



微生物反応槽を用いた坑廃水中の Mn・Fe 除去機構の解明

淵田茂司

東京海洋大学 学術研究院

キーワード：マンガン，バーネス鉱，廃水処理

1. 背景と研究目的

様々な鉱業で生成するプロセス水中には、しばしばマンガン(Mn)が高濃度で含まれていることがある。特に陸上鉱山から排出される酸性坑廃水中には高いところで 60~80 mg/L 程度の Mn が含まれており、その効率的な除去方法の検討が進められている。廃水中の Mn が主に 2 価の溶存態として存在するが、酸化が進むにつれ、hausmannite(Mn_3O_4)、manganite(γ -Mn(III)OOH)、barnesite(δ -Mn(IV)O₂)といった酸化数の異なる化合物が生成する。また、Mn の沈殿反応には共存する炭酸イオンの影響が示唆されており、pH と Mn 速度への影響を正確に評価することで、Mn の効率的な沈殿条件を検討することができる。本件試験では、炭酸イオン($HCO_3^- + CO_3^{2-}$)の有無による Mn 除去速度の違いを測定し、XAFS により沈殿物の違いを比較することで、Mn の除去機構について考察した。

2. 実験内容

国内に存在する Mn 含有坑廃水の組成を参考に、Mn(II) 70 mg/L, SO_4^{2-} 10 mg/L, HCO_3^- 800 mg/L の模擬廃水を作成し、NaOH を添加して pH 7, 8, 8.5 に調整し、攪拌しながら 5, 10, 15, 30, 60 分で溶液を採取した。採取した反応物は 0.45 μ m フィルター(PTFE)で濾過し、ろ液中の Mn 濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-OES)で測定した。また、5, 30, 60 分反応させた溶液中の沈殿物を回収し、真空乾燥させた。Mn 化合物の種類を同定するために、窒化ホウ素を用いて錠剤を作成し、BL11S2 硬 X 線 XAFS II により Mn-K edge (XANES, 透過法, 6239–7039 eV)のスペクトルを取得した。得られたスペクトルは Athena を用いて解析し、標準試料との LCF によって実験試料中の Mn 化合物の定量評価を行った。

3. 結果および考察

各 pH 条件における Mn 濃度の時間変化を測定したところ、pH 7, 8 では Mn 濃度の減少は小さかったが、pH 8.5 の条件では、炭酸イオン($HCO_3^- + CO_3^{2-}$)無しの場合に 60 分後の Mn 濃度が 54 mg/L、炭酸イオンありの場合に 30 mg/L となり、炭酸イオンが存在する場合に Mn の沈殿速度が大きくなることが分かった。各条件で得られた試料の XANES スペクトル解析結果を右に示す。炭酸イオンが存在しない場合、主な沈殿生成物は Mn_3O_4 であり、部分的に Mn(II)の酸化が進んでいることが分かった。一方、炭酸イオンが存在する場合は $MnCO_3$ が主成分で合った。このことから、炭酸イオンの存在は Mn(II)の酸化速度を小さくする影響を及ぼす可能性があると考えられる。また、生成した $MnCO_3$ 量は、化学平衡計算で求められる $MnCO_3$ の量より少なかった。このことから、 $MnCO_3$ 生成反応は瞬時の沈殿反応ではなく、時間とともに徐々に進行する反応であると考えられる。

