

## 超音波を用いた凍結濃縮分離法について

愛媛大学工学部応用化学科

川崎健二

### 1. はじめに

不純物を含んだ水を凍結すると、純度の高い氷が生成して不純物が液中に濃縮されていく。したがって、不純物が目的生成物の場合は凍結という方法によって目的成分を濃縮分離することができ、ジュースの濃縮等に用いられている。一方、氷が目的成分の場合の例としては、海水の淡水化等がある。いずれの場合も、その効率はいかにして純粋な氷を作って不純物を分離・濃縮するかということに依存している。

この凍結濃縮分離法には、大きく分けて次の2つの方法がある。

(1) **界面前進凍結濃縮法**<sup>1、2)</sup>: 冷却壁面を介して氷を壁面上に層状に順次凍結させる。凍結条件を制御し易いので純粋な氷が得られ、また、凍結部分と未凍結部分を分離するのが容易である。

(2) **懸濁結晶法**: 冷却液中に多数の氷の粒(氷晶)を析出させ、それを分離、洗浄する。この方法を用いた海水の淡水化については、白井<sup>3)</sup>が蓄熱と組合せることによって熱を有効に利用するやり方を報告している。

本セミナーでは、(1)の**界面前進凍結濃縮法**を用いて実験した結果に基づいて、できるだけ純粋な氷を生成させて液中の不純物を効率よく濃縮させる方法について述べることにする。

純粋な氷を作るためには、単に凍結するよりも凍結する氷の界面付近を激しく乱した方が良いことが分かっている。しかし、氷の生成速度が速い条件下で、純粋な水を得ることは依然として困難なことである。

佐藤、石橋<sup>4)</sup>は、水-氷界面における固形物粒子の排除について実験して、粒子の密度と直径が小さく、粒子表面が粗い方が凍結界面に取り込まれ難いことを報告している。

Halde<sup>5)</sup>は、未凍結部分をプロペラで攪拌して氷の界面付近を乱してやることによって濃縮効率を向上させる実験を行っている。その結果、最良の凍結濃縮法は、まず凍結速度を遅くすることであるが、速度が速い場合(30 mm/h)であっても、攪拌しながら凍結すれば凍結濃縮の効果が上がることを見いだした。また、粒子径が大きい方が、また粒子濃度が低い方が凍結濃縮分離し易いことも明らかにした。

氷の界面付近を激しく乱す方法として上記の様な Halde の用いたプロペラによる攪拌は可動部が大きくて複雑であるため、洗浄等の操作が煩雑で手間がかかると考えられる。そこで、我々はそれに代わる攪乱法として超音波照射法を採用することにした。超音波照射では照射機のホーンを僅かに液に浸す程度で効果があり、装置の洗浄等の操作も容易になると考えられる。

本セミナーでは、各種溶質の存在条件および濃度を変化させて、超音波を照射しながら凍結濃縮分離した場合の濃縮効率の変化を調べた。

### 2. 実験装置および方法

Halde<sup>5)</sup>および宮脇<sup>1)</sup>らの装置を参考にして作製した実験装置を Fig.1 に示す。長さ 248 mm のエクステンダーを照射機と振動子の間に挿入し、照射機を冷凍機に固定し、凍結管のみを冷媒中に降下させることにより照射距離(超音波振動子と凍結界面の距離)を所定の値に保つことが出来る。0 °C の試料を 500 mL ずつ入れた内径 55 mm、高さ 320 mm のステンレス製凍結管を一定速度で -16.5 °C の冷媒中に降下させて、試料を一定速度(40 mm/h)で凍結した。

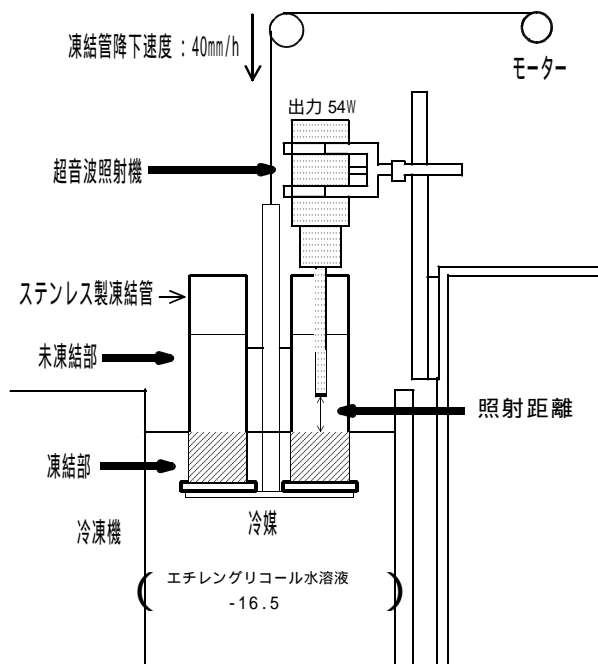


Fig.1 実験装置

所定時間後に冷媒中から取り出し、凍結部と未凍結部に分離してそれぞれの濃度と体積を測定した。凍結部は6分割して、高さ方向の濃度分布も求めた。超音波を照射しない実験も比較のために行った。

