みかん缶詰製造における剝皮液の利用に関する研究─Ⅳ 実装置(大規模)の加圧浮上機による剝皮液の精製並びに再循環利用 毛利 威徳・加山 浩之・村田 晴代・宮田 京子

Studies on the Utilization of Peeling Mixture for Canning of Mandarin Orange — \mathbb{N}

Purification of Peeling Solution by Large-Scale Pressure Floating Separation Plant and Recirculation Use of its Purified Solution

Takenori Mouri, Hiroyuki Kayama, Haruyo Murata and Kyoko Miyata

In the previous paper, usefulness of the long circulation use of peeling mixture used for canning of mandarin orange was confirmed by a middle-scale pressure floating separation plant.

In this paper, purification of peeling mixture used for canning of mandarin orange was carrid out by large-scale pressure floating separation plant (capacity: 8 m³/hour) and long circulation use of its purified solution was attempted.

The conditions of treatment were as follows:

In case of acid-peeling mixture treatment volume of waste water is 3-4 m³ per one hour, holding time of waste water is 2-3 hours, pressure of pressurized water is 3.8 kg/cm², ratio of waste water to pressurized water is 1 to 2. In case of alkali-peeling mixture, treatment volume of waste water is 4-5 m³ per one hour, holding time of waste water is 3-4 hours, pressure of pressurized water and ratio of waste water to pressurized water are the same unit with them in case of acid-peeling mixture. In case of peeling mixture of *Kanetsu ichieki method*, treatment volume of waste water is 7-8 m³ per one hour, holding time of waste water is 2-4 hours, pressure of pressurized water is 3.8 kg/cm², ratio of waste water to pressurized water is 1 to 1.

In the acid-peeling mixture, COD was removed by 10 to 15%, SS 80 to 85% and uronic acid 10 to 15%, in the alkali-peeling mixture, COD was removed by 25 to 30%, SS 95% and uronic acid 25 to 30%, and in the peeling mixture of "Kanetsu ichieki method", COD was removed by 30 to 35%, SS 95% and uronic acid 35 to 40%, respectively. And it was possible to longcirculate the peeling solution from November 20 to February 20 without changing to the new peeling mixture.

前報¹⁾で、中規模の加圧浮上機により、剥皮液を連続的に処理し、その処理後の再循環利用について検討し、十分再循環利用できることを明らかにした。本報では従来法と加熱一液法の剥皮液を再循環利用する為の加圧浮上分離機を実装置までスケールアップし、剥皮液を連続処理し、その処理液が、何ケ月剥皮液として再循環利用できるかについて検討したので報告する。

実 験 方 法

1. みかん缶詰製造方法

みかん缶詰製造方法は前報1) に準じた。

2. みかん内皮剝皮液

みかん内皮剥皮液は、従来法にて製造しているS工場、加熱一液法にて製造しているN工場より出てくる排水を使用した。原料はS工場で1日30t,N工場で1日100t処理する。

3. 加圧浮上機

用いた加圧浮上機(1時間当たり4~8㎡)は小豆アサヒエンジニアリング製で,前報の中規模 プラントをスケールアップしたものである。

4. 排水の成分分析

排水の成分分析は前報¹⁾に準じた。ウロン酸、リン酸、粘度の測定についても前報¹⁾に準じた。

5. 剝皮液の加圧浮上分離除去率の測定

前報 $^{1)}$ に準じて行なったが、滞留時間が $3\sim4$ 時間で設計されているため、剥皮液の除去率を計算するための剥皮液の原水は $10\sim14$ 時、処理水は $13\sim16$ に採水した、pH、COD、ウロン酸、SS等を測定した。連続処理では原水11時処理水16時に採水し測定した。

