石炭乳中和法による酸性河川の水質改善について

IMPROVEMENT OF ACIDIC RIVER WATER QUALITY BY THE
NEUTRALIZATION METHOD OF USING MILK OF LIME

武 藤 速 夫*

By Hayao MUTO

1. ま え が き

河川の水質汚濁は、その発生機構から見て、人為的汚濁と自然現象的汚濁とに区分される。前者は公害として経済主体の私企業的な自主自責の原則¹⁾が貫かれ、社会の要請も強く、情報も豊かで、これに関する研究および施策はかなり進展しているように思われるが、後者は自然現象であるゆえに、上記の原則が成立し得ないで、ややもすれば積極的施策が講じられていない傾向が見られる。

この自然現象的汚濁のうちで、酸性湧水等の流入によって、河川の水質が著しく酸性を呈し、その流域に多面的な酸害をもたらしている事例は、わが国に少なくない。この酸害は、治水および利水工作物のコンクリートや鋼材を酸蝕し、農業用水として土壌を酸性化するなど、広汎な分野に及び、一方、河川総合開発が進むにつれて、酸性の水質が開発計画の障害となる場合が漸増している。

したがって、このような酸性河川の水質を改善して酸害を除去し、水資源の新規利用を可能化することは、河川の水質管理および総合開発上、従来以上に積極的に対処すべき重要な課題であると思われる。

利根川上流の支川吾妻川は、わが国でもっとも規模の大きい酸性河川の一つであり、治水利水の各分野に及ぼす酸害が著しかったのであるが、1964 年以降、石灰乳中和法による水質改善事業²⁾により、顕著な水質の向上、酸害の除去および水資源の新規開発が見られている。

本稿ではこの吾妻川の水質改善事業を実例として、自然現象に起因する酸性河川の様態と、その対応策について論ずるとともに、事業開始以来、13 年余を経過した時点で、実施することによって見いだされた石灰乳中和法の問題点についても、あわせて論ずる。なお、各地の

酸性河川の様態は、それぞれ異なっているが、公共事業で実施した本事業のこれら論点が、他に応用される方途のあることも示唆した。

2. 酸性河川の成因と特徴

自然現象と考えられる酸性河川の成因は、酸性源として特定の火山に関連した、限られた流域内での強酸性水の流入によるものが多い。この強酸性水の主因は酸性泉で、種類も多く、成因や水質特性も多様である。高温の酸性泉では一般に硫酸の存在が顕著で、その生成機構の分明は容易ではないが、主因として、高温の火山ガス中の二硫化イオウが水に溶解して亜硫酸になり、高温下で自己酸化還元反応により多量の硫酸が生成することが考えられる³⁾。

酸性泉にはこのほか、火山性温泉の生成系列から見て初期段階⁴⁾である塩酸酸性のものがあがり、成因は高温の火山ガス中の塩化水素である。塩化水素の生成は、たとえば高温下の塩化ナトリウムと水蒸気によると考えられる⁵⁾。

このほか、火山地帯にしばしば見られる硫化鉱床を構成する二硫化鉄（黄鉄鉱および白鉄鉱）は、水と空気との共存下において常温でも容易に酸化され、硫酸第一鉄と硫酸が生成する。

この硫酸第一鉄は、さらに酸化されて、水の存在により硫酸が生成する。

* 正会員 建設省関東地方建設局品木ダム水質管理所所長

式(4)～(6)は、泉温の低い鉱泉や酸性湧水に見られるばかりでなく、イオウ鉱山において酸性坑内水や露頭あるいは露天掘地帯からの表面流水中に見られる硫酸の生成機構でもある。なお、イオウ鉱山ではこのほか鉱さい堆積場が酸性源となっているのが通常である。一般に、鉱さい中の硫化第一鉄、硫酸第一鉄などの硫化物が、空気中の酸素と雨水によって酸化が進むとともに、硫酸酸性溶液となって近傍の溪流を酸性化するもので、坑内水とやや異なった酸性源の様相を示す。

これらイオウ鉱山廃水は、わが国のイオウ鉱山がすべて休廃止している現状では、自然現象的な酸性源として考えざるを得ない状況になりつつあると思われる。

大略以上の酸性水の生成過程は、火山に関連して、マグマ発散物・火山発散物の分化現象の一面としてとらえられよう。この分化過程において、上記酸性化要因のほかに、鉄、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム等の塩類が酸性水中に生成するのが特徴である。このほか、微量ではあるが砒素も生成することが多く、中和する際に鉄と挙動をとともにする傾向があるから、注目を要する。これらの大部分は、酸性水と岩石などの相互作用の結果、溶出、抽出されたものと考えられる⁹⁾から、酸性河川の水質特性は多様であり、長期的な経年変化があるのが一般である。以上の特徴は、中和等の化学的水質改善方を講ずる際に、考慮すべき重要な課題の一つであると思われる。

わが国で、酸害が著しく、なんらかの対応策が検討されている酸性河川は、北関東以北、東北、および北海道地方に多く見られ、活火山の分布とかなり一致している。これらを列挙すれば、吾妻川(群馬)、北上川(岩手)、玉川(秋田)、須川(山形)、駒込川(青森)、長瀬川(福島)、白石川(宮城)、長流川(北海道)などである。中でも、北上川については、酸性源である赤川(旧松尾イオウ鉱山廃水)⁷⁾に対して建設省が中和処理等、積極的に施策を講じてお

り⁸⁾、玉川については秋田県当局⁹⁾が、須川については山形県当局¹⁰⁾が、それぞれ積極的な努力を払っている。

これら酸性河川の成因、水質および流況などは、河川ごとに異なった特徴があり、河川の利用状況、流域の地域性、開発の進捗程度、および住民の問題意識などによって酸害の評価もまた異なる。したがって、対応策も種々考えられるが、自然現象に起因する河川の水質汚濁対策という観点から、問題を河川計画の一環としてとらえ、河川工学の手法で総合するのが至当と思われる¹¹⁾。

3. 吾妻川の概要

吾妻川は、流域面積 1 355.2 km²、延長 74 km、平均幅 18 km、群馬県総面積の 5 分の 1 を占める、利根川上流域で重要な支川である。酸性が強いため、多目的ダムの建設が見送られていたが、水質改善後、現在では八ッ場ダムが建設可能になった。また、酸性水の影響は利根川中流部まで及び、硫酸根>炭酸根という不調和型の水質にしている¹²⁾。

