

2023（令和5）年度 修士学位論文

再結晶缶を用いたスラリーアイスの
氷粒子径増大法の検討

Investigation of ice particle size increase method for
slurry ice using recrystallizer

2024年2月29日

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻
知能機械工学コース

1265021 矢羽田 萌乃

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 濃縮	1
1.1.3 濃縮法の種類	1
1.1.4 凍結濃縮の原理	2
1.2 1次核発生	5
1.2.1 均質核発生	5
1.2.2 不均質核発生	7
1.3 オストワルド熟成	10
1.4 研究目的	11
第2章 実験装置について	13
2.1 実験装置の概要	13
2.1.1 製氷機	13
2.1.2 再結晶缶	13
第3章 攪拌機の所要動力	15
3.1 目的	15
3.2 実験方法	15
3.3 実験結果	17
3.4 考察	18
第4章 再結晶缶内壁面温度と凝固点の関係	20
4.1 目的	20
4.2 実験方法	20
4.3 粒度分布測定装置	22
4.3.1 粒度測定装置の原理	22
4.3.2 粒度分布	24
4.4 実験結果	25
4.5 考察	27
第5章 トレーサーの粒度分布	30
5.1 目的	30
5.2 フロービーズについて	30
5.3 実験方法	30
5.4 実験結果	32
5.5 氷粒子とフロービーズの比較	33

第 6 章 流量変化に伴う氷粒子径の滞留時間の関係.....	34
6.1 目的.....	34
6.2 滞留時間分布関数.....	34
6.2.1 完全混合状態.....	35
6.2.2 インパルス応答法.....	36
6.3 実験方法.....	38
6.4 実験結果.....	39
6.5 考察.....	41
第 7 章 攪拌による最も氷粒子径が増大する回転数の関係.....	44
7.1 目的.....	44
7.2 実験方法.....	44
7.3 実験結果.....	46
7.4 考察.....	48
第 8 章 結言.....	50

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である。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、消費者の食選択肢が広がっているためである⁽¹⁾。また、近年共働きや、介護、育児、学校、塾などで料理の時間が取れなくなったり、食事の時間がそろわなかったりする家庭も多くなってきた。さらに、育児や介護との両立など、働く方のニーズの多様化してきたため、テレワークなど家で過ごす時間が増えている。そのため、手軽に調理ができる加工食品を利用する人が増えている。さらに、新型コロナウイルスの影響にともない「家飲み」や「オンライン飲み会」といった言葉ができた。そのなごりから、現在でも「家飲み」や「オンライン飲み会」をする人がいる⁽²⁾。これにより、家での飲料食品の消費に伴い、スーパーなどでの飲料食品の売り上げが伸びている⁽³⁾。以上のことから、現代の食生活において食品加工はなくてはならないものである。

1.1.2 濃縮

食品分野において濃縮は広く用いられている。濃縮とは、溶液中の溶媒を取り除き、溶質の濃度を高める操作である。液状食品の成分は主に水であり⁽⁴⁾、様々な濃縮法を用いて溶媒である水を取り除いている。濃縮は水溶液中の味、色、香りに関する機能成分を高めることができる。

また、濃縮により、水溶液中の水が減少し、微生物の繁殖抑制につながる。そのため、食品を安全に保存することが可能となる⁽⁵⁾。さらに、濃縮により溶液の体積を減らすことができ、輸送時に多くの食品を運ぶことができる。したがって、輸送時にかかるコスト削減にも寄与する。さらに、現代社会における環境問題のCO₂削減にもなる。したがって、食品分野において濃縮操作は重要である。

1.1.3 濃縮法の種類

濃縮法の種類は3種類ある。蒸発濃縮法、膜濃縮法、および凍結濃縮法である。

蒸発濃縮法は、水溶液を加熱し水分を蒸発させるである。現在社会で使われている一般的な濃縮法である。しかし、加熱処理により、色が変色したり、芳香成分が損失するため、品質の劣化が問題である。

膜濃縮法は、逆浸透膜により、水溶液に圧力をかけることで、水のみを透過させ濃縮を行

う方法である。常温下で操作を行うため、機能性成分の劣化、損失を抑えることができる。しかし、濃度が上昇するにつれて膜表面に溶質が蓄積されたため、膜表面で溶質濃度が飽和状態になり、結晶が析出してしまふ⁽⁶⁾。そのため、膜濃縮法では高濃度の濃縮操作が困難という問題がある。

凍結濃縮法は、水溶液中の溶媒である水を氷として析出させ、氷と水溶液に分離することにより濃縮を行う方法である。そのため、高濃度の濃縮ができる。また、低温下での濃縮操作のため、水溶液の色の変化がなく、芳香成分の維持ができるため、機能性成分の劣化、損失、そして微生物の繁殖を防ぐことができる。しかし、凍結濃縮は他の濃縮法と比較すると濃縮操作が複雑であるため、装置が大型化してしまふ。

1.1.4 凍結濃縮の原理

凍結濃縮は、冷却、晶析、分離の3工程を基本工程としている。

凍結濃縮の原理は、平衡関係に基づく⁽⁷⁾。水溶液の氷結曲線を Fig. 1-1 に示す。凍結濃縮は理論上、点 D の共晶点まで濃縮が可能である⁽⁷⁾。点 A の温度にある溶液を冷却すると点 B の濃度は変化せず温度のみ徐々に変化し、過冷却状態に達すると氷が析出する。このとき析出する氷は純粋なH₂Oであり、残存する水溶液の濃度は上昇する。さらに冷却すると、氷の析出に伴い水溶液の濃度は上昇し、点 B から点 C の状態へと変化する。点 C において水溶液は氷を含む状態であるため、水溶液中の氷を取り除くと水溶液は濃縮されたことになる。

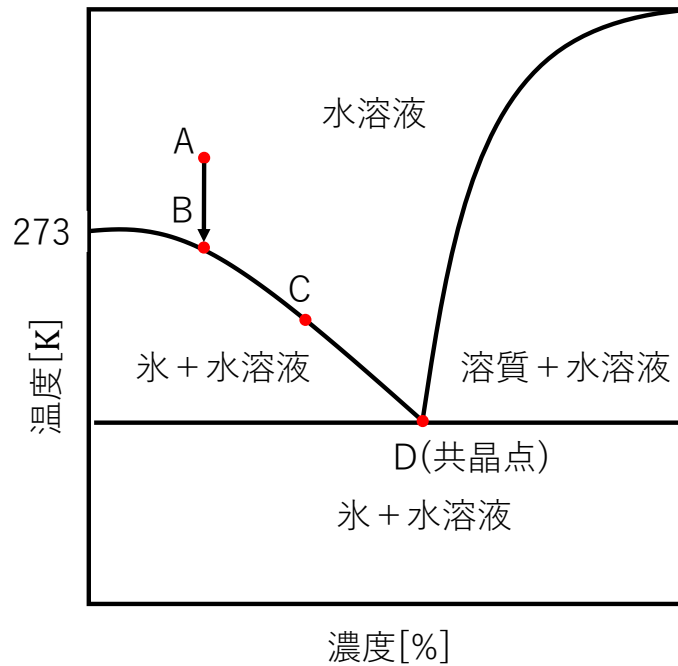


Fig. 1-1 氷結曲線

凍結濃縮での晶析法は 2 つに大別され、巨大な氷結晶を生成する方法と、微細な氷粒子を生成する方法に分けられる。その模式図を Fig. 1-2 に示す⁽⁸⁾。

巨大な氷結晶を生成する界面前進凍結濃縮法は、冷却面から氷層を成長、凍結界面において溶質分離することにより濃縮を行う方法である。本方法では、氷層への溶質が取り込まれてしまうため、濃縮液を損失してしまう課題がある⁽⁹⁾。

一方、微細な氷粒子を生成する懸濁結晶法には平衡懸濁結晶法と非平衡懸濁結晶法がある。平衡懸濁結晶法の原理を Fig. 1-3 に示す。製氷部は二重円筒構造であり、内円筒内壁面に生成した氷膜を掻き取り刃で掻き取り、氷粒子を生成する。水溶液中に氷粒子が混在した懸濁液をスラリーアイスといい、スラリーアイスの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る。その後、洗浄塔にて分離を行う。本方法では、氷層に溶質が取り込まれにくく、純度が 99% 以上の氷結晶ができる。しかし、操作方式が大規模連続操作に限られるため、小規模生産には対応できない点や氷熟成に長時間を要するなどの課題が存在する⁽⁸⁾。

非平衡懸濁結晶法では濃縮液と氷粒子で構成される懸濁液を、遠心分離機等を使用して固液分離を行う⁽⁸⁾。その模式図を Fig. 1-4 に示す⁽⁸⁾。平衡懸濁結晶法と異なり、また、再結晶缶を使用しないため、時間短縮ができ、さらに装置が簡易的になるのでコストダウンが可能になる。

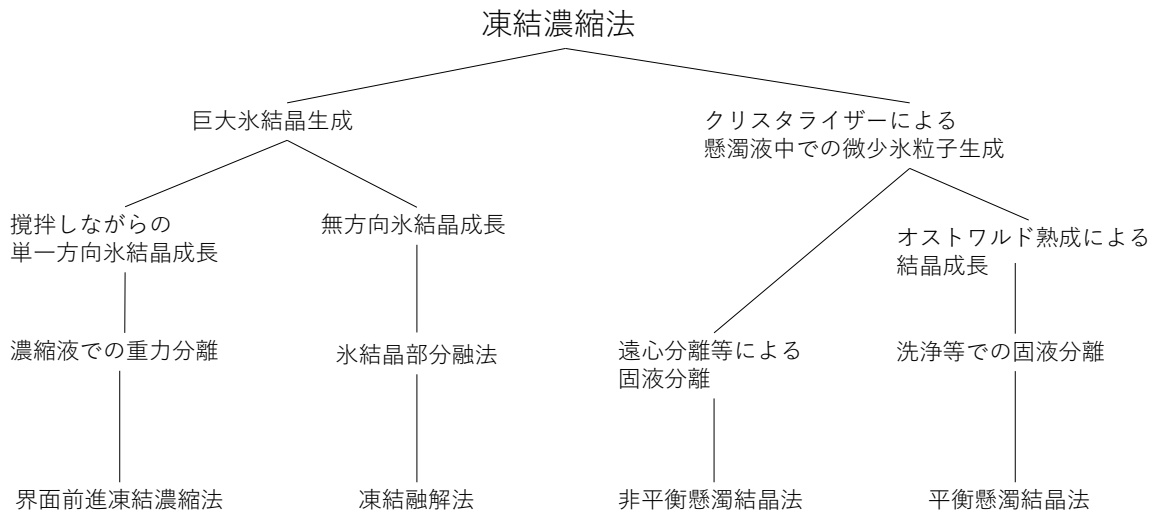


Fig. 1-2 凍結濃縮法の分類

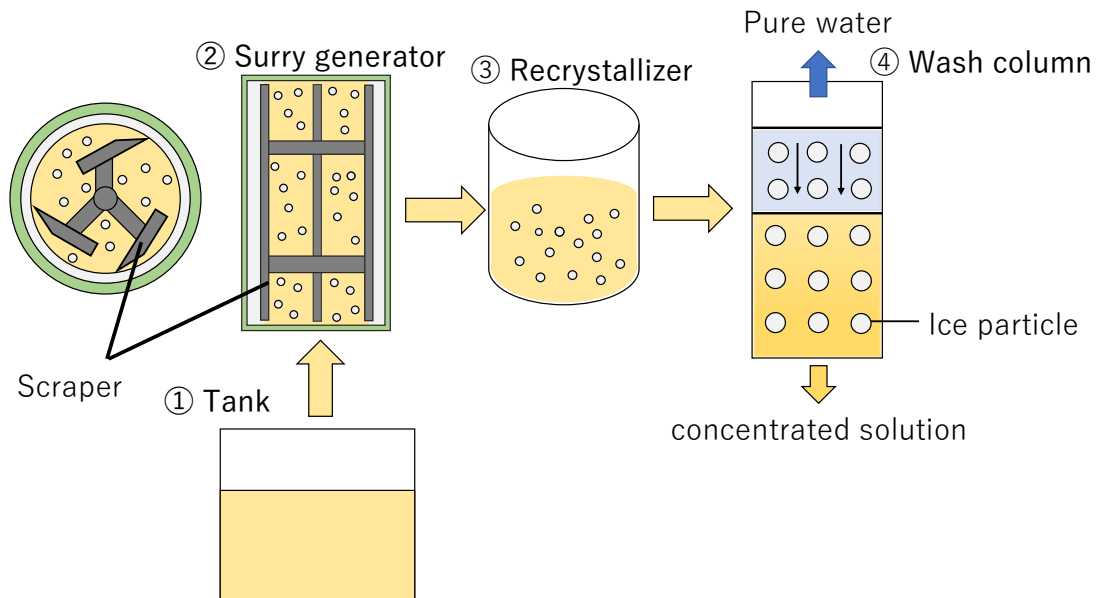


Fig. 1-3 平衡懸濁結晶法

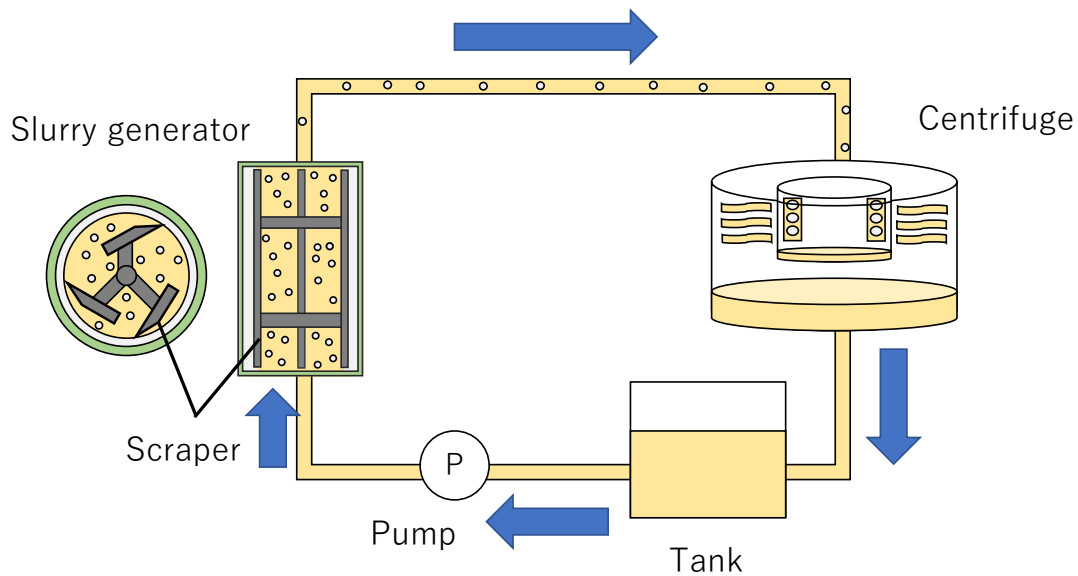


Fig. 1-4 非平衡懸濁結晶法

1.2.1 次核発生

1.2.1 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氷が発生する不均質核発生と、水溶液中の不純物などに関係なく氷が発生する均質核発生がある⁽¹⁰⁾。まず、均質発生について述べる。

過冷却の水中には、多数の分子の集まりが存在していると考えられている。この分子の集まりが核として働くときの最小の臨界核半径 r_c [m]を求める。分子の集まりの単位体積あたりのギブス自由エネルギーを g_L [J/m³]とすると、体積 V_L [m³]あたりのギブス自由エネルギー G_L [J]は、

$$G_L = g_L V_L \quad (1.1)$$

G_L : 体積あたりのギブス自由エネルギー[J]

g_L : 分子の集まり単位体積あたりのギブス自由エネルギー[J/m³]