結 果

1. 内皮剝皮液の性状並びに加圧浮上分離処理

従来法,加熱一液法の剥皮液の性状については Table. 1の如くである。

Table 1 Components of peeling mixture in pressure floating separation plant and removal of their components by pressure floating separation

| | | pН | COD (mg/l) | SS (mg/ℓ) | Uronic acid (mg/ℓ) | Removal rate of COD(%) | Removal rate of SS(%) | Removal | |
|---|--------------------------------|-------|---------------|--------------|--------------------------|------------------------------|-----------------------------|---------|-------|
| I | Acid peeling mixture | 0.75 | 8,477.0 | 1,125.6 | 2,535.0 | | | | 10~15 |
| | Treated acid peeling mixture | 0.75 | 7,459.8 | 180.1 | 2,205.5 | 12 | 84 | 13 | |
| | Alkali peeling mixture | 12.89 | 7,890.8 | 3,328.5 | 3,658.5 | | | | 20~25 |
| | Treated alkali peeling mixture | 12.89 | 5,799.7 | 133.1 | 2,634.0 | 26.5 | 96 | 28 | |
| I | Peeling mixture | 13.0 | 16,865.0 | 5,684.7 | 7,256.3 | | | | 20~25 |
| | Treated peeling mixture | 13.0 | 13,121.5 | 284.2 | 5,152.0 | 22.2 | 95 | 29 | |

I: Conventional chemical method.

従来法の酸剥皮液は $COD約9000 \, mg/\ell$ となるが,粘度が上がらないために1日中剥皮に使用されている。アルカリ剥皮液は午前中で $COD6500 \sim 8000 \, mg/\ell$,粘度 $60 \sim 70$ 秒に上がり,午後には新剥皮液にかえなくてはならない。又,加熱一液法の剥皮液では午前中で $COD13.000 \, mg/\ell$,粘度 $70 \sim 80$ 秒まで上昇する。従って,午後は従来法のアルカリ剥皮液と同じく新剥皮液にかえなくてはいけない。両方法ともにみかん内皮のアルカリ剥皮液は1日に2回剥皮液を変えることが必要である。一度使用した剥皮液を加圧浮上分離することによって,酸剥皮液ではCOD12%,SS484

^{1: &}quot;Kanetsu ichieki" method

%,ウロン酸13%,スカム量84%,アルカリ剥皮液ではCOD26.5%,SS96%,ウロン酸28%,スカム量10~15%,加熱一液法剥皮液ではCOD22%,SS95%,ウロン酸29%,スカム量20~25%が分離除去できた。

2. 剝皮液の再循環利用

2-1 加圧浮上分離処理された酸剥皮液の成分の経時的変化

みかん原料20~25 t 処理する工場の加圧浮上分離条件は,加圧槽 $10 \,\mathrm{m}^2$,時間当たり処理量 $3 \sim 4 \,\mathrm{m}^2$,滞留時間 $2 \sim 3$ 時間,加圧水の圧力 $3.8 \,\mathrm{kg/cm}^2$,原水を加圧水量の比 1:2 , このような条件で剥皮液を処理した。その結果は Fig. 1 の如くである。剥皮液中の COD ,ウロン酸量及び SS 量

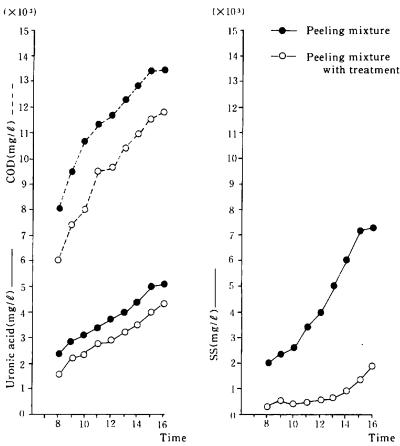


Fig.1 Changes in COD, Uronic acid and SS content of acid peeling mixture treated by pressure floating separation plant.

は経時的に増加している。その剥皮液を加圧浮上分離することによって、 $COD10\sim15\%$ 、ウロン酸 $10\sim15\%$ 、SSは $80\sim85\%$ 以上除去された。またスカム量は約 $10\sim15\%$ 除去された。

2-2 加圧浮上分離処理された従来法アルカリ剥皮液の成分の経時的変化

アルカリ剥皮液の加圧浮上処理条件は加圧槽 $10\,\mathrm{nf}$,時間当たり処理量 $4\sim5\,\mathrm{nf}$,滞留時間 $3\sim4$ 時間,加圧水の圧力 $3.8\,\mathrm{kg/cnf}$,原水と加圧水量の比は 1:2 とした。

