

# 蒸米用大釜のスケール発生防止と除去について

田中 健、清水浩美、都築正男、松澤一幸<sup>\*1)</sup>

## Prevention and removal of scale in iron pot for steaming rice

TANAKA Takeshi ,SHIMIZU Hiromi , TUZUKI Masao and MATSUZAWA Kazuyuki<sup>\*1)</sup>

The prevention of the scale growth and the removal method for attached scale in iron pot for steaming rice has been investigate. The scale growth can be prevented by adding a small amount of citric acid while steaming and after steaming with an appropriate time interval. The grown scale inside the iron pot is able to resolve mostly with citric acid and to resolve effectively with dilute hydrochloric acid cleaning.

### 1. 緒言

清酒製造過程で米を蒸すのに使用する鉄製の蒸米用大釜にスケールが発生することがある。一般にスケールは用いる水の成分、特にカルシウムやシリカが原因となる。今回、酒造メーカーから蒸米釜のスケールの発生防止と除去する方法について相談があったので、蒸米釜のスケールの発生防止と多量に付着したスケールの除去法を検討した。その結果について報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 調査試料

スケールの発生の原因となる井戸水、釜と冷却装置に発生したスケールを試料とした。

#### 2.2 実地調査

釜のスケール発生状態の下見 1 回、スケールを溶解する作業 2 回、計 3 回の実地調査を行った。

#### 2.3 スケールの分析

釜及び冷却装置に発生したスケールを電子顕微鏡で無機物の分析を行った。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 スケールの分析

スケールを X 線マイクロアナライザーで分析したところ、蒸米釜に発生したスケールはカルシウムが検出され、カルシウムが主成分であるスケールであることがわかった (Fig.1)。従って、蒸米釜のスケール防止には酸を使用することにした<sup>1-3)</sup>。酸には使いやすさの点からポットの付着物防止や食品添加物に使用されている安全性に問題のないクエン酸<sup>4)</sup>を使用した。一方、冷却装置のスケールからはシリカが検出され、シリカ系統のスケールと考えられた。

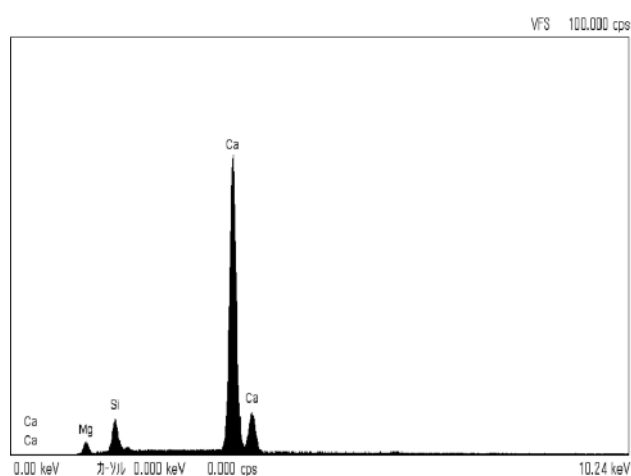


Fig.1 Chart of scale in steaming iron pot by X-ray micro-analyzer.

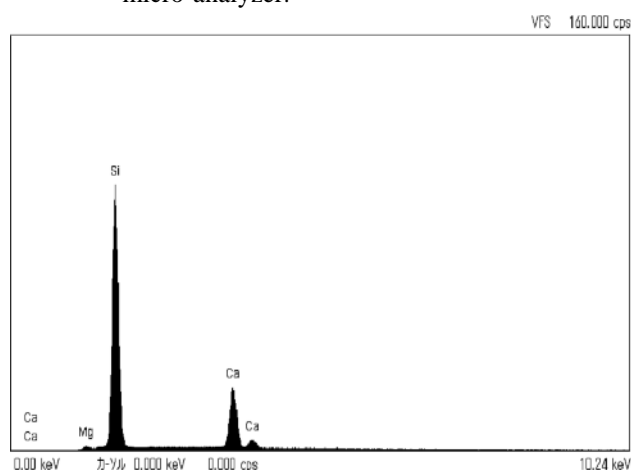


Fig.2 Chart of scale in cooling unit by X-ray micro-analyzer.

