

単成分水溶液を用いた氷膜物性値の評価

Evaluation of Ice Film Physical Properties Using Monocomponent Aqueous Solutions

知能機械工学コース

ものづくり先端技術研究室 1245009 片岡 遥渚

1. 緒論

液状食品を加工する操作の一つとして濃縮法があり、その中でも凍結濃縮法は、低温下での操作により含有成分の劣化および揮発を抑制し、高品質な濃縮液を得ることができる。

しかし、複数の成分により構成されている液状食品を対象とする場合、製氷能力を試算することが難しく、氷膜の熱物性値の把握が必要とされている⁽¹⁾。本研究では、多成分水溶液の氷膜性状を定量的に得るために、その基礎データとしてNaClを含有させた単成分水溶液をサンプルとし、熱物性値の一つである熱伝導率について評価を行った。また、水溶液の濃度や攪拌状態を変化させ、既に評価を行っているスクロスおよびエタノール水溶液^(2, 3)との比較を行い、溶質特性の違いによる氷膜の熱伝導率への影響を調べた。

2. 実験装置の検討および有効性の把握実験

水の物性値が既知である純水をサンプルに実験装置の有効性を確認した。

2.1 薄膜生成による実験

2.1.1 熱収支モデル

フーリエの法則に基づいた熱収支モデルの図1において、氷膜の熱伝導率 λ [W/(m·K)]は、

$$q = \lambda \frac{dT}{dy} \quad (2-1)$$

$$\lambda = \frac{q}{dT/dy} \quad (2-2)$$

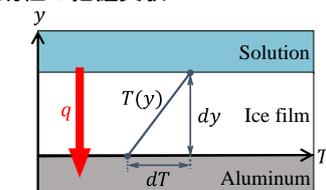


Fig. 1 Heat balance model

q : 熱流束[W/m²]
 T : 温度[K]
 λ : 熱伝導率[W/(m·K)]
 y : 伝熱面からの距離[m]

となる。これにより、氷膜間の熱流束および温度勾配を計測することによって、氷膜の熱伝導率の算出が可能となる。

2.1.2 実験方法

(a)実験装置

実験フローを図2に示す。製氷機はアクリル容器を厚さ10mm(材質A5052)のアルミ板で仕切り、-20°Cの冷媒(濃度60%, エチレングリコール)により水溶液を冷却する。冷却部の側面に ϕ 1.0mmのシース熱電対(CHINO製, 1HTF011)を高さ方向に3mm間隔で設置し、伝熱面に表面温度センサ(アズワン製, MF-SP-T)と熱流センサ(HIOKI製, Z2012-01)を接着させ、温度と熱流束の計測を行った。冷媒はサーモチラー(SMC製, HRSH090-AN-20, HRZ002 L1Y)で冷却した。氷膜厚さはカメラ(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)で撮影し、画像処理ソフトウェアImageJにて求めた。

(b)実験手順

まず、伝熱面から最も近い位置に設置したシース熱電対まで純水を満たし、冷却した。薄膜生成後、純水300mLを冷却部に追加し、攪拌機(IKA製, EUROSTAR 20digital)と攪拌翼(翼スパン ϕ 60mm)を用いて $Re_r = 0, 3350$ の攪拌状態下にて40分間の製氷を行った。温度と熱流束は1秒毎、氷膜厚さは1分毎に測定し、雰囲気温度は5°Cとした。また、中田の研究報

