

島地川ダムにおける高濃度酸素溶解装置の運用（変更）について

山口河川国道事務所

1. 検討の背景

第4回委員会において、下に示す運用案が基本的に承認されたが、「酸化の遅れるマンガンが循環により表層に届いてしまわないか」という指摘をいただいた。このため、循環が生じる際のマンガン濃度を検討し、これに留意した運用計画を検討した。

第4回委員会提示の運用案（概要）：250EL.m より下層を対象に、4mごとに施設を下げていく。242-250EL.m は1ヶ月ごと、242EL.m より下層は2週間毎に下げる

2. マンガンの酸化に必要な日数

2.1 島地川ダム事例

島地川ダムのM-6で平成16年に高濃度酸素供給実験を行った際には、マンガンは1ヶ月に1mg/L程度の減少率であった。

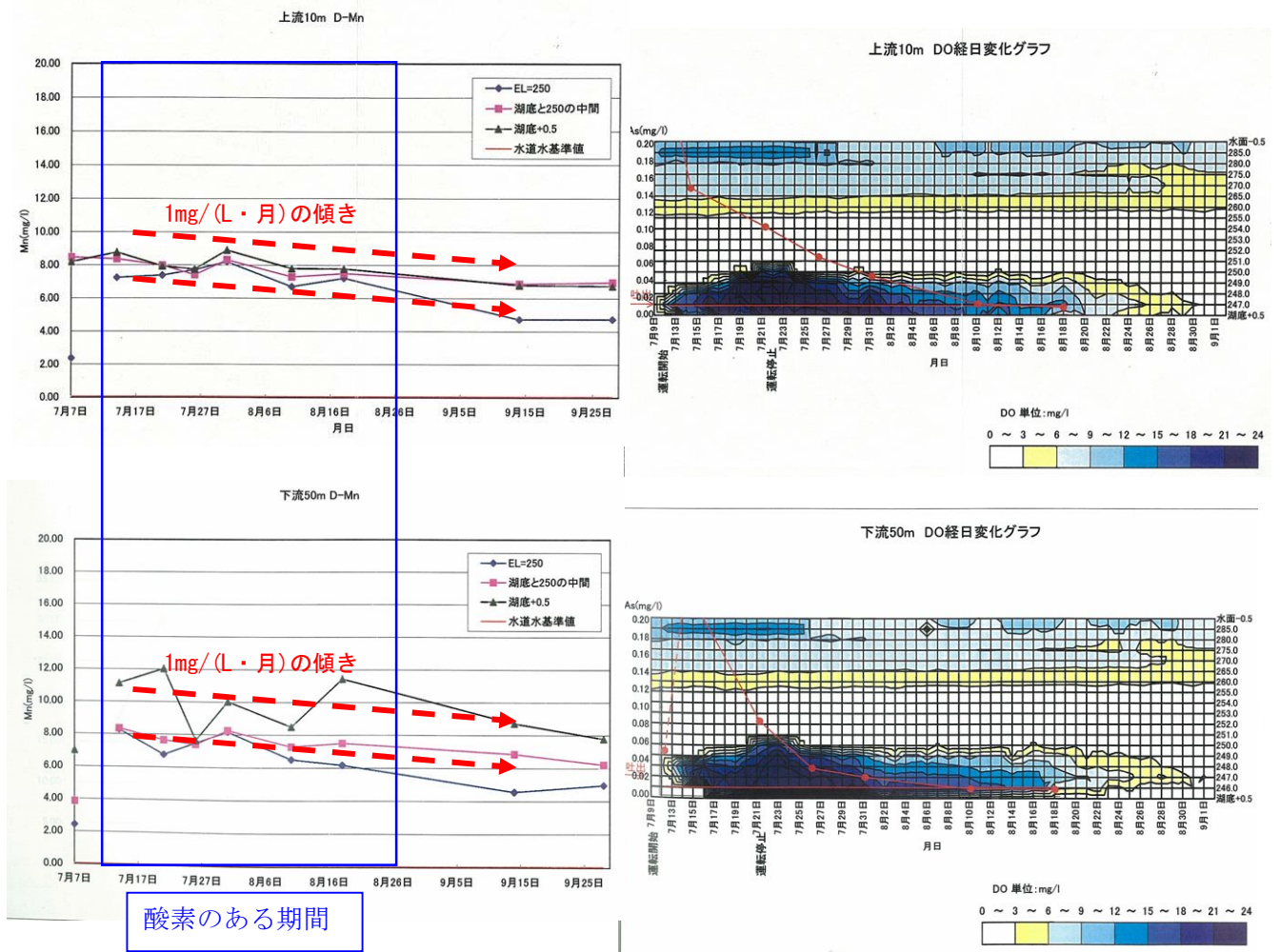


図-1 島地川ダム実証実験におけるマンガンの低下状況

2.2 灰塚ダム事例

灰塚ダムでは底質からの溶出実験が行われている。これによれば、10℃、20℃のいずれにおいても一旦マンガンが溶出するが、その後一旦溶出したマンガンが再度酸化を受け粒子性となり沈降したと考えられている。20℃の貯水池中央地点（2-3）は当初の溶出量が小さく、酸化の効果を認めにくいことから、他の3事例を平均すると、 $(1.204 + 0.893 + 0.874) / 3 = 0.99 \text{mg}/(\text{L} \cdot \text{月})$ となり、島地川ダムの結果に一致する。

よって、島地川ダムの底層におけるマンガンの酸化速度は $1.0 \text{mg}/(\text{L} \cdot \text{月})$ として検討することとする。

