

2019（令和元）年度 修士学位論文

水溶液を用いた氷膜の熱伝導現象に関する研究

Thermal conduction phenomenon of ice film
made from aqueous solution

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

1225038 田村 健太

指導教員 松本 泰典

目次

第1章 緒論.....	1
1.1. 背景.....	1
1.1.1. 食品の安全性と品質.....	1
1.1.2. 凍結濃縮法と原理.....	2
1.1.3. 凍結濃縮法の分類.....	3
1.1.4. スラリーアイス生成システムを応用した懸濁結晶法.....	5
1.2. 研究目的.....	6
1.3. 論文構成.....	7
第2章 糖類の水溶液における凝固点算出実験.....	8
2.1. 目的.....	8
2.2. 実験方法.....	8
2.3. 実験結果.....	9
第3章 糖類の水溶液における氷膜の熱伝導率算出実験.....	10
3.1. 目的.....	10
3.2. 実験方法.....	10
3.3. 熱収支モデル.....	12
3.4. 実験結果と考察.....	13
3.4.1. 氷膜内の溶質濃度.....	13
3.4.2. 氷膜厚さの分類理論.....	14
3.4.3. 氷膜の熱伝導率.....	18
第4章 純水を用いた算出法の有効性確認実験.....	22
4.1. ポリイミドテープによる熱流束の計測値変化.....	22
4.1.1. 目的.....	22
4.1.2. 実験方法.....	22
4.1.3. 熱モデル.....	25
4.1.4. 実験結果と考察.....	26
4.2. 種氷を用いた純水における氷膜の熱伝導率算出.....	36
4.2.1. 目的.....	36
4.2.2. 実験方法.....	36
4.2.3. 熱モデル.....	37
4.2.4. 実験結果と考察.....	38
第5章 スクロース水溶液における氷膜の熱伝導率算出実験.....	40
5.1. 目的.....	40
5.2. 実験方法.....	40

5.3.熱モデル.....	42
5.4.実験結果と考察.....	43
5.4.1.氷膜内の溶質濃度	43
5.4.2.氷膜の熱伝導率	44
5.4.3.氷膜内の溶質モデルの検討.....	49
第6章 結言	55
参考文献	
謝辞	

第 1 章 緒論

1.1. 背景

1.1.1. 食品の安全性と品質

近年、社会環境が変化して食品加工業の発展も伴い、我々の食生活は著しく変貌を遂げている。個人のニーズと相まり食品に嗜好性や利便性、機能性が追求され、数多くの加工食品が市場へ流通している。このことから、食品の品質や表示に対する社会制度については、食品に対してより厳格に消費者へ提供することが食品産業界に求められている。食品の嗜好的品質の要素として、形や色、傷の有無などの視覚による外観要素と手触りや口触りなどの触覚による食感要素、および香りや味などの嗅覚と味覚による香味要素の 3 つが挙げられる。しかし、食品の品質には栄養的品質、安全性を含める必要がある¹⁾。

食品の安全性として殺菌・滅菌の処理は必須であるが、保存時などに微生物の繁殖を防ぐことも重要である。微生物の繁殖に深く関わるパラメータとして水分活性が挙げられる。これは食品の保存性を示す指標の 1 つであり、

$$a_w = \frac{p_w}{p_w^*} \quad (1-1)$$

a_w : 水分活性[-]

p_w : 食品中の水蒸気圧[Pa]

p_w^* : 飽和水蒸気圧[Pa]

で表されるように、食品の水蒸気圧を純水の水蒸気圧で除した値である。食品中に含まれる水分は、主に自由水と結合水に分類される。自由水は水分子の運動が自由であり、温度や湿度の変化により容易に相変化が起こり、さらに物質を溶解させることができる。それに対して結合水は、水分子がたんぱく質や炭水化物等の他の成分と水素結合しており、水分子の運動が不活性化している状態であり、相変化が起こりにくいという特徴がある。微生物が繁殖に用いられるのは自由水である。このため、同じ水分量であっても水分活性の低い方が微生物の繁殖を抑えられる。したがって、水分活性を把握することは食品の微生物増殖による食品腐敗、酵素作用による変色などの品質劣化の抑制、および食品の保存性を高めるために実用上で重要となる。

主な微生物の生育限界となる水分活性を表 1-1 に示す。一般的に生鮮食品の水分活性が 0.98 以上であると微生物が増殖しやすい。しかし、主な食中毒原因菌は、水分活性が 0.94 以下のときに増殖できない。また、水分活性 0.50 以下になると全ての微生物は繁殖できないとされている。

表 1-1 主な微生物の成限界水分活性

種類	生育限界水分活性[-]	種類	生育限界水分活性[-]
ほとんどの細菌類	0.90	ウエルシュ菌	0.96~0.97
サルモネラ菌	0.94~0.97	ボツリヌス菌	0.94~0.96
大腸菌	0.94~0.96	酵母	0.80
黄色ブドウ球菌	0.86~0.88	真菌(カビ)	0.80
好塩細菌	0.75~0.80	耐乾燥カビ	0.65~0.75
好浸透圧酵母	0.60~0.65	繁殖不可	0.50

食品中の水分活性を低下させる食品加工は、乾燥、濃縮、および塩・砂糖漬けの主に3つ操作がある。

乾燥は、食品の保存期間の延長や素材適正を増すことを目的に行われる。また、工業的には包装・貯蔵・輸送などのコストダウンの効果がある他に、するめ、ビーフジャッキーのように食品に新たなテクスチャーを与えたり、食品の加工を容易にする場合などにも用いられる。工業分野においては人工乾燥法がほとんどで、その手法は加熱乾燥が代表的である。この乾燥法の中で真空乾燥、噴霧乾燥などは、食品の加熱による品質変化を防ぐために、より低温での操作を行うときに用いられている。また、マイクロ波乾燥、泡沫乾燥、凍結乾燥といった新しい乾燥方法の開発が進められ、実用化されている。

濃縮とは水溶液中の水分を取り除くことにより濃度を高める操作であり、ある一定濃度になると、微生物の細胞と濃縮液間の浸透圧が増加することで細胞原形質の破壊による死滅も可能である。また、味や芳香成分が希薄な果汁などの食品については、濃縮することで本来有する独自の特徴を際立たせることができるため、液状食品の濃縮において着目されている。液状食品に用いられる濃縮法としては、主に加熱蒸発法、膜濃縮法、凍結濃縮法の3つが挙げられる。

塩・砂糖漬けの濃縮原理は、食品に対して表面に塩・砂糖を付着させ、食品表面の水分によりこれらを溶解させ、この水溶液と食品表面の浸透圧作用にて食品の水分を奪うことで微生物の繁殖を抑える。食塩添加で得られる水分活性は0.75が限界とされ、特殊な好塩菌やかび、酵母などの生育を完全に阻止することはできない。しかし、食塩には塩素イオンの細菌に対する阻害作用、溶存酸素の減少による好気性菌の生育阻止、細菌のプロテアーゼ活性の抑制、高い浸透圧による細胞原形質の破壊などの効果もある²⁾³⁾。

1.1.2. 凍結濃縮法と原理

加熱蒸発法、膜濃縮法、凍結濃縮法の中で、非加熱かつ低温環境下で操作を行えるのが凍結濃縮法である。

凍結濃縮法とは、水溶液中の水分を冷却することで氷粒子にし、これを取り除くことで濃

縮液を得る操作である。0°C以下での濃縮操作であるために、微生物増殖を防ぐ。また、熱による芳香・旨味成分の損失が抑えられることから高品質な濃縮液を得ることができる。しかし、他の濃縮法に対して濃縮システムが複雑になることから装置・操作コストが高くなるという課題も挙げられる。

凍結濃縮法の原理は水溶液と氷の固液平衡関係に基づく。水溶液における平衡関係を図1-1に示す。氷結曲線より上側の領域では溶液状態、下側の領域では氷と溶液の共存状態である。ここで、点 $E(C_E, T_E)$ は共晶点であり、それより左側の領域において氷晶が発生し、凍結濃縮が進行するため、初期濃度 C_A 、温度 T の水溶液について考える。水溶液を冷却したとき、過冷却状態にならないと仮定すると、点 A である温度 T_A で氷が析出し始める。このときに析出される氷は純水である。そのため、水溶液は濃縮され、モル凝固点降下により点 $B(C_B, T_B)$ まで温度が低下する。そして、氷結曲線に示されたように水溶液の濃度は増加し、水溶液と氷を固液分離することで濃縮される。したがって、共晶点 $E(C_E, T_E)$ まで冷却されると水溶液全てが固体状態となるため、理論上共晶点 $E(C_E, T_E)$ まで濃縮することが可能である⁴⁾。

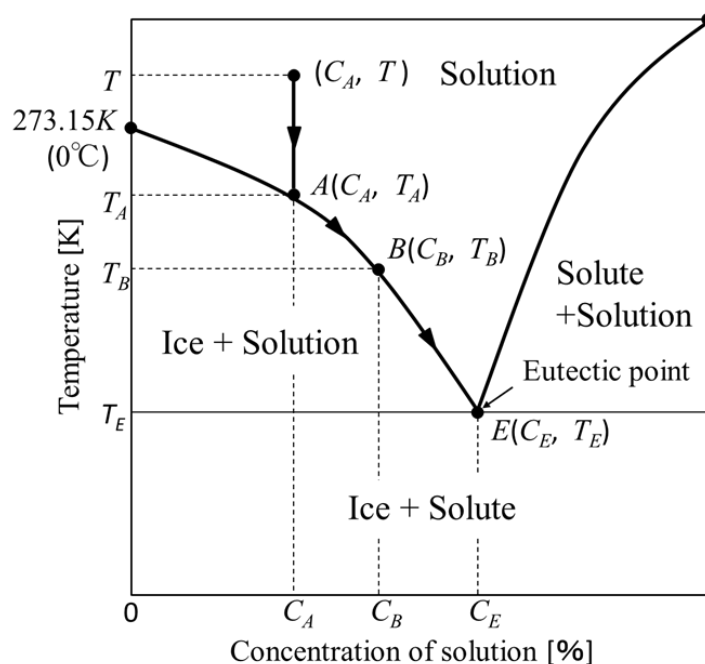


図 1-1 水溶液における氷結曲線

1.1.3. 凍結濃縮法の分類

凍結濃縮法は、宮脇らによって微細氷結晶を生成する方式と巨大氷結晶を生成する方式の2種類に大別され⁵⁾、さらに4種類に細分化されている⁶⁾。ここでは、大別された凍結濃縮法である界面前進法と懸濁結晶法の概要について示す。

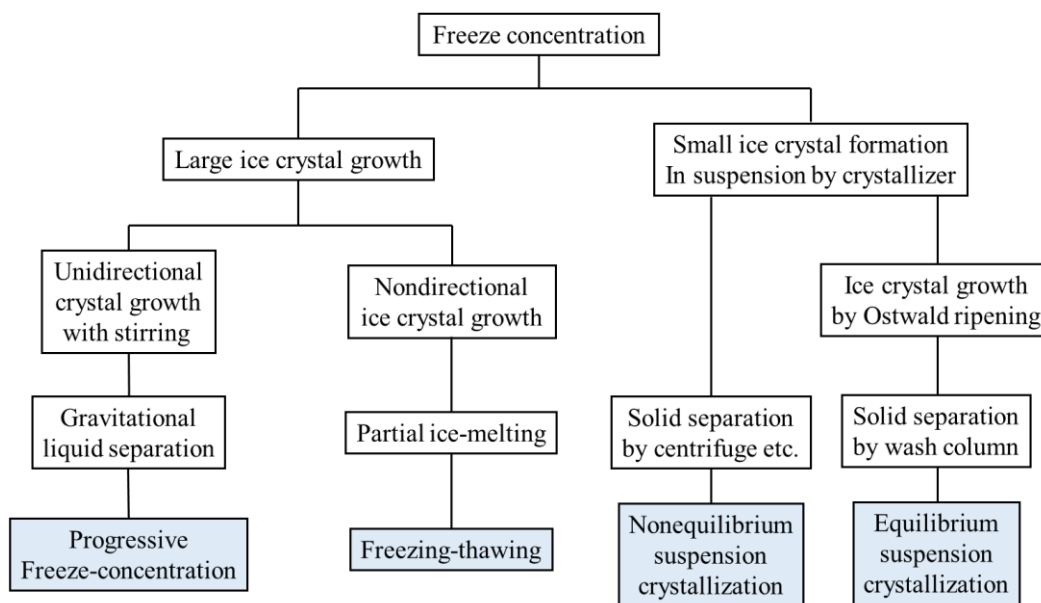


図 1-2 凍結濃縮法の分類

1) 界面前進法

界面前進法の凍結装置は、冷凍機、製氷部、ポンプ、タンクの4つで構成される。濃縮手順は、はじめに外筒内に低温の冷媒を循環させた2重円筒構造の製氷部内筒内に水溶液を送液する。内筒内の伝熱面に氷層を形成、これを成長させることで水溶液を濃縮する。その後、製氷部の冷媒流入ラインに高温の液体を循環させることで氷層を内筒内の伝熱面から離脱させ、氷を回収し濃縮液を得る。界面前進法のメリットとして、氷と濃縮液の固液分離操作が簡易なために濃縮装置が単純、低コストである。しかし、濃縮が進行するに伴い氷層の厚みが増加することから、冷媒と水溶液間の熱交換が低下してしまう他、氷層が成長する間に水溶液が氷層間に取り込まれてしまうため、濃縮液の回収率が低下してしまうといった課題がある⁷⁾。

2) 懸濁結晶法

懸濁結晶法は、製氷部で小さな氷粒子を生成し、再結晶缶にて **Ostwald Ripening** 現象を利用し氷粒子同士を再結晶化させることで、大粒径の氷粒子を生成する。その氷粒子を洗浄塔内で、氷粒子と濃縮液を固液分離することで濃縮液を得る濃縮法である。懸濁結晶法のメリットは、洗浄塔内で氷粒子表面から濃縮液を回収できるため、高回収率で濃縮を行うことができる。しかし、既存の懸濁結晶法の装置は、氷粒子を増大化させるための再結晶缶、Thijssenらの研究成果である図13に示すピストンベッド型洗浄塔が必要となるため、装置の大型化によるイニシャルコストが高くなる課題点がある⁴⁾。

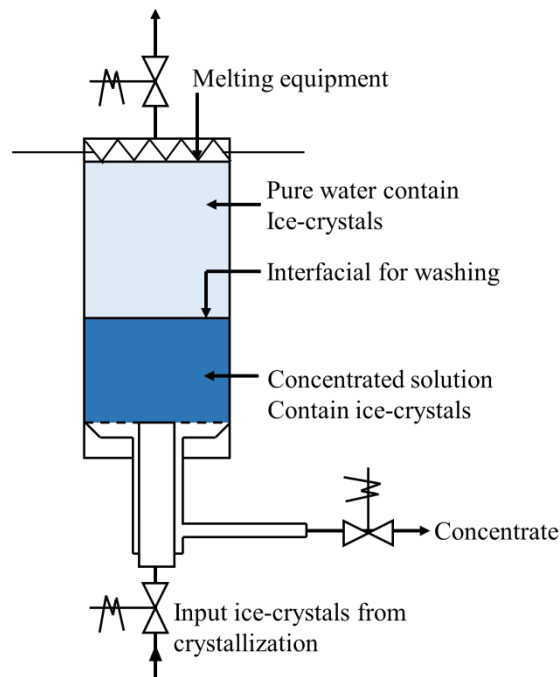


図 1-3 ピストンベッド型洗浄塔

1.1.4. スラリーアイス生成システムを応用した懸濁結晶法

本研究室では、凍結濃縮法の 1 つとして製氷部にスラリーアイス生成システムを応用した懸濁結晶法に関する装置の研究開発を行っている。

本研究室の凍結濃縮システムの概要を図 1-4 に、製氷部断面を図 1-5 に示す。

製氷部については、外筒内に冷凍機で冷却された冷媒を循環させる 2 重円筒構造となっており、内筒内に水溶液を通過させ、内筒内の伝熱面に薄い氷膜を形成し、モーターを駆動力とした掻き取り刃を用いて氷膜上を切削することにより、氷粒子を発生させスラリーアイスを生成する。スラリーアイスとは水溶液から生成される直径約 0.2mm の氷粒子と溶液が懸濁した液状氷のことである。

濃縮を行う手順としては、まずタンクに貯めた水溶液をポンプによって製氷部に送液し、スラリーアイスを生成する。その後、遠心分離機に送液し、低速回転にて氷粒子と水溶液を簡易的な固液分離を行うことで、遠心分離機内に氷粒子を残存させ、水溶液のみをタンクへ戻す。この循環により濃縮を行う。氷粒子回収方法は、遠心分離機内に一定量氷粒子が蓄積されたとき、製氷運転を一度止め、遠心分離機を高速回転させて氷粒子間の濃縮液をタンクへ戻し、氷粒子の純度を高めた後に回収する。

製氷部に薄い氷膜を形成させて切削するため、冷媒と水溶液間の熱交換の阻害を抑えられるメリットがある。また、従来の懸濁結晶法と異なり、遠心分離機によって濃縮液と氷粒子の固液分離を行い、再結晶缶と洗浄塔を取り除くことでバッチ生産でも濃縮液の高回

収率を可能とする装置である⁸⁾。しかし、氷回収時に製氷を止める必要があるため、濃縮操作が行われていない時間が発生してしまうことが課題である。

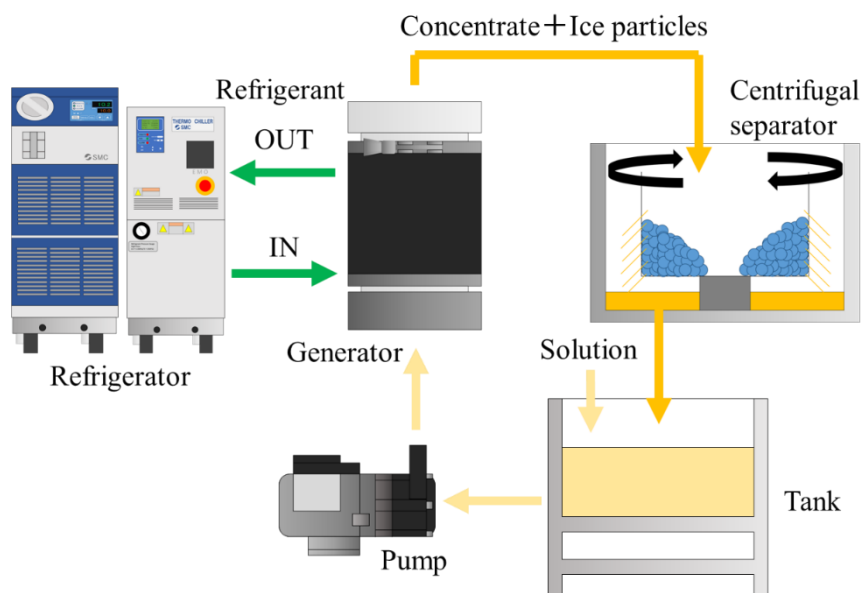


図 1-4 スラリーアイス生成システムを応用した凍結濃縮システムの概要

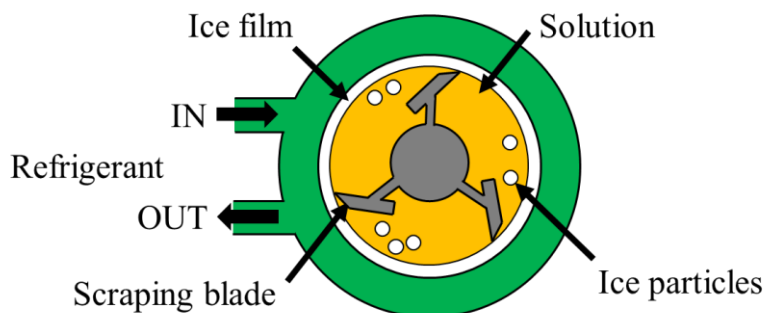


図 1-5 製氷部断面

1.2. 研究目的

液状食品といった多成分混合水溶液において、全ての溶質の把握が困難であることから、製氷部に形成される氷膜の熱物性値を明確にすることは難しい。そのため、氷膜の成長過程や生成量が予測しにくく、氷膜の定量化が必要である。このことから、本研究では多成分混合水溶液における氷膜の熱物性値の試算が可能なモデルの確立を目的としている。その前段階の研究として、食品の主成分である糖類のスクロース($C_{12}H_{22}O_{11}$)、グルコース($C_6H_{12}O_6$)、フルクトース($C_6H_{12}O_6$)水溶液 10°Brix の単成分水溶液を用いて氷膜の熱物性値

の1つである熱伝導率の算出法を検討した。また、攪拌レイノルズ数を変化させたときの氷膜内の溶質濃度及び熱伝導率への影響について調べた。

さらに、2つの熱伝導率の算出法を提案しこれを用いることで、算出法によるスクロース水溶液における氷膜の熱伝導率の比較を行うとともに、濃度変化による氷膜内の溶質濃度及び熱伝導率への影響について調べた。

1.3.論文構成

以下に本論文の構成を示す。

第2章では、糖類であるスクロース、グルコース、フルクトース水溶液における濃度別の凝固点を計測値と理論値を用いて説明する。

第3章では、スクロース、グルコース、フルクトース水溶液における氷膜の熱伝導率の算出について氷膜内の溶質濃度と熱収支モデルを用いて示す。

第4章では、フーリエの法則に基づいた熱伝導率の算出法を確立する上で、氷の物性値が既知である純水を用いて氷膜間の熱流束を調べ、実験装置及び算出法の有効性を説明する。

第5章では、フーリエの法則に基づいた熱伝導率の算出法を用いてスクロース水溶液における氷膜の熱伝導率と氷膜内の溶質濃度の関係を示す。

第2章 糖類の水溶液における凝固点算出実験

2.1.目的

氷膜の熱伝導率を求める実験を行うにあたり、氷膜が形成され始める初期時間を予測しておかなければならない。このために、実験サンプルの凝固点を把握する必要がある。しかし、サンプルは Raoult の法則が適応できる領域以上の濃度が含まれている。そこで、本研究で用いた糖類のグルコース、フルクトース水溶液における濃度別の凝固点を実験的に調べることを目的とした。

2.2.実験方法

実験装置の概略を図 2-1 に示す。実験手順は、外部開放系循環装置(ヤマト科学製, CLH610)を用いて、冷媒である -20°C のエチレングリコール($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)を循環させたタンク内に水溶液 450ml が入ったステンレスカップを投入し、攪拌機(IKA 製, EUROSTAR 20 digital)と攪拌翼(翼スパン 45mm)にて攪拌状態で冷却を行った。氷生成の後、水溶液温度をシース熱電対(CHINO 製, SCHS1-0)3 本とデータロガー(キーエンス製, NR-TH08, NR-500)を用いて 3 分間計測した。このとき、凝固点は計測時間の平均温度とした。サンプルはグルコース、フルクトース水溶液で、それぞれの濃度は $0\sim 40^{\circ}\text{Brix}$ の 5°Brix 間隔とし、温度計測のサンプリング周期は 500ms であった。

