

融雪剂的研究进展及发展方向

崔禹晴, 吕 丹, 王 威

(沈阳工业大学环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110870)

摘 要: 综述了国内外融雪剂的发展进程。介绍了国内从传统单一氯化钠型、添加缓蚀剂的改进型融雪剂到非氯复合型融雪剂的发展历史。概述了中国目前研究各类融雪剂的实验方法及成果, 并且详细介绍了各类融雪剂的优缺点, 并预测了未来融雪剂的发展方向, 利用一些废水废渣等或者有机物复合配方, 生产出能应用到大众生活中的环保低廉的融雪剂。

关键词: 融雪剂; 有机融雪剂; 缓蚀剂; 环保型融雪剂; CMA 融雪剂; 环境

中图分类号: TQ013

文献标志码: A

文章编号: 1001-9677(2022)12-0017-03

Research Progress and Development Direction of Snow Melting Agent

CUI Yu-qing, LV Dan, WANG Wei

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoning Shenyang 110870, China)

Abstract: The development process of snow melting agents at home and abroad was reviewed. The development history from traditional single sodium chloride type, improved snow melting agent with corrosion inhibitor to non chlorine composite snow melting agent in China was introduced. The experimental methods and results of various snow melting agents in China were summarized, the advantages and disadvantages of various snow melting agents were introduced in detail, the development direction of snow melting agents was predicted in the future, and some wastewater, waste residue or organic compound formulas were used to produce environmentally friendly and low-cost snow melting agents that can be applied to public life.

Key words: snow melting agent; organic snow melting agent; corrosion inhibitor; environmental friendly snow melting agent; CMA snow melting agent; environment

在我国的北方(东三省及华北地区)寒冬季节时, 总会出现因下雪而引发路面积雪的问题, 随着积雪不断增加, 这会使人们的日常生活不方便, 并且极易引发交通事故, 所以解决道路积雪问题迫在眉睫。为解决公路积雪问题, 融雪方法大致分为三类: 人工除雪, 机械除雪和融雪剂。人工除雪需要以大量的人力为基础, 对于城市面积大和公路宽阔的道路来说, 人力除雪效率很低且对于多次被车辆碾压过的积雪, 只通过人力除雪明显是不适用的。机械除雪主要通过利用机械器具对冰雪作用以此达到除雪作用, 但国内的机械除雪器具没有得到广泛使用。融雪剂除雪是一把双刃剑, 它使用相对简单, 除雪效果较好, 效率高, 但其化学成分对生态环境产生危害作用, 尤其是对水泥混凝土材质的构件产生严重腐蚀, 对道路和生态环境破坏性较强, 因此解决融雪剂污染腐蚀问题至关重要。

1 融雪剂的开发与进展

1.1 传统型融雪剂的开发与进展

我国最早使用单一食用盐消融冰雪, 后来结合尿素生产氯化钠型融雪剂。其原理降低冰雪的结冰点并使其加速融化。这

些融雪剂价格低廉, 易得; 虽然能快速解决积雪问题, 但是会带来许多负面效应及融化条件限制。

(1) 化学侵蚀

氯化钠融雪后形成的氯离子伴随融化的雪水进入混凝土中, 融雪剂中的氯盐会和混凝土中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 产生化学反应并生成 CaCl_2 , CaCl_2 可溶于水, 当 CaCl_2 溶解于水中时会使混凝土强度降低, 从而造成桥梁、路面高度降低, 使用寿命缩短。此外 CaCl_2 还会与水泥浆中的 C_3A 发生化学反应产生重盐, 在混凝土内部产生膨胀作用, 导致混凝土破坏。并且生成的重盐具有腐蚀性, 会对路面起负面作用, 如可导致水泥路面起皮、造成公路两边土壤盐度加大等。

(2) 负影响

融雪剂在融雪后的雪水会流进地下河道, 地下水最终汇入河流, 人和动物饮用被污染的水会使身体各项机能衰退; 被污染的水如果被灌溉在土地, 果树或者农作物都会被污染, 当这些被污染的植物和水被人或动物食用后, 会导致机体各项机能衰退。此外, 融雪剂还会对呼吸道产生不良作用。据有关数据表明, 自从东北下雪以来尤其是在大量施用融雪剂除雪后, 由于融雪剂会产生扬尘污染, 导致上呼吸道感染的患者明显增