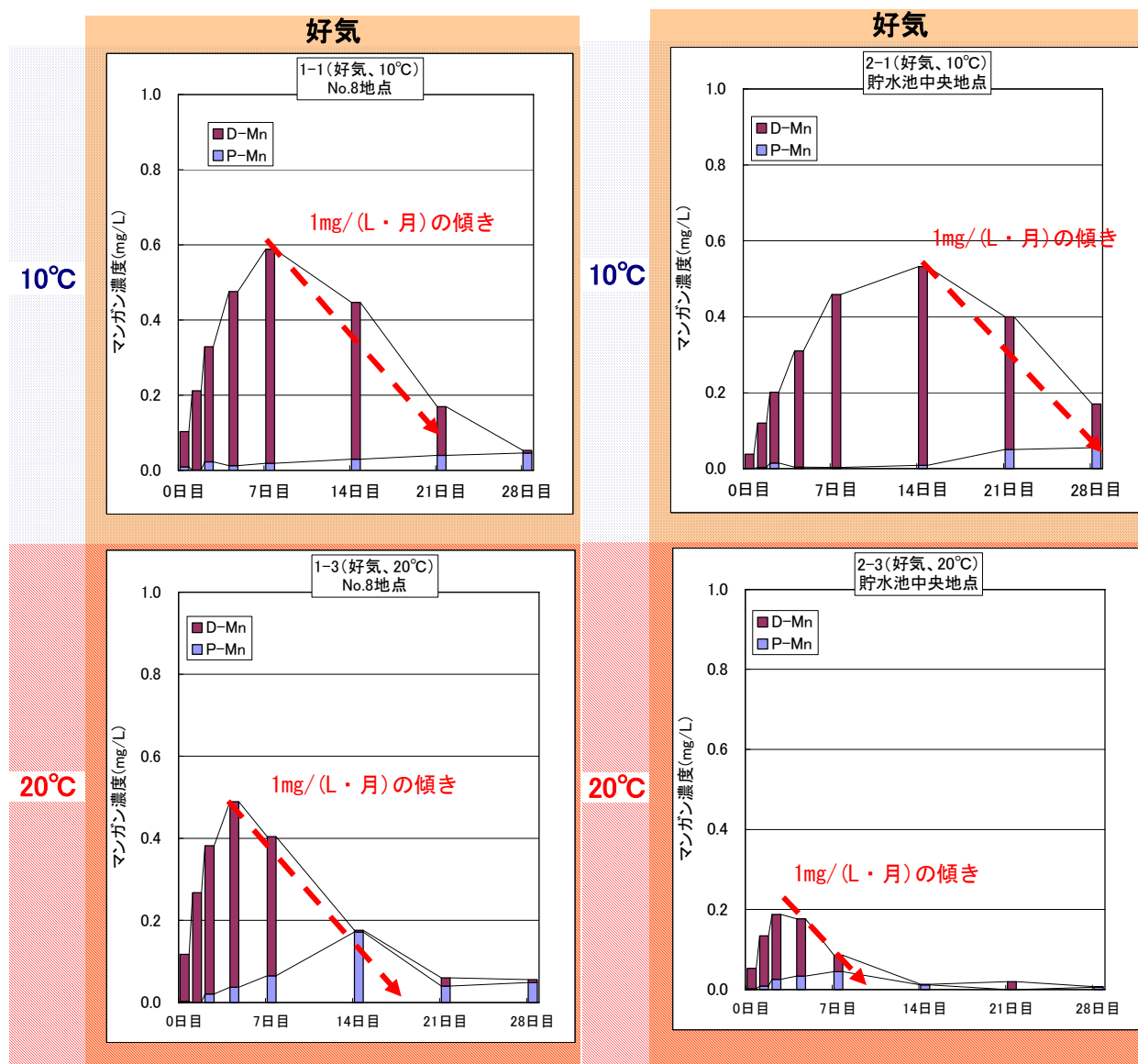


図-2 灰塚ダム室内試験におけるマンガンの低下状況

表-1 灰塚ダム室内試験におけるマンガンの低下状況

D-Mn	8月25日	8月27日	9月1日	9月8日	9月15日	9月22日	赤字 - 青地	30日当たり
	0日目	2日目	7日目	14日目	21日目	28日目		
1-1	0.093	0.306	0.569	0.417	0.130	0.007	0.562	1.204
1-3	0.114	0.361	0.339	0.004	0.020	0.007	0.357	0.893
2-1	0.038	0.186	0.456	0.523	0.350	0.115	0.408	0.874
2-3	0.051	0.162	0.041	0.001	0.020	0.001	0.121	0.726

2.3 マンガンの酸化に必要な期間

島地川ダムM-1の水質を基にマンガンの酸化に必要な期間を検討した。

表-2のとおり、231EL.m～242EL.mの間は濃度が高く、最大で8ヶ月程度必要であると考えられる。

表-2 酸素供給月の設定（1巡目）

標高 (EL.m)	Mn 濃度 (mg/L)	平均 Mn 濃度 (mg/L)	目標 Mn 濃度 (mg/L)	Mn 酸化に 必要な期間	酸素消費速 度より必要 な期間	酸素供 給月
250	0.050	0.11	1.1	0 ヶ月	18.3 日	4 月
249	0.05					
248	0.045					
247	0.27					
246	0.490	2.04	1.2	1 ヶ月	16.7 日	5 月
245	1.55					
244	2.6					
243	4.05					
242	5.5	9.6	1.85	8 ヶ月	11.4 日	6 月前半
241	9.25					
240	13.0					
239	12.00					
238	9.7	9.86	3.2	6.5 ヶ月	7.0 日	6 月後半
237	9.80					
236	9.9					
235	9.95					
234	10.0	10.0	6.6	3.5 ヶ月	3.7 日	7 月前半
233	10.0					
232	10.0					
231	10.0					
230	10.0	10.0	21	0 ヶ月	1.4 日	7 月後半
229	10.0					
228	10.0					
227	10.0					

※目標Mn濃度は、その層よりも上層のMnが0.014mg/L（表層の濃度に等しい）に改善されたと仮定して、全層循環の際に表層濃度が環境基準(0.05mg/L)を満足できる濃度。

3. 循環時期の検討

島地川ダムでは図-3に示すとおり、循環期は1月～3月であると考えられる。このため、前後1ヶ月ずつを含んで12月～4月の鉛直方向の密度を検討した。

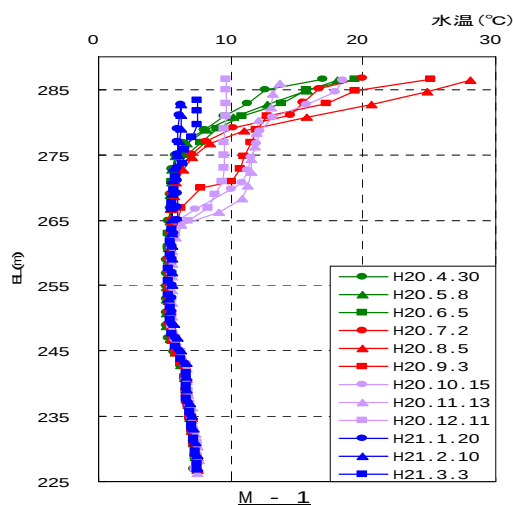
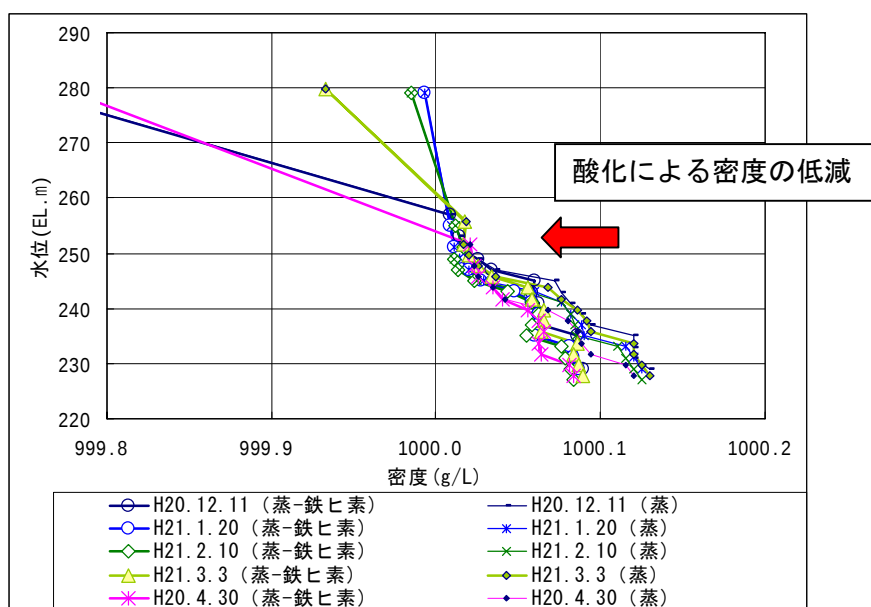


図-3 M-1における鉛直水温（平成20年度）

水温から算出される密度に蒸発残留物量を足した場合、及び酸化により鉄・ヒ素が低減した場合の鉛直密度を図-4に示す。なお、蒸発残留物量、鉄・ヒ素は2mごとに結果のあるH21.2.10の値を全ての月に用いた。

