融雪水の利用に関する研究ー融雪に伴う化学成分の変化ー

第19回　寒地技術シンポジウム

2003年11月5，6，7日

CTC03－I－049

融雪水の利用に関する研究－融雪に伴う化学成分の変化－

木 戸 千 春（室蘭工業大学大学院機械システム工学専攻）
媚 山 政 良（室蘭工業大学）
榎　　　清（　〃　）
菊 地 泰 充（室蘭工業大学機械システム工学科）

Utilization of Snowmelt Water－Behavior of the Chemical Constituents with Snowmelt－

C. Kido (Muroran Institute of Technology)
M. Kobiyama (〃)
K. Enoki (〃)
H. Kikuchi (〃)

COLD REGION TECHNOLOGY CONFERENCE 2003

1. 緒言

年々，雪を冷熱源とする雪冷房システムを導入した施設が増加の一途をたどっている．これは，環境に対する意識の高まりだけでなく，雪の持つクリーンなイメージが人々の心をいっそう強くひきつけているのであろう．

また，最近では融雪水の利用も食品・化粧品等の分野で広まりつつある．雪の利用は，雪の降る地域の特権であると言っても過言ではない．

本研究では，雪の利用拡大を図ることを目的として，融雪水の化学成分に着目する．融雪時，融雪水中の化学成分は均一に流出しつづけるのではなく，ある一定の挙動（融雪が進むに伴い化学成分の流出が減少する）を持って流出する[1]．本研究ではこの融雪に伴う化学成分の変化を把握し，併せてメカニズムの解明を試みる．また，本研究が融雪水の利用拡大だけでなく，融雪水処理等の一助となることを期待する．

2．実験装置・方法

Fig.1 に実験装置概略図を示す．実験装置は主に貯雪槽，融雪水採取容器，断熱蓋，ヒーター，ボルトスライダック等で構成される．試料となる雪は 2003 年 2 月に室蘭工業大学敷地内の積雪を採取し，-10℃の冷凍室内で保存したものを使用し，実験は 6 月から 7 月にかけて行った．供試試料の底面は常に 200×200mm の正方形とし，高さは各々の実験条件に従い変化させた．初期密度は常に 500kg/m³ とした．また，融雪水は主に上から下方向への一次元方向に流れるよう，側面・底面はともに厚さ 150mm のスタイロフォームにより断熱を施した．雪上面は各実験条件に従い融雪を行った．実験に先立ち，貯雪槽を-10℃の冷凍室内で 24 時間冷却した後，初期貯雪重量分の雪を貯雪槽に投入し各実験条件に合わせて融雪を開始した．

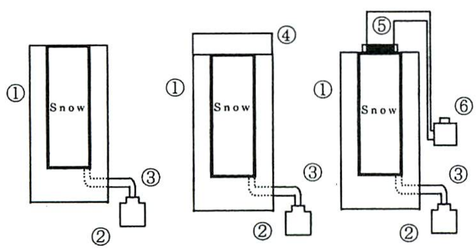
融雪水の測定項目は電気伝導率(Ec)，硬度(Th)，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Cl^{-}，$Fe^{2+,3+}$，

木戸 千晴 室蘭工業大学大学院 機械システム工学専攻（室蘭市水元町 27-1 TEL 0143-46-5307　FAX 0143-46-5310）

K^+, Mn^{2+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, PH, 色度, 濁度である．電気伝導率は貯雪槽からの排出水量約 150ml 毎に測定し，その他の項目については約 600ml 毎に測定を行った．

融雪条件の違いが融雪水中の化学成分の流出挙動に及ぼす影響を調べるため，初期貯雪重量，上面の融雪速度等を以下の条件により変化させ，比較・考察を行った．実験条件を以下に示す．

a. 初期雪量 8kg，初期高さは 0.4m とし雪上面に断熱は施さず，常温に放置し融解
b. 初期雪量 8kg，初期高さは 0.4m とし厚さ 50mm のスタイロフォームで貯雪槽上面に蓋をして常温に放置し融解
c. 初期雪量 8kg，初期高さは 0.4m とし雪上面をヒーター(19W)により強制融解
d. 初期雪量 8kg，初期高さは 0.4m とし雪上面をヒーター(48W)により強制融解
e. 初期雪量 20kg，初期高さは 1m とし雪上面に断熱は施さず，常温に放置し融解
f. 初期雪量 40kg，初期高さは 2m とし雪上面に断熱は施さず，常温に放置し融解



