

# 玉川温泉水の石灰岩による中和反応効果 に関する試験研究

岩手大学工学部資源化学科

梅津芳生、後藤達夫、浅部喜幸

(昭和56年11月20日受理)

## Neutralization of The Tamagawa Thermal Water by Limestone

Yoshio UMETSU, Tatsuo GOTO and Yoshiyuki ASABE

Department of Resource Chemistry, Faculty of Engineering, Iwate University

### Abstract

The experiments were carried out to study the neutralization of Tamagawa Hot Spring water, well-known as strong acid thermal water, with limestone, in situ. A plastic cylinder-cone type reactor reinforced with glass-fiber (with the diameter of 2.5m, the cylinder height 0.9m, the cone height 2.2m, the angle of repose 60°, and the volume 8m<sup>3</sup>) was used. Hot spring water was introduced into the reactor from its bottom and run as countercurrent through the reactor.

The 8.4Ax concentration decreased by the maximum of 75.8%, just in the case of the limestone size, the 8.4Ax concentration of the original acid water, and the flow, as follows: limestone ranged 5–20mm, 8.4Ax 4004mg/l (as CaCO<sub>3</sub>, pH Value 1.45), and flow rate 1.2m<sup>3</sup>/min, respectively.

With the reacted water (effluent) in the pH range of 1.82–3.06, no great difference was observed between the concentration of chemical components in solution before the reaction and that of the after, with respect to Cl<sup>-</sup>, Total Fe, Al<sup>3+</sup>, SiO<sub>2</sub> and Total As. However, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> is affected by the 8.4Ax concentration of original acid water: the higher the concentration, the greater the SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ion concentration decrease. And gypsum was produced to adhere on the surface of limestone. The SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ion concentration was changed from 2364mg/l in the original acid water to 1994mg/l in the reacted water, namely the decrease of 15.7%. This percentage is, in other words, the percentage of gypsum production. With the 8.4Ax concentration of the original acid water in the range of about 4000–5000mg/l, gypsum coating did not observed on the surface of limestone.

### 1. 緒 言

玉川は徳川時代より「玉川毒水」と呼ばれ、下流の農業、内水面漁業、河川工作物および発電等に被害を及ぼし、地域の開発と利水とを著しく困難ならしめている。

日本における酸性温泉水の恒久的石灰中和処理については、現在草津温泉の湯川において建設省直轄のもとに実施されているのみである<sup>1)</sup>。

玉川温泉の化学的研究は多くの研究者<sup>2)~10)</sup>によって研究されている。玉川の酸性の原因は玉川温泉にあることは良く知られている。玉川温泉はpH1.1を示す強酸性泉で、高温(98℃)と大

きな湧水量 (約  $8 \text{ m}^3/\text{min}$ ) を持ち、遊離塩酸を多量に含有する点においてきわめて特異な温泉である。玉川温泉で注目すべきはその全酸度発生量が約  $80 \text{ t/d}$  と莫大なことで、また最近に至って硫酸イオン含量が高まってきていることである<sup>11), 12)</sup>。

玉川毒水の水質改善対策に関しては古くから調査され実施<sup>13)~15)</sup>されてきているが、いまだに不十分でありその恒久対策が秋田県において強く望まれている。1978年1月に玉川毒水対策技術検討委員会が玉川毒水対策に関して秋田県知事に答申<sup>16)</sup>している。その水質改善目標は玉川ダム建設地点において pH 4, また農業用水取水点において pH 6 を確保することにあり、田沢湖において将来 pH 6 以上の水質とすることが要望されている。1979年に入って国の段階で玉川温泉水の恒久的な石灰岩中和が実施の方向で検討されるにいたっている。

本報告は玉川温泉水の石灰岩による中和反応効果を現地試験によって把握し、酸性水排除対策に関する基本的資料を提供せんとしたものである。すなわち、玉川温泉地内の秋田県第2簡易石灰岩中和場脇に実験プラントを設置し、1979年7月から1981年9月に至る期間に、種々なる要因条件下で玉川温泉水の石灰岩中和実験を実施し<sup>17)~18)</sup>、最も効果的な反応条件ならびに反応装置を究明することに主眼を置いたものである。次に諸要因を示す。

- 1) 石灰岩の粒径による中和反応効果に関する検討。
- 2) 通水量 (反応槽内の滞留時間) を変えた場合の中和反応効果に及ぼす影響。
- 3) 原水の濃度を変えた場合 (玉川温泉水を湯川合川前の渋黒川河水で希釈) の中和反応効果に及ぼす影響。
- 4) 角型反応槽とコーン型反応槽との中和反応効果の比較検討。
- 5) 角型反応槽を1槽, 2槽直列ならびに3槽直列にした場合の中和反応効果の検討。
- 6) 角型反応槽の有効石灰岩充填部の高さを変えた場合の中和反応効果に及ぼす影響。
- 7) 中和反応によって生じた石膏の析出状況と棚吊り現象 (Hanging) の有無の検討。

## 2. 実験方法

### 2・1 実験試料

#### 1) 石灰岩

石灰岩は岩手県赤沢の白竜石灰化工(株)で生産されたもので、粒度は5~20, 20~40および40~80mmで $\text{CaCO}_3$ として98.86%の純度を示している (表1)。

#### 2) 温泉水

反応に供した温泉水は玉川温泉の溶透トンネル通過後の温泉水、またはこれを渋黒川河水で所定の $8.4 \text{ Ax}^*$ の値に希釈したもの (以下、原水と呼称する) を用いた (表1)。

### 2・2 実験装置

実験装置のうち反応槽を図1に示す。

①耐酸塗料をうわ塗りしたコンクリート製で、底面が $2 \times 2 \text{ m}^2$ 、内容積が4, 8および $12 \text{ m}^3$ の3種類の箱形 (以下、角型と呼称する), ②ガラス繊維で強化したプラスチック製 (FRP) で、内容積 $8 \text{ m}^3$ の上部が円筒形、下部が円錐形 (以下、コーン型と呼称する) の反応槽を用いた。

河水揚水ポンプは湯川合流地点前の渋黒川河岸に設置し、河水を鉄製パイプにて約1kmの現地実験場まで導水して、これを温泉水と混合する方法をとった。

\*  $\text{Ax}$ : 酸度を表わし、 $\text{CaCO}_3$ の消費量 (mg)/試料水 (1ℓ) で表示。

**Table 1 Chemical composition and properties of limestone and original acid water for experiments**

Limestone (HAKURYU SEKKAI KAKO LTD)

Specific gravity	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
2.70	55.36	0.30	0.09	0.08	0.34	0.016

