

凍結防止剤の保管に関する調査（第1報）

- 塩化ナトリウムの固結に関する室内試験 -

宮本 修司* 浅野 基樹** 東 乙比古*** 高田 忠一**** 狩野 敦彦*****

1. まえがき

「スパイクタイヤ粉塵の発生の防止に関する法律」が平成2年度に施行され、平成4年度から罰金規則が適用され、スパイクタイヤを装着した車両がほとんどいなくなった平成4年度からは、「ツルツル路面」と呼ばれる非常に滑りやすい雪氷路面が発生するようになった。

その対策として、道路管理者は凍結防止剤やすべり止め材の散布による路面管理のさらなる充実がもめられ、それらの使用量は年々増加している。

凍結防止剤には様々な種類があるが、凍結防止効果や経済性に優れる塩化ナトリウムは凍結防止剤として最も多く使用されており、冬期路面管理マニュアル（案）でも、基本的に塩化ナトリウムを使用する事となっている¹⁾。一般的に塩化ナトリウムの保管には、その運搬や散布時の積み込み等の容易さからフレキシブルコンテナ（以下フレコンと略す）が多く用いられ、冬期間は散布に備え各事務所や事業所とその除雪ステーション等の薬剤庫や倉庫にフレコンを2段・3段と積み上げた状態で保管している。しかしながら保管中の塩化ナトリウムが固結して、作業への障害や散布機械への悪影響をもたらすといった問題が生じている（写真-1）。

諸外国においては塩化ナトリウムの固結を防止する方法として、フェロシアン化物が用いられることがあるが、日本国内ではその使用が制限されている。また、フェロシアン化物が日光によって猛毒のシアンガスに分解された事例も報告されており²⁾、実際には使用することができない。

本報告は、凍結防止剤として使用されている塩化ナトリウムの低温下における固結の原因を明らかにするとともに、その対策として塩化ナトリウムに一定量の塩化カルシウムを混合することによる対策について報告するものである。



写真-1 塩化ナトリウムの固結状況

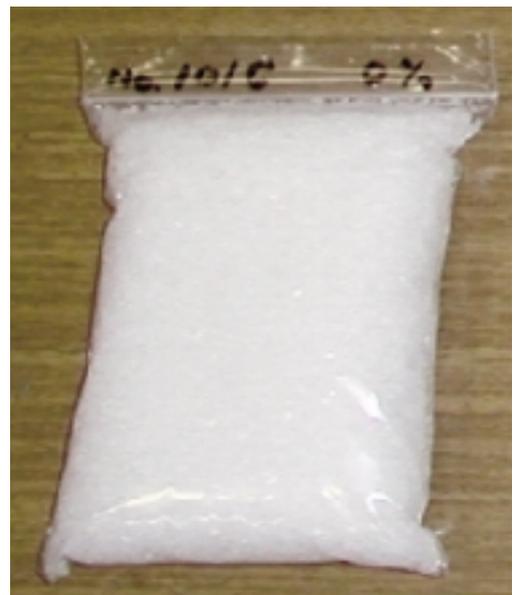


写真-2 試験供試体の状況

2. 塩化ナトリウム固結試験

2.1 実験概要

実験は、塩化ナトリウム(JT 粉碎塩、粒径1.0~4.75 mm)を120×85mmのチャック付きポリエチレンの袋に180ccずつ詰め(写真-2)、試験温度、水分量、載荷条件をそれぞれ変え、7日間放置して薬剤の固結状態を評価した。

ここで固結状態の評価については、目視及び手による感触をもとに固結度を0~3まで設定し評価した(写真-3)。

評価に用いた固結度は、以下の通りとした。

固結度0：全く固結がない状態

固結度1：手で容易に崩すことができる弱い固結(実際に現場で使用する際には、全く問題にならないと考えられる)

固結度2：手で崩すことができる程度の固結(実際に現場で使用する際には、通常の場合問題がないと考えられるが、場合によってはトラブルの原因となる)

固結度3：手で崩すことが不可能な堅い固結(実際の現場で使用することは不可能と思われる)

