

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫХ РЕАГЕНТОВ: ОПТИМИЗАЦИЯ ВОЗМОЖНА...

Нормативный дорожный документ «ОДН. Требования к противогололедным материалам» разработан для организации выпуска отечественных противогололедных материалов (далее – ПГМ), включая противогололедные реагенты (далее – ПГР), удовлетворяющих современным требованиям и нормам, с целью повышения качества выпускаемых отечественной промышленностью материалов и эффективности борьбы с зимней скользкостью на автомобильных дорогах и улицах Российской Федерации. Утвержден распоряжением Минтранса РФ от 16.06.2003 № ОС-548-р. Действует без изменений на протяжении свыше 12 лет.

Согласно пунктам 13.1, 13.2 ОДН на дорогах общего пользования допускается применение ПГМ и ПГР, отвечающих требованиям указанного документа. При этом не допускается применение материалов и реагентов, свойства которых нормированы только документацией производителя (технические условия, стандарты предприятий и т. д.).

В настоящее время предъявляемые к данным продуктам требования регулируются ОДН 218.2.027-2003 с учетом «Временных требований к противогололедным материалам», утвержденных письмом Федерального дорожного агентства от 08.09.2006 № 01-28/6301. Документ может носить только разъяснительный, а не нормативный характер, не может служить основанием для регулирования спорных правоотношений – на такие акты нельзя ссылаться. Он не был зарегистрирован Министерством юстиции Российской Федерации и не был опубликован в установленном порядке, согласно пункту 10 Указа Президента Российской Федерации «О порядке опубликования и вступления в силу актов Президента Российской Федерации, Правительства Российской Федерации и нормативных правовых актов федеральных органов исполнительной власти» от 23.05.1996 № 763.

Законодательством предусмотрена возможность уточнения и детализации химического состава ПГР, применяющихся в различных системах и технологиях зимнего содержания улично-дорожной сети в субъектах Федерации, городах и различных муниципальных образова-

ниях. Например, постановления правительства Москвы от 02.04.2002 № 259-ПП «Об итогах работы топливно-энергетического и жилищно-коммунального хозяйств г. Москвы в зимний период 2001–2002 гг. и задачах по подготовке к зиме 2002–2003 гг.», от 15.10.2002 № 855-ПП «О готовности города Москвы к работе в зимний период 2002–2003 гг.» и Приложение 1 (п. 8) постановления правительства Москвы от 26.05.2010 № 421-ПП «Об итогах работы топливно-энергетического и жилищно-коммунального хозяйств города Москвы в зимний период 2009–2010 гг. и задачах по подготовке к зиме 2010–2011 гг.». Все эти документы в настоящее время уже утратили силу.

Сейчас действует постановление правительства Москвы от 10.04.2007 № 242-ПП «О Порядке допуска к применению противогололедных реагентов для зимней уборки объектов дорожного хозяйства и дворовых территорий в городе Москве» (вместе с «Общими требованиями к противогололедным реагентам, допускаемым к применению на объектах дорожного хозяйства и дворовых территориях в городе Москве», в редакции постановлений правительства Москвы от 13.11.2007 № 992-ПП, от 07.06.2013 № 367-ПП, от 09.09.2013 № 588-ПП, от 23.09.2014 № 570-ПП, от 24.12.2014 № 815-ПП).

Для эксплуатации сложных инженерных сооружений и аэродромов существуют и применяются ведомственные нормативно-правовые акты: «Инструкция по применению химических реагентов для

предупреждения и удаления гололедных образований на аэродромных покрытиях», утверждена Министерством гражданской авиации 30.05.1988; ОСТ 54-0-830.74-99 «Гражданские аэродромы. Химические реагенты для борьбы с льдообразованием на искусственных покрытиях. Технические требования», введен в действие Приказом ФСВТ России от 16.03. 2000 № 6; Приказ Министерства промышленности и торговли РФ от 30.12.2009 № 1215 «Об утверждении нормативных методических документов, регулирующих функционирование и эксплуатацию аэродромов экспериментальной авиации» и др.).

Во всех указанных выше документах номенклатура и химический состав ПГР – различны. В ряде нормативных актов предпринята попытка уточнить содержание основных солей неорганических или органических кислот, веществ органической природы, плавящих снежно-ледяные образования, а также наличие примесей, балластных компонентов, модификаторов, ингибиторов коррозии и прочих компонентов.