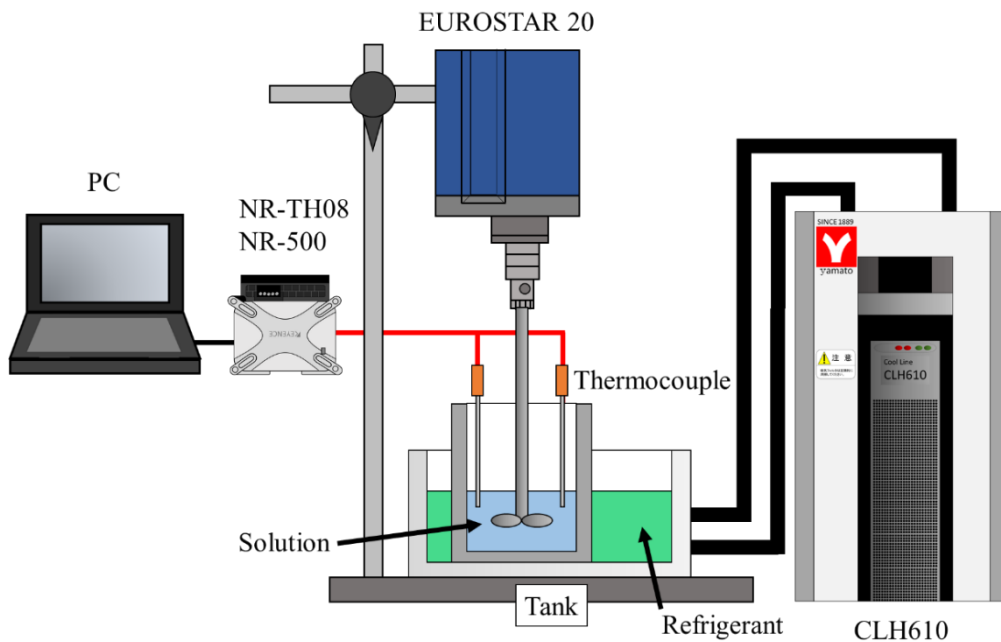


図 2-1 実験装置概略

2.3.実験結果

水溶液の濃度による凝固点降下は，理論式 Raoult の法則より，

$$T' = T_f - K_f C_m \quad (2-1)$$

T' : 純溶媒の凝固点[K] T_f : モル凝固点降下[K・kg/mol] C_m : 質量モル濃度[mol/kg]

から求めることができる。スクロース，グルコース，フルクトースそれぞれの水溶液は純粋な非電解質水溶液であるため，希釈水溶液の範囲であればこの法則が有効である。

なお，スクロース水溶液の凝固点に関しては，竹内らの研究より報告されている⁹⁾。各水溶液の凝固点の実験値と Raoult の法則による理論値を図 2-2 に示す。

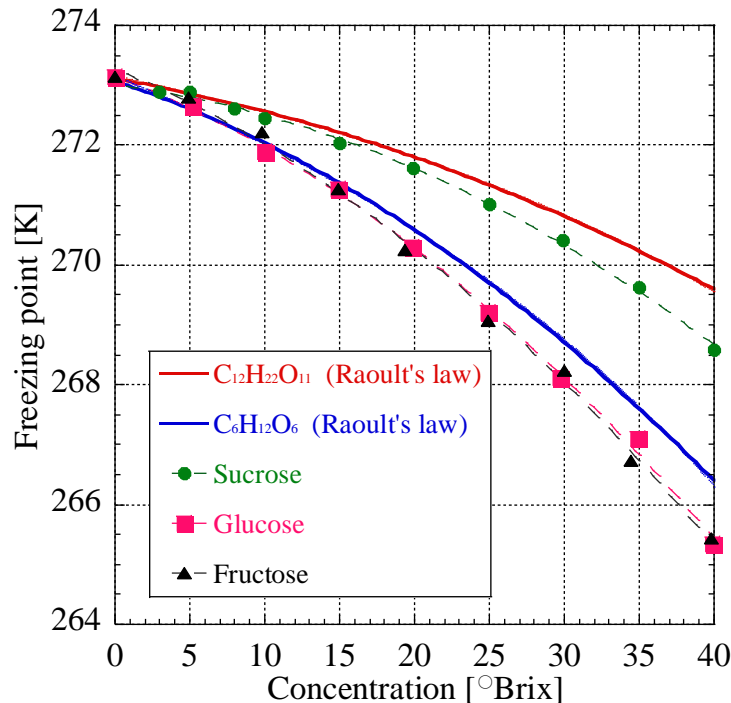


図 2-2 糖類の水溶液における凝固点

スクロース，グルコース，フルクトース水溶液の全てにおいて，濃度の上昇に伴い凝固点の低下，15°Brix 以降では実験値と理論値の差が大きくなる。これは，十分に希薄な水溶液であるときに理論式 Raoult の法則が当てはまるためであり，用いた水溶液では 15°Brix 以下が法則に当てはまる。これより，各水溶液の凝固点は，実験値から得られた 2 次の多項式回帰曲線(2-2)，(2-3)，(2-4)を用いることにする。

スクロース水溶液 $T'_x = 273.01 - 0.031033x - 0.0019335x^2$ (2-2)

グルコース水溶液 $T'_x = 273.16 - 0.09487x - 0.0024483x^2$ (2-3)

フルクトース水溶液 $T'_x = 273.28 - 0.1023x - 0.0024191x^2$ (2-4)

T'_x : 各濃度における凝固点[K] x : 濃度[°Brix]

第3章 糖類の水溶液における氷膜の熱伝導率算出実験

3.1.目的

液状食品の主成分である糖類のスクロース($C_{12}H_{22}O_{11}$), グルコース($C_6H_{12}O_6$), フルクトース($C_6H_{12}O_6$)水溶液 10°Brix を用いて, 氷膜の熱物性値の1つである熱伝導率の算出を目的としている. また, 攪拌レイノルズ数を変化させることによる氷膜内の溶質濃度, 熱伝導率への影響について調べた.

3.2.実験方法

1. 実験装置

実験装置概略を図3-1, 冷却装置断面を図3-2に示す. 冷却装置の構造は, 上部にサンプルを投入するアクリル容器と下部に冷媒を循環させるアクリル容器の間に, 液漏れ防止用のOリングを介して厚さ1.5mmのアルミ(A5052)板で仕切られている. これにより, アルミ板下部の冷媒により冷却し, アルミ板上部の伝熱面に対して上方向への氷膜成長を促す装置となっている. また, アルミ板両面に表面温度センサ(アズワン製, MF-SP-T)を接着させ, 冷却装置を断熱材(日商エアロ製)で覆った.

2. 実験手順

外部密閉系冷却水循環装置(ヤマト科学製, CF301)を用いて-22°Cの冷媒であるエチレングリコールを循環させて, アルミ板表面を予冷した. その後, 水溶液125mlを冷却装置に投入し氷膜生成を30分間行った. このとき, 攪拌は攪拌機(IKA製, EUROSTAR 20 digital)と攪拌翼(翼スパン45mm)を用いた. アルミ板両面の表面温度を表面温度センサとデータロガー(キーエンス製, NR-TH08, NR-500)を用いて1秒毎に計測し, 氷膜を冷却装置側面からカメラ(Canon製, EOS Kiss X4)とリモートコントローラー(ロワジャパン製, Timing Remote Switch TC-2001)を用いて1分毎に撮影した. 製氷後, 水溶液のみを回収し, 冷媒温度を上げて形成した氷膜を融解させた.

氷膜厚さは画像処理ソフトウェアのImageJを用い, 冷却装置内側に接着させた幅10mmのテープを基準にして撮影した氷膜画像から得た. また, 実験初期の水溶液濃度, 実験終了の水溶液濃度, 氷膜を融解させたときの水溶液濃度については, デジタル屈折計(ATAGO製, RX-5000i-Plus)を用いて5回ずつ計測を行った. 氷膜を融解させた水溶液の質量については電子天秤(AS ONE製, AXA)にて計測した.

サンプルの水溶液はスクロース, グルコース, フルクトース水溶液それぞれ10°Brixである. また, 攪拌回転数は式(3-1)を用いて攪拌レイノルズ数 $Re_r = 0\sim 5000$ の500間隔とし, 表2-1に示す回転数を条件にデータを収集した. 実験は雰囲気温度5°Cの恒温室で3回ずつ

行い、平均値を求めた。

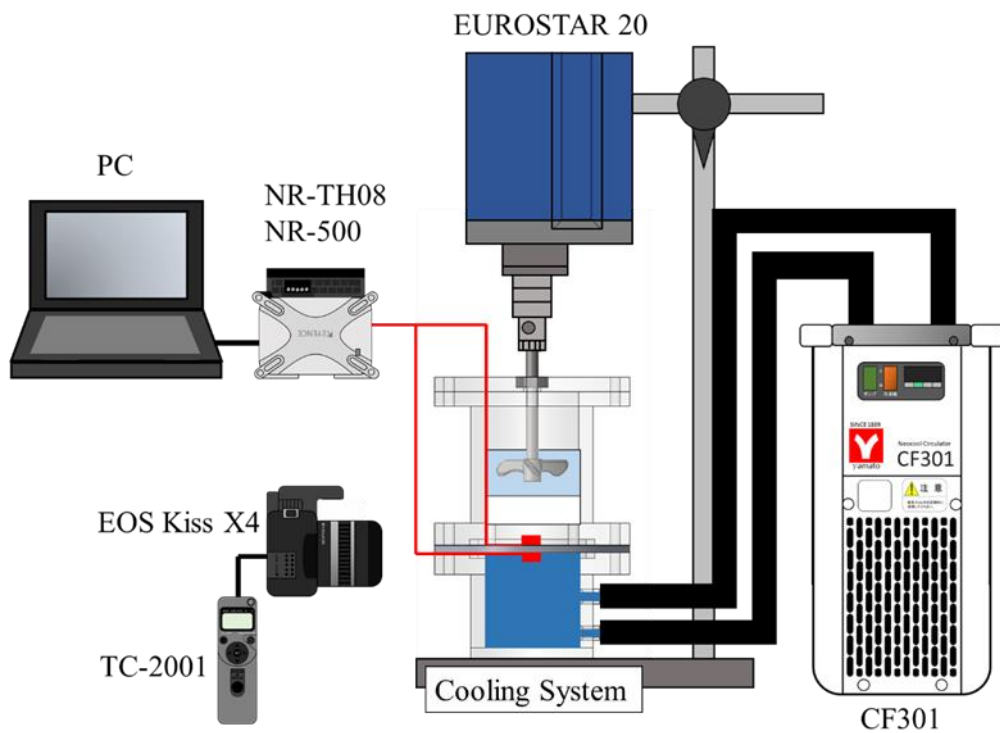


図 3-1 実験装置概略

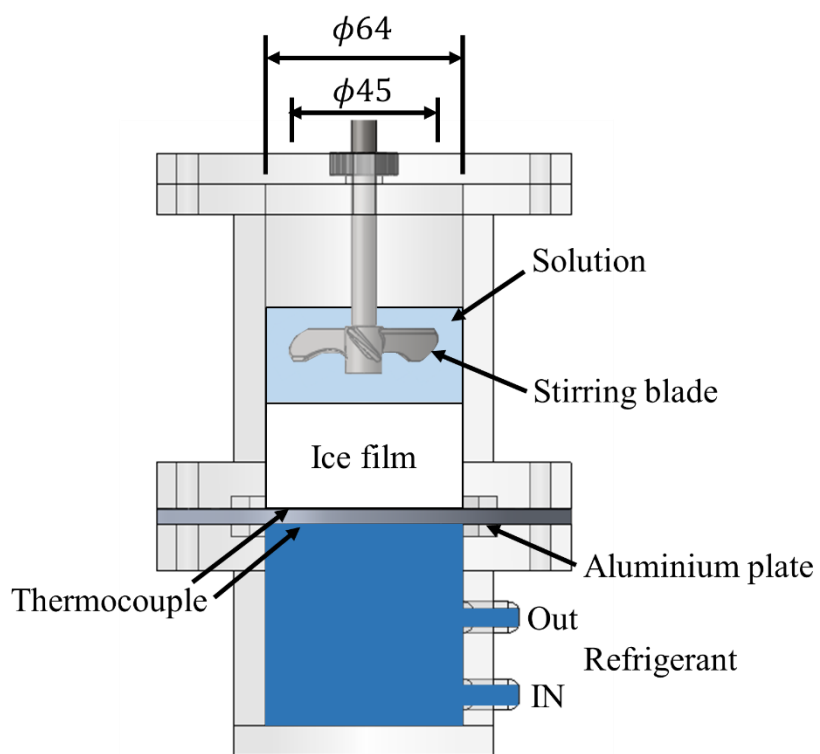


図 3-2 冷却装置断面

$$Re_r = \frac{\rho N_r d^2}{\mu} \quad (3-1)$$

Re_r : 攪拌レイノルズ数[-] N_r : 回転数[/min]

d : 攪拌翼スパン[m] μ : 粘度[Pa・s]

表 3-1 攪拌レイノルズ数と回転数

攪拌レイノルズ数[-]		0	500	1000	1500	2000	2500
回転数 [/min]	スクロース	0	37	74	110	147	184
	グルコース	0	39	78	117	156	195
	フルクトース	0	39	77	116	155	194

攪拌レイノルズ数[-]		3000	3500	4000	4500	5000
回転数 [/min]	スクロース	221	258	294	331	368
	グルコース	234	273	312	351	390
	フルクトース	232	271	310	348	387

3.3.熱収支モデル

糖類の水溶液における氷膜の熱伝導率を算出するにあたり、用いた熱収支モデルを図 3-3 に示す。氷膜の液-氷界面温度 T' のとき、冷却面温度がそれより低い温度 T_1 で時間とともに推移している。このとき、時間 τ における氷膜厚さは s であり、界面での熱移動は氷膜の熱伝導のみとし、液側からの熱移動はないものと仮定すると、界面での熱の釣り合いより、

$$\rho_i L \frac{ds}{d\tau} = \lambda_i \frac{(T' - T_1)}{ds} \quad (3-2)$$

ρ_i : 氷膜の密度[kg/m³]

L : 潜熱量[kJ/kg]

s : 氷膜厚さ[m]

τ : 時間[s]

λ_i : 氷膜の熱伝導率[W/(m・K)]

T' : 氷膜の液-氷界面温度[K]

T_1 : アルミ板表面温度[K]

と表せる。ここで、式(3-2)を境界条件 $\tau = 0$ で $s = 0$ で積分すると氷膜の熱伝導率は、

$$\lambda_i = \frac{\rho_i L s^2}{2(T' - T_1) \tau} \quad (3-3)$$

となる¹⁰⁾。

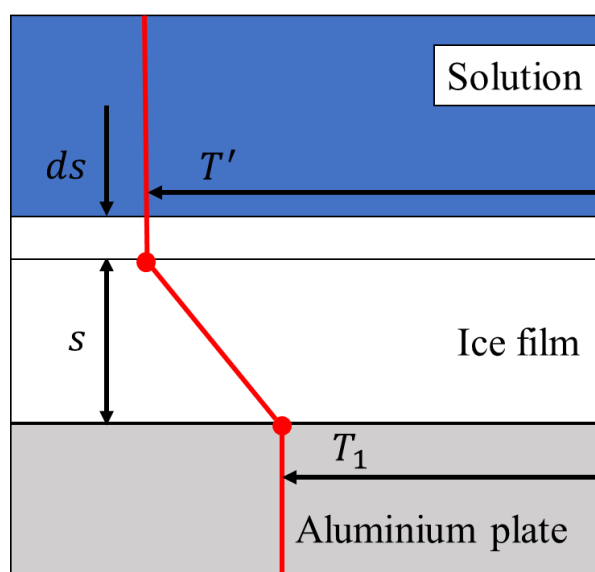


図 3-3 熱収支モデル

先行研究において、蒸留水を用いた水-氷界面温度の算出より、水-氷界面温度は 273.37K と水の凝固点 273.15K とほぼ同様の値が得られている¹¹⁾。したがって、液-氷界面温度は第2章で得られた式(2-2), (2-3), (2-4)を用い、各水溶液の実験終了時の濃度における凝固点とした。

3.4. 実験結果と考察

3.4.1. 氷膜内の溶質濃度

実験終了後に水溶液を回収し、氷膜のみを融解させた水溶液の濃度を計測した。実験条件と氷膜を融解させたときの濃度との関係を図 3-4 に示す。 $Re_r = 0$ のとき、初期濃度が 10°Brix のスクロース水溶液では氷膜内の溶質濃度は 9.84°Brix 、グルコース水溶液では 9.94°Brix 、フルクトース水溶液では 9.82°Brix となり、氷膜成長により溶質が氷膜から押し出されずに氷膜内にほぼ含有しているといえる。また、全ての水溶液において攪拌レイノルズ数が増加するに伴いその濃度は低下し、攪拌レイノルズ数 $Re_r = 2000$ を境に緩やかな低下となる。これより、攪拌レイノルズ数が増加するに伴い、より純度の高い氷膜が形成されるという傾向が得られた。

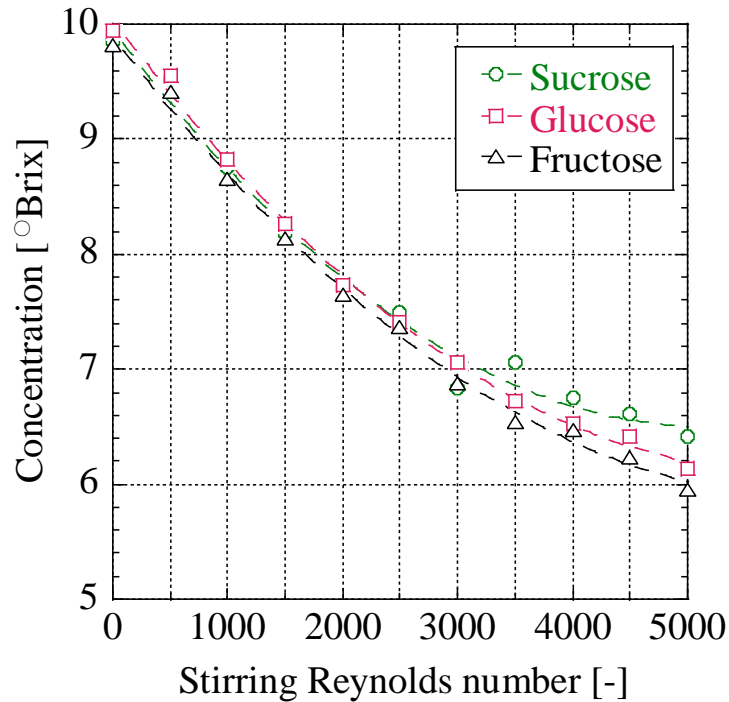


図 3-4 各水溶液における氷膜内の溶質濃度

3.4.2.氷膜厚さの分類理論

我々の先行研究で得られたスクロース水溶液の氷膜の熱伝導率を図 3-5 に示す. 計測した氷膜厚さの実験結果から,

$$\lambda_i = \frac{\rho_i L s^2}{2(T' - T_1) \tau} \quad (3-3)$$

- λ_i : 氷膜の熱伝導率[W/(m・K)] ρ_i : 氷膜の密度[kg/m³]
 L : 潜熱量[kJ/kg] s : 氷膜厚さ[m]
 T' : 氷膜の液-氷界面温度[K] T_1 : アルミ板表面温度[K]
 τ : 時間[s]

を用い, 氷膜の熱伝導率を求めると大きなばらつきがあり, 攪拌レイノルズ数が増加するに伴い, 氷膜の熱伝導率は低下するという結果であった. しかし, Riedel の表 3-2 に示すスクロース水溶液の濃度別熱伝導率¹²⁾を見ると, 氷の熱伝導率 2.2W/(m・K)¹³⁾と比較して非常に小さな値である. これより, 氷膜内にスクロース水溶液が含有すると氷膜の熱伝導率は純水から生成された氷膜よりも低下した値になってしまうことが考えられ, 我々の研究で得られた氷膜の熱伝導率と矛盾した結果となる. このため, 先行研究では結論として, 氷膜内に分散しているスクロース水溶液と氷膜を 2 層に区分した氷膜厚さを用いて氷膜の熱伝導率を求める必要があると報告している¹⁴⁾.

