

## 学 位 論 文 要 旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目 (Dissertation Title)	Development of Newly Amorphous Zirconium (Hydr)oxide/MgFe Layered Double Hydroxide Composite for Phosphate Recovery
氏 名(Name)	Atin Nuryadin

Eutrophication is still being known as a global aquatic environmental problem, and even more stringent regulations are made for phosphorus discharge to cope with this problem since phosphorus is considered as the main responsible for the eutrophication process. Standard biological treatment and chemical precipitation processes frequently fail to achieve the near to zero levels of phosphorus removal to fulfill the regulations. For this reason, some study has been sparked in the exploration of alternative wastewater treatment technologies for phosphorus removal. Adsorption is considered an attractive alternative in wastewater treatment because of its simplicity, low cost, and superior removal ability. Therefore, in this study, the composite of amorphous zirconium (hydr)oxide/MgFe layered double hydroxide was successfully prepared and used for phosphate removal from aqueous solutions under batch and column adsorption. Under batch adsorption, the uncalcined composite with a Zr/Fe ratio of 1.5 had a phosphate adsorption capacity of 35.40 mg-P g<sup>-1</sup>, which was higher than the uncalcined LDH (17.99 mg-P g<sup>-1</sup>) and am-Zr (32.00 mg-P g<sup>-1</sup>). It was also much higher than the calcined samples, which demonstrated that the requirement of calcination in the LDH for phosphate adsorption could be eliminated to reduce energy consumption during synthesis. The adsorption ability of the composite was considerably stable over a wide pH range. The adsorption in the fixed-bed column showed that the adsorption capacity of the composite increased by decreasing flow rate, pH, and adsorbent particle size, and by increasing bed height and influent phosphate concentration. The highest adsorption capacity of 25.15 mg-P L<sup>-1</sup> was obtained when the influent pH was 4, indicating favorable adsorption in acidic conditions. The phosphate adsorption capacity of the composite decreased when used in wastewater with a high bicarbonate concentration. However, it exhibited more effective phosphate adsorption in synthetic seawater. The column regeneration studies revealed that 83% of the fresh composite adsorption ability could be retained even after eight adsorption-desorption cycles. The high phosphate adsorption of the composite is primarily related to the introduction of highly hydrated am-Zr, cooperated with the ability of MgFe-LDH for adsorbing phosphate by anion exchange and surface adsorption.

(様式 9 号)

## 学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	Atin Nuryadin
審査委員	主 査： 今 井 剛
	副 査： 関 根 雅 彦
	副 査： 新 苗 正 和
	副 査： 樋 口 隆 哉
	副 査： 通 阪 栄 一
論文題目	Development of Newly Amorphous Zirconium (Hydr)oxide/MgFe Layered Double Hydroxide Composite for Phosphate Recovery (リン回収のための新規アモルファス水酸化ジルコニウム/マグネシウム-鉄系層状複水酸化物複合材料の開発)
<p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>現在、環境水の富栄養化は依然として問題となっており、排水中からのリン除去が必要とされている。排水からのリン除去については、これまでに微生物による除去法、化学的な沈殿除去法、物理化学的な吸着除去法が開発されてきた。一方で、リンはすべての生物にとって必須の栄養素であり、しかも化石燃料と比較しても貴重な（言い換えれば我々の社会の中で循環使用せねばならない）枯渇資源であることからその回収・再利用技術の開発が喫緊の課題である。</p> <p>そこで、本研究ではリンの除去のみでなく回収も考慮に入れた上で、リン回収のための新規アモルファス水酸化ジルコニウム/マグネシウム-鉄系層状複水酸化物複合材料 (am-Zr/MgFe-LDH) の開発を目的とした。</p> <p>実験結果から、Zr/Fe のモル比は 1.5 が最適で、焼成をしない方がリン吸着能が高くなることが明らかとなり、そのリン吸着能は 35.40 mg-P · g<sup>-1</sup> であり、Zr 単体の場合よりも高かった。このことは本複合材料の生成における省エネルギー化の面でも有利である。また、本複合材料は pH が 3 以上の範囲においてその吸着能がほとんど変化せず、安定していた。一方で、排水中に HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> が多く含まれている場合はリンの吸着阻害が起きた。リンの吸脱着試験の結果から 4 回の回分的吸脱着後に 92% の除去効率を維持でき、その有用性が示された。</p> <p>次に、本材料を固定床カラムに充填して、連続的吸脱着試験を行った。実験結果から固定床の高さ、リン酸濃度、流量、pH、本材料の粒径のそれぞれが本材料のリン吸着能に及ぼす影響について評価した。pH が 4 の場合に 25.15 mg-P · g<sup>-1</sup> の最大吸着能が得られた。また、MDR モデルは材料を固定床カラムに充填した場合のリン酸吸着挙動を予測するための最適なモデルであることがわかった。リンの吸脱着試験の結果から 7 回の連続的吸脱着後に 83% の除去効率が維持された。</p>	

(様式 9 号)

以上から本研究で新たに開発したリン吸着材料の有用性、実用性が明らかとなった。

公聴会には、学内外から 31 名の参加があり、活発な質疑応答がなされた。公聴会での主な質問内容は、①開発したリン吸着材の再生使用について、実験結果で示した 8 時間のリンの脱着カーブについては 1 回目の吸着に関するデータしかないか、②アニオンはリガンド交換にそれほど重要ではないとのことだがそれはなぜか、③メカニズムの研究からどのような改善点が得られたか、④排水中に  $\text{HCO}_3^-$  が多く含まれると、リンの吸着阻害が起きるとのことだが、そのような廃水を対象にリン除去を行う場合の対策をどのように考えているか、⑤この研究を帰国後も（自分の所属大学で）継続するのか、など多数であった。

以上のいずれの質問に対しても発表者からの的確で具体的な回答がなされた。

以上より、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに非常に優れ、博士（学術）の学位論文に十分値するものと判断した。

論文内容および審査会、公聴会での質疑に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記の通りである（関連論文：2 編）。

- 1) Atin Nuryadin, Tsuyoshi Imai, Application of amorphous zirconium (hydr)oxide/MgFe layered double hydroxides composite in fixed-bed column for phosphate removal from water, *Global Journal of Environmental Science and Management*, 7(4), 1-18, 2021.
- 2) Atin Nuryadin, Tsuyoshi Imai, Ariyo Kanno, Koichi Yamamoto, Masahiko Sekine, Takaya Higuchi, Phosphate adsorption and desorption on two-stage synthesized amorphous- $\text{ZrO}_2$ /Mg-Fe layered double hydroxide composite, *Materials Chemistry and Physics*, 266, 1-10, 2021.