① Snow storage box ②Water tank
③ Rainpipe ④Insulator ⑤Heater
⑥ Voltage regulator

Fig.1 Schematic diagram of experimental

3．実験結果および考察

3.1 融雪水の Ec 変化の挙動

（1）融雪速度が Ec に与える影響

上面の融雪条件の違いが融雪水中の不純物量に与える影響を調べるため，水に含まれる不純物量を示す一つとしての値，電気伝導率(Ec)の測定を行った．融雪条件 a～d で融雪を行った結果を Fig.2，Fig.3 に示す．Fig.2 に融雪水の電気伝導率と経過時間の関係を，また，Fig.3 に融雪水の電気伝導率と融雪率の関係を示す．ただし，融雪率は初期貯雪重量にしめる排水重量の割合とした．

Fig.2 より融雪水排水開始時刻が遅い，融雪速度の遅い条件ほど開始時の Ec が高く，不純物が多く含まれていることがわかる．これは，雪内部の氷粒子が変態による凝固・融解に伴い，不純物の固相での平衡濃度と液相での平衡濃度の差により固相から不純物の排除が起こっているためと考えられる [2]．本実験範囲内の融雪速度では，融雪速度の遅い条件ほど初期の不純物量が多くなったが，これは本実験範囲内の融雪速度では，雪内部の氷粒子が定常状態（氷粒子の固液界面での固相から液相への不純物排除量と液相で遠方に流れ拡散する量がつりあう）に達する前の初期過渡状態で融雪水の排水が開始しているためである．したがって，融雪水の排水開始までに雪内部の氷粒子が定常状態に達するような十分に遅いある融雪速度をかわきりに，Ec の上昇が見られなくなる限界が存在するものと考えられる．融雪水排水開始後，Ec は減少の一途をたどる．これは排水開始後は，固相からの不純物の排除による液相の不純物濃度の上昇よりも，雪の含水率の増加により透水性が上昇したことで，水の降下作用が支配的になっているためと考えられる．Ec は著しい減少を終えた後，緩やかな減少へと遷移する．この遷移が起こるのは，不純物濃度の上昇した液相が排水されたことに加え，氷粒子内部に存在する不純物量が減少したためと考えられる．そこで，前者の急激な Ec の減少

領域を初期減少領域，後者の緩やかな減少領域を後期減少領域と定義する．遷移の起こる Ec はどの融雪条件においても 50μS/cm 弱であり，これは供試試料とした雪を自然融解させたときの Ec に相当する値である．初期減少領域での Ec の減少挙動については 3．1．(3) において詳細を示す．

Fig.3 より，融雪時の融雪速度を遅くすることで，より不純物量の少ない融雪水をより多く得られることがいえる．

また，2003 年 2 月に北海道池田町で採取した雪約 30 t にブルーシートをかけ露外に保存しておいた雪の水質を 6 月に測定したところ，Ec は 7.53μS/cm であった．融雪条件 b で融雪を行ったところ，Ec の最小値は 3.37μS/cm であった．これは蒸留水（5μS/cm 以下）[3)]に相当する値である．このことから，後期減少領域においても，融雪に伴う不純物の排除が進行し続け，非常に不純物の少ない融雪水が得られることがわかった．

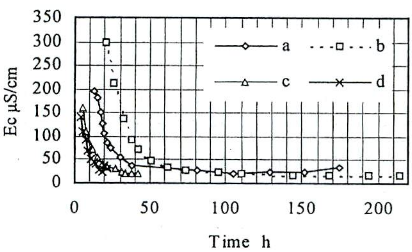


Fig.2 Ec of snowmelt water vs. Time

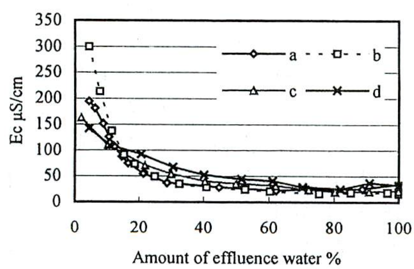


Fig.3 Ec of snowmelt water vs. Amount of effluence water

（2）雪内部通過距離が Ec に及ぼす影響

上面で融けた融雪水の雪内部通過中における不純物の取り込みの有無を調べるため，上面で融けた融雪水が排水されるまでに通過する距離に伴う Ec の変化を比較した．条件 a，e，f で融雪を行った結果を Fig.4，Fig.5 に示す．Fig.4 に融雪水の電気伝導率と経過時間の関係を，また，Fig.5 に融雪水の電気伝導率と融雪率の関係を示す．融雪水の雪内部通過距離の増加に伴う Ec の上昇は見受けられず，融雪水は雪内部通過中に不純物を取り込まないことがわかった．