表 3-2 スクロース水溶液 0°Cにおける濃度別熱伝導率¹²⁾

濃度[°Brix]	熱伝導率[W/(m・K)]
0	0.569
10	0.535
20	0.504
30	0.473
40	0.443

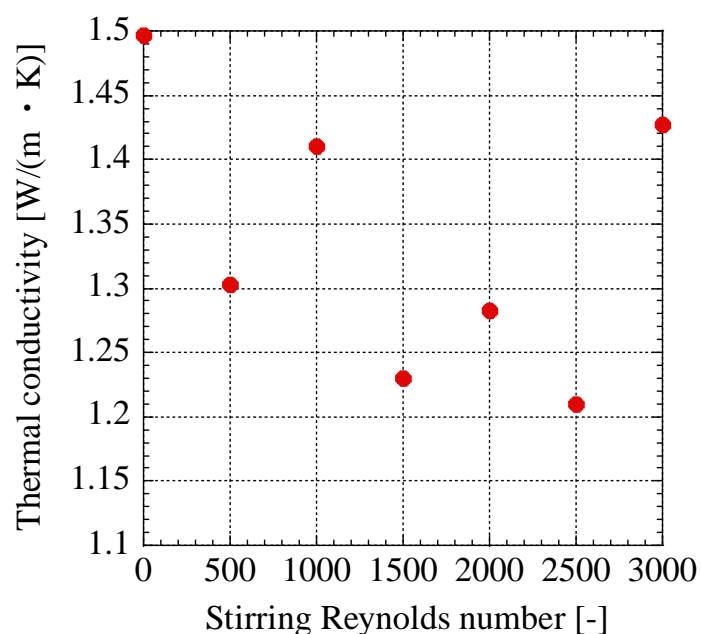
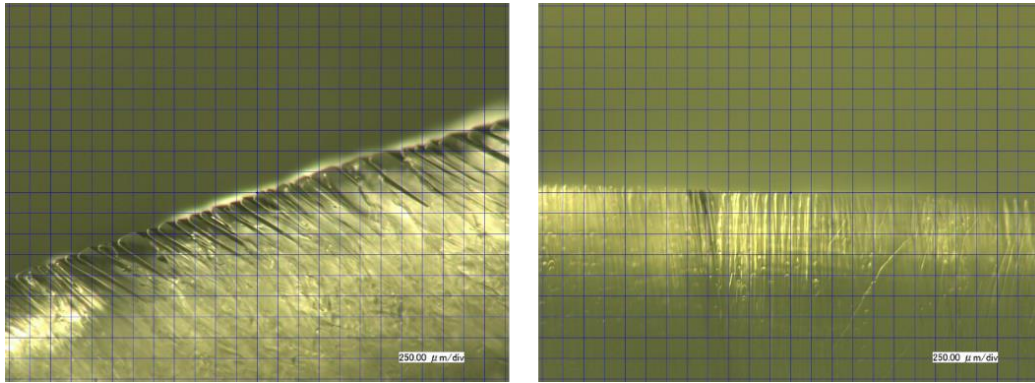


図 3-5 スクロース水溶液の氷膜の熱伝導率¹⁴⁾

ここで、先行研究では、濃度 10°Brix のスクロース水溶液をサンプルに、スターリングクーラー(ツインバート製, SC-UD08)とステンレス鋼(SUS304, 熱伝導率 16.7W/(m・K))のカップを用いて静的条件下にて氷膜の液-氷界面形状を確認している。伝熱面の温度が-10°Cと-20°Cの場合で製氷を行い、氷膜の液-氷界面近傍をマイクロスコープ(Keyence 製, VHX-500F)によって 200 倍で撮影した画像を図 3-6 に示す。氷膜の液-氷界面では針状の形状をしており、その間の空隙にスクロース水溶液が含有していると考えられる。また、氷膜内にスクロース水溶液が分散して存在し、伝熱面に近づくにつれて、氷の分布がより密な氷膜が形成されている¹⁵⁾。



伝熱面温度 -10°C

伝熱面温度 -20°C

図 3-6 スクロース水溶液における氷膜の液-氷界面形状¹⁴⁾

したがって本研究では、各水溶液における氷膜の液-氷界面形状が針状であるとし、図 3-7 に示すように水溶液が全て押し出された純水の氷層 δ と水溶液が含有した $\phi 2dr$ の針状の氷層 dL に氷膜を分類した 2 次元のモデル化を提案する。 $L - dr$ 領域に着目すると、針状氷層の水溶液平均濃度を C_{ave} 、針状氷層の底近傍の水溶液濃度を C_1 、針状氷層の先端近傍の水溶液濃度を C_2 としたときに含有する水溶液濃度のモデルを図 3-8 に示す。

$Al = C_1 - C_{ave}$, $l = C_2 - C_1$ とすると面積比より針状氷層の水溶液平均濃度は、

$$C_{ave} = C_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}(C_1 - C_2) \quad (3-4)$$

C_{ave} : 針状氷層の水溶液平均濃度[°Brix]

C_1 : 針状氷層の底近傍の水溶液濃度[°Brix]

C_2 : 針状氷層の先端近傍の水溶液濃度[°Brix]

と表せる。また、針状氷層に含有する水溶液平均濃度 C_{ave} は、水溶液を取り除き氷膜のみを融解させた水溶液濃度と等しくなるため、

$$C = \frac{1}{2} \frac{dr dL}{L dr} C_{ave} = \frac{1}{2L} dL \quad (3-5)$$

C : 氷膜のみを融解させた水溶液濃度[°Brix]

L : 計測した氷膜厚さ[m]

となる。ここで、針状氷層に含有する水溶液を考慮して、図 3-9 のように針状氷層 dL を同体積の円柱氷層 L' に置換したとき、氷膜厚さ s は

$$\begin{aligned} s = \delta + L' &= (L - dL) + L' = \left(L - \frac{2C}{C_{ave}} L \right) + \frac{C}{C_{ave}} L \\ &= \left(1 - \frac{C}{C_{ave}} \right) L \end{aligned} \quad (3-6)$$

- s : 置換した氷膜厚さ[m]
- δ : 純水の氷層厚さ[m]
- L' : 針状氷層を単純化した厚さ[m]
- dL : 針状氷層厚さ[m]
- C : 氷膜のみを融解させたときの水溶液濃度[°Brix]
- C_{ave} : 針状氷層の水溶液平均濃度[°Brix]
- L : 計測した氷膜厚さ[m]

と表せ、氷膜内に含有する水溶液と氷膜に分類して氷膜厚さを求めることができる。このとき、針状氷層の底近傍の水溶液濃度 C_1 を実験終了時の伝熱面温度と前章で得られた凝固点の多項式回帰曲線(2-2)~(2-4)より求め、針状氷層の先端近傍の水溶液濃度 C_2 は、実験終了時の水溶液濃度とした。

スクロース水溶液 $T'_x = 273.01 - 0.031033x - 0.0019335x^2$ (2-2)

グルコース水溶液 $T'_x = 273.16 - 0.09487x - 0.0024483x^2$ (2-3)

フルクトース水溶液 $T'_x = 273.28 - 0.1023x - 0.0024191x^2$ (2-4)

T'_x : 各濃度における凝固点[K] x : 濃度[°Brix]

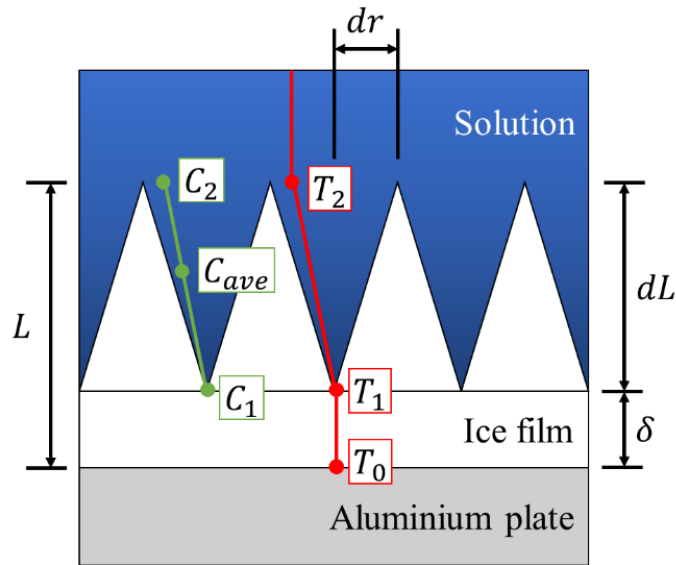


図 3-7 針状氷膜モデル

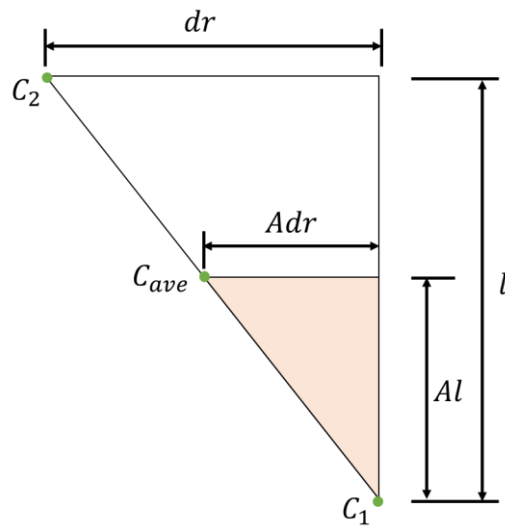


図 3-8 氷膜内に含有するスクロース水溶液の濃度モデル

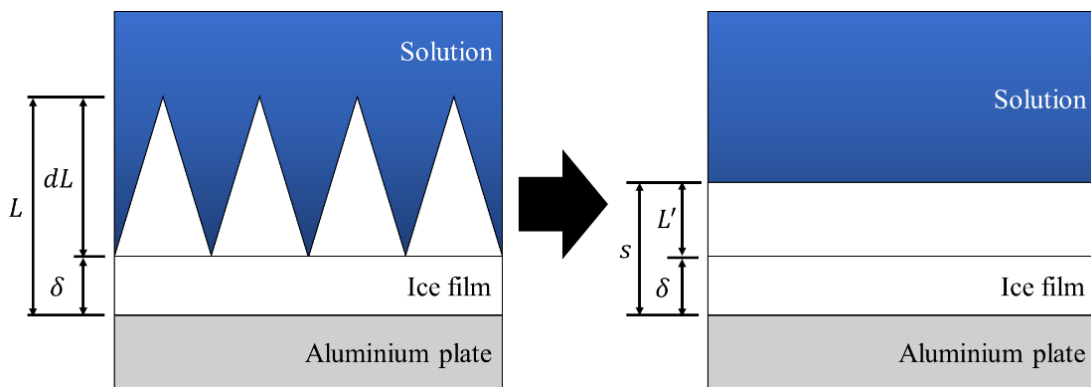


図 3-9 置換した氷膜モデル

3.4.3.氷膜の熱伝導率

算出した各水溶液における氷膜の熱伝導率を図 3-9 に示す. 全ての水溶液で氷膜の熱伝導率は氷の熱伝導率 $2.2\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})^{13)}$ と比べ低くなり, 同様の値を示した. また, 攪拌レイノルズ数の増加に伴い, 全ての水溶液の氷膜の熱伝導率は, 曲線的に増加する傾向が見られた.

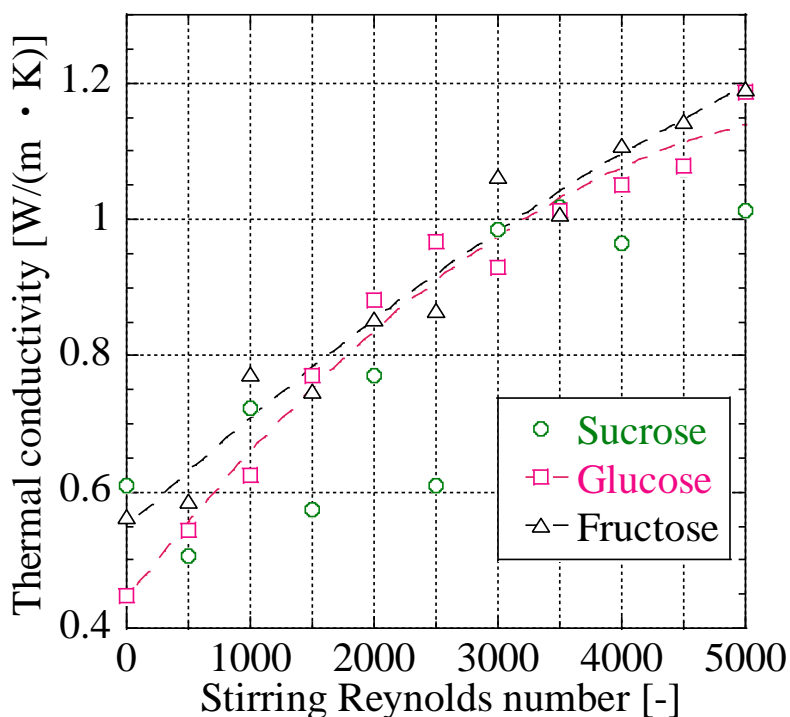


図 3-9 各水溶液における氷膜の熱伝導率

さらに、氷膜内の溶質濃度と氷膜の熱伝導率の関係を図 3-10 に示す。全ての水溶液で氷膜内の溶質濃度の低下するにつれ、氷膜の熱伝導率は

$$\text{スクロース水溶液} \quad \lambda_s = 1.9646 - 0.1499x \quad (2-5)$$

$$\text{グルコース水溶液} \quad \lambda_G = 2.2526 - 0.18069x \quad (2-6)$$

$$\text{フルクトース水溶液} \quad \lambda_F = 2.1401 - 0.16398x \quad (2-7)$$

λ : 氷膜の熱伝導率[W/(m·K)] x : 濃度[°Brix]

と線形的に低下する傾向であり、ほぼ同様の値が得られた。氷膜の熱伝導率が全ての水溶液で同様の値を示した理由として、含有する水溶液の影響であると考え。スクロース、グルコース、フルクトース水溶液の 0°C における濃度別熱伝導率¹²⁾¹⁶⁾¹⁷⁾を図 3-11 に示す。全ての水溶液の熱伝導率はほぼ同様の値の値である。これより、氷膜の熱伝導率は氷膜内の水溶液に影響して同様の値となる。

また、氷膜内の溶質濃度が 10°Brix のとき、各水溶液における氷膜の熱伝導率は $\lambda_s = 0.4656\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, $\lambda_G = 0.4457\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, $\lambda_F = 0.5003\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ となり、純水の氷の熱伝導率 $2.2\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ¹³⁾を下回る値となった。このとき、純水の熱伝導率 $0.57\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ であり、純水から氷に相変化すると熱伝導率は増加するため、本実験で得られた値は減少しており矛盾する。このため、氷膜の熱伝導率の値について、精度の良い値が得られなかったと考えられる。

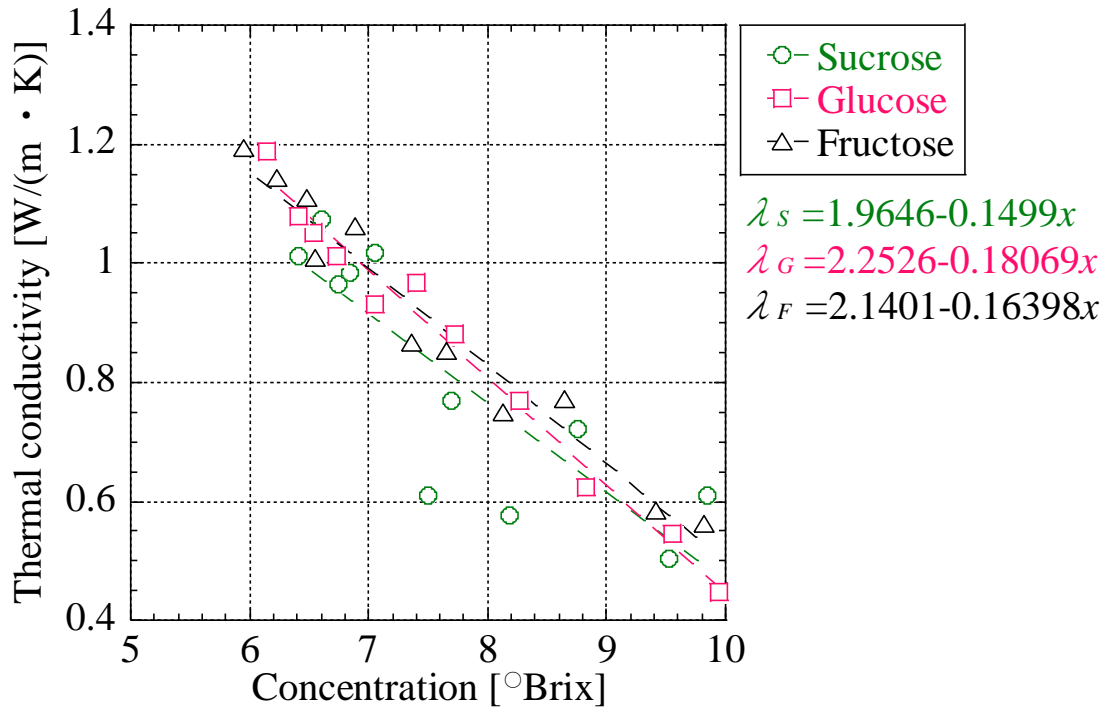


図 3-10 氷膜内の溶質濃度と氷膜の熱伝導率の関係

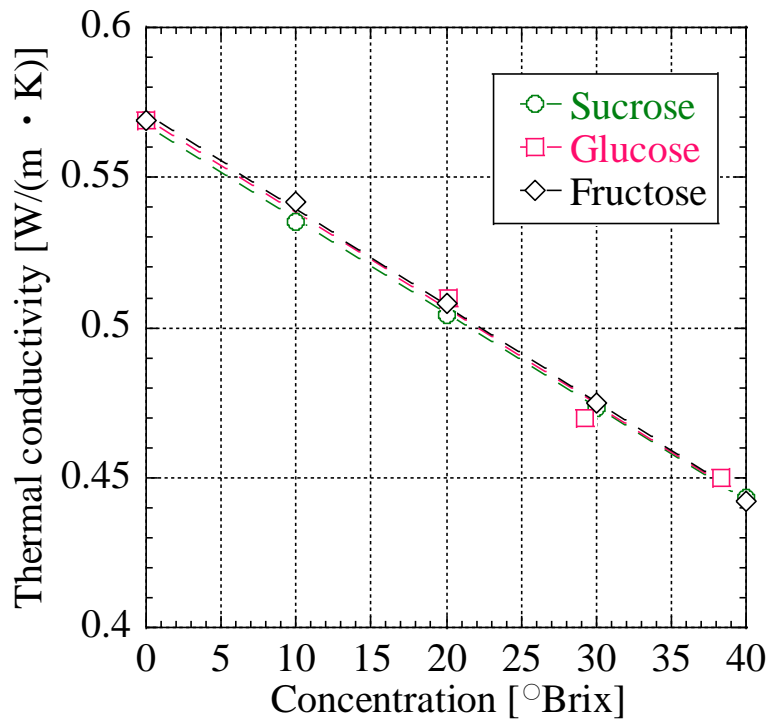


図 3-11 各水溶液 0°Cにおける濃度別熱伝導率¹²⁾¹⁶⁾¹⁷⁾

本章では、食品に用いられる糖類の代表的な溶質としてスクロース、グルコース、フルクトースを対象にし、氷膜の熱伝導率と氷膜内に含有する水溶液濃度を調べた。攪拌レイノルズ数の増加に伴い、氷膜内の溶質濃度は低下し、氷膜の熱伝導率は増加する傾向を得た。しかし、求めた氷膜の熱伝導率について、提案したモデルでの算出法では熱的パラメータが不足しており、精度の良い値を得ることが難しかったと考えられる。

そこで、新たな熱伝導率の算出法として、氷膜間の熱流束と氷膜内の温度勾配の計測を行い、フーリエの法則に基づいた氷膜の熱伝導率の算出について検討することにした。

第4章 純水を用いた算出法の有効性確認実験

4.1.ポリイミドテープによる熱流束の計測値変化

4.1.1.目的

フーリエの法則に基づいた熱伝導率の算出を行うにあたり、氷膜間の熱流束と温度勾配を計測する必要がある。熱流束を計測する上で、本大学で行われた中田らの研究より、熱流センサを設置する伝熱面にセンサと同素材のポリイミドテープを接着することで伝熱面の熱移動が一樣となる検討がされている¹⁸⁾。これより、本研究に関しても同様に伝熱の一樣化を図る必要があると推測されたため、ポリイミドテープの接着積層による熱流束の計測値への影響を把握した。実験装置及び熱伝導率の算出法の有効性を氷膜の熱伝導率が既知である純水をサンプルとした。また、過冷却解放を防ぐ上で山崎らの研究報告¹⁹⁾を参考に、純水投入前に予め氷膜を形成させる方法を取った。

4.1.2.実験方法

1.実験装置

実験装置の概略を図4-1に、冷却装置の断面構造を図4-2、及び冷却装置詳細を図4-3に示す。冷却装置は、純水を投入するアクリル容器と冷媒を循環させるアクリル容器の間に、液漏れ防止用のOリングを介して厚さ10mmのアルミ板(A5052：熱伝導率137W/(m・K))で仕切った。これにより、アルミ板下部の冷媒にて冷却し、アルミ板上面の伝熱面から上方向へ氷膜を成長させる装置となっている。また、冷却装置上部の側面から $\phi 1.0\text{mm}$ のシース熱電対(CHINO製、1HTF011)を8本、高さ方向に3mm間隔で伝熱面の中心部温度が計測できるように設置している。アルミ板両面には、表面温度センサ(アズワン製、MF-SP-T)、純水投入側のアルミ板表面に熱流センサ(HIOKI製、Z2012-01)を接着させ、冷却装置を断熱材(ハギテック製、MS2-20)で防熱を施した。

2.実験手順

伝熱面となるアルミ板から高さ方向に対して1本目の熱電対まで純水を投入し、空冷式サーモチラー(SMC製、HRSH090-AN-20)と水冷式サーモチラー(SMC製、HRZ002 L1Y)を用いて -20°C のチラー水である濃度60%のエチレングリコールを循環させてアルミ板を冷却し、氷膜を形成させた。その後、予め氷水で予冷した純水300mlを冷却装置に投入し35分間の製氷を行った。このときに、攪拌機(IKA製、EUROSTAR 20 digital)と攪拌翼(翼スパン60mm)を用いて攪拌を行った。アルミ板両面の表面温度、純水と氷膜間の温度については、表面温度センサとシース熱電対をデータロガー(キーエンス製、NR-TH08, NR-500)に接続し1

秒毎に計測した。氷膜厚さの計測では、冷却装置側面からカメラ(Canon 製, EOS Kiss X4)とリモートコントローラー(ロワジャパン製, Timing Remote Switch TC-2001)を用いて1分毎に撮影した。その後、画像処理ソフトウェアのImageJを用い、冷却装置内側に接着させた幅10mmのテープを基準にして撮影した氷膜画像から得た。

また、熱流束を熱流センサとワイヤレス熱流ロガー(HIOKI 製, LR8510, LR8416)にて1秒毎に計測した。

純水投入側の伝熱面に熱流センサと同素材のポリイミドテープを0層, 3層, 4層にて格子状に接着させたときの3パターンで実験を行った。

攪拌回転数は、式(4-1)より攪拌レイノルズ数から決定し、表4-1に示す回転数を条件にデータを収集した。実験は雰囲気温度5°Cの恒温室で3回ずつ行い、平均値を求めた。

