



バーネス鉱による鉱業廃水処理の新技術の確立

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 Mn が高濃度で含まれていることがある。そのため Mn 除去を目的とした新規廃水処理方法の検討を行っており、当研究室ではバーネス鉱と呼ばれる鉱物を用いた吸着除去実験を行っている。バーネス鉱は主に二酸化マンガンを構成されているが、その結晶構造は様々で、また一部格子欠損等が生じ Mn の自己触媒除去が生じるとされている。しかし、そのメカニズムは具体的となっておらず、廃水処理技術の更なる高度化にはバーネス鉱の物理化学特性と Mn の自己触媒反応機構を明らかにする必要がある。本研究では XAFS 分析を通じて前述の情報を整理することが目的である。今回の実験では、Mn の酸化プロセスにおける炭酸イオンの影響を評価するために、炭酸の有無による中和 Mn 除去実験を行い、沈殿物を分析した。

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, pH 6 の模擬廃水を作成し、NaOH を添加して pH 8, 10 に調整し 1 時間攪拌した。反応物を 0.45 μm フィルター(PTFE)で濾過し、回収した沈殿物を真空凍結乾燥した。沈殿物中の 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

解析によって得られた XANES スペクトルを右に示す。標準物質との LCF による解析の結果、炭酸を加えなかった場合、pH 10 で反応させた沈殿物中の Mn は 70%程度が Mn_3O_4 となっており、4 価の Mn 化合物であるバーネス鉱は 12%程度の生成量であった(他は Mn(III)オキシ水酸化物)。なお、pH 8 の実験では十分量沈殿物が回収されず、ろ過フィルターの分析を試みたが、解析に十分なスペクトルが得られなかった。一方、炭酸が共存する場合、pH 8 でも沈殿物が回収でき、 Mn_3O_4 の生成量 38%まで減少し、バーネス鉱は 30%程度まで上昇していた。熱力学平衡計算により求めたプルベ図(Geochemist Workbench)を基にすると、炭酸イオンが存在する場合は菱マンガン鉱(MnCO_3)が主な沈殿物であると予測される。しかし、実際には MnCO_3 はほぼ生成しておらず、全体の平均的な Mn 酸化価数を増加させる結果となった。よって、Mn の反応機構において、炭酸イオンは Mn 酸化反応速度を増加させる効果が大きい可能性が考えられる。