温度条件については、北海道内の比較的温暖な気候から最も寒さの厳しい地方までを想定し、0 から -20 までの範囲で設定した。

水分割合については、一般的に凍結防止剤として使用されている原塩や粉碎塩は、含水率5%未満で品質管理されている。しかしながら、国内における塩化ナトリウム販売の最大手であるJT日本たばこ産業(株)の担当者より、1.5%~2.0%程度の範囲までであれば、コストアップを行わずに含水率の管理を行うことが可能とのコメントをいただいたことから、今回の調査では0%~1.5%までの含水率を設定した。

載荷重については、冬期路面管理マニュアル(案)の中で、1t詰めフレコンについては、作業時の安全性と固結防止の観点から、3段程度までの貯蔵とされていることから、これよりも1段多い4段積んだ場合を想定した。このときのフレコンの底面積が1m²と仮定すると、フレコンを4段積んで貯蔵した場合の単位面積当たりの荷重は、

$1,000\text{kg} \times 4 / 10,000\text{cm}^2 = 0.4\text{kg/cm}^2$
となる。

このことから、0.4kg/cm²を想定し、 $120 \times 85\text{mm} / 100 \times 0.4 = 40.8\text{kg}$ の荷重を載荷した。載荷に当たっては、供試体のバランスを考え、写真-6に示す様に、3段に積んだ供試



写真-3 目視と手の感触による固結状況の評価



写真-4 供試体設置状況(載荷重なし)



写真-5 供試体設置状況(載荷重あり)



写真-6 載荷状況の拡大写真

体2組の上下に板を渡し、オイル缶の空き缶に鉄のボルトを詰めた重りを載荷した。

2.2 試験結果

試験結果を表-1に示す。この表より実際の現場で使用不可能と思われる固結度3については、含水率が1.50%で温度が-10℃以下の状況で発生している。また含水率1.00%以上で-5℃以下の条件では、いずれの供試体も固結度2もしくは固結度3の状態となっており、塩化ナトリウムの固結現象は温度と含水率が大きく影響していることが分かる。

逆に0℃の場合には、含水率とは関係なく固結度は0若しくは1となっている。また含水率が0.50%以下の場合についても同様の試験結果となった。

載荷重の影響については、試験温度0℃のときに固結度0と固結度1の違いが生じているが、影響はほとんど見られない。

以上の結果から、凍結防止剤としての塩化ナトリウムを貯蔵するためには、以下の条件を少なくとも一つ満たせば良いことが明らかとなった。

- 0.50%以下の含水率で品質管理を行う
- 貯蔵時には常に0℃以上の温度を保つ

また特筆すべき事項として、いずれの場合にも固結が発生した後、室温で放置すると固結が解消した。

以上のことより固結の原因は、締め固めによるものではなく、温度低下によって塩化ナトリウムが結晶化するためであることが明らかとなった。

ここで塩化ナトリウムの固結は、塩化ナトリウム・2水塩の結晶によって発生し、無水塩では発生しない³⁾とされる。塩化ナトリウムが2水塩の結晶を作る条件は、十分な水分の供給と-21.2℃～+0.15℃の温度条件が必要であり(図-1)0.15℃以上では2水塩の結晶はできない。このことから、貯蔵時に塩化ナトリウムの温度を0℃以上に保つことが、固結防止に有効な手段であることがわかる。

3. 塩化カルシウムの混合による固結対策

ここまでの調査によって、塩化ナトリウムの固結は温度条件と含水率に大きく影響を受けることが明らかとなった。

そこで塩化ナトリウムの含水率を小さく保つ方法として、吸湿性の材料である塩化カルシウムを混合し、塩化ナトリウム単体の場合と同様に室内試験を行った。

表-1 塩化ナトリウム固結試験の結果

試験温度	載荷重	含水率			
		0%	0.50%	1.00%	1.50%
0℃	なし	固結度0	固結度0	固結度0	固結度0
	0.4kg/cm ²	固結度1	固結度1	固結度1	固結度1
-5℃	なし	固結度0	固結度1	固結度2	固結度2
	0.4kg/cm ²	固結度0	固結度1	固結度2	固結度2
-10℃	なし	固結度0	固結度1	固結度2	固結度3
	0.4kg/cm ²	固結度0	固結度1	固結度2	固結度3
-20℃	なし	固結度0	固結度1	固結度2	固結度3
	0.4kg/cm ²	固結度0	固結度1	固結度2	固結度3

※ 固結度0: 全く固結していない状態

固結度1: 手で容易に崩すことのできる弱い固結

固結度2: 手で崩すことのできる固結

固結度3: 手で握りつぶすことが不可能な強い固結

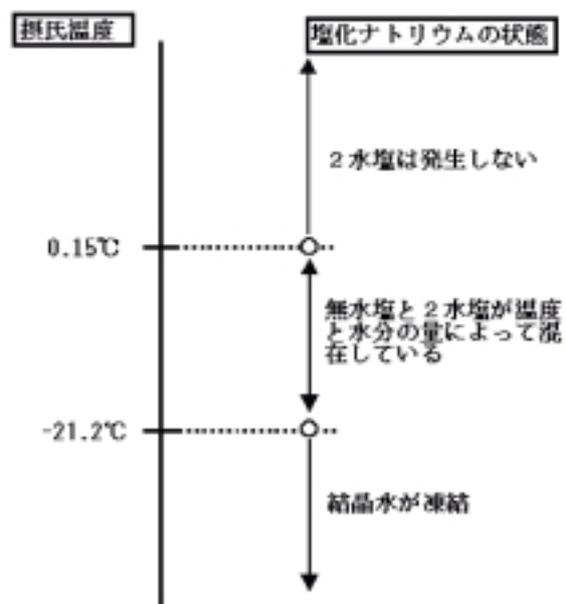


図-1 温度と塩化ナトリウムの結晶状態⁹⁾

ここで、吸湿材には様々な種類がある中で塩化カルシウムを選定した理由としては、価格が安いこと、毒性などが無いため混合して散布することに問題がないことから選定している。また塩化カルシウムは凍結防止剤として用いられ、塩化ナトリウムよりも即効性がある。このことから混合して用いることによって、塩化ナトリウム単体で用いたときよりも、即効性の改善についても効果が期待できることから選択した。

3.1 混合時の散布効果

まず、混合の散布効果に及ぼす影響を、室内試験に

よって調査した。ここで、長時間が経過したときの散布効果や凍結防止効果は、凍結防止剤のモル濃度で決定されるため、混合物の凍結防止性能は塩化ナトリウムと塩化カルシウムの混合比率で決定される。そのため、試験は主に融氷特性について行った。

試験は15cm シャーレ（平均断面積約182cm²）に70ccの氷を作成し、規定の混合比に調整された塩化ナトリウムと塩化カルシウムの混合物を2.00g 散布し、-5℃に温度を保った低温室内で一定の時間が経過した時点で、素早くシャーレの中の残留薬剤と水分を取り除き、残った氷の重量を計量した。

図-2はその結果を1m²当たりの融水量に換算したものである。

このように塩化ナトリウムと塩化カルシウムの混合物は、その混合比率に応じて塩化ナトリウムと塩化カルシウムの中間の融氷性能となる。

即ち、十分な時間が経過した後の融水量が大きい塩化ナトリウムと、即効性に優れる塩化カルシウムを混合した場合、塩化カルシウムの割合が高いときには散布直後の効果が大きく、塩化ナトリウムの割合が高くなるにつれて、一定時間が経過した後の融水量が多くなる。

3.2 混合物の固結試験

混合物の固結状況試験についても塩化ナトリウムの固結試験と同様の方法で行った。

但し、試験に用いた供試体については、含水率を0.5%、1.0%に調整した塩化ナトリウムに対して、塩化カルシウムをそれぞれ40%（NaCl:CaCl₂=6:4）と20%（NaCl:CaCl₂=8:2）の割合で混合した試験用の凍結防止剤を用いた。

