



Title	凍結に依り海水鹽分を濃縮する實驗
Author(s)	福富, 孝治; 吉田, 敬一
Citation	低温科學, 1, 133-140
Issue Date	1944-12-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/17389
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_p133-140.pdf



凍結に依り海水鹽分を濃縮する實驗

福 富 孝 治, 吉 田 敬 一

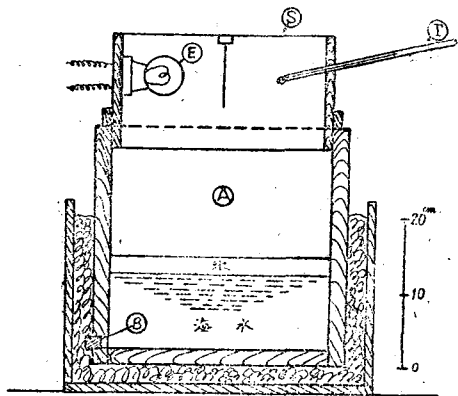
§ 1. 緒 言

天然に海水が凍結して海水を生ずる際には凍結した海水中の鹽分の大部分は残りの海水中に残留することが知られてゐるから、冬季寒冷な土地で適當な器に海水を汲入れて戸外に放置し、或る時間の後生じた氷を取るか又は此の様な操作を數回繰返せば残留した海水中の鹽分含量は可成りの程度まで濃縮せられる理である。此の方法は製鹽法にも應用せられる可能性がある。筆者等は簡単な水槽を用ひる場合、此の方法が如何なる程度まで有効であるか、又斯くして生じた氷の性質が天然の海氷と如何に相違するかを實驗的に吟味した。本報告は此の研究結果の概報である。

§ 2. 實驗裝置, 方法並に結果

海水凍結用の裝置としては第1圖に示す如き容積 30.1 cm×30.2 cm×30.0 cm の木製の器を用ひた。所要の氣温に於て實驗を行ふため此の器には取外し可能の木製の蓋を施した。蓋の上には障子紙 ⑤ を張つて主として之を通じて外部への熱の放出が行はれる様にしてある。蓋の内側には小燭光の電燈 ⑥ を點け其の電壓を調節して箱内の氣温が所要の溫度に保たれる様にした。箱内の氣温は棒狀寒暖計 ⑦ によつて箱の外で讀み得る様になつてゐる。器の下部及側部は外部への熱の逸散をなるべく遮斷するために木屑を入れた別の箱の中に挿入した。此の裝置を低温科學研究所の低温實驗準備室(實驗當時の室内氣温凡そ $-15\sim-20^{\circ}\text{C}$)内に据付けて裝置内の氣温を平均 -9.1°C 又は -17.8°C に保つて實驗を行つたのである。

第1圖 實驗裝置略圖(縱斷面圖)



實驗方法としては結氷點に近い溫度の海水を器 ③ の下部に入れ ③ 中の氣温を所要の溫度とする。數時間乃至數十時間放置の後、裝置を開けて生じた氷層に小孔を穿ち且器 ③ 下部のゴム栓 ⑧ を取去つてこれから器内の残留海水の全量を取出した。それから器内の結氷を砕いて取除

いたのである。(其の場合残留海水及氷層中央附近の氷の數 cc を鹽分含量測定のため採取した。採取した海水及海水融解水中の鹽分量は其の 1cc をとつて通常用ひられる海水中の Cl 含有量の定量法に依つて測定し、Knudsen 公式に依つて總鹽分量を計算した。) 次いで器内に再び残留海水を戻して上の實驗を數回繰返して異なる氣温、經過時間に對する海水容量の變化、海水中鹽分濃度の變化、氷厚、氷中の鹽分含量等を測定したのである。

實驗の際最初に結氷を砕いて後残留海水を取り出すと云ふ方法は避けなければならない。この場合は海水中に含まれる海水量が著しく大となつて甚だしく能率を低下する恐れがあるからである。