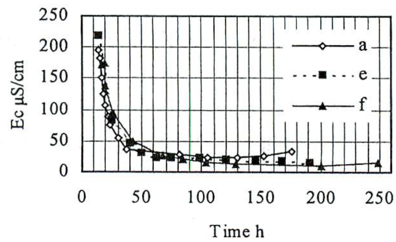


Fig.4 Ec of snowmelt water vs. Time

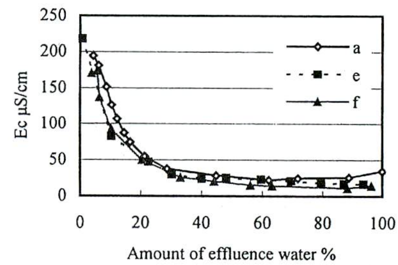


Fig.5 Ec of snowmelt water vs. Amount of effluence water

（3）初期減少領域における Ec の減少挙動

Fig.6 に融雪条件 a～f における初期減少領域での融雪水の Ec と排水開始からの経過時間の関係を示し，併せて指数近似曲線を示す．

Fig.6 より，初期減少領域では経過時間に伴い Ec は指数関数的に減少することがわかった．

したがって，排水開始からの経過時間と融雪水の Ec の関係を以下のように近似できる．

$$Ec = Ec(0)\exp(-kt) \quad \cdots\cdots (1)$$

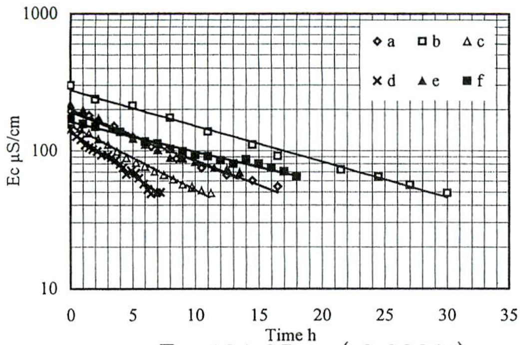
ここで，

Ec:融雪水の電気伝導率 [μS/cm]

k :減少速度定数 [-]

（Ec の減少の速さを示す定数）

t :排水開始からの経過時間 [h]

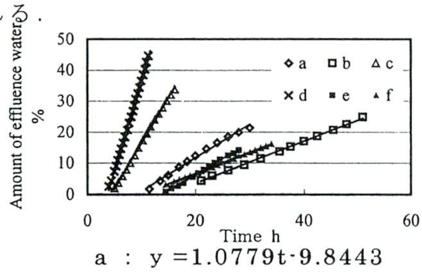


a　: Ec=191.87exp(-0.0821t)
b　: Ec=275.49exp(-0.06t)
c　: Ec=152.25exp(-0.1081t)
d　: Ec=136.56exp(-0.1452t)
e　: Ec=199.8exp(-0.087t)
f　: Ec=162.15exp(-0.0507t)

Fig.6　Ec of snowmelt water vs. Time

次に Ec の減少の速さを示す定数である減少速度定数 k と融雪速度の関係を考察する．それに先立ち，fig.7 に各融雪条件の初期減少領域における融雪率と時間の関係を示し，併せて線形近似直線とその式を示す．Fig.7 の近似直線の傾きより求めた 1 時間あたりの融雪率と k の関係を Fig.8 に示す．

Fig.8 より，1 時間あたりの融雪率の高い条件ほど減少速度定数 k が高いことがわかる．これは，雪内部の降下水量が多いほど雪内部に含まれる不純物を含む融雪水がより早く排水されるためと考えられる．



a : y =1.0779t-9.8443
b : y =0.6757t-9.964
c : y =2.9057t-12.76
d : y =5.7748t-21.743
e : y =1.0134t-14.003
f : y =0.6760t-6.8512
ここで，y は融雪率[%]

Fig.7　Amount of effluence water vs. Time

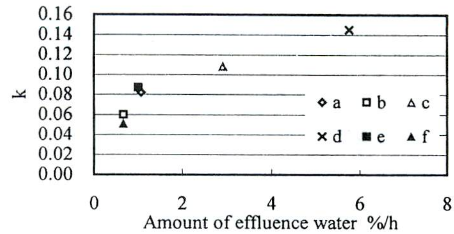


Fig.8　k vs. Amount of effluence water

3.2　融雪水中の化学成分濃度

Cl^- 以外の項目については測定可能範囲を下回る場合が多く，Mn^{2+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, 色度，濁度は常に測定範囲以下であった．PH については初期 6.4 程度の値をとり徐々に中性を示す値である 7 へと近づいた．Cl^-，$Fe^{2+,3+}$，K^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，硬度について以下に示す．

