

## 放射製氷プロセスによる不凍液濃縮の試行

沖田七海<sup>1</sup>, ○村田隆太郎<sup>1</sup>, 岡本忠次<sup>1</sup>, 杉原幸信<sup>2</sup>, 上村靖司<sup>2</sup>  
 (1:長岡技術科学大学大学院工学研究科 2:長岡技術科学大学機械系)

## 1. 緒言

不凍液（ブライン）は冬期においても凍結しないという性質のため、車のエンジンや冷暖房装置の内部を循環する冷却液として使われている。また、食品加工現場において食品の衛生管理や長期保存のため、冷凍庫などの大型の冷却設備にも不凍液は用いられている。しかし、長時間の使用中に結露水の混入などにより不凍液の濃度は低下していく。濃度の低下した不凍液は、凝固点が上昇して冷却能力を維持することが困難となる。そうなると不凍液の交換、廃棄が必要となる。不要となった不凍液は産業廃棄物として処理しなければならない。そこで、低下した冷却能力を回復させるために、水分を蒸発させて濃縮することで再利用する方法もあるが、濃縮効率は低く加熱のためのエネルギー消費も大きい。結果として多くの場合、不凍液は産業廃棄物として処理されている。本研究室で開発された放射製氷プロセスを用いて不凍液を凍結濃縮する方法について試行した結果を報告する。

## 2. 放射製氷装置の概要

実験に用いた放射製氷装置の概略図を図 1 に示す。2°Cの低温室に置かれた放射製氷装置は製氷ユニットと水槽(50×50×145 mm)から構成されており、製氷ユニットは内層と外層に分かれている。水槽に濃度の薄まった不凍液を満たし、空気が入らないように製氷ユニットで蓋をする。内層内には前室(20°C)にある低温循環水槽から冷媒(-10°C)が流れており、冷媒により冷やされた内層下面のアルミ板が水槽内の濃度の薄まった不凍液の熱を奪い取り、外層下面の亚克力板直下から水槽の底に向かって一方に氷が成長する仕組みとなっている。なお、内層と外層の間には 3 mm の隙間があり、これにより放射冷却が優位な状況を実現している。

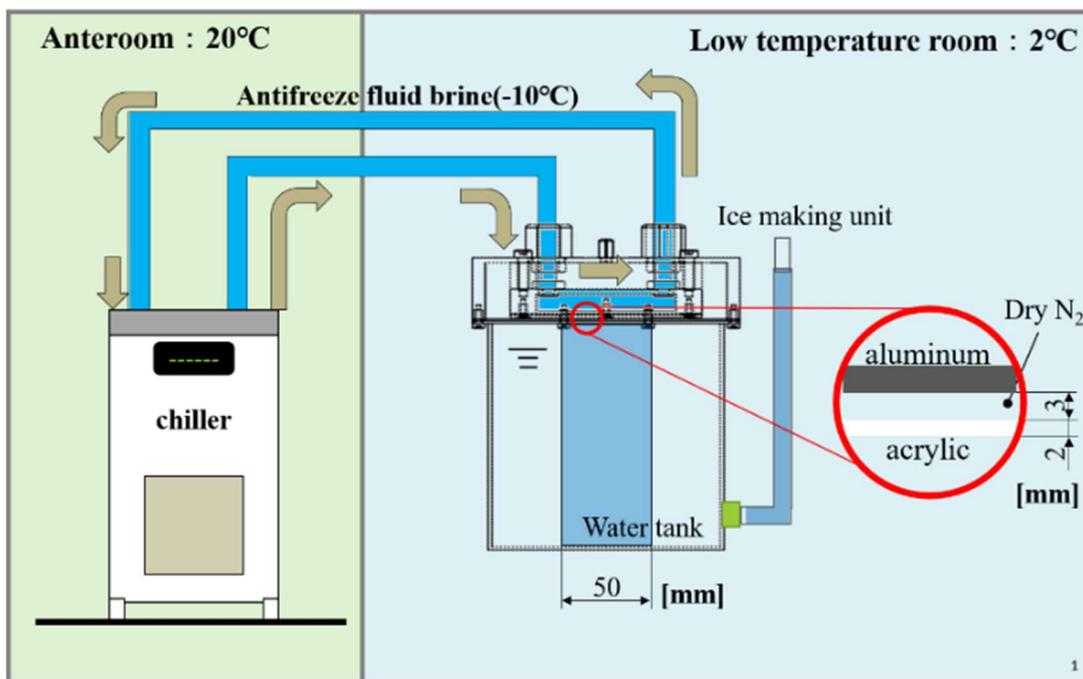


図 1 放射製氷装置の概要

### 3. 不凍液

実験では、不凍液としてショーワ株式会社のショウブラインブルー<sup>(1)</sup>を希釈して使用した。不凍液の凍結温度と濃度の関係を図 2 に、成分情報を表 1 に示す。また、目的とした濃縮後の不凍液濃度 34 vol%と凍結温度-20℃を図 2 に破線で示す。

