

2019（令和元）年度 修士学位論文

再結晶缶を用いた凍結濃縮システムにおける  
氷粒子増大法

Ice particle enlargement in freeze concentration system  
via recrystallizer tank utilization

2020 年 3 月 9 日

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻  
知能機械システム工学コース

1225027 島田惇平

指導教員 松本泰典

## 目次

第 1 章 緒言 .....	1
1.1 研究背景.....	1
1.1.1 食品加工の必要性.....	1
1.1.2 凍結濃縮 .....	2
1.2 研究目的.....	5
第 2 章 氷核発生と氷結晶成長.....	7
2.1 1 次核発生.....	7
2.1.1 均質核発生.....	7
2.1.2 不均質核発生.....	9
2.2 2 次核発生.....	12
2.3 Ostwald Ripening.....	12
2.4 Ostwald Ripening 現象の実験的検証.....	14
2.4.1 実験目的 .....	14
2.4.2 実験方法 .....	14
2.4.3 実験結果と考察.....	15
第 3 章 製氷機による氷粒子径操作.....	17
3.1 実験目的.....	17
3.2 実験方法.....	17

3.2.1 実験手順 .....	17
3.2.2 粒度分布 .....	21
3.3 実験結果.....	21
3.4 考察.....	25
 第 4 章 2 次核発生の実験的検証.....	 26
4.1 実験目的.....	26
4.2 実験方法.....	26
4.2.1 予備実験 .....	26
4.2.2 実験手順 .....	28
4.3 実験結果と考察.....	29
 第 5 章 再結晶缶による氷粒子径操作.....	 33
5.1 実験目的.....	33
5.2 実験方法.....	33
5.2.1 実験装置 .....	33
5.2.2 実験手順 .....	36
5.3 実験結果と考察.....	38
 第 6 章 滞留時間分布の算出.....	 43
6.1 実験目的.....	43
6.2 実験方法.....	43
6.2.1 滞留時間分布関数.....	43

6.2.2 実験手順 .....	44
6.3 実験結果と考察.....	46
第 7 章 結言 .....	52

参考文献

謝辞

## 第1章 緒言

### 1.1 研究背景

#### 1.1.1 食品加工の必要性

現代社会において、人々の食生活は多様化し続けている。その要因の一つは、食の供給形態が変化していることにあり、コンビニエンスストアやインターネット通販などが身近に存在し、消費者の選択肢が広がっているためである<sup>(1)</sup>。また、家族形態の変化により、利便性だけでなく味の面でも満足できる加工食品を利用する人が増加している<sup>(2)</sup>。飲食料品小売業の業種別にみた年間販売額<sup>(3)</sup>をみると、コンビニエンスストアの売上額は年々増加している。その売上のうち3/4は飲食料品であるとされており、コンビニエンスストアの勢力拡大に伴い、食品メーカー、食品機械メーカーに対して品質の良い食品を大量生産したいという開発ニーズがある<sup>(4)</sup>。

食品の加工技術には、乾燥、殺菌、粉碎、濃縮などの操作があり<sup>(4)</sup>、液状食品においては、濃縮操作が広く用いられている。一般的に、果汁等の液状食品の多くは季節性を有しており、長期保存や広域流通のために濃縮操作が必須である。従来の濃縮工程では、蒸発を利用したものが多く、低温真空蒸発を利用しても、揮発性成分の損失は避けられない。また、低圧下では沸騰した気泡による飛沫同伴現象を引き起こし、溶質を蒸気中へ逃してしまうという難点がある<sup>(5)</sup>。他の濃縮法としては、膜濃縮法、凍結濃縮法が用いられている。膜濃縮法は、逆浸透膜に圧力をかけることにより水のみを透過させ濃縮を行う方法である。相変化を伴わないため省エネルギーであるが、濃縮の進行につれ浸透圧や粘度の増加が生じるため、高濃度の濃縮が行えない<sup>(6)</sup>。凍結濃縮は、水溶液を冷却し氷を析出させ、これを分離することにより濃縮を行う方法である。他の濃縮法と比較すると最も低温下での操作であるため、微生物汚染を防ぎ安定した品質の濃縮液が生産できる。そのため、香味が重要である嗜好飲料分野において利用が徐々に増加している<sup>(7)</sup>。その適用例としては、コーヒー、ビール、食酢および果汁などが挙げられる。しかしながら、生成する氷結晶と濃縮液の分離が必要となり歩留まりが低い点や、複雑な装置のためコストが高くなるという課題が挙げられ、幅広い分野への普及には至っていない<sup>(8)</sup>。

### 1.1.2 凍結濃縮

凍結濃縮は水溶液中の水を氷として析出させ、氷を液相から分離することにより濃縮を行う方法である。冷却、晶析、分離の3工程を基本構成とし、晶析法の中でも区分されており、巨大な氷結晶を生成する方式と、微小な氷粒子を生成する方式とに大別される。その模式図を Fig. 1.1 に示す<sup>(9)</sup>。巨大な氷結晶を生成する界面前進凍結濃縮法は、冷却面から氷を層状に成長させ、凍結界面において溶質を分離することにより濃縮を行う。この方法では、氷層への溶質取り込みによる濃縮液の損失が課題となっているが、宮脇ら<sup>(10, 11)</sup>により対策について数多くの試みがなされてきた。

一方、微小な氷結晶を生成する方式の一つに、Thijssen らの方法がある<sup>(12)</sup>。そのシステム概略を Fig. 1.2 に示す。まず、掻き取り式熱交換器において微小な氷粒子を生成する。次に、固液分離が容易となるように、再結晶缶と呼ばれる熟成タンクで氷粒子を成長させ、洗浄塔で氷粒子と濃縮液を分離するという方式である。この方式で洗浄塔から排出される水中の溶質濃度は、10ppm 以下であるといわれているが<sup>(6)</sup>、装置が大型かつプロセスが複雑で高コストといった課題がある。

本研究で用いている方法は、非平衡懸濁結晶法に分類される。全体の凍結濃縮プロセスを Fig. 1.3 に、製氷部の概略を Fig. 1.4 に示す。タンクに原液を投入し、ポンプにより製氷部へ送液する。製氷部は二重円筒構造になっており、内円筒と外円筒間に循環させた冷媒により溶液の冷却を行う。内円筒内側に氷膜を薄く成長させ、氷膜を掻き取り刃で掻き取ることで微小な氷粒子を生成する。次に氷粒子と濃縮液を遠心分離機に移送し、分離を行った後、製氷部に濃縮液を循環することにより濃縮を進行させる。再結晶缶や洗浄塔を必要としないため、簡便かつ小規模で多品種少量生産が可能である。

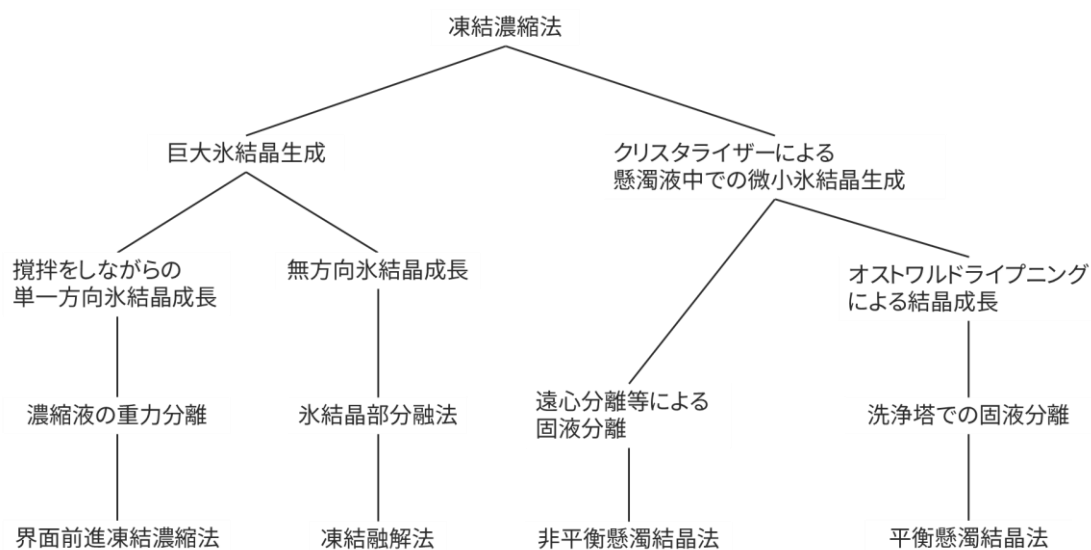


Fig. 1.1 凍結濃縮法の分類

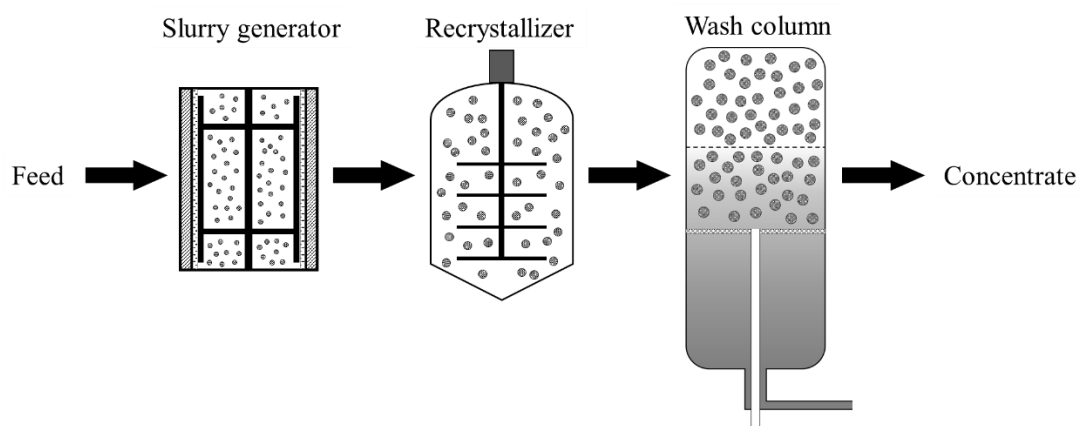


Fig. 1.2 再結晶缶を用いた凍結濃縮装置

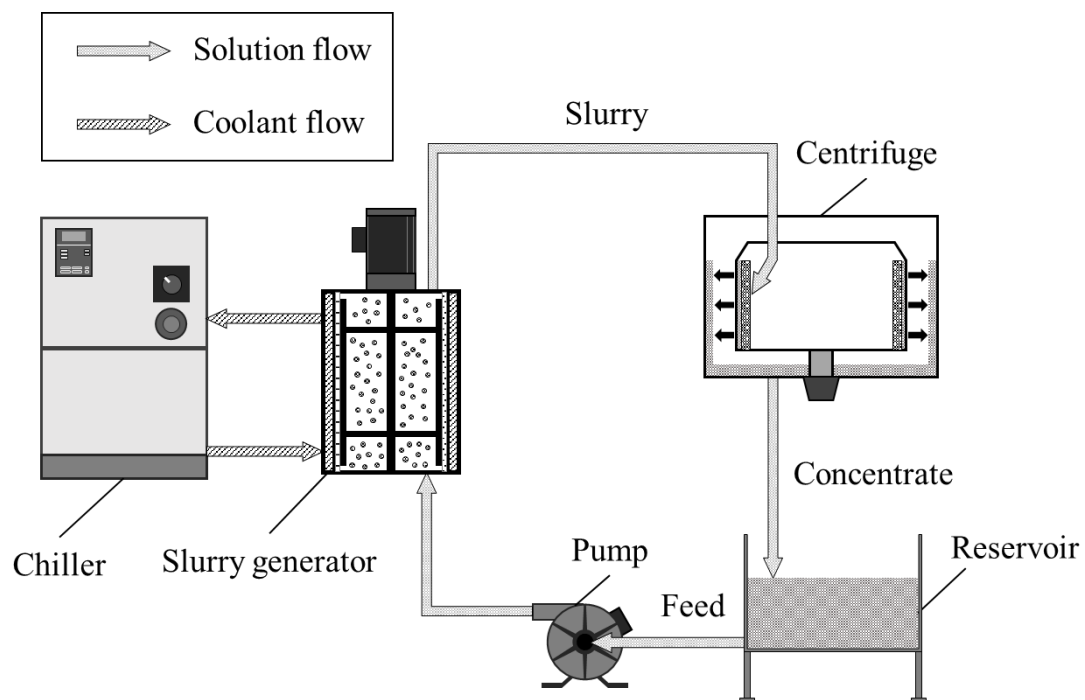


Fig. 1.3 凍結濃縮フロー

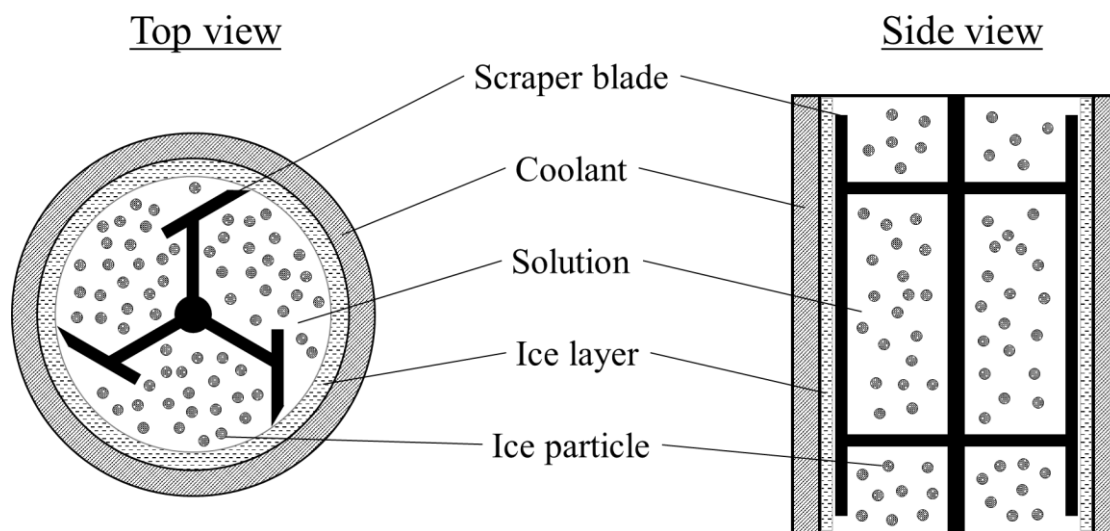


Fig. 1.4 製氷部概略



## 1.2 研究目的

蒸発濃縮法では、相変化によって生じた気体が連続相となり、同じ連続相である液相と容易に分離することができる。しかしながら、凍結濃縮法では、相変化により固相が生じるため、分離が必要となる。その際、Fig. 1.5 に示すように、氷粒子群の空隙に濃縮液が保持されるため損失が発生してしまうことが問題となっている。

遠心分離による脱水のモデルを Fig. 1.6 に示す。氷粒子径が全て一様で、遠心力が重力よりも十分に大きいと仮定すると、粉体層に関するキャピラリー定数は

$$\frac{\rho v^2 D_p h_c}{\sigma R \cos \delta} = K_c \quad (1.1)$$

で与えられる<sup>(13)</sup>。これを毛管上昇高さについて整理すると、

$$h_c = \frac{K_c \sigma R \cos \delta}{\rho v^2 D_p} \quad (1.2)$$

$\rho$  : 密度 [kg/m<sup>3</sup>]

$v$  : 回転速度 [m/s]

$D_p$  : 氷粒子径 [m]

$h_c$  : 毛管上昇高さ [m]

$\sigma$  : 表面張力 [N/m]

$R$  : 遠心分離機バスケット半径 [m]

$\delta$  : 接触角 [rad]

$K_c$  : キャピラリー定数 [–]

となり、 $h_c = 0$  のとき完全に脱水された理想的な状態である。 $h_c$  の値を小さくする方法としては、回転速度を大きくする方法や氷粒子径を増大させる方法が挙げられる。前者の方法では、遠心加速度の増加に伴い、装置内部の気流や圧縮により氷粒子の融解が生じてしまうため、濃縮効率を考える上では望ましくない。したがって、本研究では氷粒子を増大させる方式に着目した。

氷粒子を増大させる方法については様々な研究がなされている。下山田ら<sup>(14)</sup>は、製氷機と冷媒の温度差を小さく保ちながら製氷を行うことで、大粒径の氷晶を生成した。Shirai ら<sup>(15)</sup>は、バッチ晶析器における凝集成長機構について調べ、初期結晶サイズ分布を支配的要因として挙げている。また、Kobayashi ら<sup>(16)</sup>によると、バッチ晶析器に種氷を添加する方法で粒径が 1~3mm と大きく、粒径の揃った氷結晶を製造したとの報告がある。

本研究では、液状食品を想定した多成分混合溶液での粒子径コントロール法の構築を目指している。しかし、氷核発生や氷結晶成長の機構は未だ明らかになっておらず、データの蓄積も十分になされていない<sup>(17)</sup>。また、液状食品は多数の成分で構成されているため、濃縮対象物に応じた操作が必要となる。そこで、単成分溶液を用いた実験を行い、氷粒子径に関連するパラメータを解明し、氷粒子径コントロール法の構築を目的とした。

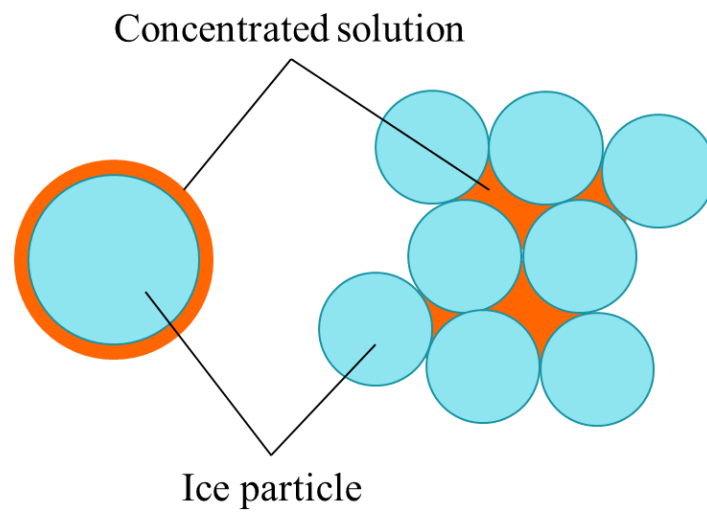


Fig. 1.5 氷粒子に付着・保持される濃縮液

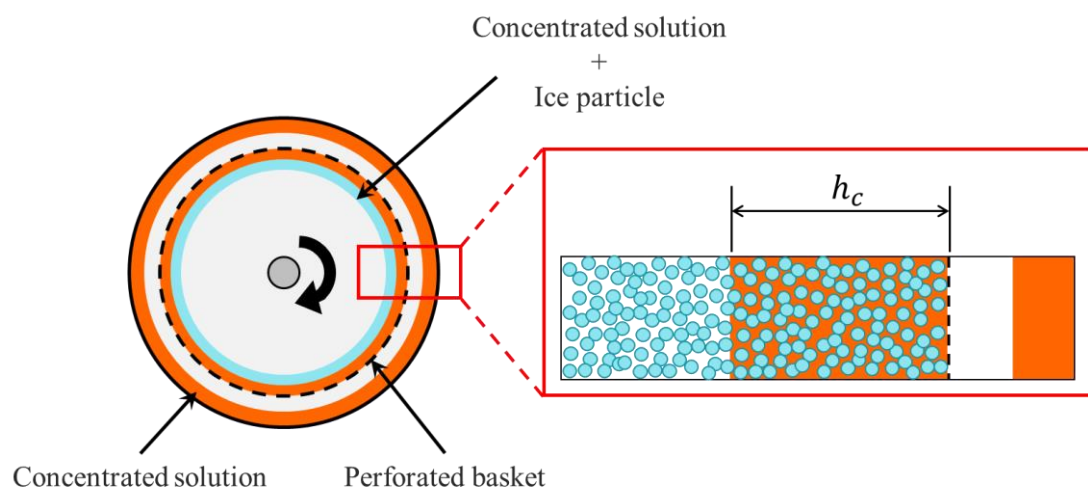


Fig. 1.6 脱水モデル

## 第2章 氷核発生と氷結晶成長

### 2.1 1 次核発生

#### 2.1.1 均質核発生

1 次核発生には、溶液中の不純物や容器壁によって引き起こされる不均質核発生と、それに関係なく起こる均質核発生がある<sup>(18)</sup>。ここでは、まず均質核発生について述べる。

過冷却水中には、多数のクラスター（分子の集まり）が存在していると考えられており、このクラスターが核として働くときの最小半径を求める。まず、ギブスの自由エネルギー  $G[J]$  は、エンタルピー  $H[J]$ 、絶対温度  $T[K]$ 、エントロピー  $S[J/K]$  とすると、

