

doi: 10.3969/j.issn.1002-0268.2023.11.010

融雪剂融冰能力评价方法研究

李平¹, 王梓晗^{*1,3}, 张洪刚², 韦万峰², 肖璇¹

(1. 长沙理工大学 交通运输工程学院, 湖南 长沙 410114; 2. 广西交科集团有限公司, 广西 南宁 530000;
3. 湖北省交通规划设计院股份有限公司, 湖北 武汉 430051)

摘要: 为准确测试和区分不同融雪剂的除雪融冰性能, 参考相关标准, 通过分析国内外融雪剂融雪除冰试验条件及现存问题, 确定了融冰试验、渗透试验、下切试验和振动融冰试验4种试验方法。将试验条件作为试验变量, 根据测试结果显著性、数据重复性、融雪剂区分性3方面因素, 确定了融冰能力、渗透能力、下切能力的试验方法、试验指标及最佳试验条件。结果表明: 融冰能力测试结果随培养皿直径增加呈先增加后降低趋势, 随冰样厚度和测试时间呈增加趋势; 渗透深度测试结果随钻孔直径增大而降低, 随测试时间增加逐渐增加, 染色剂中荧光素钠盐染色效果较优; 下切面积测试结果随加热棒直径和测试时间增加逐渐增大; 3种融雪剂中氯化钙综合除雪融冰性能较强, 同时改进的试验方法与SHRP试验方法对比, 其融冰能力、渗透能力和下切能力试验标准差降低39%~94%, 测试结果较为准确、可重复性较高、对融雪剂的区分性更强。这说明改进的试验方法不仅可以综合反映融雪剂融雪除冰过程, 还能准确测定和区分融雪剂不同性能, 对我国标准评价方法单一、与实际适用条件不符以及SHRP试验方法重复性较低的情况进行了补充与改善。

关键词: 道路工程; 评价方法; 融冰试验; 渗透试验; 下切试验; 融雪剂

中图分类号: U418.41

文献标识码: A

文章编号: 1002-0268 (2023) 11-0085-11

Study on Evaluation Method for Ice-melting Capacity of Snow-melting Agent

LI Ping¹, WANG Zi-han^{*1,3}, ZHANG Hong-gang², WEI Wan-feng², XIAO Xuan¹

(1. School of Traffic & Transportation Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha Hunan 410114, China;
2. Guangxi Transportation Science and Technology Group Co., Ltd., Nanning Guangxi 530000, China;
3. Hubei Communications Planning and Design Institute Co., Ltd., Wuhan Hubei 430051, China)

Abstract: In order to accurately test and differentiate the snow-melting and ice-melting performance of different deicing agents, with relevant standards and by analyzing the domestic and foreign snow-melting and deicing test conditions and the existing problems, the 4 test methods are determined, which are ice-melting test, infiltration test, undercutting test and vibration ice-melting test. Taking the test conditions as the test variables, according to the test result significance, data repeatability and snow-melting agent discrimination, the test methods, test indicators and optimum test conditions of ice-melting ability, infiltration ability and cutting ability are determined. The result shows that (1) the ice-melting ability increases first and then decreases with the increase of petri dish diameter, and increases with the thickness of ice sample and testing time; (2) the test results of penetration depth decrease with the increase of borehole diameter, and increase with the increase of testing time; (3) the test results of the undercutting area increase with the increasing of the diameter of heating rod and the testing time; (4) compared with the SHRP test method, the improved

收稿日期: 2023-01-10

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2021YFB2601000); 国家自然科学基金项目 (51878075); 广西重点研发计划项目 (桂科AB21220070); 广西重点研发计划项目 (2021AB22145)

作者简介: 李平 (1978-), 男, 山东潍坊人, 博士, 教授. (lipingchd@126.com)

* 通讯作者: 王梓晗 (1998-), 女, 湖北宜昌人, 硕士. (2433253019@qq.com)

test method has a 39%–94% reduction in the standard deviation of ice-melting ability, penetration ability and cutting ability, the test results are more accurate, repeatable and more differentiating for snow-melting agent. It shows that the improved test method can not only comprehensively reflect the snow-melting and ice-melting process of snow-melting agent, but also accurately measure and distinguish the different properties of snow-melting agent. The conditions of singularized standard evaluation method, inconsistent with the practical application condition and low repeatability of SHRP test are supplemented and improved in China.

Key words: road engineering; evaluation method; ice-melting test; penetration test; undercutting test; snow-melting agent

0 引言

《中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和2035年远景目标纲要》中提出实施公共基础设施安全加固和自然灾害防治能力提升工程。《交通强国建设纲要》中,构建安全、便捷、高效、绿色、经济的现代化综合交通体系,将安全保障完善可靠,反应快速列为重点任务,并完善相关规范,不断增加对基础安全防护的投入,提高关键基础设施安全防护能力。《广西综合交通运输发展“十四五”规划》中提出全面推进实施科技兴安工程,交通运输风险防控能力和应急保障水平大幅提高,交通运输生产安全事故死亡人数较“十三五”时期下降15%。

由此可见,从国家到自治区,公路交通安全已经成为日趋关注的热点。截止2022年底,我国公路通车总里程535万km,高速公路通车里程达17.7万km,其中约有60%的高速公路冬季存在凝冰积雪现象^[1],而积雪条件下会造成沥青路面的附着系数降低至0.2,仅为干燥状态时的1/3^[2],因此冰雪道路上的车辆极易出现偏滑,造成交通事故,对行车及人员有较大威胁,根据统计^[3],我国近一半的交通事故是由恶劣天气造成的,其中路面结冰导致的事故占总量的35%以上。因此为了保障正常的交通秩序,必须及时采取措施清理路面冰雪。融雪剂为解决冬季降雪时城市的道路交通问题起到了重要的作用,但是融雪剂大量使用会引起水泥路面的剥蚀和沥青路面的松散剥落,降低路面服务质量和使用寿命。

根据《融雪剂》(GB/T 23851—2017)^[4],按氯化物含量分类可分氯化物类和非氯化物类。美国于1930年在道路上首次应用氯化钠除冰雪,之后,其他国家也相继在冬季道路上应用了氯盐进行除冰雪^[5],日本早期使用日晒盐(主要成分为氯化钠),1995年后便开始使用氯化钙,而欧美仍在使用以氯化钠为主的岩盐^[6],我国在1990年才开始使用以氯

化钠为主的工业盐^[7]。至今,在公路除雪方面,氯盐融雪剂依然占据着绝对优势,使用量超过90%,其中以NaCl和CaCl₂最为广泛^[8]。美国DOT公司^[9]在20世纪80年代就研发出了一种名为醋酸钙镁(CMA)的绿色融雪剂,采用石灰石与纤维素废料制备,极大的减少了对环境的污染,但是成本过高,目前仅应用于机场等地方。