Wt. %, Except specific gravity

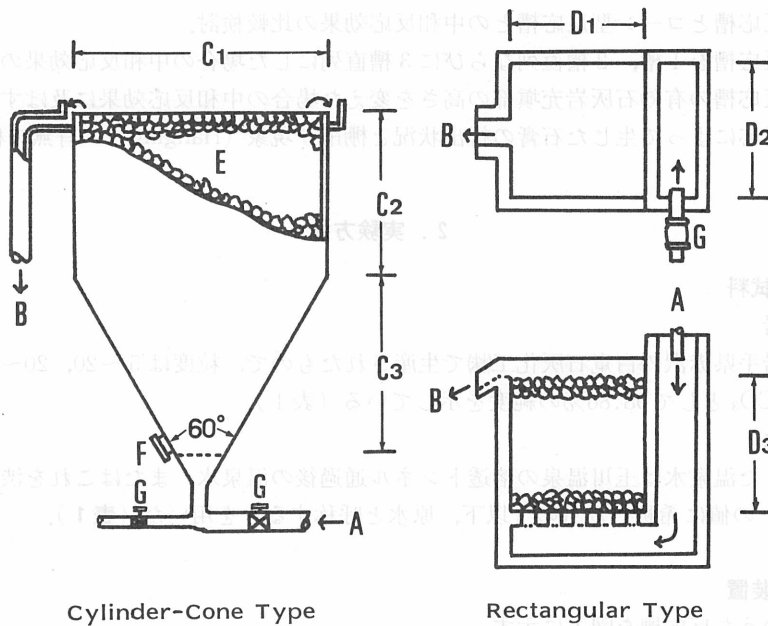
Original water

Temp. (°C)	pH	8.4Ax	Al <sup>3+</sup>	T-Fe	SiO <sub>2</sub>	T-As	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
36.5 ~60.5	1.15 ~1.52	3069 ~6435	78.5 ~235	67.0 ~159	158 ~295	1.42 ~3.60	1414 ~2854	1200 ~2767

mg/l, Except Temperature and pH

T-Fe: Fe<sup>2+</sup> + Fe<sup>3+</sup>

T-As: As(III) + As(V)



**Fig. 1 Schematic diagram of types of reactor for neutralization**

- A : Original acid water for reaction
- B : Effluent (reacted water)
- C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> : 2.0 φm, 2.0m, 1.7m, respectively (Type A),  
or 2.5 φm, 0.9m, 2.2m, respectively (Type B)
- D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> : Base : 2 × 2m<sup>2</sup>, D<sub>3</sub> : Heights = 1m, 2m or 3m
- E : Limestone volume : 8m<sup>3</sup>
- F : Manhole
- G : Diaphragm valve

反応に使用される原水はいったんタンクに貯蔵し、落差を利用して、塩化ビニル製パイプで反応槽の下部から導入し、上部から溢流させる向流方式を採用した。

流量は三角堰流量計量槽を用いて測定した。

### 2・3 実験操作

石灰岩は反応によって溶解した分だけ随時反応槽の上部から投入して補給した。

反応開始後の原水ならびに反応水の採水時間間隔は実験ケースによって異なるが、反応後溢水し始めてから最初の24時間は1時間ごと、その後は4時間あるいは8時間ごととした。採水した試料は直ちに東洋濾紙 No. 5C を用いて吸引濾過し、各成分の分析を行った。

### 2・4 実験条件

中和反応効果を検討する要因条件は反応槽の形状、石灰岩の粒径（比表面積）と原水の酸度、水温および通水量等が考えられる。実験条件は第2表に示すとおりである。

### 2・5 分析法

8.4Ax および 4.3Ax は試料水50mlを採水し、pH メーターを使用して、pH4.3および pH8.4の値まで水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、炭酸カルシウム消費量に換算して求めた<sup>20)</sup>。

その他の溶存成分の分析法を下記に示す。

Fe：2,2'ジピリジル法<sup>21)</sup>による吸光光度法。

Al<sup>3+</sup>：酸化物として鉄との含量を重量法で求め、鉄分を差し引いて求めた。

Ca<sup>2+</sup>：EDTA 滴定法<sup>22)</sup>。

SiO<sub>2</sub>：重量法。

As：チオナリド錯塩としての吸光光度法<sup>22)</sup>。

Cl<sup>-</sup>：モール法<sup>22)</sup>。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>：硫酸バリウム塩としての重量法。

懸濁物質は東洋濾紙 GS-25 を用いて測定し、組成分析は酸処理後、それぞれの成分を上記の方法により測定した。

石灰岩付着石膏に関してはX線回折測定、赤外線吸収スペクトル測定および走査型電子顕微鏡写真撮影により確認した。

### 2・6 石灰岩表面積測定法

固体表面積測定法は粉末についてはよく知られているが<sup>23)</sup>、粒径が大きい岩石などを測定する方法はまだ確立されていない。そこで近似法ではあるが、より正確さを期するために次の方法により表面積を求めた。

石灰岩を種々の粒径の円筒あるいは直方体に切り、表面をエメリーペーパー#06で研磨したのち、その表面積および重量を予め測定した。ついで約90℃に保った Nujol に約1時間浸漬せしめたのち取り出し、室温まで冷却し秤量して検量線を作製した。実験に供した石灰岩の比表面積測定結果の一部を表3に示す。表3から石灰岩の粒径40~80mm の比表面積平均値0.54 (cm<sup>2</sup>/g) を比率1として、石灰岩の粒径20~40mm および 5~20mm の比表面積平均値との比率を比較すれば、それぞれ1.91および5.24となった。



Table 2 Experimental conditions

## Rectangular type reactor

No.	Reaction time(hr)	Reactor height(m)	Limestone size(mm)	Flow (l/min)	T <sub>w</sub> b) (°C)	8.4A <sub>x</sub> c) (mg/l)
1	8	2, (I) d)	40-80	175	51.2	4945
2	24	2, (I)	20-40	185	58.1	6165
3	16	2, (I)	5-20	174	55.8	5696
4	45	2, (I)	40-80	797	52.8	5137
5	32	2, (I)	40-80	814	55.6	5576
6	32	2, (II) e)	40-80	814	55.6	5576
7	32	2, (III)	40-80	814	55.6	5576
8	116	2, (I)	20-40	794	60.8	6364
9	116	2, (II)	20-40	794	60.8	6364
10	116	2, (III)	20-40	794	60.8	6364
11	76	2, (I)	5-20	301	59.5	6309
12	76	2, (II)	5-20	301	59.5	6309
13	76	2, (III) f)	5-20	301	59.5	6309
14	138	2, (I)	20-40	800	59.5	6215
15	133	2, (I)	20-40	800	49.8	4684
16	48	2, (I)	20-40	800	39.0	3273
17	88	2, (I)	20-40	800	36.5	3069
18	30	1, (I)	20-40	400	58.1	5822
19	92	1, (I)	20-40	400	59.6	6163
20	30	3, (I)	20-40	1200	58.1	5822
21	68	3, (I)	20-40	1200	59.6	6163
22	140	1, (I)	20-40	400	37.6	3123
23	140	3, (I)	20-40	1200	37.6	3123

