地熱水の無害化 —ヒ素の除去—

岡田 秀彦[†], 多田 朋弘^{*1}, 千葉 晶彦^{*2},
中 澤 廣^{*2}, 三橋 和成^{*3}, 小原 健司^{*4}

(財)いわて産業振興センター 盛岡市飯岡新田 3-35-2 († E-mail: okada@iwate-techno.com)

^{*1} 岩手大学 盛岡市上田 3-4-5 (現在: 東北日発株式会社)

^{*2} 岩手大学工学部 盛岡市上田 3-4-5

^{*3} 筑波大学大学院数理物質科学研究科 つくば市天王台 1-1-1

^{*4} 物質・材料研究機構 強磁場研究センター つくば市桜 3-13

(2002 年 6 月 18 日受理)

Decontamination of Geothermal Water — Removal of Arsenic —

Hidehiko OKADA, Tomohiro TADA,^{*1} Akihiko Chiba,^{*2} Hiroshi NAKAZAWA,^{*2}
Kazunari MITSUHASHI^{*3} and Takeshi OHARA^{*4}

Iwate Industrial Promotion Center, Advanced Science and Technology Institute of Iwate,
3-35-2 Iioka-shinden, Morioka 020-0852

^{*1} Graduate School of Iwate University, 3-4-5 Ueda, Morioka, 020-8551 (presently, Tohoku Nippon Co.Ltd.)

^{*2} Iwate University, 3-4-5 Ueda, Morioka 020-8551

^{*3} Department of Pure and Applied Sciences, Graduate School of Pure and Applied Sciences,
University of Tsukuba, 1-1-1 Tennoudai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573

^{*4} Tsukuba Magnet Laboratory, National Institute for Material Science,
3-13 Sakura, Tsukuba, Ibaraki 305-0003

(Received June 18, 2002)

Synopsis: We are developing a water processing system for the removal of arsenic from geothermal water. We adopt the coprecipitation method of Fe(III) hydroxide, in which As is adsorbed to the flocks of Fe(III) hydroxide, and the High Intensity and High Gradient Magnetic Separation (HIHGMS) by superconducting magnets to extract the flocks. We demonstrated that the method reduce arsenic to 0.015 mg/L that closed to the environmental standard in Japan, from 3.4 mg/L and we purified a large amount of water at high speed. We also describe an estimate of a feasible plant for removal of arsenic in the geothermal water for public use.

Keywords: superconducting magnet, magnetic separation, high gradient magnetic separation, geothermal water, arsenic

1. はじめに

日本国内では、現在 19 基の地熱発電所が運転され合わせて約 53 万 kW を発電しているが、日本の総発電量の約 0.2% に過ぎない。しかし、資源賦存量は

4 億 kW と多量に埋蔵されており、エネルギー源の乏しい日本において安定なエネルギー源として注目されている¹⁻³⁾。

地熱発電では、井戸から熱水と蒸気を取り出し、熱水と蒸気を分離した後、蒸気のみを発電に使い熱水は

還元井から地下に戻している。現在、この熱水を地元の温泉、温水プール、温室の暖房などに使うことで、ローカルエネルギーとして利用する試みが各地で行われている。しかし、この時に障害の一つとなるのが、地熱水に含まれるヒ素である。日本におけるヒ素の排出基準は0.1 mg/L、環境基準は0.01 mg/Lである。安全に使うためにはヒ素を環境基準以下にする事が望まれ、河川などへの排出の事だけを考えても0.1 mg/L以下にする必要がある。

九州の八丁原発電所では地熱水を化学処理と砂ろ過によってヒ素を環境基準以下にし、温泉や温室の暖房用として供給する実験を続けている。現在では新エネルギー財団が国からの委託を受け100 ton/hのプラントを建設し実証実験を行っている^{1,4)}。

