

箱根町蒸気造成温泉のアルミニウム沈澱物について

(その2) 阿字ヶ池湧水の中和処理*

平野富雄, 大木靖衛, 栗屋 徹, 鈴木孝雄

神奈川県温泉研究所**

Aluminum Flocks Yield in Mineral Waters Heated by Geothermal Steam

(Part 2) Neutralization of Acid Sulfate Water

by

Tomio HIRANO, Yasue ŌKI, Tōru AWAYA and Takao SUZUKI

Hot Spring Research Institute of Kanagawa Prefecture

Hakone, Kanagawa

(Abstract)

Acid sulfate water, issuing from the swamp Ajigaike, is heated by geothermal steam and used for bathing. As the water dissolves aluminium at about 20 ppm, a lot of aluminum flocks appear by its neutralization, resulted serious problem in transparency of bath water.

Neutralization of the water is required for the common use of the heated water. Several methods of neutralization are chemically and economically examined using lime-stones, slightly alkaline thermal water etc.

A neutralization plant using lime-stones combined with a filtration system using quartz sand is most preferable for its economical maintenance.

*前報は平野富雄, 大木靖衛, 栗屋徹, (1973), 箱根町蒸気造成温泉のアルミニウム沈澱物について, 神奈川温研報告, Vol. 4, No. 2, 65—72.

**神奈川県箱根町湯本997 〒250-03

神奈川県温泉研究所報告 第5巻, 第2号, 59—66, 1974

1. はじめに

箱根町芦ノ湯の阿字ヶ池の近くに、水温 26.5°C 、 $\text{pH}3.5\sim 3.9$ の地下水（以下『阿字ヶ池湧水』とよぶ）が自然湧出している。箱根町公営事業課はこの湧水に火山蒸気をふきこんで、試験的に温泉を造成して給湯したところ、元箱根地区の旅館の浴槽で垢のようにふわふわしたフロックが生じ問題になった。調査の結果このフロックは、阿字ヶ池湧水の pH が浴槽でのうすめ水などにより上昇したため、溶けていたアルミニウムイオン (Al^{3+}) が水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) となって沈澱したことが判った（平野ら、1973）。

このため、阿字ヶ池湧水を温泉造成に用いる場合には、あらかじめ処理をして Al^{3+} を除去しておくことが考えられた。

2. 浴槽で水酸化アルミニウムの沈澱を生じない温泉造成用水の条件

造成温泉が浴槽で $\text{Al}(\text{OH})_3$ のフロックを生じないためには、温泉造成用原水は次のいずれかであれば良い。(a). 原水に Al^{3+} が溶存していない。(b). 原水に Al^{3+} がとけていても pH が十分に低く、うすめ水をして $\text{Al}(\text{OH})_3$ が生成しない。(c). 原水に Al^{3+} が溶けていても、給湯前に処理して除去しておく。これらの条件を箱根町公営事業課の温泉造成施設がある湯ノ花沢の水事情にあてはめると、現状では阿字ヶ池湧水を処理して使用する以外に温泉造成用水の十分な確保はむずかしいと思われる（表1）。

3. 阿字ヶ池湧水の処理法

アルミニウムの溶解度の測定は GAYER, K. H., et al (1958), 後藤 (1960), KRAUSKOPF, K. B., (1967) や鈴木ら (1973) によって行なわれている。図1は鈴木ら (1973) の求めたアルミニウムの溶解度曲線である。 18°C では、 $\text{pH}4.5$ で Al^{3+} の溶解度は $10^{-2.69}\text{mol}$ (55.1ppm), $\text{pH}5$ では $10^{-4.19}\text{mol}$ (1.74ppm), $\text{pH}5.5$ では $10^{-5.69}\text{mol}$ (0.055ppm) となり過剰のアルミニウムは $\text{Al}(\text{OH})_3$ のフロックとなって沈澱するので、それを迂回

すれば、 Al^{3+} を除去することができる。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は両性化合物のため、アルカリ性でもとけるので 18°C の場合 $\text{pH}8$ 以上にあげるのは好ましくない。

$\text{pH}3.5\sim 3.9$ の阿字ヶ池湧水を中和するための中和剤としては一般に次のようなものが考えられる。(a) 苛性ソーダ (NaOH), (b) 石灰乳 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 又は副産石灰（カーバイド滓、主成分 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), (c) 石灰岩, (d) 中性又は弱アルカリ性の温泉又は地下水。

