

## 凍結防止剤の事前散布効果に関する基礎的考察

宮本修司，熊谷卓士，徳永ロベルト，高橋尚人（（独）土木研究所 寒地土木研究所）

### 1. はじめに

冬期路面管理のための薬剤散布には，路面上の水分凍結防止を目的に凍結防止剤として事前散布する方法と，雪氷融解を目的として事後散布する方法がある．これら二つの手法を比較すると，事前散布の方が必要な散布量が少なく，より効果的な散布方法と言える<sup>1)</sup>．事前散布を行った場合，時間経過に伴う残留量や温度の変化などにより凍結状態に推移していくことがある．そこで宮本らは，凍結防止剤の事前散布効果を凍結防止剤の種類，濃度及び温度により検証した<sup>2)</sup>．しかし，近年凍結防止剤として使用されるようになった塩化物の混合物を対象とした検証例はない．本稿では，塩化物の混合物を含めた凍結防止剤の水溶液と水道水の低温下における状態の変化を目視により観測・評価した結果を報告する．

### 2. 凍結防止剤の事前散布による効果<sup>2) 3)</sup>

凍結防止剤を事前散布する効果は，路面上にある水分の凝固点（凍結温度）を低下させ，路温が低下しても，路面上の水分が凍結しない様にするにある．この現象について，化学的側面から解説を加える．

#### 2.1 水分が凍結しない状態

溶液の凍結温度は，一定量の純溶媒（水）に含まれる溶質（凍結防止剤）のモル数に比例し，溶質の種類に関係しない．溶媒が水の場合には，水 1kg（1000cc）に，1モルの溶質が溶けているときの氷点降下度は 1.86 なので，水溶液の凍結温度は以下の式で表すことができる．

$$t( ) = - 1.86 ( / \text{mol} ) \times \text{重量モル濃度 ( mol )} \quad (1)$$

表 - 1 に，各凍結防止剤の 1 モル当たりの重量を示す．この表より，同一の凍結温度となる水溶液を作成するために必要な凍結防止剤の量は，塩化ナトリウムが最も少なく，理論上，路面水分を凍結させないためには，塩化ナトリウムが最も効果的であると言える．

表 - 1 各凍結防止剤の 1 モル当たりの重量

	化学式	1モルの重量	電離(価)	水溶液中の1モルの重量	備考
塩化ナトリウム	NaCl	58.4g	2	29.2g	
塩化カルシウム	CaCl <sub>2</sub>	147.0g	3	49.0g	2水塩
塩化マグネシウム	MgCl <sub>2</sub>	201.3g	3	67.1g	6水塩

#### 2.2 氷と水分が共存する状態

水は 0 になると全て凍結して氷となるが，水溶液は凍結すると，全てが凍結するのではなく，一部が凍結して氷の部分と液体の部分が混在する．そのため，路面上ではシャーベット状態となる（図 - 1）．

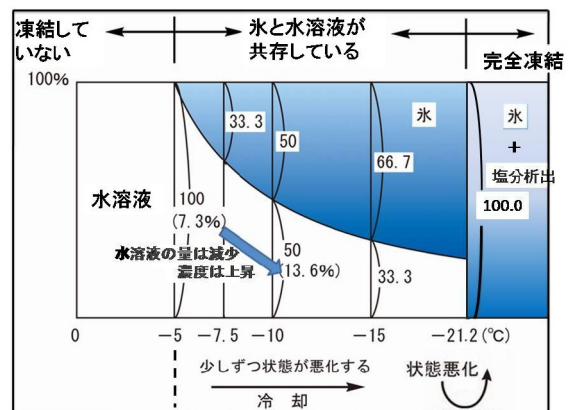


図 - 1 水溶液の凍結状態図

2.3 完全に凍結する状態

さらに温度が低下し、飽和水溶液の凍結温度（共融点）より低くなると、水溶液は完全に凍結し、溶けている塩分が固体となって析出する。しかし、その温度は、塩化ナトリウムが約-21、塩化カルシウムが約-55と、非常に低い温度である。したがって、我が国の気象条件では、凍結防止剤散布後に路面が完全に凍結する現象が発生する場合は、塩分濃度の低下や降雪等による水分の供給、温度低下等が原因となっていることがほとんどであると考えられる。

