

## 寒冷外気からの冷熱の吸収 - 接触面積の増加 -

手塚 正博

## Absorption of Cold Thermal Energy from Winter Air - Increase of Contact Area to Solution -

Masahiro TEDUKA

## 抄 録

寒冷地冷熱源(寒冷外気, 雪, 河川, 海等)は本道特有の自然エネルギー資源である。しかし, 寒冷地冷熱源の利用は技術的に未発達であり広範な産業技術となっていない。本研究は, 寒冷外気を利用した高熱効率な氷利用の技術を開発するため寒冷外気からの液液直接接触, また気液直接接触による凍結濃縮, 凍結希薄化技術の研究を行った。本報告においては, 液液直接接触の方法が凍結濃縮の装置において一回の操作で高濃度の濃縮液を得ることができ, 装置単純化の可能性のあることを示した。また, 気液直接接触の方法では, 経済的なバイオマスエタノールの濃縮方法として適用した場合の, 試験の空気量と濃縮倍率およびその時のエタノールの蒸発損失について示した。

キーワード: 寒冷外気, 液液直接接触, 気液直接接触, 凍結濃縮

## Abstract

Cold thermal energy resources are abundant in Hokkaido: cold air, river/sea water, snow and other resources. However the use of such resources has technical difficulties. We present methods of using the cold air (through liquid/liquid- and air/liquid- direct contact means) for freeze concentration. In this report, the following results are obtained: We report here that high solute concentration per one operation cycle was obtained by a liquid/liquid direct contact method. This indicates that we may be able to make a more simplified freeze concentration equipment than existing ones. Regarding air/liquid direct contact method, a biomass ethanol concentration experiment was conducted. Air volume, solute concentration ratio, and ethanol vapor loss are shown.

KEY-WORDS: cold winter air, liquid/liquid direct contact, air/liquid direct contact, freeze concentration

## 1. はじめに

各種環境問題の深刻化の中にあって, 環境調和型の技術の開発が急務である。寒冷地北海道には, 寒冷外気・海水・河

川・地下水・土壌・雪等の寒冷地冷熱源がある。これら寒冷地冷熱源は, エネルギーポテンシャル(冷熱量, 温度, 地域面積)の非常に大きな自然エネルギー資源と考えられる。寒冷地冷熱源の利用技術の開発・集積は, 本道にとって必要なことと考えられる。しかし, 寒冷地冷熱源の利用は, 技術的(冷熱源の特性抽出視点, 新規提案, また技術的可能性)に未発達であり, このため産業的および利用の価値が十分には認

事業名: 一般試験研究

課題名: 直接接触による寒冷外気の利用に関する研究

識されている状況になく、普及・発展していない。

本研究は、寒冷地寒冷外気を利用した高熱効率な氷利用の方法の研究を行う。寒冷外気は、上記他の寒冷地冷熱源に比べ最も低温度が得られ、また偏在性のない冷熱源特性を持つ。しかし、寒冷外気からの氷利用の技術は、外気の伝熱抵抗、氷の伝熱抵抗等の問題点を抱えている。本研究では、上記問題点を解決するため、被凍結溶液への寒冷外気の直接接触による氷生成、また寒冷外気により冷却された不活性不凍液の被凍結溶液への直接接触による氷生成の研究を行った。上記方法は、溶液の凍結濃縮、また凍結希薄化(廃液の処理)等への利用が考えられる。なお、上記不活性不凍液とは、被凍結溶液に不混合な液体であり焼却廃液の処理においては灯油等が考えられる。

## 2. 寒冷外気の利用

寒冷外気冷熱エネルギー(低温度側)による溶液の凍結(高温度側)において寒冷外気への放熱量  $Q$  [kJ/h]の影響要因としては、寒冷外気温度  $Ta$  [ ], 溶液の氷晶点温度  $Tb$  [ ] (水溶液において氷が生成し始める温度)、全伝熱抵抗  $R$  [ $m^2hK/kJ$ ] および溶液の放熱面積  $A$  [ $m^2$ ] が上げられる。また、それらの関係は、基本的には平面壁の両面の流体間の熱移動関係式である以下の式(2-1)<sup>1)</sup>で表されると考えられる。