第一作者: 崔禹晴(2000-), 女, 沈阳工业大学应用化学专业学生。

通讯作者: 吕丹(1977-), 女, 沈阳工业大学环境与化学工程学院教师。

加。

(3) 破坏臭氧层

早期的融雪剂主要成分是日常生活中常见的食用盐即氯化钠,所以人们常常用喷洒盐水的方式来融化冰雪,但是水滴中含有的物质如溴和氯,它们与雪混合后,等到气温升高积雪融化后,这两种物质以气体形式被释放出来,随着它们的上升破坏了最接近地球表面的一层大气俗称对流层,同时也造成了对臭氧层的损耗。

(4) 使用环境限制

氯化钠的使用冰点 $>-22\text{ }^{\circ}\text{C}$,尿素其环境使用要求 $>-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。但是在我国北方地区的12月份,最低温度可达 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$,使用温度的限制往往会导致除雪效果差。

(5) 破坏生态环境

虽然尿素的腐蚀性相比其他物质小,但随着排入生态环境后,其中大量的氮、磷两种元素会导致出现水质富营养化的现象,如果尿素大量流入池塘会引起藻类等水生植物大量繁殖从而导致水中含氧量下降。

1.2 改进型融雪剂的开发与进展

改进型的融雪剂材料主要为:氯化钙、氯化镁或它们与氯化钠的复合物。氯化钙的潮解性比氯化钠大,冰点低为 $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$,且速效性比氯化镁好;氯化镁潮解性大,使用冰点为 $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$,速效性比氯化钠好,但低温易出现再结冰;氯化钠、氯化镁复合型融雪剂潮解性小,融雪持久性强,对环境腐蚀较小,但价格略高。为了降低其腐蚀污染等危害作用,在融雪剂中加入缓蚀剂是解决腐蚀危害问题的一项有效措施。我们日常生活中经常使用的典型缓蚀剂主要有磷酸盐、焦磷酸盐、亚硝酸盐、硅酸钠等。郭金禹等^[1]为了减少氯化钙融雪剂对碳钢和混凝土的腐蚀危害,研究出了高效的复配缓蚀剂组方。实验原料为 CaCl_2 含量91.33%与 NaCl 含量1.98%的纯碱废液,其次将20%的氯化钙溶液作为腐蚀介质,采用室温静态失重间浸悬挂法,研究单组份缓蚀剂的缓蚀效果,筛选出高效的缓蚀剂,并进行最优化选择。实验表明最佳的复配组方为磷酸二氢锌、钨酸钠、硫脲和十二烷基苯磺酸钠的浓度成分是70 mg/L,150 mg/L,120 mg/L和150 mg/L,可起到明显的缓蚀作用。添加缓蚀剂的融雪剂融冰融雪能力不仅与氯化钙相当,而且其对碳钢的腐蚀效果可减少90%以上,甚至不会腐蚀混凝土材料的公路,是融雪化冰能力较高、腐蚀效果较低的缓蚀型融雪剂。

除此之外甘油也是一种很好的缓蚀剂。甘油,化学名为丙三醇,其分子中的非极性基因远离金属表面作定向排布,形成一层疏水性好的薄膜,可产生覆盖效应,从而达到降低腐蚀的目的。甘油也可以任何比例与水相混合,其在水中的浓度不同,添加不同比例甘油的水溶液的冰点也不同。例如当甘油含量为66.7%时,水溶液的冰点最低,为 $-46.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由于甘油的这一特性,所以具有在氯盐型融雪剂中降低冰点的本领,提高融雪剂的融雪化冰能力。不同甘油添加量下对碳钢产生腐蚀作用也不相同,通过实验,可以确定防腐效果最佳甘油添加量为1.0%,融冰融雪能力随着融雪剂中甘油添加量的增加而增大。甘油在氯盐型融雪剂中缓蚀效果较好,具有无毒无害、价格低廉、制取工艺简单等优点,同时又具有能降低溶液冰点,提高融雪化冰能力的特点。鉴于甘油具有上述在融雪剂中的优越性能,可以作为氯盐型融雪剂中的又一新型高效缓蚀添加剂。加入缓蚀剂后可以有效的保护钢铁,道路。对融雪剂的发展有着十分重要的意义。