實驗の結果を示せば第 I 表の通である。

第 I 表

實驗 番號	氣温 Ta	水温 Tw	水 深		經過 時間 t	海 水 中 鹽 分 濃 度		氷厚	氷中鹽 分含有 量 y	$\frac{V_0}{V}$	$\frac{n}{n_0}$	備 考
			最初 h ₀	h		最初 n ₀	n					
I	- 8.0	- 2.5	7.9	4.82	21.5	32.10	47.1	2.3	17.45	1.640	1.466	張碓附近にて海水採取 小碓附近にて海水採取 (以下同じ)
II	- 10.7	- 3.1	6.1	2.31	25.	■	61.5	2.5	21.40	2.642	1.916	
III-1	- 7.5	—	11.7	9.8	15. ?	34.65	36.45	1.1	16.77	1.195	1.053	
2	- 8.7	—	—	6.4	24.	—	49.4	2.5	12.83	1.830	1.427	
3	- 8.9	- 4.0	—	3.0	24.	—	76.8	2.5	22.73	3.900	2.22	
4	- 11.3	- 6.0	—	1.32	20.	—	116.4	1.7	54.4	8.85	3.36	
IV	- 8.6	—	12.1	6.43	47.	34.65	54.7	—	(23.0)* (31.5)	1.882	1.58	
V	- 8.5	—	12.1	3.71	73.5	■	77.5	—	(32.5)	3.26	2.24	
VI	- 9.1	- 6.1	12.1	2.14	97.5	■	109.4	10.-	21.35	5.65	3.16	
VII	- 9.1	- 2.7	11.3	7.5	16.5?	■	45.9	1.0	11.1	1.507	1.327	
VIII-1	- 18.6	- 3.3	16.4	9.4	20.7	■	57.8	4.6	25.0	1.744	1.668	側防熱裝置なし (以下同じ)
2	- 18.0	- 6.5	—	2.7	24.	—	120.2	5.0	36.0	6.073	3.470	
3	- 18.0	- 8.5	—	1.33	6.7	—	155.7	—	66.0	12.33	4.495	
IX	- 17.0	- 3.0	20.3	12.9	24. ?	34.65	51.1	—	16.25	1.574	1.475	
X	- 17.0	—	23.3	—	44.	■	64.5	8.6	18.4	—	1.862	
XI-1	- 17.0	—	14.5	—	18.	■	54.5	4.5	13.0	—	1.575	
2	- 20.0	—	—	—	5.	—	61.0	2.0	30.8	—	1.762	
3	- 17.6	- 9.4	—	—	17.5	—	155.5	4.5	37.9	—	4.49	

* 氷中鹽分含有量中 () 内の數字は氷の最下層の値なり。

§ 3. 實驗結果に對する考察

1). 溶液中の鹽分含量と其の容積との關係 上の實驗に於て最初の海水の容積並に鹽分濃度を夫々 V₀ 及 n₀ とし、濃縮せられた海水の容積並に鹽分濃度を夫々 V 及 n として實驗の結果から鹽分濃縮比 $\frac{n}{n_0}$ 容積濃縮比 $\frac{V_0}{V}$ を計算して、 $\frac{n}{n_0}$ を縦軸に $\frac{V_0}{V}$ を横軸にとつて實測値を圖示すれば第 2 圖が得られる。二重丸は氣温 Ta が平均 -17.8°C の場合、黒丸は -9.1°C の場合である。即ち鹽分濃縮比 $\frac{n}{n_0}$ は氣温には殆んど關係なく容積濃縮比 $\frac{V_0}{V}$ が大となれば大となるのである。若し氷が鹽分を少しも含まなければ之等の關係は圖中 AB 直線で示される筈であ