$$Q = (Tb - Ta) \times A / R \dots\dots\dots(2-1)$$

ここで、 $R = Ra + Rl + Rm + Ri$ ,  $Ra = 1/ha$ ,  $Rl = 1/hl$ ,  $Rm = Xm/Km$ ,  $Ri = Xi/Ki$  であり、 $Ra$  は寒冷外気の伝熱抵抗 [ $m^2hK/kJ$ ],  $ha$  は寒冷外気の熱伝達率 [ $kJ/(m^2hK)$ ],  $Rl$  は溶液の伝熱抵抗 [ $m^2hK/kJ$ ],  $hl$  は溶液の熱伝達率 [ $kJ/(m^2hK)$ ],  $Rm$  は冷却面材料の伝熱抵抗 [ $m^2hK/kJ$ ],  $Km$  は冷却面材料の熱伝導率 [ $kJ/(mhK)$ ],  $Xm$  は冷却面材料の厚み [ $m$ ],  $Ri$  は水の伝熱抵抗 [ $m^2hK/kJ$ ],  $Ki$  は水の熱伝導率 [ $kJ/(mhK)$ ],  $Xi$  は水の厚み [ $m$ ] である。

以下に寒冷外気利用のための氷生成における上記影響要因の特性について検討する。

### 2.1 伝熱抵抗

図1に寒冷外気への放熱量  $Q$  の影響要因としてと思われる物質の伝熱抵抗を示した。既往の研究等を参考に寒冷外気の風速を 0 ~ 10m/s, 水を自然対流及び強制対流、氷の成長厚みを 2 ~ 200mm, 冷却面をSUS鋼としその厚みを実用的な厚みと考えられる 3 ~ 9mm とした。図1から、氷の生成における寒冷外気への放熱量においては、他の伝熱抵抗に比べ(1)寒冷外気の伝熱抵抗、また(2)氷の成長厚みの増加による伝熱抵抗が大きく、特に外気が最も大きな伝熱抵抗となることが知られる。

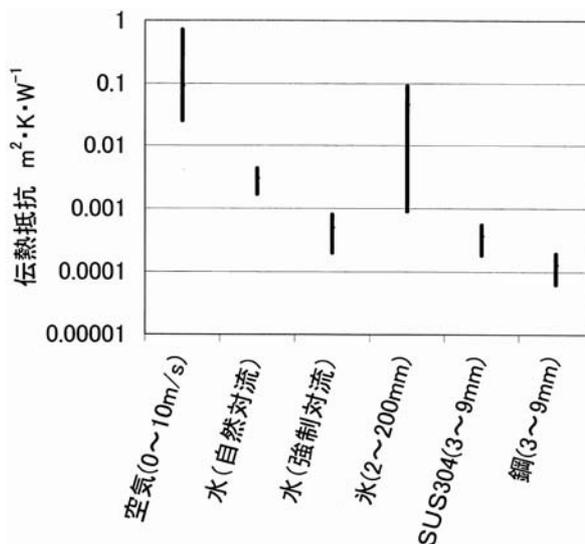


図1 寒冷外気からの氷生成における伝熱抵抗

### 2.2 温度

寒冷外気への放熱量  $Q$  の温度としての影響要因は、寒冷外気温度  $Ta$  と溶液の氷晶点温度  $Tb$  である。溶液は  $Tb > Ta$  において凍結する。また、寒冷外気への放熱量は式(2-1)から  $Tb - Ta$  に比例する。 $Tb$  は、溶質を含まない水の場合 0 であり、溶質濃度希薄液においては  $Tb \approx 0$  である。

#### 2.2.1 寒冷外気の温度( $Ta$ )

寒冷外気は、寒冷地冷熱源の中で、最も低温度の得られる(温度ポテンシャルの大きい)冷熱源である。

図2に北海道陸別における1, 2月の月平均気温(-12 )と同じ平均気温日の1日の外気温度の変化の例を示した。夜間の外気温度は、1日の平均外気温度に対して低温度が長時間維持される(このことはどの地域においても同様である)。このため夜間においては、氷の生成量が多く、また夜間電力の利用による低ランニングコストでの運転、さらに発電電力の準準化に寄与することになる。寒冷外気の利用においては、夜間時間帯の積極的利用が望まれる。