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

で定義される。その変化量  $\Delta G[J]$  は、

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

である。水の凝固点温度を  $T_e[K]$  とすると、 $T = T_e$  のとき  $\Delta G = 0$  であるため、式(2.2)に代入することで、

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_e} \quad (2.3)$$

を得る。次に、クラスターの単位体積あたりのギブス自由エネルギーを  $g_L[J/m^3]$  とすると、体積  $V_L[m^3]$  あたりのギブス自由エネルギー  $G_L[J]$  は、

$$G_L = g_L V_L \quad (2.4)$$

となる。そこへ、半径  $r[m]$ 、表面積  $A[m^2]$ 、体積  $V_S[m^3]$  の球形の固相が生成されたと仮定したときのギブス自由エネルギー  $G_L'[J]$  は、

$$\begin{aligned} G_L' &= g_L(V_L - V_S) + g_S V_S \\ &= G_L + (g_S - g_L)V_S \end{aligned} \quad (2.5)$$

で表される。また、界面エネルギーを考慮すると、

$$G_L' = G_L + (g_S - g_L)V_S + A\sigma_{SL} \quad (2.6)$$

$g_S$  : 水分子の単位体積あたりギブス自由エネルギー [J/m<sup>3</sup>]

$\sigma_{SL}$  : 固液界面エネルギー [J/m<sup>2</sup>]

となる。したがって、ギブス自由エネルギー変化 $\Delta G$ [J]は、

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_L' - G_L \\ &= \frac{4}{3}\pi r^3(g_S - g_L) + 4\pi r^2\sigma_{SL} \end{aligned} \quad (2.7)$$

で表される。ここで、式(2.7)を $d\Delta G/dr = 0$ として $r$ で微分すると、

$$4\pi r^2(g_S - g_L) + 8\pi r\sigma_{SL} = 0 \quad (2.8)$$

となる。これを $r$ について解くと、臨界核半径

$$r_c = \frac{2\sigma_{SL}}{g_L - g_S} \quad (2.9)$$

を得る。また、自由エネルギー変化の最大値 $\Delta G_c$ [J]は式(2.9)を式(2.7)に代入することで

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3}{3(g_L - g_S)^2} \quad (2.10)$$

が得られる。氷核生成エネルギー変化を Fig. 2.1 に示す。自発変化は自由エネルギーが減少する方向に向かうため、臨界核半径を上回るとクラスターは成長し、下回ると自然に消滅してしまうことになる。

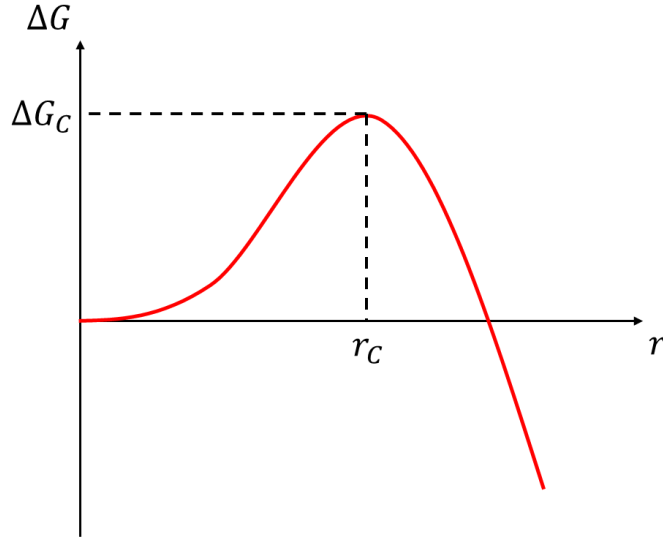


Fig. 2.1 氷核生成エネルギーと氷核半径の関係

### 2.1.2 不均質核発生

次に，不純物や固体壁が存在する場合のクラスターの最小半径について述べる．Fig. 2.2 に示すように，クラスターが固体壁に付着した場合を考える．クラスターの体積を $V_S[\text{m}^3]$ ，表面積を $A_{SL}[\text{m}^2]$ ，下地との界面積を $A_{SM}[\text{m}^2]$ とすると，それぞれは，

$$V_S = \frac{1}{3}\pi x^2(3r - x) = \frac{1}{3}\pi r^3(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta) \quad (2.11)$$

$$A_{SL} = 2\pi r x = 2\pi r^2(1 - \cos\theta) \quad (2.12)$$

$$A_{SM} = \pi a^2 = \pi r^2(1 - \cos^2\theta) \quad (2.13)$$

で求められる．また，ヤングの式より，界面張力の釣り合いは $\theta[^\circ]$ を接触角として，

$$\sigma_{LM} = \sigma_{MS} + \sigma_{SL}\cos\theta \quad (2.14)$$

で与えられる．その模式図を Fig. 2.3 に示す．なお， $\sigma_{SL}[\text{J}/\text{m}^2]$ はクラスターと液体間， $\sigma_{MS}[\text{J}/\text{m}^2]$ はクラスターと壁面間， $\sigma_{LM}[\text{J}/\text{m}^2]$ は液体と壁面間の界面エネルギーである．クラスターの体積が $dV_S[\text{m}^3]$ だけ増加することによる自由エネルギー変化 $dG[\text{J}]$ は，

$$dG = (g_S - g_L)dV_S + \sigma_{SL}dA_{SL} + (\sigma_{SM} - \sigma_{LM})dA_{SM} \quad (2.15)$$

である．式(2.15)を $r$ で微分すると，

$$\begin{aligned} \frac{dG}{dr} = \pi r(1 - \cos\theta) \{ & (g_S - g_L)(1 - \cos\theta)(2 + \cos\theta)r + 4\sigma_{SL} \\ & + 2(\sigma_{SM} - \sigma_{LM})(1 + \cos\theta) \} \end{aligned} \quad (2.16)$$

を得る．式(2.15)=0として $r$ で微分し，これを $r$ について解くと，臨界核半径 $r_c^*$ の

$$r_c^* = \frac{4\sigma_{SL} + 2(\sigma_{SM} - \sigma_{LM})(1 + \cos\theta)}{(g_L - g_S)(1 - \cos\theta)(2 + \cos\theta)} \quad (2.17)$$

を得る．ここで，式(2.14)の関係から，

$$r_c^* = \frac{2\sigma_{SL}}{g_L - g_S} \quad (2.18)$$

となる．また，自由エネルギー変化の最大値 $\Delta G_c^*$ は，

$$\begin{aligned} \Delta G_c^* &= (g_S - g_L)V_S + \sigma_{SL}A_{SL} + (\sigma_{SM} - \sigma_{LM})A_{SM} \\ &= \left\{ (g_S - g_L) \frac{4\pi r_c^3}{3} + 4\pi r_c^2 \sigma_{SL} \right\} \frac{(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)}{4} \\ &= \Delta G_c \frac{(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)}{4} \end{aligned} \quad (2.19)$$

で表される．式(2.19)は式(2.10)と比較すると，

$$\frac{1}{4}(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta) \quad (2.20)$$

だけ小さいことがわかる．すなわち，固体壁などが存在する場合，同じ過冷度であればエネルギー障壁が低くなる分，核生成が誘発されやすくなることを意味する．

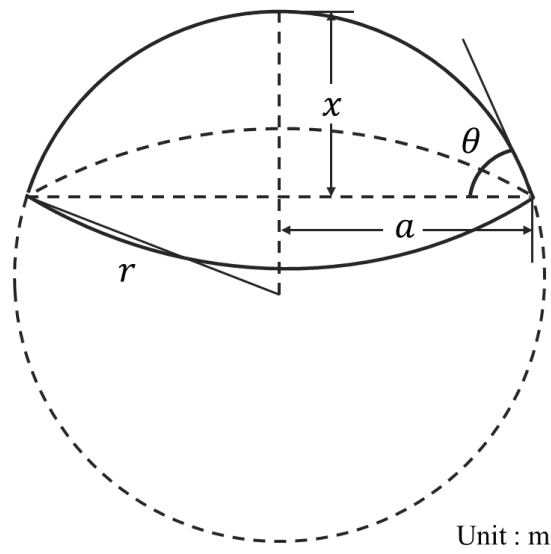


Fig. 2.2 固体壁に付着したクラスターのモデル

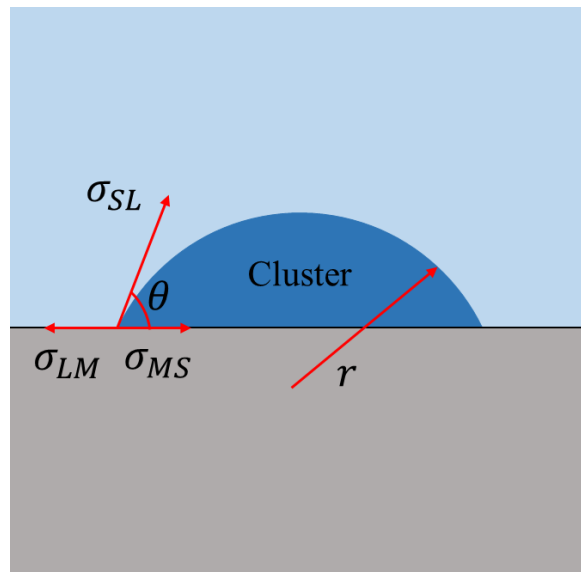


Fig. 2.3 界面エネルギーの釣り合い

## 2.2 2次核発生

2次核発生は、溶液中に存在する結晶によって引き起こされる核発生であり、結晶の微小化を引き起こす可能性がある。溶液晶析では、装置内に多数の結晶が懸濁しているため、通常は1次核発生よりも2次核発生が支配的に起こるとされている<sup>(19)</sup>。Fig. 2.4に示すように、2次核発生は次のように分類される<sup>(20)</sup>。Fluid-shear nucleationは、流体のせん断力によって起こる核発生であるが、工業装置内においてその発生頻度は低い。一方、結晶が機械的衝撃を受けたときに起こるContact nucleationは、連続、回分問わず工業装置において主な2次核発生要因となっている<sup>(20)</sup>。凍結濃縮法においては、大粒径の氷粒子を生成する必要があるため、濃縮対象物の成分や操作条件が2次核発生に及ぼす影響を調べることは非常に重要である。しかし、氷結晶は塩化ナトリウムなどの一般の物質と比較して2次核発生速度が大きく、容易に融解するため、詳細な研究報告は少ない<sup>(21)</sup>。

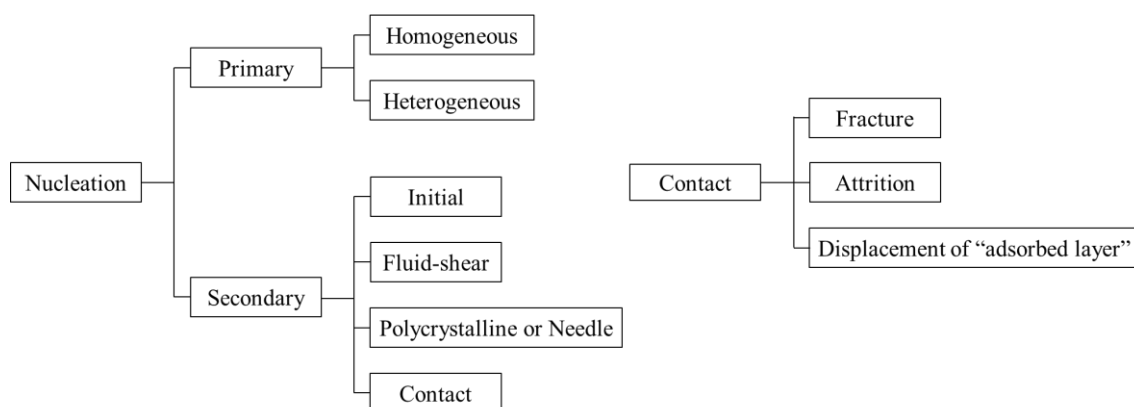


Fig. 2.4 核発生機構の分類

## 2.3 Ostwald Ripening

冷凍食品の凍結技術は現在、かなりの水準に達していると言われている一方、氷の再結晶化についての検討はほとんど手つかずの状態である<sup>(22)</sup>。再結晶化とは、多数の小さな結晶が消失し、少数の大きな結晶へと自発変化していく現象とされている<sup>(23)</sup>。冷凍食品では、再結晶化によって氷結晶が大きく成長し、食品の組織が破壊され、様々な品質劣化が生じてしまう。これを防ぐため、萩原ら<sup>(24)</sup>によって再結晶化の進行速度について研究が行われてきた。しかしながら、凍結濃縮法では、固液分離を考えると大粒径の氷粒子を生成する必要があるため、再結晶化の機構を効果的に利用することが求められる。

凍結濃縮における氷の再結晶化機構は、Ostwald Ripening と呼ばれる。その概念を Fig. 2.5 に示す。ここで、氷粒子の凝固点は、



$$T_e = T_i^* \left( 1 - \frac{2\sigma}{r\rho_I L} \right) \quad (2.21)$$

$T_e$  : 半径 $r$ の氷粒子の凝固点 [K]

$T_i^*$  : 溶液の凝固点 [K]

$\sigma$  : 界面張力 [J/m<sup>2</sup>]

$r$  : 氷粒子半径 [m]

$\rho_I$  : 氷の密度 [kg/m<sup>3</sup>]

$L$  : 氷の融解熱 [J/kg]

で表される．本式を変形して，界面張力による凝固点降下である，

$$T_e - T_i^* = - \frac{2\sigma T_i^*}{r\rho_I L} \quad (2.22)$$

を得る．

様々な粒径の氷粒子が混在している状態では，小さな氷粒子の凝固点が溶液の平衡温度よりも低いため融解し，その融解潜熱が大きな氷粒子の成長に使われる．これが **Ostwald Ripening** の原理である．この原理を利用したプロセスが，GEA 社によって工業化されており，本研究においても，より大きな氷粒子を得る方法の一つとして本原理の利用を試みた．

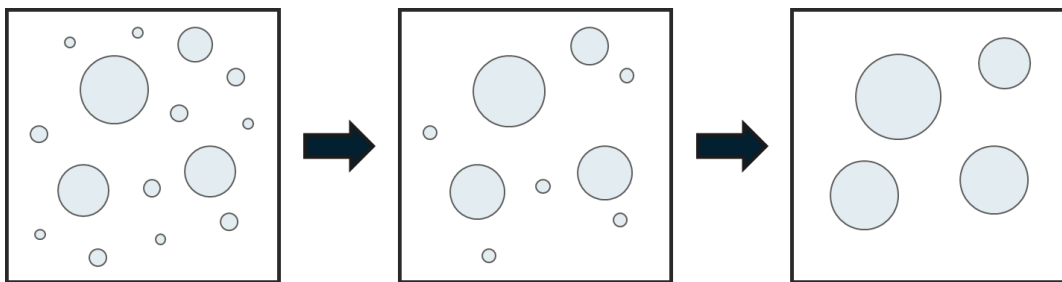


Fig. 2.5 Ostwald Ripening の原理

## 2.4 Ostwald Ripening 現象の実験的検証

### 2.4.1 実験目的

前述の通り、氷スラリーは貯蔵中に凝集や肥大化する性質をもっており、Pronk らは、溶質の種類によらず、時間とともに平均粒子径が増加することを報告している<sup>(25)</sup>。しかし、これは 20 時間以上にも及ぶ長時間の実験であり、本実験で期待する 3 時間程度の粒子径変化を測定した例は少ない。また、晶析装置の種類によって生成される氷粒子の大きさや形状が異なる可能性がある。そこで、本研究室で用いている凍結濃縮システムの製氷部と同構造であるスラリーアイス生成装置を使用し、短時間で Ostwald Ripening の誘発が確認できるかを実験的に検証した。

### 2.4.2 実験方法

実験装置を Fig. 2.6 に示す。まず、断熱材で覆ったタンク（カイスイマレン製，MH-140）に 1wt% の NaCl 水溶液 140L を投入した。次に、攪拌機（阪和化工機製，KP-4001A）にて回転数  $300\text{min}^{-1}$  で攪拌を行いながら循環型スラリーアイス生成装置（泉井鐵工所製，シャキットミニ）を用いて 3 時間製氷を行った。粒子径の評価については、氷発生時を基準として、15 分毎にシャーレに入れた氷粒子を顕微鏡（KEYENCE 製，VHX-500F）にて倍率 200 倍で画像を撮影した後、Feret 径の計測を行った。

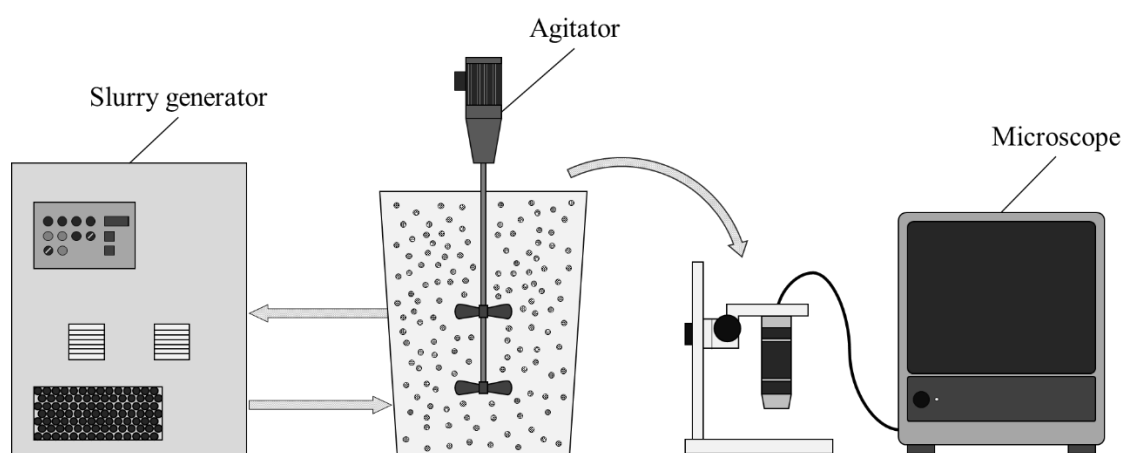


Fig. 2.6 実験装置

### 2.4.3 実験結果と考察

熟成時間と平均粒子径の関係を Fig. 2.7 に示す. 時間経過に伴い, 平均粒子径は増加した. 本結果について, べき関数により近似を行うと  $D = 16.3t^{0.578}$  となり, 決定係数は 0.988 と良好な相関が得られた. Huige は, 晶析装置と熟成タンクを組み合わせた連続プロセスにおいて,  $D_{50}$  (Median 径) の粒子径が平均滞留時間の 0.75 乗に比例することを報告している<sup>(26)</sup>. 次に, 熟成時間別の氷粒子の形状を Fig. 2.8 に示す. メッシュの幅は 200 $\mu\text{m}$  間隔である. 明らかに, 時間とともに粒子が大きく成長していることが分かる. 加えて, 生成初期の氷粒子は楕円形であるのに対し, 熟成が進行すると円形に近づく傾向にある. しかしながら, 本実験の測定方法では 2 次元的な評価のため, 粒子が球形であるかを判断することはできなかった. また, Fig. 2.8(f)に示すように, 熟成 75 分以降は直径 1mm 程度の巨大な氷粒子も観察された. 実験を通して, Shirai らの報告<sup>(15)</sup>にあるような凝集した氷粒子は観察されなかった. このことは, 粒子径の増加が Ostwald Ripening 現象により行われていることを示唆している.

以上より, Ostwald Ripening 現象を利用した, 短時間での氷粒子増大を行うことが可能であるとの見通しが得られた. しかし, 本実験は氷粒子の量が時間変化した上, 溶液濃度, 攪拌回転数は一定としたため, 未考慮のパラメータが数多く存在する. したがって, 氷粒子成長の定量的データを得るためには, これらの影響を考慮した実験を行う必要がある.

