

## 柿渋ゲルおよび微生物による水溶液からのクロムの除去と回収システムに関する研究

畑 野 智 信

### 要 旨

クロム (Cr) はレアメタルの一つであり、Cr(VI)は酸化剤として有用な資源であるとともに、自然界に放出されると有害な物質である。本論文では、(1)柿渋ゲルを用いて水溶液中の Cr(VI)を除去し、この過程で副製する、および、柿渋ゲルから脱着された時に溶出する Cr(III)を微生物で除去するとともに Cr(III)としてリサイクルするシステム、(2)鉄含有クロム(VI)廃液からの微生物による鉄除去ー柿渋による Cr(VI)除去ー微生物による Cr(III)除去の各除去および各段階での脱着による鉄と Cr(III)の回収システムについて記述した。以下、各章の概略を示す。

「第 1 章は緒論であり、本研究を行う背景、既存の Cr(VI)除去技術、筆者の研究室での本論文以前での研究について論じた。

「第 2 章 吸着材の作成、金属の定量分析と除去率・脱着率の計算」では、柿渋ゲルや微生物などの吸着剤の調整方法、金属溶液の分析方法およびデータの解析法について記述した。

「第 3 章 柿渋ゲルによる水溶液からの Cr(VI)の吸脱着」では、柿渋ゲルに吸着されたクロムの柿渋ゲルからの沸騰脱着におよぼす塩酸濃度の影響について記述した。Cr の脱着率は塩酸濃度が高いほど高い結果となった。このことから、実験を行った範囲では沸騰脱着に適しているのは 1mol/L の塩酸であった。柿渋に吸着された後の Cr(VI)がどのような価数で存在しているかについて検討した。その結果、柿渋に吸着された Cr(VI) は、10 分以内に全て Cr(III)に還元されていた。Cr(III)はこの pH 2 で吸着されないことから 6 価で柿渋に吸着した後、急速に還元され、最終的には Cr(III)の形態として柿渋に吸着されていることがわかった。柿渋ゲルによる Cr(VI)除去におよぼす Cr(VI)濃度の影響を調べるとともに柿渋に吸着された Cr の化学状態について調べた。柿渋による Cr(VI)の除去率は Cr(VI)濃度の上昇とともに低下したが、乾燥柿渋ゲル 1g 当たりの除去量は増加した。低濃度領域では、吸着された Cr (VI) は全て Cr(III)に還元されていたが、高濃度になるほど Cr(VI)のまま吸着されている量が増加した。しかしながら、吸着した Cr を加熱脱着したところ脱着された Cr は全て Cr(III)に還元されていたことから、加熱脱着の過程で、さらに還元が進んで全てが Cr(III)に還元されることがわかった。

---

学位記番号と学位：博第 52 号，博士（工学）

授与年月日：平成 28 年 3 月 18 日

「第 4 章 微生物による水溶液中の Cr(III)の吸脱着」では、柿渋ゲルによる除去能が低かった Cr(III)の微生物 *Arthrobacter nicotianae* による除去におよぼす pH の影響を調べた。*A. nicotianae* による Cr(III)除去は pH に依存していた。Cr(III)水溶液の pH の上昇とともに Cr(III)除去量は増加し、pH5 で最大を示した。また、微生物による Cr(III)除去の濃度依存性を調べることで、Langmuir の吸着等温式から乾燥微生物 1g 当たりの Cr(III)最大吸着量は 1 時間で 637 $\mu$ mol である事が算出された。*A. nicotianae* による Cr(III)除去は 5 分で 75%、2 時間で 90%が除去された。Cr(III)除去が短時間で行われ、Langmuir 吸着等温式に当てはまることから、*A. nicotianae*による Cr(III)除去は代謝ではなく吸着が主であると結論付けられた。Cr(III)の微生物からの Cr(III)脱着率は塩酸を溶離液として加熱した条件が最も高かった。また 0.1mol/L と 1mol/L の塩酸で加熱脱着を行った時脱着率は同じであったことから環境への負荷も考慮して、濃度の低い 0.1mol/L 塩酸での沸騰脱着が適当酸での沸騰脱着が適当であると考えられる。バッチ法での室温での Cr(III)の吸着と沸騰温度での脱着及びその繰返しについて検討した。その結果、脱着操作後の *A. nicotianae* の Cr(III)除去能力に低下が見られた。そこで吸着操作を除去効率の高いカラムに変えて微生物量、Cr(III)濃度を調節し、吸脱着を繰返した結果、脱着操作を一度行った後の除去率低下は見られなくなった。また、脱着率に大きな変化は見られず、毎回脱着率 100%を示していた。7 種類の金属の混合水溶液からの *A. nicotianae* による金属除去について検討した。混在する銅(Cu(II))と Cr 除去には選択性が認められないが他の 5 種類の金属に比して Cr(III)と Cu(II)を選択的に除去できることがわかった。また、固定化微生物による Cr(III)の除去に及ぼす濃度の影響についても検討し、固定化していない菌体との比較も行った。その結果、Langmuir の吸着等温式から求めた乾燥微生物 1g 当たりの固定化微生物の Cr(III)最大吸着量は 1 時間で 417 $\mu$ mol である事が算出された。