るが、氷中に鹽分が可成り含まれるために圖の様な結果となるのである。この關係を以下にもう少し定量的に吟味して見よう。

今 n なる濃度、容積 V の海水が凍結して其の水を取除いた結果、濃度は dn だけ、容積は dV だけ變化したものと考へれば

$$(n+dn)(V+dV) = nV + ydV \dots\dots\dots(1)$$

なる關係が存在する。但し y は水の融解水の單位容積中の鹽分含量

である。後に述べる様に（第8圖及（9）式）、 y は近似的には海水中の鹽分含量 n に比例するから、其の比例常數を α とすれば（1）式は次の如くなる。

$$(1-\alpha) \frac{dV}{V} + \frac{dn}{n} = 0$$

最初の海水中の鹽分濃度を n_0 、容積を V_0 とすれば次の關係が得られる。

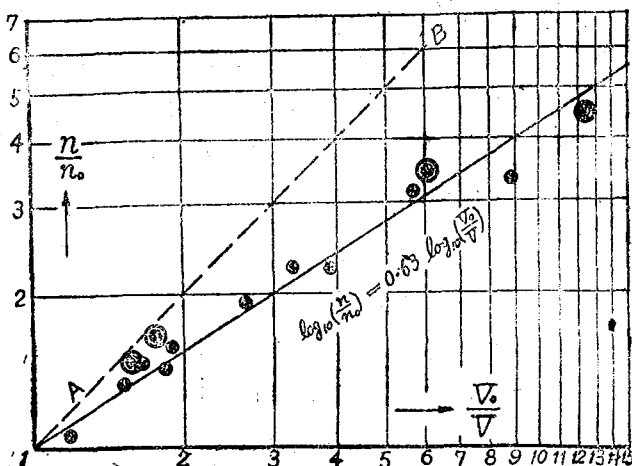
$$\left. \begin{aligned} \frac{n}{n_0} &= \left(\frac{V_0}{V}\right)^\beta \\ \beta &= (1-\alpha) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(2)$$

従つて第2圖に示す如く $\frac{n}{n_0}$ を縦軸に $\frac{V_0}{V}$ を横軸に取つて夫々を對數尺で表せば、 β が常數であれば $\frac{n}{n_0}$ と $\frac{V_0}{V}$ との關係は原點を通る直線となり其の傾斜から β が求められる筈である。第2圖に示す如く實驗値は近似的には確かに此の關係を満足して居るのであつて、 β の値としては 0.63 が得られ $\alpha=0.37$ となる。後に述べる氷中の鹽分含量と海水中の鹽分濃度との關係（第8圖）から近似的に求められた α の値は 0.40 であつて、全く異つた方法から可成り一致した値が得られて居るのである。即ち此の裝置に依る實驗では

$$\alpha = \frac{n}{n_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{0.63} \dots\dots\dots(2)'$$

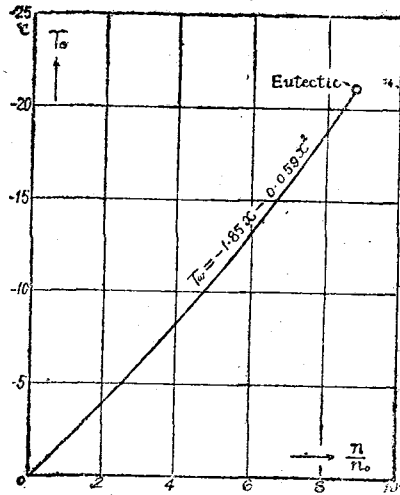
$$\text{又は } V = V_0 / \left(\frac{n}{n_0}\right)^{1.587} \dots\dots\dots(3)$$

なる實驗式が近似的に成立つてゐると考へられるのである。従つて此の結果を用ひれば此の様な裝置で海水を或る濃さに濃縮すれば、容積で最初の海水の何分の1が得られるかが判るのである。例へば鹽分濃度 34.65% の海水を濃度 153%（ボーマ度で 14 度）に濃縮すれば、容積は最初の約 $1/12$ に縮小することが判るのである。



第2圖 鹽分濃縮比と容積濃縮比との關係
(黒丸は T_a が -9°C 附近、二重丸は -18°C 附近の場合)

2). 海水の濃縮限度と氣温との關係 次に或る一定氣温の下では海水は如何なる濃度まで濃縮せしめ得るかを吟味して見よう。本邦附近の海水中には凡そ 34% の鹽分が含まれて居るが、其の 78% は NaCl であるから海水は近似的には NaCl 溶液であると考へられ、従つて NaCl 濃溶液の水點降下の性質は近似的には其の儘海水に當てると考へられるのである。W. H. Rodebush¹⁾ の研究結果から計算した海水の(水點温度-鹽分濃縮比) 曲線を示せば第 3 圖の通であつて、水點温度 T_w と鹽分濃縮比 $x = \frac{n}{n_0}$ との關係は近似的には次式で表されるのである。

