

三層凍結プロセスシミュレーションモデルを用いた コーヒー水溶液の凍結挙動予測

¹東京大学大学院農学生命科学研究科, ²東京大学生産技術研究所
上西 浩史¹, 荒木 徹也¹, 白樫 了², 上野 茂昭¹, 相良 泰行²

Simulation for Freezing Process of Coffee Solutions with Three-Phase Freezing Model

Kouji KAMINISHI¹, Tetsuya ARAKI¹, Ryo SHIRAKASHI², Shigeki UENO¹ and Yasuyuki SAGARA²

¹Dept. of Global Agricultural Sciences, Graduate School of Agricultural and Life
Sciences, The University of Tokyo, 1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8657, Japan

²Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505, Japan

In order to demonstrate the validity for aqueous solutions, "Three-Phase Freezing Model" was applied to coffee solutions. The one-dimensional freezing processes of 10, 20, and 40% solutions have been numerically simulated based on the thermo-physical properties as well as the phase diagram obtained by DSC-method, while the freezing experiments were carried out in the similar conditions to those of the simulation. The results showed that the experimental and simulated freezing curves were in good agreement, and that the phase diagram and eutectic temperature of a solution were important for accurate prediction. Then, it is concluded that the freezing model was proved to be applicable in the concentration range of 0~40%. (Received for publication August 30, 2003)

1. 緒 言

食品材料を対象とした凍結操作の最適化を検討するためには、材料中の凍結挙動を定量的かつ正確に予測することが必要とされ、今日までに移動現象論の観点から数多くの凍結現象予測に関する数値モデルが提唱されている。特に、コンピュータによる数値解法の発達した現在では、熱伝導方程式 (Fourierモデル) を有限差分法で解く手法が一般的に用いられる。

一方、著者らは白樫ら (1995)¹⁾ が提唱した生体組織の凍結プロセスを一次元的に数値計算するセルモデルを簡略化し、新たに溶液系材料を対象とした

「三層凍結プロセスシミュレーションモデル」を開発した²⁾。本報告では、本モデルの有用性を検証するために、溶質濃度の異なるコーヒー水溶液を供試材料として凍結実験を行うとともに、本モデルによるシミュレーションを実施し、実測値と計算値を比較することにより当該凍結モデルの妥当性について調査した結果を報告する。

2. 数 理 モ デ ル

2. 1 三層凍結モデル

Fig. 1 に三層凍結プロセスシミュレーションモデルの概念図を示す。凍結プロセスは Tien ら³⁾ が提唱した移動境界層モデルに基づき、対象材料を冷却面に近い層から凍結層、移動境界層及び未凍結層の三層に区分している。また、未凍結層と移動境界層および移動境界層と凍結層のそれぞれの境界温度は凍結点および共晶点温度で一定とし、氷結率 F_v は移動境界層においてのみ変化するものとした。さらに、

第49回低温生物工学会研究報告6。

[Key words : Three-phase freezing model, Coffee solutions, Phase diagram, Numerical analysis ; 三層凍結モデル, コーヒー水溶液, 相図, 数値解析]

(50)

移動境界層における温度分布は直線近似できるものとみなした。なお、本モデルには以下の仮定を設けている。

- ① 未凍結層と移動境界層との界面が材料表面に達すると同時に未凍結層は消滅して凍結層が形成される。
- ② 材料表面における熱流入はない。
- ③ 熱流方向は一定であり、各層間で熱交換は無く、顕熱および潜熱は全て冷却面から除去される。

以上の仮定のもとに、下記の熱伝導方程式を導入した。

$$\rho(T) C_p(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_e(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho(T) \frac{dF_m}{dt} \Delta H \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで、氷結率 F_m は材料が熱平衡状態を保ちながら凝固するものと仮定し、Fig. 2 に示す相図上の氷結曲線に従い、この原理により求められる。すなわち、氷結率は温度 T における液相濃度を $C_m(T)$ 、固相も含めた計算格子内での溶質の質量分率を C_m^* とすれば、 F_m は以下の式で表される。

$$F_m \equiv \frac{C_m(T) - C_m^*}{C_m(T)} \quad \dots\dots\dots(2)$$

なお、氷結率の体積分率と質量分率には

$$F_m = \frac{\rho_s F_o}{\rho_s F_o - \rho_l (1 - F_o)} \quad \dots\dots\dots(3)$$

