

凍結濃縮装置の開発研究

手塚 正博, 松田 従三*, 小幡 英二**, 松田 宏***
鈴木 義克****, 城田 博昭****

Development of Freeze Concentration Equipment

Masahiro TEDUKA, Juzo MATSUDA I*, Eiji OBATA**, Hiroshi MATSUDA***
Yoshikatu SUZUKI****, Hiroaki SHIROTA****

抄 録

溶液の凍結による濃縮を目的とした回転円筒型原氷片生成機および濾過型遠心分離機から構成される装置を開発した。海水希釈液を原液（塩素イオン濃度0.62～0.67wt%）とし、円筒の冷却温度 $-11\sim-24^{\circ}\text{C}$ 、円筒の1回転時間98～610s、遠心分離機内における原氷片の滞留時間15～600sとした試験を行った。試験の結果、原氷片生成機から排出される原氷片の濃度および生成量の特性が明らかとなった。さらに、遠心分離後の濃縮液の濃度が1.6～3.9wt%、分離氷の濃度が0.27～0.55wt%、また原液の処理量が15.1～31.4Kgであった。

キーワード：氷，凍結，濃縮

Abstract

We have proposed a new method of continuous freeze concentration and performed tests of the equipment assembled. The equipment consists mainly of an ice-making part, which continuously produces ice flakes on a rotating cooling drum, and a continuous centrifuge separating part. Diluted seawater (Cl^- concentration of 0.62-0.67wt%) was used as a sample. Tests were conducted under the following conditions: cooling drum temperature, $-11\sim-24^{\circ}\text{C}$; rotation period of the drum, 98-610 s; and residence time of ice flakes in the centrifuge, 15-600 s. The following results were obtained. The Cl^- concentrations of the separated liquor and the separated ice were 1.6-3.9 wt% and 0.27-0.55 wt%, respectively.

KEY-WORDS : freeze concentration, ice flakes, centrifuge, solid liquid separation

* 北海道大学大学院農学研究科生物生産工学講座，060-8589 札幌市北区北9条西9丁目

** 室蘭工業大学応用化学科，050-8585 室蘭市水元町27番1号

*** 松田アイスマシン(株)，087-0023 根室市桂木108番地

**** 根室市水産加工振興センター，087-0032 根室市花咲港374番地

* Department of Agricultural Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8589

** 2Department of Applied Chemistry, Muroran Institute of Technology, Muroran 050-8585

*** Matsuda Ice Machine Co. Inc., Nemuro 087-0023

**** Nemuro Fish Processing Promotion Center, Nemuro 087-0032

事業名：一般試験研究

課題名：冷熱利用技術に関する研究

1. はじめに

溶液の凍結による濃縮操作は、他の濃縮操作（蒸発、膜および電気透析法）に比べ溶質成分の均一な濃縮が可能、低沸点物質（芳香成分等）の保持および溶質の熱変成がない等の特性を持ち、最も品質の良い濃縮物の得られる技術とされている。しかし、世界的にこの凍結濃縮の装置は、操作および装置が複雑、初動の立ち上がりおよび定常運転時における運転操作が複雑なために数時間・数日間単位の断続的運転が困難・不可能、装置コストが高い、処理量が少ない等の問題点を持ち、普及していない。

本研究は、上記問題点を解決する回転円筒型原氷片生成機（以下原氷片生成機）および濾過型自動排出遠心分離機（以下遠心分離機）から構成される凍結濃縮の装置を開発し試験を行っている。本報告では、海水希釈液を原液とした試験の結果について記す。

