

氏名(本籍)	スディリ アリ (チュニジア)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第6103号
学位授与年月日	平成24年3月23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	<b>Removal of Several Heavy Metals by Tunisian Natural Limestones and Clays in Aqueous System</b> (水系におけるチュニジア産石灰岩と粘土による数種類の重金属除去)

主査	筑波大学教授	理学博士	田瀬 則 雄
副査	筑波大学教授	理学博士	杉田 倫 明
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	辻村 真 貴
副査	筑波大学教授	農学博士	東 照 雄

### 論 文 の 内 容 の 要 旨

本論文は、チュニジアに豊富に存在する石灰石資源を活用して、廃水中の重金属を除去できるかを検討した基礎的な研究である。チュニジアの上部白亜紀層の9ヶ所の石灰岩および2ヶ所の粘土層の理化学性を分析し、廃水中の重金属を除去する能力を評価したものである。

X線蛍光分析、熱重量分析、赤外分光分析、X回折分析、電子顕微鏡などにより、吸着剤としての石灰岩と粘土の化学組成、鉱物組成、炭酸カルシウム量(石灰岩の純度)、粘土鉱物組成、比表面積、間隙分布などを分析した。この結果、中部および南部の石灰岩は純度が97%以上と高いのに対し、北部の石灰岩は純度が80%以下で、シリカやマグネシウム、鉄などと、わずかながらスメクタイトやイライトなどの粘土鉱物が含有されていることを明らかにした。粘土層については、南部のGabesの粘土は、モンモリロナイトが主で、若干のイライトとカオリナイトからなっていたが、中部のGafasの粘土は炭酸塩、カオリナイト、イライトからなっていた。

石灰岩と粘土による重金属の除去能を評価するために、接触時間、温度、pHを制御したバッチ実験を行った。バッチ試験で対象として重金属は、鉛、銅、カドミウム、亜鉛である。

石灰岩については、9ヶ所から性質の異なる、すなわち石灰石の純度の違い、シリカの割合の違いから4ヶ所(北部から1個、中部から2個、南部から1個)の石灰岩を抽出した。個々の重金属および混合廃液(2~4種)について、濃度、温度、pH、接触時間などを変化させ、除去効率を計測し、最適条件を検討した。実験結果から、北部の石灰岩が中・南部の石灰岩よりもより効果的に重金属を除去した。吸着プロセスは擬二次粒内拡散モデルによく適合し、重金属の選択性は $Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) \approx Cd(II)$ となった。除去メカニズムについては、吸着、沈殿が主要であるが、石灰岩、粘土の特性(比表面積、シラノ基の多少など)と重金属の物理化学特性(溶解度積、イオン強度など)との関係で、除去の効果が異なることを示すことができている。石灰岩では、不純物として含有されている成分が除去に大きな役割を果たしていることを示した。

粘土については、モンモリロナイトを主成分とするものと、炭酸塩とカオリナイトとイライトを主成分と

するもの、それらをそれぞれ塩酸で処理し、炭酸塩を除去したものの4つを実験に供した。実験結果は、スメクタイト粘土と石灰質粘土の吸着性が高いことが示された。選択性は石灰岩の時とほぼ同様に  $Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) > Cd(II)$  となった。複数の重金属が共存する場合は、拮抗作用により単体の場合より吸着量は低下した。粘土による除去効果は、Pbについてが最もよく、接触時間 60 分、pH6、粘土濃度 1g/L、25°C の時に、吸着能を最も発揮できることを見いだした。

以上のように、石灰石と粘土の基礎的な物理化学特性を求め、詳細な吸着実験に基づき、チュニジアで多量に存在するこれらの天然資源を、重金属を含有した排水の除去に使用できることを示した。

## 審査の結果の要旨

本研究は、資源が乏しいチュニジア共和国において、多量に賦存する石灰岩と粘土を資源として利用できるかを明らかにするために行われた基礎的な研究であるとともに、社会的にも貢献できる実用的研究への導入としても評価できる。

試料の基礎的な物理化学特性を各種の分析機器を駆使し、基礎的なデータを計測・算出し、地道な実験を行い、貴重なデータを得た点も評価された。

石灰岩と粘土に対するそれぞれの結果が、並列的で、排水処理という観点からの総合的考察まで至っていない点は残念であるが、実証試験や実用化のなかでの検討を期待した。

以上の成果はすでに5編の国際誌で公表しており、基礎的な学術研究として十分に評価された。

平成24年1月30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及び最終試験を行い、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定された。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。