

---

原 著

---

## セラミックス流動水処理による温泉スケールの 防止に関する研究

<sup>1</sup>日本治水株式会社, <sup>2</sup>宮崎大学機器分析センター, <sup>3</sup>高知大学農学部  
首藤里香<sup>1</sup>, 加賀桃子<sup>1</sup>, 田辺公子<sup>2</sup>, 石川勝美<sup>3</sup>

(平成13年4月18日受付, 平成13年12月29日受理)

## Scale Prevention in Hot Spring Waters by a Water-treatment Apparatus with the Fluidized Ceramics

Rika SHUTO<sup>1</sup>, Momoko KAGA<sup>1</sup>, Kimiko TANABE<sup>2</sup> and Katsumi ISHIKAWA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Nihonjisui Co., Ltd.

<sup>2</sup>Materials Research Center, Miyazaki University

<sup>3</sup>Faculty of Agriculture, Kochi University

### Abstract

Hot spring waters containing various kinds of ions cause such problems as scaling of pipelines. The scale formation is related with separation of inorganic salts from super-saturated solutions. Therefore, it becomes necessary to perform such maintenance to clean the inner walls of pipelines by the chemical treatment using an acid treating device or other chemicals, or by scraping mechanically. In order to develop a simple method to protect the scaling, we have conducted the test on the scaling prevention using ceramic fluid water treatment from the viewpoint of chemical analyses of hot-spring water and scaling materials. In the experiment on the formation of CaCO<sub>3</sub> crystal, it was found that particle sizes of CaCO<sub>3</sub> crystals treated in the ceramic fluid water were smaller than those treated in non-ceramic fluid water. The scaling prevention and the descaling tests were conducted at two hot springs (Shiohitashi and Obama) using the ceramic fluid water treatment. It was judged that at Shiohitashi hot spring, the scaling was reduced by the inhibition of oxidation of Fe<sup>2+</sup>, and at Obama hot spring, the descaling was recognized as a result of increase in calcium ion and suspended matters. In conclusion, the ceramic fluid water treatment gives an effective influence to the descaling of hot spring waters.

Key words : hot spring, water treatment apparatus, fluidized ceramics, CaCO<sub>3</sub> crystals, scale prevention, descaling

キーワード : 温泉, 流動セラミックス, 水処理装置, 炭酸カルシウム結晶, スケールの防止, スケール除去

## 1. はじめに

日本では古来より温泉が掘削され、多くの人々に利用されている。特に近年、温泉の効用が期待され、多数の温泉保養施設が建設されている。しかし、温泉水には多くの溶存成分が含まれているため、泉質によっては高濃度に溶解した温泉成分が湧出後、圧力、温度や気圧等の変化により、化学変化を起こし析出沈殿する現象がみられる。これはスケール（湯ノ華）と呼ばれ、温泉設備などの配管内に付着するため、配管系を閉塞させるなどの問題を生じさせる。特に  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  などの硬度成分や鉄分の多い泉質ではその被害が大きい。このため、これまでに種々の方法が検討実用化されている。例えば、スケール防止および除去対策としては、ポリビク工法などスケールを物理的に落とす方法（伊藤, 1978 ; 山村ら, 1991）、配管の外側をコイルで巻き磁場を与える方法（Donaldson, 1988）、温泉水中にポリリン酸塩やホスホン酸塩などのスケール防止剤を定量的に注入する方法（吉永ら, 1987 ; Nancollas *et al.*, 1981 ; 野邑, 1998 ; Dalas and Koutsoukos, 1990）や注水法が一般的であるが、環境面への負荷、コストやメンテナンスのわずらわしさなどの問題が生じている。本研究では省エネルギーや低コストの面から、セラミックス流動水処理装置に注目した。本装置は薬剤を使用せずメンテナンスが比較的簡単で、水流で作動する為、動力がいらないという利点がある。そこで代表的温泉スケールである、鉄およびカルシウム系のスケールを実験対象として選び、鹿児島県始良郡牧園町塩浸温泉と、長崎県南高来郡小浜町小浜温泉の 2 ヶ所で、本装置を用いたスケールの防止及び除去に関する効果について検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 水処理装置

本実験で使用したセラミックス流動水処理装置の概略を Fig. 1 に示す。本装置はステンレス製容器の上下を同素材の網で仕切り、直径約 2 mm の粒状セラミックスを水流により 4~10 cm/sec の流速で流動させるよう充填し、下方から上向き水流により水中でセラミックスが流動、衝突することによって、水の処理を行うものである。容器内に充填した粒状セラミックスは、宮崎県北川町より産出する堆積砂岩ホーンフェルス（Si 70%, Al 20%）を粉砕し、5  $\mu\text{m}$  のパウダー状にし、直径約 2 mm に加工後、約 1,200°C で焼結させたものを用いた（セラミックスのモース硬度 6.8, 比重 2~2.5）。本処理によるセラミックス成分の水への溶出は無く、水中のイオン成分の吸着も無いことを確認している。なお Fig. 1 中の矢印は水の流れを示す。