吾妻川水系の水質特性については、図-1 に、酸害の概要については表-1 にそれぞれ示す。図-1 に見るとおり、酸性源は上流域の草津白根山周辺に集中しており、酸性支川は 8 水系、17 支川に及び、その流域面積は 130 km² 余り、吾妻川の流域面積の約 10% である。各酸性支川の四季別平均総流下酸量(酸度と流量の積を流下酸量とよぶ)は、冬季に少なく、融雪期から夏季にかけて多い傾向がある。これを水系別に見れば、pH 4.3

表-1 吾妻川の酸害と水質改善効果

治水	1. 河川工作物の酸害 鉄やコンクリートが酸蝕され、強度劣化をきたす。	→酸害除去 年平均被害減少額 22,250 千円
	2. 河川工作物の施工不可能 酸性のはげしい上流部では、空石積以外は施工できない。	→施工可能
	3. ダム建設の不可能 河川総合開発あるいは砂防のダムが施工できない。	→建設可能 吾妻川洪水調節の可能性化
農業	4. 土壌の酸性化 合流直後の利根川から取水する農業用水、面積 8000 ha。	→酸性化防止
	5. 土壌中中和用石灰の多用 農業経営者は中和用石灰を多用せざるを得ない。	→年間消石灰の節減 1,720 t/年
	6. 収量減 秋落ち、胡麻葉枯病の原因ともなる。	→増収 麦 6,680 石 水稲 2,400 石
発電	7. 発電施設の酸害 耐用年数が短かい。	→酸害除去 年平均被害減少額 1,500 千円
	8. 水量および落差の利用計画放棄 湯川水系および白砂川の酸性水は流量約 5 m ³ /s 落差約 200 m を利用できない。	→湯川発電所 8,200kW (新規) 下流増 (松谷、原野発電所) 年間 29,800,000kW h
	9. 発電管理の不円滑 酸性水を稀釈して使用するにあまり制約が多くなる。	→円滑化 制約解除
その他	10. 河中の橋脚施工不可能 止むなく吊橋にせねばならない。	→施工可能 吊橋→永久橋
	11. 養魚池の水質悪化 前橋周辺ですら、時には井戸あるいは水道の水を使用する。	→水質保全
	12. レクリエーションの制限 飲料に適しないのはもとより釣りができない。	→釣が可能 中之条、渋川間

図-1 吾妻川水質特性図

図-2 湯川年総流下酸量変動図 (草津)

の水質調査例^{13), 14)}があるが、その一例を表-2に示し、湯川の年間総流下酸量の変動を図-2に示す。湯川についてはほぼ10年間に酸量の減少傾向が認められ、pH 6.0酸度とpH 4.3酸度の比率増大傾向と、全鉄とアルミニウムの変化に比べて塩素イオンと硫酸根の著しい減少傾向が関連していると考えられる。また、谷沢川については酸量の増加傾向が認められる。

自然現象に起因する酸性河川に対処する際は、この程度の経年変化は想定し、継続調査が必要と思われる。

酸度の年平均流下酸量 23 eq/s のうち、湯川 9.5 eq/s (41%)、万座川 7 eq/s (30%)、遅沢川 4.5 eq/s (20%)、その他 2 eq/s (9%) である。

現在、中和対象にしている湯川水系については、多く

4. 水質改善方法の概要

酸性河川の水質改善方法については、酸性産業廃液の処理法が参考になるが、自然河川で流量が比較的多く変

表-2 湯川水系水質分析例

		水温	pH	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	T-Fe	Al ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	採水地点
湯川	I	40.0	1.5			23.1	50.8			19.7	170.9	436.1	1 190.4		草津町下
	II	44	1.8	24	13	29	59			22	153	460	1 240	131	中和工場
	III	35.7	2.0	24.9	9.7	21.7	50.6	11.8	4.8	16.6	101	265	580	*196	旧分院前
谷沢川	I	15.0	3.2			9.7	6.0			0.7	8.0	42.2	134.9	31.0	谷沢橋
	II	17	2.8	16	4	35	64	4	30	34	34	137	625	52	"
	III	11.0	2.8	17.4	4.9	24.1	60.2	4.6	23.2	27.8	82.6	91.2	451	* 92.0	一井橋
大沢川	I		2.5			21.3	65.6			6.5	42.0	133.3	416.6	50.0	大沢橋
	II	19	3.1	35	10	46	83	2	6	8	75	289	360	62	"
	III	12.8	3.2	24.9	8.2	25.5	60.2	8.5	6.9	9.4	63.0	172	283	* 84.1	ダム流入地点

I: 1950, 有泉昌ら II: 1963, 筆者ら III: 1975, 南英一ら
単位は、水温は°C, Na⁺~SiO₂は mg/l

*: H₂SiO₄

表—3 水質改善方法の比較評価

事 項	方 法	中 和 法	地下浸透法	希 釈 法
材料の必要性	中和材料が必要	不要	不要	不要
維持費/施設費	もっとも大きい	小さい	もっとも小さい	もっとも小さい
管 理 作 業	複雑	単純	もっとも単純	もっとも単純
同 上	人為的	自然を利用	自然を利用	自然を利用
効果予測と規制	容易	困難	困難	困難
事業の確実性	もっとも確実	不確実要素あり	抜本的でない	不安定要素あり
事業の永続性	可能	不安定要素多し	不安定要素あり	不安定要素あり
水の濁り	濁る、対策必要	問題が生じない	濁る恐れがある	濁る恐れがある
水資源として	直接活用可能	直接活用不可能	直接活用可能	直接活用可能
環境破壊	あまり問題なし	治山上問題あり	問題なし	問題なし
実施上の条件	比較的に少ない	多い	特に多い	特に多い

動も激しいこと、酸性源の水質と水量の予測や規制が困難なこと、および事業の性格が異なることなどのために方法の選択および適用も異なる点が多い。

実現性があると思われる方法を三様に大別して、一般的な評価の概要を表—3に示す。表中、地下浸透法は地下水化処理法¹⁵⁾ともよばれ、地下水による希釈効果に期待する物理的方法であるが、地層中の塩基性岩石などの中和能をあわせて期待できる場合もある¹⁶⁾。特に粘土中の金属イオンと酸性水中の水素イオンの置換効果を期待する地下溶透法¹⁷⁾もあり、表—3では両者を同列に考えた。