#### 3.2 水質分析

蒸米に使用している井戸水は自家の井戸から汲み上げて使用している。カルシウムを主成分とするスケールを発生させることから、カルシウムが多く含まれた硬度の高い水の可能性があるため水質分析を行った。

その結果を Table 1 に示したが、Ca 濃度は 18.7mg/l と水

\*1) 食品・毛皮革技術チーム

道水と比較しても特に高くはなかった。

**Table 1** Results of well water test.

Parameter	Result	Mesurement method
pH	7.4	pH meter
Na (mg/l)	13.4	ICP
K (mg/l)	1.3	ICP
Ca (mg/l)	18.7	ICP
Mg (mg/l)	3.9	ICP
Fe (mg/l)	<0.01	ICP
Mn (mg/l)	<0.01	ICP
Cu (mg/l)	<0.01	ICP
Zn (mg/l)	<0.01	ICP
P (mg/l)	<0.1	ICP
Si (mg/l)	11.1	ICP
S (mg/l)	3.5	ICP
NO <sub>2</sub> (mg/l)	8.8	CE
NO <sub>3</sub> (mg/l)	5.7	CE
Acidity(meq/l)	0.35	Titration
Alkalinity(meq/l)	0.62	Titration
Total hardness (mg/100ml)	3.4	Titration
Clイオン (mg/l)	10.8	Titration

ICP:Inductively coupled plasma emission spectrometer

CE:Capillary electrophoresis

### 3.3 スケールの予防

#### 3.3.1 水質の濃縮試験

クエン酸のスケール発生防止効果を見るために井戸水 100ml にクエン酸を 0~2500ppm を加え、液量が半分以下になるまでホットプレート上で加熱濃縮し、スケールの発生を見たところ、0、5、10ppm で液面にスケールの発生が見られ、25ppm 以上ではスケールの発生は認められなかった(Table 2)。

**Table 2** Prevention effect of citric acid on scale growth.

Added amount of citric acid (ppm)	Scale growth		pH	
	before	after	before	after
0	+	+	7.3	9.4
5	+	+	7.1	9.5
10	+	+	7.0	9.4
25	-	+	6.7	9.5
50	-	+	6.3	9.5
100	-	-	5.3	5.6
250	-	-	3.9	3.9
500	-	-	3.4	3.4
1000	-	-	3.0	3.0
2500	-	-	2.7	2.7

Solution was concentrated till volume less than one-half by heating before: before concentration, after: standing for 24h after concentration

しかし、一夜放置すると、50ppm でもスケールは発生していた。クエン酸 50ppm 以下の添加では加熱後の pH がアルカリ性を示し、加熱によって、主に井戸水に含まれていた炭酸が揮散してアルカリ性となり水酸化物の沈殿を生じたものと考えられる。従って、スケール発生の予防には、加熱後の pH を酸性に保持する 100ppm 以上が望ましいことがわかった。

#### 3.3.2 スケールの溶解試験

生成したスケールがクエン酸で溶解するかどうかを調べた。方法は井戸水を 10 倍濃縮し、スケールを発生させた濃縮液 10ml に 1%クエン酸溶液を濃縮前の井戸水として 5~2,500ppm となるよう加え、水で全量を 20ml (元の井戸水を 5 倍濃縮相当) とした。加熱しない場合には 1 時間放置で、いずれも沈殿物は溶解しなかったが、加熱 30 分では 100ppm で僅かに沈殿物が残ったものの 250ppm 以上では完全に溶解した(Table 3)。1000ppm に至っては加熱 10 分以内 (液温 50 程度) でも溶解した。従って、一旦発生した沈殿物もお湯にクエン酸を 250ppm 以上加えると溶解することがわかった。また、加熱後の pH は 100ppm で 5.0、250ppm で 3.7、500ppm で 3.1、1000ppm で 2.6 であった。従って、実際の釜のスケールを溶解するには、pH3.7 以下にするとスケールの速やかな溶解が可能と考えられる。しかし、釜に付着したスケールは厚みがあるので大部分を溶解するには時間を要すると思われる。

**Table 3** Effect of citric acid concentration on solubility of scale.

Added amount of citric acid (ppm)	Presence of scale	
	before	after
0	++	++
5	++	++
10	++	++
25	++	++
50	++	++
100	+	-
250	+	-
500	+	-
1000	+	-
2500	+	-