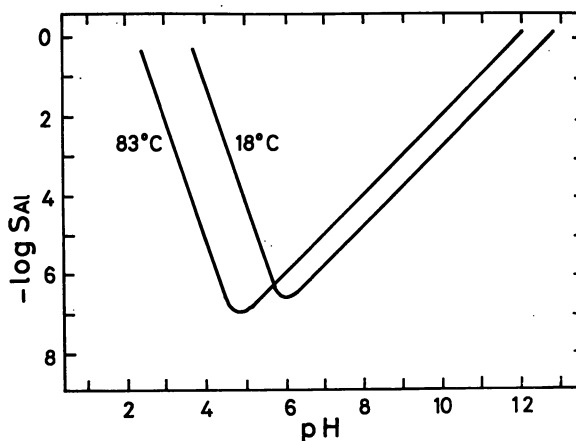


図1 アルミニウムの溶解度曲線（鈴木ら、1973）

表1 アルミニウムの沈澱を生じない温泉造成用水

造成用水の条件	水源の例	長 所	短 所
Al ³⁺ が溶存していない	1. 箱根町々営温泉 1～3 号 2. 町営水道水 3. 紀ノ国屋湧水	特別な処理施設が不用	1. 温泉量が増加できない（町営温泉） 2. 水道需要と競合する（水道水） 3. 湯ノ花沢付近に良好な水源がない
Al ³⁺ が溶けていても pH が十分に低い	1. 例えば湯ノ花沢の与右衛門湯	特別な処理施設が不用	1. 腐蝕の問題 2. 石けんが使えない 3. 水量が不安定 4. 芦ノ湖に流れこむとアルミのフロックを生ずる
溶存している Al ³⁺ を処理して除去する	1. 阿字ヶ池湧水 2. 今井ボーリング水井戸	比較的多い水量が確保できる	1. 中和槽、汙過装置等が必要とする。

これらの中和剤による処理水のコストは、すくなくとも箱根町営水道水より安くなければならぬので、高価なアルミニウム除去装置などは使用できないであろう。阿字ヶ池湧水の中和処理の室内実験を行なうにあたり、(a) 人手がなるべくかからない、(b) 精密な制御装置を使用しない、(c) 高価な薬品類をなるべく使用しないということを念頭においた。

4. 阿字ヶ池湧水処理の室内実験

4-1. 水酸化ナトリウム (NaOH)

中和剤に NaOH を使用したときの、阿字ヶ池湧水の pH-NaOH (ml) 曲線を図 2 に示した。実験は 0.1N-NaOH sol を用いて行なったが、これは水質分析で酸度と呼ばれるものであり、阿字ヶ池湧水処理に必要な塩基の量を示している。阿字ヶ池の湧水 200ml に対して 0.1N-NaOH sol 4.7ml が必要である。箱根町公営事業課がさしあたり必要としている毎分 300ℓ を処理する場合、0.1N-NaOH sol 7ℓ を必要とし、1 時間では 429ℓ、1 日には約 10ton となる。

NaOH で中和する場合、中和点付近では、NaOH 添加量に対する処理水の pH 変化が大きいので pH 調節装置を使用するのが普通である。

4-2. 石 灰 岩

石灰岩による阿字ヶ池湧水の処理は装置が非常に大きくなる欠点があるが、精密な制御装置を必要とせず人手をあまり要しない利点がある。室内実験は図 3 のようなカラム法の装置を作製して行なった。カラムの中には栃木県産の石灰岩を 3～6 メッシュに粉碎して全部で 535g つめこんだ。試料受に阿字ヶ池湧水を入れ、ゴム導管につけたスクリューコックを調節して試料の流量を種々変えて中和実験を行なった。表 2 はこの装置による阿字ヶ池湧水の中和実験の結果である。流量が多いと試料の

pH上昇は充分ではないが、流量が約5 ml/分のときpHは6.8まで上昇するので Al^{3+} 除去の目的を達することができる(図4)。

4-3. 中性又は弱アルカリ性の温泉又は地下水

箱根町の温泉造成施設は硫気地帯に接しているので、浅層の帯水層には良好な地下水は期待できない。しかし、近くには深さ300~425mの温泉孔井が3本あり、それから弱アルカリ性の箱根火山の温泉の分帯で第Ⅱ帯に属する重炭酸塩硫酸塩型の温泉が揚湯されているし、町営水道水も元箱根の大芝からポンプアップされている。これらの中性又は弱アルカリ性の温泉や地下水で阿字ヶ池湧水の中和ができれば装置などが簡単で良い方法といえよう。