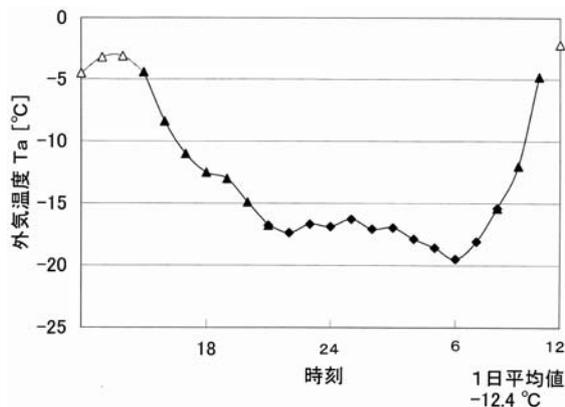


図2 陸別の冬期1日の温度変化の例

### 2.3 放熱面積・冷却面積

式(2-1)において単位溶液量あたりの放熱面積・冷却面積(以下接触面積)Aは、上記の伝熱抵抗および温度とは異なり所与の条件ではなく、自由に選択・与えることのできる条件である。しかし、一般的に接触面積は、その増加と共に冷熱移動媒体の循環ポンプ動力が増加する。寒冷外気の利用のためには、この接触面積の増加の工夫が必要に思われる。

以下に寒冷外気の利用のための接触面の違いによる各種方法を示した(図3)。

(a) プラインを冷熱移動媒体として、プラインと寒冷外気および被凍結溶液との熱交換を金属材料等を介した間接熱交換とする。

この研究として<sup>2,3)</sup>等の論文がある。

(b) 寒冷外気で被凍結溶液を間接的に冷却する。

(c) 寒冷外気で被凍結溶液を直接接点で冷却する。

(d) 不活性不凍液を冷熱移動媒体として、寒冷外気と不活性不凍液を間接熱交換、また不活性不凍液と被凍結溶液を直接接点で冷却する。

被凍結溶液と不活性不凍液の接触面積が大きく、また揮発性成分の損失のない方法となる。

上記において(c)および(d)は、単位循環ポンプ動力に対する被凍結溶液への冷却接触面積を著しく増加させる。

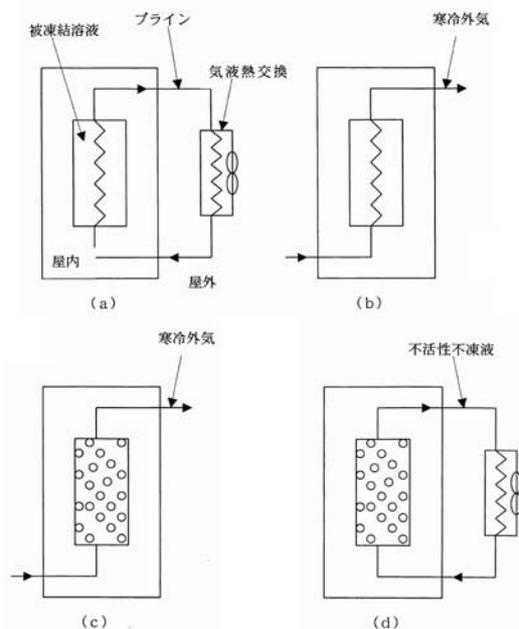


図3 外気冷熱の吸収方法

## 3. 液液直接接触の研究

ここでは、本液液直接接触法(上記(d)の方式)の各種実験の中から被凍結溶液とその溶液に不混合な冷却された不活性不凍液(以下FN)を直接接点させ凍結濃縮させた場合の生成する氷スラリーの濃度の試験について記す。

凍結濃縮技術は、基本的には溶液から氷晶を生成する氷晶生成部と氷晶と氷晶付着液を分離する分離部から構成されている<sup>4-7)</sup>。上記氷晶生成部の多くは、氷晶と溶液の混在した攪拌槽で氷晶の成長を行う攪拌槽式が用いられる。この攪拌槽式は、混合物の分離部への移動のための流動性や(分離水の溶質濃度を低下させる)大粒径の氷晶を生成するためには有効な方法である。しかし、この方法は冷却時間と共に溶液中の氷晶の割合が多くなり攪拌が困難になる<sup>8-10)</sup>。攪拌が行いうる氷晶スラリーの限界濃度は、最大限35%ほど(濃縮倍率は約1.5倍)とされる<sup>11)</sup>。このため目的濃度の濃縮液を得るために攪拌槽式では、多段化、また分離後の濃縮液の攪拌槽へのリサイクルの方法が取られる。したがって、多くの稼動中装置の操作条件を、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装置の構造、操作を複雑としている<sup>12, 13)</sup>。

