

鉄酸化細菌を活用した電気めっき排水からの金属分離回収

三 木 理^a, 加 藤 敏 朗^a^a 新日本製鐵(株) 技術開発本部 先端技術研究所 (〒 293-8511 千葉県富津市新富 20-1)

Metal Recovery from Electroplating Wastewater using Iron-Oxidizing Bacteria

Osamu MIKI^a and Toshiaki KATO^a^aAdvanced Technology Research Laboratories, Technical Development Bureau, Nippon Steel Corp.(20-1, Shintomi, Futaba-shi, Chiba 293-8511)**Keywords** : Electroplating Wastewater, Iron-Oxidizing Bacteria, Metal Recovery

1. はじめに

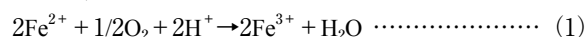
製鉄所のめっき工程から発生する洗浄排水は、pH が低く、また、鉄、亜鉛、ニッケルなどの金属イオンを複合して含有している。このため、製鉄所のめっき排水処理プロセスの多くは、金属イオンの溶解度が排水の pH を上昇させると減少する原理を用い、金属イオンを金属水酸化物として沈降分離する方法(以下、中和凝集沈殿法と述べる)が採用されている。このような中和凝集沈殿法は、比較的低コストで運転でき、また、処理水質も安定している利点があるため、一般に広く用いられてきた^{1)~3)}。しかし、本プロセスからは、鉄、亜鉛、ニッケルなどの複数の金属水酸化物と中和剤として用いる消石灰の残さが混在したスラッジ(以下、めっきスラッジと述べる)が発生する。めっきスラッジは、各種の金属を複合して含有するため、再利用することが困難であり、ニッケルなどの有価金属が相当の割合で含有されている場合であっても、回収コストの課題から埋め立て処分されてしまう場合がある。今後、資源循環型社会の構築に向けて、スラッジ処分量の削減とともに有価金属を分離して再利用する必要性が増すことが予想され、資源循環利用促進の観点からこれまでの中和凝集沈殿法を見直していく必要がある。

めっき排水に複数含まれる金属イオンの中で、特に Fe^{3+} は低 pH でも溶解度が小さい特徴がある。このため、この性質を用いて、めっき排水中の Fe^{2+} を pH が 2~3 の条件で Fe^{3+} に酸化した後、pH を 4 程度にすれば、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ として排水から鉄を他の金属と分離して除去できる可能性が高い。鉄を分離後、pH を上昇させれば、亜鉛やニッケルを水酸化亜鉛、水酸化ニッケルなどの形で鉄と分離して回収することができる。

ところが、 Fe^{2+} は pH が 2~3 というような低 pH の条件では、空気によって短時間で Fe^{3+} まで酸化することは極めて困難である。 Fe^{2+} を低 pH 条件下、かつ、短時間で Fe^{3+} まで酸化する方法としては、電解酸化法や過酸化水素やオゾンを用いた化学酸化法が知られているが、処理コストの観点から、実際に用いられた事例はほとんど見られない⁵⁾。

2. 鉄酸化細菌を用いためっき排水処理の原理

このような空気酸化法や化学酸化法に対して、微生物を用いる生物酸化法が考えられる。微生物としては、pH が 2~3 というような低 pH で活性の高い鉄酸化細菌を用いる。鉄酸化細菌とは、 Fe^{2+} を Fe^{3+} まで酸化する際に発生するエネルギーを用い、 CO_2 を炭素源として増殖する、いわゆる独立栄養細菌の総称である⁸⁾。鉄酸化細菌としては淡水性の *Thiobacillus ferrooxidans* が広く知られており、鉱山排水処理やバイオリーチングの分野での適用例が報告されている^{4)~14)}。 Fe^{2+} は鉄酸化細菌の存在下で空気を供給すれば、低 pH の条件下であっても容易に酸化される。また、空気の必要量としては、化学量論的に必要な酸素量さえ反応槽に供給してやればよい。このため、生物酸化法は、電解酸化法や化学酸化法と比較して、ランニングコストが小さくなる利点がある⁵⁾。