一方、葛根田発電所（岩手県）の地熱水にも約3.4 mg/Lのヒ素が含まれており、やはり直接利用することは出来ないで、地熱水を川の水と熱交換して製造した温水を、温水プールや暖房などに利用している。葛根田の場合約3,000 ton/h（約140℃）の地熱水が井戸から得られるが、この一部の500 ton/hを熱交換に使い50 ton/hの河川水を温め、得られた無害な温水を地元に供給している。現在は河川水の利用の制限から利用が限られているが、もし、ヒ素を除去できれば供給量の大幅な増加が可能となり利用範囲はさらに広がると期待されている。

簡便で効率の良いヒ素除去技術の開発は飲料水の製造においても世界的に望まれている。飲料水に使う水は元々熱水に比べ温度が低く、含まれるヒ素濃度も1/10程度で前処理を妨害する不純物も少ない。しかし、飲料に問題ないとされる0.01 mg/L以下にする必要がある。

ヒ素中毒は日本国内では土呂久鉱山が有名であるが、東南アジア、中国、インド、アメリカ、ヨーロッパ等ほぼ全世界で環境におけるヒ素が現在でも大きな問題になっている⁵⁾。たとえば、インドの東ベンガル州ではヒ素濃度0.010 mg/L以上の井戸水を飲用している住民は150万人、0.050 mg/L以上の水を飲用している人口は110万人とされている。ヒ素による皮膚疾患患者は22万人に及ぶとされているが、未調査の地域も多く実際はこれ以上であろうと推測されている（1995年の調査）。ヒ素は中毒を引き起こすことで有害であるが、それ以上に発ガンリスクが大きく、上記のヒ素の規制値は発ガンリスクによって決められている。優れたヒ素の分離除去技術が開発されたならば人類の健

康に対する大きな貢献となることは間違いない。

2. 既存のヒ素除去技術

水からのヒ素除去の従来からある方法（研究のみで終わった方法も含む）としては、凝集法（添加剤として鉄化合物、Mg化合物、Al化合物を使用）、イオン交換法、電解法、カルシウムシリケート法、金属・金属酸化物吸着法等⁶⁾がある。しかし、これらはコスト、性能の面で際立って優れているとはいいがたい。理由は、地熱水に含まれる他の物質（特にシリカ）の影響や高温であるという特殊事情のためである。八丁原（九州）では水酸化鉄共沈法を用いている。これは、ヒ酸鉄にしたヒ素と水酸化第二鉄の混合沈殿物を作り、それを砂濾過装置で分離する方法である。最終的に希釈水でヒ素濃度を0.01 mg/L以下に調整して温泉や農業に供している。

一方、飲料水では昔からポリ塩化アルミニウム（PAC）の添加によるヒ素の凝集、沈殿、濾過が行われている。例えば、高槻市清水浄水場ではヒ素濃度

Table 1 Removal method for As.

対象	前処理	固液分離	脱ヒ素
地熱水	FeAsO ₄ 沈殿法 Fe/As≒10 pH=3~4	シックナー フィルタープレス ⁸⁾	< 0.050mg/L
	水酸化鉄共沈法 Fe/As≒30 pH=3.0	砂濾過二重濾過 希釈加熱水 ^{1,4)}	< 0.010 mg/L
	Fe, Al電極電解法 Fe(Al)/As≒30(100 ppm) pH=2~3	傾斜板式沈降槽 フィルタープレス ^{6,9,10)}	≒0.05 mg/L
	—	TiO ₂ ・H ₂ O吸着 接触時間; 6 min ¹¹⁾	0.03 mg/L (20 hr 通液後)
水道水	PAC+Fe(不純物; 10.4 mg/L)に吸着	沈殿池 急速濾過機 ⁷⁾	< 0.003 mg/L
	PAC (2 mg/L)注入	上向流連続移動床 急速砂濾過 ¹²⁾	< 0.002 mg/L
	—	水酸化Ce吸収塔×2 ¹³⁾	< 0.001 mg/L

0.05 mg/L の地下水 4,120 m³/日を PAC と原水中の鉄分にヒ素を凝集・吸着させ沈殿・濾過によって原水のヒ素を 94%除去している。処理量は 4,120 m³/日で濾過速度は 240 m/日である⁷⁾。比較のために Table 1 に既存の処理方法をまとめた。

