞれ0.9,0.75でありカルシウム濃度の低下量がフッ素濃度の低下量よりも多いことを認めた、その差は溶存炭酸ガスとの結合によって生成する炭酸カルシウムによる消費量と推測された。

これらの検討結果から、カルシウム塩添加後の白濁物は主として粒径0.45 µm以上のフッ化カルシウムの析出によるものであり、フッ化カルシウム生成反応に最適なpH領域はpH3.4~12.8と幅の広いことが明らかとなった。

2. フッ化カルシウムの沈降に及ぼすpHの影響

フッ化カルシウムの沈降に及ぼす影響について把握するため、白濁物の沈降を外観で観察するとともに、上澄

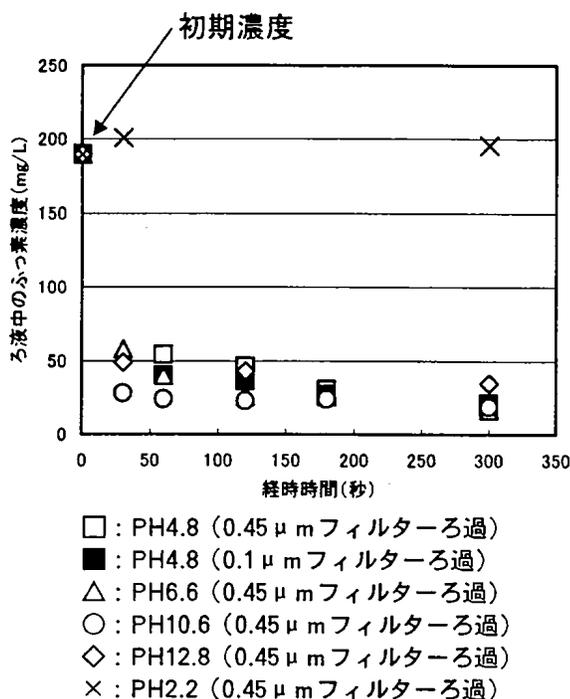


図1 フッ化カルシウムの生成におけるふっ素濃度変化

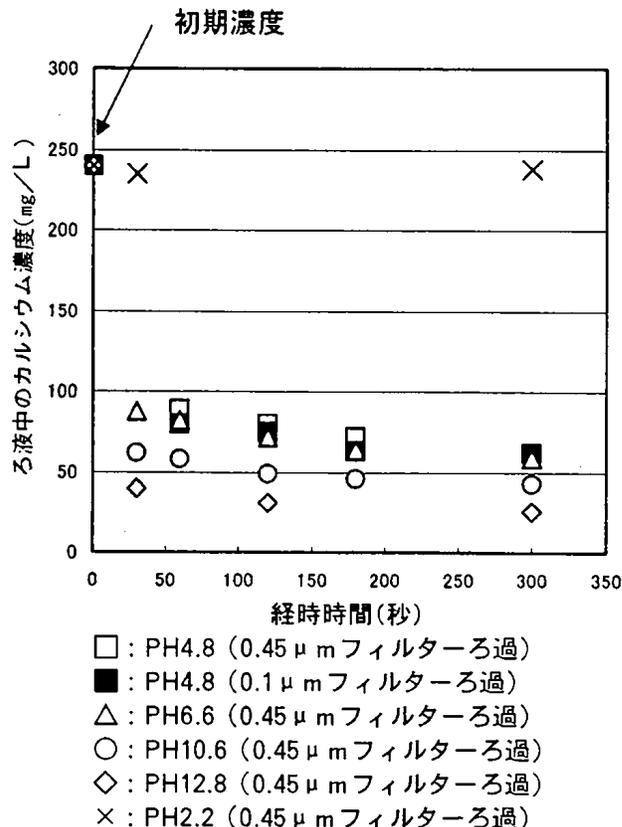
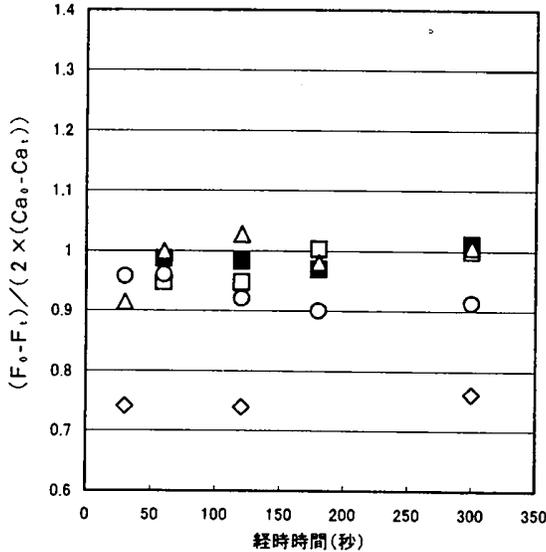