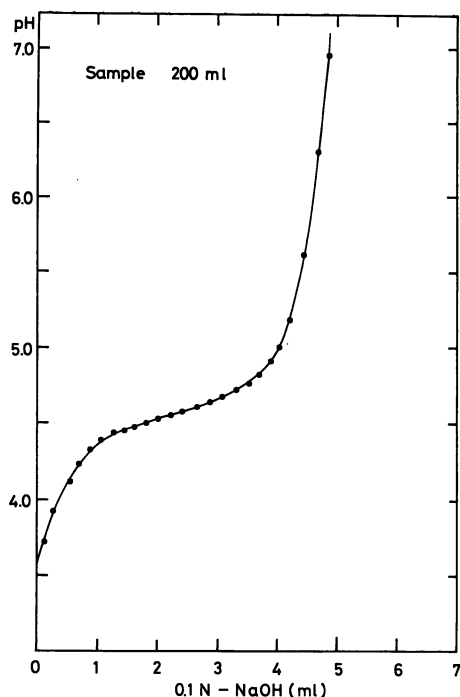


図2 0.1N-NaOHsol による阿字ヶ池湧水の中和

表2 阿字ヶ池湧水*の石灰岩による中和実験

流 量 ml	分 秒	1 分 間 の 量 (ml)	流量 100 ml に要する時 間 (秒)	阿字ヶ池湧 水の pH 上 昇
100	2.17	43.8	137	4.74
100	3.06	32.3	186	5.04
100	3.06	32.3	186	5.07
100	3.18	30.3	198	5.07
100	3.21	29.9	201	5.08
100	3.37	27.6	217	4.99
100	3.37	27.6	217	5.04
50	3.27	14.5	414	5.94
50	3.31	14.2	422	6.03
50	3.22	14.8	404	6.11
50	3.23	14.8	406	6.11
70	13.27	5.2	1,153	6.67
30	5.47	5.2	1,153	6.81
70	13.50	5.1	1,186	6.81
25	4.35	5.5	1,100	6.80
45	7.56	5.7	1,058	6.91

