研究報告

食塩乾燥工程における塩基性塩化マグネシウムおよび塩化水素の生成抑制に関する検討

峯尾隼人，正岡功士

要　旨

食塩の乾燥工程において生成される塩基性塩化マグネシウム，塩化水素を抑制する手法について検討した．乾燥工程において生成される塩基性塩化マグネシウム，塩化水素の生成を抑制するためには乾燥工程における品温，湿度の低減，滞留時間の短縮が有効と考えられる．これらを達成するための手法として，乾燥機の直列配置，乾燥室後半の温度抑制，熱風の除湿，乾燥機内の減圧の 4 手法を提案した．

1. 緒　　言

イオン交換膜法製塩において，食塩はイオン交換膜を用いて濃縮した海水を蒸発濃縮し，析出した塩結晶を脱水，乾燥させて製品化される．このうち乾燥工程において，付着母液などに含まれる海水由来の塩化マグネシウムの一部は，加熱により塩基性塩化マグネシウムに化学変化し，同時に塩化水素が発生する．塩基性塩化マグネシウムが混在する食塩は水に溶解させると白濁するとともにアルカリ性を呈する（pH10程度）．また，塩化水素が発生すると乾燥工程における金属腐食の原因となる．しかし，この塩化マグネシウムの反応メカニズムについて明らかになっていないことも多く，実工程においては塩基性塩化マグネシウム，塩化水素の生成を十分に抑制するに至っていない．

著者らはこれまでに，TG-MS を用いて塩化マグネシウム水和物を加熱した場合の化学変化について検討した[1)]．本報では，この検討結果を基に食塩の乾燥工程において塩基性塩化マグネシウム，塩化水素の生成を抑制する方法について検討した結果を報告する．

2. 塩基性塩化マグネシウム，塩化水素の生成抑制のための基本戦略

2.1　生成抑制のための操作因子[1)]

塩化マグネシウム水和物を加熱した場合の反応フローを **Fig. 1** に示す．記載の温度は各反応の開始温度である．

Fig. 1 より，食塩乾燥温度の範囲において塩化マグネシウム 6 水和物を加熱すると90，140℃にて水，塩化水素とが脱離して塩基性塩化マグネシウム（MgOHCl）が生成されることがわかる．このことから，90℃以下では塩基性塩化マグネシウム，塩化水素は生成しないと考えられる．

