

# 一种有机无机复合环保融雪剂的制备及性能研究

王萌, 李晓林\*, 牡丹超, 郑广宇, 张立群

(北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要:**以无机盐和有机盐为主要成分,加少量缓蚀剂研制了环保型融雪剂,讨论了原料的选择及配比对产品融雪效果及金属腐蚀性的影响,并进行了融雪试验、金属腐蚀试验和植物腐蚀试验。结果表明,该融雪剂对金属、植物等基本无腐蚀,达到了环境保护的基本要求。各方面的性能均优于市售融雪剂及氯化钠等氯盐融雪剂。

**关键词:**融雪剂;环保;融冰;金属腐蚀

**中图分类号:**U418.3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2014)12-0066-02

## Preparation and performance of organic-inorganic composite environmental protection deicers

WANG Meng, LI Xiao-lin\*, DU Dan-chao, ZHENG Guang-yu, ZHANG Li-qun  
(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The environmental protection deicers are prepared by using inorganic and organic salts as raw materials and a small amount of corrosion inhibitor. The effects of the choice of raw materials and their ratio on snowmelt and metal corrosion are studied. The melting snow, metal corrosion and plant testing results show that environmental protection deicers almost have no corrosive effect and meet the basic requirements of environment protection, exhibiting higher performance than that of chlorine salt deicers.

**Key words:** deicing salts; environmental protection; melting ice; metal corrosion

北方地区冬季降雪不仅影响正常出行,造成经济损失,而且极易引发交通事故,快速除雪保障公路畅通,具有重要意义。使用适量融雪剂,结合人工除雪或机械除雪方法,可快速融化积雪并将冰雪清除干净。目前广泛使用的融雪剂是氯盐,主要是氯化钠,融雪效果较好,来源广泛,价格非常低廉,但氯盐对路基路面、混凝土和金属具有腐蚀性,对植物和土壤具有危害性,而传统环保型融雪剂以醋酸钙镁盐为主要成分,融雪效果受环境温度影响很大,低温融雪效率较低,且价格极为昂贵,无法大面积推广使用。因此开发研制环保、高效、价格适宜的新型融雪剂具有重要意义和应用推广价值。

## 1 实验部分

### 1.1 环保型融雪剂的原料选取

选取无机盐、有机盐与市售融雪剂进行对比。

#### 1.1.1 融冰能力试验

融冰试验测试方法:在型号相同的钢杯内加入体积相同(100 mL)的水,冷冻成冰备用,调节冰柜温度至试验所需温度并充分恒温,然后在冰块表面

均匀撒上等量(10 g)融雪物质,通过测试不同时间出水量,间接表示融雪能力。

#### 1.1.2 对金属的腐蚀性试验

国际上对融雪剂的腐蚀性的允许值还没有统一的标准,以美国的PNS指标最为流行。实验方法是:

(1)取已融化的雪水约100 mL,分别加入0.5 g本发明融雪剂,以雪水为空白样作对照。溶液暴露于空气中。

(2)往配制溶液中各置入1个铁钉,用细线使其悬浮溶液中。

(3)定期观察腐蚀情况,记录,比较。

按照规范要求对上述物质进行金属碳钢腐蚀测试:将钢片酸洗除锈,再用砂纸打磨,将其表面油脂打磨掉后用丙酮和酒精等不含氯离子的试剂进一步洗净,清洗后快速干燥后放入干燥箱恒重,逐一进行编号、测量和称重;待测物质配成质量浓度为100 g/L溶液,通过玻璃绳悬挂钢片,浸入到相应的烧杯中,使钢片置于溶液中央偏下的位置;连续浸泡48 h后取出,用盐酸洗去表面铁锈。用滤纸擦拭并吸干,在

