

重曹の固結に関する研究

国 吉 実

A Mechanistic Study on the Caking Process of Sodium Bicarbonate during Storage and Transport

Minoru KUNIYOSHI

Sodium bicarbonate powder readily forms cake during storage and transport under the influence of humidity, temperature and/or compaction, resulting in serious degradation of commercial value. To overcome the problem, the mechanism of caking process must be clarified first, and subsequently the effective measures to prevent caking should be taken. Thus, the caking strength of sodium bicarbonate powder was measured and evaluated in relation to the amounts of various chemical components as well as physical properties of the powder. The caking of sodium bicarbonate under high humidity (RH80%) was found to result from the bridging among particles that occurs during the transformation of sodium bicarbonate into sodium sesquicarbonate. In contrast, the caking under low humidity (RH40%) and high temperatures (40 - 50) was attributed to the bridging that occurs accompanying the change of sodium bicarbonate to Wegscheider's salt.

1. はじめに

食品・化学・医薬品工業では、原料、中間体および製品として多くの粉体を取り扱う。ある種の粉体は、輸送、貯蔵中に時に固結を生じる。固結とは、粉粒体が相互に密着して固化する現象であり、生産・加工ラインで閉塞やハンドリングトラブルを起し、商品価値の低下を招き、経済的損失をもたらす。

炭酸水素ナトリウム（以下、重曹と略す）は、平均粒径45～400 μmの粉体であり、主に水酸化ナトリウム水溶液の重炭酸化により製造される¹⁾。水溶液は弱アルカリで緩衝作用を持つことから医薬品（制酸剤、人工透析用緩衝剤等）、食品添加物（ベーキングパウダー、清涼飲料等）、農業担体、洗剤、入浴剤、消火剤、中和剤等、幅広く用いられている。生産量は輸出4千t、輸入13千tである²⁾。この重曹は、固結を生じ易く、輸送・貯蔵中の固結は工業薬品・医薬品としての商品価値を失う。このため、従来より固結対策として輸送の迅速化や保管品のチェック等の管理に大きな負担を費やして来た。

ところで、重曹の表面には製造上、その分解物である無水炭酸ソーダが微量（約0.2%）存在する³⁾。この為、重曹の表面でセスキ炭酸ソーダ（ $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ウエグシャイダー塩（ $3\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ ）、炭酸ソーダ1水塩（ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）、炭酸ソーダ10水塩（ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）等の化合物の形成が考えられる。これらと固結の関係も必要な検討事項である。この表面の炭酸ソーダは微量で、重曹が不安定であることから、これまで重曹の表面物質の解析はなされていなかった。

2. 評価解析技術の開発

固結対策は、重曹に限らず粉状化学品にとって重要な課題であり、抜本的な固結対策を講じる必要がある。その為には、固結メカニズムの解明が必要であり、それには、固結の程度を精度良く定量的に把握する技術と、固結時の表面状態変化（重曹の場合は表面化学組成変化）を定量的に測定できる技術が必要である。しかし、従来の評価方法は、この固結のメカニズム解明の手段としては不十分であった。

そこで、本研究では、固結メカニズム解明の為に、先ず、高精度の評価技術（固結状態の強度の評価、および、重曹表面の微量の化学変化を測定する方法）を開発し、この技術を用いて、固結と粉体物性そして化学変化量との関係を検討し、固結メカニズムを解明するという2段の研究方法を採用した。

[1] 固結物の強度測定法の開発

従来の強度測定方法⁴⁾を力のかけ方⁵⁾で9種（圧縮・曲げ強さ・引張り・割強さ・衝撃・摩耗・振動・剪断・押込み）に分類し検討した。その結果、Fig. 1に示すリフター付きパンチングメタル円筒回転装置を開発し、固結物の強度が精度良く評価可能となった。これは固結物を回転円筒内でリフターから断続落下させて衝撃により粉化させ、その粉化速度で固結体の強度を評価する方法である。