本方法の液液直接接触では、溶液中における氷の生成が被凍結溶液とFNの混合液の中で行われる。このため、上記の溶液中の氷晶スラリーの割合を小さくでき、一回の操作の濃縮倍率および分離効率を高くできると考えられる。

### 3.1 試験方法および条件

試験手順および生成物の挙動を以下に記す(図4)。

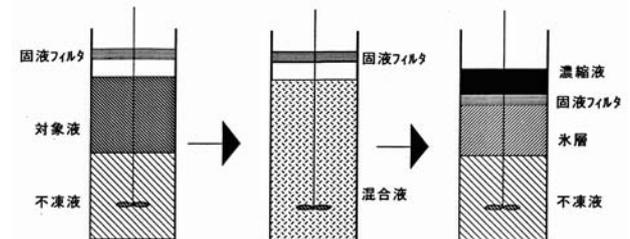


図4 液液直接接触試験

#### (1) 攪拌混合

円筒容器を低温室に置き被凍結溶液を入れる。その後冷却したFNを供給し攪拌機により攪拌混合(液液直接接触)する。なお、FNは被凍結溶液よりも比重の大きな液を用いている。

FNの供給と攪拌混合中に容器内へ氷が生成し、被凍結溶液が濃縮される。容器内は、氷、濃縮液、FNの3成分の混合状態となる。

#### (2) 攪拌の停止

攪拌の停止と同時に比重の軽い濃縮液が急速に上昇し、容器内液の最上部に蓄積される。一方、生成した氷は、海綿状となっており、攪拌停止後ゆっくりとFN液中を上昇する。

#### (3) 固液フィルタ

容器液外の上部に配置した固液フィルタを攪拌終了後に混合液中を下降させる。

下降した固液フィルタは、濃縮液と氷を分離し容器の上層に濃縮液、中層に氷層、下層にFNの構成とする。

(4) 濃縮液と氷層の取り出し

容器を傾け濃縮液を排出する。次に、固液フィルタをはずして氷層とFNを一緒に排出する。排出されたFNを含んだ氷層は、室温で融解し氷融解液とFNを比重差により自然分離する。

試験に用いた機器および条件は以下である。

- ・試験溶液：塩化ナトリウム水溶液1.6～5 wt%
  - 濃度測定：電気伝導率計(東亜電波工業株, CM-21P)
  - 原液量：300～450mL
  - 原液初期温度：0
- ・不活性不凍液：フロリナート(住友3 M)
  - 不活性不凍液量：700～1,500mL
  - 不活性不凍液初期温度：-8～-20
- ・試験容器寸法：円筒内径85mm×高さ460mm
- ・溶液攪拌方式：パイプ型攪拌翼，プロペラ型攪拌翼(4枚翼)，スター方式およびそれらの併用
- ・低温室温度：-8～-10

3.2 試験結果と考察

図5に上記試験の一例としての原液，濃縮液，氷層の濃度，容量の関係を示した。

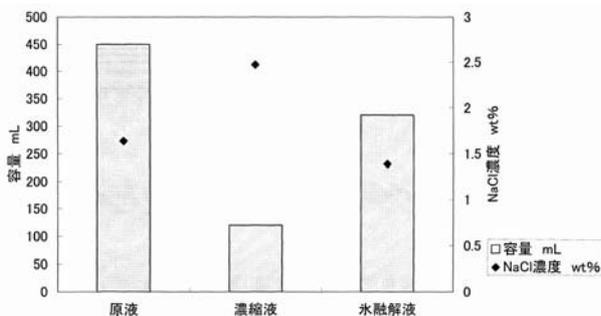


図5 試験例

図6に試験の原液濃度  $C_{fL}$  1.64～5 wt%における氷晶スラリー濃度  $I[-]$  とその時の濃縮倍率  $\alpha_{CL}[-]$  の関係を示した。