2. 従来の凍結濃縮の装置

凍結濃縮の装置技術は、基本的には溶液から氷晶を生成し固液混合物とする氷晶生成部（攪拌槽等）と、その固液混合物を濃縮液と分離水（氷晶と氷晶付着濃縮液）とに分離する分離部（洗浄法、遠心分離法、圧搾法がある）から構成されている¹⁾。ここで従来の凍結濃縮装置の氷晶生成部においては、液体割合の多い流動状の固液混合物の状態が維持される。この氷晶生成部における流動状の固液混合物の状態の維持は、分離水の濃度を低下させる大粒径の氷晶を生成する、分離部における固液の分離を可能とする（偏振動の防止）及び固液混合物の氷晶生成部から分離部への移動のためには有効な方法である。しかし、このとき氷晶生成部での流動状態及び攪拌を行いうる氷晶スラリー（粒状結晶、またはデンドライト結晶（シャーベット））の限界濃度は、最大限35%ほど（濃縮倍率は約1.5倍）とされる^{2),3),4),5)}。このため従来の凍結濃縮装置においては、濃縮倍率を上げるために装置の多段化、また分離後の濃縮液の氷晶生成部へのリサイクルの方法が取られる。しかし、この場合、多くの稼動中機器の操作条件を、それぞれの規定値に保持、また相互にバランスさせる運転操作が要求される。このため装置および操作が複雑となり、その利用が通年運転での対象溶液に限られる、処理量に対して装置コストが非常に高い等の欠点を持つことになる。

3. 試験装置および方法

3.1 試験装置

本研究に用いた装置の概略図を図1に示す。

本装置による溶液の処理法は、被濃縮液の原液が原液タンクから原氷片生成機に送られ、原氷片生成機で原液から原氷

片（原氷片生成機から掻き取られた後の氷と濃縮液の混合物）が連続的に生成・排出される。この原氷片は、ホッパーおよびスクリュウコンベアーを経由して遠心分離機に送られ、濃縮液と分離氷に分離される。

上記の装置は断熱プレハブ構造の冷却室に設置されており、試験中の冷却室内の温度は $-3.0\sim+3.6^{\circ}\text{C}$ であった。

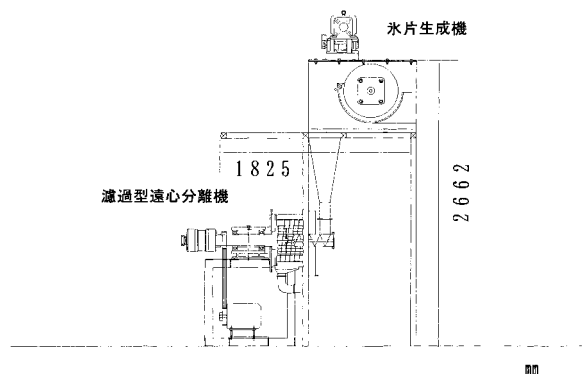


図1 凍結濃縮装置

本装置の上記原氷片生成機および遠心分離機のより詳細な機能および仕様を以下に記す。

3.1.1 原氷片生成機

原氷片生成機（有松田アイスマシン製）は、回転式のステンレス円柱（直径515mm、幅400mm）（以下円筒）と円筒の円周下部が被濃縮液に浸るように設けられた溶液槽および円筒の回路状円筒内表面にフロン冷媒を循環する冷凍機（三菱電機株製：ERA-55C1）からなる。

原液タンクから原氷片生成機の溶液槽に送られてきた原液の凍結は回転する冷却された円筒の円周外表面（冷却面）において行われる。回転する冷却面が溶液槽内の溶液に浸されているとき、冷却面上に氷結晶が発生、成長する。円筒の回転に伴い、冷却面に発達した付着原氷片が溶液槽溶液から離れ、溶液を含んだ原氷片の氷結晶が成長する。冷却面に付着した原氷片は、円周上の反対方向に位置している掻き取り刃により円筒表面から連続的に剥離される。