*実験に使用した阿字ヶ池湧水の pH は 3.60。

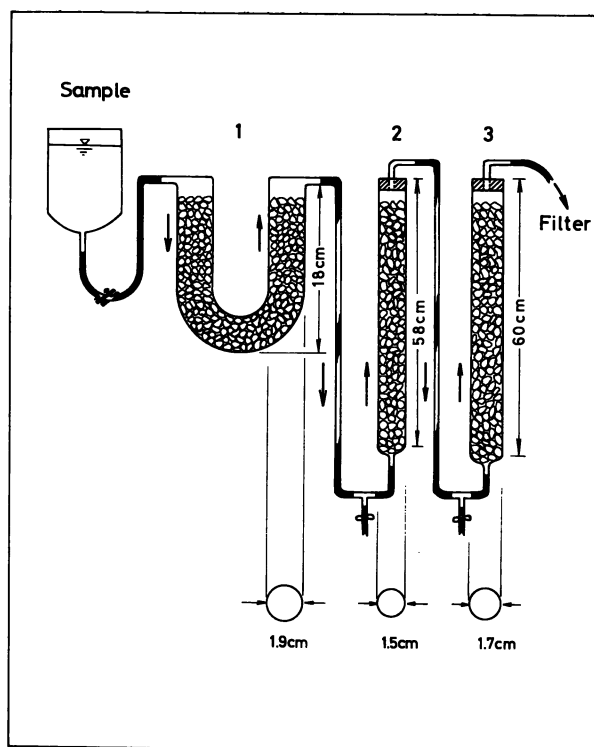


図3 石灰岩による実験装置

阿字ヶ池湧水の中和実験を宝蔵岳の町営1号泉（第Ⅱ帯の重碳酸塩硫酸塩泉）、町営水道水、それに双子山方面から芦ノ湯の紀ノ国屋横に引いてある湧水（紀ノ国屋湧水とよぶ）を用いて行なった。実験に使用した地下水、温泉の炭酸物質量を表に示した（表3）。酸性の試料水の中和には、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} など炭酸物質の溶存量が多いものほど効果的である。図5はこれらの地下水を用いて阿字ヶ池湧水の中和を行なった滴定曲線である。この滴定により町営1号泉を用いて阿字ヶ池湧水のpHを上昇させるには、湧水1に対して温泉1～1.5の割合で混合すればよいことが判る。町営水道水や紀ノ国屋湧水のように炭酸物質量のすくない地下水では、阿字ヶ池湧水1に対して地下水を2.5の割合に混合してもpH上昇は充分でなく効果的ではない。結局、温泉造成施設付近では、宝蔵岳の町営1号泉等地下深所から揚湯される炭酸物質の溶存量の多い温泉が、阿字ヶ池湧水の中和処理に利用できるだけである。

4-4. 処理法の選択

阿字ヶ池湧水の中和実験を、NaOH、石灰岩、温泉・地下水の三通りで行なったが、それぞれ一長一短がある（表4）。どのような方法を選択するのは温泉造成施設周囲の状況、将来の水需要や温泉需要の予測、設備費や人件費、装置の運轉費など造成温泉のコストに反映する要素等を充分検討してきめる必要がある。

表3 中和実験に用いた地下水, 温泉*

試料	pH	HCO ₃ ⁻ (ppm)	CO ₂ (ppm)	備考
町営1号泉	8.14	200.	2.78	分析値は神奈川温研報告 Vol. 1, No. 3, 26 p, (1966) 参照
町営水道水	6.91	44.8	3.58	分析値は神奈川温研報告 Vol. 4, No. 2, 68p, (1973) 参照
紀ノ国屋湧水	6.51	17.8	3.18	

*1973.7.27.採水

5. 汙過装置

室内中和実験では、同時にアルミニウムフロックの汙過もあわせて試験した。汙過材としては水道水処理に用いる汙過砂を用いた。実験室規模では $\text{Al}(\text{OH})_3$ のフロックは汙過砂で充分除去できたが、適当な時期にペースト状になって汙過砂の表面をおおっている $\text{Al}(\text{OH})_3$ をとりのぞく事ができるような工夫をしておく必要がある。今回の実験では汙過塔の底部から水で逆洗して $\text{Al}(\text{OH})_3$ をのぞいた。この方法で $\text{Al}(\text{OH})_3$ は非常にきれいにとりのぞけるが、汙過砂の中に水みちができるのでひきつづいて行なうアルミニウムフロックの汙過の効率が悪くなる。汙過塔を底部から水で逆洗した場合には、汙過層をならして水みちをつぶしておく必要がある。

6. ま と め

酸性の阿字ヶ池湧水を中和処理して溶存している Al^{3+} を $\text{Al}(\text{OH})_3$ のフロックとして除去する方

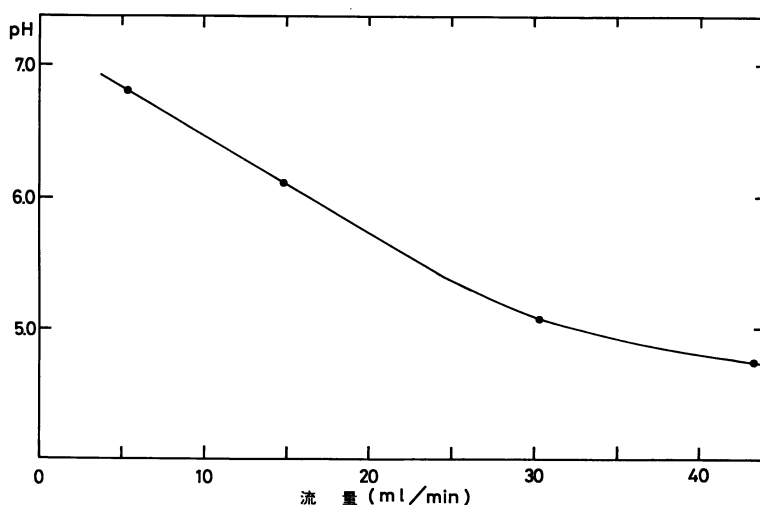


図4 石灰岩による中和実験の流量—pH上昇の関係 石灰岩 535g

法を室内実験で検討した。中和にはNaOH、石灰岩および弱アルカリ性の温泉が使用できるが、それぞれ一長一短があるのでこれらの選択には将来の予測、温泉のコスト等を考慮して行なう必要がある。