3. 地熱水のヒ素除去の特徴

広い意味で、磁気分離は分離しやすくするために分離対象物に磁化を付与し見かけの磁化を大きくする前処理（磁気種付け）と、実際に磁場による分離を行う分離工程からなる。磁気分離の前処理には物理的、化学的方法など対象に応じて種々の方法が行われる¹⁴⁾。葛根田では水酸化鉄共沈法と呼ばれる水化第二鉄とヒ素を共沈させる方法を採用している。

汲み上げられた地熱水中ではヒ素は亜ヒ酸イオン (AsO₃³⁻) の形で存在すると考えられている。この亜ヒ酸イオンを酸化しヒ酸イオン (AsO₄³⁻) にした後、Fe(III) と反応させて水に溶けないヒ酸鉄を生成する。このヒ酸鉄と水酸化第二鉄の混合物を磁気分離により、熱水から除去する。そのため、地熱水の前処理では、通常はヒ素を酸化する工程が付け加わる。酸化の方法は幾つかあるが、過酸化水素水や次亜塩素酸ソーダなどの薬品で酸化している。

Fig. 1 Diagram of the pretreatment process.

さらに、地熱水は通常の水道水や下水と異なり、地下深くから取り出されるため多量のシリカを含んでいる。地熱発電所でもシリカは、圧力や温度の変化によって管内に析出付着し管を詰まらせる。特に熱水を地下に戻す還元井では温度が低下するため、シリカによる閉塞が起こりやすい。塞がった場合には、高い費用を掛けて井戸を新しく掘らねばならず地熱発電の経済性を悪化させる大きな原因となっている。さらに、シリカは前処理過程でのヒ素と水酸化第二鉄の反応、凝集を妨害するため、pH を酸性に調整することによりシリカの影響を抑えている。

この前処理によって後段の磁気分離では、酸性で約 98℃の熱水中の水酸化第二鉄を磁気分離することになるので、それに見合った耐久性、耐蝕性等を持ち、ヒ素を吸着した水酸化第二鉄を 99%以上分離できる性能を持った磁気分離システムを造らなければならない。

4. 地熱水の前処理

前処理の過程を Fig. 1 に示す。地熱発電所から送られてくる高温高压の熱水をフラッシングして 1 気圧にしてからタンクに溜めた後に前処理を行う。

前節で述べたように、フラッシングしたばかりの熱水中のヒ素は、亜ヒ酸の形で存在するため過酸化水素水でヒ酸へと酸化する。その後硫酸第二鉄を添加してから pH 調整を行い、水酸化第二鉄とヒ素の混合物をつくる。その混合物と地熱水を磁気分離装置に送り、水酸化第二鉄とヒ素の混合物を分離する。

Fig. 2 Concentration of As in geothermal water filtered with a filtering paper versus pH after synthesizing Fe(OH)₃.

磁気分離の実験を行う前に、実際の地熱水を使い前処理のみの実験を行い反応の条件等を調べた。一例として Fig. 2 に Fe(III)添加後の pH の最適条件を調べた実験結果を示す。

この実験では、磁気分離ではなく、ろ紙を使って濾物を濾過した濾液中のヒ素を測定している。縦軸は濾液中のヒ素の濃度である。この実験より、pH が 4 から 4.5 程度が最適であることが分かった。前処理には各反応の最適な pH や反応時間など種々のパラメータがあるため、それらに関しても同様に予備実験で最適条件を調べた。

5. 磁気分離

5.1 原理

磁気分離にも種々の方法があるが、我々が採用した方法は、高勾配磁気分離と呼ばれるものである。

高勾配磁気分離の概念図を Fig. 3 に示す。図に示すように高勾配磁気分離では、分離対象粒子を含んだ流体の流れる流路内に強磁性体の細い針金を置き、その針金を外部のマグネットが発生する磁場によって磁化し針金の周囲に大きな磁場勾配をつくる。この磁場勾配と磁場による捕獲対象粒子の磁化とによる大きな磁気力で粒子を針金に引き付け捕獲分離するものである。したがって、外部磁場の on-off で磁気力が制御でき、捕獲された粒子の着脱が可能となる。

