



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Effects of Ferric Ions on Carrier-microencapsulation for Suppressing Pyrite Oxidation [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Li, Xinlong
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13803号
Issue Date	2019-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75905
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Li_Xinlong_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 Li Xinlong

審査担当者 主 査 教 授 廣吉 直樹
副 査 教 授 五十嵐 敏文
副 査 准教授 東條 安匡

学位論文題名

Effects of Ferric Ions on Carrier-microencapsulation for Suppressing Pyrite Oxidation
(黄鉄鉱酸化抑制のためのキャリアマイクロエンカプセレーションに及ぼす第二鉄イオンの影響)

鉱山酸性廃水 (有害な重金属類を含む酸性の鉱山廃水) は鉱山で発生する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が水や大気と接触して酸化・風化する際に発生する。酸性鉱山廃水の発生を防止する新しい方法として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 と略記) が提案されている。CME では、Ti(VI) などのカテコール錯体を黄鉄鉱の表面で自発的に酸化分解し、黄鉄鉱の酸化を防止する酸化物あるいは水酸化物の保護被膜を形成する。CME の有効性は室内モデル実験で確かめられているが、鉱山操業の現場への適用を考えた場合、系内に共存する金属イオンが CME による保護被膜形成に及ぼす影響について十分に理解する必要がある。本論文では、鉱山操業の現場で黄鉄鉱と共存することが多い Fe(III) に焦点を絞り、CME に及ぼす影響について系統的に調べている。

第 1 章では、本研究の背景や目的、黄鉄鉱酸化、酸性鉱山廃水の発生とその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、Fe(III) がカテコールと共存した場合に生じる、Fe(III) カテコール錯体の基本的性質 (熱力学および電気化学的特性) を調べ、CME に用いられる Ti(VI) などのカテコール錯体と比較している。熱力学計算および可視紫外分光測定により、Fe(III) とカテコールは、pH に応じて、モル比率が 1:3、1:2 および 1:1 の 3 種類の錯体を形成することを確認している。また、白金電極を用いた電気化学測定および電極表面の電子顕微鏡観察により、Fe(III) カテコール錯体は、1:3 錯体が 1:2 錯体に、1:2 錯体が 1:1 錯体に逐次的に酸化分解し、最終的に 1:1 錯体の酸化分解に伴って Fe(III) を放出し、電極上で生じる酸素還元反応を抑制する Fe(III) 酸化水酸化物の保護被膜を電極表面に形成することを明らかにしている。従来 CME に用いられてきた Ti(VI) とカテコールの錯体には、金属と配位子のモル比率が 1:3 のものしか存在せず、1 段階の酸化分解で Ti(VI) を放出して被膜を形成することから、Fe(III) カテコール錯体と Ti(VI) カテコール錯体の HOMO(最高被占軌道) を分子軌道法で計算し、両錯体の性質の差異が理論的に説明できること示している。

第 3 章では、黄鉄鉱の浸出実験および固形残渣物の表面分析 (電子顕微鏡観察、赤外分光法分析) により、Fe(III) カテコール錯体と黄鉄鉱の相互作用について調べ、溶液中に Fe(III) とカテコールの 1:1 錯体、1:2 錯体が存在する際には、黄鉄鉱上に Fe(III) の酸化水酸化物被膜が形成され、黄鉄鉱の酸化が抑制されることを明らかにしている。また、実験結果に基づき、Fe(III) カテコール錯体存在下での黄鉄鉱の反応メカニズムについて議論し、1) 錯体から黄鉄鉱への電子供与と、2) 黄鉄鉱表面への保護被膜の形成、の双方が黄鉄鉱酸化の抑制に寄与する可能性があることを示唆している。

第4章では、前章の結果を受けて、Fe(III) カテコール錯体を出発物質とする保護被膜の形成プロセスの詳細と、黄鉄鉱酸化の抑制に対する保護被膜の効果を電気化学的手法で検証している。カテコール配位数の異なる3種類のFe(III) カテコール錯体の酸化分解の電位は、分子軌道法により計算された各錯体のHOMO エネルギーレベルと対応しており、逐次的な酸化分解の最終産物としてアノード電極面上に保護被膜が形成される。定電位酸化で回転白金電極上に保護被膜に形成して、その電気化学インピーダンスを測定し、酸化分解の電位が高く、時間が長いほど、被膜の欠損部の面積が小さくなり、より高抵抗の被膜が形成されることを確かめている。また、黄鉄鉱電極を用いた実験により、保護被膜は、黄鉄鉱の酸化に関わる2つの半電池反応(黄鉄鉱のアノード溶解および溶存酸素のカソード還元)の双方を抑制することを確認している。

第5章では、実操業においてカテコールに類似した配位子が利用される場合を想定して、Fe(III) と各種カテコール誘導体で形成される錯体の電気化学的性質を調べるとともに、これらの錯体が黄鉄鉱の酸化に及ぼす影響を調べている。電子供与体となる官能基が付加されている誘導体を用いた場合、Fe(III) との錯体が酸化分解される電位が低下して、保護被膜の形成が促進され、黄鉄鉱の浸出を抑制した。他方、電子受容体となる官能基が付加されている誘導体を用いた場合、Fe(III) との錯体が酸化分解される電位が上昇して、保護被膜の形成が抑制され、黄鉄鉱酸化に対する抑制効果は認められなくなることを示している。

第6章では、Ti(VI) カテコール錯体とFe(III) が共存する場合の保護被膜の生成について検討している。可視紫外吸収スペクトル測定により、カテコール、Ti(VI) とFe(III) を含む溶液中にはTi(VI) カテコール錯体とFe(III) カテコール錯体の双方が生成することを確認している。また、電気化学的測定および溶液中で前処理した黄鉄鉱の表面分析(電子顕微鏡観察およびXPS 測定)を実施し、これら2つの錯体が共存している溶液中で黄鉄鉱を処理すると、両錯体の酸化分解に伴って、Fe とTiの双方を含む酸化水酸化物が黄鉄鉱表面に生成することを確認している。Fe(III) が共存するとTiの沈殿速度が速くなり、被膜の生成を促進することを見出している。

以上を要するに、本論文は、鉱山操業に起因する酸性鉱山廃水の生成原因となる黄鉄鉱酸化反応を抑制する方法の一つである、キャリアマイクロエンカプセレーションに対する共存Fe(III)の影響を系統的に調べ、Fe(III) が共存条件下で生成する保護被膜の性質などに関して新しい知見を得ており、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。