

研究報告

輸入塩の品質判定に係るサンプリング手法に関する研究開発 －天日塩の水分分布および水分変動要因の検討－

峯 尾 隼 人, 正 岡 功 士, 吉 川 直 人

要 旨

赤外線成分計およびレーザー変位計を組み合わせた水分測定システムを用いて、塩輸送船からの搬出時における輸入天日塩の水分を連続測定し、水分値の推移および変動要因について検討した。本システムによる水分測定値は実測値との平均誤差 ε が 0.16% であり、輸入天日塩の水分を測定する上で十分な精度が得られることを確認した。計 5 回の連続測定試験の結果、各回における塩の平均水分は 2.01 ～ 2.23% であった。標準偏差は 0.12 ～ 0.16% とばらつきが小さかったが、水分値は降雨、船舶内の積載位置などの影響を受けると考えられた。また、品種の違い (Regular 塩, Fine 塩) により水分の平均値および標準偏差は異なった。

1. 緒言

国内における塩の用途の 85% はソーダ工業用であり、原料となる塩は大半が輸入天日塩である¹⁾。輸送船からの搬出時にはオンラインロードセルなどにより総重量が計測されるとともに、塩試験方法²⁾に基づいてサンプリングされて成分分析される。売買価格は成分分析により得られた製品純度と総重量を基に概ね決定されており、一度に取引される塩量は数万 t オーダーであるため、サンプリング方法、頻度は価格を決める重要な因子となる。近年、輸入元となる塩の産地が多様化し、純度などの品質にばらつきが散見されるようになったことから、日本海事検定協会では現状のサンプリング方法、頻度の妥当性を検証する必要があると考えている。

一方、輸入天日塩の不純物の大部分は水であるため、連続的に天日塩の水分分布が把握できれば、サンプリング頻度の妥当性を検証できると考えられる。当研究所ではこれまでに、イオン交換膜法製塩により製造される食用塩を対象とし

て、赤外線分光法を利用したオンライン水分計を開発し、工程導入してきた^{3, 4)}。

そこで、著者らは、日本海事検定協会からの受託研究として、赤外線分光法を用いたオンライン水分計を用いた天日塩中の水分測定システムを考案し、国内最大の塩搬入量を誇る三ツ子島埠頭株式会社において実際の輸入天日塩を搬入するベルトコンベア上にて水分を連続測定した。本報では、これらの結果について報告する。

なお、本報は平成 25 ～ 26 年度に実施された、一般社団法人日本海事検定協会からの受託研究の結果に関する報告書である。

2. 実験方法

2.1 水分測定システム

Fig.1 に水分測定システムの概要を示す。システムはデータ収集用 PC、赤外線成分計 (株式会社ケット科学研究所製 JE700) およびレーザー変位計 (株式会社キーエンス製 IL-

