



原 著

玉川温泉酸性水の中和と水質改善

岩手大学工学部応用分子化学科

梅津 芳生

(平成5年7月5日受付、平成5年7月22日受理)

Neutralization of Tamagawa Hot Spring Acid Water and Improvement of Water Quality of the Tamagawa River

Yoshio UMETSU

Department of Applied Chemistry and Molecular Science,
Faculty of Engineering Iwate University, Ueda, Morioka, Japan

Abstract

The Tamagawa Hot Spring, Akita Prefecture, Japan, which has a pH of 1.1~1.4 a water temperature 98°C and an artesian flow rate 9m³/min, is well-known for much of the free hydrochloric acid it contains. The optimums for neutralizing the acid water have been found as follows:

- 1) A cylinder-cone type reactor with the angle of repose 60°, reinforced with glass-fiber, should be used, into which the acid water will be introduced from its bottom and be let out of the top of the reactor;
- 2) Neutralizer limestones should be crushed ones with grain sizes 5~25 mm;
- 3) Keeping the acid water concentration of the pH 8.4 acidity at about 4000 mg/l (as CaCO₃), and letting the water run with the flow rate 1.6 m³/min, we gained a neutralization percentage of 75% (decrease in pH 8.4 acidity).

An industrial operation, using a reactor of 18.6 m³, done on the basis of the above test results, showed 79 % in neutralization percentage.

The acid water neutralization operation now being conducted improves water quality up to pH 5.31, downstream at the point of the Tamagawa dam, and enables some fish to live there.

1.はじめに

東北地方の火山地帯には、強酸性温泉が多く湧出している。これらの温泉水は河川に流入し、その流域一帯の農業、水産業、河川構造物などに被害を及ぼし、地域の開発と利水とを著しく困難にしている。中でも、秋田県雄物川支川である玉川はわが国有数の酸性河川で、水質改善対策が大きな課題となっていた¹⁾。

玉川の酸性の原因は玉川温泉にあって、温泉98℃、湧出量約9m³/minでありpH 1.1~1.4を示す塩酸一硫酸強酸性水が流入し、源泉の約20km下流にある玉川ダムサイトでpH 3.0~3.5、田沢湖でpH 4.0~4.5および約50km下流の田沢疏水地でpH 4.5~5.5の水質の主要因となっていた(Fig. 1参照)。

林²⁾によれば、玉川温泉酸性水の水質改善対策は1941年(天保12年)秋田佐竹藩の頃から手掛けられ、明治、昭和と除毒の試みがなされていたが、いずれも根本的な解決策とはなり得なかった。後藤³⁾によれば、玉川ダムの建設を契機に抜本的な恒久対策の実施が望まれ、1975年玉川毒水対策技術検討委員会が設置され、玉川ダム地点においてpH 4、田沢湖pH 6を確保する水質改善目標を秋田県知事に答申している。

答申に基づいて、建設省では、種々なる機関に研究を委託し、実操業上の最適条件を求めてきた。本研究は玉川温泉水の中和試験の結果に加えて、玉川の水質予測の結果と1991年中和処理施設の稼働後の結果について比較検討したものである。

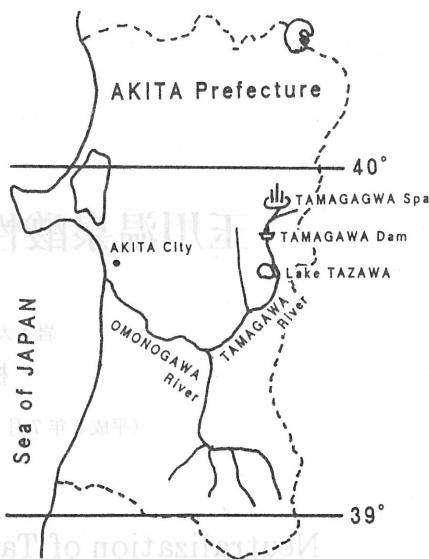


Fig. 1 The location of the Tamagawa hot spring and the Tamagawa river basin are shown

2.1 中和試験

2.1.1 実験試料

石灰石は岩手県赤沢の白竜石灰化工(株)で生産されたもので、CaCO₃として98.86%の純度を示している。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を用いた。

