

CHLOREK WAPNIA A ZIMOWE UTRZYMANIE DRÓG

Włodzimierz J. Kopycki i Janusz Amanowicz

WSTĘP

Do zimowego utrzymania dróg stosuje się w Polsce głównie chlorek sodowy. Chlorek wapnia stosuje się do tego celu w niewielkich ilościach i tylko wtedy, gdy temperatura otoczenia jest zbyt niska, by chlorek sodowy pomógł służbom drogowym przywrócić przejezdność dróg podczas opadów śniegu i ataków gołoledzi.

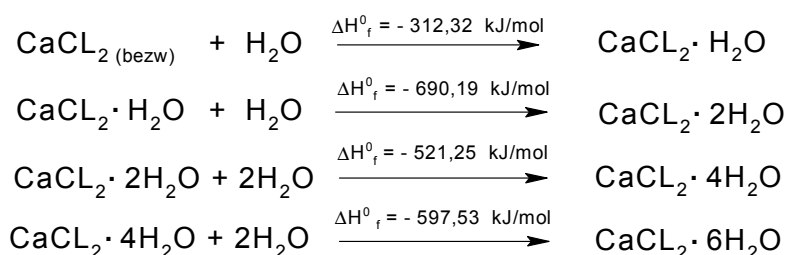
Marginalne stosowanie chlorku wapnia do zimowego utrzymania dróg wynika nie tylko z tego, że jest on droższy, niż chlorek sodowy. Jedną z przyczyn takiego stanu rzeczy wydaje się także być niewystarczająca znajomość właściwości i zalet chlorku wapnia oraz korzyści, jakie może przynieść zastąpienie nim chlorku sodowego.

Chlorek wapnia jest prostym i znanym związkiem nieorganicznym, o dobrze scharakteryzowanych właściwościach. Występuje w przyrodzie w postaci kopaliny i jako składnik solanek. Jest również wytwarzany od przeszło stu lat jako koprodukt przy produkcji sody metodą Solvaya. Z uwagi na dostępność i niską cenę chlorek wapnia znalazł wiele licznych zastosowań, np. jako :

- dodatek do środków do zabezpieczania drewna i kamienia,
- koagulant przy produkcji gumy,
- składnik klejów i cementów,
- składnik roztworów oziębiających oraz mieszanin gaśniczych,
- środek do wykańczania tkanin bawełnianych nadający im niepalność,
- dodatek do skrobiowych past gruntujących,
- środek zabezpieczający węgiel i rudy przed zamrażaniem
- środek zabezpieczający nieutwardzone drogi przed nadmiernym pyleniem,
- bezwodny chlorek wapnia szeroko stosuje się jako środek suszący i odwadniający przy produkcji rozpuszczalników organicznych i gazów.
- zdolność chlorku wapnia do wydzielania znacznych ilości ciepła podczas tworzenia hydratów znalazła praktyczne zastosowanie przy usuwaniu śniegu i lodu z dróg, mostów, rozjazdów kolejowych itd.

HYDRATACJA CHLORKU WAPNIA

W literaturze opisane zostały cztery hydraty chlorku wapnia, których tworzenie z bezwodnej soli przebiega w sposób egzotermiczny z dużymi zmianami entalpii wg reakcji:



W Tabeli 1 zestawiono ważniejsze właściwości hydratów chlorku wapnia

Tabela 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne i termodynamiczne hydratów chlorku wapnia.

	$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CaCl_2 (soln)	CaCl_2 (cryst)
Masa cząsteczkowa	219,09	183,05	147,02	129,00	-	110,99
Entalpia tworzenia ΔH_f°	-2604,77 kJ/mol	- 2007,24 kJ/mol	- 1485,99 kJ/mol	- 1108,12 kJ/mol	- 877,05 kJ/mol	- 795,80 kJ/mol
Ciepło rozpuszczania ^(*)	+ 15,75 kJ/mol	-10,87 kJ/mol	-44,74 kJ/mol	-52,2 kJ/mol	-	-81,75 kJ/mol
Pojemność cieplna	6,487 kJ/mol °C	7,307 kJ/mol °C	7,961 kJ/mol °C	6,481 kJ/mol °C	-	6,026 kJ/mol °C
Temperatura topnienia	29,9 °C	45,3 °C	176 °C	187 °C	-	773 °C
Prężność pary wodnej w 25°C	5,0 mm Hg	3,9 mm Hg	0,8 mm Hg	-	-	-
Gęstość	1,71 g/cm ³	1,83 g/cm ³	1,85 g/cm ³	2,24 g/cm ³	-	2,16 g/cm ³
Zawartość CaCl_2	50,66 %	60,63 %	75,49 %	86,03 %	-	100 %