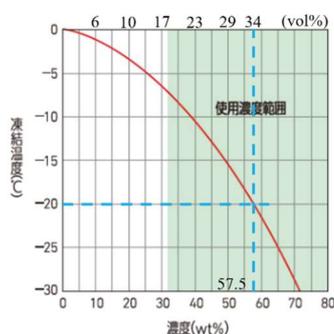


図 2 不凍液の凍結温度

表 1 不凍液の成分

成分	含有量 [%]
エチレングリコール	74 ~ 76
水	20 ~ 22
ホウ酸ナトリウム	< 1

### 4. 濃度測定

実験では、ブライン濃度屈折器(MASTER-BR)を使用した(図 3)。ブライン濃度屈折器を用いることで、グリコール系熱媒体の濃度と凍結温度を確認することができる。図 3 の(a)に不凍液を数滴滴下し、(b)ののぞき穴から図 4 の目盛りを読むことで濃度測定が可能である。今回使用した不凍液は主成分がエチレングリコールのため、図 4 の右側の目盛りを読むことで不凍液の濃度測定が可能である。



図 3 MASTER-BR

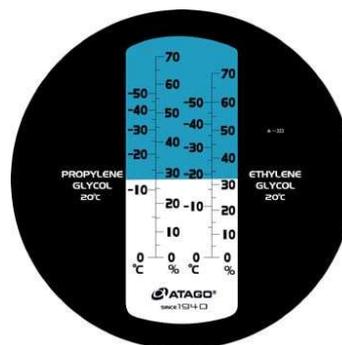


図 4 濃度計の目盛り

### 5. 多方向からの凝固による不凍液の凍結濃縮

細かい粒子状物質を含む液体が凝固するとき、微粒子は凝固の進行に伴い掃き出され、粒子を含まない凝固層を形成する掃き出し現象が起きる<sup>(2)</sup>。この掃き出し現象により、不凍液の濃縮ができるかどうか、単純に低濃度不凍液を入れた容器を冷凍庫に入れて確認する実験を行った。

特に断熱を施していないアクリル水槽(150×150×200 mm)に低濃度不凍液をおよそ 2.2 L 注ぎ、-20℃に設定された冷凍庫へ入れて凍結させた。不凍液にはショーワ株式会社のショウブラインブルーを用い、実験前の初期濃度は、15~20 vol%の範囲(凍結温度-10℃以上)とした。この場合、容器は断熱されていないためすべての方向から冷却されることとなり、多方向から氷が成長すると見込まれる。

図 5 に 362 分間、冷凍庫で冷却した後の不凍液の様子を示す。水槽内の低濃度不凍液は、冷気に触れている水面から、また冷気が伝わる水槽外壁から冷却されて、凍結が進む。図 5 を見ると、周囲から凍結が進んで中央部分は液体のままだった。水槽外周から 10 mmほど内側の部分はシャーベット状に凍っており、完全な氷にはなっていなかった。これは、冷却温度が高かったということ。さらに、多方向からの冷却だったため、凍結時の掃き出し現象による水分と不凍液の分離が十分になされなかったことが原因ではないかと考えられる。

