

湿潤塩の粒度測定法の改善 微粒二酸化ケイ素を分散したアルコールによる前処理

篠原富男・鍵和田賢一

要旨

にがり等を含み湿潤した塩を微粒二酸化ケイ素を分散したアルコール液に浸漬処理し、にがり分の除去と表面のコーティングにより流動性を向上させ、粒度分布測定の操作性を改善した。本法と従来法（公定法）の各前処理による粒度測定の比較を行い、測定精度、操作時間の短縮およびアルコール使用量の削減等、本法の効果を確認した。

1. 緒 言

並塩および工程管理用スラリー塩等湿潤塩の粒度分布を篩い分け法により測定する場合、塩に付着するにがり成分等を予め除去し塩の流動性を向上させるため前処理が必要である。この前処理法として、現在、公定法（塩試験方法、塩事業センター発行）では塩化ナトリウムを飽和にしたエタノール¹⁾を用いて洗浄した後、ろ過および乾燥を行い測定試料としているが、乾燥時に塩が凝集するため揉みほぐす操作を必要としたり、ろ過に時間がかかる等、前処理操作は煩雑で多くの時間を要している。このため、簡便、迅速で効率の良い前処理法の改善が要望されていた。

筆者らは湿潤塩の粒度測定として効率良い前処理法を探索し検討を重ねた結果、食品添加物としても用いられている微粒二酸化ケイ素をエタノールに分散し、塩表面にコーティングする方法が塩の流動性を格段に向上させ効果が高いことを見いだした。

本前処理法（改善法）に関しては、既に粒径を調整した試料で効果を確認し、参考法として塩試験方法（物性編、p152）²⁾に記載されているが、本報では実際の湿潤塩製品及びスラリー塩について、公定法と改善法による前処理の違いによる測定粒度への影響を検討するとともに、微粒塩を用いて本処理法の適用可能な粒径の下限値について検討した。

2. 方 法

2.1 前処理法の比較（公定法と改善法）

1) 公定法の前処理操作およびその問題点

① 処理操作

試料塩約250gをビーカーにとり、塩化ナトリウム飽和エタノール約100mlを加えて約1分間かき混ぜた

後、ろ紙（2種）を用いて吸引ろ過する。さらに塩化ナトリウム飽和エタノール約100mlをロート上に加え、吸引ろ過する。ろ過終了後、約55°Cに調節した乾燥機で約30分間乾燥させる。乾燥中は5分毎に全体を時々かき混ぜ塩が塊状にならないようにする¹⁾。

② 問題点

現状の公定法前処理における問題点を整理すると以下の通りである。

- にがり成分除去のためのろ過が煩雑であり、時間がかかる。
- 洗浄に用いるエタノール中には乾燥時の凝集の原因となるにがり成分が溜まり、繰り返し使用できないので経済性が悪い。
- 乾燥中は5分毎にかき混ぜる必要がある。乾燥済品をそのまま放置すると吸湿して凝集性が増し、粒度測定の誤差要因と成り易い。
- 一連の操作では1試料塩あたり約1時間を要し、作業効率が悪い。

2) 改善法による前処理操作、測定精度および効果

① 前処理操作処理法

湿潤塩およびスラリー塩約100gをFig. 1に示す前処理器のネット容器上に採取後、塩化ナトリウム飽和エタノール液（第1液；2,500ml）に入れ、にがり成分を除去した。ネット容器を微粒二酸化ケイ素約25gを塩化ナトリウム飽和エタノール液2,500mlに懸濁させた液（第2液；約0.5%微粒二酸化ケイ素被覆液）に浸漬し、液きり後、マイクロ波照射（出力700W、連続約6分照射）により乾燥し、粒度測定用試料とした²⁾。ここで使用する微粒二酸化ケイ素については各種のものを調査したが、最も微粒で比表面積が大きなアエロジル（日本アエロジル㈱製）が好適であり、これらの粉体物性値をTable 1に示す。