SHRP-H-332^[10]由美国公路战略研究计划(SHRP)发布,介绍了融雪剂融冰能力、渗透能力和下切能力。GB/T 23851—2017^[4]重点关注了融雪剂使用过程中达到的环保目的以及对道路、植物及人员不造成伤害等。JT/T 973—2015^[11]对环保型非氯融雪剂做出了技术要求,明确提出对乙二醇、乙醇和残渣的规定。DB21/T 1558—2007^[12], DB11/T 161—2012^[13]和 DB13/T 1411—2017^[14]中对融雪剂的相关要求与国标一致,基于地理位置不同,指标范围有所不同。Nixon等^[15]将冻结冰样的用水量由130 mL变为80 mL,融雪剂用量由3.8 mL改为5 mL,改进后的融冰试验足以区分不同融雪剂的融冰能力;Akin和Shi^[16]将有机玻璃盘半径变为3.5 cm,用水量为25 mL,固体融雪剂用量为1 g,并利用金属丝插入冰样中以测渗透深度,结果表明改进的试验重复性较高;Trzaskos等^[17]将渗透模具换成正方体冰样,通过计算渗透速度以评估渗透能力;Albers和Tuan^[18]对摇床试验进行了改进,开发了一种机械摇杆试验,他们认为机械振荡能够模拟实际路面条件下的车辆荷载作用。王腾等^[19]提出使用足够多的立方体冰块代替培养皿冰样,保证冰样与融雪剂溶液的接触面积,减少试验误差。

我国与各地市融雪剂标准并不完善,国内融雪剂融冰能力测试方法为固定时间的融冰质量,但融冰是一个动态过程,使用固定时间的融冰质量作为评价指标不太准确,导致我国融雪剂产品在实际应用方面较为混乱,尤其是公路融雪剂在用量、及时性和延时性方面出现较大偏差,降低其经济效益。

SHRP 融冰试验、渗透试验、下切试验的试验条件对融雪剂性能和试验重复性存在较大影响; 振动融冰试验虽然避免了 SHRP 试验过程中打开冰箱造成的温度流失, 但其试验条件缺乏有效的数据支撑; 故制定一套能够有效反映融雪剂融冰过程且重复性高的评价方法十分必要。

本研究目的在于制定一套用于实验室的融雪剂标准除冰雪能力评价方法, 可用于评估融雪剂性能及确定常用融雪剂的使用效果。本研究首先介绍了国内外现有融雪剂评价标准, 对不同评价方法进行分析, 结合融雪剂现场应用情况适当改进, 例如试验温度、时间、试样用量等。根据改进的试验方法提出融冰能力、渗透能力和下切能力的评价方法, 与 SHRP 试验进行对比后发现, 改进的试验方法可重复性高且对融雪剂的区分性好。建立了有效的融

雪剂性能评价体系, 不仅能根据具体的使用条件合理选择融雪剂种类及使用量, 提高融雪率, 还可以减轻融雪剂对环境和路面的影响, 对于控制融雪剂使用成本及污染成本具有重要的意义。

1 材料及试验方法

1.1 融雪剂

根据《融雪剂》(GB/T 23851—2017)^[4], 按氯化物含量可分氯化物类和非氯化物类^[4]。氯盐使用成本低, 制备工艺简单但对钢铁腐蚀性较大; 非氯盐对环境友好但制备工艺复杂, 使用成本较高。为此, 本研究综合融冰性、经济性和环保性选用两种氯化物和一种非氯化物, 分别为氯化钠、氯化钙和醋酸钠, 均由天津市某化工有限公司提供, 其技术指标见表 1。

表 1 融雪剂主要技术指标

Tab. 1 Main technical specifications of snow-melting agent

融雪剂类型	外观	分子量	pH 25 ℃	冰点/℃	有效成分/%	水不溶物/%	密度/(g · cm ⁻³)
氯化钠	白色结晶颗粒	58.44	5.0~8.0	-21	NaCl ≥ 99.5	≤ 0.005	2.165
氯化钙	白色块状颗粒	147.02	8.0~10.0	-50	CaCl ₂ · 2H ₂ O ≥ 98	—	2.150
醋酸钠	白色结晶粉末	82.02	7.5~9.0	—	CH ₃ COONa ≥ 99	0.005	1.450

1.2 试验方法

工程中融雪剂融冰过程是不同方面综合作用的结果, 一般分为融冰、融雪剂聚集于冰层薄弱处穿透冰样、冰层与路面间黏结处融化剥离等方面, 因而对融雪剂融冰性能是评价也应包含不同行为过程, 故现有部分资料^[4, 10, 11, 16]将其划分为融冰试验、渗透试验和下切试验 3 类。

1.2.1 融冰试验

1.2.1.1 静置融冰试验

静置融冰试验为静置状态下融雪剂融化冰样的质量, SHRP-H-332^[10], GB/T 23851—2017^[4]和 JT/T 973—2015^[11]等标准中均有相关说明。本研究依据 SHRP H-205.1^[10]操作步骤, 采用温湿度试验箱制备冰样, 冰样制备温度 -10 ℃, 测试温度 -5 ℃。试验时保持单位冰样面积上融雪剂质量相同, 融雪剂用量为 0.76 mg/cm², 使用量勺先洒布于冰样表面, 然后用勺子背部将融雪剂分布均匀。静置融冰试验指标为融冰能力 (G_{ji}) 和融冰速率 (M_{ji}), G_{ji} 即每单位质量融雪剂的融冰量, M_{ji} 为某时间段内总融冰量与该时间比值。

$$G_{ji} = \frac{m_0 - m_i}{m_r}, \quad (1)$$

$$M_{ji} = \frac{G_{ji}}{i}, \quad (2)$$

式中, G_{ji} 为测试时间 i 时静置融冰能力; m_0 为试验前冰样和培养皿总质量; m_i 为测试时间 i 时冰样和培养皿总质量; m_r 为融雪剂质量; M_{ji} 为测试时间 i 时融冰速率, 表示融雪剂的融冰持续性。

1.2.1.2 振动融冰试验

振动融冰试验为振动状态下融雪剂对容器内冰样的融化质量, 通过振动台振动使融雪剂和冰块充分接触, 通过振动摇晃可以反映交通的影响^[18]。该试验不需要频繁开关冰箱, 从而避免传递多余热量^[20], 试验过程中保温杯固定于振动台平面上, 避免振动时保温杯来回滚动对试验结果造成影响。

依据 Albers 和 Tuan^[18]研究中的操作步骤, 冰块尺寸为 1 cm×1 cm×1 cm, 冰样制备温度为 -10 ℃, 融雪剂质量为 5 g, 振动台振动频率为 (50±2) Hz, 振幅为 0.45 mm。振动融冰试验评价指标为融冰能力 (G_{zi}), G_{zi} 即单位质量融雪剂融化冰样的质量, 融冰能力越大则融雪剂融冰性能越好。

$$G_{zi} = \frac{m'_0 - m'_i}{m_r}, \quad (3)$$

式中, G_{zi} 为振动融冰能力; m'_0 为试验前冰样和烧杯

总质量; m_i' 为测试时间 i 时冰样和烧杯总质量; m_i 为融雪剂质量。

1.2.2 渗透试验

渗透试验为对融雪剂在一定时间内穿透冰层深度, 模拟道路除冰过程中融雪剂对冰雪层在厚度方向上的渗透作用, 其中融雪剂的主要功能是破坏冰/路面界面, 穿透冰层到路面所需的时间, 以及在冰/路界面上可用于后续融化的融化能力, 通常决定了融雪剂协助融冰过程的能力。本研究依据 SHRP H-205.3^[10] 操作步骤, 冰样制备温度和测试温度选择 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 钻孔直径为 3 mm 的融雪剂用量为 $311.24\sim 381.97\text{ mg/cm}^2$, 钻孔直径为 5 mm 的融雪剂用量为 $112.05\sim 137.51\text{ mg/cm}^2$, 钻孔直径为 8 mm 的融雪剂用量为 $43.77\sim 53.71\text{ mg/cm}^2$, 渗透深度采用直尺测量, 读数精确至 0.1 mm。渗透试验指标为渗透深度 (H_{si}) 和渗透速率 (M_{si})。 H_{si} 即融雪剂在测试时间内对冰层的渗透深度, M_{si} 是指某时间段内总渗透深度与该时间的比值。

