

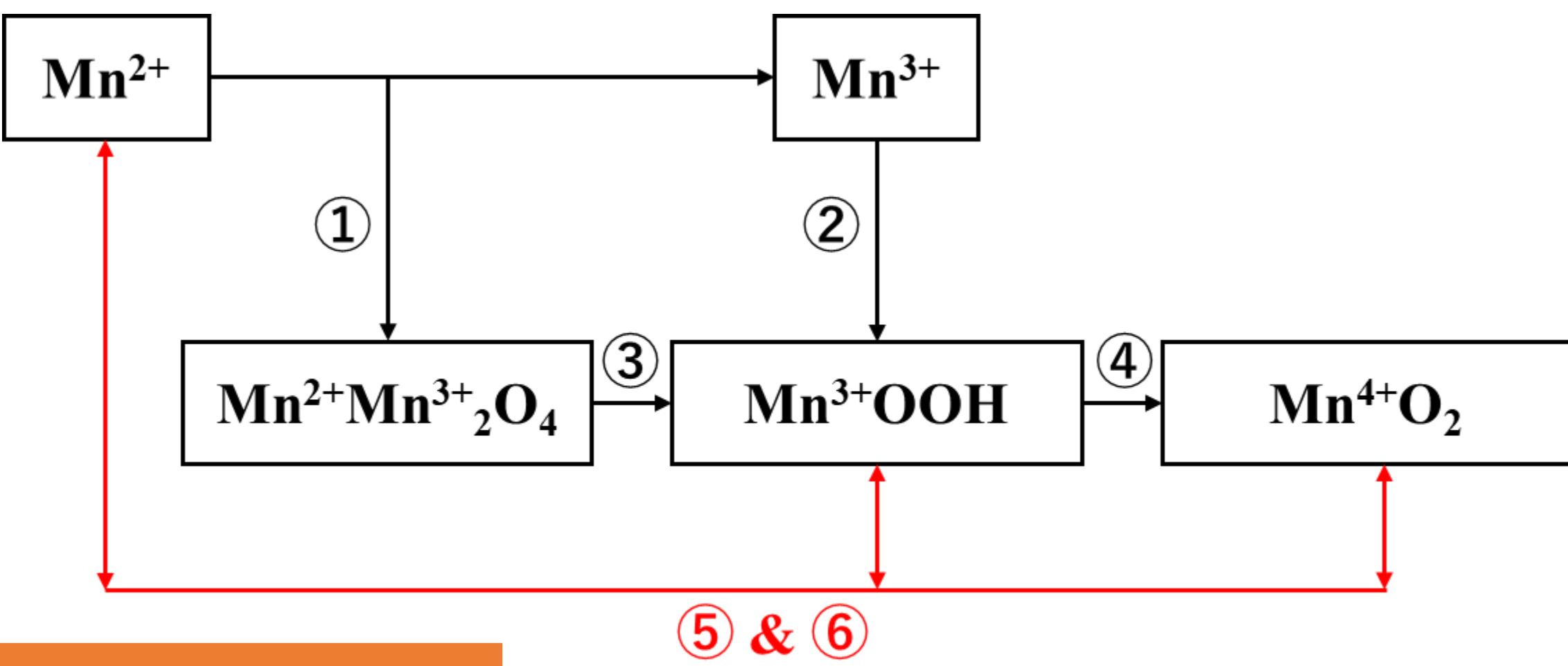
XAFS分析を用いたFeおよびMn酸化細菌により生成したFe, Mn系沈殿物の構造解析

所 千晴¹, 西村 拓朗², 宮田 直幸³, 淵田 茂司¹, 加藤 達也¹,
澤村 幸宏¹, 門倉 正和¹, 田嶋 翔太¹

¹早稲田大学, ²株式会社ナガオカ, ³秋田県立大学

研究背景

マンガンイオンの反応経路



酸化反応(Mn²⁺ → Mn³⁺ → Mn⁴⁺)

- ① $6\text{Mn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4 + 12\text{H}^+$
- ② $4\text{Mn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{Mn}^{3+}\text{OOH} + 8\text{H}^+$
- ③ $4\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 12\text{Mn}^{3+}\text{OOH}$
- ④ $12\text{Mn}^{3+}\text{OOH} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{Mn}^{4+}\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

不均化反応(Mn⁴⁺ + Mn²⁺ ⇌ Mn³⁺)

- ⑤ $\text{Mn}^{4+}\text{O}_2 + \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mn}^{3+}\text{OOH} + 2\text{H}^+$
- ⑥ $2\text{Mn}^{3+}\text{OOH} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{4+}\text{O}_2 + \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