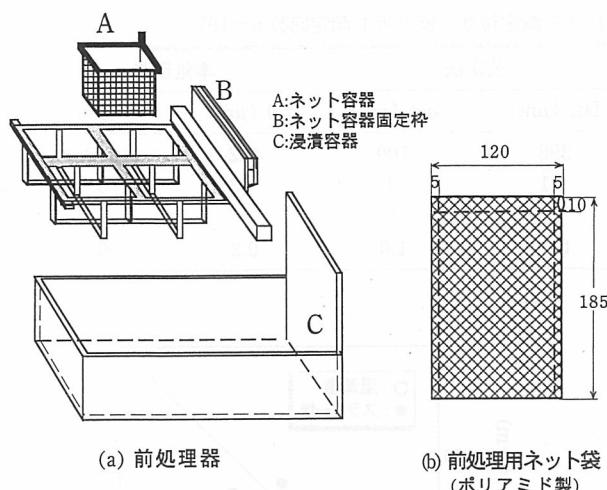


Fig. 1 本処理用の前処理器

なお、本報で使用する前処理器の詳細は以下の通り、2種類を考案したが、使用における利便性は(b)法が良好である。

(a) 前処理器 (Fig. 1-(a))

A : 目開き $75\text{ }\mu\text{m}$ のポリアミド製ネットを張ったネット容器 (容器材質: ポリカーボネート製)

B : ネット容器固定枠、数個のネット容器を収容可能 (同上)

C : 浸漬容器、ネット容器固定枠を浸漬でき、左右運動が可能、約 3 l (同上)

(b) 前処理用ポリアミド製ネット袋 (Fig. 1-(b))

素材の耐熱温度はネット部 115°C (ポリアミド)、縫製部 150°C (ポリエチル) である。

複数のネット袋に各試料塩を入れ、浸漬容器 C (第1液、第2液) 内で処理し、マイクロ波乾燥する (この方法では A, B は用いる必要がない)。

本処理法の使用条件をまとめて Table 2 に示す。

② 本処理法の測定精度

にがり添加調整塩を対象に本処理法および公定法により前処理を行い、繰り返し粒度を測定した結果をまとめて Table 3 に示す。また、参考までに粒径調整塩 (コントロール) についても併記した。本処理法の測定粒度および変動係数はそれぞれ $D=402\text{ }\mu\text{m}$ ($\sigma=100\text{ }\mu\text{m}$) および 0.2% で、良好である。

測定粒度の平均 (\bar{X}) はコントロールに対し、 $3\text{ }\mu\text{m}$ の粒径増加が認められる程度で相違は認められなかった。

③ 本処理法による効果

微粒二酸化ケイ素含有アルコール前処理による本処理法の主な効果は、以下の通りである。

- ネットを用いているため、ろ過操作が不要となり、操作が簡素化される。

Table 1 微粒二酸化ケイ素 (アエロジル 200FAD) の粉体物性値

比表面積	m^2/g	200 ± 5
一次粒子径	nm	12
見掛け密度	$\text{g}/1000\text{ mL}$	30
SiO_2 含有率	%	99.9 以上

Table 2 本処理法の主な操作と使用条件

主な操作	使用条件
試料塩	<ul style="list-style-type: none"> ・湿潤塩 (並塩、スラリー塩) ・約 50 g (または 100 g) $\times 4$ 試料/バッチ
①にがり除去 (第1液)	<ul style="list-style-type: none"> ・塩化ナトリウム飽和アルコール $2,500\text{ mL}$ (2,025 g) ・浸漬時間 約 30 秒 ・第1液の繰り返し使用回数 約 50 回 [塩 $50\text{ g} \times 4$ 試料/バッチ]
②微粒二酸化 ケイ素置換液 (第2液)	<ul style="list-style-type: none"> ・アエロジル 0.5% ・$12.5\text{ g}/\text{塩化ナトリウム飽和アルコール}$ $2,500\text{ mL}$ (2,025 g) ・浸漬時間 約 30 秒 ・第2液の繰り返し使用回数 約 50 回
③乾燥	<ul style="list-style-type: none"> ・マイクロ波照射時間 約 2~3 分 (750 W) 約 2 分 (1400 W)
④処理時間	<ul style="list-style-type: none"> ・5~6 分