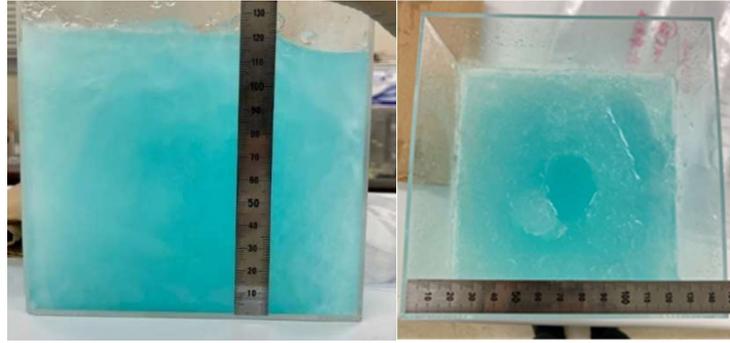


図5 冷却後の不凍液の様子

初期濃度を変えて行った4回の実験結果を表2に示す。初期濃度(図6実線)と濃縮後の不凍液の濃度(図6○), 凍結部の濃度(図6●)の関係を図6に示す。全ての実験において, 凍結後は不凍液の濃度が上がり, 氷となった部分の不凍液の濃度が下がる結果となった。このことから, 掃き出し効果により不凍液の未凍結部分で, 濃縮が実現できていることがわかる。4回の実験結果を比較すると, 初期濃度が低いほど濃度の増加量が上昇する結果となった。しかし, 濃度の割合は5 vol%未満であり, 目的としていた34 vol%に対しては不十分であった。

表2 実験前後の不凍液の濃度変化

Initial concentration [vol%]	Concentrated brine [vol%]	Ice [vol%]	Increase in concentration [vol%]	Time [min]
16.5	21.2	14.7	4.7	362
17.5	21.2	16.0	3.7	371
18.0	21.0	17.5	3.0	300
19.0	20.5	18.0	1.5	240

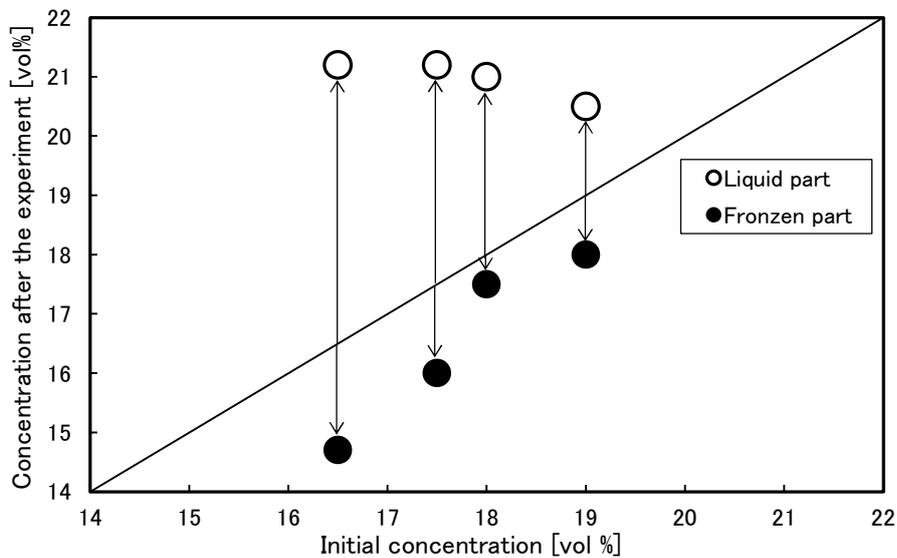


図6 濃縮後の不凍液の濃度

## 6. 一方向からの凝固による不凍液の濃縮

不凍液を効率よく濃縮するために, 一方向凝固を容易に実現できる放射製氷技術<sup>(3)</sup>を応用した。濃度が低下した不凍液を上方から下方に向けて凍結させ, その氷を取り出すことで低濃度の不凍液を濃縮する実験を行った。不凍液の水面温度を-14°Cとして5日間濃縮を行った結果を図7に示す。図7は放射冷却ユニットの濃縮によりできた凍結部(氷)の高さと, 不凍液の濃度(図7●), 不凍液濃度の理論値(図7実線)を示す。ここで, 図7の不凍液濃度の理論値は式(1)を用いて導出した。式(1)の $h_0$ は水槽の高さ(mm),  $c_L$ は濃縮された不凍液の濃度(%),  $c_F$ は凍結部の濃度(%),  $c_0$ は不凍液の初期濃度(%)である。

$$\text{理論値 } h_F = \frac{h_0 \times (c_L - c_0)}{c_0} \quad (1)$$

放射冷却面を-14°Cにした放射製氷では、不凍液の上方から下方に向かって凍結が生じ、氷(およそ 50×50×45 mm)を得た。

初期濃度 16.0 vol%に対して、濃縮された不凍液の濃度は 20 vol%となり、4 vol%濃度を上昇させることが出来た。濃縮時間を変化させながら6回測定した本実験では、濃縮された不凍液濃度は凍結部(氷)の成長に伴い、理論値(図7実線)とおおむね一致する結果となった。一方、凍結部(氷)の不凍液濃度はおよそ 5.0 vol%となり、11 vol%濃度を低下させることができた。そして冷凍庫での実験で得られた 14.7 vol%よりも低濃度の氷となった。