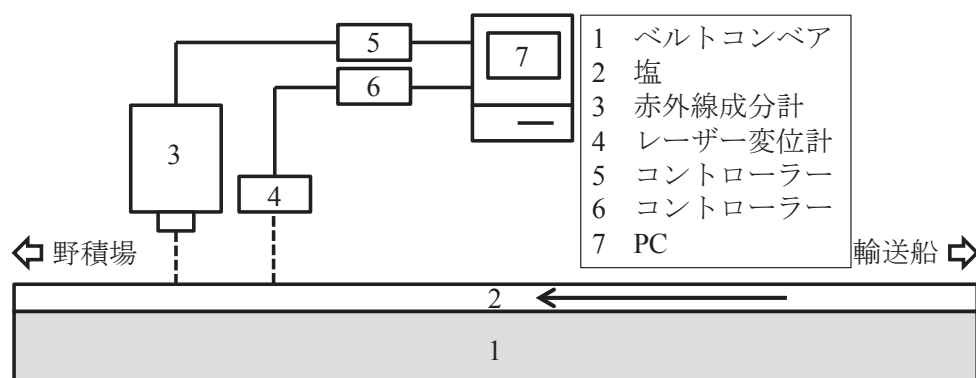


Fig.1 水分測定システムの概要

600) にて構成され、赤外線成分計と変位計は三ツ子島埠頭株式会社社内に着岸した輸送船から野積場に移送する開放系のベルトコンベア上に設置した。

用いた赤外線成分計はイオン交換膜法製塩における製品の水分、粒度、マグネシウムイオン濃度を同時測定できる仕様であり、7 波長の吸光度測定が可能である³⁾。予備試験より、天日塩の場合、参照波長である 1300nm、水分と相関性が高い 1896nm を照射することで粒度や不純物組成の影響を受けずに水分が推定できると判断できた。このことから、測定には 1300nm、1896nm の 2 波長のみを使用した。両波長の反射光強度は連続測定され、Eq. (1) に示す赤外線吸光度 (A) が算出される。

$$A = -\ln(I_{1896\text{nm}}/I_{1300\text{nm}}) \quad \text{Eq. (1)}$$

レーザー変位計は可視光レーザーを対象に照射して反射光を光位置検出素子により検出し、対象物と変位計との距離を連続的に計測する装置である⁴⁾。変位計の光源には赤色半導体を用いている(波長 655nm)。本試験においては、レーザー変位計の計測値から、ベルトコンベア上に塩がない状態を基準とした塩層高さを算出した。

成分計および変位計の出力は 5 秒ごとに取得し、室内に設置した PC に記録した。

2.2 模擬試料試験

後述する連続測定試験の測定条件について検討するため、ベルトコンベアを停止し、本システムの計測位置に塩層高さ 120mm となるように模擬試料を配置して、赤外線吸光度を測定した。模擬試料は 2013 年 7 月 5 日に三ツ子島埠頭株式会社に搬入された輸入塩を 140℃ で乾燥、または所定量の水を添加することで水分を調整したものを用いた。なお、模擬試料の水分は、粉碎機により粉碎した後に、マイクロ波照射装置で 5 分間加熱した場合の試料減量を実測値とした。

2.3 連続測定試験

コンベア移送中の天日塩の赤外線吸光度および塩層高さの推移を 108 ～ 137 時間連続測定した。連続測定試験の一覧を Table1 に示す。試験は同一の産地(メキシコ)の、それぞれ異なる船舶により輸送された天日塩を対象に計 5 回実施した。また、各試験ともに水分を実測するためにシステムによる計測位置付近にて、適宜 1kg 程度採取してサンプリング試料とするとともに、サンプリング時刻を記録した。サンプルは研究所において、2.2 項と同様の手法により、マイクロ波照射装置を用いて、水分を測定した。試験中、赤外光、レー

ザー光照射部付近はシステムおよび周辺の構造物により日光が遮られていたが、夕刻に西日の直射がみられた。この時間帯の赤外線吸光度データには顕著なばらつきがみられたことから、照射された時間帯およびその前後 30 分間のデータについては解析から除外した。

3. 結果および考察

3.1 解析条件の検討

3.1.1 検量線の作成

Fig.2 に模擬試料の水分実測値と赤外線吸光度との関係を示す。また、連続測定試験 No.1 におけるサンプリング試料の水分実測値と、サンプリング時刻に水分測定システムにより計測された赤外線吸光度との関係を示す。連続測定試験のデータは模擬試料 2 点のプロットを通る直線上に概ねプロットされた。このことから、模擬試料のデータは実試料を再現できていると判断した。一方、水分が 5% 以上の試料については、直線から大きくずれた。

水分が 5% 以上の試料には、塩の表面に保持しきれない過剰な水があり、この多くは塩層の底部に存在していると考えられる。一方、赤外反射法により測定された赤外線吸光度は対象試料層の最上面にある試料の水分に最も影響を受けることから、塩層底部に多く存在したと考えられる水分を検出できなかったと考えられる。以上の結果より、水分 5% 以上の試料 2 点を除く Fig.2 中の全てのデータを用いて、赤外線吸

