

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

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 1225038 田村 健太

1. 緒言

濃縮法は水溶液中の溶媒となる水のみを回収することで濃度を高める操作のことであり、食品の保存性を向上させる食品加工の1つである。濃縮法の中で、非加熱かつ低温度環境下で操作を行えるのが凍結濃縮法である。凍結濃縮法は宮脇らにより界面前進凍結法、凍結融解法、懸濁結晶法、非平衡・平衡懸濁結晶法の4種類に細分化される。製氷能力を試算する上で全てに共通して、液状食品などの溶質全てを把握することが困難な水溶液であるものの、製氷部に形成される氷膜の物理的特性を予測する必要がある。しかし、氷膜の物性値に関しての研究報告はほとんど見られない。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、食品の代表的な糖類のスクロース(C₁₂H₂₂O₁₁)、グルコース(C₆H₁₂O₆)、フルクトース(C₆H₁₂O₆)を用い、単成分水溶液における氷膜の熱伝導率の計測を検討した。また、攪拌状態による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。

2. 糖類の水溶液における氷膜の熱伝導率算出実験

2.1 実験装置及び方法

実験装置の概略を図1に示す。外部密閉系冷却水循環装置(ヤマト科学製, CF301)で-22℃に冷却した冷媒で予冷し、断熱材(日商エアロ製)で覆った冷却装置に、サンプル125mLを投入し、攪拌レイノルズ数 $Re_r = 0 \sim 5000$ で500間隔の条件にて攪拌機(IKA製, EUROSTAR20digital)と攪拌翼スパン45mmで攪拌し、30分間の製氷を行った。アルミ板両面の表面温度を温度センサ(アズワン製, MF-SP-T)とデータロガー(キーエンス製, NR-TH08, NR-500)にて1秒毎に計測した。氷膜厚さをカメラ(Canon製, EOS KissX4)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、画像処理ソフトウェアImageJにて求めた。サンプルはスクロース、グルコース、フルクトース水溶液10°Brixである。また、実験初期、実験終了時の水溶液濃度、氷膜を融解させたときの水溶液濃度と質量を、デジタル屈折計(ATAGO製 RX-5000i-Plus)と電子天秤(AS ONE製, AXA)を用いて計測した。実験は雰囲気温度5℃の恒温室で各条件3回ずつ行い、平均値を求めた。

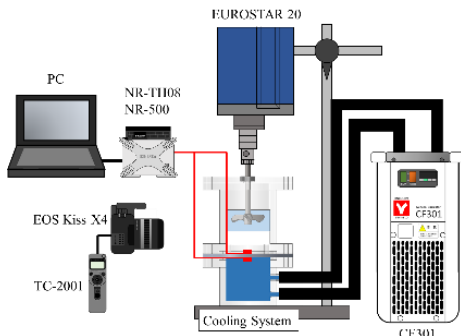


Fig. 1 Schematic of experimental equipment

2.2 実験結果と考察

氷膜内の溶質濃度を図2に示す。 $Re_r = 0$ のとき、スクロースは9.84°Brix, グルコースは9.94°Brix, フルクトースは9.82°Brixで氷膜内に含有しており、氷膜成長時にほぼ溶質が押し出されずに含有した状態で氷膜が形成されているといえる。また、攪拌レイノルズ数の増加に伴い、氷膜内の溶質濃度が低下する傾向となった。

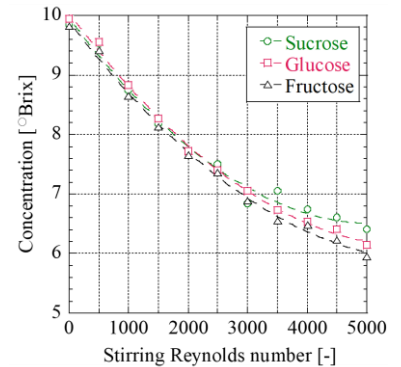


Fig.2 Solution concentration in ice

次に、熱収支モデルを図3に示す。水-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。界面での熱移動は氷膜の熱伝導のみとし、水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、

$$\rho_i L \frac{ds}{d\tau} = \lambda_i \frac{(T' - T_1)}{ds} \quad (1)$$

と表され、境界条件 $\tau = 0$ の時 $s = 0$ で積分すると、氷膜の熱伝導率は、

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

T' : 水-氷界面温度[K]