V_L : 体積[m³]

となる。そして、半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、

$$\begin{aligned} G_L' &= g_L(V_L - V_S) + g_S V_S \\ &= G_L + (g_S - g_L)V_S \end{aligned} \quad (1.2)$$

G_L' : 体積あたりのギブス自由エネルギー[J]

V_S : 球形の体積[m³]

g_S : 球形の単位体積あたりのギブス自由エネルギー[J/m³]

で表される。また、界面エネルギーを考慮すると、

$$G_L' = G_L + (g_S - g_L)V_S + A\sigma_{SL} \quad (1.3)$$

A : 球形の表面積[m²]

σ_{SL} : 固液界面エネルギー[J/m²]

となる。したがって、ギブス自由エネルギー変化 ΔG [J]は、

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_L' - G_L \\ &= \frac{4}{3}\pi r^3(g_S - g_L) + 4\pi r^2\sigma_{SL} \end{aligned} \quad (1.4)$$

で表される。本式の極値を与える r が臨界核半径 r_c [m]であり、

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 4\pi r^2(g_S - g_L) + 8\pi r\sigma_{SL} = 0 \quad (1.5)$$

より、

$$r = r_c = \frac{2\sigma_{SL}}{g_L - g_S} \quad (1.6)$$

となる。また、自由エネルギー変化の最大値 ΔG_c [J]は式(1.6)を式(1.4)に代入すると

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3}{3(g_L - g_S)^2} \quad (1.7)$$

となる。氷核生成エネルギー変化を Fig. 1-4 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分子の集まりは成長し、下回ると自然に消滅してしまうことになる。

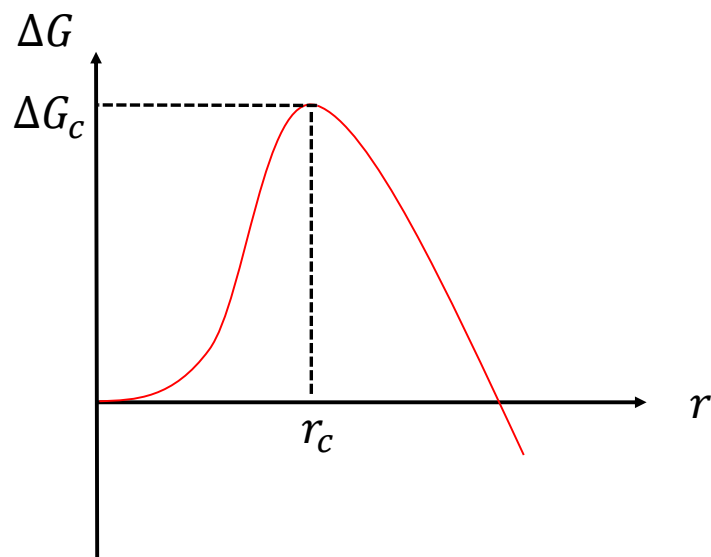


Fig. 1-4 氷核生成エネルギーと氷核半径の関係

1.2.2 不均質核発生

不純物や固体壁が存在する場合の分子の集まりの最小の臨界核半径について述べる。図 1-5 に示すように、分子の集まりが固体壁に付着した場合を考える。分子の集まりの体積を $V_S[\text{m}^3]$ とし、接触角を $\theta[^\circ]$ として、

$$\begin{aligned} V_S &= \frac{1}{3}\pi x^2(3r - x) \\ &= \frac{1}{3}\pi r^3(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta) \end{aligned} \quad (1.8)$$

となり、表面積は $A_{SL}[\text{m}^2]$,

$$A_{SL} = 2\pi r x = 2\pi r^2(1 - \cos\theta) \quad (1.9)$$

となる。そして、下地との界面積を $A_{SM}[\text{m}^2]$ とすると、

$$A_{SM} = \pi a^2 = \pi r^2(1 - \cos^2\theta) \quad (1.10)$$

表せる。また、界面張力の釣り合いを Fig. 1-6 に示す。ヤングの式より、接触角を $\theta[^\circ]$ とし、

$$\sigma_{LM} = \sigma_{MS} + \sigma_{SL} \cos\theta \quad (1.11)$$

σ_{LM} : 液体と壁面間の界面エネルギー[J]

σ_{MS} : 分子の集まりと壁面間界面エネルギー[J/m²]

σ_{SL} : 分子の集まりと液面間界面エネルギー[J/m²]

で表せる。分子の集まりの体積が dV_S [m³]増加することによる自由エネルギー変化 dG [J]は、

$$dG = (g_S - g_L)dV_S + \sigma_{SL}dA_{SL} + (\sigma_{SM} - \sigma_{LM})dA_{SM} \quad (1.12)$$

g_S : 球形の単位体積あたりのギブス自由エネルギー[J/m³]

g_L : 分子の集まり単位体積あたりのギブス自由エネルギー[J/m³]

となる。式(1.12)を r で微分すると、

$$\begin{aligned} \frac{dG}{dr} = \pi r(1 - \cos\theta)\{ & (g_S - g_L)(1 - \cos\theta)(2 + \cos\theta)r + 4\sigma_{SL} \\ & + 2(\sigma_{SM} - \sigma_{LM})(1 + \cos\theta)\} \end{aligned} \quad (1.13)$$

となる。本式の値が0となる r を臨界核半径 r_c^* として整理すると、

$$r_c^* = \frac{4\sigma_{SL} + 2(\sigma_{SM} - \sigma_{LM})(1 + \cos\theta)}{(g_L - g_S)(1 - \cos\theta)(2 + \cos\theta)} \quad (1.14)$$

と表せる。ここで、式(1.14)の関係から、

$$r_c^* = \frac{2\sigma_{SL}}{g_L - g_S} \quad (1.15)$$

となる。また、自由エネルギー変化の最大値 ΔG_C^* [J]は、

$$\begin{aligned} \Delta G_C^* &= (g_S - g_L)V_S + \sigma_{SL}A_{SL} + (\sigma_{SM} - \sigma_{LM})A_{SM} \\ &= \left\{ (g_S - g_L)\frac{4\pi r_c^3}{3} + 4\pi r_c^2 \sigma_{SL} \right\} \frac{(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)}{4} \\ &= \frac{16\pi\sigma_{SL}^3}{3(g_L - g_S)^2} \frac{(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)}{4} \\ &= \Delta G_C \frac{(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)}{4} \end{aligned} \quad (1.16)$$

となる。均質発生と不均質発生との自由エネルギー変化を比較すると、式(1.16)と式(1.7)より、

$$\frac{1}{4}(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta) \quad (1.17)$$

だけ小さくなる。すなわち、不純物や固体壁が存在する場合、同じ過冷却度であってもエネルギー障壁が小さくなることから、核生成が誘発されやすくなる。

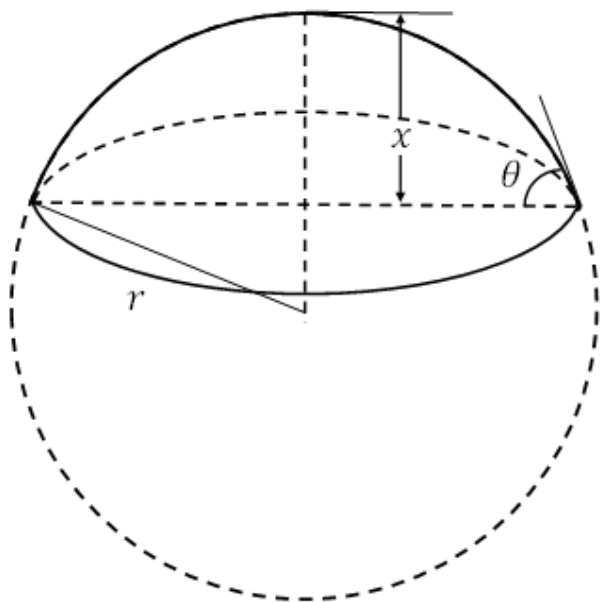


Fig. 1-5 固体壁に付着した分子集合体のモデル

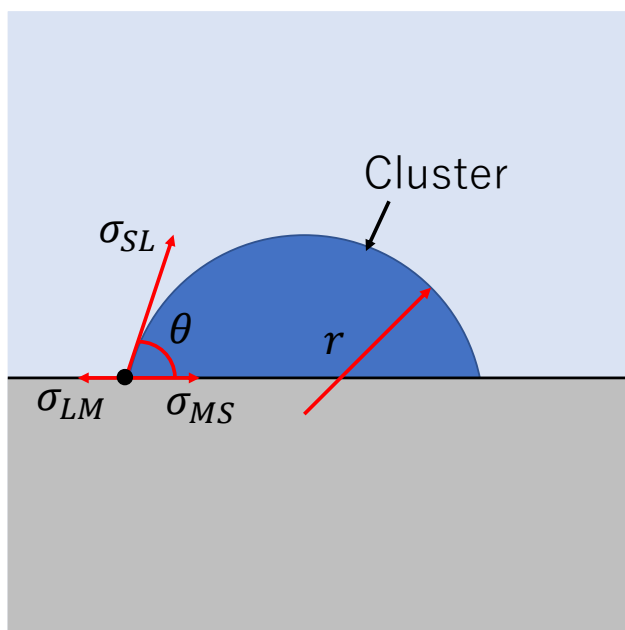


Fig. 1-6 界面エネルギーの釣り合い

1.3 オストワルド熟成

オストワルド熟成とは、凍結濃縮における氷の再結晶化の機構である。オストワルド熟成の原理を Fig. 1-7 に示した。

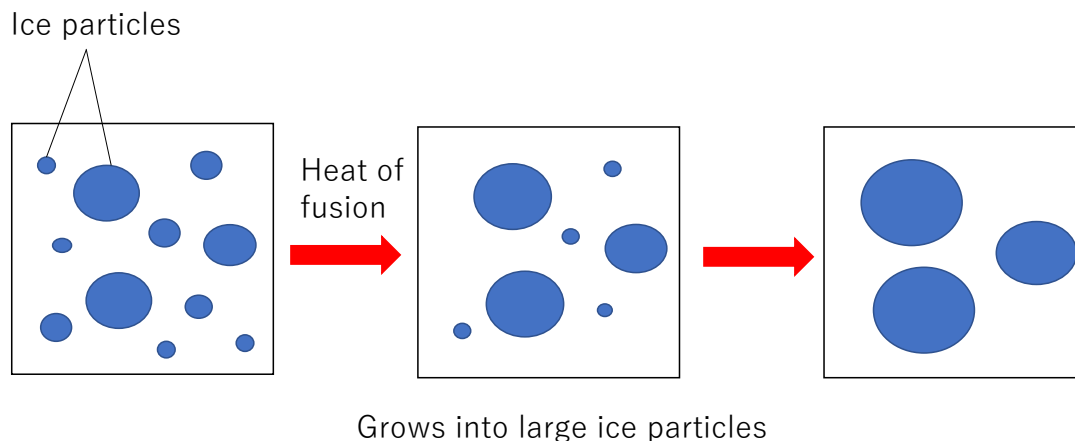


Fig. 1-7 オストワルド熟成の原理

氷粒子の凝固点は

$$T_e = T_i^* \left(1 - \frac{2\sigma}{r\rho_i L} \right) \quad (1.18)$$

T_e : 半径 r の凝固点[K]

T_i^* : 溶液の凝固点[K]

σ : 界面張力[J/m²]

r : 氷粒子半径[m]

ρ_i : 氷の密度[Kg/m³]

L : 氷の融解熱[J/Kg]

と表せる。式(1.18)を変形させると、

$$T_e - T_i^* = -\frac{2\sigma T_i^*}{r\rho_i L} \quad (1.19)$$

となる。式(1.19)は界面張力による凝固点降下である。

氷粒子の粒径が様々混合している状態では、水溶液の平衡温度よりも微細な氷粒子の凝固点温度は低いので、微細な氷粒子は融解しまう。その融解潜熱を用いて大粒径の氷粒子に成長していく。これがオストワルド熟成の原理である。

1.4 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。そのさい、Fig.1-8 に示すように、氷粒子集合体の空間に濃縮液が保持されるため、濃縮液の損失が発生しまう。そのため、回収できる濃縮が回収できなくなっていることが問題となっている。

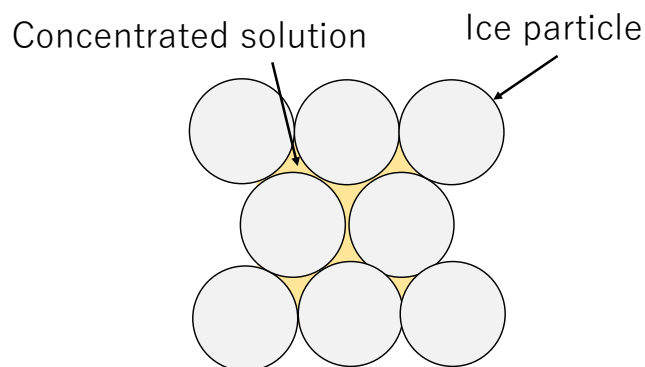


Fig. 1-8 氷粒子に保持される濃縮液

遠心分離による固液分離のモデルを Fig. 1-9 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、

$$K_c = \frac{\rho v^2 D_p h_c}{\sigma R \cos \delta} \quad (1.20)$$

ρ : 密度[kg/m³]

v : 回転速度[m/s]

D_p : 氷粒子径[m]

h_c : 毛管上昇高さ[m]

σ : 表面張力[N/m]

R : バスケットの半径[m]

δ : 接触角[rad]

K_c : キャピラリー定数[-]

で与えられる⁽¹¹⁾。式 (1.20) を毛管上昇高さについて整理すると、

$$h_c = \frac{K_c \sigma R \cos \delta}{\rho v^2 D_p} \quad (1.21)$$

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

では、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ある。回転速度を大きくする方法では、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。そのため、濃縮効率を低下させてしまうので望ましくない。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。

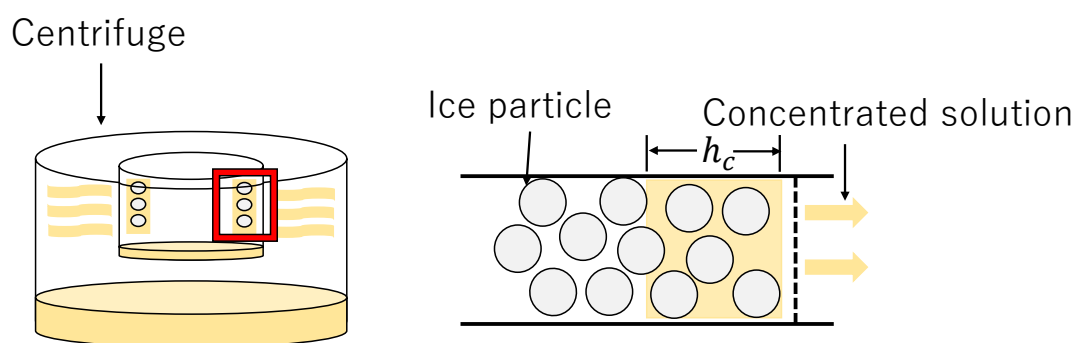


Fig. 1-9 固液分離モデル

氷粒子を増大させる方式については様々な研究がなされている。下山田ら⁽¹²⁾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⁽¹³⁾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⁽¹⁴⁾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、再結晶缶でのオストワルド熟成の最適操作条件を確立することを目的とした。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⁽¹⁵⁾。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、単成分スクロース水溶液を用いた実験を行い、再結晶缶でのオストワルド熟成の最適操作条件を確立することにした。本研究では、①冷却、②滞留時間、③攪拌での操作条件を確立することにした。

