

学位論文題名

鉄酸化細菌を用いたカラム浮選法のコールクリーニング および選鉱への応用に関する研究

学位論文内容の要旨

石炭は他の化石エネルギーに比べ埋蔵量が多く、賦存地域が広いことから、21世紀初頭においてもエネルギー源としての重要性は変わらず、むしろその需要は漸増すると予想されている。しかし、低灰分・低硫黄分の高品位炭は枯渇化の趨勢にあり、今後は低品位炭を積極的に活用することが必要になってくる。高い灰分や硫黄分を有する低品位炭の利用に際しては、地球環境保全の観点からクリーンな石炭にして燃焼・利用することが望まれる。また近年、微量有害物質の環境への影響が問題となっており、石炭中に微量に含まれているヒ素、セレン、カドミウム、水銀などの有害物質についても、その除去に強い関心が寄せられている。これら微量有害物質の石炭中での分布および燃焼前除去技術に関しては、まだ十分な研究が行なわれておらず、不明な点が多い。コールクリーニングは、炭鉱で採掘された原炭を粉碎後、物理的・化学的な方法で石炭と岩石に選別し、さらに石炭中の鉱物質や硫黄分を分離・除去し、低灰分、低硫黄分のクリーンな石炭を得る技術である。山元で低品位炭をコールクリーニングすることで、燃焼前に石炭中の灰分、硫黄分、微量有害物質を効率的に除くことができれば、今後の低品位炭活用に大きな道が拓かれることになる。近年、微粒子選別に効果的なカラム浮選機がコールクリーニングや硫化鉱浮選で盛んに用いられるようになってきている。これをさらに精緻な分離技術として発展させるために、カラム浮選法における一層の工夫と改良が待たれている。

このような背景の下に、本研究では、低品位炭の中でも黄鉄鉱含有量の高い3種の高硫黄炭を対象に、初めに石炭中での鉱物質、微量有害物質の分布特性を明らかにした。次に、カラム浮選機および微生物(鉄酸化細菌)を用いた連続石炭脱硫システムを開発し、このシステムにより灰分、黄鉄鉱硫黄分と、ヒ素、セレン、カドミウムなどの微量有害元素を効果的に除去できることを見出した。また、微生物を用いるカラム浮選法が硫化鉱物相互の分離にも応用できることを実証した。本論文はこれらの研究成果をまとめたものであり、6章から構成されている。以下に、各章の概要と主な成果について述べる。

第1章は序論であり、本研究の背景、目的、従来の関連する研究の概要と検討すべき課題、および本論文の構成について述べた。

第2章では、黄鉄鉱含有量の多い高硫黄炭であるPittsburgh炭、天府炭および平朔炭の3炭種について、初めに元素分析、工業分析などを行い、石炭の基本的性質を明らかにした。次に、各炭種試料について種々の比重液で重液分離することで5比重区

分の試料を調製し、これらについて微量元素分析、低温灰化後のX線回折分析を行なった。各鉱物質、灰分と微量元素との相関を調べた結果、黄鉄鉱含有量の高い高硫黄炭では、微量元素（ヒ素、セレン、カドミウム、クロム、鉛、水銀）の大部分が黄鉄鉱と共存しており、石炭有機質中には含まれていないことを見出した。また、浮選法などによる石炭脱硫で黄鉄鉱を除くことで、有害元素の少ない、低硫黄・低灰分の石炭が得られることを指摘した。

第3章では、回分式カラム浮選機を用いて、鉄酸化細菌を石炭浮選パルプに添加して浮選する、いわゆる微生物浮遊選炭実験を行い、脱灰・脱硫性および微量元素除去に及ぼす同細菌添加の効果を調べた。微生物浮遊選炭は、鉄酸化細菌が黄鉄鉱に選択的に吸着し、親水性表面にすることを利用して、石炭浮選において黄鉄鉱を抑制し、硫黄分、灰分の少ない石炭のみをフロスとして回収しようとするものである。従って、鉄酸化細菌添加量の増加に伴い、黄鉄鉱除去率は上昇するが、過剰に添加すると可燃分回収率の低下が起こった。一方、フロス灰分は同細菌の添加により低下するが、添加量の増加に伴う顕著な灰分低下は認められなかった。前章で述べたように、微量元素（ヒ素、セレン、カドミウム、クロム、鉛、水銀）は黄鉄鉱と共存するものが多いため、微量元素除去率と黄鉄鉱除去率の間に良い相関が認められ、微生物浮遊選炭により脱硫と同時に微量有害元素の除去が可能であることを示した。

