

盐湖氯化镁融雪剂融冰效果的研究

曾忠民^{1,2}, 刘志启^{1,2}, 李丽娟^{1,2}, 王 俊³, 宋雪雪^{1,2}, 姬连敏^{1,2}, 彭小五¹,
聂 锋^{1,2}, 宋富根^{1,2}, 时 东^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,
青海 西宁 810008; 2. 青海省盐湖资源综合利用工程技术中心, 青海 西宁 810008;
3. 格尔木大颗粒钾肥有限公司, 青海 格尔木 816000)

摘 要:目前融雪剂主要有两大类, 第一类是氯盐系, 通常指氯化钠、氯化钙、氯化镁、氯化钾等, 其融雪效果好, 原料易得, 价格便宜。第二类是非氯盐有机物系, 通常指醋酸钙、醋酸镁、醋酸钾和特殊有机物等为主要成分的融雪剂, 这类融雪剂冰点高, 融雪效果较差, 价格昂贵不易推广, 只局限于机场、跑道、桥梁等特殊地段使用。随着各地区对环境保护力度的加大, 出现混合型融雪剂, 其在上述两类融雪原料中添加缓蚀剂, 以减小对道路、设施、植被、土壤的侵蚀。利用盐湖提钾后的尾矿氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)在 $110\text{ }^\circ\text{C} \sim 127\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥后作为融雪原料, 研究不同低温段的融冰效果, 与传统融雪剂氯化钠的融冰能力进行对比, 得到了理想结果, 为尾矿氯化镁开辟了新的利用方向。

关键词:氯化镁; 融雪剂; 温度段; 干燥

中图分类号: TQ132.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2016)04-0054-05

通常氯化镁被当作复合配方融雪剂中的一种组分用于融雪(冰)。^[1-3] 王小光^[4]在3种不同配方中, 使氯化镁的组分比为20%、40%、60%等, 考察混合物的融冰能力, 并得出了融冰顺序。王寿武^[5]对单组分融雪剂无水氯化钙、无水氯化镁、氯化钠及其它一些试剂作了冰点降低的试验, 得出在低浓度时3者降低冰点性能差不多, 在高浓度或气温很低时氯化镁、氯化钙优于氯化钠。顾庆超等^[6]通过冰与融雪剂混合后可以达到的最低温度, 来测试融雪剂可以使用的最低温度, 给出了氯化钙、氯化钾、氯化镁、氯化钠的低温区域。Seidell^[7]和Bohnet等^[8]比较了氯化镁、氯化钠、氯化钙和氯化钾作为融雪剂溶解度的大小, 得出在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 以下的低温区中氯化钙、氯化镁的溶解度最好。应当注意到, 王寿武在作冰点降低试验时用的氯化镁是 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 顾庆超等的工作是将单组分

融雪剂配制成不同浓度的溶液来测试融冰效果, 这在实际使用中还有许多不便之处, 而Seidell和Bohnet等人只是侧重各种单组分融雪剂(氯化镁、氯化钠、氯化钙和氯化钾)在低温时的溶解度大小, 以及在低温时融雪剂的使用量大小。本方法利用盐湖氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)^[9]原料, 在 $110\text{ }^\circ\text{C} \sim 127\text{ }^\circ\text{C}$ 下硫化干燥^[10], 在常温下进行造粒或制片, 分别在 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下测试其融冰能力, 效果显著优于传统使用的氯化钠融雪剂, 产品在包装运输上也非常便利, 同时也为提钾后的尾矿合理利用拓展了新方向。

1 实验部分

1.1 实验原料及设备

氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)分析纯, 天津市科密

收稿日期: 2016-05-03; 修回日期: 2016-06-20

基金项目: 青海省科技厅中小科技企业促进计划“年产一万吨环境友好型镁盐融雪剂关键技术开发(2015-GX-C03A)”

