

「SALT2000」シンポジウム特集

道路用塩低温固結防止法の開発 (p.727)

抄録：党 弘之

Development of Preventive Method for Caking at Freezing Temperatures of Road Salt

Hiroyuki To and Kenichi KAGIWADA

1. 緒 言

塩は0.1°C以下において水の存在下で塩化ナトリウム・2水和物へと転移する。塩粒子の表面において塩化ナトリウム・2水和物が生成すると粒子間を架橋して低温固結を引き起こし、取り扱いが困難となる。1993年の冬期に日本の北東部において、大量の道路用塩が低温固結した結果、その解決策が要望された。

そこで、添加物による塩化ナトリウム・2水和物生成の抑制と低温固結防止法の開発を目的に研究を行った。

2. 材料と方法

使用した添加物とその陽イオンの水和エンタルピーをTable 1に示す。0.5°Cの添加物溶液に塩化ナトリウムを溶解して飽和溶液を調製し、更に過剰な塩化ナトリウムを25g/100gH₂O添加した。これを-5°Cあるいは-15°Cの環境で72時間攪拌した後、溶液と液底体の分析を行った。固結強度は次の方法で測定した。水分3%に調整した粉碎塩65gを内径40mm高さ50mmの円筒容器に20kg/cm²の荷重で詰め、-15°Cの環境に48時間保持した後テストピースの被破壊荷重を測定した。

Table 1 Additives and their hydration enthalpies

Additives	Hydration enthalpy of M ⁺ -△H(kJ·mol ⁻¹)
KCl	320
CsCl	259
MgC ₂	1908
CaCl ₂	1577
AlCl ₃	4690
MgSO ₄	1908

Hydration enthalpy of Na⁺ is -404kJ·mol⁻¹

3. 結 果

3.1 塩化ナトリウム溶解度に及ぼす添加物の影響

塩化ナトリウム溶解度の変化を試験の結果から次の3グループに分類した。

- 1) 陽イオンの水和エンタルピーがナトリウムイオンよりも大きな化合物
2) 陽イオンの水和エンタルピーがナトリウムイオンよりも小さな化合物
3) 硫酸マグネシウム
1) は添加物濃度が上昇しても添加物は析出せず、塩化ナトリウム溶解度は添加物濃度が上昇すると急激に減少した。温度が0.5°Cから-5°Cに低下すると塩化ナトリウム溶解度は全添加物濃度でわずかに減少した。0.5°Cから-15°Cに低下すると、溶解度の減少量は添加物が低濃度のときに大きく、高濃度の時には小さかった。
2) は添加物の濃度が上昇すると添加物が析出し、塩化ナトリウムの溶解度は添加物濃度の上昇とともに緩やかに減少した。
3) は硫酸マグネシウム濃度が増加すると硫酸ナトリウム・n水和物が析出し、硫酸ナトリウム・n水和物が析出を始める硫酸マグネシウム濃度は温度の低下に伴って下降した。硫酸ナトリウム・n水和物が析出した場合、塩化ナトリウム溶解度は硫酸マグネシウム濃度の上昇に伴って急激に減少した。

一方、Fig.1に示すように、添加物濃度の上昇に伴う塩化ナトリウム溶解度の減少効果は水和エンタルピーの大きなものほど大きく、これは異なる温度でも同じ傾向を示した。

3.2 塩化ナトリウム・2水和物の生成に及ぼす添加物の影響

塩化ナトリウム・2水和物生成量は-5°C以下において急激に増加した。これは、-5°C以下の温度で塩化ナトリウム溶解度の減少量が増大することと一致している。また、Fig.2に示すように、塩化ナトリウム・2水和物生成量は添加物濃度の上昇と共に減少した。この効果は陽イオンの水和エンタルピーが大きなものほど大きかった。

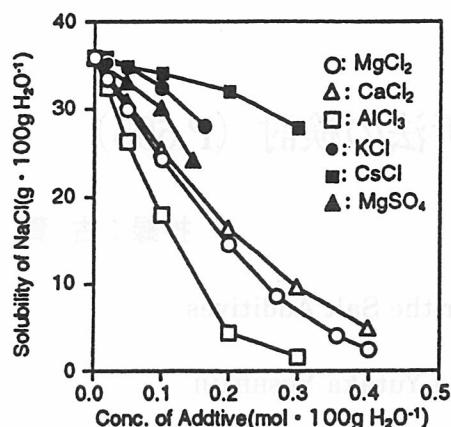


Fig.1 Relationship between concentration of additives and solubility of NaCl at 0.5°C

