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

峯尾 隼人*, 正岡 功士

Study about Chemical Change of Magnesium Chloride Hydrate in Edible Salt Heated

Hayato Mineo* and Koji Masaoka

Received 8 May 2017; Accepted 25 July 2017

We examined about the chemical change of Japanese sea salt using Thermo Gravimetric and Mass Spectrometric analyzer (TG-MS). TG-MS spectrums of the salt, calcium chloride tetra-hydrate and magnesium chloride hexa-hydrate were measured. From the result, it's thought that a formation of hydrogen chloride by heating the salt is caused by the chemical decomposition of magnesium chloride hydrate in general. On a temperature rising process, practical reaction temperature is increased with sample mass and heating rate. And the formation rate of the hydroxyl magnesium chloride and magnesium oxide is increased by moisture in a gas phase. The moisture in a gas phase cause oxidize anhydrous magnesium chloride to magnesium oxide around 500°C as shown in following reaction. $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgO} + 2\text{HCl}$. From these result, we concluded that control of residence time, gas-solid volume ratio and moisture in gas phase is important for reduce of hydrogen chloride formation in drying process and calcining process.

Keywords: Mass spectrometric analysis, Thermo-gravimetric analysis, Magnesium chloride, Hydrogen chloride, Magnesium oxide.

1. 緒 言

日本国内において、食用塩は主にイオン交換膜を用いて濃縮した海水を蒸発濃縮して結晶を析出させる方法で製造されている[1]。そのため、日本の食用塩には塩化ナトリウム以外の塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化カリウムなど、海水由来の無機塩類が含まれている。また、日本の食用塩は結晶化した後の工程の違いにより3種類に大別される。結晶スラリーを遠心分離機で脱水した製品は湿塩と呼ばれており、湿塩を乾燥機で乾燥させた製品は乾燥塩、乾燥塩を焼成機で焼成させた製品は焼き塩とそれぞれ呼ばれている。乾燥、焼成工程において、食用塩に含まれる塩化マグネシウムの一部は塩化水素や水を発生させて塩基性塩化マグネシウムや酸化マグネシウムなどに変化する。塩基性塩化マグネシウムを含有する食用塩は水に溶解させた場合のpHが高く、10程度となる（通常はpH 7程度）。また、乾燥、焼成工程に

おいて塩化水素が発生すると乾燥、焼成工程における装置の金属部分の腐食の原因となる。したがって、食用塩の乾燥、焼成工程における塩化マグネシウムの化学変化の機構を解明することは製品品質、装置保守の両面で重要である。

島田らは、示差熱分析（DTA）により、窒素雰囲気における塩化マグネシウム6水和物の加熱過程における化学変化を検討し、その反応フローをFig. 1のように報告している[2]。なお、フロー中に記載されている温度 T_i はDTA出力のピークトップの温度である。

Fig. 1より、塩化マグネシウム6水和物を加熱した場合には温度上昇とともに水が脱離して塩化マグネシウム無水和物となる反応の他に、174°C、234°Cで水、塩化水素とが脱離して塩基性塩化マグネシウムとなる反応、459°Cで塩化水素が脱離して酸化マグネシウムとなる反応が存在することがわかる。しかし、製塩工場では174°Cより低温で乾燥した場合にも乾燥機の金属部分が腐食したり、製品を水に溶解させたときのpHがアルカリ性を示すことがある。このことから、乾燥、焼成工程における食用塩の化学変化は、Fig. 1だけでは説明できないと考えられる。

そこで、著者らは熱重量分析（TG）装置と質量分析（MS）装置とを組み合わせたTG-MSを用いて食用塩を加熱した場合の化学変化について検討した。TG-MSは

日本海水学会第66年会（2015年6月、神奈川）、日本海水学会第67年会（2016年6月、北海道）にて一部発表
公益財団法人塩事業センター 海水総合研究所
〒256-0816 神奈川県小田原市酒匂4-13-20
Research Institute of Salt and Sea Water Science, The Salt Industry Center of Japan
(13-20 Sakawa 4-chome, Odawara, Kanagawa 256-0816, Japan)
* Corresponding Author ha-mineo@lab.shiojigyo.or.jp

Fig. 1 Chemical reaction of magnesium chloride hydrate upon heating

Table 1 Impurity concentration in wet salt

Mg [mol/100 g]	Ca [mol/100 g]	K [mol/100 g]	SO ₄ [mol/100 g]	Br [mol/100g]	Loss on drying [g/100 g]
2.8×10^{-3}	1.4×10^{-3}	3.0×10^{-3}	2.5×10^{-4}	8.8×10^{-4}	1.02

TG 装置内において発生する気体を MS 装置にて成分分析する装置であり[3], 著者らは MS 出力を定量し, TG 出力と組み合わせて加熱過程における化学変化を定量的に取り扱った。本報では, 食用塩に含有される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結果について報告する。

2. 実験

2.1 試料

試料にはイオン交換膜法製塩により生産された湿塩(日本海水, 和の豊塩), 塩化マグネシウム 6 水和物試薬(Wako, 98 mass%) および塩化カルシウム 4 水和物試薬(Merck KGaA, 99.995 mass%) を用いた。以降, 湿塩試料, 6 水塩化マグ試料および 4 水塩化カル試料と呼称する。このうち, 6 水塩化マグ試料および 4 水塩化カル試料は乳鉢にて粉碎して試験に用いた。湿塩試料は塩試験方法[4]に従い, 主要不純物を分析した。分析結果を Table 1 に示す。

2.2 TG-MS 測定システム

Fig. 2 に測定システムの概要を示す。システムは主に TG 装置 3 (株式会社 Netzch 製 STA449F3Jupiter), MS 装置 4 (株式会社 Netzch 製 四重極型質量分析計 QMS403CAëolosSII) により構成され, 両者はトランスファーライン 6 にて接続されている。キャリアガス用のガスボンベ 14 と TG 装置の間には湿度制御装置 11 (株式会社キッツマイクロフィルター社製 AHCU-2) が設けてあり, キャリアガスの湿度調節が可能である。TG 装置内の試料セル 1 に充填された試料は所定条件で加熱され, 質量変化が 3 秒ごとに自動測定される。一方, 試料から発生したガスはキャリアガスと混合され, TG 装置の排気口付近で連続的に自動サンプリングされて 300°C に保持されたトランスファーラインを通じて MS 装置へ送られる。サンプリングされたガスは MS 装置内において 70 eV のエネルギーを持った電子によりイオン化され,

1. Sample cell 2. Furnace 3. TG 4. MS 5. Injection port 6. Transfer line 7-9. Mass flow controller 10. PC 11. Humidity control device 12. Humidity sensor 13. Chamber 14. Cylinder

Fig. 2 Measuring system

質量電荷比 (m/z) ごとに分離されてそれぞれのイオン電流を計測される。TG, MS の計測値は PC10 により, 記録される。

2.3 実験方法

所定のキャリアガス(窒素, 加湿窒素(湿度: 0.0079 kg-H₂O/kg-N₂), ヘリウム, 乾燥空気)を供給し, TG 装置内の試料セルに所定量の湿塩試料, 6 水塩化マグ試料あるいは 4 水塩化カル試料を充填した。キャリアガス供給開始から 15 分以上放置し, 装置内の気相が置換されたとみなして試料の加熱を開始し, TG, MS のスペクトルを取得した。実験条件を Table 2 にまとめる。

2.4 検量線作成

標準試料として超純水および塩酸(Wako 6.0 mol/L 容量分析用)を用いた。所定量の標準試料を Fig. 2 のインジェクションポート 5 からシリンジで注入し, キャリアガスとともにトランスファーラインを経由して MS 装置に導入した。検出された $m/z = 18, 36$ のイオン電流と検出時間との積を算出し, 注入量と算出値との関係から水, 塩化水素の検量線をそれぞれ作成した[5]。なお, 検量線は実験ごとに毎回作成した。

Table 2 Experimental condition

No.	Sample	Sample mass [mg]	Carrier gas	Gas flow rate [mL/min]	Heating rate [°C/min]	End temperature [°C]	Temperature retention period							
							Retention temperature [°C]				Retention time [h]			
							①	②	③	④	①	②	③	④
1	Wet salt	1036.7	N ₂	100	2	630	—	—	—	—	—	—	—	—
2	CaCl ₂ ·4H ₂ O	22.0	N ₂	100	2	630	—	—	—	—	—	—	—	—
3	MgCl ₂ ·6H ₂ O	44.4	N ₂	100	2	630	—	—	—	—	—	—	—	—
4	MgCl ₂ ·6H ₂ O	42.5	He	100	—	35	35	—	—	—	15	—	—	—
5	MgCl ₂ ·6H ₂ O	39.4	He	100	5	520	76	120	240	520	12	6	6	20
6	MgCl ₂ ·6H ₂ O	40.4	He	100	2	180	—	—	—	—	—	—	—	—
7	MgCl ₂ ·6H ₂ O	82.9	He	100	2	190	—	—	—	—	—	—	—	—
8	MgCl ₂ ·6H ₂ O	42.4	He	100	5	200	—	—	—	—	—	—	—	—
9	MgCl ₂ ·6H ₂ O	13.4	He	100	2	600	120	240	—	—	8	4	—	—
10	MgCl ₂ ·6H ₂ O	42.1	He	100	2	630	120	240	—	—	8	4	—	—
11	MgCl ₂ ·6H ₂ O	11.8	He	100	5	630	120	240	—	—	10	8	—	—
12	MgCl ₂ ·6H ₂ O	49.4	N ₂ +H ₂ O	100	2	630	—	—	—	—	—	—	—	—
13	MgCl ₂ ·6H ₂ O	43.6	N ₂	100	5	630	300	630	—	—	5	5	—	—
14	MgCl ₂ ·6H ₂ O	44.3	N ₂ +H ₂ O	100	5	630	300	630	—	—	3	1	—	—
15	MgCl ₂ ·6H ₂ O	53.9	Dry-Air	100	2	630	—	—	—	—	—	—	—	—
16	MgCl ₂ ·6H ₂ O	45.5	Dry-Air	100	2	630	300	630	—	—	5	8	—	—

3. 実験結果および考察

3.1 食用塩を加熱した場合の化学変化に関する基礎的検討

3.1.1 食用塩を加熱した場合の発生ガス種の特定

まず、予備的検討として、湿塩試料を 600°C まで加熱した場合の発生ガス種の特定を TG-MS およびフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) を用いて検討した。その結果、湿塩試料を加熱した場合の発生ガスは水、塩化水素、二酸化炭素、塩素ガスであり、発生量は MS 装置により検出される $m/z = 18, 36, 44, 70$ のピーク面積と相関していると考えられた。また、これらの発生ガスのうち二酸化炭素、塩素は水、塩化水素と比較して、MS の検出強度が弱かった。以上より、湿塩試料を加熱した場合の主な発生ガス種は水および塩化水素であり、発生量は MS 装置により検出される $m/z = 18, 36$ のイオン電流により定量できると考えて以降の検討を実施した。

3.1.2 食用塩を加熱した場合の化学変化の要因の検討

キャリアガスに窒素を用いて、昇温速度 2°C/min で常温から 630°C まで湿塩試料、4 水塩化カル試料を加熱した場合の MS 検出結果を Figs. 3, 4 (Table 2, No. 1, 2) に、6 水塩化マグ試料を加熱した場合の MS 検出結果および TG 測定結果を Fig. 5 (Table 2, No. 3) にそれぞれ示す。また、各 MS 検出結果において検出されたピークに番号を付記する。

湿塩試料 (Fig. 3) を加熱すると 107°C 付近で水のピーク (ピーク 2) が検出された。さらに加熱すると、126°C 付近で水のピーク (ピーク 8)、118°C、325°C、466°C 付近で塩化水素のピーク (ピーク 9, 7, 6)、143°C、193°C および 358°C 付近で水と塩化水素 (ピーク 3~5) のピークがそれぞれ検出された。

4 水塩化カル試料 (Fig. 4) を加熱した場合において

Fig. 3 Ion current as MS output on temperature rise process of wet salt in nitrogen gas (Table 2, No. 1)

は、130°C 付近で水のピークが検出された。なお、塩化カル試料を加熱した場合、塩化水素の発生ピークは検出されなかった。

6 水塩化マグ試料 (Fig. 5) を加熱した場合においては、101°C、160°C で水のみ (ピーク 1, 2)、167°C で塩化水素のみ (ピーク 9)、190°C、245°C、437°C で水と塩化水素の両方 (ピーク 3~5) がそれぞれ検出された。なお、これらピーク 1~5, 9 の立ち上がり温度はそれぞれ、30°C、50°C、90°C、140°C、350°C、140°C 付近であると判断した。試料質量は経時的に 4 段階にて減少し、各段階において質量の減少速度が最大となる温度は MS ピークのピークトップ温度と一致した。4 段階の質量変化はピーク 2~5 に対応し、質量変化率はそれぞれ 35.2 mass% (164°C)、45.1 mass% (191°C)、56.2 mass% (248°C)、62.5 mass% (500°C) であった。ここで、ピーク 1 に対応する質量変化が検出されなかった理由はピーク 1 とピーク 2 に相当する反応が重なり合っているためと考えられる。

Fig. 4 Ion current as MS output on temperature rise process of calcium chloride tetra-hydrate in nitrogen gas (Table 2, No. 2)

Fig. 5 Ion current and mass change as MS and TG output on temperature rise process of magnesium chloride hexahydrate in nitrogen gas (Table 2, No. 3)

湿塩試料, 4 水塩化カル試料, 6 水塩化マグ試料の 3 者の MS 検出結果を比較すると, 湿塩試料と 6 水塩化マグ試料のスペクトルが類似していることがわかる。両者のピークを比較すると, 検出温度は異なるが, 水のみが検出されたピーク 2, 塩化水素のみが検出されたピーク 9, 水と塩化水素が同温度で検出されたピーク 3, 4, 5 が一致していると考えられる。一般に, 塩化ナトリウムは 600°C 以下の範囲では化学変化しないことから, 湿塩試料において検出されたピーク 2, 3, 4, 5, 9 は, 湿塩試料に含まれている塩化マグネシウム水和物の化学変化に起因すると考えられた。ここで, 湿塩試料においてピーク 1 が検出されなかった理由は, 試料の充填後から測定開始までの間に室温にてピーク 1 に相当する反応が進行したためと考えた。湿塩試料と 4 水塩化カル試料とを比較すると, 水のみが発生したピーク 8 が一致していると考えられる。このことから, 湿塩試料において検出されたピーク 8 は湿塩試料に含まれている塩化カルシウム水和物の化学変化に起因すると考えられる。これらのほか, 湿塩試料からは塩化水素の発生ピーク 6, 7 が検出された。このうちピーク 6 の発生要因については 3.2.2 項において後述するが, 塩化マグネシウム水和物に起因すると考えている。また, ピーク 7 の発生要因は不明である。

以上の結果より, イオン交換膜製塩法により製造された湿塩を加熱した場合の化学変化は, 大半が含有する塩化マグネシウム水和物に由来すると考えた。

3.1.3 塩化マグネシウム水和物を加熱した場合の化学変化に関する検討

キャリアガスに窒素を用いて 6 水塩化マグ試料を加熱した場合 (Fig. 5) と Fig. 1 に示した島田らの報告とを比較すると, ピーク 1, 2 はそれぞれ反応(1), (2)と同程度の温度において, 反応(1), (2)と同様に水のみが検出された。また, ピーク 1 とピーク 2 に相当する質量変化率 (35.2 mass%) は, 塩化マグネシウム 6 水和物が 2 水和物に変化した場合の質量変化率 (35.4 mass%) とおおむね一致した。このことから, ピーク 1, 2 は反応(1), (2)に起因すると考えられた。ピーク 3 は反応(3-1), (3-2)と, ピーク 4 は反応(4-1), (4-2)と同程度の温度において水と塩化水素とが検出された。これらのことから, ピーク 3 および 4 はそれぞれ, 反応(3-1), (3-2)および(4-1), (4-2)に起因すると考えた。ピーク 5 はわずかに水が検出され, 反応(5)と完全には一致しなかったが, 反応(5)と同程度の温度にて塩化水素が検出された。これらのことから, ピーク 5 は反応(5)に起因すると考えた。なお, 島田らの報告に該当する反応がなかったピーク 9 の検出理由は 3.2.2 項において考察する。以上より, 不活性雰囲気において塩化マグネシウム水和物を加熱した場合の化学反応は既往文献とおおむね一致しているが, 一部, 報告されていない反応があると考えられた。

次に, ピーク 1~5 を分離し, それぞれにおける水, 塩化水素の発生量を定量することで, 反応(1)~(5)の各反応率を算出した。Fig. 5 より, ピーク 1~5 の立ち上がり温度は 30°C, 50°C, 90°C, 140°C, 350°C 付近であると判断した。ここで, 各ピークに相当する反応は立ち上がり温度以上で長時間, 加熱することにより完全に終了できると考えた。まず, 6 水塩化マグ試料を 35°C で加熱し, 試料質量が変化しなくなるまでの試料質量の変化をピーク 1 における水の発生量とした (Table 2, No. 4)。これとは別に, 6 水塩化マグ試料を 76°C に加熱して質量が変化しなくなるまで保持し, その間の質量変化を測定した。この質量変化をピーク 1, 2 における水の総発生量と考え, 35°C で保持した場合の質量変化を差し引いた値をピーク 2 における水の発生量とした。次に, 76°C で保持した質量が変化しなくなった試料を, さらに所定の昇温速度で 120°C まで加熱して, 試料質量が変化しなくなるまで保持した。以降, 同様に 240°C, 520°C に段階的に加熱し, 各温度で試料質量が変化しなくなるまで保持した (Table 2, No. 5)。その間に計測された $m/z = 18, 36$ のイオン電流と検出時間の積より, あらかじめ作成した検量線を用いて, ピーク 3~5 の水, 塩化水素の発生量をそれぞれ算出した。各反応の反応率は下式の通り算出した。なお, 反応機構が不明なピーク 9 は反応(4-2)の反応率の算出値に含まれるが, ピーク 9 はピーク 4 と比較して著しく小さいことから, その影響は些少と考えた。

Fig. 6 Reaction rate of reaction (1)–(5) (Table 2, No. 4, 5) and newly discovered reaction (6) (Table 2, No. 12)

$$r_1 = C_{\text{H}_2\text{O}(\text{peak } 1)} / 2C_{\text{Mg}} \quad (1)$$

$$r_2 = C_{\text{H}_2\text{O}(\text{peak } 2)} / 2C_{\text{Mg}} \quad (2)$$

$$r_{3-1} = (C_{\text{H}_2\text{O}(\text{peak } 3)} - C_{\text{HCl}(\text{peak } 3)}) / C_{\text{Mg}} \quad (3)$$

$$r_{3-2} = C_{\text{HCl}(\text{peak } 3)} / C_{\text{Mg}} \quad (4)$$

$$r_{4-1} = C_{\text{H}_2\text{O}(\text{peak } 4)} / C_{\text{Mg}} \quad (5)$$

$$r_{4-2} = C_{\text{HCl}(\text{peak } 4)} / C_{\text{Mg}} \quad (6)$$

$$r_5 = C_{\text{HCl}(\text{peak } 5)} / C_{\text{Mg}} \quad (7)$$

ヘリウム雰囲気中における反応(1)～(5)の反応率をそれぞれ算出した結果を Fig. 6 に示す。なお、ピーク 3～5 における MS による水および塩化水素の定量値の合計は TG による質量変化率と良好に一致した。Fig. 6 より、 r_1 , r_2 , $r_{3-1}+r_{3-2}$, $r_{3-2}+r_{4-1}+r_{4-2}$, $r_{4-1}+r_5$ はそれぞれ 1.01, 1.02, 1.00, 1.02, 1.03 となった。この結果から、本実験方法によりピーク 1～5, すなわち、反応(1)～(5)による水、塩化水素の発生量をそれぞれ分離、定量できると判断した。また、 r_1 , r_2 がそれぞれ 1.01, 1.02 であったことから、塩化マグネシウム 6 水和物は全量が 92°C, 140°C 付近にて反応(1), (2)に従い脱水されると考えられる。一方、 r_{3-1} , r_{3-2} はそれぞれ 0.98, 0.02 であった。このことから、塩化マグネシウム 2 水和物は 174°C 付近にて大半が 1 水和物となり、ごく一部が塩化水素を発生させて塩基性塩化マグネシウムへと変化すると考えられる。また、 r_{4-1} , r_{4-2} はそれぞれ、0.75, 0.25 であった。このことから、234°C 付近にて塩化マグネシウム 1 水和物は約 3/4 が無水物となり、残りの 1/4 が塩化水素を発生させて塩基性塩化マグネシウムに変化すると考えられる。さらに r_5 は 0.28 であり、 r_{3-2} と r_{4-2} との和におおむね一致した。このことから、459°C 付近にて塩基性塩化マグネシウムはほぼ全量が酸化マグネシウムに変化すると考えられた。これらの結果より、不活性ガス雰囲気における塩化マグネシウム水和物の化学反応フローが定量的に明らかとなった。以上より、食用塩の乾燥、焼成工程においても塩化マグネシウム水和物はおおむね Fig. 1 に示すように変化すると考えられる。

3.2 加熱条件がマグネシウム塩に与える影響

3.2.1 試料量、昇温速度がマグネシウム塩に与える影響

6 水塩化マグ試料を加熱した場合 (Fig. 5) に検出された塩化水素の 3 つのピーク (ピーク 3, 4, 5) を分離してスペクトルを測定した。塩化水素発生ピークのうち、最も低温で検出されるピーク 3 については室温 (25°C) から 140°C 付近で新たなピークが立ち上がるまで所定の昇温速度で加熱して $m/z = 36$ のイオン電流を測定した (Table 2, No. 6–8)。ここで 3.1.3 項より、反応(3), (4)は 120°C, 240°C で長時間保持すれば完全に終了し、その後、再び昇温することでピーク 3～5 をそれぞれ分離できると考えた。そこで、試料の質量変化を計測しながら 6 水塩化マグ試料を 120°C にて保持し、 $m/z = 36$ のイオン電流が検出されなくなったのを確認した後に再び所定の昇温速度で加熱して、ピーク 4 の $m/z = 36$ のイオン電流を測定した。その後、所定の昇温速度で 240°C まで加温して保持し、塩化水素が検出されなくなったのを確認した後に所定の昇温速度で加熱して、ピーク 5 の $m/z = 36$ のイオン電流を測定した (Table 2, No. 9–11)。

6 水塩化マグ試料加熱時における塩化水素発生ピーク 3 に対する試料量および昇温速度の影響を Fig. 7 に示す。なお、図中の縦軸は Eq. (8) の通り算出したイオン電流の補正值を示している。

$$J' = (J - J_B) / (J_T - J_B) \quad (8)$$

ピーク 3 の立ち上がり温度は加熱条件によらず約 90°C でおおむね一致し、ピークトップ温度は試料量が多いほど、昇温速度が速いほど、高温側にシフトした。試料量、昇温速度がピークトップ温度に影響を与えた要因は、反応(3)の反応速度、試料内の伝熱速度が昇温速度と比較して遅く、反応が追従できなかったためと考えられる。このことから反応(3)は加熱条件によらず約 90°C 以上で進行するが、加熱条件や加熱時間により加熱後のマグネシウム塩の組成は異なると考えられる。次に、塩化水素発生ピーク 4, 5 のスペクトルをそれぞれ、Figs. 8, 9 に示す。図中の縦軸は Eq. (8) により算出したイオン電流の補正值を示している。ピーク 4 および 5 についてもピーク

Fig. 7 Effect of sample mass and heating rate on ion current as MS output of reaction (3) (Table 2, No. 6-8)

Fig. 8 Effect of sample mass and heating rate on ion current as MS output of reaction (4) (Table 2, No. 9-11)

3と同様に、立ち上がり温度は加熱条件によらず、それぞれ約140°C、350°Cでおおむね一致し、ピークトップ温度は試料量が多いほど、昇温速度が速いほど、高温側にシフトした。このことから反応(4)、(5)は加熱条件によらずそれぞれ、約140°C、350°C以上で進行するが、加熱条件や加熱時間により加熱後のマグネシウム塩の組成が異なると考えられる。以上の結果より、製塩工場の乾燥、焼成工程においても、気相温度だけでなく、塩の滞留時間や装置容量当たりの塩量などにより、塩中のマグネシウム塩の組成が異なると考えられる。

3.2.2 水がマグネシウム塩に与える影響

加湿窒素をキャリアガスとして、昇温速度2°C/minで常温から630°Cまで6水塩化マグ試料を加熱した場合の水と塩化水素のMS検出結果およびTGによる質量変化の測定結果をFig. 10に示す(Table 2, No. 12)。また、MS検出結果については検出された各ピークに番号を付記する。MS検出結果と質量変化を比較すると、両者の温度は良好に一致した。Fig. 10のMS検出結果を乾燥窒素中にて取得したFig. 5と比較すると、加湿窒素の場合、水のイオン電流はキャリアガス中の水が検出されるため高くなったが、検出されるピーク数、形状は変化しなかった。このことから、キャリアガス中に水が存在しても水

Fig. 9 Effect of sample mass and heating rate on ion current as MS output of reaction (5) (Table 2, No. 9-11)

の発生挙動には大きな変化はないと考えられる。また、500°C付近にピーク5とは別の塩化水素発生ピーク(ピーク6)が検出された。これらのことから、キャリアガスを加湿して塩化マグネシウム水和物を加熱すると、500°C付近においてFig. 1には示されていない反応が進行して塩化水素を発生させると考えられた。ここで、試験後の試料をX線回折により同定したところ、酸化マグネシウムと無水塩化マグネシウムのみが検出された。このことから、ピーク6は無水塩化マグネシウムが酸化マグネシウムに変化して塩化水素を発生させる以下の反応(反応(6))に起因していると仮定した。

反応(6)をFig. 6に追記する。Fig. 6より、反応(3)、(4)(ピーク3、4)による塩化水素発生量は塩基性塩化マグネシウムの生成量の1モル等量となり、反応(3)~(6)(ピーク3~6)による塩化水素発生量は酸化マグネシウム生成量の2モル当量となると考えられる。この考えに従い、ピーク3、4における塩化水素発生量より塩基性塩化マグネシウム生成率を、ピーク3~6における塩化水素の発生量より酸化マグネシウムの生成率をそれぞれ算出した。6水塩化マグ試料を所定の昇温速度で室温から300°Cに加熱し、塩化水素が検出されなくなるまで保持した後、再び所定の昇温速度で630°Cまで加熱して塩化水素が検出されなくなるまで保持した(Table 2, No. 13-14)。300°C以下、630°C以下において計測されたMS検出結果より塩化水素の発生量を算出した。塩基性塩化マグネシウム生成率および酸化マグネシウム生成率は下式の通り算出した。キャリアガスに窒素、もしくは加湿窒素を用いて、6水塩化マグ試料を加熱した場合の両者の生成率をFig. 11に示す。

$$R_{\text{MgOHCl}(300^\circ\text{C})} = C_{\text{HCl}(\text{under } 300^\circ\text{C})} / C_{\text{Mg}} \quad (10)$$

$$R_{\text{MgO}(630^\circ\text{C})} = (C_{\text{HCl}(\text{under } 630^\circ\text{C})} \times 1/2) / C_{\text{Mg}} \quad (11)$$

一方、加湿窒素雰囲気にて加熱した試料をX線回折により同定したところ、300°Cまで加熱した試料は塩基性塩

Fig. 10 Ion current and mass change as MS and TG output on temperature rise process of magnesium chloride hexahydrate in moist nitrogen gas (Table 2, No. 12)

Fig. 11 Effect of carrier gas on formation rate of hydroxyl magnesium chloride and magnesium oxide (Table 2, No. 13, 14, 16)

化マグネシウム、無水塩化マグネシウムのみが、630°Cまで加熱した試料は酸化マグネシウム、無水塩化マグネシウムのみが検出された。したがって、300°C、630°Cで加熱した試料の質量 $m_{(300^{\circ}\text{C})}$ 、 $m_{(630^{\circ}\text{C})}$ は以下のように表せる。

$$m_{(300^{\circ}\text{C})} = (R_{\text{MgOHCl}(300^{\circ}\text{C})} \times M_{\text{MgOHCl}} + R_{\text{MgCl}_2(300^{\circ}\text{C})} \times M_{\text{MgCl}_2}) \quad (12)$$

$$m_{(630^{\circ}\text{C})} = (R_{\text{MgO}(630^{\circ}\text{C})} \times M_{\text{MgO}} + R_{\text{MgCl}_2(630^{\circ}\text{C})} \times M_{\text{MgCl}_2}) \quad (13)$$

ただし、

$$R_{\text{MgCl}_2(300^{\circ}\text{C})} = 1 - R_{\text{MgOHCl}(300^{\circ}\text{C})} \quad (14)$$

$$R_{\text{MgCl}_2(630^{\circ}\text{C})} = 1 - R_{\text{MgO}(630^{\circ}\text{C})} \quad (15)$$

TG 装置により実測した加湿窒素雰囲気にて6水塩化マグ試料を加熱した場合の $m_{(300^{\circ}\text{C})}$ 、 $m_{(630^{\circ}\text{C})}$ より、 $R_{\text{MgOHCl}(300^{\circ}\text{C})}$ 、 $R_{\text{MgO}(630^{\circ}\text{C})}$ はそれぞれ、0.77、0.96と算出された。この値は、Fig. 11に示した $R_{\text{MgOHCl}(300^{\circ}\text{C})}$ 、 $R_{\text{MgO}(630^{\circ}\text{C})}$ (0.74、0.96) とおおむね一致した。このことから、Eq. (9)にて仮定した反応(6)は妥当であると考えられる。

Fig. 11において、塩基性塩化マグネシウム生成率について、加湿窒素の場合における生成率は乾燥窒素の場合よりも高い値として算出され、その算出値 $R_{\text{MgOHCl}(300^{\circ}\text{C})}$ は、それぞれ0.74、0.40であった。この要因は水の生成反応である反応(3-1)、(3-2)および(4-1)の反応速度が気相

Fig. 12 Ion current and mass change as MS and TG output on temperature rise process of magnesium chloride hexahydrate in dry air (Table 2, No. 15)

中の水の存在により低下したためと考えられる。このことより、気相中の水は相対的に反応(4-2)を促進させると考えられる。一方、加湿窒素の場合における酸化マグネシウム生成率 $R_{\text{MgO}(630^{\circ}\text{C})}$ は0.96であり、塩基性塩化マグネシウム生成率 $R_{\text{MgOHCl}(300^{\circ}\text{C})}$ (0.74) よりも高い値として算出された。このことから、気相中の水の存在によりほとんどの無水塩化マグネシウムが酸化マグネシウムに変化したと考えることができる。