希釈法は、単に物理的な希釈作用だけでなく、緩衝能のある天然水を加えて化学的中和効果を期待する方法^{18), 19)}で、積極的に流域変更することなどによって効果を挙げ得る場合が考えられる。

中和法は、中和材料の選択や使用方法によって、表—3に示した評価の詳細な点では相違点がある。中和材料はナトリウムアルカリ（ソーダ系）とカルシウムアルカリ（石灰系）に大別される。前者は後者に比べて水に対する溶解度が大きく、反応速度が速いから、反応装置の規模や作業の調整面などで有利な点が多い。しかし、これらの利点を特に必要とする場合は別として、事業化するには高価に過ぎて、実現の可能性は一般に薄いと思われる。価格のほかに作業の安全性、入手の確実性や永続性を考慮すれば、石灰系アルカリの使用が一般的である。

通常使用される石灰系アルカリは、水酸化物（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）と炭酸塩（ CaCO_3 ）の二系統が考えられる。水酸化物（ CaO ）もあるが、反応時には水酸化物となる。水酸化物は肥料用消石灰あるいは副産石灰（カーバイド滓）、炭酸塩は炭酸カルシウムあるいは石灰石、酸化物は工業用生石灰として比較的安価で入手できる。消石灰および炭酸カルシウムは粉体、石灰石および生石灰は塊または粒体で、副産石灰は粉体もしくは50%以上の含湿粉体である。いずれも水に対する溶解度が小さいから、粉体あるいは石灰乳の形で使用することになるが、品質の管理、輸送量の規制、中和反応の円滑性などの面

で石灰乳使用が望ましい。この際、反応速度を速めるために粒径を小さくして表面積を大きくすることが、反応の装置および調整計画に努力すべき点であり、特に溶解度の小さい炭酸塩の場合は必要である。

炭酸塩は、反応時に二酸化炭素を発生するのが特徴で、その去就は複雑であるから終末 pH 値については、実験的検討を要する。ばっ気等によって pH 7 程度までになることもあるが、それ以上にはならない。このことは、中和剤の過剰使用時を考えた場合、pH 調整上の利点となる。

このほか、石灰石を粉砕せず、塊状または粒状のまま透過工（ろ床）の填充材とし、酸性水と接触させて中和を計る方法（石灰石塊接触法）がある^{20), 21)}。この方法によれば pH 終末値が自然に一定値に保たれ、装置および作業が簡略化されるなど、合理的な面がある。しかし、自然河川においては、土砂、落葉および塵芥などによる接触面の減少、洪水時の災害、硫酸カルシウムや酸化鉄などの皮膜生成による接触反応障害など、検討課題は多い。

以上のほか、抜本的な方法として酸性水の流出を防止あるいは減少させようとする方策がある。特に自然現象と考えざるを得なくなりつつある休廃止したイオウ鉱山の酸性廃水に対しては、坑道閉塞法²²⁾、坑道密閉法、地表水浸透防止法などが考えられる。適用にあたっては、施工後の地層内における状況変化について、慎重な検討が必要である。工事規模や費用の点で不可能視される傾向も見られるが、長期に及ぶ酸性水処理費用と対比すれば、積極的に検討を加えるべき問題であると思われる。

吾妻川湯川水系については、大要、次の諸点を考慮した（表—3 参照）。① 平水流量 $1.7 \text{ m}^3/\text{s}$ の酸性水を水資源として有効利用（落差 210 m）し、年間維持費の一助とする。② 石灰乳を使用すれば水はもっとも濁るが、下流に沈澱池建設の適地（品木ダム）があり、発電に活用できる。③ 事業の確実性、永続性を重視して、不確実要素を避ける。④ pH 値を 5~6 にして多目的効果を計る。⑤ 石灰材料が県内で比較的容易に入手できる。⑥ 地下浸透あるいは地下溶透法は、地下水面の拡がり期待できない、ボーリングによって酸性水がでてくるおそれがある、地すべり誘発等の治山上難点がある、導水施設の建設および維持が容易でないなどのことから採用しがたい。⑦ 希釈法については、適切な河川が近傍にない。

以上のことから石灰乳中和法をとることにし、石灰材料には副産石灰（粉体）と石灰石（50 mm 以下）の両者を選び、施設内で粉砕して石灰乳を製造する装置を設けた。

5. 石灰乳中和法の実際と問題点

石灰乳中和法の適用例として、吾妻川湯川水系の水質改善を挙げ、その実際と問題点について述べる²³⁾。

(1) 計画の概要と手順

中和対象河川は、図-3 に示すとおり、湯川、谷沢川および大沢川である。湯川沿いに中和工場（石灰投入施設）を建設し、ここで中和材料を連日受け入れて石灰乳を製造、貯留し、適正量を連続して湯川および谷沢川に投入する。谷沢川には、大沢川の中和所要量をあわせて投入し、品木ダム貯水池内で大沢川の酸性水の中和を計る。投入後の河道（約 3 km）を反応装置とし、流末に沈澱池および中和緩衝池として品木ダムを建設する。ここで中和沈澱物を分離した表面水（利用水深 2 m）を、新設の湯川発電所を経由して下流に送る（以上 図-3）。

以上の計画手順を 図-4 に示し、図中の項目に従ってその実際と問題点について述べる。

(2) 室内実験

石灰所要量、中和生成物、反応装置および中和期待値

図-3 湯川水系水質改善略図

図-5 湯川水系中和曲線例（1960）

など、計画の基礎資料は、水質が複雑なために実験的に求めざるを得ない。本項では中和曲線および反応速度の実験に関連した事項につき述べる。

中和曲線は酸性水の水質、石灰の種類および撹拌条件などによって差異がある。一般に pH 4.3 以下の酸性河川水を石灰で中和する場合、溶存する鉄およびアルミニウムなどの金属イオンが、添加した石灰に対して、それぞれ特色のある緩衝能を示す。これは各金属の水酸化物の沈澱が生成し、それに当量の石灰が消費されるからで、中和曲線の勾配が著しく緩やかになる。中和曲線例として、当初の事業計画に使用した湯川水系の中和曲線を 図-5 に示す。強酸性水の pH に相当する水素イオンは速やかに反応し、pH 3~4 までは次式が進行すると思われる。

