

平成 21年 6月 1日現在

研究種目：基盤研究(G)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560195

研究課題名（和文）凍結濃縮法における氷の結晶軸と除去性能の関係

研究課題名（英文）Effect of crystal orientation of ice on the efficiency of eliminating impurities in freeze concentration

研究代表者

大河 誠司 (OKAWA SEIJI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：60201373

研究成果の概要：

凍結濃縮法において、生成する氷に一定の結晶軸を持たせることにより、固液界面と結晶軸との関係により不純物の取り込み率にどのような違いが生じるかを実験的に明らかにし、最も除去性能の良い製氷方法を提案することを目的とした。その結果、単結晶氷のc軸を法線方向に持つ面から成長させると、取り込み濃度が2桁ほど近く小さくなることを発見し、そのメカニズムについて明らかにした。さらに、その中でもフラジルアイスからスタートさせる方法が一番取り込み量の少ない方法であることを示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：環境技術，消化，結晶成長，熱工学，水資源，水質汚染

1. 研究開始当初の背景

様々な分野において、不純物などの除去に濃縮法が用いられている。濃縮法は、大きく分けて、蒸発濃縮法、膜濃縮法、凍結濃縮法の3つに分類される。蒸発法とは、不純物を含んだ液体を蒸発させることにより、液体、例えば水を水蒸気に変え不純物から分離させる方法である。この方法は単純なためコスト的にはメリットがあるが、蒸発とともに水蒸気に微量の不純物も巻き込んでしまうため、除去

性能はあまりよくない。膜濃縮法とは、不純物を含んだ液体を圧縮することにより半透膜を介して不純物はトラップし液体のみを通過させる方法である。この方法は相変化を必要としないためエネルギー消費の面では一番良いが、膜の交換が頻繁に必要となってくるというデメリットがある。凍結濃縮法は、水の特徴として不純物を排除させながら凝固する性質があるため、水などを凝固させることにより、不純物を分離することができる。こ

の方法は、凝固に時間がかかるためエネルギー消費の面からはデメリットがあるが、除去性能は一番良い。また、低温で行うため、特に有害な揮発性物質を含んでいる場合に適している。凍結濃縮法は、大きく分けて2つ存在する。一つは懸濁濃縮法、もう一つは界面前進である。懸濁濃縮法の場合、細氷周りの液膜を分離することが必要となるため、一般的には界面前進法の方が懸濁濃縮法より除去性能は良い。氷は異方性を持っており、そのためこの面でも特異な性質を持つ。たとえばc軸を法線ベクトルに持つ面の摩擦係数は小さく、そのような特徴を生かしたスケートリンク場でたくさんのオリンピック記録が出たことはまだ記憶に新しい。しかし凍結濃縮法の場合では、いままでそのような特異な性質を生かす研究は見当たらない。

2. 研究の目的

濃縮の応用面としては、食品など濃縮させる方をメインとして水分が大まかに除去できれば良いとするものと、有害物質など多少コストはかかっても出来るだけ不純物は除去したいとするものの2つに分類できる。本提案は、後者の応用のための技術的な提案である。界面前進法は冷却面上に氷を生成させる方法であり、エネルギー消費は大きい反面、除去性能が良いことで知られている。しかし、その際に生成される氷は特に制御されていない多結晶であり、氷の異方性という特異な性質を生かす研究は見当たらない。そして、他の方法と比べて濃縮率は高いものの、僅かながら溶質の取り込みが存在する。本研究では、生成する氷に一定の結晶軸を持たせることにより、固液界面と結晶軸との関係により不純物の取り込み率にどのような違いが生じるかを実験的に明らかにし、最も除去性能の良い製氷方法を提案することを目的としている。

3. 研究の方法

(1) 実験装置の系統図を図1に示す。水溶液の循環部、冷媒の循環部、凍結濃縮を行う試験区間、観察部及び測定部により構成されている。実験は水溶液の凝固点近傍に設定された恒温室内で行った。氷の厚さに関係なく一定の成長速度を得るため、冷却循環用ブラインの温度を制御している。

試験区間の断面図を図2に示す。容器はアク

リル製でできており、中が観察できるようにになっている。上部に冷媒が流れ、下部に水溶液が流れる。中央の冷却板はアルミ合金製で出来ており、上面から冷却するようになっている。試験水溶液は、濃度1wt%の塩化ナトリウム水溶液を使用した。実験手順としては、まず、冷却面上に厚さ5mm程度の初期氷を設置し、全体を水溶液の凝固点に保つ。定常状態が得られた後、冷媒温度を一定の速度で降下させ、氷を成長させる。一定量の氷が得られた後、実験を終了し、容器をばらして、この部分の氷を回収し、濃度の測定および結晶の観察を行う。

