

# 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

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 1225027 島田 惇平

### 1. 緒言

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>。コンビニエンスストアの勢力拡大に伴い、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>(1)</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>(2)</sup>、液状食品においては、濃縮操作が広く用いられている。本研究の濃縮プロセスを Fig. 1 に示す。本方式は凍結濃縮法と呼ばれ、水溶液を冷却し微小な氷粒子を生成した後、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。しかし、氷粒子が微小化するにしたがい、氷粒子群に濃縮液が保持されるため、回収率が低下してしまうことが問題となっている。そのため、晶析工程において大粒径の氷粒子を生成する必要がある。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、データの蓄積も充分になされていない<sup>(3)</sup>。そこで、単成分溶液を用いた実験を行い、粒子径に関連するパラメータの解明と、粒子径コントロール法の構築を目的とした。

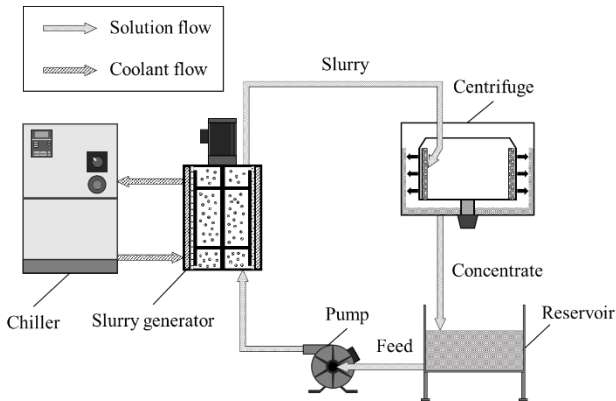


Fig. 1 Freeze concentration system

### 2. 氷粒子増大の原理

凍結濃縮法は、固液分離を考えると大粒径の氷粒子生成が有効であるため、再結晶化機構の効果的な利用が求められる。凍結濃縮における氷の再結晶化機構は、Ostwald Ripening と呼ばれる。ここで、氷粒子の凝固点は、

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

$T_e$ : 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],

$\rho_L$ : 氷の密度 [kg/m<sup>3</sup>],  $L$ : 氷の融解熱 [J/kg]

で表される。様々な粒径の氷粒子が混在している状態では、Fig. 2 に示すように、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。本研究においても、より大きな氷粒子を得る方法のひとつとして、本原理の利用を試みた。

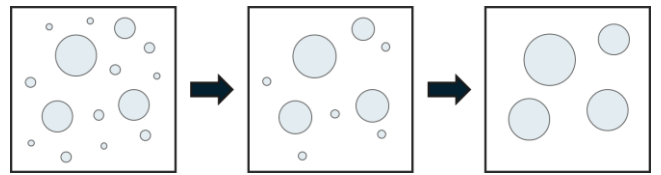


Fig. 2 Ostwald Ripening

### 3. Ostwald Ripening 現象の実験的検討

#### 3.1 実験目的

Pronk らは、攪拌しながら氷粒子を貯蔵する実験を行い、溶質の種類によらず時間とともに粒子径が増加することを報告している<sup>(4)</sup>。しかし、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。

#### 3.2 実験方法

実験装置を Fig. 3 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 300min<sup>-1</sup> 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。

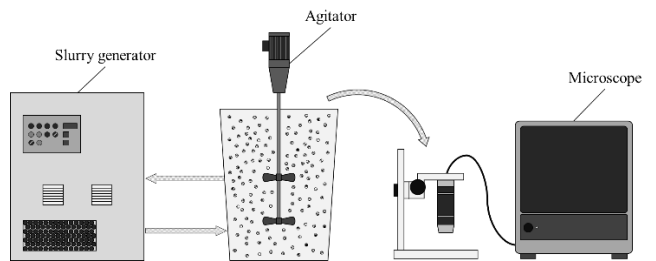


Fig. 3 Experimental equipment

#### 3.3 実験結果と考察

熟成時間別の氷粒子の形状を Fig. 4 に示す。メッシュの幅は 200 $\mu$ m 間隔である。明らかに、時間とともに粒子が大きくなり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。また、図 4(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>(5)</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。