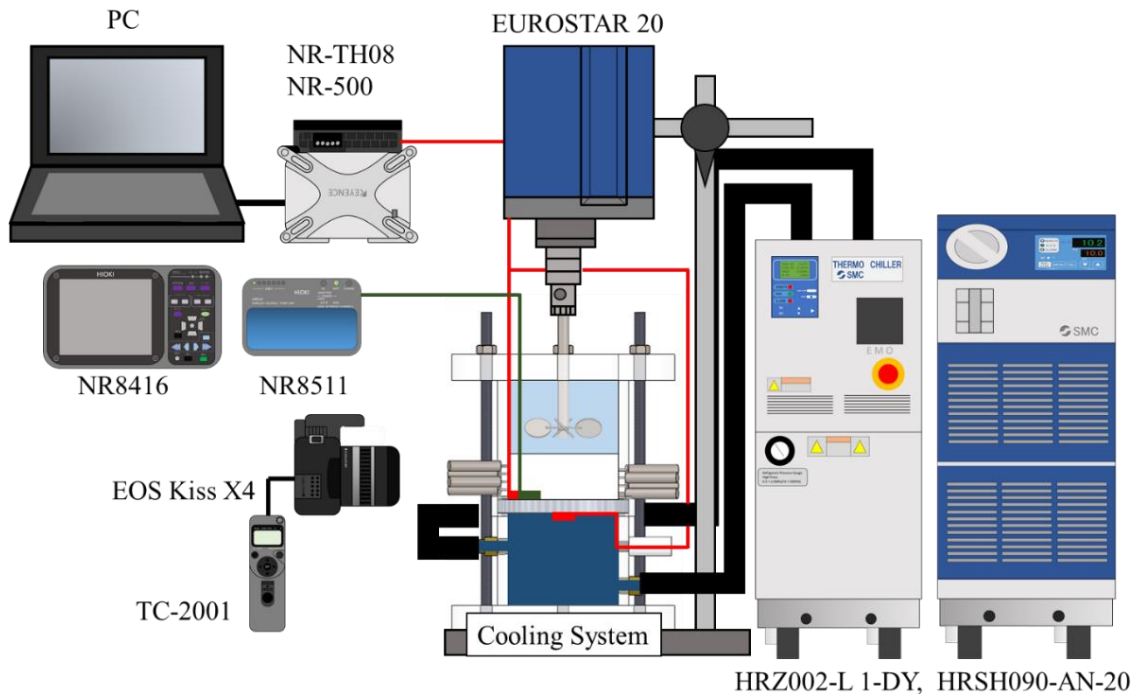


図 4-1 実験装置概略

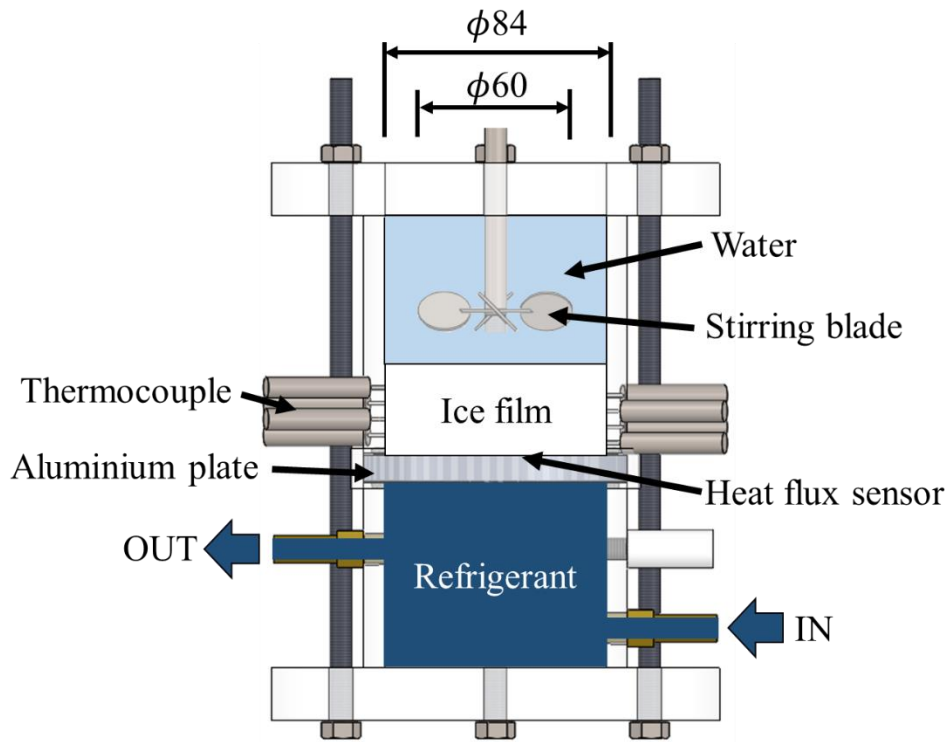


图 4-2 冷却装置断面

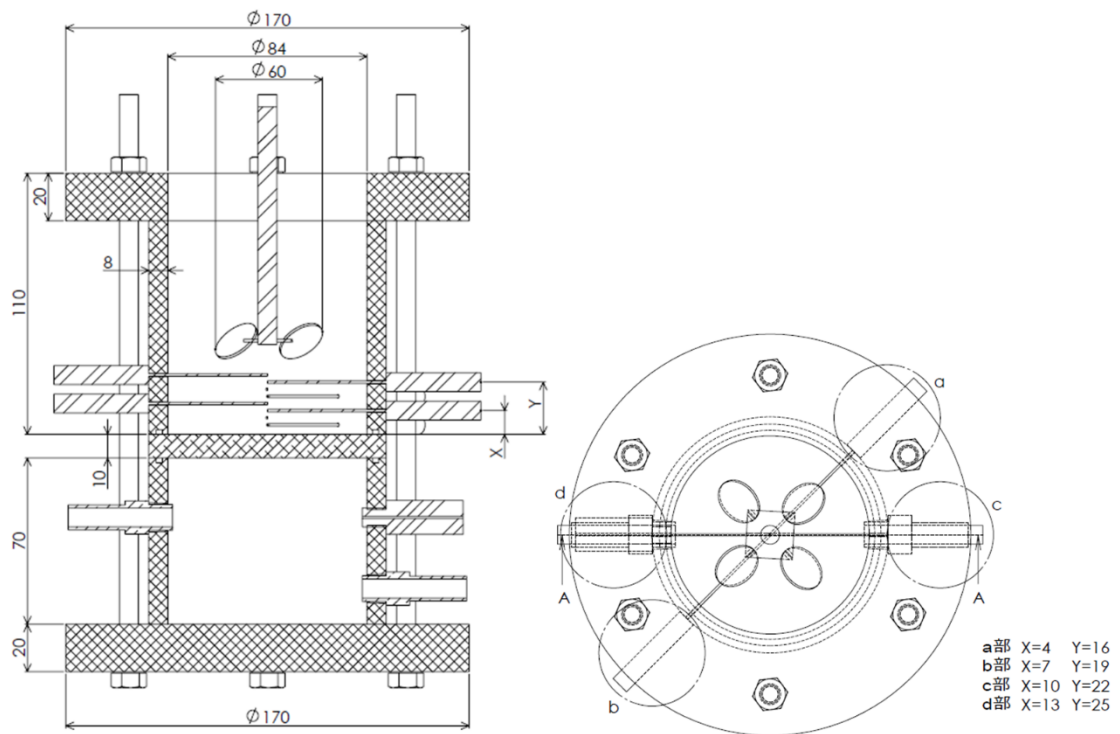


图 4-3 冷却装置詳細

$$Re_r = \frac{\rho N_r d^2}{\mu} \quad (4-1)$$

Re_r : 攪拌レイノルズ数[-] N_r : 回転数[/min]

d : 攪拌翼スパン[m] μ : 粘度[Pa · s]

表 4-1 攪拌レイノルズ数と回転数

攪拌レイノルズ数 [-]	0	6000
回転数 [/min]	0	100

4.1.3.熱モデル

フーリエの法則に基づいた熱モデルを図 4-4 に示す。下部から伝熱面であるアルミ板、ポリミドテープ、予め形成させた純水の氷膜、純水投入後に形成させた氷膜、純水となっている。

このとき、フーリエの法則より氷膜間の熱流束は、

$$q = -\lambda_i \frac{\partial T}{\partial L} = \lambda_i \frac{(T' - T_1)}{L} \quad (4-2)$$

q : 熱流束[W/m²] λ_i : 氷膜の熱伝導率[W/(m · K)]

T : 温度[K] L : 氷膜厚さ[m]

T' : 水-氷界面温度[K] T_1 : 伝熱面温度[K]

で表され、氷膜の熱伝導率 λ_i についてまとめると、

$$\lambda_i = -\frac{q}{\frac{\partial T}{\partial L}} = \frac{q}{\frac{(T' - T_1)}{L}} \quad (4-3)$$

となる。これにより、氷膜の熱伝導率は熱流センサによる計測値を装置側面から差し込んだシース熱電対によって計測した氷膜間の温度勾配で除することで算出することができる。

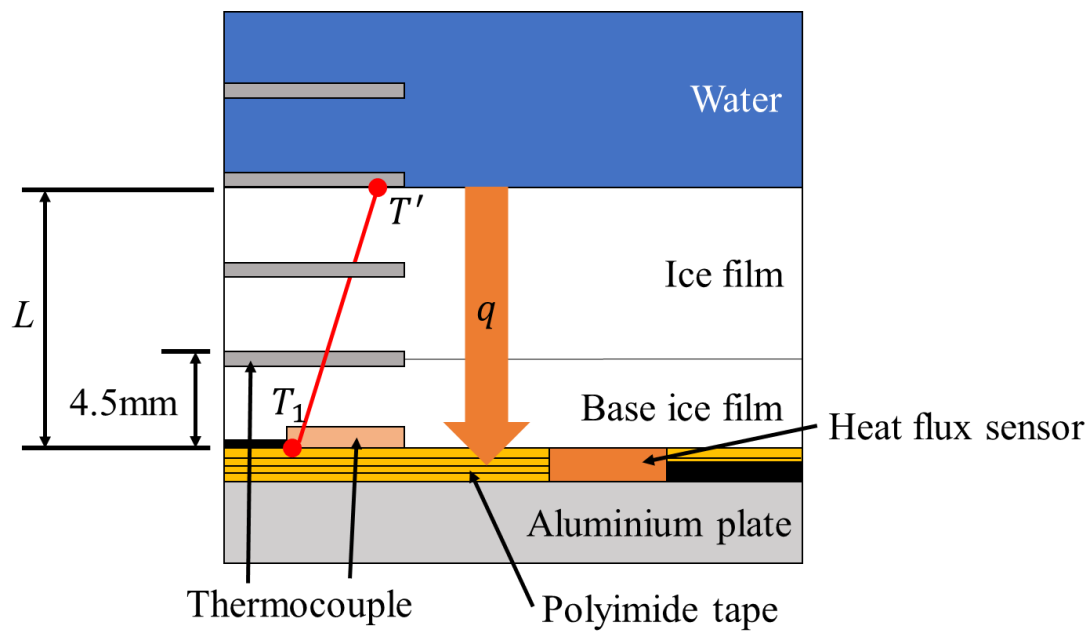


図 4-4 フーリエの法則に基づいた熱モデル

4.1.4.実験結果と考察

伝熱面から 3mm 間隔で設置したシース熱電対を用いて得られた各氷膜厚さに対する温度勾配を図 4-5～図 4-10 に示す。全ての実験において、氷膜内に線形的な温度勾配の計測が行えた。また、水-氷界面温度の平均値を求めると -0.04819°C となり、水の凝固点 0°C とほぼ同等の値を得た。したがって、製作した実験装置は温度勾配が精度良く計測できているといえる。

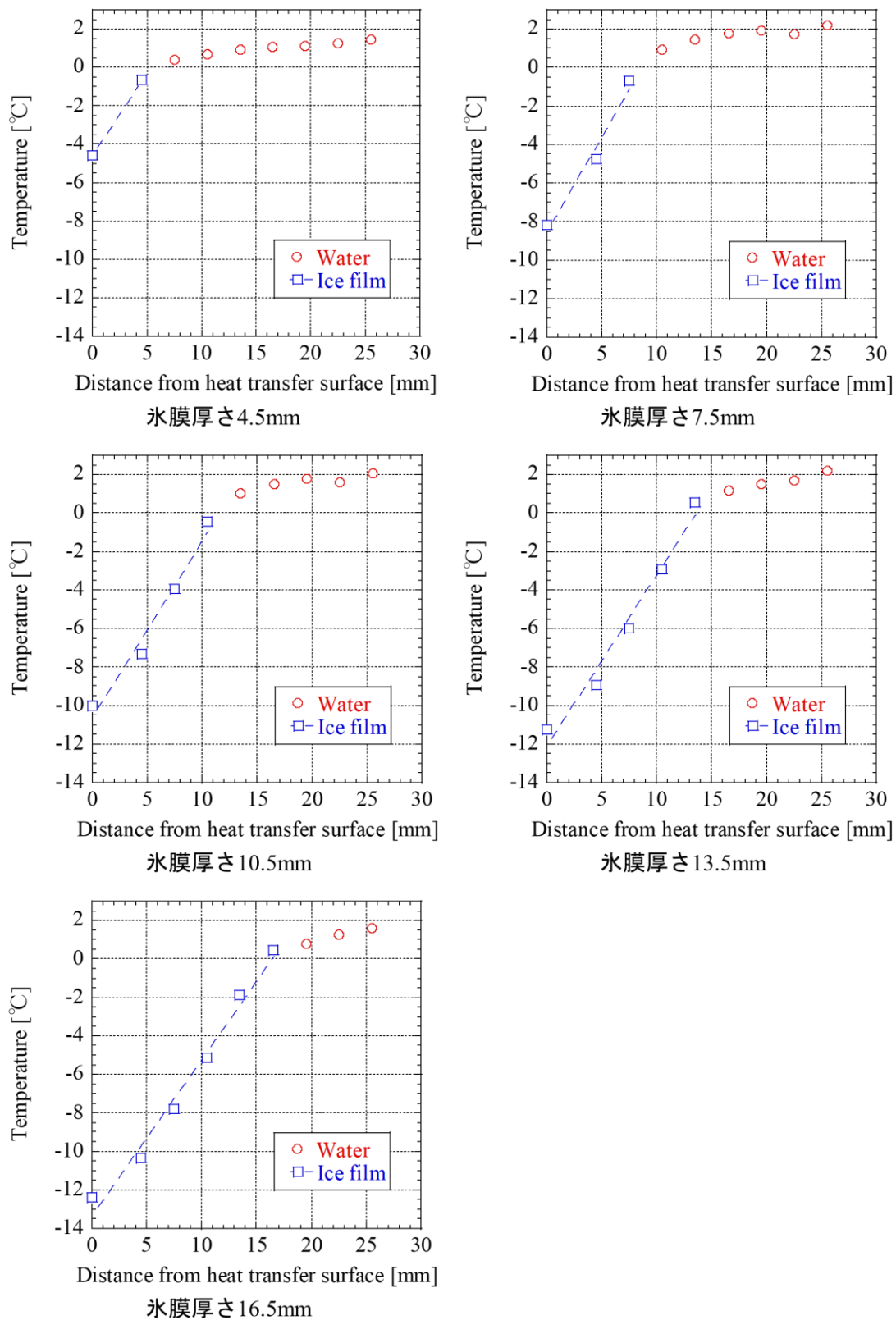


図 4-5 氷膜間の温度勾配(接着テープ 0 層, $Re_r = 0$)

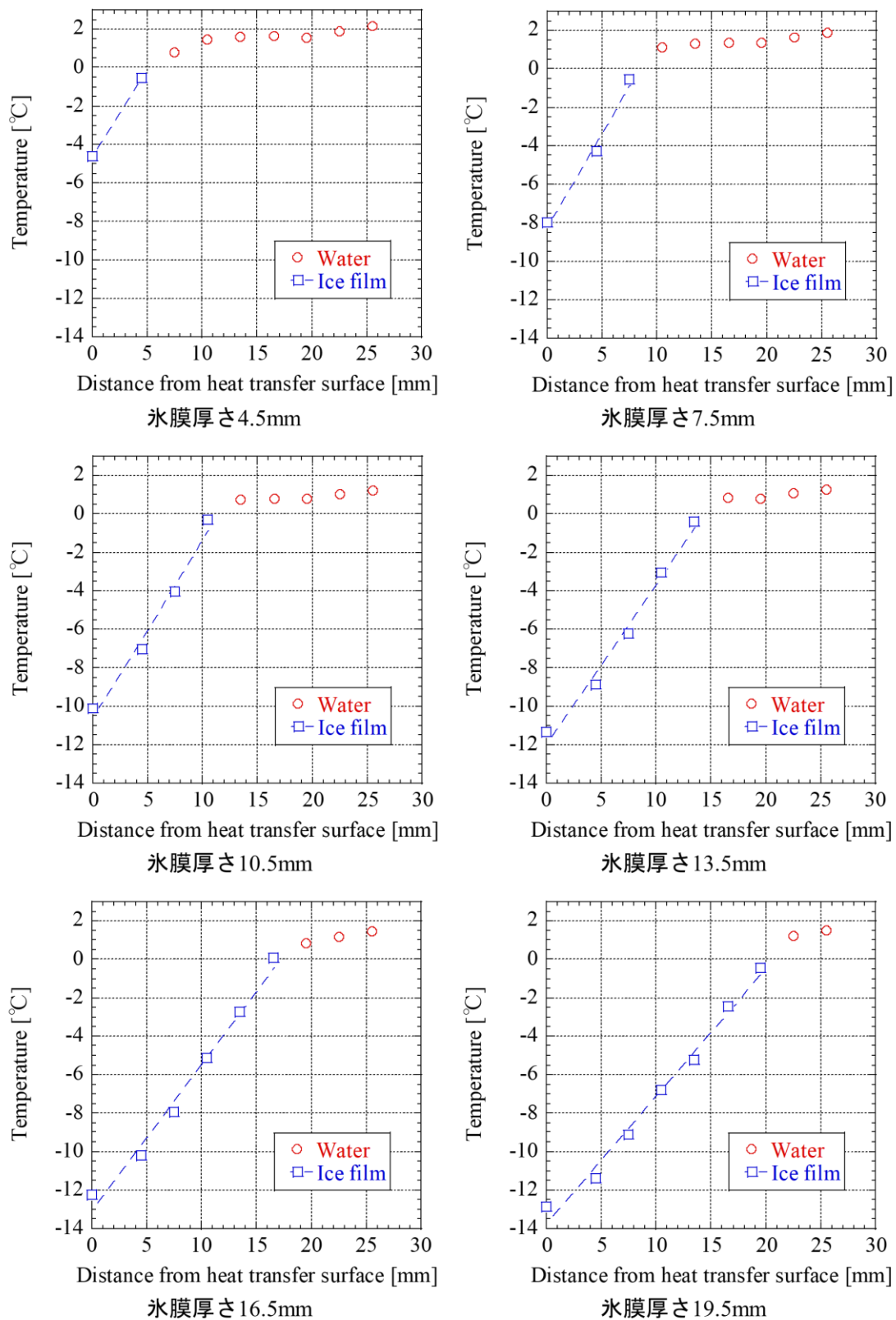


図 4-6 氷膜間の温度勾配(接着テープ 0 層, $Re_r = 6000$)

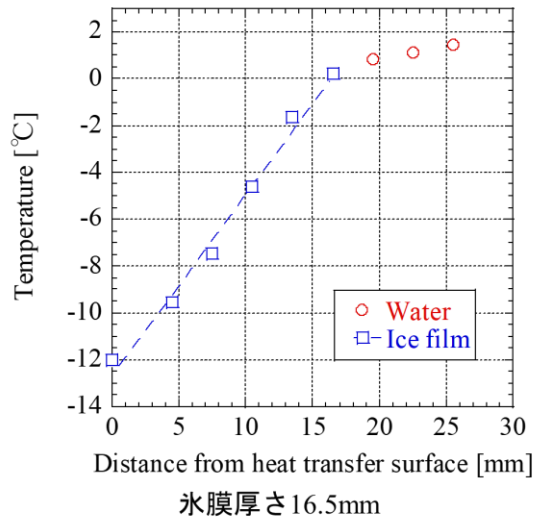
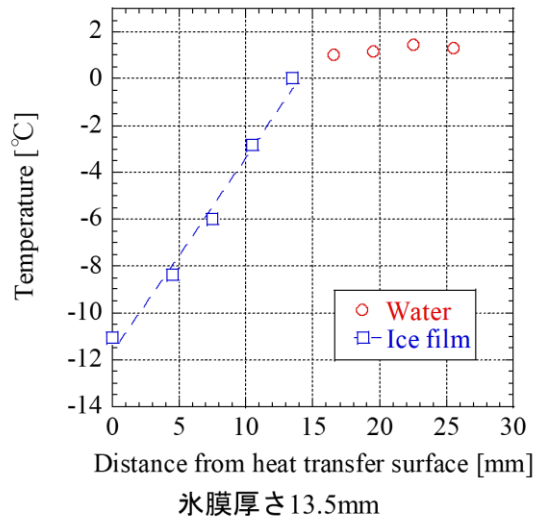
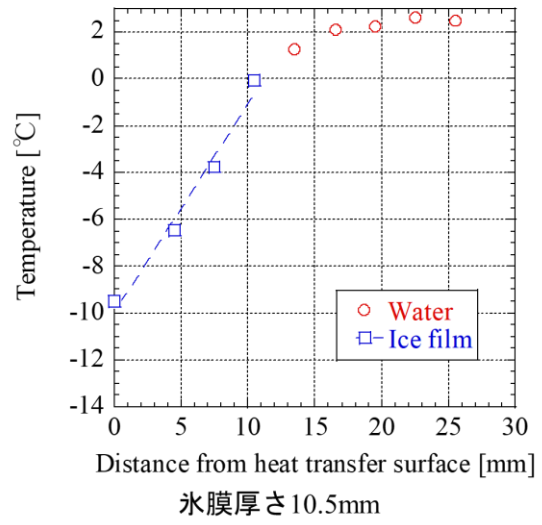
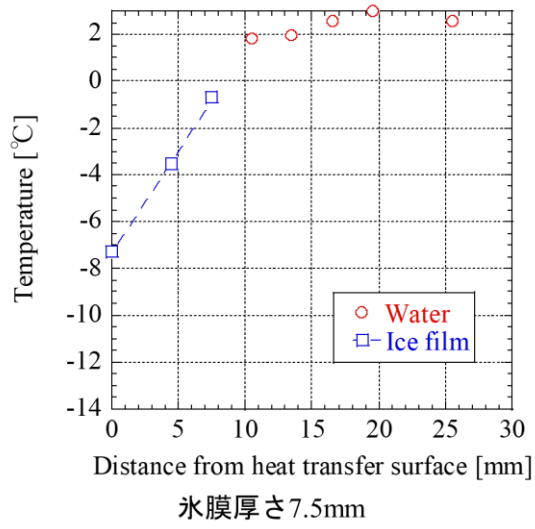
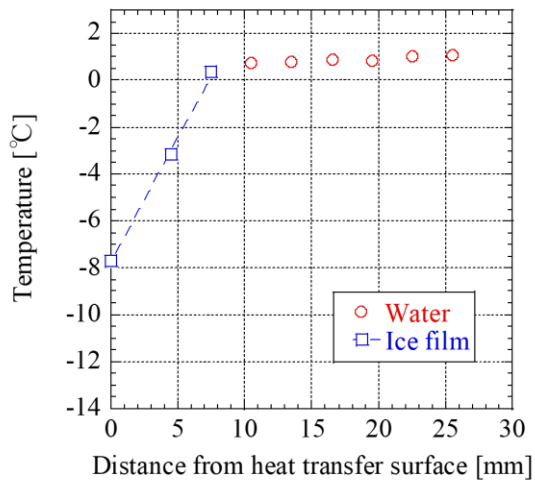
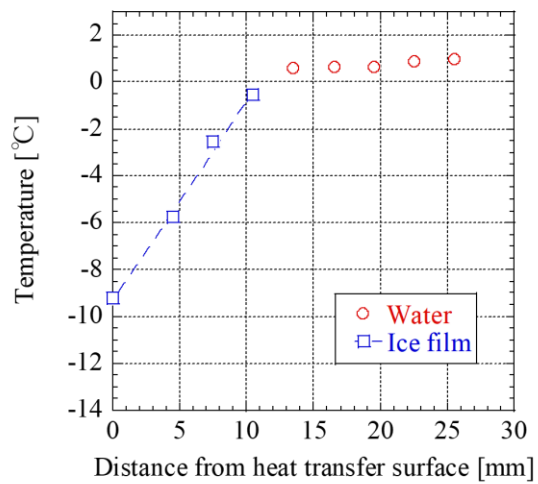


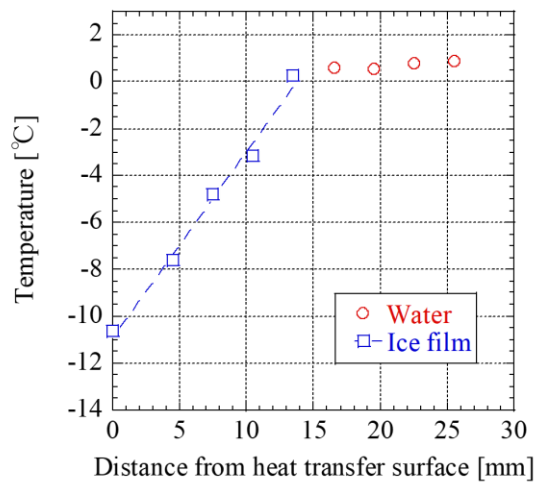
図 4-7 氷膜間の温度勾配(接着テープ 3 層, $Re_r = 0$)