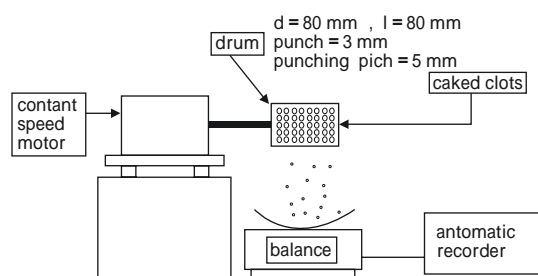


Fig. 1 The equipment for powdering percentage measurement

(1) 重曹の固結試料の作成方法

容器（セル）上面から1cmの高さに粉体ロートの先端をセットし、東ソー株式会社製の平均粒径 100 μm の重曹をロートからセル内に充填した。充填後、セル上面の余分の重曹を、すり切りにより取り除いた。その後、そのままの粗充填の試料と、 $26 \times 10^4 \text{ Pa}$ の圧力をかけた密充填の試料それぞれを、恒温恒湿機で30、所定の相対湿度（RH/%）に所定時間（t/h）暴露して固結させ固結物を得た。セルは、1)固結物の取り出しが容易、2)通気性に優れる、3)固結物形状が強度測定に適する、の要件を考慮し、Fig. 2に示す構造と寸法とした。固結物の密度（ ρ ）は、次式により求めた。

$$\text{固結物の密度}(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) : \rho = w_1 / (h_b \times 7.07 \times 10^{-4})$$

$$\text{固結物の最初の重量}(\text{kg}) : w_1$$

$$\text{固結物の高さ}(\text{m}) : h_b$$

$$\text{セルの断面積}(\text{m}^2) : 7.07 \times 10^{-4}$$

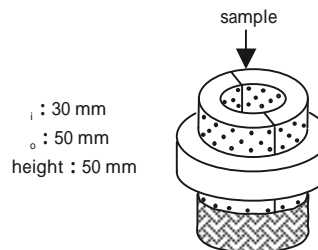


Fig. 2 Sample molding cell

(2) 固結強度の測定方法

重曹の固結物($w_1 \text{ kg}$)をリフター付きパンチングメタル製円筒回転装置の円筒内に入れ、常温常湿下、円筒を一定速度(0.367 s^{-1})にて所定時間回転させ、内部での衝突落下による力で破壊・粉化させた。そして、経時的に円筒の開口部から落下する粉化物の重量($w_2 \text{ kg}$)を測定し、粉化率 $P(\%) = w_2 / (w_1) \times 100$ が80(%)となる時間(t_{80} / s)を固結強度(B_L)として求めた。

Fig. 3に固結強度の求め方を示す。

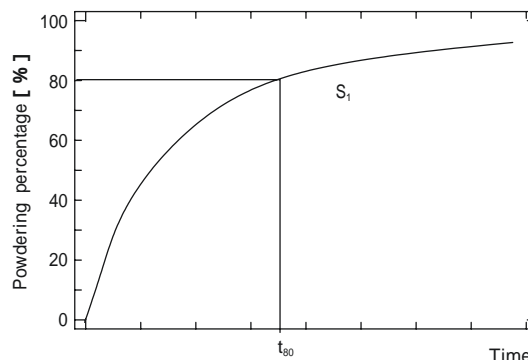


Fig. 3 Powdering patterns

(3) 固結強度の充填密度依存性

粉体ロート出口から固結セル上部までの高さを1, 3, 5, 7cmの4水準に変えて重曹を充填し、密度を調節した。セルへの重曹の充填は、粗充填とした。固結化処理は30、RH80%の時間を15hとした。結果をFig. 4に示す。ロート出口からセル上部までの重曹充填高さを1cmから4cmに増すにつれて密度は $1.10 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ から $1.12 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ に増し、固結物の80%粉化時間が34sから37sと長くなる（固結物の強度が増す）。これらの関係では良い直線関係が得られた。以上のことから、固結強度への密度依存性が大きいことが判った。この固結物の密度の増加は、粉体粒子間の接触面積の増加となり、固結強度の増大につながったものと考えられる。

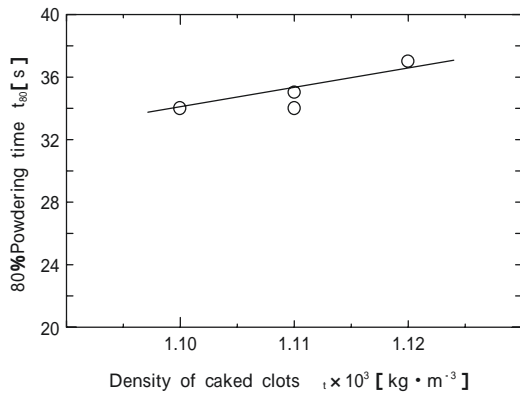


Fig. 4 Relation between density of caked clots and 80% powdering time. Measurement cylinder: punching metal cylinder with two lifters
Sample: sodium bicarbonate, Filling: without compression Rotation rate: 0.367s^{-1} .
Caking conditions: 30, RH80%, 15 h