- マンガンは溶液中で複数の価数を取り、① - ⑥で示される複雑な反応経路を辿り沈殿する
- マンガンの(水)酸化物(ex. MnO₂)は廃水処理分野で有害元素の吸着材として注目されている
- マンガンの沈殿種を同定することは、廃水中の有害元素除去挙動を推定するために重要であるが、処理後の沈殿物中の**マンガン含有量が低い**、かつ**結晶性が低い**ため、明らかになっていない

本研究の目的

XAFS分析による廃水処理後のマンガン沈殿種の同定

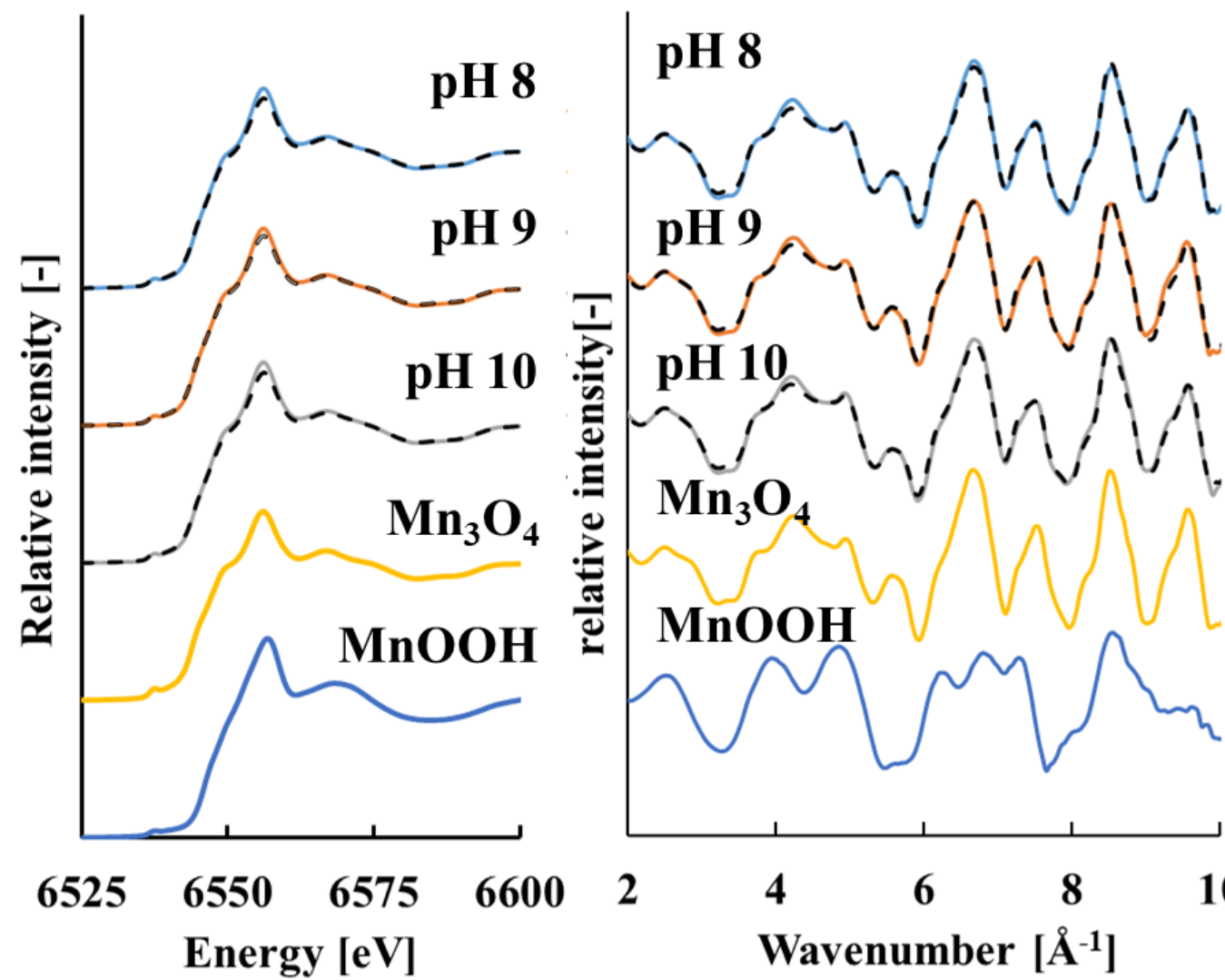
研究結果

ビーカー実験によるマンガン沈殿種の同定

- 実験条件
- 反応時間：1 [h] 初期Mn²⁺濃度：50 mg/dm³
- pH：8 - 10

