

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫХ РЕАГЕНТОВ (К ИСТОРИИ ВОПРОСА)

Противогололедные свойства широкого спектра различных солей, иных соединений, а также их композиций известны и достаточно хорошо изучены. Технологические, экологические, ресурсно-экономические и другие требования к качеству противогололедных реагентов (ПГР) изменяются со временем и постоянно повышаются. По причине роста объемов применения оценивается и учитывается их поведение в окружающей среде, экологические риски, связанные с внедрением той или иной системы зимнего содержания дорог различных категорий, магистралей, улично-дорожной сети или пешеходных зон городов.

Вряд ли найдется некий единственно универсальный продукт с химическим составом, обеспечивающим соответствие всем критериям одновременно. В связи с этим интересно рассмотреть краткую историческую ретроспективу данного вопроса.

В «Справочнике инженера-дорожника» (Под общей редакцией А.П. Алексеева; М.: Транспорт, 1974) для борьбы с гололедом рекомендовано использовать «следующие химические вещества, специально выпускаемые промышленностью или являющиеся ее отходами:

- техническую поваренную соль, представляющую часть продукции соответствующих предприятий, не используемую для пищевых целей... крупностью от 1,2 до 4,5 мм;
- техническую соль сильвинитовых отвалов – отходы предприятий калийной промышленности (переработка сильвинита на калийные удобрения);
- хлористый кальций: а) чешуирированный содержанием 67% хлористого кальция; б) фосфатированный (ХКФ)... изготавливается путем введения в чешуирированный хлористый кальций ингибирующей добавки – суперфосфата в количестве 5–7% от веса основного продукта; в) жидкий с концентрацией от 32 до 37%;
- концентрированные рассолы естественные или искусственные, представляющие собой отходы промышленности;
- пластовые воды нефтяных месторождений, получаемые как отходы при переработке нефти.

Техническую поваренную соль и техническую соль сильвинитовых отвалов

целесообразно применять в смеси с чешуирированным или фосфатированным хлористым кальцием в пропорции 92:8».

В «Инструкции по борьбе с зимней скользкостью» ВСН 20-87 (утверждена Министерством автомобильных дорог РСФСР 20 августа 1987 года, введена взамен «Инструкции по борьбе с гололедом на автомобильных дорогах» ВСН 20-74, которая была утверждена Министерством строительства и эксплуатации автомобильных дорог РСФСР 14 мая 1974 года) содержится характеристика видов зимней скользкости, способы и технологии борьбы с ней, а также мероприятия по технике безопасности, охране труда и окружающей среды. Здесь приведен список противогололедных реагентов и материалов, даны нормы их распределения за зимний период. Инструкция предназначалась для использования дорожно-эксплуатационными организациями при выполнении работ по ликвидации на проезжей части снежно-ледяных отложений, обуславливающих повышенную скользкость покрытий на автомобильных дорогах. Она рассматривала применение химических материалов (в основном хлоридов), обладающих способностью при контакте частично переводить снежно-ледяные отложения в раствор, не замерзающий при отрицательных температурах, что позволяет осуществлять механическую уборку влажного и неприкатанного снега.

Известно, что ПГР могут быть однородными или состоящими из нескольких солей, смешанными. Твердые хлориды

относятся к гигроскопическим материалам и обладают способностью слеживаться, для предотвращения этого следует вводить специальные добавки или использовать смешанные (комплексные) реагенты. Для ослабления коррозионной активности образующихся на дорожном полотне рассолов в состав ПГР добавляли различные ингибиторы, например фосфаты (табл. 1). В ХКФ, бишофите чешуирированном и жидком хлористом магнии ингибиторы не использовали.

К твердым материалам были отнесены: **Поваренная соль**, или хлористый натрий NaCl, – одна из наиболее распространенных природных солей. Молотая соль второго сорта, считающаяся наиболее приемлемой для борьбы с зимней скользкостью, имеет следующую крупность зерен: не менее 90% соли помола № 1 и № 2 должно проходить через сито с отверстиями соответственно 1,2 и 2,5 мм, и не менее 85% соли помола № 3 должно проходить через сито с отверстием 4,5 мм.

Соль сильвинитовых отвалов представляет собой кристаллический продукт и является отходом переработки сильвинита на калийные удобрения. В них содержится: хлористого натрия 90–95%, хлористого калия – 2–3%, сернистого кальция – 0,5–2%, хлористого магния – 0,6–1%, нерастворимого остатка – 2–3% по массе.

Хлористый кальций чешуирированный по физическому состоянию представляет собой твердый сыпучий продукт в виде чешуек светло-серого и серого цвета размерами до 5–7 мм в диаметре. Выпускался двух сортов: в продукте первого сорта содержится 78% основного вещества, второго сорта – 76%. Кроме основного вещества, содержится не более 2–5% натрия с калием и 0,3–0,5% магния по массе.

