

# 廃ガラス発泡体のリン酸吸着能の改良とその特性

中澤 亮二<sup>\*1)</sup> 小山 秀美<sup>\*1)</sup>

## Improvement and characterization of phosphate-adsorption capacity of porous glass materials

Ryoji Nakazawa<sup>\*1)</sup>, Hidemi Koyama<sup>\*1)</sup>

Eutrophication in a closed water system is caused by waste water produced by households, industry, livestock, and so on. Phosphate in waste water is a key substance that contributes towards eutrophication. On the other hand, phosphate is a key nutrient for maintenance of crop productivity. Phosphate fertilizer sources (phosphate deposits) are however, predicted to be exhausted at some point in the twenty-first century. To deal with the above problems, we have proposed the establishment of a recycling system of phosphate in the soil-water/plant system. In this system, phosphate-adsorption materials are added to waste water, such as those produced by households, industry and livestock effluent. Following this, the phosphate-adsorbed materials are collected, and are then used as phosphate fertilizer. In a previous paper, porous glass material (PGM) is proposed as a possible candidate of the adsorbents which are applied to phosphate recycling systems. In present research, we developed a PGM which has phosphate-adsorption ability 8 times higher than that reported previously. The adsorption capacity of the developed PGM was 12g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/kg. In the process of manufacturing, dolomite (10%(w/w)) and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> were used as a foaming reagent and additive, respectively. The PGM was manufactured by incineration at 750 °C for 15 min. Phosphate adsorbed onto the PGM can be recovered by extraction by 0.005 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, followed by neutralization with NaOH. In addition, the mechanism of phosphate onto PGM was discussed based on electron microscope observations.

キーワード：ガラス発泡体，ドロマイト，炭酸ナトリウム，リサイクル，リン酸

Keywords : dolomite, phosphate, porous glass materials, recycling, sodium carbonate

### 1. まえがき

生活排水・産業排水・畜産排泄物等に由来するリン酸は、水質汚濁や水系の富栄養化を引き起こしている。この問題に対処するため、水質汚濁防止法や湖沼水質保全特別措置法などによって、リン酸の排出基準が定められている。しかしながら、湖沼などの閉鎖系水域では、リン酸等の栄養塩類は蓄積傾向にあり、富栄養化は進行しているのが現状である<sup>(5)(7)(9)</sup>。この対策として、嫌気・好気法、晶析脱リン酸法、凝集沈殿法、吸着法などによる排水中からのリン酸除去が行われており、吸着法については安価で簡便な点がメリットである<sup>(6)</sup>。

一方、リン酸肥料の原料であるリン鉱石の産地は、アメリカ合衆国やモロッコ王国などに偏在しており、その生産量および経済的埋蔵量から約80年後には枯渇するものと推定されている<sup>(4)</sup>。

このようなリン酸資源の枯渇への対策のひとつとして、リン酸リサイクルシステムの構築を考えた。すなわち、富栄養化の原因物質の発生源である生活排水・産業排水・下水処理水等へ、リン酸吸着能を有する資材を投入してリン酸を吸着させた後、使用資材を回収することによって、水

系に蓄積するリン酸量を低減させること、および回収したリン酸吸着担体を土壤に施用するなどして、リン酸肥料として再利用することである。

著者らは前報<sup>(3)</sup>において、リン酸水溶液に廃ガラス発泡体（以下、発泡体）を浸漬すると、溶液のリン酸濃度が低下することを見出した。発泡体とは、ガラス瓶や板ガラスなどのガラス性廃棄物の粉末に、炭酸カルシウムや貝殻粉末などの発泡剤を混合・成型し、高温にて焼成したもので、発泡剤に由来する気泡を多く含む軽量・多孔質のリサイクルガラス資材である<sup>(2)(8)</sup>。また前報<sup>(3)</sup>では、上記の発泡体による溶液中のリン酸濃度低下現象が発泡体へのリン酸吸着によるものであること、およびその吸着には発泡剤として添加したカルシウムが関与していることを明らかにした。さらに著者らは、発泡体に吸着されたリン酸は植物可給態であり、かつリン酸質化学肥料に匹敵するリン酸供給能があることを明らかにした<sup>(6)</sup>。