(*) - dla roztworów o nieskończenie wielkim rozcieńczeniu

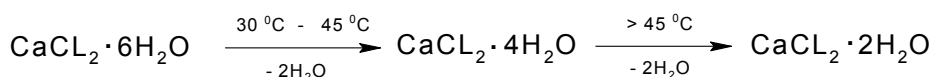
Efekt cieplny powstawania sześciohydratu można obliczyć na podstawie prawa Hessa, jeśli znane jest ciepło rozpuszczania poszczególnych hydratów (Tabela 1):

- dla bezwodnego chlorku wapnia $\Delta H_{(\text{hydrat})} = - 81,75 - (+15,75) = - 97,5 \text{ kJ/mol}$
(- 878,5 kJ/kg)

- dla dwuwodnego chlorku wapnia $\Delta H_{(\text{hydrat})} = - 44,74 - (+15,75) = - 60,5 \text{ kJ/mol}$
(- 411,5 kJ/kg)

Pełna hydratacja 1 kg dwuwodnego chlorku wapnia dostarcza, zatem do otoczenia w przybliżeniu taką ilość ciepła, jaka jest potrzebna do stopienia 1,23 kg lodu (ciepło topnienia lodu w temperaturze 0 °C wynosi 6,01 kJ/mol lub 333,9 kJ/kg)

Dehydratacja, czyli przeprowadzenie sześciowodnego chlorku wapnia w niższe hydraty przebiega łatwo wg równań:



Jak to wynika z przytoczonego wyżej przebiegu reakcji dehydratacja sześćohydratu do dwuhydratu nie wymaga szczególnych warunków ani wysokich temperatur i może być łatwo przeprowadzona z wykorzystaniem tzw. taniego „ciepła odpadowego” pochodzącego z innych procesów lub ze spalarni odpadów. W temperaturze ok. 200°C dwuwodny chlorek wapnia traci wodę całkowicie i przechodzi w bezwodny.

WODNE ROZTWORY CHLORKU WAPNIA

Bezwodny chlorek wapnia jest związkiem higroskopijnym, zdolnym pochłoniąć duże ilości wody (pary wodnej), przechodząc przez kolejne stopnie hydratacji aż do całkowitego rozpuszczenia się w zaabsorbowanej wodzie. Szybkość pochłaniania wody zależy od temperatury, wilgotności otoczenia oraz stopnia rozwinięcia powierzchni.

Z przytoczonych wcześniej równań hydratacji wynika, że 1 mol bezwodnego chlorku wapnia w czasie pełnej hydratacji pochłania 6 moli wody, co w przeliczeniu na jednostki wagowe daje 0,97 kg wody na 1 kg bezwodnego chlorku. W przypadku dwuwodnego chlorku ilość pochłoniętej wody wynosi ok. 0,5 kg wody na 1 kg dwuhydratu

Proces pochłaniania wody przez powstały roztwór chlorku wapnia przebiega dalej, aż do osiągnięcia równowagi pomiędzy prężnością pary wodnej nad roztworem i prężnością pary wodnej w powietrzu i tak np. w temperaturze 25°C i przy wilgotności względnej 60% 1 kg bezwodnego chlorku wapnia jest w stanie pochłoniąć 1,5 kg wody z wytworzeniem 30 % roztworu.

W tabeli 2 podano prężność pary wodnej w temperaturze 25°C nad wodnymi roztworami chlorku wapnia i wilgotność względną w zależności od stężenia.