### 2.2 $\text{CaCO}_3$ の結晶成長実験

$\text{CaCO}_3$  結晶の生成がカルシウムスケールの成長に大きく影響すると考えられるので、 $\text{CaCO}_3$  結晶成長へのセラミックス流動処理水の影響について調べた。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aq と  $\text{CaCl}_2$  aq を試験水中で室温にて二液混合し反応させ、 $\text{CaCO}_3$  の粒子を生成させた。試験水には水道水を本装置で処理したものと無処理のものを用いた。試験水 10 ml に 0.1 mol/l  $\text{CaCl}_2$

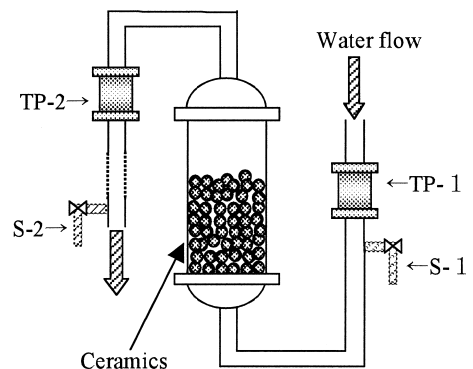


Fig. 1 Schematic diagram of a water treatment apparatus with fluidized ceramics. The arrow indicates the water flow. Sampling points : Water ; S-1 (non-treated), S-2 (treated) Scales ; TP-1(non-treated), TP-2 (treated)

aq と 0.1 mol/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aq をそれぞれ 2 ml づつ加え上下 5 回づつ振とうさせた。その後、紫外線可視分光光度計 (BECKMANN DU 650) を用いて、溶液中に生成した結晶の沈降速度変化を水中の濁りに対する波長 350 nm を用いて吸光度で調べた。また生成後の粒子を 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、その粒子の大きさを走査型電子顕微鏡 (日立 S4100-M) で観察し、溶液中の粒子径をレーザー回折粒度分布測定装置 (島津 SALD-2000) を用いて測定した。

### 2.3 現地試験

温泉スケールに対する効果を見るために、鉄を含む炭酸水素塩泉である塩浸温泉 (鹿児島県始良郡牧園町窪田 3607 試験期間 1996 年 4 月 25 日～8 月 20 日) と、石灰質スケールが生成・付着しやすいナトリウム-塩化物泉である小浜温泉 (長崎県南高来郡小浜町北本町 934 試験期間 1997 年 1 月 16 日～1 月 23 日) で、現地試験を行った。なお、温泉成分を Table 1 に示す。本装置は、源泉から浴槽までの配管系の途中に設置した。装置前後の水質変化を見るために、Fig. 1 の処理前 (S-1) と処理後 (S-2, 浴槽) で採水を行った。スケール付着状況の観察を行うために、テストピースを装置前 (TP-1) と後 (TP-2) に取り付けた。

### 2.4 水質分析

装置前後の水質の分析項目、分析方法を以下に示す。pH (堀場製作所 U-10) はガラス電極法で、電気伝導率 (EC) は水質チェッカー (堀場製作所 U-10) を用いて測定した。銀-塩化銀電位に対する酸化還元電位 (ORP, 東亜電波 PHL-10) を、プラチナ電極によって測定した。懸濁物質 (SS) は JISK0101 工業用水試験法により行った。全鉄および Fe<sup>2+</sup> 濃度はフェナントロリン吸光度法 (BECKMANN DU 650) で測定した。SiO<sub>2</sub> はモリブデン青吸光度法 (BECKMANN DU 650) によって、Ca<sup>2+</sup> はフレイム原子吸光法 (日立製作所 Z800) によって定量した。なお、濁りのある試料については、全鉄、Fe<sup>2+</sup> と Ca<sup>2+</sup> は 0.45 μm のメンブランフィルターによってろ過して測定した。

### 2.5 スケールの観察

スケールの表面観察を走査型電子顕微鏡 (日立製作所 S4100-M) で行い、付属の電子プローブ X 線アナライザー (EPMA, 堀場製作所 EMAX-5770) により、観察面に電子線を 100 秒照射し、X 線

Table 1 Components in hot spring waters.

	Shiohitashi Hot Spring*	Obama Hot Spring**
Cation (mg/kg)		
Na <sup>+</sup>	210.0	2,345.0
K <sup>+</sup>	43.9	268.3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.6	2.6
Mg <sup>2+</sup>	92.5	154.0
Ca <sup>2+</sup>	129.0	129.2
Fe <sup>2+</sup>	1.8	0.8
Anion (mg/kg)		
F <sup>-</sup>	0.3	0.5
Cl <sup>-</sup>	172.0	4,588.0
Br <sup>-</sup>	1.0	7.2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	93.8	337.0
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.3	0.4
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,068.0	130.4
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.6	15.0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.1	0.0
Metasilicate (mg/kg)	245.6	232.4
pH	6.7	7.8
Temperature (°C)	53.5	66.0
Residue on evaporation (g/kg)	1.448	8.881

\*Kagoshima Environmental Research and Service (Oct. 1994)

\*\*Nagasaki Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences (Jul. 1994)

の積算量を求め元素分析を行った. スケールの結晶性については, X 線回折法 (理学電機 RAD-2R) で, 銅ターゲット, 管電圧 30 kV, 管電流 10 mA の条件で解析した.