一方で、このような鉄酸化細菌を製鉄所の電気めっき工場から発生する排水処理(以下、電気めっき排水と述べる)に実際に用いた例はない。この理由としては、電気めっき排水の水質変動にともなう生物処理の安定性への危惧や Fe^{2+} 酸化の効率性などに危惧があるためと推定される。また、*Thiobacillus ferrooxidans* などの鉄酸化細菌は、鉱山地域の低 pH の河川などに生息していることは知られているものの、*Thiobacillus ferrooxidans* を安価、大量に入手し、実際の電気めっき排水処理に適用するのは容易なことではない。鉄酸化細菌法を電気めっき排水処理に導入するためにはこれらの課題を解決する必要がある。

そこで、著者は、まず、都市下水処理場の活性汚泥(有機物を分解して増殖する微生物の集合体)から鉄酸化細菌を大量に培養できないかと考え、検討を開始した。活性汚泥であれば都市下水処理場から余剰汚泥として安価、大量に入手可能であり、また、比較的均質でもある。この結果、著者らは、活性汚泥からでも、独立栄養の鉄酸化細菌を培養できることを確認した^{15)~17)}。また、このようにして得た鉄酸化細菌を用いた電気めっき排水処理において、 Fe^{2+} を安定して酸化で

き、鉄と他の金属の分離回収も可能であることを確認した²⁰⁾。

本稿では、活性汚泥から鉄酸化細菌を培養する方法および鉄酸化細菌を用いたスラリー型反応槽によって製鉄所の電気めっき排水処理を検討した事例を紹介する。

3. 活性汚泥からの鉄酸化細菌の培養と種の確認

3.1 活性汚泥からの鉄酸化細菌の培養^{15)~17)}

都市下水処理場の活性汚泥からの鉄酸化細菌の培養は以下の手順で行った。図1に鉄酸化細菌の実験装置を示す。実験装置は、有効容量20 L (285 mm × 220 mm × 有効深さ 600 mm) の反応槽と有効容量10 L (内径: 180 mm, 高さ: 570 mm) の沈降槽からなる。反応槽は、ORP (Oxidation Reduction Potential, 金/銀-塩化銀電極) センサー, pH センサー, DO センサーを備えている。

まず、図1の反応槽に下水処理場から採取した活性汚泥20 Lを投入した。続いて、反応槽内の Fe^{2+} が $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ が $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ が $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ となるように反応槽に薬品を投入した。ブロワにより、反応槽に $3 \sim 5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ の空気を常時供給した。反応槽のpHは、pH制御装置と接続した薬注ポンプ(10% H_2SO_4 および 10% NaOH)を用いて、鉄酸化細菌の増殖に適しているとされている2.0 ~ 2.5に制御した。反応槽の Fe^{2+} を定期的に測定し、 Fe^{2+} が $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度まで低下すると、曝気を1時間停止し、上澄み液を放流した。放流後、人工めっき排水を反応槽に添加し、反応槽内の Fe^{2+} が $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ が $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ が $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ となるように再度調整した。

反応槽の Fe^{2+} が2日以内に $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ から $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度まで低下すると、後述する電気めっき排水の連続処理運転に移行した。連続運転の際には、反応槽で培養された鉄酸化細菌は沈降槽で固液分離され、沈降槽下部の自然沈降管により反応槽に返送される。