次に、熟成時間と平均粒子径の関係を Fig. 5 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。

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。

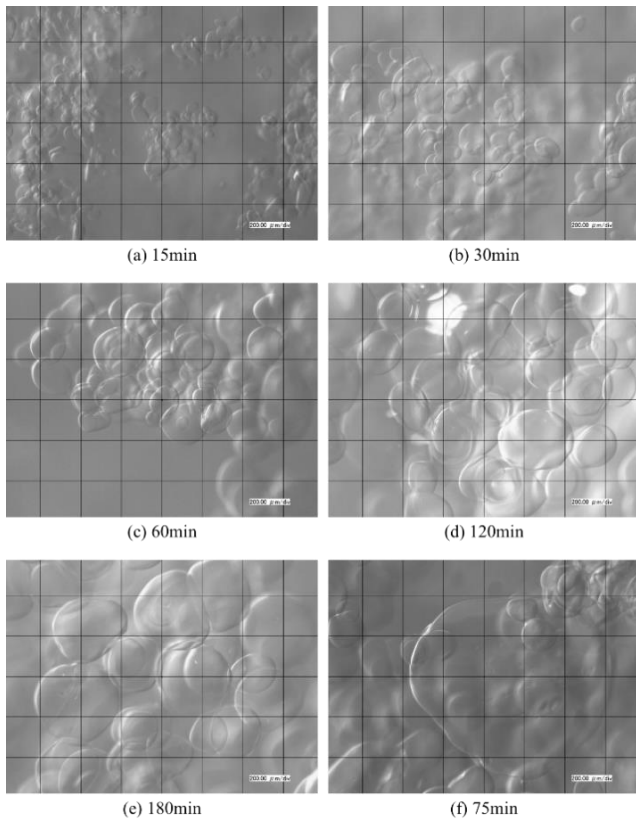


Fig. 4 Ice particle shape

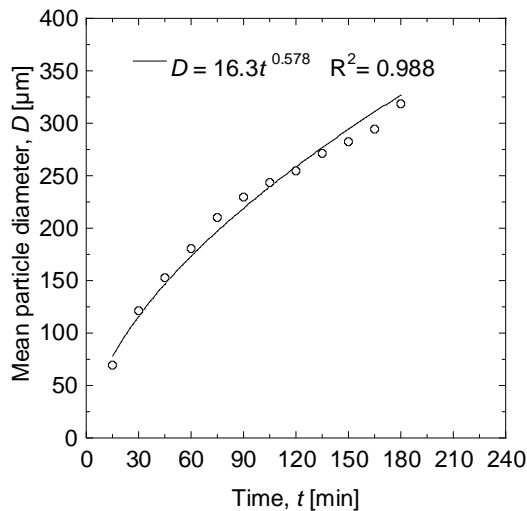


Fig. 5 Temporal change of mean particle diameter

#### 4. 再結晶缶による氷粒子径操作

##### 4.1 実験目的

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効果を明らかにするために装置を設計・製作し、氷粒子径操作を実験的に検証した。

##### 4.2 実験方法

実験装置を Fig. 6、実験フローを Fig. 7 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 0.325mol/kg (10°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. 7 ①のフローにて 12L/min で循環を行った。掻き取り刃を 360min<sup>-1</sup> で回転させ、冷媒温度 -10°C にて冷却した。再結晶缶は  $Re_p = 15000$  (223min<sup>-1</sup>) で攪拌しながら冷媒温度 -1.3°C で冷却を行った。氷が生成されると、Fig. 7 ②の循環フローに切り替えた。氷生成から 30 分経過後、製氷機の冷却温度を -2.7°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 5L/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。溶液の濃度サンプリングは 10 分毎、粒子径の測定は 15 分毎に Fig. 7 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 15°C に雰囲気管理された恒温室内で  $Re_p = 15000, 30000, 45000$  の 3 条件にて、それぞれ 3 回行った。

