

食塩の吸湿固結防止法の検討

党 弘之, 篠原 富男, 鴨志田 智之

要旨

食塩の吸湿固結原因の究明と固結防止法の確立を目的に検討を行った。

吸湿固結には結晶表面に付着した共存成分組成と初期水分が影響し、乾燥塩において結晶表面のKCl/MgCl₂値が小さい場合におこることを明らかにした。そこで、遠心分離時に苦汁を添加することによって、結晶表面のKCl/MgCl₂値を調整する固結防止法を検討し、その有効性を確認した。

1. はじめに

塩の固結は、吸放湿の繰り返しによって析出した微結晶が結晶間を架橋することによっておこると考えられている¹⁾。微結晶は吸放湿の放湿過程において析出するので、相対湿度の高い夏季に平衡湿度の低い食塩が固結する例は報告されていなかった。

しかし、吸放湿速度の小さい2重シール包装袋の検討過程において、2002年4月30日から101日間の固結試験を実施した結果、食塩が現行袋、2重シール袋ともに固結した。その概要は以下のとおりである。

現行袋の固結強度の平均値は0.40 kg・cm⁻²であるのに対し、2重シール袋は0.59 kg・cm⁻²であり、一般的に固結の基準とされる1 kg・cm⁻²を上回る個装も3袋存在した(試料点数:各48点)。また、水分は両包装袋とも製造直後の0.1%以下と比べて大きく増加した。包装袋間を比較すると2重シール袋は現行袋と比べて水分が少なく固結強度が大きい傾向を示した(図1)。

一方、相対湿度が低い冬季環境においては、2重シール袋の183日目の固結強度は平均0.66 kg・cm⁻²で1 kg・cm⁻²を上回る個装が2袋存在した(試料点数:各43点)。また、時間の経過とともに水分が増加し、冬季環境

でも吸湿傾向であることが確認された(図2)。

以上のように、食塩が吸湿環境において固結することが明らかとなり、その強度には包装袋や水分が影響すると考えられた。そこで、吸湿固結原因の究明と固結防止法の確立を目的に検討を行った。

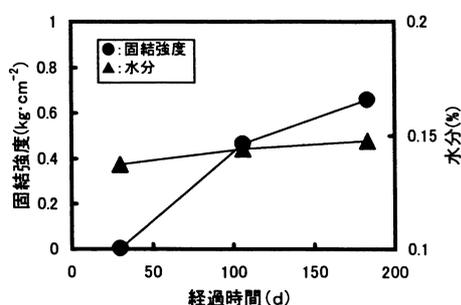


図2 水分と固結強度の経時変化

2. 実験

2.1 包装袋

2重シール袋のシール部を図3に示す。2重シール袋

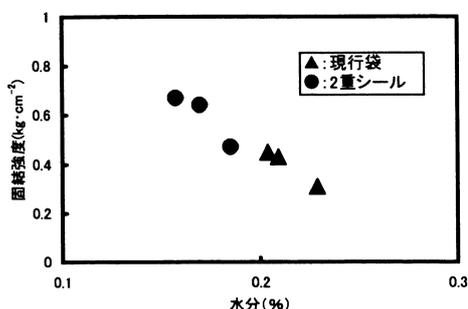


図1 水分と固結強度の関係 (2002.4.30~8.8)



図3 2重シール包装袋のシール部位

はシール部位をずらした2本の破線状シールを有し、食塩を充填した後にプレスコンベアを通すことによって空気を排出する。一方、現行袋は連続した1本のシールを有し、食塩を充填した後に両面にあけた12個のピンホール(0.5 mm径)から空気を排出する。試験に用いた包装袋の仕様を表1に示す。

表1 包装袋の仕様

| | フィルム厚さ | 針穴の数 | 透湿度* |
|--------|-------------------|------|--|
| | (μm) | (個) | ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) |
| 現行袋 | 80 | 12 | 14.5 |
| 2重シール袋 | 65 | 0 | 6.8 |

*: JIS Z0208を適用して測定した

2.2 固結要因の検討

2.2.1 環境、透湿速度、荷重および初期水分の影響

吸湿固結要因の検討にあたり、加速試験法の確立と包装袋および水分の影響把握を目的として、環境、透湿速度、荷重および初期水分について表2、表3の条件で試験を行った。

2.2.2 初期水分、吸放湿速度および組成の影響

初期水分、吸放湿速度および組成の影響を明らかにするため、表4の条件で試験を行った。試験試料は表5に示す4種類(A~D)の組成のものを使用し、各食塩に対して飽和塩化ナトリウム溶液を添加して表4に示す所定水分(初期水分)に調製した。なお、以降の試験は全て2重シール袋を用いた。