pHがマンガン沈殿種に与える影響を評価するために、実験後に得られた沈殿物に対してXAFS分析を実施

XAFSスペクトルとk³重み付き関数

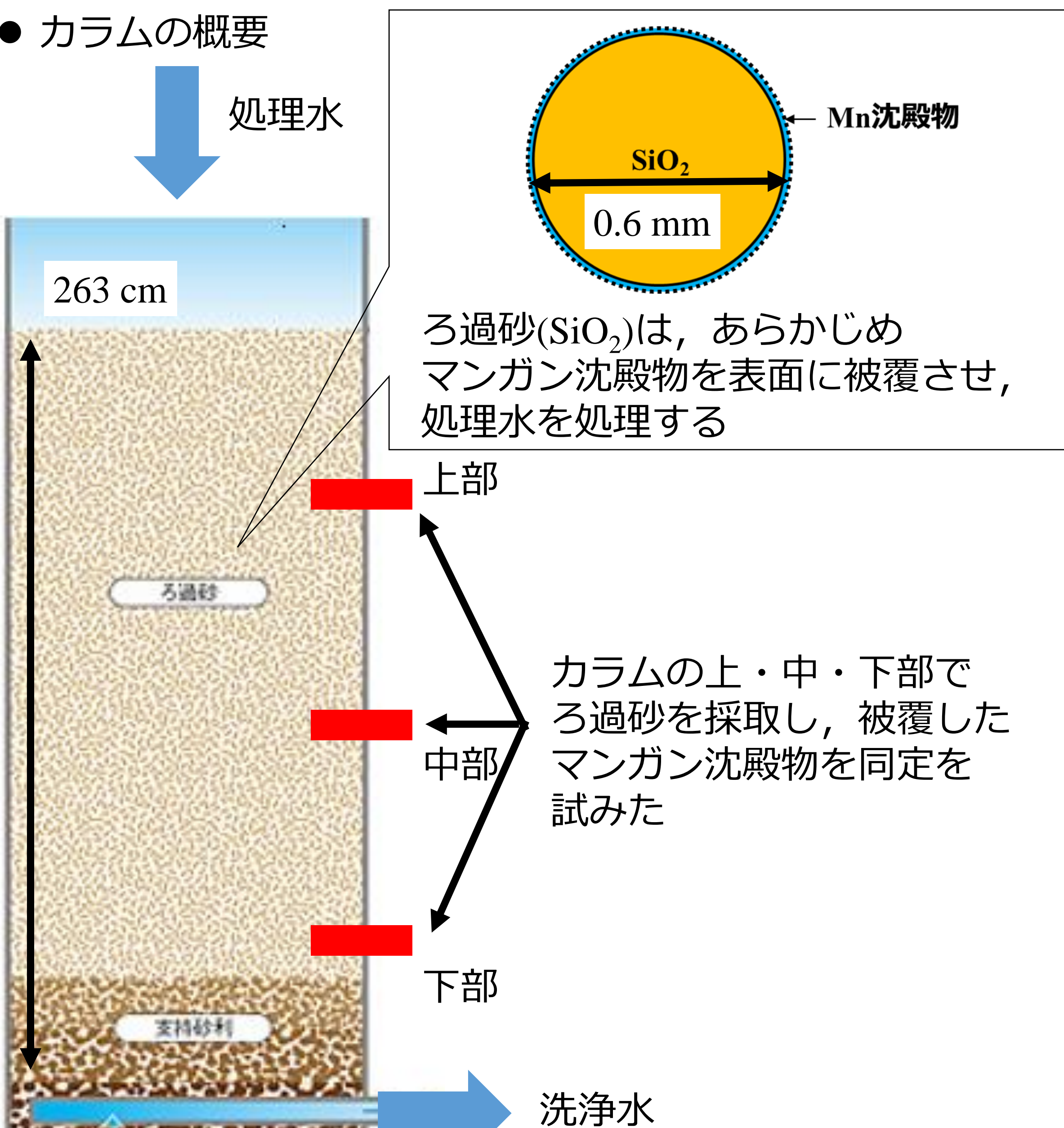


XANES解析/k³重み付き関数を用いたフィッティングによるマンガン沈殿種の同定 [%]

pH	Mn ³⁺ OOH	Mn ²⁺ Mn ³⁺ ₂ O ₄
8	16	84
9	12	88
10	21	79

溶液中のマンガンはpH 8 - 10の範囲で主に**Mn²⁺Mn³⁺₂O₄**として沈殿することをXAFS分析から確認

カラムを用いた連続通水実験によるマンガン沈殿種の同定



処理水の組成 (初期pH 7.81) [mg/dm³]