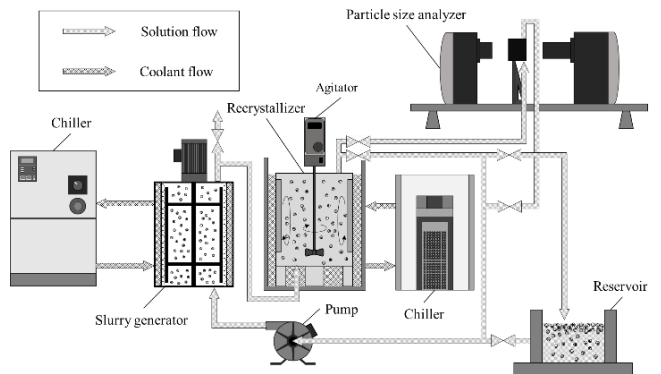


Fig. 6 Experimental equipment

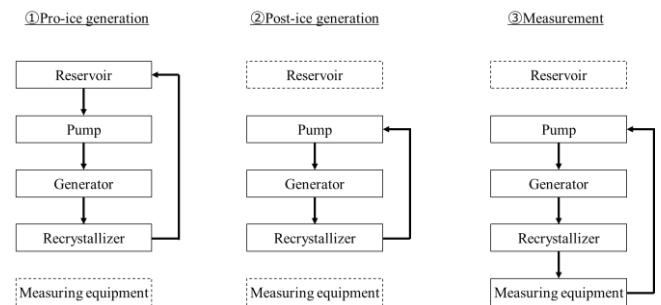


Fig. 7 Experimental flow

### 4.3 実験結果と考察

ザウター平均径の経時変化を Fig. 8 に示す。  $Re_r = 15000, 30000$  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。

Huige によると、  $IPF$  は氷粒子径に関係があるとされている<sup>6)</sup>ため、  $IPF$  での評価を行った。  $IPF$  の経時変化を Fig. 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

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

$T$  : 回転数 [min<sup>-1</sup>]

$N$  : トルク [N·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

$$m_{melt} = \frac{P - Q}{L} \quad (3)$$

$L$  : 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、

$$IPF_d = 100 \frac{M_{melt}}{M_A} \quad (4)$$

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 Table 1 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。

Table 1 Comparison of  $IPF$  decrement

$Re_r$ [-]	$P$ [W]	$Q$ [W]	$IPF$	$IPF$
			decrement (theoretical) [%]	decrement (actual) [%]
15000	0.51	6.12	-1.24	0.56
30000	3.60	6.07	-0.52	0.88
45000	12.30	6.45	1.34	2.00

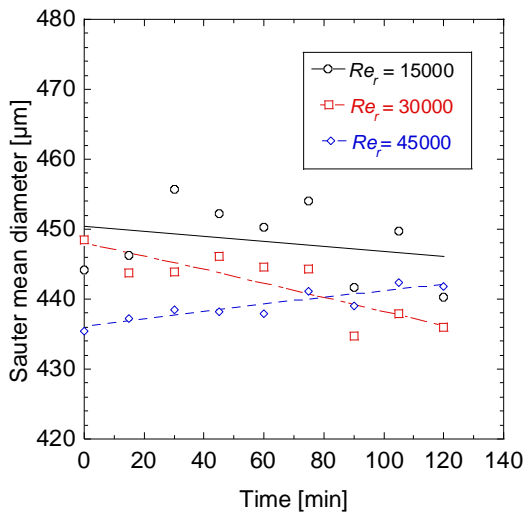


Fig. 8 Temporal change of Sauter mean diameter

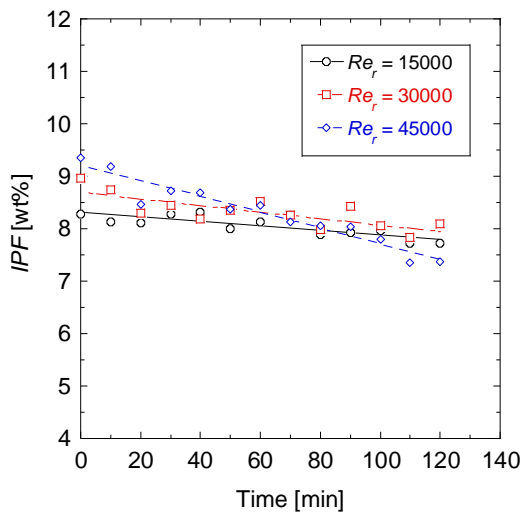


Fig. 9 Temporal change of  $IPF$

### 5. 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に検証した。

まず、スラリーアイス生成装置を用いて、Ostwald Ripening 現象の実験的検討を行った。本現象により熟成が行えることを示し、3 時間の製氷で平均粒子径は約 250μm 増加し、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、簡易的なシステムにて、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を考慮した操作が必要である。

### 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) 瀬口正晴, 八田一, “食品学各論” (2003), 化学同人.
- (3) 松野隆一, 中村厚三, 古田武, 田門肇, “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.
- (4) 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.
- (5) 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.
- (6) 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).