図2 フッ化カルシウムの生成におけるカルシウム濃度変化

水およびろ液中のふっ素濃度を測定することによって検討した。

図4 に pH を段階的に変えた各試験溶液について、静置2時間後の白濁物の界面深度を示した。pH4 付近の試験溶液が最大値を示し、それについて、pH5~9 まで



- : PH4.8 (0.45 μm フィルターろ過)
- : PH4.8 (0.1 μm フィルターろ過)
- △ : PH6.6 (0.45 μm フィルターろ過)
- : PH10.6 (0.45 μm フィルターろ過)
- ◇ : PH12.8 (0.45 μm フィルターろ過)
- PH2.2 は濃度低下がないため除外

図1, 2の結果より
 $(F_0 - F_t) / (2 \times (Ca_0 - Ca_t))$ を算出
 F_0 : 初期ふっ素濃度 (10mM)
 Ca_0 : 初期カルシウム濃度 (6 mM)
 F_t : t 秒経過後ふっ素濃度 (mM)
 Ca_t : t 秒経過後カルシウム濃度 (mM)

図3 フッ化カルシウムの生成におけるふっ素とカルシウムの濃度低下当量比

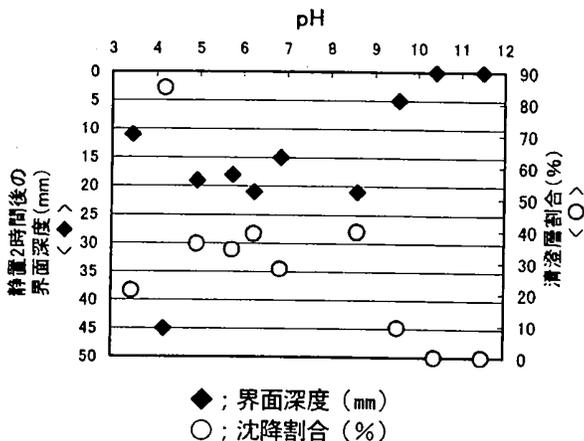


図4 フッ化カルシウムの沈降性に及ぼす PH の影響

の試験溶液が最大値の半分程度の界面深度を示した。

白濁物の沈降状況の観測によれば、最も早く液表面部分に清澄層が確認できた試験溶液は pH4 付近に調整した試験溶液であり、静置後約10 分で水面下1mm 程度の深度に清澄層と白濁層の境界となる明瞭な界面が確認できた。

フッ化カルシウムの結晶は沈降性に乏しいコロイド状粒子として存在することが知られており^{2,7)}、清澄層が形成されるには、それら粒子が集合するか又は析出した粒子に晶析することによって、沈降するために十分な大きさの粒子径に成長することが必要¹¹⁾である。

このことから考えて、清澄層の形成が早い pH4 付近がフッ化カルシウムの結晶成長に最も適した条件であることが推測された。

一方、pHが10 を超過する試験溶液では清澄層の形成が2 時間以内に観測されず、界面は出現しなかった。

つぎに、図5に静置2時間後に採取した試験溶液表層水中のふっ素濃度を示した。

pH4~6 の領域の試験溶液から採取したふっ素濃度は上澄水およびそのろ過水間に大差はなく、いずれも約5mg/L の濃度である結果が得られた。

この時のカルシウム濃度も上澄水とろ過水とでほぼ同じ約60mg/L の値を示した。

この値を用いてフッ化カルシウムの溶解度積 ($[Ca^{2+}][F^-]^2 = 4.9 \times 10^{-11}$)^{2,12)} からフッ素イオン濃度を計算すると約3.5mg/L となり、清澄層内のふっ素濃度のうち約70%が解離したふっ素イオンであることが示唆された。また、清澄層内では、今回のカルシウム添加量で除去が可能な残留ふっ素濃度が1.5mg/L 程度で、界面沈降によるふっ素除去の効率は99% ($= \{ 185 / (190 - 3.5) \} \times 100$) に達することが明らかとなった。

