

# 製氷能力一定の条件下における粘度と氷粒子径の関係

## Relationship between viscosity and ice particle size diameter in constant ice making capacity

知能機械工学コース

ものづくり先端技術研究室 1255010 清武 照平

### 1 序論

我が国の高齢化率は、2019年10月1日現在で28.4%と非常に高く<sup>[1]</sup>、高齢化社会において食を通じた生活習慣病の予防・改善は非常に重要である。果実に豊富に含まれるアスコルビン酸やポリフェノールなどの機能性成分は、抗酸化作用などの健康維持に有効な効果を持つ<sup>[2,3]</sup>。果実はジャム、缶詰やドライフルーツなどの加工食品としても多く流通している。そのため、成分損失の少ない食品加工法の開発が有用である。

本研究では懸濁結晶法の凍結濃縮システムを開発している。そのシステムは、タンク、製氷機、遠心分離機のユニットで構成される。製氷機で氷粒子を含んだ懸濁液を生成し、遠心分離機で固液分離操作を行う。タンクを介して濃縮液を再び製氷機に投入し、懸濁液を生成する。このサイクルを繰り返すことで濃縮がすすむ。凍結濃縮法の課題は分離工程にある。遠心分離機内の氷充填層では、濃縮液が保持されるため、回収率が低下する。また、保持液量は毛管現象でモデル化すると、粒子径が微細なほど増加し、回収率が低下してしまう。したがって、粒子径のコントロール法の確立が有用である。本研究では、液状食品の物性値の一つである粘度に着目し、生成される氷粒子径を実験的に測定した。

### 2 製氷能力一定の条件下における氷粒子径測定

#### 2.1 実験目的

製氷機に循環する冷媒の温度を調整し、製氷能力一定の条件下にて生成される氷粒子径の測定を行う。そして、粘度と生成される氷粒子径の関係性を明らかにする。

#### 2.2 実験方法

実験フローをFig.2.1に示す。実験試料は市水にNaCl、HECを溶解させ、Table 2.1に則して調整した水溶液を用いた。まず、水溶液を製氷機および再結晶缶に合計9.3L投入し、ダイヤフラムポンプ(IWAKI製、TCS15HB)を用いて循環させた。また、ギヤードモータ(三菱電機製、GM-SF 0.4kW 1/5)を用いて掻き取り刃を $360\text{min}^{-1}$ で駆動させた。製氷機の温度操作には、サーモチラー(SMC製、HRZ002-L1DY, HRSH90-AN-20)を使用し、冷媒に濃度60wt%のエチレングリコールを用いて循環を行った。なお、サーモチラーの温度設定は1.81 mPa・sが $-11.0^\circ\text{C}$ 、20 mPa・sは $-12.5^\circ\text{C}$ 、40~100 mPa・sは $-12.7^\circ\text{C}$

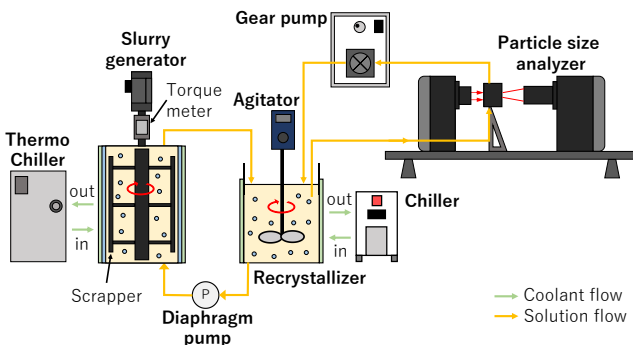


Fig. 2.1 Experimental equipment

とした。

製氷機内の水溶液が冷却され凝固点に達すると、伝熱面に氷膜が形成される。氷膜は駆動する掻き取り刃によって切削され、水溶液は氷粒子を含んだ懸濁液となる。また、粒度分布測定装置の測定部に氷粒子を送るには、一定以上の単位体積当たりの粒子数(以下、粒子濃度)を要するため、再結晶缶に氷粒子を累積させた。再結晶缶の外面には侵入熱を抑制するための銅管を巻き、そこにチラー(ヤマト科学、CLH610)を使用して、製氷機と同様の冷媒を $-1^\circ\text{C}$ で循環させた。