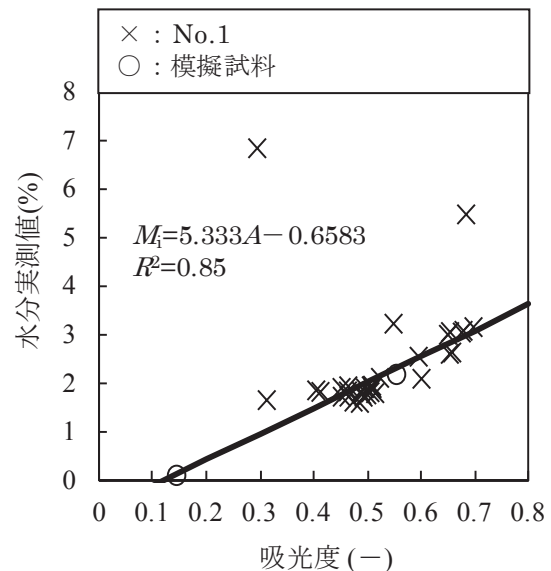


Fig.2 赤外線吸光度と水分実測値との関係

Table1 連続測定試験

連続測定試験	実施期間	降水量 ⁵⁾ (mm)	荷揚げ量(t)	荷揚げした塩種
No.1	2013年9月3日11時21分～9月9日4時20分	143.0	不明	不明
No.2	2014年2月2日12時51分～2月7日0時32分	0.5	148,700	Regular+Fine
No.3	2014年5月23日18時33分～5月28日22時53分	17.5	148,900	Regular
No.4	2014年6月1日13時14分～6月6日7時40分	75.0	165,880	Regular+Fine
No.5	2014年9月10日11時27分～9月15日6時56分	0.0	165,708	Regular+Fine

光度から試料の水分を予測する検量線を作成した。得られた検量線を下記に示す。なお、本検量線の相関係数 R^2 は 0.85 であった。

$$M_i = 5.333A - 0.6583 \quad \text{Eq.(2)}$$

M_i : 水分測定値 (wt%)

Fig.3 に連続測定試験 No.2 ~ 5 におけるサンプリング試料計 40 点の水分実測値とサンプリング時刻に水分測定システムにより計測された赤外線吸光度を式 (2) に適用して求めた水分測定値との関係を示す。両者は概ね一致しており、1.5 ~ 3.0% の範囲で推移した。なお、両者の平均誤差 ε は 0.16% であった。ここで、平均誤差は以下の Eq. (3) に従い算出した。

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (H_i - M_i)^2}{N}} \quad \text{Eq.(3)}$$

ε : 平均誤差 (wt%), H_i : 水分実測値 (wt%), N : サンプリング回数 (-)

このことから、Eq. (2) の検量線は移送される塩の水分分布を把握するために十分な精度を有していると判断した。

3.1.2 連続測定試験における塩層高さの推移

Fig.4 に連続測定試験 No.1 における塩層高さの推移を抜粋して例示する。塩層高さは 120mm 程度の時間帯と、全く塩がない時間帯が存在しており、両者の切り替わり時には 0 ~ 120mm の範囲にて塩層高さは急速に上昇あるいは低下した。このうち、塩層 120mm 程度の時間帯においては塩層の変動は ± 10 mm の範囲で推移した。塩がない時間帯は不定期であり、持続時間は 5 秒 ~ 4 時間とさまざまであった。これらの傾向は Fig.4 に示した以外の時間帯、および連続測定試験 No.2 ~ 5 においても同様であった。

大型の塩輸送船は積載部が複数のハッチに分割されている場合が多く、塩層高さの変化はハッチの切り替えやハッチ内の塩の残存状態に起因していると考えられる。一方、予備試験より、本試験の条件においては赤外線成分計と塩層との距離の変動が 26cm 以下であれば赤外線吸光度に大きな影響を与えないことを確認している。ただし、赤外線は塩を透過