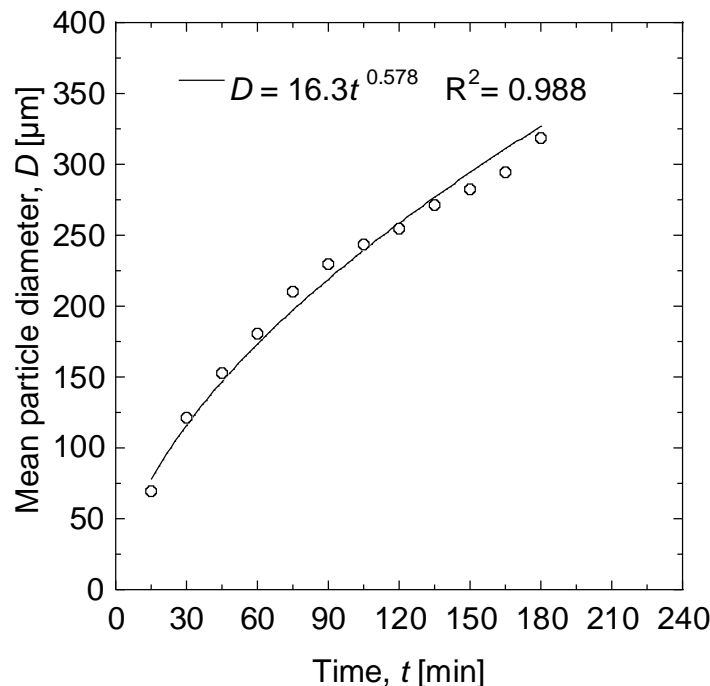
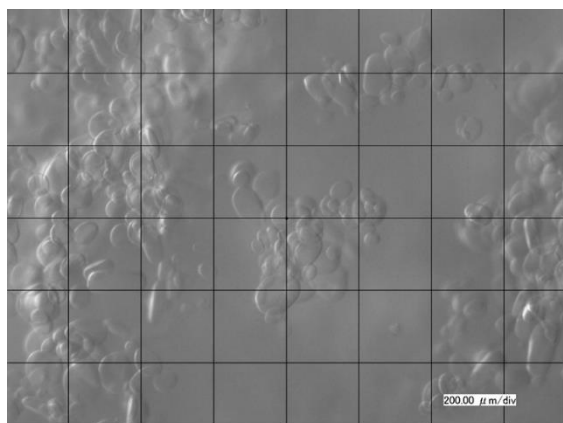
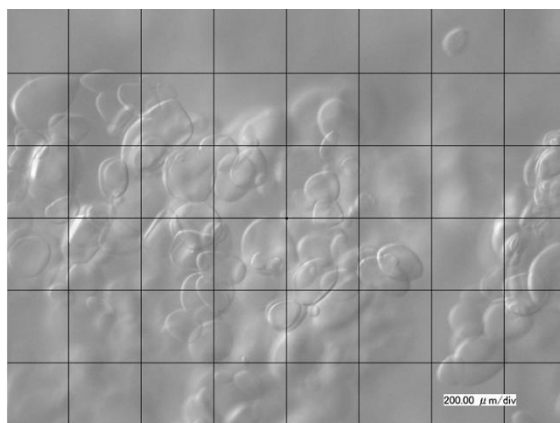


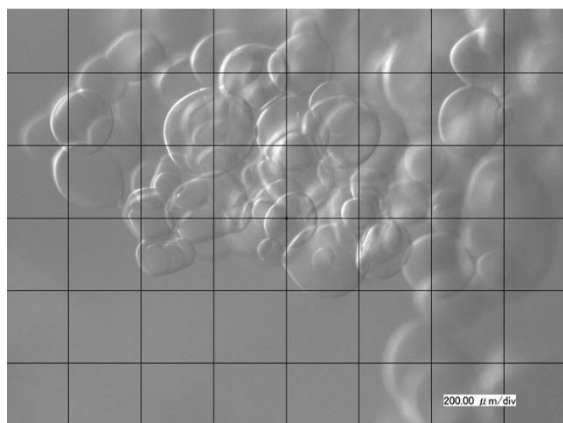
Fig. 2.7 平均粒子径の経時変化



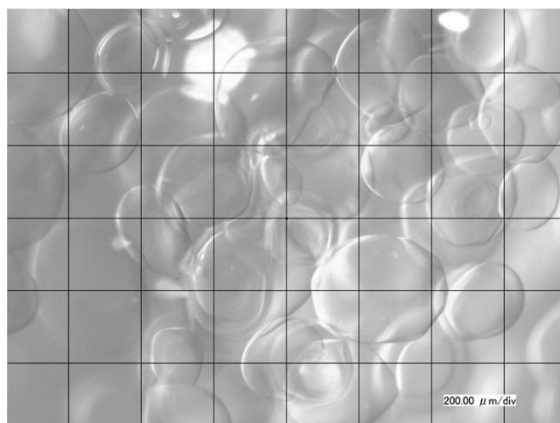
(a) 15min



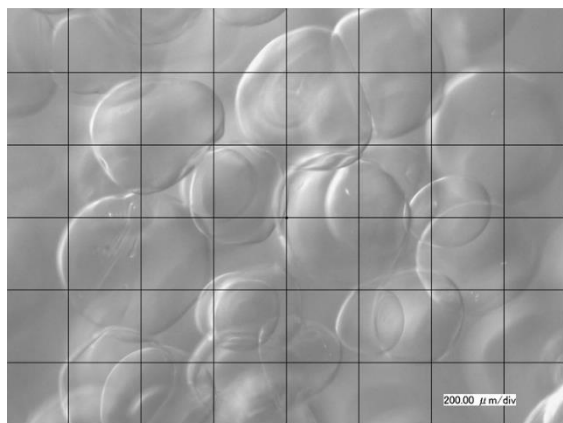
(b) 30min



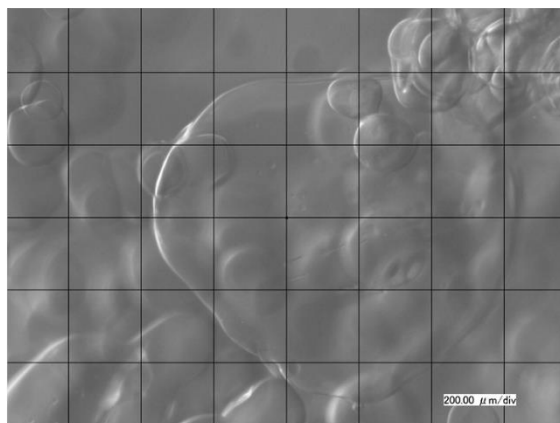
(c) 60min



(d) 120min



(e) 180min



(f) 75min

Fig. 2.8 氷粒子の形状

## 第3章 製氷機による氷粒子径操作

### 3.1 実験目的

本研究は果汁等の液状食品の濃縮を対象としている．実際の液状食品には多数の成分が含まれており，氷粒子径に関連するパラメータが多く複雑である．そこで，溶質の違いによる氷粒子の挙動と，攪拌状態が氷粒子径にどのような影響を与えるのか明らかにすることを目的とした．

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 実験手順

本実験では，液状食品に含有する代表的成分として糖類のスクロース ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )，電解質である塩化ナトリウム ( $NaCl$ )，アルコール類のエタノール ( $C_2H_5OH$ ) をサンプルとした．高知県では，ユズや文旦が広く栽培されており，果汁中のスクロース含有量が 9～11°Brix 程度であることから，本研究ではこれを参考にし，スクロース水溶液の濃度を 10°Brix とした．その他の溶液濃度はスクロース 10°Brix の質量モル濃度 0.325mol/kg を基準に，塩化ナトリウムは 1.93wt%，エタノールは 1.83vol% とした．実験装置を Fig. 3.1 に，製氷部の構造を Fig. 3.2 に示す．製氷部の冷却面（材質：SUS316L）は  $2.36 \times 10^{-4} \text{mm}^2$  の伝熱面積を有し，掻き取り刃と伝熱面のクリアランスは 0.5mm である．まず，タンク内に 700mL のスクロース水溶液を投入し，ポンプ（テックワールド製，AWT-40W）で循環を行う．製氷部では掻き取り刃を攪拌機（IKA 製，EUROSTAR 20）により回転させ，微小な氷粒子を生成する．チラーはヤマト科学の CF301 を使用し，冷媒には 60%エチレングリコール ( $C_2H_6O_2$ ) を用い -10°C で循環冷却を行った．生成された氷の粒子径を粒度分布測定装置（Malvern Instruments Ltd 製，Spraytec）によりサンプリング周期 1kHz で 5 秒間の測定を行った．この際，湿式サンプルアクセサリのガラス面に乾燥空気をパージして結露を防いでいる．実験は 15°C に雰囲気管理された恒温室内で行った．また，本実験では製氷部でのレイノルズ数（攪拌レイノルズ数，管内レイノルズ数）をパラメータとした．攪拌レイノルズ数  $Re_r$  は，

$$Re_r = \frac{\rho N d^2}{\mu} \quad (3.1)$$

$\rho$  : 密度 [ $\text{kg/m}^3$ ]

$N$  : 回転数 [ $\text{min}^{-1}$ ]

$d$  : 掻き取り刃スパン [m]

$\mu$  : 粘度 [ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ]

で表され，管内レイノルズ数 $Re_o$ は，

$$Re_o = \frac{\rho U D}{\mu} \quad (3.2)$$

$D$  : 内円筒直径 [m]

$U$  : 流速 [m/s]

である．また，両レイノルズ数から製氷部のレイノルズ数は，

$$Re = Re_r + Re_o \quad (3.3)$$

$Re_r$  : 攪拌レイノルズ数 [-]

$Re_o$  : 管内レイノルズ数 [-]

とした．製氷部内の管内レイノルズ数は $Re_o = 135$ で一定とし，攪拌レイノルズ数 $Re_r = 2000 \sim 6000$ の範囲にて 1000 毎に実験を行った．Table3.1 にスクロース，Table3.2 に塩化ナトリウム，Table3.3 にエタノールの実験条件を示す．なお， $Q[\text{mL/s}]$ は溶液流量である．

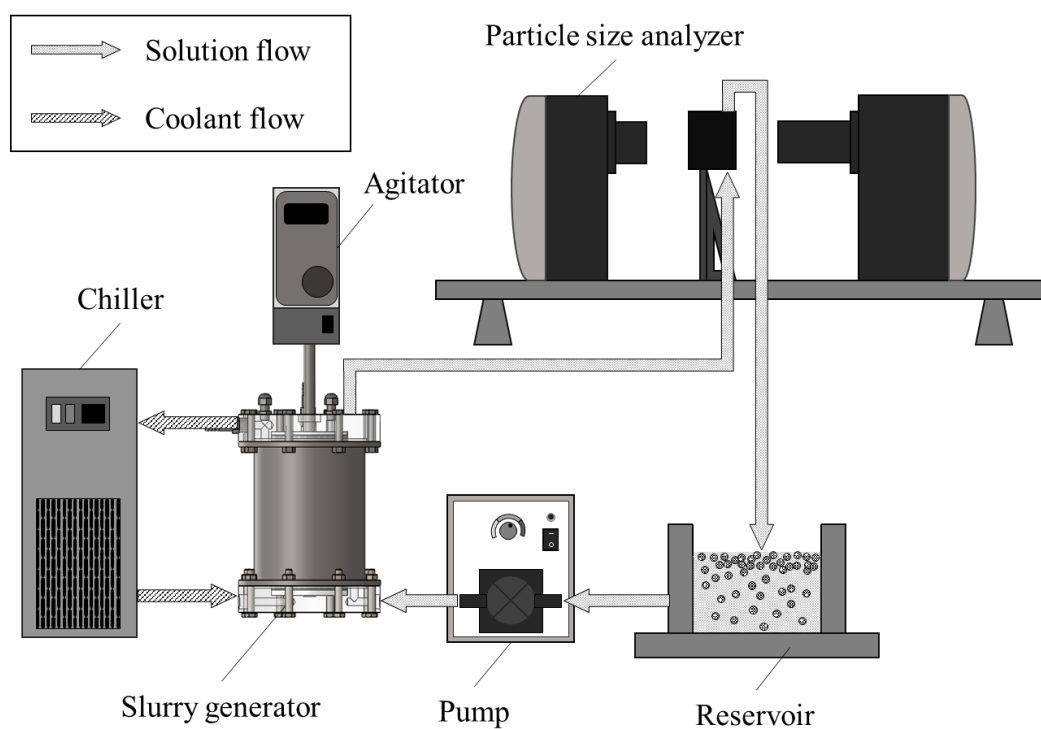


Fig. 3.1 実験装置

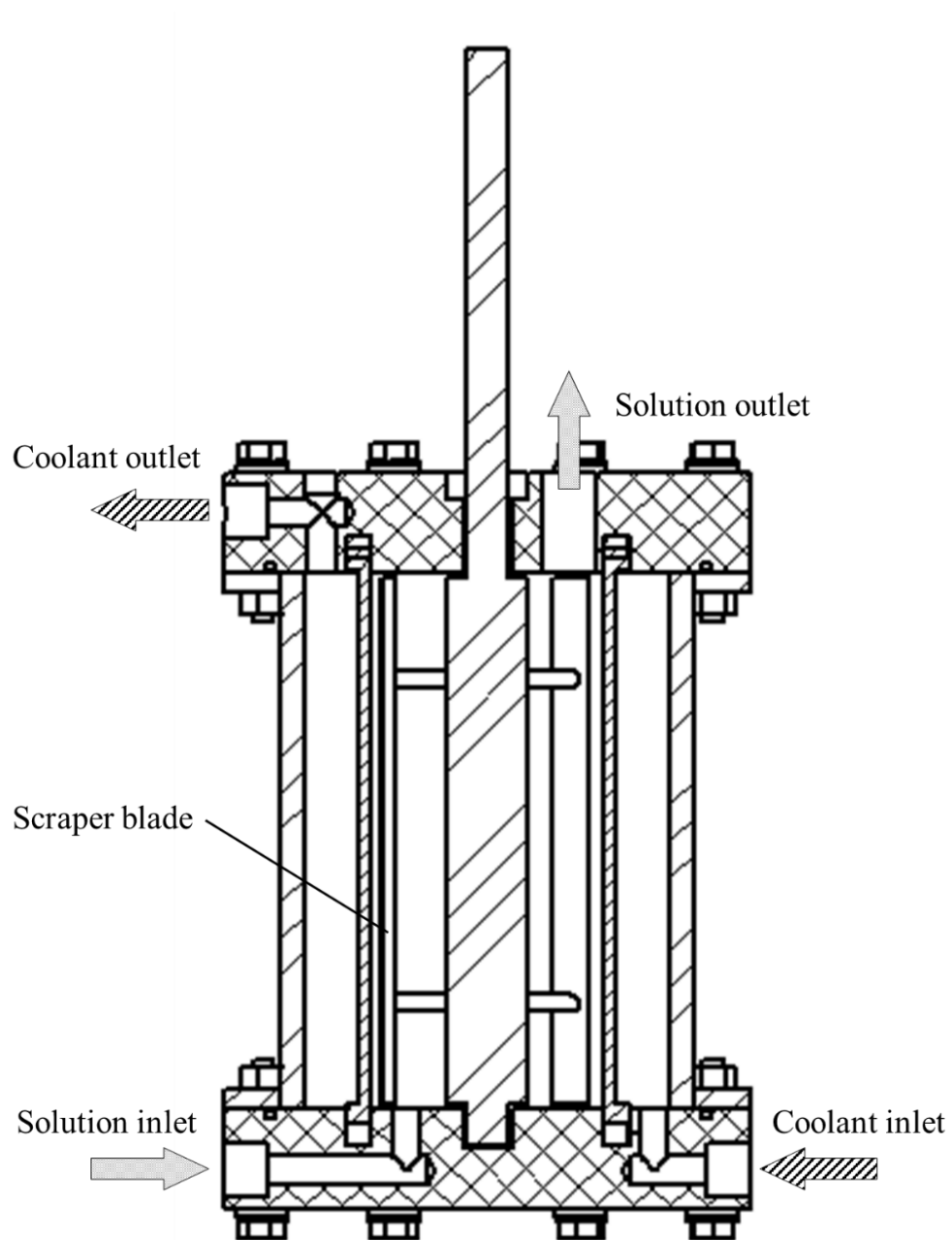


Fig. 3.2 製氷部の構造

Table 3.1 スクロースの実験条件

$Re$ [–]	$Re_r$ [–]	$Re_o$ [–]	$N$ [min <sup>-1</sup> ]	$Q$ [mL/s]
2135	2000	135	94	15
3135	3000	135	142	15
4135	4000	135	189	15
5135	5000	135	236	15
6135	6000	135	283	15

Table 3.2 塩化ナトリウムの実験条件

$Re$ [–]	$Re_r$ [–]	$Re_o$ [–]	$N$ [min <sup>-1</sup> ]	$Q$ [mL/s]
2135	2000	135	67	15
3135	3000	135	100	15
4135	4000	135	133	15
5135	5000	135	167	15
6135	6000	135	200	15

Table 3.3 エタノールの実験条件

$Re$ [–]	$Re_r$ [–]	$Re_o$ [–]	$N$ [min <sup>-1</sup> ]	$Q$ [mL/s]
2135	2000	135	76	15
3135	3000	135	114	15
4135	4000	135	152	15
5135	5000	135	190	15
6135	6000	135	227	15



### 3.2.2 粒度分布

粒度分布とは、特定の粒子径が全体の粒子群に対して存在する割合を表したものである。粒度分布と積算分布を Fig. 3.3 に示す。赤線で示した積算分布は、特定の粒子径以下に全体の何%が存在するかを表している。積算分布 10%以下、50%以下、90%以下の粒子径となる表記を $D_{10}$ 、 $D_{50}$ 、 $D_{90}$ とする。また、粒度分布の中で最も存在割合が多い粒子径はモード径と呼ばれる。さらに、平均径として比表面積の逆数の次元を持つザウター平均径 $D_{32}$ があり、

$$D_{32} = \frac{\sum(nd^3)}{\sum(nd^2)} \quad (3.4)$$

$d$  : 粒子径 [m]

$n$  : 粒子個数 [-]

で表される。

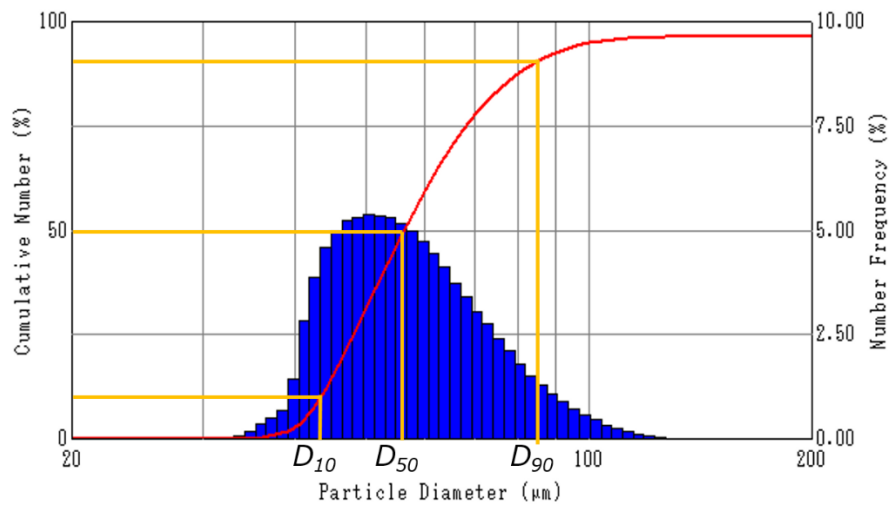


Fig. 3.3 粒度分布と積算分布

### 3.3 実験結果

各溶液における粒度分布を Fig. 3.4 に示す。スクロースと塩化ナトリウムでは攪拌レイノルズ数による影響がほとんど見られず、モード径についても 50～60μm 付近に集中する傾向であった。一方、エタノールの粒度分布は挙動が異なり、分布幅が広くモード径に対して非対称な分布となった。また、エタノールにおける $Re_r = 2000 \sim 4000$ 、 $Re_r = 6000$ では、攪拌レイノルズ数の上昇とともにモード径の大きさとその頻度が上昇する傾向が見られた。 $Re_r = 5000$ ではモード径とその頻度が減少した。

続いて、攪拌レイノルズ数別の粒度分布を Fig. 3.5 に示す。全体的な傾向として、スクロース、塩化ナトリウム、エタノールの順にモード径が大きく、モード径の頻度についても同様の順で大きい。また、エタノールの粒度分布は、全ての攪拌レイノルズ数に対しモード径を基準として非対称であった。しかし、 $Re_r = 2000$ ではスクロースと塩化ナトリウムのモード径がほぼ一致し、 $Re_r = 4000$ では、エタノールと塩化ナトリウム間の頻度にはほぼ差が見られなかった。 $Re_r = 6000$ では、スクロース、塩化ナトリウムのモード径の頻度がおおよそ一致した。