$$M_{si} = \frac{H_{si}}{i}, \quad (4)$$

式中, M_{si} 为测试时间 i 时渗透速率, 表示融雪剂的渗透持续性; H_{si} 为测试时间 i 时渗透深度。

1.2.3 下切试验

下切试验实质为融雪剂在冰/基质界面将冰从基体上剥离部分的评价, 固体融雪剂进行的下切试验代表了当融雪剂颗粒分布在相对较薄的冰层上时发生下切的程度; 液体融雪剂进行的下切试验代表了融雪剂溶液像薄膜一样分散在冰面上, 从表面向下均匀地融化冰的下切程度。本研究依据 SHRP H-205.5^[10] 操作步骤, 在构造深度为 0.88 mm 的 SMA-13 车辙板上进行试验, 冰样制备温度和测试温度选择 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 加热棒直径为 2 mm 的融雪剂用量为 $954.93\sim 1\,114.08\text{ mg/cm}^2$, 加热棒直径为 4 mm 的融雪剂用量为 $238.73\sim 278.52\text{ mg/cm}^2$, 加热棒直径为

6 mm 的融雪剂用量为 $106.10\sim 123.79\text{ mg/cm}^2$ 。试验过程中通过紫外灯照射试验处, 将直尺平放于试验处下方作为参照, 拍照后利用 PS 处理, 通过与参照面积的像素数计算得出下切面积。下切试验指标为下切面积 (S_{xi}) 和下切速率 (M_{xi}), S_{xi} 即融雪剂穿透冰层后在冰/基质界面产生的融化冰的面积, M_{xi} 指某时间段内总下切面积与该时间的比值。

$$S_{xi} = \frac{S_c}{V_c} \times V_{xi}, \quad (5)$$

$$M_{xi} = \frac{S_{xi}}{i}, \quad (6)$$

式中, S_{xi} 为测试时间 i 时实际的下切面积; S_c 为参考面积, 为 1 cm^2 ; V_{xi} 为测试时间 i 时实际下切面积的像素数, 利用 PS 计算, 单位为个; V_c 为参考面积的像素数, 利用 PS 计算; M_{xi} 为测试时间 i 时下切速率, 表示融雪剂的下切持续性。

2 结果与讨论

2.1 融冰试验

为了对比融雪剂融冰试验的评价效果, 优选试验重复性更高、融雪剂区分性更好的试验条件, 现对静置融冰试验和振动融冰试验结果进行分析。

2.1.1 静置融冰试验

不同来源对试验中培养皿尺寸、冰样制备条件、融雪剂状态及用量、测试温度及时间等参数有区别, 研究表明试验参数对评价结果影响显著^[15-16, 21-22]。本试验选用培养皿尺寸 (直径为 d) 为 75×16 , 100×24 , $120\times 26\text{ mm}$, 冰样厚度 (h) 为 5, 7 mm, 测试时间采用不等间隔 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90 min。通过静置融冰和 SHRP 融冰试验 (对比列于表 2) 对 3 种融雪剂进行评价, 以融冰能力和融冰速率作为指标, 试验重复性以标准差表示 (误差棒)。试验结果如图 1、图 2 所示。

表 2 静置融冰试验和 SHRP 融冰试验条件对比

Tab. 2 Comparison of conditions for static ice-melting test and SHRP ice-melting test

试验条件	培养皿直径/mm	用水量/mL	冰样厚度/mm	融雪剂用量/g	测试时间/min
SHRP H-205.1	228.6	130	3.175	4.17	10, 20, 30, 45, 60
静置融冰试验	100	55	7	3	10, 20, 30, 45, 60, 75

(1) 随培养皿直径增大, 3 种融雪剂不同时间下融冰能力均呈凸曲线状, 在直径 100 mm 时测得融冰能力最大, 同时发现试验标准差规律一致, 即直径 100 mm 时试验稳定性最好。究其原因, 应为适宜的表面积有利于融雪剂的均匀分散, 提高融冰整体效果。故从测试显著性和稳定性角度出发, 推荐采

用直径为 100 mm 的培养皿进行静置融冰试验。

(2) 随冰样厚度增大, 融雪剂融冰能力测试结果增加, 随测试时间延长冰样厚度影响愈加显著, 且 5 mm 厚度时试验标准差相对较小。原因应为冰样厚度增加时有利于增大融雪剂与冰样接触面积, 故能提升对不同融雪剂融冰能力的区分程度。故综合

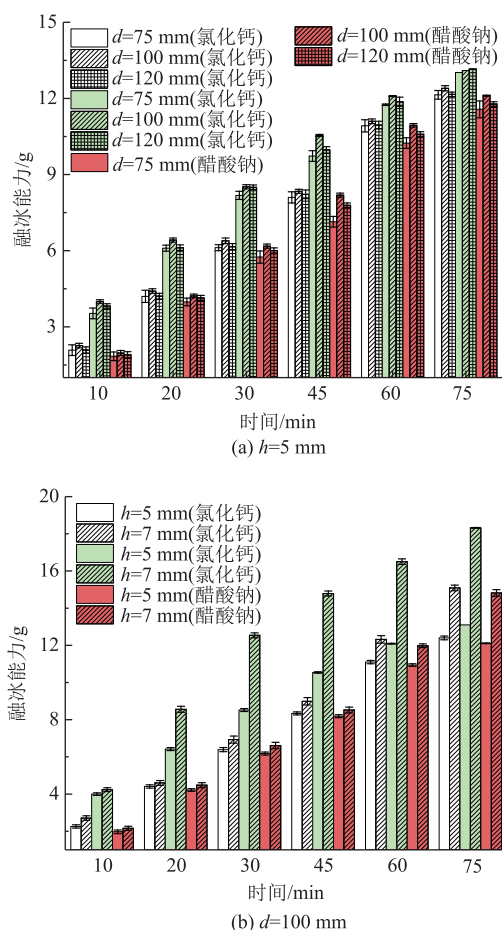


图 1 融冰能力和标准差

Fig. 1 Ice-melting capacity and standard deviation

推荐厚度为 7 mm 冰样进行静置融冰试验。

(3) 融雪剂融冰能力测试结果随测试时间延长, 融冰能力呈增加趋势, 而融冰速率则呈递减趋势。融冰能力与测试时间的相关系数 $R^2 > 0.99$ (图 3a), 相关性较好; 融冰速率符合 Logistic 模型, 相关系数 $R^2 > 0.9$ (图 3b), 相关性较好。氯化钙融冰速率在前 30 min 变化较小, 随后持续下降, 但始终处于较高水平; 氯化钠和醋酸钠融冰速率拐点为 45 min, 45 min 前融雪剂融冰速率下降趋势较大, 45 min 后趋于平缓 (图 3b)。究其原因, 融雪剂溶液浓度影响融冰速率, 而融雪剂的融冰是一个持续的过程, 融雪剂在融化过程中, 浓度随冰样融化逐渐减小, 融冰速率逐渐下降。在实际应用中可使用融冰能力和融冰速率评价融雪剂融冰特性, 融冰能力代表融雪剂融冰质量的性能, 而融冰速率表示对冰作用过程中随时间的持续变化, 可表示融冰持续性。