Citric acid was added to the solution which concentrated well water in 5 times. before: standing for 24 hour before heating after: after boiling for 20 min

#### 3.3.3 鉄溶解試験

クエン酸濃度 250ppm 以上、pH を 3.7 以下で加熱すると生成したスケールも速やかに溶解するが、同時に釜の鉄も溶解して釜を傷める可能性があるため、クエン酸濃度を変化させ鉄の溶解を調べた(Table 4)。

**Table 4** Effect of citric acid concentration on solubility of iron from the peg.

Added amount of citric acid (ppm)	Standing		Heating	
	(gas)	Fe (ppm)	(gas)	Fe (ppm)
0	—	<0.01	—	<0.01
5	—	<0.01	—	<0.01
10	—	<0.01	—	<0.01
25	—	<0.01	—	<0.01
50	—	<0.01	—	<0.01
100	—	0.01	—	<0.01
250	—	0.02	±	14.6
500	—	0.03	+	83.5
1000	—	9.20	++	204
2500	—	15.1	++	335

Solutions were heated till volume less than one-third half  
Concentration of iron was measured after heating

方法は、長さ 37mm、幅 2mm の鉄釘 3 本を井戸水 100ml に入れ、クエン酸を 0~2500ppm となるように加えて一夜放置した場合と 2 時間加熱沸騰させた場合の鉄の溶解を調べた。熱を加えないで一夜放置するだけでは、いずれも鉄溶解時に発生する気泡は認められなかった。また、Fe 濃度もクエン酸 500ppm の添加で 0.03ppm と Fe の溶解はなかった。2500ppm の添加では 15.1ppm であった。一方、2 時間加熱沸騰させた場合には、250ppm 以上で Fe の溶解が速く、気泡が発生した。250ppm で Fe 濃度は 14.6ppm であった。従って、Fe の溶解を少なくするためには、加熱する場合にはクエン酸の添加量を 250ppm 未満、pH3.9 以上、加熱しない場合には 500ppm 未満、pH3.4 程度に押さえることが望ましいことがわかった。

### 3.4 スケールの除去

#### 3.4.1 クエン酸によるスケール溶解試験

井戸水から生じたスケールは pH を 3.9 以下程度に維持して加熱すると速やかに溶解することがわかったが、実際に釜に付着したスケールを速やかに溶解できるかを調べた。釜に発生したスケールを乾燥させたものに塩酸、クエン酸を加えて溶解状態をみた。塩酸は常温で 0.1N 溶液でも発泡が見られ徐々に溶解した。1N 塩酸では激しく気泡が発生した。クエン酸は加熱すると激しい気泡の発生が見られた。従って、塩酸はスケールそのものに直接に散布して溶解するという用法には向いていた。クエン酸は反応が緩やかで、加熱しないと激しく反応しないものの、加熱なしでもゆるやかに反応して徐々に溶解させることが可能である。そこで、乾燥したスケール 0.5g に水 100ml とクエン酸を加えて加熱し、スケール溶解に必要な十分なクエン酸量を見たところ 2.5g-2.7g が必要であった。反応後の pH は 3.1 であった。これらのことから、釜のスケールの溶解は、pH3.0 で加熱して、速やかに大部分を溶解後、徐々に pH を上げて、冷えた状態で鉄の溶解がない pH3.4 以上とすることを目標に行うことにした。

#### 3.4.2 釜に付着したスケールの溶解

クエン酸と 1N 塩酸で釜に付着したスケールの除去を行った。

##### (1) クエン酸処理

釜に発生した白い粉状のスケールは鉄釜の内部の表面を万遍なく覆っていた (Fig.3-1, 2)。釜に水 (約 2000L) を張り、約 50 に加熱した湯に、クエン酸 2kg(1000ppm)を加えた。pH は 2.97 となった (Table 5)。

**Table 5** Timecourse of added citric acid volume and pH for scale removal of iron from the peg.

Time	Added citric acid volume (g)	pH	Temperature conditions
11:30	2,000	2.97	about 50°C
11:40		3.08	heating
11:50		3.32	boiling
11:55		3.65	
12:00	500	3.45	halt of heating
12:05	500	3.19	
13:00		3.56	
13:05	1,000	3.36	
13:15	1,000	3.17	
13:20	1,000	3.05	
Standing at night			