このような条件で剥皮液を処理した。その結果は Fig. 2の如くである。

図のように経時的に剥皮液中の成分は増加しているが、加圧浮上処理することによってCOD25~30%、ウロン酸25~30%、SSは95%以上除去された。また、スカム量は約20~25%除去された。

2-3 加圧浮上分離処理された加熱一液法剥皮液の成分の経時的変化

加圧浮上処理条件は加圧槽17m,時間当たりの原水処理量 $7\sim8m$,滞留時間 $2\sim4$ 時間,加圧水の圧力 $3.8 \log/m$,原水と加圧水量の比は1:1である。このような条件で剥皮液を処理したその

結果は Fig. 3 の如く である。

従来法のアルカリ剥皮液と同じように,経時的に剥皮液中のCODなどの成分は増加するがCODは30~35%,ウロン酸35~40%,SSは95%以上除去された。スカム量は約20~25%除去される。

3. 実装置(加圧浮上 分離機)における剝皮 液の再循環方法

みかん内皮の剥皮に 使用された剥皮液(約 5000~20,000mg/ℓ) を毎時約4~6㎡加圧 浮上機に導入する。加 圧浮上分離後の処理水 の一部を加圧水として 利用した。残りの加圧

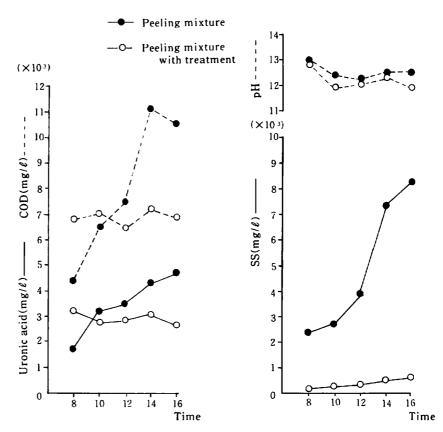


Fig.2 Changes in contens of some components of alkali peeling mixture treated by pressure floating separation plant.

浮上処理された剥皮液を貯留槽に一担貯留する。新液調整槽で留められた加圧浮上処理水に加圧浮上分離機より除去されてスカム(浮上粕)量に相当する量の新剥皮液(従来法0.7~1.0%塩酸,加熱一液法0.3~0.5%リン酸3カリウム,0.2~0.4%苛性ソーダ)を補充し、又、剥皮で消費された塩酸、苛性ソーダ、リン酸3カリウムを補って剥皮液の濃度を調整後、再度剥皮液として使用する。

一日に剥皮液を加圧浮上機にかける回数は約3通りが必要と考える。従って剥皮液の処理回数に よって加圧浮上分離機の設計を考えなくてはいけない。

3-1 酸剥皮液の加圧浮上分離連続処理

2-1 のような加圧浮上分離機で処理し、何日間再循環できるか検討した結果、 Fig. 4,5,6の如くである。12月10日前後より早生温州みかんから普通温州みかんに変わるためにCODやウロン酸量は約2倍になった。7日目よりCOD約5000mg/ ℓ ,ウロン酸約2500mg/ ℓ ,SS約500mg/ ℓ とほぼ一定となった。約3ケ月、一度も新しい剥皮液と変えることなく剥皮液として再循環利用できた。

3-2 アルカリ剥皮液の加圧浮上分離連続処理

アルカリ剥皮液を加圧浮上分離し、連続処理した結果は、 Fig. 7,8,9の如くである。酸剥皮液と同じように7日目から剥皮液の有機物は一定となった。COD4000mg/ℓ, ウロン酸4000mg/ℓ, SS1000mg/ℓとなった。12月10日前後より普通温州みかんに変わり濃度が約2倍になっても、シーズン中一度も変えることなく再循環利用できた。

3-3 加熱一液法剥皮液の加圧浮上分離連続処理

加熱一液法では剥皮液が1種類の為に、剥皮液の濃度は約2倍になる。その剥皮液を連続処理した結果は、Table 2,3、Fig. 10,11,12の如くである。

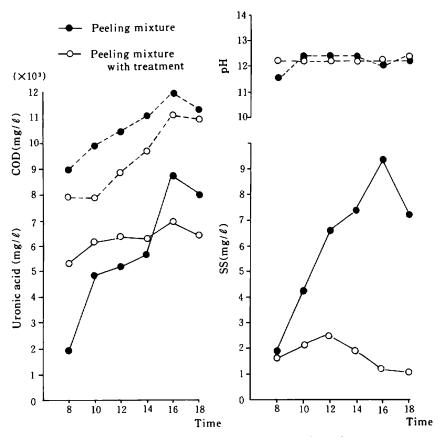


Fig.3 Changes in content of some component of peeling mixture treated by pressure floating separater.