### 3. 実験結果

#### 3.1 セラミック流動処理水による CaCO<sub>3</sub> の結晶生成への影響

スケール主成分として知られている CaCO<sub>3</sub> の生成を防止するために, CaCO<sub>3</sub> の結晶成長を抑制させる方法が Higashitani *et al.* (1992) によって報告されている. そこで試験水中で CaCO<sub>3</sub> を生成させ, その結晶成長に対する影響について調べた. CaCO<sub>3</sub> 結晶生成後の経過時間と吸光度の変化を Fig. 2 に示す. ●が処理水, ○が無処理水の結果を示している. 反応後 230 秒までは, 無処理水と処理水の吸光度にはほとんど差が見られないが, 240 秒経過後, 無処理水は吸光度が低下し始め, 270

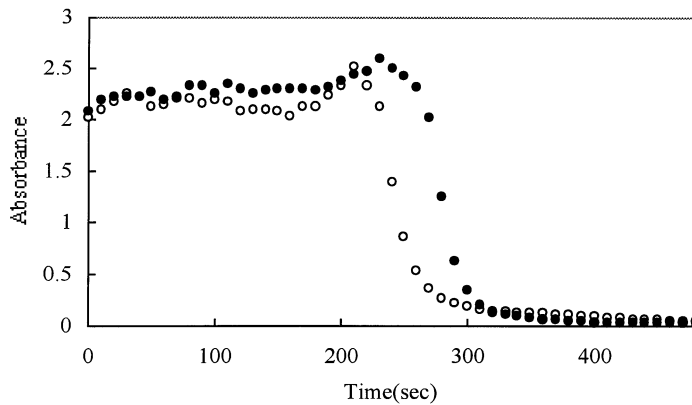


Fig. 2 Change of absorbance for suspensions of CaCO<sub>3</sub> particles (at 350 nm) with time. ● : treated water, ○ : non-treated water

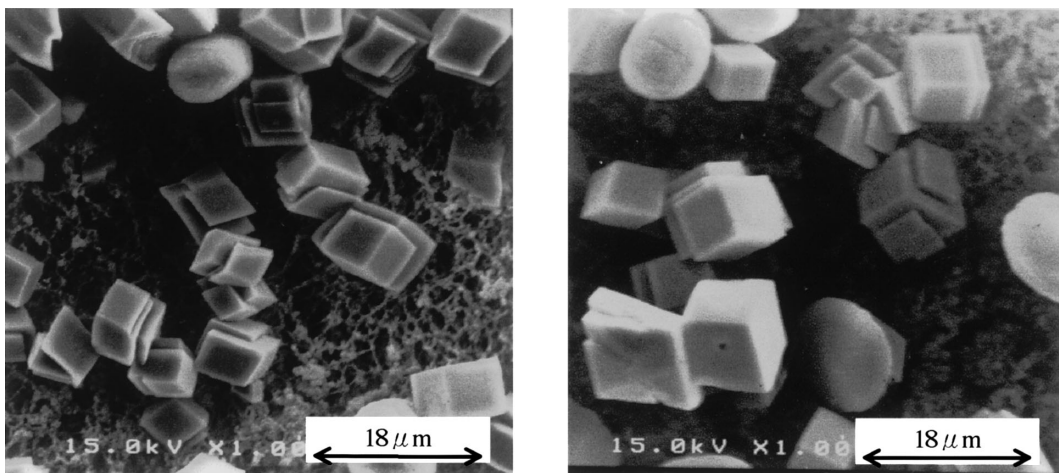


Fig. 3 Scanning electron micrographs of crystals of CaCO<sub>3</sub>.  
Left : treated water, Right : non-treated water

秒経過後 0.359 abs となり結晶の沈降が起こった。それに対し処理水は 270 秒までは、吸光度は 2.02 abs と変化がなく、300 秒を過ぎて 0.339 abs となり沈降が生じたことが認められた。生成した  $\text{CaCO}_3$  結晶粒子の走査型電子顕微鏡写真を Fig. 3 に示す。処理水中で生成した  $\text{CaCO}_3$  結晶（写真左）は、無処理水（写真右）に比べて粒子径が小さい事がわかる。また、粒度分布計により測定した結晶の平均粒子径は、処理水で  $5.959\mu\text{m}$ 、無処理水で  $6.316\mu\text{m}$  であった。以上のことより、処理水中で生成した  $\text{CaCO}_3$  の結晶粒子は、無処理水中で生成したものに比べて、結晶が小さく浮遊性があり、沈降速度が遅いことがわかった。