[2] 重曹表面・微量成分の測定技術の開発

重曹表面の化学変化に関しては、微量の水分が関係すると考え、先ずこの微量水分の解析方法を検討した。粉体中の水分を測定する方法には、該水分を溶媒に抽出した後、その溶媒中の水分を測定する間接法と、粉体の水分を直接測定する直接法がある。前者にIR法⁶⁾、近赤外法⁶⁾、ガスクロマトグラフ法⁶⁾、およびカールフィッシャ法^{7),8)}があり、後者に重量法^{9),10)}、水分気化式カールフィッシャ法¹¹⁾がある。又、水和物の測定にはXRD法がある。この中で直接法の水分気化式カールフィッシャ法により、水分定量感度10ppmを得た。更にこの方法による気化水分量の経時変化曲線を波形分離することにより、付着水、炭酸ソーダ1水塩、セスキ炭酸ソーダの結晶水等、各成分毎に水分を分別して定量することが可能となった。この分別定量は、重曹、炭酸ソーダ1水塩、セスキ炭酸ソーダの熱的安定性の差を利用したものである。

(1) 重曹表面成分の分別定量

水分気化式カールフィッシャー法では水分気化装置(京都電子ADP-351)を用いて試料約4gを精秤し、これを60に加熱して、気化する水分を $200\text{cm}^3/\text{min}$ の乾燥窒素に同伴させ、電量滴定方式のカールフィッシャー水分計(京都電子MKC-210)に導き水分量を経時的に測定した。試料調整は長時間濃硫酸デシケータ中で静置し、重量減少が無くなった重曹約4gを精秤、これに純水 $252\mu\text{g}$ 、粉碎炭酸ソーダ1水塩 $3000\mu\text{g}$ 、粉碎セスキ炭酸ソーダ $15000\mu\text{g}$ を添加混合した。これを水分気化式カールフィッシャー装置で水分測定した。測定チャートをFig. 5に示した。

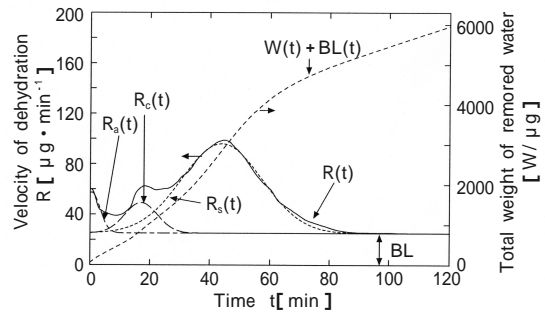


Fig. 5 An ordermap of Karl-Fischer moisture titrator using vaporizing method

Fig. 5に付着水 $R_a(t)$ 、炭酸ソーダ1水塩の結晶水 $R_c(t)$ 、セスキ炭酸ソーダの結晶水 $R_s(t)$ の3成分を波形分離し、破線で示した。これにより各種の水分が精度良く分別定量できることが判った。

又、この方法とSEM、XRD解析の組み合わせにより重曹と炭酸ソーダの無水複塩であるウェグシャイダー塩の定性・定量分析も可能となった。

3. 固結メカニズムの解明

以上の固結強度測定法と重曹表面組成物の分析法を用いて、重曹の固結初期の固結強度の測定と重曹表面の微量成分を同定し、固結強度と粉体物性および化学変化量との関係を明らかにした。重曹の固結は、常温(20~30)高湿度下(RH70~90%)では重曹表面の無水炭酸ソーダがセスキ炭酸ソーダに転化する際の粒子間架橋に起因していること、高温(40~50)・低湿度下(RH40%)においては、重曹表面の無水炭酸ソーダがウェグシャイダー塩に転化する際の結晶粒子間架橋に起因していることが明らかとなった。

[1] 高湿度下での固結

(1) 重曹表面の無水炭酸ソーダ量の調節

重曹を95で各1.0, 2.5, 5.0, 7.5min加熱して分解処理し重曹表面の無水炭酸ソーダ量が異なる試料を調製した。Fig. 6に加熱処理による無水炭酸ソーダの増加量を示す。加熱処理時間に比例して無水炭酸ソーダ量は増加した。