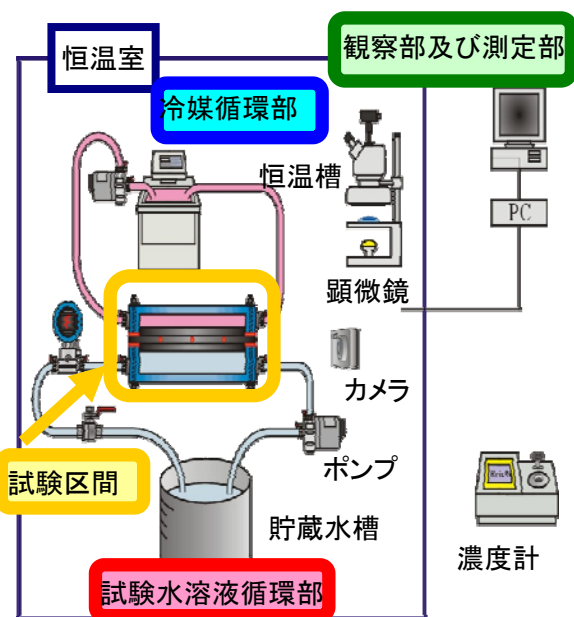


図1 実験装置の系統図

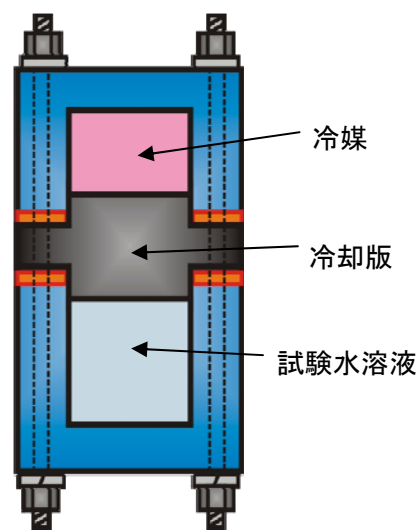


図2 試験区間の断面図

氷の結晶軸方向の確認は、強い光を照射することにより得られるチンダル像の観察により行うことができる。平たい雪印状の模様は樹枝方向が a 軸方向、平面に垂直な方向が c 軸方向である。本研究では、c 軸方向に成長させるもの、そして a 軸方向に成長させるものについては c 軸方向と流体の流れの関係の違いにより、合計 3 種類の成長方向について検討した。図 3 に、c 軸方向に成長させた場合を例として示す。

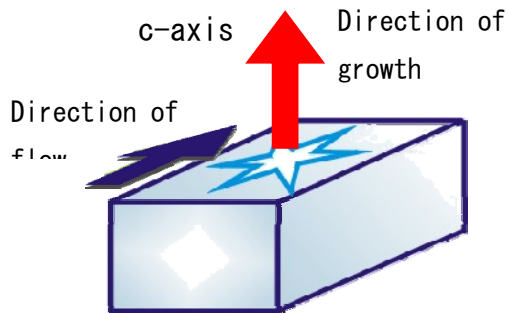


図 3 結晶軸と成長方向、流体の流れ方向の関係

(2) 次に、c 軸を法線方向に持つ氷単結晶の製氷方法を 2 種類検討した。一つ目は、伝熱面温度を融点近傍に保つことにより低い過冷度で自然解消させ、伝熱面上に薄い氷を生成させる方法。固液界面の法線方向は c 軸となる。過冷度が大きいと法線方向にデンドライト状の氷が生成してしまい、単結晶とはならないので注意が必要。二つ目は、伝熱面を上面に持ち融点近傍に保った水溶液中に下部からフラジルアイスなどの単結晶氷を投入する方法。フラジルアイスは平らなため、浮力により上昇し伝熱面に到着すると c 軸は伝熱面の法線方向を向く。その後伝熱面温度を下げていき結晶を成長させる。別装置で作成した単結晶を設置する方法も含め、3 種類の方法で取り込み濃度の比較を行った。

4. 研究成果

(1) 多結晶氷を初期氷として用い、流量と成長速度をパラメータとして凍結濃縮実験を行い、成長方向の濃度分布を測定した。その結果、流量が大きい程溶質の取り込みが小さくなることと、成長速度が小さくなる程溶質の取り込みが小さくなることを確認した。

(2) 多結晶氷を用いた実験で、初期氷及び生成氷の結晶の様子を観察し、その観察結果と、

溶質の取り込み量との関係を明らかにした。また、溶質の取り込みが顕著に見られる場合には、生成する氷結晶の粒径の減少が確認されたため、そのメカニズムについて検討を行った。

