

# 北海道における雪氷路面用薬剤について

—混合薬剤の融氷・凍結防止面からの効果測定—

宮本 修司\* 阿部 芳昭\*\*

## まえがき

北海道では、昭和40年代から冬季道路交通の安全性・定時性の確保のためスパイクタイヤが用いられてきた。ところが近年になって、そのスパイクタイヤの使用が原因となって車粉公害が発生し、大きな社会問題となり、大手タイヤメーカーは、スパイクタイヤの製造販売の中止を決定した。また、平成2年5月に環境庁は「スパイクタイヤ粉塵の発生防止に関する法律（案）」を国会に提出した。そこで、北海道の道路管理者は、これまでのスパイクタイヤの使用を前提とした路面管理から、スパイクピンのないタイヤ（以下スタッドレスタイヤと記す）の使用を前提とした管理路面管理への移行が求められている。

スタッドレスタイヤはスパイクタイヤと比較すると、庄雪路面上では、ほぼ同程度の性能を持つ反面、氷盤路面上での性能は劣っていると報告されている。

しかし、現在行われている機械除雪では、道路上の薄い氷盤を完全に取除くことは困難である。そこで、道路に薬剤を散布し、道路上の雪氷を完全に取除くことが考

えられるが、薬剤を過大に使用することは金属の腐食などさまざまな環境問題が生じることが考えられ、その使用に関しては慎重に行わなければならない。そこで最近ではこれら従来の薬剤（塩化カルシウム、塩化ナトリウムなど）のほかに、金属腐食防止剤・植物保護剤などのさまざまな添加物を加えた薬剤が考案されている。

この報告はこれらの混合薬剤を含め、北海道において道路用薬剤を使用する際の検討資料とすることを目的に取りまとめた。

## 1. 薬剤の種類

現在市販されている薬剤は、その成分から大きく以下に示す4種類に分けられる。

- ① 塩化カルシウム系（主成分塩化カルシウム）
- ② 塩化ナトリウム系（主成分塩化ナトリウム）
- ③ CMA（カルシウム・マグネシウム・アセテート）
- ④ その他

表-1は現在北海道で入手可能な主な薬剤の表であり、このほかにもアミド系有機物\*、アルコール類\*\*などさ

表-1 薬剤製品の種類

主成分	薬剤名	価格(円/t)	備考
塩化ナトリウム	原 塩	32,000	塩化ナトリウム95%以上
	粉 碎 塩	35,000	原塩を粉碎したもの
	薬 剤 A	180,000	
塩化ナトリウム	塩化カルシウム	70,000	2水塩が主成分
	薬 剤 B	650,000	無水塩が主成分
	薬 剤 C	100,000	2水塩が主成分
	薬 剤 D	40,000	液体
	薬 剤 E	40,000	液体
尿 素	尿 素	120,000	尿素99.5%以上
C M A	C M A	170,000	酢酸カルシウム・酢酸マグネシウム

\*交通研究室員 \*\*前交通研究室長 現網走開発建設部次長

\*アミド系有機物として、硝酸3カリウムと硝酸アミドの混合物があげられる。また、アミド系有機物を主成分とした薬剤が過去市販していたこともある。

\*\*アルコール類として、メタノールやエチレングリコールなどが飛行場などで用いられている。

さまざまなものがあるが、入手が困難であったり、価格が高価であったりするため、本調査からは除外した。なお、価格については、交通研究室の購入価格であり、大量購入により変動することもある。またCMAについては、その融氷特性の違いなどもあり今回の調査からは除外した。

## 2. 薬剤の添加物について

薬剤には融雪剤・凍結防止剤のほかに、さまざまな物質が配合されている。以下、薬剤に配合される添加物のうち主なものについて述べる。

### 2-1 防錆剤

市販薬剤は、従来から使用されている薬剤（塩化ナトリウム・塩化カルシウム）に防錆剤を配合したものが多。従来、金属腐食に対する防錆剤としては、クロム酸塩やリン酸塩が用いられてきたが、クロム酸塩は健康に有害な六価クロムを含み、リン酸塩は湖沼などへの富栄養化物質として問題になっている。そこで現在では、ある種のアルコールを主成分とした防錆剤を開発して用いている。これは、金属表面にごく薄い膜（キレート）を作ることによって金属の腐食を防止するものである。

### 2-2 固結防止剤

塩化ナトリウムは、長時間保存すると固結する性質があるが、これを防ぐため固結防止剤として、主にフェロシアン化カリウムが用いられている。これは、食品添加物ではあるが、植物への悪影響が大きいといわれており、これを使用することは極力避けることが望ましい。参考までに、食卓塩の配合許容量は、最大0.002%である。