第2章 実験装置について

2.1 実験装置の概要

2.1.1 製氷機

製氷機の断面を Fig. 2-1 に示す。材質 SUS316 の二重円筒構造の熱交換器であり、内円筒の内側を水溶液が循環する。熱交換は内外円筒の間を循環する冷媒により、ステンレスをかいして行われる。本研究では、冷媒として濃度 60wt%のエチレングリコール水溶液(SMC 製, HRZ-BR001)を使用した。掻き取り刃の材質は SUS316 であり、 120° 間隔にて刃を3枚有する。また、掻き取り刃先端と内円筒内壁面とのクリアランスは 0.5mmである。

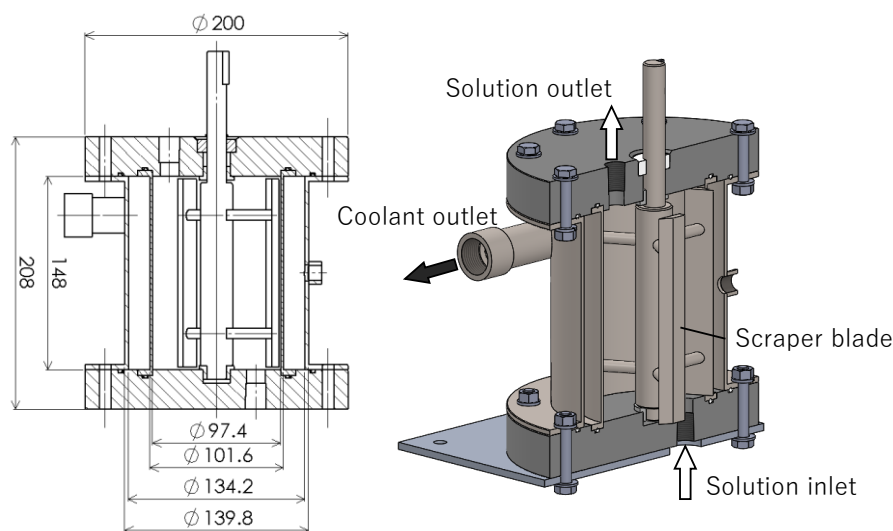


Fig. 2-1 製氷機の構造

2.1.2 再結晶缶

再結晶缶の断面を Fig. 2-2 に示す。材質 SUS304 の円筒構造の熱交換器であり、上部の蓋はアクリル樹脂製でできている。内壁面には、上下流を形成するため、邪魔板を4枚有している。また、翼径 80mmを4枚設置した傾斜パドル翼と攪拌機 (IKA 製, EUROSTAR20 digital) により、攪拌状態にしている。製氷後の氷粒子は再結晶缶の上部の蓋から流入し、滞留後、再結晶缶の下部から流出する。本研究では、冷媒として濃度 60vol%のエチレングリコール水溶液(SMC 製, HRZ-BR001)が循環する恒温槽に浸漬させ、温度制御を行った。

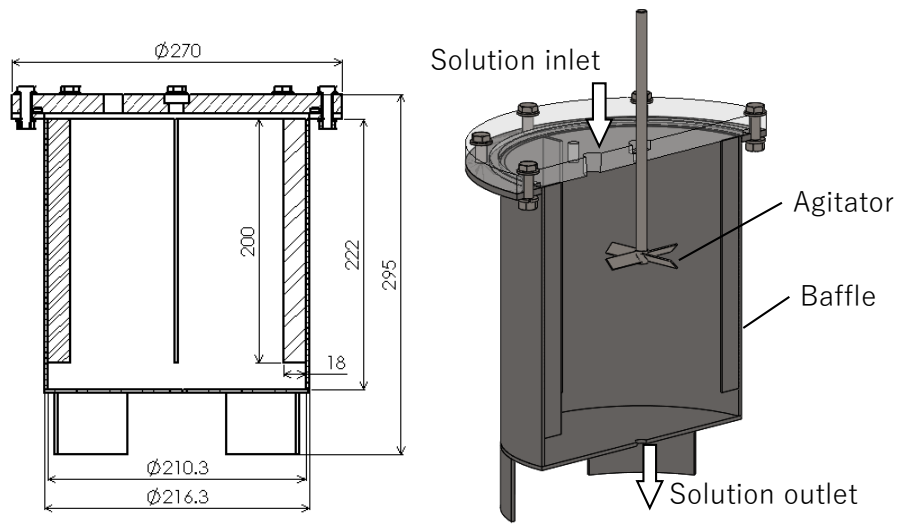


Fig. 2-2 再結晶缶の構造

第3章 攪拌機の所要動力

3.1 目的

再結晶缶内の氷粒子は、攪拌によって発生する熱により融解する可能性がある。そこで、攪拌機の所要動力を侵入する熱と仮定し、スクロース水溶液の濃度の違いにおける、所要動力を調べることにした。

3.2 実験方法

実験フローを Fig. 3-1 に、実験試料を Table 3-1、製氷機の実験条件を Table 3-2 および再結晶缶の実験条件を Table 3-3 に示す。

本実験ではスクロース($C_{12}H_{22}O_{11}$) (ナカライテスク製, Code 30403-84) を溶質とし、純水生成装置 (ADVANTEC 製, RFP841AA) で生成した純水を溶媒とする、スクロース水溶液を用いて実験を行い、濃度条件は、10°Brix, 20°Brix, 30°Brixとし、液温 0°Cにおける所要動力を調べた。

まず、タンク内に投入したスクロース水溶液を、マグネットポンプ (三相電機製, PMD-331B6C) により、製氷機と再結晶缶に送液した。再結晶缶が満液に達したのち、タンクからの送液をバルブにより停止し、再結晶缶と製氷機間を流量 10L/minにて循環させた。スクロース水溶液の温度を 0°Cに保つために、製氷機と再結晶缶の冷媒は 60wt%のエチレングリコール水溶液を使用した。製氷機の冷媒は、冷凍式サーモチラーSMC 製, HRZ002-L1-DY, HRSH90-AN-20) により-1.5°Cに温度を調節し、再結晶缶の冷媒については、外部開放型のチラー (ヤマト科学製, CLH610) にて-1.5°Cに調節した。攪拌機 (IKA 製, EUROSTAR20 digital) を用いて、再結晶缶内を攪拌し、攪拌機と攪拌翼の間に設置したトルク計 (ユニパルス製, UTM II -10Nm) にて所要動力を調べた。攪拌の回転数は 100~800 rpmの 100 rpm間隔みとした。各濃度で 3 回ずつ実験を行い平均値を得た。本実験は雰囲気温度 15°Cに保たれた恒温室内で行った。

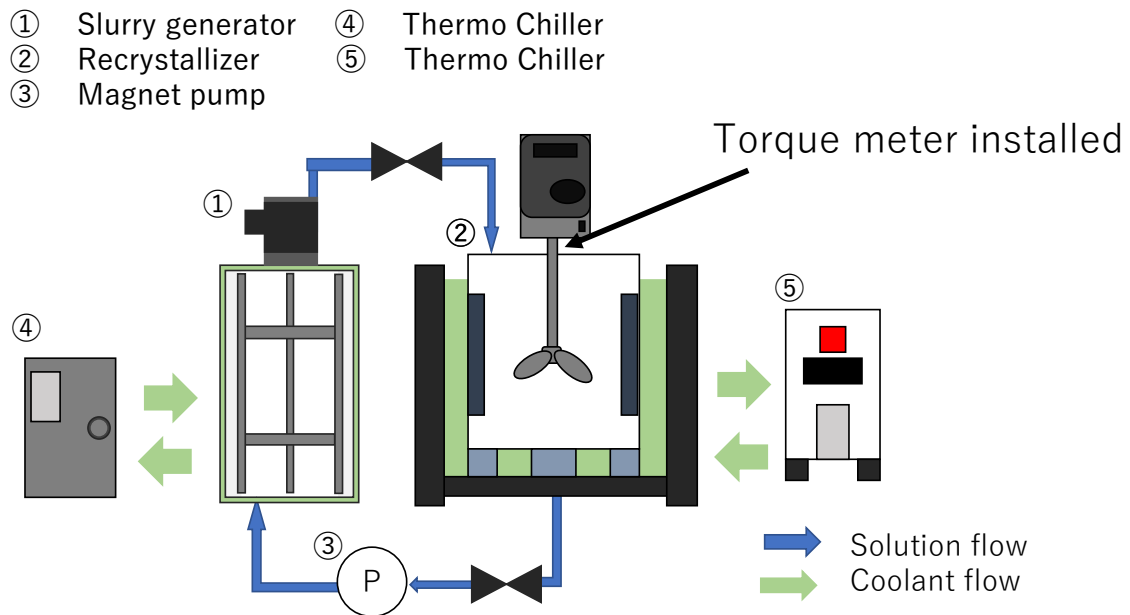


Fig.3-1 実験フロー

Table 3-1 実験試料

溶媒	純水
溶質	スクロース
濃度[°Brix]	10, 20, 30

Table 3-2 製氷機の実験条件

溶液量[L]	9.3
溶液流量[L/min]	10
冷媒温度[°C]	-1.5
冷媒流量[L/min]	35

Table 3-3 再結晶缶の実験条件

溶液量[L]	7.7
溶液温度[°C]	0
冷媒温度[°C]	-1.5
攪拌翼の回転数[rpm]	100~800

3.3 実験結果

各濃度でのトルクと回転数の関係を Fig. 3-2 に示す. 各濃度において回転数の上昇にともないトルクが増加する傾向が得られた. また, 各濃度においてのトルクの値はほぼ変わらない値となった. 100rpmと800rpmのトルクには0.22N・m差であった.

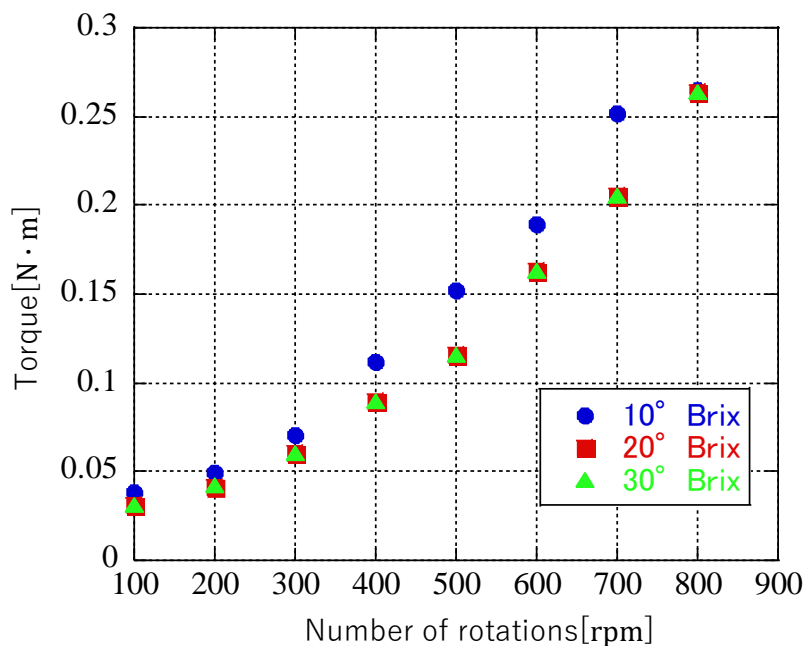


Fig.3-2 濃度におけるトルクと回転数の関係

各濃度のトルクと回転数の関係から攪拌機の所要動力 P [W]の式は,

$$P = \frac{2\pi N \cdot T}{60} \quad (3.1)$$

P :所要動力[W]

N :回転数[rpm]

T :トルク[N・m]

から求めた. 各濃度の所要動力と回転数の関係を Fig. 3-3 示す. 各濃度において回転数の上昇にともない所要動力が増加する傾向が得られた. また, 回転数700rpmのとき10°Brixでは所要動力18Wで, 20°Brix, 30°Brixでは所要動力15Wと, 3Wの差があるが, 各濃度においての所要動力の値はほぼ変わらない. 100rpmのとき各濃度においても所要動力はほぼ0Wであった. 800rpmで所要動力が最も高い22Wであった.

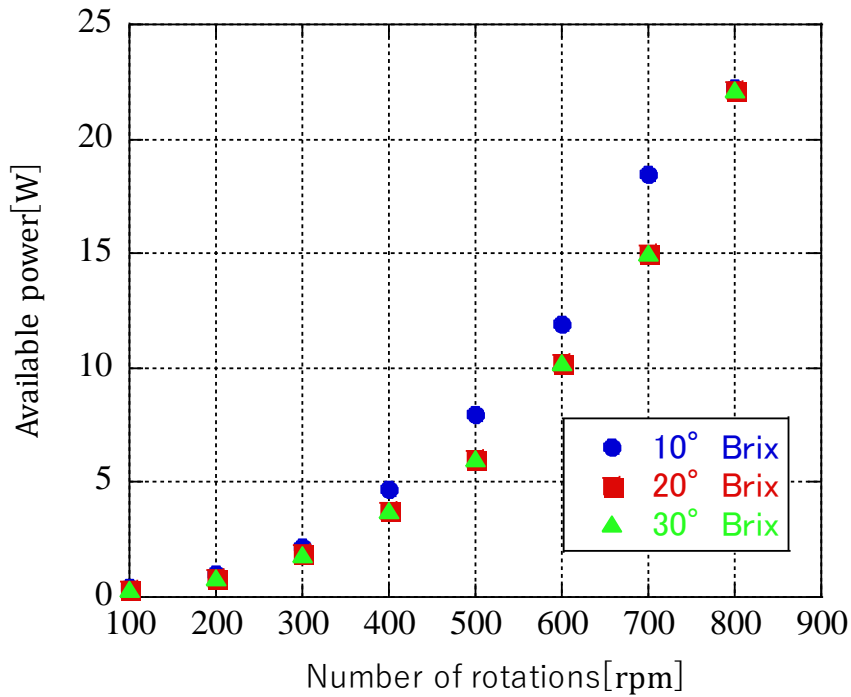


Fig. 3-3 濃度における所要動力と回転数の関係

3.4 考察

各濃度によるトルクの値がほとんど変わらない。そのため、本実験では攪拌機のトルクは濃度に影響されないと言える。また、回転数が上昇すると、トルクは増大するが100rpmと800rpmのトルクの差0.22N・mため、式(3.1)よりトルクよりも回転数が支配的になり、攪拌機のトルクの変化は小さいといえる。

さらに、回転数700rpmのとき10°Brixでは主要動力18Wで、20°Brix、30°Brixでは所要動力15Wとなり3Wの差があるが、実際、再結晶缶の内壁面温度を計算する式は、

$$Q = Ah_0(T_2 - T'_1) \quad (3.2)$$

Q :熱量[W]

A :側面積[m²]

h_0 :溶液の熱伝達率[W/(m²・°C)]

T_2 :溶液温度[°C]

T'_1 :再結晶缶内壁面温度[°C]

より、式(3.2)を変形すると

$$T'_1 = T_2 - \frac{Q}{Ah_0} \quad (3.3)$$

となる。側面積 A 、溶液の熱伝達率 h_0 、溶液温度 T_2 を一定と考えて、式(3.3)を用いると、18Wと15Wでは差がない。したがって、本実験では攪拌機による所要動力は濃度に影響されないといえる。