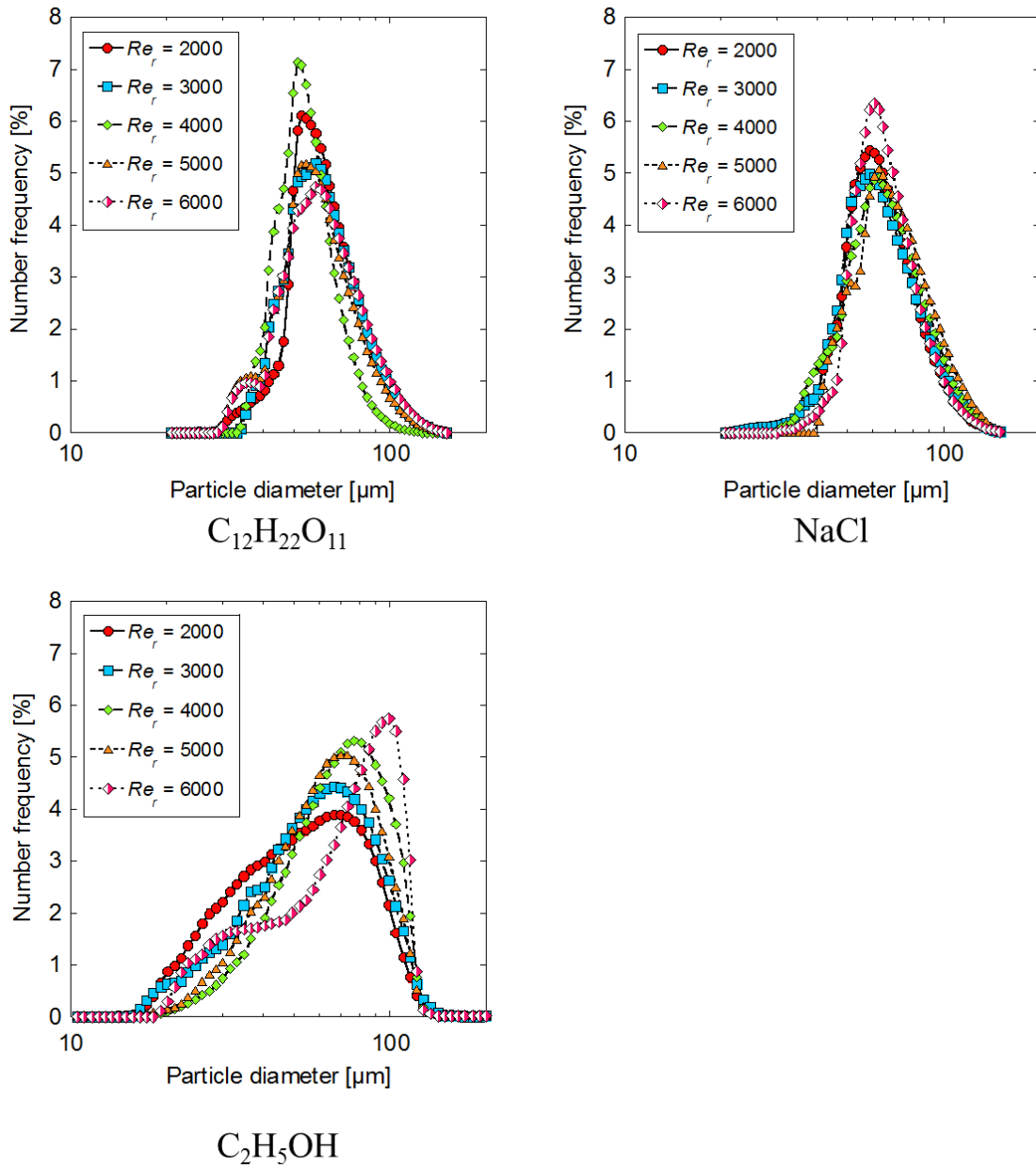


Fig. 3.4 溶液別の粒度分布

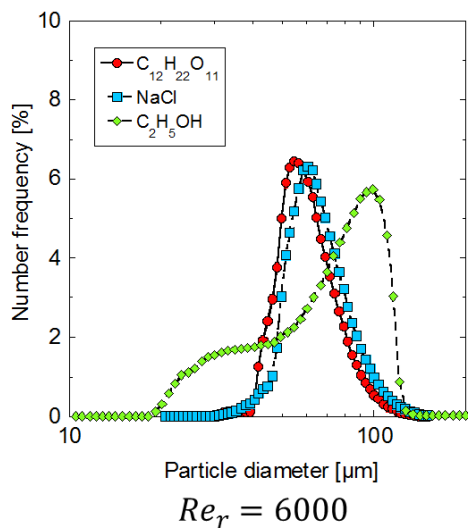
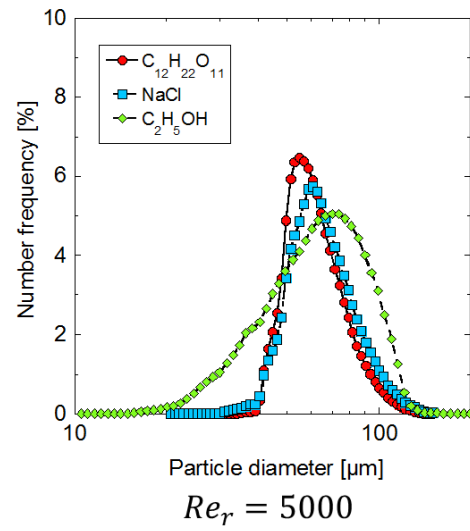
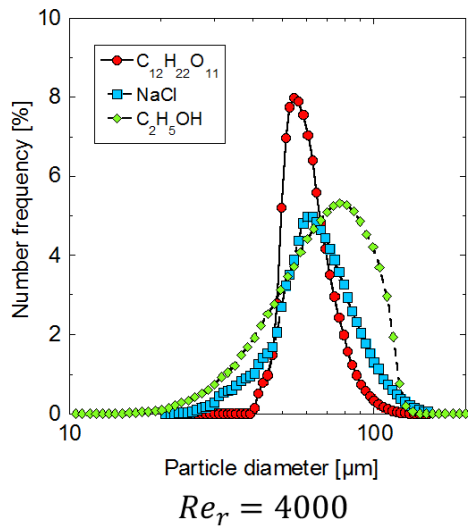
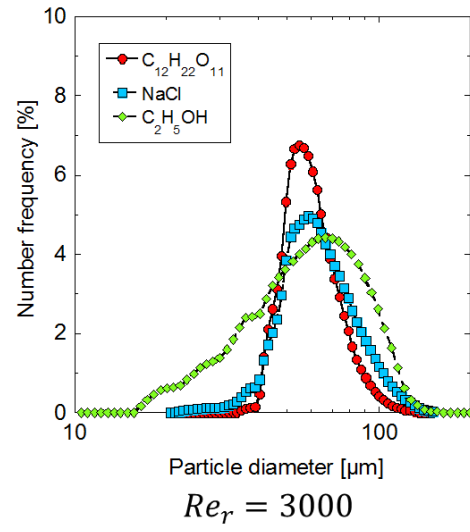
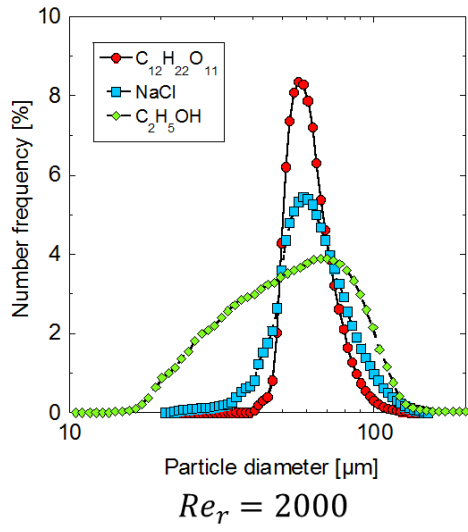


Fig. 3.5 攪拌レイノルズ数別の粒度分布

さらに、攪拌レイノルズ数と代表径の関係を Fig. 3.6 に示す。  $D_{10}$ 、 $D_{50}$  の粒子径は、スクロース、塩化ナトリウムではほぼ一定であったが、エタノールでは攪拌レイノルズ数の上昇とともに顕著に増加する傾向が見られた。また、 $D_{90}$ 、 $D_{32}$  では、各溶液に明確なピークが存在し、攪拌レイノルズ数が高くなるに従い粒子径が増加した。しかし、ザウター平均径は塩化ナトリウム、エタノールで  $Re_r = 4000$  以上、スクロースで  $Re_r = 5000$  以上の領域において減少した。ザウター平均径における粒子径を溶液別に比較すると、エタノール、塩化ナトリウム、スクロースの順で粒子径が大きい傾向である。

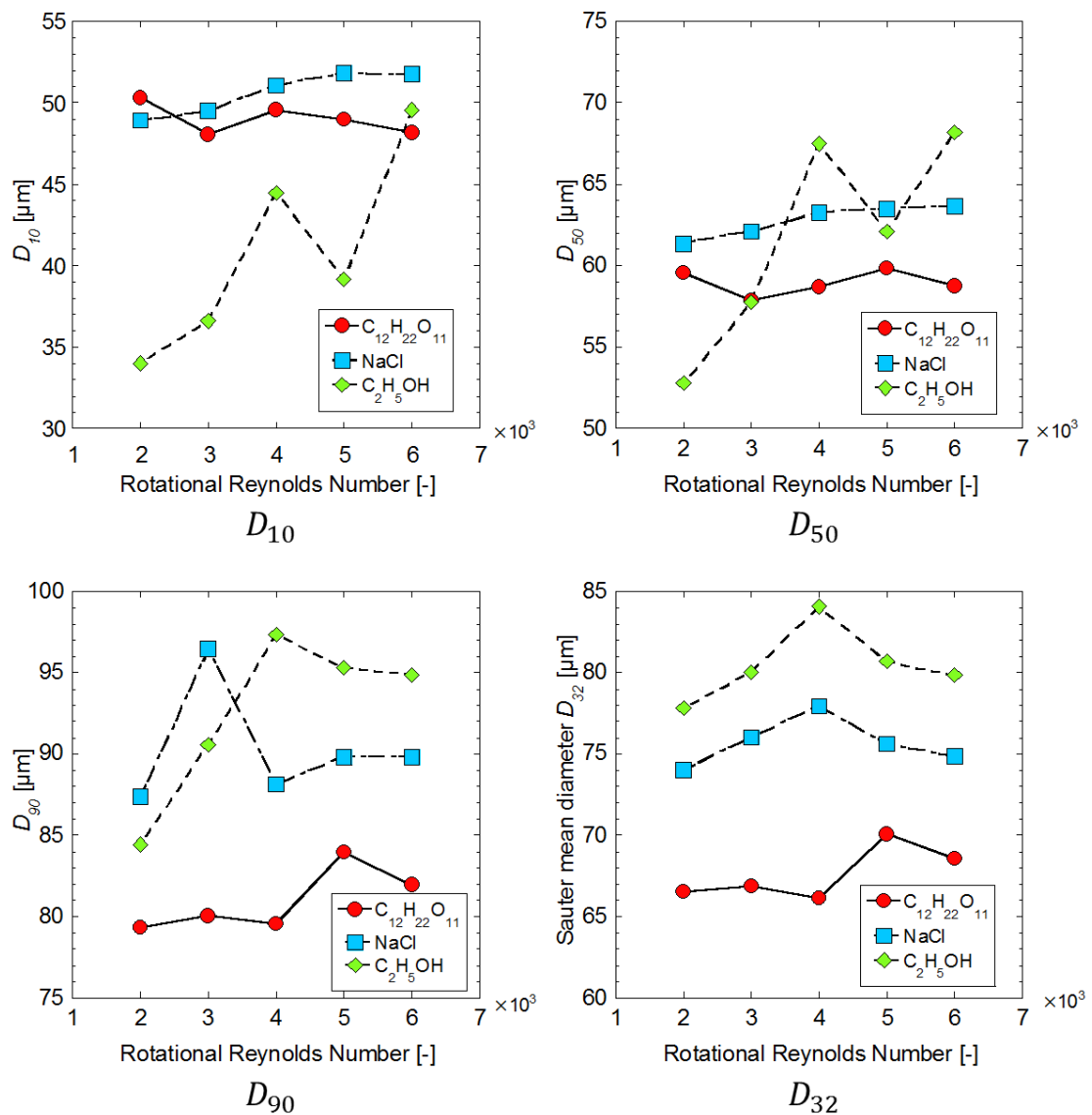


Fig. 3.6 攪拌レイノルズ数と代表径の関係

### 3.4 考察

ザウター平均径がレイノルズ数の上昇とともに増加した要因は、Ostwald Ripening が誘発されたためと考えられる。溶質濃度が 5wt%以上では、氷の結晶成長は主として物質移動抵抗が支配的とされている<sup>(25)</sup>ため、攪拌により物質移動が促進されたことが要因と推測される。また、ザウター平均径が $Re_p > 4000$ の領域で減少している理由については、2 次核発生により粒径の小さい氷粒子が生成されているためと考えられる。2.2 節で述べたように、Contact Nucleation は、氷結晶が攪拌翼、壁面、結晶同士と衝突し、機械的衝撃を受けたときに起こる 2 次核発生で、本実験においてはこの機構が影響している可能性がある。攪拌レイノルズ数が上昇すると 2 次核発生の頻度も増加し、破壊される氷粒子の割合が増加することで氷粒子径が小さくなると考えられる。

加えて、ザウター平均径の溶質による違いについては、分子量が関係している可能性がある。分子量を比較すると、エタノールが 46.07、塩化ナトリウムが 58.44、スクロースが 342.3 であり、分子量が小さい順にザウター平均径が大きいことから、何らかの要因があると考えられる。また、溶媒である水に着目すると、水分活性 $A_w[-]$  (Water Activity) という指標がある。これは、式(3.5)に示すように、一定温度における水溶液の示す蒸気圧とその温度における水の蒸気圧の比で定義される<sup>(26)</sup>。そこで、水分活性測定装置（ロトロニック製、HYGROSKOP DT）を用いて測定を行った結果、水分活性の値が高いほど粒子径が小さい傾向が得られた。しかし、分子量や水分活性の影響を述べるには、更に異なる溶液でデータ蓄積を行う必要がある。Table3.4 には、分子量、ザウター平均径、水分活性の比較を示した。

$$A_w = \frac{P}{P_0} \quad (3.5)$$

$P$  : 水溶液の蒸気圧 [Pa]

$P_0$  : 水の蒸気圧 [Pa]

Table 3.4 分子量、ザウター平均径、水分活性の比較

Solute	Molecular weight [Da]	Molality [mol/kg]	Maximum Sauter mean diameter [μm]	Water Activity [-]
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	342.3	0.325	70.1	0.973
NaCl	58.44	0.325	77.9	0.962
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.07	0.325	84.1	0.959

## 第4章 2次核発生の実験的検証

### 4.1 実験目的

第3章で行った実験において、2次核発生のひとつである **Contact Nucleation** が氷粒子径を減少させてしまう可能性を見出した。そこで、ポリアミド粒子を用いた実験を行い、2次核発生がどの攪拌レイノルズ数の領域において発生するか確認することを目的とした。

### 4.2 実験方法

#### 4.2.1 予備実験

本実験でポリアミド粒子（Dantec Dynamics 社製，PSP-50）を選定した理由は、雰囲気で定常かつ氷と密度および粒径がほぼ等しいため、擬似的な氷粒子として用いることができると判断したためである。まず、ポリアミド粒子の特性を把握するため、圧縮、せん断による変形をマイクロスコープ（KEYENCE 社製，VHX-500F）を用いて定性的な評価を行った。実験パターンは以下の4条件にて行った。

- (a) ハンマーで圧縮応力を付与
- (b) 含水させた粒子にハンマーで圧縮応力を付与
- (c) 乳鉢でせん断応力を付与
- (d) 含水させた粒子に乳鉢でせん断応力を付与

実験前のポリアミド粒子の写真を Fig. 4.1 に、各条件の実験結果を Fig. 4.2 に示す。なお、メッシュの間隔は  $50\mu\text{m}$  である。

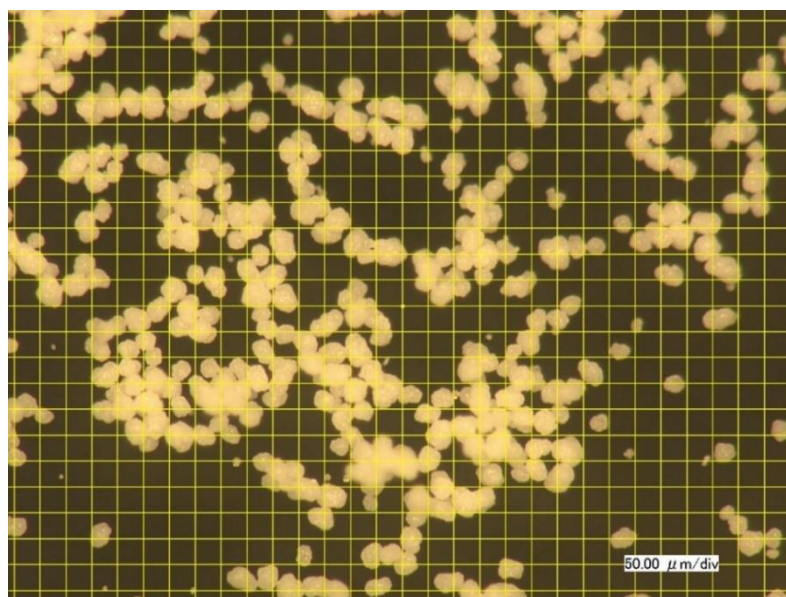


Fig. 4.1 ポリアミド粒子

圧縮応力を与えたポリアミド粒子は, (a), (b)どちらの条件でも変形が見られなかったが, せん断応力を与えたポリアミド粒子は, 含水させたもののみに変形する結果となった. したがって, ポリアミド粒子は含水性を有し, 含水させた状態ではせん断応力に弱い性質を持っている可能性がある. この性質を利用して, 次項で述べる実験を行った.

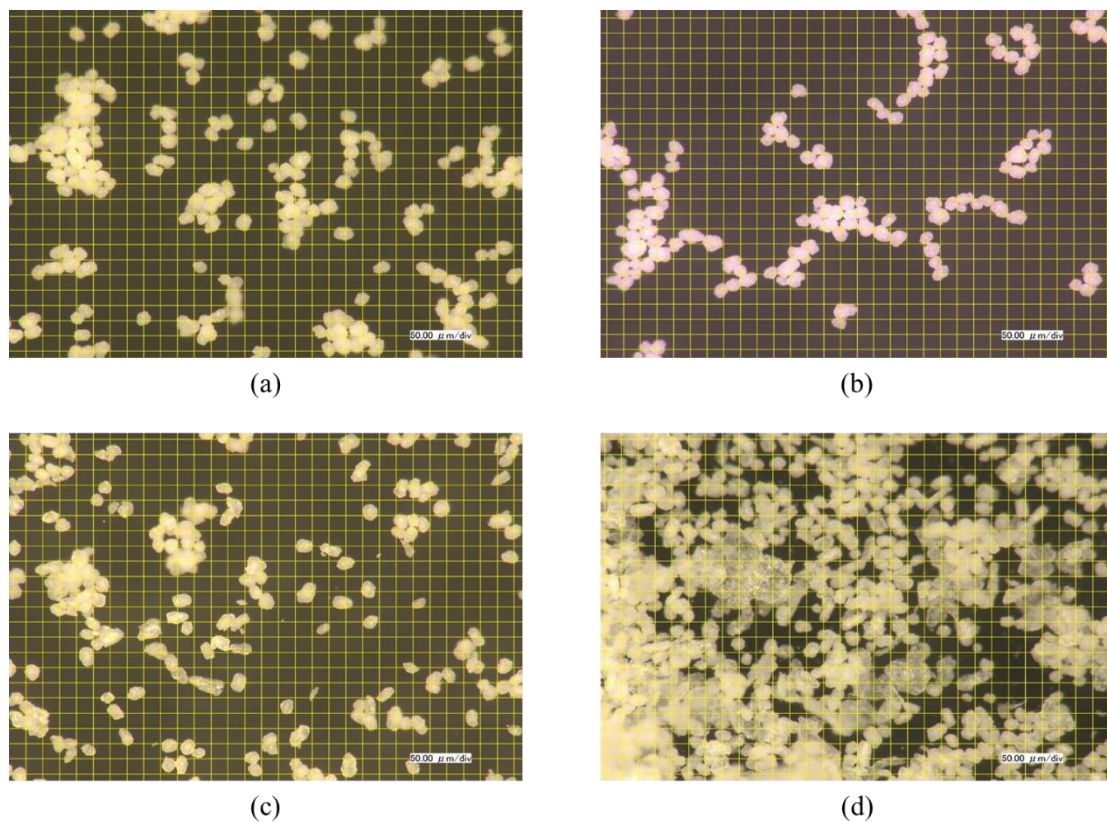


Fig. 4.2 各条件の実験結果



#### 4.2.2 実験手順

実験装置を Fig. 4.3 に示す. まず, 700mL の純水をポンプ (テックワールド製, AWT-40W) により 15mL/s で循環し, 製氷部の掻き取り刃を攪拌機 (IKA 製, EUROSTAR 20) により攪拌した. 次にポリアミド粒子 0.3g を投入し,  $Re_r = 2000$  にて 3 分間攪拌を行った後, 10 分間所定の攪拌レイノルズ数において攪拌を行った. 粒子径の測定は, 粒度分布測定装置 (Malvern Instruments Ltd 製, Spraytec) を用いて, 2 分毎にサンプリング周期 1kHz, 5 秒間の測定を行った. 実験の最後にピペットで溶液のサンプルを採取し, サンプルを乾燥後マイクロ스코プで画像を撮影した. 実験は全て 15°C に雰囲気管理された恒温室内で行った. レイノルズ数, 回転数の実験条件を Table4.1 に示す.