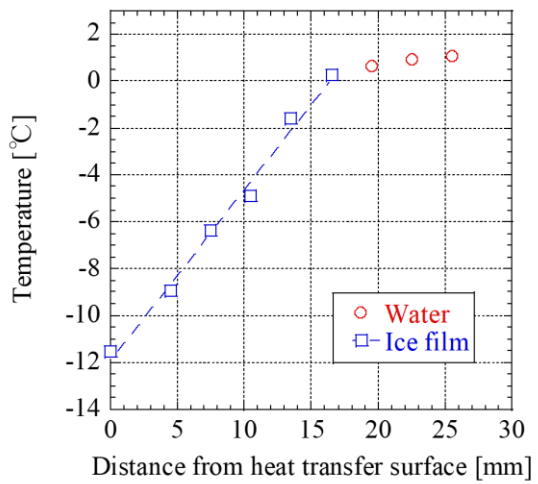
氷膜厚さ7.5mm



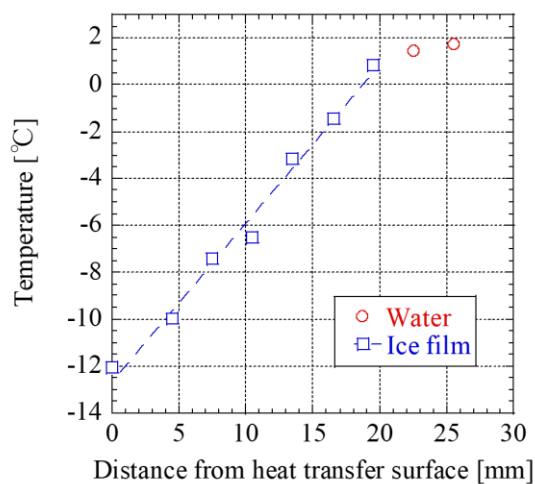
氷膜厚さ10.5mm



氷膜厚さ13.5mm

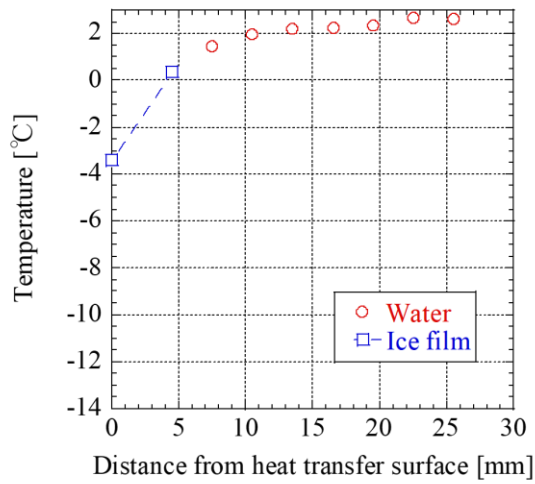


氷膜厚さ16.5mm

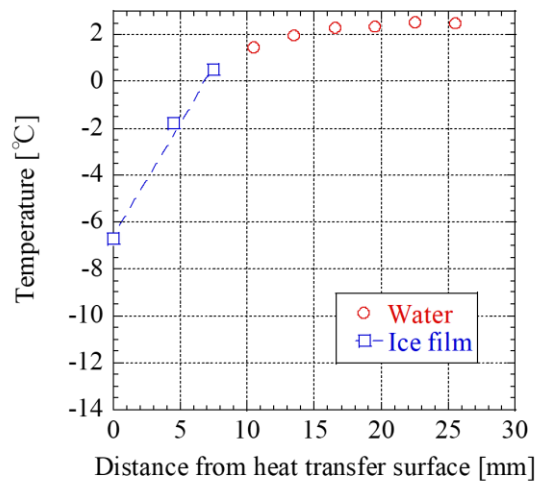


氷膜厚さ19.5mm

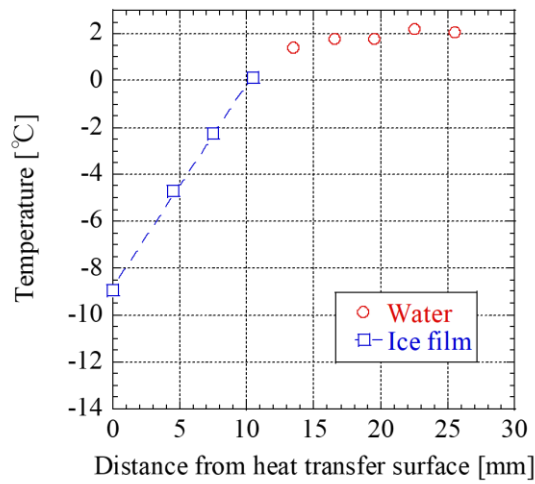
図 4-8 氷膜間の温度勾配(接着テープ 3 層, $Re_r = 6000$)



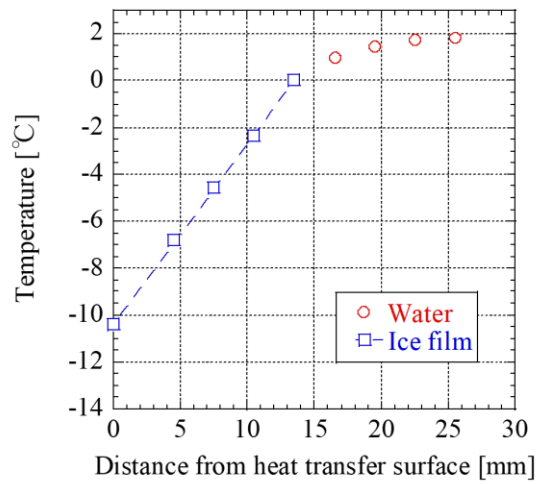
氷膜厚さ4.5mm



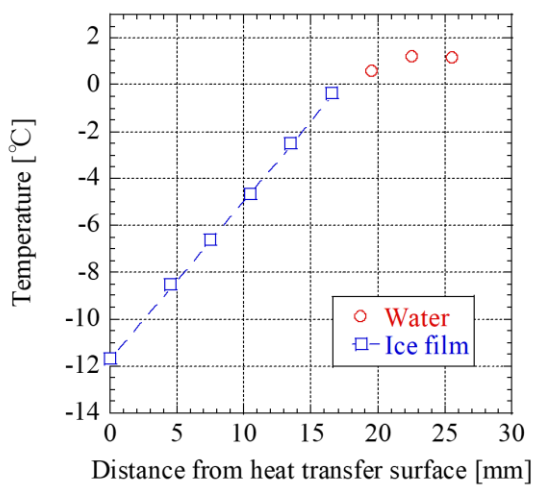
氷膜厚さ7.5mm



氷膜厚さ10.5mm



氷膜厚さ13.5mm



氷膜厚さ16.5mm

図 4-9 氷膜間の温度勾配(接着テープ 4 層, $Re_r = 0$)

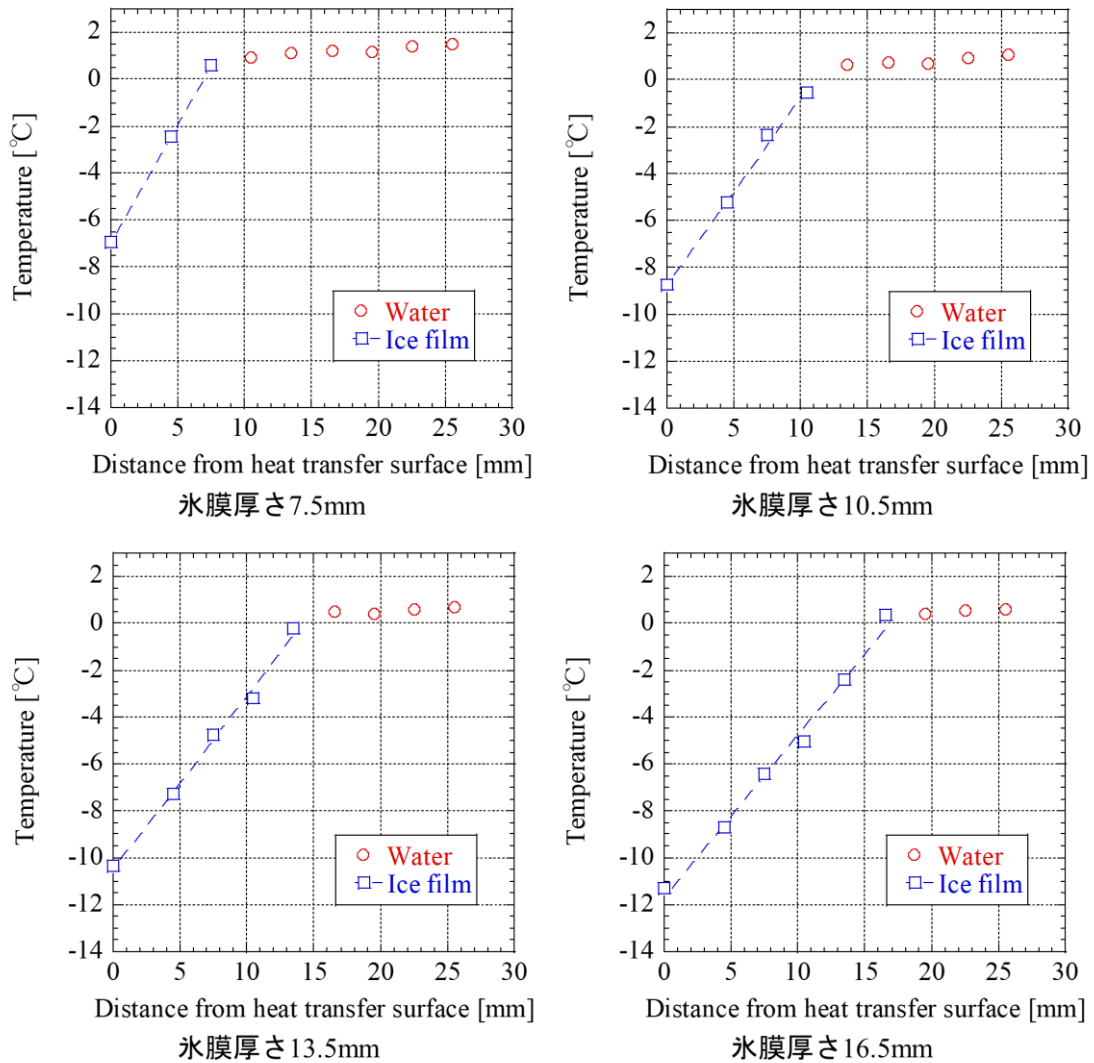


図 4-10 氷膜間の温度勾配(接着テープ 4 層, $Re_r = 6000$)

ここで、純水の氷の熱伝導率 $\lambda = 2.2\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ¹³⁾と既知であることから、式(4-2)に代入すると、

$$q = -\lambda_i \frac{\partial T}{\partial L} = -2.2 \frac{\partial T}{\partial L} \quad (4-4)$$

q : 熱流束算出値 [W/m^2] λ_i : 氷の熱伝導率 [$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$]

T : 温度[K] L : 氷膜厚さ[m]

となり、得られた氷膜内の温度勾配を用いることで熱流束の算出値を求めることが可能である。これにより、熱流センサによる熱流束の計測値と式(4-4)と温度勾配から求めた熱流束の算出値を比較した。伝熱面のポリイミドテープを接着させていないときの熱流束を図

4-11 に、3 層のときの熱流束を図 4-12 に、4 層のときの熱流束を図 4-13 に示す。

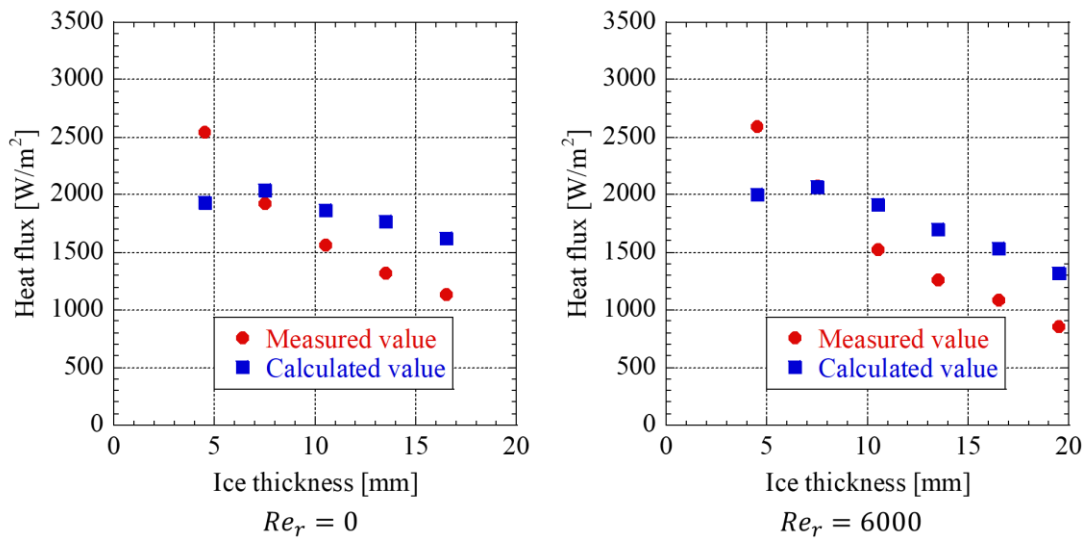


図 4-11 ポリイミドテープを接着させなかったときの熱流束

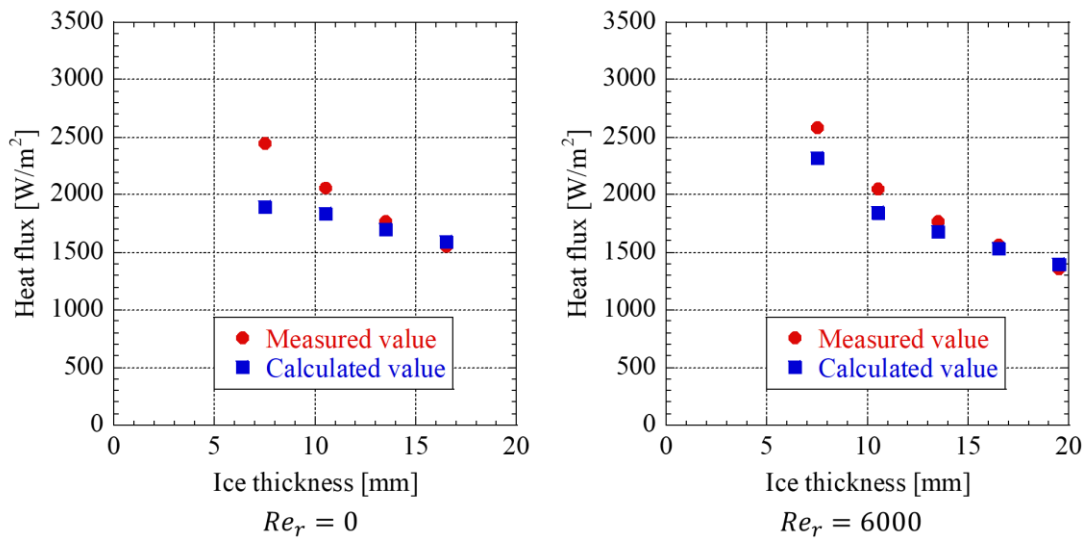


図 4-12 ポリイミドテープ 3 層接着のときの熱流束

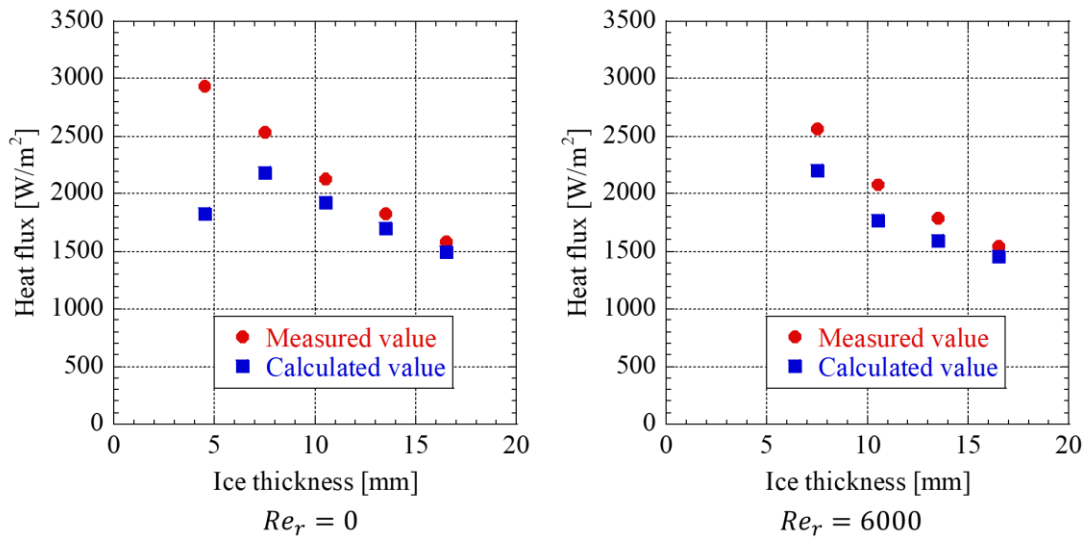


図 4-13 ポリイミドテープ 4 層接着のときの熱流束

伝熱面にポリイミドテープを接着させていない場合で実験を行った図 4-11 では、氷膜厚さ 4.5mm のときに熱流束の計測値が算出値よりも上回り、氷膜厚さが増加すると計測値が算出値よりも下回る。また、伝熱面にポリイミドテープを 3 層接着した場合の図 4-12 では、氷膜厚さ 7.5mm、10.5mm で熱流束の計測値が算出値よりも上回るものの、氷膜厚さが 13.5mm 以上になったとき、計測値と算出値は同等の値となった。さらに、伝熱面のポリイミドテープが 4 層のとき、全ての氷膜厚さにおいて熱流束の計測値が算出値よりも上回った。以上の結果から、ポリイミドテープを伝熱面に接着させることによって熱流束の計測値が増加する傾向が見られ、ポリイミドテープが 3 層のとき計測値と算出値が最も同様の値を示し、誤差は 4% に収まった。これより、伝熱面にポリイミドテープを 3 層接着することで伝熱面が一様な熱流束になったといえる。

ポリイミドテープを伝熱面に接着することで熱流束の計測値が増加する傾向を得たが、これは、用いた熱流センサ(HIOKI 製, Z2012-01)の熱伝導率 $0.19W/(m \cdot K)$ であることから、センサが熱抵抗となり、図 4-14 に示すようにセンサ接着以外の伝熱面部とセンサ設置部にてアルミ板内部で温度分布が生じたためと考えられる。この温度分布によりセンサ接着部のアルミ板内で伝熱面に対して法線方向の温度勾配だけでなく水平方向にも温度勾配が発生する。このことから、ポリイミドテープを接着しなかった場合には、全体的な傾向としてセンサの接着部以外での熱移動が接着部より大きくなり、その結果算出値に満たなかった。

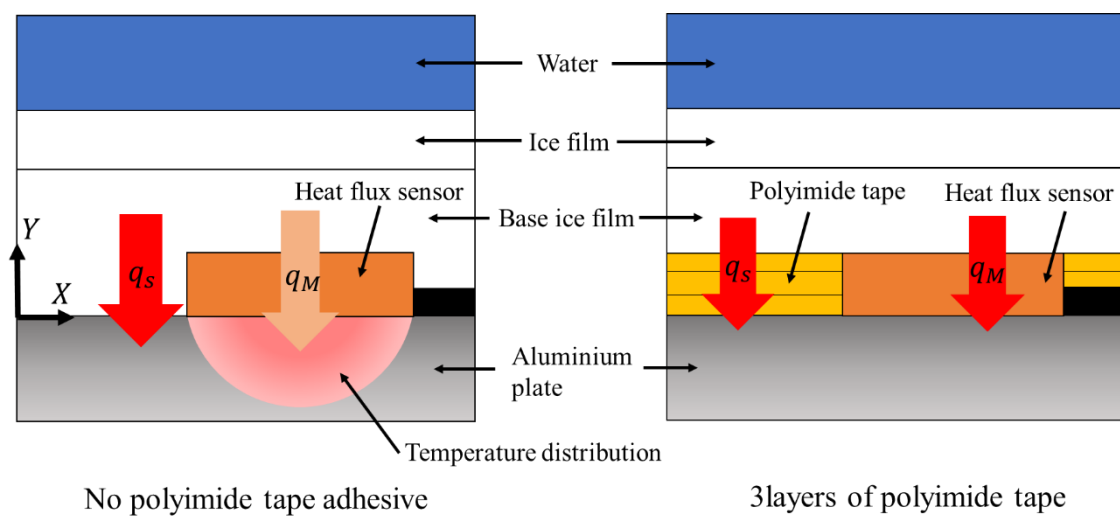


図 4-15 熱流束モデル

過冷却解放を防ぐために予め薄い氷膜を形成させてから氷水で予冷した純水を投入した。これにより、装置の有効な実験方法を確認することが出来た。しかし、水溶液をサンプルに同様の実験を行うことは難しいと考えられる。なぜなら、水溶液を用いたときにあらかじめ伝熱面に形成させた純水氷膜、上側は水溶液の氷膜といったように氷膜内で特性が異なってしまう、氷膜モデルが複雑化してしまう。したがって、水溶液を用いた実験では過冷却解放を防ぐ方法として、純水から作成した種氷を用いて氷膜の熱伝導率の算出を行うこととした。

4.2.種氷を用いた純水における氷膜の熱伝導率算出

4.2.1.目的

前節にて、伝熱面に熱流センサと同素材のポリイミドテープを3層接着させることで、伝熱面において一様な熱移動が行える装置を構築した。しかし、水溶液を用いた場合には予め伝熱面に純水の氷膜を過冷却の防止のために形成させてしまうと、純水な氷膜と水溶液を冷却して形成させる氷膜という、種類の異なる2層状態になり、水溶液から形成される氷膜の物性値のみを得ることは難しい。したがって、本実験では過冷却現象を回避する方法を決定することを目的として純水の種氷を用い、実験手法の有効性を確認する。

4.2.2.実験方法

実験装置の概略を図4-15に示す。冷却装置は前節と同様の装置を用いた。純水300mlを冷却装置に投入し、空冷式サーモチラー(SMC製, HRS090-AN-20)と水冷式サーモチラー(SMC製, HRZ002 L1Y)を用いて-20℃のチラー水である濃度60%のエチレングリコールを循環させてアルミ板を冷却した。純水温度が1℃付近になると、ディスポセル(アズワン製, 2-478-08)を用いて生成した純水の種氷1mLを投入し、氷が発生し始めてから40分間の製氷を行った。このときに、攪拌機(IKA製, EUROSTAR 20 digital)と攪拌翼(翼スパン60mm)にて攪拌を行った。アルミ板両面の表面温度、純水と氷膜間の温度については表面温度センサとシース熱電対をデータロガー(キーセンス製, NR-TH08, NR-500)に接続し、1秒毎に計測した。氷膜厚さの計測では、冷却装置側面からカメラ(Canon製, EOS Kiss X4)とリモートコントローラー(ロワジャパン製, Timing Remote Switch TC-2001)を用いて1分毎に撮影した。その後、画像処理ソフトウェアのImageJを用い、冷却装置内側に接着させた幅10mmのテープを基準にして撮影した氷膜画像から得た。また、熱流束を熱流センサとワイヤレス熱流ロガー(HIOKI製, LR8510, LR8416)にて1秒毎に計測した。

