

РАЗЛИЧНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫХ РЕАГЕНТОВ

(ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА)

Противогололедные реагенты (ПГР) – твердые сыпучие, твердые увлажненные («смоченные соли») или жидкие (растворы), взаимодействуя со снежно-ледяными отложениями, обеспечивают их плавление (обычно частичное) с образованием водных растворов ПГР (солей), имеющих температуру замерзания ниже 0°C. Снег временно становится влажным, содержащим рассолы, а снежно-ледяные образования удаляются механически.

Теоретически по своим физико-химическим характеристикам в качестве ПГР могут использоваться хорошо растворимые индивидуальные соли (хлориды, нитраты, ацетаты и формиаты щелочных, щелочноземельных металлов и даже аммония), а так же некие их композиции, включающие органические соединения (карбамид и др.). В последние 15 лет в ФГБУН

«Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук» (ИОНХ РАН) детально исследовал данный вопрос [1–5]. Были изучены фазовые равновесия в обширном наборе водно-солевых систем, а так же проведены коррозионные испытания перспективных солевых композиций по отношению к металлам, цементу и бетону.

Используя физико-химический анализ, предложено оценивать эффективность противогололедных свойств реагента по его равновесной плавящей способности по отношению ко льду и по температуре эвтектики реагента в системе «ПГР – вода». Эвтектическая температура – самая низкая температура полного замерзания раствора. При этом он 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 ми-

Табл. 1. Противогололедные свойства некоторых бинарных и тройных солевых композиций на основании хлоридов (данные ИОНХ РАН)

Солевая композиция	Температура эвтектики со льдом, °C	Содержание солей в эвтектике, % по массе	Плавящая способность по отношению ко льду, г/г, при температуре, °C	
			-5°C	-10°C
NaCl (66,6%) + KCl (33,3%)	-19,0	24,0	11,2	5,7
NaCl (50%) + KCl (50%)	-15,0	22,0	9,9	5,1
NaCl (33,3%) + KCl (66,6%)	-13,0	20,1	9,2	5,0
NaCl (66,6%) + MgCl ₂ (3,3%)	-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 (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
KCl (66,6%) + MgCl ₂ (33,3%)	-12,5	18,5	9,9	5,4
KCl (50%) + MgCl ₂ (50%)	-15,0	18,5	9,9	5,8
KCl (33,3%) + MgCl ₂ (66,6%)	-19,0	19,2	10,9	6,6
KCl (66,6%) + CaCl ₂ (33,3%)	-13,0	20,8	9,0	4,8
KCl (50%) + CaCl ₂ (50%)	-15,0	21,5	9,0	4,9
KCl (33,3%) + CaCl ₂ (66,6%)	-18,0	22,2	9,9	5,4
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

нимальная 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 выбранной температуре (обычно минус 5°C, минус 10°C и т.д.) определяется по политерме плавления льда в фазовой диаграмме системы «ПГР – вода». Рассчитывается по формуле: $A_t = (100 - C_t)/C_t$, где A_t – плавающая способность при температуре t , C_t – концентрация реагента в растворе.

Определение свойств солей проводилось методом визуально-политермического анализа (ВПА). В качестве исходных веществ использовались химические реактивы (хлориды металлов и т. д.) квалификации «чистый для анализа», навески брались с аналитической точностью.

В табл. 1 представлены данные о противогололедных свойствах бинарных и некоторых тройных солевых композиций. При добавлении значительных количеств (33–66%) хлорида калия к хлоридам натрия, магния и кальция противогололедные свойства комбинированного продукта ухудшаются по сравнению со свойствами индивидуальных солей. Повышается температура эвтектики со льдом и уменьшается плавающая способность ко льду. Хлорид калия (KCl) образует эвтектику со льдом при температуре $-10,6^\circ\text{C}$. В качестве ПГР он абсолютно не эффективен. Эта соль – минеральное удобрение для сельского хозяйства (агрохимикат). Его использование для борьбы с зимней скользкостью бессмысленно и экологически небезопасно [6].

В табл. 2 представлены данные о противогололедных свойствах солевых композиций различного состава (двойных, тройных и четверных), содержащих хлориды металлов и формиат натрия.