### 3.2 塩浸温泉での実験

塩浸温泉は炭酸水素塩泉で、湯温は約  $45^\circ\text{C}$  であり、湧出直後は無色透明であるが、放置すると時間と共に温泉水中の鉄イオンが空気酸化され、褐色に変化する。そのため茶褐色のスケールが浴槽内に付着する。直径 140 mm、高さ 800 mm の容器にセラミックス 3 kg を入れ、流量毎分 38 l（流速  $4.5\text{ cm/sec}$ ）で処理した温泉水を、直径 50 mm の塩ビ管によってほぼ満管の状態では浴槽内に導入した。経過時間における処理前後の水質変化を Table 2 に示す。処理装置を設置しない場合の浴槽の水質は、表の設置後 0 時間の treated に示すが、湧出直後の水質と比べて、pH と SS が増加、EC、 $\text{Ca}^{2+}$  と全鉄は減少し、配管内でスケール化していることを示している。全鉄は処理前（湧出直後）、 $3.10\sim 14.73\text{ mg/l}$ （平均  $6.56\text{ mg/l}$ 、標準偏差 4.22）と濃度の変動が大きかった。また湧出してから配管系を通して浴槽に行くまでに約 7 割の全鉄がスケール化していることがわかり、塩浸温泉のスケールの主成分が鉄であることを確認した。処理装置を設置した場合、処理後の浴槽の水質は  $\text{SiO}_2$  は減少、pH は増加、EC は若干減少傾向、ORP は、変動が大きかったが平均では増加した。全鉄濃度は変動はあるものの平均  $2.05\text{ mg/l}$ （標準偏差 1.78）で、処理前の浴槽の濃度  $1.78\text{ mg/l}$  より

Table 2 Change of hot spring water qualities by a water treatment

Time after installation (h)	pH		EC* (Temp. $^\circ\text{C}$ ) (mS/cm)		ORP** (Temp. $^\circ\text{C}$ ) (mV)	
	non-treated	treated	non-treated	treated	non-treated	treated
0	6.24	6.35 <sup>†</sup>	2.39 (44.6)	2.26 <sup>†</sup> (44.3)	220 (44.6)	—
7	6.25	6.49	2.36 (46.1)	2.27 (44.9)	209 (46.1)	249 (44.9)
24	6.22	6.28	2.35 (46.2)	2.27 (43.9)	234 (46.2)	146 (43.9)
32	6.31	6.34	2.32 (46.2)	2.44 (45.0)	248 (46.2)	127 (45.0)
48	6.18	6.37	2.42 (45.8)	2.30 (44.8)	275 (45.8)	256 (44.8)
56	6.27	6.39	2.38 (46.8)	2.33 (46.7)	192 (46.8)	250 (46.7)
72	6.30	6.35	2.39 (45.9)	2.50 (43.1)	242 (45.9)	232 (43.1)
95	6.34	6.44	2.43 (45.1)	2.18 (41.0)	20 (45.1)	151 (41.0)
120	6.40	6.49	2.34 (46.1)	2.33 (42.1)	214 (46.1)	240 (42.1)
215	6.28	6.39	3.30 (47.5)	2.27 (45.4)	224 (47.5)	229 (45.4)
264	6.13	6.16	2.32 (48.3)	2.30 (44.8)	201 (48.3)	249 (44.8)
384	6.53	6.38	2.38 (46.8)	2.27 (44.2)	241 (46.8)	260 (44.2)
528	6.48	6.50	2.35 (45.3)	2.28 (42.2)	260 (45.3)	231 (42.2)
Average	6.30	6.38	2.44	2.31	210	221
S.D.**	0.11	0.10	0.26	0.08	64	49

<sup>†</sup>This value is eliminated for the calculation of the average. <sup>\*\*</sup>S.D. denotes standard deviation.

EC\*, ORP\*\* and SS\*\*\* denote electric conductivity, oxidation reduction potential and suspended solid,

若干あがり, スケールの生成が防止されていると思われる. Fig. 4 は, 塩浸温泉の処理前後の鉄の酸化速度の割合を  $Fe^{2+}/T\text{-Iron}$  (全鉄) で表したものである. 処理前は平均 0.89 であったものが処理後 0.96 になった. また, 蒸留水を全鉄濃度 3 mg/l になるよう硫酸鉄 (II) 七水和物で調整した水を用いて行った実験でも処理前 0.84 が処理後 0.92 になった. このことより, セラミックス流動処理により  $Fe^{2+}$  の  $Fe^{3+}$  への酸化反応が抑制されているのではないかと考えられる. 湧出直後 3.7 mg/l であった SS は, 無処理の浴槽 (設置後 0 時間の treated) では 20.0 mg/l に増加し, 処理後の浴槽では 1.0~3.3 mg/l に減少した. これは処理後, 浴槽の透明度が装置設置前に比べ上昇したことから確認されている.

Table 3 にはスケールを成分分析した結果を示す. 処理後,  $Fe_2O_3$  と  $CaO$  の割合が若干増加し,  $Na_2O$  と  $MgO$  はほとんど変わらず  $SiO_2$  は減少した. スケールの X 線回折プロフィールを Fig. 5 に示す. この図より生成したスケールは, 無定形の酸化鉄であった. Fig. 6 に装置前後の配管内のスケール付着量比較写真を示す. 内径 25 mm (面積 490.6  $mm^2$ ) のテストピースの管の開口部は, 装置設置 1 ヶ月後, 処理前は面積 44  $mm^2$  から処理後は面積 91  $mm^2$  に拡大しており, 処理前に比べて処理後は, 閉塞率が約 1/2 になり, テストピースのスケール付着量は処理後減少

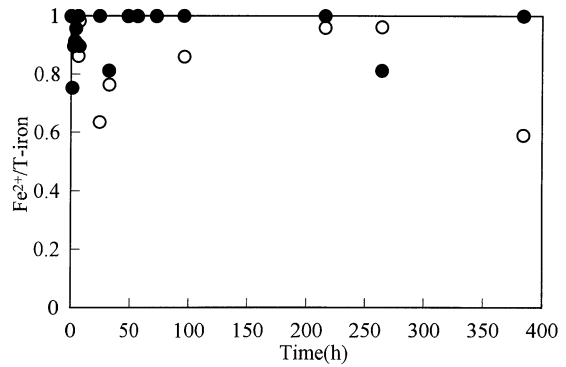


Fig. 4 Time-dependence of  $Fe^{2+}$  component in total iron in Shiohitashi hot spring water. ● : treated water, ○ : non-treated water

apparatus with the fluidized ceramics in Shiohitashi hot spring.