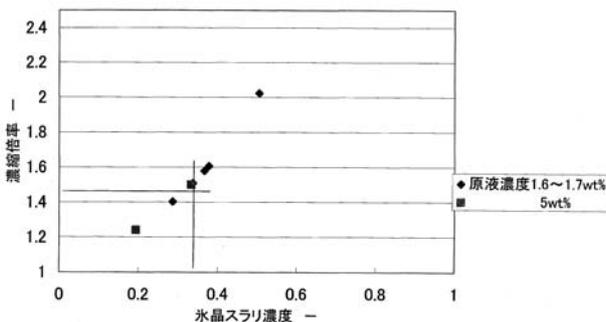


図6 氷晶スラリー濃度および濃縮倍率

ここで、氷晶スラリー濃度  $I$  とは、得られた被凍結溶液中の純粋な氷の重量割合であり以下により算出される。

$$I = 1 - C_{fL} \cdot C_{CL}^{-1} \dots\dots\dots (3-1)$$

$C_{fL}$  は原液の溶質濃度 [wt%],  $C_{CL}$  は濃縮液の溶質濃度 [wt%] である。

また、濃縮倍率  $\alpha_{CL}$  とは、原液濃度に対する濃縮液の濃度の比であり以下により算出される。

$$\alpha_{CL} = C_{CL} \cdot C_{fL}^{-1} \dots\dots\dots (3-2)$$

上記図の試験の結果、氷晶スラリー濃度および濃縮倍率は(氷晶スラリー濃度の最大値が0.51, 濃縮倍率の最大値が2.0である等), 既存の凍結濃縮装置の氷晶スラリー限界濃度である0.35および濃縮倍率1.5を越える結果を得た。このことは、本液液直接接触の方法が一回の操作で高濃度の濃縮液を得ることができ、凍結濃縮装置の単純化の可能性を示したことになる。

図7に上記試験の濃縮倍率  $\alpha_{CL}$  と溶質回収率  $r[-]$  の関係を示した。

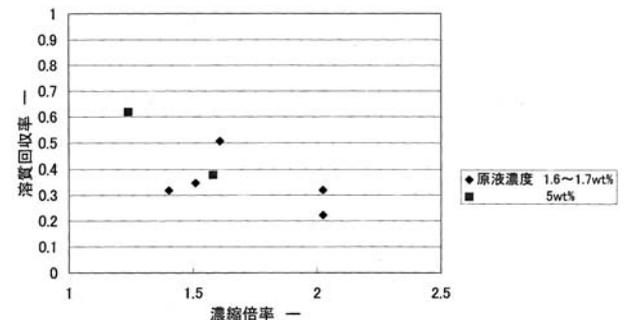


図7 濃縮倍率と溶質回収率の関係

溶質回収率  $r$  とは、原液中の溶質の濃縮液への回収割合であり以下により定義される。

$$r = (C_{fL} - C_{iL}) \cdot C_{CL} \cdot (C_{CL} - C_{iL})^{-1} \cdot C_{fL}^{-1} \dots\dots\dots (3-3)$$

ここで  $C_{iL}$  は分離水の溶質濃度 [wt%] である。濃縮倍率  $\alpha_{CL}$  1.24～2.0に対して溶質回収率  $r$  は、0.22～0.62である。

溶質回収率  $r$  は、濃縮倍率  $\alpha_{CL}$  が増加するに従って低下する。この方法を一回の操作で、高濃度の濃縮液を得る方法として使用した場合、試験の溶質回収率はまだ全体において低い。このことは、以下の試験不備による氷層への濃縮液の混入・付着がその原因の1つと思われる。

- (1) 溶液混合攪拌後における固液フィルタの下降の遅れで一部氷が濃縮液と混合する。

- (2) 試験後の濃縮液の排出において円筒の傾け時に一部濃縮液が氷と混合する。

#### 4. 気液接触の研究

ここでは、本気液直接接触の方法(上記(d)の方式)における各種実験の中からバイオマスエタノールの凍結濃縮へこの方法を適用した場合の寒冷外気の濃縮能力、またその時のエタノールの蒸発損失について記す。

##### 4.1 試験方法および条件

試験手順および生成物の挙動を以下に記す。

- (1) 低温室に円筒容器を置きエタノール溶液を入れる。
- (2) 低温室内の一定冷却温度(-10)の空気を球状気泡管により円筒内へ供給し、被凍結溶液と空気(外気)を気液直接接触させる(図8)。