水酸化第 2 鉄は pH 3 台で、水酸化アルミニウムは pH 4 台で、それぞれの溶解度積に応じて沈澱する。

水酸化第 1 鉄は溶解度積が大きいから、容易には沈澱しない。後藤の実験によれば²⁴⁾、2 価の鉄イオン単独溶液の場合は pH 6~8 で、3 価の鉄イオンの共存下において pH 5~7 で沈澱が生成する。

図-4 石灰乳中和法の計画フローシート

したがって、2価の鉄イオンを多量に含む酸性水の中和は容易でなく⁸⁾、2価の鉄イオンが酸化するのを待つか、場合によっては促進させ⁹⁾、3価の鉄イオンにしてから中和を計るのが実際的であると思われる。

また、2価の鉄イオンの完全除去は、炭酸カルシウムではきわめて困難である。湯川水系では、表—2に見られるとおり、2価の鉄イオンが少なく、さしたる支障は認められない。

これら水酸化物の生ずる反応は、半谷によれば²⁵⁾、その速度が一定でなく、水温、搅拌および共存物質等によって変化する。したがって、中和期待値は pH 5 以上にするのが安全な計画であると考えられ、吾妻川の酸性水調査においては、pH 6.0 酸度を測定し、pH を 6 にするための総合的なアルカリ当量を求める方針をとった。

なお、鉄、アルミニウムなどより低濃度ではあるが、酸性河川水にしばしば溶存する微量の砒素（湯川で 0.3 ppm）については、中和する際、3価の鉄イオンおよびアルミニウムイオンと挙動をともにし、これらの水酸化物に吸着されて共沈する傾向がある。湯川の試水による伏見らとの中和実験結果を 図—6 に示す。pH 4 で鉄は 96 %、砒素は 93 % 沈澱除去される。

図—6 湯川の中和による鉄および砒素除去率
(伏見 et al., 1975)

図—7 中和反応速度実験例（湯川，1964）

次に、中和反応速度に関する実験は、中和計画、特に反応装置の計画に必要である。反応速度は石灰の種類と粒径および搅拌条件などによって異なる。湯川の試水に、粒径の異なる副産石灰と石灰石を用いて、終末 pH 値を 5 ないし 6 にして実験した結果を 図—7 に示す。湯川においては、河道を反応装置と考え、品木ダムまでの流下時間 2 時間に相当する経過時間における pH 値は、副産石灰の場合、終末 pH 値 5.9 に対し、試料 I は 5.9、試料 II は 5.9、石灰石の場合、終末 pH 値 5.6 に対し、試料 I は 5.5、試料 II は 5.3 である。副産石灰は粒径が <200 mesh で、品木ダムまでの間にほぼ反応を完了するが、石灰石の場合は、未反応の石灰が若干生ずることが考えられ、できるだけ微粉砕する必要がある。また、pH 4 付近までは、両者とも 2 ないし 4 分で到達することが認められ、式 (11) の反応が速やかであることが現われていると考えられる。

(3) 流量と水質の関係および流況調査

河川の流量と流下成分量の関係は、流出の機構、流出量および成分の生成過程などによって多様であるが、酸性河川では、酸性源の様相によって多様化が著しい。湯川水系について、流量と流下成分量の間で比例関係が成立するのは、ほぼ定まった流量までで、それ以上になると希釈効果が著しくなる。図—8 に pH 6.0 酸度の流下酸量と流量の関係を融雪期（4 月，5 月）を例にとって示す。ほぼ 0.7 m³/s が比例関係の成立限界流量で、比例定数は平均酸度である。酸度以外の成分についても、同様な傾向が認められる²⁾。

流量と流下成分量にこのような関係があると、中和計画の際、石灰所要量の算定などのために、流況を調査しておく必要がある。特に、酸性泉のような顕著な湧水が流域内にある場合、一般の河川よりも年間総流量が多いことがある。湯川水系の場合、草津温泉（湧出量 4.9×

図—8 融雪期の流量と流下酸量の関係
(湯川水系，1975 年 4～5 月)

10⁴ m³/日)を水源とする湯川と、自然河川である谷沢川合流後の大沢川と、単位面積当りの年間総流量を比べれば、前者が 3.54×10⁶ m³/km²、後者が 2.40×10⁶ m³/km²で、草津温泉の影響が認められる。

(4) 中和期待値の決定

中和期待値を決定するには、多くの要素があり、これらを総合して決める。

さきに、中和曲線の項で述べたとおり、水酸化物の生成が理論的でない面があるから、pH 5 以上にすることが安全であると思われる。

しかし、反応速度の項で述べたとおり、pH 4 付近までは反応速度が速いから、目的によっては pH 4~4.5 にして反応装置の簡易化、中和沈澱物生成量抑制を計ることが考えられる。湯川の中和工場のプロセス用水(最大 80 m³/h)の取得については、適切な水源がないため、やむなく湯川の酸性水を耐酸ポンプで揚水して使用するが、その際、上記事項と、装置が酸蝕を防ぎ得る下限値を考慮して、中和期待値を pH 4.5 にした。

一般に、水質改善事業の年間管理費中、石灰費の占める割合は大きいから、場合によっては、中和期待値を下げて石灰費を削減し、事業の成立を計らねばならない(図—4 のフィードバック I)。吾妻川の場合、管理費の約 40% が石灰費であり、計画当初、中和期待値 pH 6 を 5.5 に下げて、事業計画を推進させたことがある。

中和沈澱物の処理も事業計画上、難しい課題であり、沈澱物量を減らして事業の成立を計るため、中和期待値を下げる場合が考えられる(図—4 のフィードバック II)。湯川水系の場合は、沈澱池(品木ダム)の適地があつてこの考慮は必要ないと考えられる。

中和期待値を pH 7 にするのは、一般には望ましくない。水酸化カルシウムでは、中和曲線の勾配が pH 7 付近では急で、アルカリになる危険性があるなど調整が難しい。炭酸カルシウムでは、pH 7 にするのはかなり困難で、所要量も多くなる。

硫酸酸性水を中和する際生成する硫酸カルシウムは pH 6 以上で析出が顕著になる傾向が認められ、中和沈澱物処理対策上、中和期待値を pH 6 以下にするのが得策である場合も考えられる。