T_1 : 冷却面表面温度[K]

ρ_i : 氷膜密度[kg/m³]

L : 潜熱量[kJ/kg]

s : 氷膜厚さ[m]

λ : 氷膜の熱伝導率[W/(m·K)]

τ : 時間[s]

から求められる²⁾。

氷膜の熱伝導率を算出する上で、計測した氷膜厚さを氷膜と含有した水溶液に区分した。提案した氷膜モデルを図4に示す。氷膜を水溶液が全て押し出された氷層 δ と水溶液が含有した針状氷層 dL に分類したとき、針状氷膜間に含有する水溶液の平均濃度 C_{ave} [°Brix]は、

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

と表せ、計測した氷膜内の溶質濃度 C [°Brix]と同値なので、

$$C = \frac{1}{2L} dL \quad (4)$$

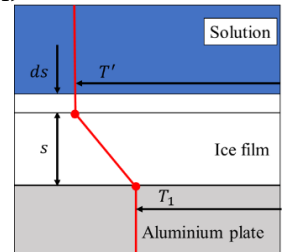


Fig.3 Heat balance model

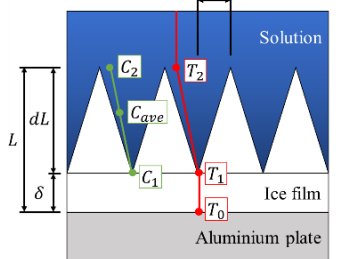


Fig.4 Ice film model

となり、氷膜厚さは、

$$s = (1 - \frac{C}{C_{ave}})L \quad (5)$$

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]

L : 計測した氷膜厚さ[m] s : 置換した氷膜厚さ[m]

に置換することができる。

算出した氷膜の熱伝導率を図5に示す。全ての水溶液で攪拌レイノルズ数の増加に伴い、氷膜の熱伝導率は高くなり、氷の熱伝導率

$2.2\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})^3$ に近づく傾向が得られた。ただし、熱的パラメータを更に与えることで提案したモデルにて精度の良い値を得ることが可能になると考えられる。

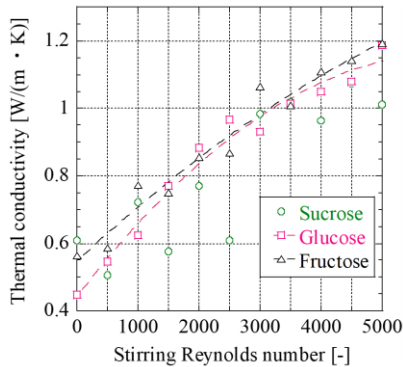


Fig.5 Thermal conductivity of ice film

3. 純水を用いた実験装置及び算出法の有効性把握実験

3.1 実験装置及び方法

実験装置の概略を図6に示す。伝熱面であるアルミ板から最も近い熱電対(CHINO製, 1HTF011)まで純水を投入し、サーモチラー(SMC製, HRSH090-AN-20, HRZ002L1Y)と -20°C の冷媒にて伝熱面を冷却し、氷膜を形成させた。その後、氷水で予冷した純水 300mLを投入し、攪拌レイノルズ数 $Re_r = 0$, 6000の条件下で攪拌機と攪拌翼スパン 60mmで攪拌し、35分間の製氷を行った。アルミ板両面の表面温度と純水と氷膜間の温度を表面温度センサ、熱電対、及びデータロガーにて1秒毎に、熱流束を熱流センサ(HIOKI製, Z2012-01)とワイヤレス熱流ロガー(HIOKI製, R8510, R8416)を用いて1秒毎に計測した。氷膜厚さはカメラとリモートコントローラーにて1分毎に撮影し、画像処理ソフトウェア ImageJを用いて求めた。また、アルミ板に熱流センサと同素材のポリイミドテープを0, 3, 4層で格子状に接着させた。冷却装置については、断熱材(ハギテック製)で防熱を施した。実験は雰囲気温度 5°C の恒温室で各条件3回ずつ行い、平均値を求めた。