告⁽⁴⁾を参考にアルミ板上面にポリイミドテープを0, 3, 4層の3パターンで貼付した。各条件で3回ずつ実験を行い、平均値を求めた。

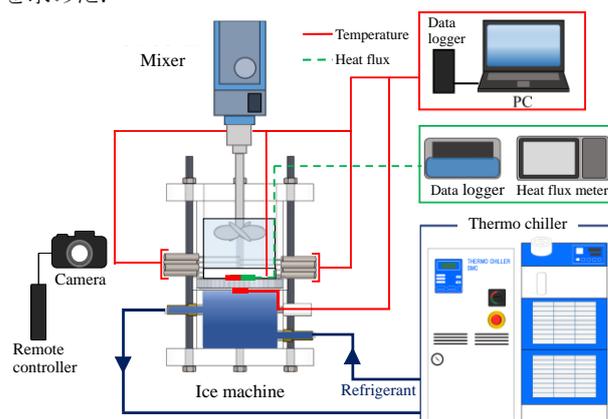


Fig. 2 Experimental flow

2.1.3 実験結果と考察

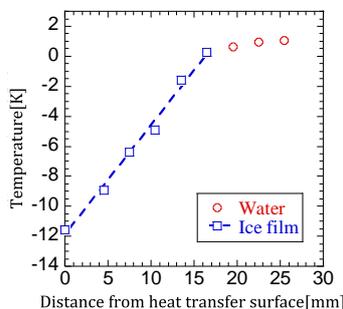


Fig. 3 Temperature gradient at 16.5mm ice film thickness

図3に示すように温度勾配は線形的となり、精度よく計測が行えた。また、ポリイミドテープを3層接着させた図4より、熱流束の計測値は算出値とほぼ一致した。しかし、NaCl水溶液を用いた場合、異なる2種類の氷膜が生成され、実験モデルが複雑化する。そこで、新たに種氷を用いた実験方法の検討を行った。

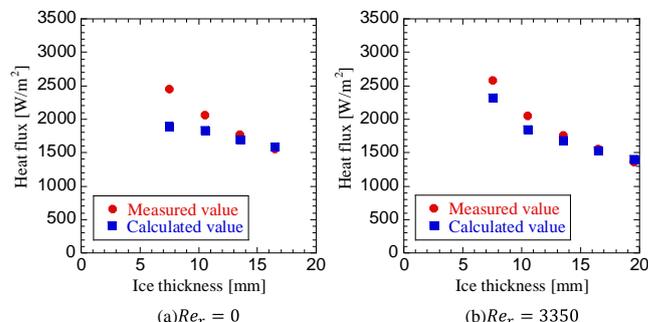


Fig. 4 Relationship between ice thickness and heat flux

2.2 種氷を用いた実験

2.2.1 実験方法

熱収支モデルおよび実験装置は前節と同様とする。また、前節の実験結果より、製氷機のアルミ板の上面にはポリイミドテープを3層接着したものを使用した。

式(2-2)において、水-氷界面温度は、前節においても使用した実験装置に挿入されたシース熱電対より計測する方法(以下、算出法①)および水溶液の初期濃度に対する凝固点と実験終了後の濃度に対する凝固点を算出することで、水-氷界面温度を決定する方法(以下、算出法②)より求めた。本実験では、純水の凝固点273.15Kで一定とした。

実験手順として、まず冷却部で純水300mLを攪拌させながら冷却した。純水の温度が1°C付近で種氷1mLを投入し、氷膜作成後、35分間の製氷を行った。サンプリング周期および雰囲気温度は前節と同様の条件とし、 $Re_r = 0 \sim 5000$ の1000間隔とした。

2.2.2 実験結果と考察

攪拌レイノルズ数に対する氷膜の熱伝導率は、図5よりほぼ一定値を示した。純水の氷の熱伝導率 $2.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ⁽⁵⁾に対して各算出法による熱伝導率は2.85%および1.92%の誤差となった。このことから、実験装置および算出法の有効性を得た。