1.3 非氯复合型融雪剂的开发与进展

1.3.1 复合型CMA类融雪剂的开发

许英梅等^[2]为了减少氯元素对植物及建筑的危害,由生物质气化、干馏产生的废液即木醋液为主要原料制备了价廉CMA类融雪剂,实验通过白云石粉与生物废液反应、脱色、过滤等过程,寻找出了其中主要发挥作用的成分是含量较大的乙酸,并找到了较理想的脱色方法,这种变废为宝的新型研究也是对现有资源的有效利用。

赵音延等^[3]为了对生物质资源的有效利用采用醋酸废水及其稀溶液,利用三种不同的溶剂作为萃取剂,将醋酸富集于萃取剂相,再用钙镁氧化物作为反萃取剂,反萃取生成了CMA,对此进行了负荷醋酸有机相反萃取性能的研究。系统地表明了采用醋酸稀溶液通过化学反萃取生成CMA技术可行性,并得出生产中应保持反萃液中最优的钙镁比例应注意起始的钙镁含量。除此之外,使用氧化镁催化臭氧化降解脱色木醋液转化液帮助木醋液脱色^[4],可帮助生产环保融雪剂。

赵国明等^[5]利用糠醛废水,加入白云石等材料先对其进行中和,其次进入双效蒸发系统得到浓缩液,最后进行提纯净化工艺:将制得的浓缩液移入反应釜中,同时加入活性炭,并对其进行加热、搅拌,吸附出来的液体经离心机过滤,再经液体喷雾干燥后得成品CMA。数据表明:当活性炭的使用量占液体质量的10%,吸附时间为30 min,吸附次数为6次。这样得到的CMA的产量最高,纯度可92%以上。此方法不仅解决了糠醛生产废水无法处理的环保问题,同时又为CMA类融雪剂提供了一个新的价格低廉的生产途径。

1.3.2 其他环保型融雪剂的开发

林永波等^[6]采用氯化钙为主要原料,添加对金属防腐较好的安息香酸钠、一种对植物生长有益的植物生长调节剂——甲酸钙,并用酚酞做指示剂制备固体显色型环保融雪剂并对其显色性能、融冰融雪性能、对金属腐蚀性、对植物危害性等综合性能进行试验,试验结果表明:显色环保型融雪剂使用量在20 g以下时,融冰融雪能力随着融冰时间的增加而增加,在反应80 min后,其随着时间的增加而降低。研究制备显色融雪剂可减少路面腐蚀、植物损害,同时可通过融雪剂颜色变化控制显色融雪剂的用量,节约成本。

王东等^[7]为了解决传统除雪技术的滞后性和低效性等问题,研发了一种环保型融雪剂(ZRX)。实验表明:融雪沥青混合料的稳定度较低,受压达到破坏点的垂直变形量偏大即流值偏大,但依然能够满足标准要求;ZRX在混合料中前48 h的盐分析出速率最快,且在加速试验中能持续析出;在持续大雪条件下ZRX试件的融雪化冰能力有待提升,但在中雪条件下融冰融雪效果明显,所以建议添加融雪沥青混合料的环保型融雪剂(ZRX)使用环境最佳为小雪到中雪。

栾国颜等^[8]以工业醋酸废液和玉米秸秆燃烧后的秸秆灰为原料制备了主要成分为醋酸钾的环保型融雪剂。此醋酸钾类融雪剂不仅比CMA类融雪剂价格低廉,并且在融雪速率、pH值、对碳钢和混凝土的腐蚀效果优于CMA类融雪剂。此实验不仅有效利用了工业生产中的废水,而且还利用了日常生活中的废渣,达到了资源的有效利用的同时,还为低成本、工业化生产环保型融雪剂提供了有力的理论数据。