第4章 再結晶缶内壁面温度と凝固点の関係

4.1 目的

再結晶缶内の氷粒子はオストワルド熟成により成長する。しかし、攪拌機の所要動力に相当する熱の発生や周囲からの侵入熱といったオストワルド熟成を妨げる要因がある。そこで、これらの要因を考慮したうえで、融解せずに氷粒子が成長していく再結晶缶内壁面の温度と凝固点の関係について明らかにすることを目的とした。

4.2 実験方法

実験フローを Fig. 4-1 に、実験試料を Table 4-1、製氷機の実験条件を Table 4-2、再結晶缶の実験条件を Table 4-3 および粒度分布測定装置の実験条件を Table 4-4 に示す。

本実験ではスクロース($C_{12}H_{22}O_{11}$) (ナカライテスク製, Code 30403-84) を溶質とし、純水生成装置 (ADVANTEC 製, RFP841AA) にて生成した純水を溶媒とするスクロース水溶液を用いて実験を行った。濃度条件は、10°Brix, 20°Brix, 30°Brixとした。

まず、タンク内に投入したスクロース水溶液を、マグネットポンプ (三相電機製, PMD-331B6C) により、製氷機と再結晶缶に送液した。再結晶缶が満液に達したのち、タンクからの送液をバルブにより停止し、再結晶缶と製氷機間を流量 10L/minにて循環させた。製氷機の掻き取り刃を 360rpmで回転させ、冷媒はサーモチラー (SMC 製, HRZ002-L1-DY, HRS90-AN-20) により温度-10°Cにて冷却を行った。さらに、再結晶缶は攪拌機 (IKA 製, EUROSTAR20 digital) を用いて、再結晶缶内を攪拌した。攪拌機の回転数は 447 rpmで攪拌した。冷媒は外部開放型のチラー (ヤマト科学製, CLH610) により、温度を10°Brixでは-1.6°C, 20°Brixでは-3.0°C, 30°Brixでは-4.5°Cで冷却を行った。また、再結晶缶上面からの熱の侵入を抑制するために、断熱材を装着した。氷発生から 15 分後、再結晶缶と製氷機間の循環を停止した。その後、再結晶缶で 120 分間氷の熟成を行った。水溶液の濃度のサンプリングを 15 分間隔で行い、デジタル屈折計 (アタゴ製, RX-5000i-Plus) を用いて行った。水溶液と氷粒子の懸濁液をマグネットポンプ (三相電機製, PMD-121B6J) にて粒度分布測定装置 (Malvern Instruments Ltd 製, Spraytec) に送液した。1 回の測定で、周波数 2.5kHz, サンプリング時間 10 秒での測定を行い、本測定を 15 分間隔で行った。また、再結晶缶の伝熱面には、熱流束センサ (日置電機製, Z2012) と温度センサ (東亜電気製, MF-O-T) 3 枚を設置した、データロガー (日置電機製, LR8416) に熱流束のデータ収集し、またデータロガー (KEYENCE 製, NR-TH08,NR-500) をパソコンに接続し、表面温度のデータ収集を行った。本実験は雰囲気温度 15°Cに保たれた恒温室内で行った。

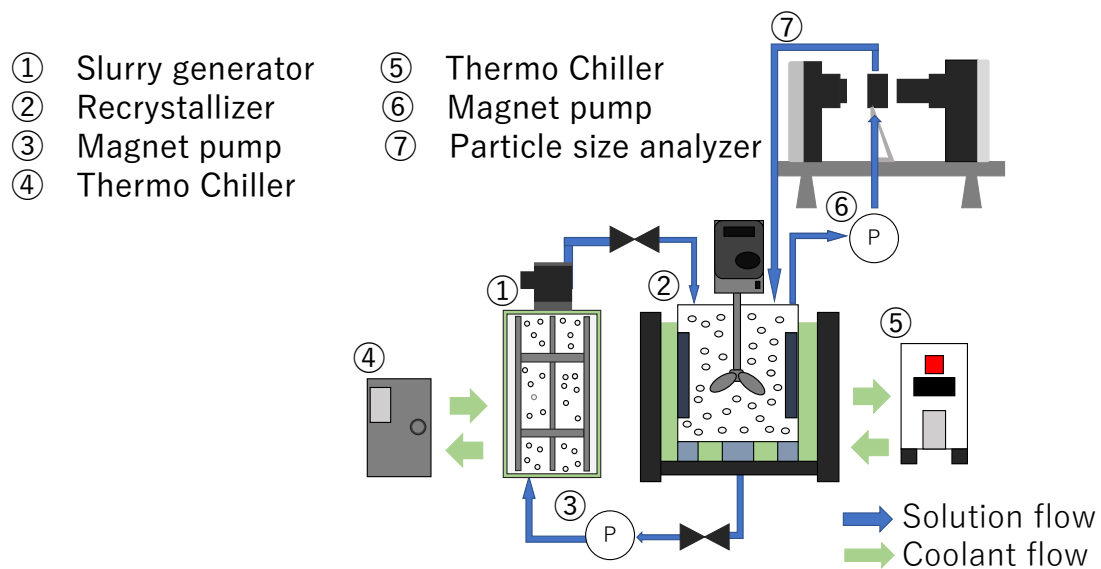


Fig. 4-1 実験フロー

Table 4-1 実験試料

溶媒	純水
溶質	スクロース
濃度[°Brix]	10, 20, 30

Table 4-2 製氷機の実験条件

溶液量[L]	9.3
溶液流量[L/min]	10
冷媒温度[°C]	-10
冷媒流量[L/min]	35
掻き取り刃の回転数[rpm]	360
製氷時間[min]	15

Table 4-3 再結晶缶の実験条件

溶液量[L]	7.7
冷媒温度[°C]	-1.6, -3.0, 4.5
攪拌翼の回転数[rpm]	447

Table 4-4 粒度分布測定装置の実験条件

周波数[kHz]	2.5
サンプリング時間[s]	10

4.3 粒度分布測定装置

4.3.1 粒度測定装置の原理

粒子径測定法は、遠心沈降光透過法や画像解析法、レーザー回折・散乱法など様々な方法がある。本実験では、一度に多くの粒子径の測定が可能であり、再現性の高いレーザー回折・散乱法⁽¹⁶⁾を用いた粒度分布測定装置（Malvern Instruments Ltd 製、Spraytec）を使用した。測定原理を Fig. 4-2 に示す。光源から投光されたレーザー光は測定対象の粒子に当たり散乱する。散乱された光は結像レンズにより結像する。検出器アレイによって結像の散乱角度と散乱強度の測定が行われることにより、粒子径を Lorenz と Mie によって導かれた散乱理論の一つであるミー理論⁽¹⁷⁾によって決定している。屈折率や吸光度が既知である測定対象の粒子であれば、正確に粒子の散乱挙動を表現することができる。

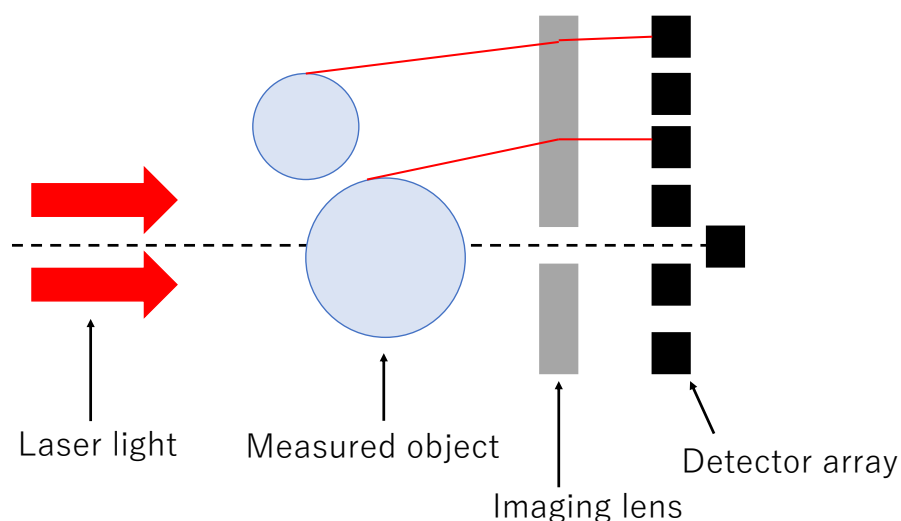


Fig.4-2 粒度分布測定装置の測定原理

粒径パラメータは、粒子に照射したレーザー光により特定の散乱パターンを示す。粒径パラメータ α は、

$$\alpha = \frac{\pi d}{\lambda} \quad (4.1)$$

α : 粒径パラメータ[-]

d : 粒子径[m]

λ : 光の波長[m]

で与えられる⁽¹⁶⁾.

散乱パターンを Fig.4-3 に示す⁽¹⁸⁾. 散乱の特徴を粒径パラメータに表現することができる.

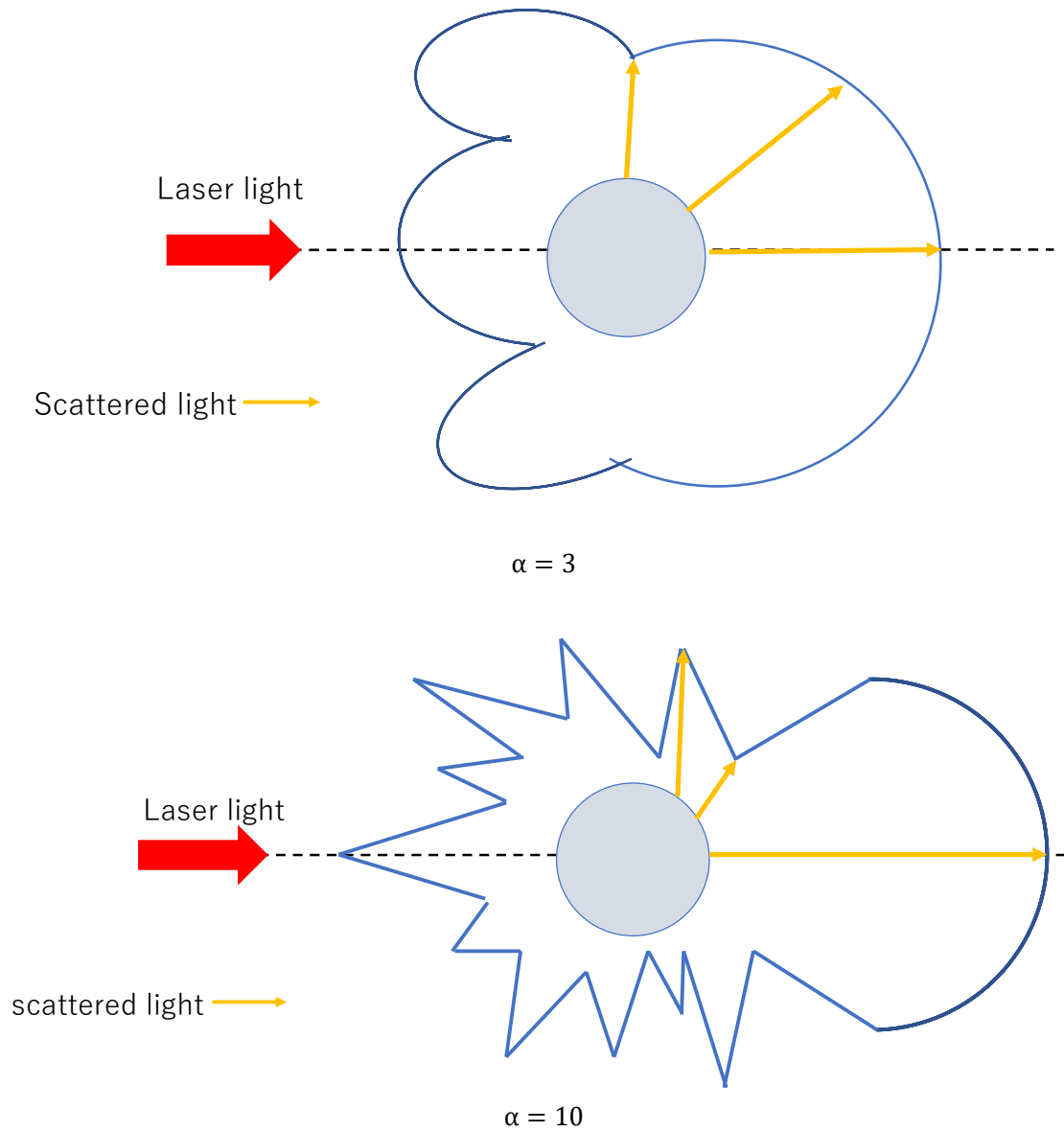


Fig.4-3 粒径パラメータによる散乱の違い

4.3.2 粒度分布

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を粒度分布という。粒度分布と積算分布を Fig. 4-4 に示す。赤線で示しているのは、特定の粒子径以下に全体に対して存在している割合として百分率で表している積算分布である。積算分布は、 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} と表記し、10%、50%、90%の代表径となる。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である。さらに、ザウター平均径 D_{32} は、比表面積の逆数の次元を持つ粒子径を表している。ザウター平均径 D_{32} は、

$$D_{32} = \frac{\sum(nd^3)}{\sum(nd^2)} \quad (4.2)$$

d : 粒子径[m]

n : 粒子の個数[-]

で表される。

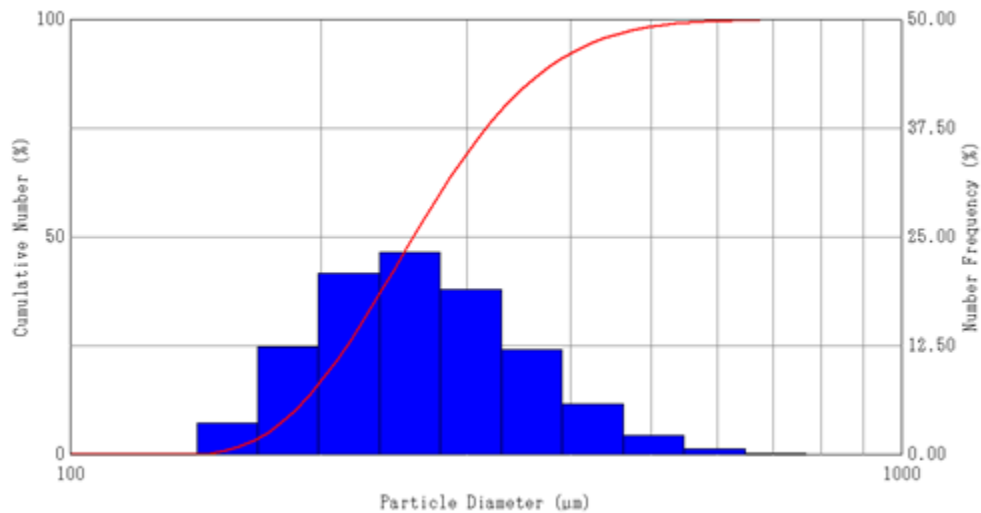


Fig.4-4 粒度分布と積算分布

4.4 実験結果

各濃度における 447min^{-1} の所要動力を Table 4-5 に表す. 第 3 章の実験結果をもとに, 回転数 $300\sim 600\text{min}^{-1}$ の間で近似線を引き, 近似線から 447min^{-1} の所要動力を求めた.