しかしながら、前報<sup>(3)(6)</sup>までに供試したガラス発泡体のリン酸吸着能は、効率的なリン酸リサイクルシステムを成立させるためには不十分であった。そこで本研究では、発泡体のリン酸吸着能を向上させるため、発泡剤の種類・量、添加剤の種類・量、焼成条件、原料ガラス粒径等の最適化をはかった。さらに、最大のリン酸吸着能を示した試作品

\*1) 資源環境グループ

の特性および吸着機構についても検討した。

## 2. 材料および方法

2.1 ガラス発泡体の調製 ガラス粉末の原料として、一般家庭から排出されるガラス容器を用いた。このガラス容器からラベル、金属冠などの異物を除去し、水洗、乾燥させて、ハンマーを用いて粒径 10 mm 程度に粗粉碎した。その後、スタンプミル（日陶科学製 ANS143）を用いて粒径 1000  $\mu\text{m}$  以下に粉碎した。

ガラス粉末に発泡剤および添加剤を混合したものを、750 ~ 900 で 5 ~ 60 分間焼成した。調製された発泡体を破碎した後、2 ~ 4 mm に篩別、水洗・乾燥し実験に用いた。使用した発泡剤は炭酸カルシウム（関東化学特級）、ドロマイト（火の国製苦土石灰、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  が主成分）、添加剤は炭酸ナトリウム（関東化学特級）である。原料ガラス粒径、発泡剤の種類・添加量、添加剤（炭酸ナトリウム）の添加量、焼成温度、焼成時間等を変え、ガラス発泡体を調製し、各調製品についてリン酸吸着能を評価した。

2.2 分析方法 発泡剤および添加剤の示差熱天秤測定はリガク製 TG8120 を用いて行った。各試料粉末 10 mg を、昇温速度 10 /分、1000 まで測定した。

廃ガラス発泡体のリン酸吸着能を評価するため以下の実験を行った。すなわち、前述の調製発泡体 1 g に対し、100 ml のリン酸水溶液（P として 1 mg/l）を添加、室温にて 24 時間静置後の上澄み液中のリン酸濃度をモリブデン青法にて測定した<sup>(1)</sup>。

リン酸を飽和吸着させた発泡体を調製するため、発泡体 1 g あたり 5 ml の 1000 mg/l リン酸水溶液（リン酸二水素カリウム水溶液で調製）を添加し、室温にて 24 時間静置し、上澄み液をデカントによって回収し、そのリン酸濃度を、モリブデン青法を用いて定量した。残った発泡体 1 g あたり 5 ml の 1000 mg/l リン酸水溶液を再び添加し、同様の操作を行った。この操作をリン酸吸着反応が収まるまで、計 8 回繰り返す。最後に残った発泡体を約 1.5 倍容の 80 % (v/v) エタノールにて軽く洗浄することで、表面に付着しているリン酸水溶液を除去後、洗浄残液をデカントにて除去した後、室内にて自然乾燥させた。なお、この時の発泡体のリン酸吸着量は 12 g  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{kg}$  発泡体であった。

リン酸を吸着させた廃ガラス発泡体からのリン酸溶出特性を解析するため以下の基本条件で実験を行った。すなわちリン酸を飽和吸着させた上記のガラス発泡体（径 2-4 mm）1 g に対し、200 ml の 0.005 mol/l 硫酸水溶液を添加・攪拌、2 時間後の上澄み液中のリン酸濃度を測定した。溶出に必要な硫酸濃度の影響を検討する場合は上記の硫酸濃度の条件を変化させることで検討した。さらに、溶出したリン酸の不溶性塩としての回収・再資源化を想定して、溶出液に、pH3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 になるように 1 mol/l NaOH を滴下し、各 pH 段階での上澄み液中のリン酸濃度を測定した。

リン酸を保持したガラス発泡体上におけるリン酸の存在形態を調べた。上記のリン酸を飽和吸着させたガラス発泡体について、走査型電子顕微鏡（エネルギー分散型検出器付属、日立ハイテク社製 Miniscope TM-1000）を用いて観察した。すなわち、まず倍率 150, 2500 倍、加速電圧 15 kV で観察し、結晶析出部位の検索を実施、認められた結晶および近傍のガラス質部分について、主成分分析を行った。

ガラス発泡体の細孔径分布の測定は、水銀圧入計（静電容量式（株）島津製作所製 PORE SIZER9320）を使用し、測定条件は接触角 140 度、表面張力 484 dynes/cm とした。