（1）融雪水の Cl^- 濃度

Fig.9 に融雪水中の Cl^- 濃度と融雪率の関係を示す．また，Cl^- の Ec への寄与度合いを知るため，測定した Cl^- 濃度から極限当量イオン伝導度 [4)] を用いて Ec の計算値（Ec-cal-Cl^-）を求めた．Fig.10 に Ec の実測値（Ec-obs）との関係を示す．Fig.9 から融雪水の Cl^- 濃度は Ec と同様の傾向で減少することがわかる．また Fig.10 より，Ec-cal-Cl^- と Ec-obs は傾き 0.2663 の直線関係があり，近似直線への寄与率 R^2 は 0.8279 であった．Cl^- 濃度の最大値・最小値を Table1 に示す．供試試料として用いた融雪水の Cl^- 濃度は常に「水質基準に関する省令」で定められる 200mg/l 以下を満たす値であった．

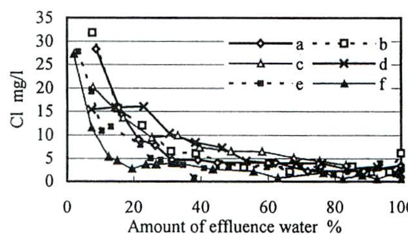


Fig.9 Cl^- of snowmelt water vs. Amount of effluence water

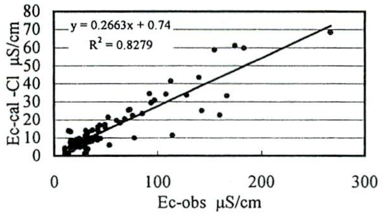


Fig.10 Ec-cal-Cl^- vs. Ec-obs

Table 1 Data of Cl^- in snowmelt water unit : mg/l

	a	b	c	d	e	f
Max.	28.3	31.8	20.2	16.0	27.8	27.3
Min.	2.23	2.09	3.47	2.65	2.35	2.14

（２）融雪水の $Fe^{2+,3+}$濃度

Fig.11 に融雪水中の $Fe^{2+,3+}$濃度と融雪率の関係を示す．また，$Fe^{2+,3+}$の Ec への寄与度合いを知るため，測定した $Fe^{2+,3+}$濃度から Fe^{2+}, Fe^{3+}各々の極限当量イオン伝導度 4)を用いて Ec の計算値（Ec-cal- Fe）を求めた．Fig.12 に Ec の実測値（Ec-obs）との関係を示す．Fig.11 より融雪水の $Fe^{2+,3+}$濃度はどの条件においても初期は検出されるが，最大で融雪率 15％を超えると測定範囲下限である 0.01mg/l 以下となった．$Fe^{2+,3+}$濃度の最大値を Table2 に示す．供試試料として用いた融雪水の $Fe^{2+,3+}$濃度は常に「水質基準に関する省令」で定められる 0.3mg/l 以下を満たす値であった．

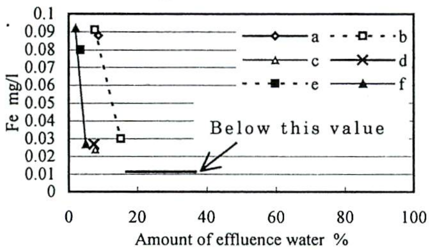


Fig.11 $Fe^{2+,3+}$ of snowmelt water vs. Amount of effluence water

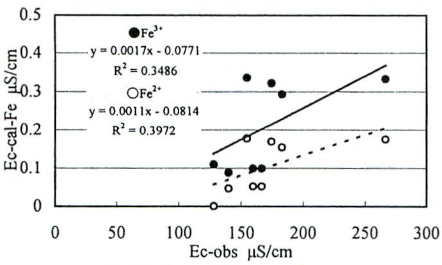


Fig.12 Ec-cal-$Fe^{2+,3+}$vs. Ec-obs

Table 2 Data of $Fe^{2+,3+}$ in snowmelt water

unit : mg/l

	a	b	c	d	e	f
Max.	0.09	0.09	0.02	0.03	0.08	0.09

（３） 融雪水の K^+濃度

Fig.13 に融雪水中の K^+濃度と融雪率の関係を示す．また，K^+の Ec への寄与度合いを知るため，測定した K^+濃度から極限当量イオン伝導度 4)を用いて Ec の計算値（Ec-cal- K^+）を求めた．Fig14 に Ec の実測値（Ec-obs）との関係を示す．Fig.13 より融雪水の K^+濃度はどの条件においても初期は検出されるが，融雪率 25％を超えると測定範囲下限である 1mg/l 以下となった．K^+濃度の最大値を Table3 に示す．