中和工場を実際に操業する際の終末 pH 値は、河川の水質および流量の変動、石灰の有効成分量の変動、石灰使用量算出過程および施設の制御装置の精度などが複雑に影響するから、必ずしも一定には保ち得ない。特に下流域における分合流状況の複雑さを考慮すれば、中和工場操業上の中和期待値は幅を持たせるのが至当であると思われる。

以上を総合して、湯川水系では、品木ダムの放流 pH

値を 5 ないし 6 にしている。

(5) 石灰所要量の算出

石灰所要量は、中和曲線から得られる中和期待値に対応する単位酸性水量当りの石灰重量と酸性水量の相乗積で求められる。事業計画のために必要な年間所要量を求める際の酸性水量は、さきに述べた流量と水質の関係を考慮に入れて、流況曲線から得られる。中和工場施設の操業計画のためには、石灰の取り扱いを 1 日バッチ方式にしたときは 1 日所要量を、粉碎、輸送等、諸装置の設計のためには 1 時間所要量をそれぞれ求めるのが実際である。ただし、装置の設計にあたっては、間欠運転が望ましいことが多いから、適切な運転方式を定めて 1 日バッチ方式に見合う所要量(処理量)を求めることがある。

表—4 湯川水系計画石灰所要量表 (1965)

		湯 川	谷 沢 川	大 沢 川	計
計算基礎年間流量 m ³		18.61 ×10 ⁶	19.32 ×10 ⁶	14.72 ×10 ⁶	52.65 ×10 ⁶
年間所要量 t	石灰石	27 000	2 500	7 100	36 600
	副産石灰	21 000	1 600	5 300	27 900
1 日 所要量 t	実 際	石灰石 74	7	19	100
		副産石灰 58	4	15	77
	計 画	石灰石 89	8	23	120
		副産石灰 68	5	17	90
1 時 間 所 要 量 t	実 際	石灰石 3.1	0.3	0.8	4.2
		副産石灰 2.4	0.2	0.6	3.2
	計 画	石灰石 3.7	0.3	1.0	5.0
		副産石灰 2.8	0.2	0.7	3.7

湯川水系の基本計画時の石灰所要量を表—4 に示す。表—4 における計画量は、上記の方法で算出した実際量に、草津白根山の火山活動などによる若干の酸量増を考慮して、約 20% 余裕を見込んだ量である。また、同表の所要量は、いずれも石灰石あるいは副産石灰単味使用の場合の数値で、装置は単味および混合使用のいずれでも可能である。

以上は基本計画に際しての石灰所要量の算出方法であるが、中和工場の実際の操業にあたって 1971 年以降使用中の算出方法について、次に述べる。

中和工場の運転管理上、1 日所要量を基準とし、少なくとも 1 か月間一定量を継続させることを原則として、月末に来月分の 1 日所要量を算出する。

1 年に 1~2 回、基準とする中和曲線を求め、中和期待値を pH 6 とし、試水採水時の流量を用いて 1 日所要量を算出しておく。この際、pH 6.0 酸度の流下酸量も求めておく。

$$M_0 = 86400 \times 10^{-6} \times \alpha \cdot Q_0 \dots \dots \dots (16)$$

ここに、 M_0 : 基準中和曲線による 1 日所要量, t/日

α ：単位水量当り石灰重量 (pH 6), mg/l
 Q_0 ：採水時流量, m³/s

石灰所要量は pH 6.0 酸度の 流下酸量に 比例すると 考え、過去の資料から、来月 1 か月間の平均 流下酸量 (pH 6.0 酸度) を推定して、来月 1 か月間の 1 日所要量を求める。

$$M = M_0 \cdot S / S_0 \cdots \cdots (17)$$

ここに、 M ：来月 1 か月間の 1 日所要量, t/日

S ：来月 1 か月間の 推定平均流下酸量, eq/s

S_0 ：式 (16) の 試水採水時の 流下酸量, eq/s

以上の算出方法に関連して、次の問題点が挙げられる。流下する酸量の変化に即応して石灰投入量を変化させることが望ましいが、酸量の把握と投入量の規制について実際には測定精度、規制機構の精度などの面で、かなりの困難が考えられる。また、石灰の反応速度が遅いために、反応結果を知って投入量を規制することが難しいから、中和効果を評定するには、ある期間内で平均化した結果を用いるのが妥当であると思われる。このほか、融雪期や短時間の降雨などによって、1 日の間で流下酸量が変化する現象については、平均的な石灰投入で対処せざるを得ない。

以上の問題点については、沈澱池の緩衝機能に期待し、最終の中和効果の平均化を計ることが考えられる。湯川水系の品木ダムでは、約 1×10^6 m³ (平均滞留時間 7~10 日) の貯水容量により、放流 pH 値を 5~6 にするように努めている。

なお、基準の中和曲線は、石灰に対する緩衝能を有する成分量などに変化がなければ、式 (17) の便法式で、操作上、支障がないと思われる。

また、湯川水系では、算出に用いる流量値について、玉石まじりの溪流における観測精度を高める課題もある。

(6) 石灰取得計画

わが国の石灰石資源は世界的に豊かで (可採量 10 億 t) 品質も良好 (CaCO₃ が外国の 85% に比べて 95% 以上)²⁶⁾ であり、取得の確実性と永続性については条件がよいと思われる。しかし、酸性河川の近傍では石灰石は産出されず、価格面で運搬費の占める割合が大きくなるのが通常である。このことは、経済的に事業の成否を左右しかねないから、取得計画は、石灰材料の選択とともに具体的な検討を必要とする。また、大量の石灰の永続的で確実な運搬方法も確立しなければならない。

湯川水系で使用する石灰石の供給源は、秩父古生層の北縁にあたる群馬県下仁田町地内の石灰石鉱山で、埋蔵量 6 000 万 t、可採量 3 000 万 t である。運搬距離は約 110 km、鉄道およびトラックの併用あるいはトラック直

送によるが、石灰石の山元単価と運搬費の比率は、ほぼ、1:3 である。

石灰材料を中和工場内で粉砕して使用する場合は、通称砂味 (ジャミ) とよぶ石灰石の屑石を使用するのが、もっとも安価である。石灰石は、中和効率は悪いが、石灰取得の面から見れば、生石灰や消石灰よりも安価で、運搬や貯蔵方法も容易である。