SS*** (mg/l)		Ca <sup>2+</sup> (mg/l)		SiO <sub>2</sub> (mg/l)		Total iron (mg/l)		Fe <sup>2+</sup> (mg/l)	
non-treated	treated	non-treated	treated	non-treated	treated	non-treated	treated	non-treated	treated
3.7	20.0 <sup>†</sup>	120.3	118.1 <sup>‡</sup>	85.7	—	4.86	1.78 <sup>‡</sup>	4.86	1.78 <sup>‡</sup>
7.0	2.7	121.9	116.5	85.0	83.9	3.10	0.68	3.05	0.61
5.5	1.3	121.5	117.6	104.8	83.5	5.10	2.46	3.26	2.46
5.3	1.0	121.9	119.1	—	—	4.70	1.01	3.57	0.82
10.2	2.4	122.7	119.8	83.9	83.1	13.20	1.16	13.20	1.16
6.3	2.3	122.7	119.3	—	—	3.58	2.35	3.58	2.35
5.1	1.1	125.8	115.6	82.2	81.9	3.39	0.79	3.39	0.79
6.0	1.0	123.9	132.9	85.7	82.4	3.65	2.76	3.14	2.76
14.2	1.8	—	—	—	—	12.11	6.70	—	—
4.6	1.9	126.6	131.5	84.6	85.4	4.04	2.20	3.88	2.20
12.4	2.0	98.1	124.6	86.4	85.4	6.28	0.48	6.05	0.39
12.0	3.3	98.9	134.6	84.1	84.0	14.73	0.28	8.71	0.28
17.7	1.7	125.0	121.5	84.6	—	—	—	—	—
8.9	3.3	119.1	123.0	86.7	83.7	6.56	2.05	5.18	1.43
4.3	5.1	9.8	6.9	6.5	1.3	4.22	1.78	3.07	0.92

respectively.



していることがわかった。

### 3.3 小浜温泉での実験

小浜温泉はナトリウム-塩化物泉でアルカリ性の無色透明の湯である。温泉水の温度は、湧出直後は90℃前後であるが、浴槽では約40℃であった。湧出した温泉水を1度タンクにため、タンクから浴槽までの配管系の途中に処理装置を設置した。セラミックス6kgを直径166mm、高さ1,100mmの容器に入れ、流量毎分90~110l(流速85cm/sec)で処理した。その後、温泉水は50mmの塩ビ管でほぼ満管の状態で浴槽内に導入した。Table 4に、各経過時間における処理前後の水質変化を示している。処理前後で、ECはあまり変化が見られず、ORPは若干増加傾向が見られた。SiO<sub>2</sub>と全鉄は、処理前後であまり差は見られなかった。pHは処理後、塩浸温泉と異なり若干減少した。これは湯温(90℃)が低温に変化する過程で、炭酸類の化学形態に変化をもたらすことと、湧出して浴槽に入るまでに温泉水中に含まれた二酸化炭素が気層中で炭酸カルシウムと反応して、Ca<sup>2+</sup>が増加するためではないかと考えられる。Table 2より、Ca<sup>2+</sup>濃度が処理後、間歇的に大きく増加している。これらは、Caスケールの剥離が生じている結果ではないかと考えられる。処理装置設置前は、湯も透明で、タンクと浴槽ではほとんど変化がなかったSSは、装置設置後、処理水が白濁する現象が見られた。これも、スケールなどの不溶物が二酸化炭素により、溶かし出された結果であると思われる。

Table 3に示したスケールの成分表から処理後、スケールのCaOとFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の割合が増加し、SiO<sub>2</sub>とMgOの割合が減少した。Fig. 7のX線回折結果

Table 3 Components in scale determined by electron probe microanalyzer.

Component	Shiohitashi (wt%)		Obama (wt%)	
	Treated	Non-treated	Treated	Non-treated
Na <sub>2</sub> O	0.76	0.75	3.63	3.96
MgO	3.49	3.34	12.70	2.59
SiO <sub>2</sub>	20.33	17.8	26.27	8.49
CaO	4.51	5.01	54.54	85.25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71.12	73.11	0.9	1.94
Cl	0	0	0.98	0.53