## 3. 結果および考察

3.1 Ca 系発泡剤使用と添加量増量によるリン酸吸着能の改良 従来のリン酸の吸着法においては、吸着したリン酸の脱離・再生のためには 0.1 mol/l 程度と濃度の高い硫酸で処理する必要があり、発生する廃液の処分が問題であった<sup>(10)</sup>。これはリン酸の吸着が吸着材表面のアルミニウムや鉄による化学吸着に起因するものであり、これらの元素がリン酸を強固に吸着しているため、解離させるのに高濃度の硫酸を要するためであると考えられる。

しかし、リン酸と吸着反応する元素としてはアルミニウムや鉄のほかカルシウムがある。これらの金属とリン酸との塩の溶解度を比較すると、アルミニウム < 鉄 < カルシウムの順序で大きいことから、アルミニウム > 鉄 > カルシウムの順でリン酸とこれらの金属が強く結合しているものと推定される。上記の溶解度の関係は、水溶液中における各金属イオンとリン酸との相互作用についての現象であるが、これらの金属が吸着材表面に存在している場合も概ね同様の現象が起きているものと推察される。

したがって、カルシウムはアルミニウムや鉄とは異なり、リン酸と緩やかに吸着することで、廃液処理が容易な低濃度の酸によって解離・回収できるのではないかと著者らは考えた。カルシウム成分を表面に富化した吸着材を作製できれば吸着したリン酸の希酸による回収が可能となるものと考え、吸着材の多孔質化により吸着材の表面積を増やすことでカルシウム成分を表面に富化させる方法を検討した。すなわち、吸着材の性能は吸着材表面の反応基（カルシウム）の存在量と、表面積とによって規定されると推測した。

そこでまず、吸着性能の高い炭酸カルシウムの添加条件を検討した。ガラス発泡体のリン酸吸着には吸着材表面のカルシウムの分布量が関わっているものと考えられるため、炭酸カルシウムの添加量が異なるガラス発泡体を調製し、それらのリン酸吸着能を比較することで、カルシウムの含有量とリン酸吸着能との関係について検討した。その結果、炭酸カルシウム添加量 5 % (w/w) までは添加量の増加にともなってリン酸吸着能も増大し、5 % (w/w) におけるリン酸吸着能は 0.5 % (w/w) の場合と比較して 35 倍程度にまで増大した（図 1）。このように炭酸カルシウムの添加量を増大させることでリン酸吸着能が向上した理由としては、添

加した炭酸カルシウムが焼成によって二酸化炭素が脱離し、残余したカルシウムがリン酸と反応するためと推察される。一方で、7.5%(w/w)以上添加した場合は発泡構造が認められなくなったため、7.5%(w/w)以上添加ではリン酸吸着能が低下したものと考えた。十分に発泡し表面積が確保される条件においては、発泡体のカルシウム量がリン酸吸着能を規定しているものと考えられる。原料ガラス粒径、焼成温度、焼成時間についても、リン酸吸着能を指標として最適条件を検討したところ、原料ガラス粒径：500～150 μm、焼成温度：900，焼成時間：30分間が最適であった（データ不掲載）。