Противогололедные свойства широкого спектра различных солей, иных соединений, их различных композиций, достаточно хорошо изучены. **Вряд ли найдется некий единственный универсальный продукт с химическим составом, обеспечивающим соответствие всем критериям одновременно, вне зависимости от специфики объекта.**

Технологические, экологические, ресурсно-экономические и иные требования к качеству ПГР постоянно повышаются. В связи с ростом объемов использования также оценивается и учитывается их поведение в окружающей среде. Исследования продолжаются и за рубежом, и в нашей стране, в частности, в ФГБУН «Институт общей и неорганической химии (ИОНХ) имени Н.С. Курнакова РАН» под руководством профессора В.П. Данилова (V.P. Danilov et al., 2014, 2015 и др.).

Соль (формула)	Температура эвтектики со льдом, °С	Содержание соли в эвтектике, % (по массе)	Плавающая способность по отношению ко льду (г/г) при температуре (°С)				
			-2	-5	-10	-15	-20
Хлорид натрия (NaCl)	-21,2	23,3	24,0	13,3	7,0	4,4	3,5
Хлорид кальция (CaCl ₂)	-49,8	30,5	21,7	9,9	6,1	4,6	3,9
Хлорид магния (MgCl ₂)	-33,6	20,6	26,8	11,5	7,3	5,7	4,8
Бишофит – хлорид магния кристаллогидрат (MgCl ₂ · 6H ₂ O)	-33,6	44,0	12,2	5,1	3,0	2,2	1,7
Хлорид калия (KCl)	-10,6	19,7	15,7	9,1	4,4	0	0
Формиат калия (KHCO ₂)	-55,0	50,0	15,7	7,5	4,3	2,9	2,2
Формиат натрия (NaHCO ₂)	-16,0	21,0	19,0	9,0	4,7	3,1	0

Табл. 1. Противогололедные свойства солей (по данным ИОНХ им. А.Н. Курнакова РАН)

Рабочей гипотезой для их проведения всегда является поиск соединения или композиции, содержащей соли и, возможно, иные химические вещества, которая позволит оптимизировать и улучшить числовые показатели требуемых технологических характеристик, а также корректировать нормы расхода реагентов для удаления и предупреждения образования гололеда. Разрушение цементных, бетонных и асфальтовых покрытий, коррозионная активность растворов, воздействие на инженерные коммуникации, контактную сеть электротранспорта в городах и другие последствия пытаются предотвратить или существенно уменьшить. **Химический состав ПГР определяет возможность введения в них ингибиторов и модификаторов, а также эффективность действия последних.** Комплексного и универсального решения этой непростой технологической задачи пока не предложено.

Эксперименты осуществлялись в лабораторных условиях. Определение противогололедных свойств проводилось методом визуально-политермического

анализа (ВПА). В качестве исходных веществ использовались реактивы (квалификации «ч. д. а.») – соли металлов, из них готовились и смеси.

Данные о температурах эвтектик со льдом и о равновесной (теоретической) плавающей способности хлоридов натрия, калия, магния и кальция, а также формиатов натрия и калия приведены в табл. 1. Они хорошо коррелируются с имеющейся информацией по этому вопросу. Наибольшей плавающей способностью ко льду обладают хлорид натрия и безводный хлорид магния. Они образуют эвтектики со льдом при температурах $-21,2^{\circ}\text{C}$ и $-33,6^{\circ}\text{C}$. У бишофита (гексагидрата хлорида магния, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) плавающая способность по отношению к безводной соли (MgCl_2) значительно ниже, но последняя не может длительно существовать в устойчивом виде в природе (вне лаборатории), быстро подвергается гидратации.

Хлорид калия образует эвтектику со льдом при температуре $-10,6^{\circ}\text{C}$. В качестве ПГР он был бы эффективен лишь при небольших морозах.

Учитывая, что эта соль – минеральное удобрение для сельского хозяйства (агрохимикат), его использование для борьбы с зимней скользкостью нецелесообразно. Обращение агрохимикатов подлежит отдельному правовому регулированию: Федеральный закон от 19.07.1997 № 109-ФЗ (ред. от 13.07.2015) «О безопасном обращении с пестицидами и агрохимикатами»; СанПиН 1.2.2584-10 «Гигиенические требования к безопасности процессов испытаний, хранения, перевозки, реализации, применения, обезвреживания и утилизации пестицидов и агрохимикатов», утверждены постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 02.03.2010 № 17; Приказ Роспотребнадзора от 01.08.2006 № 225 «О санитарно-эпидемиологической экспертизе пестицидов и агрохимикатов» и др.

