

ХЛОРИД НАТРИЯ В ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫХ РЕАГЕНТАХ

Противогололедные реагенты (ПГР) – твердые сыпучие, твердые увлажненные («смоченные соли») или жидкие (растворы), которые, взаимодействуя со снежно-ледяными отложениями, обеспечивают их плавление (обычно частично) с образованием водных растворов ПГР (солей), имеющих температуру замерзания ниже 0°C. Снег временно становится влажным, содержащим рассолы. Он механически убирается с поверхности объектов дорожного хозяйства (ОДХ), тротуаров или аэродромных покрытий в регламентные сроки.

Явления, происходящие при внесении ПГР в снег при непрерывном перемешивании смеси колесами автотранспортных средств, таковы: соли, контактируя со снегом, образуют раствор, концентрация которого зависит от температуры снега; соляной раствор распределяется по поверхности кристаллов оставшегося снега и образует пленку, которая увеличивает подвижность и взаимное перемешивание кристаллов под действием внешних усилий; благодаря образованию незамерзающей пленки на границах кристаллов снижается коэффициент сцепления (смерзания) снега с дорожным покрытием.

Необходимый технологический эффект при воздействии ПГР на снег достигается благодаря образованию растворов. Появление свободных растворов на дорожном покрытии недопустимо, так как они будут вызывать коррозию деталей транспортных средств, и способствовать неконтролируемому распространению солей в окружающей среде. Снег обладает сравнительно высокой влагоудерживающей способностью. Свободный раствор при внесении ПГР появляется, если масса раствора составляет в среднем более 25% массы снега. Оптимально, когда расчетные дозы солей обеспечивают плавление непосредственно на дорогах не более 12–15% снежной массы.

К ПГР предъявляется целый набор требований. Для их объективной

оценки необходим системный подход и количественные критерии. Число показателей должно быть ограничено и невелико. Критерии были выбраны на основе теории физико-химического анализа (рис. 1, табл. 1, 2).

Предложено оценивать эффективность противогололедных свойств реагентов, используя ряд параметров: по равновесной плавающей

способности реагента по отношению ко льду, которая определяется по политерме плавления льда в фазовой диаграмме системы «Противогололедный реагент – вода» и по температуре эвтектики реагента в системе реагент – вода, то есть температуре полного замерзания раствора. Эта температура определяет возможный теоретический температурный интервал применения реагента. Абсолютные значения реального диапазона «рабочей» температуры на дорожном полотне – значительно меньше, чем полученные при лабораторных испытаниях.

Эвтектическая температура – самая низкая температура замерзания раствора соли. При этом