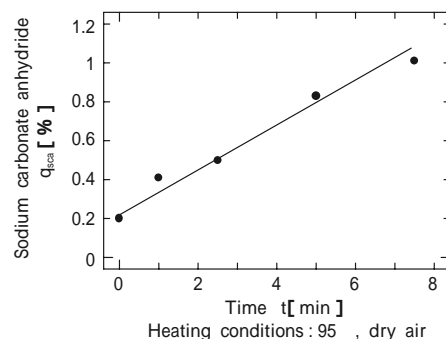


Fig. 6 Concentration of sodium carbonate anhydride vs heating time

(2) 高湿度下での固結強度

熱処理した各重曹を粗充填, 30, RH80%で19h暴露して固結物を得た。固結強度と重曹表面のセスキ炭酸ソーダ量の関係をFig. 7に示す。固結強度は、通常の重曹の固結より非常に強く、セスキ炭酸ソーダの生成量と固結強度は一次の比例関係を示した。このことから、高湿度下における重曹の固結は、重曹表面の無水炭酸ソーダがセスキ炭酸ソーダへ転化する際の結晶粒子間架橋によることが明白となった。

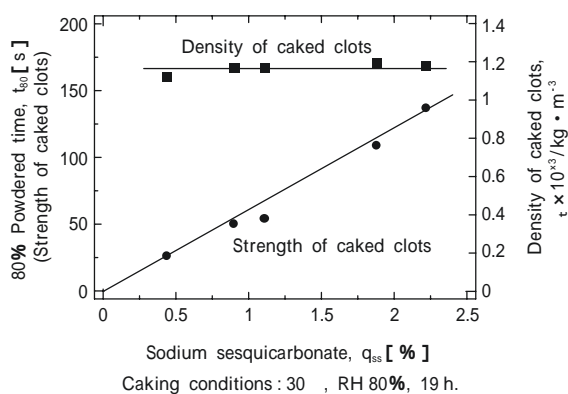


Fig. 7 Concentration of sodium sesquicarbonate vs strength of caked clots

[2] 低湿度下における固結

(1) 重曹表面の無水炭酸ソーダ量の調節と固結方法

重曹を85, 15min加熱し重曹表面に無水炭酸ソーダを生成させた試料を調製した。この試料を固結セルに粗充填し40, RH40%および50, RH40%の雰囲気それぞれ1, 2, 4日暴露して固結物を得て、固結強度および固結した重曹中の微量成分の定量を行った。

(2) 表面生成物と固結強度

Fig. 8にウェグシャイダー塩生成量と固結強度との関係を示す。40~50, RH40%の条件下、重曹中のウェグシャイダー塩は経時的に増加し、その量は最大9.5%に達した。又、このウェグシャイダー塩の生成量と固結強度は一次の比例関係を示した。以上の事から、低湿度下における重曹の固結は、重曹中の無水炭酸ソーダがウェグシャイダー塩に転化する際の結晶粒子間架橋によることが明らかとなった。ウェグシャイダー塩は、加熱処理で調整した炭酸ソーダ量からの換算値以上に生成していることから、固結処理時の生成が示唆され、その反応経路は次式のように考えられる。

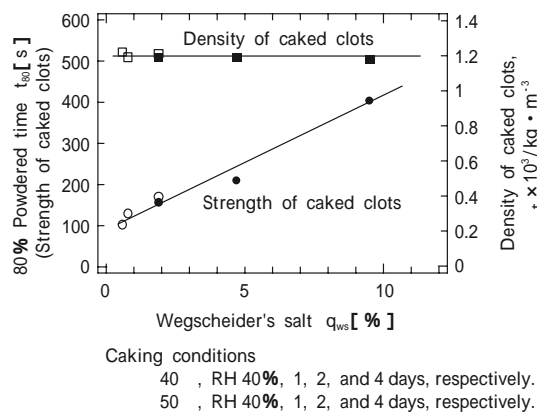
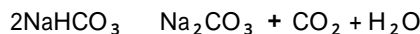
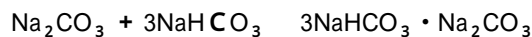


Fig. 8 Concentration of Wegscheider's salt vs strength of caked clots

[3] 各種雰囲気 (温度・湿度) における重曹表面の生成相の測定

重曹表面に微量に存在する炭酸ソーダが各種雰囲気により、どのような安定相を形成するかはこれまで報告されておらず、又その表面の性質も知られていない。

重曹表面の安定相を知ることは固結対策につながるだけでなく、重曹の品質管理や工程管理を行う上で非常に重要である。そこで、重曹を種々の温度・湿度の雰囲気下に暴露し、その時の重曹表面の安定相をXRDや水分気化式カールフィッシャー装置により求めた。その温度 - 湿度状態図をFig. 9に示す。