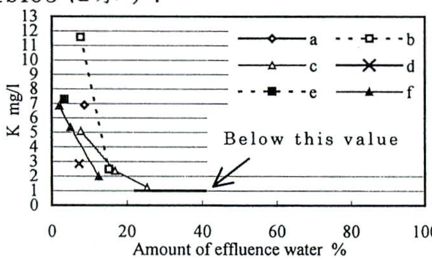


Fig.13 K^+ of snowmelt water vs. Amount of effluence water

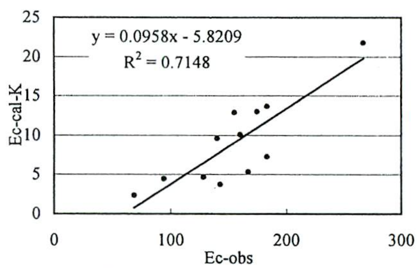


Fig.14 Ec-cal-K^+ vs. Ec-obs

Table 3 Data of Cl^- in snowmelt water

unit : mg/l

	a	b	c	d	e	f
Max.	6.89	11.6	5.10	2.84	7.27	6.84

（４）融雪水の Ca^{2+}濃度

Fig.15 に融雪水中の Ca^{2+}濃度と融雪率の関係を示す．また，Ca^{2+}の Ec への寄与度合いを知るため，測定した Ca^{2+}濃度から極限当量イオン伝導度 4)を用いて Ec の計算値（Ec-cal-Ca^{2+}）を求めた．Fig16 に Ec の実測値（Ec-obs）との関

係を示す．Fig.15 より融雪水の Ca^{2+}濃度は融雪速度の最も速い条件 d においては，融雪率 53％を超えると，測定範囲下限である 0.5mg/l 以下となった．その他の融雪条件においては，初期は検出されるが融雪率 25％を超えると測定範囲以下となった．また Fig.16 より，Ec-cal-Ca^{2+}と Ec-obs は傾き 0.1308 の直線関係があり，近似直線への寄与率が 0.7842 であった．Ca^{2+}濃度の最大値を Table4 に示す．

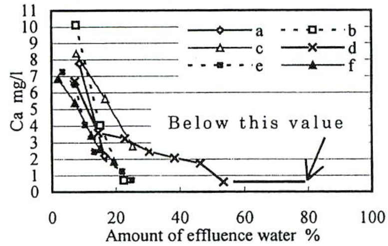


Fig.15 Ca^{2+} of snowmelt water vs. Amount of effluence water

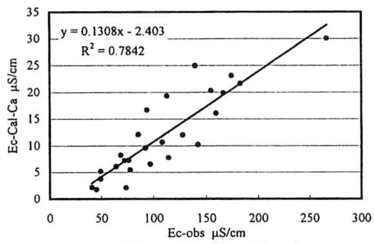


Fig.16 Ec-cal-Ca^{2+} vs. Ec-obs

Table 4 Data of Ca^{2+} in snowmelt water unit : mg/l

	a	b	c	d	e	f
Max.	7.77	10.1	8.39	6.68	7.46	7.35

（5）融雪水中の Mg^{2+}濃度

Fig.17 に融雪水中の Mg^{2+}濃度と融雪率の関係を示す．また，Mg^{2+}の Ec への寄与度合いを知るため，測定した Mg^{2+}濃度から極限当量イオン伝導度 [4]を用いて Ec の計算値（Ec-cal-Mg^{2+}）を求めた．Fig18 に Ec の実測値（Ec-obs）との関係を示す．Fig.17 より融雪水の Mg^{2+}濃度はどの条件においても初期は検出されるが，最大で融雪率 25％を超えると測定範囲下限である 1.2mg/l 以下となった．また Fig.18 より，Ec-cal-Mg^{2+}と Ec-obs は傾き 0.1207 の直線関係があり，近似直線への寄与率が 0.827 であった．Mg^{2+}濃度の最大値を Table5 に示す．