## Cylinder-Cone type reactor

No.	Reaction time(hr)	Type	Limestone size(mm)	Flow (l/min)	T <sub>w</sub> b) (°C)	8.4A <sub>x</sub> c) (mg/l)
1	14	A g)	40-80	200	50.7	5317
2	24	A	20-40	200	57.3	6040
3	24	A	5-20	200	54.7	5765
4	39	A	40-80	800	56.8	5973
5	18	A	40-80	800	58.1	6388
6	64	A	20-40	800	59.1	6388
7	66	A	5-20	800	59.5	6435
8	135	A	20-40	1200	57.4	5602
9	138	A	20-40	1600	58.1	5702
10	138	A	20-40	800	59.5	6215
11	133	A	20-40	800	49.8	4684
12	48	A	20-40	800	39.0	3273
13	88	A	20-40	800	36.5	3069
14	68	A	20-40	1200	47.9	4675
15	68	A	20-40	1600	48.0	4684
16	56	A	20-40	400	45.5	4607
17	72	A	20-40	340	42.9	4237
18	16	A	20-40	270	37.6	3668
19	124	A	5-20	1200	47.1	4721
20	64	A	5-20	1200	47.0	4201
21	64	Bh)	5-20	1200	47.0	4201
22	44	A	5-20	1200	50.5	4529
23	44	B	5-20	1200	50.5	4529
24	80	A	5-20	1600	49.1	4224
25	80	B	5-20	1600	49.1	4224
26	80	A	5-20	1800	48.3	4225
27	80	B	5-20	800	48.3	4225
28	80	A	5-20	800	48.0	4204
29	80	B	5-20	1800	48.0	4204
30	80	A	5-20	1200	45.8	3884
31	80	B	5-20	1200	45.8	3884
32	80	B	5-20	2600	47.8	4212
33	80	B	5-20	2100	47.6	4202
34	80	B	5-20	1200	44.8	4004

a) Time during equilibrium state

b) Temperature of original water

c) 8.4A<sub>x</sub> of original water(as CaCO<sub>3</sub>)

d) (I): Single reactor

e) (II): Two reactor series

f) (III): Three reactor series

g) A: 2.0 φ m(8m<sup>3</sup>)h) B: 2.5 φ m(8m<sup>3</sup>)

**Table 3 Grain size distribution of limestone and its specific surface area**

Limestone size: 5~20 mm, N: 490

Group	1	2	3	4	5	Mean
Size (mm) a	30-25	25-20	15-12	15-10	10-5	
b	25-15	20-15	15-10	10- 8	8-5	
c	10- 5	7- 5	3- 2	3- 2	3-2	
Per cent	6	4	7	23	63	
Sp.SA(cm <sup>2</sup> /g)	1.50	2.13	2.51	3.32	5.03	2.83

Limestone size: 20~40 mm, N: 600

Group	1	2	3	4	5	Mean
Size (mm) a	70-35	55-30	45-25	35-20	25-15	
b	40-35	35-25	30-20	25-15	20-10	
c	30-15	25-15	20-10	15-10	10- 5	
Per cent	12	23	25	26	14	
Sp.SA(cm <sup>2</sup> /g)	0.73	1.05	1.16	1.38	1.73	1.03

Limestone size: 40~80 mm, N: 623

Group	1	2	3	4	5	Mean
Size (mm) a	140-70	80-45	50-40	40-30	35-20	
b	75-55	60-30	45-25	35-20	25-12	
c	55-35	40-15	20-15	20- 7	15- 2	
Per cent	5	35	17	18	25	
Sp.SA(cm <sup>2</sup> /g)	0.28	0.53	0.77	1.07	1.40	0.54

N; Sample number drew at random from the finite population of limestone  
 Sp.SA: Specific surface area

### 3. 結果と考察

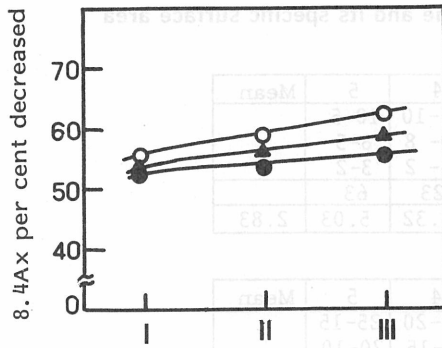
#### 3・1 角型反応槽における反応効果

角型反応槽 (8m<sup>3</sup>) を1槽, 2槽直列および3槽直列とした場合の効率を8.4Ax減少率で比較した結果を図2に示す。

3槽直列後の反応水の8.4Ax減少量を100%とし, これを基準にすると第1槽の段階で90~96%, 第2槽の段階で95~96%を示し, 反応は第1槽のみで大凡完了している。2槽直列ならびに3槽直列で反応を行っても中和効果はそれほど高まらないことが判明した。

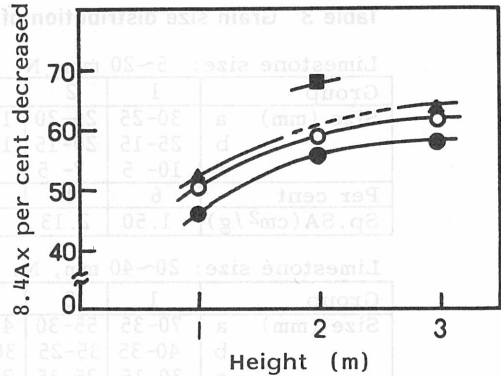
反応槽の高さ, 換言すれば石灰岩充填高と8.4Ax減少率との関係を図3に示す。この際の石灰岩の粒径は20~40mm, 水の滞留時間は10分とし, 原水の濃度を変化させた。原水の8.4Axが約6000mg/lのとき, 槽高3mの時の8.4Ax減少量を100%とし, これを基準とすれば槽高1mの時はその79%, 2mでは97%に相当している。原水の8.4Axが約3000mg/lと小さい場合は, 同様に槽高3mの時に比べて, 槽高1mでは78%, 2mでは91%に相当し, 中和効果は槽高3mの場合ではほぼ限界に達するようである。

反応の進行にともない, 石灰岩の溶解による下方への落ち込み状況を観察すると, 槽の片隅側の壁の部分での落ち込みが早く, 明らかに水は偏流して槽内を底部より上昇し, 溢水していることが認められる。実験終了後, 反応槽から残留した石灰岩の取り出しの際に, 一部石灰岩の凝結がみられ, その中に枝状の通水跡が観察された。一般に角型反応槽では槽の底面に垂直方向の水の流速が不均一となり, いわゆる水のショートパスの現象がみられる。とくに石灰岩の粒径が小さいほど, 原水の8.4Axが大きく, かつ通水量が小さいほど凝結現象がおこり易いことがわかった。



**Fig. 2** Effect of the series of horizontally connected rectangular reactors on 8.4Ax percentage decreased of original water