一方，Fig. 1 中の反応（4-2）における昇温過程の塩化水素発生挙動を **Fig. 2** に示す．縦軸は MS で検出された塩化

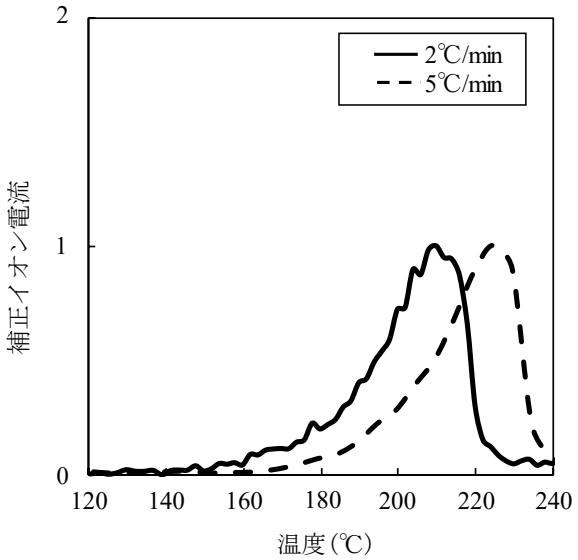

Fig. 2　反応（4-2）に与える昇温速度の影響

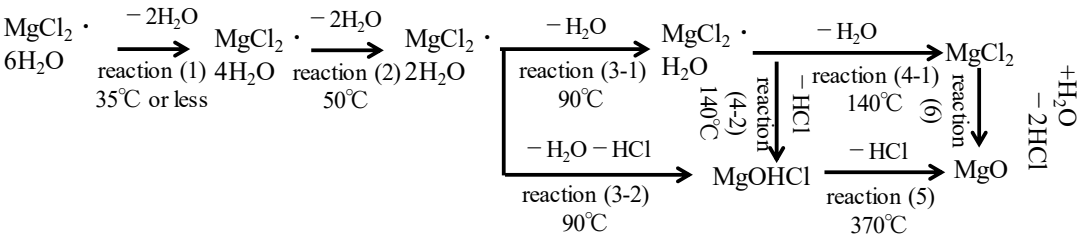

Fig. 1　塩化マグネシウム水和物の化学反応フロー

水素発生に伴うイオン電流を示している．昇温速度が異なる条件を比較すると，塩化水素の発生開始を示すピークの立ち上がりは両者ともに140℃付近であるが，ピークトップは昇温速度が高い場合には高温側にシフトした．また，この傾向は反応（3-2）の場合も同様であった．このことは両反応の反応速度が遅いことを示していると推察される．したがって，加熱時間を短縮することで塩基性塩化マグネシウム，塩化水素の生成を抑制できる可能性がある．

さらに，塩化マグネシウム水和物を300℃まで加熱した場合の塩基性塩化マグネシウム生成率を **Fig. 3** に示す．キャリアガスを加湿した場合には加湿しない場合と比較して生成率が大幅に増加した．このことから，反応（3-1），（4-1）は可逆反応であり，水の存在により反応が抑制されることで相対的に反応（3-2），（4-2）が促進されることが推測される．

これらより，乾燥工程において生成される塩基性塩化マグネシウム，塩化水素の生成を抑制するためには，温度，湿度の低減，滞留時間の短縮が有効と考えられる．

2.2　乾燥工程における品温上昇の抑制の考え方

Fig. 4 に連続式乾燥機内における粉体の温度（品温），水分の推移のイメージを示す[2]．乾燥機における粉体の乾燥は予熱（Ⅰ），定率乾燥（Ⅱ），減率乾燥（Ⅲ）の三つの期間に分けられる．予熱期間は粉体が平衡温度に達するまでの期間である．この平衡温度は理想的には湿球温度と一致する．定率乾燥期間は外部から受熱した全てのエネルギーが蒸発潜熱に変換される期間であり，この間，粉体は平衡温度にて一定で推移する．減率乾燥期間では粉体水分の減少により，蒸発量が減少するとともに受熱が蒸発潜熱を上回り，品温が上昇する．粉体の受熱が熱風からのみであれば，最終的に品温は熱風温度と等しくなる．

例えば25℃，70% RH 相当の空気を加熱して180℃の熱源とした場合，熱風中の絶対湿度，湿球温度はそれぞれ，0.0139 g-H_2O/g-gas，46.6℃である[3]．一方，2.1項で述べたとおり，90℃以下では塩基性塩化マグネシウム，塩化水素は生成しない．したがって，両者の生成は減率乾燥期間であり，抑制のためには減率乾燥期間の品温上昇を抑制することが有効と考えられる．

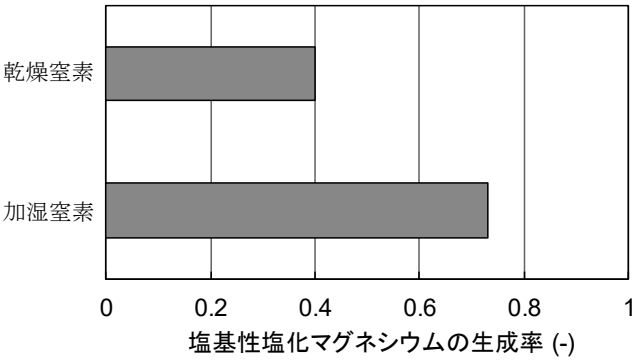

Fig. 3　塩化マグネシウム水和物を300℃まで加熱した場合の塩基性塩化マグネシウム生成率

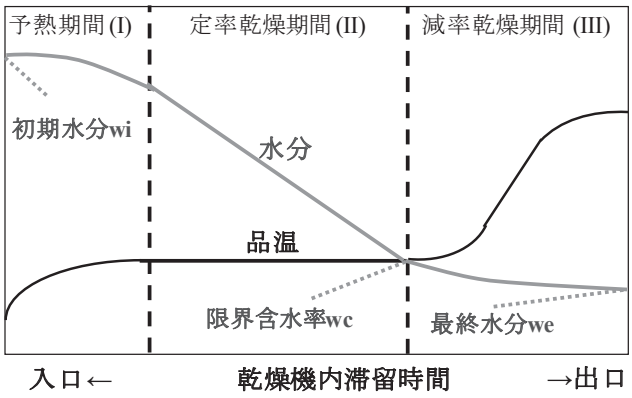

Fig. 4　定常乾燥条件下における乾燥室内の品温および試料含水率の推移

3.　食塩乾燥工程の現状

3.1　食塩乾燥機の構造[4]