2.1.2 実験装置

耐酸塗料を上塗した、底面2×2m²、内容積8m³の箱形コンクリート製(以下、角型と呼称する)、および、内容積8m³のガラス繊維で強化したプラスチック製(FRP)で、上部が円筒形、下部が円錐型(以下、円錐型と呼称する)の反応槽を用いた。

2.1.3 実験操作

反応に使用される酸性温泉水は一旦タンクに貯蔵し、落差を利用して、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。

石灰石は反応によって溶解した量だけ隨時反応槽の上部から投入して補給した。反応後に採水した試料水は直ちに東洋濾紙No.5Cで吸引濾過し、各成分の分析を行った。

2.2 水質予測試験

酸性水は玉川温泉大噴泉から発して、渋黒川に入り、玉川に合流しており、玉川ダム地点までに、主な流入支川が7本ある。これら河川の流域面積、流量、流達時間を考慮して、玉川温泉大噴泉中和処理水に所定量の支川水を混合、攪拌し、水質変化を観測する。混合の割合は、流況を渴水量、低水量、平水量、豊水量に分けて行った。

3. 結果と考察

3.1 中和効果

1978~1992年に至る期間の玉川温泉大噴泉の溶存化学成分の経年変化を各年の平均値としてTable 1に、また、1951~1992年までのCl⁻およびSO₄²⁻の経年変化についてFig. 2に示した。

中和効率は酸性水の中和前後の8.4酸度(8.4 Ax)減酸効率で表現することにした。この場合の8.4酸度とは酸性水をpH 8.4まで中和に要した規定NaOHの適定量をCaCO₃量に換算した量(mg/l)である。

Table 1において、15年前から現在にいたる泉質は、すべての成分において減少の傾向にあることがわかる。SO₄²⁻含量においては1990年に1000 mg/lを割っている。しかし、後藤³⁾によれば、1954年にも900 mg/l台の記録があり、濃度的に変化していることが知られている。大噴泉の地球化学的研究については多くの報告がみられるが、古川ら⁴⁾および加藤⁵⁾によればトリチウムの測定(12.8 TR)から約5年の滞留時間もつリザーバーがあるとしている。ま

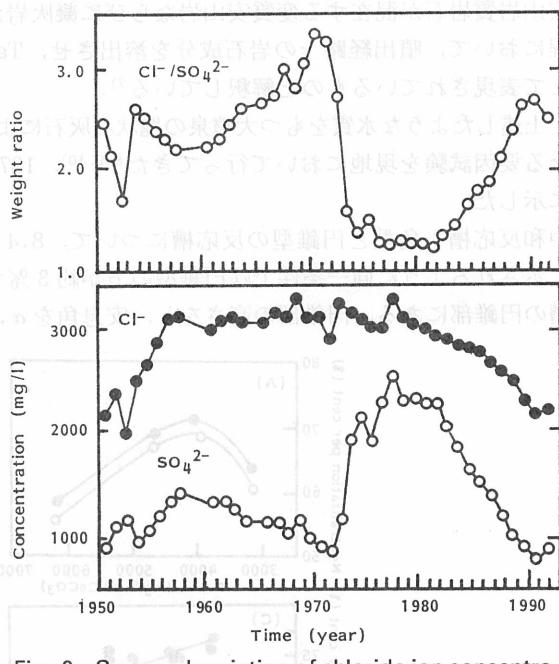


Fig. 2 Seasonal variation of chloride ion concentration and sulfate ion concentration in the Ohbuke vent thermal acid water at the Tamagawa hot spring head, 1951-1992