I : Single reactor (8m<sup>3</sup>)  
 II : Two reactors series (8×2m<sup>3</sup>)  
 III : Three reactors series (8×3m<sup>3</sup>)  
 Limestone size    8.4Ax of original water    Flow rate  
 ○: 5-20mm    6309mg/l CaCO<sub>3</sub>    0.301m<sup>3</sup>/min  
 ●: 20-40mm    6364mg/l CaCO<sub>3</sub>    0.794m<sup>3</sup>/min  
 ▲: 40-80mm    5576mg/l CaCO<sub>3</sub>    0.814m<sup>3</sup>/min



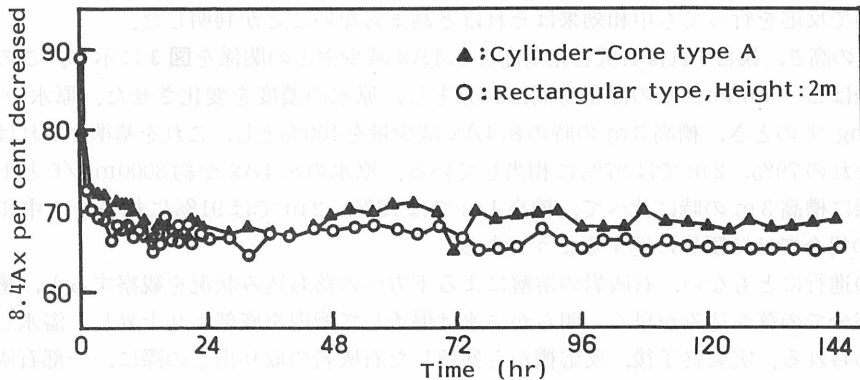
**Fig. 3** Relation between height of rectangular type reactor and 8.4Ax percentage decreased on original water during reaction equilibrium states

8.4Ax of original water (as CaCO<sub>3</sub>)  
 ●: 6163-6215mg/l,    ▲: 5822mg/l,  
 ■: 4648mg/l,    ○: 3069-3123mg/l

3・2 コーン型反応槽における反応効果

3・2・1 8.4Ax 減少率について

コーン型について原水の8.4Axの減少率の経時変化を同一実験条件での角型の場合について示せば図4となる。原水導入後の初期の段階において8.4Axの減少率が大きくなっているのは、石灰岩の表面に付着している粒径1mm以下の粉状の石灰岩の反応によるものである。この初期段階で反応効果が大きく示される点はいずれの実験ケースにも共通している。反応平衡時における8.4Ax減少率を比較すると、コーン型の方が角型よりも平均約1.7%上まわり反応効果が大きい



**Fig. 4** Relation between reaction time and 8.4Ax percentage decreased with respect to original water

Flow rate : 0.8m<sup>3</sup>/min, 8.4Ax of original water : 4600mg/l and  
 Limestone size : 20-40mm

(図4) . 他の実験条件においてもコーン型と角型との8.4Ax 減少率を比較すれば、コーン型の方が角型に比べて約1~4%大きいことが判明した。この際の反応平衡時の8.4Ax は8.4Ax 濃度が経過時間に対して大凡一定値を示す時間帯の平均値で表現している。

コーン型では槽の底部分が円錐形であり、水の流速は断面積に反比例するため、原水の流入点である最底部では流速が非常に大きい。したがって攪拌効果により石灰岩の溶解作用は一段と促進されるものと考えられる。

反応の進行により石灰岩の粒径が次第に小さくなると、石灰岩の自転しながら動き回る現象は約5.6ℓ容量の透明塩化ビニル製のコーン型反応槽で行った予備実験で確認している。

原水の中和効果は平衡時の反応水の8.4Ax 減少率で評価できる。石灰岩の粒径の差異による中和効果を図5に、通水量の差異による中和効果を図6に示す。

石灰岩の粒径が小さいものほど効率が高い傾向にあるが、同一粒径についてみると、原水の8.4Ax の差異が中和効果に大きな影響を及ぼし、原水の8.4Ax とその8.4Ax 減少率との関係は上向きの湾曲した線で画かれ、原水の8.4Ax が4000mg/ℓのところでは極大点が出現するようである。B型反応槽を用い、原水の8.4Ax が4004mg/ℓ (水温44.8℃, pH値1.45, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度1533mg/ℓ) のとき、反応水 (水温46.4℃, pH値4.01, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度1526mg/ℓ) の8.4Ax 減少率が75.8%の最高値を示した。

原水の8.4Ax が高濃度の場合では後述するように高温と高濃度による溶解反応が促進されるが、他面、石灰岩表面への石膏生成皮膜による反応の阻害作用が大きく進行している。また原水

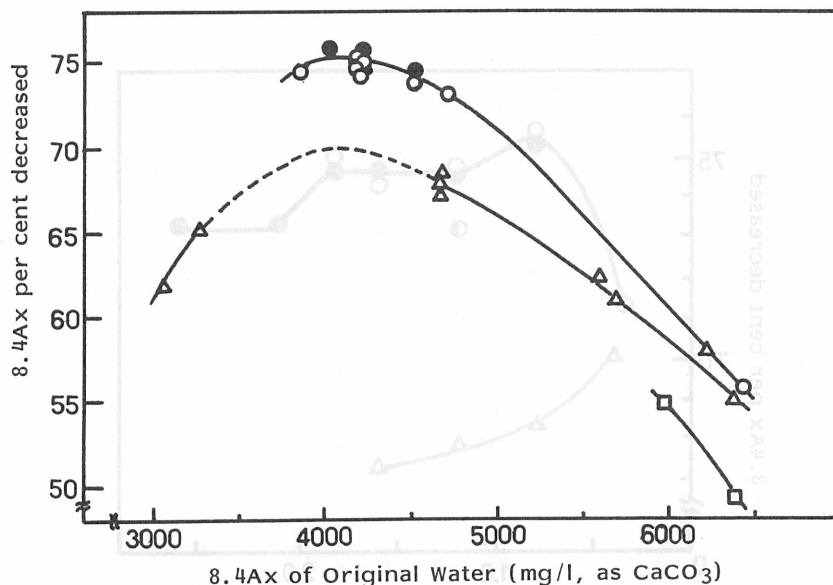


Fig. 5 Relation between 8.4Ax of original water and 8.4Ax percentage decreased of it during reaction equilibrium states

- Flow rate : 0.8-2.0m<sup>3</sup>/min  
 Cylinder-Cone type                      Limestone size  
 ○ : A, 2.0φm                              5-20mm  
 △ : A, 2.0φm                              20-40mm  
 □ : A, 2.0φm                              40-80mm  
 ● : B, 2.5φm                              5-20mm