3. 凍結防止剤の室内凍結試験

3.1 試験概要

表-2に試験条件を示す。試験は、所定のモル濃度と重量濃度の凍結防止剤水溶液を作成し、比較用の水道水25ccをガラス製シャーレに入れ、所定の試験温度下で一定時間が経過した後の凍結状態を目視によって観察した。なお、シャーレには、試験中の水分蒸発を防止するためガラス製の蓋をした。

水溶液のモル濃度は式(1)を用いて、凍結温度がそれぞれ-2.5、-3.75、-5.0、-10.0になる濃度とした。表-3に各モル濃度別の水1kgに対する凍結防止剤の配合と、水溶液を重量濃度に換算したものを示す。

3.3 試験結果

3.3.1 水と時間経過と凍結状態

水及び水溶液（塩化ナトリウム：凍結温度-3.75）の凍結試験結果を表-4に、状況写真の一例を、写真-1に示す。このように、水の場合には、十分な時間が経過すると全て完全凍結となったが、水溶液の場合には、全体が柔らかいシャーベット状態になった後、徐々に硬いシャーベット状態へと変化した。また、試験温度-5のときには、水の30分経過時と60分経過時にシャーレの中に氷が見られ、一部凍結となったが、-10のときには逆に全く凍結していなかった。この理由については、過冷却現象の発生が可能性として考えられる。

表-2 室内試験の試験条件

試験対象凍結防止剤 <sup>1</sup>	試験温度	水溶液の濃度 <sup>2</sup>	経過時間
塩化ナトリウム (NaCl)	-5	モル濃度 (mol/kg)	30分
塩化カルシウム (CaCl <sub>2</sub> )	-10	1.34, 2.02, 2.69	60分
塩化マグネシウム (MgCl <sub>2</sub> )	-20	5.38 (4条件)	120分
混合物1 (NaCl:MgCl <sub>2</sub> =8:2) (重量濃度のみ試験)		重量濃度 3%、5%、10%、15%	180分
混合物2 (NaCl:CaCl <sub>2</sub> =8:2) (重量濃度のみ試験)		(4条件)	24時間
(5種類)	(3条件)	(合計8条件)	(5条件)

<sup>1</sup>CaCl<sub>2</sub>は2水塩、MgCl<sub>2</sub>は6水塩

<sup>2</sup>モル濃度後欄の( )内は、水溶液の凍結温度  
混合物1と混合物2の試験は、重量濃度のみを実施

表-3 各凍結防止剤の配合

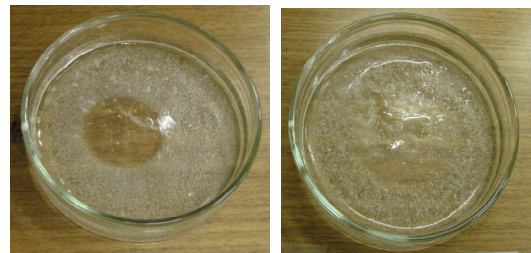
モル濃度	モル濃度	1.34(mol/kg)	2.02(mol/kg)	2.69(mol/kg)	5.38(mol/kg)
凍結防止剤	凍結温度	-2.5	-3.75	-5.0	-10.0
塩化ナトリウム (NaCl)	薬剂量	39.3g	58.9g	78.5g	157.1g
	重量濃度	3.8%	5.6%	7.3%	13.6%
塩化カルシウム (CaCl <sub>2</sub> )	薬剂量	65.9g	98.8g	131.7g	263.5g
	重量濃度	6.2%	9.0%	11.6%	20.9%
塩化マグネシウム (MgCl <sub>2</sub> )	薬剂量	90.2g	135.3g	180.4g	360.8g
	重量濃度	8.3%	11.9%	15.3%	26.5%

薬剂量は、水1kgに対する値

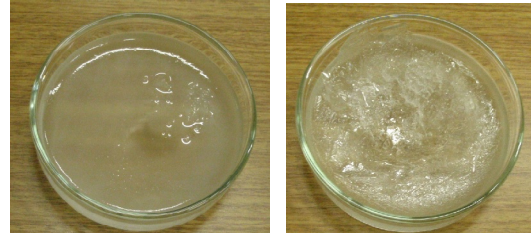
表-4 水と水溶液の凍結試験結果

試験時間	-5		-10		-20	
	水	水溶液	水	水溶液	水	水溶液
30分						
60分						
120分					x	
180分					x	
24時間	x		x		x	

..未凍結    ..一部凍結    柔らかいシャーベット  
..硬いシャーベット    x..完全凍結



(水：120分経過) (水：24時間経過)



(水溶液：120分経過) (水溶液：24時間経過)

写真-1 水と水溶液の凍結状態の例 (試験温度-10)

3.3.2 凍結防止剤の種類と凍結状態

表 - 5 と表 - 6 に重量濃度を一定にした条件、表 - 7 と表 - 8 にモル濃度にした条件での試験結果のうち、試験温度 -5 と -20 のときの試験結果を示す。尚、表 - 7 と表 - 8 の上段は水溶液の凍結温度、下段の ( ) は、凍結時の氷の割合 (重量比率) を示す。

表 - 5 と表 - 6 の結果より、塩化物の混合物凍結防止効果は混合物 1、混合物 2 の双方とも塩化ナトリウムとほぼ同等の凍結防止効果があることが明らかとなった。

次に表 - 7 と表 - 8 に示したモル濃度を一定にした水溶液の凍結試験の結果、モル濃度が一定であれば凍結防止剤の種類とは無関係に、凍結状態も一定であることが確認できた。

4. まとめと考察

今回の試験により混合物の凍結防止効果は、塩化ナトリウムとほぼ同等であることが明らかとなった。この理由として、混合物の配合は、約 8 割を塩化ナトリウムが占めているため、主成分である塩化ナトリウムの凍結防止効果に近い結果となったと考えられる。また、モル濃度による試験を行った 3 種類の凍結防止剤を比較すると、同じ凍結温度を作成するために必要な薬剤量は、塩化ナトリウムが最も少ない。このことから、塩化ナトリウムと同等の凍結防止効果を有する塩化物の混合物についても、塩化カルシウムや塩化マグネシウムよりも散布効果が高いと言える。以上のことから混合物の散布は、塩化ナトリウムに準じた散布量、散布方法で良いと考えられる。

5. 今後の展望

今回の試験は、室内の低温施設内における凍結状態を目視によって評価した。今後は、実際の道路に近い条件下で、目視の他、路面のすべり摩擦係数や残留塩分濃度の計測を行い各種凍結防止剤の化学的・物理的作用に関する知見を更に充実させていくことが望ましいと考える。

表 - 5 凍結試験結果 (重量濃度, 試験温度 - 5 )

凍結防止剤	試験時間	凍結温度			
		3%	5%	10%	15%
塩化ナトリウム	30分				
	60分				
	120分				
	180分				
	24時間				
混合物 1 (NaCl: MgCl)	30分				
	60分				
	120分				
	180分				
	24時間				
混合物 2 (NaCl: CaCl)	30分				
	60分				
	120分				
	180分				
	24時間				

..未凍結 ..一部凍結 柔らかいシャーベット  
 ..硬いシャーベット x..完全凍結

表 - 6 凍結試験結果 (重量濃度, 試験温度 - 20 )