氷粒子径の測定方法は、レーザー回折・散乱法を用いた粒度分布測定装置(Malvern Instruments Ltd製、Spraytec)を使用した。

測定時間は、以下の2条件を最初に満たした時間を0分とし、3分から15分まで3分刻みで行った。

条件①:水溶液の温度が $0^\circ\text{C}$ 以下である。

条件②:製氷機に設置したトルクメータの値が上昇している。

懸濁液を粒度分布測定装置の測定部に送液する際は、ギアポンプ(アズワン製、可変速耐薬ギアポンプ、AWT-40W)を用いた。また、再結晶缶内での氷粒子の凝集を抑制するため、攪拌機(IKA製、EUROSTAR20digital)を用いて $450\text{min}^{-1}$ で流動状態にした。さらに、測定の際、湿式サンプリングアクセサリのガラス面に結露を防ぐため、圧縮空気をパージした。実験は雰囲気温度 $15^\circ\text{C}$ で管理された恒温室にて各サンプル3回ずつ行い、平均値により評価した。

Table 2.1 Experimental conditions

Aqueous solution	Solvent		Water	
	Solute	NaCl concentration [wt%]	1.0	
HEC concentration [wt%]		0.00	1.31	1.85, 2.17, 2.41, 2.60
Viscosity [mPa · s]		1.81	20	40, 60, 80, 100
Slurry ice maker	Coolant temperature [ $^\circ\text{C}$ ]	-11.0	-12.5	-12.7
	Ice making capacity [W]	125~130		
	Scraper rotation speed [ $\text{min}^{-1}$ ]	360		
Recrystallizer tank	Coolant temperature [ $^\circ\text{C}$ ]	-1		
	Mixer rotation speed [ $\text{min}^{-1}$ ]	450		

### 2.3 実験結果

ザウター平均粒子径の経時変化をFig.2.2に示す。粘度1.81, 20 mPa・sの水溶液は時間経過とともに増大する傾向にある。40, 60 mPa・sの水溶液は時間経過による粒径の変動は見られない。80, 100 mPa・sの水溶液は6分から9分で増大しているが、9分から12分にかけて微細化しており、山なりの変動が見られる。すべての水溶液で氷粒子径を測定できた6分から15分の粘度と氷粒子径の関係をFig.2.3に示す。1.81 mPa・sから60 mPa・sの水粒子は一定であるのに対し、80 mPa・s以上の水溶液は微細な氷粒子となった。したがって、粘度上昇に伴い、生成される氷粒子は微細化する。

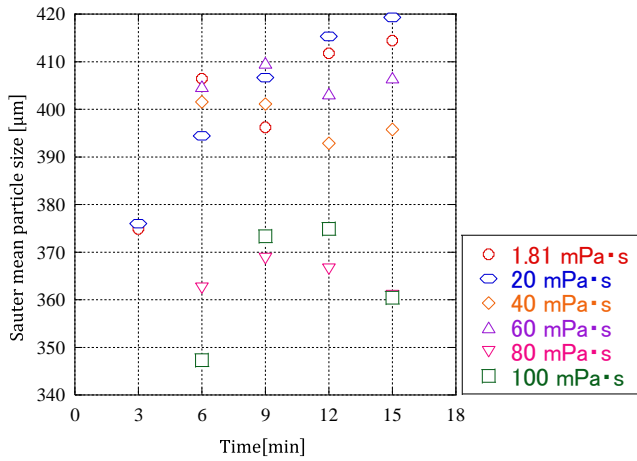


Fig. 2.2 Change in Sauter mean particle size over time

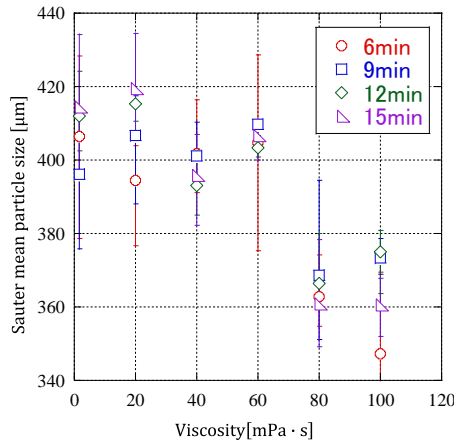


Fig. 2.3 Relationship between viscosity and Sauter mean particle size

## 2.4 考察

粘度の上昇に伴い生成される氷粒子のザウター平均粒子径が微小化した要因に組成的過冷却の発生と、それに伴う氷膜形状の変化が考えられる。組成的過冷却について説明する。溶質を含む液体が熱制御によって一部固相へ相変化したモデルを Fig.2.4(a)に示す。相変化の際、固相に含まれない溶質は液相側に排斥され、濃度分布を形成する。水溶液の凝固点は質量モル濃度に比例して低下するため、凝固温度分布  $T_c$  [K](Fig.2.4(b))に相当する。組成的過冷却の発生条件は、固液界面における温度勾配が凝固温度勾配を下回るとき、つまり

$$\left(\frac{dT_c}{dy}\right)_{y=0} > \left(\frac{dT_l}{dy}\right)_{y=0} \quad (2.1)$$