の8.4Axが約3000mg/lと低下すれば石膏被覆現象はみられない反面、低温度(36.5~39.0℃)と低濃度により溶解反応が低下するものと考えられる。

次に通水量と8.4Ax減少率との関係を見ると、図6に示すように、石灰岩の粒径5~20mm、原水の8.4Axが4200mg/lの条件ではA型およびB型反応槽とも通水量0.8~1.8m<sup>3</sup>/minの間における反応効率の差は小さく、円錐部での水の乱流による攪拌効果の影響が大きい。通水量が1.8m<sup>3</sup>/minを上まわれれば、水の石灰岩に接触する時間が短くなるために反応効果が低下するように思われる。石灰岩の粒径が20~40mmと大きい場合では、攪拌効果による影響は小さくなり、水の滞留時間すなわち石灰岩と水との接触時間による影響が現われ、通水量が大きくなるにしたがい反応効率が低下する傾向がみられる。

3・2・2 反応水のpHと溶存成分濃度

pH値は水質評価の一手段として重要である。角型反応槽の場合も含めた各実験ケースの反応平衡時におけるpHと8.4Axとの関係を図7に示す。図では原水の8.4Axの値を3000, 4000および5000mg/l台と分類して表わし、それに対応して反応平衡時におけるpH値と8.4Axの関係を示した。反応後の水のpH値と8.4Axとの関係は原水の8.4Axに応じて異った関係式を示すことに留意されよう。反応後の水のpH値が同一でも8.4Axの内容成分の含有量が異なれば8.4Axの値に差異が生ずるものである。

図8にコーン型反応槽の場合で、反応平衡時におけるpHと反応後の水の溶存成分濃度の増減率との関係を示してみた。

Cl<sup>-</sup>, SiO<sub>2</sub>, T・Fe, T・AsおよびAl<sup>3+</sup>はpH1.82~3.06の範囲では大凡増減率は±5%以内にあ

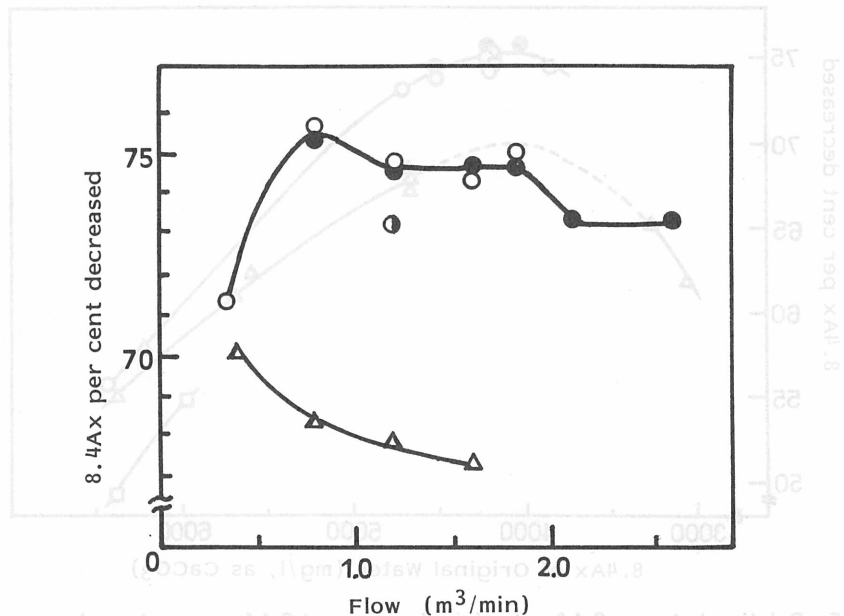


Fig. 6 Relation between flows and 8.4Ax percentage decreased on original water during reaction equilibrium states

Cylinder-Cone type	Limestone size	8.4Ax of original water
○ : A, 2.0 φm	5-20mm	4201-4225mg/l
● : B, 2.5 φm	5-20mm	4201-4225mg/l
○ : A, 2.0 φm	5-20mm	4721 mg/l
△ : A, 2.0 φm	20-40mm	4607-4684mg/l

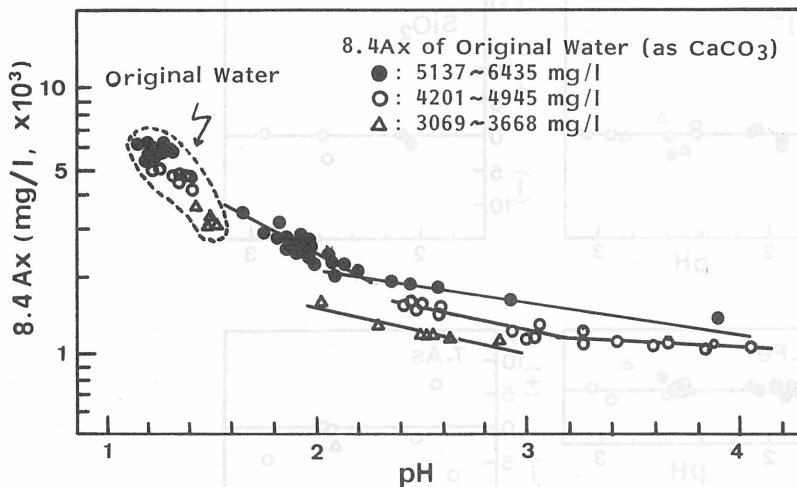


Fig. 7 Relation between pH and 8.4Ax of original water during reaction equilibrium states

って大きな変化はみられない。粉末タンカル（-325mesh）を用い原水のpH値を約4.7まで上げた結果、Cl<sup>-</sup>およびT・Feの濃度変化は小さいが、SiO<sub>2</sub>は約26%、T・Asは約27%およびAl<sup>3+</sup>は約68%と減少率は大きくなっている。これは塩化物は可溶性として安定であり、鉄はほとんどがFe<sup>2+</sup>として安定に溶存しているためである。SiO<sub>2</sub>はおそらくケイ酸カルシウムの形態で、Al<sup>3+</sup>は水酸化物として、ヒ素は水酸化アルミニウムとの共沈により減少したためと考えられる。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に関しては原水の硫酸イオン濃度に大きく支配されている（図8）。

原水の硫酸イオン濃度が小さいと反応水の硫酸イオン濃度減少率が小さい。これは石灰岩表面に付着した石膏量が少ないことを示唆している。原水の硫酸イオン濃度が同一ならばB型反応槽の方がA型反応槽にくらべて反応水の硫酸イオン濃度減少率は小さくなる傾向が認められた（図9）。

石灰岩の粒径5~20mm、原水の硫酸イオン濃度が約1600mg/lの場合における通水量と反応水の硫酸イオン濃度減少率の関係をみると図10のとおりである。これをみると通水量が大きくなるにしたがって反応水の硫酸イオン濃度減少率が小さく示されている。同一通水量に対してB型反応槽はA型反応槽に比べて反応後の水の硫酸イオン濃度減少率は小さくなる傾向が認められた。