攪拌回転数は、式(4-1)より攪拌レイノルズ数から決定し、表4-2に示す回転数を条件にデータを収集した。実験は雰囲気温度5℃の恒温室で3回ずつ行い、平均値を求めた。

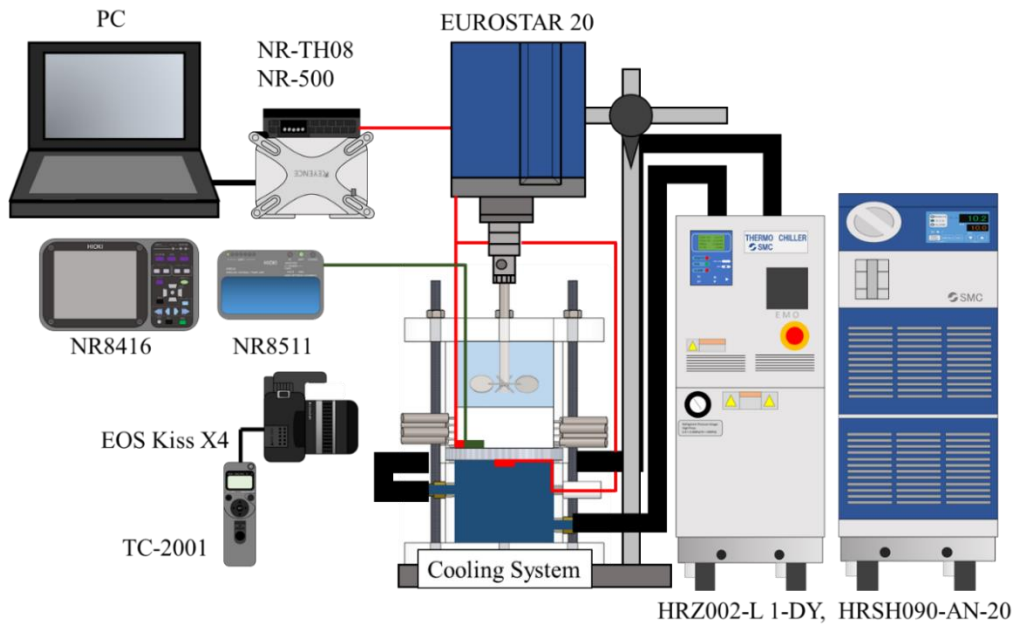


図 4-15 実験装置概略

$$Re_r = \frac{\rho N_r d^2}{\mu} \quad (4-1)$$

Re_r : 攪拌レイノルズ数[-] N_r : 回転数[/min]
 d : 攪拌翼スパン[m] μ : 粘度[Pa · s]

表 4-2 攪拌レイノルズ数と回転数

攪拌レイノルズ数[-]	0	6000
回転数[/min]	0	100

4.2.3.熱モデル

フーリエの法則に基づいた熱モデルを図 4-16 に示す。下部から伝熱面であるアルミ板、ポリイミドテープ、純水を投入して形成させた氷膜、純水となっている。

フーリエの法則より氷膜間の熱流束は、

$$q = -\lambda_i \frac{\partial T}{\partial L} = \lambda_i \frac{(T' - T_1)}{L} \quad (4-4)$$

q : 熱流束[W/m²] λ_i : 氷膜の熱伝導率[W/(m · K)]
 T : 温度[K] L : 氷膜厚さ[m]
 T' : 水-氷界面温度[K] T_1 : 伝熱面温度[K]

で表され、氷膜の熱伝導率 λ_i についてまとめると、

$$\lambda_i = -\frac{q}{\frac{\partial T}{\partial L}} = \frac{q}{\frac{(T' - T_1)}{L}} \quad (4-5)$$

となる。これより、氷膜の熱伝導率は、熱流センサによる熱流束の計測値を装置側面から差し込んだシース熱電対によって計測した氷膜間の温度勾配で除することで算出することができる。

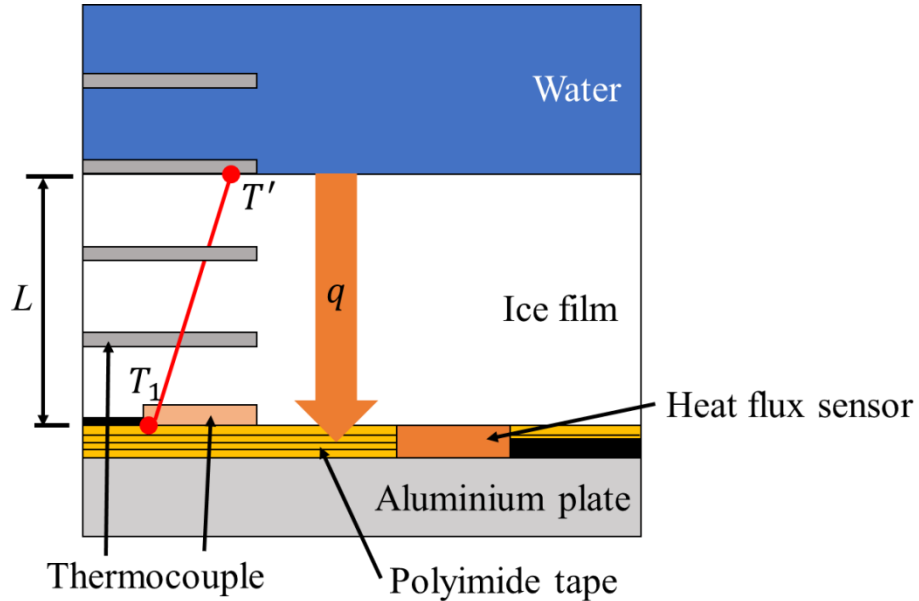


図 4-16 熱モデル

4.2.4.実験結果と考察

横軸に氷膜間の温度勾配，縦軸に熱流束で表した氷膜の熱伝導率を図 4-17 に示す。

フーリエの法則に準じ、熱伝導率の値が一定とすると、熱流束と温度勾配は 1 次関数になる。このことから、線形近似式を求め、熱伝導率 λ を求めた。その結果、 $\lambda_{Re_r=0} = 2.1655\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、 $\lambda_{Re_r=6000} = 2.268\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ と得ることができた。なお、添え字は攪拌レイノルズ数 Re_r の値を示している。近似線とプロットの誤差は最小 0.07%、最大 7.5%、平均 4.05%であり、ばらつきは見られるもののほぼ 5%未満に収まっている。また、得られた氷膜の熱伝導率について、これまでに研究報告されている純水の氷の熱伝導率 $\lambda_i = 2.2\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ¹³⁾と比較すると $Re_r = 0$ のとき 1.57%、 $Re_r = 6000$ のとき 3.09%の誤差であることから、ほぼ同様の値を得ることができた。ここで、 $Re_r = 6000$ のときに比べ $Re_r = 0$ における氷膜の熱伝導率が $0.1025\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 低い値が得られた理由として、氷に比べて熱伝導率が低い空気($T = 0^\circ\text{C}$ のとき $\lambda_A = 0.02412\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)が氷膜成長に伴って押し出されずにより氷膜内に含有してしまったことが影響したと考えられる。

したがって、本実験装置および算出法において氷膜の熱伝導率の算出が有効であり、ス

クローズ水溶液においても氷膜の熱伝導率を算出するための実験が可能である。

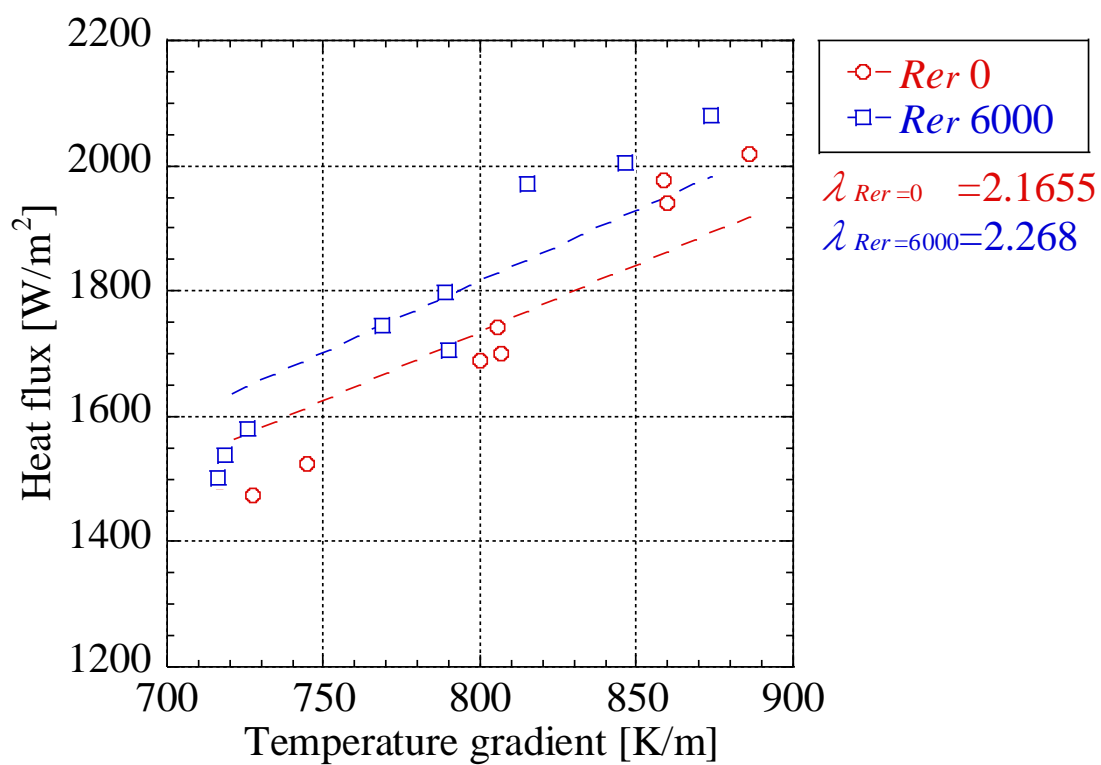


図 4-17 純水における氷膜の熱伝導率

第5章 スクロース水溶液における氷膜の熱伝導率算出実験

5.1. 目的

前章にて、伝熱面に熱流センサと同素材のポリイミドテープを3層接着させることで、伝熱面において一様な熱移動が行える装置を構築し、種氷にて過冷却解放を防ぐことで氷膜の熱伝導率を算出する実験は可能であると考えられた。また、熱収支モデルにてスクロース、グルコース、フルクトース水溶液における氷膜の熱伝導率を算出すると、同様の値であった。したがって、スクロース水溶液をサンプルとして氷膜の熱伝導率を求めた。また、初期濃度、攪拌レイノルズ数を変化させたときの氷膜内の溶質濃度及び氷膜の熱伝導率への影響について調べた。

5.2. 実験方法

1. 実験装置

実験装置の概略を図5-1に、冷却装置の断面構造を図5-2に示す。冷却装置は、スクロース水溶液を投入するアクリル容器と冷媒を循環させるアクリル容器の間に、液漏れ防止用のOリングを介して厚さ10mmのアルミ板(A5052:熱伝導率 $137\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)で仕切った。これにより、アルミ板下部の冷媒にて冷却し、アルミ板上面の伝熱面から上方向へ氷膜を成長させる装置となっている。また、冷却装置上部の側面から $\phi 1.0\text{mm}$ のシース熱電対(CHINO製, 1HTF011)を8本、高さ方向に3mm間隔で伝熱面の中心部の温度が計測できるように設置している。アルミ板両面には表面温度センサ(アズワン製, MF-SP-T)、スクロース水溶液投入側のアルミ板表面に熱流センサ(HIOKI製, Z2012-01)を接着させ、冷却装置を断熱材(ハギテック製, MS2-20)で防熱を施した。

2. 実験手順

スクロース水溶液300mLを冷却装置に投入し、空冷式サーモチラー(SMC製, HRSH090-AN-20)と水冷式サーモチラー(SMC製, HRZ002 L1Y)を用いて -20°C のチラー水である濃度60%のエチレングリコールを循環させてアルミ板を冷却した。スクロース水溶液温度が 1°C 付近になると、ディスポセル(アズワン製, 2-478-08)を用いて生成した純水の種氷1mLを投入し、氷が発生し始めてから40分間の製氷を行った。このときに、攪拌機(IKA製, EUROSTAR 20 digital)と攪拌翼(翼スパン60mm)にて攪拌を行った。その後、スクロース水溶液を回収し、冷媒温度を上げ氷膜のみを融解させた。アルミ板両面の表面温度、スクロース水溶液間と氷膜間の温度については表面温度センサとシース熱電対をデータロガー(キーセンス製, NR-TH08, NR-500)に接続し、1秒毎に計測した。氷膜厚さを冷却装置側面からカメラ(Canon製, EOS Kiss X4)とリモートコントローラー(ロワジャパン製, Timing

Remote Switch TC-2001)を用いて1分毎に撮影した。その後、画像処理ソフトウェアのImageJを用い、冷却装置内側に接着させた幅10mmのテープを基準にして撮影した氷膜画像から得た。また、熱流束を熱流センサとワイヤレス熱流ロガー(HIOKI製, LR8510, LR8416)にて1秒毎に計測した。

サンプルであるスクロース水溶液の濃度は10°Brix, 20°Brix, 30°Brixとした。また、実験初期濃度, 種氷投入直後のスクロース水溶液濃度, 実験終了時濃度, 氷膜のみを融解させた水溶液濃度については、デジタル屈折計(ATAGO製, RX-5000i-Plus)を用いて5回ずつ計測し、その平均値で求めた。

伝熱面であるアルミ板上面には、熱流センサと同素材のポリイミドテープを3層格子状に接着させた。

攪拌回転数は、式(5-1)より攪拌レイノルズ数 $Re_r = 0 \sim 5000$ の1000間隔とし、表5-1に示す回転数条件にデータを収集した。実験は雰囲気温度5°Cの恒温室で3回ずつ行い、平均値を求めた。

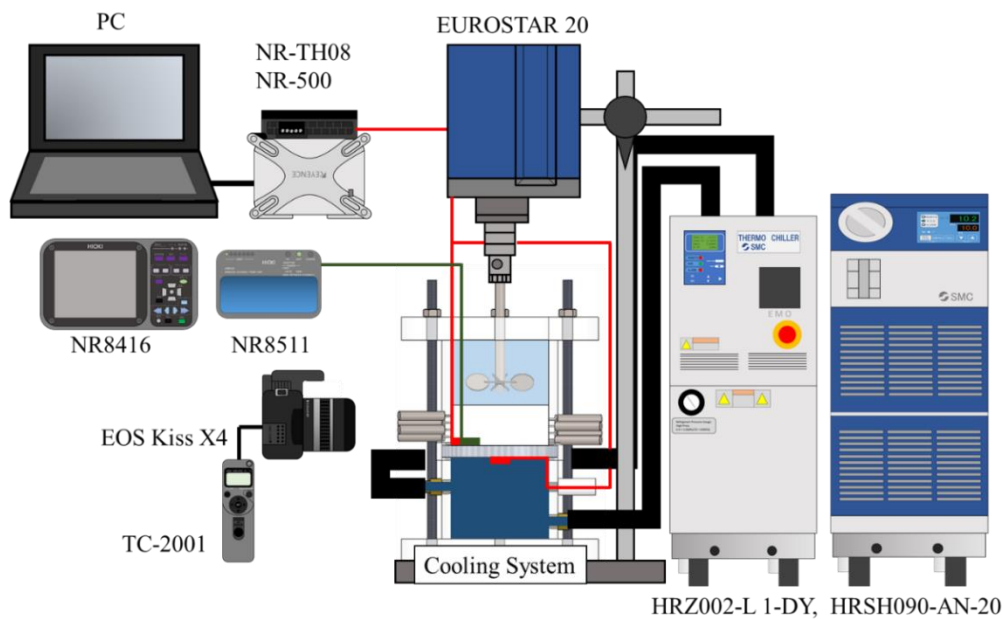


図 5-1 実験装置概略

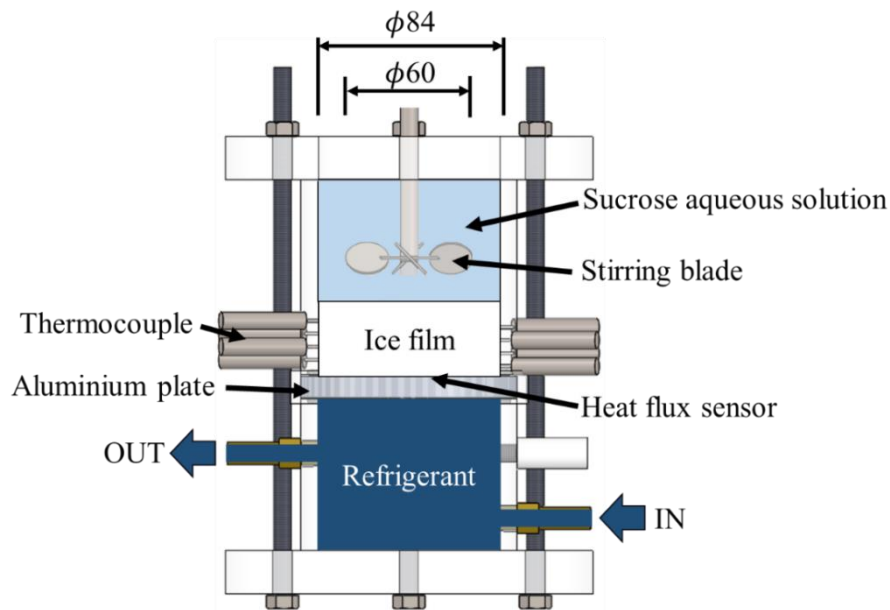


図 5-2 冷却装置断面

$$Re_r = \frac{\rho N_r d^2}{\mu} \quad (5-1)$$

Re_r : 攪拌レイノルズ数[-] N_r : 回転数[/min]

d : 攪拌翼スパン[m] μ : 粘度[Pa · s]

表 5-1 攪拌レイノルズ数と回転数

攪拌レイノルズ数[-]		0	1000	2000	3000	4000	5000
回転数 [/min]	10°Brix	0	41	83	124	166	207
	20°Brix	0	61	123	184	246	307
	30°Brix	0	104	208	312	416	520

5.3.熱モデル

フーリエの法則に基づいた熱モデルを図 5-3 に示す。下部から伝熱面であるアルミ板、ポリイミドテープ、スクロース水溶液を投入して形成させた氷膜、スクロース水溶液となっている。

フーリエの法則より氷膜間の熱流束は、

$$q = -\lambda_i \frac{\partial T}{\partial L} = \lambda_i \frac{(T' - T_1)}{L} \quad (5-2)$$

q : 熱流束[W/m²] λ_i : 氷膜の熱伝導率[W/(m · K)]

T : 温度[K] L : 氷膜厚さ[m]

T' : 水-氷界面温度[K] T_1 : 伝熱面温度[K]

で表され、氷膜の熱伝導率 λ_i についてまとめると、

$$\lambda_i = -\frac{q}{\frac{\partial T}{\partial L}} = \frac{q}{\frac{(T' - T_1)}{L}} \quad (5-3)$$

となる。これより、前章の純水と同様に氷膜の熱伝導率は、熱流センサによる熱流束の計測値を装置側面から差し込んだシース熱電対によって計測した氷膜内の温度勾配で除することで算出することができる。

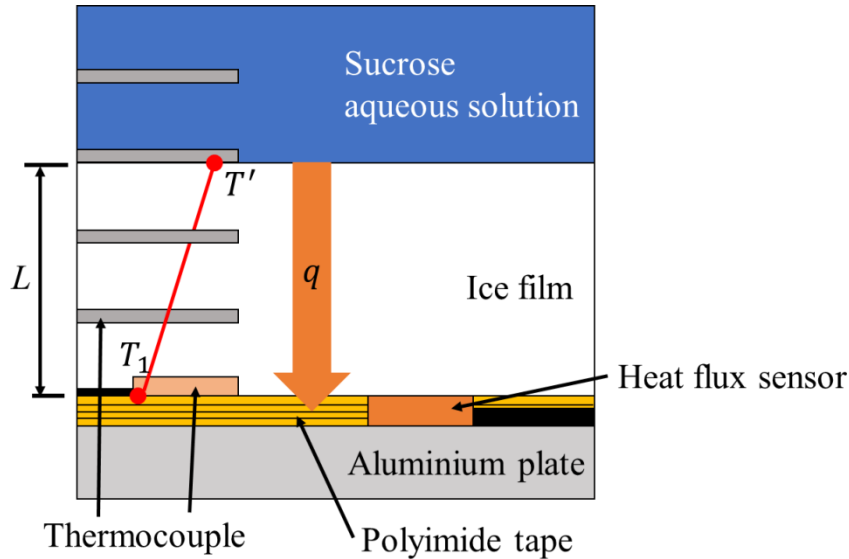


図 5-3 熱モデル

5.4. 実験結果と考察

5.4.1. 氷膜内の溶質濃度

実験終了後に水溶液を回収し、氷膜のみを融解させた水溶液の濃度を計測した。実験条件と氷膜を融解させたときの濃度との関係を図 3-4 に示す。全ての初期濃度において、攪拌レイノルズ数が増加するに伴い、氷膜内の溶質濃度は線形的に低下した。また、 $Re_r = 0$ のときの初期濃度 10°Brix では氷膜内濃度は 10.04°Brix 、初期濃度 20°Brix では 19.99°Brix 、初期濃度 30°Brix では 29.98°Brix となり、ほぼ溶質が氷膜から押し出されずに含有してしまっているといえる。実験値から線形近似にて得られた各初期濃度における攪拌レイノルズ数と氷膜内の溶質濃度の関係式は、

$$\text{初期濃度 } 10^\circ\text{Brix} \quad C_{10} = 10.302 - 0.00069057x \quad (5-4)$$

$$\text{初期濃度 } 20^\circ\text{Brix} \quad C_{20} = 20.048 - 0.0011009x \quad (5-5)$$

$$\text{初期濃度 } 30^\circ\text{Brix} \quad C_{30} = 29.895 - 0.0013249x \quad (5-6)$$

$$C : \text{氷膜内の溶質濃度} [^\circ\text{Brix}] \quad x : \text{攪拌レイノルズ数} [-]$$

が得られた。

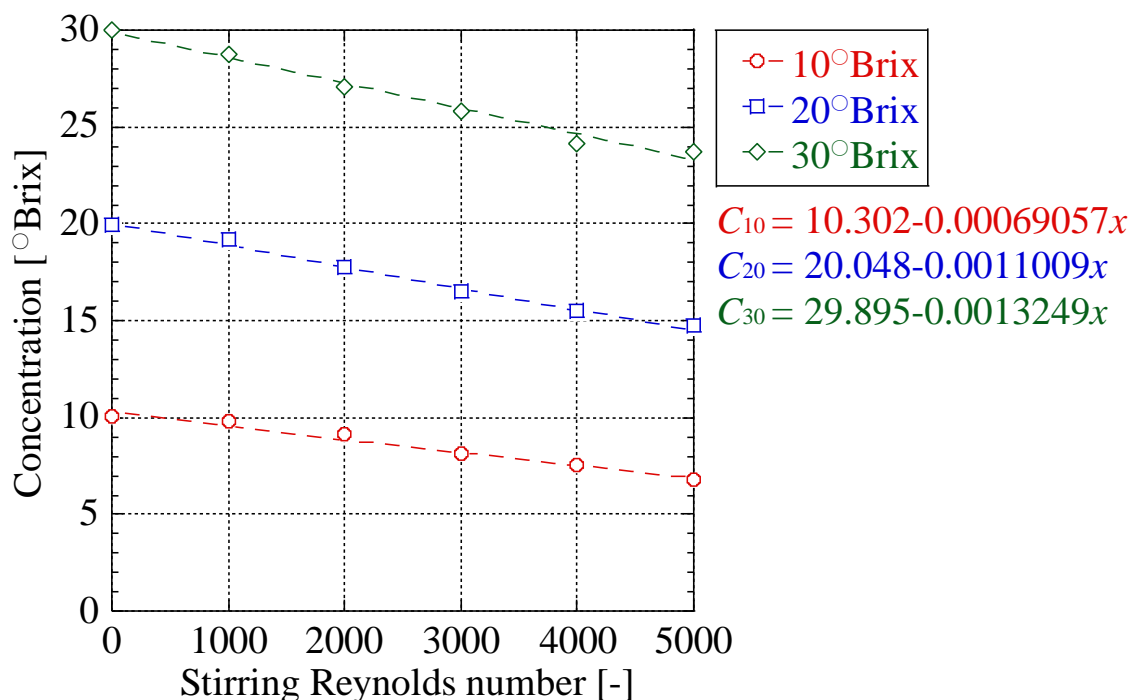


図 5-4 各攪拌レイノルズ数における氷膜内の溶質濃度

5.4.2.氷膜の熱伝導率

横軸に氷膜間の温度勾配，縦軸に熱流束で表した氷膜の熱伝導率について，初期濃度 10°Brix の場合を図 5-5 に，20°Brix を図 5-6 に，30°Brix を図 5-7 に示す。