收稿日期:2014-07-07

基金项目:北京市交通委员会研究项目

作者简介:王萌(1988-),女,硕士生,主要从事环保型融雪剂的研究, jlyhwangmeng@163.com;李晓林(1963-),男,博士,教授,从事沥青路面材料改性机理研究,通讯联系人,010-64414504, lixl@mail.buct.edu.cn。

无水乙醇中浸泡 15 min,置于干净滤纸上,用滤纸吸干,烘干后分别称重,计算其质量的减少量。

### 1.1.3 其他性能测试

用自制融雪剂及市售融雪剂溶液定期浇灌花草,观察并进行对比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 融雪效率

水在 0℃ 结冰,能溶于水的化学物质的水溶液会降低水的蒸汽压,从而降低水溶液的冰点,盐类水溶液的浓度越高,溶液的冰点越低,故融雪剂的溶液在低温下仍为液态而不结冰,这就是融雪剂融雪化冰的原理。冬季在零下气温降雪时施用融雪剂,当融雪剂与雪水形成的溶液的冰点低于气温时,雪便以盐溶液的形式流走,这就达到路面除雪的目的。本发明融雪剂原料和市售融雪剂的融雪效率如表 1 所示。将融雪剂的原料在 -10℃ 环境下进行测试,本发明融雪剂原料表现出较好的融雪效果。

表 1 融雪物质 -10℃ 融冰能力试验数据

名称	不同时间出水量/mL						
	15 min	30 min	45 min	60 min	90 min	120 min	180 min
乙酸钠	1.0	3.6	8.5	12.1	19.6	25.0	37.5
硝酸钙	10.3	15.2	16.6	17.0	17.4	19.6	22.5
氯化钠	5.4	10.8	15.1	19.7	27.3	33.7	44.4
氯化钙	28.1	33.4	35.7	39.4	41.5	45.0	50.7
市售环保型融雪剂	3.0	5.9	8.6	13.2	18.3	22.5	31.1
市售混合型融雪剂	5.3	10.0	14.9	18.5	24.1	29.8	36.9

### 2.2 金属腐蚀性对比

融雪剂在融雪后会对路面等周边环境造成影响,尤其对桥梁混凝土中的钢筋影响更为严重。所以环保型融雪剂不仅要保证融雪效果,更重要的是减小对环境的影响。本发明融雪剂及市售融雪剂对

表 2 常用融雪物质金属腐蚀试验数据

名称	腐蚀前后 质量差/g	金属表 面积/cm <sup>2</sup>	腐蚀速率/ (mm·a <sup>-1</sup> )
乙酸钠	< 0.0001	10.8258	< 0.0001
硝酸钙	0.0103	12.0760	0.1983
氯化钠	0.0131	11.5180	0.2644
氯化钙	0.0120	9.9982	0.2790
市售环保型融雪剂	0.0088	10.8050	0.1893
市售混合型融雪剂	0.0178	10.9714	0.3771

注:腐蚀速率  $R = [8760 \times M] / STD \times 10$ ; 式中,  $M$  为质量差;  $S$  为表面积;  $T$  为时间, 48h;  $D$  为钢片密度  $7.85 \text{ g/cm}^3$ 。

金属腐蚀的情况如表 2 所示。从表 2 可以看出,有机酸盐对金属基本无腐蚀性,而无机酸盐对金属具有一定的腐蚀性,其中硝酸钙腐蚀性相对较低,而市售环保型融雪剂仍有较强的腐蚀性。

## 3 复配环保型融雪剂

### 3.1 复配融雪剂的融冰能力

将已选定的融雪剂原材料以一定比例混合,制得不同比例的混合物进行融冰能力测试,如表 3 所示。随着硝酸钙的用量增加,初始融冰速率加快,最终出水量呈现先增加后下降的趋势,综合考虑,选择乙酸钠、硝酸钙质量比为 40:60 较为适宜。另外考虑到硝酸钙具有一定的腐蚀性,在配方中添加少量缓蚀剂。