Формиаты натрия и калия характеризуются более низкой плавающей способностью по отношению ко льду по сравнению с хлоридами натрия и кальция – солями, традиционно используемыми в системе зимнего содержания дорог для борьбы с гололедными явлениями.

Процесс растворения любых солей (ПГР) сопровождается тепловыми явлениями. Тепло противодействует охлаждению исходных материалов и усиливает интенсивность плавления льда. Тепловой эффект при растворении веществ существенен и различен. Хлориды кальция и магния растворяются с выделением тепла, практически немедленно взаимодействуя со снежно-ледяными образованиями, что очень важно при обработке поверхности улично-дорожной сети. Принципиальное значение имеет поведение реагентов на дорожном полотне в первый час после распределения, а так же достижение низкой вязкости растворов (рассолов) в широком диапазоне концентраций и внешних условий. Избыток реагентов (солей) на полотне не улучшает, а ухудшает ситуацию.

В табл. 2 и 3 представлены данные о противогололедных свойствах бинарных и некоторых тройных солевых композиций на основе хлоридов и карбоксилатов металлов – солей муравьиной кислоты (формиатов) и уксусной

Солевая композиция (содержание солей, %)	Температура эвтектики со льдом, °С	Содержание солей в эвтектике, % (по массе)	Плавающая способ- ность по отношению ко льду (г/г) при тем- пературе (°С)	
			-5	-10
NaCl (75%) + CaCl ₂ (25%)	-22,0	23,2	11,5	5,7
NaCl (66,6%) + CaCl ₂ (33,3%)	-23,5	23,7	10,9	6,0
NaCl (50%) + CaCl ₂ (50%)	-25,0	24,0	11,5	6,1
NaCl (33,3%) + CaCl ₂ (66,6%)	-27,5	25,0	10,6	6,4
NaCl (66,6%) + MgCl ₂ (33,3%)	-23,0	22,2	10,9	6,6
NaCl (50%) + MgCl ₂ (50%)	-25,0	22,0	11,5	6,9
NaCl (33,3%) + MgCl ₂ (66,6%)	-28,0	23,2	12,5	7,1
NaCl (33,3%) + MgCl ₂ (33,3%) + CaCl ₂ (33,3%)	-27,5	23,2	10,6	6,5
NaCl (25%) + MgCl ₂ (25%) + CaCl ₂ (50%)	-30,0	24,5	10,1	6,4

Табл. 2. Противогололедные свойства двойных и тройных солевых композиций, содержащих хлориды натрия, кальция и магния (по данным ИОНХ им. А.Н. Курнакова РАН)

Солевая композиция (содержание солей, %)	Температура эвтектики со льдом, °С	Содержание солей в эвтектике, % (по массе)	Плавающая способность по отношению ко льду (г/г) при температуре (°С)	
			-5	-10
NaCl (50%) + NaHCO ₂ (50%)	-24,0	27,0	11,5	5,7
[CaCl ₂ (25%) + NaCl (75%)] + 3% NaHCO ₂	-22,0	23,1	11,5	6,4
[CaCl ₂ (25%) + NaCl (75%)] + 5% NaHCO ₂	-22,0	23,0	11,5	6,5
[CaCl ₂ (25%) + NaCl (75%)] + 7% NaHCO ₂	-23,0	22,8	12,3	6,7
Mg(CH ₃ CO ₂) ₂	-29,0	34,5	6,7	4,3
Mg(CH ₃ CO ₂) ₂ (66,6%) + NaCl (33,3%)	-28,5	29,8	9,0	5,2
Mg(CH ₃ CO ₂) ₂ (50%) + NaCl (50%)	-26,0	27,2	10,0	5,7
Mg(CH ₃ CO ₂) ₂ (33,3%) + NaCl (66,6%)	-25,0	25,3	11,4	6,1

Табл. 3. Противогололедные свойства двойных и тройных солевых композиций, содержащих хлориды и карбоксилаты металлов (по данным ИОНХ им. А.Н. Курнакова РАН)

(ацетатов), сочетающихся в различных пропорциях.