Хлористый кальций фосфатированный (ХКФ). В качестве ингибитора его коррозионной активности в хлористый кальций вводят в заводских условиях

Название хлорида	Название ингибитора, добавляемого в хлорид	Формула	Количество ингибитора, добавляемого в хлорид, % по массе
Хлористый натрий в виде поваренной соли и соли сильвинитовых отвалов	Однозамещенный фосфат натрия	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2–3
	Двухзамещенный фосфат натрия	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	5–7
	Простой суперфосфат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$	5–7
Хлористый кальций чешуируванный	Двойной суперфосфат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	3
	Простой суперфосфат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$	5–7
Смесь хлористого натрия и хлористого кальция	Однозамещенный фосфат натрия	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2–3
	Простой суперфосфат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$	5–7
Рассол хлористо-натриевый	Однозамещенный фосфат натрия	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,5–1
	Двухзамещенный фосфат натрия	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	2–3
Рассол хлористо-кальциевый	Двойной суперфосфат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	2–3

Табл. 1. Характеристика ингибиторов коррозии, применяющихся в ПГР на основе хлоридов (ВСН 2-87)

фосфаты в количестве не менее 1,4% в пересчете на пятиокись фосфора (P_2O_5). ХКФ выпускается в виде твердого чешуируванного продукта серого цвета с содержанием 72% хлористого кальция и не более 7% массовой доли натрия. ХКФ по внешним признакам не отличается от чешуируванного хлористого кальция.

Бишофит чешуируванный ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, хлористый магний технический) – кристаллическое вещество, чешуйки от белого до светло-серого цветов, содержит 47% хлористого магния и 53% кристаллически связанной воды. На воздухе он неустойчив, интенсивно притягивает влагу и быстро становится «мокрым».

Неслеживающаяся смесь состоит из двух компонентов. В качестве первого компонента используют поваренную соль или соль сильвинитовых отвалов, а второго – хлористый кальций чешуируванный, ХКФ или бишофит. В зависимости от концентрации смешиваемых веществ в первый компонент добавляют хлористый кальций, ХКФ или бишофит в количестве 12–15%. Такая смесь при длительном хранении сохраняется в рассыпчатом и удобном для использования состоянии. По сравнению с чистым хлоридом натрия смесь быстрее взаимодействует со снежно-ледяными отложениями и имеет более широкий температурный диапазон применения.

Жидкие материалы – природные подземные, озерные, искусственные рассолы, соледержащие отходы промышлен-

ности. Промышленные жидкие хлориды представлены в основном хлористым кальцием, который согласно ГОСТ450-77 выпускается и сегодня в двух процентных концентрациях: 36% и 32%.

ПГР должны применяться с соблюдением правил, норм распределения и технологии по нормам, приведенным в табл. 2. Они обеспечивают лишь частичное плавление уплотненного или рыхлого снега до состояния приобретения этими отложениями влажности до 20%.

Распоряжением Министерства транспорта Российской Федерации (Минтранс России) от 16 июня 2003 года № ОС-548-р в целях дальнейшего совершенствования нормативно-технической базы по зимнему содержанию автомобильных дорог общего пользования и повышения эффективности использования средств федерального бюджета, направляемых на эти цели, утверждены и введены в действие ОДМ «Руководство по борьбе с зимней скользкостью на автомобильных дорогах» (взамен Инструкции по борьбе с зимней скользкостью на автомобильных дорогах (ВСН 20-87)); ОДМ «Методика испытания противогололедных материалов» и ОДН 218.2.027-2003 «Требования к противогололедным материалам» (<http://rosavtodor.ru/documents/orders/1192.html>).

Последний документ разработан для организации выпуска отечественных

противогололедных материалов (ПГМ), включая противогололедные реагенты, удовлетворяющих современным требованиям и нормам, с целью повышения их качества и эффективности борьбы с зимней скользкостью на автомобильных дорогах и улицах Российской Федерации. Действует без изменений на протяжении свыше 13 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.). Тем не менее, в самом документе есть ссылки на ряд определенных ТУ, товарные названия, а некоторые реагенты из приведенного перечня в настоящее время не производятся в значимых объемах.