作者简介: 曾忠民(1963-), 男, 副研究员, 主要从事盐湖资源综合利用研究。Email: 779474346@qq.com。

欧化学试剂有限公司;氯化钠(NaCl)分析纯,天津市永大化学试剂有限公司(表 1)。天秤,梅特勒 AL204 型,灵敏度 $d=0.000\ 1\ \text{g}$;电热恒温鼓风干燥箱,DHG-9140A 型,上海一恒科技有限公司,控温范围 $\text{RT} \pm 10\ ^\circ\text{C} \sim 250\ ^\circ\text{C} \pm 1\ ^\circ\text{C}$;高低温试验箱,GDW-150 L 型,无锡市海军威试验设备有限公司,温度范围 $-40\ ^\circ\text{C} \sim +150\ ^\circ\text{C}$,温度波动度 $\leq \pm 0.5\ ^\circ\text{C}$;特制冰冻铝槽,尺寸 $4\ \text{cm} \times 4\ \text{cm} \times 1\ \text{cm}$ 、 $6\ \text{cm} \times 6\ \text{cm} \times 1\ \text{cm}$ 两种试验槽。

表 1 氯化镁、氯化镁试剂、氯化钠试剂组成
Table 1 Composition of magnesium chloride, magnesium chloride reagent and sodium chloride reagent

项次	离子含量/%						化合物/%				
	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	MgCl ₂	KCl	NaCl	CaCl ₂	水不溶物
MgCl ₂	11.61	0.29	0.73	0.52	34.53	0.69	45.47	1.39	1.32	0.98	0.56
MgCl ₂ AR							≥45.91	/	/	≤0.05	≤0.005
NaCl AR							0.002	0.02	58.14	0.005	/

1.2 原料分析方法

镁离子,EDTA 法测定镁离子含量^[11];氯离子,硝酸汞法测定氯离子含量^[11];其它离子,ICP 测定微量元素^[11]。

2 实验步骤、结果及讨论

2.1 实验步骤

取 200~300 g 氯化镁(MgCl₂·6H₂O)于玻璃干燥皿中,置于电热干燥箱中,在 110 ℃~127 ℃的温度下烘干 4~6 h(使氯化镁脱水保持 4 个结晶水组成),取出,在陶瓷研钵中研细待用。

将研细的氯化镁分别称取 12 份,每份 1.000 0 g,转入刻度小塑料管中密闭待用。

将高低温试验箱用程式升温调到 -30 ℃恒温。在天秤上精确称取 10.000 0 g 水,注入特制铝槽中,按编号顺序放入高低温箱中,计时 50 min;待结冰后,在冰面上快速撒上已称量好的干燥后研细的氯化镁,融冰时间 10 min,融冰环境温度为 -30 ℃;之后弃去冰面融化的水,快速称量余重,计算融冰量。-20 ℃与 -10 ℃时的实验步骤相同,并作空白试验对

比。

氯化钠的融冰试验方法与上述操作相同。

2.2 结果及讨论

1) -30 ℃环境中氯化镁的融冰效果

王小光^[12]对融冰温度在 -10 ℃到 -35 ℃间的 6 个温度段,融冰时间在 15、30、45、60 min 的 4 个时间段做融冰速率试验,其中效果最佳的是 CaCl₂·2H₂O,15 min 融冰 21.0 mL,60 min 融冰 30.0 mL,其结果是随着时间增加融冰变差。考虑到在实际使用中,融冰时间越短越有利于交通通行,本次试验针对上述不足之处,将冰冻时间定为 50 min;在冰面加撒融冰药剂,融冰时间定为 10 min。在 3 个低温段环境中考察融冰效果,融冰药剂剂量、水量、冰重量、融冰量均采用重量计量法,同时作空白扣除冰的升华而带来的损失量,使试验较为客观地表征 3 个低温段的实际融冰情况。表 2 为 -30 ℃环境中的融冰效果。

由表 2 数据看出,经融冰数据修正后的平均值为 1.202 4 g/1.000 0 g(冰/药剂),融冰率为 120.24%;空白试验表明有 1% 的升华损失量;对比样 NaCl 在 -30 ℃环境下是没有融冰效果的。