し易いため、塩層が低い場合には、塩が無い場合と同様に、ベルトコンベアにまで到達した反射光を検出することになり誤差要因になり得る。以上より、本検討においては、塩層高さ 100mm 以上の時の赤外線吸光度データを対象とし、塩層高さ 100mm 未満、およびその前後 10 秒間のデータは検討から除外した。

3.2 塩の水分の推移

連続測定試験 No.2 ~ 5 における水分の推移をそれぞれ Figs.5 ~ 8 に示す。水分は概ね 2% 程度で推移し、試験ごとに概ね $\pm 0.2\%$ の範囲で安定していた。連続測定試験 No.2 ~ 5 において Eq. (2) により得た全ての水分測定値を用いて、水分測定値の平均値 M_{ave} および標準偏差 σ を以下の Eq. (4), (5) に従い、それぞれ算出した。

$$M_{ave} = \frac{\sum_{i=1}^n M_i}{n} \quad \text{Eq.(4)}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (M_i - M_{ave})^2}{n}} \quad \text{Eq.(5)}$$

n : 水分測定点数 (-)

その結果を Table2 にまとめる。4 回の連続測定試験における試料水分の平均値は 2.01 ~ 2.23%, 標準偏差は 0.12 ~ 0.16% であった。標準偏差の値が比較的小さかったことから、同一船内の試料における水分のばらつきは比較的小さいと考えられた。ただし、Figs.5 ~ 8 より、短時間の間に $\pm 1\%$ 程度の範囲で急激に水分が変動する時間帯も散見された。水分が変動する要因としては降雨、塩種、積載位置が考えられる。これらの影響についての考察は後述する。

一方、Table2 より、No.2 ~ 5 を比較した場合、水分平均値および標準偏差の差は小さかった。No.2 ~ 5 において、それぞれの船舶に積載されている輸入塩は生産地が同一であるが、輸送された季節、輸送にかかる期間、輸送時の積載量などが異なる。本検討の範囲においてはこれらによる水分への影響は些少であると考えられた。

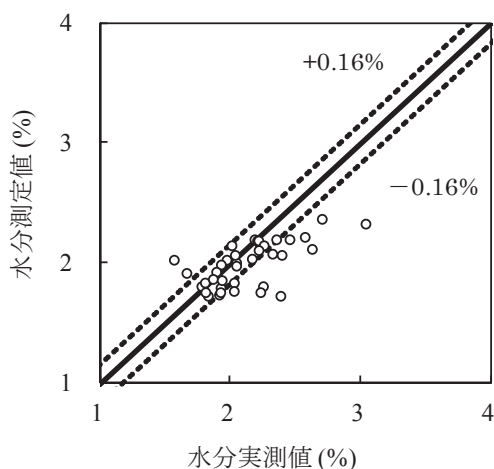


Fig.3 水分測定システムの精度

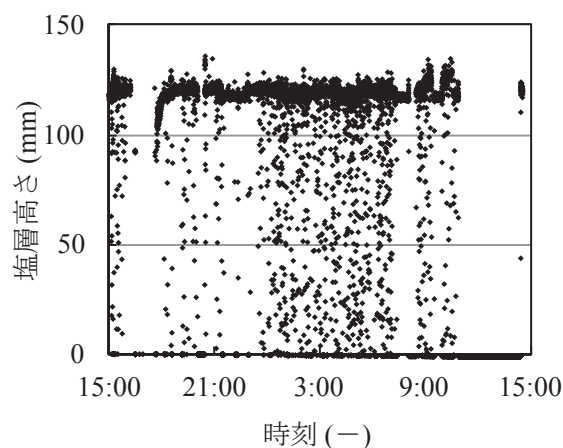


Fig.4 塩層高さの推移 (9月4~5日)