Предъявляемые к ПГР требования регулируются вышеуказанным ОДН 218.2.027-2003 с учетом «Временных требований к противогололедным материалам», утвержденных письмом Федерального дорожного агентства (Росавтодор) от 8 сентября 2006 года № 01-28/6301. Документ носит только разъяснительный, а не нормативный характер, поэтому не может служить основанием для регулирования спорных правоотношений. Он не зарегистрирован Министерством юстиции

Название хлорида	Концентрация, %	Рыхлый снег и накат					Стекловидный лед	
		Температура воздуха, °С						
		-4	-8	-12	-16	-20	-2	-4
Твердые, г/м ²								
Хлористый натрий в виде:								
поваренной соли	90	15	30	45	55	–	40	75
соли сильвинитовых отвалов, неслеживающейся смеси	80	20	35	50	60	–	45	85
Хлористый кальций чешуируванный и хлористый кальций фосфатированный (ХКФ)	76	20	40	50	60	70	55	110
Бишофит чешуируванный	47	30	45	60	70	80	75	140
Жидкие, л/м ²								
Хлористо-натриевый	25	0,04	0,08	0,11	0,13	0,15	0,13	0,29
	20	0,06	0,10	0,14	0,17	–	0,17	0,41
	15	0,08	0,14	–	–	–	0,25	0,67
	10	0,12	–	–	–	–	0,45	–
Хлористо-кальциевый	35	0,03	0,05	0,07	0,08	0,09	0,10	0,21
	30	0,04	0,07	0,09	0,10	0,11	0,12	0,26
	20	0,06	0,10	0,14	0,16	–	0,21	0,52
	10	0,14	–	–	–	–	0,61	–
Хлористо-магниевый	35	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,14
	30	0,03	0,05	0,06	0,07	0,08	0,10	0,20
	20	0,05	0,08	0,10	0,12	0,13	0,18	0,31
	10	0,11	0,18	–	–	–	0,50	–

Табл. 2. Нормы распределения ПГР на поверхности объектов дорожного хозяйства (ВСН 20-87)

Примечание: прочерк в таблице означает, что вещество с данной концентрацией при указанной температуре применять нельзя

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 мая 1996 года № 763.

В ОДН 218.2.027-2003 отмечено, что ПГР используют в твердом, жидком и смоченном виде. Сырьем для получения этих материалов чаще всего являются природные источники (бишофит, галит и др.) или отходы промышленности (сильвинитовые, карнолитовые и др.). С целью снижения расхода твердых реагентов их смачивают растворами солей с пониженной точкой замерзания – «смоченные соли». По химическому составу выделяют четыре группы:

- первая – хлориды (хлористый натрий, хлористый кальций, хлористый магний и реагенты на их основе);
- вторая – ацетаты (ацетат аммония, ацетат калия, ацетат кальция и реагенты на их основе);
- третья группа – карбамиды (мочевина, карбамидно-аммиачная селитра и реагенты на их основе);
- четвертая группа – нитраты (нитрат кальция, нитрат магния и ПГР на их основе).

В настоящее время широко и повсеместно в России используют хлорид натрия (техническую поваренную соль), что закреплено в действующих документах (например, вышеупомянутое Письмо Росавтодора от 8 сентября 2006 года № 01-28/6301). В целях оптимизации требований, предъявляемых к противогололедным материалам при зимнем содержании автомобильных дорог, до внесения изменений в ОДН 218.2.027-2003 следует руководствоваться приведенными

в нем параметрами. Для твердых ПГР массовая доля хлористого натрия должна составлять не менее 93%, а для жидких реагентов доля растворимых солей (концентрация) – не менее 20%.

Нужно согласиться с мнением 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, Специальный выпуск: Передовые технологии). Данный тезис подтверждает исторический опыт использования ПГР на объектах дорожного хозяйства (ОДХ)

Соль (формула)	Температура эвтектики со льдом, °С	Содержание соли в эвтектике, % (по массе)	Плавающая способность по отношению ко льду твердой соли (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
Бишофит, гексагидрат хлорида магния (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 (KHCOO)	-55,0	50,0	15,7	7,5	4,3	2,9	2,2
Формиат натрия (NaHCOO)	-16,0	21,0	19,0	9,0	4,7	3,1	0

Табл. 3. Противогололедные свойства солей (по данным ФГБУН ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН, В.П. Данилов с соавторами, 2014–2015)

Солевая композиция (содержание солей, %)	Температура эвтектики со льдом, °С	Содержание солей в эвтектике, % (по массе)	Плавающая способность по отношению ко льду твердой солевой композиции (г/г) при температуре (°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

Табл. 4. Противогололедные свойства двойных солевых композиций, содержащих хлориды натрия и кальция (по данным ФГБУН ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН, В.П. Данилов с соавторами, 2014–2015)

и физико-химические характеристики применяемых веществ и композиций (табл. 3, 4).

Наибольшей плавающей способностью ко льду обладают хлорид натрия и хлорид кальция. Они образуют эвтектики со льдом при температурах -21,2°С и -49,8°С (табл. 3).