この結果によれば、鉄・ヒ素の酸化による密度変化だけでは、底層と250EL.mよりも上の層との間に循環が生じるとは考えられない。

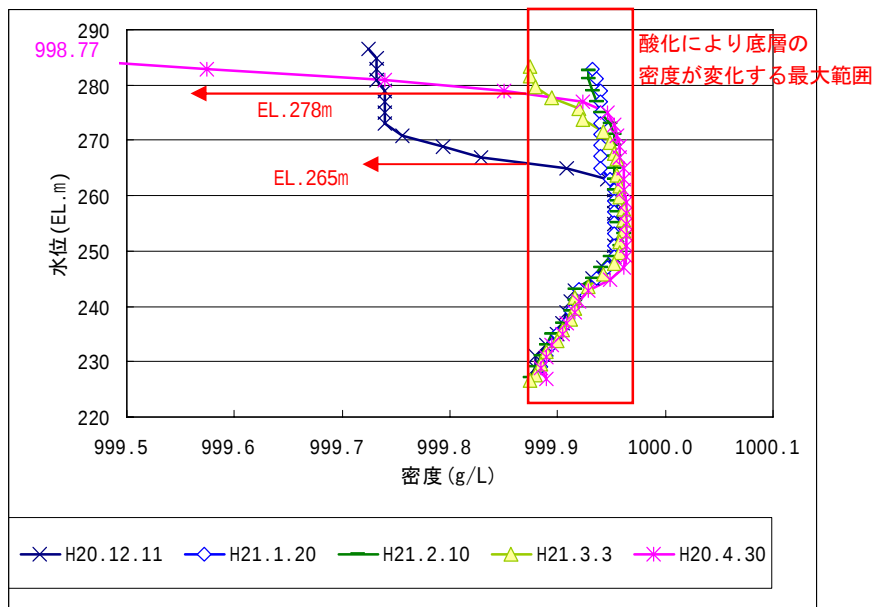


※鉄、ヒ素、蒸発残留物の濃度は全ての日において H21.2.10 の濃度を用いた

図-4 M-1における鉛直密度

しかしながら、蒸発残留物に含まれる物質は不明確である。このため、蒸発残留物が全て除去された場合を想定して検討を行った。

水温のみを基にして密度を算出した場合、下層の方が密度が小さくなるため、酸化によりこれらが解消された場合に、上層との混合が起こる可能性がある。



図－5 12月～4月における鉛直方向の密度（水温を基に作成）

図－5に示すとおり、蒸発残留物が全て低減した場合、1月～3月は表層まで循環が生じる可能性がある。

また、12月ではEL. 265m(貯水位EL. 287.5m)から下において、4月ではEL. 278m(貯水位EL. 287.5m)から下の範囲で循環が生じる可能性がある。この場合、取水は表層から2.5m下の位置で行われることから問題は生じない。

以上より、底層からの改善により全層循環が生じる可能性のある時期は1～3月であり、初年度は12月まではマンガンの低減に関わらず、底層に機器を移動できると考えられる。

なお、4月～12月において水位が低下する場合でも、表層水は大気から熱を得るため、表層の水温は大きくは低下しないと考えられる。水位低下に伴って循環の起こる範囲も低下することから、4～12月における渇水時でも、取水高さ（水面-2.5m）において（酸化速度の遅い）マンガンの影響は生じないと考えられる。

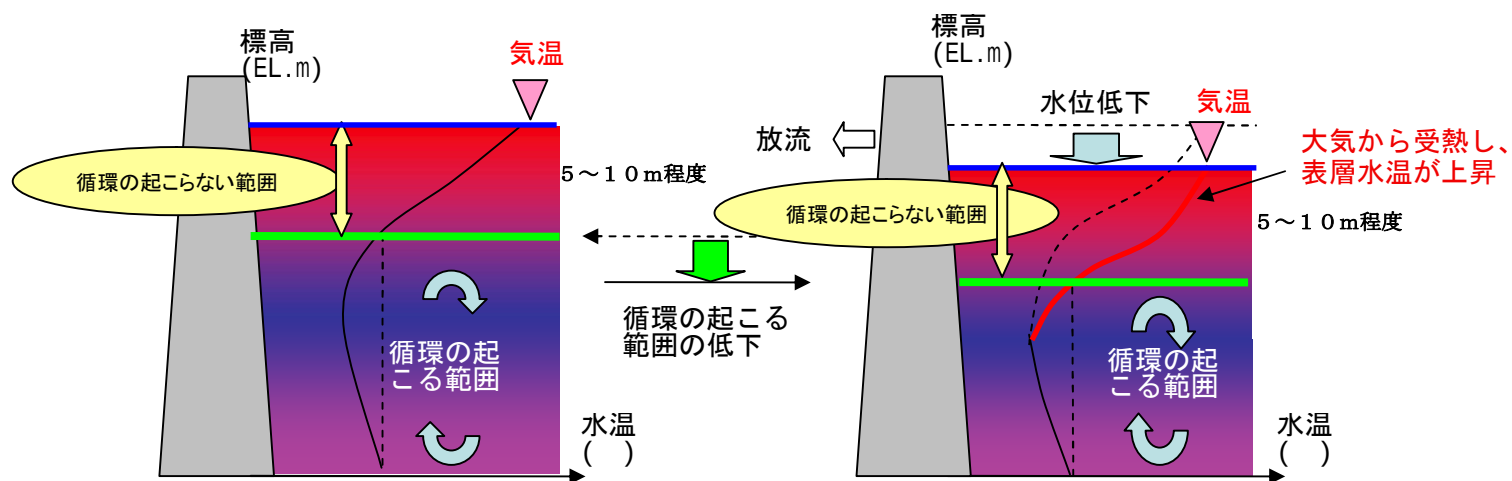


図-6 水深低下時のイメージ

実際に、秋季に貯水位の下がった平成13年と14年において、水位の低下とともに水温躍層の位置も下がっていることが確認されている。

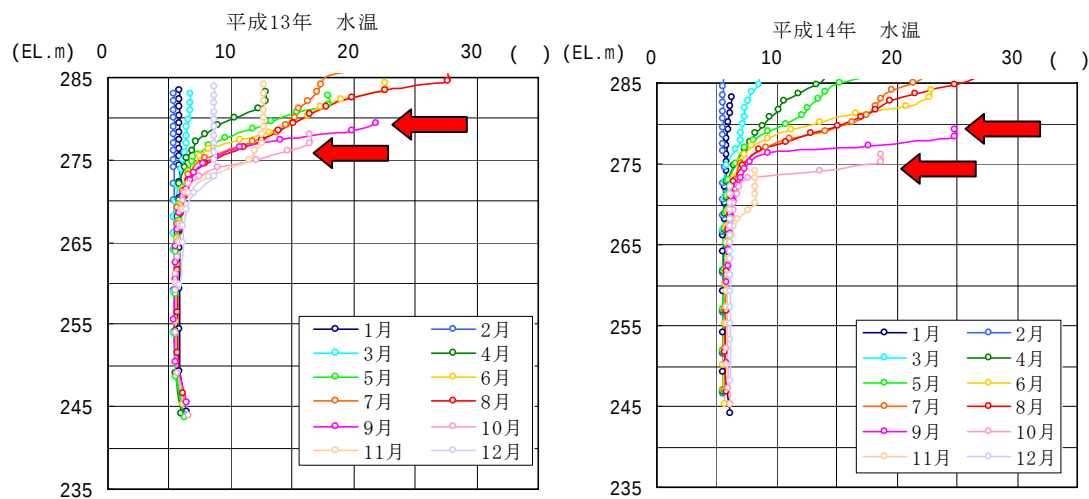


図-7 貯水位低下時の水温分布（M-1）

4. 運用（案）の修正

4.1 基本的な運用ルール

高濃度酸素溶解装置の運用（案）の基本的なルールは第4回委員会で審議されたとおりであり（表-3）、1巡目は表層への循環のおそれがないため、マンガンの酸化に関わらず、下層に進めるものとする。

表-3 概略運用ルール（第4回委員会より）

設定根拠	運用案
1	高濃度酸素水の吐き出し高さは、EL.250m から開始する。
2	高濃度酸素水の吐き出し高さは、上から下に向けて進める。
3	高濃度酸素溶解装置による改善高さは4 mとして設定する。
4	242～250(EL.m)では1ヶ月に4mずつ水深を下げ、242(EL.m)以深は2週間に4m ずつ水深を下げる（1巡目）。 2巡目は開始時に242～250(EL.m)で酸素がなければ250(EL.m)から、酸素が残っていれば、242(EL.m)以深から4m ずつ水深を下げる。
5	水質モニタリングを適切に実施し、2巡目以降はコスト削減のため、適切に運転時間を設定する。

次に、1巡目が終了した7月後半段階において、機器の位置を246～250EL.mの高さに戻すか、マンガン対策のために238～242EL.mに戻すかの選択枝が発生する。これらは水質調査結果によって判断することとする。

