



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of a Sustainable Process Based on Carrier-microencapsulation to Suppress the Formation of Arsenic-containing Acid Mine Drainage from Arsenopyrite [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Park, Ilhwan
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13660号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74079
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Ilhwan_Park_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 Ilhwan Park

審査担当者 主 査 教 授 廣吉 直樹
副 査 教 授 佐藤 努
副 査 准教授 坂入 正敏

学位論文題名

Development of a Sustainable Process Based on Carrier-microencapsulation to Suppress the Formation of Arsenic-containing Acid Mine Drainage from Arsenopyrite
(硫砒鉄鉱からのヒ素を含む酸性鉱山廃水の発生を抑制する持続的なキャリアマイクロエンカプシュレーション法の開発)

酸性鉱山廃水 (有害な重金属類を含む酸性の鉱山廃水) は鉱山操業に起因する最も深刻な環境問題のひとつであり、鉱山の尾鉱やずりに含まれる黄鉄鉱などの硫化鉱物が水や大気と接触して酸化・風化する際に発生する。尾鉱やずりに硫砒鉄鉱 (FeAsS) が含まれていると、毒性が高く、がんなどの深刻な健康被害の原因となるヒ素 (As) を含んだ酸性鉱山廃水が発生する。近年、酸性鉱山廃水の発生を防止する新たな方法として、金属カテコール錯体を用いて黄鉄鉱の表面に酸化を防止する保護被膜を形成する、キャリアマイクロエンカプセレーション (Carrier-microencapsulation, 以下では CME と略称) という方法が提案されてきている。本論文は、CME を硫砒鉄鉱からの As 溶出の抑制に適用することを検討したものである。

第 1 章では、本研究の背景や目的、酸性鉱山廃水の発生メカニズムとその処理法や発生防止対策などに関わる既往の技術や研究を紹介している。

第 2 章では、既往の研究で黄鉄鉱の酸化抑制に対して効果のあることを確かめられている Ti カテコール錯体を用いて、硫砒鉄鉱の酸化抑制に対する CME の効果を検討している。硫砒鉄鉱の浸出実験および残滓の表面分析 (SEM-EDX、DRIFT 測定) により、Ti カテコール錯体の存在下では、硫砒鉄鉱の表面に Ti 水酸化物の保護被膜が生成し、 As の溶出が抑制されることを見出している。被膜生成と被膜による硫砒鉄鉱からの As 溶出抑制のメカニズムを明らかにするため、各種の電気化学測定と表面分析を実施し、Ti カテコール錯体の酸化分解に伴って生成する中間体が最終的に分解して Ti(IV) を放出し、これが Ti 水酸化物として沈殿して被膜を形成すること、この被膜が硫砒鉄鉱の溶解に関わるアノードおよびカソード半電池反応の双方を抑制することを明らかにしている。

第 3 章では、Ti カテコール錯体を用いた CME 処理の速度論的側面について検討している。前章では、Ti カテコール錯体を用いると硫砒鉄鉱の表面に保護被膜が形成されて酸化反応が抑制されることが確認されたが、十分な抑制効果を発揮できる被膜を形成するのに常温では少なくとも 14 日程度の日数を要した。本章では、より短期間に被膜を形成することを目指して、高温での CME 処理について検討している。30 ~ 70 度で実施した Ti カテコール錯体存在下での硫砒鉄鉱の浸出実験の結果を化学反応速度論的に解析し、Ti カテコール錯体の分解に伴う被膜の生成は擬 1 次反応速度式に従って高温になるにつれて速くなること、活性化エネルギーは 37.4 kJ/mol となることを示

している。また、Ti カテコール錯体の分解に必要な酸化剤として、溶存酸素の代わりに Cu(II) やそのアンモニア錯体を利用する方法についても検討し、これらの化学種の存在下では Ti カテコール錯体溶液からの Ti 沈殿速度が速くなり、硫砒鉄鉱からの As 溶出がより効果的に抑制される場合のあることを示している。

第 4 章では、価数が大きいために配位子との結合が強くて、分解しにくい Ti(IV) のカテコール錯体に替えて、価数が小さくて配位子との結合が弱い Al(III) のカテコール錯体を用いる CME を提案し、硫砒鉄鉱の酸化抑制に対する効果を検証している。熱力学および分光学的検討により Al(III) とカテコールの錯体は pH により、Al(III) に対して結合する配位子が 1 つのもの、2 つのもの、3 つのものの 3 種が存在することを確認し、電気化学測定の結果に基づき、これらの錯体は配位子の数が多いものから少ないものに向けて逐次的に酸化分解することを明らかにしている。硫砒鉄鉱の浸出実験と残渣の SEM-EDX, DRIFT および XPS 分析の結果から、硫砒鉄鉱の表面で Al カテコール錯体が完全に酸化分解されると、Al 水酸化物の保護被膜が生成し、鉱物からの As の溶出が抑制されること、Al カテコール錯体の分解速度は Ti カテコール錯体に比べて速く、より短時間で被膜を生成するので、硫砒鉄鉱の酸化に対する抑制効果は Al カテコール錯体を用いた場合の方が Ti カテコール錯体を用いた場合よりも顕著であること、3 つの Al カテコール錯体の中では最も分解速度の速い Al とカテコールの 1 対 1 錯体が As 溶出に対する最も著しい抑制作用を示すことを確かめている。電気化学実験により、Al カテコール錯体の存在下で生成した被膜は、硫砒鉄鉱の溶解に関わるアノードおよびカソード反応の双方を抑制することを明らかにし、長期風化試験により、Al カテコール錯体を用いた CME が硫砒鉄鉱からの As 溶出を少なくとも 2 か月にわたって抑制できることを検証している。

第 5 章は結論であり、本論文で得られた主要な成果を要約してまとめ、硫砒鉄鉱からの As 抑制や酸性鉱山廃水の発生抑制に対する CME の適用法について述べている。

以上を要するに、本論文は、鉱山操業に起因する深刻な環境問題の一つであるヒ素を含んだ酸性鉱山廃水の発生を防止する方法について検討し、キャリアマイクロエンカプセレーションが硫砒鉄鉱の酸化溶解を抑制するのに有効なことを確かめ、その機構の詳細を明らかにして、効率の改善策を提案・検証しており、環境資源工学の発展への寄与が大きい。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。