Хлорид калия образует эвтектику со льдом при температуре -10,6°С. В качестве ПГР он был бы теоретически эффективен лишь при небольших морозах. Эта соль – минеральное удобрение для сельского хозяйства (агрехимикат), регламентировано строго дозированное применение его в зависимости от свойств почв, биологических особенностей возделываемых культур, контролируется содержание и распространение хлорида калия в объектах окружающей среды. Его использование для борьбы с зимней скользкостью нецелесообразно.

Аналогично можно сказать о мочевины (карбамиде, CO(NH₂)₂). Она содержит 46,6% азота (N), а эвтектическая температура равна -13°С. Для каждой сельскохозяйственной культуры нормы

агрехимикатов установлены на основе длительных комплексных испытаний и опытов – полевых и вегетационных. Они рассчитаны таким образом, чтобы максимальное количество азота было усвоено растениями, обеспечено воспроизводство плодородия почв, минимизированы различные потери и миграция азотсодержащих соединений в сопредельные природные среды. Нормы ежегодного внесения азота в пересчете на азот при одностороннем применении или в составе комплексных (сложных, NPK) удобрений колеблются в среднем от 10 до 120 кг/га, или 1–12 г/м².

Мочевина достаточно быстро подвержена химической и биологической трансформации во внешней среде. Продуктом ее гидролиза (уролиза) на первой стадии является карбонат аммония с возможным выделением аммиака в газообразной форме. В почвах он подвержен нитрификации с образованием нитритов и нитратов, легко мигрирующих и токсичных для обитателей поверхностных вод, теплокровных животных и человека соединений. При анаэробных условиях не исключен процесс денитрификации – выделения окислов азота

в атмосферу (они относятся к парниковым газам). Попадание азотсодержащих веществ в водоемы приводит к развитию сине-зеленых водорослей и уменьшению концентрации кислорода, растворенного в воде, – эвтрофикации, гибели рыбы. В питьевой воде нитраты и нитриты – яды для человека, они приводят к токсическим отравлениям и развитию неизлечимых заболеваний кровяной системы – белокровию. В зимних условиях, при замерзшей почве, весной остатки мочевины при снеготаянии попадают, преимущественно, в поверхностные объекты гидросферы (реки, ручьи, озера, пруды), в почвенные и грунтовые воды.

В Москве 2011 году МГУП «Мосводоканал» оценивал предложения по использованию комбинированных ПГР, содержащих мочевины. В случае возможного поступления в городскую канализацию свыше 50 тыс. т карбамида (или около 25 тыс. т азота) существенно (на 40% к текущему уровню) увеличится нагрузка на канализационные очистные сооружения. Они не имеют технической возможности очистки такого количества биогенных

элементов, что привело бы к увеличению содержания суммарного (общего) азота в уже очищенной воде и невыполнению качественных показателей по всем его формам: азот аммонийных солей, азот нитритов, азот нитратов. По результатам исследований от использования в городе предлагаемого ПГР отказались.

К биогенным элементам относят также фосфор – сточные воды дополнительно очищают не только от азотсодержащих, но и от фосфорсодержащих соединений. Речь идет уже не об «удобрениях» или «биофильных добавках», а об опасном загрязнении окружающей среды.

Формиаты натрия и калия характеризуются более низкой плавящей способностью по отношению ко льду по сравнению с хлоридами натрия и кальция (табл. 3). В объектах окружающей среды трансформируются в гидрокарбонаты и карбонаты – соли угольной кислоты (H_2CO_3).

Хлориды натрия и кальция наиболее широко используются для борьбы с гололедными явлениям в системе зимнего содержания дорог во всем мире. Интенсивное плавление льда и снега может быть обеспечено реагентами, не имеющими в составе малоэффективных дорогостоящих химических продуктов и агрохимикатов, вызывающих экологические риски.

В погодноклиматических условиях России важен рациональный выбор противогололедных реагентов и фрикционных материалов. Все ПГР (или вещества, предлагаемые к использованию в этом качестве) имеют свои достоинства, свои ограничения, а также – возможные недостатки и вероятные негативные последствия. Недопустимы случаи нарушения обоснованных регламентов, завышения и несоблюдения норм распределения, отклонения показателей свойств материалов от требуемых параметров, неконтролируемое распространение реагентов (солей) в окружающей среде. Принципиальное значение имеет система уборки, аккумуля-

ции, сбора и утилизации снежной массы, содержащей ПГР и иные загрязнители, с поверхности ОДХ.

При принятии решений должны рассматриваться и сравниваться не отдельные реагенты (вещества), а конкретные выбранные системы и методы зимнего содержания объектов дорожного хозяйства, предполагающие, в том числе, их использование. С учетом специфики объекта они должны обеспечивать технологическую и экологическую безопасность, а также быть экономически эффективными, что в создавшейся непростой финансовой ситуации приобретает особое, если не первостепенное, значение. Исторический опыт должен помочь сделать оптимальный, с учетом современных требований, выбор.

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