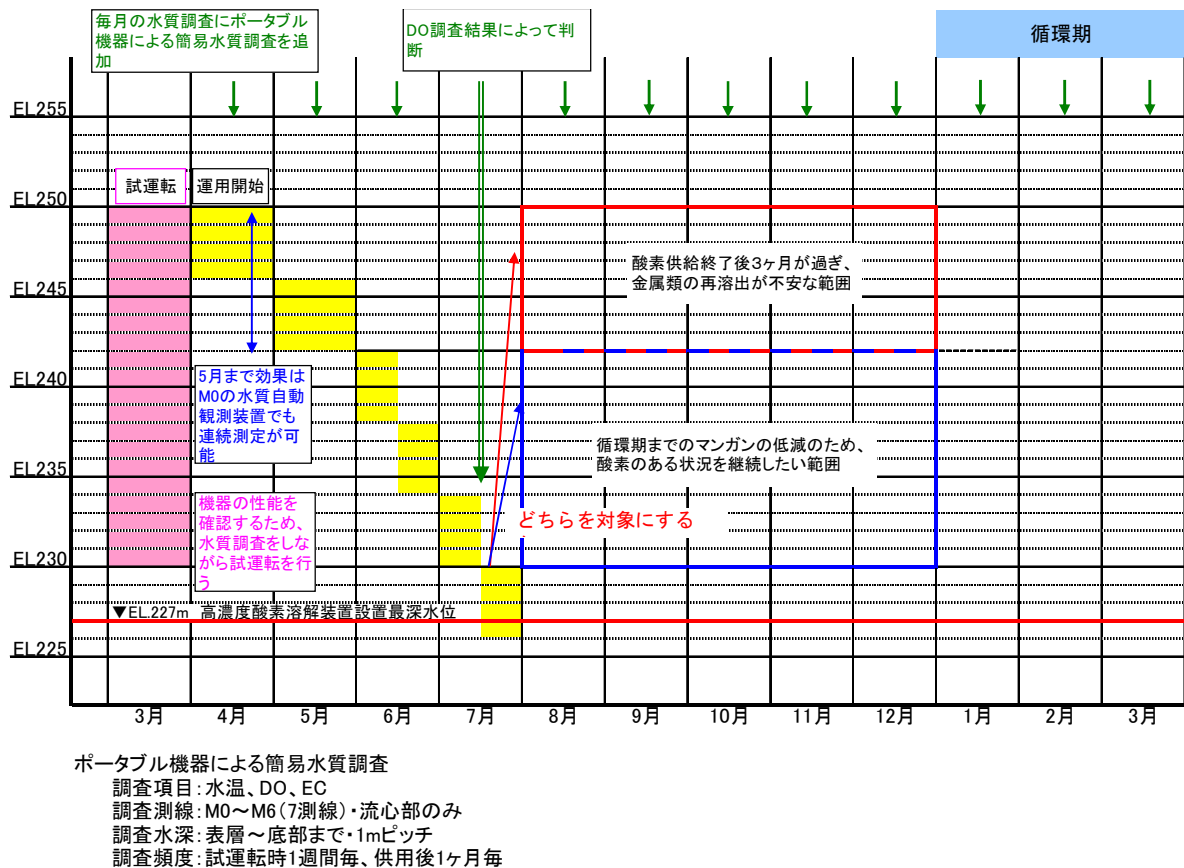


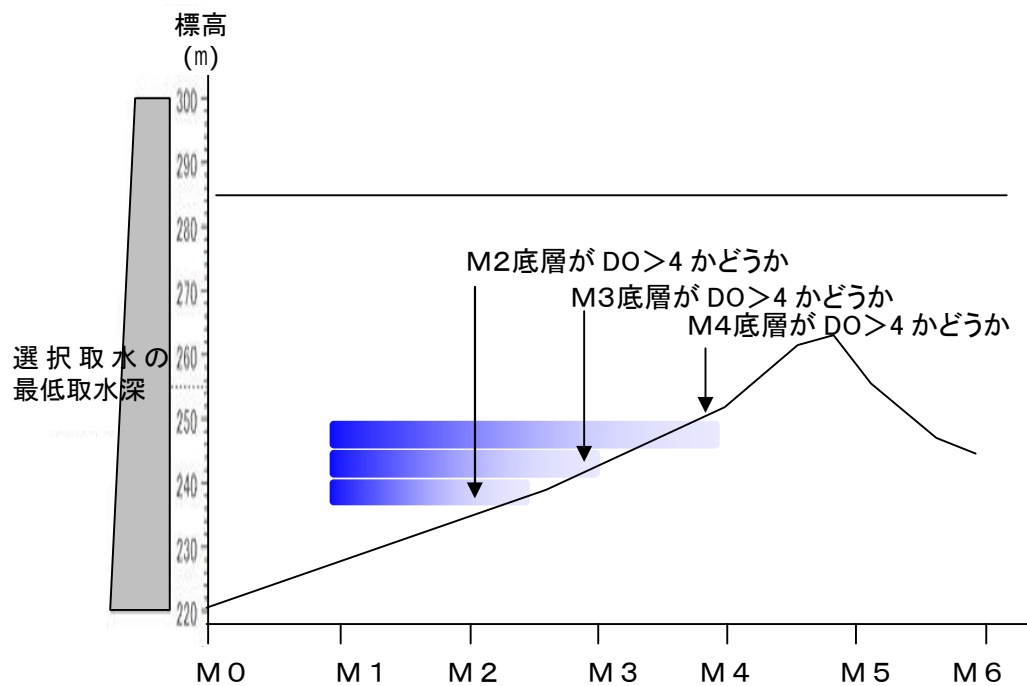
図-8 7月後半段階の選択枝（イメージ）

2巡目以降の判断基準については、採水・分析に時間のかかる公定法ではなく、速やかに結果がわかるポータブル機器を用いた指標とする。底層の溶存酸素及び金属類に密接に関わる項目として、DO及びEC（電気伝導度）を指標とした。

4.2 判定基準

（１）DO による判定基準

底層のDOの目標値を4mg/Lとしていることから、装置から流れ方向に最も上った地点において、DO＝4mg/L未満であるかどうか、判定基準の一つとなる。

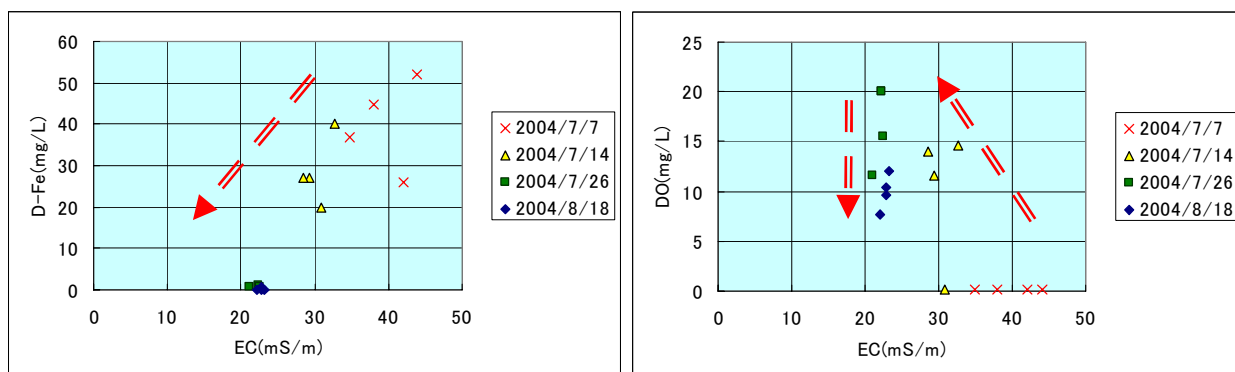


図－9 DOによる判断基準

(2) ECによる判定基準

ECについて、平成16年度7月の実証実験時のデータを基に金属類の関係を検討した。検討には、「佐波川水質調査業務」により水質調査が行われている、装置から上流10m地点及び上流50mのデータ（EL. 250mよりも下の層）を用いた。

酸化の早い溶存鉄(D-Fe)について、D-Feの低減とECの低減がよく対応している。次に、D0については、実験による酸素供給が7/22に終わっているものの、27日後の8/18にもD0がかなり残存しており、D-Feがなくなった後のD0消費はあまり大きくない。