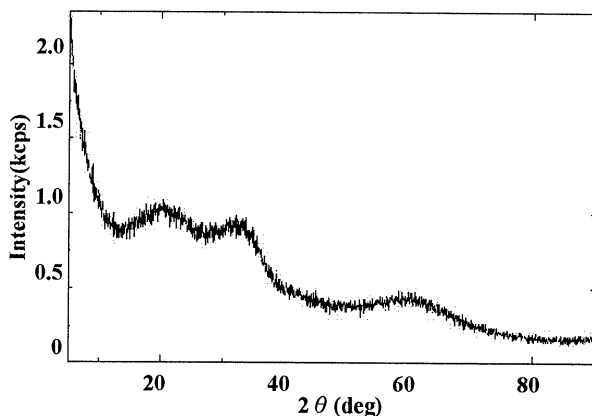


Fig. 5 Result of X-ray diffraction pattern of scale in Shiohitashi hot spring. (Cu target, tube voltage : 30 kV, tube current : 10 mA)

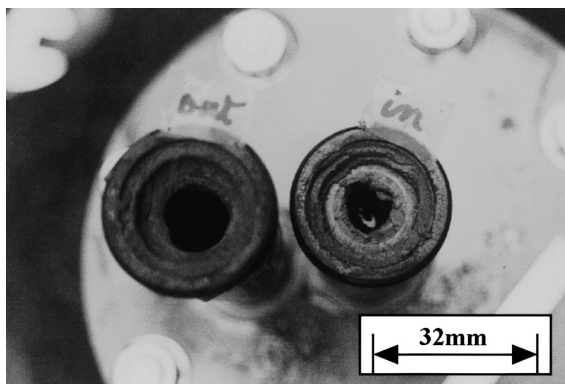


Fig. 6 Micrograph of scales deposited from Shiohitashi hot spring water after 1 month on the pipes of the water treatment apparatus.

Left : treated, Right : non-treated

よりスケールは、アラゴナイト型の  $\text{CaCO}_3$  であった。また Fig. 8 は試験開始 3 ヶ月後の装置前後のテストピース写真である。処理前のテストピースは茶褐色で硬いスケールが多量に付着しているが、処理後はスケールの色が茶色から白色に変化し、付着量は非常に少なくなっており、軟化傾向を示した。

$\text{CaCO}_3$  の析出の度合いを示す飽和指数 (Sat. Ind.) の計算を甘露寺 (1968) により、全炭酸は Table 1 の値を用いて行ったところ、塩浸が 0.3 以下、小浜は 1.5 前後であった。このことより、小浜温泉は  $\text{CaCO}_3$  スケールの付きやすい水質であることがわかった。

#### 4. 考 察

セラミックス流動水処理を行った水中での、 $\text{CaCO}_3$  結晶成長が、未処理の水のそれと比べると遅く、粒子径も小さくなった。結晶濃度や温度の条件が同じ場合、水溶液からの結晶成長は、溶質の溶解度などの物理的性質によって影響されると考えられる (伊藤ら, 1976)。 $\text{CaCO}_3$  に対する溶解度の実験の結果で、処理水の溶解度が無処理水に比べて、若干大きくなる傾向を示したが、ばらつきが大きく、確証を得ることが出来なかった。しかし水処理に

より、水が何らかの物理的な変化を生じ、 $\text{CaCO}_3$  の水に対する溶解度に影響を与えているのではないかと考えている。また、 $\text{CaCO}_3$  のスケール成長には、粒子径の大きさばかりでなく結晶形状も大きく関わっていると言われているが、今回の実験からは形状の違いを見出すことはできなかった。

現地実験では、セラミックス流動水処理を行うことで塩浸、小浜両温泉でスケール付着に対する抑制効果が見られた。両温泉水の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度は 120 mg/l 前後でほとんど差が見られないが、全鉄濃度は、塩浸温泉では 3.39~14.73 mg/l と濃度が高く変動が大きく、小浜温泉は 1 mg/l 以下と低い濃度で安定していた。付着するスケールは、塩浸では鉄、小浜ではカルシウムが主成分である。このように同じ濃度の  $\text{Ca}^{2+}$  が含まれていても、スケールに違いがある要因としては、1) pH (塩浸温泉は 6.37 と弱酸性、小浜は 7.85 と弱アルカリ性)、湧出温度、共存成分など温泉の物理的・化学的環境が違うこと、2)  $\text{CaCO}_3$  の析出度合いを評価する飽和指数が、塩浸温泉では 0.3 以下であるのに対し

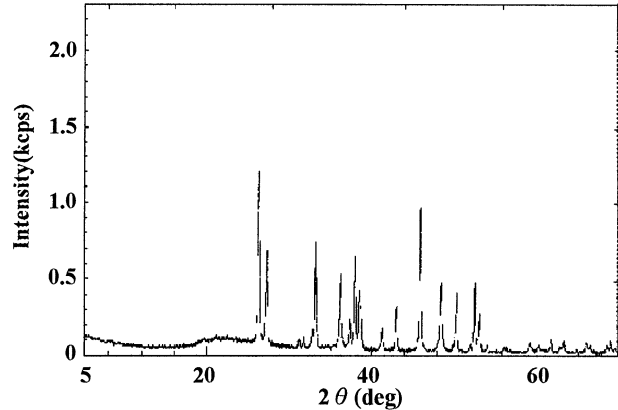


Fig. 7 Result of X-ray diffraction pattern of scale in Obama hot spring.