「第 5 章 柿渋ゲルおよび微生物による Cr(VI)めっき廃液からの金属吸脱着」では、第 4 章までの Cr 水溶液からの Cr 除去の応用として、Cr273ppm、Fe24ppm を含む Cr(VI)めっき廃液からの Fe 除去に及ぼす微生物量、Cr(VI)除去に及ぼす柿渋ゲル量の影響、Cr(VI)を除去した排水からの Cr(III)の除去に及ぼす微生物量の影響、について検討した。その結果、柿渋ゲルと微生物の 2 種類の吸着剤を用いることでめっき廃液中の金属を取り除くことができた。固定化微生物による pH3.0 での Fe 除去、柿渋ゲルによる pH2.0 での Cr(VI)除去、固定化微生物による pH4.3 での Cr(III)除去の順番でめっき廃液を処理することにより、Cr(VI)は完全除去、Fe(total)を排水基準以下、Cr(total)はそれに近い濃度まで低下させることができた。Cr(VI)めっき廃液から金属を除去した後の微生物、柿渋ゲル吸着剤からの金属脱着について検討した結果、Cr、Fe とともに 85%以上の高い脱着率を示した。

「第 6 章 結論」は、本論文の結論であり、本研究全体の結論を記述した。

主指導教員 鶴田 猛彦

# A study on the removal and recovery system of chromium from the aqueous solution using persimmon gel and microorganism

Tomonobu Hatano

## Abstract

Chromium (Cr) is a one of the rare metal and Cr(VI) is a useful resource as oxidizing agent, while it becomes toxic substance when it is released to the natural field. In this thesis, (1) the system of Cr(VI) removal using persimmon gel, removal of Cr(III) which produced during the Cr(VI) removal and desorbed from the Cr(VI) adsorbed on the persimmon gel, and recycle as Cr(III) using microorganism, (2) the system of iron (Fe) removal using microorganism-Cr(VI) removal using persimmon gel-Cr(III) removal using microorganism, and recovery of Fe and Cr(III) by desorption on each step are described. The following present the summary of each chapter of this thesis.

Chapter 1 is described the introduction and brief summary of this thesis.

Chapter 2 is described the adsorbent production, quantitative analysis of metal and the calculation of metal removed and desorbed. Production method of adsorbents, such as persimmon gel and microorganism, analysis methods of metal solutions and interpretation of data were described.