※高濃度酸素溶解装置の運転期間は7/12～7/22

図-10 島地川ダム：ECと溶存鉄の関係（左）／ECとD0の関係（右）

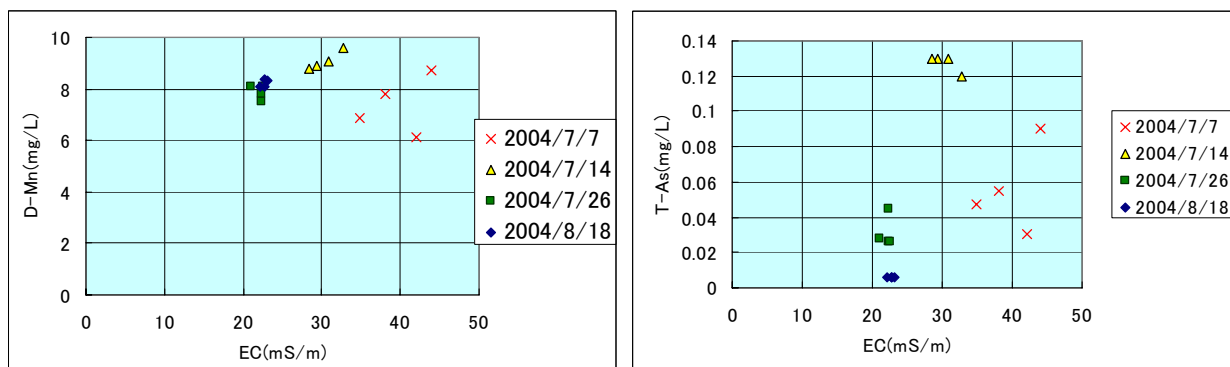


図-11 島地川ダム：ECと溶存マンガン（左）／ECとヒ素の関係（右）

一方、マンガンとヒ素について見ると、酸素供給後に一旦濃度が上がり、その後、マンガンについては1mg/L程度の減少に留まっているが、ヒ素については環境基準値である0.05mg/Lを下回るまで減少している。一旦濃度が上昇するのは、下記の論文を基にすると、次ページに示す理由であると考えられる。

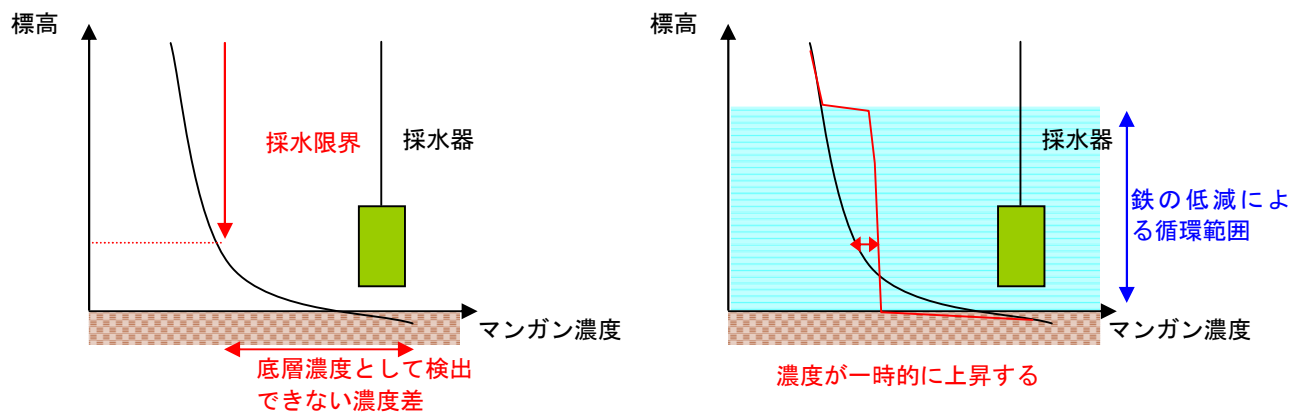
溶存 Mn(II)は粒子反応性であるため、底質と水との間の循環は維持される(Hunt, 1983)。ひとたび底質に取り込まれると、固相のマンガン酸化物(二酸化マンガン)は有機物の嫌気性分解中に可溶性 Mn(II)に還元される(Pohl et al., 1998)。底質間隙水と低層水との界面をはさんで Mn(II)の急な濃度勾配がみられ、その結果としての拡散プロセスによって底質から水への放出が生じる。

出典：「マンガンおよびマンガン化合物：環境への影響」（世界保健機関 国際化学物質安全性計画）

(2008 国立医薬品食品衛生研究所安全情報部)

○マンガンとヒ素が一旦濃度が上がる理由

- ・ 底層直上部では間隙水と底層の水の界面でマンガンやヒ素濃度が急激に高くなるが、ギリギリの高さは採水ができないため、普段の水質濃度には現れていない。
- ・ 鉄の低減により酸素供給範囲に循環が起こり、この底層直上部の濃度が混合してくる。



図－12 鉄の低減による見かけ上のマンガン、ヒ素の上昇メカニズム

次に、M1の鉛直濃度（EC、鉄、マンガン、ヒ素）を比較すると、ECが20 mS/mの時（高さでいえばEL. 243m）に鉄とヒ素はほとんどなくなっているが、マンガンについては10mg/L程度存在する（次ページ参照）。

一方、マンガンがなくなっている高さ（EL. 250m）のECは10mS/mとなっている。

前ページの実験結果及び次ページの定期水質調査結果から、ECと鉄、マンガン、ヒ素の関係は以下の関係が推定される。

EC > 20	: 鉄、マンガン、ヒ素のいずれも存在する
10 < EC ≤ 20	: マンガンが存在する
EC ≤ 10	: 鉄、マンガン、ヒ素のいずれも存在しない

よって、ECが20 (mS/m) 未満であれば、酸化される鉄・ヒ素がほとんどなくなっており、マンガンは反応が遅いことから、その後の酸素消費速度は遅くなると考えられる。

なお、EL. 250mよりも上部ではECが10 (mS/m) 未満であることから、10 (mS/m) 未満になっていれば、マンガンの低減も完了していると想定される（ただし、そこまでの低減には長い時間がかかると思われる）。