流動層型乾燥機は多孔板などの整流板の上に原料を供給し，下方から熱風を送ることにより粒子群の流動層を形成させて乾燥する．流動層型乾燥機の構造の一例を **Fig. 5** に示す．乾燥機内部は乾燥室と冷却室からなり，投入された原料は乾燥室で熱風により乾燥され，次に冷却室において冷風（外気）により冷却される．両室はそれぞれ仕切り板により分割することで滞留時間の安定化が図られている．熱風，冷風は外気から送風機で取り込まれ，前者は工程内スチームとの熱交換により加熱される．両室からの排気には送風機が用いられ，途中，サイクロンを通過させることで微粒を分離している．乾燥室および冷却室の出口には堰板が設けられ，高さを調節することで塩の滞留量を調節できる．滞留量と湿塩の投入速度の調節により滞留時間が制御できる．一方，乾燥機内の流動層は熱風の垂直方向の線速度と塩の落下速度とのバランスにより形成されるため，乾燥条件の操作因子として風量を変化させることは難しい．

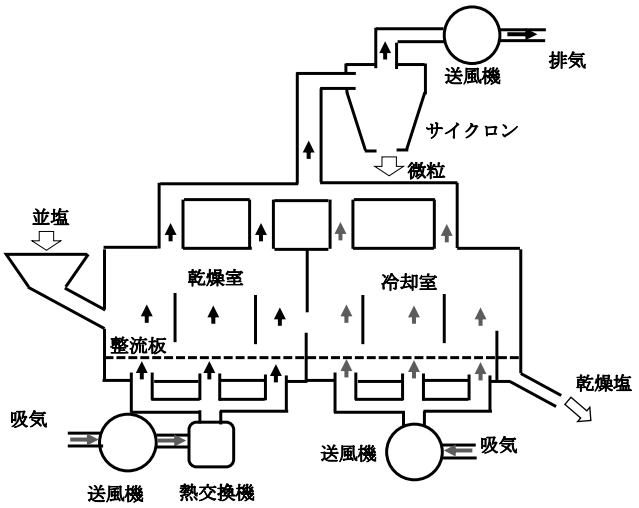

Fig. 5　流動層型乾燥機の一例

振動流動層型乾燥機の装置構造は流動層型乾燥機と概ね同様であり，乾燥機全体を振動させることにより流動層形成を補助できる．したがって，振動流動層型乾燥機は流動層型乾燥機と比較して流動層内の塩の分散性が高く，熱風量の制御幅が広い．

3.2　食塩乾燥機の運転条件と内部湿度

Table 1 に，製塩工場の食塩乾燥条件を２条件例示する．２条件を比較すると，条件Ａは相対的に熱風温度が低く，滞留時間が長い．その結果，Ａ，Ｂ両条件の塩層温度は異なり，それぞれ，75–85℃，130–140℃となっている．したがって，90℃以下である条件Ａでは塩基性塩化マグネシウム，塩化水素は生成せず，条件Ｂでは生成すると考えられる．さらに，条件Ｂの滞留時間は３分間であり，減率乾燥期間を精度良く短縮することは難しく，滞留時間の短縮による生成抑制は期待できない．

一方，両条件における乾燥機中の湿度を次のように推算した．乾燥機内の気相中に存在する水は，投入される塩の水分と熱風に由来すると考え，乾燥機内の気相中に単位時間当たりに取り込まれる水はEqs.（1）–（3）から算出した．

$$W = W_s + W_v \tag{1}$$

W：乾燥機から排出される水分（g/h），W_s：塩から発生する水分（g/h），W_v：熱風に含まれている水分（g/h）

$$W_s = (w_i - w_e) V_s \tag{2}$$

w_i：乾燥前の塩の含水率（g-H_2O/g-salt），w_e：乾燥後の塩の含水率（g-H_2O/g-salt），V_s：時間当たりの塩の処理量（g/h）

$$W_v = H \cdot V_v \tag{3}$$

Table 1　食塩乾燥条件

	条件Ａ	条件Ｂ
熱風温度［℃］	100–110	175–185
塩層温度［℃］	75–85	130–140
滞留時間（乾燥室）［min］	10	3
滞留時間（冷却室）［min］	5	2
原料水分［g/100 g］	1.0–1.3	1.0–1.5