Table 1 Seasonal variation of Tamagawa hot spring water chemical composition

Year	Wt (°C)	pH	8.4Ax (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	T-Fe (mg/l)	Al ³⁺ (mg/l)	SiO ₂ (mg/l)	T-As (mg/l)
1978	98.0	1.11	7500	3361	2590			175	61	177	148		
1979	97.4	1.13	7041	3170	2445			116	40	169	168		
1980	97.5	1.12	6672	3095	2361			108	50	153	206		
1981	97.3	1.21	6737	3047	2321			103	42	133	183		
1982	97.4	1.17	6232	2985	2133			101	34	111	155		
1983	98.1	1.16	5953	2945	2102	31	55	92	32	131	154	245	3.2
1984	97.7	1.16	5676	2916	1916	33	54	99	36	106	116	256	2.9
1985	97.9	1.17	5421	2780	1655	33	52	98	33	93	123	267	2.9
1986	97.4	1.13	5323	2763	1570	32	47	99	34	86	105	268	3.1
1987	97.8	1.21	5025	2635	1416	31	48	91	32	77	107	246	3.1
1988	98.1	1.24	4656	2568	1204	32	50	92	35	66	115	253	3.1
1989	97.3	1.24	4507	2526	1043	30	48	90	33	63	104	269	3.0
1990	95.3	1.37	4061	2227	839	28	45	87	30	52	95	271	2.8
1991	98.2	1.39	3933	2157	804	26	41	86	35	51	50	271	2.7
1992	97.9	1.35	4178	2197	874	28	46	93	37	60	65	285	3.0

T-Fe: Fe³⁺+Fe²⁺, T-As: As^V+As^{III}, 8.4Ax: pH8.4 acidity (as CaCO₃mg/l)

た、大噴泉はB/Clモル比0.03, Cl⁻>SO₄²⁻, N₂/Ar比200, He/Ar比0.2, δD-60, δ¹⁸O-8であって、δD, δOは天水依存線より大きく右ヘシフトしていること、δ³⁴S+27などから、マグマ発散物の寄与を強く受けているとしている。大噴泉付近のボーリング調査⁶⁾によると、地下60mまでの地質は安山岩質岩石が混在する変質安山岩ならびに凝灰岩からなっており、大噴泉は地表に湧出する過程において、噴出経路上の岩石成分を溶出させ、Table 1に示すように、経年的に水質の変化として表現されているものと解釈している⁷⁾。

上述したような水質をもつ大噴泉の塊状石灰石による中和について、最適条件を求めるため種々なる要因試験を現地において行ってきた^{8, 9, 10)}。1979年から1988年までの結果を要約してFig. 3に示した。

中和反応槽：角型と円錐型の反応槽について、8.4Ax減酸効率を比較してみると、Fig. 3 (A)に示されるように同一条件では円錐型の方が約3%大きい結果が得られた。この差は円錐型反応槽の円錐部にある、円錐部の高さをh, 安息角をα, 切断面の面積をSとするとき¹¹⁾