図2に反応槽内の Fe^{2+} およびMLSS (Mixed Liquor Suspended Liquor: 微生物を含むスラリー濃度)の経日変化を

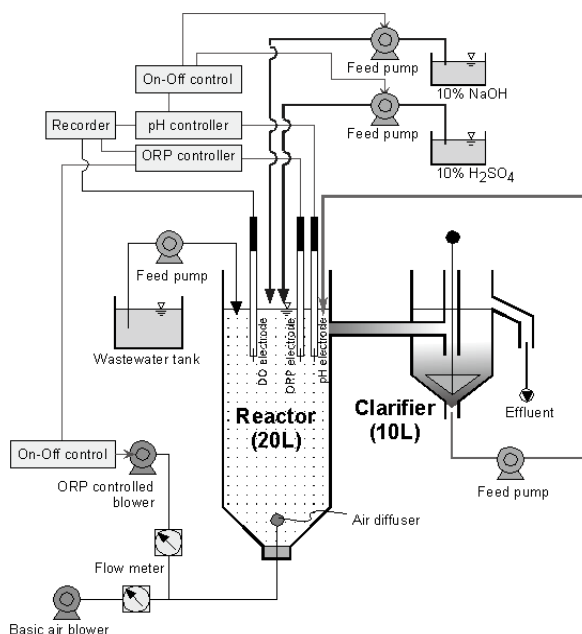


図1 鉄酸化細菌の培養および電気めっき排水の処理装置²⁰⁾

示す。反応槽の Fe^{2+} は、下水処理場の活性汚泥を投入しても、10日間、全く低下せず、 Fe^{2+} の酸化は確認されなかった。また、活性汚泥のpHを中性付近から2.0 ~ 2.5に急激に低下させたため、活性汚泥の崩壊や発泡現象が起きるとともに、活性汚泥の濃度とみなせるMLSSが $4000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ から $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ まで減少した。しかし、培養開始後15日後になると、反応槽の Fe^{2+} が $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ から $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ まで急激に低下したため、ブロワを停止して反応槽の汚泥を自然沈降させた後、上澄み液を捨て、再度、反応槽に人工めっき排水を投入し反応槽の Fe^{2+} を $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ に再度調整した。その後、ブロワによる曝気を再開した。この結果、2回目の実験(RUN2)では約5日間、3回目(RUN3)では約2日間と、反応槽の Fe^{2+} がより短時間で約 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下まで減少し、 Fe^{2+} の酸化速度が上昇していることが確認できた。反応槽内のMLSSも $2500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ まで増加した。反応槽のORPも培養実験開始後10日間は+350 mV程度でほとんど変わらなかったが Fe^{2+} の酸化が進むとともに+500 mVから+550 mV(金/銀-塩化銀電極基準)程度まで上昇した。これらの水質データから、鉄酸化細菌が増殖していることが推定された。

3.2 PCR-DGGE 法による鉄酸化細菌の確認¹⁸⁾

従来、微生物の種類を調べるためには、微生物を培養・単離し、その形態学的特徴から同定を行ってきた。しかし、環境中に存在する細菌は、全体の0.1 ~ 10%程度しか培養できないことが明らかになり、微生物群集の全体像を把握するためには、培養によらない解析手法を用いる必要がある。近年、培養によらない微生物群集の解析手法として各種の分子生物学的手法が開発されている。PCR-DGGE法(Polymerase Chain Reaction & Denaturing Gradient Gel Electrophoresis)は、DNAを抽出した後、DNAの特定領域のみをPCRで増幅し、増幅した各微生物のDNAを塩基配列の違いに基づき電気泳動で分離し、既知のDNAデータベースから微生物種を同定する方法である。反応槽内部の微生物は、鉄酸化細菌を中心とした比較的単純な微生物群集になっていることが予想され、PCR-DGGE法によって微生物群集構造を解析し、培養した鉄酸化細菌の種類の確認を試みた。

具体的には以下の方法で行った。電気めっき工場廃水のよ

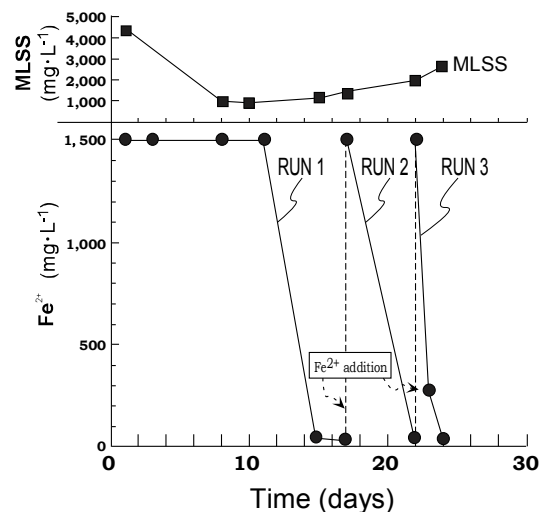


図2 培養期間中の反応槽内の Fe^{2+} およびMLSSの経日変化²⁰⁾

うに高濃度の金属イオンを含有する廃水から微生物を検出することは、金属イオンによってPCRなどの酵素反応は強く阻害を受けることが想定されたため、微生物と金属イオンをあらかじめ分離してから、微生物のみを回収してDNAを抽出した。具体的には、反応槽から汚泥と排水の混合液を採取し、pHを8に調製して1時間静置して金属イオンを水酸化物として沈殿させた後、上澄み液の約400 mLをピペットで回収した。回収液をさらに0.2 μm のフィルタでろ過し、フィルタ上に残った残渣を10 mM Tris-HCl (pH9.0), 1 mM EDTA, 10 mM NaClで洗浄した後、回収し、DNAを抽出した。精製したDNAを鋳型としてPCR法により16S rRNA遺伝子の約400 bpの領域を特定のプライマーを用い、所定の条件で増幅した。PCR反応後、DGGE解析を行った。電気泳動後のゲルをSYBR Green (TAKARA)で染色して、UV 310 nm照射下でDNAバンド像を観察した。さらに、DGGE解析で得られた個々のDNAバンドを切り取り、DNAを抽出・回収してDNA配列を解析した。