この図から、重曹表面の安定生成物は、20~50, RH40~90%の低温・高湿度ではセスキ炭酸ソーダ、40~50, RH10%以下の低温・低湿度では無水炭酸ソーダ、この中間がウェグシャイダー塩であることが判った。そして、日本の通常の気候 (20~30, RH60~80%) における重曹表面の安定生成物はセスキ炭酸ソーダであることも判った。

以上のことから、日本での重曹の取り扱いや貯蔵・保管時に発生する固結は、重曹表面がセスキ炭酸ソーダに転化することが原因と判った。

4. まとめ

固結とは、粉粒体が相互に密着して固化する現象である。重曹の固結の抜本的な対策技術を確立する為に、

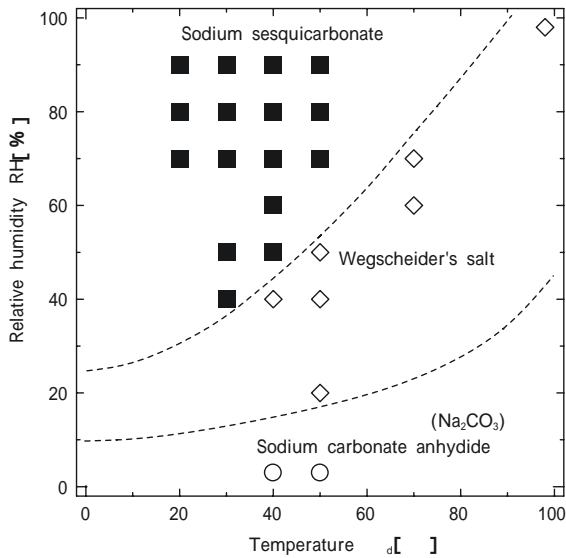


Fig. 9 Stable regions for three different phases on the surface of sodium bicarbonate

その固結メカニズムの解明を行った。本研究は、手順として、先ず固結物の強度を測定する技術の開発、次に、重曹表面の微量の化学変化と生成物を同定する技術の開発、そしてこれらの評価技術をフルに活用して、固結と粉体物性および化学変化量との関係を明らかにした内容から構成される。

粉体の固結状態の強度を評価する方法として、回転円筒による衝撃で、固結物の粉化速度を測定するリフター付きパンチングメタル円筒回転法を開発した。そして、この方法を用いて重曹粉体の固結支配因子として充填密度の影響が大きいことを明らかにした。次に重曹表面の微量の化学変化と生成物を測定する方法として、水分気化式カルフィッシャ法を開発し、付着水分、炭酸ソーダ1水塩、セスキ炭酸ソーダの結晶水

それぞれを分別定量できる技術を確立した。そして、この2つの技術を用い、重曹表面の化学変化と固結強度との関係を検討した。その結果、重曹の固結は重曹表面に存在する微量の無水炭酸ソーダが重曹と複塩を形成する際の粒子間架橋であることが明らかとなった。又、温度 - 湿度と重曹表面物質の状態図を作成し、この相図から高湿度ではセスキ炭酸ソーダが、低湿度では、ウェグシャイダー塩が生成して固結に至ることが判った。

今後、これらの知見をもとに、根本的固結対策を進めていく予定である。

引用文献

- 1) ソーダハンドブック、105 (1975)
- 2) 14504の化学商品
- 3) E. Shefter, A. Lo, S. Ramalingam, *Drug Development Communications*, 1(1), 29-38(1974-1975)
- 4) 粉体工学便覧、138 (1986)
- 5) 金澤孝文、近澤正敏、*粉体と工業*、8、65 (1986)
- 6) 舟坂渡、室井 要、水分の定量 (日本分析化学会編 分析ライブラリー14) (1969)
- 7) 新良宏一郎 1、舟坂渡、*分析化学講座6-C 水分定量*、39 (1988)
- 8) J I S K0068 - 1966
- 9) 新良宏一郎 2、舟坂渡、*分析化学講座6-C 水分定量*、8 (1988)
- 10) 橋本建次、*粉体の水分測定*、42 (1990)
- 11) J I S M - 8211 - 1983

著 者

氏名 国 吉 実
 Minoru KUNIYOSHI
 入社 昭和63年4月1日
 所属 南陽技術センター
 プロセス開発室
 主任技師