(Cu target, tube voltage : 30 kV, tube current : 10 mA)

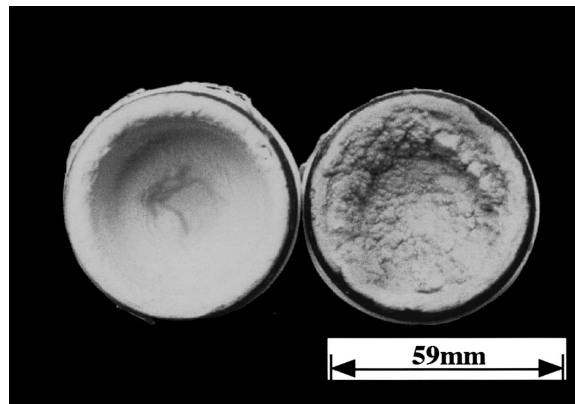


Fig. 8 Micrograph of scales deposited from Obama hot spring water after 3 months on the pipes of the water treatment apparatus.

Left : treated , Right : non-treated



Table 4 Change of hot spring water qualities by a water treatment

Time after installation (h)	pH		EC* (Temp. °C) (mS/cm)		ORP** (Temp. °C) (mV)	
	non-treated	treated	non-treated	treated	non-treated	treated
0	7.92	7.88 <sup>‡</sup>	15.4 (32.0)	15.8 <sup>‡</sup> (31.8)	204 (32.0)	231 <sup>‡</sup> (31.8)
1/6	7.95	7.80	15.6 (31.0)	15.6 (34.8)	190 (31.0)	233 (34.8)
1	8.01	7.85	15.8 (34.2)	14.9 (34.5)	187 (34.2)	192 (34.5)
2	8.00	7.95	15.7 (35.3)	15.5 (31.6)	183 (35.3)	208 (31.6)
3	7.99	7.80	15.6 (35.1)	14.8 (34.2)	169 (35.1)	198 (34.2)
4	7.99	7.83	15.9 (34.1)	14.9 (34.7)	176 (34.1)	182 (34.7)
5	7.95	7.86	16.0 (34.5)	15.0 (34.5)	138 (34.5)	191 (34.5)
6	8.06	7.84	16.1 (34.6)	15.6 (35.0)	175 (34.6)	193 (35.0)
7	7.90	7.80	15.4 (31.3)	15.0 (31.2)	182 (31.3)	197 (31.2)
24	7.72	7.64	16.6 (30.4)	15.6 (20.2)	170 (30.4)	180 (20.2)
28	7.75	7.88	16.1 (34.0)	16.2 (29.0)	166 (34.0)	149 (29.0)
32	7.68	7.60	15.9 (28.3)	15.6 (33.1)	193 (28.3)	202 (33.1)
48	7.72	7.88	16.2 (29.7)	16.0 (25.2)	225 (29.7)	151 (25.2)
56	7.73	7.75	15.9 (34.9)	15.6 (35.0)	164 (34.9)	184 (35.0)
72	7.84	7.92	16.6 (34.2)	15.6 (29.1)	199 (34.2)	193 (29.1)
80	7.88	7.82	16.3 (36.2)	15.6 (33.5)	175 (36.2)	199 (33.5)
96	7.74	7.77	16.2 (35.0)	15.2 (25.8)	198 (35.0)	207 (25.8)
104	7.55	7.67	15.4 (32.8)	15.8 (34.0)	134 (32.8)	168 (34.0)
120	7.96	7.95	15.0 (35.2)	14.6 (31.3)	209 (35.2)	192 (31.3)
128	7.90	7.91	14.7 (35.4)	14.6 (34.9)	194 (35.4)	182 (34.9)
144	7.62	7.90	15.3 (32.1)	14.8 (28.1)	203 (32.1)	192 (28.1)
Average	7.85	7.82	15.8	15.4	182	190
S.D. <sup>**</sup>	0.15	0.10	0.06	0.45	22	19

<sup>‡</sup>This value is eliminated for the calculation of the average. <sup>\*\*</sup>S.D. denotes standard deviation.

EC\*, ORP\*\* and SS\*\*\* denote electric conductivity, oxidation reduction potential and suspended solid,

て、小浜は1.5前後であること、3) 塩浸温泉では酸化鉄のスケール、小浜温泉はCaCO<sub>3</sub>のスケールが生成したことなどが考えられる。

塩浸温泉では処理後温泉の透明度が上がった。これは鉄イオン濃度が高いため、処理を行うことによってFe<sup>2+</sup>のFe<sup>3+</sup>への酸化反応が抑制され、鉄イオンは水への溶解度が高いFe<sup>2+</sup>の状態が存在し、酸化水酸化鉄(Ⅲ)の生成を抑制するために、温泉水中の懸濁物質が減少し、スケールの生成を抑制させたと考えられる。

小浜温泉では処理後、温泉水は白濁し、懸濁物質と濃度が増加し、スケール付着量は抑制された。また、Ca<sup>2+</sup>の濃度が間歇的に大きく変動し、スケールの剥離が生じていると考えられる。これらは、処理水中で生成したCaCO<sub>3</sub>は粒子径が小さく浮遊性があるため、沈降をせず、浮遊粒子として流されることでスケールの生成を抑制したと考えられる。しかし、Ca<sup>2+</sup>の濃度の変動は、スケール化したCaCO<sub>3</sub>の影響も考えられ、セラミックス流動処理装置の効果のみであるとは言い切れない部分があり、今後の研究課題と考えている。

apparatus with the fluidized ceramics in Obama hot spring.