2.3 固結防止法の検討

考案した固結防止法の効果の検証を目的として、表6

表3 食塩の組成(環境、透湿度、荷重、初期水分の検討)(%)

| CaSO ₄ | CaCl ₂ | MgCl ₂ | KCl | NaCl |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------|-------|
| 0.018 | 0.036 | 0.081 | 0.069 | 99.33 |

に示す条件で試験を行った。

2.4 分析および測定法

2.4.1 分析法

Na, K, Ca, Mg, Cl, SO₄, 水分(乾燥減量)は塩試験方法²⁾に従って分析した。また、結晶付着成分は、食塩の分析値から飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄した結晶あるいは遠心分離前スラリー中結晶の分析値を差し引いて算出した。結晶表面の微小部位の元素については、エネルギー分散型X線検出器を用いて、特性X線を測定することにより同定した。

2.4.2 測定法

粒径分布および固結強度は塩試験方法²⁾に従って測定した。結晶表面の観察は走査型レーザー顕微鏡(レーザーテック(株): 1LM21D)および走査型電子顕微鏡((株)エリオニクス: ERA-8000)を用いて行った。

3. 結果および考察

3.1 固結要因の検討

3.1.1 環境、荷重、透湿速度および初期水分の影響

固結におよぼす環境条件の影響を図4に、荷重の影響を図5に、シール法の影響を図6に、初期水分の影響を図7に示す。

固結強度は、温度一定で吸湿した場合(図4)および

表2 固結要因の検討試験水準(環境、透湿度、荷重、初期水分)

| No. | 包装袋 | | 環境 | | 個装あたり荷重(kg) | 初期水分(%) | |
|-----|----------|---|--------|---------|-------------|---------|----|
| | 種類 | 透湿度($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) | 温度(°C) | 相対湿度(%) | | | |
| 1 | 現行袋 | 14.5 | 25 | 60 | 120 | 0.100 | |
| 2 | 2重シール袋 | 6.8 | | | | | |
| 3 | 現行袋 | 14.5 | | | | | |
| 4 | 2重シール袋 | 6.8 | | | 0 | | |
| 5 | 現行袋 | 14.5 | | | | | |
| 6 | 2重シール袋 | 6.8 | 120 | 60 | | | |
| 7 | 現行袋 | 14.5 | | | | | |
| 8 | 2重シール袋 | 6.8 | | | | | |
| 9 | アルミ蒸着袋 | <1 | | | 90 | | |
| 10 | 2重シール袋 | 6.8 | | | | | |
| 11 | 2重シール袋 | | | | | | |
| 12 | 2重シール袋 | | | | | | |
| 13 | 現行袋(針穴無) | | 5.7 | T* | 60 | | 90 |
| 14 | 現行袋(針穴無) | 0.100 | | | | | |
| 15 | 現行袋(針穴無) | 0.130 | | | | | |
| 16 | 現行袋(針穴無) | 0.213 | | | | | |

T*: 20°C → (昇温4 h) 35°C (保持4 h) → (降温16 h) 20°C → (昇温4 h) の繰り返し

1 kg 個装あたり 30 kg 以上の荷重を付加した場合（図 5）に大きくなった。これらの結果を参考に、以降の加速試験は温湿度一定の吸湿環境において、個装あたり

表 4 固結要因の検討試験水準（初期水分，吸放湿速度，組成）

| No. | 食塩 | 環境 | | 初期水分 [%] | 個装あたり荷重 (kg) |
|-----|----|---------|----------|----------|--------------|
| | | 温度 (°C) | 相対湿度 (%) | | |
| 1 | A | 25 | 60 | 0.022 | 30 |
| 2 | | | | 0.033 | |
| 3 | B | | | 0.055 | |
| 4 | | | | 0.090 | |
| 5 | C | | | 0.088 | |
| 6 | | | | 0.117 | |
| 7 | D | | | 0.082 | |
| 8 | | | | 0.112 | |
| 9 | A | 40 | 30 | 0.022 | |
| 10 | | | | 0.033 | |
| 11 | B | | | 0.055 | |
| 12 | | | | 0.090 | |
| 13 | C | | | 0.088 | |
| 14 | | | | 0.117 | |
| 15 | D | | | 0.082 | |
| 16 | | | | 0.112 | |
| 17 | A | 40 | 30 | 0.104 | |
| 18 | | | | 0.202 | |
| 19 | B | | | 0.134 | |
| 20 | | | | 0.203 | |
| 21 | C | | | 0.117 | |
| 22 | | | | 0.193 | |
| 23 | D | | | 0.117 | |
| 24 | | | | 0.198 | |