(4) 3 种融雪剂中, 氯化钙的融冰能力和融冰速率较强, 均为氯化钙>氯化钠>醋酸钠。究其原因, 融雪剂的融冰机理对融冰性能有较大影响, 3 种融雪

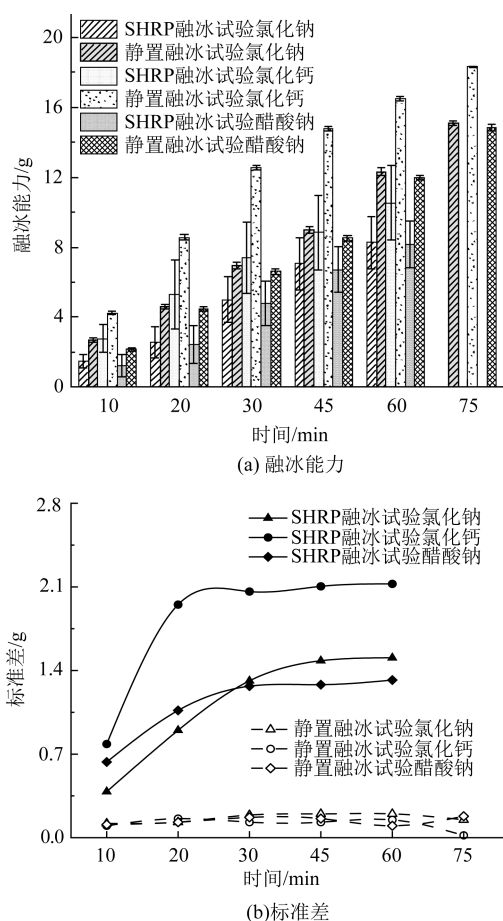


图 2 SHRP 融冰试验与静置融冰试验对比

Fig. 2 SHRP ice-melting test v. s. static ice-melting test

剂融冰机理均为稀溶液依数性^[23-24], 此外, 氯化钙和醋酸钠还通过潮解现象^[25]融化冰。其中, 氯化钙和醋酸钠溶解放热但氯化钙放热热量较醋酸钠多, 会迅速吸收空气中的水分子, 能够释放一定的能量, 根据不同物体间的温度差, 通过固体与液体的热量流动进行融雪化冰^[23], 同时, 氯化钙对溶液的凝固点降低幅度最大^[24]。

(5) 试验条件对静置融冰试验影响显著, 改进的静置融冰试验可重复性更好。由图 2 可知, 3 种融雪剂在静置融冰试验下的标准差远小于 SHRP 融冰试验, 融雪剂的区分性也较好, 标准差总体降低了约 85%~94%, 且 SHRP 融冰试验标准差随时间增加而增大, 说明试验误差随测试时间增加越来越大且重复性较差。这是由于 SHRP 试验所制冰样表面积大于静置融冰试验, 而减少冰样表面积可以限制因融化产生的误差^[16]。故综合试验的可重复性和融雪剂的区分性, 推荐采用静置融冰试验。

2.1.2 振动融冰试验

研究表明测试时间对评价结果影响显著^[18], 测

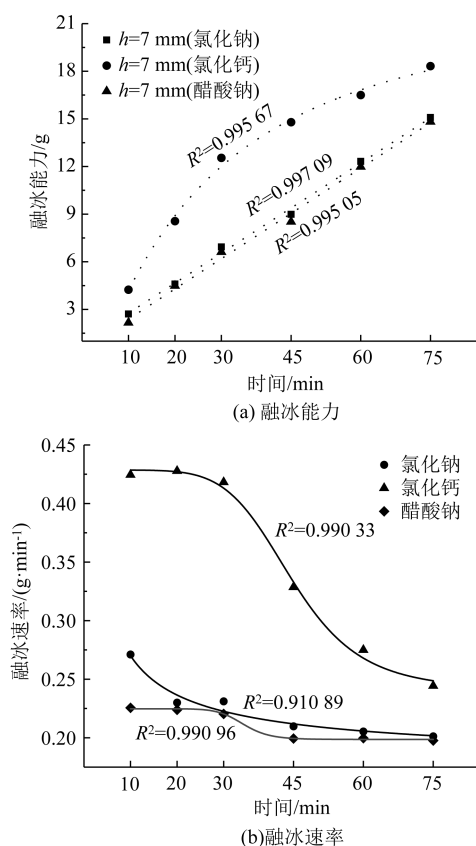


图3 三种融雪剂与测试时间相关性 ($d=100$ mm, $h=7$ mm)

Fig. 3 Correlation of 3 snow-melting agents with test time ($d=100$ mm, $h=7$ mm)

试时间选用 10, 15, 20 min。通过振动融冰试验对 3 种融雪剂进行评价, 以融冰能力作为指标。振动融冰试验数据如图 4 所示。

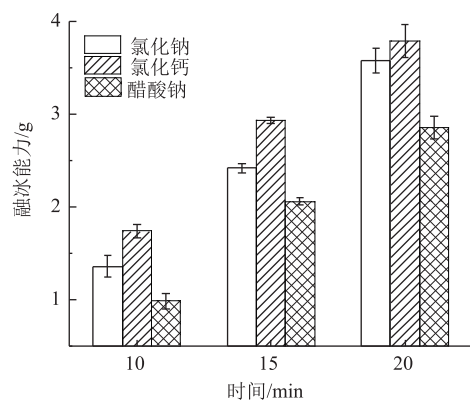


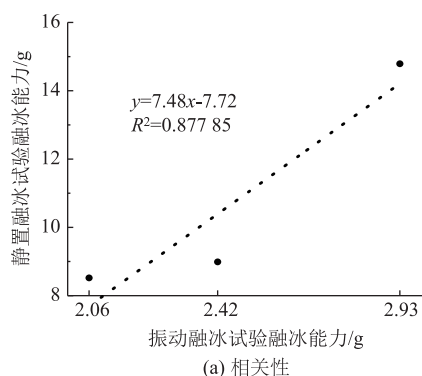
图4 振动融冰能力和标准差

Fig. 4 Vibration ice-melting capacity and standard deviation

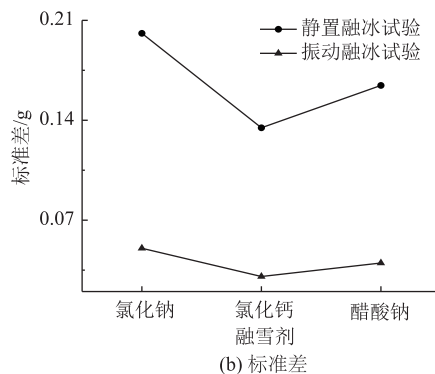
(1) 随测试时间增加, 融雪剂融冰能力均呈上升趋势, 随测试时间延长愈加显著, 且测试时间 15 min 时试验标准差相对较小, 3 种融雪剂融冰能力区分性最强。原因为适宜的测试时间能使融雪剂与