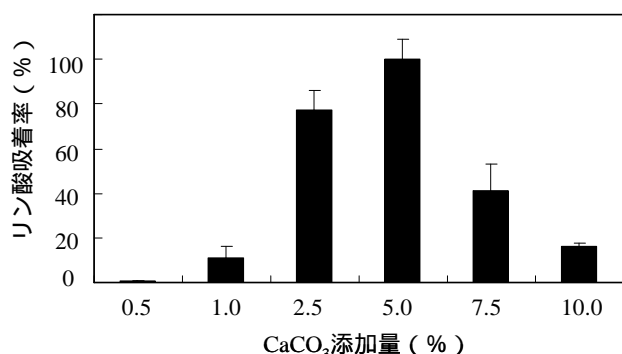


図1. 炭酸カルシウム添加量がガラス発泡体のリン酸吸着能に及ぼす影響

リン酸吸着能は最高値（炭酸カルシウム添加量 5%(w/w)）を 100%とした相対値で示した

3.2 ガラス発泡体の多孔質化：ドロマイトの使用 図2には、従来のガラス発泡体の製造工程を表した概念図を示す。ガラス発泡体の表面積は発泡反応によって生成された孔隙の量と密接な関わりがある。例えば、ガラス粉末と発泡剤（炭酸カルシウム）の混合物を昇温させていくと、図2に示すように、まず730 付近でガラスの軟化が始まり、さらに加温していくと次いで炭酸カルシウムの分解・発泡反応が起こり、孔隙が形成される。ガラス粉末と発泡剤との混合物を加熱する際に、ガラスの軟化温度は730 程度であり、炭酸カルシウムを発泡剤として使用する場合の焼成炉の運転温度は通常800 から900 であることから、730 から更に加熱して発泡温度に上げて発泡させる必要がある。このようにガラス発泡体の生成過程においてガラスの軟化と発泡反応は同時に開始するわけではなく、発泡反応のほうがより高温域で起こる。このために、高温域で発泡剤を発泡させて孔隙を多く形成させたとしても、その後、温度を降下させていく過程で、発泡剤によって生成した孔隙が塞がれてしまい、発泡反応の減速・孔隙量の減少が起こり、多孔質化が不十分であることで吸着性能が良好でない原因であると考えられる。

そこで、この現象を回避するためにはガラスの軟化点付近で発泡する炭酸塩の使用が有効であると考えた。このような炭酸塩であり、かつ吸着基であるカルシウムを含むも

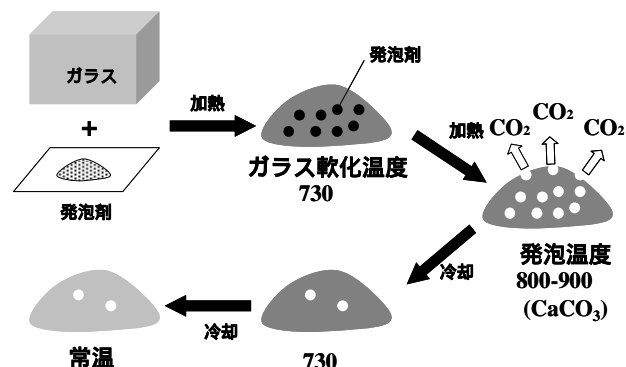


図2. 炭酸カルシウムを発泡剤とするガラス発泡体の製造工程を表した概念図（一般に採用されている製造方法）

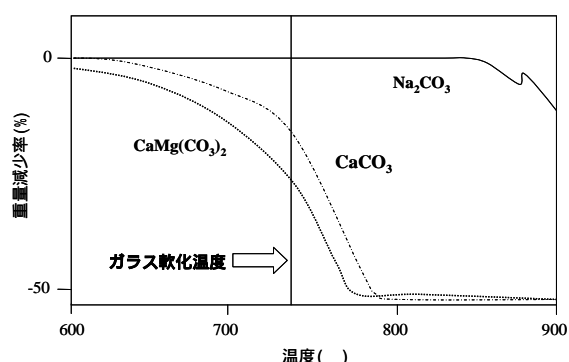


図3. 各種炭酸塩の示差熱分析

のとしてドロマイト（炭酸マグネシウムカルシウム）について検討し、更に同じ炭酸塩である炭酸ナトリウムを試料として用い、これら炭酸カルシウム、ドロマイト、炭酸ナトリウムそれぞれについて、示差熱分析を行った。その結果、炭酸カルシウム（一点鎖線で示す）は620 付近から発泡が始まり、790 付近で完全に発泡が終わっている（図3）。一方、ドロマイト（点線で示す）については600 付近から発泡が始まり、700 付近で発泡速度が高まり、770 付近で終わっている。これらの結果から、ドロマイトをガラス発泡体の発泡剤として用いることで、冷却工程における孔隙の閉塞は防止でき、多孔質化、リン酸の吸着性能の向上が期待された。

そこでドロマイトを発泡剤としたガラス発泡体のリン酸吸着能について検討した。その結果、図4に示すように、ドロマイトの添加量が高くなるにしたがってリン酸吸着能が向上し、添加量10%(w/w)で最大となり、12.5%(w/w)ではかえって低下した。ドロマイトの添加量が10%(w/w)におけるリン酸吸着能は炭酸カルシウムの添加量が5%(w/w)における吸着能に比べ2 倍程度に向上した。このリン酸吸着能の向上は、ドロマイトの発泡温度とガラスの軟化温度が比較的近いこと、上述の冷却工程を経る間に発泡剤によって生成した孔隙が塞がれることなく多孔質化が図れ、表面積が増えたことによるものと考えられる。なお、リン酸吸着能を最適化するドロマイトの添加量が10%(w/w)と炭酸カル

シウムの最適添加量である 5 % (w/w) の 2 倍となったのは、リン酸吸着基である Ca の含有率が炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) 中では 40.0 % (w/w) であるのに対し、ドロマイト ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) 中では 21.7 % (w/w) と約 2 倍の差があるためと推察される。

焼成温度については 750 ℃、焼成時間については 15 分間の条件が最適であり (データ不掲載)、炭酸カルシウムの場合と比較して 150 ℃ 低く、15 分間短かった。この結果から炭酸カルシウムよりもドロマイトを使用した方が製造時の電力コストが低減できるものと期待される。

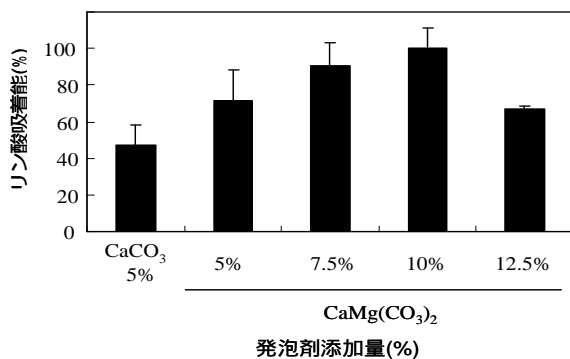


図 4. ロマイトの添加量がガラス発泡体のリン酸吸着能に及ぼす影響

リン酸吸着能は最高値 (ドロマイトの添加量 10 % (w/w)) を 100% とした相対値で示した。

### 3.3 ガラス発泡体の多孔質化：炭酸ナトリウムの使用

図 3 で示した示差熱分析の結果、炭酸ナトリウム (実線で示す) については、830 ℃ 付近までは全く発泡が認められず、850 ℃ 付近で始まっていることが分かる。炭酸ナトリウムは、ガラスの軟化温度付近では分解しないが、水には溶解しやすい。したがって、ガラス粉末に発泡剤だけではなく更に炭酸ナトリウムを加えて混合し、加熱・焼成、発泡後、水浸、炭酸ナトリウムを溶出させれば、ガラス発泡体中には炭酸ナトリウムが抜けた後の孔隙ができ、更なる多孔質化を図ることができると考えた。図 5 には、炭酸ナトリウムを用いたガラス発泡体の多孔質化の工程を表した概念図を示す。

そこで、更なるガラス発泡体の多孔質化を図るため、ドロマイト (炭酸マグネシウムカルシウム) の他に、更に炭酸ナトリウムを添加してガラス発泡体を調製、リン酸吸着能に及ぼす影響を検討した。

ガラス発泡体の調製の基本条件は、ガラス粉末粒径 1000 μm 以下 (1000 μm 以下の粒径の混合物)、焼成条件を昇温速度 10 ℃/分、最高温度 750 ℃ で 15 分間、降温速度 10 ℃/分、ドロマイト添加量を 10 % (w/w) に設定した。なお、この際、10 % (w/w) 炭酸ナトリウムを添加して作製したガラス発泡体を純水に常温で 2 時間浸漬させた後、通風し乾燥させたところ 10 % (w/w) の重量減少が認められたことから、炭

酸ナトリウムは焼成過程で分解されず、作製されたガラス発泡体に残存していることが確認された。

上記のガラス発泡体のリン酸吸着能の結果を図 6 に示すように、炭酸ナトリウム添加量が高くなるにしたがってリン酸吸着能が向上し、添加量 10 % (w/w) で最大となり、12.5 % (w/w) ではかえって低下した。炭酸ナトリウムの添加量 10 % (w/w) におけるリン酸吸着能はドロマイトのみを発泡剤として用いたガラス発泡体の吸着性能 (図 6 中に炭酸ナトリウムの添加量 0 % (w/w) のときの値) に比べて 2 倍程度に向上した。

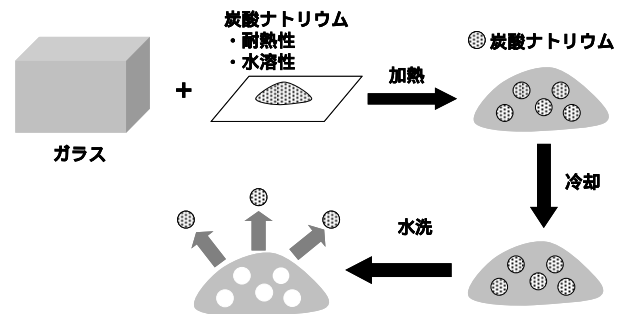


図 5. 炭酸ナトリウム添加によるガラス発泡体の多孔質化の概念図

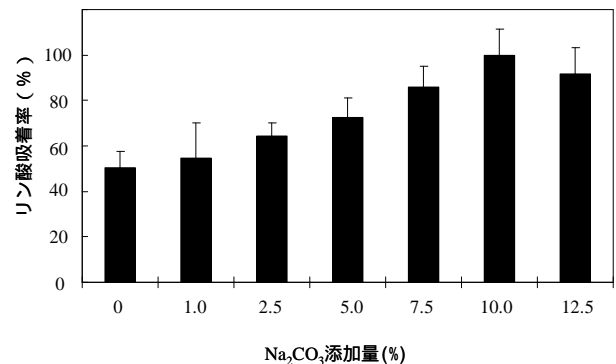


図 6. 炭酸ナトリウムの添加量がガラス発泡体のリン酸吸着能に及ぼす影響

リン酸吸着能は最高値 (炭酸ナトリウムの添加量 10 % (w/w)) を 100% とした相対値で示した

3.4 ガラス発泡体の細孔径分布 水銀圧入法によって炭酸カルシウム (5 % (w/w)) を用いたガラス発泡体、ドロマイト (10 % (w/w)) を用いたガラス発泡体及びドロマイト (10 % (w/w)) および炭酸ナトリウム (10 % (w/w)) を用いたガラス発泡体の細孔径分布を測定・比較した。なお、原料ガラス粒径、焼成温度、焼成時間の条件はそれぞれ上記の最適条件にて調製した。結果は図 7 に示すように、炭酸カルシウムを用いたガラス発泡体 (一点鎖線) では数 μm 内外の細孔径が主であるが、ドロマイトを用いたガラス発泡体 (点線) では数十 nm 内外の微細の細孔を富化させることができた。この付近の細孔径は表面積の増大に寄与している

ものと推察される。ドロマイトおよび炭酸ナトリウムを用いたガラス発泡体（実線）では細孔径分布が 10～100 nm の領域と 10～100 μm の領域にそれぞれ極大値（第 1 極大値，第 2 極大値）をとることが確認された。また，ドロマイトおよび炭酸ナトリウムを用いたガラス発泡体では，ドロマイトのみを用いたガラス発泡体による数十 nm 内外の微細な細孔径分布（第 1 極大値）がさらに富化していた。更に，20 μm 前後の孔隙（第 2 極大値）も増加していた。この領域の孔は吸水に貢献すると思われるので，リン酸水溶液のガラス発泡体内部への浸入を促進している可能性が考えられる。

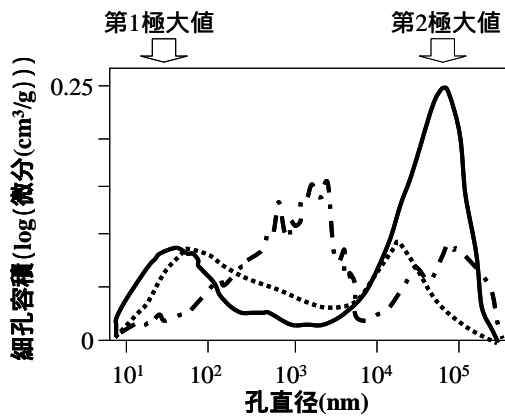


図 7. 各種ガラス発泡体の細孔径分布

一点鎖線：炭酸カルシウム，点線：ドロマイト，実線：ドロマイト+炭酸ナトリウム

3.5 SEM-EDS によるガラス発泡体の表面観察 次に，本研究で開発したガラス発泡体の外観および電子顕微鏡像（×150）で示されるように，従来の炭酸カルシウムを発泡剤としたガラス発泡体とは異なり微細な孔の発達を確認された（図 8）。また，リン酸を吸着したガラス発泡体表面を走査型電子顕微鏡によって観察したところ，多孔質のガラス質の部位のほかに直径数 μm 前後の結晶が散見された（図 9）。この結晶の主成分を分析したところ Ca および P が主成分であった（図 9）。リン酸カルシウムの結晶が析出しているものと推察された。周囲のガラス質の部位も対照として分析したところ Si および Ca が主成分であった（図 9）。ピンガラスの主成分であるソーダ石灰ガラスを検出したものと推察された。以上の結果から，ガラス発泡体上に発泡剤に由来する Ca 分が局在しており，リン酸はリン酸カルシウムの形態でガラス発泡体上に保持されていることが確認された。

3.6 ガラス発泡体からのリン酸の溶離と回収 更に，ガラス発泡体に吸着されたリン酸を溶離・回収するための硫酸処理がガラス発泡体からのリン酸脱離に及ぼす影響を検討した。リン酸を吸着させた発泡体として，前記の 12 g/kg の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を保持したドロマイトおよび炭酸ナトリウムを用いたガラス発泡体を用いた。ガラス発泡体の硫酸水溶液にお

けるリン酸溶出率の測定結果を図 10 に示す。0.005 mol/l の硫酸水溶液には吸着したリン酸のすべてが溶出した。なお，硫酸の代わりに塩酸を用いた場合には高濃度（0.025 mol/l，溶出率 79%）の場合でもリン酸のすべてを溶出させることはできなかった（データ不掲載）。これは硫酸イオンのイオン交換作用（硫酸イオンは塩素イオンよりカルシウムとの親和性が強い）によるものと推察される。

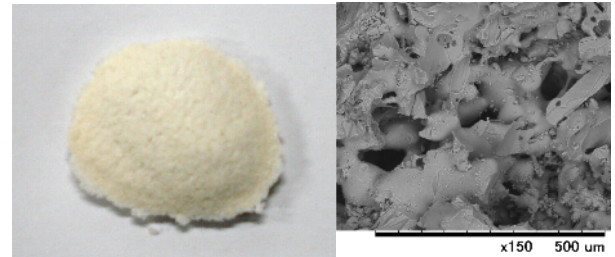


図 8. 本研究で開発したガラス発泡体（10 % (w/w) ドロマイトおよび 10 % (w/w) 炭酸ナトリウム使用）の外観（左）と電子顕微鏡像（×150）

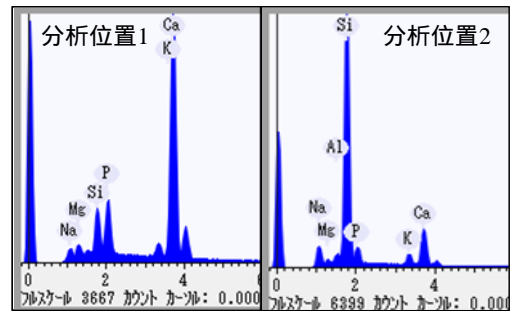
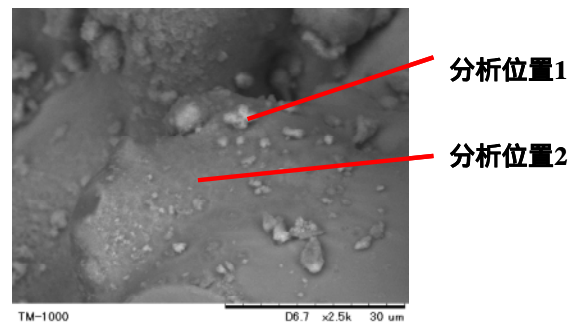


図 9. リン酸を吸着させたガラス発泡体表面の電子顕微鏡像（上図，×2500）と主成分分析結果（下図，分析位置 1：結晶析出部位，分析位置 2：ガラス質部位）

次に，この溶離させたリン酸を回収するために，硫酸溶出液にアルカリを添加することで pH を上昇させてリン酸を不溶性塩として沈殿させた。すなわち，0.005 mol/l 硫酸水溶液により溶出させたリン酸水溶液に 1 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液を滴下して，リン酸水溶液の上澄み液中のリン酸濃度と pH の測定を行った。この上澄み液中のリン酸残存率と pH との関係を図 11 に示す。リン酸水溶液の上澄み液の pH を 11 にすることで溶出したリン酸を沈殿として回収することができた。

## 文 献

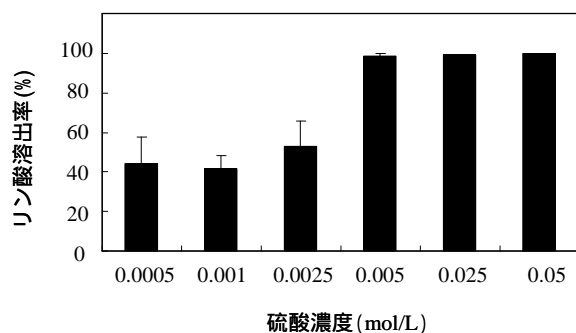


図 10. リン酸を吸着させたガラス発泡体からの硫酸水溶液によるリン酸溶出率

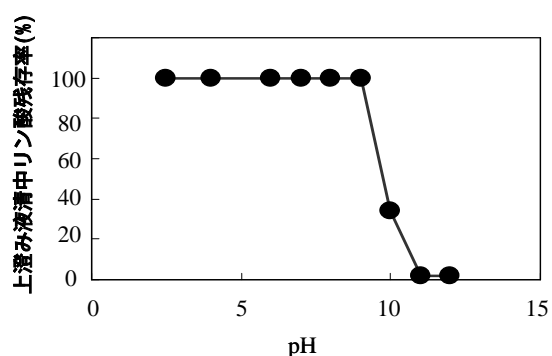


図 11. リン酸を吸着させたガラス発泡体から硫酸水溶液により溶出させたリン酸の pH 調整による回収

#### 4. まとめ

以上、本研究で得られた知見を総括すると、高リン酸吸着能を有するガラス発泡体の製造条件は以下のとおりである。原料ガラス粉末（粒径 1000 ~ 150  $\mu\text{m}$ ）に、発泡剤としてドロマイトを 10 % (w/w) および、添加剤として炭酸ナトリウムを 10 % (w/w) 添加する。この混合物を 750 にて 15 分間焼成、冷却後、水洗・乾燥させ、炭酸ナトリウムを除去する。このガラス発泡体のリン酸吸着容量は 12 g  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{kg}$  と前報<sup>(6)</sup>までのガラス発泡体のそれ（1.5 g  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{kg}$ ）の約 8 倍に向上した。さらに、吸着したリン酸は 0.005 mol/l 硫酸で溶出後、NaOH で pH を 11 に調整することで沈殿・回収することができる。今後は、今回開発したガラス発泡体の肥料効果、水質浄化能力、冒頭で述べたリン酸リサイクルシステムにおけるガラス、処理水、リン酸のマスバランスについて検討する必要がある。

（平成 21 年 7 月 6 日受付，平成 21 年 8 月 18 日再受付）

- (1) 麻生末雄, 後藤逸男, 高木孝雄, 武長宏, 吉羽雅昭:「モリブデン青法」, 無機化学実験書, 東京農業大学農学部農芸化学科, pp. 175 - 177 (1985)
- (2) 原裕, 鬼塚克忠, 吉武茂樹, 麻生夏雄, 横尾磨美:「廃ガラス材を用いた斜面緑化工法の事例」, 第 33 回地盤工学研究発表会, pp.2253 - 2524.(1998)
- (3) 稲永忍, 中澤亮二, 留森寿士, 平野亜津子, 村上真由美, 望月秀俊:「廃ガラス発泡体のリン酸吸着機構」, 人間と環境, Vol.31, No.1, pp.11 - 16.(2005)
- (4) 越野正義:「リン酸肥料」, 土壌・植物栄養・環境事典, 松坂泰明・栗原淳監修, 博友社, pp. 256 - 257 (1994)
- (5) 国松隆男, 「水資源と水環境」, 農業と環境, 久馬一剛・祖田修編, 富協会, pp. 73 - 147.(1995)
- (6) Nakazawa, R., Tomemori, H., Hirano, A., Mochizuki, H., An, P., Inanaga, S.: "Effects of application of porous glass materials treated with phosphate on the growth of tomato plants and phyto-available phosphate in soil." Soil Science and Plant Nutrition, Vol. 52, No.4, pp.540 - 544 (2006)
- (7) 大村邦男:「家畜糞尿の活用と酪農地帯の環境保全」, 北海道土壌肥料研究通信第 42 回シンポジウムと特集, 物質循環からみた環境保全, 北海道土壌肥料懇話会編, pp.17 - 24 (1995)
- (8) 鬼塚克忠, 横尾磨美, 原裕, 吉武茂樹:「発泡ガラス材の工学的特性と有効利用の一例」, 土と基礎, pp.19 - 22.(1999)
- (9) 多賀光彦, 那須淑子:「地球の化学と環境」, 三共出版, pp. 145 (1994)
- (10) 柳田 友隆:「水質浄化用剤およびそれを用いた水質浄化装置」特開平 9-103608 (1997)