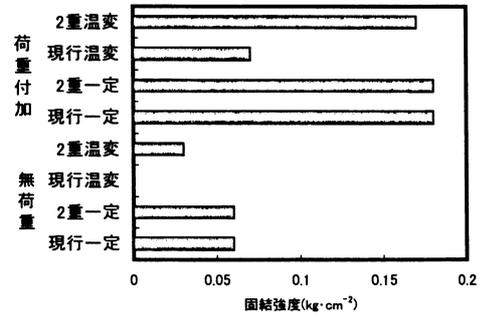


図 4 環境条件の影響

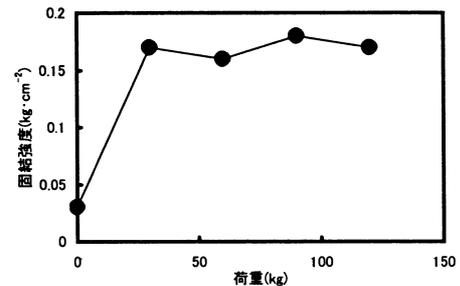


図 5 荷重の影響（2重シール袋，温度変動）

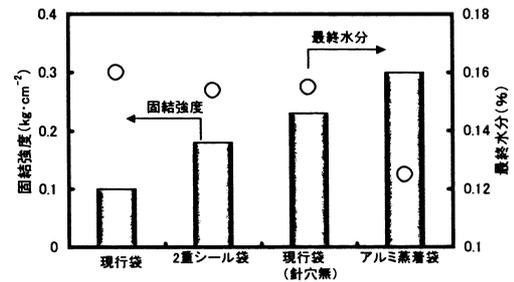


図 6 シール法の影響（25°C，40%）

表 5 食塩の組成と粒径分布（初期水分，吸放湿速度，組成）

| 食塩 | 組成 (%) | | | | 粒径分布 (μm) | |
|----|-------------------|-------------------|-------------------|-------|-----------|----|
| | CaSO ₄ | CaCl ₂ | MgCl ₂ | KCl | D | σ |
| A | 0.024 | 0.008 | 0.011 | 0.054 | 448 | 84 |
| B | 0.035 | 0.026 | 0.047 | 0.175 | 393 | 73 |
| C | 0.05 | 0.03 | 0.063 | 0.055 | 362 | 82 |
| D | 0.085 | 0.036 | 0.075 | 0.273 | 360 | 93 |

表 6 固結防止法の検証試験条件

| | | 組成 (%) | | | | | | 粒径分布 (μm) | | |
|-----|------|--------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|-------|---------------------------|-----|----|
| | | 水分 | CaSO ₄ | CaCl ₂ | MgCl ₂ | KCl | NaCl | KCl/MgCl ₂ (-) | D | σ |
| 現行法 | 同伴母液 | | 0.16 | 1.41 | 2.69 | 1.61 | 22.21 | 0.60 | | |
| | 添加苦汁 | | 0.05 | 7.52 | 17.00 | 4.44 | 1.97 | 0.26 | | |
| | 製品 | 0.09 | 0.01 | 0.04 | 0.08 | 0.05 | 99.72 | 0.65 | 371 | 89 |
| | 付着母液 | | | | 0.083 | 0.030 | | 0.36 | | |
| 改善法 | 同伴母液 | | 0.14 | 1.16 | 2.46 | 1.52 | 22.78 | 0.62 | | |
| | 添加苦汁 | | 0.20 | 1.86 | 4.10 | 6.25 | 17.94 | 1.52 | | |
| | 製品 | 0.07 | 0.01 | 0.03 | 0.05 | 0.07 | 99.76 | 1.28 | 384 | 91 |
| | 付着母液 | | | | 0.054 | 0.045 | | 0.83 | | |