通常は、磁気分離装置は粒子をある程度捕獲すると捕獲能力が低下する。このため、磁場を切ったり、フィルター部を磁場空間から出したりして、捕獲粒子を洗浄する。このように捕獲分離と洗浄を交互に行うこ

とで、捕獲性能を常に維持する。また、磁気力によって粒子を捕獲するので、物理的に穴の大きさなどで捕獲するフィルターと異なり、針金の充填率を低く抑えることができ（体積充填率が 3~6% のものが多い）ため圧力損失がほとんど無く、流体を流すためのエネルギーが少なくて済む¹⁵⁾。

5.2 弱磁性粒子の磁気分離実験

我々は地熱水を使った磁気分離の実験の準備として、実験室で室温純水中に拡散した弱磁性粒子の捕獲実験を行った。これにより、弱磁性粒子の捕獲率の磁場、流速依存性を調べ、地熱水中のヒ素の磁気分離による除去の可能性を調べた。試料としてはヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) や水酸化第二鉄微粒子を室温の純水に分散させたものを使った。その一例を Fig. 4 に示す。Fig. 4 は、ヘマタイト粒子（平均粒径 $1\mu\text{m}$ 、磁化率 2×10^{-3} ）の捕獲率の磁場及び流速依存性を調べたものである。磁場強度は 2~5 T、フィルターとして直径 $100\mu\text{m}$ の SUS430 の針金の金網を 54 枚と 100 枚並べて使っている。磁場が強くなると捕獲率は上昇し、流速が速くなると減少することが分かる。実験で使ったヘマタイト粒子は弱磁性かつ微細なため、通常の磁気分離では分離の対象とは考えられていないが、Fig. 4 に示すように金網を 100 枚にした場合には、約 90% の捕獲率であり十分に磁気分離可能であることが分かる。

また、上で述べた磁気分離の大きな特徴の一つである分離と洗浄の繰り返し実験も行い、洗浄後はその性能が常に回復することも確認した。その実験の結果を

Fig. 3 Diagram of high gradient magnetic separation.

Fig. 4 Function of capture ratio of a hematite particle on a magnetic field and a fluid velocity. 'Plates' means the number of stainless steel meshes.

Fig. 5 Function of a capture ratio on an elapsed time. 'Cleaning' means rinsing the mesh.

Fig. 5 に示す。Fig. 5 の実験は、ヘマタイト粒子の捕獲率の時間変化を示し、捕獲性能が落ちた時点で洗浄を行っている。洗浄の効果を見るため 10 L/min の流量で、通常の約 10 倍の濃度の懸濁液を流し、フィルターの飽和までの時間を短縮している。磁場強度は、1.7 T で、フィルターとして直径 $50\mu\text{m}$ の針金の金網を使っている。洗浄は懸濁液を止めた後磁場を 1 分かけて消磁し、その後約 5 倍の流速で綺麗な水を 1 分間流し、1 分かけて励磁している。励磁後、懸濁液を再び流す。Fig. 5 より、洗浄によって捕獲性能が常に初期状態に回復することが分かる¹⁸⁾。

6. 地熱水を使った磁気分離実験

(財)いわて産業振興センターでは地域結集共同研究事業（文部科学省施策）で 2000 年 12 月から岩手県熱水造成施設内の実験棟に、地熱水浄化用の磁気分離実験装置をつくり実験を進めている。同施設では、葛根田地熱発電所から送られてくる地熱水を熱交換して雫石町内のプールや公共施設、温泉に熱水を供給している。実験棟では、発電所から送られてくる地熱水の一部を使い磁気分離による浄化実験を行っている。

前処理及び磁気分離の予備実験を踏まえ 2000 年 12 月から 2001 年 6 月まで物質・材料研究機構が開発した酸化物超電導マグネット¹⁹⁾（最高磁場 1.7 T、室温ボア径 20 cm、Bi2223 超伝導線材を使用）を設置し、磁気分離の実験を行った。また、8 月から 9 月中旬まで 10 T の超電導マグネット（金属系超伝導線使用、室温ボア径 10 cm）を使い高磁場での実験を行った^{20, 21)}。

Fig. 6 Experimental setup for geothermal water purification by use of a Bi2223 large bore superconducting magnet in Kakkonda, Iwate.