PCR-DGGE法により、反応槽中の微生物群集構造を検討した結果を図3に示す。この結果、電気めっき排水の処理を行っている汚泥から、複数の細菌をDNAバンド(バンドa~f)として検出することができた。これらのDNAバンド数は、下水処理場の活性汚泥などで実施されている解析結果と比較すると、極めて少なく単純である。検出されたバンドを切り出してDNA配列を解析した結果、バンドaが鉄酸化細菌である*Thiobacillus ferrooxidans* D2株(AJ278723)と完全に一致しており、*Thiobacillus ferrooxidans*を培養できていることが確認された。なお、鉄酸化細菌と共生している他の細菌も混在していたが、これらの菌種や作用については明確ではない。

4. 鉄酸化細菌による電気めっき排水の処理

4.1 電気めっき排水の処理²⁰⁾

鉄酸化細菌の培養後、図1の実験装置を用いて段階的に電気めっき排水の処理量を増やし、反応槽のHRT(水理学的滞留時間: Hydraulic Retention Time)を4時間から最短1時間まで短縮した連続通水実験をおよそ11ヶ月間にわたって実施した。

実験期間中の電気めっき排水の平均水質は、pH = 3.0 ± 0.4 , Fe^{2+} 濃度 = $111 \pm 93 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Zn^{2+} 濃度 = $203 \pm 90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,

Ni^{2+} 濃度 = $46 \pm 26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。この他、電気めっき排水には、微生物の生育に必要な窒素が平均 $5.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, リンが平均 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度含まれていた。

反応槽のpHは、 Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化と水酸化第二鉄の生成とを同一の反応槽内で行えることを目的としたスラリー型の反応槽とするため、制御pHを2.5~3.0から徐々に上昇させ、最終的にはpHを3.5~4.0に制御した。

図4に示すように、反応槽の制御pHを2.5~3.0(平均2.7)から3.0~3.5(平均3.2)に上昇させると、反応槽のMLSSは急激に上昇しており、このことは、 Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化と水酸化第二鉄の生成が同一の反応槽内で生じていることを示している。

また、図5、図6に反応槽で生成した水酸化第二鉄を示す。生成した水酸化第二鉄の粒径は、1~20 μm 程度であり、50%粒径は6 μm 程度であった。また、比表面積が $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 程度あり、ゼオライトなどの無機系担体の比表面積よりかなり大きかった¹⁹⁾。この特性によって、水酸化第二鉄は、鉄酸化細菌の微生物担体としても作用することが期待できる。すなわち、鉄酸化細菌を反応槽内に高密度で保持することが可能となり、結果として鉄酸化処理の高効率化や安定処理につながる。このように、反応槽を、pHを3~4に管理するスラリー型反応槽とすることによって、処理設備のコンパクト化が可能となると考えられる。

図7に鉄酸化細菌を活用したスラリー型反応槽によって、製鉄所の電気めっき排水を連続処理した場合の排水と処理水の Fe^{2+} 濃度の経日変化を示す。スラリー型反応槽のHRTは