Все результаты получены в условиях лабораторного эксперимента, который предусматривал при его проведении строгое соблюдение концентраций и пропорций веществ. Отклонения в значениях этих параметров не превышали величины 0,001–0,0001 от абсолютных величин. В реальном многотоннажном производстве ПГР при формировании физической смеси компонентов такая точность невозможна и никогда не достижима. Даже незначительные отклонения в соотношении компонентов, особенно в сложных смесях, приводят к скачкообразному изменению физико-химических характеристик – в частности, к уменьшению плавающей способности. Ожидаемый синергетический эффект отсутствует. Поэтому расчеты на возможное улучшение характеристик ПГР путем введения в физическую смесь твердых веществ тех или иных компонентов несостоятельны. Произведенные таким способом продукты становятся реагентами с непредсказуемым и трудно прогнозируемым действием при распределении на объектах дорожного хозяйства (далее – ОДХ).

Следует учесть дальнейшую сегрегацию при транспортировке, неравномерность при обработке существующими машинами – распределителями твердых ПГР, оснащенными дисковыми разбрасывателями.

Ряд способов решения указанной проблемы предложены – это производство спрессованно-компактированных бинарных ПГР, использование твердого хлорида натрия с увлажнением раствором хлорида кальция непосредственно при распределении на ОДХ, широкое применение жидких ПГР. В последнем случае состав и концентрацию различных компонентов в растворах (включая ингибиторы коррозии), конечную реакцию среды (рН) и иные параметры можно регулировать при изготовлении. Растворы (рассолы) могут применяться как при предварительной обработки ОДХ до начала снегопада для предотвращения образования зимней скользкости, так и в основную обработку, или совместно с твердыми ПГР при комбинированной обработке, исходя из

сложившихся и ожидаемых метеорологических условий.

С технологической точки зрения, для обеспечения прогнозированного состояния поверхности дорожных одежд целесообразно использовать монопродукты, когда в состав ПГР входит преимущественно одно соединение, одно действующее вещество, или бинарные сочетания, эффективность которых будет зависеть от способа производства или применения.

Учитывая разнообразные и сложные погодноклиматические условия России, в стране широко и повсеместно используют хлорид натрия (техническую поваренную соль), что закреплено в действующих документах (письмо Росавтодора от 08.09.2006 № 01-28/6301 «О Временных требованиях к противогололедным материалам»).

Результаты экспериментальных исследований, приведенные выше (табл. 1–3), подтверждают тезис весьма авторитетного специалиста – Ю.Н. Орлова: «Все задачи зимнего содержания дорог... можно решить, используя только две соли – хлорид натрия и хлорид кальция

в индивидуальном виде, твердой смеси и в виде жидкого раствора. Фактором, определяющим, основные экологические последствия... является суммарный годовой объем применения реагентов на рассматриваемой территории. Следующим по значимости фактором является химический состав...» (Дорожная Держава, 2013, спецвыпуск «Передовые технологии»).

Неконтролируемое распространение солей (веществ) в случае использования ПГР нуждается в оценке и корректировке. К нему относятся: потери при распределении, стоки рассолов в ливневую канализацию, разбрызгивание при движении и загрязнение самого автотранспорта, «соленые» аэрозоли, роторная перевалка снега с реагентами на придорожные объекты озеленения, временное складирование его на газонах, «сухие» снегосвалки, а также применение растворимых ПГР (солей) на пешеходных зонах, тротуарах и остановках общественного транспорта в городах и населенных пунктах.

При принятии решений и выборе неких альтернатив должны рассматриваться и сравниваться не отдельные

реагенты (вещества), а конкретные технологии зимнего содержания объектов дорожного хозяйства или пешеходных зон, предполагающие, в том числе, использование различных ПГР и ПГМ. Целесообразно учитывать: требования к состоянию дорожной сети, наличие нормативно-правовой базы, специфику городской среды или внегородских магистралей, категорию ОДХ и их предназначение, возможные экологические последствия применения определенных норм или объемов ПГР. Также важны способы удаления с ОДХ снежной массы и ее утилизации, результаты текущего почвенно-экологического мониторинга городской среды или примыкающих к магистралям природных объектов вне населенных пунктов, общая солевая нагрузка на оцениваемую территорию за зимний сезон, период действия выбранной технологии (количество лет ее реализации), санитарно-экологические и финансово-экономические аспекты.

Д.М. Хомяков,
почетный работник
жилищно-коммунального хозяйства
города Москвы,
заслуженный профессор МГУ имени
М.В. Ломоносова, д-р техн. наук