Al	Ca	Cl	K	Mn ²⁺	Na	SO ₄	Zn
0.008	13.0	6.4	3.7	8.3	76.7	427.3	0.05

通水条件

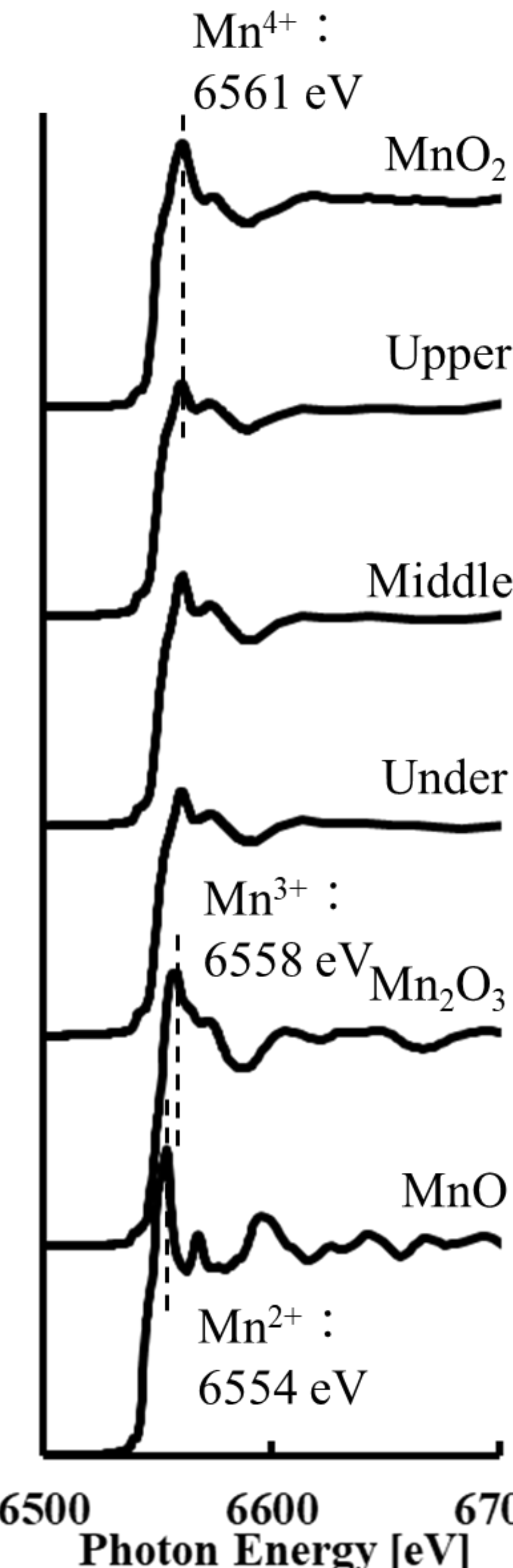
処理水量：0.15 [dm³/s] 滞留時間：319 [s]