Chapter 3 is described the adsorption of Cr(VI) from the aqueous solution using persimmon gel and desorption as Cr(III) using diluted hydrochloric acid. The effect of the concentration of hydrochloric acid on the Cr desorption adsorbed on persimmon gel at reflux temperature is described. Cr desorbed (%) was increased with increasing the temperature and the most suitable desorbent was 1M hydrochloric acid. Chemical state of chromium after adsorption was determined. All Cr(VI) adsorbed on the persimmon gel was reduced to Cr(III) within 10 min. Because of the Cr(III) wasn't adsorbed at pH 2 on persimmon gel, Cr was adsorbed as the hexavalent and it was rapidly reduced to Cr(III) on the persimmon gel. Effect of Cr(VI) concentration on the Cr(VI) removal using persimmon tannin and that of chemical state of adsorbed Cr were examined. Cr(VI) removed ( $\mu\text{mol/g}$  dry wt. of persimmon gel) was increased with increasing the concentration of Cr(VI), whereas Cr(VI) removed (%) was decreased. All of Cr(VI) was reduced to Cr(III) using low concentration of Cr (IV), however, the amount of adsorbed as Cr(VI) was increased with increasing the concentration of Cr(VI). As all of the adsorbed Cr(VI) was desorbed to Cr(III) after desorption at reflux temperature, reduction was proceeded at desorption, and all of Cr(VI) adsorbed was reduced to Cr(III).

Chapter 4 is described the adsorption and desorption of Cr(III) from the aqueous solution using microorganism. At first, effect of pH on the removal of Cr(III), which could not be

removed effectively by persimmon gel, using *Arthrobacter nicotianae*. Cr(III) removal was strongly depended on the pH of the solution. The amount of removed Cr(III) was increased with increasing the pH of the solution and that was maximal at pH 5. As a result of effect of Cr(III) concentration on Cr(III) removal, the amount of removed Cr(III) was calculated  $637\mu\text{mol/g}$  dry wt. cells at 1h by Langmuir's adsorption isotherm. *A. nicotianae* can be removed Cr(III) 75 and 90 % within 5min and 2h, respectively. As Cr(III) removal was very rapidly and that was fitted with Langmuir's adsorption isotherm, that was proceeded mainly by adsorption, not by metabolism. The amount of desorbed Cr(III) from that adsorbed microorganism was the highest by hydrochloric acid as a desorbent at reflux temperature. As desorbed Cr(III) using 0.1M and 1M hydrochloric acid at reflux temperature were almost same, 0.1M hydrochloric acid is seemed that the best desorbent because of the environmental reason. The recycling of chromium adsorption at room temperature and desorption at reflux temperature using batch system was examined. The amount of Cr(III) adsorbed was decreased after desorption. Therefore, adsorption was changed by column system which can be effective adsorption. Recycling of Cr(III) adsorption and desorption was proceeded effectively and amount of removed Cr (III) was not decreased by controlling the amount of microorganism and Cr(III). The amount of desorbed Cr(III) was also quantitatively. Selective metal ion removal was also examined from the solution containing 7 kinds of metal ions using *A. nicotianae*. Removal selectivity between Cr(III) and Cu(II) was not observed, but these two metal ions can be removed selectively from the solution containing 7 kinds of metal ions. Removal of Cr(III) using immobilized cells are compared with that using resting cells. As a result, the amount of Cr(III) removed was calculated  $417\mu\text{mol/g}$  dry wt. cells in 1h by Langmuir' adsorption isotherm.

Chapter 5 is described adsorption and desorption of metal ions from the Cr plating wastewater containing Cr and Fe using persimmon gel and microorganism. It was examined as the application of Cr removal from the solution containing Cr only. Effect of microorganism amount on Fe removal and that of Persimmon gel amount on Cr(VI) removal from the plating wastewater containing 273ppm of Cr and 24ppm of Fe, and that of microorganism amount on Cr (III) removal from the solution after Fe and Cr(VI) removed were examined. As a result, almost of Fe and Cr can be removed using two desorbents, such as microorganism and persimmon gel. Fe was removed under effluent standard at pH 3.0 using microorganism, Cr(VI) was removed perfectly at pH 2.0 using persimmon gel, and Cr(III) was removed near effluent standard at pH 4.3 using microorganism in this removal order. Both Cr and Fe can be desorbed over 85 % of adsorbed amount from the microorganisms removed Fe and Cr(III) and persimmon gel removed Cr(VI) from the Cr plating wastewater containing Cr and Fe.

The chapter 6 is the conclusion of this thesis. The conclusion of the whole of this thesis is described

Main  
supervisor

Takehiko Tsuruta

---