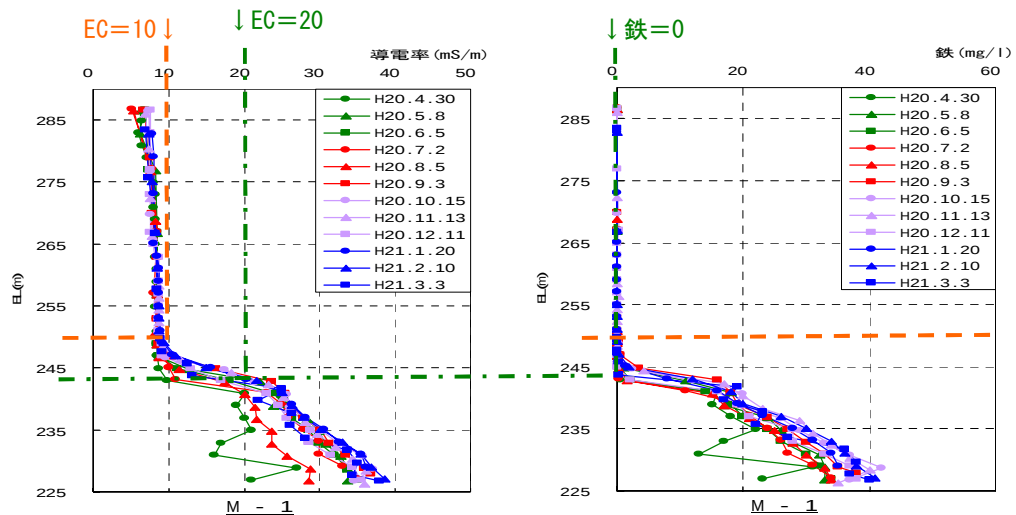


図-13 導電率（左）／鉄（右）の鉛直分布（平成 20 年度）

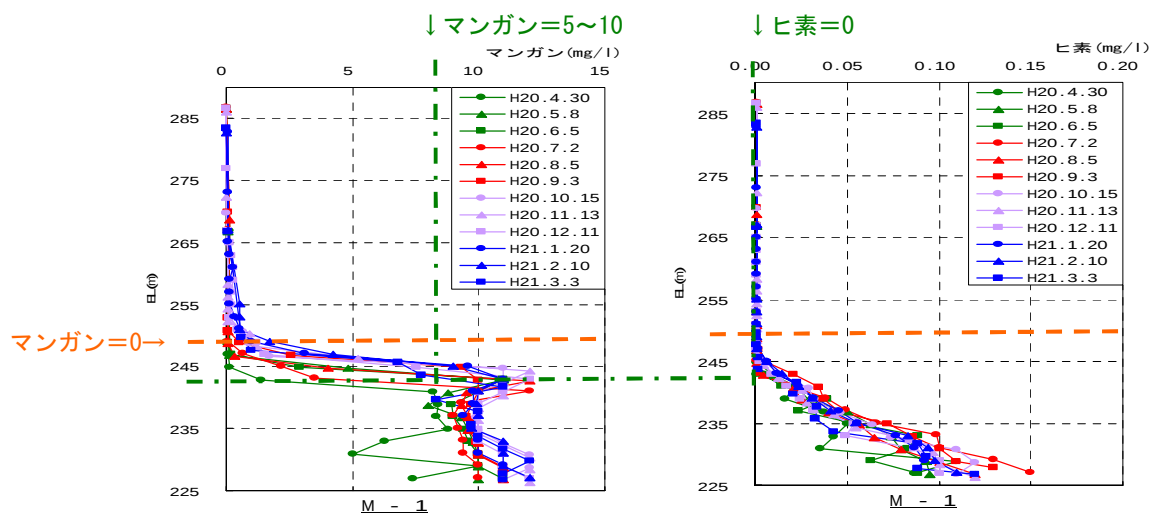


図-14 マンガン（左）／ヒ素（右）の鉛直分布（平成 20 年度）

表-4 酸素供給の必要性と対応

D0	EC	水質状況及び酸素供給の必要性	酸素供給
D0 4	$EC \leq 20$	溶存酸素が目標値に達しており、鉄が除去されていることから、酸素消費速度は遅い。酸素供給の優先度は低い。	不要
D0 4	$EC > 20$	溶存酸素はあるものの、今後の酸素消費が見込まれることから、酸素供給が必要である。	必要
$D0 < 4$	$EC \leq 20$	鉄が除去されているが、再溶出の可能性があり、酸素供給が必要である。	必要
$D0 < 4$	$EC > 20$	酸素供給が必要である。	必要

4.3 運用（案）仮

運用の判断にあたり、循環期にマンガンが表層まで届かないようにするため、上層の水質改善を優先することとする。酸素供給の必要性を基に以下のとおり移動箇所を選択する。

1 回目の判定（7 月末）

	DOの判定による酸素供給の必要性				ECの判定による酸素供給の必要性			
246～250EL. m	必要	必要	不要	不要	必要	必要	不要	不要
238～242EL. m	必要	不要	必要	不要	必要	不要	必要	不要
移動箇所	243～250EL. m		EC判定による		243～250EL. m		227～242EL. m	

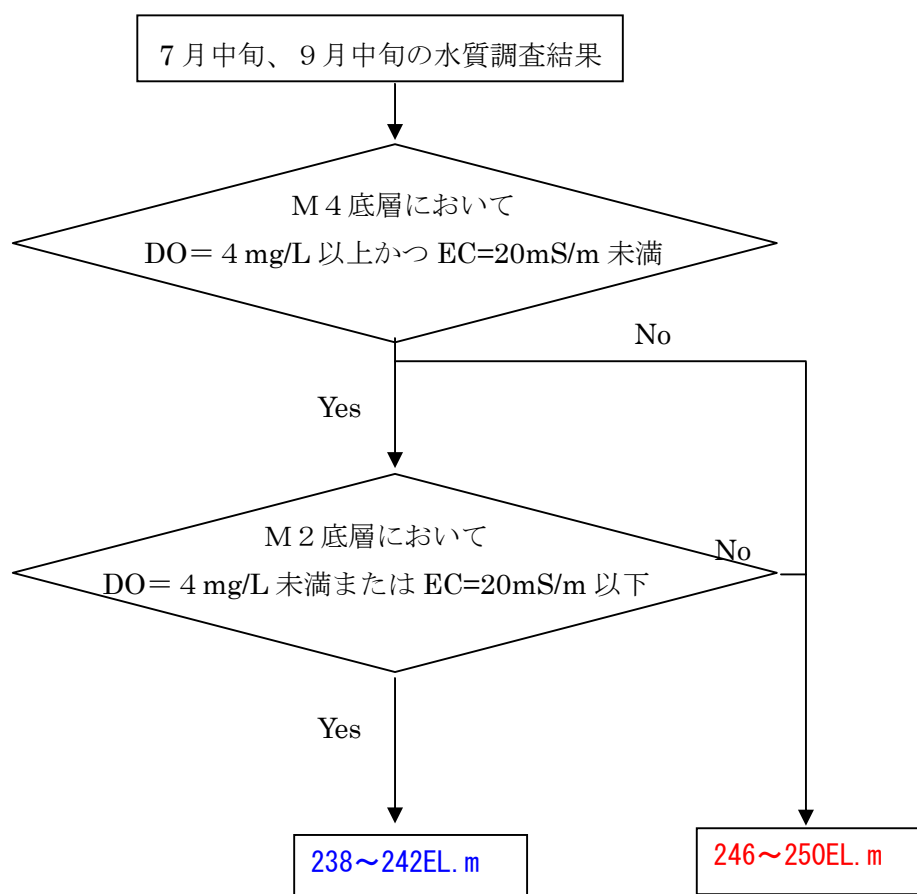
※ 必要：DO<4、EC>20の時 不要：DO≥4、EC≤20の時

2 回目の判定（9 月末）

	DOの判定による酸素供給の必要性				ECの判定による酸素供給の必要性			
246～250EL. m	必要	必要	不要	不要	必要	必要	不要	不要
238～242EL. m	必要	不要	必要	不要	必要	不要	必要	不要
移動箇所	243～250EL. m		EC判定による		243～250EL. m		227～242EL. m	

※必要：DO<4、EC>20の時 不要：DO≥4、EC≤20の時

判定フローは以下のとおりとなる。



図－15 水質調査による判断基準

7月、9月の2回の判断の結果、上層の水質改善が常に選択される場合も考えられる、この場合は底層（242EL.m以深）の改善は長期的な目標になる。



図-16 運用の組み合わせ (計4とおり)

なお、平成22年12月に第5回委員会の開催が予定されるため、水質モニタリング結果を基に平成23年2月以降の運用を検討し、委員会に諮るものとする。

また、この際、間欠運転や速やかな下方移動など、コスト削減、改善のスピードアップも検討するものとする。

なお、余剰となった酸素が溶けきれなくなった場合には、表層に気泡が生じてくるため、管理支所からの目視により確認を行い、長期間に気泡が発生する場合には、運転停止を一次的に行う (高さの変更はしない)。

5. 運用（案）仮の見直し

4.3 までの内容で委員へ意見照会を行った所、下記のような意見を頂いたため、さらに運用案の見直しを行った。

運用（案）仮に対し、委員からいただいた意見（要約）

①マンガン減少速度が 1mg/L/月とするとしているが、図-1 島地川ダム実証実験におけるマンガンの低下状況を見るとマンガン濃度変化と酸素濃度変化との間に関連が見えず、むしろ酸素がなくなった 9 月にマンガン濃度が減少しているように見える。