・処理液 (第1液、2液) はそのまま所定の回数、繰り返し使用できる。

・乾燥及び乾燥後の粒子凝集がないため、長期間放置してもほぐす操作が必要ない。

本処理法による主な改善事項は Table 4 に示すところである。

2.2 実試料への適用 (湿潤塩製品、スラリー塩)

2.2.1 試料塩

製塩工場が日常的に実施している品質管理および工程調査用試料の中から、湿潤塩の粒度測定前処理を必要とする並塩およびスラリー塩の前処理を必要とする白塩および特級塩を対象試料とし、前処理の違いによる測定粒度の差を検定した。なお、試料塩は湿潤していることから十分混合するにとどめ、縮分操作は行わなかった。

2.2.2 粒度測定

本処理法および公定法により前処理した粒度測定試料をロータップ式振とう機 (共に実用新案型、(株)飯田製作所製) を用いて、ふるい分けを行い、粒度を測定¹⁾した。なお、並塩、中粒塩および精製塩の粒度解析には正規分布を用いたが、粗粒塩については粗い粒子側へ長い分布を示すため、対数正規分布により整理した。

2.3 本処理法の適用可能な下限粒度の検討

製塩工場では微粒塩の製造は乾燥塩の篩下塩を利用している。このため、製造過程における粒度測定では本処理法を利用する可能性は少ない。

Table 3 微粒二酸化ケイ素含有浸漬、乾燥処理による測定粒度 (繰り返し測定回数 n=10)

	コントロール (基準値)		公定法		本処理法	
	D ₀ (μm)	σ ₀ (μm)	D _{st} (μm)	σ _{st} (μm)	D (μm)	σ (μm)
bar (μm)	399	100	398	100	402	100
基準値との差 A (μm)	—	—	-1	0	+3	0
σ _{n-1} (μm)	1	1	1	1	1	0
c.v. (%)	0.3	1.0	0.3	1.0	0.2	0

Table 4 本処理法による粒度測定前処理の改善事項

	公定法	本処理法
処理時間	約1時間 (にがり除去、乾燥)	約5~6分 (にがり除去、微粒二酸化ケイ素置換、乾燥)
粒子の凝集	有り	無し
エタノール使用量 (1) (試料100g/点、 100点)	20	5

しかし、本前処理法ではポリアミド製ネットの目開き約75 μmを使用するため、粒度測定における適用可能な下限粒度を明らかにする必要があり、にがり添加微粒塩を用いて適用可能な最小粒径を調べた。

用いた試料は、日本食塩製造(株)製の微粒塩を縮分した試料約100 gに、製塩工場のにがり(液体)を1.84 ml(2.4 g)滴下、混合後、前処理器を用いる本処理法およびアルコールを使用する公定法により前処理し、粒度測定に供試した。

3. 結果および考察

3.1 実試料の粒度

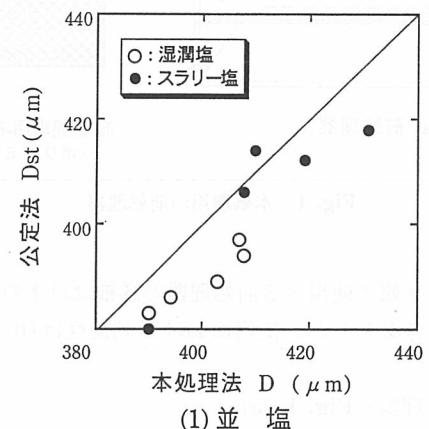
湿潤粉体の縮分に関しては現在のところ、適切な縮分法、縮分器が存在しない。また、各製塩工場でも湿潤塩、スラリー塩の粒度測定では充分な混合を行うにとどめ、縮分操作を行っていないのが現状である。このため、本項の湿潤塩製品、スラリー塩の粒度測定についても現状操作の範囲内で両処理法間の相違、精度を検討した。