冰块反映更加充分, 测试时间较长, 在温度较低的情况下可能产生二次冻结从而影响试验标准差。故从测试显著性、区分性和稳定性角度出发, 推荐采用测试时间 15 min 进行振动融冰试验。

(2) 振动融冰试验较静置融冰试验标准差小, 试验重复性更好。3 种融雪剂中氯化钙的融冰能力最强, 融雪剂融冰能力为氯化钙>氯化钠>醋酸钠 (图 5b), 这与静置融冰试验结论一致。通过对静置融冰试验和振动融冰试验结果进行线性拟合, 相关系数 $R^2=0.87785$, 相关性良好, 但静置融冰试验结果的标准差约为振动融冰试验的 4 倍, 原因为温度对试验误差影响较大, 其中静置融冰试验对测试员操作的精度要求更高, 同时需要使用温度敏感性较好的冰箱, 在取放冰样的过程中, 对操作时间的要求较高; 而振动融冰试验对人员操作要求不高, 保温杯内部冰样融化时温度也不会因为开合冰箱造成热量进入, 因温度造成的误差大大减小。



(a) 相关性



(b) 标准差

图5 静置融冰试验和振动融冰试验相关性 & 标准差

Fig. 5 Correlation and standard deviation between static and vibration ice-melting tests

2.2 渗透试验

不同来源对试验中渗透模具钻孔直径 (d_1)、染色剂种类、融雪剂状态及用量、测试温度及测试时间等参数有区别, 而研究表明试验参数对评价结果影响显著^[10,16,17,26]。渗透模具钻孔直径为 3, 5,

8 mm, 染色剂类型为溴甲酚绿 (BG-M)、若丹明 B (RB) 和荧光素钠盐 (EY), 测试时间采用不等间隔 5, 10, 25, 45, 60 min。通过改进的渗透试验和 SHRP 融冰试验 (对比列于表 3) 对 3 种融雪剂进行评价, 以渗透深度和渗透速率作为指标。试验数据如图 6 所示。

表 3 改进的渗透试验和 SHRP 渗透试验条件对比

Tab. 3 Comparison of conditions for modified permeation test and SHRP permeation test				
试验条件	钻孔直径/ mm	染色剂	融雪剂用 量/mg	测试时间/ min
SHRP H-205.3	4	溴甲酚绿	22~27 单粒 融雪剂	3, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60
改进的渗透 试验	5	荧光素 钠盐	22~27 多粒 融雪剂	5, 10, 15, 25, 45, 60

(1) 融雪剂渗透深度随钻孔直径增大逐渐降低, 但 5 mm 直径时试验标准差相对较小。原因应为冰样体积减小时有利于增加融雪剂渗透速率, 渗透深度

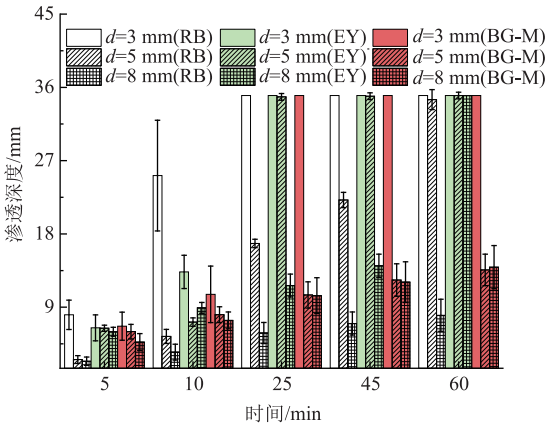


图 6 不同钻孔直径下渗透深度和标准差

Fig. 6 Penetration depths and standard deviations with different borehole diameters

随之增加, 另一方面, 适宜的钻孔直径有利于融雪剂分散均匀, 过小会使融雪剂分布在孔洞边缘, 过大会使融雪剂颗粒卡在冰槽中 (图 7), 且染色剂下降程度不均匀。故推荐钻孔直径为 5 mm 的渗透模具进行渗透试验。

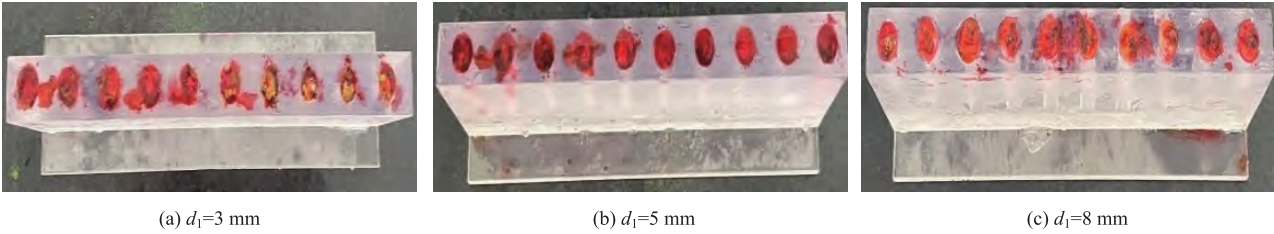


图 7 荧光素钠盐渗透模具顶面

Fig. 7 Penetration on top surface of mould by fluorescein sodium salt

(2) 3 种染色剂在不同直径下渗透深度均不相同, 其中 EY 染色效果最好, 试验标准差为 $EY < RB < BG-M$ 。原因应为染色剂的显色度决定了读数精度,

随测试时间增长, 出现染色剂下降程度不均匀的现象, 而 3 种染色剂中 EY 显色度最高。综上所述, 推荐染色剂为 EY。

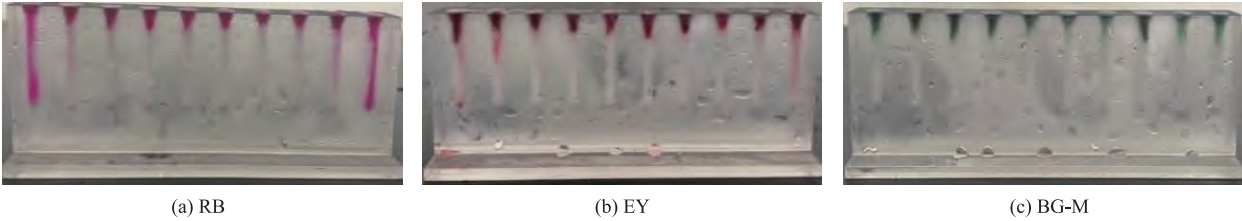


图 8 10 min 时不同染色剂下氯化钙渗透深度 ($d_1=5\text{ mm}$)

Fig. 8 Penetration depth of calcium chloride in 10 min with different stains ($d_1=5\text{ mm}$)

(3) 融雪剂渗透深度测试结果随测试时间延长, 渗透深度呈增加趋势, 而渗透速率则呈“S 型”曲线。渗透深度与测试时间符合 Logistic 模型, 相关系数 $R^2 > 0.9$, 见图 9 (a), 相关性较好; 25 min 前渗透速率先减小后增大, 25 min 后逐渐减小, 见图 9

(b)。原因为融雪剂溶液浓度影响渗透速率, 开始测试时部分融雪剂未能融化, 随后逐渐渗透冰样, 使融雪剂溶液增大至饱和和质量分数浓度, 速率到达峰值, 随后冰样继续融化, 浓度降低, 渗透速率下降。在实际应用中可用渗透深度和渗透速率两个指标评