(3) 予め単結晶を作り、c 軸を法線方向に持つ氷の面を成長させると、取り込み濃度が 2 桁近く小さくなることを明らかにすることが出来た。結果を図 4、図 5 に示す。横軸に氷の厚さ方向の距離を示している。図 4 から観察されるように、多結晶の場合、氷が成長すると、排出された溶質が固液界面上に溜まり、取り込まれやすくなっていることが分かる。一方、c 軸を法線方向に持つ場合、氷が成長していても取り込み濃度にはほとんど変化は見られないことが分かる。

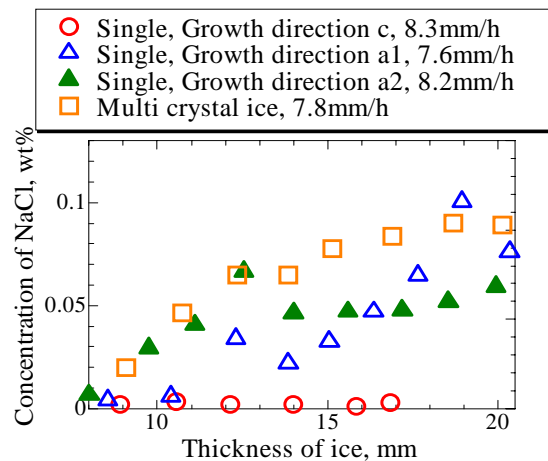


図 4 溶質の取り込み濃度と結晶軸の関係

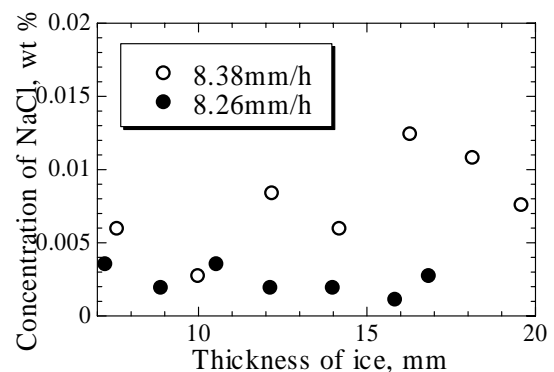


図 5 c 軸を法線方向に持つ結晶界面における取り込み濃度

(4) 固液界面では溶質の排出に伴い濃度分布が形成され、凝固点降下が起きる。水溶液中では温度拡散の方が物質拡散よりも大きくなるため、組成的過冷却が起きているものと考えられる。氷結晶はa軸方向にはデンドライト状に成長し、c軸方向には平滑な面を維持して成長する特徴がある。従って、a軸方向に成長させた場合には凹凸が生じやすく、先に成長した凸部分以外のところに溶質が取り込まれやすくなる。一方、c軸方向に成長させた場合には、平滑な界面を維持しながら成長するため、ほとんど溶質を取り込まない。そのような現象が溶質の取り込み濃度の違いとなって現れたものと考えられる。

(5) c軸を成長方向に持つ初期氷の生成方法を検討した。単結晶を別途用意して設置したもの、過冷却状態から伝熱面上に自然発生させたもの、微小な単結晶を下から挿入し浮力により伝熱面上に固定させ成長させたものの3種類で実験を行った。その結果、図6に見られるように、フラジライスからスタートさせる方法が一番取り込み量の少ないベストな方法であることが分かった。

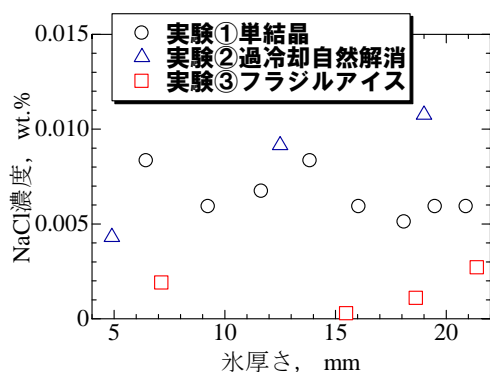


図6 単結晶氷の生成方法の違いによる比較

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

①Seiji Okawa, Tetsuya Ito and Akio Saito, Effect of Crystal Orientation on Freeze Concentration of Solutions, International Journal of Refrigeration, 32, 2, (2009), pp.246-252, 査読有

[学会発表] (計1件)

①大河誠司, 齋藤彬夫, 伊東哲也; 凍結濃縮と氷結晶軸との関係; 第42回空気調和・冷凍連合講演会講演論文集, 4, pp.13-16, (Apr. 21, 2008), 東京海洋大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大河 誠司 (OKAWA SEIJI)
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 60201373

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし