

氏名（本籍）	丁 大虎 （ 中国 ）
学位の種類	博 士（環境学）
学位記番号	博 甲 第 7123 号
学位授与年月日	平成 2 6 年 7 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審査研究科	生命環境科学研究科

学位論文題目 Removal of Cesium from Aqueous Solution by Using Newly Developed Adsorbents and Comparative Study

（新規開発した吸着剤を用いた水溶液からのセシウム(Cs)の除去とその比較研究）

主査	筑波大学教授	博士（農学）	張 振亜
副査	筑波大学准教授	博士（理学）	内海 真生
副査	筑波大学准教授	工学博士	雷 中方
副査	筑波大学准教授	博士（生物工学）	楊 英男
副査	南京大学教授	博士（農学）	崔 益斌

## 論 文 の 要 旨

工業廃水中に含まれる重金属と放射性核種の処理が重要となっている。特に、福島県の原子力発電所の事故により大量の放射性物質が水・土壌・大気に流出したため、放射性廃水の影響が注目されている。137Csはその中でも放出量が多く、かつ他の放射性物質と比べて相対的に半減期が長いため、最も危険であると考えられている。さらに、Csはカリウムと化学的性質が似ているため、陸生生物や水生生物の体内に吸収されやすい。効率的かつ安価な廃水からのCsの分離・除去法の研究開発が多くなされている。本研究では、クルミ・シェル、赤玉土およびモリブドリン酸アンモニウムポリアクリロニトリル(AMP-PAN)の三種の吸着剤を用いて水溶液からのセシウム除去実験を行い、Csの吸着除去性能を評価し、選択性の高いCs吸着除去材料について研究開発を行ったものである。

クルミ・シェルを用いた場合、迅速にCsを吸着でき、吸着プロセスは擬二次反応動力モデルに適合し、吸着容量は $0.5 \text{ mg g}^{-1}$ 以上であった。さらに、ニッケル・ヘキサシアノ鉄酸塩の沈着強化したクルミ・シェル(NiHCFWS)のセシウム吸着プロセスの平衡データは、Freundlich 吸着等温線モデル( $R^2=0.93$ )によく適合したことから、Cs吸着過程は異種混合の吸着過程に辿ることを明らかにした。NiHCFWSの最大Cs吸着容量( $Q_{\max}$ )は $4.94 \pm 0.5 \text{ mg g}^{-1}$ に達した。他の吸着剤と比べ、NiHCFWSは酸性条件で吸着量が高いことから、NiHCFWSは酸性のCs廃水の浄化に適用できると考えられる。特にセシウムを吸着したNiHCFWSを $500^\circ\text{C}$ 、2時間で焼却することによってその体積を99.9%減量することができた。

また、 $\text{NiCl}_2$ 沈着法で改善した赤玉土は典型的なメソ多孔性を持ち、天然の赤玉土のCs吸着量が $4.5 \text{ mg g}^{-1}$ であるのに対し、改善した赤玉土の最大Csの吸着容量は $16 \text{ mg g}^{-1}$ に達し、Csの吸着の適用pH範囲も5-12まで広げられた。また、改善した赤玉土を湖水のCs除去実験を行った結果、改善赤玉土は有望なCs吸着材料として期待できることが明らかとなった。さらに、0.1 MのHCl 或いはKCl

を用いて Cs の脱離実験を行ったところ、80%以上の Cs が吸着剤から脱離するが、水溶液中では安定的であることが分かった。

異なる組成の 4 種類の AMP-PAN (Ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile) ビーズを用いて Cs の回分式吸着実験を行った。合成した AMP-PAN ビーズは 300 °C まで熱的安定性であり、酸性には安定的であるが、アルカリ性には弱い性質を持つことが合った。吸着動力学モデルや等温線モデルにより、PAN ビーズの Cs 吸着は多層の化学吸着プロセスであることが分かった。4 種のうち 3 種のビーズの最大 Cs 吸着容量  $Q_{\max}$  はそれぞれ  $138.9 \pm 21.3$ ,  $95.4 \pm 11.7$ ,  $71.6 \pm 8.5 \text{ mg g}^{-1}$  であった。低い pH3.5 においても Cs の吸着に阻害は見られなかった。共存イオン  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  による Cs 吸着へのマイナス影響があるものの、微小であることから、AMP-PAN ビーズは他の共存イオンが存在する状態での Cs イオン吸着の選択性が高いことが示唆された。

## 審 査 の 要 旨

本研究では、ニッケル・ヘキサシアノ鉄酸塩の沈着強化したクルミ・シェル (NiHCFWS)、 $\text{NiCl}_2$  沈着強化法で改善した赤玉土、及び合成 AMP-PAN ビーズの典型的なメソ多孔性や浸透性の良い材料を用いた水中の Cs を吸着・除去、その吸着・除去の最適化条件と除去効率を明らかにし、実用性の高い吸着材料の開発に成功した。天然赤玉土に対して、 $\text{NiCl}_2$  沈着強化法を用いて改善を行い、従来の吸着剤より大幅に吸着容量を向上させ、廃水の pH 適応範囲を広げた。また、ニッケル・ヘキサシアノ鉄酸塩を用いて沈着強化したクルミ・シェル (NiHCFWS) は、高い Cs 吸着容量を持ち、500 °C で焼却することによって、99% 以上の吸着剤の減量化を実現できた。最後に異なる組成で合成した AMP-PAN は Cs の吸着容量は  $138.9 \text{ mg g}^{-1}$  に達した。本研究に用いられた吸着剤に対し、Cs 吸着浄化過程に影響する要素である初期 pH、初期 Cs 濃度、吸着剤の投入量を検討し、吸着のメカニズムを究明した。天然赤玉土は静電気吸着が支配する過程であることに対し、 $\text{NiCl}_2$  沈着強化法改善した赤玉土の Cs 吸着過程は異種混合の吸着過程であることを明らかにした。最後に改善した天然赤玉土を応用して湖水の Cs 浄化実験を行った結果、改善した赤玉土は有望な Cs 吸着材料として期待できることが示された。

本研究から得られた貴重な実験データは、Cs 廃水の浄化法の開発に有用な科学的かつ技術的な知見を提供するオリジナリティに富む研究として高く評価される。

平成 26 年 5 月 27 日、学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもとに論文の審査および最終試験を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判断された。

よって、著者は博士（環境学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものとして認める。