また室内実験は常温で行ない、造成温泉の温度維持、中和装置の熱損失などのことは考慮していないので、特に石灰岩による処理のように大きな装置となる場合には、あらかじめ小型のテストプラントを作製して試験する必要がある。

7. 謝 辞

この室内実験を行なうにあたり箱根町公営事業課長加藤泰夫氏、同係長茂原英市氏、同係長勝又一氏、小林真一氏にいろいろお世話になった。神奈川県温泉研究所の平賀士郎温泉地質科長は終始激励して下さった。広田茂氏は図面を書いて下さった。以上の方々に厚くお礼申し上げます。

なおこの調査は箱根町長の依頼により行なったものであり、調査に要した費用は神奈川県温泉研究所温泉等研究調査費によった。

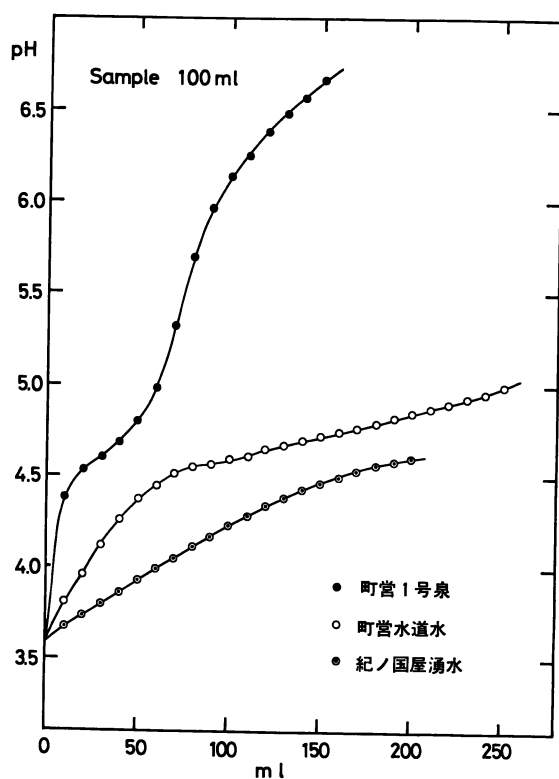


図5 温泉および地下水による阿字ヶ池湧水の中和

表4 阿字ヶ池湧水の中和法*の長所、短所

中 剤 和	長 所	短 所
苛 性 ソー ダ (NaOH)	1. 反応が速い。 2. 装置が比較的小さく、場所をとらない。	1. 機器の保守管理。 2. pH調節がかなりむずかしく、特別の制御装置を必要とする。 3. 薬品を補給する。
石 灰 岩	1. 施設の維持管理が楽である。	1. 反応が遅いため大きな施設が必要。
中性又は弱アルカリ性の温泉、地下水	1. 反応が速く施設に特別のものは不要。	1. 炭酸物質含有量の多い町営温泉が利用できるが、温泉増量に限度がある。

*石灰乳、副産石灰等水酸化カルシウムによる実験は行なわなかった。

参考文献

GAYER, K.H., L.C. THOMPSON and O.T. ZAJICEK (1958), The solubility of aluminum hydroxide in acidic and basic media at 25°C, Can. Jour. Chem., Vol. 36, 1268—1271.

後藤克己 (1960), 水酸化アルミニウムの溶解度について, 日化誌, Vol. 81, No. 2, 349—350.

平野富雄, 大木靖衛, 栗屋徹 (1973), 箱根町蒸気造成温泉のアルミニウム沈澱物について, 神奈川温研報告, Vol. 4, No. 2, 65—72.

KRAUSKOPF, K.B., (1967), Introduction to Geochemistry, McGraw-Hill.

鈴木孝雄, 平野富雄, 大木靖衛 (1973), アルミニウムの溶解度とその温度変化——温泉水中のアルミニウムの溶存状態, 神奈川温研報告, Vol. 4, No. 2, 73—83.

田嶋鏐子, 平野富雄 (1966), 神奈川県温泉研究所分析集, その1, 神奈川温研報告, Vol. 1, No. 3.