Fig. 7 Function of As concentration on fluid velocity at 10 T.

Fig. 6 に 1.7T-Bi2223 マグネットを設置した時の磁気分離実験装置の写真を示している。10 T マグネットの場合も、装置に変更は無く同じ位置に代わって置かれる。今回の実験では磁気分離装置は超電導マグネットの室温ボア空間に通した配管（内径 5 cm）内にステンレス製の細線で作られた金網を配している。本実験では線径 100 μm の SUS430 の金網を約 200 枚重ねた。

1 気圧にした約 100°C の熱水に第二鉄イオンを添加し pH 4 まで中和し、ヒ酸鉄と水酸化第二鉄との混合物をつくる。低磁場を使った磁気分離では、磁化を増加させるために、マグネタイト粒子を途中で添加することも試みている。前処理を終了後、ポンプによって

一定の速度で磁気分離装置に前処理した地熱水を流し磁気分離を行い、分離装置の前後（マグネットの前後）でそれぞれ熱水を採取し、ヒ素及び鉄の濃度を測定して性能の評価を行っている。現在は前処理と分離が一体となったシステムとしての最適条件、構造を探索している。

Fig. 7 に実験結果の一例を示す。磁場強度は 10 T である。横軸が流速、縦軸が分離後のヒ素濃度である。今までの研究を基にヒ素を最終的に 0.015 mg/L まで減少させることができた。分離前のヒ素濃度約 3.4 mg/L であったので、99%以上のヒ素を除去できたことになる。

一方、酸化マグネットを使った 1.7 T の磁場でも排出基準（0.1 mg/L）以下にまで浄化可能であることも確認している²²⁾。

7. プラントの概念設計

これまでに得られた結果を基にヒ素除去システムの概念設計を行った。熱水を現在の熱水造成施設と同じ 50 ton/h 生産し、ヒ素濃度を排出基準（0.1 mg/L）以下にするという条件で設計を行った。

上記の条件を満たすには、2 T を発生する超電導マグネット内に直径 30 cm の磁気フィルターを設置した磁気分離装置 8 台稼働させれば処理能力は十分であることが分かった。磁気分離装置の周辺機器として逆洗装置、その他に前処理を行うための反応槽、薬品を貯蔵するタンク、薬品や反応後の熱水を運ぶための配管や送水のためのポンプなどが必要となる。これらの装置に必要な大きさなどを見積り、配置の概略を設計して、その建設費および運用コストを見積もった。

その結果、建設費に約 4.9 億円、運用コストは製造した熱水換算で約 130 円/ton になると概算された。運用コストの約 70%が薬品代である。残りが電気代に相当し、その電気代の約半分が超電導マグネットの冷凍機の電気代であることが分かった。薬品に関しては、安価な薬品を使うことでさらに運用コストは下げられると期待される。また、これらの設備は 30 m×30 m の敷地内に十分に収まる大きさである。

8. まとめ

約 2 年間の研究の結果、地熱水から磁気分離によってヒ素を排出基準以下まで除去することに成功した。さらに、環境基準をわずかに上回る 0.015 mg/L まで減少させることにも成功した。

これらの結果を基にして、プラントの概念設計を行い、現状の施設にかかる費用との単純比較を行った。その結果、かなり安価にはなるものの、まだ経済性や効率の面で問題点が多いことが分かった。したがって、今後も引き続き実用化を目指し、今後も効率や経済性の向上を目指した前処理や磁気分離の方法の改善をさらに続ける予定である。

