

不同融雪物质的化冰性能及评价方法研究

关永胜¹, 张志祥¹, 黄子杰², 王昆^{2*}

(1. 江苏中路工程技术研究院有限公司, 江苏 南京 210000; 2. 常州履信新材料科技有限公司)

摘要: 融雪剂作为保障冬季道路安全的重要物质,其融雪除冰能力成为使用者关注的重点,该文通过对比中韩融雪剂标准的融雪化冰能力评价方法的差异,针对常用的氯化钠(NaCl)、氯化钙(CaCl₂)、氯化镁(MgCl₂)、醋酸钙[Ca(Ac)₂]和醋酸钾(KAc)融雪剂,在不同温度下化冰过程中的化冰速率进行评价测试。试验结果表明:环境温度的差异对各类融雪剂的化冰有明显的影响;同时考察了不同融雪剂在固、液状态下的化冰性能差异,试验证明固态融雪剂具备更优异的化冰性能,且部分固态融雪剂与其溶液状态的化冰机制有明显差异。

关键词: 融雪剂; 化冰性能; 固液状态

1 前言

冬季公路运营过程中,路面降雪、结冰不仅使得交通受阻,还将导致路面防滑性能下降,引发交通事故。研究数据表明:正常沥青路面的摩擦系数约为0.6,而当路面上存在积雪时,摩擦系数为0.28;当路面结冰时,摩擦系数为0.18,降低为正常沥青路面的1/4。路面的积雪结冰会严重危害道路的通行能力和行车安全,如何处理路面的积雪结冰问题是各国道路工作者关注的焦点,撒布融雪剂能够快速促使路面冰雪融化、流淌,从而恢复路表的防滑性能,在国内外得到广泛的应用。

目前常用的融雪剂有两大类:① 氯化无机物类,如氯化钠(NaCl)、氯化钙(CaCl₂)、氯化镁(MgCl₂),这类材料性价比高,广泛应用于路面融冰雪;② 有机物类,如醋酸钙[Ca(Ac)₂]和醋酸钾(KAc),这类材料冰点高,价格较贵,一般用于机场、跑道和桥梁等特殊构造物的除冰雪。由于融雪剂的主要作用为融雪化冰,因此化冰能力是其核心技术指标。为了规范融雪剂的使用,中国先后发布和修订了国家标准 GB/T 23851—2017《融雪剂》和地方标准,如北京 DB11/T 161、辽宁 DB21/T 1558、河北 DB13/T 1411 等,对融雪化冰性能、生态环保和基础设施影响等指标提出要求。除

此以外,韩国对融雪剂的各项指标也发布了相关标准,针对融雪剂的化冰性能的测试方法和指标提出了详尽的要求。表1为中国标准与韩国标准在化冰性能检测方法上的对比。

由表1可知:中韩融雪剂标准的主要差异有两点:

① 融雪剂的固液形态;② 测试时间点的选取。

根据融雪剂撒布方式分类,可以分为固体和液体融雪剂两种类型。固液融雪剂具备不同融雪化冰能力,如部分具有放热效应的固体融雪剂(如氯化钙、氯化镁),在溶解过程中会放出大量热量,能够快速地融化冰雪,消除冰灾。而在中国融雪剂标准中,均统一采用将固体融雪剂溶解为液体冷冻后进行后续化冰能力测试,部分固体融雪剂本身“放热”效应产生的化冰能力没有得到体现,不能反映其真实的化冰能力。因此,该文考察工程常用的几种融雪剂的化冰能力以及对道路腐蚀的影响程度,为实际工程应用推荐不同融雪剂使用方案。

2 试验部分

2.1 试验仪器

试验过程中使用到的仪器如表2所示。

2.2 试验试剂

试验过程中使用的化学试剂如表3所示。

收稿日期:2019-10-27

基金项目:江苏省自然科学基金青年基金资助项目(编号:BK20180114)