Table 4-5 各濃度における 447min^{-1} の主要動力

	10°Brix	20°Brix	30°Brix
所要動力[W]	6.59	4.50	4.50

各濃度でのザウター平均粒子径と時間の関係を Fig. 4-5 に示す. 時系列は熟成開始時として (氷発生から 15 分後) が初期時間 0min である. 各濃度とも 0 min のときよりも氷粒子径が増大した. 10°Brix に関しては粒子径が増大, 縮小を繰り返す傾向がみられた. 10°Brix は 0 min のとき氷粒子径が $280\sim 340\mu\text{m}$ で, 20°Brix では $270\sim 300\mu\text{m}$ で, 30°Brix では $260\sim 280\mu\text{m}$ と濃度が上がるにつれて氷粒子径の範囲が小さい. また, 10°Brix では氷粒子径が 0 min のときよりも約 $130\mu\text{m}$ 氷粒子径が増大した. 20°Brix では約 $230\mu\text{m}$ 氷粒子径が増大した. 30°Brix では約 $140\mu\text{m}$ 氷粒子径が増大した.

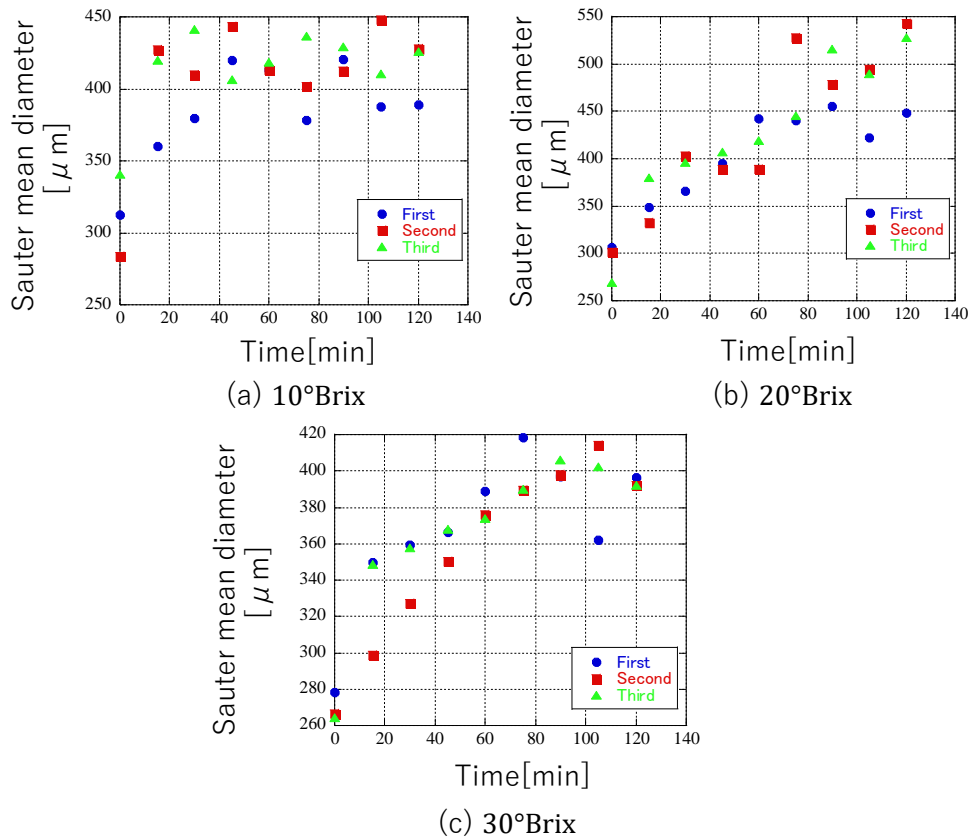


Fig. 4-5 各濃度におけるザウター平均粒子径と時間の関係

各濃度における IPF と時間の関係を Fig. 4-6 に示す。 IPF [wt%]は氷充填率表している。 IPF の式は、

$$IPF = 100(1 - \alpha^*/\alpha) \quad (4.3)$$

IPF : 氷充填率[wt%]

α^* : 初期濃度[%]

α : 製氷後の濃度[%]

と表される。 20°Brix , 30°Brix は時間の経過とともに、 IPF が上昇する傾向がみられた。 10°Brix に関しては、 IPF が上昇、低下を繰り返す結果となった。 20°Brix では IPF が3~4 wt%上昇した。 30°Brix では IPF が4~5 wt%上昇した。

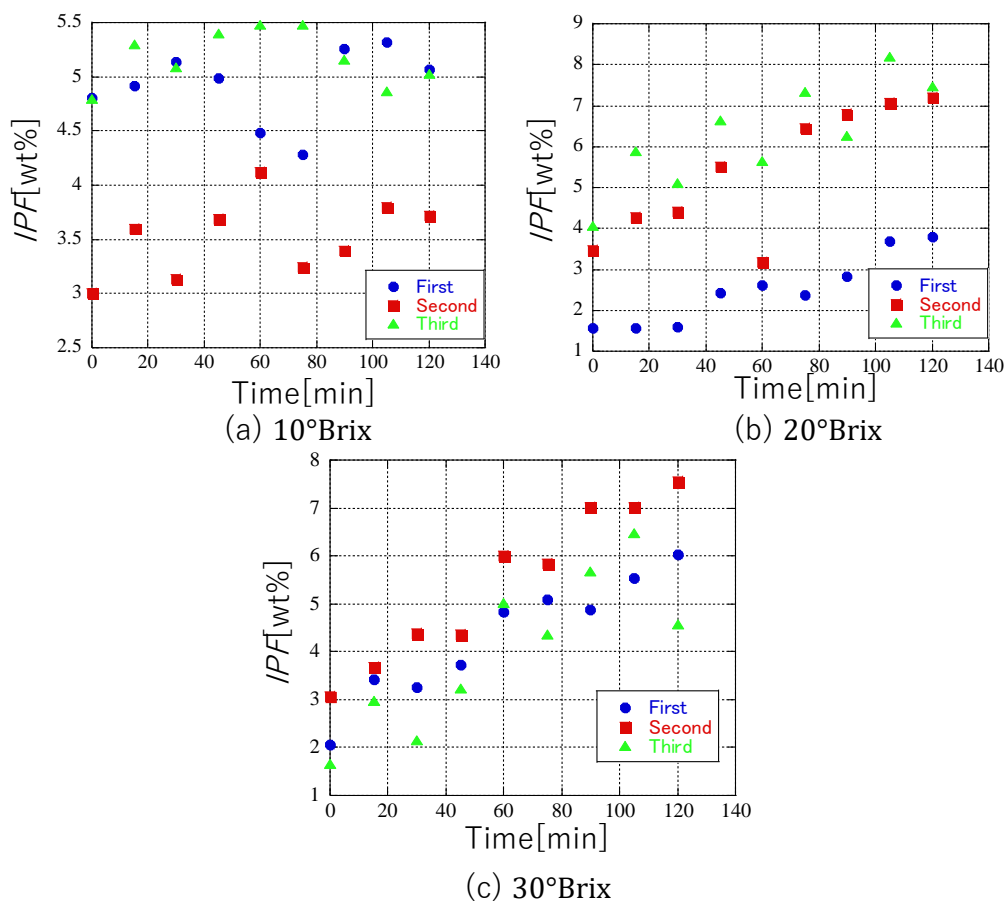


Fig. 4-6 各濃度における IPF と時間の関係

各濃度における再結晶缶内の水溶液の平均温度[°C]，水溶液側の伝熱面平均温度[°C]，伝熱量[W]を表 4-6 に示す．伝熱量 Q [W]は熱流束センサでの計測値をもとに算出している．伝熱量 Q [W]は，

$$Q = A \cdot q \quad (4.4)$$

Q : 伝熱量[W]

A : 側面積[m²]

q : 熱流束[W/m²]

より求まる．10°Brix，20°Brixでは水溶液の温度と伝熱面温度の差が約0.1°Cのとき IPF が低下せず，30°Brixは水溶液の温度と伝熱面温度の差が約0.2°Cのとき IPF が低下しない結果となった．

Table 4-6 再結晶缶の水溶液の平均温度，水溶液側の伝熱面平均温度，伝熱量

10°Brix	1 回目	2 回目	3 回目	平均
水溶液の温度[°C]	-0.62	-0.66	-0.65	-0.64
水溶液側の伝熱面平均温度[°C]	-0.71	-0.71	-0.70	-0.71
伝熱量[W]	15.1	11.0	15.6	13.9

20°Brix	1 回目	2 回目	3 回目	平均
水溶液の温度[°C]	-1.58	-1.65	-1.67	-1.63
水溶液側の伝熱面平均温度[°C]	-1.67	-1.76	-1.70	-1.71
伝熱量[W]	22.6	23.0	22.1	22.6

30°Brix	1 回目	2 回目	3 回目	平均
水溶液の温度[°C]	-2.90	-2.91	-2.88	-2.90
水溶液側の伝熱面平均温度[°C]	-3.13	-3.12	-3.12	-3.12
伝熱量[W]	24.9	25.2	24.8	25.0

4.5 考察

何れの濃度とも初期状態よりも氷粒子径が増大したことから，オストワルド熟成が行われ，氷粒子径は成長したといえる．また， IPF も低下せず一定また上昇することから，熱エネルギーの機械的操作によって， IPF が減少することなく，氷粒子径を増大させることが可能である．したがって，本実験で行った水溶液の凝固点を基準に再結晶缶の内壁面温度をコントロールすることが有効である．実験結果から，10°Brix，20°Brixでは凝固点と再結晶缶の内壁面温度が約0.1°C，30°Brixでは凝固点と再結晶缶の内壁面温度が約0.2°Cの温度差を

保つことが必要である。したがって、凝固点と再結晶缶の内壁面温度の温度差を保つことで、1次核発生を抑制し、オストワルド熟成による氷粒子径の増大が支配的になると考えられる。さらに、凝固点と再結晶缶の内壁面温度の差は非常に小さいが、30°Brixの方が温度差が大きい。熱流束 q は、

$$q = h\Delta t \quad (4.5)$$

q : 熱流束[W/m²]

h : 熱伝達率[W/(m²・°C)]

Δt : 温度差[°C]

と表せる。これにより熱流束 q が一定であると仮定すると、濃度の上昇に従い温度差 Δt が大きくなり、熱伝達率 h は低下する。この要因は、粘度 μ であると考えられる。円管内の熱伝達に関する無次元数のヌセルト数 N_u は、

$$N_u = \frac{(f/2)(Re - 1000)Pr}{1 + 12.7\sqrt{f/2}\left(f^{2/3} - 1\right)} \quad (4.6)$$

N_u : ヌセルト数[-]

f : 管摩擦係数[-]

Re : レイノルズ数[-]

Pr : プラントル数[-]

と表せ、これを参考にする⁽¹⁹⁾。0°Cのときの各濃度での粘度を Table 4-7 に示す⁽²⁰⁾。濃度が上昇するにしたがい粘度 μ が高くなる。レイノルズ数 Re は、

$$Re = \frac{UL}{\nu} = \frac{\rho UL}{\mu} \quad (4.7)$$

U : 速度[m/s]

L : 長さ[m]

ν : 動粘度[m²/s]

ρ : 密度[Kg/m³]

μ : 粘度[Pa・s]

と表せる。粘度 μ が高くなるとレイノルズ数 Re は小さくなり、式(4.6)よりヌセルト数 N_u が小さくなるため、熱伝達率 h は低下する。したがって、濃度の上昇にしたがう粘度 μ の増大が温度差に影響したと考えられる。粘度 μ が高くなるため、温度差 Δt が大きくなったのではないかと考えられる。

Table 4-7 0°Cのときの各濃度での粘度

	0°C		
	10°Brix	20°Brix	30°Brix
粘度[mPa・s]	2.49	3.80	6.60

また、本実験では、スクロース水溶液を用いて熱エネルギーの機械的操作により、*IPF*が上昇し、氷粒子径を増大させることが可能であった。

第5章 トレーサーの粒度分布

5.1 目的

氷粒子は一般的に融解してしまう。そのため、氷粒子と性質が近いフロービーズがある。しかし、フロービーズの粒度分布が不明である。そのため、本実験ではフロービーズの粒度分布について調べることを目的とした。

5.2 フロービーズについて

フロービーズとはオレフィンの球状粒子である。流動性、分散性が良いため、滑剤に優れている。そのため、化粧品であるファンデーションやクリームなどの触感改質剤、インキ、塗料、バインダー、樹脂改質、接着性付与等の業務用添加剤などに使われている⁽²¹⁾。

5.3 実験方法

実験フローを Fig. 5-1 に、エタノール水溶液の条件を Table 5-1、実験試料を Table 5-2 および粒度分布測定装置の実験条件を Table 5-3 に示す。

本実験ではエタノール(C_2H_5OH) (コニシ製, 試薬等級エタノール) を溶質とし, 純水生成装置 (ADVANTEC 製, RFP841AA) で生成した純水を溶媒とする, エタノール水溶液を用いて実験を行った。エタノール水溶液の濃度条件は, 41.83vol%で行った。

まず, ビーカーにエタノール水溶液120mLとフロービーズ(住友精化製, LL-3007)0.6gを混ぜた。フロービーズを混ぜたエタノール水溶液を湿式サンプル用アクセサリ (Malvern Instruments Ltd 製, Spraytec) に投入した。湿式サンプル用アクセサリ (Malvern Instruments Ltd 製, Spraytec) を250rpmで攪拌し, 粒度分布測定装置 (Malvern Instruments Ltd 製, Spraytec) に送液し, 循環を行った。その後, 粒度分布測定装置により, 周波数 2.5kHz, サンプリング時間 10 秒で粒度分布の測定を 5 回行った。

- ① Particle size analyzer
- ② Pump

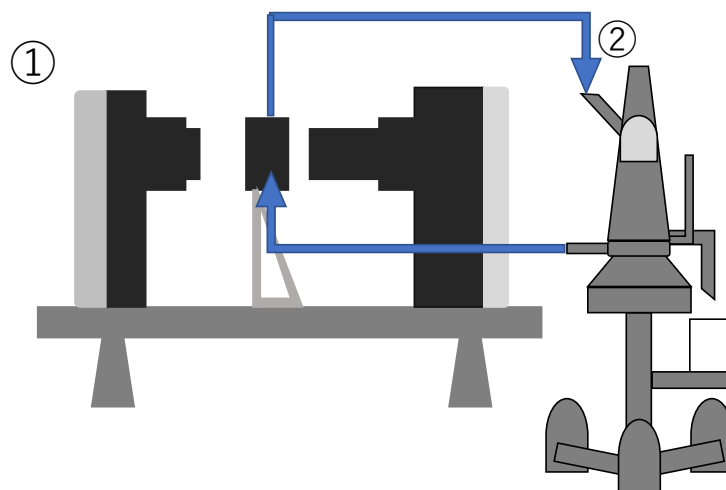


Fig. 5-1 実験フロー

Table 5-1 エタノール水溶液の条件

溶媒	純水
溶質	エタノール
濃度[vol%]	41.83

Table 5-2 実験試料

フロービーズの量[ml]	120
エタノール水溶液の量[g]	0.6

Table 5-3 粒度分布測定装置の実験条件

周波数[kHz]	2.5
サンプリング時間[s]	10

5.4 実験結果

トレーサーの粒度分布を Fig. 5-2 に、各粒子径の大きさを Table 5-4 に示す。フロービーズでは、90~400 μm 存在する。また、180 μm の粒子が最も多い。さらに、 D_{10} では104.7~116.8 μm 、 D_{50} では144.5~153.7 μm 、 D_{90} では203.9~212.9 μm 、 D_{32} では172.0~179.6 μm である。