1) 本処理法および公定法による粒度

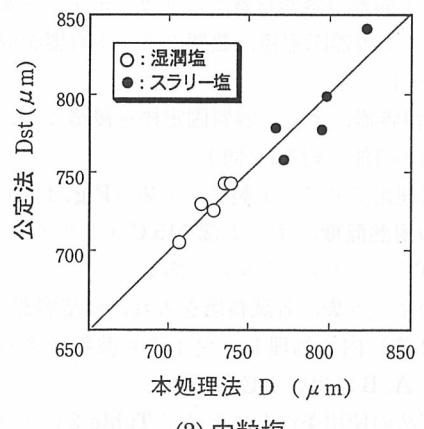
塩種別および全試料について本処理法と公定法による粒度の関係をそれぞれFig. 2 およびFig. 3 に示す。本処理法および公定法による測定粒度を比較すると並塩、中粒塩等の小粒径試料では微粒二酸化ケイ素による塩粒子被覆の影響とみられる粒径増加(本処理法 公定法)を生じたが、大粒径試料の粗粒塩ではこれらの影響は認められなかった。

2) 基本誤差との比較

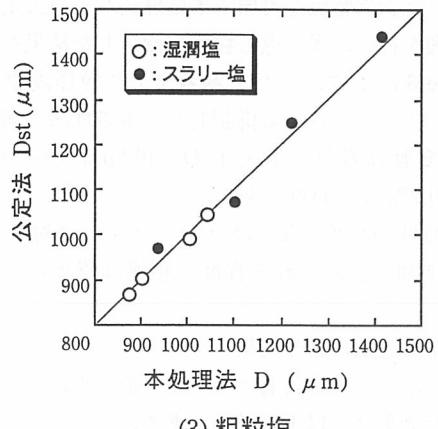
粒径調整塩を用いたこれまでの粒度測定結果では、口



(1) 並 塩



(2) 中粒塩



(3) 粗粒塩

Fig. 2 本処理法および公定法による粒度

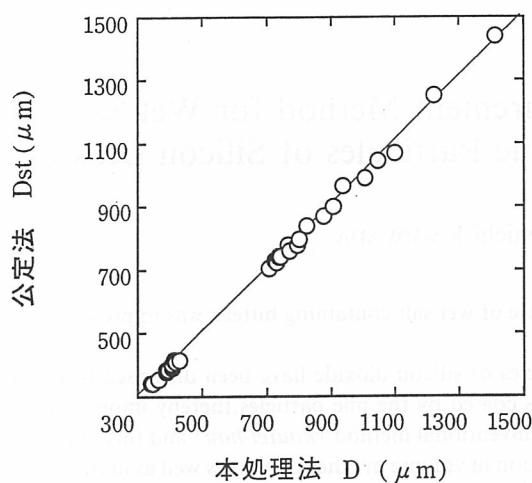


Fig. 3 本処理法および公定法による粒度
(湿潤製品塩 14 点, スラリー塩 17 点)

ータップ式振とう機および通常の操作法で回避できない粒度測定誤差は、粒径調整塩 ($D=400 \mu\text{m}$, $\sigma=100 \mu\text{m}$) を対象とした場合、基本誤差 $D=8 \mu\text{m}$, $\sigma=5 \mu\text{m}$ であり、平均粒径に対して約 2 % であった。

実用性の面から上記の基本誤差を参考に処理法間の粒度を考察すると、並塩（湿潤塩製品）は両処理法の相違が平均 2.7% で僅かに高い値を示すが、他の並塩（スラリー塩）、中粒塩、粗粒塩および精製塩についてはバラツキはあるものの、ほぼこの範囲内である。以上のことから、精製塩から粗粒塩程度の本処理法による測定粒度については実用上の問題はないと判断した。