$T_c$ :凝固温度[K]       $T_l$ :水溶液温度[K]

を満たす場合である<sup>[4,5]</sup>。本実験における凝固温度  $T_c$  [K]と水溶液温度  $T_l$  [K]それぞれの分布モデルを Fig.2.5 に示す。プロ

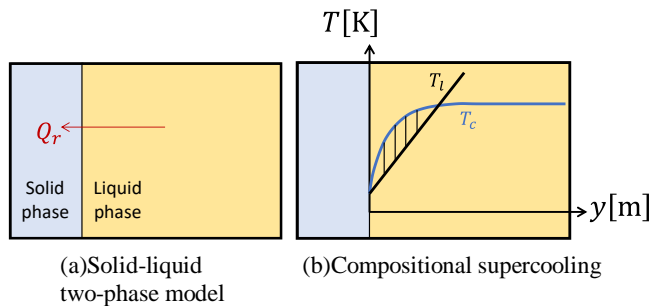


Fig. 2.4 Compositional supercooling model

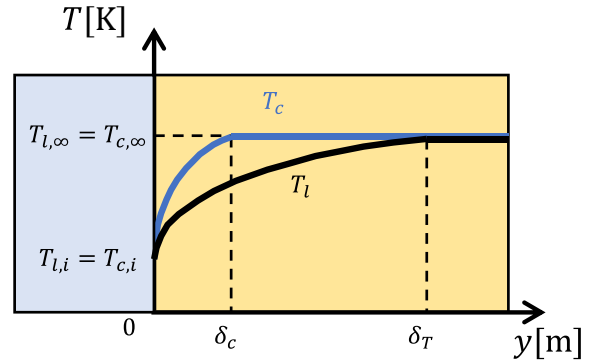


Fig. 2.5 Distribution model of solidification temperature and aqueous solution temperature in this experiment

ファイル法を用いてそれぞれの分布関数を算出すると  $T_c = 273.15$

$$-K_f \left[ \left\{ 1 - \frac{3}{2} \left( \frac{y}{\delta_c} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{y}{\delta_c} \right)^3 \right\} (C_{m,i} - C_{m,\infty}) + C_{m,\infty} \right] \quad (2.2)$$

$$T_l = \left\{ 1 - \frac{3}{2} \left( \frac{y}{\delta_T} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{y}{\delta_T} \right)^3 \right\} (T_{l,i} - T_{l,\infty}) + T_{l,\infty} \quad (2.3)$$

$K_f$ : モル凝固点降下 [K · kg/mol]  
 $\delta_c$ : 濃度境界層厚さ [m]  
 $C_{m,i}$ : 氷膜上の水溶液の質量モル濃度 [mol/kg]  
 $C_{m,\infty}$ : 濃度境界層外の水溶液の質量モル濃度 [mol/kg]  
 $\delta_T$ : 温度境界層厚さ [m]  
 $T_{l,i}$ : 氷膜上の水溶液温度 [K]  
 $T_{l,\infty}$ : 温度境界層外の水溶液温度 [K]

となる。式(2.2), (2.3)から固液界面の凝固温度勾配と水溶液の温度勾配を算出する。さらにそれらを、式(2.1)に代入して定数および変数整理すると

$$0.257 \left( \frac{\lambda \mu \sigma}{\rho c_p k T_l} \right)^{\frac{1}{3}} > 1 \quad (2.4)$$

$\lambda$ : 水溶液の熱伝導率 [W/(m · K)]  
 $\mu$ : 水溶液の粘度 [Pa · s]  
 $\sigma$ : 分子の衝突直径 [m]  
 $\rho$ : 水溶液の密度 [kg/m<sup>3</sup>]  
 $c_p$ : 水溶液の比熱 [J/(kg · K)]  
 $k$ : ボルツマン定数 [J/K]