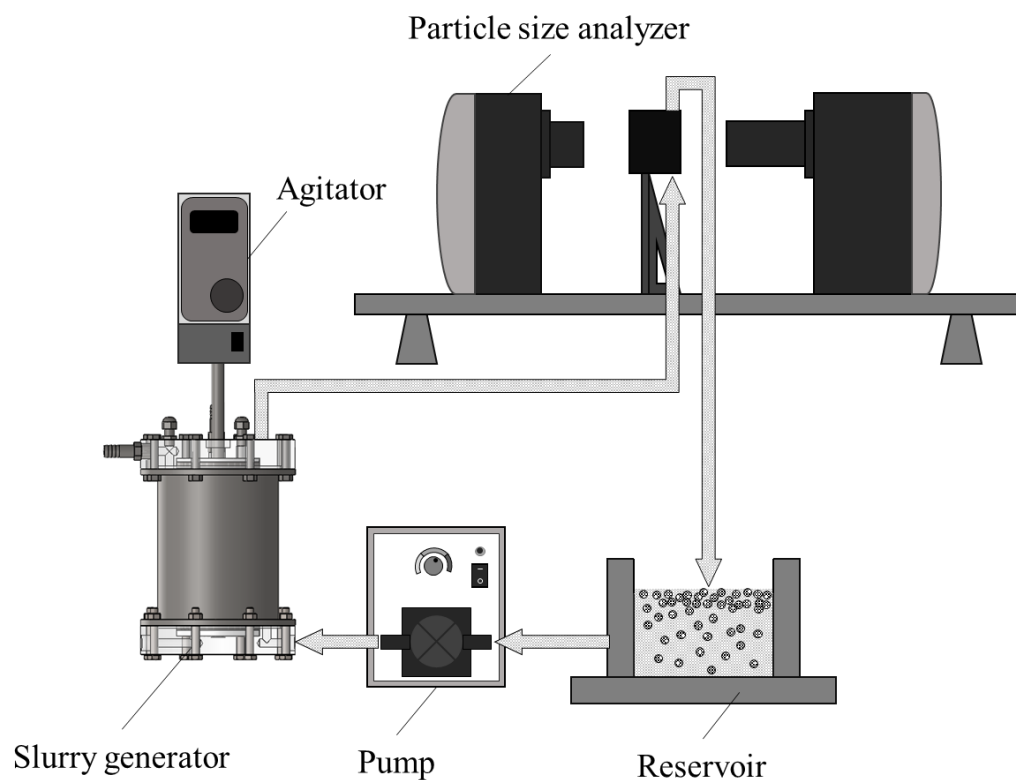


Fig. 4.3 実験装置



Table 4.1 実験条件

$Re_r$ [-]	$N$ [ $\text{min}^{-1}$ ]
2000	68
3000	102
4000	136
5000	170
6000	204
20000	681

### 4.3 実験結果と考察

ザウター平均径の経時変化を Fig. 4.4 に、増加率を Fig. 4.5 に示す。全ての攪拌レイノルズ数において、ザウター平均径は増加した。ポリアミド粒子は常温下において定常状態であるため、ザウター平均径の増加は粒子の凝固ではなく変形や結合を意味する。Fig. 4.6 に示すように、実験終了後のポリアミド粒子を比較すると、攪拌の有無に関わらず粒子が変形しており、破壊された様子は観察されなかった。本実験では、溶液の循環にギアポンプを使用したため、歯車の噛み合わせ部による粒子のせん断変形が起きたものと考えられる。加えて、製氷部での攪拌を加味した場合では、攪拌なしの場合と比較すると、ザウター平均径の増加率が低い。攪拌により粒子の変形や結合が促進されていれば、増加率は大きくなるため、これらの結果は攪拌による粒子の変形や結合が生じていないことを示唆している。

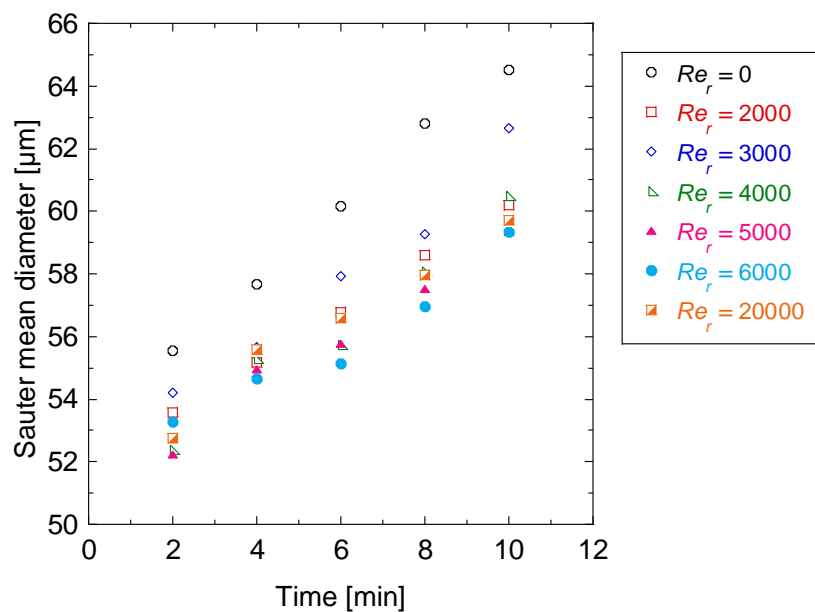


Fig. 4.4 ザウター平均径の経時変化

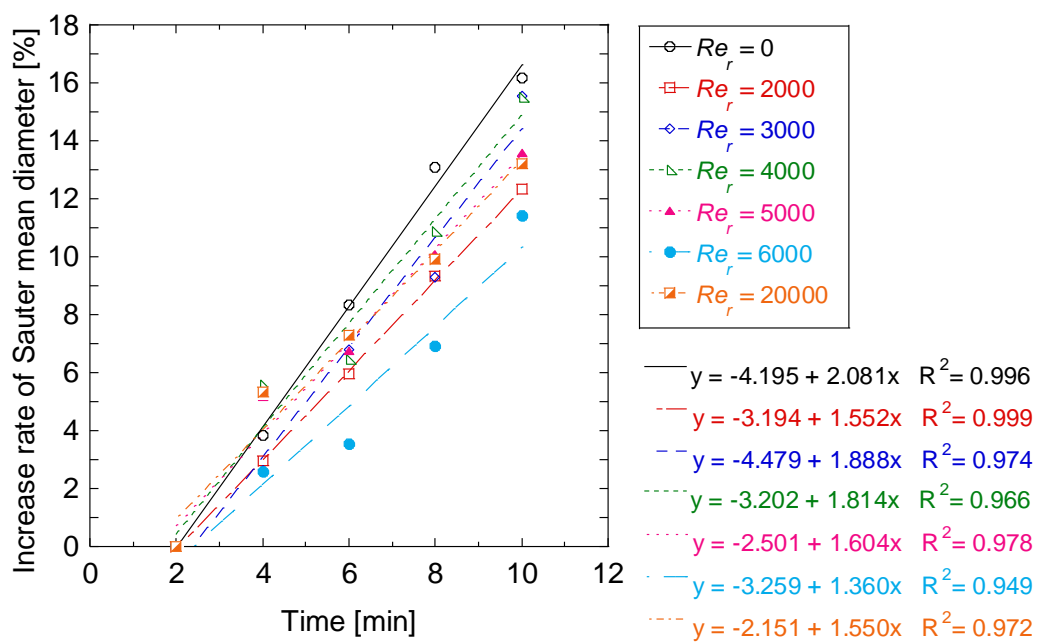
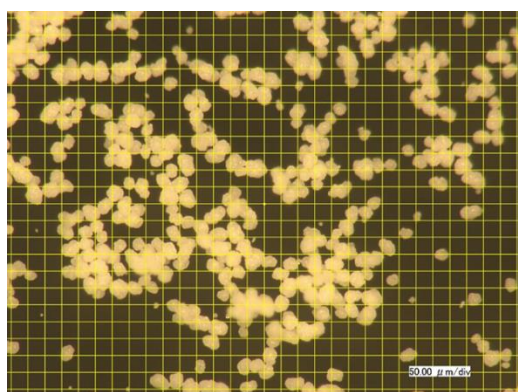
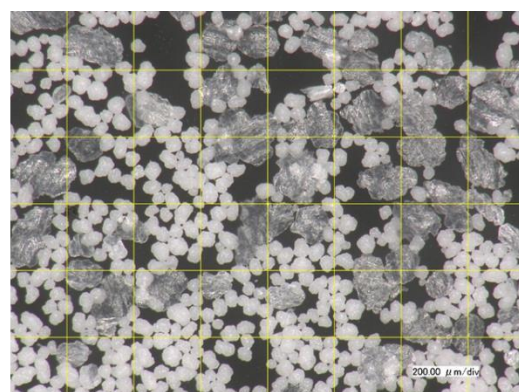


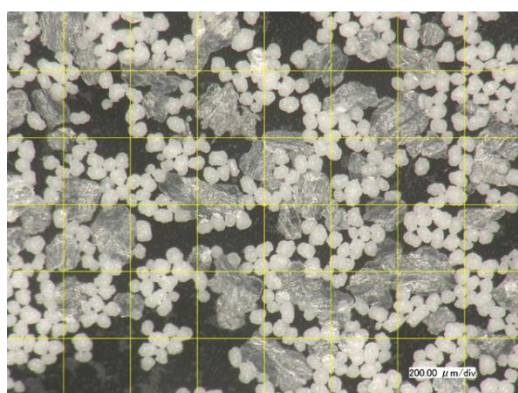
Fig. 4.5 ザウター平均径の増加率



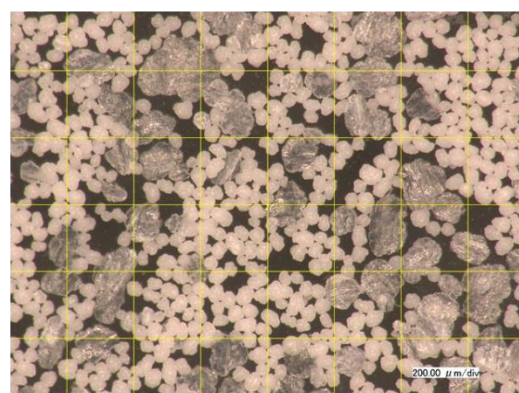
(a) Initial



(b)  $Re_r = 0$



(c)  $Re_r = 2000$



(c)  $Re_r = 20000$

Fig. 4.6 実験終了後のポリアミド粒子

次に、攪拌レイノルズ数別の粒度分布の経時変化を Fig. 4.7 に示す。時間経過と共に粒度分布は小粒子の方へシフトし、頻度が減少したが、 $60\sim 90\mu\text{m}$  の範囲では頻度が増加した。 $60\sim 90\mu\text{m}$  の粒子は、ポンプによる変形の影響を受けたものと推測される。続いて、攪拌時間別の粒度分布を Fig. 4.8 に示す。(a)ではほとんど差が見られないが、(b)の粒度分布は攪拌を行った場合、攪拌なしの場合よりもモード径の頻度が上昇し、よりシャープな形状となった。この理由は、Fig. 4.9 に示すように、攪拌レイノルズ数が増加することにより製氷部での分散性が上昇し、粒子の凝集が抑制されたことが要因だと考えられる。

以上の結果をふまえると、 $Re_r = 0\sim 20000$  の範囲では、ポリアミド粒子を変形させる外力は働いていないと考えられる。しかし、氷粒子では、機械的特性等の物性値が不十分であり、製氷部における外力の測定が困難である。そのため、氷粒子に本実験の結果を適用するには、今後別の方法でアプローチする必要がある。

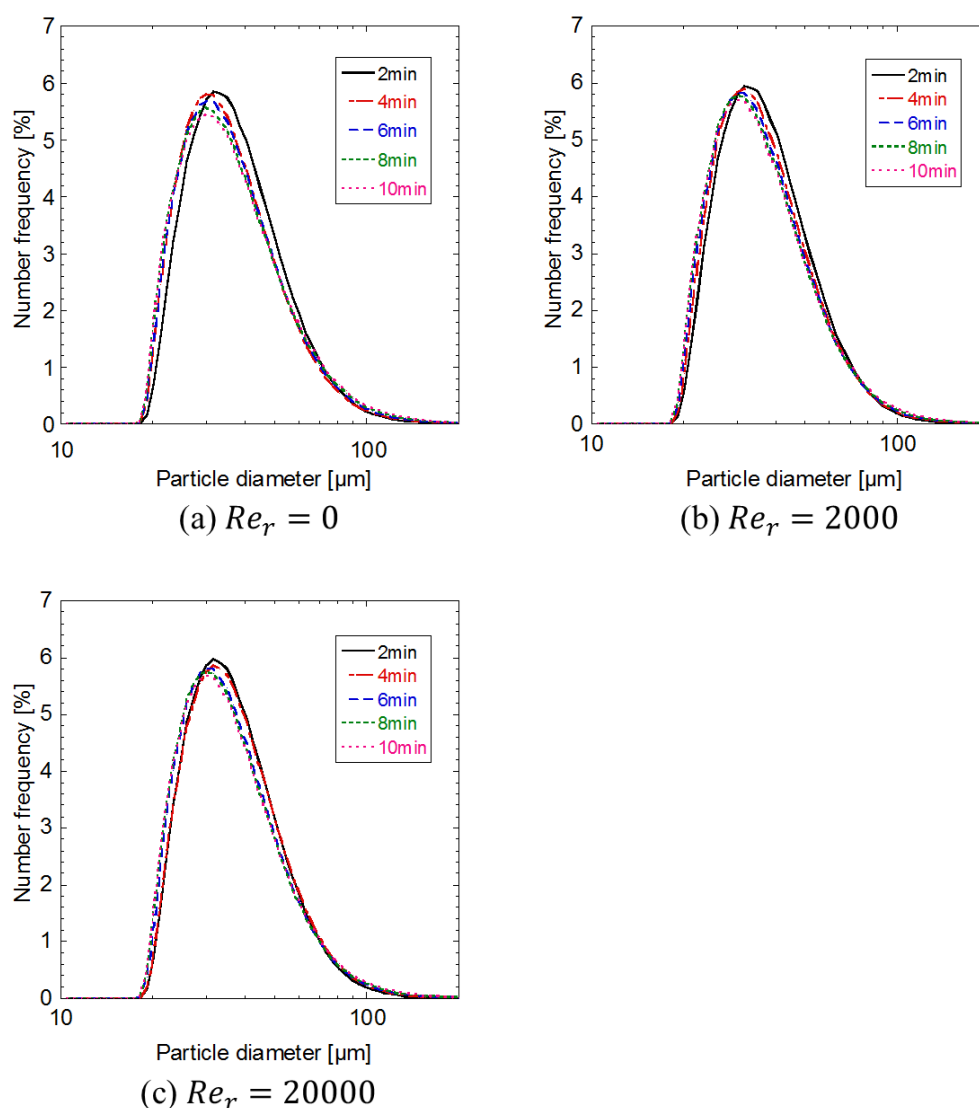
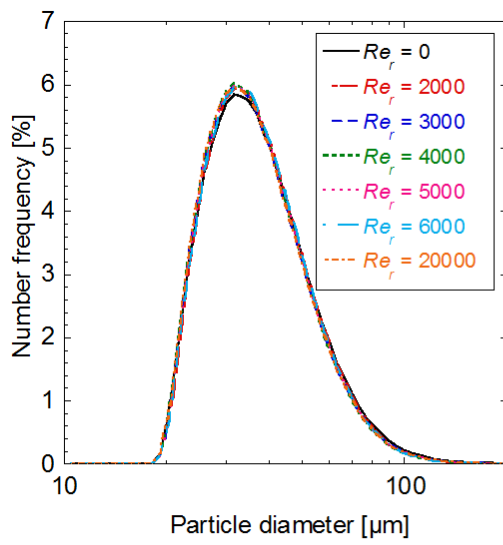
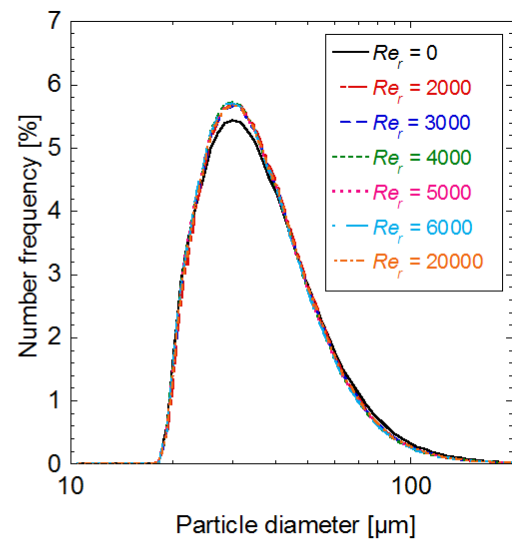


Fig. 4.7 攪拌レイノルズ数別の粒度分布の経時変化

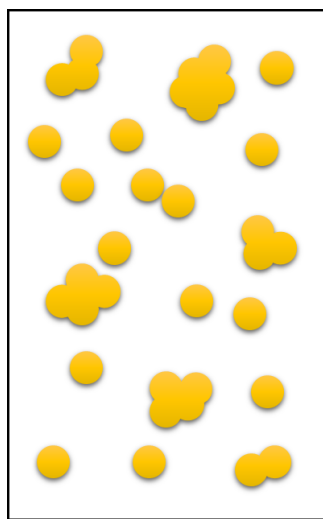


(a) 2min

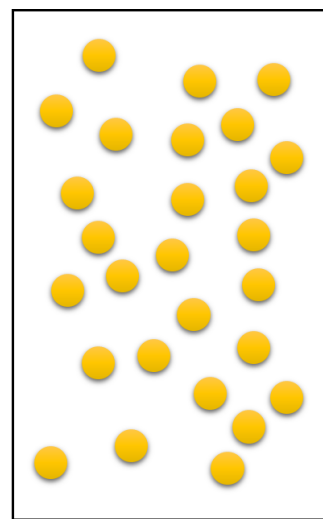


(b) 10min

Fig. 4.8 攪拌時間別の粒度分布



$Re_r = 0$



$Re_r = 20000$

Fig. 4.9 凝集の抑制

## 第5章 再結晶缶による氷粒子径操作

### 5.1 実験目的

第3章で行った製氷機による粒子径操作において、攪拌により氷粒子を増大させることが可能であるとの見通しが得られた。しかし、そのオーダーは数  $\mu\text{m}$  であり、製氷部での操作のみでは工業分野に寄与するほどの顕著な粒子増大は見られなかった。現在実用化されている凍結濃縮システムでは、氷粒子を生成後、再結晶缶にて粒子増大を図っている。この操作を用いたプロセスは複雑かつ、設備が大規模なものとなる。そこで、簡易的に粒子増大が行えるよう、小型の再結晶缶での有効性を明らかにするために実験装置を設計・製作し、氷粒子径操作を実験的に検証した。

### 5.2 実験方法

#### 5.2.1 実験装置

実験装置は主に再結晶缶、製氷機、粒度分布計、ポンプ、タンクにより構成されている。実験に先立ち、まず再結晶缶と製氷機および架台の設計・製作を行った。

再結晶缶の断面を Fig. 5.1 に示す。本体の材質は SUS304、上部蓋はアクリル樹脂製で、容積は約 7.7L である。内壁面には、上下流を形成するための長さ 200mm、幅 18mm、厚さ 3mm の邪魔板を 4 枚有し、翼径 80mm を 4 枚設置した傾斜パドル翼との併用で、攪拌状態の向上を図った。攪拌機（IKA 製、EUROSTAR20 digital）の回転数は  $30\sim 2000\text{min}^{-1}$  の範囲にて調節可能である。また、攪拌による侵入熱を求めるため、攪拌機と攪拌翼間にトルク計（ユニパルス製、UTM II -10Nm）を設置した。溶液の循環はマグネットポンプ（三相電機製、PMD-331B6C）を用いて行い、製氷後の氷粒子を再結晶缶下部より流入、滞留させた後、上部蓋より排出する。装置の冷却は 60vol% に調製したエチレングリコールが循環する恒温槽に浸漬させることにより実験を行った。冷媒は外部開放型のチラー（ヤマト科学製、CLH610）を用いて冷却した。

次に、製氷機の断面を Fig. 5.2 に、架台の 3D モデルを Fig. 5.3 に示す。製氷機はステンレス製の二重円筒構造となっており、二重円筒内側を水溶液が流れ、外側を冷媒（SMC 製、HRZ-BR001）が流れる構造である。架台はアルミ製で、製氷機、掻き取りモータ、タンクを取り付ける構造とした。タンクにはポリエチレン製、容積 9L のものを使用し、侵入熱を防ぐため、外周及び底面を断熱材で覆った。また、第3章で用いた製氷機には、①製氷能力が低い、②冷媒温度が不安定、③掻き取りモータトルクの不足、④上下蓋の強度不足、という課題があった。①、②の課題に関しては、伝熱面積を従来の 2 倍である  $4.73\times 10^{-4}\text{mm}^2$  とし、冷凍能力の高いサーモチラー（SMC 製、HRZ002-L1-DY、HRSH90-AN-20）を使用することで、製氷能力、温度安定性の改善を図った。③の課題に関しては、高出力のギヤードモータ

(三菱電機製, GM-SF-0.4kW-1/5) に変更し, インバータ (三菱電機製, FR-D720-0.4k) により任意に回転数の制御が行えるようにした. 先行研究<sup>(28)</sup>において, スクロース水溶液 5°Brix の氷膜の最大掻き取りトルクは 5N・m 程度であることから, 余力のある最大トルク 10N・m のモータを選定した. ④の課題に関しては, 従来はアクリル樹脂を用いていたが, 冷却を繰り返したことによる劣化が生じ, 本体が割れてしまうという課題があった. そこで, 靱性の大きいポリプロピレンを使用することにより, 強度と断熱性能を確保した.