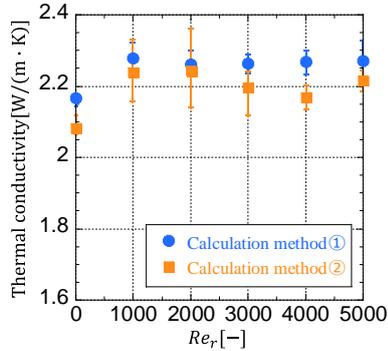


Fig. 5 Variation of thermal conductivity with stirring Reynolds number

3. NaCl 水溶液における氷膜の熱伝導率算出実験

3.1 実験目的

NaCl水溶液における氷膜の熱伝導率を実験的に求め、濃度や攪拌状態による変化を調べた。また、溶質特性が熱伝導率に及ぼす影響について考察した。

3.2 実験方法

実験装置および熱収支モデルは前章と同様とする。水-氷界面温度においても、前章にて有効性が確認された2種類の熱伝導率の算出法を採用した。

3.2.1 濃度の決定

先行研究⁽²⁾で使用されたスクロース水溶液の質量モル濃度と一致するよう、NaCl水溶液の濃度を決定した。また、電離を考慮し、濃度は0.94, 2.09, 3.53, 6.82wt%の水溶液を使用した。さらに、マルチ水質計(東亜ディーケーケー製, MM-60R)により、検量線を作成し、導電率の測定値より濃度の算出を行った。

3.2.2 攪拌回転数の決定

攪拌回転数 N_r [s^{-1}]は、

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

Re_r : 攪拌レイノルズ数[-] μ : 粘度 [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
 ρ : 密度 [kg/m^3] d : 攪拌翼径 [m]

より、水溶液の凝固点および粘度の計測と密度の算出を行い、攪拌回転数を決定した。

3.2.3 実験手順

冷却部でNaCl水溶液300mLを攪拌させながら冷却した。凝固点に対して1°C高い温度のときに種氷1mLを投入し、氷膜作成後40分間の製氷を行った。攪拌レイノルズ数は、 $Re_r = 0 \sim 12000$ とした。温度と熱流束は1秒毎、氷膜厚さは1分毎に測定し、雰囲気温度は5°Cとした。各条件で3回ずつ実験を行い、平均値を求めた。

3.3 実験結果と考察

攪拌レイノルズ数に対する熱伝導率、および氷膜内濃度の変化をそれぞれ図6、図7に示す。実験結果より、攪拌レイノルズ数の増加に伴い熱伝導率は増加し、氷膜内濃度は低下した。また、初期濃度の上昇に伴い熱伝導率の増加率および氷

膜内濃度の低下率は大きくなった。これは、氷膜上部の形状が攪拌によって変化したことが考えられる。 $Re_r = 0$ のとき図8のような針状の氷が形成され、水溶液が氷間に存在する。攪拌により針状氷の融解・破壊および組成的過冷却の抑制を促し、 $Re_r = 5000$ では氷膜が平坦化したと考えられる。 20°C でのNaCl水溶液の濃度と熱伝導率の関係は⁽⁶⁾、

$$\lambda_w = 0.60322 - 0.0014126w \quad (3-2)$$

λ_w : 熱伝導率 [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] w : 濃度 [wt%]