濃縮分離効率は、凍結部分の濃度をそれに対応する未凍結部分の平均濃度で割って得た分配係数で表す。この値が小さいほど溶質は凍結部分に取り込まれ難いことを示す。

### 3. 結果および考察

溶質として塩化ナトリウム(NaCl)、L-フェニルアラニン(Phe)、スクロース(Sac)の3種類を用いた凍結速度が 40 mm/h の実験結果を Fig.2 に示す。本実験のように凍結速度が 40 mm/h と速い場合は、超音波未照射の分配係数がほぼ1となっており、ほとんど濃縮分離されていない。しかし、これに超音波を照射すると、全ての溶質が氷中に取り込まれ難くなって凍結管の高さ全体にわたり分配係数は 0.25 以下と小さくなり、超音波の照射が凍結濃縮分離に有効であることが分かる。

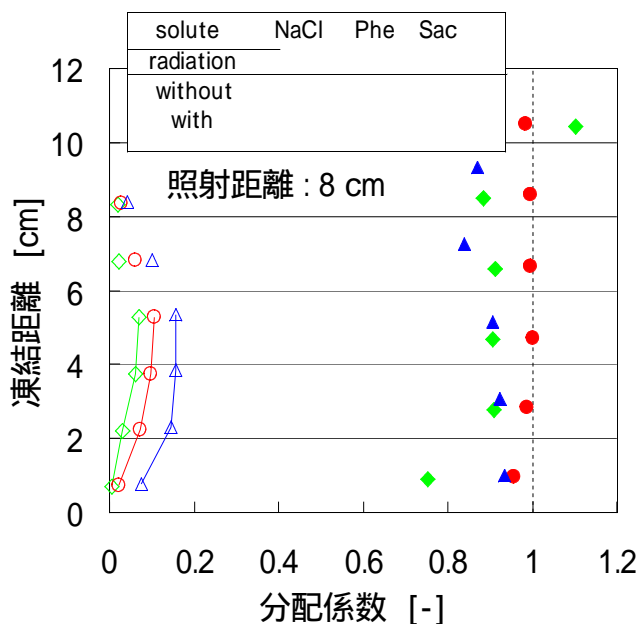


Fig.2 凍結速度が 40 mm/h における各溶質 (0.03 mol/L) の濃縮分離効率

**Table 1** に各溶質の分子量および拡散係数を示した。本実験のように各溶質が**同一モル濃度** (0.03 mol/L) で単成分の溶液を用いた場合、分配係数は全体的に  $Sac > Phe > NaCl$

Table 1 Diffusion coefficient of solutes estimated for infinite diluted solution (0 °C)

solute	molecular weight [-]	diffusion coefficient [ $\times 10^{10} \text{ m}^2/\text{s}$ ]
sodium chloride (NaCl)	58.44	6.73
L-phenyl alanine (Phe)	165.19	3.57
saccharose (Sac)	342.30	2.51

となり、溶質の分子量によって濃縮分離効率は大きく変化した。また、水溶液中での各溶質の**拡散係数** ( $Sac < Phe < NaCl$ ) とよく対応した結果になった。したがって、本操作により濃縮分離と共に物質間の分離も行える可能性があることが分かる。

Phe 単一成分の 0.01 mol/L 溶液を用いて、凍結速度のみを変化させた場合の濃縮分離効率の変化を **Fig.3** に示す。凍結速度が遅いほど分配係数は小さくなり、濃縮効率はよくなった。

NaCl、Phe、Sac の三成分を同時に溶かした溶液(各成分 : 0.01 mol/L)中の Phe について **Fig.3** と同様な実験を行った結果を示したのが **Fig.4** である。これも凍結速度が遅いほど分配係数は小さくなり、濃縮効率がよくなる。しかし、各速度間の分配係数の開きは **Fig.4** の方が大きい。

**Fig.4** と同様な三成分共存溶液における各成分の濃縮分離効率の違いを示したのが、**Fig.5** である。**Fig.2** と同様に  $Sac > Phe > NaCl$  の順に分配係数は小さくなるが、各成分間の開き(差)は小さくなった。以上より、溶液中の共存状態が変化すると濃縮分離効率が変化することが分かる。