フーリエの法則に準じ，熱伝導率の値が一定とすると，熱流束と温度勾配は 1 次関数になる。このことから，線形近似式を求め，熱伝導率 λ を求めた。なお，添え字は攪拌レイノルズ数 Re_r の値を示している。全ての初期濃度において先行研究で報告されている純水の氷の熱伝導率 $2.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})^{13)}$ よりも低い値である。ここで，各初期濃度における線形近似式とプロットの最小誤差，最大誤差及び平均誤差を初期濃度 10°Brix のときを表 5-2 に，20°Brix のときを表 5-3 に，30°Brix のときを表 5-4 に示す。全ての初期濃度において最大誤差が 5% よりも大きく， $Re_r = 5000$ のとき，最も計測値にばらつきが生じてしまう結果となった。しかし，全体的な誤差は 5% 以下に収まっていた。

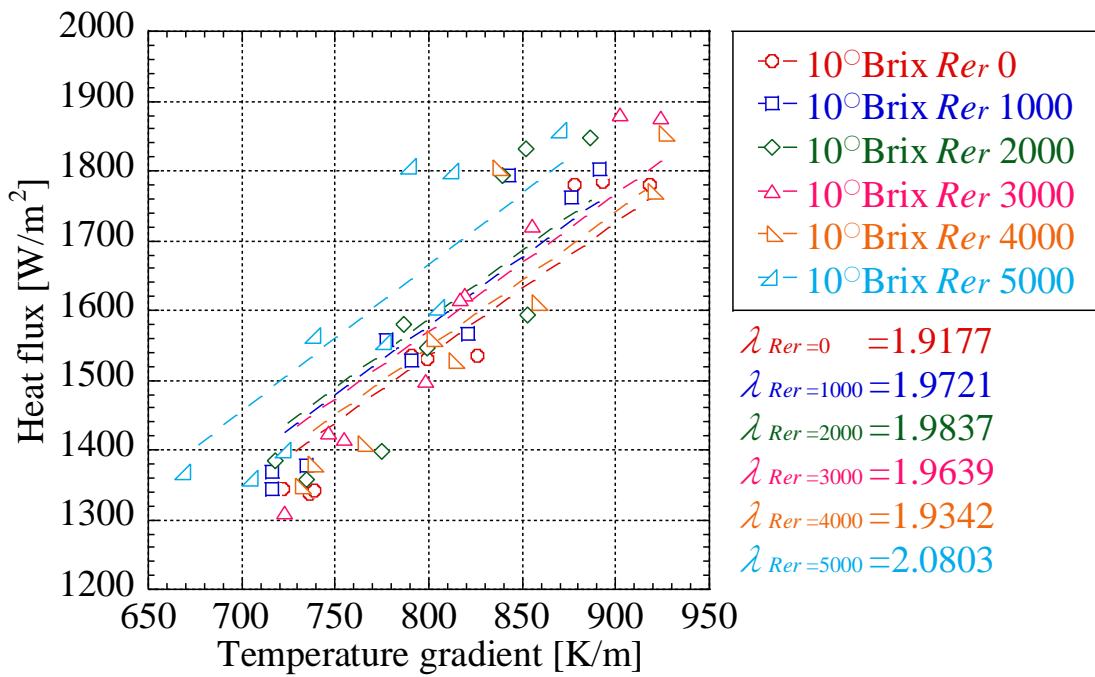


図 5-5 10°Brix のスクロース水溶液における氷膜の熱伝導率

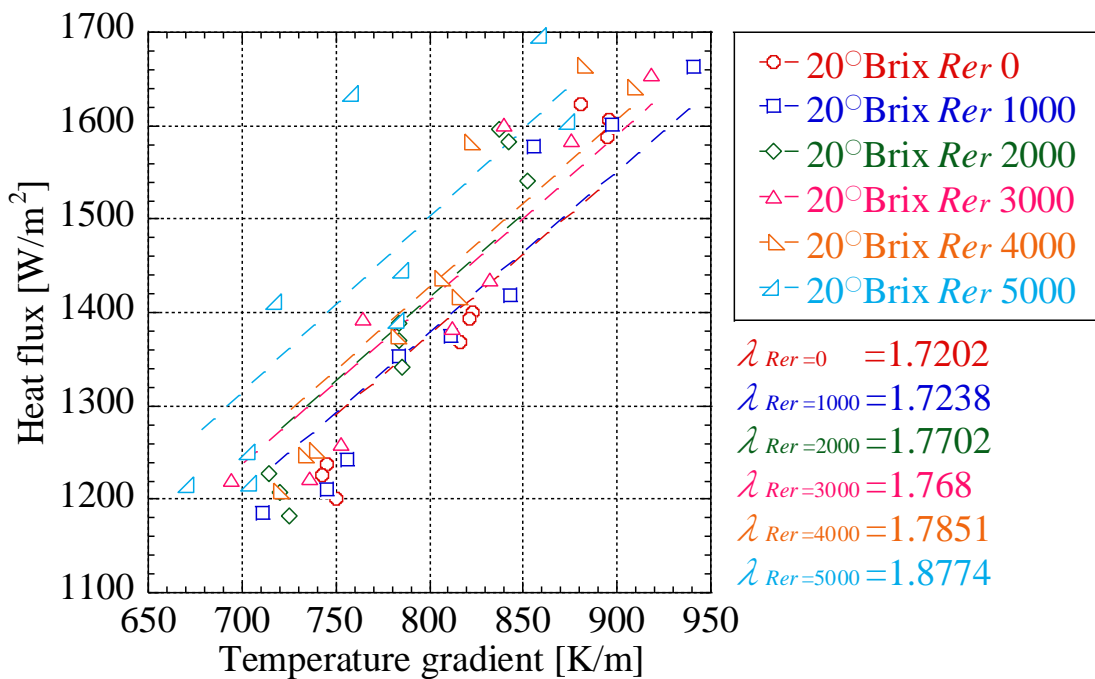


図 5-6 20°Brix のスクロース水溶液における氷膜の熱伝導率

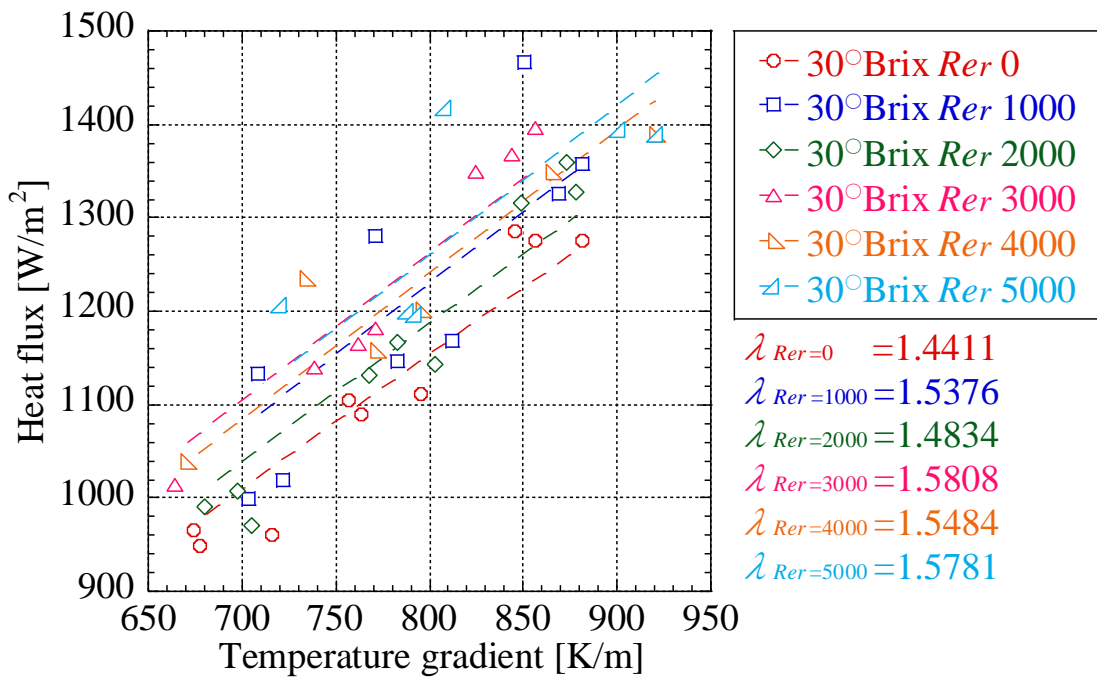


図 5-7 30°Brix のスクロース水溶液における氷膜の熱伝導率

表 5-2 10°Brix における線形近似線に対する各プロットの誤差

攪拌レイノルズ数[-]	最小誤差[%]	最大誤差[%]	平均誤差[%]
0	0.171	5.788	3.208
1000	1.835	9.067	5.544
2000	0.958	8.599	4.972
3000	1.554	8.389	3.557
4000	1.188	7.872	3.898
5000	1.581	9.825	4.997

表 5-3 20°Brix における線形近似式に対する各プロットの誤差

攪拌レイノルズ数[-]	最小誤差[%]	最大誤差[%]	平均誤差[%]
0	1.118	7.193	3.814
1000	0.079	6.965	3.439
2000	0.056	7.961	4.108
3000	1.554	8.389	3.728
4000	0.029	8.019	3.858
5000	2.063	14.633	5.702

表 5-4 30°Brix における線形近似式に対する各プロットの誤差

攪拌レイノルズ数[-]	最小誤差[%]	最大誤差[%]	平均誤差[%]
0	0.460	6.936	2.780
1000	0.099	12.176	5.778
2000	0.370	7.287	3.153
3000	2.461	3.503	3.073
4000	0.101	8.759	2.887
5000	1.986	11.073	5.274

次に、攪拌レイノルズ数における氷膜の熱伝導率を図 5-8 に示す。攪拌レイノルズ数の増加に伴い、氷膜の熱伝導率がほぼ同様の傾きで線形的に増加している傾向を得た。各初期濃度に対する氷膜の熱伝導率は、

$$\text{初期濃度 } 10^{\circ}\text{Brix} \quad \lambda_{10} = 1.919 + 2.2557e^{-5}x \quad (5-4)$$

$$\text{初期濃度 } 20^{\circ}\text{Brix} \quad \lambda_{20} = 1.705 + 2.7649e^{-5}x \quad (5-5)$$

$$\text{初期濃度 } 30^{\circ}\text{Brix} \quad \lambda_{30} = 1.47 + 2.328e^{-5}x \quad (5-6)$$

$$\lambda_x : \text{氷膜の熱伝導率}[\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})] \quad x : \text{攪拌レイノルズ数}[-]$$

と得た。

また、氷膜内の溶質濃度における氷膜の熱伝導率を図 5-9 に示す。氷膜内の溶質濃度に対して氷膜の熱伝導率は線形近似により、

$$\lambda_x = 2.1936 - 0.024974x \quad (5-7)$$

$$\lambda_x : \text{氷膜の熱伝導率}[\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})] \quad x : \text{氷膜内の溶質濃度}[^{\circ}\text{Brix}]$$

となった。

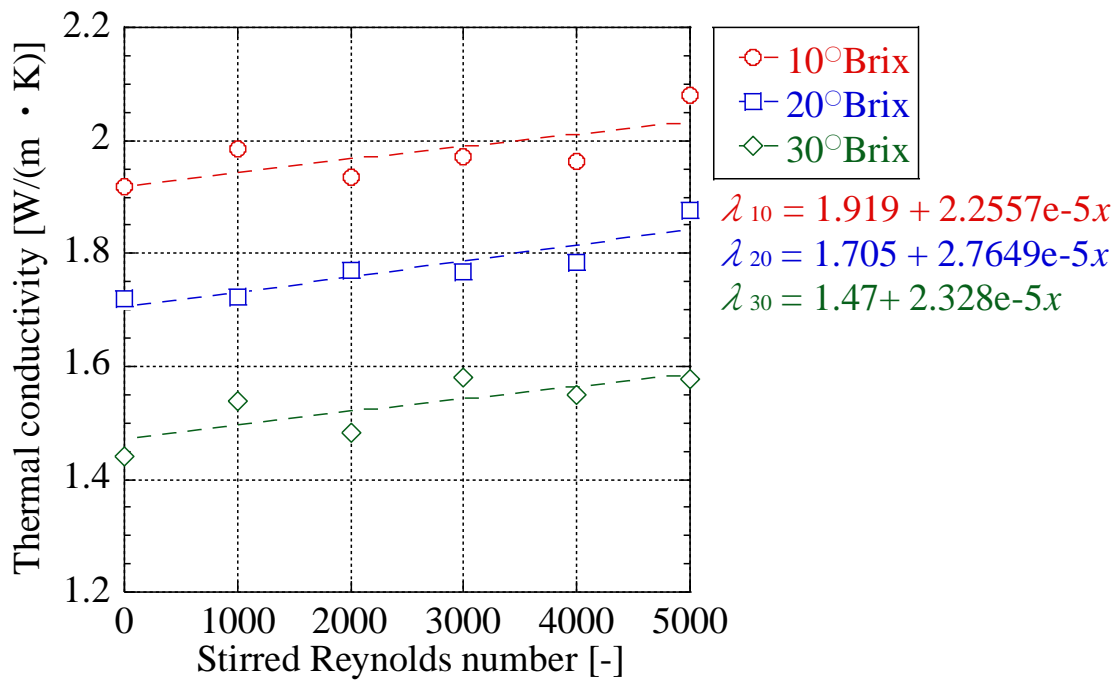


図 5-8 各攪拌レイノルズ数における氷膜の熱伝導率

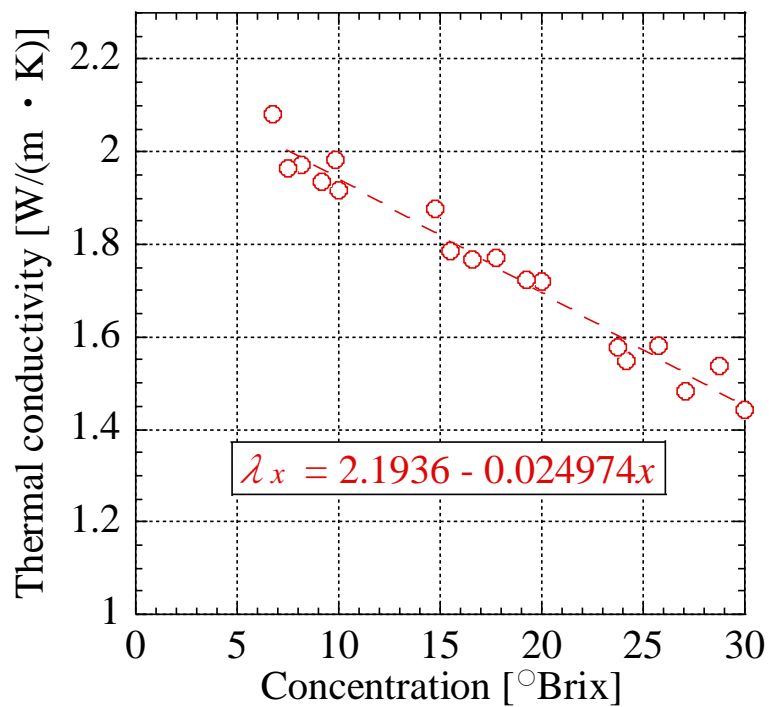


図 5-9 氷膜内の溶質濃度における氷膜の熱伝導率

さらに、第3章にて検討した熱収支モデルとフーリエの法則に基づいたモデルにて得られた氷膜の熱伝導率について図5-10に示す。熱収支モデルでの氷膜の熱伝導率は、フーリエの法則に基づいたモデルでの氷膜の熱伝導率に対して低い値を示した。このとき、純水の熱伝導率 $0.57\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ に対して、純水の氷の熱伝導率 $2.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であることから、水溶液が相変化するとき熱伝導率は増加する。しかし、熱収支モデルでの氷膜の熱伝導率は氷膜内の溶質濃度が 10°Brix のとき、氷膜の熱伝導率は $\lambda_s = 0.4656\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ となり、純水の熱伝導率 $0.57\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ を下回る値となり、矛盾する。また、フーリエの法則に基づいたモデルでは、氷膜内の溶質濃度が 0°Brix のとき氷膜の熱伝導率は $\lambda_0 = 2.19\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と純水の氷膜の熱伝導率 $2.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と誤差 0.45% とほぼ同様の値である。これより、フーリエの法則に基づいたモデルによる実験系において、氷膜の熱伝導率は良好な結果が得られた。

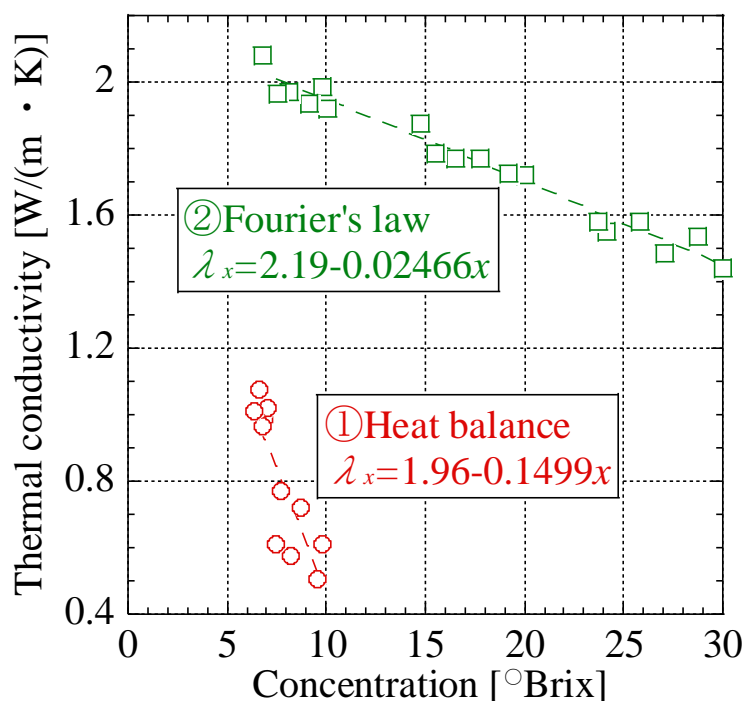


図5-10 各熱伝導率の関係

5.4.3.氷膜内の溶質モデルの検討

本実験より、攪拌レイノルズ数の増加に伴い、氷膜内の溶質濃度が線形的に低下する傾向を得た。このとき、氷膜内のスクロース水溶液の含有量及び溶質分布について、氷膜の成長モデルを提案する。さらに、図5-5～図5-7の計測した氷膜間の温度勾配と熱流束の関係から、線形近似線に対して各プロットにばらつきが見られた要因を氷膜内の溶質モデルを用いて考察する。

1. 氷膜への水溶液の取り込み

氷膜内の溶質濃度の変化は氷膜の液-氷界面形状が起因していると考えられる。氷膜の液-氷界面形状のモデルを図 5-11 に示す。攪拌なしの静的状態の場合は先端部の角度が鋭利な針状氷膜が形成されているのに対し、攪拌ありの動的な場合は先端部が丸みを帯びた針状氷膜であると推測される。これは、攪拌により攪拌熱と水溶液の流れが生じ、氷膜の針状氷膜の先端が融解・破壊されるためである。この現象は、エチレングリコール、NaCl 水溶液における製氷実験においても、氷膜の液-氷界面で同様の針状氷膜が形成され、攪拌熱と水溶液の流れにより融解・破壊されていると報告されている²⁰⁾²¹⁾。

ここで、針状氷膜間の空隙を円錐と仮定すると、空隙半径を r_1, r_2 [m]、空隙高さ h_1, h_2 [m]とすると、攪拌なしの空隙体積 $V_1 = \pi r_1^2 h_1 / 3 \text{ m}^3$ と攪拌ありの空隙体積 $V_2 = \pi r_2^2 h_2 / 3 \text{ m}^3$ となる。両者を比較すると、 $r_1 > r_2, h_1 > h_2$ であるので攪拌することで空隙体積が小さくなることわかる。したがって、攪拌レイノルズ数が増加するに伴い、針状氷膜の空隙間の水溶液量は少なくなるため、氷膜内の溶質濃度は低下すると考える。