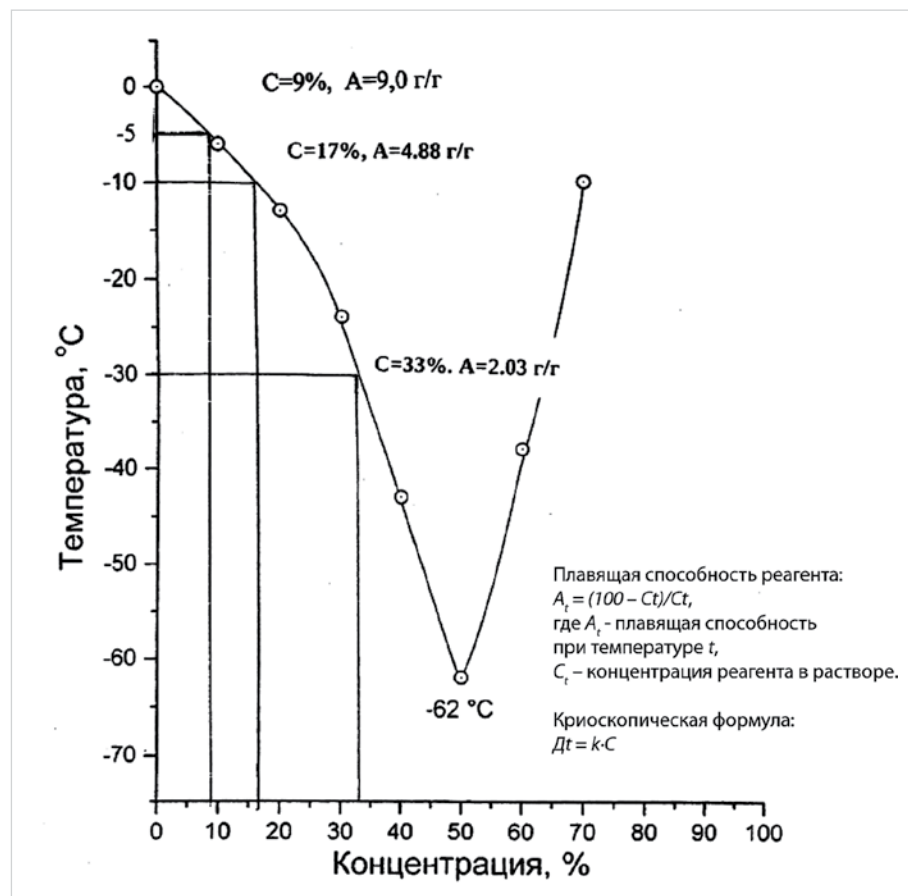


Рис. 1. Критерий оценки эффективности противогололедных реагентов (возможный пример)

раствор имеет так называемую эвтектическую концентрацию. Отклонение от нее – увеличение или уменьшение при указанной температуре – приводит к частичному или полному замерзанию раствора (переход системы в твердую фазу), образованию льда и выпадению солей.

Эвтектика – состав и минимальная температура жидкой фазы (раствора), находящейся в равновесии одновременно с двумя твердыми фазами – льдом и солью.

Плавающая способность реагента по отношению ко льду в равновесных условиях при определенной температуре (обычно -5°C и -10°C) определяется по политерме плавления льда в фазовой диаграмме системы «Противогололедный реагент – вода». Плавающая способность реагента рассчитывается по формуле $A_t = (100 - C_t)/C_t$, где A_t – плавающая способность при температуре t , C_t – концентрация реагента в растворе (рис. 1).

Второй параметр – это температура эвтектики в системе реагент – вода. Поскольку температура эвтектики – это температура полного затвердевания раствора, поэтому ниже этой температуры реагент плавающей способностью не обладает.

Выбранные критерии позволяют сравнивать эффективность противогололедных реагентов любого химического состава.

Согласно известной криоскопической формуле $\Delta t = k \cdot C$, понижение температуры замерзания раствора по сравнению с растворителем пропорционально концентрации раствора – C (k – коэффициент). Перспективными в качестве ПГР должны быть хорошо растворимые соли (хлориды) щелочных и щелочно-земельных металлов, а так же их бинарные композиции.

Техническая соль – хлорид натрия – была и остается их основой (табл. 1, 2).

Соль	Температура эвтектики со льдом, $^{\circ}\text{C}$	Содержание соли в эвтектике, % (по массе)	Плавающая способность по отношению ко льду, г/г, при температуре, $^{\circ}\text{C}$				
			-2	-5	-10	-15	-20
NaCl	-21,2	23,3	24,0	13,3	7,0	4,4	3,5
KCl	-10,6	19,7	15,7	9,1	4,4	0	0
MgCl ₂	-33,6	20,6	26,8	11,5	7,3	5,7	4,8
MgCl ₂ * 6H ₂ O (бишофит)	-33,6	44,0	12,2	5,1	3,0	2,2	1,7
CaCl ₂	-49,8	30,5	21,7	9,9	6,1	4,6	3,9

Табл. 1. Противогололедные свойства хлоридов металлов

Солевая композиция (содержание солей, %)	Температура эвтектики со льдом, $^{\circ}\text{C}$	Содержание солей в эвтектике, % (по массе)	Плавающая способность по отношению ко льду твердой солевой композиции (г/г) при температуре, $^{\circ}\text{C}$	
			-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. 2. Противогололедные свойства двойных солевых композиций, содержащих хлориды натрия и кальция

В ходе изучения ПГР был проведен анализ фазовых равновесий при температурах ниже 0°C в водно-солевых системах, содержащих хорошо растворимые соли, последовательно в двойных системах, (соль – вода), в тройных системах (две соли – вода) и в четверных системах (три соли – вода). Определение противогололедных свойств солей проводилось методом визуально-политермического анализа (ВПА). Работы осуществлялись при партнерстве и на базе ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» (ИОНХ РАН), руководитель – профессор В.П. Данилов.