一方、界面深度が小さい、または未形成である pH9 を超過する試験溶液では懸濁物を含んでいるため、上澄水

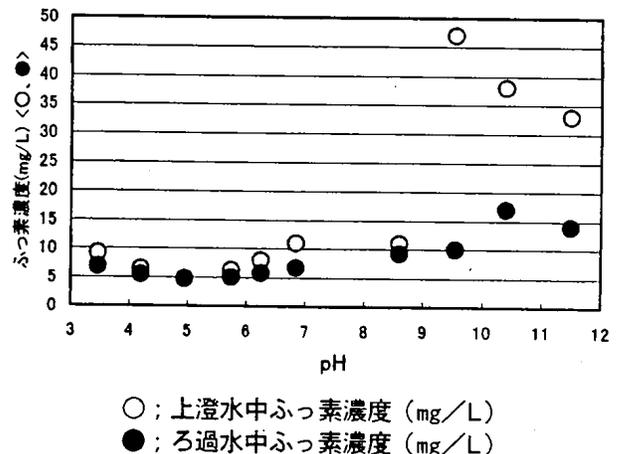


図5 フッ化カルシウムの沈殿処理に及ぼす PH の影響

中のふっ素濃度が高濃度であることは当然であるが、ろ過水についても基準値である 8mg/L を超過する値となった。界面深度が小さく清澄層が十分に発達していない条件下では、フッ化カルシウムの結晶成長が遅く、微細粒子が多数存在していることが示唆された。

以上の結果から、生成したコロイド状のフッ化カルシウムは、pH4~5 の領域において最も沈降性がよいことから除去されやすいことが明らかとなった。

3. フッ化カルシウムの沈降に及ぼす攪拌の影響

試験溶液の攪拌によってフッ化カルシウムの結晶同士が接触する機会が増加するため、試験溶液を攪拌する方が静置させるよりも結晶成長が促進され、フッ化カルシウムの沈降性が向上することが予想される。この攪拌操作がフッ化カルシウムの結晶成長に与える影響を把握するため、白濁物の沈降を外観で観察することによって検討した。

まず、攪拌時間の影響を見た。図 6 に試験溶液の攪拌時間と静置後の界面深度の経時変化を示した。5 分間の攪拌操作での沈降が最も早く、長時間の攪拌は界面の沈降が遅くなる傾向が認められ、攪拌の長期化がフッ化カルシウムの結晶成長を妨げることが示唆された。

つぎに、試験溶液の攪拌速度を 3 段階に変えた実験を行い、観測した結果では、「緩」攪拌 > 「中」攪拌 > 「速」攪拌の順に界面の沈降深度が増加したが、その差は数 mm 程度で、著しい沈降速度の差は認められなかった。そのため、攪拌速度の違いは、沈降速度に影響を及ぼさないことが示された。

以上の結果から、フッ化カルシウムの結晶成長は長時間の攪拌で阻害される傾向にあることが明らかとなった。

ふっ素除去の効率を高めるには、フッ化カルシウム生

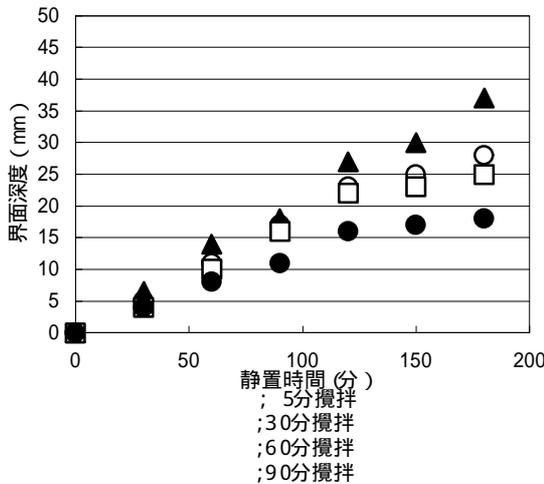


図 6 攪拌時間による海面沈降深度への影響

成反応が約 5 分と比較的短時間で完結することから、長時間の攪拌は不必要で、むしろ、攪拌後の静置時間を長くにとって結晶成長を促進する方が好ましいと考えられた。

4. 塩化第二鉄を用いた凝集沈殿処理

フッ化カルシウムの結晶を成長させ沈降性を向上させる各種因子は、最適 pH が pH4~5 付近で、攪拌は約 5 分と短時間とし、静置することであるが、その条件でも界面の沈降速度は不十分であり、図 4 に示したとおり時間当たりの沈降量は約 20mm に過ぎず、実際の事業場排水処理に適用させるためには、適切な時期に凝集剤を添加し界面の沈降を加速させる必要がある。無機凝集剤として金属研磨業界の排水には鉄が多く含まれる²⁾ことから、鉄との共沈反応を利用するのが省資源の面からも好適と考え、塩化第二鉄を採用し、生成するフロクの沈降状況を観察した。