Tabela 2. Prężność pary wodnej i wilgotność względna nad roztworami chlorku wapnia

Stężenie (% wagowy)	Prężność pary wodnej (mm Hg)	Wilgotność względna (%)
0	23,76	100
9,33	22,57	95
14,95	21,38	90
19,03	20,19	85
22,25	19,00	80
24,95	17,82	75
27,40	16,63	70
29,64	15,44	65
31,73	14,25	60

Bezwodny chlorek wapnia oraz jego hydraty bardzo dobrze rozpuszczają się w wodzie. Z uwagi na egzotermiczny przebieg hydratacji rozpuszczanie bezwodnego chlorku wapnia oraz jego jedno- dwu- i czterohydratu wiąże się z wydzielaniem znacznych ilości ciepła. Dla przykładu, wytworzenie 40% roztworu z dwuwodnego chlorku wapnia i wody o temperaturze 23 °C powoduje teoretyczny wzrost temperatury tego roztworu do 68 °C,

Z danych zamieszczonych w Tabeli 1 wynika, że ilość ciepła wydzielonego podczas rozpuszczania maleje wraz ze wzrostem stopnia hydratacji, a w przypadku sześćohydratu ciepło jest pobierane. Dla porównania w Tabeli 3 podano wartości entalpii rozpuszczania niektórych chlorków nieorganicznych.

Tabela 3. Wartości entalpii rozpuszczania chlorków nieorganicznych.

Związek	Stężenie roztworu			
	Roztwór rozcieńczony	1 mol/L	2 mol/L	Roztwór stężony (molalność)
LiCl	-37,13kJ/mol	-35,65 kJ/mol	-35,15kJ/mol	-19,35kJ/mol (19,9)
NaCl	+3,89 kJ/mol	+3,79 kJ/mol	+3,18 kJ/mol	+1,95 kJ/mol (6,15)
KCl	+17,23 kJ/mol	+17,28 kJ/mol	+16,72 kJ/mol	+15,45 kJ/mol (4,82)
NH ₄ Cl	+14,73 kJ/mol	+15,31 kJ/mol	+15,27 kJ/mol	+15,02 kJ/mol (7,35)
CaCl ₂	-82,93 kJ/mol	-79,04 kJ/mol	-77,74 kJ/mol	-77,74 kJ/mol (2,0)

W zależności od stężenia wodne roztwory chlorku wapnia, tak jak i innych soli, wykazują obniżoną temperaturę krzepnięcia w porównaniu do czystej chemicznie wody. W Tabeli 4 zostały zestawione temperatury krzepnięcia w zależności od stężenia dla niektórych soli.

Tabela 4. Temperatury krzepnięcia wodnych roztworów niektórych soli w zależności od stężenia

Stężenie	5 % (w/w)	10 % (w/w)	15% (w/w)	20 % (w/w)	30 % (w/w)
CaCl ₂	- 2.35 °C	- 5.86 °C	-11.01 °C	-18.30 °C	- 49.7 °C (32%)
NaCl	- 3.05 °C	- 6.56 °C	-10.88 °C	-16.45 °C	- 20.7 °C (23%)
NH ₄ Cl	- 3.25 °C	- 6.95 °C	- 9.47 °C (13%)		

Jak łatwo zauważyć przy stężeniu wagowym wynoszącym 15 % roztwory chlorku wapnia i chlorku sodowego mają porównywalną temperaturę krzepnięcia, a już przy stężeniu 20 % roztwory chlorku wapnia krzepną w temperaturze o ok. 2 °C niższej.

CHLOREK WAPNIA – FAKTY i MITY

Powszechnie uważa się, że stal bez powłok ochronnych i powierzchnie ocynkowane silniej korodują pod wpływem chlorku wapnia niż pod wpływem innych chlorków np. chlorku sodowego. Generalnie, wszystkie chlorki działają korodująco na te materiały, zaś opinia o „nadzwyczajnej” agresywności chlorku wapnia w stosunku do powierzchni ocynkowanych wynika z faktu, że do zimowego utrzymania dróg stosuje się chlorek wapnia, otrzymywany podczas produkcji sody, zawierający jako zanieczyszczenie wodorotlenek wapnia, który powoduje rozpuszczanie cynku. Opatentowano wiele wolnych od tej wady mieszanin zawierających chlorek wapnia, regulatory pH oraz inhibitory korozji, które to mieszaniny mogą być z powodzeniem stosowane do usuwania oblodzeń..