### 2-3 植物保護剤

薬剤の植物への影響はその原因を特定することが非常にむずかしく、また植物よっての差異も考えられる。

### 2-4 P・H調整剤

P・Hの調整は、金属の防錆上きわめて重要なことで、酸性・アルカリ性の強い薬剤はそれだけで金属に重大な

影響を与えることとなる。また、実際の路面に散布する場合も、薬剤のP・Hが片寄っている薬剤は環境に対してさまざまな影響を与えかねない。そこで、P・H調整剤を用いてP・Hを中性に近いものとしている。

## 3. 薬剤による雪氷の融解

### 3-1 薬剤による雪氷の融解についての理論

薬剤による雪氷の融解は、その熱移動の様子（温度の変化）から以下の3つの段階を経て雪氷は融解され、やがて化学反応が終了して一定になる。図-1は、そのときの温度変化の測定結果の一例をグラフ化したものである。（なお、温度測定はタイプT熱電対\*\*\*を使用し、精度は±0.5℃、分解能±0.1℃以下、特に断わりのない限り温度測定は同一機器で測定した）

また表-2は、主な薬剤についての雪氷の融解に関係のある要素についてまとめたものである。

#### 第一段階

薬剤を雪氷に散布すると、まず薬剤と接した部分の水がわずかに解けて、薬剤溶液の最低融点の水溶液ができ

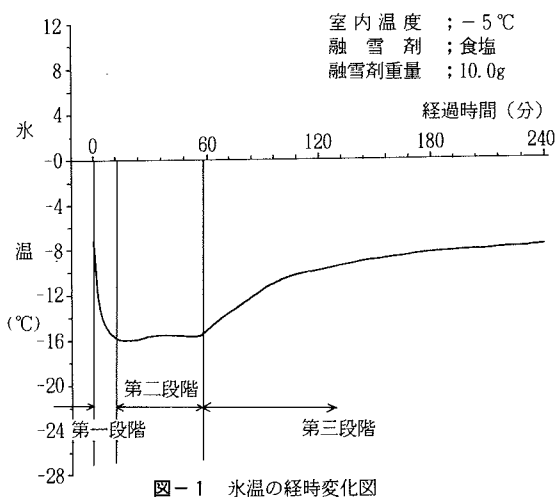


図-1 氷温の経時変化図

表-2 主な薬剤の性質

薬剤名	最低融点温度	最低融点の溶液濃度	100g当たりモル数	100g当たりイオンモル数	水溶熱	備考
塩化ナトリウム	-21(℃)	23.8(%)	1.71(mol)	3.42(mol)	-19.9(cal/g)	
塩化カルシウム	-55	39.6	0.68	2.04	68.0	2 水塩
塩化マグネシウム	-33	44.0	0.49	1.47	14.5	6 水塩
尿素	-12	32.0	1.67	1.67	-55.8	

\*水溶熱は発熱反応を正とする。

\*\*\*銅-コンスタンタン熱電対

る。このとき、必要な熱量は周囲の雪水から吸収される。そのため、水の温度は急激に下がることとなる。つまり、第一段階での融解量は、その薬剤水溶液の最低融点およびその溶液の濃度に深い関係がある。また、この段階での雪水の融解温度の限界も薬剤水溶液の最低融点に大きく関係していることがわかる。もちろん、この段階では水溶液時の発熱も薬剤の効果に大きな影響がある。

### 第二段階

次に第二段階として、急激に温度の下がった水溶液、残留薬剤、雪水に対して周辺の空気や道路アスファルトからその温度差に応じた熱の移動が起こる。この移動してきた熱によって、第一段階において残留した薬剤が溶かされ、同時に周辺の雪水も融解する。つまり、第二段階では、薬剤水溶液の最低融点や、薬剤の水溶液時の発熱量と周囲の比熱や熱伝導率の両方に大きく影響される。

第二段階は、第一段階で解け残った氷がすべて解けるかまたは残留薬剤がなくなるまで続く。

### 第三段階

残留薬剤がすべてなくなると、薬剤溶液と氷は供給される熱によって次第に温まる。薬剤溶液の温度が上がると、その温度が凍結温度となるまで溶液の濃度が薄まり釣り合うことになる。