价融雪剂渗透特性, 渗透深度代表融雪剂的渗透能力, 而渗透速率表示融雪剂对冰渗透作用过程中随时间的持续变化效果, 可表示渗透持续性。

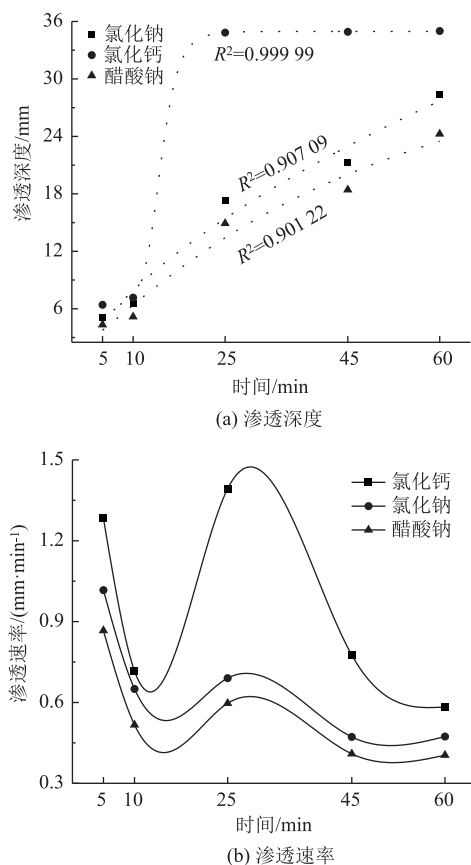


图9 渗透深度与测试时间相关性 ($d_1=5$ mm, EY)

Fig. 9 Correlation between penetration depth and test time ($d_1=5$ mm, EY)

(4) 3种融雪剂中, 氯化钙的渗透能力和渗透速率较强, 均为氯化钙>氯化钠>醋酸钠(图9)与上述融冰试验结果一致。原因为融雪剂融冰性能起主导作用, 融冰性能对渗透性能有较大的影响。

(5) 试验条件对渗透试验影响显著, 改进的渗透试验可重复性更好。由图10可知, 3种融雪剂在改进的渗透试验下标准差均远小于SHRP渗透试验, 且融雪剂的区分性也较好, 标准差总体降低了约41%~66%, 且SHRP渗透试验标准差随时间的增加而逐渐增大, 说明试验误差随测试时间增加越来越大且重复性较差。这是由于SHRP渗透试验使用单一颗粒的固体融雪剂容易卡在冰样缝隙中, 影响渗透作用。故综合试验的可重复性和融雪剂的区分性, 推荐采用改进的渗透试验^[16]。

2.3 下切试验

不同来源对试验中加热棒直径(d_2)、融雪剂种

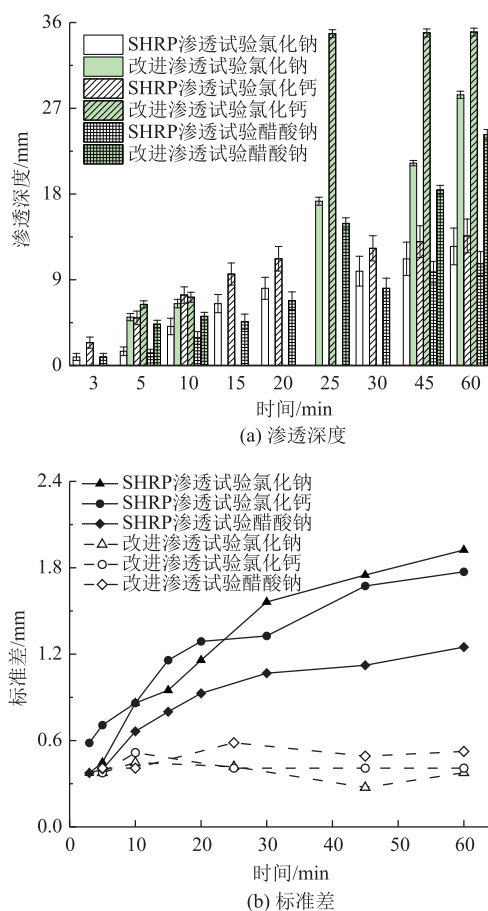


图10 SHRP渗透试验与改进渗透试验对比

Fig. 10 SHRP penetration test v. s. modified penetration test

类、测试温度及测试时间等参数有区别, 而研究表明试验参数对评价结果影响显著^[16, 21, 27-29]。加热棒直径为2, 4, 6 mm, 测试时间采用不等间隔为10, 30, 60 min。通过改进的下切试验和SHRP下切试验(对比列于表4)对3种融雪剂进行评价, 以下切面积和下切速率作为指标。试验数据如图11所示。

表4 改进的下切试验与SHRP下切试验条件对比

Tab. 4 Comparison of conditions for modified undercutting test and SHRP undercutting test

试验条件	钻孔直径/冰样厚度/ mm	融雪剂用量/ mm	测试时间/ mg
SHRP H-205.5	4	3.175	30~35 单粒 融雪剂
改进的下切试验	6	5	30~35 多粒融雪剂

(1) 融雪剂下切面积随加热棒直径增大而增大, 加热棒直径6 mm时测试数据最大, 差异相对较大, 且试验标准差最小。究其原因, 适宜的表面积有利于融雪剂的均匀扩散, 提高整体效率。故从测试显著性、重复性和区分性3方面因素, 推荐采用加热

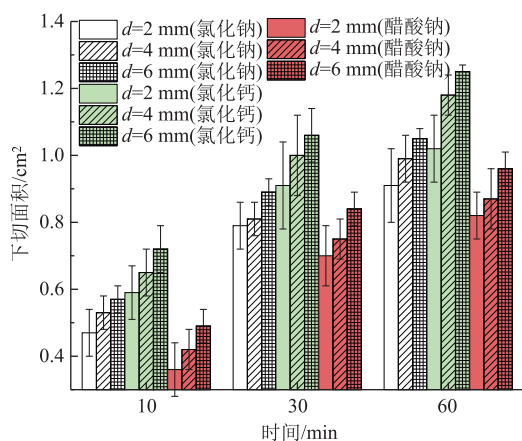
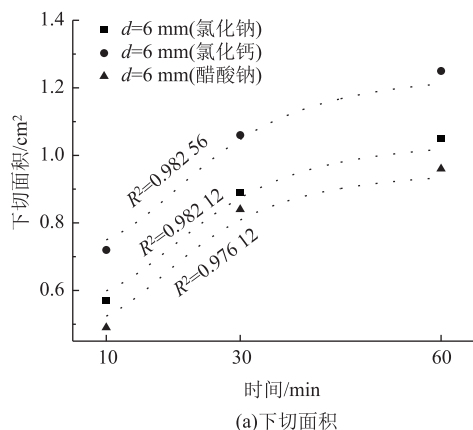