SS*** (mg/l)		Ca <sup>2+</sup> (mg/l)		SiO <sub>2</sub> (mg/l)		Total iron (mg/l)	
non-treated	treated	non-treated	treated	non-treated	treated	non-treated	treated
6.2	6.4 <sup>±</sup>	148	146 <sup>±</sup>	49.1	50.1 <sup>±</sup>	0.26	0.59 <sup>±</sup>
4.9	23.5	132	172	48.8	51.5	0.15	0.48
6.0	5.0	35	367	—	—	0.35	0.34
6.0	6.8	—	—	—	—	0.51	0.48
5.2	4.6	—	—	47.1	50.2	0.34	0.42
5.3	4.5	233	412	—	—	0.51	0.36
9.4	4.2	650	141	—	—	1.18	0.19
6.2	4.7	212	272	47.5	48.7	0.28	0.28
3.7	8.0	249	895	37.5	34.4	0.25	0.25
5.8	5.7	153	396	—	—	0.31	0.39
6.2	5.2	204	171	—	—	0.47	0.42
5.3	77.0	186	187	47.5	37.4	0.22	1.44
6.5	30.7	118	141	47.9	49.3	0.31	0.49
5.3	7.5	166	91	48.8	46.9	0.56	0.10
5.1	12.8	94	665	31.1	34.7	0.24	0.10
6.8	5.7	123	557	39.8	39.8	0.67	0.37
5.5	55.7	133	132	37.5	36.2	0.14	0.71
4.7	8.0	134	182	38.0	48.7	0.29	0.06
6.0	41.9	142	423	47.5	49.0	0.42	0.93
5.7	6.2	376	605	47.3	48.6	0.34	0.33
5.8	6.5	179	127	49.2	47.8	0.53	0.21
5.8	16.2	196	330	44.0	44.5	0.41	0.42
1.1	20.1	135	228	5.9	6.4	0.23	0.32

respectively.

## 5. ま と め

本装置は、水流を利用しての水処理であるため、動力に要するコストがほとんどかからず、かつ装置が停止しない限りメンテナンスは必要としない。また、水処理装置以降の配管系のスケール化が防止され、セラミックスからの成分溶出もセラミックスへの吸着もないため、温泉の成分への影響もないという利点がある。

本実験において、セラミックス流動水処理を行うと、テストピースのスケール付着量がかなり少なくなり、スケール付着の防止効果が確認できたが、スケール除去に対しては温泉水中のイオン増加から示唆されるだけで、明確にはできなかった。今後、処理水のスケール抑制効果のメカニズムについて不明の点が多いので、温泉水中のイオンとの影響も含め詳細に検討を行う予定である。

なお、セラミックス流動水処理装置は、西日本旅客鉄道株式会社の新幹線の全車両において、トイレの尿石付着防止として、実用化されている。

## 謝 辞

本実験に際して、格別の便宜を図っていただきました、鹿児島県牧園町塩浸温泉福祉の里および長崎県小浜町三菱長崎機工(株) 保養所関係者の皆様、また分析に関して絶えず適切にご指導下さいました宮崎大学名誉教授志摩健介先生および宮崎大学教授保田昌秀先生に深く感謝致します。さらに、適切なアドバイスやご指導を下さいました2名の査読の方に、心よりお礼申し上げます。

## 引用文献

- Dalas E. and Koutsoukos P.G. (1990) : Calcium carbonate scale formation and prevention in a flow-through system at various temperatures, *Desalination*, **78** (3), 403-416.
- Donaldson J.D. (1988) : Scale prevention and descaling, *Tube International*, **7** (1), 39-42,49.
- Higashitani K., Kage A., Katamura S., Inai K. and Hatade S. (1992) : Effects of a Magnetic Field on the Formation of CaCO<sub>3</sub> Particles, *Journal of Colloid and interface science*, **156**, 90-95.
- 伊藤潤二 (1978) : 大沼地熱発電所熱水輸送管のスケール除去, *地熱*, **15** (2), 1-7.
- 伊藤糾次, 犬塚直夫 (1976) : 結晶成長の機構, *結晶成長*, コロナ社, 37-57.
- 甘露寺泰雄 (1968) : 温泉水の飽和指数に関する研究 (第1報), *温泉科学*, **19**, 15-25.
- Nancollas G.H., Kazzmierczack T.F. and Schuttringer E. (1981) : A controlled composition study of calcium carbonate crystal growth : the influence of scale inhibitors, *Corrosion*, **37** (2), 76-81.
- 野邑憲二 (1998) : 噴気沸騰泉における揚湯管等のスケール付着抑制について, *温泉工学会誌*, **26**, 1, 55-59.
- 山村隆男, 石崎 徹, 高須一広 (1991) : 特殊ピグによる地熱熱水配管系のスケール除去, *地熱*, **28**, 425-435.
- 吉永鐵二郎, 松本龍彦, 柳ヶ瀬健次郎 (1987) : 地熱水中のシリカによるスケール付着を防止する方法 (試薬添加法Ⅱ), *地熱*, **24** (3), 30-44.