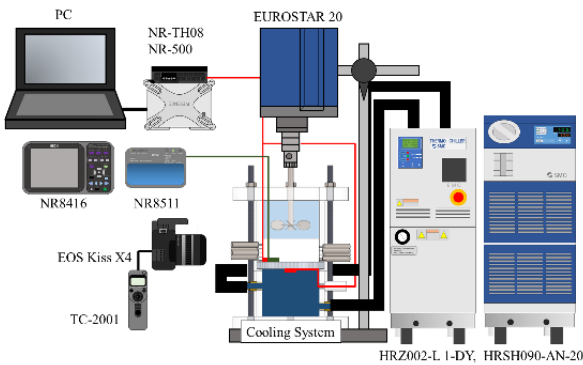


Fig.6 Schematic of experimental equipment

3.2 実験結果と考察

氷膜間の熱流束 $q[\text{W}/\text{m}^2]$ はフーリエの法則より、モデルに準じて

$$q = \lambda_i \frac{\partial T}{\partial L} \quad (6)$$

であり、氷膜の熱伝導率 $\lambda_i[\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$ は、

$$\lambda_i = \frac{q}{\frac{\partial T}{\partial L}} = \frac{q}{\frac{T' - T_1}{L}} \quad (7)$$

T : 温度[K] L : 氷膜厚さ[m] T' : 氷膜の液-氷界面温度[K]

T_1 : 伝熱面温度[K]

と表せる。

計測した温度勾配

(テープ0層, $Re_r = 0$,

氷膜厚さ 16.5mm のとき)を図7に示す。純水と氷膜間にて線形的な温度勾配の計測が行えた。これより、計測した温度勾配と既知である純水の氷の熱伝導率 $2.2\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})^3$ を式(7)に代入することで、熱流束を求めることが可能である。熱流束の計測値及び算出値を図8に示す。ポリイミドテープ0層のときは、熱流束の計測値が算出値を下回っているが、4層のときは計測値が算出値を上回る結果となった。また、3層のとき、熱流束の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般的な熱流束になったといえる。

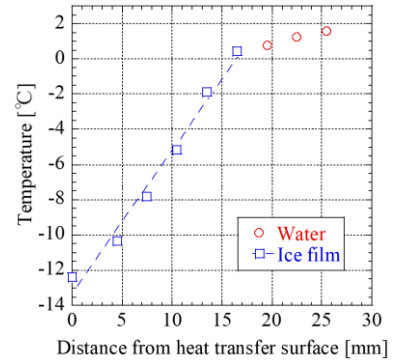


Fig.7 Temperature gradient

熱流束の計測値及び算出値を図8に示す。ポリイミドテープ0層のときは、熱流束の計測値が算出値を下回っているが、4層のときは計測値が算出値を上回る結果となった。また、3層のとき、熱流束の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般的な熱流束になったといえる。