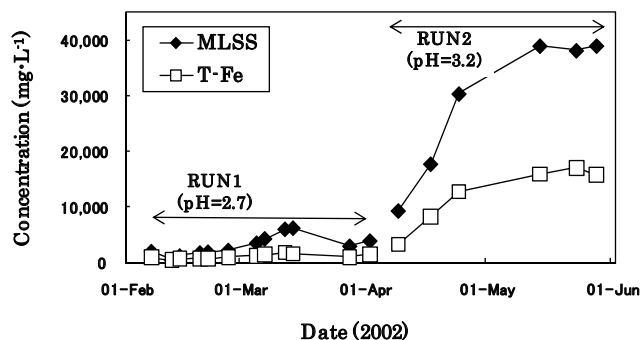


図4 制御pHの上昇による反応槽中のMLSS濃度とT-Fe濃度の上昇²⁰⁾

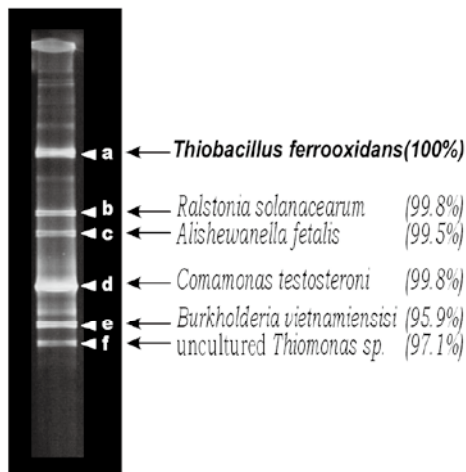


図3 DGGEゲルパターン¹⁸⁾

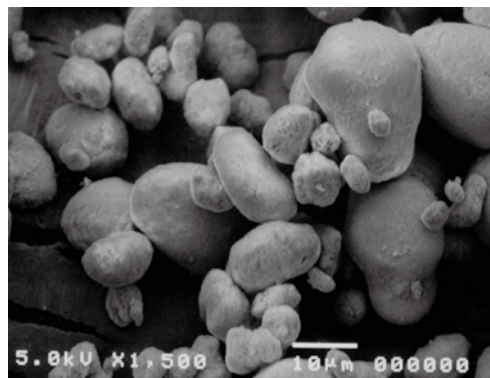


図5 反応槽内で生成した水酸化第二鉄²⁰⁾

2 h, MLSS 濃度は $12000 \sim 31000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度である。処理水の Fe^{2+} は、電気めっき排水中の Fe^{2+} 濃度が極端に上昇する場合を除けば $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下に維持されていた。電気めっき排水中の Fe^{2+} 濃度が $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上と極端に上昇した場合には、 Fe^{2+} 酸化性能が一時的に悪化した。処理の安定性の観点からはこのような排水の水質の濃度変動は極力小さく、平均化することが望ましい。しかし、このような大きな負荷変動を受けた場合でも、鉄酸化細菌の活性は短期間で回復している。これらの結果から、電気めっき排水処理への鉄酸化細菌を活用したスラリー法の適用は十分に可能であると考えられる。

4. 2 スラリー型反応槽における Fe^{2+} 酸化速度²⁰⁾

図1の反応槽のHRTを1hまで短縮し、 Fe^{2+} の酸化速度を検討した(水温 20°C , HRT = 1 h, pH = 3.5 ~ 4.0, DO = $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上, MLSS 濃度: $20000 \sim 34000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。電気めっき排水の Fe^{2+} 濃度が $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ の場合、処理水に Fe^{2+} が検出されなかったが、 $165 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $334 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $327 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ の場合には、処理水にそれぞれ Fe^{2+} が $17.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $166 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $163 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 残留した。これらの結果からMLSSあたりの Fe^{2+} の酸化速度は、平均 $7.1 (6.3 \sim 8.1) \text{ mgFe}^{2+} \cdot \text{g}^{-1} \text{MLSS} \cdot \text{h}^{-1}$ 程度と推定された。

この結果を用いると、例えば、電気めっき排水の Fe^{2+} 濃度が $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度の場合には、反応槽のMLSS濃度が $20000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度に維持できれば、反応槽のHRTが1時間程度の条件で処理が可能と推算される。なお、前述したよ