3) 両処理法間の統計的な相違

本処理法および公定法により処理した実試料（31 点）について粒度の相違を統計的に明らかにするため、平均値の検定（対応のあるデータ用）を行った。

各試料塩（種類）別についての測定データ数は少なく、統計処理を行った場合は信頼性が問題となる。このため全試料の本処理法および公定法の粒度を各々一括して扱うこととし、公定法を粒度の基準値（0 %），本処理法と公定法との粒度の差について両処理法間の相違を検討した。

検定結果は以下の通りであり、両処理法の粒度差（%）は有意水準 1 % で有意差が認められず、本処理法と公定法の粒度については統計的に処理法間の相違がないことが明かとなった。

$$t_0 = 2.412 < t(30, 0.01) = 2.750$$

検定：採択 ($\mu_1 = \mu_2$)

3.2 本処理法の適用可能な下限粒度

にがり添加微粒塩を対象に 2.2.2 項により本処理法、

Table 5 繰り返し測定精度（微粒塩, n=10）

にがり添加微粒塩			
本処理法		公定法	
D (μm)	σ (μm)	Dst (μm)	σ_{st} (μm)
\bar{x} (μm)	154	148	48
σ_{n-1} (μm)	1.6	0.7	0.5
c.v. (%)	1.1	0.9	1.0

公定法の前処理および 2.2.3 項により、繰り返し粒度を測定した結果をまとめて Table 5 に示す。

本処理法の測定粒度および変動係数は、それぞれ $D=154 (\sigma=47 \mu\text{m})$ および C.V.=1.1% であり、繰り返し測定精度は良好であった。本処理法の測定粒度平均は公定法に対し、約 4 % (6 μm) の粒径増加が認められ、3.1.2 項の測定法に関する基本誤差（約 2 %）よりやや大きな値を示した。しかし、両処理法の平均粒径差は僅かに 6 μm 程度であり、粒径の小さい微粒塩を対象とした粒度測定前処理の迅速性と実用性を考慮すると、許容の範囲と考える。

以上の検討結果から、本処理法の湿潤試料を対象とした実用上の適用粒度の下限を 150 μm とした。

4. 要 約

にがり等を含み湿潤した塩を微粒二酸化ケイ素を分散したアルコール液に浸漬処理し、にがり分の除去と表面のコーティングを行うことにより流動性を向上し、粒度分布測定の操作性を改善した。本前処理法と従来法（公定法）の前処理法による粒度測定の比較を行い効果を確認するとともに本処理法の適用可能な粒度の下限について検討した。

1) 本処理法による乾燥を含めた前処理時間は、従来法に比較して約 1/10 に短縮されるとともに、アルコール使用量は約 1/4 に減少出来た。

2) 湿潤塩製品およびスラリー塩の測定粒度は、本処理法および公定法ともほぼ基本誤差の範囲であり、実用上の問題は認められなかった。

また、本処理法および公定法の粒度差は有意水準 1 % で有意差が認められず、統計的にも処理法間の相違がないことが明かとなった。

3) 微粒塩を用いて検討した下限粒度は約 150 μm であり、本処理法は微粒塩から粗粒塩までの湿潤塩試料の粒度測定前処理に適用可能である。

文 献

- 財団法人塩事業センター、「塩試験方法」, p138 (1997)
- 財団法人塩事業センター、「塩試験方法」, p152 (1997)

Abstract

Improvement of Particle Size Measurement Method for Wet Salt —Pre-treatment by Ethanol Dispersed Fine Particules of Silicon Dioxide—

Tomio SHINOHARA and Kenichi KAGIWADA

The operating efficiency of a method for measuring particle size of wet salt containing bittern was improved by its increased flowability.

When the wet salt is dipped in ethanol into which fine particles of silicon dioxide have been dispersed bittern is eliminated by the ethanol and the surface of the salt particles is coated by the fine particles, thereby improving the salt's flowability. By comparing the results obtained using the conventional method (*koutei-hou*) and this improved method, the accuracy of particle size measurement and the reduction in volume of ethanol used as well as in the operation time in the improved method were confirmed.