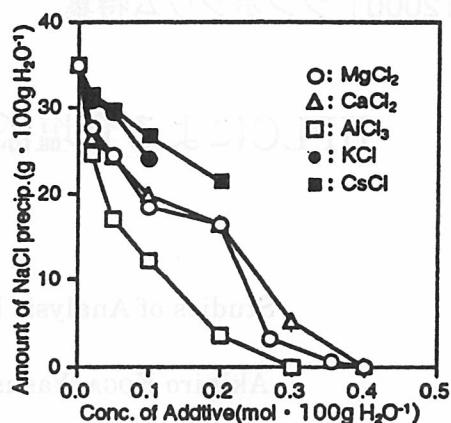


Fig.2 Relationship between concentration of additives and amount of NaCl · 2H₂O precipitates

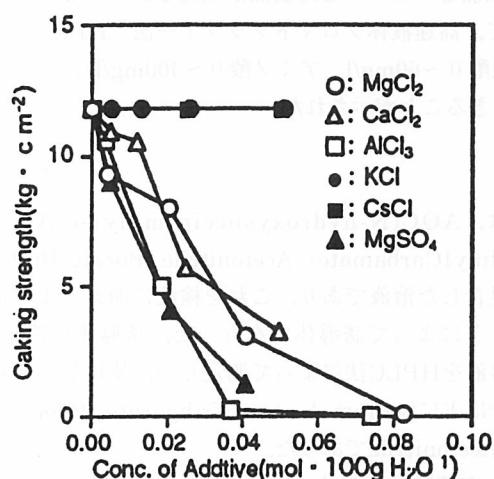


Fig.3 Relationship between concentration of additives and caking strength at -15°C

3.3 固結強度におよぼす添加物の影響

Fig.3に示すように、固結強度は陽イオンの水和エンタルピーがナトリウムイオンよりも大きな添加物において濃度の上昇と共に小さくなかった。しかし、陽イオンの水和エンタルピーがナトリウムイオンよりも小さな添加物では小さくならなかった。

4. 考察

添加物によって塩化ナトリウム溶解度および塩化ナトリウム・2水和物生成量が減少する現象は、次のメカニズムによると考えられる。陽イオンの水和エンタルピーがナトリウムイオンよりも大きいとき、水分子との親和性が高いため添加物の水和イオンを形成してバルクの水分子が大きく減少して塩化ナトリウム溶解度も減少する。添加物濃度が高いとこの効果も大きく、塩化ナトリウム溶解度は既にその転移点である0.1°Cにおいて非常に小さい。そこで、温度が-15°Cに低下しても塩化ナトリ

Table 2 Hydration number of various ions

Ion	This report	Hydration number	
		by NMR	Ulich ⁴⁾
K	5.3	3.0 ¹⁾	6
Cs	3.4	3.0 ²⁾	-
Mg	18	6.0 ³⁾	19
Ca	16	6.0 ¹⁾	16
Al	28	6.0 ³⁾	-

ウム溶解度はほとんど減少しないので塩化ナトリウム・2水和物の生成量も少なく、低温固結も生じない。陽イオンの水和エンタルピーがナトリウムイオンよりも小さい添加物ではこの効果が小さく、添加物濃度が上昇しても転位点と-15°Cの塩化ナトリウム溶解度の差は大きく塩化ナトリウム・2水和物の減少効果も小さい。

Table 2に示すように、本報のデータを基に算出した添加物陽イオンの水和数は、NMRによるものよりは大きく¹⁻³⁾、Ulich⁴⁾の水和数とほぼ同じ値を示した。NMRによる水和数はイオンと直接相互作用を持つ水分子の数を示す。これに対し、Ulichは水分子が水和イオンを形成する際に失う自由度は水分子が凍る際に失う自由度と等しいと考え、水和エンタルピーを水の凝固のエンタルピーで除して算出している。この水分子は種々の程度の相互作用を有する。したがって、本報における添加物の効果も緩やかな相互作用による「水和」によって発現しているものと考える。

引用文献

- B. F. J. Vorgan, P. S. Knapp, W. L. Flint, A. Anton, G. Highberger, E. R. Malinowski, J. Chem. Phys., 54, 178 (1971)
- R. W. Creekmore, C. N. Reilley, J. Phys. Chem., 73, 1563 (1969)
- R. E. Connick, D. N. Fiat, J. Chem. Phys., 39, 1346 (1963)
- H. Ulich, Z. Elektrochem, 36, 497 (1930)