Niewątpliwie cenna zaleta chlorku wapnia, jaką jest higroskopijność, w jego zastosowaniach do usuwania oblodzeń powszechnie uważana jest za dużą wadę z uwagi na

zbyranie się w czasie przechowywania i transportowania. W celu ograniczenia tych trudności produkuje się chlorek wapnia w postaci pelletek, które mają mniej rozwiniętą powierzchnię niż chlorek wapnia w postaci płatków lub nieregularnych agregatów. Opatentowano także proste metody produkcji chlorku wapnia pokrytego powierzchniowo środkami zapobiegającymi zbyraniu.

Wg badań Amerykańskiego Instytutu Betonu, chlorek wapnia nie wykazuje właściwości korozyjnych w stosunku do betonu, a zastosowany w ilości max. 2% jako dodatek do betonów skraca czas wiązania betonu i uzyskanie jego pełnej wytrzymałości. Użycie chlorku wapnia umożliwia także wykonywanie betonowania w temperaturach poniżej zera °C.

Chlorek wapnia, dzięki swojej higroskopijności, napięciu powierzchniowemu i niskiej prężności pary, powoduje agregację cząsteczek kurzu, pochodzących ze ścierających się nawierzchni dróg lub z dróg nieutwardzonych. Wnika w głąb struktury, redukując zniszczenia powodowane przez ścieranie i przez zamarzającą wodę. Działa również stabilizująco na strukturę drogi, polepsza wiązanie nawierzchni z podłożem, zwiększa jego gęstość, przeciwdziała deagregacji i przemarzaniu.

Z uwagi na swoje zdolności do agregacji chlorek wapnia wykazuje większą retencję w środowisku niż chlorki jednowartościowych metali alkalicznych mające negatywny wpływ na strukturę i spistość gleby. Generalnie chlorki wapniowców są dłużej zatrzymywane w glebie, niż chlorki jednowartościowych metali alkalicznych i nie przedostają się do wód powierzchniowych.

Zostało stwierdzone doświadczalnie, że wszystkie środki używane do usuwania oblodzeń zawierające chlorki mogą mieć negatywny wpływ na roślinność, o ile są stosowane w nadmiernych ilościach. Inaczej niż chlorek sodowy, który nie jest uważany za nawóz, a wprost przeciwnie jego roztwór wodny jest często używany do niszczenia niepotrzebnych roślin, chlorek wapnia może być źródłem jonów wapniowych, stanowiących cenny składnik licznych owoców i warzyw, a także może działać jako substancja ochronna. W USA opatentowano środek do ochrony roślin i drzew składający się z chlorku wapnia z dodatkiem mocznika.

Wynikające z opisanych wyżej właściwości korzyści stosowania do zimowego utrzymania dróg chlorku wapnia z dodatkiem niewielkich ilości inhibitora korozji oraz regulatora pH, w połączeniu z wielokrotnie wyższą skutecznością tego związku w walce ze skutkami zimy na drogach, od tej, która cechuje chlorek sodowy, mogą sprawić, że łączny, rzeczywisty koszt zimowego utrzymania dróg, zawierający oprócz kosztu wysypywanych na drogi związków chemicznych także koszty prac związanych z usuwaniem skutków zimowych zniszczeń dróg, będzie taki sam lub niższy od tego, jaki ponosi się stosując do tego celu chlorek sodowy. Nie dla wszystkich, jak dotąd, jest to oczywiste.

LITERATURA

1. Handbook of Chemistry and Physics” 59th ed., CRC Press 1978-1979
2. John A. Dean “Lange’s Handbook of Chemistry” 14th ed., McGraw-Hill 1992, ISSN 0748-4585
3. Witold Mizerski “ Tablice Chemiczne” , Wydawnictwo Adamantan, 1997, ISBN 83-85655-24-7
4. DOW Chemical Company, „Calcium Chloride Handbook”
5. The Merck Index, 13th ed. 2001, p. 279