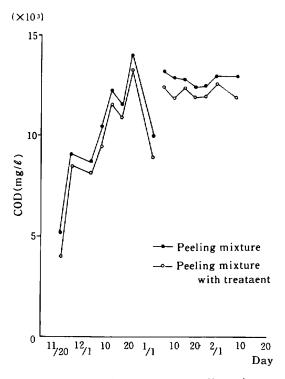


Fig.4 Changes in COD of acid peeling mixture treated by pressure floating separation plant(large-scale plant)

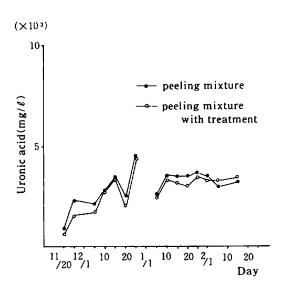


Fig.5 Changes in Uronic acid content of acid Peeling mixture treated by pressure floating separation plant.(large-scale plant)

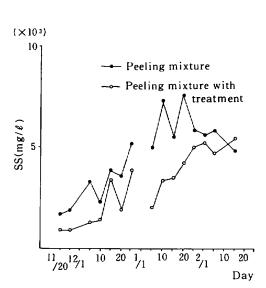


Fig.6 Changes in SS content of acid peeling mixture treated by pressure floating separation plant (large-scale plant).

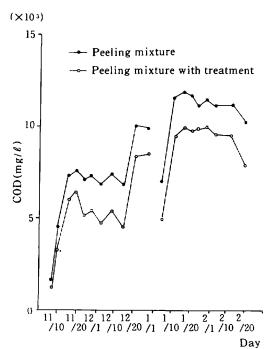


Fig.7 Changes in COD of alkali peeling mixture treated by pressure floating separation plant(large-scale plant).

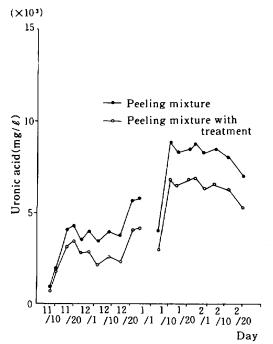


Fig.8 Changes in Uronic acid content in peeling mixture treated by pressure floating separation plant (large-scali plant).

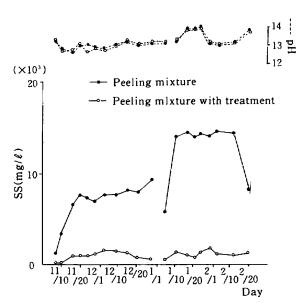


Fig.9 Changes in SS content and pH value of peeling mixture treated by pressure florating separation plant (large-scale plant).

| Time | pН | COD(ppm) | Uroic acid(ppm) | SS(ppm) | K2PO4(%) | NaCH(%) | Viscosity(sec) |
|-------|------|----------|-----------------|---------|----------|---------|----------------|
| 9:00 | 12.9 | 6,606 | 3,310 | 5,337 | 0.37 | 0.31 | 21.2 |
| 10:00 | 12.8 | 9,209 | 5,210 | 11,910 | 0.37 | 0.32 | 22.4 |
| 11:00 | 12.9 | 9,809 | 5,486 | 10,340 | 0.39 | 0.42 | 25. |
| 12:00 | 12.8 | 9,651 | 4,996 | 7,005 | 0.34 | 0.42 | 27.3 |
| 13:00 | 12.8 | 10,810 | 6,528 | 18,065 | 0.32 | 0.45 | 30.2 |
| 14:00 | 12.8 | 12,512 | 6,099 | 13,037 | 0.41 | 0.46 | 31.0 |
| 15:00 | 12.8 | 12,462 | 7,049 | 13,890 | 0.33 | 0.48 | 40.5 |
| 16:00 | 12.8 | 14,264 | 9,563 | 24,212 | 0.33 | 0.54 | 62.8 |

Table 2 Components of peeling mixture treated by pressure floating separation plant.