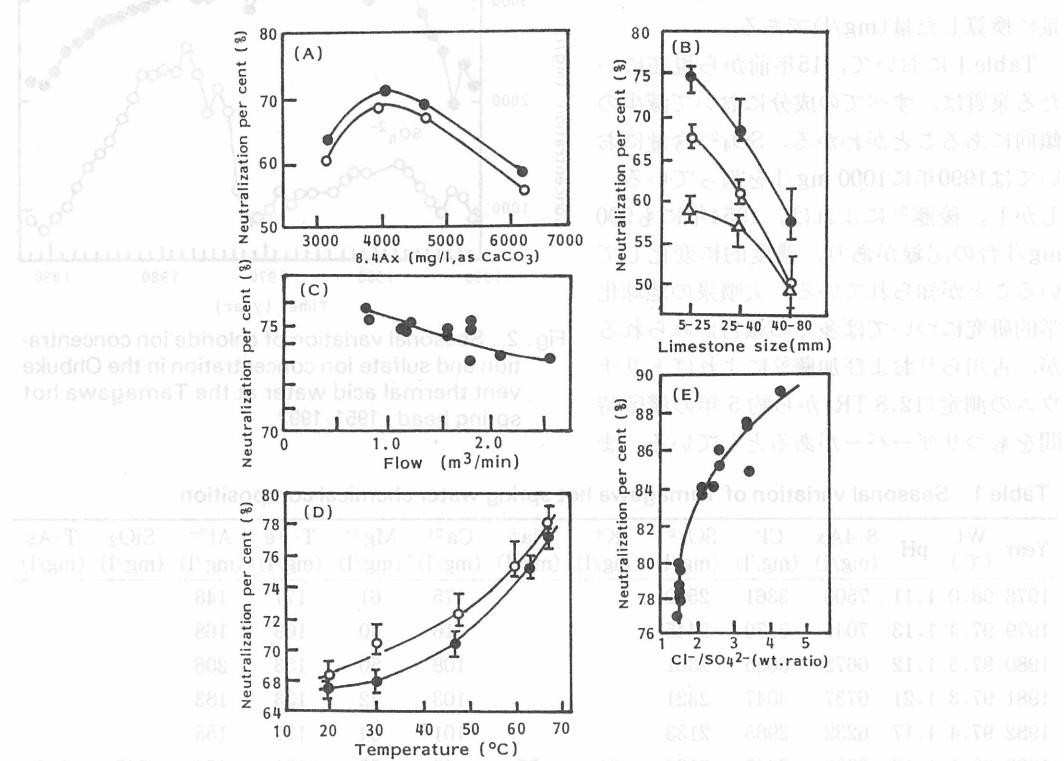


Fig. 3 Effect of reactor form, limestone size, flow rate, temperature and the composition ratio of chloride ion to sulfate ion on neutralization percentage

(A) : (●) cone type reactor; (○) rectangular type reactor; grain size of limestone 5-25 mm; water temperature 36-66°C; retention time of water 5 min. (B) : cone type reactor 8 m³; retention time 5 min; 8.4 Ax of acid water, (●) 3884-4781 mg/l; (○) 5602-5765 mg/l; (△) 5825-6530 mg/l as CaCO₃; water temperature 50-58°C. (C) : cone type reactor 8 m³; limestone size 5-25 mm; 8.4Ax 4201-4425 mg/l; water temperature 47-51°C. (D) : cone type reactor 0.42 m³; limestone size 5-25 mm; 8.4Ax 4500 mg/l; retention time, (○) 5-7 min; (●) 3-4 min. (E) : cone type reactor 0.01 m³; limestone size 5-25 mm; retention time 5 min; water temperature 50-52°C.

ことがわかった。しかも、Fig. 5 に示されるように、内容積10lの円筒部の長い反応槽における槽内のpH分布結果をみると、反応水が系外に溢流する直前にpH値が高まっていることもわかった。これは反応水によって洗われていない塊状石灰石表面に付着している微粉末石灰石の中和効果のためである。微粉末付着石灰石は上部から絶えず補給されるから高pH値は維持できる。

通水流量：中和速度を低下させない範囲内なら、流量が大きい方が好ましい。Fig. 3 (C)の結果から1.0～2.0 m³/minまで中和効率に大差はないようみえる。しかし、1.6 m³/minを超えると溶解が進んだ粒径1～2 mmの微小石灰石粒が系外へ流失することがわかった。従って、本実験の8 m³反応槽の場合、みかけの滞留時間が5 minである流量1.6 m³/minが最適と判断した。

温度：反応温度は高温ほど反応効率は大きい(Fig. 3 (D))。玉川温泉の場合、酸性水の負荷量がほとんど大噴泉一箇所で占められているので、泉温98℃

の温泉水を約500m離れた中和処理場まで導水しても60℃近い水温を得ていることがわかった。この温度における中和効率は75%の高効率が得られているので十分である。

Cl⁻/SO₄²⁻濃度比：酸性水の石灰石による中和を考える場合、Cl⁻とSO₄²⁻の濃度比が重要な要因になる。SO₄²⁻濃度に対して、Cl⁻濃度が大きいと、石灰石表面で生成されるCaCl₂の溶解性はCaSO₄に比べて大きいから、中和効率が大きくなる。Fig. 2 から、Cl⁻/SO₄²⁻比も経年的に変化がみられ、近年、Cl⁻濃度もSO₄²⁻濃度も減少の傾向があるものの、その比は増大の傾向にある。Fig. 3 (E)は大噴泉を河水で希釈し、これに、NaClまたはNa₂SO₄を加えて、種々なるCl⁻/SO₄²⁻重量比になるよう調整し、かつ8.4 Ax 4300 mg/lになるように調製した酸性水の中和効率の結果である。近年の大噴泉のCl⁻/SO₄²⁻重量比は2.6の水質を示しているので、Fig. 3 (E)より単純に読みとると84～85%の高効率が得られた。