さらに原水の硫酸イオン濃度が約2600mg/lと大きく、通水量が0.8m<sup>3</sup>/minの場合では、石灰岩の粒径が小さいほど反応水の硫酸イオン濃度減少率は大きくなっている（表4）。また原水の硫酸イオン濃度が2243~2547mg/lと大きく、通水量が0.2m<sup>3</sup>/minと小さい場合には、同様に石灰岩の粒径が小さいほど反応水の硫酸イオン濃度減少率が大きくなり、石灰岩の粒径が5~20mmのときはその減少率は15.7%と大きな値を示し、このときのみ円筒部の壁際に石灰岩の凝結現象がみられた。

### 3・3 石膏析出状況

玉川温泉水を塊状石灰岩で中和処理する場合に最も注視することは、析出した石膏が石灰岩表面を被覆して反応効果を阻害せしめることである。したがって石膏の析出状況を十分に把握することはきわめて重要である。

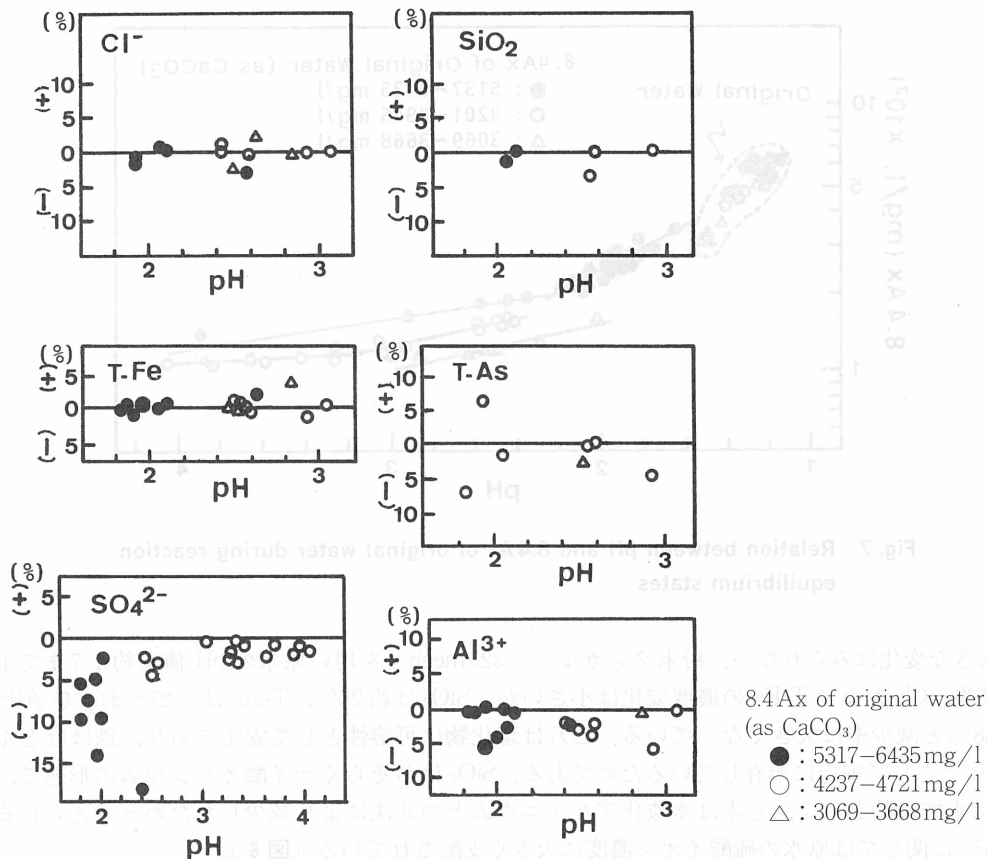


Fig. 8 Relation between pH and percentage increase-decrease of Cl<sup>-</sup>, SiO<sub>2</sub>, T-Fe, T-As, Al<sup>3+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in solution before reaction and after during equilibrium states by use of Cylinder-Cone type A reactor

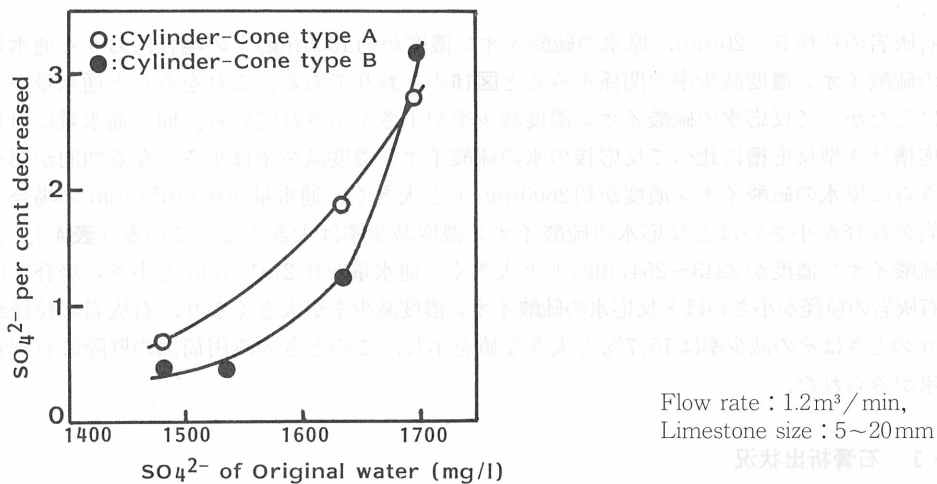


Fig. 9 Relation between sulfate ion concentration of original water and sulfate ion concentration percentage increased of it during reaction equilibrium states



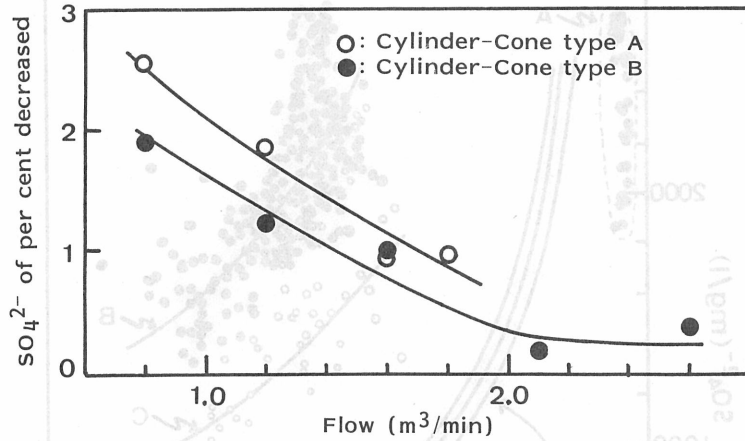


Fig. 10 Relation between flow rate and sulfate ion concentration percentage decreased of original water during reaction equilibrium states

Sulfate ion concentration of original water : 1592~1634 mg/l,  
Limestone size : 5~20mm

Table 4 Effect of limestone size on sulfate ion concentration percentage decreased of original water during reaction equilibrium states