と表される。Table 2.2 に示す値を式(2.4)に代入すると、計算結果は Fig.2.6 のようになる。組成的過冷却発生 の 閾値は 1 であるため、20 mPa · s 以上の水溶液は組成的過冷却の発生が考えられ、それは粘度上昇によるものと言える。さらに、粘度上昇によって、式(2.4)の両辺の差は大きくなる。

Table 2.2 Substitute value

Parameter	Value	Unit
$\lambda$	0.599	[W/(m · K)]
$\mu$	1.81, 20, 40, 60, 80, 100 $\times 10^{-3}$	[Pa · s]
$\sigma$	$1.98 \times 10^{-10}$	[m]
$\rho$	1005.3	[kg/m <sup>3</sup> ]
$c_p$	4020	[J/(kg · K)]
$k$	$1.38 \times 10^{-23}$	[J/K]
$T_l$	272.51	[K]

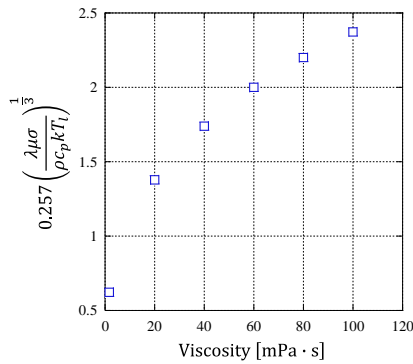


Fig. 2.6 Calculation result

氷膜は、凝固速度 $V$ と固液界面における温度勾配によって形状が変化する。凝固組織の制御を Fig.2.7 に、凝固組織のモデルを Fig.2.8 にそれぞれ示す。本実験は製氷能力一定の条件下で実施しているため、凝固速度は一定と考えられる。一方、固液界面における温度勾配は

$$\left(\frac{dT_i}{dy}\right)_{y=0} = 2.38(T_{i,\infty} - T_{i,i}) \left(\frac{c_p}{\lambda}\right)^{1/3} \left(\frac{\rho u_\infty}{x}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{\mu}\right)^{1/6} \quad (2.5)$$

と表され、粘度上昇に伴い低下する。そのため、形成される凝固組織はセル状凝固や樹枝状凝固になる。したがって、切削時の氷膜形状が変化したことで生成される氷粒子径が微細化した。粘度 1.81, 20 mPa·s から生成される氷粒子のザウター平均粒子径が比較的大きいことから、生成される氷粒子径の増大には平面凝固組織に近いことが有用と考え、温度勾配を大きくすることが有効である。その方法として、速度境界層外の流速  $u_\infty$  を上昇させる方法が挙げられる。 $u_\infty$  は

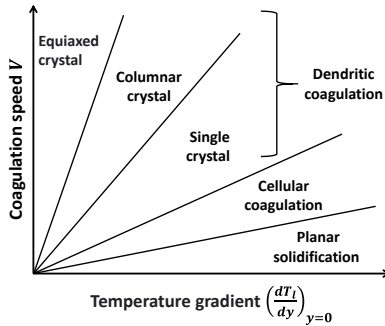


Fig. 2.7 Control of solidified tissue [5]

比較的大きいことから、生成される氷粒子径の増大には平面凝固組織に近いことが有用と考え、温度勾配を大きくすることが有効である。その方法として、速度境界層外の流速  $u_\infty$  を上昇させる方法が挙げられる。 $u_\infty$  は

$$u_\infty = \frac{\pi d N}{60} \quad (2.6)$$

$d$ : 掻き取り刃の直径[m]       $N$ : 回転数[ $\text{min}^{-1}$ ]

と表せるため、製氷機の掻き取り刃の直径を大きく設計することで  $u_\infty$  を上昇させ、温度勾配を大きくできる。その結果、凝固組織を平面凝固に近い状態に近づけられる。

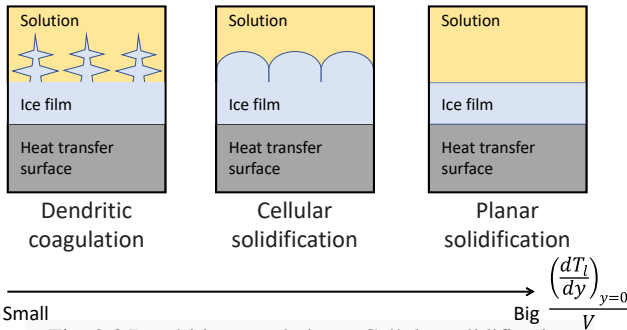


Fig. 2.8 Dendritic coagulation, Cellular solidification and Planar solidification [5]