表 3 复配融雪剂 -10℃ 融冰能力试验数据

$m$ (乙酸钠): $m$ (硝酸钙)	不同时间出水量/mL				
	30 min	45 min	60 min	90 min	120 min
90:10	4.0	7.7	11.2	16.3	23.5
80:20	5.8	10.1	15.0	23.5	26.2
70:30	5.8	12.5	16.1	23.5	28.9
60:40	6.4	14.2	19.3	23.0	29.1
50:50	6.8	15.0	19.1	24.2	27.5
40:60	11.5	16.3	18.7	23.6	26.8
30:70	11.5	14.9	17.4	21.1	25.0
20:80	12.1	16.5	19.0	20.9	26.2
10:90	15.0	16.5	18.5	20.3	21.7

### 3.2 复配融雪剂的金属腐蚀

自制环保融雪剂与市售融雪剂及氯化钠对金属腐蚀试验对比如表 4 所示。从表 4 中可以看出,自制环保融雪剂腐蚀速率远远低于市售环保型融雪剂、市售混合型融雪剂及氯化钠,可有效降低融雪剂对交通设施的腐蚀破坏。另外,还对花草等进行了定期的浇灌,也未见异常,说明本发明融雪剂是一种环保型融雪剂。

表 4 复配融雪剂金属腐蚀对比

名称	腐蚀前后 质量差/g	金属表 面积/cm <sup>2</sup>	腐蚀速率/ (mm·a <sup>-1</sup> )
自制环保融雪剂	0.0002	10.1608	0.0046
市售环保型融雪剂	0.0088	10.8050	0.1893
市售混合型融雪剂	0.0178	10.9714	0.3771
氯化钠	0.0131	11.5180	0.2644

(下转第 69 页)

## 1.2 催化剂制备与评价

将钼酸铵与硝酸镍配成浸渍液,负载在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  小球上,经浸渍、干燥和焙烧后,制得双组分金属氧化物催化剂。反应前催化剂需预硫化处理,预硫化条件:温度为  $340^\circ\text{C}$ ,氢压为  $1.5\text{ MPa}$ ,  $\text{H}_2$  流量为  $200\text{ mL/h}$ ,硫化液流量为  $40\text{ mL/h}$ 。催化剂评价在自制的固定床反应装置上进行,反应氢压为  $1.5\text{ MPa}$ ,氢油体积比为  $40$ ,反应温度与液态空速随实验而有所变动。原料及产物中噻吩质量分数采用上海舜宇恒平科学仪器公司 GC112A 型气相色谱仪进行分析。

## 1.3 催化剂表征

催化剂晶相结构分析采用岛津公司 XRD-6000 型 X 射线衍射仪,Cu 靶 X 射线,管电压为  $40\text{ kV}$ ,管电流为  $30\text{ mA}$ ,扫描速率为  $4^\circ/\text{min}$ ,数据由计算机自动采集。 $\text{H}_2$ -TPR 采用美国 Micromeritics 公司 Autochem II 2920 全自动化学吸附仪测定,以氢体积分数为  $15\%$  的  $\text{N}_2/\text{H}_2$  标准混合气为还原气,流量为  $60\text{ mL/min}$ ,初温为  $40^\circ\text{C}$ ,升温速率为  $10^\circ\text{C/min}$ ,终温为  $950^\circ\text{C}$ 。催化剂硫、碳分析采用 LECOCS-444 硫、碳测定仪,精确度为  $\pm 0.5\text{ }\mu\text{g/g}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 噻吩转化与催化剂 Ni、Mo 质量分数的关系

反应温度为  $280^\circ\text{C}$ ,反应压力为  $1.5\text{ MPa}$ ,体积

空速为  $24\text{ h}^{-1}$ 时,噻吩转化率与催化剂 Ni、Mo 质量分数的关系如图 1 所示。

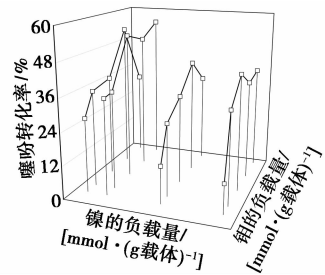


图 1 噻吩转化率和催化剂中 Ni、Mo 质量分数关系

由图 1 可以看出, $280^\circ\text{C}$ 时,较高的噻吩转化率集中在低 Ni 高 Mo 区域,催化剂中 NiO 质量分数以  $2.5\% \sim 3.4\%$  为宜,  $\text{MoO}_3$  质量分数以  $14.4\% \sim 21.6\%$  为宜。当 Ni 质量分数一定时,所对应的不同 Mo 质量分数的催化剂的噻吩转化率随着 Mo 质量分数的增加而增加,但 Mo 的质量分数并不是越高越好,这一方面与载体的最高负载量有关系,另一方面与镍钼配比产生的相互作用有关,镍钼配比在适当范围内则能最大发挥二者之间的相互作用,使催化剂产生较大的活性,但镍与钼之间任何一种组分如果超过其配比范围,催化剂可能不能发挥出双金属催化剂的功效。

### 2.2 噻吩转化率与 Ni/Mo 摩尔比关系

反应温度不同时,噻吩高转化率催化剂中 Ni、

(上接第 67 页)

## 4 结论

(1)以无机盐和有机盐为主要成分并加少量缓蚀剂复配的融雪剂可以替代以氯化钠为主要成分的融雪剂,能达到环境保护的基本要求。

(2)原料易得,成本较低,使用方便,为环保型融雪剂提供了经济上的可行性。

(3)对自制的有机无机复合环保型融雪剂的性能进行测试,可以证明其具有良好的融雪化冰的性能,对金属、植物等基本无腐蚀。

### 参考文献

- [1] 王小光,贾华丽,章亚东. 高效复合防腐型融雪剂的研制[J]. 盐业与化工,2008,(4):10-14.
- [2] Gregory P Harris, Robert Turner, Richard J Nelson. Field test comparison of calcium magnesium acetate to salt[J]. Journal of Transportation Engineering,2009,(6):889-905.
- [3] 代琳琳,赵晓明. 融雪剂的环境污染与控制对策[J]. 安全与环境工程,2004,11(4):29-31.

- [4] 骆虹,张晶,罗立斌,等. 融雪剂对环境的影响及对策[J]. 中国环境监测,2004,20(1):55-57.
- [5] 贺杰,张润利. 现代除冰技术[J]. 交通世界,2004,(2/3):60-62.
- [6] Wang Kejin, Nelsen Daniel E, Nixon Wifrid A. Damaging effects of deicing chemicals on concrete materials[J]. Cement & Concrete Composites,2006,28(2):173-188.
- [7] Satvap Chauham, William D Samue, Sara F Kuczek, et al. Process for producing a deicing/anti-icing fluid; WO,5042662[P]. 2005-05-12.
- [8] 张天德. 一种固体环保融雪剂及其制法:中国,1611561[P]. 2005-05-04.
- [9] Robert A Hartly, David H Wood. Deicing chloride solution with low weight carbohydrate fractions; US,7045076[P]. 2006-05-16.
- [10] James D Spanos. Chloride salt compositions as corrosion inhibitors; US,6616739[P]. 2003-09-09.
- [11] Robert Scott Koefod, Richard Hunt Rose. Deicing compositions with  $\text{MgCl}_2$ , Phosphate corrosion-inhibit, molasses and brine pre-wetting agents; US,6800217[P]. 2004-10-05.
- [12] Robert Scott Koefod. Deicer composition and its production; CA, 2525983[P]. 2006-05-08.
- [13] 王国强,王永祥,文奋武. 融雪剂:中国,1594486[P]. 2005-03-16.
- [14] 殷宁,顾龚平. 融雪剂种类及其对环境动植物影响[J]. 农业科技与信息,2008,(24):51-52. ■