以上の結果をまとめると、実操業上の中和最適条件はつぎのようになる。

反応槽は底部が円錐形、上部が円筒形の円錐型がよい。石灰石の粒径は市販品で最小ふるい分けの5～25 mmがよい。酸性水の濃度は温度をあまり低下させないで、しかもセッコウ析出のない8.4Ax 4000 mg/lくらいがよい。通水量は微小石灰石の槽外への流失を防ぐ1.6 m³/minの流量がよい。このような条件では水温は60℃を保つことができ、中和効率75%は確保できる。

3.2 実操業における中和効率

酸性水の中和に関する最適条件の報告にもとづき、建設省では、1988年玉川温泉地区に中和処理施設の建設着工に入った。1989年の竣工とともに試験運転を開始し、1991年本運転稼働に入り現在に至っている。

実操業における反応槽は下部が安息角60°、高さ1.95mの円錐型、上部が高さ1.92m、直径3.05mの円筒形で、円錐部と円筒部は同円で接続されている内容積18.6 m³のサイロ形である。円錐部の底部には直径0.9mの目皿が置かれており、目皿の穴は直径1 cmである。

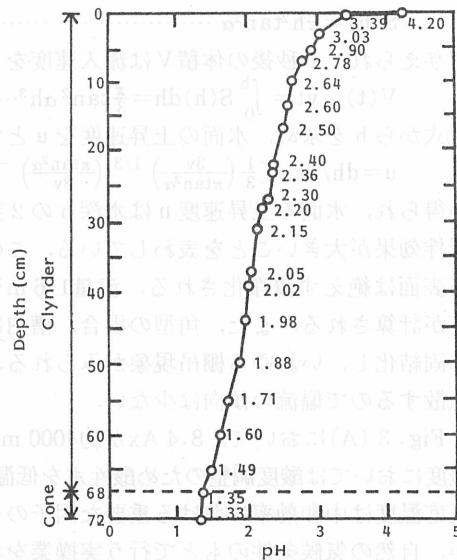


Fig. 5 Relation between pH changes and neutralization reactor depth
limestone size 5-25 mm; 8.4 Ax 4560 mg/l; flow rate 2.0 l/min; water temperature 45-48°C.

円錐型反応槽は6槽建設され、うち5槽が常用され1槽は予備にしている。石灰石は石灰石サイロからベルトコンベアでコントロールされながら反応槽上部から供給される。酸性水は自然落差によって反応槽の下部に導水され電力を使用することがない。

水質測定および管理は自動観測装置で行い、温度、pH、電導度、8.4酸度について1時間ごとに、酸性水と中和処理水についてモニターしている。1992年9月13日の測定値は大噴泉水を河水で希釈した酸性水が、水温59.5°C, pH1.44, 比電導度5790μS/cm, 8.4 Ax 768 mg/lとなっている。中和効率は79.0%と計算され、月平均では78.95%の高効率を得ていて現時点では当初の目的を達成している。

3.3 水質予測と水質改善

1981年10月28日、大噴泉、東沢、各務沢、冷水沢、渋黒川、大深川(玉川)、小和瀬川、湯渕川の玉川流域河水ならびに玉川温泉の石灰石による中和試験時の中和処理水(中和効率75%)を採水し、大噴泉水が玉川ダム地点まで到達する間の途中流入支川の流況を考慮し、大噴泉水に河水を所定の割合で混合した。水温15°Cで、それぞれの流達時間だけ攪拌して、玉川ダム地点の水質予測に関するモデル試験を行った結果をFig. 6に示した。Fig. 6における破線0%がそれである。Fig. 6には、湧出量9 m³/minの大噴泉水を何%取水して中和処理(中和効率75%)すれば玉川ダム地点のpH値がいくらになるかについても示してある。予測pHを破線でつないだ百分率は中和処理される大噴泉水の取水量比率を表わしている。すなわち、玉川ダム地点においてpH 4.0を確保するには、渴水時で95%，低水時で90%，平水時で80%大噴泉を取水して、8.4 Axの減酸効率を75%になるように中和すればよいことを示している。1982年は中和処理事業を行っておらず、石灰石を野積みにして、その上からトンネルで導水された酸性水の一部を散水していた時期である。そのときの調査ではFig. 6に示す1982年のpH値が得られ、平水時ではpH 4.0に達していない。中和事業稼動後の1990年、1992年の平水時におけるpH値はそれぞれ5.02および5.35を得ている。このときの大噴泉水の取水率は95%，中和効率は76.8%であった。いずれも明らかに水質改善が認められる。