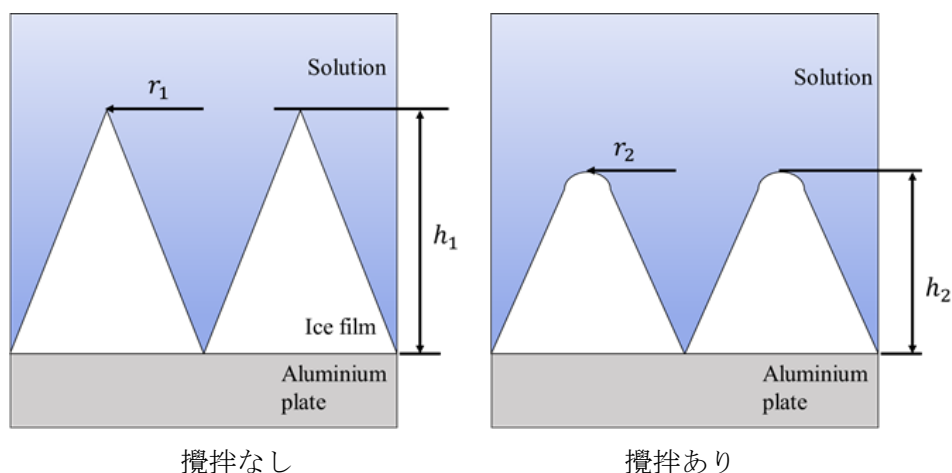


図 5-12 針状氷膜の空隙

次に、針状氷膜間の水溶液が氷膜成長時に押し出されずに保持される要因として毛細管現象が挙げられる。針状氷膜の表面に対する水溶液の付着力と表面張力によって毛細管現象が生じると考えられ、Jurin の式より、毛管半径 r_c であるときの毛管上昇高さ h は、

$$h = \frac{4\sigma \cdot \cos\delta}{\rho g} \cdot \frac{1}{2r_c} \quad (5-8)$$

h : 毛細上層高さ[m]

σ : 表面張力[mN/m]

δ : 接触角[°]

ρ : 水溶液の密度[kg/m³]

g : 重力加速度[m/s²]

r_c : 毛管半径[m]

で表される²²⁾。これより、氷膜成長時に水溶液が押し出されるよりも毛細管現象によって氷膜内に保持される方が支配的であると考える。

2. 氷膜内の溶質分布

氷膜の液-氷界面前方の水溶液における濃度分布モデル、氷膜の液-氷界面である針状氷膜間に含有する水溶液における濃度分布モデルを図 5-13 に示す。氷膜の液-氷界面前方の水溶液濃度分布においては宮脇らにより、水溶液濃度 C_L に対して拡散層 δ を経て氷膜の液-氷界面では水溶液濃度 C_S となり、溶質分布が生じていると報告されている²³⁾。これは、氷膜が形成されることで氷膜の液-氷界面近傍の水溶液が濃縮されるためである。また、液-氷界面である針状の氷膜内においても同様に、含有する水溶液が氷膜の形成により濃縮されることで、氷膜の液-氷界面では水溶液濃度が C_S 、伝熱面近傍の水溶液は C_i となり、伝熱面に近づくと水溶液濃度が高くなる濃度分布が生じていると考えられる。

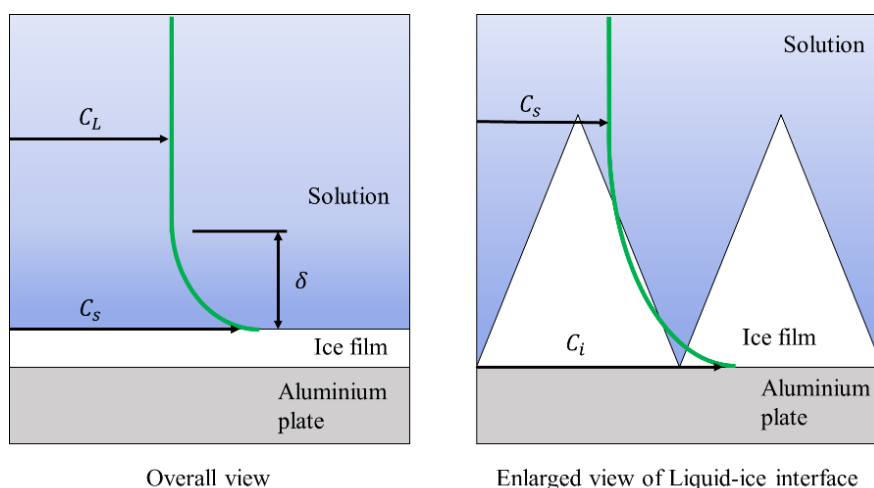


図 5-13 各水溶液の濃度分布

次に、氷膜の液-氷界面の成長モデルを図 5-14 に示す。氷膜が(a)から(b)に成長するときに、毛細管現象により針状の氷膜の空隙間に水溶液が保持され、氷膜内に含有する。このとき、含有する水溶液は、製氷を進めるにつれて氷膜温度が低下するため、氷膜内で濃縮が起こる。ただし、濃縮が起こるのは氷膜温度が水溶液の凝固点となる濃度までである。その後、さらに氷膜が(b)から(c)に成長するとき、氷膜内の水溶液は更に濃縮が進み、球状の水溶液となる。これは、氷膜内の静的環境下において、表面張力により水溶液が最も表面積の小さい球状で安定するためである。これより、氷膜内では図 5-15 に示す氷膜内の溶質分布モデルのように、氷膜の液-氷界面から伝熱面に近づくと共に、氷膜内に含有する水溶液の濃度は濃縮されて高くなり、液量は少なくなる。また、氷膜全体としては球状の水溶液が分散して存在していると考えられる。

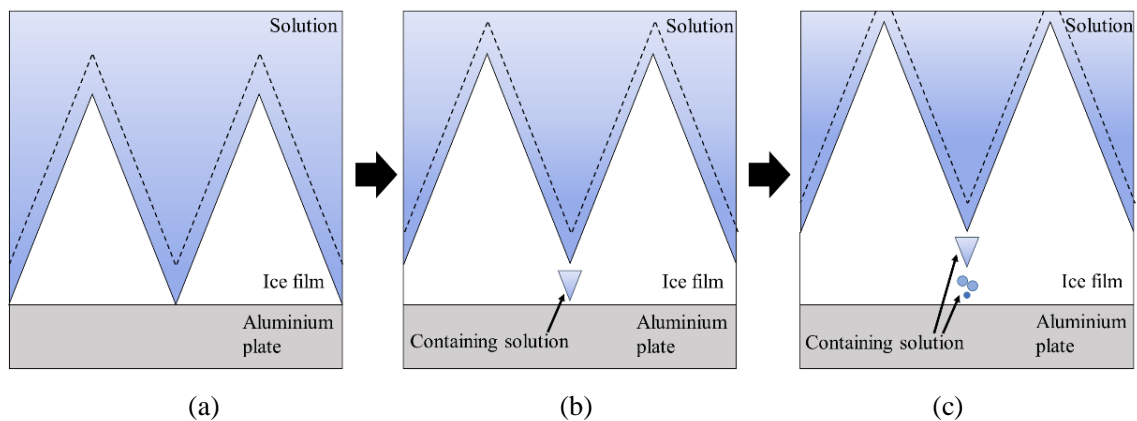


図 5-14 氷膜の液-氷界面の成長モデル

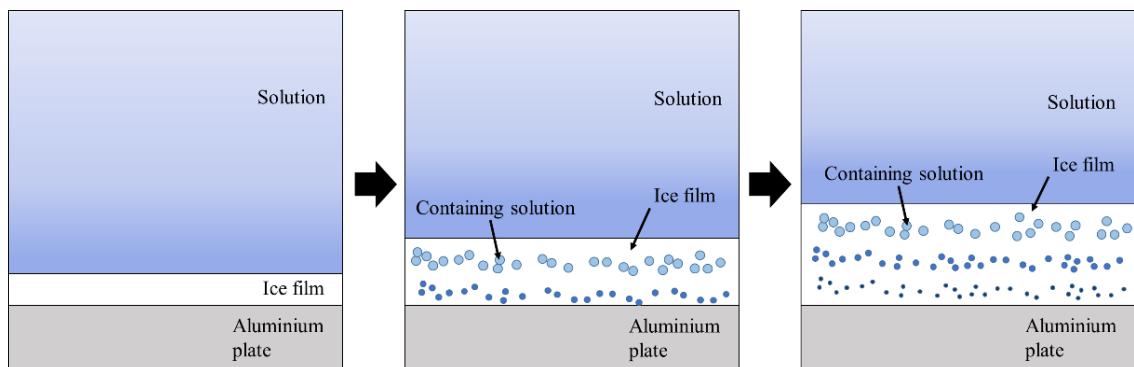


図 5-15 氷膜内の溶質分布モデル

さらに、氷膜厚さに対する氷膜の熱伝導率について、初期濃度 10°Brix のときを図 5-16 に、初期濃度 20°Brix のときを図 5-17 に、初期濃度 30°Brix のときを図 5-18 に示す。全ての条件において、氷膜厚さが 10.5mm のとき、氷膜の熱伝導率が最も高い値を示し、氷膜厚さが増加するに伴い、氷膜の熱伝導率は低下する傾向が見られた。Riedel の表 3-2 に示すスクロース水溶液の濃度別熱伝導率¹²⁾を見ると、氷の熱伝導率 $2.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ¹³⁾と比較して非常に小さな値である。これより、氷膜成長に伴い、氷膜内に含有する水溶液量は増加すると考えられる。そのため、図 5-5～図 5-7 に示す温度勾配と熱流束の関係において、得られた線形近似式と実験値プロットの間にばらつきが生じてしまうと考えられる。

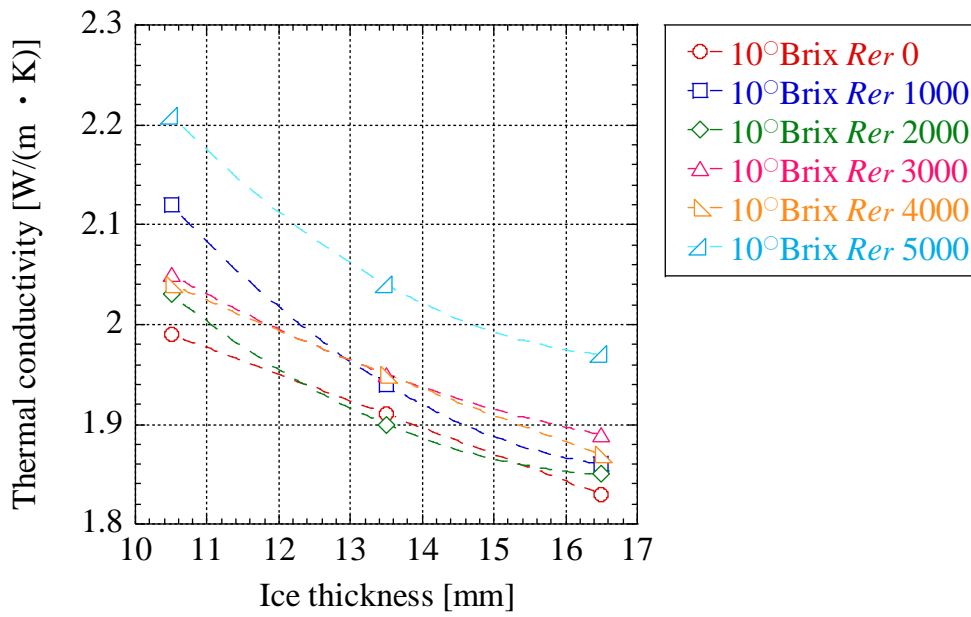


図 5-16 氷膜厚さに対する氷膜の熱伝導率(10°Brix)

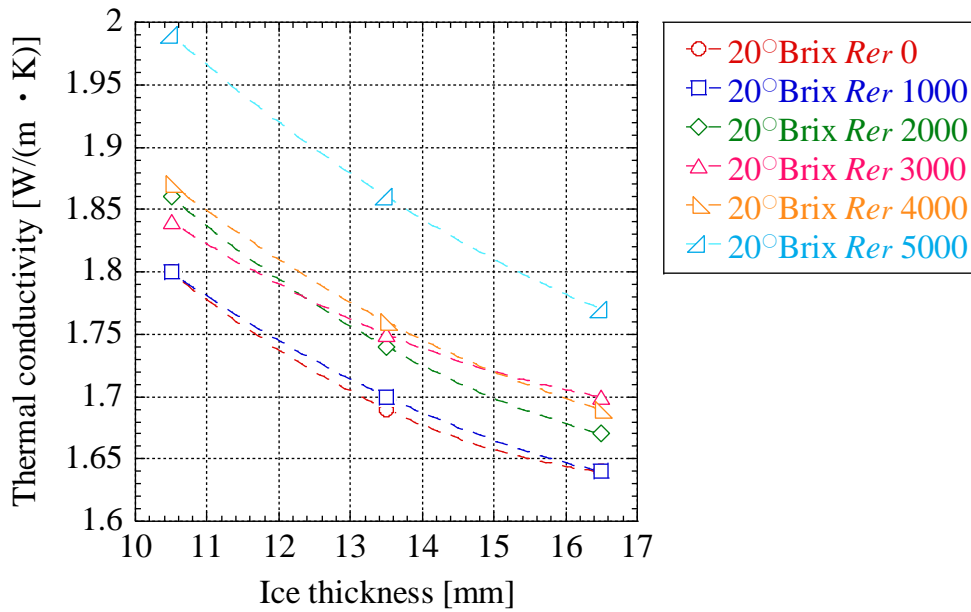


図 5-17 氷膜厚さに対する氷膜の熱伝導率(20°Brix)

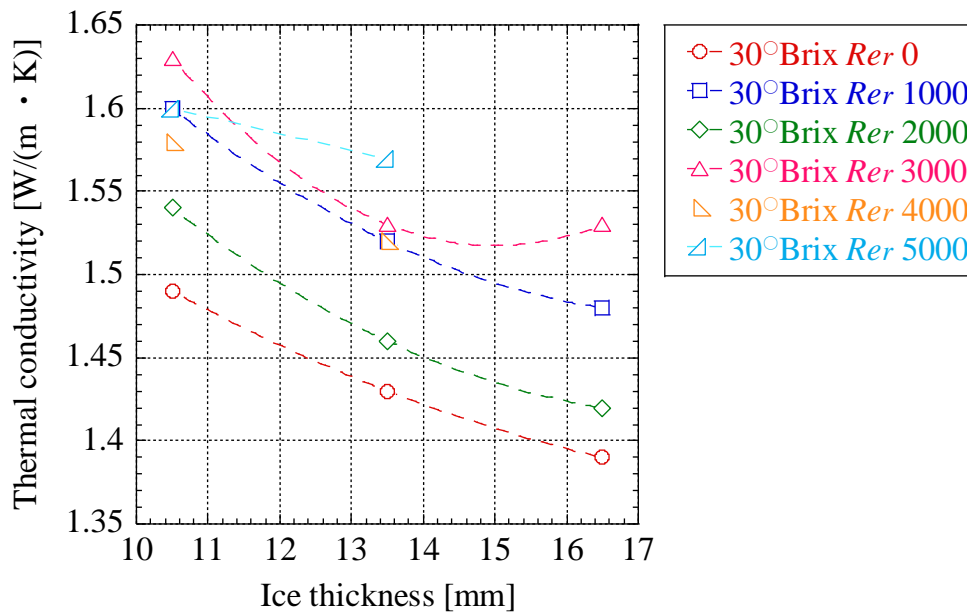


図 5-18 氷膜厚さに対する氷膜の熱伝導率(30°Brix)

表 5-5 スクロース水溶液の 0°C における濃度別熱伝導率¹²⁾

濃度[°Brix]	熱伝導率[W/(m · K)]
0	0.569
10	0.535
20	0.504
30	0.473
40	0.443

本章では、液状食品の代表的な溶質としてスクロースを対象に、氷膜内の溶質濃度と氷膜の熱伝導率を調べた。計測した氷膜間の温度勾配と熱流束から氷膜の熱伝導率を算出すると、氷膜内の溶質濃度に対して、

$$\lambda_x = 2.1936 - 0.024974x \quad (5-7)$$

λ_x : 氷膜の熱伝導率[W/(m · K)] x : 氷膜内の溶質濃度[°Brix]

と線形的な値を得ることができた。しかし、氷膜内の溶質分布を考慮すると、氷膜の成長に伴い、氷膜内に含有する水溶液量が増加することが考えられた。これより、氷膜の成長に対する水溶液の含有量の増加量を考慮して氷膜の熱伝導率を算出する必要があると考える。

第6章 結言

本研究では多成分混合水溶液における氷膜の熱物性値の試算評価及び試算モデルの確立を最終目標としている。しかし、単成分水溶液においても氷膜の熱物性値及び成長過程は明確ではない。そのため、サンプルとして液状食品の代表的な糖類のスクロース($C_{12}H_{22}O_{11}$)、グルコース($C_6H_{12}O_6$)、フルクトース($C_6H_{12}O_6$)水溶液を用いて氷膜の熱伝導率の算出を検討し、攪拌レイノルズ数を変化させたときの氷膜内の溶質濃度および氷膜の熱伝導率への影響を調べた。

まず、氷膜形成の初期時間を予測する上で必要となる凝固点をサンプル濃度 $0\sim 40^\circ\text{Brix}$ 間で調べた。理論式 Raoul の法則と実験値を比較すると、濃度 15°Brix 以降差が大きくなり見られ、高濃度になると実験値が理論値より低い凝固点を示した。これより、本研究では実験値から得られた2次の多項式回帰曲線による凝固点を使用した。

次に、スクロース、グルコース、フルクトース水溶液における氷膜の熱伝導率を求めた。攪拌レイノルズ数が増加するに伴い氷膜内の溶質濃度は低下し、氷膜の熱伝導率は増加する傾向を得た。しかし、提案したモデルでは熱的パラメータが不足しているため、精度の良い値を得ることは難しかったと考えられた。

これより、氷膜間の温度勾配と熱流束を計測し、フーリエの法則に基づいた氷膜の熱伝導率の算出法を検討した。はじめに、氷の熱伝導率が既知である純水を用いて実験装置及び算出法の有効性を調べた。温度勾配においては線形的に得られ、精度よく計測できたといえた。また、熱流センサと同素材のポリイミドテープを伝熱面に接着させることで熱流センサの計測値は増加し、格子状に3層接着させたときに計測値と算出値でほぼ同様の値を得た。このとき、過冷却解放の防止として予め薄い氷膜を生成したが、氷膜の上部はサンプル氷膜、下部は純水の氷膜というように氷膜上下で特性の異なってしまうことから氷膜モデルを複雑化してしまう。そのため、種氷にて過冷却解放を防ぎ、実験を行うと純水の氷膜の熱伝導率は、 $Re_r = 0$ のとき $\lambda_{Re_r=0} = 2.1655\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、 $Re_r = 6000$ のとき $\lambda_{Re_r=6000} = 2.268\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と報告されている氷の熱伝導率 $2.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ¹³⁾ に対して 1.57%、3.09% の誤差であり、ほぼ同様の値が得られたため、スクロース水溶液を用いた実験装置及び算出法による氷膜の熱伝導率を算出する実験は可能であると考えられた。

最後に、スクロース水溶液において、攪拌レイノルズ数と初期濃度を変化させて氷膜内の溶質濃度及び氷膜の熱伝導率への影響を調べた。 10°Brix 、 20°Brix 、 30°Brix 全ての濃度において攪拌レイノルズ数の増加に伴い、氷膜内の溶質濃度は線形的に低下し氷膜の熱伝導率は線形的に増加する傾向が見られた。また、氷膜内の溶質濃度における氷膜の熱伝導率は $\lambda_x = 2.1936 - 0.023974x$ (x :濃度 $[\circ\text{Brix}]$) と得られた。 $x = 0$ のとき $\lambda_0 = 2.1936\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と純水の氷の熱伝導率 $2.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と同様の値を示した。

参考文献

- 1) 浦上智子, 垣本充, 河津園子, 田村良行, 山中博之: 食品学と食生活, 化学同人(1981)pp.57
- 2) 瀬口正晴, 八田一: 食品学各論, 化学同人(2003) pp129
- 3) 森孝夫: 食品加工学, 化学同人(2003) pp91-106
- 4) 松野隆一, 中村厚三, 古田武, 多門肇: 濃縮と乾燥, 光琳(1989) pp.113-174
- 5) 宮脇長人ほか: 水～基礎・ヘルスケア・環境浄化・先端応用技術～, NTS(2006)pp.392-404
- 6) 宮脇長人ほか: Food Science and Technology Research, (2018) 24(1) pp.10
- 7) 早川喜郎ほか: 野菜・果実ジュースの界面前進凍結濃縮技術の開発, 日本食品工学会誌, Vol.9, No.4, pp.215-220
- 8) 松本泰典: FOOMA 技術ジャーナル, Vol.11, No.1, pp.35
- 9) 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工学研究科基盤工学専攻修士論文(2015)pp.33
- 10) 福迫尚一郎, 稲葉英男, 坂爪伸二, 相場眞也, 斎藤図, 山田悦郎: 冷凍空調工学, 森北出版株式会社(1990) pp.148-150
- 11) 田村健太: 水溶液を用いた氷膜の熱伝導現象に関する研究(2018) pp.10-13
- 12) Riedel, L. Thermal conductivity measurement on sugar solutions, fruit juices and milk. Chemie Ingenieur-Technik, 21, 340(1949)
- 13) 福迫尚一郎, 稲葉英男: 低温環境下の伝熱現象とその応用, 養賢堂(1996) pp.12-14
- 14) 田村健太: 水溶液を用いた氷膜の熱伝導現象に関する研究(2018), pp.24-27
- 15) 同上 pp.22
- 16) Rungnaphar Pongsawatwanit, Osato Miyawaki, Toshimasa Yano : Measurement of the thermal conductivity of Unfrozen and Frozen Food Materials by a Steady State Method with Coaxial Dual-cylinder Apparatus, Biosci.Biotech.Biochem.(1993) Vol.57, No.7, pp.1072-1076
- 17) Yoshiki Muramatsu, Akio Tagawa, Takamasa Kasai : Thermal Conductivity of Several Liquid Foods, Food Sci. Technol.Res. (2005) Vol.11, No.3, pp.288-294
- 18) 中田功一郎: 伝熱面に形成されるスクロース水溶液の攪拌状態における氷層物性値に関する研究, pp.6-31
- 19) 山崎浩ほか: アイスライニングによる凍結濃縮の実験的研究, 化学工学論文集(1998) Vol.24, No.1, pp 30-36
- 20) 福迫尚一郎, 稲葉英男: 低温環境下の伝熱現象とその応用, 養賢堂(1996) pp.335-352
- 21) 片岡遥渚: NaCl 水溶液における氷膜物性値の評価, pp.31-35
- 22) 三輪茂雄: 粉体工学通論, 日刊工業新聞社(1981) pp.48-53
- 23) Miyawaki, O, Liu, L., and Nakamura, K : Effective partition constant of solute between ice and liquid phases in progressive freeze-concentration, J. Food Sci.(1998) Vol.63, pp.756-758

謝辞

本研究にあたり、丁寧な指導および的確な助言を賜りました高知工科大学ものづくり先端技術研究室の松本泰典准教授に深く感謝いたします。

果汁を用いた凍結濃縮実験にあたり、果汁およびデータ分析においてご協力をいただきました高知県工業技術センターの森山洋憲氏に心より感謝いたします。

凍結濃縮装置開発において、本社の尼崎市のテクノセンターでの共同実験において様々な協力を賜りました株式会社イズミフードマシナリの土井宏文氏、住友尚志氏に心より感謝を申し上げます。

第4章から行った実験において、冷却装置の設計及び製作協力、NaCl水溶液のデータ収集、様々なアドバイスを賜りました高知工科大学ものづくり先端技術研究室 B4 の片岡遥渚氏に感謝いたします。

最後に、本研究を進めるにあたり、様々な協力およびアドバイスを賜りました島田惇平氏をはじめ、ものづくり先端技術研究室の方々に感謝いたします。