Table 3 Components of peeling mixture treated by pressure floating separation plant.

(Peeling mixture with treatment)

| Time | pН | COD(ppm) | Uronic acid(ppm) | SS(ppm) | K2PO4(%) | NaOH(%) | Viscosicy(sec) |
|-------|------|----------|------------------|---------|----------|---------|----------------|
| 9:00 | 12.9 | 6,776 | 3,695 | _ | 0.35 | 0.45 | 19.5 |
| 10:00 | 12.9 | 6,056 | 3,270 | _ | 0.32 | 0.47 | 19.3 |
| 11:00 | 12.9 | 6,946 | 3,820 | _ | 0.36 | 0.46 | 19.1 |
| 12:00 | 12.8 | 6,126 | 3,620 | _ | 0.32 | 0.46 | 18.8 |
| 13:00 | 12.8 | 6,726 | 3,901 | _ | 0.39 | 0.43 | 21.9 |
| 14:00 | 12.8 | 7,707 | 4,470 | _ | 0.35 | 0.45 | 23.0 |
| 15:00 | 12.8 | 7,757 | 4,577 | _ | 0.38 | 0.50 | 24.7 |
| 16:00 | 12.8 | 8,008 | 4,644 | | 0.37 | 0.49 | 25.5 |

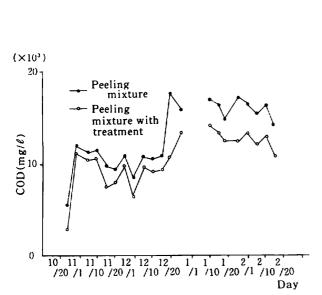


Fig.10 Changes in COD of peeling mixture treated by pressure floating separation plant(large-scale plant).

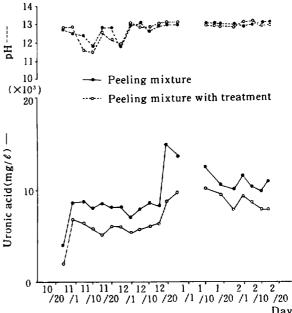


Fig.11 Changes in Uronic acid content and pH value of peeling mixture treated by pressure floating separation plant (large-scale plant).

従来法剥皮液と同じく7日目よりCOD12.000 mg/ℓ, ウロン酸4000mg/ℓ, SS1000mg/ℓ で一定となった。12月10日前後より濃度が約2倍になって, COD24.000 mg/ℓになっても加圧浮上分離で良く分離され,シーズン中一度も変えることなく再循環利用できた。

要 約

1. 加圧浮上分離機を実装置 までスケールアップしても十分 COD, ウロン酸などを分離除

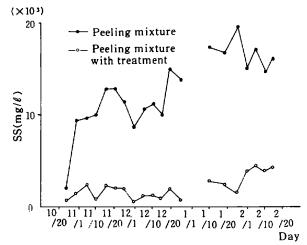


Fig.12 Changes in SS content of peeling mixture treated by pressure floating separation plant(large-scale plant).

去でき、処理水は剥皮液として再循環利用することが可能になった。

- 2. 実装置の加圧浮上機を導入することによって酸剥皮液はCOD10~15%, SSは80~85%, ウロン酸10~15%, アルカリ剥皮液はCOD25~30%, SSは95%, ウロン酸25~30%, 加熱一液 法の剥皮液はCOD30~35%, SS95%, ウロン酸35~40%除去することが出来た。
- 3. 加圧浮上分離連続処理により、11月20日から2月20日まで剥皮液を一度も変えることなく再循環利用が可能になった。
- 4. 12月10日前後から、早生温州みかんから普通温州みかんに変わることによって、CODやウロン酸量が約2倍に増加した。

文 献

1) 毛利威徳 加山浩之 村田晴代 宮田京子:食品工誌投稿中,第Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ報