

ヨーロッパの製塩工場、製塩プラント調査

加留部智彦, 長谷川正巳

Investigation of Salt-Manufacturing Factories and Plants in Europe

Tomohiko KARUBE and Masami HASEGAWA

1. はじめに

2004年9月1日から8日にかけて、ヨーロッパの製塩工場における腐食の現状、防食対策、装置材料の使用状況および晶析技術について調査したので報告する。調査は、プラントメーカーであるドイツのMESSO-CHEMIETECHNIK GmbH社（現GEA Messo GmbH社、以下MESSO社）、製塩会社であるオランダのAkzo Nobel Salt bv社（以下Akzo社）、オーストリアのSALINEN AUSTRIA GmbH社（以下SALINEN社）について行った。

2. 調査結果

2.1 MESSO社

化学プラント全般を建設しているMESSO社は無機塩類、砂糖、顔料等を生産するプラントを建設しており、最近では廃棄物処理の分野においても売上げを伸ばしている。また、プラント製作だけでなく、無機、有機に関わらず様々な物質の晶析、分離工学に関する技術を所有しており、その技術の提供も行っている。従業員数は約3万人であり、我々が訪問したデュイスブルグには1600人が勤務している。デュイスブルグの本社の他に、スイス、イタリア等にも事業を展開している。スイスの工場は元々ESCHER WYSS社（その後、Sulzer Chem Tech社が吸収合併）が保有していたものを吸収したものである。製塩の分野ではドイツのK+S社や今回調査を行ったAkzo社も顧客である。30年前には日本でのプラント市場開発も試みたが参入はできなかったとの説明があった。

1) 晶析装置・技術

デュイスブルグ本社では、天日塩を原料とした製塩プラントを建設しており、スイスの工場では岩塩を原料とした製塩プラントを建設している。製作している晶析装置の型式はFC (Forced Circulation) 型, DTB (Draft Tube and Baffle)型, OSLO型の3種類であり(図1), 目的の粒径によって型式を選択することができる。目的粒径と型式の関係は600 μm 以下: FC型, 500~1500 μm

: DTB型, 1500 μm 以上: OSLO型である。FC型とOSLO型は日本の製塩工場で用いられている晶析装置と類似しているが、吐出管が装置中央部まで伸びており、これにより上向きの噴流が得られ流動状態は良好となる。日本の晶析装置のように缶体にタンゼンシャルに設置した吐出管で渦流を生み出し流動状態を良好にする場合、渦流の中央が下に凸となり液面の低下を生じ、結晶の浮遊状態が悪く大きな結晶は生産できないと同社の技術者は認識していた。しかし、同社の構造の場合、液面が低い状態ではソルチングアップや過剰微結晶発生が生じ、また、液面が高過ぎる状態では蒸発面への結晶の供給が少なく、過剰な微結晶の発生が起こり、粒径コントロールが難しくなると考えられ、液面レベルの制御が重要であると考えられた。

通常の立方体や球状の他に、図2に示す表面に凹凸を有する不定形の結晶も製造されているが、これはフェロシアン化カリウム10 ppmを缶内液に添加することにより生成され、結晶内に空隙が多いことから見掛け密度は小さく0.6 g/cm³程度という話であった。

2) 装置材料および腐食

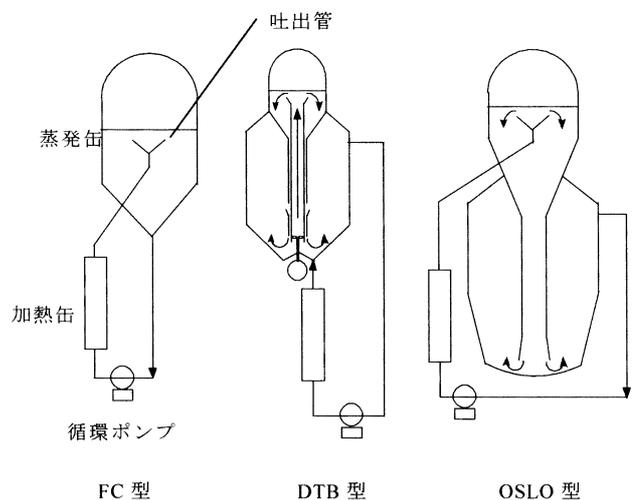


図1 晶析装置 (MESSO社)

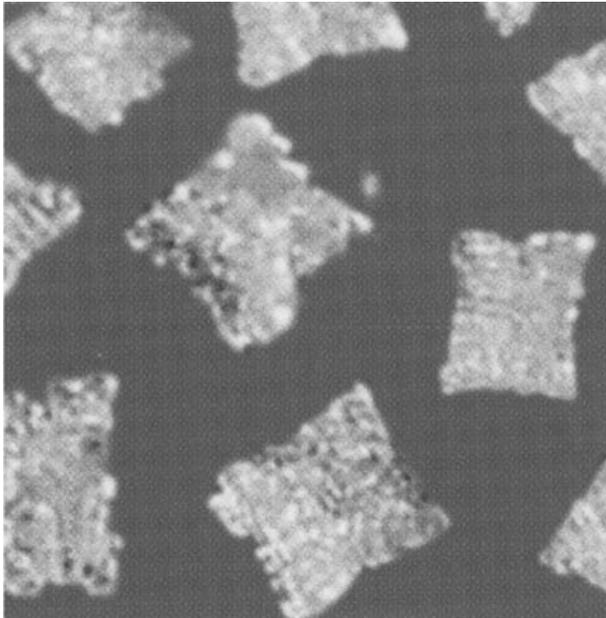


図2 フェロシアン化カリウム添加により製造された結晶

同社が製作している晶析装置の材料は蒸発缶：モネルクラッド製，加熱缶チューブ：チタン製である。同社ではチタンのグレードは使用温度により変えることが重要と考え，80℃以下ではTi Grade 2，80～110℃以下ではTi Grade 12，110℃以上ではTi Grade 7を使用している。これらのチタン合金の組成と性質を表1に示す。温度ごとの適切な材料選択で20年間は使用可能であり，これらの材料の組み合わせを用いれば腐食の発生は全くみられないとのことであった。純チタン（Grade 1～4）は塩化物環境において，70℃以上で隙間腐食を起こすことが知られているが，Grade 12，Grade 7のチタン合金は図3¹⁾のように耐隙間腐食性が高いため，使用温度によってこれらのチタン合金を使い分けられていると考えられる。また，遠心分離機およびポンプにはステンレスを使用しているが，同様に使用温度に応じて材料を選定している。MESSO社が使用している遠心分離機およびポンプ材料とそれらの組成を表2に示す。

2.2 Akzo社ヘンゲロ工場

Akzo社は医薬品，塗料，化学品の分野で事業を行っているAkzo Nobelグループに属しており，製塩は化学品

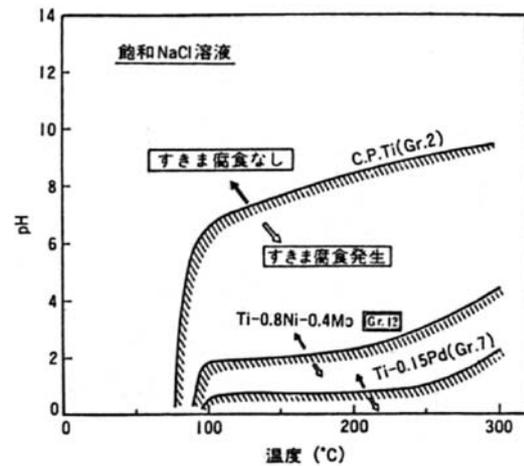


図3 各種チタン材料の隙間腐食発生限界

分野の1事業である。本社はオランダのアーメルスフォールトにあり，オランダ国内の工場にはデルフザイル工場と我々が訪問したヘンゲロ工場がある。ヘンゲロでは，飲料用の水を求めて穴を掘ったところ塩水が湧いてきたこと，1918年には近くに運河も出来て，また岩塩を輸入するよりもコストがかからなくなったことが，この地で塩の製造が始まったきっかけである。ボイラーの燃料には開業当初から石炭を使用していたが，1993年から天然ガスを使用している。現在は製塩だけでなく，Akzo Nobelグループの化学薬品工場も併設しており，製塩工場で製造された塩の一部が原料に使用されている。年間生産塩量は年々増加しており，2004年は210万トン/年で，用途別に見ると食品用，化学工業用がそれぞれ50%である。

1) 前処理工程

かん水は溶解採鉱法により地下450mにある岩塩層から採取され，その後，2段階の処理が行われる。地下1000mにも岩塩層は存在するが，ここからは採取していない。採かん時のかん水の塩化ナトリウム濃度は25%である。採取した生かん水は，1段階目の処理タンクに送られ，水酸化カルシウムの添加によりマグネシウムイオンは水酸化マグネシウムとして除去される。除去された水酸化マグネシウムは，塩を採鉱した後の穴に戻して埋めている。上澄みは2段階目の処理タンクに送られ，炭酸ナ

表1 チタン合金組成 (MESSO社)

規格	組成 (wt%)									備考
	H	O	N	Fe	C	Pd	Ni	Mo	Ti	
Grade2	0.015	0.25	0.03	0.30	0.08	-	-	-	残部	耐食用として広く利用，純Ti2種
Grade7	0.015	0.25	0.03	0.30	0.08	0.12-0.25	-	-		耐隙間腐食用
Grade12	0.015	0.25	0.03	0.30	0.08	-	0.6-0.9	0.2-0.4		純Tiの高温強度改善，耐隙間腐食性良好

表2 遠心分離機, ポンプ使用材料と組成 (MESSO 社)

1) 遠心分離機およびポンプ材料

遠心分離機	部位	ケーシング	網 (80℃以下)	網 (90℃以下)	網 (100℃以下)
	規格 (Werkstoff-Nr.)		1.4571	1.4439	1.4539
ポンプ	部位	ケーシング (70℃以下)	ケーシング (115℃以下)	ケーシング (115℃以上)	インペラ
	規格 (Werkstoff-Nr.)	1.4408	1.4529	1.4517	1.4539 1.4529

2) ステンレス材料の組成

規格 Werkstoff-Nr.	主な組成 (wt%)						備 考
	Cr	Ni	Mo	Cu	Mn	Fe	
1.4571	17	11	2	-	-	残部	C : 0.8%以下, Ti : (0.8×C) %以下, SUS316Ti相当
1.4439	18	14	4	-	1		SUS317J1相当, SUS317 (SUS316より耐孔食性優, 対塩化物材料) より耐塩化物性優,
1.4539	20	25	4	1.5	1.5		極低C, SUS317J5L相当, 耐海水性優
1.4529	20	25	6	1.5	1.5		
1.4517	25	6	3	3	1.5		
1.4408	19	11	2.2	-	-		SCS14相当

トリウムとボイラーから送られる燃焼ガスである二酸化炭素の添加により, カルシウムイオンが炭酸カルシウムとして除去される。

2) せんごう工程

4重効用方式を2系列有し, 計8基の晶析装置が稼働中である。本調査および橋本²⁾の報告から作成したせんごう工程のフローを図4に示す。吐出管は缶体にタンゼンシャルに配置され, 材料は全缶とも蒸発缶: モネルクラッド製, 加熱缶チューブ: チタン製, ポンプ: ステンレス製である。現在の装置は35年以上使用されているが蒸発缶, 加熱缶ともに腐食は発生していないとの説明があった。ポンプの交換頻度は高いとのことであったが, 装置寿命の詳しい説明はなかった。また, 詳細は不明であるが, 蒸気の凝縮水の溶存酸素 (以下, DO) 濃度をセンサーで測定しており, DO濃度が高くなれば装置内への空気の漏れ込みが起こっていると判断し, 漏れ込み箇所を探して補修を行うとのことであった。40万トン/年の生産能力を持つ蒸気圧縮法の晶析装置1基が2004年7月に新設されており, 2004年末から稼働予定である。

3) 脱水・乾燥工程

食品用と工業用の塩はせんごう工程までは同一ラインを使用しており, 遠心分離機以降でラインを分離している。脱水工程にはESCHER WYSS社製遠心分離機が4台設置されている。遠心分離機は本体: ステンレス製, 網: チタン製であり, 腐食も発生するがエロージョンの

方が問題ということであった。乾燥工程は現場に行って調査することは出来なかった。乾燥工程は基本的に停止させないが, 停止させる場合は容量500トンのサイロ4基に, 湿塩のまま貯蔵するという説明があった。

4) 包装工程および倉庫

包装工程は週末停止を原則とし, 金, 土曜日にメンテナンスを行う。同社の調査日は金曜日であったが, この日はたまたま稼働しているとのことであった。化学工業用の塩は正常品と不良品に分けて散塩倉庫内に山積みになっていた。塩化ナトリウム純度は100%に限りなく近いとのことだが, 詳細な説明はなかった。水分は約3%と説明を受けたが, 実際に触ると2%を下回る程度に思われた。また, 粒径は350 μm程度と思われた。同倉庫内に乾燥塩も山積みになっていたが, 全体的に黄白色を呈しており, フェロシアン化カリウムが添加されていると推測された。倉庫のすぐ隣の運河はライン川に通じ, イギリス, ベルギー, ドイツ, アイルランド等に輸出されている。

2.3 SALINEN 社エベンゼー工場

SALINEN社は1996年まで続いた専売公社を前身として, 1997年に株式会社として設立された。オーストリアのエベンゼーにあり, 近くには世界遺産にもなっているハルシュタットがある。ハルシュタットの岩塩坑では紀元前から塩が採掘されているが, 現在も溶解採鉱法により採かんされ, エベンゼー工場で使用されている。専売

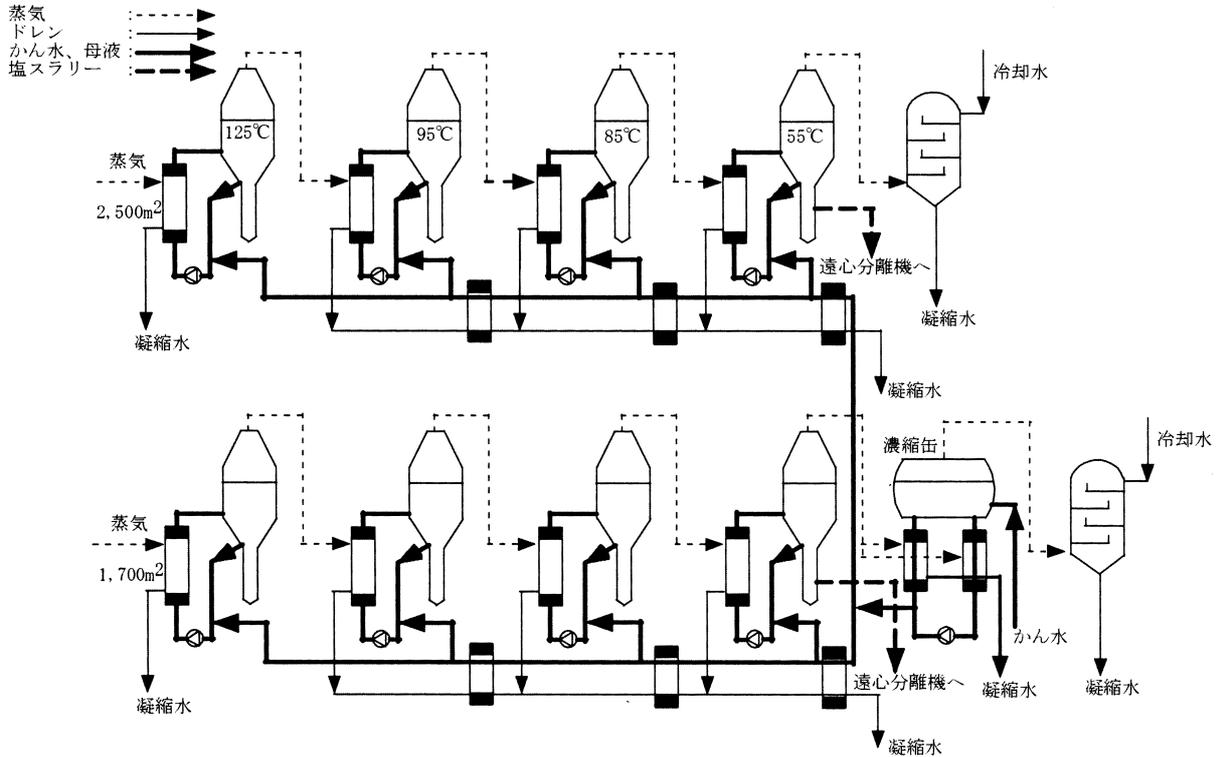
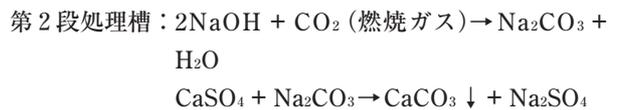
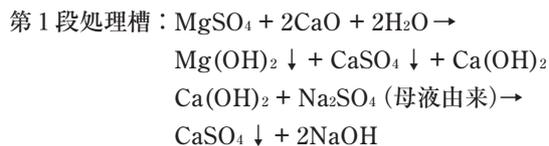


図4 せんごう工程フロー (Akzo社)

時の生産量は50万トン/年であったが，株式会社化してから投資を行い，現在は75～80万トン/年まで増産している。主として半径500 kmの範囲（チェコ，ハンガリー，クロアチア，イタリア，フランス等）に輸出しており，日本にもアルペンザルツが輸出されている。オランダ，ドイツの企業が主な競争相手である。

1) 前処理工程

前処理工程のフローを図5に示す。溶解採鉱法によりオーストリア国内のパートイシュー，ハルシュタット等で採かんされたかん水をパイプラインで同工場に輸送し，生かん水用タンクに貯めた後，1段目の処理槽に送る。そこで生石灰，母液を添加し，マグネシウム，硫酸イオンを沈殿物として除去する。さらに，上澄みを2段目の処理槽に送り，そこにボイラーの燃焼ガスである二酸化炭素および炭酸ナトリウムを加え，残っているカルシウムイオンを沈殿物として除去する。上澄みは精製かん水タンクに貯蔵する。なお，各処理槽には凝集剤としてポリアクリレートを追加している。こうして得られる精製かん水はpHが11程度ということであった。処理槽における反応式を以下に示す。



かん水処理槽は1段，2段とも直径20 m程度で，中央に設置された攪拌翼を上下2枚備えた攪拌機により攪拌される。攪拌効率を上げるため，1.5 m幅程の邪魔板が120°ごとに計3枚設置されている。処理時間はかん水の注入および発生した沈殿物を沈降させる時間を含め12時間である。燃焼ガスは図6に示すようにタンク底部に設置された直径が100～150 mmのY字型のパイプより吹き込まれる。燃焼ガスの使用により，炭酸ナトリウムの必要量を1タンク（3,000 m³）当り4,000 kgから半分の2,000 kgに減少できる。各かん水処理槽にて生成された沈殿物はフィルタープレスにかけて，ケーキ状にされ，残存する塩化ナトリウムは洗浄により初期の10%から1%まで除去されている。0.5%は肥料として使用されるが，残りの99.5%はパートイシューの廃坑に運んで埋めている。

2) せんごう工程

蒸気圧縮方式の晶析装置を採用している同社のせんごう工程フローを図7に示す。タンクに貯蔵された精製かん水は熱交換器を通して晶析装置に供給される。晶析温度は125℃で，発生した蒸発蒸気は蒸気洗浄塔で洗浄された後，コンプレッサーで200℃に昇温され，加熱缶に

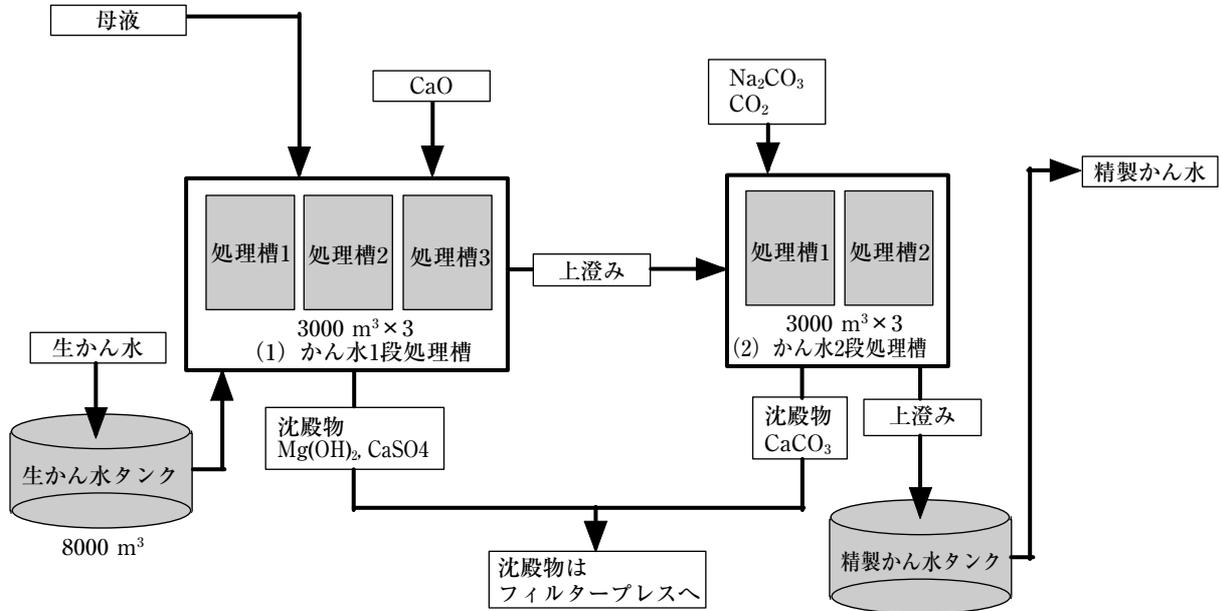


図5 前処理工程フロー (SALINEN社)

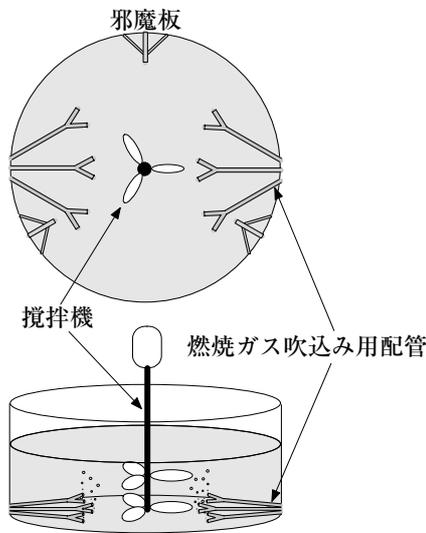


図6 かん水2段処理槽模式図

供給される。凝縮水はさらに熱交換器に送られる。

晶析装置は2タイプあり、循環系統を2ライン有するタイプが2基、日本の製塩工場と同様の循環系統が1ラインのタイプが1基であった。前者は25年以上前に製作され、蒸発缶：モネルクラッド製、加熱缶チューブ：オールモネル製で、伝熱面積は1450 m² × 2である。後者は2年前に製作され、蒸発缶：モネルクラッド製、加熱缶チューブ：チタン製、伝熱面積は2600 m²であり、SALINEN社の姉妹会社であるスイスのEVATHERM社名が刻印されている。両者とも母液の循環方式は正循環

であり、吐出管は日本の製塩工場と同様に、蒸発缶にタンゼンシャルに配置されている。平均粒径は500～600 μm、生産能力は3基合計で平均2,300トン/日、最大で2,650トン/日が可能である。母液のpHは12程度であり、缶内液にはスケール防止剤としてポリリン酸が添加されている。また、詳細な説明はなかったが冷却缶が設置されている。従来の調査³⁾では冷却缶で濃縮母液は45℃まで冷却され、カリウム、硫酸イオンは沈殿除去されている。濃縮母液はその後、前述したようにかん水一段処理槽に戻される。

3) 脱水・乾燥工程

遠心分離機は湿塩用と乾燥塩用の2台あり、スラリー温度は60℃以下、脱水後の水分は約2%である。固結防止効果のあるフェロシアン化カリウムは、遠心分離機で添加されていた。詳細は不明であるが、ヨーロッパでは20 ppm以下の濃度のフェロシアン化カリウム添加が承認されていると説明された。遠心分離機はESCHER WYSS社製で、本体：ステンレス製、網：モネル製であった。乾燥機は計2台あり、いずれもステンレス製の流動乾燥機で乾燥温度は160℃であった。

4) 加工・包装工程および倉庫

加工製品として、加圧成形により製造する家畜用塩、軟水器用のブリケット塩、ブリケット塩をさらに破碎した食器洗浄機用塩がある。また、食用および家畜用塩にはヨード、フッ素を添加したものがある。食用塩の場合、ヨードはオーストリア国内ではヨウ化カリウムとして20 mg/kg、ドイツではヨウ素酸カリウムとして25 mg/kg添加されている。また、せんごう工程で熱交換に使用し

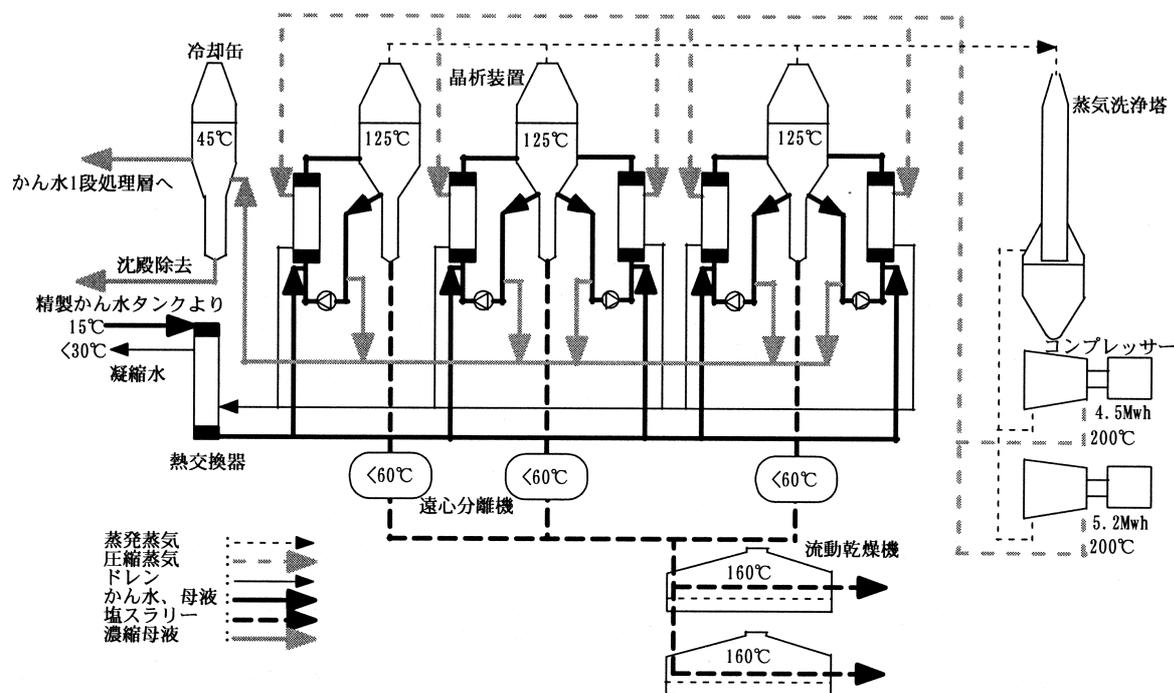


図7 せんごう工程フロー (SALINEN社)

たドレンをイオン交換樹脂塔を通して，バッテリーや研究，鑑賞魚用の蒸留水としてプラスチック容器（5L）に充填し，販売している．包装工程では，25，50 kgの包装袋にポリエチレン袋が使用されていた．工業用塩や道路用塩は大きな倉庫内に山積みになっているが，錆が混入しないように倉庫の内側には壁にも天井にも木材が使用され（図8），金属の使用は必要最小限に抑えられている．

5) 14面体結晶

同社で製造される結晶形状は14面体であることが知られている．同社ではその理由について，遠心分離機による脱水工程で結晶同士の磨耗により生成するためであると考えているが，正確な原因は特定されていない．塩の14面体結晶はヘキサメタリン酸⁴⁾，重金属の媒晶効果により生成されることが知られている．同社の精製かん水および母液から重金属は検出されなかったため，重金属の影響ではないと考えられる．一方，リンは生かん水，精製かん水からは検出されず，母液のみから検出されたため，晶析工程で添加されているポリリン酸由来のリンであると考えられる．以上のことから，同社の14面体結晶は工程で添加されるポリリン酸により生成すると推測される．

2.4 ヨーロッパの製塩装置材料と腐食，防食

1) 晶析装置の材料

今回調査を実施した3社およびこれまでに調査したヨーロッパ製塩会社の資料^{2, 3, 5, 6)}から，ヨーロッパにお



図8 散塩倉庫天井

ける晶析装置の材料として，蒸発缶にモネルクラッドを使用することが一般的であると考えられた．また，加熱缶チューブにはモネル，チタンのいずれも使用されている．蒸発缶にモネルクラッドを用いるのは，かん水処理時の薬剤添加により缶内液が強アルカリ性（pH約12）になり，この溶液に対し，高耐食性を示す同材料を選択する必要があるためと考えられる．

2) ヨーロッパと日本における母液の性状と腐食性

前述のように，SALINEN社は晶析装置にモネルおよびチタンを使用しているが，聴取した限りでは腐食は発生していないということであった．

他の岩塩由来の製塩工場における缶内液もかん水処理

のため、SALINEN社の母液同様にアルカリ性であると考えられる。また、溶解採鉱法による採かん時に窒素を封入している企業もある⁵⁾ことから、DO濃度は低く維持されていると推測され、これらのことがヨーロッパの製塩工場において腐食が少ない要因と考えられ、日欧の製塩における材料の腐食性の違いの理由と考えられる。

さらに、スケーリング由来の隙間腐食が、かん水処理によるスケール成分の除去やスケーリング防止剤の添加により、抑制されていることも一因と考えられる。

3) 材料選定, DO管理にみる防食対策

ヨーロッパの製塩プラントにおいて、防食の目的で実施している対策としては、MESSO社で調査したように使用温度に応じた材料の選定が明確に設定されていることがある。また、前述のようにAkzo社では、詳細は不明であるが、DO濃度の管理により、腐食の大きな要因であるDO濃度の上昇を抑制していると考えられる。なお、Akzo社はグループ会社のAMC (Alfa Material Craft corp.)で腐食と材質の研究をしている。

3. お わ り に

ヨーロッパと日本の製塩工場では晶析工程における缶内液の組成やpHが大きく異なるため、防食対策をそのまま適用することは不可能である。しかし、DO濃度管

理は材料の腐食低減が課題である国内製塩では検討の必要があると考えられる。また、プラント製作会社では使用温度により適切な材料を選択しており、35年経過した製塩工場においても腐食が認められない実績があることや、製塩プラントの累積製作数もかなり多いため、製塩、特に晶析装置分野における高度な技術力を蓄積していることを肌で感じる事ができた。

引 用 文 献

- 1) 佐藤廣士, 日本海水学会誌, “海水使用熱交換器材料としてのチタンの特性”, **44**, pp.200-208 (1990)
- 2) 橋本壽夫, 日本海水学会誌, “ヨーロッパの塩事情”, **45**, pp.222-237 (1991)
- 3) 正岡功士, (財)塩事業センター海水総合研究所研究報告(第5号), “第5回海外研修報告—ズートザルツ社パートライヘンハル工場(ドイツ)・ザリーネン社エベンゼー工場(オーストリア)—”, pp.41-46 (2003)
- 4) 山田 保, 化学工学, “媒晶剤”, **35**, pp. 960-964 (1971)
- 5) 長谷川正巳, (財)塩事業センター海水総合研究所研究報告(第1号), “ヨーロッパ塩業視察報告”, pp. 65-71 (2003)
- 6) 二宮直義, 日本海水学会誌, “ヨーロッパ製塩企業調査概要”, **50**, pp. 31-36 (1996)