作者简介:关永胜,男,博士,高级工程师。E-mail:gys@sinoroad.com

* 通信作者:王昆,男,博士,高级工程师。E-mail:wk1984@yeah.net

表 1 中韩标准中融雪化冰能力检测方法的对比

规范标准	基准物		试验方法			
	种类	用量	制冰	温度/℃	时间	指标
GB/T 23851—2017 中国标准(道路除冰融雪剂)	I 型:18%氯化钠溶液; II 型:29%二水氯化钙溶液	25 mL 液体	100 mL 水在 150 mL 相同直径和高度的瓷坩埚中冻成冰	-10 ± 1 -15 ± 1	测定融雪剂在 30 min 时的融冰量	化冰能力大于基准物质的 90%
EM 502—3:2014 韩国标准(融雪剂的性能评价)	$-3\sim-7\text{ }^{\circ}\text{C}$:氯化钠; $-12\sim-15\text{ }^{\circ}\text{C}$:70%氯化钠和 30%氯化钙混合物	固体:(4.2 \pm 0.05) g 液体:(3.8 \pm 0.01) mL	188 mL 的水在直径 23.5 cm \times 深度 2.0 cm 的透明亚克力材质的制冰容器中冻成冰	$-3\sim-7$ $-12\sim-15$	测定融雪剂在 15、30、45 和 60 min 时的融冰量	化冰能力大于基准物质的 100%

表 2 试验仪器

名称	规格
电子分析天平	BSA620S—CW
量筒	500 mL
容量瓶	1 000 mL
培养皿	直径 23 cm,高度 5 mm
美的转换型冷藏冷冻箱	BD/BC—100KMQ
混凝土快速冻融箱	TDRF
瓷坩埚	150 mL
低温恒温箱	KRC—250CA 型
烘箱	YLE—6000

表 3 试验试剂

名称	化学分子式	级别
氯化钠	NaCl	AR
无水氯化钙	CaCl ₂	AR
无水氯化镁	MgCl ₂	AR
醋酸钾	CH ₃ COOK 或 KAc	AR
醋酸钙	(CH ₃ COO) ₂ Ca 或 Ca(Ac) ₂	AR
水泥混凝土试块规格	10 cm \times 10 cm \times 10 cm	

2.3 试验方法

2.3.1 中国融雪剂标准下化冰量测试

取两个 50 mL 相同直径和高度的烧杯,加入 15.00 mL 水,置于(−10±1)℃的低温恒温箱中冷冻 3 h,制备成冰块备用。

融雪化冰能力测定操作:分别提取 25 mL 融雪剂溶液和 25 mL 氯化钠溶液于 50 mL 烧杯中,置于(−10±1)℃的低温恒温箱中,3 h 后备用。从低温恒温箱中取出带有冰块的烧杯,擦干外壁的水和冰,迅速

称量,精确到 0.1 g。将制备的融雪剂溶液迅速倒入盛有冰块的烧杯中,然后放回低温恒温箱中,分别测定不同时间段内融冰量后,放入低温恒温箱保持低温并持续测定。

相对融雪化冰能力:

$$\omega_1=\frac{m_0-m_1}{m_0'-m_1'}\times100\%$$

(1)

式中: m_0 为未加入融雪剂试验溶液的烧杯和冰块质量(g); m_1 为 30 min 时倒出融雪剂试验溶液和融化的冰后,烧杯和剩余冰块质量(g); m_0' 为未加入氯化钠溶液的烧杯和冰块质量(g); m_1' 为 30 min 时倒出氯化钠溶液和融化的冰后,烧杯和剩余冰块质量(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于 5%。

2.3.2 不同形态下融雪剂化冰量测定

取两个 500 mL 相同直径和高度的烧杯,加入 200 mL 水,置于(−10±1)℃的低温恒温箱中冷冻 3 h,制备成冰块备用。化冰能力操作步骤与 2.3.1 节一致。

2.3.3 盐冻破坏测试方法

融雪盐对路面的腐蚀,主要是对水泥混凝土盐冻破坏。研究中,采用单面浸泡盐溶液的方法进行混凝土盐冻破坏剥落量的测定,剥落量是指试件盐冻试验前后单位表面的质量损失(一般用 kg/m² 表示),即剥落量=试件质量损失/试件接触盐溶液的表面积,它是表征试件表面破坏最直接、可靠和反映敏感的方法。具体试验过程如下:

- (1) 在混凝土试件侧面涂抹环氧树脂,放置 24 h。
- (2) 将混凝土试件在室温下水中养护 7 d。
- (3) 将混凝土放入铁制模具内,加入盐溶液,使盐溶液浸入混凝土试件下表面约 5 mm,如图 1 所示。

(4) 启动冻融循环试验机。具体参数:循环温度 $-20\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$,单个循环周期:6 h(冻结时间:3 h,融化时间:3 h)。

(5) 在冻融循环 16、30、45 次时,收集溶液中的剥落量碎片。经过滤、干燥后称量,该值即为剥落物的质量。

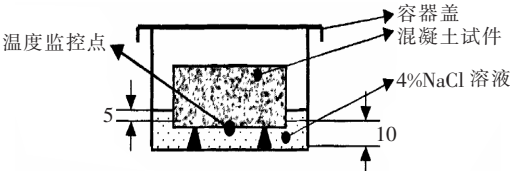


图 1 盐冻试验方法(单位:mm)

3 结果与讨论

3.1 不同物质在不同温度下的化冰性能

依据中国标准 GB/T 23851—2017《融雪剂》,融雪剂根据其冰点的不同主要分为 I 类和 II 类,其中 I 类融雪剂的冰点为 $-10\sim -15\text{ }^{\circ}\text{C}$;II 类融雪剂的冰点 $<-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。国家标准中对这两类融雪剂的化冰能力测定的环境温度范围定为 $(-10\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $(-15\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。但国家标准中并没有对能够体现物质化冰过程的化冰速率进行表征,因此此次试验对常见的无机和有机融雪剂在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下化冰速率进行测定,以分析不同物质的化冰性能。

图 2、3 分别为不同的无机、有机类融雪剂在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时融冰量随时间的变化。

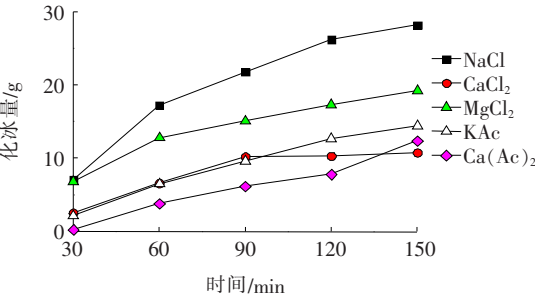


图 2 不同物质在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时化冰量随时间的变化

由图 2 可知:在 90 min 前,融冰效率呈现如下关系: $\text{NaCl}>\text{MgCl}_2>\text{CaCl}_2\approx\text{KAc}>\text{Ca}(\text{Ac})_2$,当化冰时间大于 90 min 后, CaCl_2 的融冰速率趋于 0,即在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, CaCl_2 的化冰作用主要体现在前 90 min,而其他的物质则维持原有的化冰趋势。从化冰能力上来说, NaCl 的化冰能力最强,其他 4 种物质的化冰能

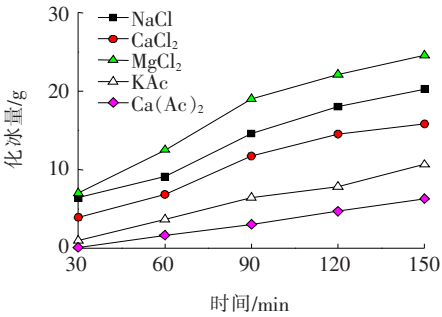


图 3 不同物质在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时化冰量随时间的变化

力均未达到国家标准中要求的 NaCl 化冰能力的 90%。

由图 3 可知: MgCl_2 的化冰速率超过 NaCl ,整体融冰速率呈现以下关系: $\text{MgCl}_2>\text{NaCl}>\text{CaCl}_2>\text{KAc}>\text{Ca}(\text{Ac})_2$,此时的 CaCl_2 并没有出现 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时在化冰 90 min 后呈现化冰停止的现象,说明在温度较低条件下, MgCl_2 和 CaCl_2 呈现出较强的化冰能力, MgCl_2 的化冰能力更是达到了 NaCl 的 121%。