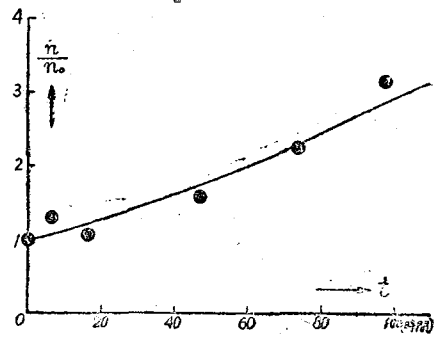


第 3 圖 海水の水點温度と鹽分濃度との近似的關係

$$T_w = -Ax - Bx^2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

但し $A=1.85, B=0.059$

即ち第 3 圖又は (4) 式から任意の氣温の下で海水を凍結せしめて濃縮し得る極限值が近似的に求められるのである。例へば氣温が -12°C では $\frac{n}{n_0}$ の極限值は 5.5, -8°C では 4, -4°C では 2 である。



第 4 圖 $T_w = -8.7^\circ\text{C}$ (平均), $h_0 = 12.1\text{cm}$ の場合に於ける鹽分濃縮比と經過時間との關係 (黒丸は實測値, 實線は計算値)

3) 濃縮に要する經過時間 次に或る氣温の下で上に述べた極限值より小さい濃度に濃縮した海水を得るには何時間を要するかの問題を吟味して見よう。この目的のために海水を上述の實驗方法で同一氣温に保つて第 1 回目の結水を造り、其の經過時間 t を種々變化せしめて夫に對する溶液の鹽分濃度の變化を測定した。第 4 圖には縦軸には鹽分濃縮比 x を横軸には經過時間 t を取つて、其の 1 例として氣温が平均 -8.7°C , 最初の水位 $h_0 = 12.1\text{cm}$ の場合の實驗結果を黒丸で示した。即ち此の場合には濃度が最初の 3 倍となるには凡そ 100 時間要したことが判る。以下に經過時間 t と鹽分濃縮比 $x = \frac{n}{n_0}$ との間に存在する一般的な關係式を求めて見よう。

今氣温及水温(氷點にあるものとする)を夫々 T_a 及 T_w とし、任意時及最初の水位を h 及 h_0 。溶液及水の密度を ρ 及 ρ_0 、水の熱傳導度を k 融解熱を l 、溶液の比熱を c 、經過時間を t

1) W. H. Rodebush Journ. American Chem. Soc. 40 (1918), 1204—1213.

とすれば、氷の表面の單位面積から dt 時間に放出される熱量は $\frac{k}{\rho_i} \frac{T_w - T_a}{(h_0 - h)} dt$ で表はされる。

其の結果凍結現象が起つて dh の厚さの水量が減少するのであるが、後述する様にこの中 βdh だけが氷となり残りの αdh は液状の儘で水中に Brine として残留してゐると考へられるのである。このために $l\rho\beta dh$ の熱量が放出される。氷が出来ると残りの溶液は濃度が大きとなつて其の氷點は αT_w だけ下がるから、氷點になる爲に $\rho h c dT_w$ の熱が放出される。従つて次の方程式が近似的に成立つ筈である。

$$-k \frac{T_w - T_a}{\rho_i (h_0 - h)} dt = l\rho\beta dh + \rho h c dT_w \dots\dots\dots (5)$$

海水の主成分は NaCl であるから T_w は (4) 式で表はされる。又 $x = \left(\frac{V_0}{V}\right)^\beta = \left(\frac{h_0}{h}\right)^\beta$ $\dots\dots(6)$ であるから、之等から $\frac{dT_w}{dt}$, $\frac{dh}{dt}$ を計算して (5) 式に代入して、濃度が最初の海水濃度 n_0 から其の x 倍となるに要する経過時間 t を求めれば次式が得られる。

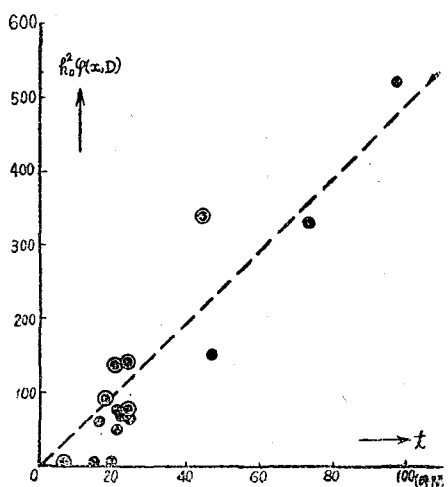
$$t = \frac{h_0^2}{K} \varphi(x, D) \dots\dots\dots (7)$$