以下、溶液の凍結温度について述べる。

液体にほかの物質を溶かすと、氷点は、(凝固点)は一般に低くなる。例えば、純粋な水は0℃で凍結して氷になるが、海水は約-2℃にならなければ凍結しない。氷点の降下度は、溶液の濃度が薄い範囲では、一定量の溶媒中に含まれる溶質のモル数\*\*\*\*に比例し、溶液の種類には関係しない。溶媒1000g中にmモルの溶質を溶かしたときの氷点の降下度をΔT度とすれば、次の関係が成り立つ。

$$\Delta T = K_f \times m \dots\dots\dots(1)$$

K<sub>f</sub>は溶質の種類に関係なく、溶媒によって定まった値をもつ比例定数であって、m=1なるときの降下度に相当するK<sub>f</sub>を氷点(または凝固点)の分子降下と呼ぶ。K<sub>f</sub>の値は、溶媒が水の場合には約1.86である。

この式は、室内でモデル試験を行う場合の濃厚溶液では、もはや適合なる場合もあるが、実際に路上に散布を行う程度の濃度の溶液では、ほぼこの式に従うと考えてよい。

### 3-2 薬剤の室内融解試験

薬剤の融水特性を把握するため、室内低温設備を用いて試験を行った。

試験は、一定温度の下で温度センサーを取りつけた氷の供試体(寸法約15cm×9cm×20cm、重量200g)を用

いて、薬剤散布量(4条件)、温度(5条件)、測定時間(6条件)のそれぞれを変えて行った。以下、その結果の一部について述べる。

#### 3-2-1 融解量の時間的経過

薬剤による雪水の融解は、初期の急激な融解(第一段階)、その後の緩やかな融解(第二段階)、最後の温度上昇に伴う融解(第三段階)の3つの段階があり、それぞれ各段階ごとでその融解量に及ぼす要因が異なっているということは、これまで述べたとおりである。また、その遷移点にいたる時間は、薬剤の種類、薬剤散布量、水の量などに関係している。

図-2は、今回の試験の結果の一部を図化したもの(試験温度-5℃、薬剤散布10g)であるが、これによれば塩化ナトリウムを主成分とする薬剤(薬剤A)は、その融解の傾向は塩化ナトリウムとはほぼ一致し、塩化カルシウムを主成分とする薬剤(薬剤B)は塩化カルシウムとはほぼ一致している(ただし、薬剤Bは、主成分が無水塩であるため、通常塩化カルシウムを濃縮した薬剤と考えられる)。

次に、薬剤種別で比較すると初期効果は塩化カルシウム系の薬剤が優れており、時間経過とともに塩化ナトリウムの融解の効果が顕著になっていることがわかる。また、尿素についてはその融解量は塩化カルシウムや塩化ナトリウムと比較して約半分ほどになっており、また初期効果も大きくは望めないという結果となっている。

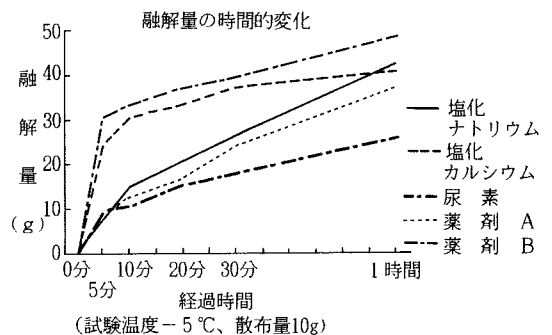


図-2 融解量の時間的変化

#### 3-2-2 試験温度と融解量

まず、薬剤散布直後の雪水の融解量を図-3に示す。薬剤散布直後は、その雪水の融解に必要な熱量のほとんどを周囲の水の温度と薬剤溶液の最低融点の差に起因する熱移動によって得るため、周囲の水の温度薬剤溶液の最低融点に十分な差がある場合(塩化カルシウム系の薬剤)には、温度による融解量の差はほとんどない。しかし、水の温度と薬剤溶液の最低融点の差があまりない場

\*\*\*\*電解質の場合には、溶質はイオンとして存在しているので、Δtは溶液中のイオン数(モル)に比例する。

例えば、NaClは溶液中ではNa<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>に電離しているため、凝固点降下は非電解質の約2倍になる。