### 3 氷膜形状の撮影

#### 3.1 目的

粘度上昇による氷粒子径の微細化は、氷膜形状の変化が原因との見通しが得られた。そこで、顕微鏡を用いて流動状態から形成される氷膜形状の撮影を行った。

#### 3.2 方法

スターリングクーラー(ツインバード工業製, SC-UA04)にステンレス容器を設置し、粘度を調整したサンプルを 375ml 投入した。ステンレス容器には管径 6mm のチューブホースを 2 本差し込み、ギアポンプ(アズワン製, 変速耐薬品ギアポンプ, AWT-40W)を用いて流速 0.2m/s で循環させた。目視にて氷発生を確認した後、デジタル顕微鏡(キーエンス製, VHX-500F)に倍率 150 倍のレンズ(同社, VH-Z20R)を装着して氷膜を撮影した。流動時は水溶液の流れ場によって固液界面が明瞭でないため、一時的に流量を下げ、撮影した。

#### 3.3 結果

撮影した氷膜形状を Fig.3.1 に示す。メッシュは一辺 250 $\mu\text{m}$  である。粘度 1.81~60 mPa·s の水溶液では凝固組織はセル状凝固であるが、80, 100 mPa·s から形成される凝固組織は樹枝状凝固となった。

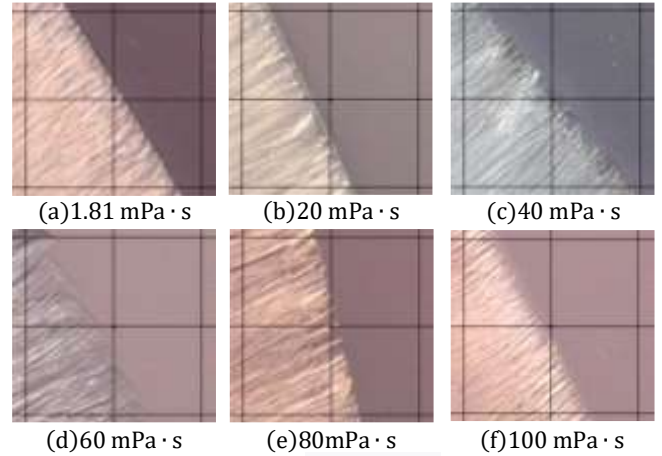


Fig. 3.1 Ice film shape

### 4 結論

本研究は、懸濁結晶法を用いた凍結濃縮システムにおける粒子径コントロール法を確立するため、液状食品の物性値の一つである粘度をパラメータに生成される氷粒子径を測定した。その結果、粘度上昇に伴い氷粒子のザウター平均粒子径が微細化する結果を得た。その原因は、粘度上昇に伴う組織的過冷却の発生と温度勾配緩和による氷膜形状の変化と考えられる。比較的低粘度の水溶液の氷粒子径が大きいことから、凝固組織は平面凝固に近いことが有用と考え、温度勾配を大きくすることが有効である。その手法として、掻き取り刃の直径を大きく設計することが挙げられる。今後は掻き取り刃の直径に着目し、生成される氷粒子径と氷膜形状について検討が必要である。

#### 参考文献

- [1] 内閣府 Cabinet Office, “高齢化の現状,” 19 1 2023. [オンライン]. Available: [https://www8.cao.go.jp/kourei/whitepaper/w-2020/html/zenbun/s1\\_1\\_1.html](https://www8.cao.go.jp/kourei/whitepaper/w-2020/html/zenbun/s1_1_1.html).
- [2] 芳之内翔成, 富成司, 平田美智子, 宮浦千里, 新聞秀一, 稲田全規, “柑橘の機能性食品開発と質量分析イメージング解析への応用,” Functional Food Research, Vol.17, pp.63, (2021).
- [3] 近藤悟, 津田和彦, 武藤徳男, 中谷宗一, “カンキツ果実の発育中における抗酸化機能の推移,” 園芸学研究, 第 1 巻, pp.63-66, (2002).
- [4] 古川義純, “氷の結晶成長に対する不純物の効果,” 低温生物工学会誌, Vol.50, No.1, pp.1-7, (2004).
- [5] 新山英輔, “金属の凝固を知る,” 丸善株式会社, pp. 14-40, (2000). を加工して作成