综合图 2、3,无机融雪剂在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下均表现出优于有机融雪剂的化冰性能,在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, NaCl 呈现出最强的化冰能力;在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, MgCl_2 则表现出更为优异的化冰能力, KAc 和 $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ 在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下化冰能力弱于 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由此可见,在不同温度下,各类融雪剂的融冰雪性能存在着明显的差异。此外, NaCl 和有机类融雪剂在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的化冰速率低于 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$,而 MgCl_2 和 CaCl_2 则呈现出相反的趋势,在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的化冰速率高于 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$,由此可知根据使用环境温度的不同选择不同的融雪剂是尤为重要的。

3.2 不同物质在固、液状态下的化冰性能

前言中提到中韩关于融雪剂标准的差异,其中韩国标准中对固体融雪剂的化冰能力进行了要求。为了探究融雪物质在固、液状态下的化冰能力差异,研究中参照韩国标准的测试方法对无机、有机融雪剂进行相关测试。收集了不同融雪剂在固、液状态下化冰 5 min 后的状态示意图,如图 4 所示。不同物质在固、液状态下在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时化冰量变化对比测试结果见图 5。

由图 4 可见: MgCl_2 和 CaCl_2 的固体对冰块有明显的击穿效应,而其他物质从表观上无明显区别。

从图 5 可见:无机、有机融雪物质在固、液状态下的化冰性能呈现出明显的差异。① MgCl_2 和 CaCl_2 在溶液状态下随着化冰时间的推移,化冰量逐渐增长;在固体状态下随着化冰时间的推移,化冰量呈现出下

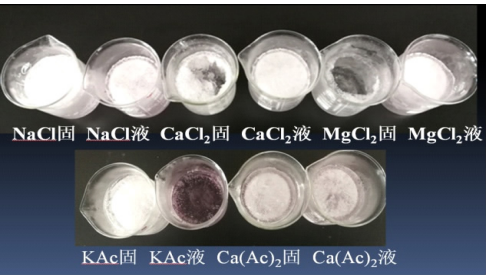


图4 不同融雪剂在固液状态下化冰5 min的示意图

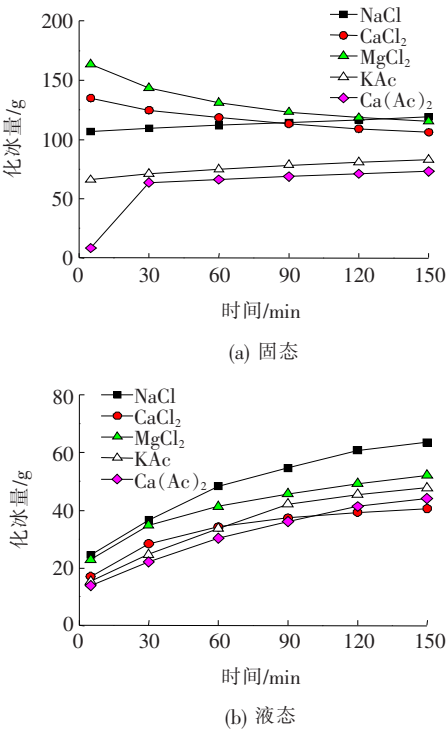


图5 不同物质在固、液状态下一10℃时化冰量变化对比

降的趋势。这主要是由于 MgCl_2 和 CaCl_2 在与冰接触后溶解形成水合物,产生大量的溶解热,这部分溶解热使得固体周围的冰块大量融化,导致融冰的初期(5 min)融冰量剧增;而在 30 min 后, MgCl_2 和 CaCl_2 溶解完全后不再产生热效应,而在融冰初期过量溶解的冰与 MgCl_2 和 CaCl_2 形成浓度较低的盐溶液,而此浓度的盐溶液在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境中不足以维持盐水的状态,从而出现再次结冰的现象,即反冻现象,因此图 4 中 MgCl_2 和 CaCl_2 固体随着化冰时间的推移,化冰量出现了降低的现象;② 对于 NaCl 、 KAc 和 $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ 3 种物质,其固体融冰趋于稳定后的化冰速率(化冰曲线的斜率)与溶液的化冰速率基本持平。

