

氏名（本籍）	趙 迎新 （ 中国 ）		
学位の種類	博 士（環境学）		
学位記番号	博 甲 第 6689 号		
学位授与年月日	平成 25 年 7 月 25 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	Adsorption of Chromium (VI) from Wastewater Using Natural and Modified Akadama Clay (天然及び修飾した赤玉土を用いた廃水からのクロム(VI)の吸着)		
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

論 文 の 要 旨

Cr(VI)は強い毒性を持ち、生体への発癌性や肝臓障害(肺の鬱血)、皮膚のかぶれを引き起こす環境リスクの高い重金属の一種である。飲料水中 Cr(VI)の最大汚染濃度(MCL)は 0.05 mg / l であることが世界保健機構(WHO)により示唆されている。汚染源としては革製品加工工場、クロム鉱石の採鉱、電気めっき、鋼の生産等である。利水システムへ放出される前に廃水から取り除かれる技術の研究開発は多く行われてきた。化学沈殿、凝析、イオン交換、膜技術、吸着など様々な技術が開発されているが、最近、吸着除去技術は最も用途の広い、操作の簡易さ、除去の効率及び吸着材の再利用できる点において注目されるようになった。しかしながら、最も一般的に用いられている活性炭吸着剤は高コストのため、鉱物の材料の吸着剤の研究開発に関心が寄せられている。本研究は多孔性で浸透性の高い赤玉土を用いて水中の六価クロムを吸着・除去し、その吸着・除去の条件などの最適化によって除去効率を向上させ、実用性の高い吸着材料の開発を目指したものである。水中の六価クロムの吸着・除去にかかわる吸着剤の使用量、接触時間、初期六価クロム濃度、初期 pH などの吸着・除去への影響を検討した。六価クロムの吸着メカニズムを究明するために、吸着等温線の観点から検討を行った。はじめに回分試験を行い、接触時間、最初の pH 吸着の使用量の影響を検討した。結果は、天然赤玉土を利用した Cr(VI)の初期濃度 46.6 mg/l の場合の Cr(VI)吸着は 180 分で平衡に達成した。pH の調整なしの場合の吸着率は 46.8 % に対し、pH を 2 に調整した場合の吸着率は 73.8 % まで増加したことが分かった。天然赤玉土を利用した場合、最適初期 pH は 2 で最も高い六価クロムの除去能力を示し、吸着剤の使用量 5 g / l、初期 Cr(VI)濃度 50.0 mg / l の場合の最大吸着量は 4.29 mg / g であった。平衡データは Langmuir 等温線より Freundlich 等温線によく適合したことから、吸着のメカニズムは静電気吸着が優位的吸着プロセスであることが分かった。他の鉱物と比べ、天然赤玉土はよい Cr(VI)の吸着性能を示した。

さらに、吸着の初期 pH の範囲を広げるため、HCl 沈着法で赤玉土の改善を行い、改善した赤玉土 (HMAC) を利用して水中の六価クロムの吸着を行った。初期 pH、吸着剤の使用量、他の共存金属イオンの吸着への影響について回分式実験によって検討した。初期 pH 2-11、初期 Cr(VI)濃度 112.5 mg / l、吸着材の使用量 5 g / l、24 h の接触時間で吸着能力は天然赤玉土の 4.29 mg / g に対し、7.31 mg / g まで向上させた。動力学的データの解析により吸着メカニズムは主として化学吸着プロセスであることが分かった。Langmuir 等温線モデル ($R^2=0.8736$) より Freundlich 等温線モデル ($R^2=0.9985$) および Dubinin-Radushkevich 等温線モデル ($R^2=0.9928$) によく適合したことから、HMAC の Cr(VI) 吸着過程は異種混合の吸着過程を辿ることを明らかにした。改善した赤玉土 (HMAC) は他の共存イオンが存在する状態に Cr(VI) イオン吸着の選択性は高いことを示唆した。

最後に、無機塩類 Al_3^+ 、 Fe_3^+ 、 Ca_2^+ 、 Mg_2^+ および Mn_2^+ を用いて沈着強化法で天然赤玉粘土の改善を行った。鉄で改善した赤玉土 FMAC を利用した結果、pH が六価クロムの吸着へ与える影響は殆どなく、吸着能力は大幅に改善され、初期 Cr(VI) 濃度 400.0 mg / l、吸着剤の使用量 1 g / l で最大吸着量は 22.74 mg / g に達し

た。沈着吸着の動力学的方程式は二次元モデルに適合していることが確認された。また、因子配置実験法を用いて吸着量の影響因子を解析したところ、Cr(VI)の初期濃度、吸着剤の使用量、接触時間の順で影響することが分かった。本研究で開発した天然赤玉土、HMAC、FMACを応用してモンゴル国の革製品加工工場からの廃水浄化実験を行った結果、初期Cr(VI)濃度28.24 mg/l、pH 9.2、吸着剤使用量5 g/l、接触時間4 hの条件でCr(VI)の除去率はそれぞれ23.1%、38.9%、94.5%であった。吸着材のCr(VI)吸着量はそれぞれ1.30、2.20、5.34 mg/gであった。

審 査 の 要 旨

本研究は多孔性や浸透性の良い赤玉土を用いて水中の六価クロムを吸着・除去し、その吸着・除去の条件などの最適化によって除去効率を向上させ、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、HCl沈着法や鉄イオン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廃水のpH適応範囲を広げた。六価クロムの吸着浄化過程に影響する要素である初期pH、初期Cr(VI)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、HCl沈着法や鉄イオン沈着強化法を用いて改善したHMAC、FMACの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。最後に天然赤玉土、HMAC、FMACを応用してモンゴル国の革製品加工工場からの廃水浄化実験を行った結果、開発したFMACのCr(VI)の除去率は94.5%に達成し、優れた吸着性能及びpH適応範囲の広いCr(VI)吸着除去剤の開発に成功した。

本研究から得られた貴重な実験データは、赤玉土による六価クロム廃水の浄化への応用に科学的かつ技術的な助言が提供できた点をオリジナリティに富む研究として高く評価できる。

平成25年6月5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。