第4章では、微生物浮遊選炭技術を実用化するうえで不可欠な、鉄酸化細菌の連続培養および連続石炭脱硫システムについて検討し、本システムによる模擬高硫黄炭と高硫黄原炭の脱硫浮選試験を行った。連続培養装置では、希釈率 0.03h^{-1} において $1.1 \times 10^8 \sim 3.2 \times 10^8 \text{ cells/ml}$ の菌体密度を保ちながら、約20日間連続培養出来ることを実証した。また脱硫浮選試験では、両高硫黄炭について黄鉄鉱硫黄分約1%の精炭を高い可燃分回収率で得ることができ、微生物浮遊選炭によるコールクリーニングの有用性を確かめた。

第5章では、微生物を利用した浮選法を硫化鉱物の選鉱へ応用するため、5種の硫化鉱物（黄鉄鉱、輝水鉛鉱、輝銅鉱、針ニッケル鉱および方鉛鉱）に対する鉄酸化細菌の吸着性を調べ、あわせて各鉱物の浮遊性に及ぼす同細菌添加の影響を検討した。各鉱物が単独で存在するとき、鉄酸化細菌の吸着量は黄鉄鉱に対してもっとも多く、5種の硫化鉱物が共存する条件下においても同細菌は黄鉄鉱に選択的に吸着した。また、浮選において黄鉄鉱は鉄酸化細菌の添加により選択的に抑制された。5種の硫化鉱物を混合した試料について同細菌存在下で浮選を行なうと、黄鉄鉱以外の鉱物をフロスとして回収できた。そのときのテーリングへの黄鉄鉱除去率は77-94%となり、微生物を用いたカラム浮選法が硫化鉱物相互の分離にも適用できることを述べた。

第6章は結論であり、本研究で得られた主な知見と成果をまとめた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 恒 川 昌 美
副 査 教 授 樋 口 澄 志
副 査 教 授 清 水 達 雄
副 査 助 教 授 平 島 剛

学 位 論 文 題 名

鉄酸化細菌を用いたカラム浮選法のコールクリーニング および選鉱への応用に関する研究

石炭は他の化石エネルギーに比べ埋蔵量が多く、賦存地域が広いことから、21世紀初頭においてもエネルギー源としての重要性は変わらず、その需要は漸増するものと予想されている。しかし、高品位炭は枯渇化の趨勢にあり、今後は低品位炭を積極的に活用することが必要になる。高い灰分や硫黄分を有する低品位炭の利用に際しては、地球環境保全の観点からクリーンな石炭にして燃焼・利用することが望まれている。コールクリーニングは、炭鉱で採掘された原炭を粉碎後、物理的・化学的な方法で石炭と岩石に選別し、さらに石炭中の鉱物質や硫黄分を分離・除去し、低灰分、低硫黄分のクリーンな石炭を得る技術である。山元で低品位炭を効率的にコールクリーニングすることで、燃焼前に石炭中の灰分、硫黄分、微量有害物質を除去することができれば、今後の低品位炭活用に大きな道が拓かれることになる。

このような背景の下に、本研究では、低品位炭の中でも黄鉄鉱含有量の高い3種の高硫黄炭を対象に、始めにこれら石炭中での鉱物質、微量有害物質の分布特性を明らかにしている。次に、この分布特性に着目し、カラム浮選機および微生物（鉄酸化細菌）を用いた連続石炭脱硫システムを開発して、本システムにより灰分、黄鉄鉱硫黄分と、ヒ素、セレン、カドミウムなどの微量有害元素を効果的に除去できることを実証している。さらに、微生物を用いるカラム浮選法が硫化鉱物相互の分離にも応用できることを見出している。本論文はこれらの研究成果をまとめたものであり、以下のように6章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景、目的、従来の関連する研究の概要と検討すべき課題、および本論文の構成について述べている。