图 6 对比了不同物质在化冰 30 min 后的融冰量情况。

由图 6 可见:同一物质在固态下的融冰量远超过

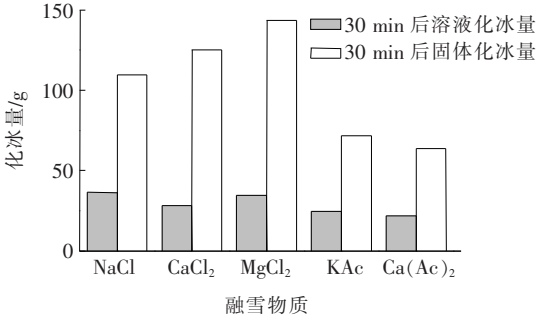


图6 不同物质在固、液状态下化冰30 min后化冰量对比

溶液状态下的融冰量,这主要是由于固态融雪剂撒布到冰面上时,冰面局部会形成高浓度盐水,从而使得该区域冰块快速融化。而根据之前的分析,当局部融雪剂融化完全后,其融冰速率趋于稳定,与溶液状态下的融冰速率相当。

根据国家标准对融雪剂化冰能力的表征要求,总结了不同融雪物质在固、液状态下相对 18% NaCl 溶液的化冰能力。如表 4 所示。

表 4 不同融雪物质的相对化冰能力(30 min)		
融雪物质	相对融雪化冰能力(参比 18%氯化钠溶液)/%	
	固态	溶液
NaCl	298	100
CaCl ₂	339	78
MgCl ₂	390	95
KAc	195	68
Ca(Ac) ₂	173	61

由表 4 可知:固态物质的化冰能力要远大于溶液状态下物质的化冰能力,而在中国的使用环境下,大部分地区均使用固体融雪剂撒布,因此,在融雪剂性能的考量上,应该更多地关注与实际更加契合的固体融雪剂的化冰性能,从而更准确地指导融雪剂的规范使用。

3.3 不同融雪剂的盐冻破坏剥落量测试结果

采用 2.3.3 节方法对常用的 5 种融雪剂(氯化钠、氯化钙、氯化镁、醋酸钾、醋酸钙)进行试验,经过 30 次冻融循环,收集溶液中的剥落量碎片。经过滤、干燥后称量,其结果如表 5 所示,混凝土试件形貌见图 7。

从表 5 数据和图 7 可以发现,除了水溶液作为冻融介质对混凝土影响较小外,其他有机或无机种类的融雪剂均对混凝土破坏较大,几种融雪剂的破坏程度从大到小依次为:氯化钠>氯化钙>醋酸钾>醋酸钙>氯化镁,其中氯化镁对水泥混凝土的盐冻破坏最小。

表 5 不同融雪剂试件在 30 次冻融循环的剥落量

融雪剂种类	单价/(元·t ⁻¹)	剥落量/(kg·m ⁻²)
氯化镁	1 400	0.34
氯化钠	350	1.88
氯化钙	900	1.81
醋酸钾	8 500	1.64
醋酸钙	8 800	1.35
水		0.08

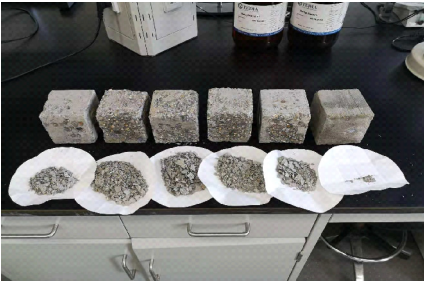


图 7 不同融雪剂试件在 30 次冻融循环后的形貌
(从左至右依次为:氯化镁、氯化钠、氯化钙、醋酸钾、醋酸钙、水)