なお、以上の検討から、3.1.3項にて乾燥窒素中で塩化マグネシウム水和物を加熱した場合 (Fig. 5) に検出されたピーク9は反応(2)により生じた水の影響により、反応(4-2)が促進されたことに起因すると考えられる。また、3.1.2項にて乾燥窒素中で湿塩試料を加熱した場合 (Fig. 3) にピーク6が検出された要因は結晶内に含まれた水が高温加熱によって、結晶外へ露出したためと考えられる。

製塩工場においては乾燥、焼成工程における気相中あるいは塩中に水が存在することから、島田らが報告した温度よりも低温においても反応(3-2)、(4-2)が進行し、焼成工程においては反応(6)も進行すると考えられる。また、気相中の水を排除することで塩基性塩化マグネシウム、酸化マグネシウムの生成を抑制できると考えられる。

3.2.3 酸素がマグネシウム塩に与える影響

キャリアガスに乾燥空気を用いて、昇温速度 2°C/min で常温から 630°C まで6水塩化マグ試料を加熱した場合のMS検出結果およびTG測定結果 (Table 2, No. 15) を Fig. 12に示す。また、キャリアガスに乾燥空気を用いて、加熱した場合の塩基性塩化マグネシウムおよび酸化マグネシウム生成率の算出結果を Fig. 11 (Table 2, No. 16) に追記する。乾燥空気を用いた場合の水、塩化水素発生ピークの数および形状、質量変化率、塩基性塩化マグネシウム、酸化マグネシウム生成率は乾燥窒素を用いた場合とおおむね一致した。したがって、塩化マグネシウム水和物の化学変化に与える酸素の影響は些少と考えられる。

4. 結 言

食用塩および塩化マグネシウム水和物を加熱した場合における化学変化について、TG-MS を用いて検討した結果を報告した。塩を加熱した場合、主に水および塩化水素が発生した。これらの発生ガスは、おおむね塩化マグネシウム水和物の分解に起因すると考えられた。そこで、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詳細に検討した。その結果、塩化マグネシウム水和物を加熱した場合の反応フローは島田らが報告したフローとおおむね一致することが確認された。ただし、反

応速度、試料内の伝熱速度が昇温速度と比較して低く、加熱後のマグネシウム塩の組成は試料量、昇温速度などにより変化した。また、気相中に水が存在する場合は塩基性塩化マグネシウム、酸化マグネシウムの生成反応が促進され、さらに 500°C 付近において島田が報告していない無水塩化マグネシウムが酸化マグネシウムに変化する反応が進行すると考えられた。これらのことから、製塩工場の乾燥・焼成工程におけるマグネシウム塩の組成および塩化水素の発生量は乾燥温度だけでなく、気・固相の滞留時間、気－固体積比、気相中の水蒸気量などにより変化すると考えられた。

Nomenclature

$C_{x(t^{\circ}\text{C})}$	: Formation amount of x at $t^{\circ}\text{C}$	[mol]	$R_{x(t^{\circ}\text{C})}$	: Formation rate of x at $t^{\circ}\text{C}$	[-]
C_{Mg}	: Magnesium amount in the sample	[mol]	r_i	: Reaction rate of reaction i	[-]
$C_{x(\text{peak} - i)}$	: Amount of x as peak i	[mol]	T_i	: Peak top temperature of DTA output of reaction i	[°C]
J	: Ion current	[A]			
J'	: Corrected ion current	[-]			
J_B	: Ion current of baseline	[A]		Subscript	
J_T	: Ion current of peak top	[A]		B	: Base line
M_x	: Molecular weight of x	[-]		T	: Peak top
$m_{(t^{\circ}\text{C})}$	: Mass of sample at $t^{\circ}\text{C}$	[-]			

References

- [1] M. Murakami, Ion-koukanmaku-seienhou-no-genjou, Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan, 22 (1968) 298–306.
- [2] S. Shimada, R. Furuichi, T. Ishii, Enka-magneiumu-6- suiwabutu-no-netubunkai-hannou-to -seisei-sanka-magunesiumu-no-hannousei, Kogyo Kagaku Zasshi, 74 (1971) 46–52.
- [3] K. Isa, H. Hasegawa, T. Arai, TG-MS: Evolved gas analysis using simultaneous thermogravimetry-mass spectrometry, Netsu Sokutei, 22 (1995) 160–167.
- [4] The Salt Industry Center of Japan, Shio-Shiken-houhou (2013) 4–88.
- [5] N. Koga, H. Tanaka, Thermal decomposition of copper(II) and zinc carbonate hydroxides by means of TG-MS, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 82 (2005) 725–729.