表 2 -30 ℃ 环境中氯化镁的融冰效果
Table 2 Magnesium chloride melting ice effect at -30 ℃

试验编号	温度/℃	水(冰)重/g	融冰重/g	加药量/g	药量偏差值/g	融冰修正值/g	实际药量值/g
160323-1	-30	10.045 8	1.196 6	1.001 3	0.002 3	1.197 7	0.999 0
160323-2		10.048 4	1.264 0	1.000 8	0.001 9	1.265 3	0.998 9
160324-1		10.006 5	1.131 1	1.000 3	0.002 8	1.133 9	0.997 5
160324-2		10.014 7	1.256 0	1.000 7	0.001 2	1.256 6	0.999 5
160405-1		10.040 6	1.215 1	1.001 0	0.002 3	1.216 7	0.998 7
160405-2		10.019 2	1.252 8	1.001 0	0.002 2	1.254 3	0.998 8
160405-3		10.006 8	1.190 3	1.000 9	0.003 7	1.193 6	0.997 2
160405-4		10.037 3	1.174 2	1.002 9	0.002 2	1.173 4	1.000 7
160405-5		10.023 0	1.129 6	1.001 0	0.002 0	1.130 7	0.999 0
			Σ1.201 0			Σ1.202 4	
空白							
160321-0		10.024 6	10.023 2	0	0.001 4	/	
NaCl							
160322-1N		10.025 2	+1.034 5	1.010 0	/	/	
160322-2N		10.107 7	+1.014 9	1.002 9	/	/	
160322-3N		10.013 6	+1.012 2	1.009 1	/	/	

表 3 -20℃ 环境中氯化镁的融冰效果
Table 3 Magnesium chloride melting ice effect at -20 ℃

试验编号	温度/℃	水(冰)重/g	融冰重/g	加药量/g	药量偏差值/g	融冰修正值/g	实际药量值/g
160331-1	-20	10.080 8	2.208 1	1.002 7	0.002 7	2.208 1	1.000 0
160331-2		10.033 1	2.197 9	1.001 8	0.003 8	2.202 3	0.998 0
160331-3		10.021 3	2.167 7	1.003 9	0.003 8	2.164 5	1.000 1
160331-4		10.015 7	2.120 5	1.002 8	0.003 8	2.122 6	0.999 0
160331-5		10.032 4	2.171 1	1.001 8	0.004 2	2.176 3	0.997 6
160401-1		10.058 9	2.130 5	1.004 0	0.003 5	2.129 4	1.000 5
160401-2		10.046 5	2.154 7	1.004 4	0.004 5	2.154 9	0.999 9
			Σ2.164 3			Σ2.165 4	
空白							
160429-1		10.034 2	10.039 4	0		0.005 2	
160429-2		10.037 2	10.043 1	0		0.005 9	
						Σ0.005 6	
NaCl							
160406-1N		10.005 0	0.254 7	1.004 0	0.002 5	0.254 3	1.001 5
160406-2N		10.007 3	0.269 2	1.002 9	0.002 7	0.269 1	1.000 2
			Σ0.261 9			Σ0.261 7	

2) -20 ℃ 环境中氯化镁的融冰效果

在 -20 ℃ 温度段(表 3),融冰修正平均值为 2.165 4 g/1.000 g(冰/药剂),融冰率为 216.54%,是 -30 ℃ 时融冰量的近两倍。NaCl 的融冰修正平均值为 0.261 7 g/1.000 0 g,融解了相当自重 26.17% 的冰量,表明 NaCl 在 -20 ℃ 具有一定的融冰能力,但融冰效果 NaCl

< MgCl₂。

3) -10 ℃ 环境中氯化镁的融冰效果

-10 ℃,融冰修正值为 3.289 4 g/1.000 0 g(冰/药剂),融冰率为 328.94%,是 -30 ℃ 段融冰效果的 2.7 倍。此温度下 NaCl 的融冰能力为 2.502 8 g/1.000 0 g,表明氯化钠在 -10 ℃ 时有较好的融冰能力,是 -20 ℃ 时融