综合各类融雪剂的化冰性能、腐蚀盐冻破坏能力以及价格,综合对比可知无机盐类的性价比较高;有机类主要是对路面腐蚀影响较小,但化冰能力明显弱于无机盐类。综合考虑,建议桥梁、跑道、机场等特殊构造物可选用氯化镁类,对于普通路面可选用氯化钠或者氯化钙类融雪剂。

4 结论

通过对融雪剂融冰基本性能的研究和冰点的测定分析、相对融雪化冰能力和融雪化冰速率的测定,以及化冰能力测试方法的对比和优化以及盐冻破坏能力测试,得到的主要结论如下:

(1) 按照融雪剂国家标准对常见的无机和有机融雪剂物质在 18%浓度和 29%浓度下进行了冰点测试,测试了不同温度下不同融雪剂的化冰速率及化冰能力,有机类融雪剂和氯化钠在-15℃化冰能力弱于-10℃,氯化镁和氯化钙在-15℃化冰能力强于-10℃。进一步对比结果筛选出不同条件下化冰能力最优的物质:-10℃条件下为氯化钠,-15℃条件下为氯化镁。

(2) 结合融雪剂的实际撒布方式,对国内外融雪化冰能力测试方法进行对比分析,试验结果表明大部分融雪剂在固态下化冰能力明显高于液态条件,更加

符合现实撒布过程,因此建议融雪剂化冰的测试方法采用韩国标准。

(3) 结合不同融雪剂的盐冻破坏能力测试结果,氯化镁对路面腐蚀最低,结合化冰能力,建议用于机场、桥梁、跑道等特殊构造物,普通路面建议用氯化钙或者氯化钠。

参考文献:

[1] 司癸卯,李光辉,王贝,等. 国内外道路除雪车发展现状及前景[J]. 工程机械与维修,2019(2).

[2] Xie B, Li Y, Jin L. Vehicle Routing Optimization for Deicing Salt Spreading in Winter Highway Maintenance[J]. Procedia - Social and Behavioral Sciences, 2013, 96:945-953.

[3] 余进华,李婕,袁铜森,等. 路面积雪结冰清除技术综述[J]. 湖南交通科技,2016(1).

[4] Muthumani A, Fay L, Akin M, et al. Correlating Lab and Field Tests for Evaluation of Deicing and Anti-Icing Chemicals: A Review of Potential Approaches[J]. Cold Regions Science and Technology, 2014, 97:21-32.

[5] Stephanie C, Weixing Z. Impacts of Deicing Salt and Nitrogen Addition on Soil Nitrogen and Carbon Cycling in a Roadside Ecosystem [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2018, 229(6):187.

[6] 王选仓,陆凯谔. 公路路面融雪化冰技术与发展[J]. 筑路机械与施工机械化,2013(1).

[7] Jones B, Snodgrass J W, Ownby D R. Relative Toxicity of NaCl and Road Deicing Salt to Developing Amphibians [J]. Copeia, 2015, 2015(1):72-77.

[8] 孔凌宇,柴金玲. 融雪剂吸水保湿性能研究[J]. 中外公路,2015(3).

[9] 李伟,黄子杰,王卫东. 国内融雪剂标准研究[J]. 氯碱工业,2019(2).

[10] EM 502-3;2014 韩国融雪剂的性能评价方法[S].

[11] Achkeeva M V, Romanyuk N V, Frolova E A, et al. Deicing Properties of Sodium, Potassium, Magnesium, and Calcium Chlorides, Sodium Formate and Salt Compositions on their Basis [J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2015, 49(4):481-484.

[12] Qin N, Wu Y, Wang H W, et al. Experimental Study and Numerical Simulation of the Salinity Effect on Water-Freezing Point and Ice-Melting Rate[J]. IOP Conference Series Materials Science and Engineering, 2017, 283:12-27.

[13] 李长雨. 氯盐融雪剂对沥青混合料路用性能影响研究[J]. 中外公路,2016(2).