3.1.2 遠心分離機

遠心分離機（株コクサン製 ASG-40）は、濾過型のもので原氷片の供給、また濃縮液、分離水の排出が同時、連続的に行われる。本分離機は回転（遠心効果800G）する固液分離用多孔スクリーン（内径400mm、奥行き280mm、スリットタイプ穴（穴幅0.02mm、穴長2.5mm、開穴率2.3%）株布引製作所製 N84）の内側をスクリュウ状の掻き取り刃が回転し、スクリーン内側に形成される氷片ケーキ層を常時スクリーンから掻き取り、その氷片を排出方向へ搬送する。この遠心分離機により分離部における原氷片の連続処理が可能となり、装置の単純化が図れる。さらに、分離機内の氷片ケー

キ層はスクリュウで耕されるかっこうになり、これによって脱水が促進されることが期待される。

なお、本研究においては、この遠心分離機における原氷片の投入から排出までの滞留時間を上記のスクリュウとスクリーンの回転差速により調整できる構造としている。遠心分離機内における原氷片は、投入から排出まで遠心分離機回転円断面の円周上（スクリーン上）の同一点を進む。滞留時間の算出式を以下に記す。

$$T = n/D = n \{ (x - y) / m \} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、T は遠心分離機内原氷片の滞留時間、n (= 3) は遠心分離機スクリュウの巻数、D (= (x - y) / m) は遠心分離機のスクリーンとスクリュウの回転差速、m (= 160) は差動減速ギヤー比、x はスクリーン回転数、y はバックドライブ回転数を表す。

3.2 濃度

以下の濃度とは Cl⁻（塩素イオン）濃度である。濃度測定法は硝酸銀滴定法⁶⁾を用いた。用いた試薬はすべて特級であり、クロム酸カリウムが小宗化学薬品(株)製、硝酸銀、塩化ナトリウムが和光純薬(株)製である。

試験原液は濃度0.62~0.67wt%の海水希釈液を用いた。この原液濃度は、製麵用タレコンブ抽出液のCl⁻濃度であり、本装置をコンブ抽出液の濃縮へ用いることを想定している。

4. 試験結果および考察

4.1 原氷片

以下に、本装置の構成要素である原氷片生成機から排出される原氷片の特性について記す。

4.1.1 原氷片の濃度

原氷片生成機の、円筒から掻き取られる原氷片の濃度を測定した。ここで原氷片の濃度とは、原氷片を溶かすことにより得た溶液の Cl⁻濃度である。試験の原液の濃度は0.63wt%である。円筒冷却温度（冷媒フロン製の円筒入り口、出口温度の平均値）は -5~-6℃、-16~-17℃、-25~-30℃の3条件、円筒の1回転時間（原氷片の冷却面への付着時間）は92s、140s、444sの3条件である。表1に円筒冷却温度と円筒の1回転時間を変化させた試験結果を示す。試験で得られた原氷片の濃度は0.62~0.65wt%となり、原液濃度との差がほとんど見られなかった。この結果は、円筒冷却面の氷生成と同時に生成する濃縮液が、原氷片（左記生成氷と濃縮液の混合物）に拘束され溶液槽内の原液へほとんど拡散していないことを意味することになる。このことは、装置稼働中における溶液槽内の溶液および原氷片の濃度変動がないことになり、各工程および工程間における濃度調整のための操作（濃縮液のリサイクル等）の必要性がなく装置および操作の

表1 原氷片の濃度

ドラム一回転時間 (s/回転) \ ドラム冷却温度 (°C)	444	140	92
-5~-6	0.62 0.63wt% 柔らかい氷		0.65 0.64wt% 水っぽい氷
-16~-17		0.63 0.65wt%	
-25~-30	0.64 0.64wt%		0.63 0.63wt%

原液濃度：0.63, 0.63wt%

単純化が図れることを意味することになる。

4.1.2 原氷片の生成量

原氷片生成機の円筒から掻き取られる原氷片の生成量を測定した。図2は、原液濃度が0.62~0.67wt%、円筒冷却温度が-14~-16℃、円筒の1回転時間が98~610sにおける原氷片の生成量である。原氷片の生成量は、円筒の1回転時間が長くなるほど円筒冷却面の生成原氷片の厚みが厚くなり、円筒1回転の原氷片生成量は多くなる（図2の■印）。しかし、この1回転の生成量は1回転時間に対してその増加割合が次第に減少する。一方、単位時間当たりの原氷片生成量は、円筒の1回転時間が長くなるほど直線的に減少する（図2の▲印）。