しかし、温度が低いのかスケール溶解による炭酸ガスの発生が見られないので、加熱して沸騰させた。沸騰時には激しい気泡が発生した。短時間で pH も上昇し、急激に反応が起こっていることがわかった。当初、スケールが厚いので、1 時間は沸騰しながら、pH3.0 を維持するつもりであったが、反応が激しく鉄と反応して鉄釜を傷める可能性があるため、沸騰 10 分間で加熱は中止した。また、加熱しなくても一夜明けた場合でも湯の温度は約 40 くらいあるとのことであったので、徐々に反応させることにした。湯の温度が下がると鉄の溶解は少なく、表面のスケールに有効に作用すると考えられた。以後、クエン酸を加えて、クエン酸消費による pH の上昇を pH3.0 前後に維持した後、一夜放置した。クエン酸量は総量 6kg を加えた。スケールの量は表面積が約 6.3 m<sup>2</sup>、厚さ 1~2mm とすると体積 6.3~12.6L、重さ 7~14.1kg となる。1kg のスケールがほぼ完全に溶解するのにクエン酸がその 2.5 倍とすると、完全にスケールを溶解するにはクエン酸量が不足するが、液が酸性に保たれておればクエン酸は徐々に反応すると思われる。その結果、約 80% 程度のスケールが除去できた (Fig.3-3)。



Fig.3-1 Before removal of scale.



Fig.3-2 After citric acid treatment.



Fig.3-3 During dilute hydrochloric acid treatment.



Fig.3-4 After dilute hydrochloric acid treatment.

Fig.3 Photography after or before scale removal.

#### 4. 結言

##### (2) 1N 塩酸処理

ほとんどの釜上部に付着したスケールは除去できたものの、底の方にまだ多くのスケールが残った。このスケールはシリカ系の可能性もあるので 1N 塩酸をかけて発泡があるかを調べた。すると、泡を生じ、炭酸カルシウムがまだ残っていると判断した。そこで、スケールに直接 1N 塩酸を湿らせるようにかけブラシで軽くこすった。そして、廃液を捨てた。この操作を 5 回行い、1N 塩酸約 6L を使用した。その結果、ほとんどのスケールを除去することができた (Fig.3-3 ~ 3.4)。

これらの結果から、釜のスケール発生を防ぐ方法として、使用の都度、水を入れ換えて、蒸米後、釜の湯が暖かいうちにクエン酸を 100ppm 程度加え、液性を酸性に保ったまま、一夜放置後することが効果的であることがわかった。また、湯の廃棄が週一回ぐらいの場合には、使用の都度クエン酸を 50 ~ 100ppm 程度追加し、液性を酸性に保つことによってスケール発生の大部分は防げると考えられる。また、釜に一旦発生したスケールもクエン酸で pH を 3.4 前後に保ったまま、一昼夜放置後、必要に応じて希塩酸でスケールを直接洗浄することによりほとんどが除去できることがわかった。

1. 鉄釜のスケール発生は、使用の都度、水を入れ替え、蒸米後にクエン酸を 100ppm 程度加えて一夜放置し、湯を冷却後捨てる。また、湯の廃棄が週一回ぐらいの場合には、使用の都度クエン酸を 50 ~ 100ppm 程度追加し、液性を酸性に保つことによって大部分は防げる。
2. 一旦発生したスケールは加熱後、pH を 3 程度になるまでクエン酸を追加し、一昼夜放置後、希塩酸でスケールを洗浄することによって大部分が除去できることが明らかになった。

#### 参考文献

- 1) P. KE. Houtman, Seifen-Oele-Fette-Waches, 125(5), 17-20 1995
- 2) 嶋田昇, 石川克広, 小野雄吉, 百崎勝彦: 日本機械学会 関東支部 / 精密工学会茨城講演会講演論文集, 185-186, 1996
- 3) 鹿野松太郎, 西村次雄: 日本機械学会誌, 55(401), 401-406, 1952
- 4) (社) 日本食品衛生学会: 食品・食品添加物等規格基準 p106, 2004