但し $K \equiv \frac{k\rho_i}{\rho^2}$ (K の値は嚴密には x の値即ち鹽分濃度にも關係するのであるが、こゝでは近似的に常數とした.), $D \equiv -T_a$ 及び

$$\varphi(x, D) = \int_1^x \frac{(1 - 1/x^{1/\beta}) (l + Aex + 2Bcx^2)}{x^{1 + 1/\beta} (D - Ax - Bx^2)} dx \dots\dots\dots (8)$$

である、此の積分を解くことは $1/\beta$ が整数でないから容易でないが、 $1/\beta$, l , c , A , B 等は次の如き既知常數であるから D 及 x の値が判つて居れば數値計算を行ふことが出来る。

各實驗の結果から D , x , h_0 に対する t の値が判つて居るから、 $1/\beta = 1.587$, $l = 80 \text{ cal}$, $C = 0.916$ (鹽分 50% に對する値), $A = 1.85$, $B = 0.059$ を (7), (8) 式に代入して $h_0^2 \varphi(x, D)$ 即ち Kt を計算して之を縦軸に、 t の實測値を横軸にとつて圖示すれば第 5 圖が得られる。 $h_0^2 \varphi(x, D)$ の値は (7) 式から期待される如く近似的には t に比例するから、この比例常數を求めれば $K = 1.36 \times 10^{-3}$ が得られるのである。今 $\rho = 1.040$, $\rho_i = 0.83$ (實驗 II



第 5 圖 $h_0^2 \varphi(x, D)$ と経過時間 t との關係(黑丸は T_a が -9°C . 附近, 二重丸は -18°C 附近のもの)

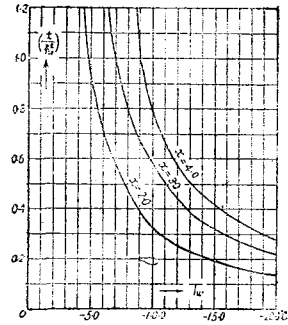
の氷に就ての實測値である)として K から氷の熱傳導度 k を求むれば $k=1.77 \times 10^{-3}$ が得られた。北極海の海水に就いては $1.7 \sim 5.0 \times 10^{-3}$ と云ふ値が得られてゐるが大體それに一致してゐる。

上の K の値を (7) 式に代入すれば、此の式に依つて任意の氣温、任意の水量の場合に海水の濃度を最初の α 倍に濃縮するに要する時間が計算されるのである。例へば第 4 圖の實驗の場合では $h_0=12.1 \text{ cm}$, $D=8.6^\circ\text{C}$ であるから任意の α に對する t を (7) 式に依つて計算して其の値を圖中に實線で示した。

此處に注意すべきことは同一氣温の下に於ては同じ濃度の溶液を得るに要する時間は最初の水深の自乗に比例することである。即ち比較的短時間に、定つた濃度の液を得るには最初の水量を此の關係を満足する様に少くすればよいのである。又上の實驗は無風の場合に就いて行つたのであるが、實際風の強い時には可成り經過時間が短縮されるものと考へられるのであるが、兎に角上の結果は其の極大値を與へるものである。

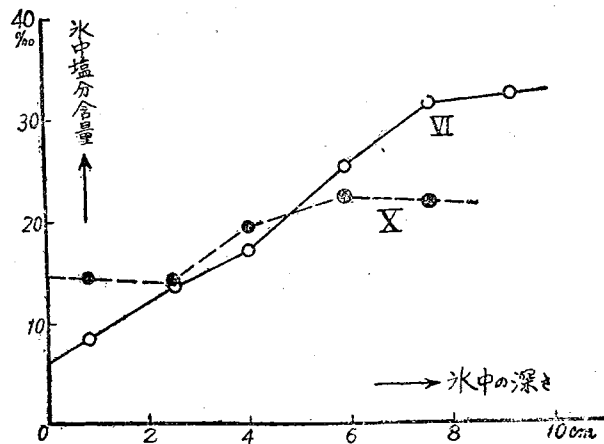
$\alpha=2, 3, 4$ の場合、種々の氣温に對する $\left(\frac{t}{h_0^2}\right)$ の値を參考までに第 6 圖として掲げて置いた。