また、確実な水質改善事業を計るためには、石灰石と消石灰の両者、あるいは塊状石灰 (石灰石) と粉体状石灰 (消石灰、炭カル) の両者について、単味および併用可能の方策をとっておくことが望ましい。湯川水系では、当初 7 年間は粉体の副産石灰を主体とし、これに塊状の石灰石を併用していたが、化学工場における副産石灰の生産量が激減したので、塊状の石灰石単味 (わずかの副産石灰を併用) 方式に切り換えて、事業に支障をきたしていない。

(7) 反応装置の検討および現地実験

反応装置の検討は、石灰乳中和法をとる場合、重要な課題の一つである。中和工場内に反応装置を設けることは、反応結果の確認など運転管理が容易で、的確な操業を期待しやすいが、反応速度が遅いから装置が大規模になり、建設費や用地面で困難な要因が多い。湯川の場合、反応槽を計画すれば、処理水量 0.6 m³/s、反応時間 2 時間として、4 300 m³ 容量の槽を複数基必要とし、用地費、建設費および動力費等の観点から、実施は困難である。大沢川および谷沢川についても、同様な事情のほか、地形的にも実施は困難である。また、反応水路を計画しても流速を 0.5 m/s として、流路延長が 3 000 m 以上になり、適地がない。

これらのことから、湯川および谷沢川の河道 3~4 km を反応装置と考えた。流下時間はそれぞれ 2~2.5 時間で、河道に投入した石灰乳が、下流端の品木ダムに流入する間に反応することを期待する。この間、両川とも河床勾配は約 1/15 で、高さ 3~5 m の滝が数か所、急湍が随所にあつて、攪拌条件は整っていると思われる。また、この間の河川区域では水利使用はなく、環境保全上の問題点もない。

この計画の適否判定には、実際に石灰を投入して下流域で反応状況を調査する現地実験が实际的である。湯川水系では、予備実験を含めて 9 回の実験を行ったが、第 5 回実験がもっとも投入時間が長く、10 時間の石灰連続投入が、吾妻川本川に及ぼす影響もあわせて調査した。実験時には中和工場は未着工であったから、石灰は肥料用消石灰 (<200 mesh, カルシウム 48.3%) で代用し、粉体のまま河中に投入した。石灰総投入量は、3 川で 42.6 t である。湯川の投入カルシウム量は 670 mg/l

で（投入石灰量 60 kg/分，流量 $0.72 \text{ m}^3/\text{s}$ ），反応河道下流端の品木ダム地点の溶存カルシウム増分は，575～595 mg/l であった．pH 値は室内実験の予測値 8.5～9.0 に対して 7.0～9.7 を示した．谷沢川および大沢川については，両川の投入カルシウム量 76 mg/l（投入石灰量 11 kg/分，流量 $1.16 \text{ m}^3/\text{s}$ ）に対し，谷沢川合流後の大沢川（品木ダム地点）の溶存カルシウム増分は 65～75 mg/l であり，pH 値は予測値 7.5～8.0 に対して 7.6～8.6 を示した．以上の結果は，石灰の一定量投入方法の不備などにより，効果についても変動が見られるが，そのほか一連の現地実験結果を総合して，計画のとおり，品木ダムに至る間の河道を反応装置となし得ると考えた．なお，吾妻川本川に及ぼす影響については，ピークは明瞭であるが，変動時間が著しく引伸ばされる．投入地点から約 50 km 下流の箱島地先で，到達時間約 50 時間，変動時間 24 時間以上，pH 値および溶存カルシウム量はピーク時において 4.0 が 5.3 に，25 mg/l が 35 mg/l に変化し，継続的湯川水系の中和が，下流域に好影響を及ぼすことが定性的に推測された．

（8）中和生成物処理計画

中和生成物のうち，溶存カルシウムの増加はやむをえないと考え，本項では，中和沈澱物を処理するための沈澱池計画について，湯川水系の品木ダムを事例として述べる．

図—9 に品木ダムの容量配分図を示す．中和沈澱物収容容量については，年間沈澱物総量の 3/4 を洪水時に濁流とともに排泥流下させ，1/4 が池内に累積されると仮定し，中和沈澱物の原水に対するみかけ容量配分率が 0.2% になる室内実験結果を用いて，次式により約 50 年容量であると推算した．

$$64.62 \times 10^6 \times 0.002 \times 0.70 \times 1/4 \times 50 \\ = 1.13 \times 10^6 [\text{m}^3] \dots \dots \dots (18)$$

図—9 品木ダム容量配分図

図—10 品木ダム沈澱物堆積状況

図—11 品木ダム沈澱物堆積縦断面図（大沢川）

ここに， 64.62×10^6 ：湯川水系年間総流量 $[\text{m}^3]$
0.70 ：推定捕捉率

図—10，11 に，過去 11 年間の沈澱物堆積状況を示す．1976 年 12 月の堆積量は $703.4 \times 10^3 \text{ m}^3$ で，式 (18) において 50 年を 11 年にすれば $248.8 \times 10^3 \text{ m}^3$ であるから，実際は推算値の 2.8 倍にもなる．しかし，図—11 に示すごとく，計画堆砂面の上に排泥管を設けたから，堆積面が EL. 895 m に達するまでは排泥できなかったこと，11 年間に大規模な排泥作業が行えるような出水がなかったこと，1972 年以降，小規模な排泥によって堆積量増加率が小さくなったこと（図—9），堆積面標高が高いほど排泥効果がよくなることなどの諸点を考慮すれば，沈澱池の機能はおおむね計画と一致させ得ると思われる．

池底における沈澱物の性状については，池底の堆積環境が複雑であるから，計画の段階で予測することは困難なことが多い．品木ダムにおける沈澱物に関して，南，小坂，野村らの底泥調査結果から得られた主として化学的知見を挙げる．

底泥について，X線粉末回析法により結晶物質の測定を行った結果，副産石灰は全試料について認められないうが，未反応の石灰石は多少なりとも含有している．

未反応の石灰石は，1972 年にダム前面で 21 wt%，谷沢川方面で 43 wt% で 1973 年には，それぞれ 8 wt%，18 wt% で，この相違は石灰投入の適正化による