2 未来融雪剂发展方向

2.1 研究有机融雪剂

传统型和改进融雪剂主要以氯化物为主原料,但其腐蚀性

强,且对环境污染严重,所以应拓宽非氯化物融雪剂的研究市场。20 世纪 90 年代末,我国开始逐渐重视对非氯型融雪剂产品的研究,主要是针对有机酸盐类融雪剂如醋酸钠复合融雪剂的制备等。随着科学的进步和社会的发展,对融雪剂新的规范要求应是对公共设施基本无腐蚀,对生态环境基本无污染,对人体基本无损害,并且能广泛应用的。因此,从源头上,研发出低成本且高效环保的融雪剂就成为目前生活中迫在眉睫的重大课题。在资源上,可以利用工业废水废液废物结合过滤技术生产出有机融雪剂。随着科技的发达,人们已经运用糠醛废水、木醋酸废液、垃圾废物生产出无氯环保融雪剂。

2.2 政府严格把控

政府应制定融雪剂的生产标准,严格把控每一融雪剂对环境的污染和对生态的损耗。2002 年北京市质量技术监督局公布了对融雪剂要求的生产标准,首先要求融雪剂等融雪产品不能低于传统盐水的融雪速度,其次特别强调了环保性能方面的标准:第一要求气味不能令人不舒服、第二要求对公共设施的腐蚀率必须低于传统氯化钠型融雪剂腐蚀率的 50%、第三要求酸碱度适中等。另外对于融雪剂中 5 种具有腐蚀性的重金属含量百分比也做了严格标准,对融雪剂的生产,加工和品质测控起到了管束作用,更好地保证了融雪剂的品质、生态资源的和谐以及人们日常生活的健康。

在应用范围上,政府应加大宣传力度,鼓励市场生产环保型融雪剂和融雪剂的大范围应用。在适当条件下,政府可以发放关于应用环保型融雪剂的经济补贴,弥补环保型融雪剂的价格劣势,最终实现环保有机融雪剂替代无机融雪剂的使用。

3 结 语

融雪剂的开发经历了从单一的传统型氯化钙,到加入缓蚀剂、氯化钙和氯化镁的改进型融雪剂,再到目前的环保型 CMA 类融雪剂和非氯复合型融雪剂;减少使用了传统的氯化物无机原料,开发了新型有机融雪剂;目的是生产真正环保、无污染、无腐蚀、无毒无害、价格低廉能得到广泛应用的融雪剂。在不久的将来,我国会迎来研发有机融雪剂的市场多元化,实现真正环保、价廉易得的融雪剂广泛普及。

参考文献

- [1] 郭金禹,王树轩. 缓蚀型氯化钙融雪剂的开发[J]. 盐类与化工, 2010,39(006):12-14.
- [2] 许英梅,张秋民,姜慧明,等. 由醋液制醋酸钙镁盐类环保型融雪剂研究[J]. 大连理工大学学报,2007(4):3.
- [3] 赵音延,秦炜,戴献元. 利用醋酸稀溶液生产绿色化学品——醋酸钙镁盐的研究[J]. 化学工程,2003,31(1):5.
- [4] 李宇慧,宋朝霞,熊瑶,等. 氧化镁催化臭氧化脱色木醋液制醋酸镁[J]. 广州化工,2019,47(24):3.
- [5] 赵国明,余广军. 利用糠醛废水生产环保融雪剂的工艺研究[J]. 价值工程,2012,31(5):3.
- [6] 林永波,李超,魏高亮,等. 显色型环保除冰融雪剂的性能研究[J]. 环境科学与管理,2012,35(03):147-149.
- [7] 王东,赵富强,田中男,等. 环保型路用融雪剂制备及其功效研究[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版),2020,39(6):7.
- [8] 栾国颜,刘艳杰,王鹏,等. 环保型融雪剂的制备及其性能评定实验研究[J]. 化工新型材料,2011,39(10):4.