で表され、熱伝導率は氷膜内に存在する水溶液の容積と濃度が影響したと推測できる。

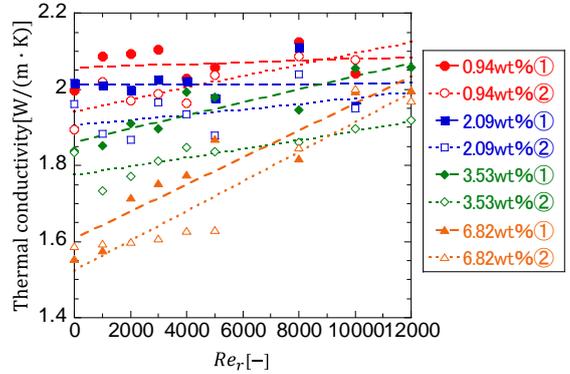


Fig. 6 Variation of thermal conductivity with stirring Reynolds number

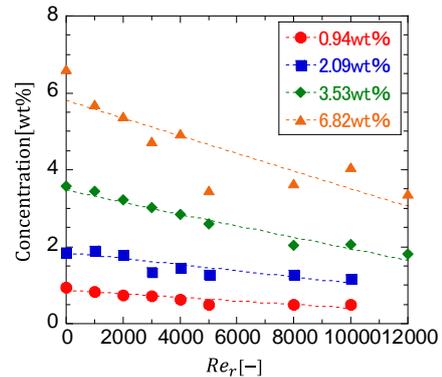


Fig. 7 Change of ice film concentration with stirring Reynolds number

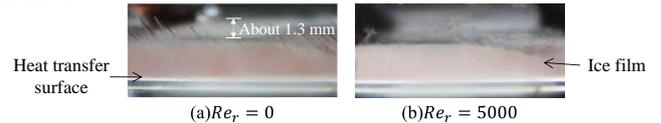


Fig. 8 Ice shape at concentration of 0.94wt%

また、氷膜内では高さ方向に温度分布が生じているため、氷間水溶液は、温度と凝固点の平衡状態となる濃度で高さ方向に分布すると考えられる。そのため、氷膜厚さによる熱伝導率の変化を検証したところ、図9に示すように減少傾向であった。したがって、氷膜の成長過程で氷膜内に保持された水溶液が濃縮されることを考慮することで、より詳細な氷膜の熱伝導率の算出に繋がるといえる。

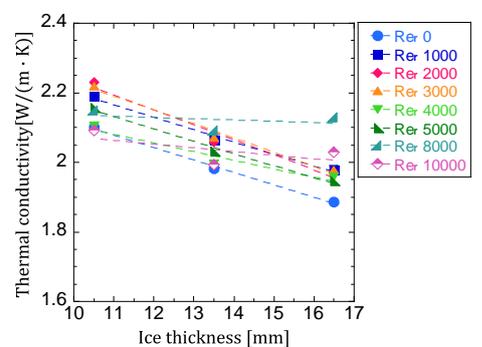


Fig. 9 Variation of thermal conductivity with ice film thickness at 0.94wt%

ここで、他成分水溶液の研究報告^(2, 3)と比較を行うため、水の純度を表す濃度分配係数

$$K = \frac{C_s}{C_l} \quad (3-3)$$

$K[-]$: 濃度分配係数

$C_s[\text{mol/kg}]$: 氷膜の濃度

$C_l[\text{mol/kg}]$: 濃縮液の濃度

および初期濃度 $C_{l,0}[\text{mol/kg}]$ より氷膜の熱伝導率を評価する.

NaCl 水溶液およびスクロース水溶液における氷膜の熱伝導率 $\lambda[\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$ は図10より

$$\lambda = \alpha K C_{l,0} + \beta \quad (3-4)$$

$\alpha, \beta[-]$: 定数

を得た.

また、濃度分配係数と攪拌レイノルズ数の関係は図11より

$$K = -0.197 Re_r^{0.2} + 1.690 \quad (Re_r > 0) \quad (3-5)$$

と表される.

$Re_r > 0$ において氷膜の熱伝導率は、氷の純度と初期濃度により試算が可能であることが見出された. また、濃度分配係数においては攪拌レイノルズ数より求められる. ただし、エタノール水溶液については図10に示すように非線形となり傾向が異なった. これは、水溶液の濃度と熱伝導率の関係が大きく影響していると推測される. そのため、非線形の傾向となる溶質に対しては、新たな試算法が必要である.

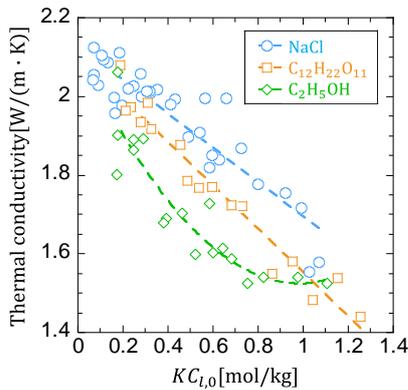


Fig. 10 Relationship of $K C_{l,0}$ and Thermal conductivity

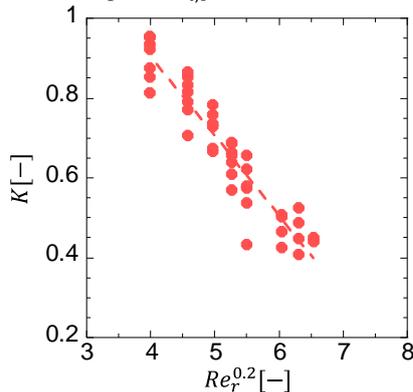


Fig. 11 Relationship between stirring Reynolds number and concentration distribution coefficient

4. 2成分混合水溶液における氷膜の熱伝導率算出実験

4.1 実験目的

NaCl水溶液とエタノール水溶液の混合による氷膜の熱伝導率への影響について、前章にて求めた単成分水溶液の結果と比較を行うことで評価する.