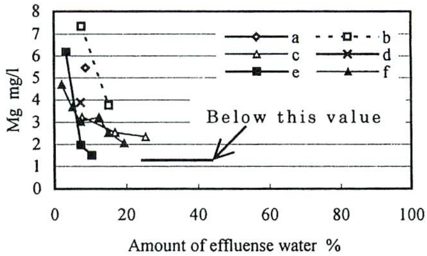


Fig.17 Mg^{2+} of snowmelt water vs. Amount of effluence water

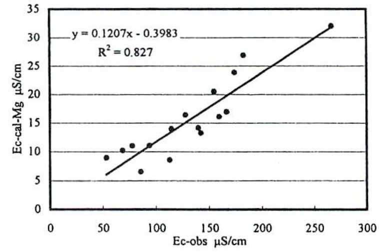


Fig.18 Ec-cal- Mg^{2+} vs. Ec-obs

Table 5 Data of Mg^{2+} in snowmelt water unit : mg/l

	a	b	c	d	e	f
Max.	5.46	7.34	3.24	3.88	5.82	4.70

（6）硬度

Fig.19 に融雪水中の硬度と融雪率の関係を示す．Fig.19 より融雪水の硬度はどの条件においても初期は検出されるが，最大で融雪率 25％を超えると測定範囲下限である 5mg/l 以下となった．これより，融雪に伴う融雪水中の不純物排除効果により硬度 5mg/l 以下の超軟水が得られることがわかった．硬度の最大値を Table6 に示す．供試試料として用いた融雪水の硬度は常に「水質基準に関する省令」で定められる 300mg/l 以下を満たすもであった．

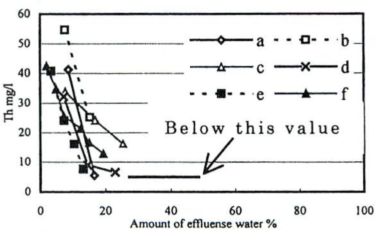


Fig.19 Th of snowmelt water vs. Amount of effluence water

Table 6 Data of Th in snowmelt water unit : mg/l

	a	b	c	d	e	f
Max.	41.3	54.6	33.9	32.2	40.8	42.5

3.3 Ec-cal と Ec-obs

測定した全イオンの Ec への寄与度合いを知るため，測定した全イオン濃度から，極限モルイオン伝導率[4)]を用いて Ec の計算値（Ec-cal）を算出した．Fig.20 に計算値（Ec-cal）と実測値（Ec-obs）の関係を示した．Ec-cal と Ec-obs は傾き 0.5839 の直線関係があり，近似直線への寄与率が 0.8901 であった．これより，測定したイオンの全量は Ec-obs へ 6 割弱寄与していることがわかった．

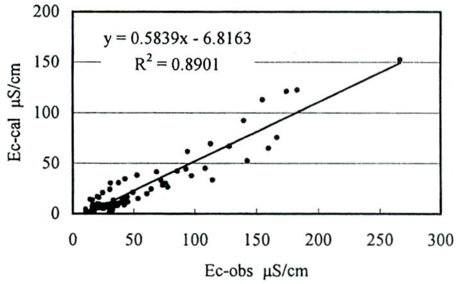


Fig.20 Ec-cal vs. Ec-obs

4．結言

本研究の結果から以下のことがわかった．

(1)融雪時の融雪速度を遅くすることで，より不純物量の少ない融雪水をより多く得られる．

(2)融雪水は雪内部通過中に不純物を取り込まない．

(3)融雪に伴う融雪水中の不純物排除効果により硬度 5mg/l 以下の超軟水が得られる．

(4)今回測定したイオンの全量は Ec-obs へ 6 割弱寄与していることがわかった．

参考文献

1)飯島和明，雪氷と空気との間で直接熱交換する蓄熱冷房装置に関する研究，室蘭工業大学博士学位論文，29-30

2)前野紀一・福田正己，基礎雪氷学講座　雪氷と物性，古今書院，1986，69-71

3)JIS K0557　用水・排水の試験に用いる水

4)日本化学会編，化学便覧 基礎編Ⅱ，丸善，1966，1042

Abstract

The young and growing utilization of snowmelt water has recently attracted much attention. In this paper, the authors observed the behavior of chemical component with melting process of snow. The outflow of the ions showed a tendency to decrease at constant with increasing amount of the snowmelt water. Chemical component in snowmelt water were examined under the various melting conditions of snow in the laboratory, where snow can be melted under the constant thermal conditions. In this study, the authors cleaned some great fundamental questions and attempted to answer to the some of those, and they demand the most active using of snow.