4). 水中の鹽分含量 上述の裝置で生成せられた海水の性質には天然の海水の場合と可成り異なる點があることは注意を要することである。天然の海水では鹽分含量は $0.5 \sim 15\%$ の範圍で、 $3 \sim 7\%$ のものが最も多く、一旦海面が凍結すると氷は熱の不良導體であるから冷却の割合が小となる結果、氷厚の増加は段々減じ、従つて氷中の鹽分含量は上から下へと減少することが知られてゐる。所が此



第 6 圖 $\left(\frac{t}{h_0^2}\right)$ と氣温 t_a との關係 (但し t の單位は時間, h_0 の單位は cm で表してある)

の實驗の場合では水中の鹽分含量も第 I 表に示す如く極めて大であり、且鹽分含量の深さに對する變化も逆に氷の上から下へと概して増加して居るのである。例へば第 I 表の實驗 VI (氷厚 = 10cm) 及 X (氷厚 = 8.6cm) の場合の鹽分含量が氷の表面から下方へ向つての變化を示せば第 7 圖の通である。又氷層中の平均鹽分含量 (氷の融解水中の鹽分濃度である) を縦軸に、結氷の前後に於ける海水鹽分量の平均を横軸

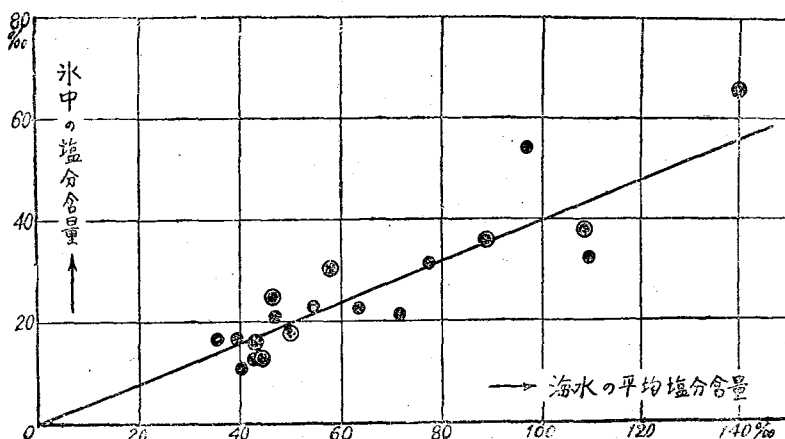


第 7 圖 氷層中の鹽分含量の垂直分布

にとつて、第I表の
實測値を圖示すれば
第8圖の如くであつ
て、氷層中の平均鹽
分量 y は海水中の鹽
分濃度 x が大なる程
大である。即ち近似
的には

$$y = ax \dots (9)$$

なる關係が成立つて
ゐるのである。この



第8圖 氷中の平均鹽分含量と氷の張る前後の海水鹽分量の平均値との關係
(黒丸は T_a が -9°C 附近、二重丸は -18°C 附近のもの)

物理的意味は例へば海水が凍結によつて dV なる容積を減じた場合その中 dv だけは氷とならず
液状で氷の空隙中に所謂 Brine として残つて居るのであつて、且 $\frac{dv}{dV} = \alpha$ 即ち液状で存在する
容積は減少水量の 0.37 を占めて居ると云ふことであると考へられるのである。

上に述べた様に此の實驗で生成された氷が天然の海水と比較して其の性質を異にして居るのは
器の深さが海の場合と比較して著しく浅いことに原因すると考へられる。即ち一旦海水面が結氷
すると下の海水は密封され其後の凍結によつて生じた容積増加の結果、下の鹽分濃度の大きとなつ
た海水が其の時生じた氷層中の小空隙中に滲透する結果氷中の鹽分含量が著しく大となり、又氷
層が段々厚くなつて残留海水の鹽分濃度が大きとなると氷層中の鹽分含量も増加し、此の影響が冷
却速度の影響よりも大であるため、氷層中の鹽分含量は上から下へと増大するものと考へられ
るのである。