	Limestone size (mm)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> per cent decreased
Reactor: Cylinder-Cone type A, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> of original water: 2646 - 2680 mg/l, Flow rate: 0.8 m <sup>3</sup> /min	5 - 20	9.29
	20 - 40	7.09
	40 - 80	5.63
Reactor: Cylinder-Cone type A, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> of original water: 2243 - 2547 mg/l, Flow rate: 0.2 m <sup>3</sup> /min	5 - 20	15.7
	20 - 40	13.7
	40 - 80	9.05

原水および反応後の水とその反応後の水を30日間放置後の溶液について、Ca<sup>2+</sup>含量とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量との関係を図11に示す。

原水の位置は8.4Axが4504~6560mg/lの範囲に相当している。これをみると反応水の濾液中の石膏分はかなり過飽和状態になっており、30日間放置後もまだ過飽和に溶存していることがわかる。しかし、その基準とする曲線Dは純水に対するCaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oの溶解度<sup>24)</sup>から求めたものである。塩酸が共存すると溶解度が高まり、塩化カルシウムが共存すると逆に低下するという報告<sup>25)</sup>もあることから、反応水における塩類効果ならびに塩酸濃度の影響についても考慮する必要がある。

コーン型反応槽において、原水の硫酸イオンの減少量と懸濁物質中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>およびCa<sup>2+</sup>の分析値とから石膏の生成に関して検討してみる。通水量の条件が1.2~1.6m<sup>3</sup>/minの場合、原水の

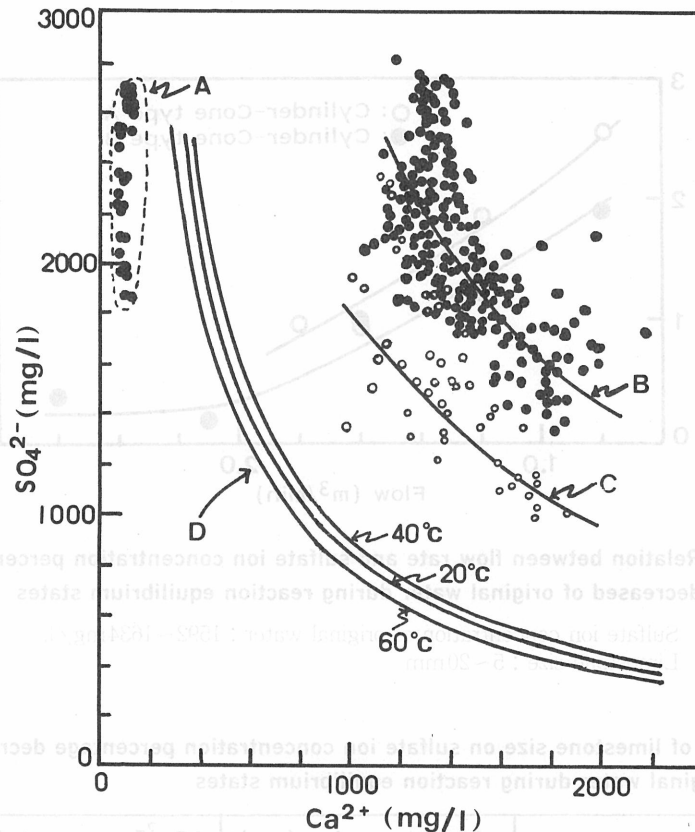


Fig. 11 Relation between Calcium ion concentration and Sulfate ion concentration

- A : Original water  
 B : Reacted water  
 C : Reacted water that was left at the room temperature for 30 days  
 D : Correlation curves calculated from the solubility Product of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

硫酸イオン濃度が約2300mg/l および約1600mg/l のとき、硫酸イオンの減少量はそれぞれ47～56mg/l および15～30mg/l であった。そのうち懸濁物質として反応槽の系外に取り除かれた硫酸イオンはそれぞれ2.5～3.0mg/l および3.2～9.7mg/l であった。このことから原水の硫酸イオン濃度が約2300mg/l (8.4Ax 5600～5700mg/l) では硫酸イオン減少量が大きく、その約95%が槽内に残留したことになり、これは石灰岩表面への付着にほかならない。原水の硫酸イオン濃度が約1600mg/l (8.4Ax 4200mg/l) では硫酸イオン減少量は比較的小さく、その約35%が槽内に残留している。石灰岩への石膏の厚い被覆は石灰岩同志の凝結を招き、いわゆる棚吊り現象 (Hanging) が起こって石灰岩による中和反応を大きく抑制する。これより、反応が平衡状態に達した時は次のことがいえる。コーン底部では石灰岩が未反応の原水と接触し、攪拌効果も加わり反応が活発に進行し、絶えず溶解し続けるが、反応水が槽内を上昇するにしたがい pH 値も高まり石膏が析出し、石灰岩の表面に付着して被覆すると中和反応は進行しなくなる。一方、底部では溶解反応のため空隙が生じるため、石膏で被覆された石灰岩の落ち込みがあり、そこで再び強酸性の原水と接触するにおよんで、石膏皮膜は溶解し反応が進行する。つまり皮膜形成作用

と溶解作用が同時におこり、その釣合ったところで平衡状態が成立するものと考えられる。石灰岩の表面に付着した石膏分を剥離し、この試料の0.5548gを三角フラスコにとり、これに原水 (pH1.23, 8.4Ax 5586mg/l,  $\text{SO}_4^{2-}$ -2312mg/l) 100mlを加え、フラスコの口をゴム栓で密栓して $57 \pm 1^\circ\text{C}$ で1時間マグネチックスターラーで攪拌し、直ちに東洋濾紙No.5Cで濾過し、その濾液の $\text{SO}_4^{2-}$ から石膏の溶解量を求めたところ0.5005gであった。これよりコーン底部での石膏の溶解は比較的容易に行われるものと思われる。

A型反応槽について、実験終了後、直ちに槽内の水を抜き、溢水線から円筒部終点までは50cmごとと、コーン底部の石灰岩を採取し、石灰岩の比表面積に対する石膏付着量と底部からの高さとの関係を表わしたものが図12である。この結果からも石膏の付着量は底部で極端に少なく、高さ2.7~3.2m付近で多くなっているのがわかる。また原水の濃度が大きいと付着量も多くなることを示している。

角型反応槽の槽高2mの場合でも同様の傾向にあったが、付着量はコーン型の2~2.5倍であった。

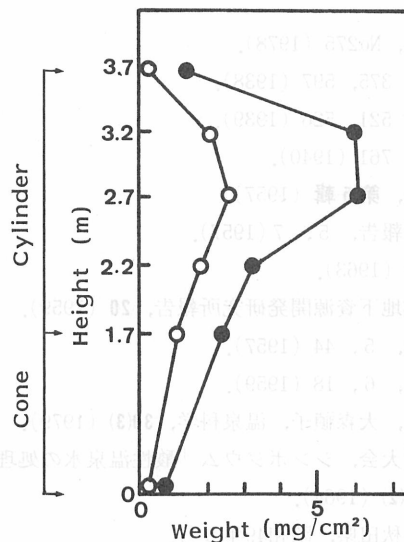


Fig. 12 Relation between height of Cylinder-Cone type A reactor and weight of gypsum adhered