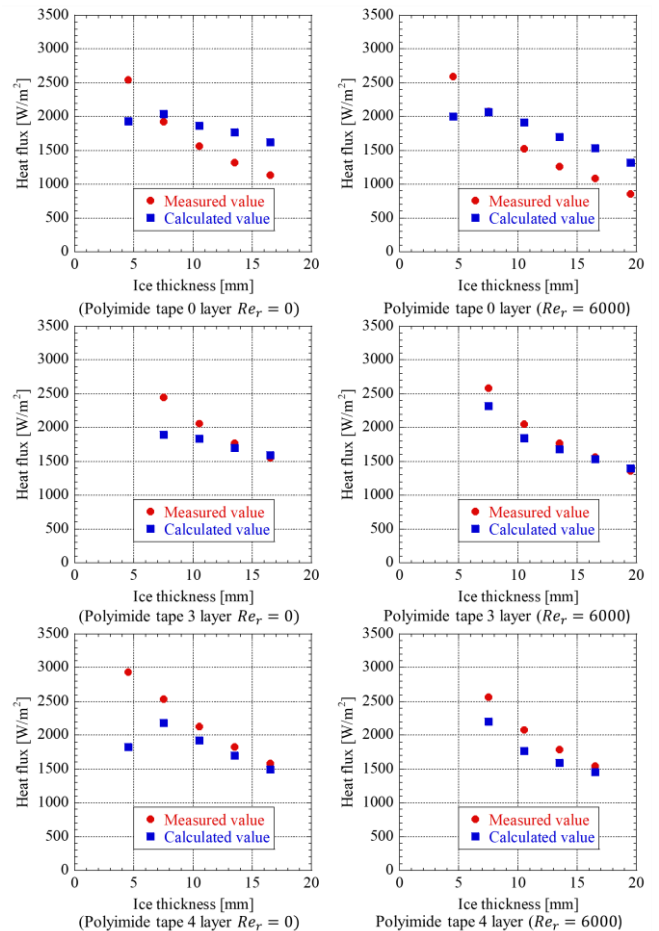


Fig.8 Heat flux between ice film

過冷却解放を防ぐ上で、山崎らの研究報告⁴⁾を参考に予め氷膜を形成させた。しかし、スクロース水溶液を用いたときに、氷膜下部は純水氷膜、上部はスクロース水溶液の氷膜というように、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。これより、過冷却解放の回避方法として、純水の温度が1°C付近になったときに純水1mLから生成した種氷を投入する方法を取り、同様に実験を行った。

計測した氷膜間の温度勾配と熱流束の関係を図8に示す。フーリエの法則($q = -\lambda \cdot \partial T / \partial L$)に準じ、熱伝導率が一定値とすると、熱流束と温度勾配は1次関数になる。このことから、線形近似式にて熱伝導率を求めると、 $\lambda_{Re_r=0} = 2.1655 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 、 $\lambda_{Re_r=6000} = 2.268 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ となり、純水の氷の熱伝導率 $2.2 \text{ W/(m} \cdot \text{K})^3$ と比較して1.57%, 3.09%の誤差で、ほぼ同様の値を得た。

したがって、本実験装置及び算出法での氷膜の熱伝導率の算出は有効であり、スクロース水溶液においても同様に実験は可能である。

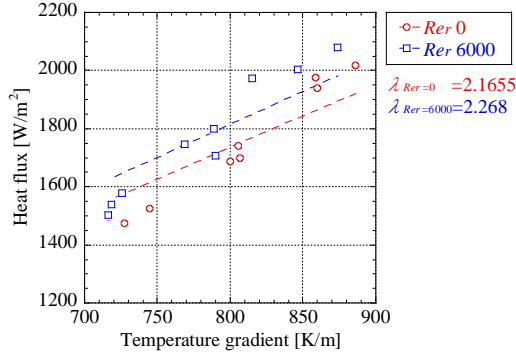


Fig.8 Thermal conductivity of ice film

4. スクロース水溶液を用いた氷膜の熱伝導率算出実験

4.1 実験装置及び方法

前節と同様に純水1mLから生成した種氷を用いて製氷実験を行った。サンプルはスクロース水溶液10°Brix, 20°Brix, 30°Brixとした。また、攪拌レイノルズ数 $Re_r = 0 \sim 5000$ の1000間隔での実験条件にて攪拌を行った。

4.2 実験結果と考察

氷膜内の溶質濃度を図9に示す。全ての初期濃度において、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する傾向が見られた。