この円筒の1回転時間が長くなるほど1回転の生成量の増加割合が次第に減少し、また単位時間当たりの生成量が直線的に減少するのは、円筒の1回転時間が長いほど円筒溶液槽への浸漬時間が長く、このために氷片厚みが増加することによる氷片の成長のための伝熱抵抗が増大すること、また単位時間当たりの溶液槽への浸漬冷却面積が減少することがその原因と考えられる。

上記条件における円筒の1回転時間に対する1回転の原氷片生成量は、

$$Q = 2.54 \{ 1 - \exp[-0.00733(t - 56)] \} \dots \dots \dots (2)$$

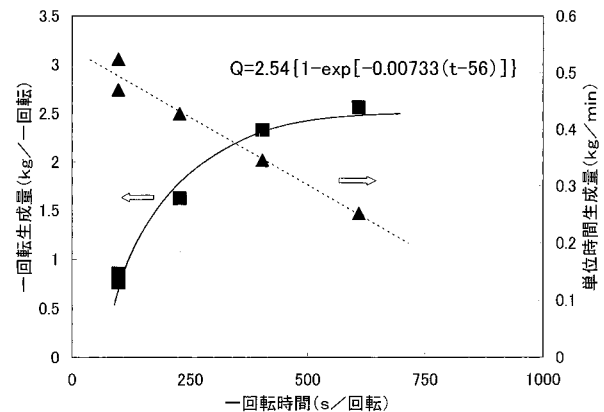


図2 原氷片生成量への円筒回転時間の影響（冷却温度：-14~-16℃）

で表された。ここで、 Q は円筒 1 回転の原氷片生成量であり、 t は円筒 1 回転に要する時間である。また、式(2)の重相関係数は0.988であった。

式(2)は円筒の 1 回転時間(t)が56s 以下においては、上記条件において氷結晶が円筒へ付着しないこと。また、円筒の 1 回転時間が長いほど 1 回転の原氷片生成量(Q)が上記条件において2.54kg に漸近しそれ以上の生成量とはならないことを表すことになる。

4.2 遠心分離後の濃縮液と分離水

上記原氷片を遠心分離機に投入して得られる濃縮液と分離水の結果について記す。

4.2.1 円筒回転速度の影響

原氷片生成機の円筒の 1 回転時間を98~404s に変化させた場合の遠心分離後の濃縮液および分離水の濃度を測定した。原液濃度を0.62~0.67wt%，円筒冷却温度を-13~-19℃，遠心分離機内における原氷片の滞留時間を120s とした時の濃縮液および分離水の濃度を図 3 に示した。濃縮液の濃度は2.2~2.9wt%，分離水の濃度は0.29~0.41wt% であり、処理量に対する濃縮液量の割合(=濃縮液量/(濃縮液量+分離水量))は0.12~0.16であった。

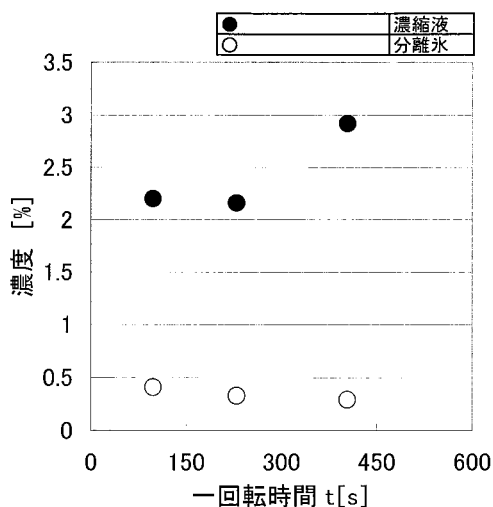


図 3 濃縮液と分離水濃度への円筒回転時間の影響 (冷却温度：-13~-19℃，滞留時間：120s)