粒子径の測定については, レーザー回折式の粒度分布測定装置 (Malvern Instruments Ltd 製, Spraytec) を用いた. 代表径として, 粒子群の体積と表面積の比であるザウター平均径を用いて評価を行った.

再結晶缶の伝熱面には, 熱流束センサ (Z2012-01) を設置し, データロガー (日置電機製, LR8510, LR8416) を用いて熱流束, 表面温度のデータ収集を行った.

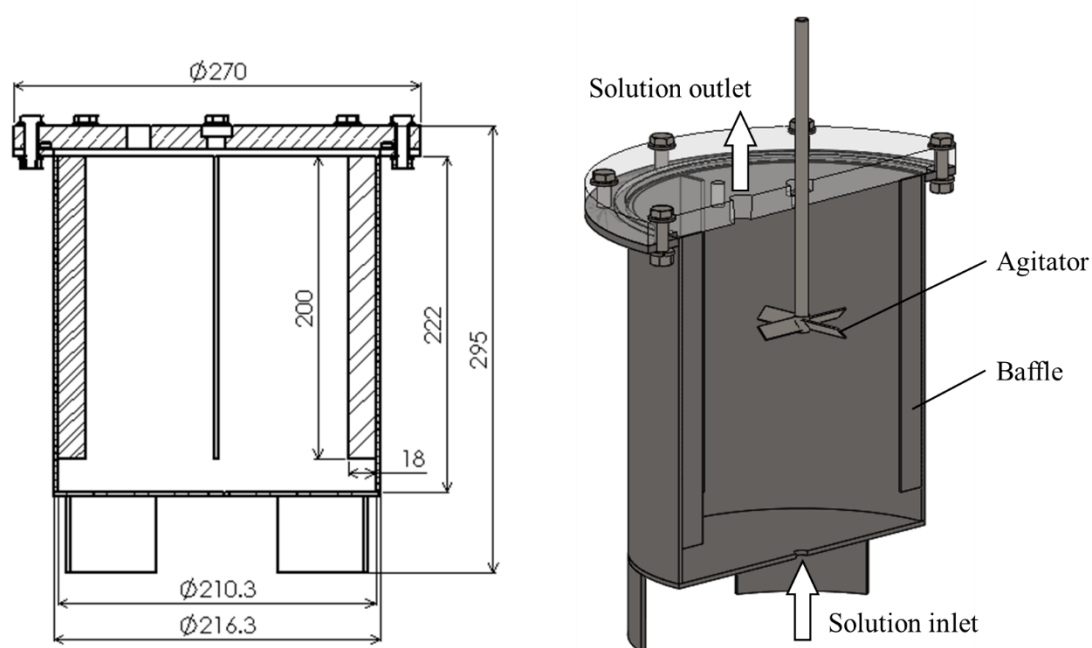


Fig. 5.1 再結晶缶の構造

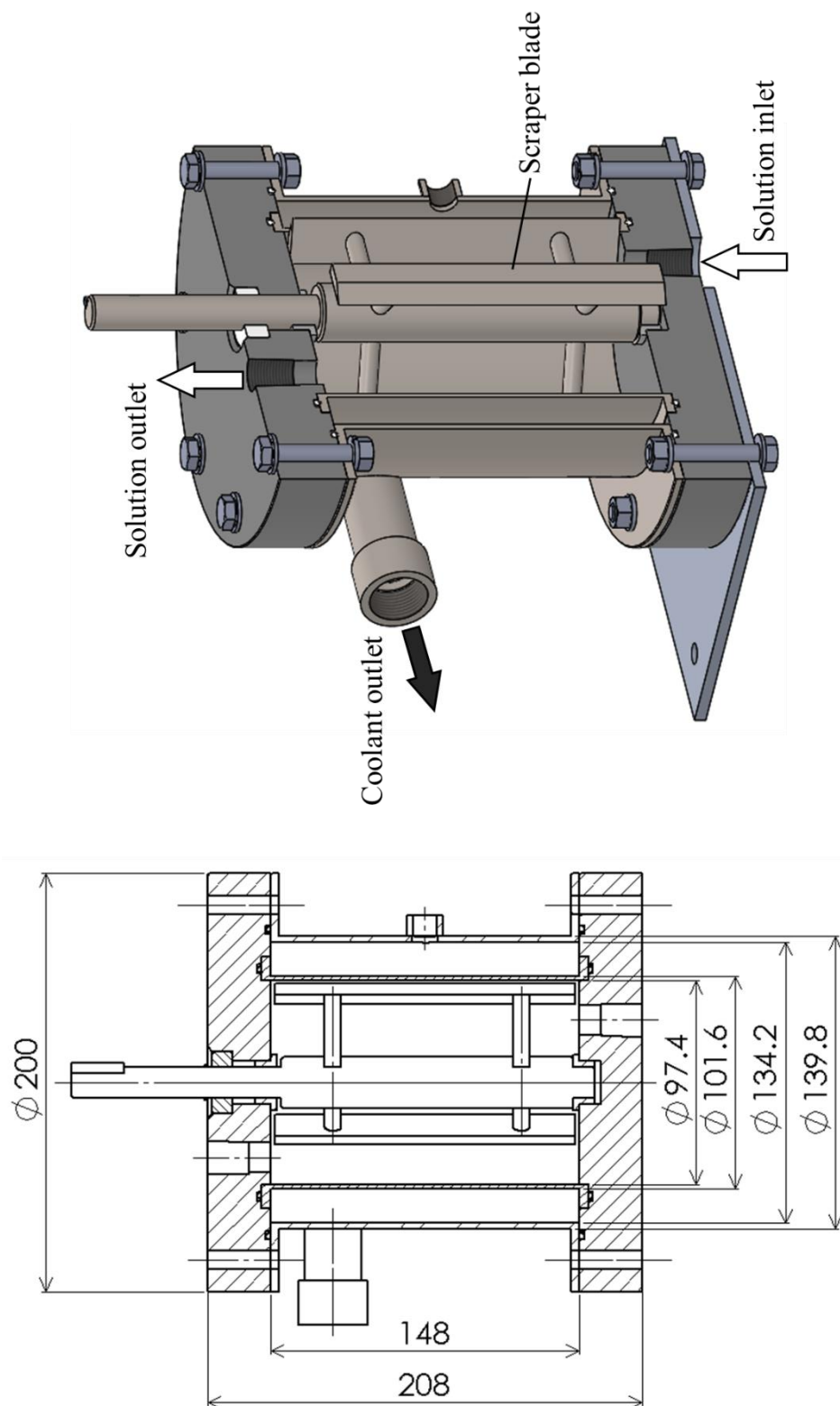


Fig. 5.2 製水機の構造



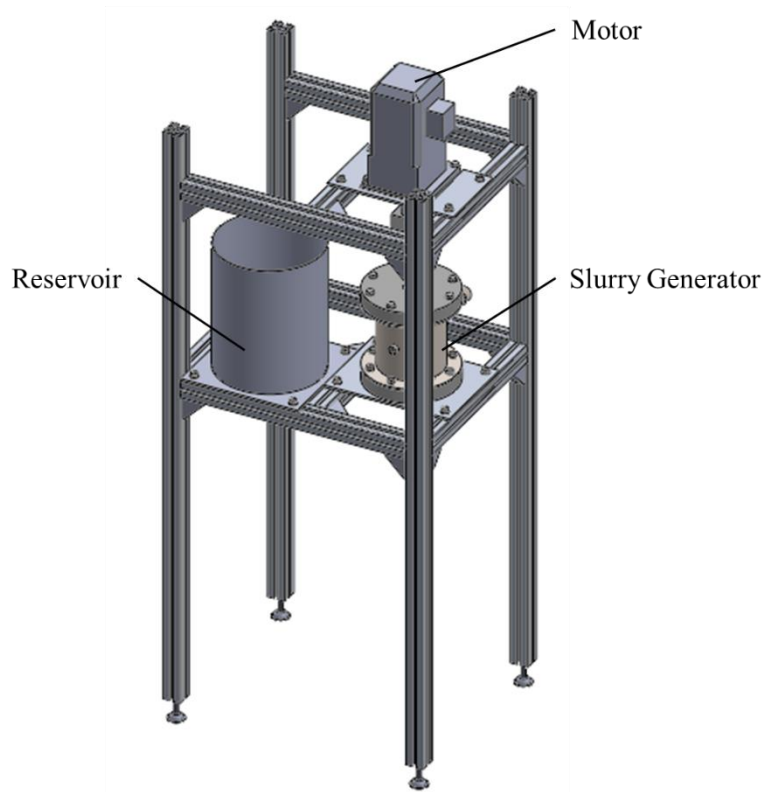


Fig. 5.3 製氷機架台

### 5.2.2 実験手順

実験条件を Table5.1, 実験装置を Fig. 5.4, 実験フローを Fig. 5.5 に示す. 本実験では, 純水生成装置 (ADVANTEC 製, RFP841AA) で生成した純水を用いて, スクロース (ナカライテスク製, Code 30403-84) を質量モル濃度  $0.325\text{mol/kg}$  ( $10^\circ\text{Brix}$ ) の濃度に調製した水溶液を用いた. まず, タンクに投入した溶液を Fig. 5.5 ①のフローにて  $12\text{L/min}$  で循環を行った. 掻き取り刃を  $360\text{min}^{-1}$  で回転させ, 冷媒温度  $-10^\circ\text{C}$  にて冷却した. 再結晶缶は  $Re_r = 15000$  ( $223\text{min}^{-1}$ ) で攪拌しながら冷媒温度  $-1.3^\circ\text{C}$  で冷却を行った. 氷が発生すると, Fig. 5.5 ②の循環フローに切り替えた. 氷発生から 30 分経過後, 製氷機の冷却温度を  $-2.7^\circ\text{C}$  に変更し, 伝熱面温度が安定するまで 5 分間待機した後, 溶液の流量を  $5\text{L/min}$  に変更した. これにより, 氷充填率 (*Ice Packing Factor*: 以下, *IPF*) の低下を最小限に抑え, 再結晶缶での氷粒子の滞留時間を長くすることができる. また, このとき再結晶缶のレイノルズ数も変更し, その後 120 分間氷粒子を熟成した. 溶液濃度のサンプリングは 10 分毎, 粒子径の測定は 15 分毎に Fig. 5.5 ③のフローにて行った. 濃度測定は, デジタル屈折計 (ATAGO 製, RX-5000i-Plus) を用いた. 温度等のデータはデータロガー (KEYENCE 製, NR-500, NR-TH08) を使用し, サンプリング周期は 0.5 秒とした. 実験は  $Re_r = 15000, 30000, 45000$  の 3 条件にて, それぞれ 3 回行った. これらの実験は  $15^\circ\text{C}$  に雰囲気管理された恒温室内で行った.



Table 5.1 実験条件

Conditions	Item	Unit	Value
Ice making	Concentration	[mol/kg]	0.325
	Liquid volume	[L]	9.3
	Scraper rotation speed	[min <sup>-1</sup> ]	360
	Generator rotational Reynolds number	[–]	22453
	Solution flow rate	[L/min]	12 to 5
	Coolant temperature	[°C]	–10 to –2.7
	Coolant flow rate	[L/min]	35
	Ambient temperature	[°C]	15
Aging	Coolant temperature	[°C]	–1.3
	Agitator rotation speed	[min <sup>-1</sup> ]	223,447,670
	Recrystallizer rotational Reynolds number	[–]	15000,30000,45000
	Aging time	[min]	120
Particle size measurement	Flow rate	[L/min]	0.9
	Sampling frequency	[kHz]	2.5
	Measurement time	[s]	10

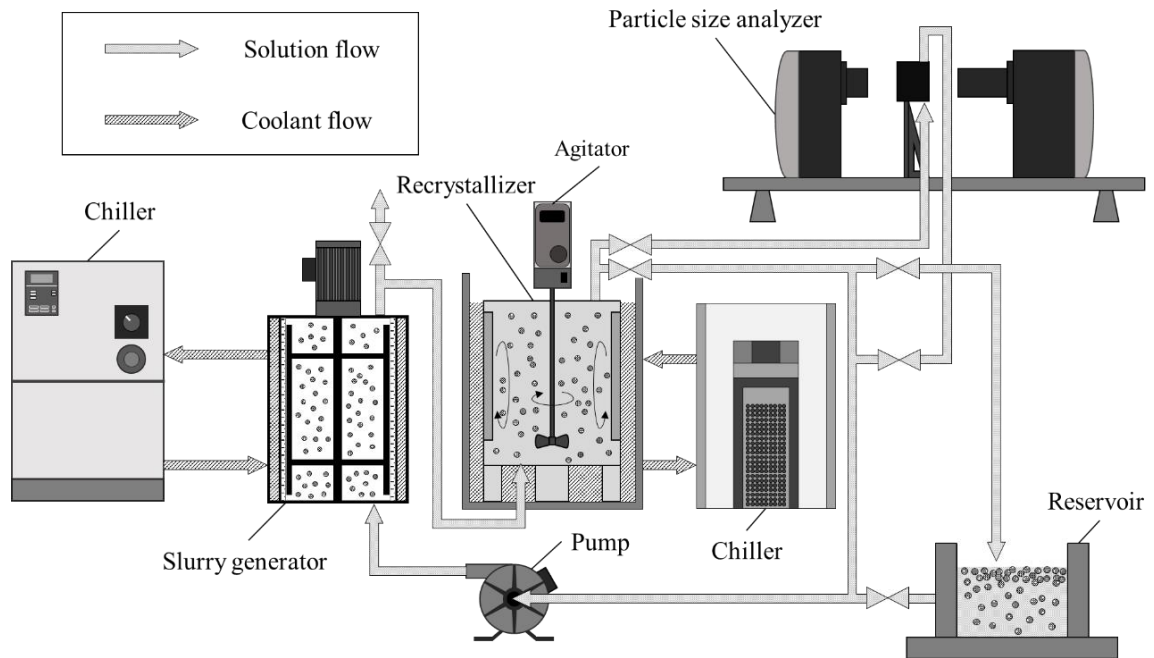


Fig. 5.4 実験装置

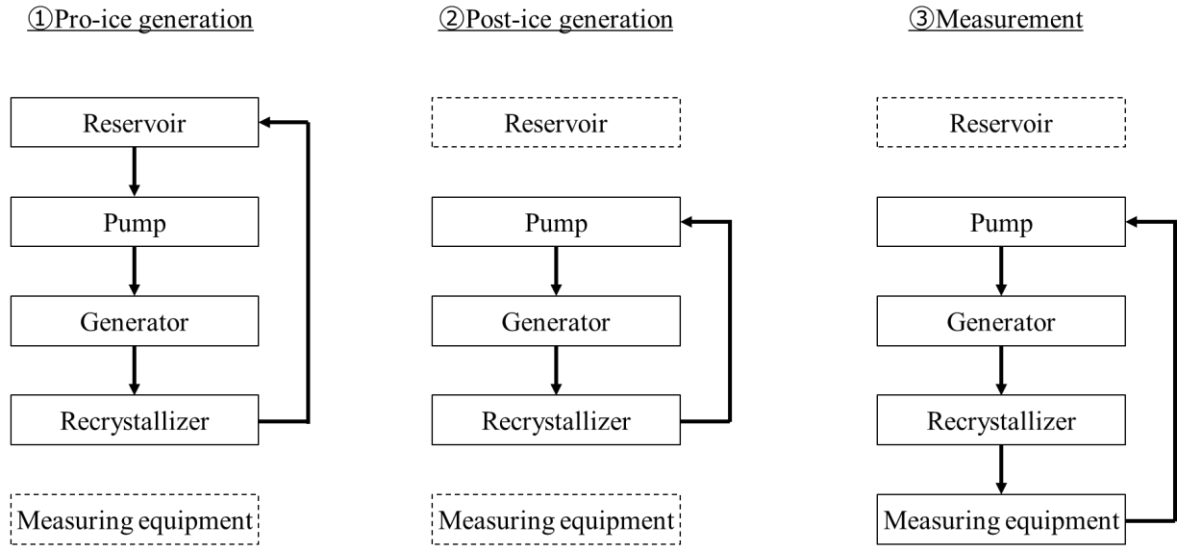


Fig. 5.5 実験フロー

### 5.3 実験結果と考察

ザウター平均径の経時変化を Fig. 5.6 に示す．時系列は熟成開始時（氷発生から 35 分後）を 0 としてプロットした． $Re_r = 15000$ ， $30000$ では，氷粒子径は時間とともに小さくなった一方， $Re_r = 45000$ では増加する傾向が得られた．このことから， $Re_r = 45000$ 以上の領域では，より均一な混合状態となり，大小の氷粒子の成長および融解速度が増加することにより Ostwald Ripening が促進されているといえる．

次に，累積百分率別の粒子径の経時変化を Fig. 5.7 に示す．粒子径は減少傾向にあるが，攪拌レイノルズ数の上昇とともにその減少率は小さくなる傾向にある．さらに，Fig. 5.8 に示す粒度分布を比較したところ，全体的な傾向として二峰性の粒度分布が得られた．熟成初期から 60 分後にかけては，全体的に小粒径側の粒子径のピークが僅かながらも上昇した．しかし，60 分～120 分後では， $Re_r = 30000$ ， $45000$ の小粒径側のピークのみが減少し， $Re_r = 15000$ のピークは増加する結果となった．これは，小粒径の氷粒子が熟成に使われ，個数が減少したためと考えられる．

Huige によると， $IPF$  は氷粒子径に関係があるとされている<sup>(26)</sup>ため， $IPF$  で評価を行った． $IPF$  の経時変化を Fig. 5.9 に示す． $Re_r = 15000$ ， $30000$ の  $IPF$  は緩やかに減少したが， $Re_r = 45000$ では 120 分で約 2%減少した．ここで，攪拌動力 $P[W]$ は，

$$P = \frac{2\pi N \cdot T}{60} \quad (5.1)$$

$T$  : 回転数 [ $\text{min}^{-1}$ ]

$N$  : トルク [ $\text{N} \cdot \text{m}$ ]

で表される．単位時間あたりの氷融解量 $m_{melt}$  [kg/s]は，再結晶缶の伝熱量 $Q$  [W]を用いて，

$$m_{melt} = \frac{P - Q}{L} \quad (5.2)$$

$L$  : 氷の融解熱 [J/kg]

で表される． $IPF$  の減少量 $IPF_d$ は，120 分間の融解量を $M_{melt}$  [kg]，全液量を $M_A$  [kg]とすると，

$$IPF_d = 100 \frac{M_{melt}}{M_A} \quad (5.3)$$

となる．本式から算出した  $IPF$  減少量と実際の  $IPF$  減少量との比較を Table5.2 に示す． $Re_r = 45000$ では，約 0.13kg の融解が生じ， $IPF$  の減少量は 1.34%であった．融解の大半が再結晶缶内で生じているにもかかわらず，ザウター平均径は増加した．本結果は，粒子径を減少させるよりも，粒子径を増加させる要因が支配的であることを意味する．

これらのことから，再結晶缶を用いた攪拌レイノルズ数による操作は氷粒子の増大に有効であるとの見通しを得た．しかし，氷粒子のさらなる増大には， $IPF$  や再結晶缶での滞留時間など，他の因子を考慮した検討が必要である．

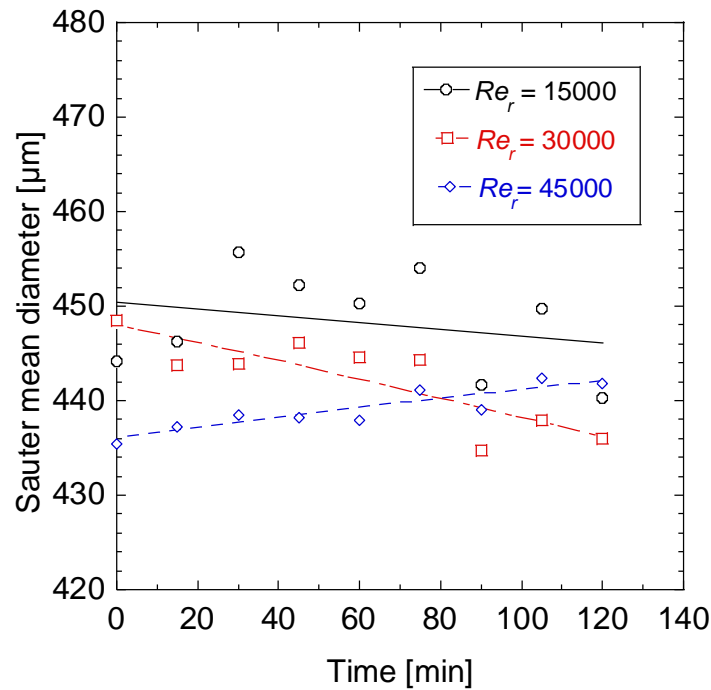


Fig. 5.6 ザウター平均径の経時変化

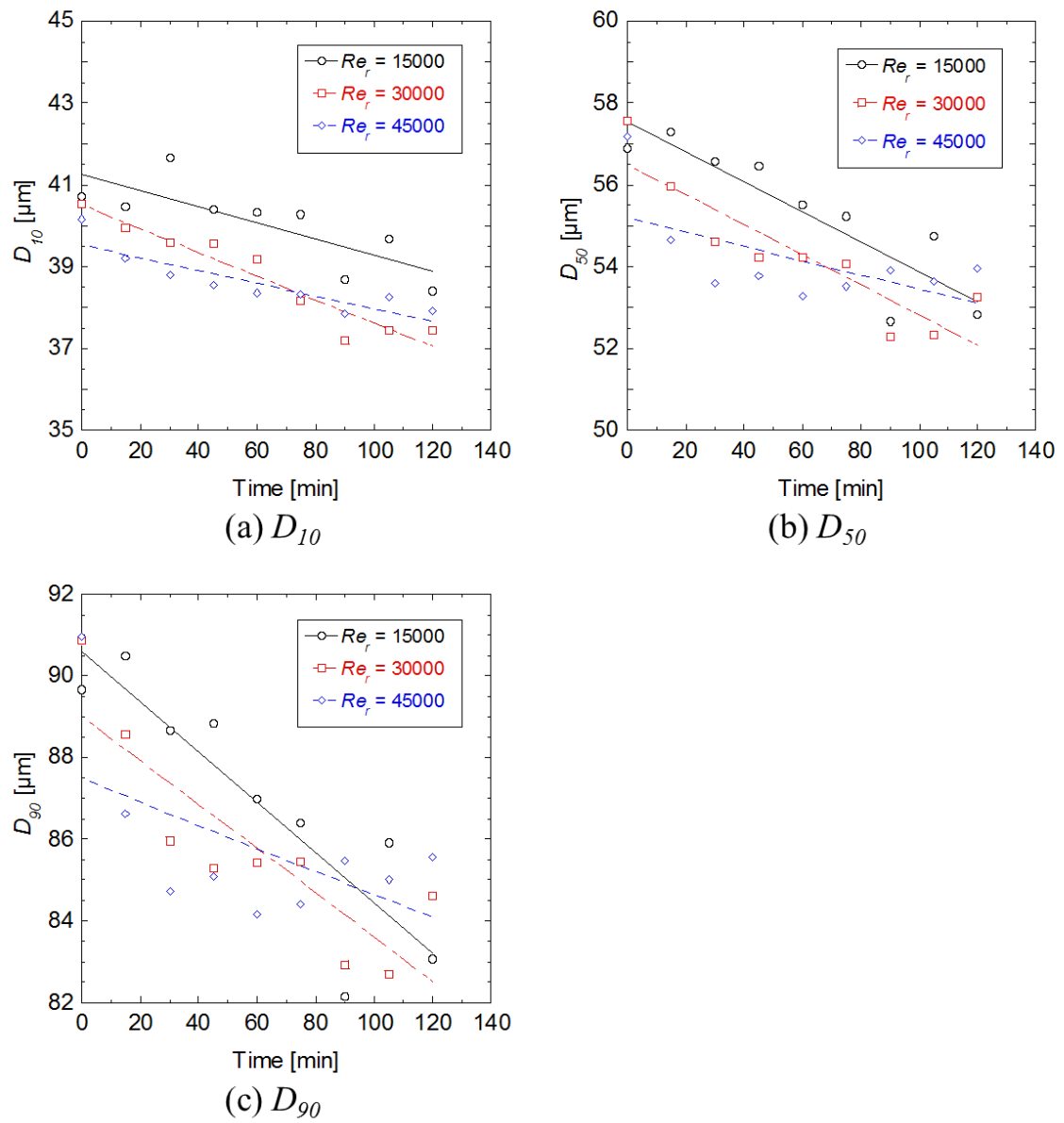
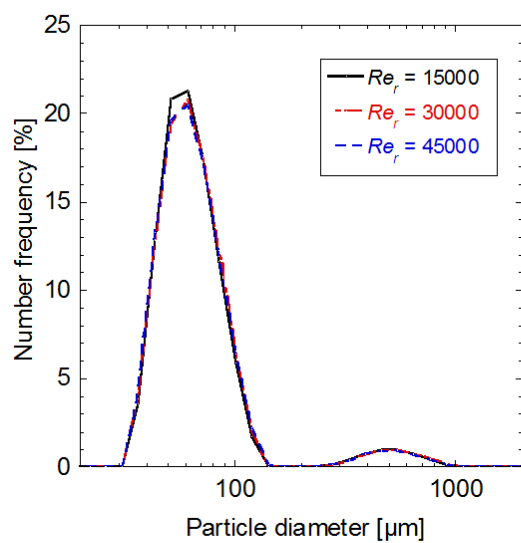
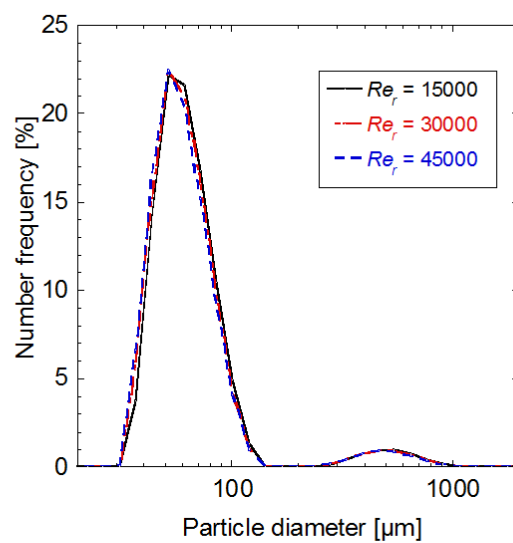


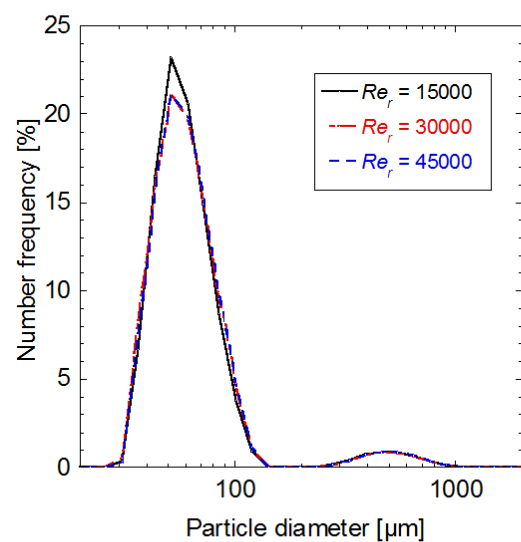
Fig. 5.7 累積百分率別の粒子径の経時変化



(a) Initial



(b) 60min



(c) 120min

Fig. 5.8 熟成時間別の粒度分布

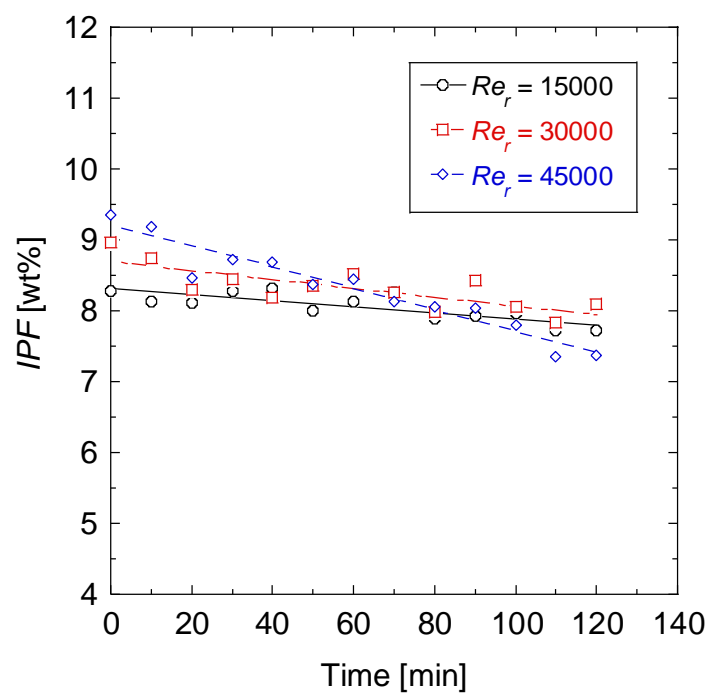


Fig. 5.9  $IPF$  の経時変化

Table 5.2  $IPF$  減少量の比較

$Re_r$ [-]	$P$ [W]	$Q$ [W]	$M_{melt}$ [kg]	$IPF$ decrement (theoretical) [%]	$IPF$ decrement (actual) [%]
15000	0.51	6.12	-0.12	-1.24	0.56
30000	3.60	6.07	-0.05	-0.52	0.88
45000	12.30	6.45	0.13	1.34	2.00

## 第6章 滞留時間分布の算出

### 6.1 実験目的

第5章では、再結晶缶による粒子径操作を試みたが、顕著な粒子増大に至らなかった。その理由としては、滞留時間不足により熟成が十分に行われていないことが挙げられる。攪拌槽は通常、槽内が完全混合状態であるとして解析されることが多い<sup>(29)</sup>が、実際の攪拌槽では、理想的な状態を満足することが少ない。本研究においても、再結晶缶内の流れには偏りが存在し、氷粒子の滞留時間に分布が生じていることが予想される。結晶缶における滞留時間分布は、結晶の質に関係する重要な因子であるとされている<sup>(30)</sup>ため、分布の状態を把握することは再結晶缶を設計する上で重要である。そこで、滞留時間分布の算出を目的に、トレーサー応答法を用いた実験を行った。

### 6.2 実験方法

#### 6.2.1 滞留時間分布関数

容積 $V$ [L]の反応器を流体が流量 $v$ [L/min]で定常的に流れている場合を考える。時刻 $t = 0$ sのとき、反応器入口において瞬間的にトレーサーを注入し、以降、出口のトレーサー濃度 $c$ [%]を連続的に測定する。時刻 $t \sim dt$ で反応器出口から排出されるトレーサーの割合を $g(t)dt$ とすると、滞留時間分布関数は、

$$g(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t)dt} \quad (6.1)$$

で表される<sup>(31)</sup>。続いて、平均滞留時間は、

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t g(t) dt \quad (6.2)$$

で定義され、完全混合状態の場合、空間時間

$$\tau = \frac{V}{v} \quad (6.3)$$

と一致する<sup>(32)</sup>。

また，滞留時間分布関数の無次元形は，

$$g(t)^* = g(t)\bar{t} \quad (6.4)$$

となる．次に，分散は，

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \int_0^\infty (t - \bar{t})^2 g(t) dt \\ &= \int_0^\infty (t^2 - 2\bar{t}t + \bar{t}^2) g(t) dt \\ &= \bar{t}^2 - \bar{t}^2 \end{aligned} \quad (6.5)$$

で表される．ここで，滞留時間分布関数の $n$ 次モーメントは，

$$\mu_n = \int_0^\infty t^n g(t) dt \quad (6.6)$$

で定義されるため， $\mu_2 - \mu_1^2$ は $\sigma^2$ と等価である．分散を平均滞留時間で無次元化した無次元分散 $\sigma^{*2}$ の平方根は，

$$\sigma^* = \frac{\sigma}{\bar{t}} \quad (6.7)$$

となり，変異係数と呼ばれる．変異係数の値は，押出し流れのとき $\sigma^* = 0$ ，完全混合流れのとき $\sigma^* = 1$ であり，攪拌状態の度合いを表す指標となるため，評価基準の一つとした．

### 6.2.2 実験手順

本実験で用いた装置を Fig. 6.1 に示す．再結晶缶は第 5 章で用いたものと同様であり，攪拌機（IKA 製，EUROSTAR 20）によって所定の攪拌レイノルズ数にて攪拌を行った．再結晶缶入口にはトレーサー注入孔が設けてあり，シリンジを用いてトレーサー液を注入できるようになっている．トレーサー液には市水を用いて調製した 60°Brix のスクロース水溶液を用いた．実験条件を Table 6.1 に示す．実験には市水を使用し，10°Brix のスクロース水溶液を基準とした流量，回転数を設定した．タンク（スイコー製，PT75W）内の水はマグネッ



トポンプ（三相電機製，PMD-331B6C）により送液され，流量計（KEYENCE 製，FD-M10AT）を介して再結晶缶より排出される．再結晶缶からの排出量と同流量の水をタンクへ連続的に供給した．タンクの液面高さおよび流量が安定したことを確認し，トレーサー液 20mL を瞬間的に注入した．その後，再結晶缶出口で 10 秒ごとに溶液濃度をサンプリングし，デジタル屈折計（ATAGO 製，RX-5000i-Plus）を用いて濃度測定を行った．実験は $Re_r = 15000, 30000, 45000$ の3条件にて，それぞれ3回行った．

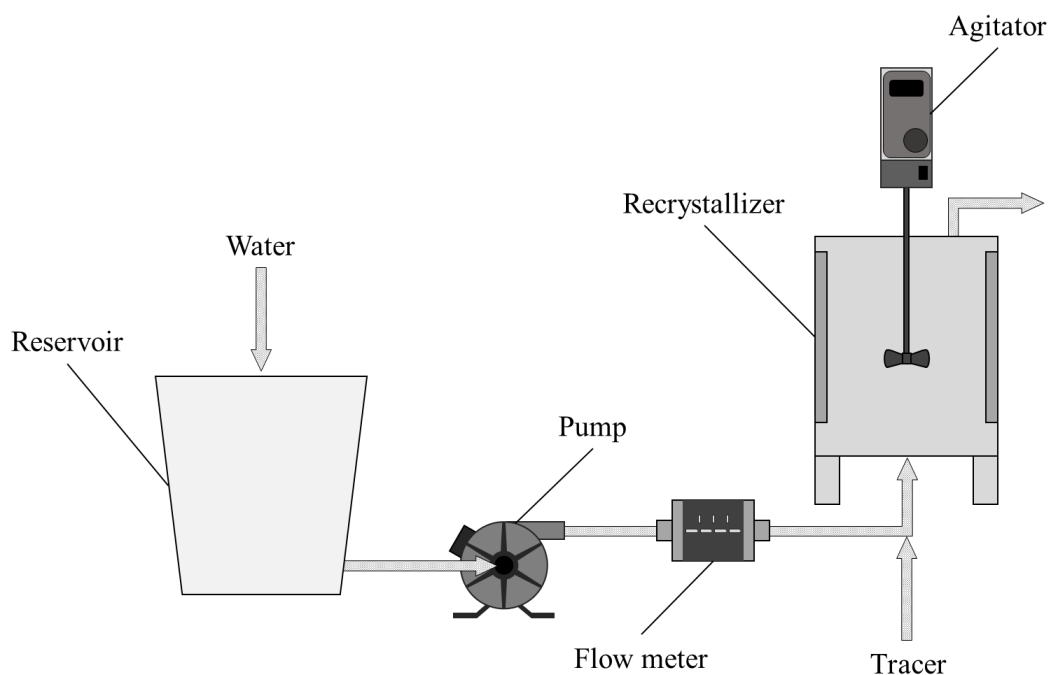


Fig. 6.1 実験装置

Table 6.1 実験条件

Solution	Reynolds number [-]	Flow rate [L/min]	Rotational Reynolds number [-]	Agitator rotation speed [min <sup>-1</sup> ]
Sucrose (10°Brix)	203	5.0	15000	223
	203	5.0	30000	447
	203	5.0	45000	670
Water	203	3.6	15000	161
	203	3.6	30000	323
	203	3.6	45000	484

### 6.3 実験結果と考察

滞留時間分布を Fig. 6.2 に示す．トレーサーの排出は $Re_r = 15000$ において 410 秒， $Re_r = 30000$ で 400 秒， $Re_r = 45000$ で 380 秒続き，高攪拌レイノルズ数であるほど全てのトレーサー排出に要する時間が短くなる傾向であった．しかし，滞留時間分布関数に大きな変化は見られなかった．次に，無次元化した滞留時間分布を Fig. 6.3 に示す．横軸は時間を平均滞留時間で無次元化した $t/\bar{t}$ ，縦軸は滞留時間分布関数に平均滞留時間を乗じた $g^*(t) = g(t)\bar{t}$ を表している．ここでも Fig. 6.2 と同様，レイノルズ数によって分布の形にほとんど差は見られない．そこで，平均滞留時間での比較を行った．

攪拌レイノルズ数と平均滞留時間の関係を Fig. 6.4 に示す．攪拌レイノルズ数が高くなるにしたがい，平均滞留時間は増加する傾向となったが， $Re_r = 30000 \sim 45000$ ではわずかに減少した．標準偏差を示すエラーバーから，攪拌レイノルズ数上昇に伴い，誤差範囲が小さくなった．これは，再結晶缶内の攪拌および混合状態が一様になったためといえる．また，Fig. 6.4 中に実線で示す空間時間 $\tau$ は $7.7 \times 60 / 3.6 \cong 128$ 秒であった．理想的な状態であれば，平均滞留時間はこれに一致するはずであるが，測定値の方が約 35～40 秒短い．これは，死空間の存在が影響していると考えられる．そこで，朝木らの報告<sup>(33)</sup>を参考に，再結晶缶の体積に対する死空間の割合を算出した．

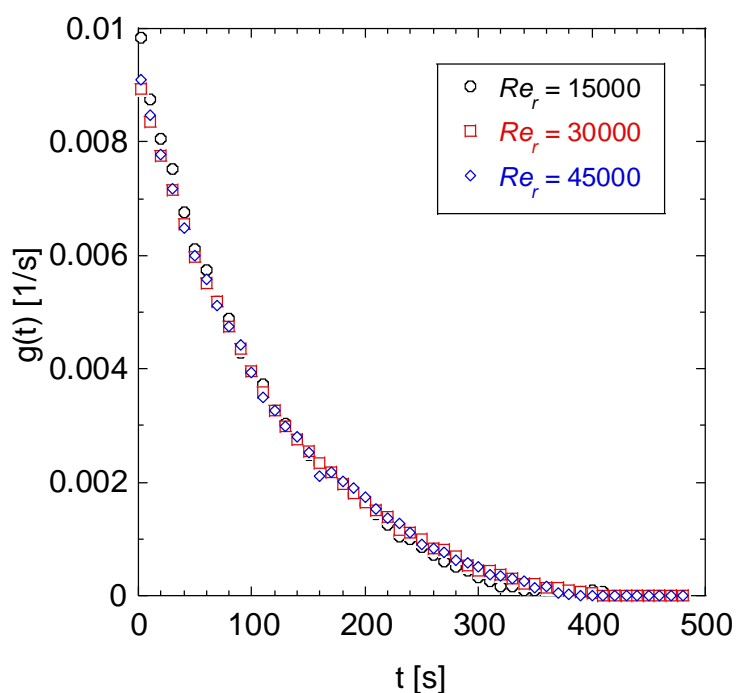


Fig. 6.2 滞留時間分布

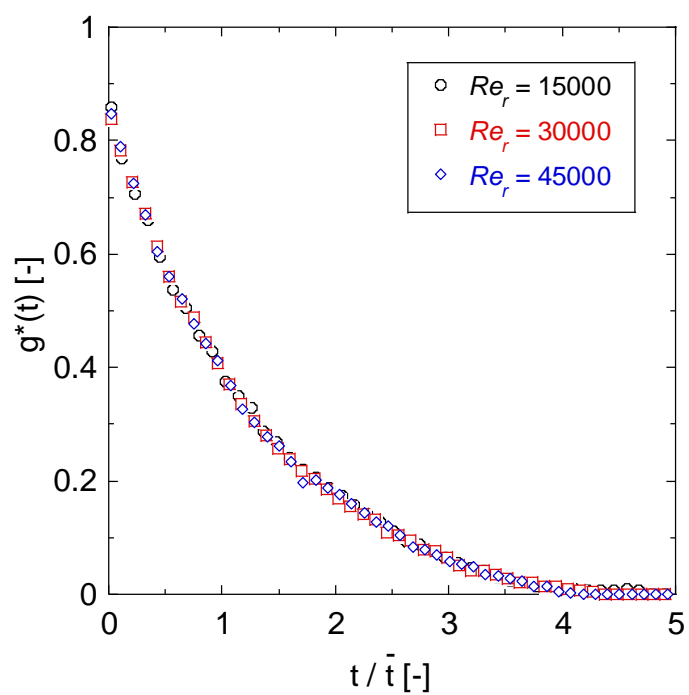


Fig. 6.3 無次元化した滞留時間分布

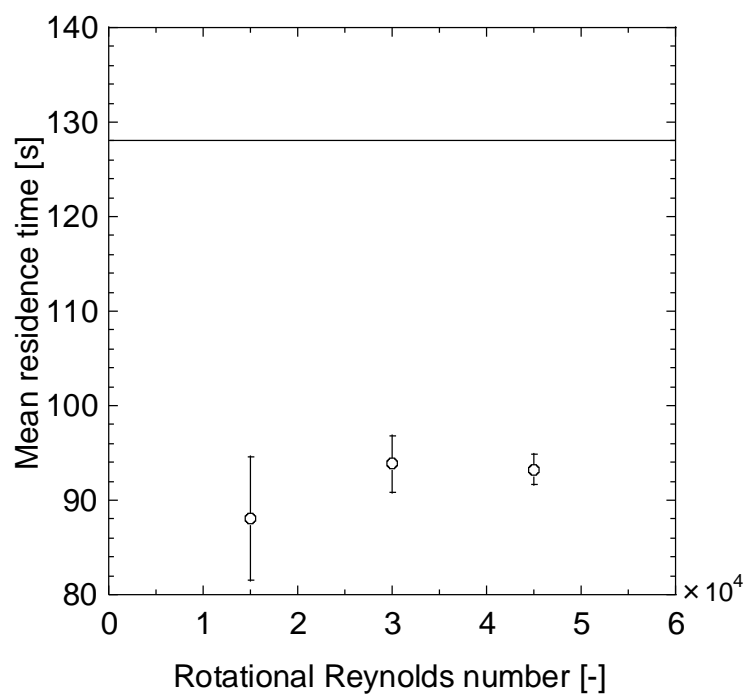


Fig. 6.4 攪拌レイノルズ数と平均滞留時間の関係

混合モデルを Fig. 6.5 に示す．再結晶缶内の流れを栓流，完全混合，死空間の 3 つに分け，それぞれの体積を  $V_p$  [L]， $V_c$  [L]， $V_d$  [L] とすると，再結晶缶の体積  $V$  [L] は，

$$V = V_p + V_c + V_d \quad (6.8)$$

で表される．次に，完全混合部分の物質収支式は，

$$0 - cv = V_c \frac{dc}{dt} \quad (6.9)$$

$c$  : トレーサー無次元濃度 [-]

$v$  : 流量 [-]

$t$  : 時間 [s]

となる．初期条件  $t = 0$  のとき  $c = c_0 (= V_{tr}/V_c)$  を用いて  $c/c_0$  について解くと，

$$\frac{c}{c_0} = \exp\left(-\frac{v}{V_c}\right)t \quad (6.10)$$

$c_0$  : トレーサー初期無次元濃度 [-]

が得られる．ここで，初期濃度  $c_0$  [-]，無次元時間  $\theta$  [-] をそれぞれ

$$c_0 = \frac{V_{tr}}{V} \quad (6.11)$$

$V_{tr}$  : トレーサー液量 [L]

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (6.12)$$

$\tau$  : 空間時間 [min]

で定義すると，式(6.10)は，

$$C = \frac{c}{c_0} = \frac{V}{V_c} \exp\left(-\frac{V}{V_c} \theta\right) \quad (6.13)$$

となる．また，トレーサーが栓流部を通過するのに要する時間 $t_p[\text{min}]$ を無次元化すると，

$$\theta_p = \frac{t_p}{\tau} \quad (6.14)$$

となる．式(6.13)は完全混合部分についての関数であるため，混合モデル全体の滞留時間分布関数は，

$$C = \frac{V}{V_c} \exp\left\{-\frac{V}{V_c} (\theta - \theta_p)\right\} \quad (6.15)$$

で表される．次に， $V_p$ ， $V_c$ ， $V_d$ の計算方法を述べる．まず， $t_p$ に関して

$$t_p = \frac{V_p}{v} \quad (6.16)$$

が成立する．本式と式(6.3)，式(6.14)，より，

$$\theta_p = \frac{t_p}{\tau} = \frac{V_p}{V} \quad (6.17)$$

が得られ， $t_p$ を測定することで $V_p/V$ を求めることができる．ここで，無次元平均滞留時間 $\bar{\theta}[-]$ は，

$$\bar{\theta} = \theta_p + \frac{V_c}{V} \quad (6.18)$$

で表される．式(6.8)，式(6.17)を用いると，

$$\frac{V_d}{V} = 1 - \bar{\theta} \quad (6.19)$$

が得られ、 $V_d/V$ を求めることができる。また、 $\bar{\theta}$ は、

$$\bar{\theta} = \frac{\bar{t}}{\tau} \quad (6.20)$$

と表すことができる。最後に、 $V_c/V$ は、

$$\frac{V_c}{V} = 1 - \left( \frac{V_p}{V} + \frac{V_d}{V} \right) \quad (6.21)$$

で求められる。

$V_d/V$ の計算結果を Table6.2 に示す。攪拌レイノルズ数の増加に伴い、死空間の割合は減少傾向にあるが、 $Re_r = 45000$ においても 26%の死空間が存在している。これは、再結晶缶の内径に対して入口の直径が小さく、容器入口の隅部で流れが停滞したことが原因の一つだと考えられる。

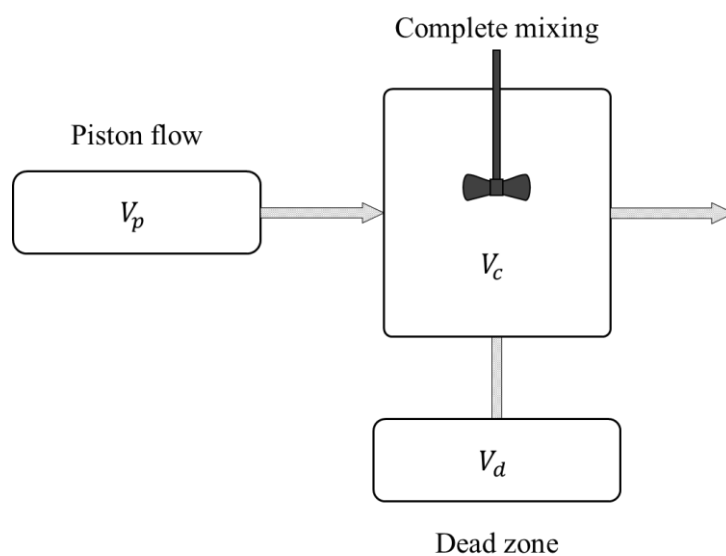


Fig. 6.5 混合モデル

Table 6.2  $V_d/V$ の計算結果

Rotational Reynolds number [–]	$V_d/V$ [%]
15000	30.5
30000	26.1
45000	26.0

次に、攪拌レイノルズ数と変異係数の関係を Fig. 6.6 に示す。  $Re_r = 15000 \sim 30000$  では変異係数が上昇したが、  $Re_r = 30000 \sim 45000$  では、ほとんど差が見られなかった。そのため、これ以上の攪拌レイノルズ数の領域では、攪拌状態が安定化していくと推測される。

2.4 節の実験では、ザウター平均径が平均滞留時間の 0.578 乗に比例することが分かっている。この関係から、例として  $100\mu\text{m}$  の氷粒子が  $200\mu\text{m}$  まで成長するのに必要な時間を計算すると、およそ 60 分以上の滞留時間が必要である。ここで、第 5 章の実験装置において滞留時間 60 分となる溶液流量を式(6.3)より求めると、  $0.13 \text{ L/min}$  を得る。しかし、この流量について、氷粒子を安定的に循環するという観点からでは現実的でなく、配管の閉塞を招く原因となってしまう。

実際のスラリーアイスでは、  $IPF$  の増加に伴う高粘性化により、攪拌および混合状態がさらに悪化すると推測される。永田らは、高粘度液の攪拌にはリボン翼が効果的であると報告している<sup>(34)</sup>。また、上ノ山らは、塩化カリウム水溶液を用いた実験を行い<sup>(35)</sup>、大型翼を用いた晶析操作が大粒径かつシャープな粒度分布の結晶を得るために有効であるとしている。

以上のことから、攪拌レイノルズ数操作により平均滞留時間を増加することが可能である見通しを得たが、攪拌状態が滞留時間に大きく影響することも明らかとなった。そのため、再結晶缶設計の際には、滞留時間をさらに長くする工夫が必要である。具体的には、バイパスラインの設置、停滞を防ぐための円錐形のボトム形状、高粘度に対応した大型攪拌翼の選定等が考えられる。加えて、製氷能力に応じた再結晶缶の容積を決定することも重要である。

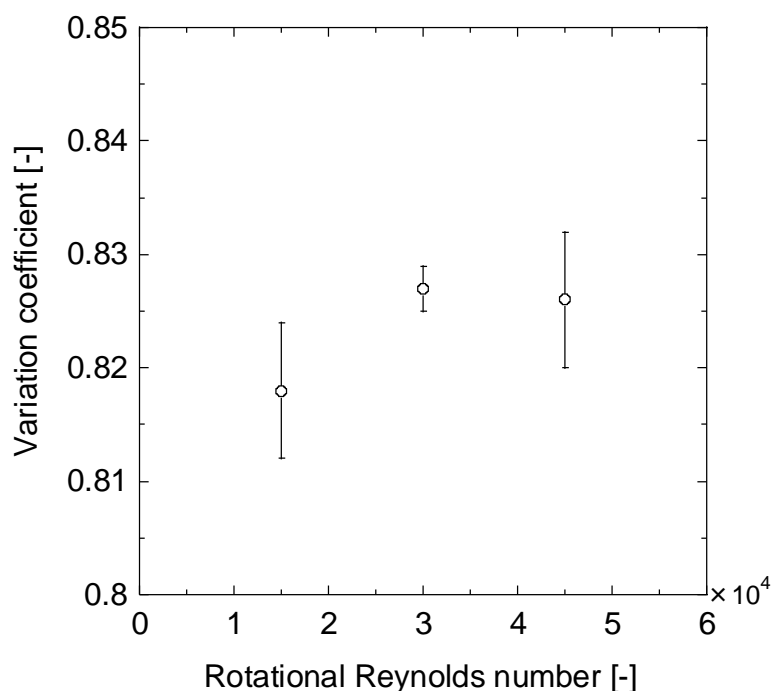


Fig. 6.6 攪拌レイノルズ数と変異係数の関係

## 第7章 結言

本稿では、単成分水溶液から生成される氷粒子を増大させる方法について実験的な検証を行った。

まず、既存のスラリーアイス生成装置を用いて、Ostwald Ripening 現象の実験的検証を行った。3 時間の製氷で氷粒子径は約 250 $\mu\text{m}$  増加し、Ostwald Ripening 現象により熟成が行えることを示し、氷粒子径は熟成時間の 0.578 乗に比例することを見出した。

次に、代表的な液状食品の 3 成分（スクロース、塩化ナトリウム、エタノール）を用いて、製氷機による氷粒子径操作の検証を行った。ザウター平均径は攪拌レイノルズ数の上昇とともに増加した。これは、Ostwald Ripening による効果といえる。しかし、スクロース、塩化ナトリウムでは  $Re_r = 4000$  以上、エタノールでは  $Re_r = 5000$  以上の領域において粒子径が減少した。これは、2 次核発生が関係していると考えられる。また、溶質による粒子径の違いについては、分子量や水分活性が関係していることが示唆された。

続いて、ポリアミド粒子を用いて Contact Nucleation 機構について実験を行った。攪拌による粒子の変形は見られず、攪拌レイノルズ数の上昇により粒子の分散性が良好になる傾向が得られた。しかし、氷粒子の特性等のデータが不十分であるため、氷粒子に本実験の結果を適用するには、今後別の方法を検討する必要がある。

さらに、簡易的なシステムにて、より一層の粒子増大を目的に、再結晶缶を用いた氷粒子径操作を行った。攪拌レイノルズ数を増大させると、氷粒子の融解および成長速度が増加することにより Ostwald Ripening が促進されることが明らかとなった。しかし、氷粒子のさらなる増大には、IPF や再結晶缶での滞留時間など、他の因子も考慮する必要がある。

最後に、再結晶缶における滞留時間分布の算出を行った。攪拌レイノルズ数の操作により平均滞留時間を増加することが可能である見通しを得たが、攪拌状態が滞留時間に大きく影響することも明らかとなった。そのため、今後再結晶缶の設計を行う際には、バイパスラインの設置、停滞を防ぐための装置形状、高粘度に対応した大型攪拌翼の選定、滞留時間をさらに長くする等の工夫が必要である。



## 参考文献

- (1) 日本フーズスペシャリスト協会, 食品の消費と流通 (2008), 建帛社.
- (2) 芝崎希美夫, 田村馨, よくわかる食品業界 最新版 (2003), 日本実業出版社.
- (3) 食品流通構造改善促進機構, 食品流通ハンドブック 2011 年版 (2011), p. 174.
- (4) 瀬口正晴, 八田一, 食品学各論 (2003), 化学同人.
- (5) 岡部豊彦, “液状食品の冷凍濃縮”, 農産加工技術研究会誌, Vol. 8, No. 2 (1961), pp. 98-104.
- (6) 松野隆一, 中村厚三, 古田武, 田門肇, 濃縮と乾燥 (1989), 光琳.
- (7) 福谷敬三, 隅田孝司, “液状食品の凍結濃縮”, 冷凍, Vol. 63, No. 730 (1988), pp. 835-838.
- (8) 白井義人, “凍結濃縮技術とその最近の動向”, 日本冷凍空調学会論文集, Vol. 18, No. 4 (2001), pp. 365-375.
- (9) O. Miyawaki, “Water and freezing in food”, Food Sci. Technol. Res, Vol. 24 (2018), pp. 1-21.
- (10) 宮脇長人, “スイカ類の果汁の濃縮について”, 日本食品科学工学会誌, Vol. 66, No. 8 (2019), pp. 309-313.
- (11) 裏承権, 宮脇長人, 荒井綜一, “前進凍結濃縮法における凍結界面状態の制御とその凍結濃縮効果に及ぼす影響”, 低温生物工学会誌, Vol. 40, No. 2 (1994), pp. 29-32.
- (12) Carol E. Smith, Henry G. Schwartzberg, “Ice Crystal Size Changes During Ripening in Freeze Concentration”, Biotechnology Process, Vol. 1, No. 2 (1985), pp. 111-119.
- (13) 三輪茂雄, 粉体工学通論 (1981), 日刊工業新聞社.
- (14) 下山田真, 柴田正人, 石川敬一, 浅沼幸治, 渡邊乾二, “凍結濃縮系における溶液と冷媒の温度差制御による大粒径氷晶の調製” 日本食品工学会誌, Vol. 44, No. 1 (1997), pp. 59-61.
- (15) Yoshihito Shirai, Takayuki Sugimoto, Masayuki Hashimoto, Kazuhiro Nakanishi, Ryuichi Matsuno, “Mechanism of Ice Growth in a Batch crystallizer with an External Cooler for Freeze Concentration”, Agricultural and Biological Chemistry, Vol. 51, No. 9 (1987), pp. 2359-2366.
- (16) Atsuko Kobayashi, Yoshihito Shirai, “A Method for Making Large Agglomerated Ice Crystals for Freeze Concentration”, Journal of Food Engineering, Vol. 27 (1996), pp. 1-15.
- (17) 松野隆一, 白井義人, 中西一弘, “氷核発生・成長の機構と凍結濃縮”, 日本食品低温保蔵学会誌, Vol. 15, No. 1 (1989), pp. 28-33.
- (18) 久保田徳昭, 河上忠男, “水溶液からの 1 次核発生の解析”, 化学工学論文集, Vol. 2, No. 6 (1976), pp. 556-560.

- (19) 久保田徳昭, “溶液晶析における 2 次核発生と結晶成長”, 石膏と石灰, Vol. 1993, No. 242 (1993), pp. 50-58.
- (20) 久保田徳昭, “2 次核発生”, 日本海水学会誌, Vol. 46, No. 2 (1992), pp. 103-107.
- (21) 白井義人, “氷晶結の 2 次核発生および成長と凍結濃縮”, 日本農芸化学会誌, Vol. 61, No. 9 (1987), pp. 1129-1132.
- (22) 萩原知明, “凍結食品中の氷結晶の再結晶化挙動に関する研究”, 日本食品工学会誌, Vol. 11, No. 4 (2010), pp. 169-175.
- (23) 萩原知明, “冷凍食品の品質劣化と氷結晶の再結晶化”, 低温生物工学会誌, Vol. 62, No. 1 (2016), pp. 21-24.
- (24) 萩原知明, “冷凍食品中の氷の再結晶化と水分子の運動性との関連”, 日本食品科学工学会誌, Vol. 60, No. 8 (2013), pp. 450-455.
- (25) P. Pronk, T.M. Hansen, C.A. Infante Ferreira, G.J. Witkamp, “Time-dependent behavior of different ice slurries during storage”, International Journal of Refrigeration, Vol. 28, No. 1 (2005), pp. 27-36.
- (26) N. J. J. Huige, “Nucleation and growth of ice crystals from water and sugar solutions in continuous stirred tank crystallizers,” Ph. D. Dissertation, Univ. Eindhoven, The Netherlands (1972).
- (27) 櫛田寿恵, 辻美保子, 豊沢功, 中川昌平, 宮川金次郎, 食品化学 (1980), 化学同人.
- (28) 竹内悠規, “懸濁結晶法による凍結濃縮システムの伝熱面に形成される氷膜の性状に関する研究”, 高知工科大学大学院修士論文 (2016).
- (29) 佐藤一省, 井上一郎, “攪拌槽の混合特性とスケールアップ”, 化学工学, Vol. 37, No. 9 (1973), pp. 937-943.
- (30) 長島義悟, 前田伸一, “横型結晶缶の缶液流動特性”, 化学工学論文集, Vol 3, No. 4 (1977), pp. 371-375.
- (31) 太田口和久, ベーシック反応工学 (2015), 化学同人.
- (32) 草壁克己, 増田隆夫, 反応工学 (2010), 三共出版.
- (33) 朝木善次郎, 小浜聡, 照田伸二, 近藤良夫, “矩形反応容器内における滞留時間分布”, 日本鉱業会誌, Vol. 99, No. 1144 (1983), pp. 479-484.
- (34) 永田進治, 柳本督通, 横山藤平, “高粘度液の攪拌に関する研究”, 化学工学, Vol. 21, No. 5 (1957), pp. 278-286.
- (35) 上ノ山周, 仁志和彦, “晶析槽内における結晶成長過程に及ぼす攪拌操作の影響”, 日本海水学会誌, Vol. 56, No. 5 (2002), pp. 350-356.

## 謝辞

本論文は筆者が高知工科大学工学研究科基盤工学専攻，知能機械システム工学コース，ものづくり先端技術研究室に在籍中の研究成果をまとめたものである．同専攻の准教授である松本泰典先生には，研究遂行にあたって終始，熱心で細やかなご指導を戴いた．ここに感謝の意を表する．また，田村健太氏をはじめ，同研究室の各位には日頃より多方面において有益なご助言を戴いた．ここに感謝の意を表する．