試験結果を表-3に示す。この表より混合時には、いずれも-20℃の条件下であっても固結が発生していない。

このことから塩化ナトリウムに塩化カルシウムを混合することは、低温時に発生する固結を防止することに有効であることが分かる。

次に、混合物の試験前後における塩化ナトリウムの含水率を表-4に示す。このように試験後の塩化ナトリウムの含水率は、いずれの条件についても0.5%よりも小さい値となっている。

このことから塩化カルシウムを混合することによって、塩化ナトリウムの水分を吸収し、含水率を低下させ、低温固結を防止していることがわかる。

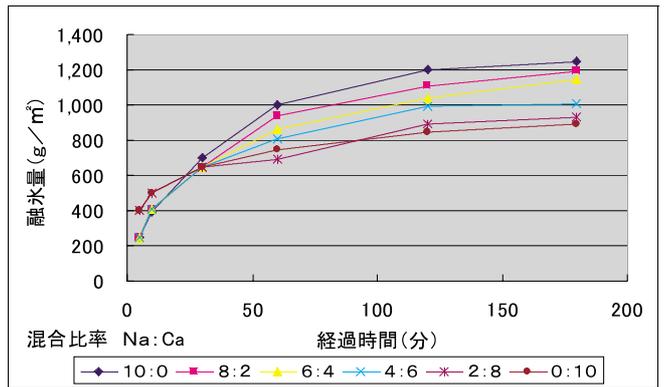


図-2 混合物の融氷効果室内試験結果（-5℃）

表-3 混合物の固結試験結果

試験温度	供試体	含水率	
		0.50%	1.00%
0℃	NaCl:CaCl ₂ =10:0	固結度 0	固結度 0
	NaCl:CaCl ₂ =6:4	固結度 0	固結度 0
	NaCl:CaCl ₂ =8:2	固結度 0	固結度 0
-5℃	NaCl:CaCl ₂ =10:0	固結度 1	固結度 1
	NaCl:CaCl ₂ =6:4	固結度 0	固結度 0
	NaCl:CaCl ₂ =8:2	固結度 0	固結度 0
-10℃	NaCl:CaCl ₂ =10:0	固結度 1	固結度 2
	NaCl:CaCl ₂ =6:4	固結度 0	固結度 0
	NaCl:CaCl ₂ =8:2	固結度 0	固結度 0
-20℃	NaCl:CaCl ₂ =10:0	固結度 1	固結度 2
	NaCl:CaCl ₂ =6:4	固結度 0	固結度 0
	NaCl:CaCl ₂ =8:2	固結度 0	固結度 0

表-4 混合物の固結試験前後における

塩化ナトリウムの含水率

試験温度	混合比 NaCl:CaCl ₂	設定した含水率	試験前の含水率 (実測)	試験後の含水率 (実測)
0℃	6:4	0.50%	0.40%	0.08%
		1.00%	0.96%	0.30%
	8:2	0.50%	0.40%	0.04%
		1.00%	0.96%	0.24%
-10℃	6:4	0.50%	0.53%	0.05%
		1.00%	1.01%	0.22%
	8:2	0.50%	0.53%	0.06%
		1.00%	1.01%	0.48%
-20℃	6:4	0.50%	0.50%	0.07%
		1.00%	1.02%	0.18%
	8:2	0.50%	0.50%	0.06%
		1.00%	1.02%	0.32%

4.まとめと考察

調査の結果、塩化ナトリウムの固結は、載荷重の影響よりも含水率と温度に大きく影響されること、固結した後常温に戻せば固結が解消することが明らかとなった。このことにより固結の原因は、締め固めによるものではなく、温度低下により塩化ナトリウムが結晶化するためであることがわかる。

塩化ナトリウムの固結は、塩化ナトリウム・2水塩の結晶によって発生し、無水塩では発生しない³⁾とされる。この塩化ナトリウム・2水塩は図-1に示す通り0.15以下で発生するが、他の調査によると-5以下の条件で急激に増加すると報告⁴⁾されている。このことから、固結の問題は貯蔵時の温度管理を徹底するか、塩化ナトリウム2水塩が発生しないように含水率の管理を行うことが必要である。