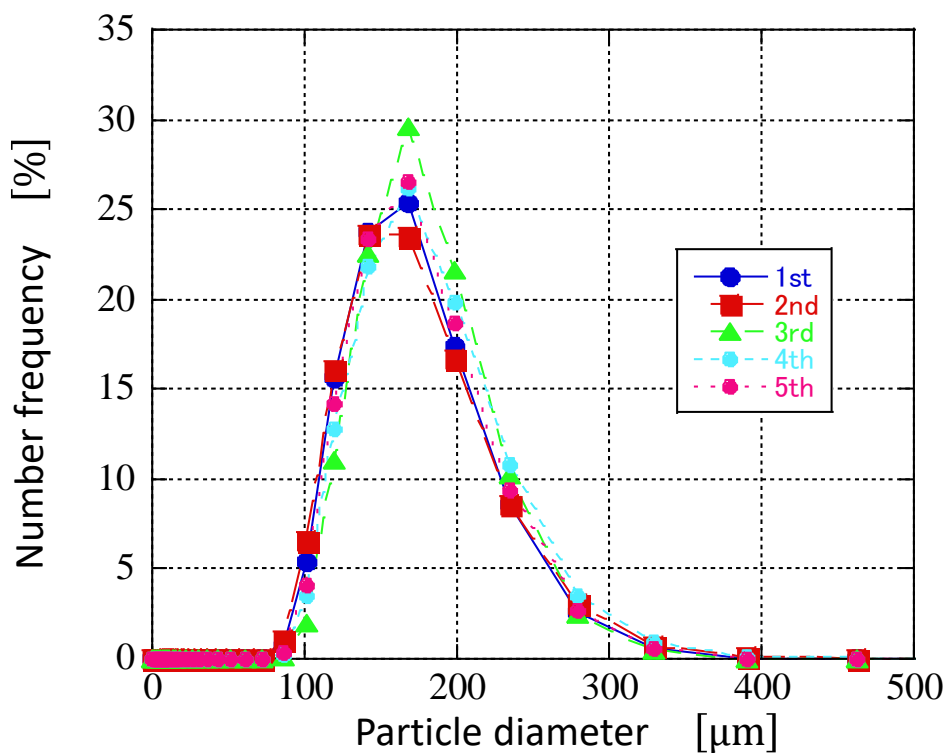


Fig. 5-2 トレーサーの粒度分布

Table 5-4 トレーサーの各粒子径の大きさ

	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	Average
D_{10} [μm]	107.6	104.7	116.8	112.6	110.6	110.4
D_{50} [μm]	146.0	144.5	153.7	152.6	149.0	149.2
D_{90} [μm]	203.9	206.4	206.2	212.9	206.2	207.1
D_{32} [μm]	172.0	174.4	174.4	179.6	173.9	174.8

5.5 氷粒子とフロービーズの比較

スラリーアイスとフロービーズを比較した Table 5-5 に示す。

スラリーアイスとフロービーズを比較すると、どちらも球形である。また、スラリーアイスとフロービーズの密度の差は 0.028 g/cm^3 、粒径の差は $25\mu\text{m}$ の違いはあるが、とても小さい値である。したがって、スラリーアスの氷粒子としてフロービーズを代用しても良いと考えられる。

Table 5-5 スラリーアイスとフロービーズの比較

	形状	密度 $[\text{g/cm}^3]$	粒径 $D_{32}[\mu\text{m}]$
スラリーアイス	球形	0.917	200
フロービーズ	球形	0.945	175

第6章 流量変化に伴う氷粒子径の滞留時間の関係

6.1 目的

本研究室での凍結濃縮装置は常に循環している。また、オストワルド熟成での氷粒子の成長では、再結晶缶内に氷粒子が長く留まることで、氷粒子が成長する。しかし、再結晶缶の中に氷粒子が滞留する時間が不明である。そこで、本実験では再結晶缶に氷粒子が滞留する時間を調べることにした。しかし、氷粒子は再結晶缶内で融解する可能性があるので、第5章で調べたフロービーズを使用し、再結晶缶内にフロービーズが滞留する時間を調べた。

6.2 滞留時間分布関数

粒子が反応器の入口から出口までの時間のことを滞留時間という^{(22) (23)}。

複数の粒子が反応器の入口から出口までの時間分布で表すこと滞留時間分布という。滞留時間分布は、Fig. 6-1 に示す。

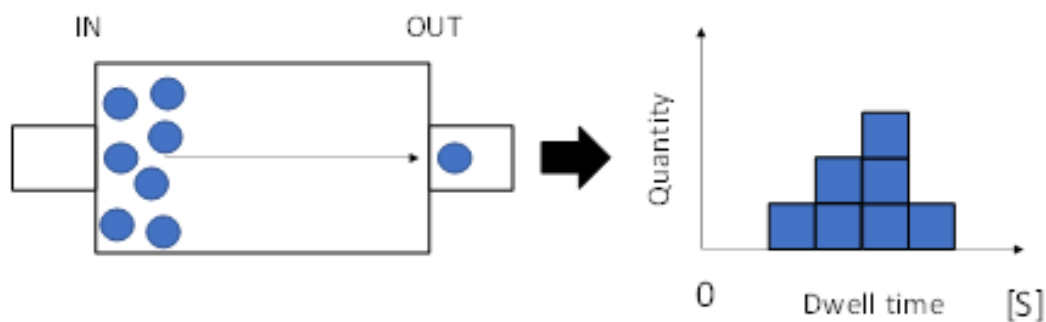


Fig. 6-1 滞留時間分布

滞留時間分布を関数数で表すことを滞留時間分布関数(Residence time distribution function, RTD 関数)という。RTD 関数を Fig. 6-2 で示す。

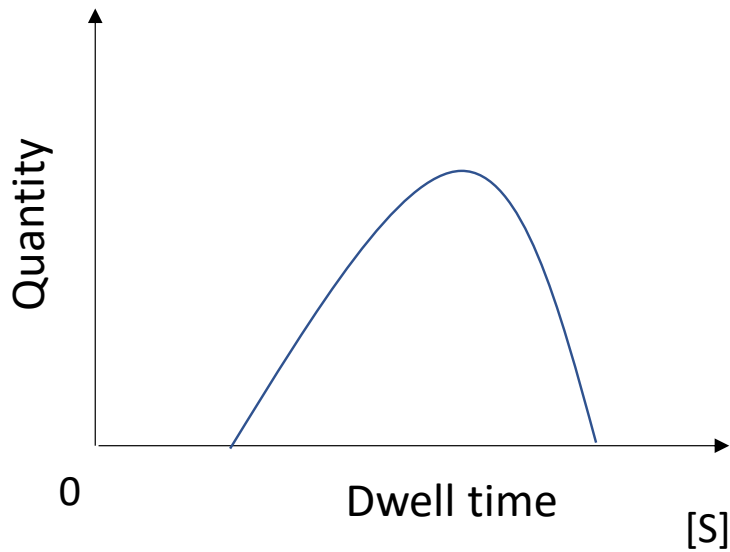


Fig. 6-2 RTD 関数

RTD 関数は、時間 $t = 0$ で反応器入り口に供給された全分子の中で、時刻 t から時刻 $t + dt$ の間に反応器出口で検出される分子の割合と定義する。RTD 関数は、

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (6.1)$$

$E(t)$: RTD 関数[1/s]

と表す。RTD 関数を実験的に決定する方法として、トレーサー応答法である。トレーサー応答法とは、溶媒とは異なる分子(トレーサー)を反応器に入れ、反応器出口のトレーサー濃度変化を調べ、RTD 関数を決定する法である。トレーサーの導入方法は、インパルス応答やステップ応答などがある。

6.2.1 完全混合状態

反応器内で粒子が均一に分布している状態を完全混合状態という⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。トレーサーの導入部および検出部では、常に押し出し流れのため、その区間は非常に短い。そのため、反応器全体の滞留時間に比べて無視できると仮定し、流体の体積流量 v [m³/s] が定常的に流れているとき反応器の体積 V [m³] とすると平均滞留時間 t_{av} [s] は、

$$t_{av} = V/v \quad (6.2)$$

t_{av} : 平均滞留時間[s]

V : 反応器体積[m³]

v : 反応器体積[m³/s]

と表す。また、体積 V が変化しない流体を取り扱ったときの時間の空間時間 τ [s]という⁽²⁴⁾。空間時間 τ と完全混合状態の平均滞留時間 t_{av} は等しいため、

$$t_{av} = \tau \quad (6.3)$$

τ :空間時間[s]

と表せる。

6.2.2 インパルス応答法

インパルス応答法⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾とは、反応器内を定常状態で流体が流れているときに、時間 $t = 0$ で瞬間的にトレーサーを反応器入り口に注入し、反応器出口でトレーサー濃度 $C_T(t)$ を連続的に測定する方法である。トレーサー濃度 $C_T(t)$ [mol/m³]を時間 t を $0 \sim \infty$ まで積分すると面積 Q [(mol·s)/m³]は、

$$Q = \int_0^{\infty} C_T(t) dt \quad (6.4)$$

$C_T(t)$:トレーサーの濃度[mol/m³]

Q :面積[(mol·s)/m³]

と表せる。トレーサー濃度 $C_T(t)$ を面積 Q で割るとインパルス応答曲線 $P(t)$ [1/s]は、

$$P(t) = C_T(t)/Q \quad (6.5)$$

$P(t)$:応答曲線[1/s]

となる。時間 $t = 0$ でトレーサーを注入し、時刻 t から $t + dt$ の間に検出されるトレーサーの量[mol]は、

$$vC_T(t)dt \quad (6.6)$$

と表せる。式(6.6)をトレーサーの全量で割った値はRTD関数 $E(t)$ となるので、

$$\begin{aligned} E(t)dt &= \frac{vC_T(t)dt}{\int_0^{\infty} vC_T(t)dt} \\ &= \frac{C_T(t)dt}{\int_0^{\infty} C_T(t)dt} \\ &= \frac{C_T(t)dt}{Q} \end{aligned} \quad (6.7)$$

となる。また、RTD関数 $E(t)$ とインパルス応答で決定した応答曲線 $P(t)$ と等しいので、

$$E(t)dt = P(t)dt \quad (6.8)$$

となる。したがって、インパルス応答曲線から複雑な変換をせず、直接 RTD 関数を決定することができる。したがって、RTD 関数 $E(t)$ およびインパルス応答曲線 $P(t)$ の平均滞留時間 t_{av} は、

$$\begin{aligned} t_{av} &= \int_0^{\infty} tE(t)dt \\ &= \int_0^{\infty} tP(t)dt \\ &= \frac{\int_0^{\infty} tC_T(t)dt}{Q} \\ &= \frac{\int_0^{\infty} tC_T(t)dt}{\int_0^{\infty} C_T(t)dt} \end{aligned} \quad (6.9)$$

となる。

また、RTD 関数の時間の無次元化は、実時間 t を平均滞留時間 t_{av} で割った、

$$\theta = t/t_{av} \quad (6.10)$$

θ :無次元化した時間[-]

t :実時間[s]

で示す、無次元化した時間 θ [-]を採用する。無次元時間 θ を用いると RTD 関数 $E(\theta)$ は、滞留時間分布関数の定義に従うと、

$$\int_0^{\infty} E(\theta)d\theta = 1 \quad (6.11)$$

表せる。RTD 関数 $E(t)$ と無次元化した RTD 関数 $E(\theta)$ は等しいので、

$$E(t)dt = E(\theta)d\theta \quad (6.12)$$

となる。また、式(6.10)を微分すると、

$$d\theta = dt/t_{av} \quad (6.13)$$

となる。したがって、式(6.13)を式(6.12)に代入すると、

$$E(\theta) = t_{av}E(t) \quad (6.14)$$

と表せ、滞留時間分布関数の無次元化となる。

6.3 実験方法

実験フローを Fig. 6-3, 実験条件を Table 6-1, ポータブル液中パーティクルカウンタの条件を Table 6-2 に示す.

本実験では, 氷粒子の代用をフロービーズ(住友精化製, LL-3007)で行う. まず, 水道水をタンクに投入し, 再結晶缶に水道水を送液した. その際, 出口側のバルブは閉めておく. 再結晶缶が水道水で満杯になったら, タンク側のバルブも閉めた. 再結晶缶にフロービーズ 10gを投入し, 攪拌機 (IKA 製, EUROSTAR20 digital) の回転数を447rpmで回転させ, 水道水とフロービーズを混ぜた. 水道水とフロービーズが良く混合したら, 2つのバルブを開いて測定を開始した. マグネットポンプ (三相電機製, PMD-331B6C) の流量を3,5,7 L/min の3パターンで行った. また, 再結晶缶とマグネットポンプの間に流量計 (KEYENCE 製, FD-MA1A) とデータロガー (KEYENCE 製, NR-TH08,NR-500) をパソコンに接続し, 流量の測定を行った. サンプルングを 10 秒ずつで行い, 2 分間実験を行った. その後, ポータブル液中パーティクルカウンタ(ベックマン・コールター製, 製品番号 B96680)によって, 粒子の径と個数を調べた. また, 水道水にも粒子が含まれているため, 事前にポータブル液中パーティクルカウンタで水道水に含まれている粒子について調べた. そして, 式(6.9)で示した滞留時間分布関数を用いて, 再結晶缶の平均滞留時間を求めた.

- ① Tank
- ② Recrystallizer
- ③ Flowmeter
- ④ Magnet pump

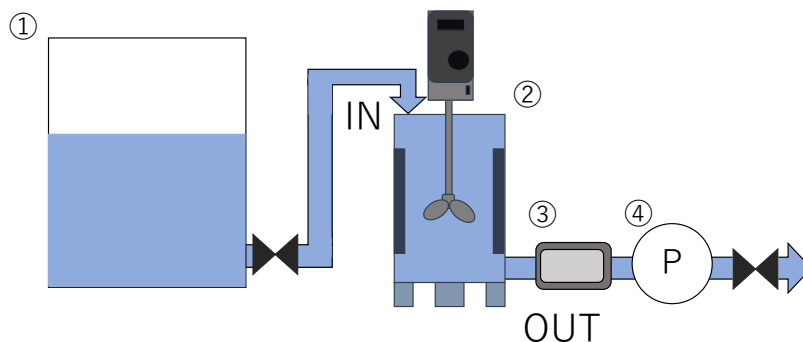


Fig. 6-3 実験フロー

Table 6-1 実験条件

液	水道水
トレーサー	フロービーズ
トレーサーの量[g]	10
回転数[min^{-1}]	447
流量[L/min]	3,5,7
サンプリング時間[s]	0,10,20,30,40,50,60, 70,80,90,100,110,120

Table 6-2 ポータブル液中パーティクルカウンタの条件

液体タイプ	オイル
測定容量[ml]	5
測定数	1

6.4 実験結果

流量と滞留時間の関係を Fig. 6-4 に示す.

3 L/minでは平均滞留時間が 52 秒, 5 L/minでは 42 秒, 7 L/minでは 32 秒であった. 流量が2 L/minずつ上昇するにつれ, 平均滞留時間が 10 秒ずつ減少していった. これにより, 流量が小さいほど平均滞留時間が長くなる傾向が得られた.