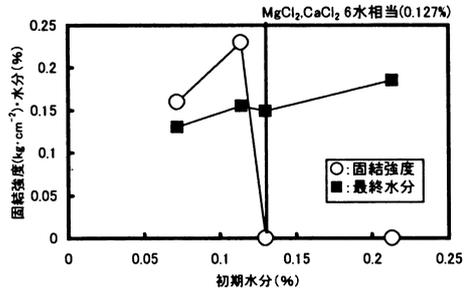


図7 初期水分の影響 (現行袋 (針穴無), 90 kg 荷重)

30kgの荷重を加えた。

固結強度は、シール法により現行袋<2重シール袋<現行袋 (針穴無)<アルミ蒸着袋となり、透湿度 (吸湿速度) が小さいほど大きくなった (図6)。また、初期水分が0.13%未満では固結したのに対し、これ以上では固結しなかった (図7)。0.13%水分は、試験に用いた食塩中の塩化マグネシウムおよび塩化カルシウムが常温において安定な6水和物量に相当する。また、両者は結晶表面に付着して存在することから、固結に対する両成分の吸湿の関与が示唆された。

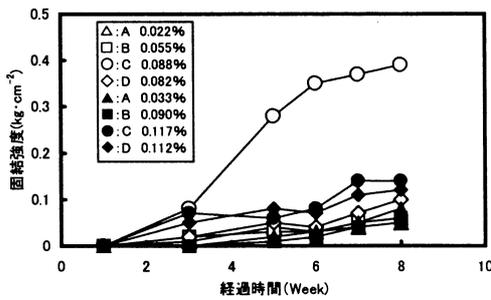


図8 固結強度の経時変化 (25℃, 40%)

以上の結果から、食塩の吸湿固結には初期水分と吸湿速度が影響することが明らかとなり、結晶表面に付着する成分の関与が示唆された。

3.1.2 初期水分, 吸放湿速度および組成の影響

初期水分と吸湿速度の影響から、結晶表面に付着する成分の関与が示唆されたので、組成の影響について検討した。固結強度の経時変化を図8に、吸湿速度と固結強度の関係を図9に、結晶表面観察結果を図10に、結晶表面微結晶の元素分析結果を図11に示す。

吸湿環境では、食塩Cの初期水分0.088% (乾燥後無処理) のみが固結し、食塩Cの初期水分0.117% (乾燥後加水) および他の食塩では固結しなかった (図8)。この傾向は、吸湿速度が異なる場合も同様であった。また、固結した食塩C無処理において、固結は吸湿速度が大きい (相対湿度大) 場合に早く始まったが、固結強度は吸湿速度が小さい場合に大きくなる傾向を示した (図9)。

一方、比較的共存成分含量が多い食塩CおよびD無処理では、結晶表面に微結晶が析出したのに対し、加水した場合と共存成分含量が少ない食塩A, Bの場合には微結晶の析出は観察されなかった (図10)。食塩CおよびD無処理を比較すると、固結したCでは微結晶の数が多く突起状に成長しているのに対し、固結しなかったDで

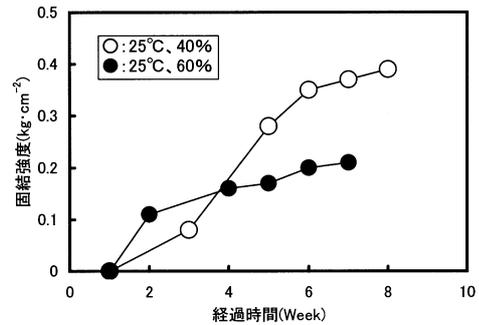


図9 吸湿速度と固結強度の関係 (食塩C, 0.088%)

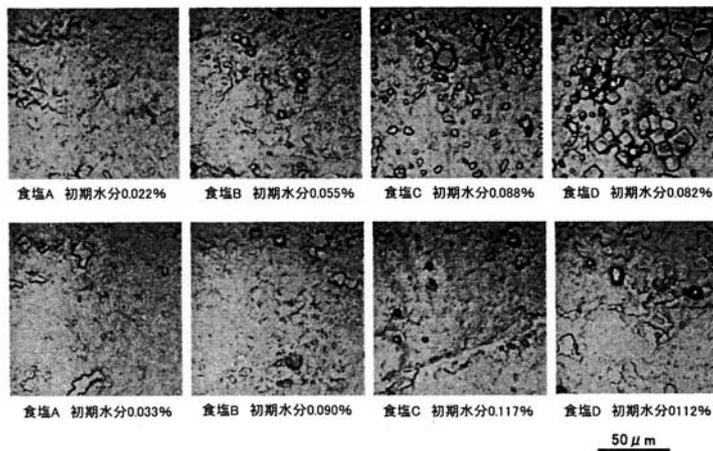


図10 結晶表面状態 (25℃, 40%, 7週目)

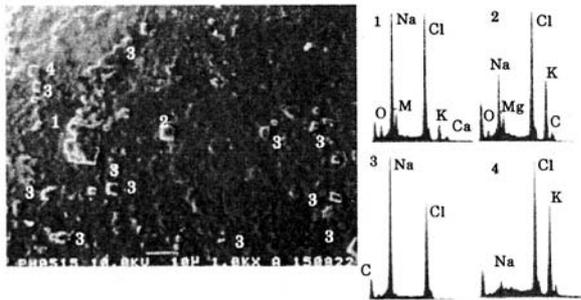


図11 食塩Cの結晶表面の元素分析（製造直後）

は数が少なく平面的に成長していた。両者の微結晶は製造直後から存在し、塩化カリウムやカーナライト系と考えられるものもわずかに存在したが、そのほとんどは塩化ナトリウムであり（図11）、この傾向に両者の差はなかった。また、両者とも吸湿環境において微結晶の数は増加したが、そのほとんどは塩化ナトリウムであり、結晶凝集体の接合部では塩化ナトリウムの微結晶が架橋していた。

以上の結果は、特定組成の乾燥塩のみが吸湿環境で固結し、その組成が結晶表面における塩化ナトリウム微結晶の析出と成長に関与することを示唆している。使用した食塩の組成を検討した結果、表7に示すように食塩Cは苦汁の主成分である塩化マグネシウムに対する塩化カリウムの濃度比（KCl/MgCl₂値）が小さいことが特徴で、これが吸湿固結の原因ではないかと考えられた。

次に、これまで固結の主たる要因とされていた放湿（乾燥）による固結に対する組成の影響について検討した。図12に示すように、乾燥試験では全ての食塩が固結

表7 不純物の組成比

| 食塩 | 食塩中 | | | 結晶表面 |
|----|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | CaSO ₄ /MgCl ₂ | CaCl ₂ /MgCl ₂ | KCl/MgCl ₂ | KCl/MgCl ₂ |
| A | 2.18 | 0.73 | 4.91 | 0.64 |
| B | 0.74 | 0.55 | 3.72 | 0.89 |
| C | 0.79 | 0.48 | 0.87 | 0.44 |
| D | 1.13 | 0.48 | 3.64 | 1.69 |

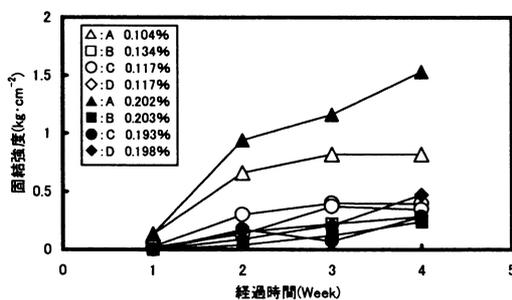


図12 固結強度の経時変化（40℃，30%；乾燥環境）

したが、マグネシウム濃度が低い食塩Aの固結強度が最大となり、その水準は食塩Cの吸湿固結よりも大きかった。この結果は、これまでの知見³⁻⁵⁾と同様であり、マグネシウム濃度管理の重要性が再確認された。一方、吸湿固結をおこした食塩Cの固結強度は食塩B、Dと大きな差はなく、KCl/MgCl₂値の影響は吸湿固結特有の現象であることが明らかとなった。

3.2 固結防止法の検討

吸湿固結要因の検討結果から、結晶表面のKCl/MgCl₂値が小さい乾燥塩において吸湿固結がおこると推定した。したがって、結晶表面のKCl/MgCl₂値を一定値以上にすることにより、吸湿固結を防止できると考えられ、これは遠心分離時に添加する苦汁を用いて、結晶表面の組成を調製することにより達成できる。3.1項の試験結果では、KCl/MgCl₂値0.44で吸湿固結がおこり0.64ではおこらなかった。固結発生の境界値は明らかではないが、目標値は0.64を参考に工程における誤差や安全率を考慮して0.8とした。この防止法の効果を検証するため、同一スラリーを用いて結晶表面のKCl/MgCl₂値が0.4と0.8の食塩を製造し、固結試験を行った。結果は、図13に示すようにKCl/MgCl₂値0.36に比べ0.83では約1/3の固結強度であった。両者の相違点は遠心分離時に添加した苦汁の組成だけであり、これにより結晶表面に付着する共存成分の組成調製による吸湿固結防止法の有効性が確認された。