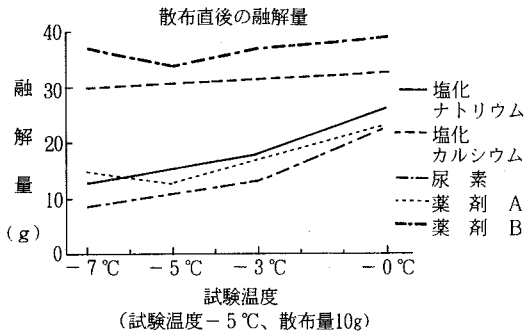


図-3 散布直後の融解量

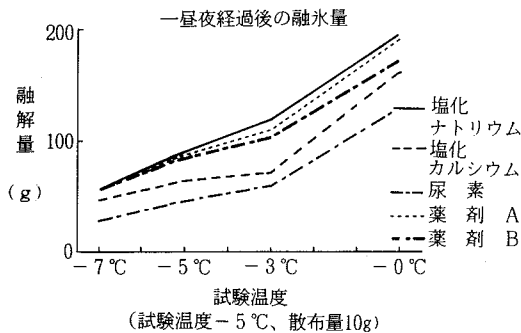


図-4 散布後十分な時間が経過した後の融解量

合(塩化ナトリウム・尿素)には、必要な熱量を得ることができないが温度の上昇とともに得られる熱量が多くなるため温度と融解量が比例している。

次に、図-4に散布後十分な時間が経過した状態での雪氷の融解量について示す。これについては先に説明したように、氷は周辺の気温と同一の凍結温度の溶液となって一定となるため、より少ない薬剤量で融点の低い溶液を作ることのできる薬剤(塩化ナトリウム)融解量が多くなるのである。

#### 4. 薬剤の融解・凍結防止以外の効用

以上、薬剤の散布効果について雪氷の融解・凍結防止という面から考えてきたが、その使用量には限界がある。そこでこれからの薬剤は雪氷の融解・凍結防止以外の効用についても考える必要がある。

##### 4-1 薬剤散布による氷の硬化防止

一般に薬剤の溶液が凍結した氷は、凍結温度からある程度までは普通の水が凍結した氷と比較してかなり硬度が低くなっている。実際に走行する車両の制動能力という観点からみると、薬剤を散布し氷盤の凍結効果を防止することは重要な効用のひとつである。

この“道路氷盤硬化防止剤”という観点から考案された薬剤がCMAであり、この薬剤は、散布によりある種

の繊維状のものを生成し、それによって氷の硬化を防止する効果を得ている。

##### 4-2 薬剤によるスリップの防止

薬剤散布の本来の目的は、路面上の雪氷を取除くことによって路面のすべりをなくすることになる。もちろん、薬剤散布によって路面上の雪氷を完全に取除いて、乾燥或いは湿潤路面としたならば、その路面は薬剤散布前と比較してすべりにくい路面となることは明白である。しかし、路面上の雪氷が厚い場合や外気温度が低い場合などには、路面上の雪氷を完全に融解することができず、場合によっては薬剤散布により、逆にすべりやすい路面となることもあり十分な留意が必要である。

#### 5. まとめ

今回の試験では、薬剤散布直後の氷の融解量は塩化カルシウム系の薬剤の融解量が多く、十分に時間が経過した後の融解量では塩化ナトリウム系の薬剤の融解量が多くなっている。

尿素の散布効果は、その散布直後および長時間経過後の両方に関して塩化カルシウムや塩化ナトリウムと比較してその効果が劣っている。

市販混合薬剤についてその融氷傾向は、その主成分の融氷傾向と同様の傾向を示す。つまり、塩化ナトリウム系の薬剤(薬剤A)は塩化ナトリウムと近い性質を示し、塩化カルシウム系の薬剤(薬剤B)は塩化カルシウムに近い性質を示す。

散布直後の融水量について、塩化カルシウムは-7°Cから0°Cまでの範囲において、試験温度の変化による融水量の違いがあまり見られないが、塩化ナトリウムや尿素については試験温度の上昇とともに融水量の増加が見られる。

散布後、十分に時間が経過した後の融水量では、いずれの薬剤においても試験温度が上昇するとともに、融水量の増加が見られる。

#### あとがき

今回の報告は、薬剤の評価をその融解性能と凍結防止性能から行った。しかし、市販薬剤を使用する最大のメリットは、その副次的影響の程度にある。また、混合薬剤については、その有効成分以上の性能は望まず、相乗効果は理論上あり得ない。また、凍結防止効果はモル濃度に比例することを考えると、薬剤で融雪、凍結防止を期待することには限界があり、経済性という面から考え

ると塩化ナトリウムよりも凍結防止効果のある薬剤は考えにくい。

そこで、これからの薬剤開発は、薬剤による融水雪や凍結防止以外の性能について考えなければならない。

最後に、今回の報告では、触れなかったが、薬剤の液体散布の是非、道路交通の薬剤に及ぼす影響、薬剤散布と路面のすべりについての関係など、CMAも含め薬剤の性能評価について今回とは異なった視点から検討していきたい。

#### 参考文献

- 1) 斎藤博英；凍結防止剤を使用した道路の雪氷対策，日本積雪連合資料，昭和44年6月。
- 2) 宮本修司，服部建作，蛭川孝一；交通安全における融雪剤・凍結防止剤の限界，第18回日本道路会議一般論文集p1204-1205，平成元年10月。
- 3) 日本化学会編；化学便覧，丸善株式会社。

\*

\*

\*