また、ヒ素の含有量が地熱水の 1/10 程度を対象としている飲料水用のヒ素除去技術と比べると、我々の方法では最終的なヒ素濃度は環境基準を達成していないものの、除去率、処理速度ではそれを上回る能力があることが分かったので、さらに飲料水などへの応用も検討したいと考えている。

本研究は、科学技術振興事業団 岩手県地域結集型共同研究事業（生活・地域への磁気活用技術の展開）の一環として行われたものである。

この研究を実施するに当たり、岩手県の関係部署及び地熱エンジニアリング(株)の諸氏には葛根田熱水造成施設の利用などいろいろと便宜を図っていただいたばかりでなく、この研究に大きなご支援、ご協力をいただいていることに感謝いたします。

参考文献

- 1) J. Umeno and T. Iwanaga: Proceedings of the 20th New Zealand Geothermal Workshop (1988) 209
- 2) 山田茂登：配管・装置・プラント技術'99 **39** (1999) 19
- 3) 新妻弘明ら：電学誌 **117** (1997) 751
- 4) 梅野丈二、岩永達人：地熱エネルギー **24** (1999) 40
- 5) 平野英男：日本地質学会環境地質研究委員会編、砒素をめぐる環境問題 第 7 章、東海大学出版会、東京 (1998)
- 6) 立田栄三：「地熱直接利用ガイドブック」財団法人 新エネルギー財団、東京 (1998) 199
- 7) 殿界和夫、三田村宗樹：日本地質学会環境地質研究委員会編、砒素をめぐる環境問題 第 4 章、東海大学出版会、東京 (1998)
- 8) 広渡和緒：地熱エネルギー **16** (1991) 142
- 9) サンシャイン計画昭和 50 年度成果報告概要集、九州電力株式会社：地熱水から砒素を除去する技術の研究開発 (1975) 141
- 10) 西山英輔、大森 尚、柳ヶ瀬努：特許公報 昭 56-39953
- 11) 中田三郎、中村重敏：公開特許公報 昭 55-

- 12878
- 12) 三浦道夫, 安藤 修, 斎藤隆彦, 加藤 勝, 惣名史一: 第 45 回全国水道研究発表会講演集, (1994) 132
 - 13) 今井岳司, 北村隆弘: 第 48 回全国水道研究発表会 (1997)
 - 14) 中澤 廣, 佐藤敏人, 長谷部茂: 資源と素材 **105** (1989) 239
 - 15) 小原健司, 渡辺恒雄, 西嶋茂宏, 岡田秀彦, 佐保典英: 応用物理 **71** (2002) 57
 - 16) 岡田秀彦, 多田朋弘, 千葉晶彦, 三橋和成, 小原健司, 和田 仁: 第 65 回 2001 年度秋季低温工学・超電導学会予稿集 (2001) 249
 - 17) H. Okada, T. Tada, A. Chiba, K. Mitsuhashi, T. Ohara, H. Wada: To be published in IEEE Trans. Appl. Supercond.
 - 18) 岡田秀彦, 多田朋弘, 千葉晶彦, 小原健司, 和田 仁: 第 63 回 2000 年秋季低温工学・超伝導学会予稿集 (2000) 31
 - 19) H. Kumakura, T. Ohara, K. Kitaguchi, K. Toganou, H. Wada, H. Mukai, K. Ohmatsu, H. Takei, H. Okada: IEEE Trans. Appl. Supercond. **11** (2001) 2519
 - 20) 岡田秀彦, 多田朋弘, 工藤靖夫, 千葉晶彦, 中澤 廣, 三橋和成, 小原健司, 和田 仁: 第 64 回 2001 年度春季低温工学・超電導学会予稿集 (2001) 158
 - 21) A. Chiba, H. Okada, T. Tada, H. Kudo, H. Nakazawa, K. Mitsuhashi, T. Ohara, H. Wada: To be published in IEEE Trans. Appl. Supercond.
 - 22) 岡田秀彦, 多田朋弘, 工藤靖夫, 千葉晶彦, 中澤 廣, 三橋和成, 小原健司, 和田 仁: 第 66 回 2002 年度春季低温工学・超電導学会予稿集 (2002) 114