图 11 不同直径下下切面积和标准差

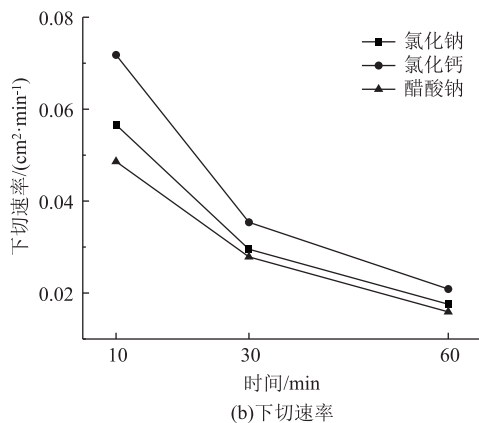
Fig. 11 Undercutting area and standard deviation with different diameters

棒直径 6 mm 进行下切试验。

(2) 融雪剂下切能力测试结果随测试时间增加逐渐增大, 下切速率随测试时间增加逐渐降低。下切面积与测试时间符合 Logistic 模型, 相关系数 $R^2 > 0.95$ (图 12a), 相关性较好; 60 min 时, 融雪剂下切速率减小至 $0.01 \text{ cm}^2/\text{min}$ (图 12b)。究其原因,



(a) 下切面积



(b) 下切速率

图 12 下切面积与测试时间相关性 ($d_2=6 \text{ mm}$)Fig. 12 Correlation between undercutting area and test time ($d_2=6 \text{ mm}$)

融雪剂溶液质量对下切面积影响较大, 随着测试时间的增加, 融雪剂溶液随混合料孔隙下渗, 没有充足的溶液融化周围冰样, 故下切速率下降。在实际应用中可使用下切面积和下切速率两个指标评价融雪剂下切特性, 下切面积代表融雪剂的下切能力, 而下切速率表示融雪剂对冰下切作用过程中随时间的持续变化效果, 可表示下切持续性。

(3) 3 种融雪剂中, 氯化钙的下切能力和下切速率较强, 均为氯化钙 > 氯化钠 > 醋酸钠 (图 12), 与融冰试验和渗透试验结论一致。由图 13 可知, 综合融冰能力、渗透能力和下切能力, 结论与上述一致, 其中融雪剂融冰能力作为主导作用, 渗透能力和下切能力通常决定了融雪剂协助融冰过程的能力, 故在实际应用过程中应综合选用。

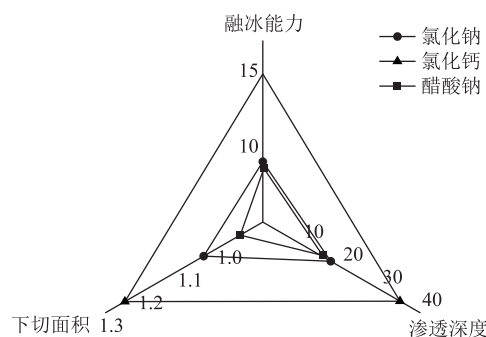


图 13 融雪剂 3 种性能

Fig. 13 Three properties of snow-melting agent

(4) 试验条件对下切试验影响显著, 改进的下切试验可重复性更好。由图 14 可知, 3 种融雪剂在改进下切试验下的标准差均远小于 SHRP 下切试验, 且融雪剂的区分性也较好, 标准差总体降低了约 39%~64%, 且 SHRP 下切试验标准差随测试时间增加而逐渐增大, 说明试验误差随测试时间增加越来越大且重复性较差。故综合试验的可重复性和融雪剂的区分性, 推荐采用改进的下切试验。

3 结论

(1) 推荐使用改进的静置融冰试验, 试验指标为融冰能力和融冰速率。改进的试验较 SHRP 融冰试验标准差降低 85%~94%, 大大提升试验的可重复性和融雪剂的区分性。静置融冰试验的试验变量中培养皿直径 100 mm (原 228.6 mm), 冰样厚度 7 mm (原 3.175 mm), 融雪剂用量 3 g (原 4.17g), 测试时间增加到 75 min; 融冰能力测试结果随培养皿直径增加呈先增加后降低的趋势, 随冰样厚度和测试时间呈增加的趋势。

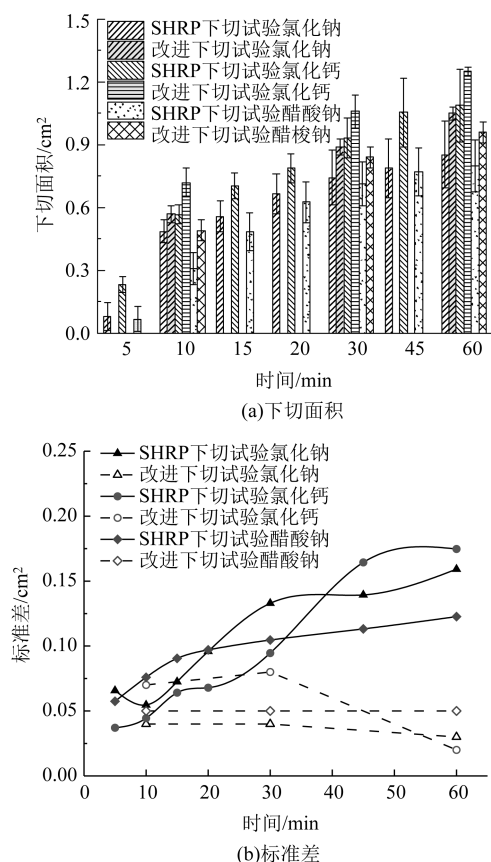


图14 SHRP下切试验与改进下切试验对比
Fig. 14 SHRP undercutting test v. s. modified undercutting test

(2) 推荐使用改进的渗透试验, 试验指标选用渗透深度和渗透速率。改进的试验较 SHRP 渗透试验标准差降低 41%~66%, 大大提升试验的可重复性和融雪剂的区分性。改进渗透试验的试验条件中钻孔直径 5 mm (原 4 mm), 染色剂选用荧光素钠盐 (原溴甲酚绿), 融雪剂用量为多粒融雪剂的质量 (原单粒融雪剂), 测试时间改为 5, 10, 15, 25, 45, 60 min。渗透深度测试结果随钻孔直径增大逐渐降低, 随测试时间增加呈逐渐增加趋势, 染色剂中荧光素钠盐的染色效果最好, 误差最小。

(3) 推荐使用改进的下切试验, 试验指标为下切面积和下切速率。改进的试验较 SHRP 下切试验标准差降低 39%~64%, 大大提升试验的可重复性和融雪剂的区分性。改进下切试验的试验条件中加热棒直径 6 mm (原 4 mm), 冰样厚度 5 mm (原 3.175 mm), 融雪剂用量为多粒融雪剂的质量 (原单粒融雪剂), 测试时间改为 10, 30, 60 min。试验条件对融雪剂下切能力影响显著, 下切面积测试结果随加热棒直径和测试时间的增加逐渐增大。

(4) 对于融雪剂融冰能力应选用融冰试验、渗透试验和下切试验结果综合评价, 其中融雪剂融冰能力作为主导作用, 渗透能力和下切能力通常决定了融雪剂协助融冰过程的能力, 故在实际应用过程中应综合选用。

(5) 3 种融雪剂中, 氯化钙的综合除雪融冰性能较强。整体上可以看出 3 种融雪剂在持续时间内融冰能力、渗透能力、下切能力以及融冰速率、渗透速率和下切速率均为氯化钙>氯化钠>醋酸钠。

参考文献:

References:

- [1] 徐剑, 龚演, 薛成, 等. 沥青混合料用融冰雪盐化物材料评价指标研究 [J]. 公路交通科技, 2022, 39 (7): 1-6.
XU Jian, GONG Yan, XUE Cheng, et al. Study on Evaluation Indicators of Snow-melting Salinization-based Materials Used in Asphalt Mixture [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2022, 39 (7): 1-6.
- [2] 陈渊召, 李振霞, 赵晨奥, 等. 环保缓释型主动融冰雪涂层材料研究 [J]. 中国公路学报, 2020, 33 (9): 155-167.
CHEN Yuan-zhao, LI Zhen-xia, ZHAO Chen-ao, et al. Coating Material for Environmental Sustained Release Active Melting of Ice and Snow [J]. China Journal of Highway and Transport, 2020, 33 (9): 155-167.
- [3] 滕厚军, 张春海. 氯化物基沥青混合物长期融冰雪性能评价 [J]. 中国建材科技, 2018, 27 (1): 11-13.
TENG Hou-jun, ZHANG Chun-hai. Evaluation of Long-term Anti-icing Performance and Moisture Susceptibility of Chloride Based Asphalt Mixture [J]. China Building Materials Science & Technology, 2018, 27 (1): 11-13.
- [4] GB/T 23851—2017, 融雪剂 [S].
GB/T 23851—2017, Snow-melting Agent [S].
- [5] KOEFOD S. Effect of Prewetting Brines and Mixing on Ice-melting Rate of Salt at Cold Temperatures: New Tracer Dilution Method [J]. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, 2017, 2613: 71-78.
- [6] KOEFOD S, MACKENZIE R, ADKINS J. Effect of Prewetting Brines on the Ice-melting Rate of Salt at Very Cold Temperatures [J]. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, 2015, 2482: 67-73.
- [7] 赵方冉, 周生亮, 霍海峰. 改性乳化沥青除冰雪性能试验研究 [J]. 中国民航大学学报, 2021, 39 (6): 49-53.

- ZHAO Fang-ran, ZHOU Sheng-liang, HUO Hai-feng. Experimental Study on Hydrophobic Ice Suppression Performance of Modified Emulsified Asphalt [J]. Journal of Civil Aviation University of China, 2021, 39 (6): 49-53.
- [8] 易守传, 巨锁基, 白献萍. 国内除冰雪沥青路面研究现状 [J]. 公路与汽运, 2018 (4): 85-88.
- YI Shou-zhuan, JU Suo-ji, BAI Xian-ping. Current Status of Domestic Research on Snow and Ice Removal on Asphalt Pavements [J]. Highways & Automotive Applications, 2018 (4): 85-88.
- [9] KLEIN-PASTE A, DALEN R. The Fundamentals of Plowing, Anti-icing, De-icing, and Sanding. In Sustainable Winter Roads Operations [J]. Wiley Blackwell, 2018, 1356 (5): 256-273.
- [10] CHAPPELOW, C C, MCELROY A D, et al. Handbook of Test Methods for Evaluating Chemical Deicers, SHRP-H-332 [R]. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D. C.: National Academy of Sciences, 1992.
- [11] JT/T 973—2015, 路用非氯有机融雪剂 [S]. JT/T 973—2015, Non-chlorine Organic Snow-melting Agent for pavement [S].
- [12] DB21/T 1558—2007, 融雪剂质量与使用技术规程 [S]. DB21/T 1558—2007, Technical Specification of Quality and Use for Snow Melt Agent [S].
- [13] DB11/T 161—2012, 融雪剂 [S]. DB11/T 161—2012, Snow-melting Agent [S].
- [14] DB13/T 1411—2017, 公路融雪剂 [S]. DB13/T 1411—2017, Road Using Snow Melting Agent [S].
- [15] NIXON W A, JU Q, LIN Q, et al. Ice Melting Performance for Ice-control Chemicals [C] // 84th Annual Meeting of the Transportation Research Board. Washington, D. C.: TRB, 2005.
- [16] AKIN M, SHI X. Development of Standardized Test Procedures for Evaluating Deicing Chemicals [R]. Washington, D. C.: Final report for Wisconsin Department of Transportation, 2010.
- [17] TRZASKOS M P, KLEIN-PASTE A. Effect of Temperature and Prewetting for Ice Penetration with Sodium Formate [J]. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, 2020, 2674 (6): 140-150.
- [18] ALBERS T, TUAN C Y. Development of a Mechanical Rocker Test Procedure for Ice Melting Capacity Evaluation [R]. Nebraska: Nebraska Department of Roads, 2014.
- [19] 王腾, 郭德栋, 周小鹏, 等. 道路融雪剂融冰能力试验方法的改进研究 [J]. 中外公路, 2020, 40 (2): 195-198.
- WANG Teng, GUO De-dong, ZHOU Xiao-peng, et al. Research on Test Method Improvement for Deicing Ability of Road Snow-melting Agent [J]. Journal of China & Foreign Highway, 2020, 40 (2): 195-198.
- [20] NILSEN K, KLEIN-PASTE A, WÄHLIN J. Accuracy of Ice Melting Capacity Tests: Review of Melting Data for Sodium Chloride [J]. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, 2016, 2551 (1): 1-9.
- [21] GANJYAL G, FANG Q, HANNA M A. Freezing Points and Small-scale Deicing Tests for Salts of Levulinic Acid Made from Grain Sorghum [J]. Bioresource Technology, 2007, 98 (15), 2814-2818.
- [22] SHI X, FAY L, GALLAWAY C, et al. Evaluation of Alternative Anti-icing and Deicing Compounds Using Sodium Chloride and Magnesium Chloride as Baseline Deicers: Phase I [R]. Florida: Colorado Department of Transportation, 2009.
- [23] 龚淑华. 无机及分析化学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2013: 56-64.
- GONG Shu-hua. Inorganic and Analytical Chemistry [M]. Beijing: China Agricultural Publishing House, 2013: 56-64.
- [24] 呼世斌, 瞿彤宇. 无机及分析化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2010: 9-16.
- HU Shi-bin, QU Tong-yu. Inorganic and Analytical Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2010: 9-16.
- [25] 李鹏. 环保型道路融雪剂制备及应用技术研究 [D]. 兰州: 兰州交通大学, 2018.
- LI Peng. Research on the Preparation and Application Technology of Environmentally Friendly Road Snow-melting Agent [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2018.
- [26] MAURITIS M, MCGRAW J, JANG J. Method for Determining Ice Undercut Temperature of Deicing Chemicals [J]. ASCE Journal of Materials, 1995, 1 (7): 84-86.
- [27] ASHWORTH, WEYLAND J A, LU L L, et al. Evaluation of South Dakota Deicer No. 2 and Calcium Magnesium Acetate by Shear Testing [J]. 1989: 1-8.
- [28] ADAMS E E, ALGER R G, CHEKAN J P, et al. Persistence of Reduced Snow to Pavement Shear Strength for Two Aggregate Materials Treated with CMA and NaCl: In Chemical Deicers and the Environment [C] // Alternative Deicing Technologies and the Environment Conference. Chelsea: Michigan State University, 1992.
- [29] NIXON A W, WEI Y. Optimal Usage of De-icing Chemicals when Scraping Ice Final Report [R]. The United States of America: Iowa Department of Transportation and Iowa Highway Research Board, 2003.