の関係が成立する。

一方、本モデルでは凍結界面位置の経時変化を熱バランス式から Murray-Landis の移動温度点法⁴を用いて以下の式により計算した。

$$\frac{dR}{dt} (\rho_i^{eu} F_o^{eu} \Delta H) = \lambda_e^{eu} \frac{dT}{dx} \quad \dots\dots\dots(4)$$

さらに、移動境界層における温度勾配は冷却面温度 T_c と凍結界面温度、すなわち凍結点温度 T_o との間における温度分布に直線性が成立すると仮定することにより、Eq.(4) は次式のように簡略化される。

$$\frac{R_j - R_{j-1}}{\Delta t} = S \left\{ \frac{T_{fp} - T_{ci}}{R_{j-1}} \right\} \quad S = \frac{\lambda_e^{eu}}{\rho_i^{eu} F_o^{eu} \Delta H} \quad \dots\dots\dots(5)$$

なお、凍結界面温度は前述のように、凍結温度 T_o で一定であり、材料の凍結温度及び物性値は初期溶質濃度 C_m^* によって決定される共晶点温度における値を採用し、凍結期間中は一定であるものとする。

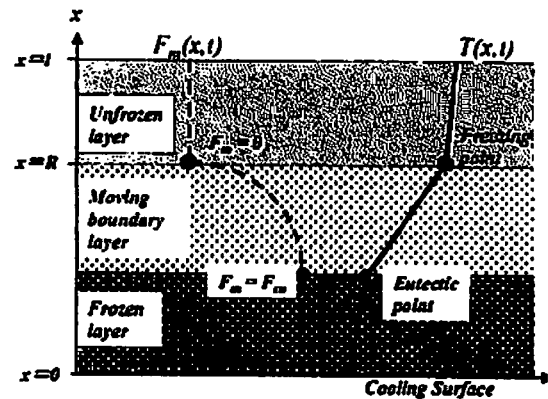


Fig. 1. Three-layer model during freezing process for aqueous solutions

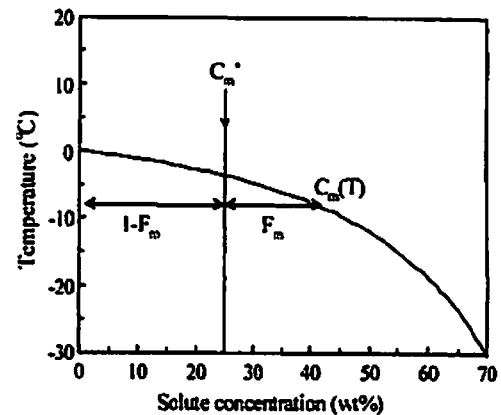


Fig. 2. Phase diagram to determine ice fraction

2. 2 計算手順

本凍結モデルによる凍結プロセスのシミュレーションは、まず、材料の熱物性値および厚さを入力して凍結界面位置の経時変化を前節で述べた Eq.(5) により計算し、凍結界面位置を時間の関数として表す。次に、凍結界面の時間回帰式、共晶点温度および相図が示す温度-平衡濃度の関係式を入力値として、Eq.(1) に示す熱伝導方程式を離散化し、これ

を完全陰解法である TDMA[®] 法を用いて数値計算する。さらに、求めた温度分布および相図が示す温度-平衡濃度の関係から氷結率分布の経時変化を求める。

3. 材料および方法

溶質濃度10, 20, および40%のコーヒー水溶液に関して凍結実験を実施した。具体的には、試料を銅底板付きアクリル製サンプルホルダ (64mm ϕ \times 20mmH) に注入し、側面及び上部をスタイロフォームで断熱した後、プログラムフリーザに設置した冷却銅板により材料底部から一次元的に凍結させた。凍結実験中は材料底部から5 mm 間隔の位置における材料内温度の経時変化を T 型熱電対にて測定した。なお、凍結実験では初期材料温度を4~15 $^{\circ}$ Cとし、プログラムフリーザを制御することにより、冷却銅板表面温度の降温速度を1 $^{\circ}$ C/min、最終到達温度を-40~-45 $^{\circ}$ Cに設定した。