本報の検討結果から、乾燥塩において結晶表面に付着する成分のKCl/MgCl₂値が小さい場合に、吸湿固結をおこすことが明らかとなった。これまで、組成と固結の関係について多くの検討が行われ、臨界湿度や平衡湿度が高い塩種、すなわち高純度塩やカルシウム、マグネシウムが少なく水分の多い塩などが固結しやすい⁶⁾、カリウムおよび硫酸イオンが多いほど乾燥しやすく固結傾向が増大する⁷⁾などされているが、いずれも乾燥による固結について解析したものである。製造直後の食塩の平衡湿度を測定した結果はいずれも約10%であり、製造後の食塩は吸湿する。その際に、結晶表面で塩化ナトリウムの微結晶が析出したが、成長形態はKCl/MgCl₂値によって

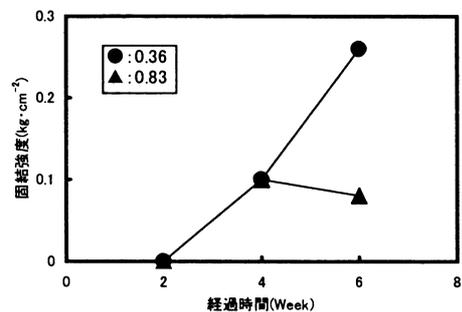


図13 付着母液のKCl/MgCl₂値と固結強度の関係

異なった。これらの現象が吸湿固結に影響すると考えられるが、吸湿における塩化ナトリウム微結晶の析出やKCl/MgCl₂値による微結晶成長の差異などのメカニズムは明らかではなく、今後の検討課題である。

4. 要 約

食塩の吸湿固結原因の究明と固結防止法の確立を目的に検討を行った。

吸湿固結には結晶表面に付着した共存成分組成と初期水分が影響し、乾燥塩において結晶表面のKCl/MgCl₂値が小さい場合におこることを明らかにした。そこで、遠心分離時に苦汁を添加することによって結晶表面のKCl/MgCl₂値を高めた固結防止法を検討し、その有効性を確認した。

引用文献

- 1) 江崎茂, 杉山幹雄, “水分変化における食塩の固結現象” 日塩誌, **14**, pp. 303-307 (1961)
- 2) (財) 塩事業センター, “塩試験方法” (2002)
- 3) 増沢力, 米井祥男, “マグネシウムおよび水分の固結におよぼす影響”, 日本海水学会誌, **27**, pp. 199-207 (1973)
- 4) 増沢力, 米井祥男, “塩の不純物の固結におよぼす影響”, 日本海水学会誌, **28**, pp. 98-103 (1974)
- 5) 増沢力, 竹中況三, 藤本好恵, 鍵和田賢一, “イオン交換膜法製塩による食塩の固結傾向について”, 日本海水学会誌, **32**, pp. 41-52 (1978)
- 6) 加峯正美, 増沢力, 竹中況三, 米井祥男, 有田正俊, 市川正江, “市販塩の塩倉庫および恒温恒湿室における積付け試験”, 小試報告, **14**, pp. 27-39 (1971)
- 7) 増沢力, “食塩の付着液組成と固結傾向”, 日本海水学会誌, **20**, pp. 122-135 (1966)

Abstract

Method of Preventing Common Salt Caking by Moisture Absorption

Hiroyuki TO, Tomio SHINOHARA and Tomoyuki KAMOSHIDA

We investigated and clarified the cause of caking of common salt by moisture absorption and established a method of preventing such caking. It was found that impurities attached to the surface of common salt crystals and initial moisture affect common salt caking by moisture absorption, and that such caking occurs when the KCl/MgCl₂ ratio of the surface of dried salt is low. We developed a method of preventing common salt caking by moisture absorption. The adjustment of KCl/MgCl₂ ratio by the addition of bittern during centrifugal separation was found effective.