凍結防止剤	試験時間	凍結温度			
		3%	5%	10%	15%
塩化ナトリウム	30分				
	60分				
	120分				
	180分	x	x		
	24時間	x	x		
混合物 1 (NaCl: MgCl)	30分				
	60分				
	120分				
	180分	x			
	24時間	x			
混合物 2 (NaCl: CaCl)	30分				
	60分				
	120分				
	180分	x			
	24時間	x			

..未凍結 ..一部凍結 柔らかいシャーベット  
 ..硬いシャーベット x..完全凍結

表 - 7 凍結試験結果 (モル濃度, 試験温度 - 5 )

上段は水溶液の凍結温度、下段の ( ) は、凍結時の氷の割合

凍結防止剤	試験時間	凍結温度			
		-2.5 (50%)	-3.75 (25%)	-5 (0%)	-10 (0%)
塩化ナトリウム	30分				
	60分				
	120分				
	180分				
	24時間				
塩化カルシウム	30分				
	60分				
	120分				
	180分				
	24時間				
塩化マグネシウム	30分				
	60分				
	120分				
	180分				
	24時間				

..未凍結 ..一部凍結 柔らかいシャーベット  
 ..硬いシャーベット x..完全凍結

表 - 8 凍結試験結果 (モル濃度, 試験温度 - 20 )

上段は水溶液の凍結温度、下段の ( ) は、凍結時の氷の割合

凍結防止剤	試験時間	凍結温度			
		-2.5 (88%)	-3.75 (81%)	-5 (75%)	-10 (50%)
塩化ナトリウム	30分				
	60分				
	120分				
	180分	x			
	24時間	x			
塩化カルシウム	30分				
	60分				
	120分				
	180分				
	24時間				
塩化マグネシウム	30分				
	60分				
	120分				
	180分				
	24時間				

..未凍結 ..一部凍結 柔らかいシャーベット  
 ..硬いシャーベット x..完全凍結

## 6. あとがき

凍結防止剤の事前散布は、冬期路面对策の効率化に有効な手法であり、さらに効果的・効率的な凍結防止剤の散布を行うため、気象予測手法の確立<sup>4)</sup>、路面状態の定量的把握<sup>5)</sup>、残留塩分量の把握<sup>6)7)</sup>、散布効果の定量的把握<sup>5)</sup>に関する調査研究が各所で行われている。これらの研究成果をより有効に活用するためには、水溶液の濃度と凍結状態との関係を明らかにすることが重要である。

低温で凍結状態が多く発生する北海道においては、塩分濃度を冬期路面管理の指標に加えることは難しいが、凍結防止剤の作用を正しく理解することは、北海道の道路管理にとっても有意義であり、今回行ったような基礎的データの蓄積に努めて参りたい。

## 参考文献

- 1) Gudrun Öberg, Kent Gustafson, Lennart Axelson: より少ない塩による効果的な路面对策, (財)道路管理技術センター
- 2) 宮本修司, 高木秀貴, 大沼秀次: 北海道における凍結防止剤による冬期路面管理について, 北海道開発土木研究所月報 No. 487 1993年12月
- 3) 日本化学学会編: 化学便覧 基礎編
- 4) 高橋尚人, 徳永口ベルト, 浅野基樹, 石川伸敬: 冬期路面管理支援システムの構築と運用, 寒地土木研究所月報 No. 652 2007年9月
- 5) 徳永口ベルト, 舟橋誠, 高橋尚人, 浅野基樹, 中野雅充: 連続路面すべり抵抗値による冬期路面管理の高度化に関する研究, 寒地土木研究所月報 No. 661 2008年6月
- 6) 東拓生, 沼田実, 伊藤康徳: 塩分減衰性を応用した凍結予測支援システム開発 - 監視用路面センサーによるフィールド試験 - : 日本雪工学会誌 Vol.24 No.4 2008年10月
- 7) 村國誠: 車載式センサーによる塩分濃度と路面温度の測定 - 問題提起と改善提案 - : 日本雪工学会誌 Vol.24 No.4 2008年10月