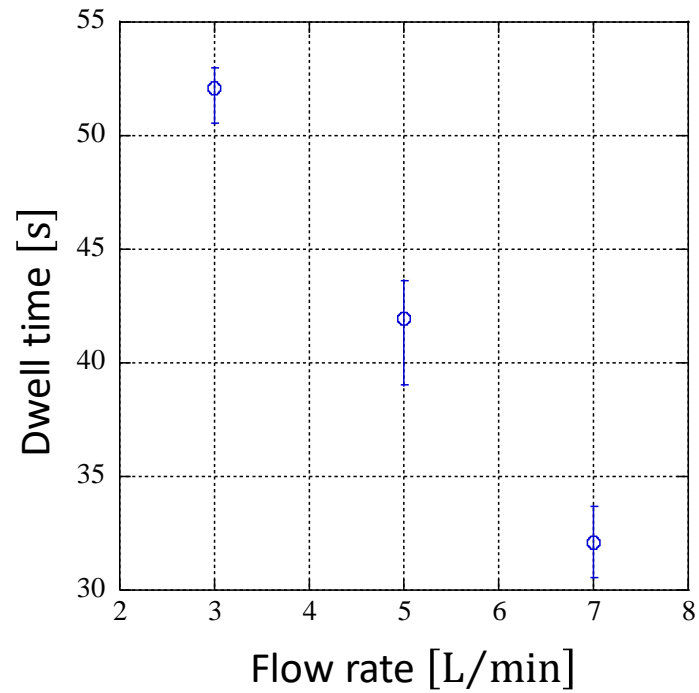


Fig. 6-4 流量と滞留時間の関係

各粒子径と滞留時間の関係を Fig. 6-5 に示す．横軸は $5\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 未満を $5\sim 15\mu\text{m}$ で表している． $5\sim 15\mu\text{m}$ の 3 L/min と 7 L/min では，平均滞留時間の差が 30 秒あった． $100\mu\text{m}$ 以上では，平均滞留時間が 3 L/min と 7 L/min では，平均滞留時間の差がほぼ見られない．したがって，氷粒子径が増大するほど流量が増大しても，平均滞留時間は変化しない．

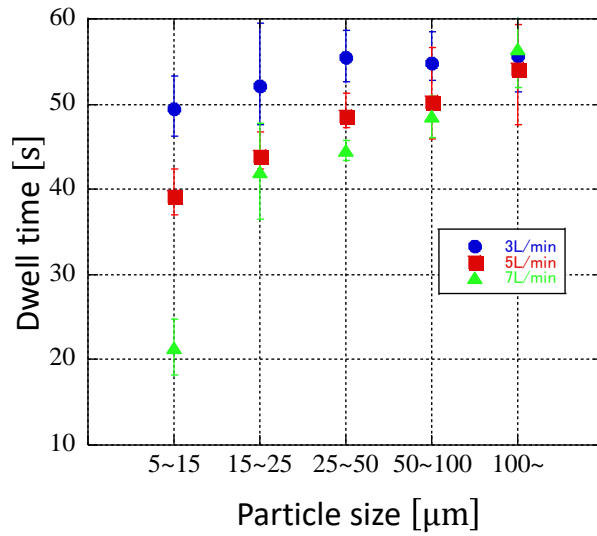


Fig. 6-5 各粒子径と滞留時間の関係

6.5 考察

流量が少ないほど平均滞留時間が長くなる傾向が得られた。フロービーズが再結晶缶入口から出口まで移動する距離 L [m]は一定なので、

$$v = L/t$$

$$t = L/v$$

(6.15)

v :速度[m/s]

L :距離[m]

t :時間[s]

と表せ、速度 v が速くなるほど時間 t は短くなる。したがって、流量を小さくすることで、再結晶缶内で氷粒子が熟成することができると考えられる。

また、氷粒子径が増大するほど、平均滞留時間は長くなる。粒子の浮力 F は、

$$F = \rho V g$$

(6.16)

F :浮力[N]

ρ :密度[kg/m³]

V :体積[m³]

g :重力[m/s²]

と表せる。そして、粒子に受ける抗力 F_D は、

$$F_D = \frac{1}{2} C_D A \rho v^2 \quad (6.17)$$

F_D :抗力[N]
 C_D :抵抗係数[-]
 A :断面積[m²]
 ρ :密度[kg/m³]
 μ :粘度[Pa·s]

と表せる。式(6.17)の抵抗係数 C_D はレイノルズ数によって決まる。レイノルズ数 Re_p は、

$$Re_p = \frac{\rho v D_p}{\mu} \quad (6.18)$$

Re_p :レイノルズ数[-]
 ρ :密度[Kg/m³]
 v :速度[m/s]
 D_p :粒子径[m]
 μ :粘度[Pa·s]

と表せる。速度 v が一定のとき、粒子径 D_p が大きいほどレイノルズ数 Re_p は大きくなる。抵抗係数 C_D は、

$$C_D = \frac{24}{Re_p} (1 + 0.15 Re_p^{0.687}) \quad (6.19)$$

と表せる。レイノルズ数 Re_p が大きいほど、抵抗係数 C_D は小さくなる。そのため、抗力 F_D は小さくなる。また、式(6.16)から、フロービーズの密度 ρ と重力 g は一定であるため、体積 V のみが変化する。100 μ m未満の粒子の体積 V よりも100 μ m以上の粒子の体積 V の方が大きくなるので、100 μ m以上の粒子の浮力が大きくなる。したがって、式(6.16)と式(6.17)から、100 μ m以上の粒子は、

$$F \geq F_D \quad (6.20)$$

と表せるので、再結晶缶内の水面にフロービーズが浮くことができると考えられる。したがって、100 μ m以上の粒子、平均滞留時間は変化しないと考えられる。また、速度 v が一定のとき、粒子径 D_p が小さいほどレイノルズ数 Re_p は小さくなるので、抵抗係数 C_D は大きくなる。さらに、100 μ m以上の粒子の体積 V よりも100 μ m未満の粒子の体積 V の方が小さくなるので、100 μ m以上の粒子の浮力が小さくなる。したがって、100 μ m未満の粒子では、

$$F \leq F_D \quad (6.21)$$

と表せるので、100 μm 未満のフロービーズは再結晶缶に留まることができずに、再結晶缶から放出した。しかし、3 L/minのとき100 μm 未満の粒子は、100 μm 以上の粒子と同じ時間留まることができたのは、7 L/minの抗力よりも3 L/minの抗力が小さいため、粒子同士や再結晶缶の壁面により粒子が衝突したため、小さい粒子も再結晶缶内で長く留まったと考えられる。したがって、流量が小さいほど全体の平均滞留時間が長くなった。

第7章 攪拌による最も氷粒子径が増大する回転数の関係

7.1 目的

第4章により凝固点と再結晶缶内壁面の温度差を10°Brix, 20°Brixでは約0.1°C, 30°Brixでは約0.2°Cに保つことで氷粒子が融解しない。しかし、再結晶内での攪拌の影響によって、氷粒子径が増大する度合いは明らかになってい。したがって、10°Brix, 20°Brixでは約0.1°C, 30°Brixでは約0.2°Cに保ちながら攪拌機の回転数で最も氷粒子が成長するのかを調べることを目的とする。

7.2 実験方法

実験フローを Fig. 7-1 に、実験試料を Table 7-1, 製氷機の実験条件を Table 7-2 および再結晶缶の実験条件を Table 7-3 に示す。

本実験ではスクロース(C₁₂H₂₂O₁₁) (ナカライテスク製, Code 30403-84) を溶質とし、純水生成装置 (ヤマト科学製, WG222) にて生成した純水を溶媒とするスクロース水溶液を用いて実験を行った。濃度条件は、10°Brix, 20°Brix, 30°Brixとした。

まず、タンク内に投入したスクロース水溶液を、マグネットポンプ (三相電機製, PMD-331B6C) により、製氷機と再結晶缶に送液した。再結晶缶が満液に達したのち、タンクからの送液をバルブにより停止し、再結晶缶と製氷機間を流量 10L/minにて循環させた。製氷機の掻き取り刃を 360rpm で回転させ、冷媒はサーモチラー (SMC 製, HRZ002-L1-DY, HRS90-AN-20) により温度-10°Cにて冷却を行った。再結晶缶の冷媒は外部開放型のチラー (ヤマト科学製, CLH610) により、温度を10°Brixでは-1.6°C, 20°Brixでは-3.0°C, 30°Brixでは-4.5°Cで冷却を行った。さらに、再結晶缶は攪拌機 (IKA 製, EUROSTAR20 digital) を用いて、再結晶缶内を攪拌した。再結晶缶の攪拌は300,400,500,600,700,800rpmの6パターンで行った。また、再結晶缶上面からの熱の侵入を抑制するために、断熱材を装着した。氷発生から 15 分後、再結晶缶と製氷機間の循環を停止した。その後、再結晶缶で 120 分間氷の熟成を行った。水溶液の濃度のサンプリングを 15 分間隔で行い、デジタル屈折計 (アタゴ製, RX-5000i-Plus) を用いて行った。水溶液と氷粒子の懸濁液をマグネットポンプ (三相電機製, PMD-121B6J) にて粒度分布測定装置 (Malvern Instruments Ltd 製, Spraytec) に送液した。1 回の測定で、周波数 2.5kHz, サンプリング時間 10 秒での測定を行い、本測定を 15 分間隔で行った。また、再結晶缶の伝熱面には、熱流束センサ (日置電機製, Z2012) と温度センサ (東亜電気製, MF-O-T) 3 枚を設置した、データロガー (日置電機製, LR8416) に熱流束のデータ収集し、またデータロガー (KEYENCE 製, NR-TH08,NR-500) をパソコンに接続し、表面温度のデータ収集を行った。本実験は雰囲気温度 15°Cに保たれた恒温室内で行った。

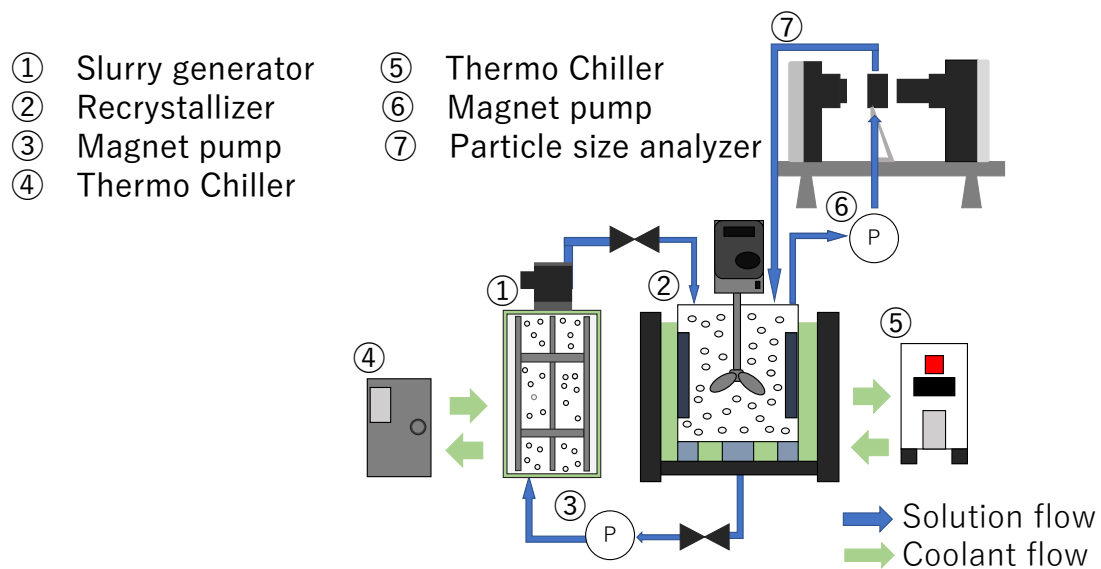


Fig. 7-1 実験フロー

Table 7-1 実験試料

溶媒	純水
溶質	スクロース
濃度[°Brix]	10, 20, 30

Table 7-2 製氷機の実験条件

溶液量[L]	9.3
溶液流量[L/min]	10
冷媒温度[°C]	-10
冷媒流量[L/min]	35
掻き取り刃の回転数[rpm]	360
製氷時間[min]	15

Table 7-3 再結晶缶の実験条件

溶液量[L]	7.7
冷媒温度[°C]	-1.6, -3.0, 4.5
攪拌翼の回転数[rpm]	300, 400, 500 600, 700, 800

Table 4-4 粒度分布測定装置の実験条件

周波数[kHz]	2.5
サンプリング時間[s]	10

7.3 実験結果

各濃度でのザウター平均粒子径と時間の関係を Fig. 7-2 に示す。時系列は熟成開始時として（氷発生から 15 分後）が初期時間 0min である。各濃度において、0 分から 45 分の間に氷粒子の成長が見られたが、45 分以降は徐々に氷粒子径が成長していった。10°Brix では、300~600rpm で氷粒子径が増大した。0 分から 45 分の間では氷粒子径が約 120 μ m と増大し、過度の成長が見られた。しかし、45 分を過ぎると氷粒子の成長が徐々にとなり、氷粒子径の変化があまり見られなくなった。また、攪拌機の回転数を変化させても、300~600rpm は氷粒子径の成長の仕方の変化は見られなかった。また、700,800rpm では 90 分までは氷粒子径が増大したが、90 分以降は氷粒子径が減少していった。

20°Brix では、300~700rpm で氷粒子径が増大した。10°Brix と同様に 0 分から 45 分の間では氷粒子径が過度に成長した。20°Brix では 0 分から 45 分の間で約 150 μ m と増大した。しかし、45 分を過ぎると氷粒子の成長が徐々にとなり、氷粒子径の変化があまり見られなくなった。また、攪拌機の回転数を変化させても、300~700rpm は氷粒子径の成長の仕方の変化は見られなかった。しかし、800rpm では 45 分までは氷粒子径が増大したが、45 分以降は氷粒子径が減少していった。

30°Brix では、300~700rpm で氷粒子径が増大した。10°Brix と同様に 0 分から 45 分の間では氷粒子径が過度に成長した。30°Brix では 0 分から 45 分の間で約 100 μ m と増大した。しかし、45 分を過ぎると氷粒子の成長がゆっくりとなり、氷粒子径の変化があまり見られなくなった。また、攪拌機の回転数を変化させても、300~700rpm は氷粒子径の成長の仕方の変化は見られなかった。しかし、800rpm では 60 分までは氷粒子径が増大したが、60 分以降は氷粒子径が減少していった。

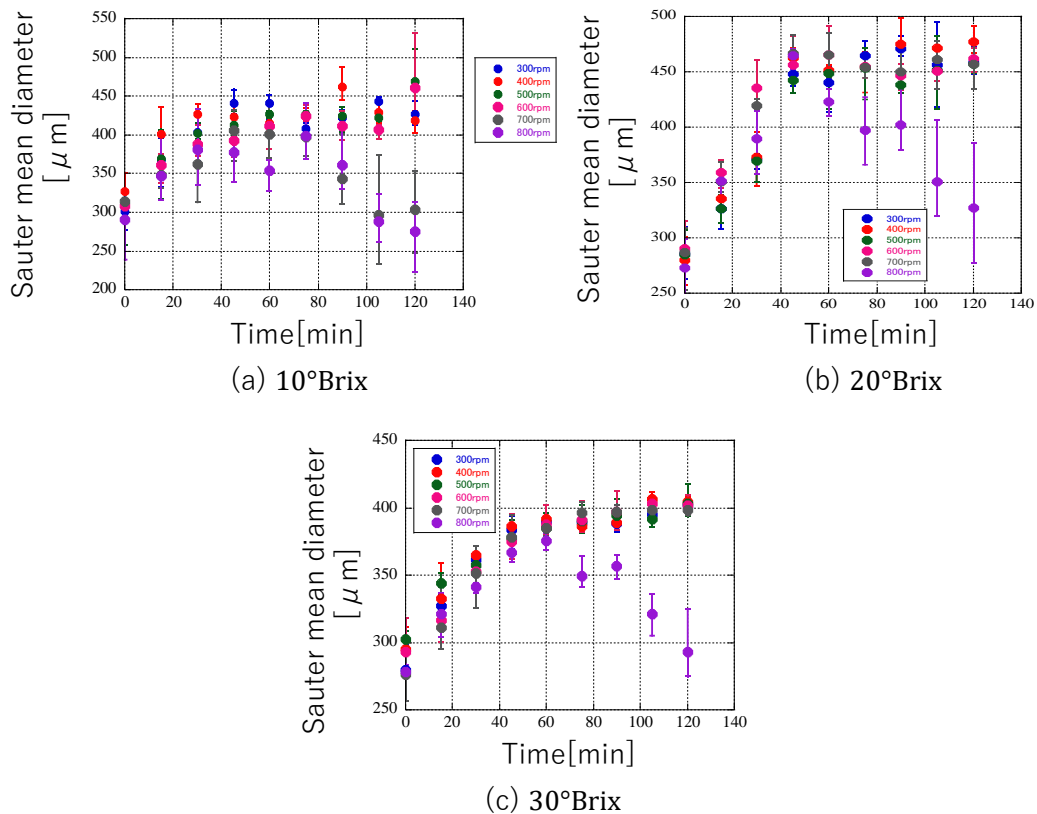


Fig. 7-2 各濃度におけるザウター平均粒子径と時間の関係

各濃度におけるIPFと時間の関係を Fig. 7-3 に示す。各濃度において時間が経つとともにIPFが上昇した。10°Brixでは300~500rpmでは、IPFが上昇した。しかし、IPFが上昇、低下を繰り返す結果となった。また、600~800rpmではIPFが減少していった。