4.2.2 原氷片の遠心分離機内における滞留時間の影響

遠心分離機内における氷片の滞留時間を15~600s に変えた場合の分離後の濃縮液および分離水の濃度と分離水の残液率を測定した。ここで残液率とは、分離水に含まれる濃縮液量を濃縮液を含む分離水量で除した値であり、これは分離水の濃度を濃縮液の濃度で除した値に等しい⁷⁾。原液の濃度を0.63~0.67wt%，ドラムの冷却温度を-11~-24℃，ドラムの 1 回転時間を98~230s とした時の濃縮液の濃度は1.6~

3.9wt%，また分離水の濃度は0.27~0.55wt% となり、処理液量に対する濃縮液量の割合が0.02~0.35であった。また、分離水の残液率は0.12~0.20となった(図 4)。

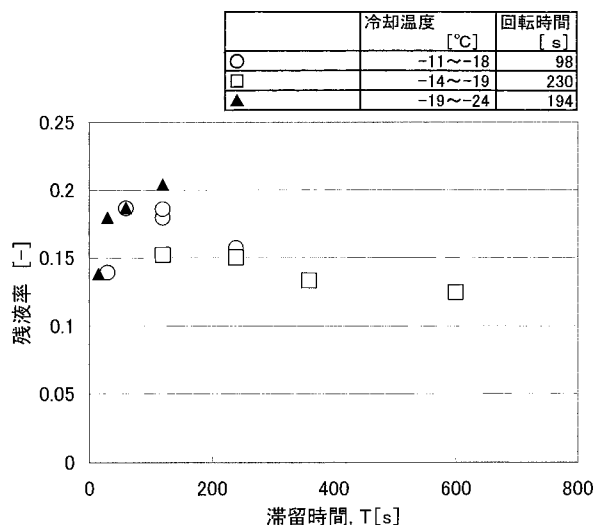


図 4 分離水の残液率に対する滞留時間の影響

4.3 装置の単純化、処理量、また濃縮液・分離水の濃度について

本試験では、原液濃度0.62~0.67wt% において濃度1.6~3.9wt% の濃縮液が得られ、濃縮倍率は2.5~6.2倍となった。

上記、従来の凍結濃縮装置(2.参照)の氷晶生成部ではこの本試験結果の原液濃度と濃縮液濃度の関係を得るためには、氷晶生成部内の氷晶スラリーの限界濃度が上記35%ほどであることから、1 氷晶生成部と 1 分離部の構成を 1 ステージとしそれを多段とした場合、3 ステージ以上が必要となることになる。このことは、装置コストの増加をまねくことになる。

また、この氷晶生成部でその構成を 1 ステージとし分離後の濃縮液を氷晶生成部へリサイクルする場合は、氷晶生成部内の氷晶スラリーの限界濃度が35%ほどであることから、必要濃縮液濃度を得るために氷晶生成部内の氷晶を含む平均濃度を高濃度にし、かつその濃度を一定に保持にしなければならない。したがって、以下のような多くの稼動中装置の操作設定条件を、それぞれの規定値に保持、また相互にバランスさせる運転操作が要求される。

- ①原液の供給量・②氷晶生成部における溶液の滞留時間・③氷晶生成部での溶液濃度・④氷晶生成部の冷却温度・⑤氷晶生成部から分離機へ送られる氷晶スラリーの流量・⑥分離後濃縮液の氷晶生成部へのリサイクル量・⑦分離後濃縮液の装置系外への回収量等