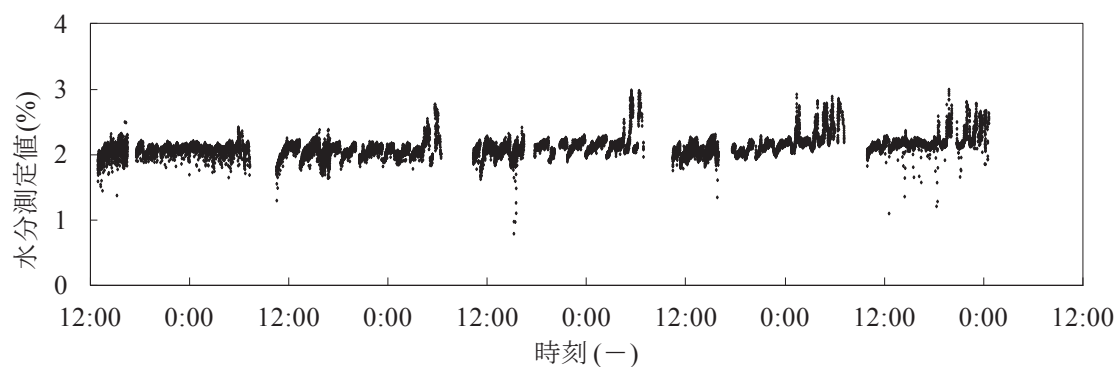


Fig.5 連続測定試験結果 (No.2)

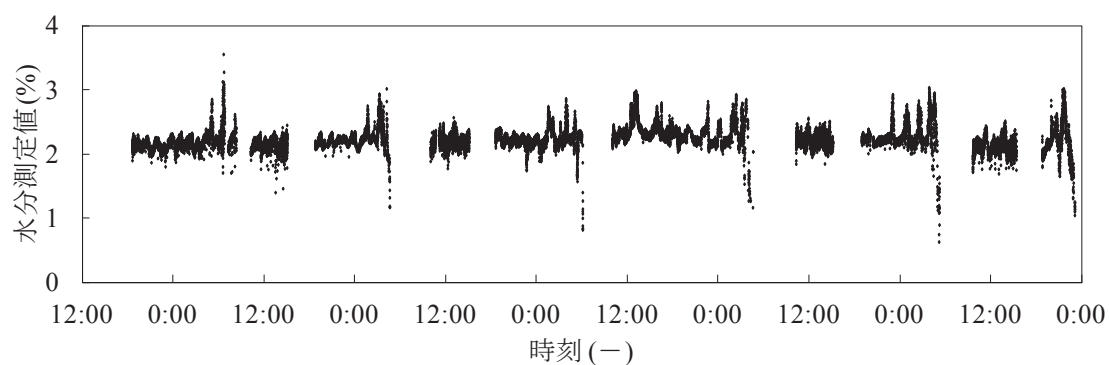


Fig.6 連続測定試験結果 (No.3)

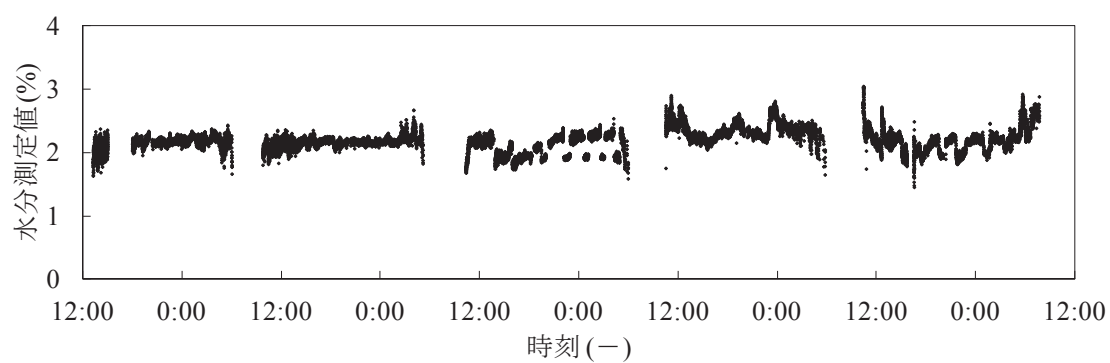


Fig.7 連続測定試験結果 (No.4)