表 4 - 10 ℃ 环境中氯化镁的融冰效果
Table 4 Magnesium chloride melting ice effect at - 10 ℃

试验编号	温度/℃	水重/g	融冰重/g	加药量/g	偏差值/g	修正值/g	实际药量/g
160408 - 1	- 10	10. 059 0	3. 288 4	1. 000 6	0. 003 4	3. 297 6	0. 997 2
160408 - 2		10. 030 1	3. 244 6	1. 001 4	0. 003 0	3. 249 8	0. 998 4
160408 - 3		10. 035 0	3. 125 1	1. 001 5	0. 006 5	3. 138 3	0. 995 8
160408 - 4		10. 040 5	3. 431 3	1. 004 1	0. 002 9	3. 427 2	1. 001 2
160408 - 5		10. 020 6	3. 300 0	1. 002 4	0. 002 3	3. 299 7	1. 000 1
160408 - 6		10. 016 3	3. 284 3	1. 001 2	0. 005 4	3. 298 1	0. 995 8
160408 - 7		10. 046 5	3. 306 6	1. 001 6	0. 004 3	3. 315 5	0. 997 3
			Σ3. 306 6			Σ3. 289 4	
空白							
160429 - 1		10. 024 6	10. 034 2	0		0. 009 6	
160429 - 2		10. 028 0	10. 036 2	0		0. 008 2	
						Σ0. 008 9	
NaCl							
160409 - 1N		10. 026 9	2. 099 0	1. 002 2	0. 001 7	2. 097 9	1. 000 5
160409 - 2N		10. 021 3	2. 592 3	1. 000 5	0. 009 0	2. 614 5	0. 996 1
160409 - 3N		10. 030 8	2. 775 7	1. 000 9	0. 007 5	2. 796 0	0. 993 4
			Σ2. 489 0			Σ2. 502 8	

冰能力的 9. 56 倍。融冰效果 $\text{MgCl}_2 \gg \text{NaCl}$, 且融冰能力是氯化钠的 131. 42% 。

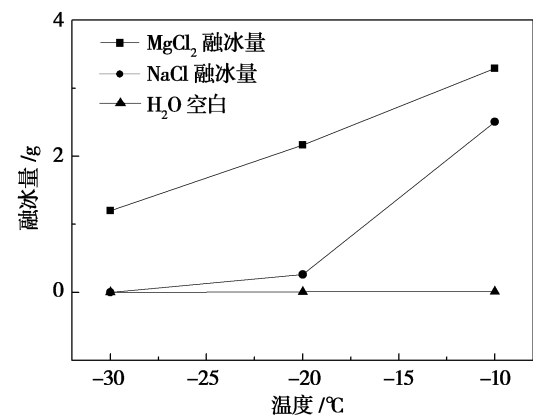


图 1 氯化镁与氯化钠的融冰效果
Fig. 1 The melting ice effect of magnesium chloride and sodium chloride

3 结 论

1) 利用盐湖提钾尾矿氯化镁作为融雪剂原料是可行的, 氯化镁与氯化钠的融冰效果亦见图 1。其融雪剂原料简单易得, 价格低廉。

2) 采用硫化干燥法将尾矿氯化镁 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 110 ℃ ~ 127 ℃ 下干燥后 (保持 4 个结晶水组成) 用于融冰 (雪), 效果理想, 其融冰能力优于传统融雪剂氯化钠。

3) 干燥后的氯化镁在 3 个不同低温段 - 30 ℃、- 20 ℃、- 10 ℃, 融冰量随之增加, 由 - 30 ℃ 时的融冰量 1. 202 4 g/1. 000 0 g 增加到 - 10 ℃ 时的 3. 289 4 g/1. 000 0 g, 融冰效果非常理想。

4) 氯化钠作为参照试验, 在 - 30 ℃ 时没有融冰能力, 到 - 20 ℃ 时有少量融冰能力, 在 - 10 ℃ 时, 融冰能力增强, 但在同等条件下的融冰能力还是弱于氯化镁。

在 - 30 ℃ 时, 氯化镁融冰能力为 1. 202 4 g/1. 000 0 g (冰/药剂), 融冰率为 120. 24%; 氯化钠无融冰能力。

在 - 20 ℃ 时, 氯化镁融冰能力为 2. 165 4 g/1. 000 g (冰/药剂), 融冰率为 216. 54%, 是 - 30 ℃ 时融冰量的近两倍; NaCl 融冰能力为 0. 261 7 g/1. 000 0 g, 融解了相当自重 26. 17% 的冰量, 表明 NaCl 在 - 20 ℃ 具有一定的融冰能力, 融冰效果 $\text{NaCl} < \text{MgCl}_2$ 。