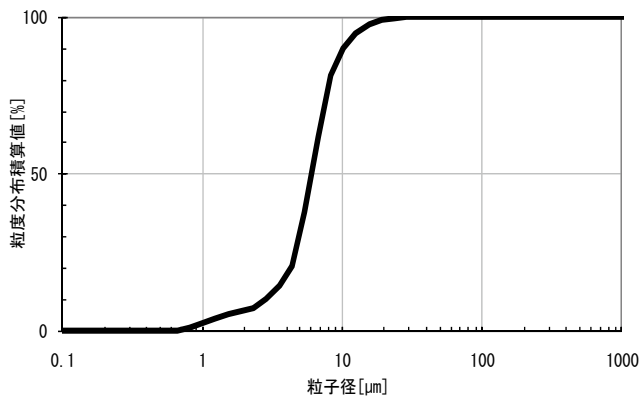


図6 水酸化第二鉄の粒径加積曲線

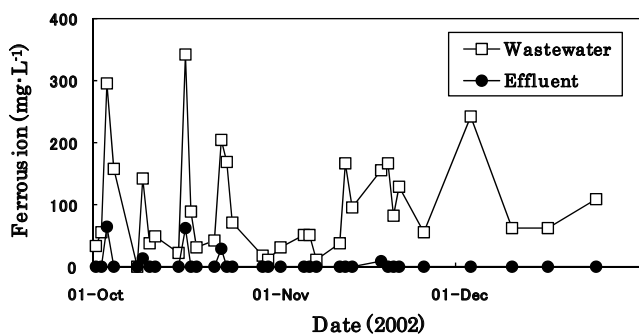


図7 電気めっき排水および処理水の Fe^{2+} の経日変化²⁰⁾
(pH: 3.5 ~ 4.0, Water temperature: $20 \sim 28^\circ\text{C}$, MLSS: $12000 \sim 31000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

うにMLSSの主体は、水酸化第二鉄であり、微生物量を直接示すものではないが、微生物量の指標として用いることができ²⁰⁾、処理の高効率化・安定化の観点からは、反応槽のMLSS濃度を高めに維持することが望ましい。

4. 3 沈降操作による鉄とニッケル、亜鉛の分離²⁰⁾

図1のスラリー型反応槽の水酸化第二鉄のMLSS濃度は、前述したように数万 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ のレベルに達する。固液分離槽でこの水酸化第二鉄のスラリーが処理水と沈降分離できるかをバッチ試験で検討した。スラリー反応槽から水酸化鉄スラリー(MLSS: $67000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)を1L採取し、1Lメスシリンダーに添加後、1時間静置し、スラリーの界面の経時変化を測定した。この結果、水酸化第二鉄スラリーは、約30分で200 mLまで沈降し、固液分離は可能であると考えられた。また、アニオン系ポリマーの添加によって、水酸化第二鉄スラリーの初期沈降速度はさらに向上することを確認した。沈降分離した鉄系スラッジは、鉄を乾燥スラッジ重量あたり39 wt%含んでいた一方で、亜鉛は乾燥重量あたり0.5 wt%, ニッケルは0.05 wt%程度であった。

これらの結果から、沈降分離操作によって、鉄を他の金属と分離して回収することは可能と考えられる。

さらに、図1の沈降槽からの流出水を1L採取し、pHを9に調整し、水酸化亜鉛、水酸化ニッケルを生成させた後、水酸化亜鉛および水酸化ニッケルを含むスラッジの沈降性を検討した。このスラリー1L(SS = $352 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)をメスシリンダーに添加、静置し、汚泥界面の経時変化を測定した。生成した水酸化亜鉛、水酸化ニッケルの粒度分布は、図8に示すように、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にあり、50%粒径は $15 \mu\text{m}$ 程度と鉄系のスラッジよりも大きかった。水酸化亜鉛および水酸化ニッケルを主体とするスラリーは1L採取し、10分で100 mLまで沈降し、ほぼ完全に固液分離された。沈降分離したニッケルおよび亜鉛のスラッジは、ニッケルを乾燥スラッジ重量あたり15 wt%, 亜鉛を乾燥重量あたり27 wt%含んでいた。鉄は乾燥スラッジ重量あたり0.5 wt%程度であった。これらの結果から沈降分離操作によって、水酸化亜鉛や水酸化ニッケルの回収も可能と考えられる。

5. おわりに

従来の電気めっき排水処理プロセス(中和凝集沈殿法)から

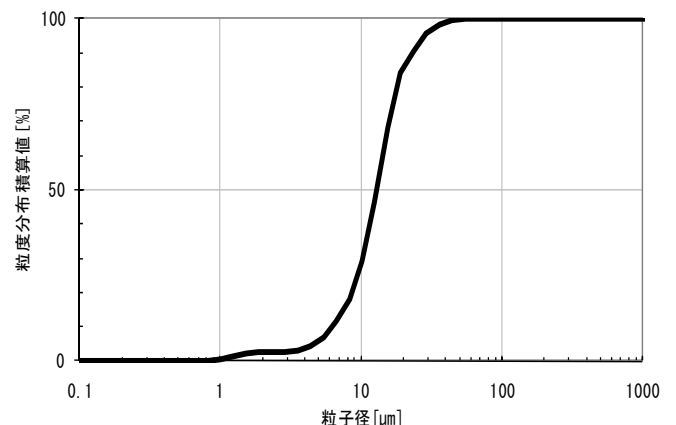


図8 ニッケル-亜鉛スラッジの粒径加積曲線

のスラッジ発生量削減と有価金属回収を目的とし、独立栄養細菌である鉄酸化細菌 *Thiobacillus ferrooxidans* を用いためっき排水処理プロセスを検討した。