第2章では、黄鉄鉱含有量の多い高硫黄炭であるPittsburgh炭、天府炭および平朔炭の3炭種について、初めに元素分析、工業分析などを行ない、石炭の基本的性質を明らかにしている。次に、各炭種試料について種々の比重液で重液分離することで5比重区分の試料を調製し、これら試料の微量元素分析、低温灰化後のX線回折分析を行ない、各鉱物質、灰分と微量元素との相関を調べている。その結果、a) 黄鉄鉱含有量の高い高硫黄炭では、微

微量元素（ヒ素、セレン、カドミウム、クロム、鉛、水銀）の大部分は黄鉄鉱と共存しており、石炭有機質中には含まれていないこと、b) 浮選法などにより黄鉄鉱を除くことで、有害元素の少ない、低硫黄分、低灰分の石炭が得られること、などを示している。

第3章では、カラム浮選機を用いて、鉄酸化細菌を石炭浮選パルプに添加して浮選する、いわゆる微生物浮遊選炭実験を行ない、脱灰・脱硫性および微量元素除去に及ぼす同細菌添加の効果を調べている。微生物浮遊選炭は、鉄酸化細菌が黄鉄鉱に選択的に吸着し、親水性表面にすることを利用して、石炭浮選において黄鉄鉱を抑制し、硫黄分、灰分の少ない石炭のみをフロスとして回収しようとするものである。従って、鉄酸化細菌添加量の増加に伴い、黄鉄鉱除去率は上昇するが、過剰に添加すると可燃分回収率の低下が起こる。フロス灰分は、同細菌の添加により低下する。前章で述べたように、微量元素（ヒ素、セレン、カドミウム、クロム、鉛、水銀）は黄鉄鉱と共存するものが多いため、微量元素除去率は黄鉄鉱除去率と良い相関を示し、微生物浮遊選炭により脱硫、脱灰と同時に微量有害元素の除去が可能であることを見出している。

第4章では、微生物浮遊選炭技術を実用化するうえで不可欠な、鉄酸化細菌の連続培養および連続石炭脱硫システムについて検討し、本システムによる模擬高硫黄炭と高硫黄原炭の脱硫浮選試験を行っている。連続培養装置では、希釈率 0.03h^{-1} において $1.1 \times 10^8 \sim 3.2 \times 10^8 \text{ cells/ml}$ の菌体密度を保ちながら、約20日間連続培養出来ることを実証している。また脱硫浮選試験では、両高硫黄炭について高い可燃分回収率で黄鉄鉱硫黄分約1%の精炭を得ることができ、微生物浮遊選炭によるコールクリーニングの有用性を確かめている。

第5章では、微生物を利用した浮選法を硫化鉱物の選鉱へ応用するため、5種の硫化鉱物（黄鉄鉱、輝水鉛鉱、輝銅鉱、針ニッケル鉱および方鉛鉱）に対する鉄酸化細菌の吸着性を調べ、あわせて各鉱物の浮遊性に及ぼす同細菌添加の影響を検討している。鉄酸化細菌は、5種の硫化鉱物が共存する条件下において黄鉄鉱に選択的に吸着し、浮選においても黄鉄鉱を選択的に抑制することを明らかにし、微生物を用いたカラム浮選法が硫化鉱物相互の分離にも適用できることを述べている。

第6章は結論であり、本研究で得られた主な知見と成果をまとめている。

これを要するに、著者は、鉄酸化細菌とカラム浮選をベースとする連続石炭脱硫システムを開発し、本システムにより高硫黄炭中の灰分、黄鉄鉱硫黄分、微量有害物質を効率的に除去できることを実証するとともに、本浮選法が硫化鉱物の優先浮選にも適用できることを見出しており、鉱物処理工学の発展に寄与するところ大なるものがある。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あるものと認める。