②水位が低い年では、循環が通常年より早く深い部分にまで到達すること、表層の水体積が小さくなることから、影響が大きくなるのではないかと。

③一巡目は表層への循環のおそれがないとしているが、一巡目の酸化で底層密度が低下すれば、大循環期（貯水池が混合する冬季）に表層へマンガンの循環が起こる可能性がある。

④マンガンの分布は分かっているので、表層水体積で希釈した際に許されるマンガン濃度から、酸化することが許される水深を逆算できるはず。（もちろん、濁水であれば少なくなる。）一年目は、この厚み分のみ酸化するのが良いのではないかと。

また、EC の値の変化を水温と共にモニタリングしておけば、EC が 10mS/m を下回る層が予想以上に増えた場合（マンガンも酸化されている場合）には、上記の制約より深く作業を進めることができると思う。

委員より受けた意見を踏まえ、以下のとおり溶解装置の運用（案）を修正した。

表-5 委員からの指摘とその対応

指摘	対応	根拠資料
指摘①（マンガン減少速度）	当初（案）どおり 1mg/L・月を採用する。	6. マンガンの酸化に必要な日数
指摘②（水位低下時の留意）	気温が低く、水位が低下している場合には、12 月に循環期になることもあったと修正した。	7. 循環時期の検討
指摘③（大循環時までにはマンガンの酸化が完了しなければ、循環する可能性）	溶解装置は、循環期となる 12 月までに酸化が完了する高さまでしか侵入しないこととした。	8. 運用（案）の修正
指摘④（希釈を踏まえた溶解装置の侵入高さの推定）	希釈を踏まえた場合、最低水位ではほとんど希釈は見込めないため、希釈効果は見込まずに安全側の運用とした。	8. 運用（案）の修正

6. マンガンの酸化に必要な日数

6.1 灰塚ダム事例

灰塚ダムでは底質からの溶出実験が行われている。これによれば、常に曝気を行う好気な状態において、10℃、20℃のいずれにおいても一旦マンガンが溶出するが、その後一旦溶出したマンガンが再度酸化を受け粒子性となり沈降したと考えられている。20℃の貯水池中央地点（2-3）は当初の溶出量が小さく、酸化の効果を認めにくいことから、他の3事例を平均すると、 $(1.204 + 0.893 + 0.874) / 3 = 0.99 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{月})$ となる。

よって、灰塚ダムの事例ではマンガンの酸化速度は $1.0 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{月})$ であると考えられる。

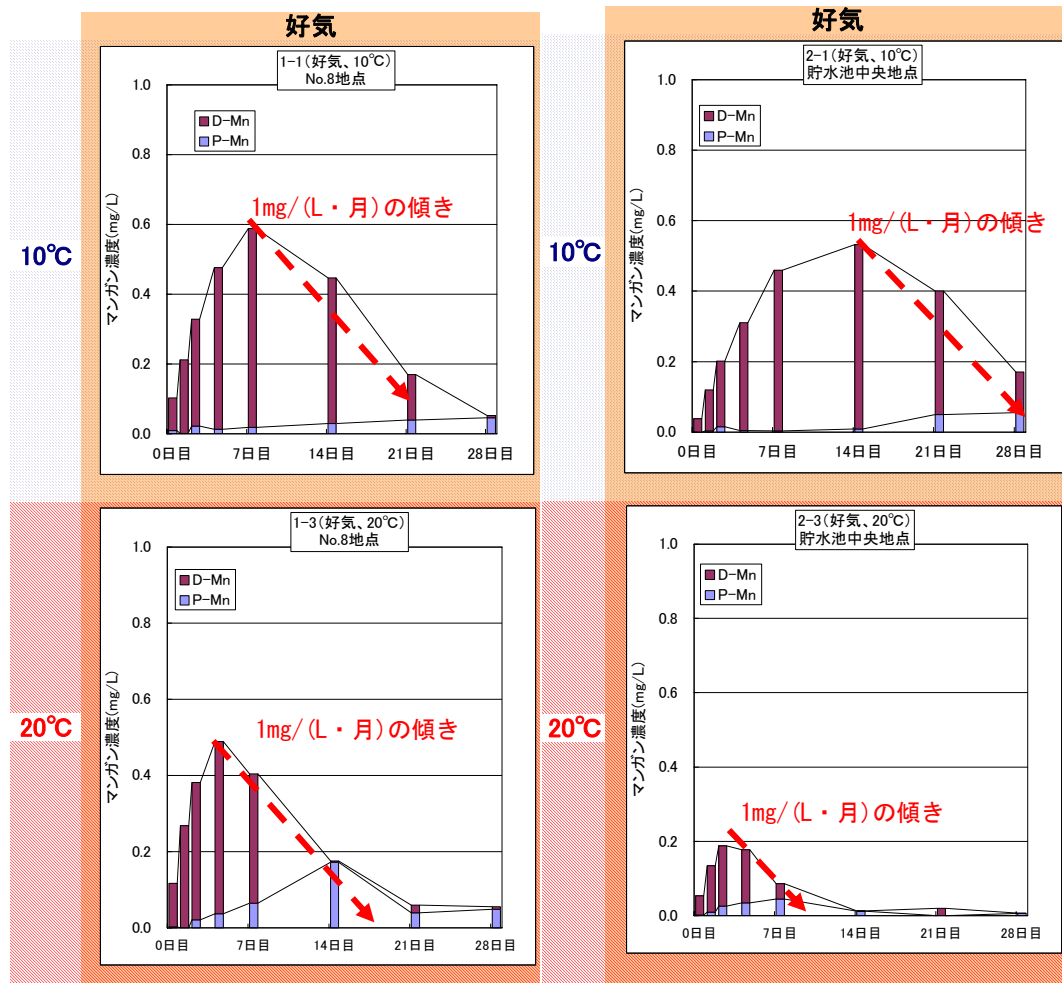


図-17 灰塚ダム室内試験におけるマンガンの低下状況

表-6 灰塚ダム室内試験におけるマンガンの低下状況

D-Mn	8月25日	8月27日	9月1日	9月8日	9月15日	9月22日	赤字 - 青地	30日当たり
	0日目	2日目	7日目	14日目	21日目	28日目		
1-1	0.093	0.306	0.569	0.417	0.130	0.007	0.562	1.204
1-3	0.114	0.361	0.339	0.004	0.020	0.007	0.357	0.893
2-1	0.038	0.186	0.456	0.523	0.350	0.115	0.408	0.874
2-3	0.051	0.162	0.041	0.001	0.020	0.001	0.121	0.726

6.2 島地川ダム事例

島地川ダムのM-6で平成16年に高濃度酸素供給実験を行った際には、7/12の運転開始から9/15の2ヶ月間で概ね2mg/L程度減少している。ただし、8月下旬以降は酸素がなくなっている状況であることから、実際はさらに減少率の大きい可能性がある。