Table2 連続測定試験の水分測定結果

連続測定試験	平均値 M_{ave} (%)	標準偏差 σ (%)
No.2	2.11	0.12
No.3	2.23	0.15
No.4	2.19	0.16
No.5	2.01	0.16

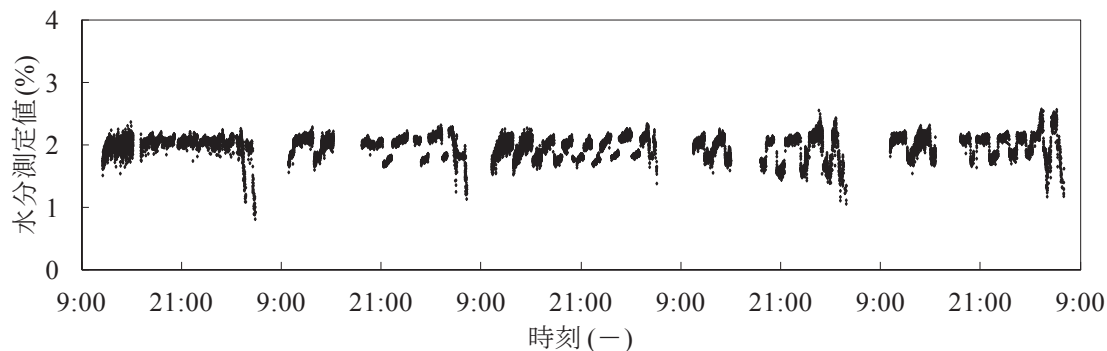


Fig.8 連続測定試験結果 (No.5)

3.3 輸入塩の水分変動の要因に関する検討

3.3.1 降雨の影響

Fig.9 に、連続測定試験 No.4 中の降雨時における水分測定値の推移を抜粋し、降水量の推移を示す。ここで、降水量は気象庁の呉観測所のデータ⁵⁾を用いた。水分測定値は降水量と連動して変動しており、特に降水量が 5mm/h を超えていた時間帯においては特に影響が大きかった。このことから、輸入塩の水分はコンベア移送時の降雨の影響を受けることが確認された。

3.3.2 塩種の影響

一般に、輸入塩は Regular 塩、Fine 塩の 2 塩種があり、同一の船舶中でハッチ内に混載され、輸送されている。荷降ろしは船の前後左右における積載バランスを取りながらハッチを切り替えて少量ずつ実施されるため、Regular 塩、Fine 塩が交互に荷降ろし、移送される場合がある。Fig.10 に連続

測定試験 No.4 において Regular 塩、Fine 塩が交互に移送された時間帯における水分の推移を抜粋して示す。交互に輸送されている場合、水分は非連続的に変化し、両者の水分値は異なった。Table3 に Fig.10 における各塩種の水分の平均値 M_{ave} および標準偏差 σ を示す。Regular 塩と比較して、Fine 塩の水分値は平均値が低く、ばらつきも小さかった。また、これらの特徴は他の連続測定試験においても同様であった。このことより、Fine 塩の水分値は Regular 塩よりも低く、ばらつきも小さい傾向があることが示唆された。

3.3.3 積載位置の影響

輸入塩の輸送は長期間 (90 日程度) を要するため、輸送中に水分分布が変化する可能性について検討した。

Table4 に連続測定試験 No.2 において塩種および降雨の影響を受けなかった時間における、ハッチごとの輸入塩水分の平均値 M_{ave} および標準偏差 σ を比較した結果を示す。

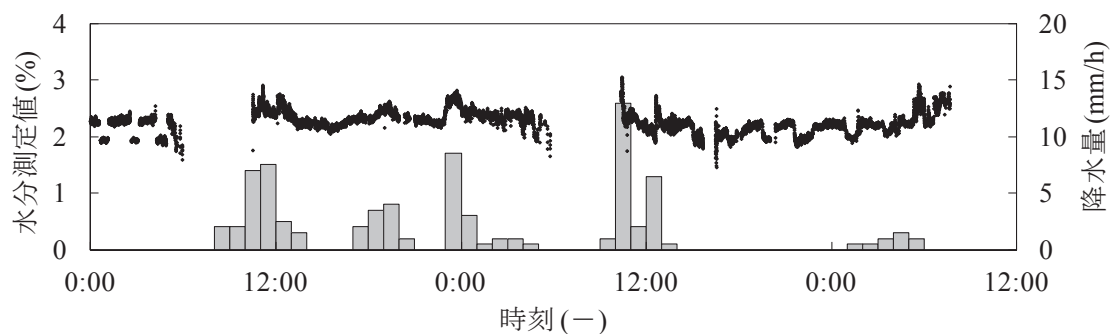


Fig.9 降雨時における連続測定試験結果および降水量

Table3 塩種による水分の平均値および標準偏差の比較

塩種	平均値 M_{ave} (%)	標準偏差 σ (%)
Fine塩	1.92	0.05
Regular塩	2.21	0.07

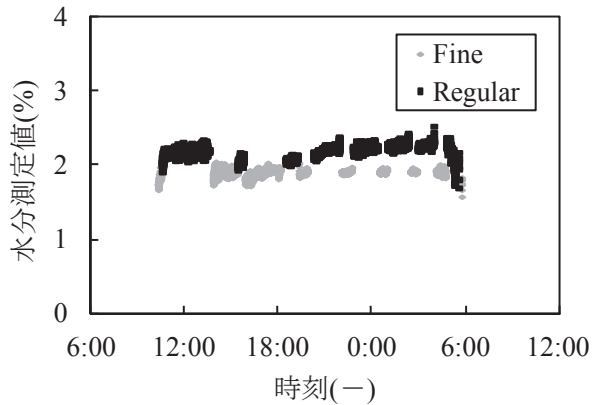


Fig.10 異なる塩種を搬出した場合の連続測定試験結果

同時刻に二つのハッチから交互に搬出を実施しているため、Table4 の値は二つのハッチから影響を加味したものとなっている。平均値および標準偏差を比較すると、ハッチごとの差はほとんどなかった。このことから輸入塩水分に与える積載ハッチの影響はほとんどないと考えられた。

Figs11,12 に連続測定試験 No.2, 3 における船底部に積載された塩が移送された時の水分測定値の推移を抜粋して示す。両者ともに測定途中で塩が無くなりデータが途切れている。Figs5, 6 に示した通り、塩の水分測定値は比較的安定していたが、塩が無くなる直前の水分挙動は不安定であった。このことから、各ハッチの底部に積載されている塩は、それ以外の場所に積載されている塩とは品質が異なると考えられた。ただし、塩が無くなる直前の水分は、増加する場合と減少する場合があります、その原因について不明である。

Table4 船内ハッチごとの水分測定結果

荷揚げされた時間	ハッチ	平均値 $M_{ave}(\%)$	標準偏差 $\sigma(\%)$
2月2日～3日	No.6+No.7	2.08	0.08
2月5日～6日	No.1+No.2	2.13	0.15

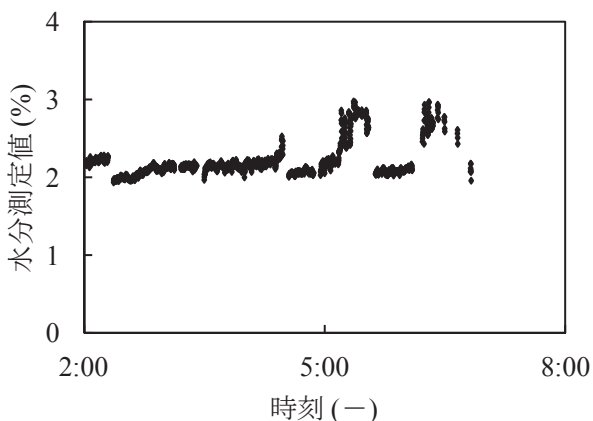


Fig.11 船底部の塩の連続測定試験結果 (No.2)

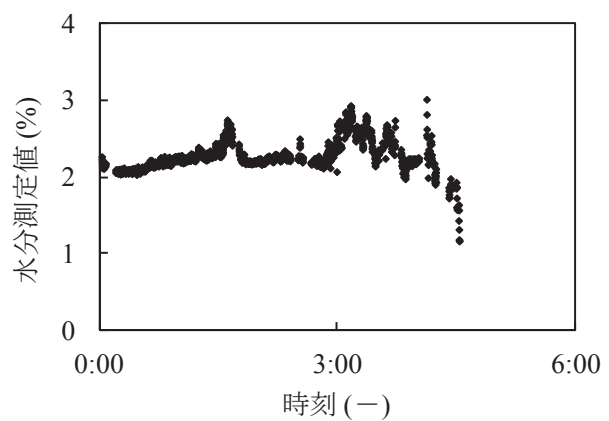


Fig.12 船底部の塩の連続測定試験結果 (No.3)

4. 結言

赤外線成分計およびレーザー変位計を組み合わせた水分測定システムを用いて、運搬船から搬出され、コンベア移送される輸入天日塩の水分を連続測定し、水分値の推移および変動要因について検討した。本システムによる水分測定値は実測値と比較して、平均誤差 $\varepsilon = 0.16\%$ と輸入天日塩の水分を測定する上で十分な精度が得られることを確認した。計5回の連続測定試験の結果、各回における塩の平均水分は2.01～2.23%であった。同一船内の試料における水分のばらつきは比較的小さいと考えられた。このことから、輸送された季節、輸送にかかる期間、輸送時の積載量などによる水分への影響は些少であると考えられた。一方、標準偏差は0.12～0.16%とばらつきが小さかったが、短時間の間に $\pm 1\%$ 程度の範囲で急激に水分が変動する時間帯も散見された。水分変動の要因について検討した結果、輸送船の船底部に積載された塩の水分はそれ以外の場所に積載された塩の水分とは異なること、さらに移送中の降雨の影響を受けることを明らかにした。また、品種の違い(Regular 塩, Fine 塩)により水分の平均値および標準偏差は異なった。これらの結果により、サンプリング頻度を検討する上で、有用な知見が得られたと考えられた。

引用文献

- 1) 日本海水学会, "塩のことは辞典" (2007)
- 2) 財団法人塩事業センター編, "塩試験方法第 4 版", 71-72 (2013)
- 3) 正岡功士, 長谷川正巳, 化学工学論文集, **38**, 358-364 (2012)
- 4) 吉川直人, 眞壁優美, 山田文彦, 小川襲, 化学工学論文集, **28**, 354-357 (2002)
- 5) 気象庁ホームページ, < <http://www.jma.go.jp/jma/index.html> >, 2016 年 7 月 13 日アクセス

Abstract

Commissioned Research Report "Research and Development of Sampling Method to Assess the Quality of Imported Salt-Study of Distribution and Factors Affecting Variations in Moisture Content of Solar Salt"

Hayato MINEO, Koji MASAOKA

We measured the moisture content of imported solar salt as it was being offloaded from the transport ship. We used a moisture measurement system combining infrared content meters and a laser displacement sensor to examine the distribution and factors affecting the variation in the moisture content of solar salt. The average error ε of the measurements obtained with the moisture measurement system was 0.16%, so it is sufficiently precise to measure the moisture content of the solar salt. In the results obtained for a total of five consecutive measurement tests, the average moisture content of the salt was found to be 2.01 to 2.23%. The standard deviation was 0.12 to 0.16%, which is small, but we found that the moisture content can be affected by rainfall and the position where the salt is loaded into the hold of the ship. The average value and standard deviation of the moisture content of the salt differed depending on the type of the salt (regular, fine, etc.) .