20°Brixでは300~700rpmでは、IPFが上昇した。300,400rpmではIPFが3~4 wt%, 500~700rpmでは1wt%上昇した。また、800rpmではIPFが減少していった。

30°Brixでは300~700rpmでは、IPFが上昇した。300~500rpm IPFが6 wt%, 500rpmでは4wt%, 600rpmでは3wt%, 700rpmでは2wt%上昇した。また、800rpmではIPFが減少していった。

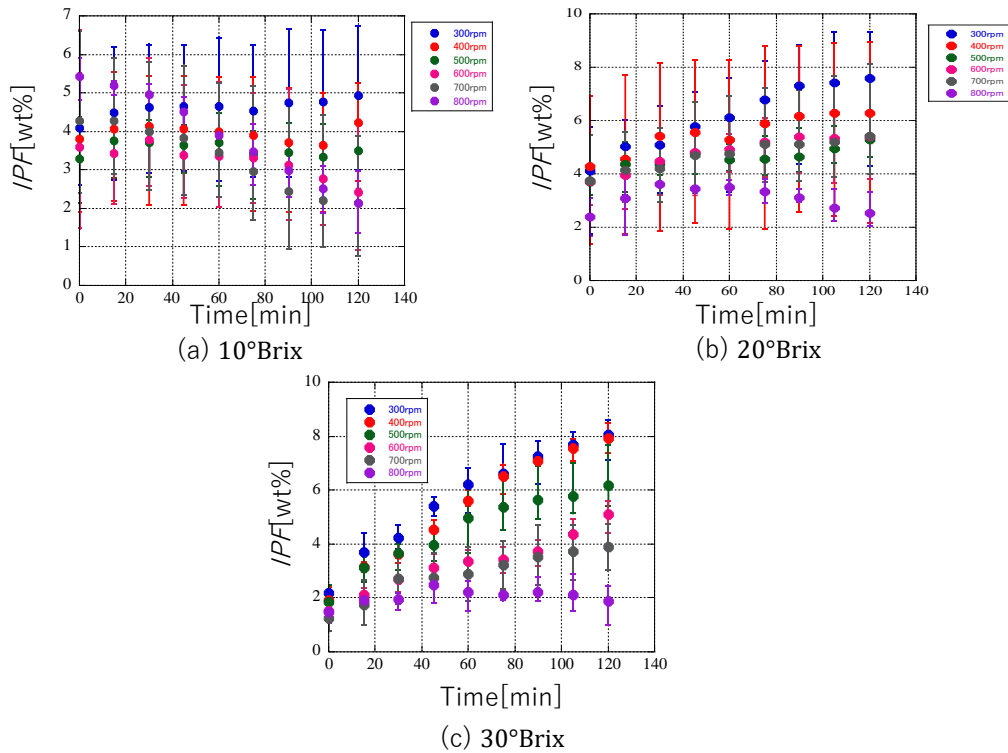


Fig. 7-3 各濃度におけるIPFと時間の関係

7.4 考察

氷粒子径が増大したのはオストワルド熟成によるものである。第1章より、オストワルド熟成での氷粒子の凝固点は

$$T_e = T_i^* \left(1 - \frac{2\sigma}{r\rho_i L} \right) \quad (1.18)$$

T_e : 半径 r の凝固点[K]

T_i^* : 溶液の凝固点[K]

σ : 界面張力[J/m²]

r : 氷粒子半径[m]

ρ_i : 氷の密度[Kg/m³]

L : 氷の融解熱[J/Kg]

と表せる。氷粒子の粒径が様々混合している状態では、水溶液の平衡温度よりも微細な氷粒子の凝固点温度は低いので、微細な氷粒子は融解しまう。その融解潜熱を用いて大粒径の氷粒子に成長していく。したがって、スクロース水溶液の溶媒である水が氷粒子に流入した

ため、粒子径が増大した。また、オストワルド熟成での氷粒子の成長⁽²⁸⁾は、

$$D = Kt^{1/2} \quad (7.1)$$

D :粒子径[m]

K :成長係数[m/s^{1/2}]

t :時間[s]

と表せる。また、成長係数 K は、

$$K = A \exp\left(-\frac{Q_g}{RT}\right) \quad (7.2)$$

A :頻度因子[m/s^{1/2}]

Q_g :活性化エネルギー[J]

R :気体定数[J/(kg·mol)]

T :温度[K]

と表せる。したがって、氷粒子の熟成時間が長くなるほど氷粒子の成長は緩やかになっていく。さらに、式(1.19)、式(7.1)と式(7.2)より、攪拌によるパラメータは存在しないため、攪拌を行っても氷粒子の成長には影響はない。したがって、攪拌は微細な氷粒子の融解を促進するためのものである。

また、式(1.19)より、氷粒子径が増大するのでスクロース水溶液の凝固点が上昇するため、より多くの溶媒である水が冷却され再結晶したため IPF が上昇した。

さらに、10°Brixで IPF が上昇、低下を繰り返したのは、微細な氷粒子が融解しているときに、スクロース水溶液のサンプリングが行われたため、 IPF の上昇、低下が見られた。

さらに、回転数を小さいほど IPF が上昇した。第3章より攪拌機の所要動力 P [W]の式は、

$$P = \frac{2\pi N \cdot T}{60} \quad (3.1)$$

P :主要動力[W]

N :回転数[rpm]

T :トルク[N·m]

となる。攪拌機の回転数が上昇すると、所要動力も上昇する。なので、攪拌機の回転数が上昇するほど再結晶缶に侵入する所要動力の熱は大きくなる。したがって、攪拌機の回転数が上昇するほど氷粒子を融解するので、回転数が上昇するほど IPF の上昇傾向が小さくなる。

さらに、10°Brixでは600~800rpm、20°Brix、30°Brixでは800rpmで IPF が減少したのは、第4章で行った凝固点と再結晶缶内壁面の関係より、10°Brix、20°Brixでは約0.1°C、30°Brixでは約0.2°Cの温度差の関係を保つことが不可能になり、 IPF が減少していった。

第8章 結言

本研究では単成分スクロース水溶液を用いて、再結晶缶でのオストワルド熟成の最適操作条件を確立することにした。操作条件として、①冷却、②滞留時間、③攪拌である。

始めに、各濃度における攪拌機の所要動力について調べる実験を行った。各濃度における攪拌機のトルクはとても小さいもので、攪拌機の所要動力は回転数によって支配的になるものであった。また、濃度によって所要動力が変化しないため、攪拌機の所要動力は濃度によって影響を受けない。

次に、単成分スクロース水溶液を用いて、氷粒子が融解すること無くオストワルド熟成により成長する再結晶缶の内壁面温度と凝固点の関係について明らかにする実験を行った。熱エネルギーの機械的操作によって、*IPF*が減少することなく、氷粒子径を増大させることが可能であった。条件として、凝固点よりも再結晶缶の内壁面温度が低いことである。具体的に、10°Brix、20°Brixでは凝固点と再結晶缶の内壁面温度が約0.1°C、30°Brixでは凝固点と再結晶缶の内壁面温度が約0.2°Cの温度差を保つことが必要である。したがって、凝固点と再結晶缶の内壁面温度の温度差を保つことで、1次核発生を抑制し、オストワルド熟成が行われ氷粒子径増大を支配的に行える。また、濃度が上がるにつれ、温度差が大きくなったのは、スクロース水溶液の粘度が関係していると考えられる。温度差が大きくなると、熱流束が一定であると熱伝達率が小さくなる。一方で、粘度が大きくなるとレイノルズ数が小さくなるので、熱伝達率も小さくなるといえる。したがって、濃度が上昇するにつれ、粘度が大きくなったため、温度差が大きくなったと考えられる。

次に、流量変化に伴う氷粒子径の滞留時間の関係について明らかにする実験を行った。氷粒子の代わりにフロービーズを使用し、滞留時間を求めた。流量が少ないほど平均滞留時間が長くなる傾向が得られた。したがって、流量を小さくすることで、再結晶缶内で氷粒子が熟成することができると考えられる。さらに、氷粒子径が増大するほど、平均滞留時間は長くなる。100 μm 以上の粒子では、抗力よりも浮力が大きくなるので、再結晶缶内の水面にフロービーズが浮くことができると考えられる。したがって、100 μm 以上の粒子、平均滞留時間は変化しない。また、100 μm 未満の粒子では、浮力よりも抗力が大きくなるので、再結晶缶にフロービーズが留まることができずに、再結晶缶から放出した。しかし、3 L/minのとき 100 μm 未満の粒子は、100 μm 以上の粒子と同じ時間留まることができたのは、7 L/minの抗力よりも3 L/minの抗力が小さいため、粒子同士や再結晶缶の壁面により粒子が衝突したため、小さい粒子も再結晶缶内で長く留まったと考えられる。したがって、流量が小さいほど全体の平均滞留時間が長くなった。

最後に、攪拌による最も氷粒子径が増大する回転数の関係を明らかにした。氷粒子はオストワルド熟成により大粒径に成長しする。また、氷粒子は時間の1/2乗で成長するため、氷粒子の熟成時間が長くなるほど氷粒子の成長は緩やかになっていく。また、攪拌を行っても氷粒子の成長には影響はない。したがって、攪拌は微細な氷粒子の融解を促進するためのも

のである。また、各濃度において時間が経つとともに*IPF*が上昇した。オストワルド熟成によりスクロース水溶液の凝固点が増加するので、より多くの溶媒である水が冷却され再結晶したため*IPF*が増加した。さらに、回転数が増加するほど*IPF*の上昇傾向が小さくなるのは、攪拌機の回転数が増加するほど再結晶缶に侵入する所要動力の熱は大きくなる。したがって、攪拌機の回転数が増加するほど氷粒子を融解するため、回転数が増加するほど*IPF*が増加傾向が小さくなる。また、10°Brixでは600~800rpm、20°Brix、30°Brixでは800rpmで*IPF*が減少したのは、再結晶缶内壁面と凝固点の温度差の関係を保つことが不可能になり、*IPF*が減少していった。

本研究ではスクロース水溶液を用いて熱エネルギーの機械的操作により、*IPF*が減少することなく、氷粒子径を増大が行えた。したがって、単成分スクロース水溶液を用いて、再結晶缶でのオストワルド熟成の最適操作条件を確立するができた。①冷却では、10°Brix、20°Brixでは凝固点と再結晶缶の内壁面温度が約0.1°C、30°Brixでは凝固点と再結晶缶の内壁面温度が約0.2°Cの温度差を保つこと。②滞留時間では、流量を小さくすること。③攪拌では、①の冷却条件を守れていれば攪拌の回転数は関係ない。しかし、*IPF*を上昇したいのであれば、攪拌の回転数を小さくする必要がある。今後は、実験試料などを変えた場合での実験を行い、*IPF*が増加し、氷粒子径を増大させることが可能であるパラメータおよび予測法を明らかにする必要がある。

参考文献

- (1) 日本フードスペシャリスト協会, 食品の消費と流通 (2008), 建帛社.
- (2) 経済産業省, 飲食関連産業の動向, (2023.11.09), 経済産業省
https://www.meti.go.jp/statistics/toppage/report/minikaisetsu/hitokoto_kako/20230609hitokoto.html, (参照日 2024.1.18)
- (3) 一般社団法人全国飲料連合会, (2021), 一般社団法人全国飲料連合会,
http://www.jsda.or.jp/images_j/stories/con05_about_jsda/2021jsda_databook.pdf,
(参照日 2024.1.18)
- (4) 渡邊智子, 鈴木亜夕帆, 西牟田守, “液状食品の 100ml成分表 五訂成分表収載食品について” 栄養学雑誌 Vol.59, No. 4 (2001), pp. 32-35.
- (5) 松野隆一, 中村厚三, 古田武, 多門肇, 濃縮と乾燥, (1989)
第一版 (光琳, 東京), pp.2-5
- (6) 相良紘, 海野洋, 渋谷博光, 分離(初版第4刷), 培風館, pp.97-100, 1995
- (7) 松野隆一, 中村厚三, 古田武, 多門肇, 濃縮と乾燥, (1989)
第一版 (光琳, 東京), pp. 113-122
- (8) 宮脇長人, “スイカ類の果汁の濃縮について”日本食品化学工学会誌、(2019)
第66巻, 第8号, pp.309-313
- (9) 渡邊淳史, 宮脇長人, 渡辺学, 鈴木徹, “界面前進凍結濃縮法における氷相への溶質取り込み機構について”, 日本食品工学会誌, Vol. 14, No.4(2013), pp.163-168
- (10) 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.
- (11) 三輪茂雄, 粉体工学通論 (1981), 日刊工業新聞社.
- (12) 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.
- (13) oshihito 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.
- (14) 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.
- (15) 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.

- (16) 粉体工学会, 粒子径計測技術(1994), 日刊工業新聞社, pp.18-22
- (17) 同上, pp.130-132
- (18) 同上, pp.136
- (19) 日本機械学会, 伝熱工学資料(2009), 第五版, 丸善出版株式会社, pp.45
- (20) 日本食品工学会, 食品製造に役立つ食品工学事典(2020), 恒星社厚生閣, pp.281
- (21) 住友精化株式会社, 機能マテリアル (機能化学品関連), 住友精化株式会社
<https://www.sumitomoseika.co.jp/product/133/> (参照日 2022.5.15)
- (22) 草壁克己, 増田隆夫, 反応工学 (2010), 初版, 三共出版株式会社, pp.74
- (23) 太田口和久, シリーズ 新しい化学工学 2 反応工学解析 (2012), 初版,
朝倉書店, pp.103-104
- (24) 草壁克己, 増田隆夫, 反応工学 (2010), 初版, 三共出版株式会社, pp.74-75
- (25) 太田口和久, シリーズ 新しい化学工学 2 反応工学解析 (2012), 初版,
朝倉書店, pp.20-21
- (26) 草壁克己, 増田隆夫, 反応工学 (2010), 初版, 三共出版株式会社, pp.75-77
- (27) 太田口和久, シリーズ 新しい化学工学 2 反応工学解析 (2012), 初版,
朝倉書店, pp.105
- (28) 鈴木重筒, 氷の微結晶に関する研究(I), 低温科学 物理篇 (1970), pp.61-64

謝辞

本研究は、高知工科大学地域連携機構ものづくり先端技術研究室にて行った。研究を進めるにあたり、熱心なご指導を頂いた本研究室の松本泰典教授に深謝の意を表す。また、渡邊耀丈氏、清武照平氏をはじめ、様々な助言、ご協力をいただきました同研究室の皆様感謝の意を表す。