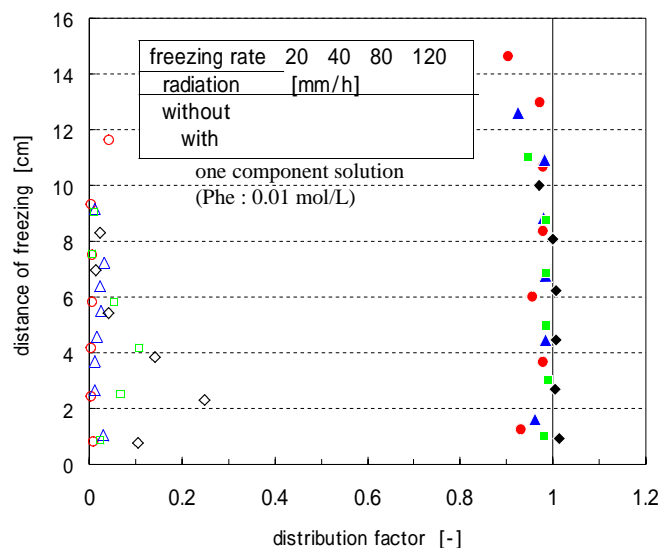


Fig.3 Phe 単一成分の 0.01 mol/L 溶液における濃縮分離効率に与える凍結速度の影響

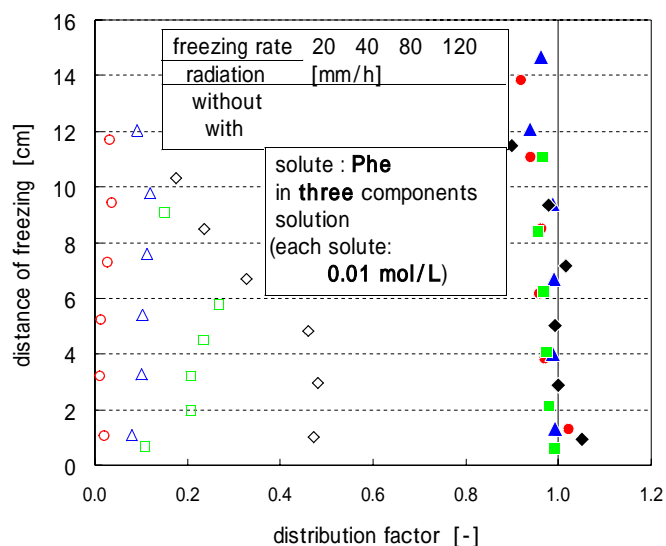


Fig.4 三成分共存溶液中の Phe(0.01 mol/L) の濃縮分離効率に与える凍結速度の影響

#### 4. まとめ

各種溶質の存在条件および濃度を変化させて、超音波を照射しながら凍結濃縮分離した場合の濃縮効率の変化を調べた結果、次のようなことが分かった。

- 1) 超音波を照射して凍結界面を激しく攪拌しながら凍結すると、濃縮分離効率が非常に良くなる。
- 2) 同一モル濃度の場合、 $Sac > Phe > NaCl$ の順に分配係数は小さくなり、分子量の小さい溶質の方が濃縮分離され易い。これは、水溶液中での各溶質の拡散係数 ( $Sac < Phe < NaCl$ )と対応した結果である。
- 3) 凍結速度が遅いほど分配係数は小さくなり、濃縮効率が良くなる。
- 4) 溶液中で、溶質の存在状態が変化すると濃縮分離効率は変化する。

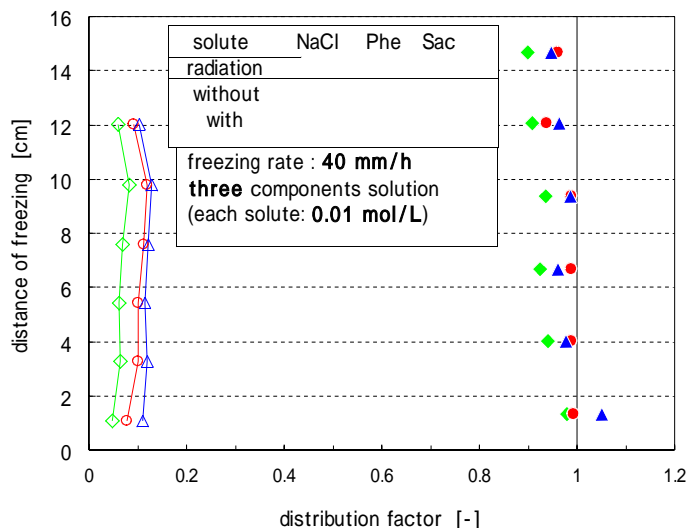


Fig.5 三成分共存溶液(全濃度: 0.03 mol/L)における各成分(各成分濃度: 0.01 mol/L)の濃縮分離効率の違い

#### 引用文献

- 1) Miyawaki, O. ; “ Analysis and Control of Ice Structure in the Freezing of Food and its Application to Food Processing, ” *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, **42**, 210-217 (1995)
- 2) Matsuda, A, K. Kawasaki and H. Kadota; “ Freeze Concentration with Supersonic Radiation under Constant Freezing Rate -Effect of Kind and Concentration of Solutes-, ” *J.Chem.Eng.Japan*, **32**, 569-572 (1999)
- 3) 白井義人 ; “ 凝集氷結晶の生成と海水淡水化への応用, ” *ケミカル・エンジニアリング*, **40**(5), 41-46 (1995)
- 4) 佐藤敦久, 石橋良信 ; “ 上水汚泥の凍結融解処理に関する研究, ” *水道協会雑誌*, No.519, 12-23 (1977)
- 5) Halde, R. ; “ Concentration of Impurities by Progressive Freezing, ” *Water Reserch*, **14**, 575-580 (1979)