また、カルシウムを大過剰に添加することで、共通イオン効果により、フッ化カルシウムの溶解度が減少することが期待されるため、カルシウム当量比を段階的に変えた条件で塩化第二鉄との共沈を行い、静置 1 時間後および 2 時間後に上澄水を採取し、ふっ素濃度を測定した。

まず、清澄層生成の観察結果によれば、塩化第二鉄とフッ化カルシウムの共沈反応は比較的速やかに行われ、静置後約 30 分後にはフロクが完全に底面に沈降した。このことから、ふっ素の処理においても、凝集剤の添加は沈降速度を上げる有効な手段であることが示された。

つぎに、採取した上澄水のふっ素濃度を表 1 にまとめた。カルシウム濃度がふっ素濃度に対し当量換算で 2 倍の試験溶液では、上澄水中のふっ素濃度は 5mg/L 未満となり、3 倍当量以上の試験溶液では約 4mg/L の値を示した。3 倍、4 倍、5 倍当量の試験溶液について顕著な差は見られなかった。このことから、3 倍当量のカルシウム塩の添加が、経済的には最も有効であることが示された。

以上の結果から、無機凝集剤として、塩化第二鉄を用い、鉄との共沈作用を利用することで、さらにふっ素の除去効率が向上することが示された。

表 1 塩化第二鉄添加による凝集沈殿処理

Ca ²⁺ 添加当量	2 倍当量	3 倍当量	4 倍当量	5 倍当量
静置 1 時間後の上澄水中 ふっ素濃度(mg/L)	4.9	3.8	4.0	4.5
静置 2 時間後の上澄水中 ふっ素濃度(mg/L)	4.9	4.0	4.0	4.1

a)カルシウム塩添加時は PH4.4 とし、中和後、塩化第二鉄を添加

表2 水温がふっ素の凝集沈殿処理に及ぼす影響

温度 ()	5	28	48
静置1時間後の上澄水中 ふっ素濃度(mg/L)	9.0	4.9	4.3

a)カルシウム塩添加時はPH4.4とし、中和後、塩化第二鉄を添加

b)5 ではフロックの形成がなかったため加温攪拌しフロックを形成させ、室温で1時間放置後に採取

5. 水温が凝集沈殿処理に及ぼす影響

水温がふっ素の凝集沈殿処理に及ぼす影響について把握するため、温度条件を5, 28, 48とし、清澄層生成を外観で観察するとともに、上澄水のふっ素濃度を測定することによって検討した。

5 で実施した実験では、カルシウム塩添加後、白濁は生じたものの、この白濁が静置しても沈降せず清澄層域の形成が認められなかった。また、鉄塩添加後の攪拌においてもフロックの形成がなかったため、実験終了時は一様に茶褐色の溶液であった。

つぎに、清澄層生成の観察によれば、48 で実施した実験の途中経過で、白濁状況、沈降界面の形成、凝集沈殿の状況は28での結果とほぼ同様であり、わずかに界面深度が大きいことおよび水酸化鉄フロックの形成が早い傾向が認められた。

つぎに、各水温域で実験した凝集沈殿処理後の上澄水のふっ素濃度を表2に示した。

48の実験で得られたふっ素濃度が28での濃度と比較して若干低い値となった。これは沈降界面深度の差に起因すると思われる、温度が高いとフッ化カルシウムの結晶成長が促進されることが推測された。

以上の結果から、フッ化カルシウムの結晶成長は温度の影響を受け、室温以上であれば結晶成長が促進され、処理効率が向上することが明らかとなった。

温度制御設備のないところに設けられた排水処理施設では、外気温の影響を受けやすく、夏季及び冬季の温度差として40近い環境下にあると思われる、冬季には排水のふっ素処理に留意する必要があることが示唆された。

6. 塩化ナトリウム濃度が凝集沈殿処理に及ぼす影響

実際の事業場排水では、共存成分が多数含有しており、フッ化カルシウムの沈殿による処理は、塩化ナトリウムをはじめ、共存する塩類の影響を受けると考えられる。今回、共存成分の一つとして塩化ナトリウムをとりあげ、試料中の塩化ナトリウム濃度がふっ素の凝集沈殿処理に及ぼす影響について把握するため、塩化ナトリウム濃度を0%, 2%, 5%, 10%に調製し、清澄層生成の観察をするとともに、凝集沈殿処理後の上澄水のふっ素濃度を測定するこ