1992年11月3日に行った大噴泉、中和処理前後、玉川ダム地点の水質調査の結果をTable 2に示した。中和処理場における大噴泉水の取水率は95%である。大噴泉の約3%は玉川温泉のホテルで利用され、また導水路の漏水などで合せて5%は中和処理できず渋黒川に排水されているので95%以上の取水率はのぞめないので現状である。Table 2から、処理場における中和効率は78.07%と計算される。酸性水のCl⁻/SO₄²⁻比も2.31と大きく、高中和効率に寄与している。中和処理直後のFe²⁺はあまり酸化されず、T-Feの内容はほとんどFe²⁺である。Al³⁺もほとんどそのまま流出している。860 mg/lのSO₄²⁻濃度はセッコウ析出濃度以下で、反応槽中の石灰

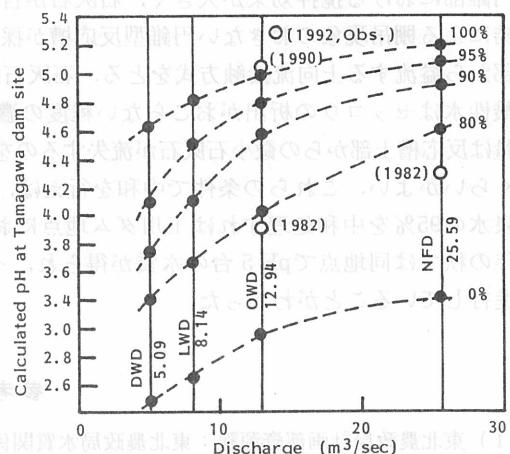


Fig. 6 pH at the Tamagawa dam site, predicted from the rate of the amount of water to be taken for neutralization from its source the Ohbuke spring acid water, where the neutralization percentage is 75%
 (●) estimated pH; (○) observed pH; (DWD) droughty water discharge; (LWD) low-water discharge; (OWD) ordinary water discharge; (NFD) ninety five dayrunoff; the percentage are shown the amount of treated the Ohbuke water.

Table 2 Water quality of Tamagawa hot spring and Tamagawa dam site

	Tw (°C)	pH	8.4Ax (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	T-Fe (mg/l)	Al ³⁺ (mg/l)	Sp.Cond. (μS/cm)
Hot spring	98.0	1.20	4240	2217	888	100	34	68	58	26400
Before neutralization	57.5	1.44	3575	1985	860	96	29	60	52	22600
After neutralization	55.8	3.85	784	1935	846	1248	43	41	46	5990
Dam site	11.3	5.31	20	25	19	21	2.5	0.1	0.5	138

T-Fe: Fe³⁺+Fe²⁺, Sp.Cond.: Specific conductivity

Flow down: Tamagawa hot spring→The Neutralization work→Tamagawa dam

石表面は清浄であった。これらの結果から玉川ダム地点ではpH 5.31が記録され水質改善の主要因となっている。恒久中和処理施設の稼動により、1975年に設置された玉川毒水対策技術検討委員会の答申の目標である玉川ダム地点におけるpH 4.5、神代ダム地点でpH 6は確保できた。田沢湖水の水質が向上し、エゾウグイの生息が広範囲にわたって確認されている。また1992年10月には玉川ダム地点において複数の人によってイワナの生息が確認され、中和処理稼動後わずか2年で清浄化が得られたことは喜ばしい。

4. まとめ

恒久対策を前提とした安価で確実、しかも単純な処理機構をもつ中和処理方式を検討した結果、円錐部における攪拌効果が大きく、石灰石が自重で流下する重力流が順調なマスフローとなり凝結による棚吊現象のおきない円錐型反応槽が採用された。酸性水は反応槽の下部から導水し、上部から溢流する上向流接觸方式をとる。石灰石は市販品中最小粒径級の5~25 mmが選ばれた。酸性水はセッコウの析出がおこらない程度の濃度(SO₄²⁻ 1400 mg/l以下)に河水で希釈し、通水量は反応槽上部からの微小石灰石が流失するのを防ぎ、かつ大きな処理能力を考慮して1.6 m³/minくらいがよい。これらの条件で中和を行えば、8.4 Ax減酸効率で75%が得られた。また、大噴泉水の95%を中和処理すれば玉川ダム地点においてpH 4.0以上を確保することができる。1992年の秋では同地点でpH 5台の水質が得られ、イワナの生息も確認され、水質の改善が明らかに進行していることがわかった。