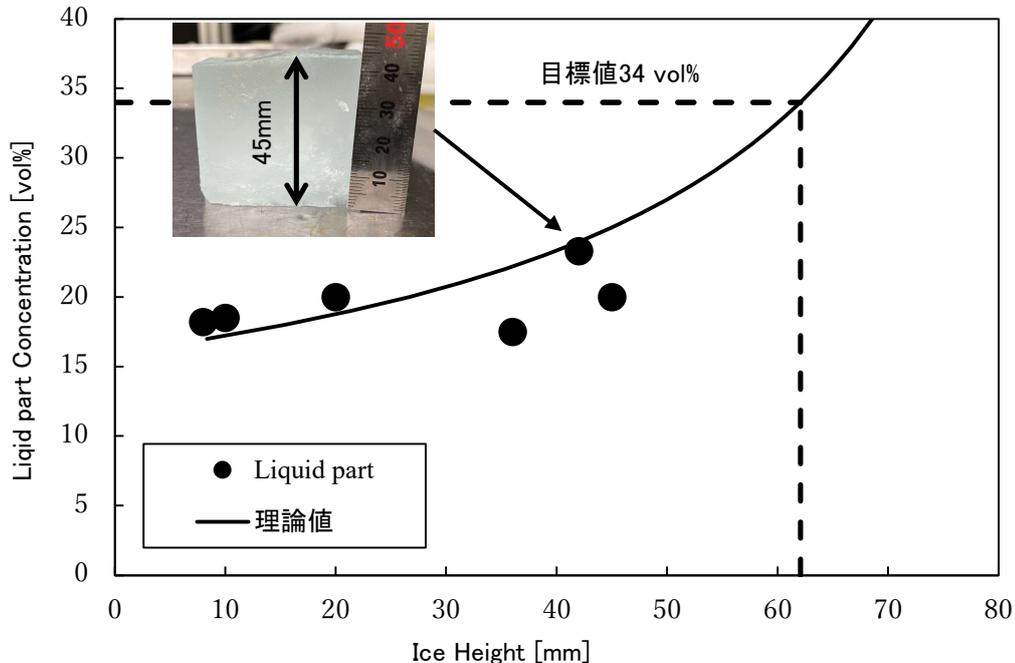


図7 放射冷却ユニットで濃縮した不凍液の濃度変化

## 7. 結言

溶液を凍結させるときに生じる掃き出し現象を利用し、濃度の低下した不凍液の濃縮を試みた。冷凍庫内で水槽及び水面などの周囲から中心に向かって凍結させた結果、すべての初期濃度において、凍結後は不凍液の濃度が上昇し、凍った部分の濃度は低下した。このことから、多方向からの凝固においても掃き出し現象によって不凍液をある程度濃縮できることがわかった。また、不凍液を効率よく濃縮するために、一方向凝固を容易に実現できる放射製氷技術を応用して凍結濃縮を試みた。冷凍庫での実験結果と比較すると、濃縮効果は冷凍庫には劣るが、凍結部の不凍液濃度は大きく低下した。そのため、放射冷却を利用することで、より効果的に不凍液の濃度を高めることができる可能性を示した。

## 文献

- (1) ショーワ株式会社 HP, 「一般工業用・食品工場用ブライン」 (2023年4月21日)  
<http://www.showa-ind.co.jp/brine01.html>
- (2) 青木和夫, 赤堀匡俊, 鈴木良明, “凝固時における溶存気体の掃き出し・捕捉現象”, 環境工学総合シンポジウム講演論文集, 13巻 (2003), pp. 287-288
- (3) 上村靖司, 星野真吾, “放射冷却による製氷過程の観察” 日本雪氷学会誌雪氷, 70巻, 5号 (2008), pp.477-485
- (4) 沖田七海, 岡本忠次, 杉原幸信, 上村靖司 (2023年): 放射製氷プロセスによる不凍液濃縮の試行