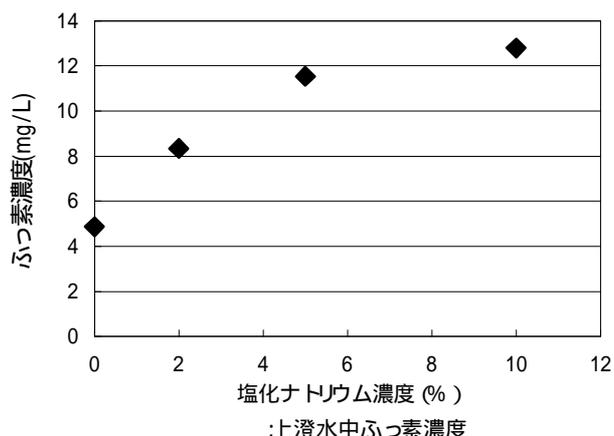


図7 フッ化カルシウムの沈殿処理に及ぼす塩化ナトリウム濃度の影響

とによって検討した。

まず、清澄層生成の経過観察結果では、それぞれ白濁の発生に差異はなかったが、塩化ナトリウム濃度が高くなるに従い、界面の沈降深度が小さくなる傾向が認められた。

つぎに、凝集沈殿処理後の上澄水のふっ素濃度について図7に示した。塩化ナトリウム濃度が高くなると、ふっ素の処理効率が低下する結果となった。

以上の結果から、塩化ナトリウム濃度の上昇は、フッ化カルシウムの沈降性に悪い影響を及ぼすことが明らかとなった。

まとめ

事業場排水中のふっ素除去を目的として、フッ化カルシウム沈殿法に関する基礎的な知見を得るため、フッ化ナトリウム溶液に塩化カルシウム溶液を添加した系について、フッ化カルシウムの生成および沈降除去の実験を試みた。

得られた結果をまとめると、以下のとおりである。

- (1) フッ化カルシウム生成反応は約5分で完結する。
- (2) フッ化カルシウムは、pH3.4~12.8の幅広いpH領域で生成する。
- (3) 生成したコロイド状のフッ化カルシウムは、ある程度静置すれば沈降し、清澄層が出現し界面が生じるが、pH4~5の領域において、界面沈降速度が大きく、沈降性がよい。
- (4) フッ化カルシウムの結晶成長は、長時間の攪拌で阻害される傾向にある。
- (5) pH, 攪拌時間, 静置時間を最適な条件に操作

することで、上澄水中のフッ素濃度を約 5mg/L に除去が可能であるが、塩化第二鉄との共沈作用を利用することで、さらにその除去効率は向上する。カルシウム濃度をフッ素濃度の 3 倍当量添加した条件が適当である。

(6) フッ化カルシウムの結晶成長は水温の影響を受け、28 以上であれば結晶成長が促進され、処理効率が向上する。

(7) 塩化ナトリウム濃度が 2%以上において、濃度の上昇に伴い、フッ化カルシウムの沈降性に悪い影響を及ぼす。

文 献

- 1) 環境省令第 21 号 (2001 年 6 月 13 日)
- 2) 川原浩: 有害物含有排水とその処理, p380, 産業用水調査会, 東京(1980)
- 3) 朝田裕之, 恵藤良弘: フッ素とホウ素の処理技術. 環境技術, 29, 283-289(2000)
- 4) 山田悦: 新規健康項目に追加されたフッ素の対策. 用水と廃水, 41, 920-926(1999)

- 5) 真島敏行, 高月紘: CaF₂ 晶析法による洗煙水中のフッ素処理. 水処理技術, 28, 433-443(1987)
- 6) 真島美智雄, 田口洋治, 小柳聡, 小松聡: チタン添加活性アルミナ複合体による排水中のフッ素の吸着処理法. 水質汚濁研究, 10, 503-510(1987)
- 7) 湯川恭啓: 機能性凝集剤 Gellannic™ による排水処理 フッ素イオン含有排水(分析と除去)(2). 用水と廃水, 42, 541-543(2000)
- 8) 江見清次郎: 鉄塩と消石灰を用いるフッ素廃水の凝集沈殿処理. 水処理技術, 28, 11-15(1987)
- 9) 工場排水試験方法 JIS K0102: p 106-111, 日本規格協会, 東京(1998)
- 10) 工場排水試験方法 JIS K0102: p 193, p228, 日本規格協会, 東京(1998)
- 11) 公害防止の技術と法規 水質編(五訂): p 141, 産業環境管理協会, 丸善, 東京(2000)
- 12) 分析化学反応の基礎 演習と実験: p 261, 日本分析化学会北海道支部, 培風館, 東京(1991)

(受理 2002 年 12 月 5 日)