参考文献

- 1) 東北農政局計画部資源課：東北農政局水質関係業務資料(1979).
- 2) 林久人：秋田大学総合科目研究紀要, 54 (1987).
- 3) 後藤達夫：温泉科学, 41 (1), 1 (1990).
- 4) 古川孝文, 山本雅弘：日本地球化学会年会講演要旨集, 248 (1992).
- 5) 加藤久遠：三菱マテリアル(株)資料, (1991).
- 6) 明治コンサルタント(株)：玉川温泉酸性水処理についての地質調査総括書, (1973).
- 7) 岩崎岩次：温泉科学, 30, 104 (1979).
- 8) 梅津芳生, 後藤達夫, 浅部喜幸：温泉科学, 32 (4), 164 (1982).
- 9) 後藤達夫, 梅津芳生, 浅部喜幸：工業用水, 299, 40 (1983).

- 10) Yoshio Umetsu : 温泉科学, 39 (3), 108 (1989).
 11) Barton, P. and Vatanatham, T. : Environ. Sci. Tech., 262 (1976).
 12) 小坂丈予：近藤連一先生追悼記念誌, 165 (1981).

温泉酸性水の中和と水質改善

主　要　部

(説明書による)(英語)

Description Figures Taken by Neutralization of
The Tamagawa Acid Water

Yoshio UMETSU

Department of Applied Chemistry and Molecular Science,
Faculty of Engineering, Nagoya University, Tsurumai, Showa-ku, Nagoya

Abstract

The neutralization of the acid water from the Tamagawa Hot Spring, Atsuta Prefecture, Japan with carbonated mineral water was investigated from the perspective of the acidic-base reaction of the water treatment in river. With the rise of H_2O of the river water in the neutralization process, the rate of the reaction decreased gradually by the formation of hydrogen film such as alumina phosphate and carbon dioxide on the surface of the filter material. In case of the treatment of the acid water containing slightly concentrations of SO_4^{2-} of the temperature, the basicity of the acid water was also decreased on the surface of the filter media. In case of more than 100 mg/l calcium ions added to the filter media, little and slight water separation saponification, the impurities in the wastewater such as $\text{Ca}-\text{dihydrogen phosphate}$ together with the during the neutralization process and pH control of the wastewater together with the precipitation phenomena above. According to the C-benzene method, the long residence time of the neutralization water was found to contribute with Al^{3+} , ion in the river water and of accumulation of clay minerals. The properties of the river-bottom sediment may be influenced on the river-bottom. The bioavailability of Fe^{2+} ion with $\text{Li}-\text{molybdate}$ solution of 10^{-12}M was also tried to observe if it shows the Hg pollution the neutralization. However, Fe^{2+} ion concentration was rapidly oxidized, because the precipitate was precipitated by a pipe CI. For concentration,

言　　義　　編

ひさご嬌處の量をす。1 Hg, min/m² m² 價量出斯。JCS93年秋原大さくは玉川温泉湯川河畔田村
の界隈であるアメニティ水場アーモンテミのうそ、お泉町嬌處墨井草嬌處市本山町嬌處
の害銷ふりはう帶一難病、みたまはE. coli の量荷貯木野川嬌處の因泉町湯川河原大さくは玉川温泉
この本出の見き薬處職業の本題本式水さくは酸性水素鋼さくは古、あ式のうそ、ひにて木野川嬌處
嬌處のみだるら未ま持柔園嬌處中、はも御神祇廟中御小館人時じまく嘗藝敷アヒウメ用中御殿
高によき「09角恩室依器子」、御内頭泉湯川河原大。1989年10月25日支那果樹の子、
「式水さくは酸性水素钢さくはE.81静容内D.延高H.D.90.1を高、m² 50.8留奇試器土、總體目G.m² 15