§ 4. 此の方法を製鹽に應用する場合の注意事項

若し上述の方法を家庭等に於て小規模な製鹽に應用する際には出来るだけ勞力・經費を少くし
て能率を擧げなければならぬから次の點に留意することが肝要である。

器は出来るだけ廣く浅いものが都合がよい。洗濯鹽の如きものでも結構である。底に小孔を穿
ち栓を施して置けば尙具合が宜しい。海水は此の器になるべく浅く入れる。器は風の吹く場所に
置くがよい。日中は適當なもので日覆を施し、夜間には取外すこと、但し雪が器に入らぬ様にす
ることが必要である。濃縮された海水を器から取出すには底の小孔の栓を除き上の氷層に1小孔を
穿つて行ふのが最も適當であらう。然し鹽の如く底に小孔の無いものを使用する場合には、氷層
中の兩端に1つ宛2個の孔を穿つて器を傾けて一方の孔から鹹水を取らせよ。結氷を目茶目
茶に碎いて下の鹹水を取出すことは避けなければならない。鹹水は適當な容器に入れて火力で水
分を蒸發乾固して鹽を得なければならない。北海道・樺太では毎戸ストーブの設備のない家はないから之を利用すればよいであらう。

或る氣温の場所で最初任意の水量を入れた場合、所要の濃度の鹹水を得るに要する時間や得らるべき鹽の量等を近似的に推定するには (7) 式、(3) 式及第 6 圖等を用ひればよい。以下に 1 應用例を掲げて置かう。

例. 夜間 12 時間の平均氣温が -8°C なる土地*に於て直径 60 cm の木製鹽に海水を汲入れて屋外に一夜放置した。凍結に依つて残留海水の鹽分濃度が少くとも最初の 3 倍となるには最初の水深を何種とすればよいか。其の得られる鹹水量如何。又結局何瓦の鹽が得られるか。

第 6 圖から $T_w = -8^{\circ}\text{C}$, $x = 3$ に對する $\left(\frac{t}{h_0^2}\right)$ の値を求めると 0.79 が得られる。今 $t = 12$ 時間であるから $h_0 = 3.9$ cm, 即ち最初の水深は 3.9 種以下でなければならない。丁度 3.9 cm とすれば最初の水量は $V_0 = 3.14 \times 30^2 \times 3.9 = 11.0$ (立) である。従つて (3) 式又は第 2 圖から $\frac{V_0}{V} = 5.7$ ($x = 3$ に對して) であるから, $V = 1.93$ 立 が得られ, 此の中の鹽分含量は近似的に $34.6\text{g} \times 3 \times 1.93 = 200\text{g}$ で結局 200 瓦の鹽 (此の中 NaCl は 156g である) が得られるものと推定される。實際に應用するには此の應用例の如く経過時間は 1 夜にとるのが能率上最も適當ではあるまいか。

§ 5. 結 語

簡単な水槽に海水を入れて一定氣温の下に上部より靜かに冷却し凍結を起さしめる場合、どれ位鹽分が水中に逃げ去るか、氷層中で鹽分の垂直分布は如何なつてゐるか、或る氣温の範圍では残留海水の濃度をどの程度まで大となし得るか、又どの位時間を要するか等の問題を實驗的に研究した。其の結果を綜括すれば次の通である。

1. 水中の鹽分含量はその氷を生じた時の溶液中の鹽分含量に比例する。其の常數の値は凡そ 0.37 位である。これは Brine の容積は氷の融解水の 0.37 を占めてゐることを意味する。
2. 或る氣温に對する海水の濃縮限度は近似的には (4) 式又は第 3 圖の通である。
3. 或る氣温の下で濃縮限度より小さい或る濃度に海水を濃縮するには、(7) 式で表される経過時間を要し、其の容積は (3) 式で表される如く減ずる。
4. 上の實驗で生じた氷の状態は天然の海水の状態と可成り異つてゐる。これは器の深さが海の場合と比較して著しく浅く、且海水面が結氷すると下の海水が密封されることに原因するらしい。

* * * *

本實驗は札幌地方專賣局の依頼による“凍結に依つて海水の鹽分濃度を能率的にどの程度まで濃縮せしめ得るか”と云ふ問題の考究と、目下準備中の“海水に關する實驗的研究”の豫備實驗とを兼ねて行つたものであることをお断りして置く。此の研究に要した費用の一部は昭和 17 年度前期日本學術振興會研究費によつた。此處に記して厚く感謝の意を表する次第である。

* 札幌の 1, 2 月は大凡これに該當する。