常に酸素のある状況である灰塚ダムの現地実験が1mg/(L・月)であること、島地川ダムでも安全側になることから、1mg/(L・月)を採用することとする。

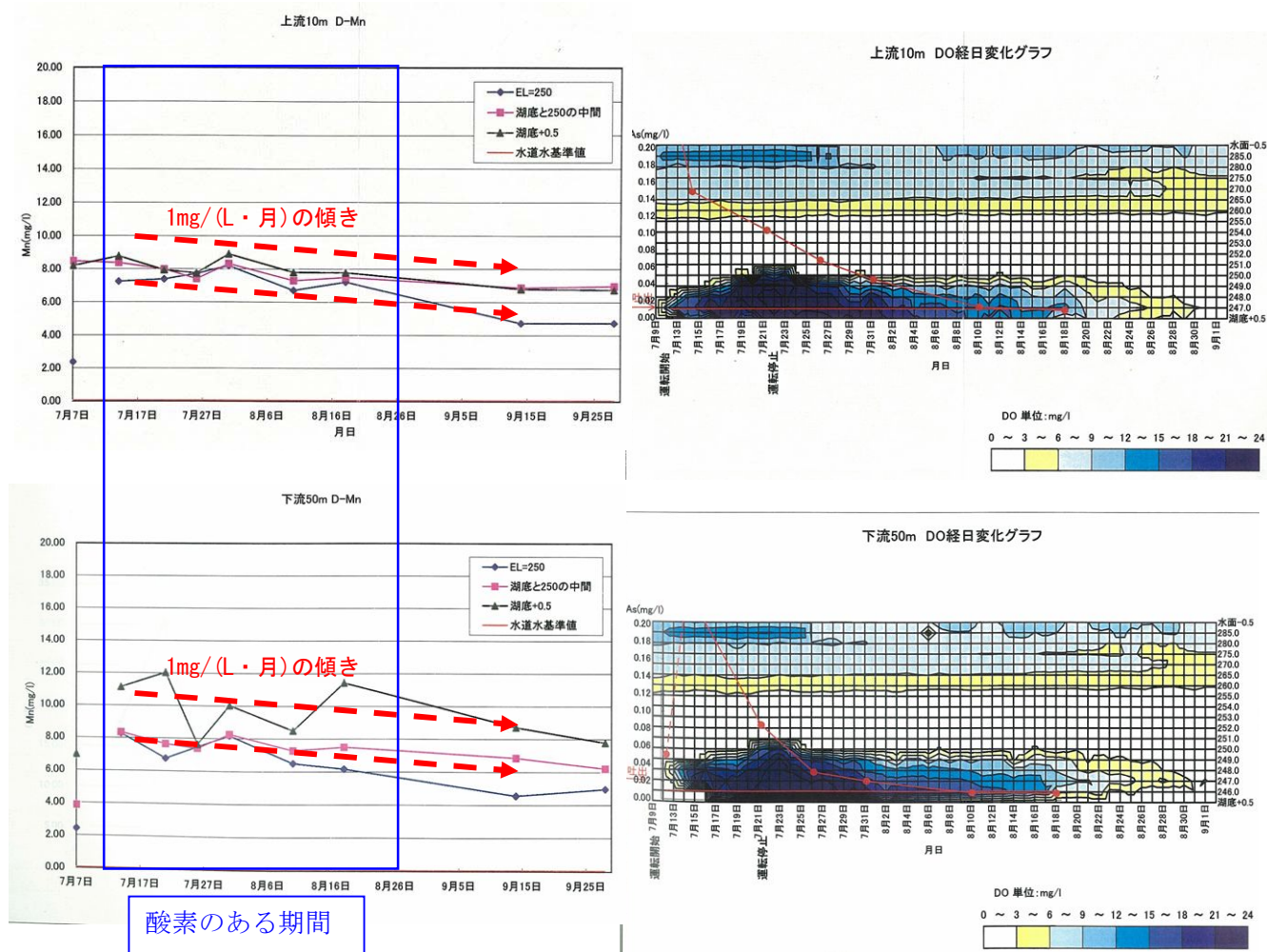


図-18 島地川ダム実証実験におけるマンガンの低下状況

6.3 マンガンの酸化に必要な期間

島地川ダムM-1の水質を基にマンガンの酸化に必要な期間を検討した。

表-2のとおり、230EL.m～242EL.mの間は濃度が高く、最大で8ヶ月程度必要であると考えられる。

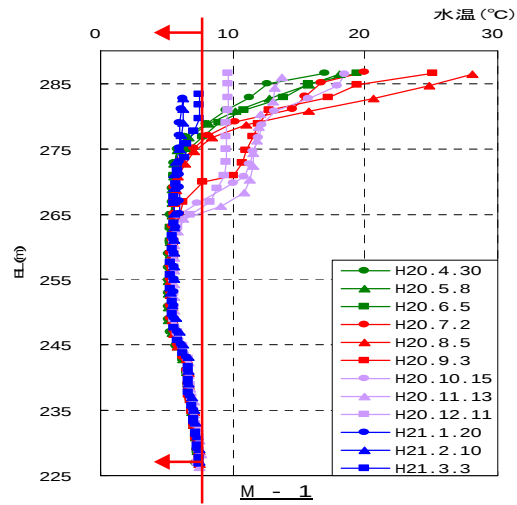
表-7 酸素供給月の設定（1巡目）

標高 (EL.m)	Mn 濃度 (mg/L)	平均 Mn 濃度 (mg/L)	目標 Mn 濃度 (mg/L)	Mn 酸化に 必要な期間	酸素消費速 度より必要 な期間	酸素供 給月
250	0.050	0.11	1.1	0 ヶ月	18.3 日	4 月
249	0.05					
248	0.045					
247	0.27					
246	0.490	2.04	1.2	1 ヶ月	16.7 日	5 月
245	1.55					
244	2.6					
243	4.05					
242	5.5	9.6	1.85	8 ヶ月	11.4 日	6 月前半
241	9.25					
240	13.0					
239	12.00					
238	9.7	9.86	3.2	6.5 ヶ月	7.0 日	6 月後半
237	9.80					
236	9.9					
235	9.95					
234	10.0	10.0	6.6	3.5 ヶ月	3.7 日	7 月前半
233	10.0					
232	10.0					
231	10.0					
230	10.0	10.0	21	0 ヶ月	1.4 日	7 月後半
229	10.0					
228	10.0					
227	10.0					

※目標Mn濃度は、その層よりも上層のMnが0.014mg/L（表層の濃度に等しい）に改善されたと仮定して、全層循環の際に表層濃度が環境基準(0.05mg/L)を満足できる濃度。

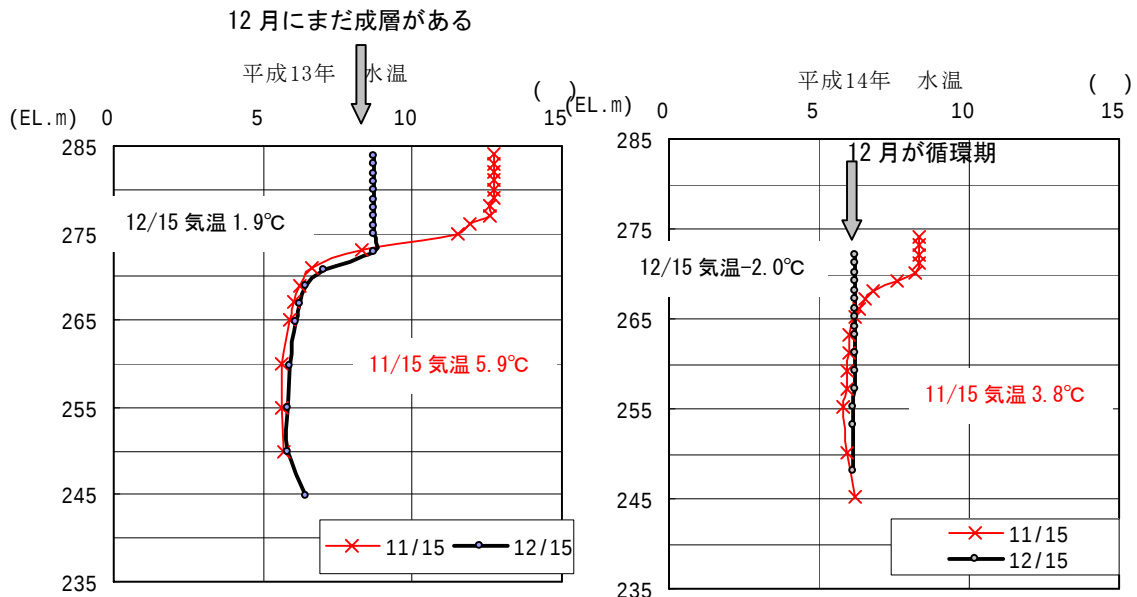
7. 循環時期の検討

島地川ダムでは平成20年度の循環期（底層よりも表層の水温が低く、酸化による金属類の低減時に底層と表層が混合する時期）は1月～3月であると考えられる（図－3）。



図－19 M－1における鉛直水温（平成20年度）

ただし、平成14年のように水位低下があり、かつ気温が低い場合には12月から循環が始まる場合もある。



図－20 貯水位低下時の水温分布（M－1）