Были исследованы фазовые равновесия в обширном наборе вод-

но-солевых систем, содержащих хлориды щелочных и щелочноземельных металлов, выявлены соли и солевые композиции, образующие низкотемпературные эвтектики со льдом, определена плавающая способность солей и солевых композиций по отношению ко льду при разных температурах. Проведены коррозионные испытания перспективных солевых композиций по отношению к металлам, цементу и бетону [1, 2, 3].

Хлорид калия образует эвтектику со льдом при температуре минус $10,6^{\circ}\text{C}$. В качестве ПГР он неэффективен. Учитывая, что эта соль – минеральное удобрение для сельского хозяйства (агрохимикат), его использование для борьбы с зимней скользкостью абсолютно

не целесообразно, тем более что обращение агрохимикатов подлечит отдельному правовому регулированию.

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. Существует важный показатель – эффективность действия в первый час после распределения, что, наряду с другими требованиями, объясняет поиск бинарных составов хлоридов.

Отмечается некоторая разница в эффективности действия твердых солей в зависимости от их гранулометрического состава. Мелкокристаллическая поваренная соль взаимодействует со льдом быстрее, чем крупнозернистая, но с течением времени их плавающая способность выравнивается. Жидкие реагенты обладают более высокой скоростью плавления льда, чем сухие. Скорость таяния снега в значительной степени зависит от интенсивности движения автотранспорта на дороге. Машины колесами перемещивают снег с реагентами, создавая наиболее благоприятные условия для плавления.

Существующий парк современной дорожной техники позволяет быстро и дозированно распределять реагенты на дорожном полотне. Имеется возможность применять увлажненный хлорид натрия: 70% твердой соли (NaCl) и 30% раствора хлорида кальция (CaCl₂) 20% (по массе).

Включение жидких и увлажненных ПГР в схему зимнего содержания ОДХ не всегда оправданно по экономическим, технологическим и инфраструктурным возмож-

ностям. Нужны растворы солей, следовательно, мощности и технологии для их производства, емкости для хранения и транспортировки и так далее.

Принципиальное значение имеет поведение реагентов на дорожном полотне в первый час после распределения, а также достижение низкой вязкости растворов (распосолов) в широком диапазоне концентраций и внешних условий. **Избыток реагентов (солей) на полотне не улучшает, а ухудшает ситуацию.**

Выбор альтернатив должен включать рассмотрение не отдельных реагентов (вещества), а различных технологий зимнего содержания ОДХ или пешеходных зон. Растворы (жидкие ПГР) применяются для предварительной обработки дорог до начала снегопада. А во время его используют растворы совместно с твердыми солями, что позволяет осуществить своевременную механическую уборку, оказывая минимальную солевую нагрузку на городскую территорию. Превентивная обработка до снегопада твердыми реагентами неэффективна, поскольку до 80–85% реагентов уносится во время распределения уже с самого полотна под воздействием движущегося транспорта и ветра. Такие реагенты следует применять через 30–40 минут после начала снегопада (когда на дороге уже есть снежная масса), что в условиях мегаполиса невозможно. Особые требования существуют для различных объектов аэропортов.

В случае применения жидких ПГР при распределении на «сухой» асфальт 75–85% остаются на поверхности проезжей части даже в условиях интенсивного трафика. Это оптимально с точки зрения технологической безопасности и предотвращения неконтролируемого распространения солей на территории мегаполисов (крупных городов).

Третьим критерием остается минимизация неконтролируемого распространения веществ

(солей), к которому относится: избыточное использование солей в определенных гидрометеорологических условиях, когда расплавляется свыше 12–15% от имеющегося запаса выпавшего снега. Это приводит в дальнейшем к потерям при распределении ПГР, стоку распосолов в ливневую канализацию, разбрызгиванию при движении и загрязнению самого автотранспорта. Сюда же следует отнести «соленые» аэрозоли, роторную перевалку снега с реагентами на придорожные объекты озеленения, временное складирование его на газонах, «сухие» снегосвалки, применение растворимых солей на пешеходных зонах, тротуарах и остановках общественного транспорта в городах и населенных пунктах.

Немаловажное экологическое значение имеют способы:

- удаления с улично-дорожной сети снежной массы, содержащей реагенты, отходы и иные загрязнители;
- ее аккумуляции;
- временного хранения
- дальнейшей утилизации с полноценной очисткой стоков.

В качестве заключения

Статьи расходов на борьбу с зимней скользкостью составляют существенную часть бюджета на содержание автомобильных дорог – до 40% (и выше) всех затрат.

Для обеспечения прогнозируемого состояния поверхности дорожных одежд, целесообразно использовать монопродукты, когда в состав ПГР входит одно соединение, одно действующее вещество, или бинарные сочетания, эффективность которых будет зависеть от способа производства и применения.

Техническая соль (хлорид натрия) остается основой средств борьбы с гололедными явлениями на поверхности ОДХ в населенных пунктах и вне городов. Рынок ПГР – это на 98% рынок хлорида натрия, что полностью соответствует мировому опыту и результатам его оценки.



Основа зимнего содержания ОДХ – механическая уборка снега и удаление снежно-ледяных образований. Реагенты – средство сделать это возможным, качественным и своевременным.

Объемы использования ПГР растут, обусловленные ими геохимические потоки и сопутствующие экологические риски должны объективно оцениваться. Задача снижения объемов антропогенного поступления солей на любую территорию остается по-прежнему актуальной.

Уменьшение антропогенного воздействия на компоненты окружающей природной среды обеспечивается не столько выбором отдельных реагентов (веществ), а непосредственно конкретных технологий зимнего содержания ОДХ или пешеходных зон, предполагающих в том числе использование различных ПГР, фрикционных материалов (щебня, песка и прочих), механических способов удаления снега и так далее.

В систему оценки важно включить требования к состоянию дорожной сети, специфику городской среды или внегородских маги-

стралей, категорию объектов, их предназначение, предполагаемый трафик, возможные экологические последствия применения определенных норм или объемов ПГР. Сюда же следует отнести результаты текущего почвенно-экологического мониторинга городской среды или природных объектов, примыкающих к магистралям вне населенных пунктов, общую солевую нагрузку на территорию за зимний сезон, период действия выбранной технологии, санитарно-экологические и финансово-экономические ее аспекты, наличие нормативно-правовой базы.

Поведение реагентов в окружающей среде, их воздействие на региональные объекты гидросферы, ландшафты, растительность, городские почвы необходимо учитывать при характеристике геоэкологической ситуации в целом, принятии градостроительных решений, разработке и осуществлении проектов озеленения, модернизации ОДХ и пешеходных зон, организации городского пространства и благоустройства.

Рабочая температура любых твердых ПГР (промышленные

партии) в реальной ситуации использования на дорожном полотне, обычно не ниже минус 12°C. При более низких температурах они не эффективны. Поскольку более 60% площади страны относится к северным территориям или приравненным к ним, в ассортименте средств по борьбе с зимней скользкостью у дорожных организаций должны обязательно присутствовать фрикционные материалы (ПГМ). В основном это пескосоляная смесь (ПСС). Техническая соль (хлорид натрия) в объеме 5–7% по массе здесь выступает не в качестве плавления льда и снега агента, а в качестве антислеживателя, препятствующего смерзанию песка в зимнее время. Это дает возможность равномерно распределять ПГМ на дорожном полотне и поддерживать удовлетворительное состояние проезжей части ОДХ со снежно-ледяными образованиями и (или) при температурах атмосферного воздуха ниже минус 12–15°C.

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

Литература

1. Ачкеева М.В. с соавторами // Противогололедные реагенты на основе ацетатов и хлоридов магния и натрия // Химическая технология. – 2013. – Т. 14. – № 4. – С. 193–199.
2. Ачкеева М.В. с соавторами // О противогололедных свойствах хлоридов натрия, калия, магния, кальция, формиата натрия и солевых композиций на их основе // Химическая технология. – 2014. – Т. 15. – № 3. – С. 139–142.
3. Данилов В.П. // Физико-химический анализ природных солей и водно-солевых систем в Институте физико-химического анализа и в ИОНХ РАН (1918–2018 гг.) // Химическая технология. – 2018. – Т. 19. – № 13. – С. 598–595.