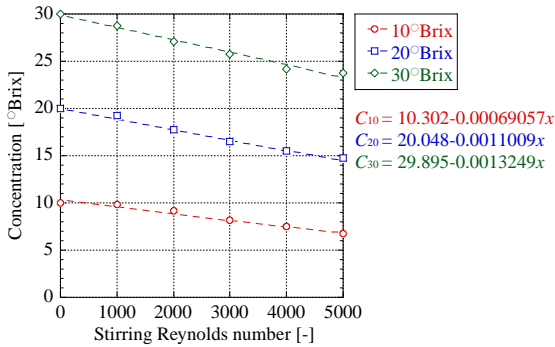


Fig.9 Solution concentration in ice

次に、攪拌レイノルズ数における氷膜の熱伝導率を図10に示す。攪拌レイノルズ数の増加に伴い、氷膜の熱伝導率は、

$$\lambda_{10} = 1.919 + 2.2557e^{-5}x \quad (8)$$

$$\lambda_{20} = 1.705 + 2.7649e^{-5}x \quad (9)$$

$$\lambda_{30} = 1.47 + 2.328e^{-5}x \quad (10)$$

λ_x : 氷膜熱伝導率[W/(m·K)] x : 攪拌レイノルズ数[-]と線形的な増加傾向が得られた。

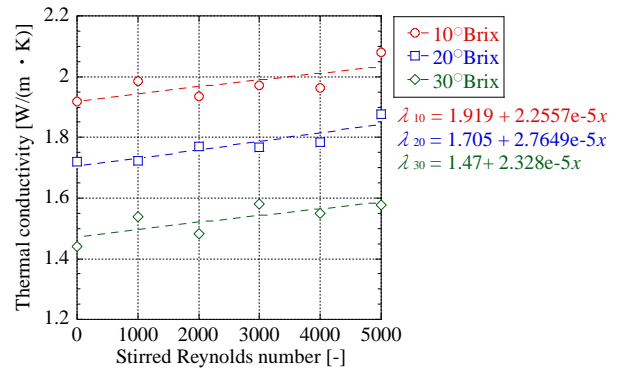


Fig.10 Thermal conductivity of ice film

また、氷膜内の溶質濃度と氷膜の熱伝導率の関係を図11に示す。氷膜内の溶質濃度の増加に伴い、氷膜の熱伝導率は、線形的な低下が見られ、

$$\lambda_x = 2.1936 + 0.024974x \quad (11)$$

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

となった。氷膜内の溶質濃度 $x = 0$ のとき、氷膜の熱伝導率は $\lambda_0 = 2.1936 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ となり、純水の氷の熱伝導率 $2.2 \text{ W/(m} \cdot \text{K})^3$ と誤差0.29%と同様の値である。また、図12のRiedelのスクロース水溶液の濃度別熱伝導率⁵⁾を見ても、

濃度上昇に伴い、スクロース水溶液の熱伝導率が線形的に低下しており、実験結果の傾向と同じである。したがって、本実験で得られたスクロース水溶液における氷膜の熱伝導率の値は氷膜内の溶質濃度に関する見通しが得られた。

氷膜内の溶質分布について着目する。

針状の氷間では毛細管現象が支配的であると考えられることから、水溶液は氷膜成長時に押し出されずに、氷膜内に存在している。その後、製氷の進行により氷膜温度が低下することから、氷膜内の水溶液は、凝固点が氷膜温度となる濃度まで凝固し、濃縮が起こる。このため、氷膜の液-氷界面から伝熱面に近づくに伴い、氷膜内に含有した水溶液は少量となり、濃度が高くなる。また、時間経過とともに氷膜内の水溶液は、表面張力により最も安定した球状の水溶液として氷膜内に分散して存在していると考えられる。

氷膜厚さにおける氷膜の熱伝導率を図13~図15に示す。全ての初期濃度で氷膜厚さが増加すると氷膜の熱伝導率は低下した。このことから、氷膜成長に伴って、氷膜内に含有する水溶液量が増加したためといえる。