下水処理場の活性汚泥から鉄酸化細菌を培養し、この培養した鉄酸化細菌 *Thiobacillus ferrooxidans* を活用して製鉄所の電気めっき工場から発生する排水処理と金属分離回収を検討した。この結果、鉄酸化細菌 *Thiobacillus ferrooxidans* を活用したスラリー反応槽によって、電気めっき排水中の Fe^{2+} を低 pH (pH: 2 ~ 4) で効率的に酸化するとともに、水酸化第二鉄を形成させ鉄を回収できた。また、pH を上昇させた (pH: 8 ~ 10) 後段の固液分離装置で亜鉛やニッケルなどの金属を鉄と分離して回収することができた。

これらの結果から、例えば、既設の中和凝集沈澱法の前段に鉄酸化細菌プロセスを付加することによってスラッジ処分量の削減と有価金属を分離回収・再利用できるものと考えられる。

なお、著者らは鉄酸化細菌として *Thiobacillus ferrooxidans* ばかりでなく、塩素イオン耐性のある鉄酸化細菌の増殖にも成功しており、この塩素イオン耐性のある鉄酸化細菌を用いれば、めっき排水中の塩素イオン濃度が高い場合にも活性が落ちないため、鉄酸化細菌を用いたプロセスの適用範囲がさらに広がるものと考えている²¹⁾。

(Received August 1, 2011)

文 献

- 1) 原田種臣; 水質汚濁研究, **11**, (8), 487 (1988).
- 2) 本田淳裕; 用水と排水, **24**, (3), 3 (1982).
- 3) 松岡 功; 資源と素材, **112**, 273 (1996).
- 4) C. Fabiani; *ENEA*, **1** (1992).
- 5) S. R. Rao, J. A. Finch, N. Kuyucak; *Minerals Engineering*, **8**, (8), 905 (1995).
- 6) 伊藤一郎; バクテリアリーチング, (講談社サイエンティフィック, 1976).
- 7) 若尾紀夫; 東北大学農学研究所報告, **36**, (1), 47 (1984).
- 8) 今井和民; 独立栄養細菌 (化学同人, 1984).
- 9) T. Imaizumi; *Biotechnology and Bioengineering Symp.*, **16**, 363 (1986).
- 10) 小西康裕, 溝江和也; 資源処理技術, **47**, (2), 47 (2000).
- 11) H. R. Diz, J. T. Novak; *Journal of Environmental Engineering*, **124**, (8), 701 (1998).
- 12) H. R. Diz, J. T. Novak; *Proc Mid-AtL Ind Hazard Waste Conf*, **29**, 183 (1997).
- 13) T. Omura, T. Umita, V. Nenov, J. Aizawa, M. Onuma; *Water Science Technology*, **23**, 1447 (1991).
- 14) 宇佐美昭次, 桐村光太郎, 拓植知彦, 高橋信之; 水処理技術, **34**, (4), (1993).
- 15) 三木 理, 加藤敏朗; 第37回下水道研究発表会講演集, p.1053 (2000).
- 16) 三木 理, 加藤敏朗; 第35回水環境学会年会講演集, p.113 (2001).
- 17) 三木 理, 加藤敏朗; *IWA Congress* (2001).
- 18) 加藤敏朗, 伊藤公夫, 小野信行, 三木 理; 第36回水環境学会年会講演集, p.52 (2002).
- 19) 三木 理, 嘉森裕史, 藤井正博; 下水道協会誌論文集, **30**, (364), 72 (1993).
- 20) 三木 理, 加藤敏朗, 実原幾雄, D. -H. Park, J. -M. Park, J. -Y. Lee, H. -D. Chun, S. -K. Park; 水環境学会誌, **29**, (3), 151 (2006).
- 21) 三木 理, 加藤敏朗, 伊藤公夫, 実原幾雄; 水環境学会誌, **30**, (3), 155 (2007).