と思われる。

底泥が黒色を呈するのは、品木ダム底泥の特色の一つであるが、その主原因は、2価鉄と3価鉄の混合した水酸化鉄の呈する色である。 $\text{Fe(II)/Fe(III)}=8$ 程度で黒さが強く、0.3程度になると褐色になり、それより小さければ、灰褐色になる。湖底における堆積環境により、3価の水酸化鉄の一部が徐々に還元されて、2価の水酸化鉄が増加してくるものと思われる。なお、黒色底泥は曝気によって2価鉄は酸化されて灰褐色になる。

湖底における還元作用によって、3価の水酸化物として沈澱していた鉄が2価鉄として再溶解する現象が見られる。この鉄の再溶解に際して、鉄とアルミニウムに吸着されて共沈したと考えられる砒素の挙動については、pH 5~6では再溶解しないと思われる。

以上のことから、河道を反応装置とした計画、品木ダム沈澱池計画等が一応の目的を達し得ていると思われるが、2価鉄の再溶解など、計画時に予見し得なかった事項も認められる。

(9) 施設の設計²⁷⁾

施設の位置選定にあたっては、処理すべき酸性水の集約地点で、石灰の搬入および居住性等の立地条件を考慮して定める。また、酸性源に近くて流量が少なく、酸の濃度が大きい地点で、中和反応の行われやすいことを、あわせて考慮する。

湯川水系の場合は、酸量の約80%を占める湯川が草津温泉を貫流するから、温泉地の最下流に中和工場を建設し、他の2川については、石灰乳を大沢川の分を含めて谷沢川まで管輸送して河中に投入する方策をとった。

中和工場の工程は、石灰を受け入れ、粉碎して石灰乳を製造し、これを貯留し、適正量を連続投入する流系方式とする。図-12にフローシートを示す。これらの工程について、装置設計上の主要な問題点を以下に述べる。

石灰の搬入は間欠的で、搬入量は多少変動するから、石灰乳投入を連続して的確に行うため、石灰受け入れ装置と石灰乳貯留装置を1日ないし2日容量の規模にする。

石灰の粉碎は50mm以下で受け入れた石灰石をインペラブレーカーで3mm以下に予備粉碎し、碎石ホッパー、計量コンベアーを経由し、タワーミル²⁸⁾に送り325 meshまで粉碎する方式である。タワーミルは湿式

図-12 中和工場フローシート (草津, 1976)

であるから石灰乳製造装置でもある。なお、乳化槽に受け入れた石灰は200 mesh以下であるから、タワーミルで粉碎してもよいが、これを通さず、乳液貯槽あるいは放流ラインに送るバイパスラインを現在は常用している。

石灰乳を貯槽に貯留する際、石灰の沈降防止とともに槽内濃度を均一にするため、適切な攪拌装置を要する。槽の底部に2.5 rpmのレーキを設け沈降を防止し、槽の中段部に設けた2組の円筒内でプロペラを回転させ、上昇流によって攪拌する。槽の直径10m、深さ6.5m、標準濃度20~25 wt%である。

石灰乳の輸送は、石灰の沈降による輸送障害防止が重要課題である。石灰乳の標準濃度は、谷沢川への圧送ラインが10 wt%、その他は20~25 wt%とし、粒径は150~250 meshで沈降性懸濁液と考えて、開渠部の勾配、管路部の管径、確保すべき流速、圧損失およびこれらと濃度の関係等について検討する。なお、谷沢川への圧送ラインについては、管壁付着物による管断面積減少防止のため、経験則により2~2.5 m/sの流速を与える。

中和工場において、石灰の投入を中断させないことはもっとも重要な課題であるから、相応の予備手段を要する。装置はすべて2~3系列とし、石灰材料は約3か月分の備蓄が可能で(常時約1か月分備蓄)、予備動力は常時容量350 kWに対し、360 kVAの予備電源装置がある。

以上のほか、石灰のフィード、計測、制御、工場用水取得など、各要素の解析には化学工学はかなり有用であるが、公共事業で実施すること、化学工場に関する専門技術者を人間的に多く期待できないことなどから、酸性水を処理している一般の化学工場の場合と事情が異なる。このことは、工場の運転管理面でも同様であり、設計の段階から留意して置くべきである。

(10) 事業計画

酸性河川の酸害は、さきに述べたように多方面にわたり、その評価も多様であることから、水質改善の事業形態については、他の一般の事業と比べて定着した方式が確立していないように思われる。たとえば酸害を受ける電気事業者が、単一目的で実施するには、費用の面から困難な場合が多く、河川の公共性から見て事業の妥当性が問題視されることも考えられよう。したがって、河川の公共性と、原因者が自然現象であることを考慮すれば、公共事業によって実施するのが妥当であると思われるが、妥当な公共投資たらしめるためには、相応の公共的便益を必要とし、このためには、多目的の河川総合開発事業方式が有効である。しかし、水質改善事業の管理費は、一般の河川総合開発事業の管理費よりも多額になるのが通常で、その財源となる確実な便益を見出すことが、特に必要である。

吾妻川の場合は、以上の観点から、水質改善を中核とした吾妻川総合開発事業²⁹⁾が、群馬県によって実施された(1961~1965)。この事業の便益はすべて水質改善効果によるもので、その多目的性については、表—1に示した。事業の共同費用配分計算²⁹⁾に使用した便益は、表—1の右欄において、治水(河川工作物の酸害除去)、農業(土壌中和用石灰の節減、増収)および発電である。この発電の便益内訳は、図—1.3に示すとおり、品木ダムの沈澱池を利用した湯川発電所(群馬県営)新設、白砂川下流部の取水ダムおよび導水路新設による松谷、原町両発電所(東京電力)の下流増、および吾妻川中下流域の既設4発電所の酸害除去である。

吾妻川総合開発事業の施設費は約10億円(中和工場3.5億円、品木ダム6.5億円)で、1964年に中和工場が操業開始した当初の管理費は約9000万円であり、管理費が施設費の9%を占める。同年次における建設省直轄ダムの同比率1~3%に比べて、この比率は大きい。多額を要するこの管理費については、電気事業者が上記の発電の便益より、その範囲を考慮して負担する協定があって、6850万円負担することによって、管理費の公共支出分を軽減する方策がとられた。このため、前記共同費用配分計算における電気の事業費負担率は1.44%で、公共の98.56%に比べて著しく小さい。なお、治水および農業の便益は不特定多数の便益であるから、管理費についての負担金は考慮しない。

6. 総括

自然現象に起因する酸性河川の成因は、火山に関連して整理されるが、酸性水の複雑な生成機構から、酸性河

川の水質特性は多様であって、化学的水質改善方策を講ずる際、特に検討を要する課題であると思われる。

酸性河川の酸害は、治水および利水面で多面的であるとともに、その流域の状況によって評価に相違がある。

酸性河川の水質改善方法は、技術的には酸性産業廃液の処理法が参考にはなるが、自然現象に起因していることから、多くの相違点がある。

水質改善方法を三様に大別して比較評価すれば、おのおの利害得失があるが、処理水を直接水資源に活用することの可能性が、事業化のために重要な視点である。なお、酸性水の流出防止あるいは減少策も、検討さるべき課題であると思われる。

水質改善の事業化については、定着した事業形態の方式が確立していないように思われる。公共事業による実施が妥当であろうが、妥当な公共投資たらしめるには、多目的の河川総合開発事業方式が有効である。特に、一般の公共事業に比べて多額の管理費を要するから、的確な事業便益を求める必要がある。

このような事業化を考慮したとき、石灰中和法は適切な方策であると思われる。特に石灰乳中和法は、もっとも水が濁る欠点があるが、適切な沈澱池計画があれば、これを発電に活用するなどの方途があり、適応性が広いと思われる。

石灰乳中和法の実際と問題点については、5.において、系統的に述べたとおりである。特に、流況および流量と水質の関係、および反応装置を河道に求める検討の項は、産業廃液の処理法と相違する点である。

なお、吾妻川の水質改善事業は、上記論旨の実例である。

7. あとがき

酸性河川の水質改善に関しては、学際的問題点が多く、情報が不足し統一を欠く傾向があるように思われる。ややもすれば永続可能性等について不可能視される石灰乳中和法について吾妻川における13年余の実績に基づき、系統的に問題点を整理し、他に応用され得よう努めた。なお、吾妻川の水質改善効果として、中下流域の水質変化(特にカルシウムの変化)、生物相の変化、品木ダム貯水池内の水質特性等については、現在も調査中であるが、これまでに得られた知見については別稿にゆずることにした。

事例に用いた吾妻川の水質改善事業は、当初は群馬県が実施し、維持管理段階に入って4年後、1968年建設省の直轄事業となり今日に及んでいるのであるが、この間における多くの方々のご協力とご指導に深甚の謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 都留重人：公害の政治経済学，岩波書店，pp. 29～30，1972.
- 2) 武藤速夫：酸性河川の水質改善について，第23回土木学会年講，II-163，1968.
- 3) 岩崎岩次：火山化学，講談社，pp. 101～102，1970.
- 4) 前出 3)，pp. 103～105.
- 5) 瀬野錦蔵：水資源ハンドブック，朝倉書店，pp. 192～193，1966.
- 6) I. Iwasaki, et al. : Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs, Ed. by E. Minami, pp. 61～62, 1963.
- 7) 後藤達夫：旧松尾鉱山の毒水と北上川への水質の影響，日本河川水質年鑑，日本河川協会，pp. 645～669，1973.
- 8) 今永幸人・斉田重夫・白波瀬正道：赤川酸性水対策について，第30回土木学会年講，II-272，1975.
- 9) 秋田県環境保健部公害課・荏原インフィルコ（株）：秋田県玉川毒水排除対策事業基本計画書，1974.
- 10) 入江敏勝：汚染水質機構（半谷高久編），共立出版社，pp. 161～166，1975.
- 11) 遠山 啓：衛生工学ハンドブック，朝倉書店，pp. 799～800，1967.
- 12) 小林 純：利根特定地域水質調査報告書（茨城県・栃木県・群馬県・埼玉県・千葉県・東京都・神奈川県），1954.
- 13) 有泉 昌・小松原正夫・牧 隆正・和田茂治・野本誠三：酸性河川の水質に関する調査研究（第3報），建設省土木研究所報告，第105号，pp. 41～63，1961.
- 14) 松田俊治・田島栄作・大浦 勝・田中偉介：中和による吾妻川水系の水質変化，工業用水，第106号，pp. 26～43，1967.
- 15) 藤田勇雄：松尾鉱山における廃水の地下水化処理法，鉱山地質，5，No. 17，p. 147，1953.
- 16) 若松隆二：強酸性水の安山岩中への注入による中和処理について，応用地質，第13巻，No. 4，pp. 30～38，1972.
- 17) 三浦彦次郎：玉川毒水地下溶透化学除毒法の研究（1），農業土木研究，第23巻，第6号，pp. 341～350，1956.
三浦彦次郎：玉川毒水地下溶透化学除毒法の研究（2），農業土木研究，第24巻，第1号，pp. 45～51，1956.
- 18) 有泉 昌・野本誠三・牧 隆正：酸性河川の水質に関する研究（2），建設省土木研究所報告，第90号，pp. 20～22，1955.
- 19) 三浦彦次郎：酸性河川工場廃水の天然水による中和，工業用水，第57号，pp. 44～49，1963.
- 20) 黒崎達二・石原義巳：吾妻川水系須川を対象とした塊状石灰石による酸性河川水の中和について，電力中央研究所プリント，1954.
- 21) C. Fred Gurnham : Principles of industrial waste treatment, 1955（内藤幸穂・永岡乙哉訳：水質汚染防止と産業廃液処理，技報堂，pp. 149～150，1958）.
- 22) 岡 行俊ほか：坑道閉そくに伴う坑水量の変化の予測（第1報），日本鉱業会誌，93 [1071]，pp. 353～357，1977.
同じく（第2報），93 [1075]，pp. 603～608，1977.
- 23) 武藤速夫：吾妻川の水質改善についての問題点，第32回土木学会年講，II-319，1977.
- 24) 前出 7) pp. 659～662.
- 25) 半谷高久：水質調査法，丸善，pp. 245～247，1970.
- 26) 緒方乙丸・小山一郎：日本の鉱山，内田老鶴園新社，pp. 143～144，1973.
- 27) 武藤速夫：酸性河川の処理，化学工場，Vol. 9，No. 7 日刊工業新聞社，pp. 41～43，1965.
- 28) 河端重勝：タワーミル，粉体と工業社，1972.
- 29) 群馬県：吾妻川総合開発事業全体計画書，1963.

(1977.11.14・受付)