4.2 実験方法

熱収支モデル、実験装置および実験手順は前章と同様である. 本実験では、 0.325mol/kg のNaCl水溶液とエタノール水

溶液を混合させた水溶液①とNaCl水溶液を 1.253mol/kg とした水溶液②を使用した. また、各水溶液の凝固点および粘度の計測と密度の算出を行い、攪拌回転数を決定した.

4.3 実験結果と考察

攪拌レイノルズ数と氷膜の熱伝導率の関係である図12、

図13より、氷膜の熱伝導率は攪拌レイノルズ数の変化によらず一定の値を示した. 各単成分水溶液の結果も併せて示すと、氷膜の熱伝導率の増加率は、エタノール水溶液の影響が大きいことが示唆される. しかし、本実験結果のみで混合水溶液の熱伝導率を算出することは困難であるため、更なるデータ蓄積が必要となる.

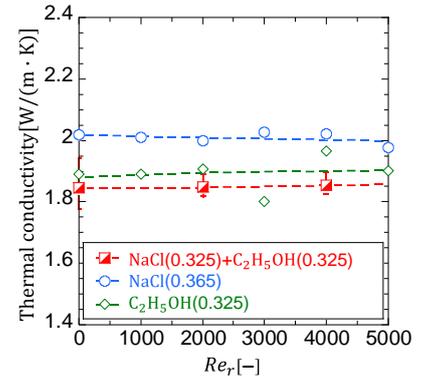


Fig. 12 Variation of thermal conductivity with stirring Reynolds number (Solution ①)

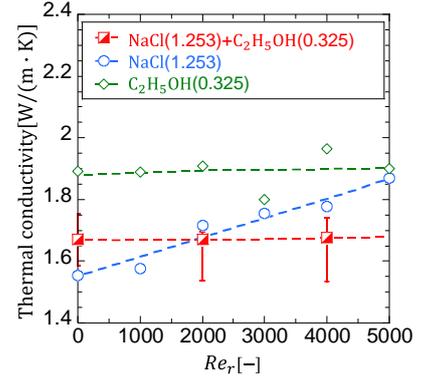


Fig. 13 Variation of thermal conductivity with stirring Reynolds number (Solution ②)

5. 結論

本研究では、多成分水溶液の氷膜性状を定量的に得るための基礎データとして、NaCl水溶液による熱伝導率の評価を行った. 実験結果より、攪拌レイノルズ数の増加に伴い氷膜内濃度は低下し、熱伝導率は増加した. これは、攪拌状態により異なる形状の氷膜が生成されたことで氷膜内の濃度が変化し、氷膜の熱伝導率に影響したと考えられる. また、氷膜の熱伝導率は、濃度分配係数および初期濃度により決定されることが明らかとなった. ただし、溶質によって傾向は異なるため、他成分水溶液のデータ蓄積と検証が必要である. さらに、NaClとエタノールの混合水溶液を用いた氷膜の熱伝導率を評価し、エタノール水溶液の影響が大きいことが示唆された. ただし、現段階において混合水溶液における氷膜の熱伝導率を評価することは困難であるため、サンプルを増やし精査していく必要がある.

参考文献

- (1) 松本泰典, スラリー生成技術を用いた凍結濃縮システムの開発, Fooma技術ジャーナル(2016), 11(1), pp.35-44
- (2) 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, 高知工科大学大学院修士論文(2020)
- (3) 岡田眞美, エタノール水溶液を用いた氷膜熱伝導率の評価, 高知工科大学システム工学群卒業論文(2022)
- (4) 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, 高知工科大学大学院修士論文(2019), pp.6-11
- (5) 福迫尚一郎, 他, 低温環境下の伝熱現象とその応用, 養賢堂(1996), pp.12-14
- (6) 日本熱物性学会, 新編 熱物性ハンドブック, 養賢堂(2018), pp.164