H：熱風の絶対湿度（g-H_2O/g-gas），V_v：単位時間当たりの外気の取り込み量（g/h）

Eq.（1）–（3）より，乾燥機内の気相中の絶対湿度をEq.（4）のとおり算出した．

$$H_{dryer} = W / (V_v + W_v) \tag{4}$$

H_{dryer}: 乾燥機中の絶対湿度（g-H_2O/g-gas）

ここで，取り込んだ気体の密度，絶対湿度を 1,184.6 g/m^3，0.0139 g-H_2O/g-gas（25℃，70% RH 相当），乾燥後の塩の含水率を 0.001 g-H_2O/g-salt と仮定した場合の算出値を **Table 2** にまとめる．W に対する W_V の割合は W_S よりも高い値として算出された．実際の製塩工場においても夏季に食塩の乾燥が不足するため熱風温度を高める場合がある．このことは熱風の湿度が乾燥機内の湿度に与える寄与が大きいという算出結果と一致している．このことから，熱風の水分を低減することは乾燥機内の湿度上昇の抑制に効果的と考えられる．

4.　具体的な塩基性塩化マグネシウム，塩化水素生成抑制手法の提案

以上述べたとおり，乾燥工程において生成される塩基性塩化マグネシウム，塩化水素を低減するためには温度，湿度の抑制，滞留時間の短縮が有効である．ただし，乾燥機内は熱風で塩の流動層を形成しているため，風量を大きく変化させることは難しい．３つの操作因子のうち温度，湿度については，特に減率乾燥期間において抑制することが有効と考えられる．また，湿度については塩から蒸発してくる水分を乾燥機内から除去することが有効であるが，熱風に元々含まれる水分の寄与も小さくないため検討の余地がある．一方，滞留時間については現状でも３分程度と短い場合もあり，これ以上の短縮を精度良く実施することは難しい．

以降はこれらを考慮した塩基性塩化マグネシウム，塩化水素の抑制法を提案する．

4.1　乾燥機の直列配置

本方法は **Fig. 6** に示すとおり，２機の乾燥機を直列に配置する方法であり，減率乾燥期間の温度と湿度を抑制することを目的としている．まず，１機目においては塩基性塩化マグネシウム，塩化水素が生成しない90℃未満に品温を制御して予備乾燥する．２機目に塩が持ち込む水の量は少ないため，現状よりも熱風温度と湿度を抑制できる．これにより，減率乾燥期間の温度，湿度を抑え，塩基性塩化マ

Table 2　乾燥工程において発生する水分

	条件Ａ	条件Ｂ
乾燥機中の絶対湿度 H_{dryer}［g/g］	0.0175–0.0188	0.0186–0.0213
乾燥機から排出される水分 W［kg/h］	406–436	270–310
熱風中に含まれている水分 W_v［kg/h］	316	198
塩から発生する水分 W_s［kg/h］	90–120	72–112

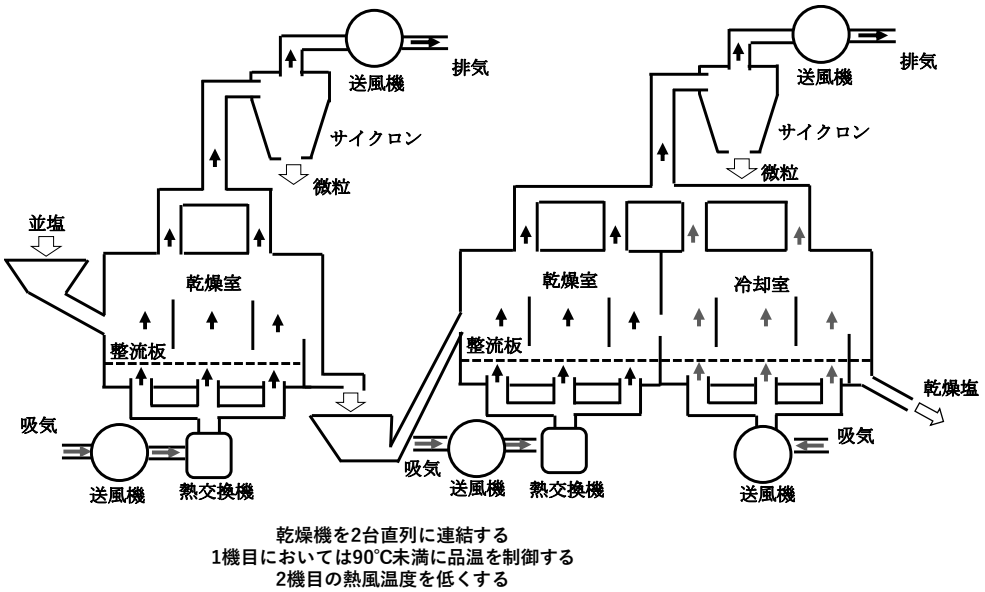

Fig. 6　乾燥機 2 台による直列運転のイメージ

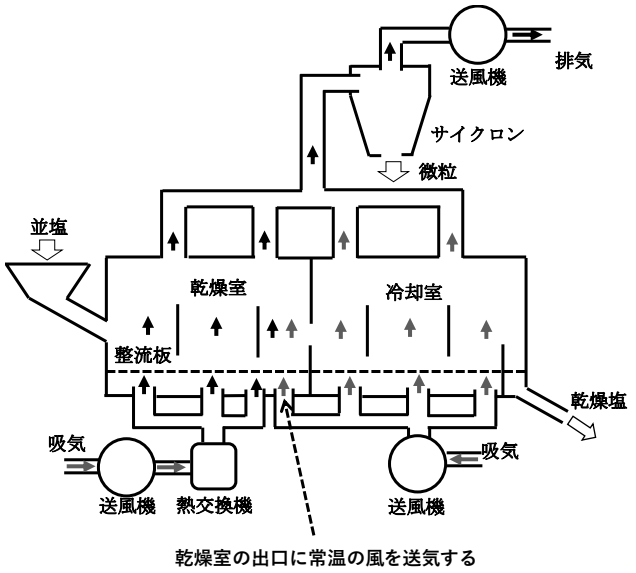

Fig. 7　乾燥室後半の温度抑制のイメージ

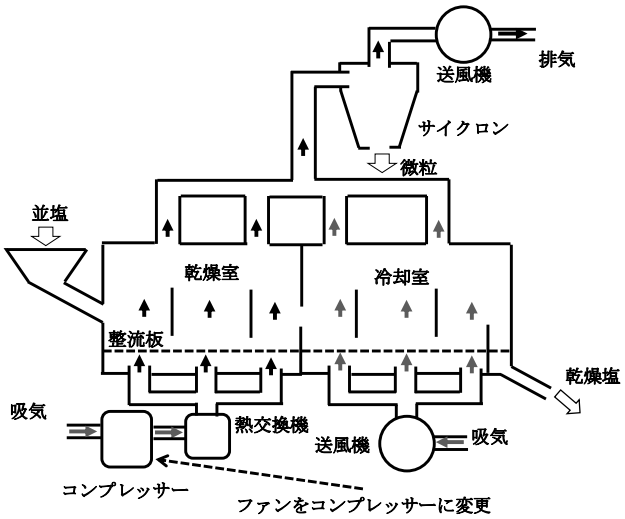

Fig. 8　熱風の除湿のイメージ

グネシウム，塩化水素の生成を抑制できると考えられる．ただし，本方法は新規に乾燥機を配置するイニシャルコストが必要である．

4.2　乾燥室後半の温度抑制

本方法は **Fig. 7** に示すとおり，乾燥室の出口付近に常温の空気を送気する方法である．4.1項よりも低いイニシャルコストで減率乾燥期間の温度を抑制することを目的としている．常温空気の送気により，乾燥室出口付近の温度下げ，品温の上昇を抑制できると考えられる．ただし，本方法は外気由来の水分が増加するため，熱風温度を高くしなければならない可能性がある．

4.3　熱風の除湿

本方法は **Fig. 8** に示すとおり，熱風を除湿する方法であり，熱風として外気から持ち込む水分の抑止を目的としている．送風機の替わりにコンプレッサーなどを設置し，熱風を除湿する．これにより乾燥機内の湿度の上昇を抑制できる．また，除湿により乾燥効率が向上するため，熱風の温度を低くできる可能性もある．本方法は外気の湿度が高い夏季に，より大きな効果が期待できる．ただし，コンプレッサーを導入するためのイニシャルコストがデメリットとなる．

4.4　乾燥機内の減圧

本方法は **Fig. 9** に示すとおり，乾燥機内部を減圧する方法であり，温度の抑制を目的としている．実用的には吸気用送風機に対する排気用送風機の出力を高めることで乾燥機内を減圧することができる．減圧により乾燥速度が向上するため，熱風温度を抑制できる．本方法のデメリットとしては排風用送風機の出力，および乾燥機が耐え得る減圧に限界があることである．

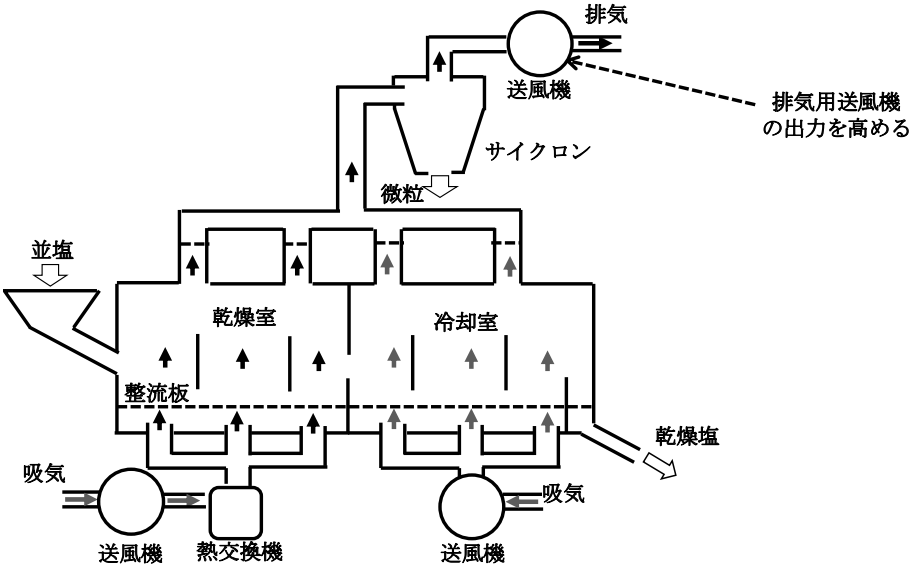

Fig. 9　乾燥機内の減圧のイメージ

5. 結　　言

食塩の乾燥工程において生成される塩基性塩化マグネシウム，塩化水素の抑制を目的に，塩基性塩化マグネシウム生成の抑制手法について検討した．その結果，乾燥機 2 台の直列配置，乾燥室後半への常温空気の送風，熱風の除湿，乾燥機内の減圧化の 4 手法を提案した．

引用文献

1）峯尾隼人，正岡功士，加熱された食用塩中における塩化マグネシウム水和物の化学変化に関する検討，粉体工学会誌，**54,** 596-603（2017）
2）田門肇，現場の疑問を解決する 乾燥技術実務入門，28-30，日刊工業新聞社（2012）
3）中村正秋，立元雄治，初歩から学ぶ乾燥技術 第 2 版 ―基礎と実践―，23-25，丸善出版株式会社（2013）
4）尾形昇，製塩の工学第 4 巻製品編，6-10，社団法人塩工業会（1996）

Abstract

Suppression of Formation of Hydroxyl Magnesium Chloride and Hydrogen Chloride in Salt-Drying Process

Hayato Mineo and Koji Masaoka

We examined a method of suppressing the generation of hydroxyl magnesium chloride and hydrogen chloride in the salt-drying process. As a means of attaining this, the reduction of the product temperature, humidity, and residence time in the drying process is thought to be effective. To this end, we are proposing the application of four enhancements to the conventional process: the serial arrangement of two dryers, the blowing of normal temperature air into the latter half of the drying room, the dehumidifying of hot air, and the lowering of the pressure in the dryer.