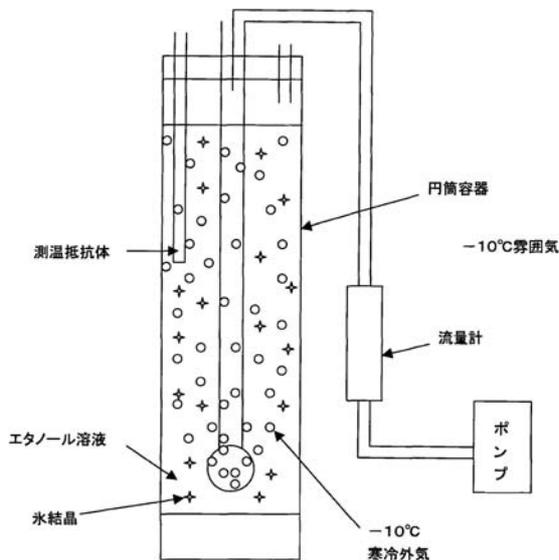


図8 気液直接接触試験

氷生成の様子は、以下の経過を取る。

試験の初期に微細氷が生成し液中をキラキラ輝き舞い始める。

次第にその微細氷の数が増加してくる。

次ぎに微細氷が成長し、氷片が液中を舞う状況となる。やがて、液全体が白濁してくる。

最後は、氷(固体)の増加により液全体の粘性が増し、液中への送気が困難となる。

試験に用いた機器および条件は以下である。

- ・試験溶液：エチルアルコール水溶液 2.1～10 %
- 濃度測定：アルコール比重濃度計(Y.O式醸造計器製造元)
- 原液量：319～900mL

原液初期温度：0～6.5

- ・試験容器寸法：円筒内径43.5mm×高さ385mm, 50mm×345mm, 65.5mm×355mm
- ・球状気泡管：(木下理化工業株, KG-30)
- ・流量計：フロートメータ(株草野科学器械製作所, KG-2)
- ・低温室温度：-10

##### 4.2 試験結果と考察

寒冷外気の溶液への直接接触の方法は、寒冷外気の空気量に対してどの程度の濃縮能力を持つであろうか。

図9に外気温度-10, 原液濃度  $C_{fa}$  2.8～10wt% における空気量割合  $W[-]$  と濃縮倍率  $\alpha_{Ca}[-]$  関係を示した。

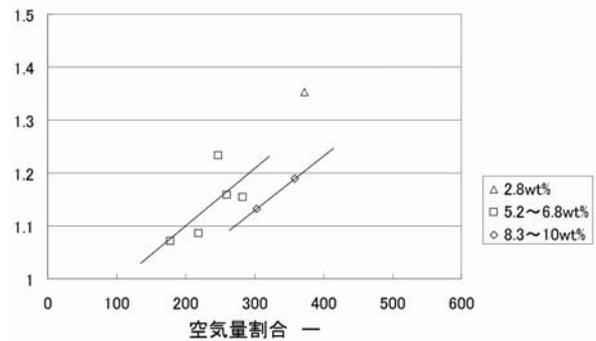


図9 空気量割合と濃縮倍率

ここで、空気量割合  $W$  とは、原液の容量に対する供給した空気量の割合であり以下により定義した。なお、ここでの空気供給量は、原液が氷晶点(凍結開始可能温度)に達してからの供給量としている。

$$W = V_L \cdot V_{ar}^{-1} \dots\dots\dots(4-1)$$

$$V_{ar} = f_r \cdot \theta_r \dots\dots\dots(4-2)$$

$V_L$  は原液容量[mL],  $V_{ar}$  は原液の氷晶点から試験終了までの空気の供給量[mL],  $f_r$  は原液の氷晶点から試験終了までの空気流量[mL/h],  $\theta_r$  は原液の氷晶点から試験終了までの時間[h]である。

また、濃縮倍率  $\alpha_{Ca} [-]$  とは、原液濃度  $C_{fa}$  [wt%] に対する濃縮液の濃度  $C_{Ca}$  [wt%] の比であり以下により算出される。

$$\alpha_{Ca} = C_{Ca} \cdot C_{fa}^{-1} \dots\dots\dots(4-3)$$

バイオマスエタノール溶液への寒冷外気 -10 の直接接触は、原液濃度  $C_{fa}$  2.8% に対して空気量割合  $W$ 372 において濃縮倍率  $\alpha_{Ca}$  1.35 の能力。また、原液濃度  $C_{fa}$  5.2～6.8% に対して空気量割合  $W$  178～283 において濃縮倍率  $\alpha_{Ca}$  1.07～1.23, 原液濃度  $C_{fa}$  8.3～10% に対して空気量割合  $W$ 303～358 において濃縮倍率  $\alpha_{Ca}$  1.13～1.19 の能力であった。