一方、Fig. 4 に示す走査型示差熱量測定法 (以下、DSC 法) により測定したコーヒー水溶液の相図および熱物性値の推算値を用い、凍結実験と同様の溶質濃度、初期温度および試料底面部の温度の時間回帰式を入力値とし、コーヒー水溶液の一次元凍結プロセスにおける材料内各部の温度・氷結率分布の経時変化を数値計算し、実測データと比較した。なお、本モデルで採用したコーヒー水溶液の熱物性値^{4,5,6}は溶質、水および水の物性値から、密度および比熱は並列モデル、有効熱伝導率は Maxwell-Eucken モデル⁶により推算した。この結果、各熱物性値は氷結率の関数として表現され、また氷結率は相図によ

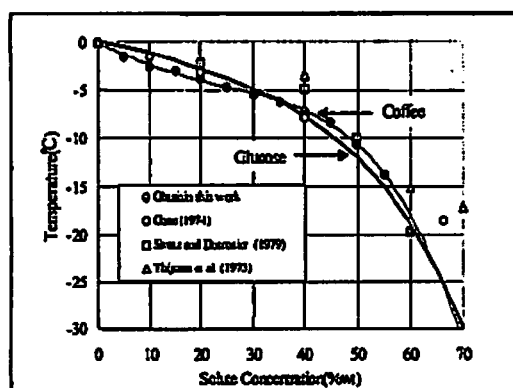


Fig. 4. Phase diagrams of coffee and glucose solutions

り定まる温度の関数で表現されるため、全ての熱物性値を絶対温度の関数として表現した。さらに、Fig. 4 に示されるように、コーヒー水溶液の凍結点降下はグルコース水溶液^{6,7} とほぼ同様であったため、シミュレーションの入力値としては、グルコース水溶液の相図の適用することとした。

4. 結果と考察

4. 1 凍結時における温度分布

Fig. 5 に10%コーヒー水溶液の凍結プロセスにおける温度分布の実測値を示した。この図に示すように、凍結点温度 T_f と共晶点 T_c 間の温度勾配は試料表面温度が T_f に到達するまではほぼ一定であり、本モデルの移動境界層における直線的温度分布の仮定に関して、その妥当性が確認された。

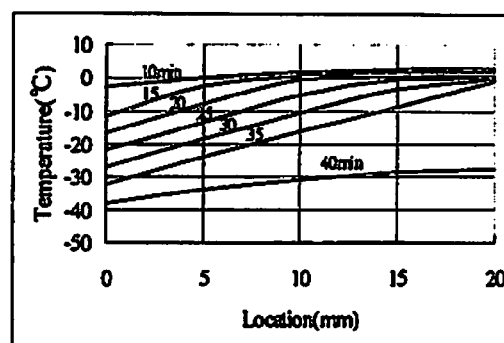


Fig. 5. Experimental temperature distribution in freezing process of 10% coffee-solution

4. 2 数値計算結果

4. 2. 1 凍結界面位置

Fig. 6 に凍結界面の位置の経時変化に関する実測値および Eq.(5) により求めた計算値を示す。ここで、凍結界面の実測値とは Fig. 5 に示した温度分布において凍結点温度 T_f に達した点の位置とした。図に示されるように、計算結果は凍結界面の実測値と良好に一致した。

4. 3. 2 凍結プロセスシミュレーション

Fig. 7 に当モデルにより計算した10%コーヒー水溶液の凍結プロセスにおける材料内温度分布の計算値および実測値を、Fig. 8 に氷結率分布の計算値をそれぞれ示した。なお、氷結率は Eq.(3) の関係から材料各部の温度に対する平衡状態での質量分率を1とした。両図に示すように、材料内各部が凍結点

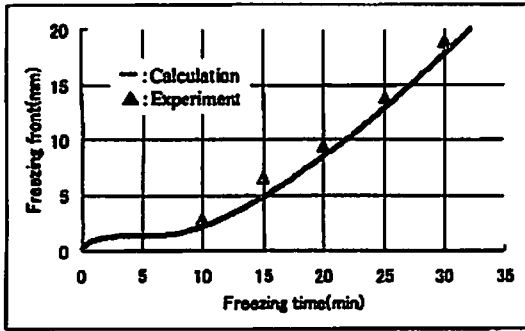


Fig. 6. Relationship between freezing time and position of freezing front

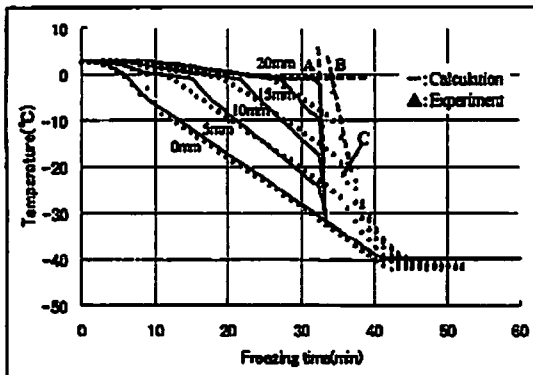


Fig. 7. Simulated and experimental freezing curves of 10% coffee solution (freezing rate: 1K/min)