(上接第 11 页)

- [8] Lemeire K, Merris V V, Cortvrint R. The antibiotic streptomycin assessed in a battery of in vitro tests for reproductive toxicology [J]. Toxicol in Vitro, 2007, 21(7): 1348-1353.
- [9] Arya D P. Aminoglycoside antibiotics: From chemical biology to drug discovery [M]. Wiley-Interscience, USA, 2007: 255-266.
- [10] Cuthrie O W. Aminoglycoside induced ototoxicity [J]. Toxicology, 2008, 249(2): 91-96.
- [11] Morales A I Buitrago J M, Santiago J M, et al. Protective effect of trans-resveratrol on gentamicin-induced nephrotoxicity [J]. Antioxid Redox Sign, 2002, 4(6): 893-894.
- [12] Matsui JI, Haque A, Huss D, et al. Caspase inhibitors promote vestibular hair cell survival and function after aminoglycoside treatment in vivo. J Neurosci, 2003, 23(14): 6111-6122.
- [13] 顾觉奋,陈丽萍. 新霉素 A、B 及其衍生物抗 HIV 作用的研究[J]. 国外医药抗生素分册,2008, 29(4):154-159.
- [14] Sannes-Lowery K A, Mei H-Y, Loo J A. Studying aminoglycoside antibiotic binding to HIV-1 TAR RNA by electrospray ionization mass spectrometry[J]. Int J Mass Spectrom, 1999, 193:115-116.
- [15] 赵佳,郝利铭,姜文华,等. 新霉素对脑胶质瘤细胞增殖及 PDGF、VEGF 和血管生成素表达的影响[J]. 中国实验诊断学, 2014, 18(10):1579-1582.
- [16] 石贤爱,李聪颖,陈飞,等. 清洁生产驱动的弗氏链霉菌新霉素发酵过程优化策略[J]. 福州大学学报(自然科学版),2010,38(1): 147-152.
- [17] 陈宏,张祝兰,孙非,等. 链霉素抗性突变理性筛选新霉素高产菌株[J]. 生物技术通报,2014,12:173-176.
- [18] 管玉霞,刘志琼. 一种提高新霉素产率新方法的初步研究[J]. 产业与科技论坛,2007,38(2):89-90.
- [19] 邱小明. 新霉素发酵液提取工艺的优化研究[J]. 漳州职业技术学院学报,2013,15(1):21-26.
- [20] 余飞,孙俊峰,刘鹏飞,等. 弗氏链霉菌产硫酸新霉素高通量选育模型的建立及优化[J]. 食品与发酵工业, 2019, 8: 162-167.
- [21] 陈方剑,王晓君,陆松伟,等. 复方酮康唑乳膏中酮康唑、丙酸氯倍他索和硫酸新霉素的含量测定[J]. 药学服务与研究,2018, 18(3): 203-206.
- [22] 陈永宁,张容琿,单展,等. 锌试剂共振散射光谱新方法快速测定硫酸新霉素[J]. 桂林理工大学学报,2018,38(2):324-328.
- [23] 廖碧钗,樊海平,林丽聪,等. 硫酸新霉素在奥尼罗非鱼体内的药代动力学及残留研究[J]. 福建农林大学学报(自然科学版),2011, 40(1): 64-68.
- [24] 王小亮,张秉华,马泉荔,等. 曲安奈德新霉素贴膏中硫酸新霉素含量测定方法的建立[J]. 中国抗生素杂志,2018,43(11):1403-1406.
- [25] 张静,赵立军,李云. HPLC-MS/MS 法测定饲料中硫酸新霉素的含量[J]. 饲料研究,2017,11:27-32.
- [26] 熊玥,宋慧敏,汪云花,等. HPLI-PDA 法同时测定硫酸新霉素可溶性粉中非法添加 4 种化学药物[J]. 中国兽药杂志,2018, 52(11):40-46.
- [27] 沈联兵. 高效液相色谱-脉冲安培检测法测定发酵液中新霉素 B 组分含量[J]. 海峡药学,2012,24(9):51-53.