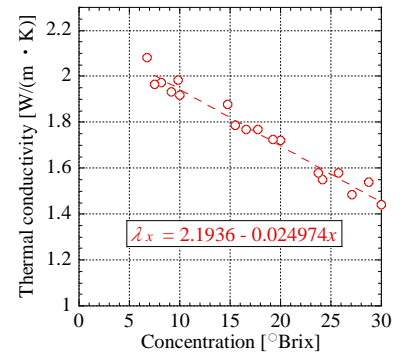


Fig.11 Thermal conductivity of ice film by concentration

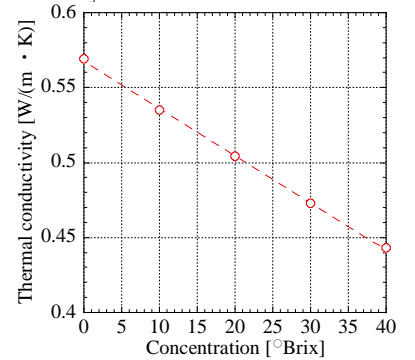


Fig.12 Thermal conductivity of sucrose Aqueous solution⁵⁾

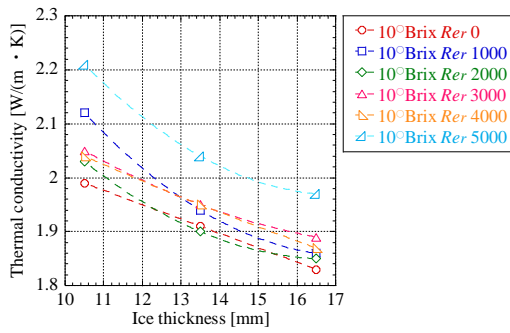


Fig.13 Thermal conductivity of ice film (10°Brix)

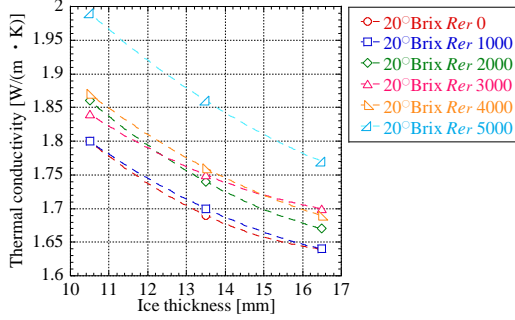


Fig.14 Thermal conductivity of ice film (20°Brix)

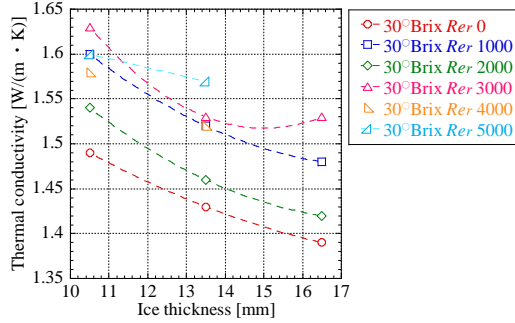


Fig.15 Thermal conductivity of ice film (30°Brix)

5. 結言

本研究では、食品の代表的な溶質としてスクロース、グルコース、フルクトースをサンプルに水溶液の攪拌状態における氷膜の熱伝導率を調べた。攪拌レイノルズ数の増加に伴い、氷膜内の溶質濃度は線形的に低下し、氷膜の熱伝導率は線形的に増加した。また、氷膜内の溶質濃度に対して氷膜の熱伝導率が線形的な低下傾向が見られた他、氷膜内濃度が0°Brixのとき、氷膜の熱伝導率は純水の氷の熱伝導率とほぼ同様の値となった。このことから、氷膜内の溶質濃度が氷膜の熱伝導率に関係しているとの見通しが得られた。しかし、氷膜の成長に伴って、氷膜内に含有する水溶液量が増加することが示唆されたため、氷膜厚さをパラメータにした氷膜の熱伝導率を検証する必要がある。

6. 参考文献

- (1) 宮脇長人ほか: Food Science and Technology Research, (2018) 24(1) pp.10
- (2) 福迫尚一郎ほか: 冷凍空調工学, 森北出版(株)(1990) pp.148-150
- (3) 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
- (4) 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) 24(1) pp.30-36
- (5) Riedel, L. Thermal conductivity measurement on sugar solutions, fruit juices and milk. Chemie Ingenieur-Technik, 21, 340(1949)