8.4Ax of original water

○ : ca. 4600mg/l

● : ca. 6000mg/l

Flow rate : 0.8m<sup>3</sup>/min

#### 4. 結 論

玉川温泉酸性水の中和を実施するにあたり、中和剤として経済性の面から塊状石灰岩を選んだ。種々の要因条件を加味して現地にて基礎実験を行い、次の最適条件および結果を得た。

反応槽は直径2.5m、円筒部の高さ0.9m、円錐部は安息角60°をもつ高さ2.2mで内容積8m<sup>3</sup>のシリンドー・コーン型を使用し、石灰岩は粒径5~20mm、原水の水温44.8°C、pH1.45、8.4Ax 4004mg/l、通水量1.2m<sup>3</sup>/minのとき、反応後の水質はpH4.01、8.4Ax 963mg/lであり、

8.4Ax 減少率は75.8%と高い値を示した。この条件下では石灰岩表面への石膏の被覆はほとんどみられない。同一反応条件では通水量0.8~1.8m<sup>3</sup>/minの間では中和反応効率にあまり差異はみられず、8.4Ax 減少率は74.6~75.6%の範囲であった。

コーン型反応槽の場合、円錐部での攪拌効果によって溶解は一段と促進され、石灰岩が自重で流下する重力流は順調なマスフローとなり<sup>26)</sup>、原水の8.4Ax が5765mg/ℓで通水量が0.2m<sup>3</sup>/minの時を除外すれば、槽壁部に残留する現象はみられない。

最後に本試験研究をすすめるにあたり、御協力をいただいた建設省玉川ダム工事事務所の関係各位に厚く感謝を申し上げる。また、小林公博技官には現地中和実験の際に種々協力を得た。ここに謝意を表する。

この論文は第33回日本温泉科学学会大会、昭和55年8月25日および第34回日本温泉科学学会大会、昭和56年8月25日で一部発表した。

### 参 考 文 献

- 1) 武藤速夫, 土木学会論文報告集, No.275 (1978).
- 2) 三浦彦次郎, 日化誌, 59, 178, 375, 597 (1938).
- 3) 三浦彦次郎, 日化誌, 60, 257, 521, 526 (1939).
- 4) 三浦彦次郎, 日化誌, 61, 645, 761 (1940).
- 5) 南英一也, 玉川温泉の総合研究, 第5輯 (1957).
- 6) 野口喜三雄他, 玉川温泉研究会報告, 5, 7 (1957).
- 7) 岩崎岩次, 温泉科学, 14(2), 27 (1963).
- 8) 佐原良太郎, 秋田大学鉱山学部地下資源開発研究所報告, 20 (1959).
- 9) 綿抜邦彦, 玉川温泉研究会報告, 5, 44 (1957).
- 10) 綿抜邦彦, 玉川温泉研究会報告, 6, 18 (1959).
- 11) 吉池雄蔵, 岩崎岩次, 岡村 忍, 大森禎子, 温泉科学, 30(3) (1979).
- 12) 後藤達夫, 第34回日本温泉科学大会, シンポジウム「酸性温泉水の処理対策」, 昭和56年8月26日.
- 13) 三浦彦次郎, 温泉工学会誌, 2(2) (1964).
- 14) 玉川自然汚濁対策調査報告書, 秋田県, 昭和49年3月.
- 15) 玉川毒水の現況と対策, 東北農政局, 昭和52年9月.
- 16) 玉川毒水対策について〔答申〕, 玉川毒水対策技術検討委員会, 昭和53年1月9日.
- 17) 後藤達夫, 昭和54年度玉川酸性水中和反応効果解析調査報告書, 東北地方建設局玉川ダム工事事務所, 昭和54年2月.
- 18) 後藤達夫, 昭和55年度玉川酸性水中和反応効果解析調査報告書, 東北地方建設局玉川ダム工事事務所, 昭和55年2月.
- 19) 後藤達夫, 玉川温泉水の石灰石中和反応効果とその水質変化, 温泉科学, 30(3), 3号大会特輯号 (1959).
- 20) 半谷高久, “水質調査法”, 丸善 (1960).
- 21) 日本化学会編, “実験化学講座14地球化学”, 丸善 (1958).
- 22) 日本分析化学会北海道支部編, “水の分析”, 第3版, 化学同人 (1981).
- 23) 久保輝一郎, 水渡英二, 中川有三, 早川宗八郎, “粉体理論と応用”, 丸善 (1962).
- 24) 日本化学会編, “化学便覧 (基礎編II)”, 丸善 (1975).

- 25) J. W. Meller, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol. III, Longmans (1960).
- 26) 坂下 撰, "粉体物性と粉体プロセス, 実用粉粒体プロセスと技術", 化学工業社 (1977).

専 門 会 社

○ 専 門 会 社

日 本 工 業 振 興 会

日 本 工 業 振 興 会 会 員 名 冊

出 版 者 日 本 工 業 振 興 会 出 版 部 出 版 者 日 本 工 業 振 興 会 出 版 部 出 版 者 日 本 工 業 振 興 会 出 版 部

○ 編 者

1. 日 本 工 業 振 興 会
2. 日 本 工 業 振 興 会
3. 日 本 工 業 振 興 会
4. 日 本 工 業 振 興 会
5. 日 本 工 業 振 興 会
6. 日 本 工 業 振 興 会
7. 日 本 工 業 振 興 会
8. 日 本 工 業 振 興 会

○ 員 会 入 簿

- 【 員 会 組 員 】
- 1. 日 本 工 業 振 興 会
- 2. 日 本 工 業 振 興 会
- 3. 日 本 工 業 振 興 会
- 4. 日 本 工 業 振 興 会
- 5. 日 本 工 業 振 興 会
- 6. 日 本 工 業 振 興 会
- 7. 日 本 工 業 振 興 会
- 8. 日 本 工 業 振 興 会

○ 員 会 入 簿

- 【 員 会 組 員 】
- 1. 日 本 工 業 振 興 会
- 2. 日 本 工 業 振 興 会
- 3. 日 本 工 業 振 興 会
- 4. 日 本 工 業 振 興 会
- 5. 日 本 工 業 振 興 会
- 6. 日 本 工 業 振 興 会
- 7. 日 本 工 業 振 興 会
- 8. 日 本 工 業 振 興 会

専 門 会 社

日 本 工 業 振 興 会 出 版 部 出 版 者 日 本 工 業 振 興 会 出 版 部 出 版 者 日 本 工 業 振 興 会 出 版 部 出 版 者 日 本 工 業 振 興 会 出 版 部 出 版 者