塩化ナトリウムに塩化カルシウムを混合させることによって、塩化ナトリウムの固結を防止することができた。これは塩化カルシウムの高い吸湿性が塩化ナトリウム中の水分子を塩化カルシウムに移動させることにより、2水塩結晶の形成を防止し結果的に塩化ナトリウムの固結を抑えたものと思われる。

以上のことから塩化ナトリウムを凍結防止剤として用いるには、塩化ナトリウムの2水塩結晶の発生を抑制するため、以下に示す方法の中で少なくとも一つを実行する必要がある。

含水率の低い岩塩⁴⁾を用いる等、塩化ナトリウムの含水率を0.50%以下で管理すること。ただしこの場合にも輸送時や保管時に水分の吸収が考えられるので、その対策を行う必要もある。

塩化ナトリウムを0以上の温度で保管することのできる貯蔵施設を持つか、貯蔵時の温度が0よりも低い温度となる時期には、塩化ナトリウム以外の凍結防止剤を用いるようにすること。

塩化ナトリウムに一定割合以上の塩化カルシウムを混合して用いること。

5.あとがき

今回の試験によって塩化ナトリウムの固結は、塩化ナトリウムに含まれる水分と保管時の温度が原因であることが明らかとなった。このことから含水率の小さい岩塩⁴⁾を用いている欧米諸国では、発生する可能性が低い現象であり、一般的に山積み状態で保管している⁵⁾にも係わらず問題が生じないのはこのためと思われる。

そこで今回は、塩化カルシウムを吸湿材として用いることによる固結防止について試験を行った。その結果、この方法は北海道のような厳寒地域において作業性と散布効果のそれぞれを確保することのできる有効な方法であることが明らかとなった。

今回の試験は室内実験であり、実際に現場で使用しているフレコンと比較すると非常に小さな供試体での試験であり、今後はフレコンを使用した調査など実際の保管状態に近い条件での固結状況を調査する必要がある。

また、塩化カルシウム以上に吸湿性の強い塩化マグネシウムの使用や、フェロシアン化物と同様に固結防止効果があり、食品添加物としても認められているクエン酸鉄アンモニウムの使用も考えられる。特に塩化マグネシウムについては、塩田法によって塩化ナトリウムを生産する際に不純物として分離しているものである。このため今後の塩化ナトリウムの輸入規制緩和にあたり、塩化マグネシウムが含まれることによって、むしろ現在の塩化ナトリウム単体よりも固結しにくい可能性がある。

今後は、価格、効果、作業性、保管庫の有無、使用している散布装置等を総合的に評価し、最も適した凍結防止剤について、再度冬期路面管理マニュアル¹⁾等で提案する必要がある。

参 考 文 献

- 1) 北海道開発局：冬期路面管理マニュアル(案)，平成9年11月
- 2) 板倉忠三：冬期道路交通維持技術について，道路建設 No.7~12 1968年7月~12月
- 3) 金沢孝文：食塩の固結と防止対策，粉粒体の固結現象と防結対策 pp.127~146,テクノシステム,1996.2
- 4) 党 弘之，鍵和田賢一：道路用塩の低温固結防止法の開発，第16回寒地技術シンポジウム pp.363~369 2000年11月
- 5) 高木秀貴：米国の冬期道路管理体制調査に参加して，開発土木研究所月報 No.485 1993年10月
- 6) 居蔵幾代司：凍結防止剤の諸特性について，日本道路公団試験所報告(昭和55年度)，昭和56年11月
- 7) 斉藤辰哉，渡辺 亨，根本 昇：冬期路面管理に使用する凍結防止剤の品質基準に関する検討，第17回寒地技術シンポジウム，2001年11月
- 8) 国立天文台偏：理科年表，丸善
- 9) 冷凍 第52巻(第600号)：昭和52年10月



宮本 修司*

北海道開発土木研究所
道路部
交通研究室
研究員



浅野 基樹**

北海道開発土木研究所
道路部
交通研究室
室長



東 乙比古***

北海道曹達株式会社
研究技術部
研究担当部長



高田 忠一****

北海道曹達株式会社
研究技術部
技術グループ
担当課長



狩野 敦彦*****

北海道曹達株式会社
研究技術部
技術グループ
主査