在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,氯化镁的融冰能力为 $3.289\ 4\ \text{g}/1.000\ 0\ \text{g}$ (冰/药剂),融冰率为 328.94% ,是 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 段融冰效果的 2.7 倍。此温度下 NaCl 的融冰能力为 $2.502\ 8\ \text{g}/1.000\ 0\ \text{g}$,表明氯化钠在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时有较好的融冰能力,是 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时融冰能力的 9.56 倍。融冰效果 MgCl_2 大大优于 NaCl ,且氯化镁的融冰能力是氯化钠的 131.42% 。

参考文献:

- [1] 韩春兰,常红林,刘宇娜.融雪剂:中国,1417283[P]. 2003.05.14.
- [2] James D S. Chloride salt compositions as corrosion inhibitors;US, 6616739[P]. 2003.09.09.
- [3] Robert S K, Richard H R. Deicing compositions with MgCl_2 , phosphate corrosion-inhibitor, molasses and brine pre-wetting agents;US, 6800217[P]. 2004. 10. 05.
- [4] 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, 37(4): 12-14.
- [5] 王寿武,张茂丽,杨世刚,等. 新型融雪剂的生产及性能研究[J]. 浙江化工. 2007,38(4): 20-24.
- [6] 顾庆超,楼书聪. 化学用表[M]. 南京:江苏出版社, 1979,3. 116.
- [7] Seidell A. Solubilities of inorganic and organic substances [M]. New York: D. Van Nostrand company, 1917.
- [8] Bohnet M, Brinker C J, et al. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry [M]. 7th Edition. Weinheim: Wiley-VCH GmbH & Co, 2004.
- [9] 杨永征,杨建元,魏新俊. 柴达木盆地盐湖镁资源开发前景[J]. 青海国土经略, 2005, 3:6-7.
- [10] 北京化工大学. 化工原理实验报告·流化床干燥实验[M]. 北京:北京化工大学, 2012.
- [11] 中国科学院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法[M]. 第2版. 北京:科学出版社, 1988:47-48, 64-65, 252.
- [12] 王小光. 高效环保型融雪剂的研制[D]. 郑州:郑州大学, 2007:46-47.

Deicing Effect of Salt Lake Magnesium Chloride

ZENG Zhong-min^{1,2}, LIU Zhi-qi^{1,2}, LI Li-juan^{1,2}, WANG Jun³, SONG Xue-xue^{1,2}, JI Lian-min^{1,2},
PENG Xiao-wu¹, NIE Feng^{1,2}, SONG Fu-gen^{1,2}, SHI Dong^{1,2}

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 2. Qinghai Engineering and Technology Research Center of Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources, Xining, 810008, China; 3. Qinghai Golmud Larger Particles Potash Co., LTD, 816000, China)

Abstract: Currently there are two major categories of deicing salt. The first category is chloride system, such as sodium chloride, calcium chloride, magnesium chloride, potassium chloride, etc., with good effect of snow-melting, cheap and readily available raw materials. The second category is often referred to the organic achloride systems, with calcium acetate, magnesium acetate, potassium acetate, or other special organic matter as the main ingredients. Due to high freezing point, poor effect of snow-melting and expensive, achloride deicing salts are confined to use in some special zones, including airport, runway and bridge, and not easy to promote. With the higher requirement on environmental protection, new blended type snow-melting agents with some inhibitors added to decrease the corrosion of roads, facilities, vegetation and soil, etc., have been highlighted. In present paper, the tailing ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) of potassium chloride production from salt lake were dried at $110-127\text{ }^{\circ}\text{C}$ and used as the raw materials. The deicing effect at different temperature ranges were studied, comparing with snow-melting capacity of the traditional agent sodium chloride, ideal snow-melting results were gotten. The present work shows a new potential direction for tailing magnesium chloride use.

Key words: Magnesium chloride; Deicing salt; Temperature range; Dried