このため、このリサイクルの場合では、装置操作が複雑となり定常運転までの立ち上がりに時間がかかり、数時間・数日間単位の断続的運転に適していない。

本装置では、その稼動における装置の操作設定条件は基本

的に円筒の冷却温度，回転速度，また必要な場合における分離機における氷晶スラリーの滞留時間と少なく，装置，操作が非常に単純化されている。このため，定常運転までの立ち上がりが速く，数時間・数日間単位の断続的運転の容易な装置となっている。

また，本報告の試験では，分離水の濃度が0.27～0.55wt%であった。この結果，分離水の原液濃度（0.62～0.67wt%）に対する希釈度（＝分離水濃度／原液濃度）は1/2.9～1/5.8であった。今後，この希釈度を低下させるための条件および機器構造について検討する。

また，本報告の試験の条件では，原液の処理量が15.1～31.4Kg，濃縮液の生成量が2.5～6.5Kgであった。今後，試験条件の違いによる処理量の違いの試験・検討を行う。また，本試験の条件では，遠心分離機から間欠的に分離水が排出されることが観察され，遠心分離機の処理能力に対して氷片生成機の氷片生成量が少ないことが想定された。遠心分離機に対して氷片生成機をより大きなものとするにより，より多量の処理の可能な装置となると考えられる。

5.まとめ

凍結濃縮の装置は，操作および装置が複雑，装置コストが高い，処理量が少ない等の問題点を持ち，普及していない。上記問題点を解決する回転円筒型原氷片生成機および濾過型自動排出遠心分離機から構成される凍結濃縮の装置を開発した。海水希釈液を原液（塩素イオン濃度0.62～0.67wt%）とし，円筒の冷却温度－11～－24℃，円筒の1回転時間98～610s，遠心分離機内における原氷片の滞留時間15～600sとした試験を行い，以下の結果を得た。

- 1) 原氷片生成機から排出される原氷片の特性
 - a) 原氷片の濃度は，原液濃度との差がほとんど見られなかった。このことは，本方法装置の操作をより単純化することになる。
 - b) 原氷片の生成量は，円筒1回転の生成量が1回転時間に対して増加するが，その増加割合は次第に減少する。一方，単位時間当たりの生成量は1回転時間が長くなるほど直線的に減少する。
- 2) 濃縮液の濃度は1.6～3.9wt%（濃縮倍率：2.5～6.2倍）であった。本研究の凍結濃縮装置は，従来の装置に比べ同じ濃縮液濃度を得る場合，非常に操作の単純化された装置となる。
- 3) 分離水の濃度は0.27～0.55wt%（希釈度：1/2.9～1/5.8）であった。希釈度が高く，今後，この希釈度を低下させるための試験条件および機器構造について検討する。
- 4) 原液の処理量は15.1～31.4Kg，また濃縮液の生成量は2.5～6.5Kgであった。今後，試験条件の違いによる処理

量の違いの試験および検討を行う。

なお本報告は，一般試験研究「冷熱利用技術の研究」に科学技術振興事業団の委託事業の成果を加えてまとめたものである。

引用文献

- 1) 福谷敬三・隅田孝司：液状食品の凍結濃縮，冷凍，63，2，45-48（1988）
- 2) 九曜英雄：海洋深層水の有効利用に関する研究，富山県工業技術センター研究報告，NO.12，I-19-22（1998）
- 3) 松野隆一・中村厚三・古田武・田門肇：食品工学基礎講座6 濃縮と乾燥，pp.122-123，光琳出版，東京（1989）
- 4) 柴田 正人：凍結濃縮，食品の包装，vol17，no2，98-105（1986）
- 5) 小林登史夫：凍結濃縮とその利用 冷凍 66，16-26（1991）
- 6) JIS K0400-35-10：水質—塩化物の定量—クロム酸塩を指示薬とする硝酸銀滴定（モール法）（1999）
- 7) 柴田正人・木村与司雄・梅村泰一：化学工学シンポジウムシリーズ1 食品化学工学，p43-48，化学工学協会，東京（1983）