上記(図9)においては、空気量割合  $W$  が増加するに従って、濃縮倍率  $\alpha_{Ca}$  が増加し、また同じ空気量割合  $W$  では、原液濃度  $C_{fa}$  が低いほど濃縮倍率  $\alpha_{Ca}$  が高い。

バイオマスエタノール凍結濃縮への外気・溶液直接接触の適用は、エタノールの外気への蒸発損失を生むと考えられる。しかし、エタノール溶液の低温度での蒸気圧は低く、図10に示す60%エタノール溶液の蒸気圧は、-10℃では水の0℃の蒸気圧とほぼ同じであり、また水20℃の蒸気圧の1/3.3である。

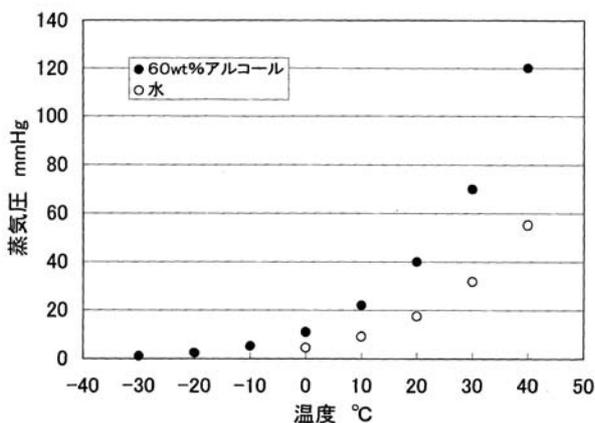


図10 低温度におけるアルコールの蒸気圧

図11に上記試験のTotal空気量割合  $W_T$  [-] とエタノールの外気への蒸発損失の割合  $L$  [%] を示した。

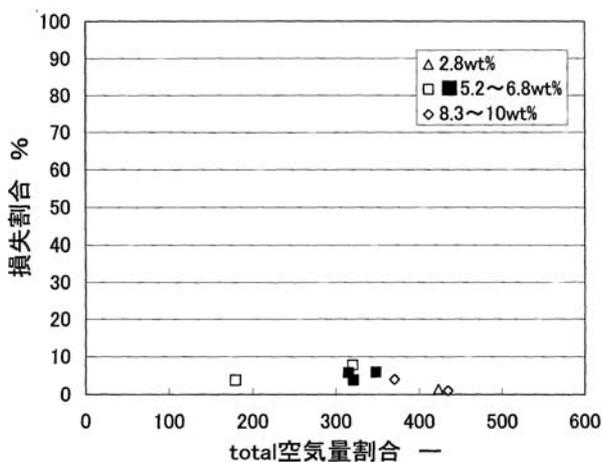


図11 蒸発損失

ここで、Total空気量割合  $W_T$  とは、原液の容量に対する原液の初期温度からの供給した空気量の割合であり以下としている。

$$W_T = V_L \cdot V_{aT}^{-1} \dots\dots\dots(4-4)$$

$$V_{aT} = f_T \cdot \theta_T \dots\dots\dots(4-5)$$

$V_L$  は原液容量[mL],  $V_{aT}$  は原液の初期温度から試験終了

までの空気の供給量[mL],  $f_T$  は原液の初期温度から試験終了までの空気流量[mL/h],  $\theta_T$  は原液の初期温度から試験終了までの時間[h]である。

また、蒸発損失の割合  $L$  は以下とした。

$$L = C_{fa} \cdot (V_{LC} \cdot C_{Ca} + V_{Li} \cdot C_{ia})^{-1} \cdot (V_{LC} + V_{Li})^{-1} \dots\dots(4-6)$$

