G060064

円筒容器内の凍結濃縮に関する実験的研究
(溶液の凍結に及ぼす温度勾配の影響について)

○学 飯塚 誠也 (新潟大)

正 櫻井 篤 (新潟大)

正 松原 幸治 (新潟大)

正 松平 雄策 (新潟大)

Seiya Iizuka, Koji Matsubara, Atsushi Sakurai and Yusaku Matsudaira

Niigata University, Ikarashi2-nocho 8050, Niigata 950-2181

An experimental study was performed for freeze-concentration of 1% water-solution of sodium chloride in a cylindrical container, where a heat transfer pipe was set vertically. Experimental results denoted that temperature gradient in the ice promote solute rejection. When the ice is given a temperature gradient for long time, solute is eliminated little by little from the ice. By varying the temperature of the inner wall, the difference of concentration rate, distribution coefficient and concentration of ice was measured.

Key Words: Freeze-concentration, cylindrical container, sodium chloride, heating, temperature gradient

1. 結 言

凍結濃縮とは、溶液が凝固する際に溶質を排除する効果を利用した溶液の濃縮法⁽¹⁾であり、食品や医薬品などの濃縮や各種の製造プロセスへの応用が検討されている。本研究では、円筒型容器を用い、容器の内壁温度を変化させ温度勾配を氷内に発生させる実験を行ったので、その効果について報告する。

2. 実験手法

実験装置およびテストセクションの概略図をそれぞれ図 1, 図 2 に示す。チラーを用いてタンク内のブラインを冷却し、伝熱管 (直径 16mm) 内に流すことで伝熱管を冷却する。伝熱管はアクリル樹脂製の円筒型容器 (内側の高さ 155mm, 内径 57mm) に入れた溶液中に挿入し、伝熱管表面において溶液を凍結させ、未凍結部の濃縮を行う。濃縮対象となる水溶液の溶質には塩化ナトリウムを用いた。初期濃度を 1.0%とし、容器の外周部にラバーヒーターを巻きつける事により外側からは加熱、内側からは冷却をして容器内、および氷内に温度勾配を発生させ実験を行った。実験条件は表 1 に示す。

Table 1 Experimental condition

Solvent	NaCl	
Solution mass	330g	
Initial concentration	1.0%	
Heat transfer surface temperature	-4°C	
Condition	insulation	heating
Temperature of inner wall	-3°C	0, 5°C

Fig. 1 Experimental apparatus

^{*1} 学生員, 飯塚誠也 新潟大学大学院 自然科学研究科 (〒950-2181 新潟県新潟市西区五十嵐 2 の町 8050)

^{*2} 正員, 松原幸治 櫻井篤 松平雄策 新潟大学大学院 自然科学研究科

E-mail: seiya.nabi@gmail.com

Fig. 2 Test section

Fig. 3 The relationship between freezing rate and freezing time

3. 実験結果

3.1 温度勾配による溶質排除への影響

図3に凍結率と凍結時間のグラフを示す。凍結率自体にバラつきはあるものの凍結の開始後、約3時間で氷は完全に成長している状態になっているといえる。

図4には氷の見かけの濃度と凍結時間のグラフを示す。グラフから明らかに凍結時間が長くなるにつれて氷の見かけの濃度が低下していることが分かる。凍結率には凍結時間3時間の時点から変化がないことから一度完全に成長した氷からも温度勾配により溶質が排除されている事が示唆された。また壁面温度は0°Cの時より5°Cの時のほうが溶質の排除が素早く起こる事が分かる。理由としては温度勾配の大きさと凍結率の差によるものだと考えられる。

また図5には容器内に生じている温度分布を示した。この時氷表面の位置は壁面5°Cでは9 mm, 0°Cでは15 mmの位置に達しており、氷内に温度勾配が生じている事が確認できる。

Fig. 4 The relationship between concentration of ice and freezing time

Fig. 5 Temperature distribution in the container

3.2 内壁面温度の違いによる濃縮倍率の違い

図6に濃縮倍率と凍結時間の関係のグラフを示した。こちらのグラフから図3の凍結率に関するグラフと類似した結果が得られた。凍結率が最大の78%に達した凍結時間30 hの実験で最大の濃縮倍率4.1倍となった。

3.3 内壁面温度の差による濃縮特性への影響

それぞれの実験値から濃縮特性を比較するために、見かけの分配係数を用いる。この値は、氷表面近傍に存在する溶質のうち氷内部の間隙に取り込まれる溶質の割合である。見かけの分配係数 k が凍結率に関わらず一定であると仮定すると、次式が導出される。

$$\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{L0}} = \left(1 - \frac{G_S}{G_{L0}} \right)^{k-1} \quad (1)$$

ここで、 ε_L は溶液濃度、 ε_{L0} は溶液初期濃度、 G_S は凍結部質量、 G_{L0} は溶液初期質量である。

図7に凍結時間と見かけの分配係数 k のグラフを示す。グラフより図4の氷の見かけの濃度のグラフ同様に凍結時間が長くなるほど良好な値になる結果となった。しかし氷の見かけの濃度と違い、見かけの分配係数は内壁が5℃より0℃の結果の方がわずかに良好な値を示すことが確認された。よって温度勾配を与える方法では、大量の氷を生成した方が良好な濃縮が可能となることが示唆された。

Fig. 6 The relationship between concentration rate and freezing time

Fig. 7 The relationship between distribution coefficient and freezing time

3.4 温度勾配による溶質排除のプロセス

氷内の高濃度溶液が排除される事例として、海水の研究例⁽²⁾があり同様の現象が今回の実験でも起こっていると考えられる。氷内に取り込まれている溶質は高濃度溶液として液体状態で存在している。この時、凝固点効果の影響で、ある温度で凍結しない限界の濃度を保っている。ここに温度勾配を与えると温度の高い側では高濃度溶液の濃度を下げる為周りの氷を溶かし、逆に低温側では氷を生成し濃度を高める動きをする。この過程を繰り返し氷内の高濃度溶液は温度の高い側へ排出されると考えられる。

4. 結言

円筒容器を用いて塩化ナトリウム水溶液に温度勾配を与えて凍結濃縮実験を行った結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 円筒容器内の氷に水平方向の温度勾配を与えながら冷却を続ける事により氷内の溶質が徐々に排除されることが確認された。
- (2) 凍結率、濃縮倍率、見かけの分配係数の関係より凍結量が多いほど良好な濃縮が可能になることが示唆された。
- (3) 一度生成された氷から温度勾配により溶質が排除されるプロセスを確認した。

参考文献

- (1) 井口・黒田, 流下液膜式凍結濃縮装置, 冷凍, 78(-904), 119-124(2003)
- (2) 田畑・小野, 海氷の構造 低温科学(1957)