に達した後、凍結の進行に伴い氷結率の値が増加し、凍結界面が試料表面の位置に到達するとともに氷結が完了し、温度も急速に低下するという凍結挙動をシミュレーションにより再現可能となった。計算結果では Fig. 7 中の点 A の凍結時間で凍結界面が材料表面に到達するのに対し、実測値のそれは点 B であった。この時間差が生じる原因は凍結進行に伴い比体積が 0.918g/cm^3 から 0.998g/cm^3 まで増加したことに起因すると推察された。そこで、材料内水分の氷結に起因する比体積の増加分を考慮して試料厚さを 20mm から 21.78mm に修正し、格子点間隔を再分割して再計算を行ったところ、Fig. 9 に示すように凍結界面到達の時間差は解消された。Fig. 9 中の 20mm とは、実際には 21.78mm の格子点を示す。この結果から、相変化に伴う体積膨張により格子点の相対的位置が凍結初期と終了の時点で変化するので、凍結挙動を予測するためには相変化による体積膨張が無視できないことが分かった。

一方、Fig. 7 の領域 C に示すように、凍結界面が材料表面に到達した後の計算値と実測値の温度降下

速度の相違は、凍結試料の有効熱伝導率を過大評価していることに因るものである。すなわち、グルコース水溶液の相図に基づき計算された材料内氷結率分布の予測精度が影響していると推察された。そこで、DSC 法により実測したコーヒー水溶液の相図より求めた温度-平衡濃度の関係式を入力して再計算した結果、Fig. 10 に示すように、全凍結期間に渡って計算結果と実測値が良好に一致した。なお、本研究ではコーヒー水溶液の共晶点温度を文献値より -25°C としたが、凍結材料の最終氷結率は共晶点温度によって決定されるため、相図と同様に共晶点温度の正確さが本モデルの予測精度に影響を及ぼすと考えられた。以上の結果から、本モデルの予測精度は共晶点温度及び相図の示す温度-平衡濃度の関係式に強く依存するものと考えられた。また、溶質濃度を 20% 、 40% に変化させて同様の比較を実施した結果を Fig. 11 および 12 に示す。両結果ともに予測値は全凍結期間に渡って実測値とほぼ一致したが、 40% の場合、氷結終了後の温度降下速度に相違が確認された。この結果、熱バランスのみで凍結現象を記述する本モデルは $0\sim 40\%$ 濃度領域において適用可能であり、より高濃度の溶液材料を対象とする場合には試料の一次元凍結による溶質の濃縮を表現する物質移動方程式を導入する必要があることが示唆された。

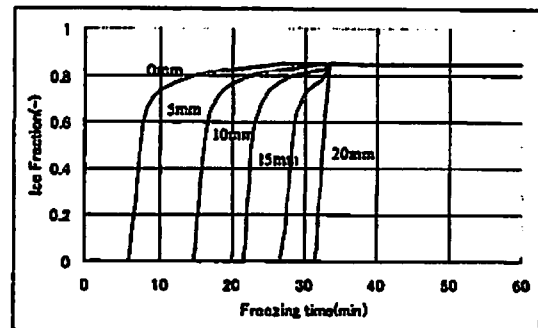


Fig. 8. Simulated distribution of ice fractions for 10% coffee solution (freezing rate: 1K/min)

5. 結 論

本研究では、溶液系食品材料を対象とした凍結プロセスシミュレーションモデルの有用性をコーヒー水溶液を供試材料として検証した。その結果を以下

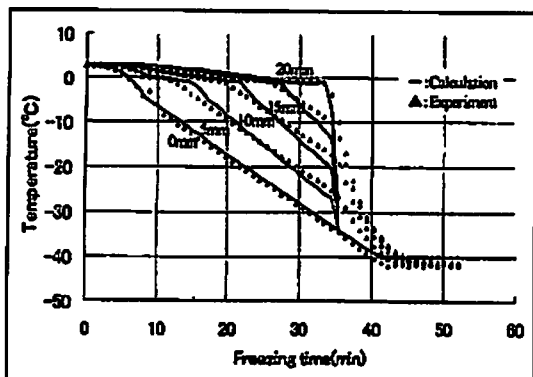


Fig. 9. Simulated and experimental freezing curves of 10% coffee solution considering volume expansion

