PR0017

廃水処理プロセス由来 Mn スラッジの重金属除去特性に関する地球化学モデリング

○古郡友輔[1]、小山恵史[2]、所千晴[2,3]
（[1] 早稲田大学大学院創造理工研究科，[2] 早稲田大学理工学術院，[3] 東京大学大学院工学系研究科）

背景　バーネス鉱（birnessite, δ-MnO_2）は環境中に普遍的に存在するマンガン（Mn）酸化物であり，重金属除去材としての活用が検討されている。廃水処理プロセスでもバーネス鉱は生成し，Mn 含有坑廃水の処理プロセスで副産物として発生するスラッジにもバーネス鉱が含まれることが報告されている。このことから，廃水処理プロセス由来 Mn スラッジも潜在的に重金属除去材としての利用価値があると考えられるが，その重金属除去特性はこれまで議論されていない。そこで本研究では，地球化学モデリングを利用して，廃水処理プロセス由来 Mn スラッジの重金属除去特性を定量的に考察した。

手法　X 鉱山の坑廃水中和処理場で採取したスラッジを用いた。スラッジ中の Mn は主にマンガナイト（manganite, γ-MnOOH）とバーネス鉱で構成されていた。X 鉱山坑廃水を模擬した溶液（Mn：68.7 mg dm^{-3}，Zn：5.39 mg dm^{-3}）を作製し，重金属除去試験を実施した。試験後溶液中の重金属濃度は誘導結合プラズマ発光分光分析によって定量し，試験後残渣は Mn K 端における X 線吸収端微細構造（XAFS）分析に供した。地球化学モデルは Phreeqc ver.3 (USGS)で構築し, 溶存種のスペシエーションや沈殿生成反応の平衡定数は minteq.v4.dat より使用した。また，Mn 酸化速度式や Mn 酸化物の表面錯体モデルを連成した。

結果及び考察　各 pH における重金属除去試験結果に対して，構築した地球化学モデルをフィッテイングし，各素過程による除去量を定量的に評価した。Mn に関しては，pH > 8 において溶存 Mn の酸化が進行することで，大部分の Mn がマンガナイトとして沈殿した。pH 4-10 ではバーネス鉱との表面錯体形成により約 20 %が，また，pH 6-8 ではマンガナイトの表面錯体形成によって約 30 %が除去された。このように，従来考慮されていなかったマンガナイトが重金属除去に寄与していることが，地球化学モデリングより明らかになった。試験後残渣の XAFS 分析の結果，pH 上昇に伴う Mn(III)割合の増加が見られた。これはモデル計算と一致し，当モデルの妥当性が検証された。Zn に関しては，ヘテロ鉱（hetaerolite, $ZnMn_2O_4$）の沈殿生成が支配的な素過程であった。理論上，ヘテロ鉱は Zn^{2+}と Mn^{3+}より構成されるが，Mn^{3+}はマンガナイトが溶解することで溶液中に供給されたと予想された。したがって，Zn 除去においてもマンガナイトの存在が重要であることが考えられた。

Geochemical modeling for heavy metal removal property of Mn sludge from drainage treatment

Y. Furukori[1], K. Oyama[2], and C. Tokoro[2,3] ([1]Graduate School of Creative Science and Engineering, Waseda Univ., [2]Faculty of Science and Engineering, Waseda Univ., [3]Faculty of Engineering, The Univ. of Tokyo)