XAFS分析方法

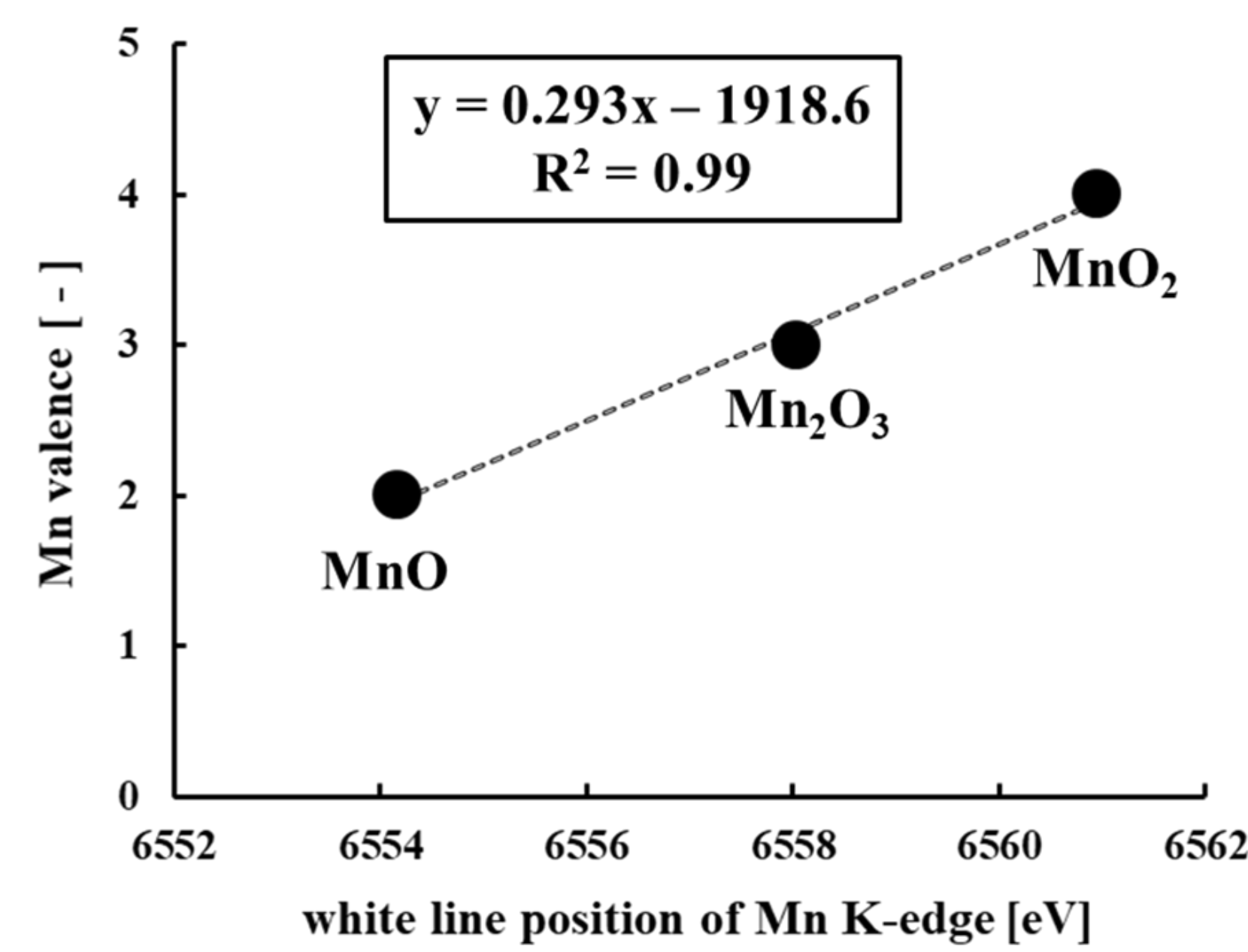
ろ過砂の表面に被覆させたマンガン沈殿物を測定するため、表面から数十μm程度の深さを分析可能な**蛍光法**で分析を実施

カラムを用いた連続通水実験によるろ過砂表面のマンガン沈殿種の同定するために実施

XAFSスペクトル



White line positionとマンガン価数の関係



マンガン価数とwhite line position(は相関関係があることが報告されており、(T. Ressler et al., 2000) White line positionから**マンガン価数を算出することが可能**

試料中のマンガン価数と沈殿種割合の算出 [%]

	Mn valence [-]	Mn ²⁺ Mn ³⁺ ₂ O ₄	Mn ³⁺ OOH	Mn ⁴⁺ O ₂
上部	3.18	28.8	10.3	61.0
中部	3.26	29.5	1.5	69.0
下部	3.20	28.8	10.3	61.0

連続通水後のろ過砂表面のマンガン沈殿種は**60 %程度がMn⁴⁺O₂**、**30 %程度がMn²⁺Mn³⁺₂O₄**、**10 %程度がMn³⁺OOH**であることを確認

ビーカー実験による検討結果から、pH 8 - 10の範囲で反応時間1時間では主に**Mn²⁺Mn³⁺₂O₄**として沈殿し、**Mn⁴⁺O₂は生成しない**

ろ過砂にあらかじめ被覆させたマンガン沈殿物中に**Mn⁴⁺O₂**が含まれ⑤&⑥で表されるマンガンの不均化反応(Mn⁴⁺ + Mn²⁺ ⇌ Mn³⁺)が生じたことを示唆

結言

□ビーカー実験による検討結果から、pH 8 - 10の範囲で反応時間1時間ではマンガンは主に**Mn²⁺Mn³⁺₂O₄**として沈殿

□カラムによる連続通水実験では、カラムに充填したろ過砂に被覆させたマンガン沈殿物との不均化反応により主に**Mn⁴⁺O₂**として沈殿