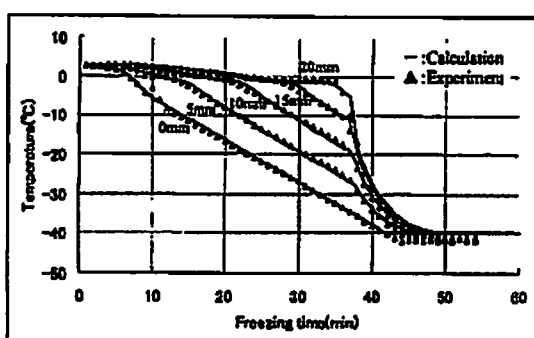


Fig. 10. Simulated and experimental freezing curves of 10% coffee solution based on coffee-solution phase diagram

に述べる。

- 1) 10, 20および40%のコーヒー水溶液の一次元凍結プロセスをシミュレーションしたところ、全凍結期間に渡って計算値と実測値はほぼ良好に一致した。
- 2) 凍結界面が材料表面に到達する時間を計算する上で凍結に伴う体積膨張の効果が無視できないことが分かった。
- 3) 本モデルにより計算される凍結温度曲線の予測精度は入力値である温度-平衡濃度の関係式および共晶点温度の精度に依存することが分かった。

参 考 文 献

- 1) 白樫, 棚澤: 機軸, B-61, 2642 (1995).
- 2) 上西, 荒木, 白樫, 相良: 低温生物工学会誌, 48,

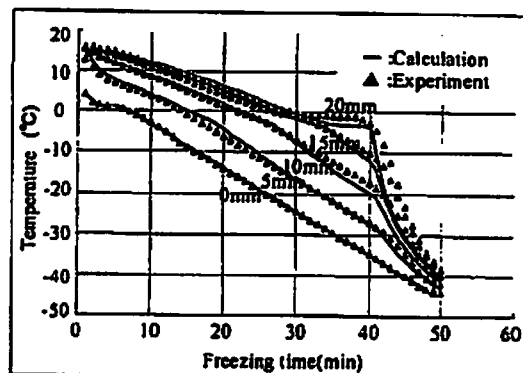


Fig. 11. Simulated and experimental freezing curves of 20% coffee solution (freezing rate: 1K/min)

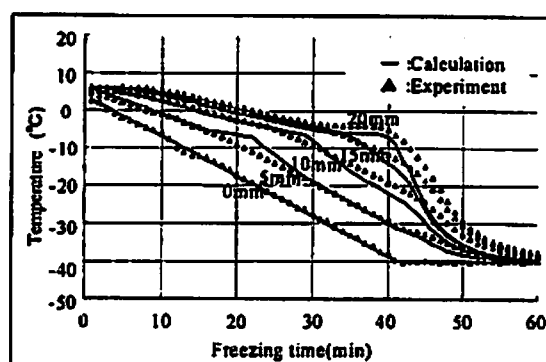


Fig. 11. Simulated and experimental freezing curves of 40% coffee solution (freezing rate: 1K/min)

119 (2002).

- 3) Tien, R. H. and G. E. Geiger: J. Heat Transfer, C-9, 230 (1967).
- 4) Murray, W. D. and F. Landis: Trans. ASME, C-81, 106 (1959).
- 5) スハス・V・バタンカー (水谷幸夫, 香月正司 訳): 「コンピュータによる熱移動と流れの数値解析」, 森北出版, 42 (1985).
- 6) Miyawaki, O. and R. Pongsawatmanit: Biotech. Biochem. and Biophys., 58(7), 1222 (1994).
- 7) Kostaropoulos, A. E. and G. D. Saravacos: J. Food Eng., 33, 101 (1997).
- 8) Sivertz, M. (ed.): "Coffee Processing, Technology. Volume 2 Aromatization-Properties-Brewing-Decaffeination-Plant Design." AVI-Westport, 147 (1963).
- 9) Clarke, R. J. and R. Macrae (ed.): "Coffee." Vol.1 Chemistry, Elsevier Applied Science, 70 (1985).
- 10) Young, F. E.: J. Phys. and Chem. 61, 616 (1957).