$V_{LC}$  は濃縮液の容量[mL],  $V_{Li}$  は分離水の容量[mL],  $C_{ia}$  は分離水の濃度[wt%]である。

図11の結果は、蒸発損失が原液の初期温度の違い(0 ~ 6.5℃)等の影響を受け、その傾向のつかみ難いものとなった。

しかし、この中で条件の揃ったデータ(図11の )としての原液濃度  $C_{fa}$  5.2 ~ 6.8%, 原液初期温度0.3 ~ 4℃, Total空気量割合  $W_T$  315 ~ 348における蒸発損失割合  $L$  の平均値は、5.0%であった。

### 5. おわりに

寒冷外気、雪、河川、海等の寒冷地冷熱源は、本道特有の自然エネルギー資源と考えられる。

この中で寒冷外気は、最も低温度が得られ、また偏在性のない冷熱源特性を持つ。

本報告では、上記寒冷外気を用いた氷利用の技術において以下の指摘および試験の結果を記した。

寒冷外気の利用においては、

- (1) 氷の生成量が多く、また低ランニングコストとなる夜間時間帯の積極的利用が望まれる。
- (2) 冷熱の移動量への影響要因において、関係する伝熱抵抗の中で寒冷外気そのものが最も大きなものとなる。
- (3) 冷熱の移動量への影響要因において、被凍結溶液への冷熱の接触面積は、他の影響要因である伝熱抵抗および温度とは異なり所与の条件ではなく、自由に選択・与えることのできる条件である。

上記接触面積を格段に増加させる液液直接接触、また気液直接接触による凍結濃縮、凍結希薄化技術の試験を行った。

#### (1) 液液直接接触

(a) 既存凍結濃縮装置の氷晶スラリーの限界濃度である0.35および濃縮倍率1.5を越える氷晶スラリー濃度0.51, 濃縮倍率2.0までの結果を得、凍結濃縮装置の単純化の可能性を示した。

(b) しかし、この方法を高濃度の濃縮液を得る方法として使用した場合、試験の溶質回収率はまだ全体において低い。

#### (2) 気液直接接触

(a) 寒冷外気 - 10℃ の直接接触によるバイオマスエタノール溶液の濃縮は、空気量割合178 ~ 358において原液濃度2.8 ~ 10%に対して濃縮倍率1.07 ~ 1.35の能力であった。

- (b) また、試験におけるエタノールの蒸発損失割合の平均値は、Total空気量割合315～348、原液初期温度0.3～4において原液濃度5.2～6.8%で5.0%であった。

#### 引用文献

- 1) 千輝淳二：伝熱計算法，工学図書，pp.149 (1985)
- 2) 手塚正博・白土博康・松田従三・小幡英二・太田光治・松田 宏：寒冷外気による氷片生成装置の開発，化学工学論文集，Vol.27, No.1, pp.137-140 (2001)
- 3) J. Matsuda, H. Uchida, H. Kono, J. Himoto and M. Tezuka : Purifying livestock wastewater with a freeze—concentrating and rarefying technique, using outdoor coldness, 1999 ASAE/CSAE-SCGR Annual International Meeting, p.994073 (1999)
- 4) Deshpande, S. S., H. R. Bolin and D. K. Salunkhe : Freeze concentration of fruit juice layers, Food Technology-May (1982)
- 5) 白井義人：食品製造における凍結濃縮技術の応用，化学装置，Vol.39, pp.37-41 (1997)
- 6) 福谷敬三・隅田孝司：液状食品の凍結濃縮，冷凍，Vol. 63, No.2, pp.45-48 (1988)
- 7) Thijissen, H.A.C. : Advance in Preconcentration and Dehydration of Foods, A. Spicer ed., Applied Science Pub. LTD, pp.115-149 (1974)
- 8) 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)
- 9) 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，光琳出版，pp.122-123 (1989)
- 10) 柴田正人：凍結濃縮，食品の包装，Vol.17, No.2, pp.98-105 (1986)
- 11) 小林登史夫：凍結濃縮とその利用，冷凍，Vol.66, pp16-26 (1991)
- 12) 手塚正博・松田従三・小幡英二・松田 宏・鈴木義克・城田博昭・西岡 健：連続型凍結濃縮装置の開発，化学工学論文集，Vol.28, No.4, pp.473-477 (2002)
- 13) 手塚正博・松田従三・小幡英二・松田 宏・鈴木義克・城田博昭・西岡 健：連続型凍結濃縮装置の原液処理量および分離効率，化学工学論文集，Vol.29, No.5, pp.707-710 (2003)