Добавка больших количеств формиата натрия (50%) к хлориду

Табл. 2. Противогололедные свойства бинарных, тройных и четверной солевых композиций с добавлением солей органических кислот (данные ИОНХ РАН)

Солевая композиция	Температура эвтектики со льдом, °C	Содержание солей в эвтектике, % по массе	Плавающая способность по отношению ко льду, г/г, при температуре, °C	
			-5 °C	-10 °C
NaCl (50%) + NaHCOO (50%)	-24,0	27,0	11,5	5,7
KCl (50%) + NaHCOO (50%)	-20,0	27,5	9,0	4,6
CaCl ₂ (25 %) + NaCl (75%)	-22,0	23,2	11,5	5,7
[CaCl ₂ (25%) + NaCl (75%)] + 3%NaHCOO	-22,0	23,1	11,5	6,4
[CaCl ₂ (25%) + NaCl (75%)] + 5%NaHCOO	-22,0	23,0	11,5	6,5
[CaCl ₂ (25%) + NaCl (75%)] + 7%NaHCOO	-23,0	22,8	12,3	6,7
[CaCl ₂ (25%)+ NaCl (75%)] + 10%KCl	-23,0	22,5	11,5	6,7
[CaCl ₂ (25%) + NaCl (75%)] + 10% KCl + 3% NaHCOO	-23,0	22,1	11,8	6,9
[CaCl ₂ (25%) + NaCl (75%)] + 10%KCl + 5% NaHCOO	-23,0	21,2	11,8	6,9
[CaCl ₂ (25%) + NaCl (75%)] + 10%KCl + 7% NaHCOO	-23,5	21,7	13,3	7,3

натрия приводит к уменьшению плавающей способности солевой композиции по отношению ко льду и некоторому понижению температуры эвтектики. Небольшие добавки формиата натрия (3–7%) к солевой композиции [CaCl₂ (25%)+ NaCl (75%)], добавка 10% хлорида калия, а также добавки совместно формиата натрия (3–7%) и хлорида калия (10%) не оказывают существенного влияния на ее противогололедные свойства.

Для нахождения оптимального состава солевой композиции на основе хлорида натрия и ацетата магния были изучены фазовые равновесия в системе «Mg(CH₃COO)₂ – NaCl – H₂O» с различным массовым соотношением Mg(CH₃COO)₂: NaCl (табл. 3). Предложены возможные составы твердых и жидких противоголо-

ледных реагентов, содержащие ацетат магния и хлорид натрия. Они могут быть получены с использованием природного минерального сырья – бишофита (MgCl₂ · 6H₂O) и галита (NaCl).

Как показывает оценка объема применения ПГР в мире, основную его часть составляют хлориды натрия, кальция, магния. Менее 2% приходится на иные дорогостоящие материалы. Это в основном ацетаты, формиаты, различные композиции, включая комплексные азотсодержащие продукты (нитраты, мочевины (карбамид) и т. д.). Последние не рекомендуется использовать в городах и на магистралях из-за возможного загрязнения объектов окружающей среды [6, 7]. Они обычно применяются исключительно на аэродромах, мостах, путепроводах и сложных инженерных сооружениях, где комплексные

Табл. 3. Противогололедные свойства композиций хлорида натрия и ацетата магния (данные ИОНХ РАН)

Солевая композиция	Температура эвтектики со льдом, °С	Содержание солей в эвтектике, % по массе	Плавающая способность по отношению ко льду, г/г, при температуре, °С	
			-5 °С	-10 °С
Mg(CH ₃ CO ₂)	-29,0	34,5	6,7	4,3
NaCl	-21,2	23,3	13,3	7,0
Mg(CH ₃ CO ₂) + NaCl (2:1)	-28,5	29,8	9,0	5,2
Mg(CH ₃ CO ₂) + NaCl (1:1)	-26,0	27,2	10	5,7
Mg(CH ₃ CO ₂) + NaCl (1:2)	-25,0	25,3	11,4	6,1
Mg(CH ₃ CO ₂) + NaCl (1:2) (25%-ный раствор по массе)	-	-	1,9	0,7

Табл. 4. Противогололедные свойства хлоридов металлов и солей органических кислот (данные ИОНХ РАН)

Соль	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
NaCl	-21,2	23,3	24,0	13,3	7,0	4,4	3,5
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
NaHCOO	-16,0	21,0	19,0	9,0	4,7	3,1	0
KHCOO	-55,0	50,0	15,7	7,5	4,3	2,9	2,2

требования к эксплуатации существенно отличаются, вследствие специфики объектов. В условиях одностороннего использования формиаты натрия и калия характеризуются более низкой плавающей способностью по отношению ко льду по сравнению с хлоридами натрия, магния и кальция (табл. 4).

Хлорид натрия по плавающей способности превосходит любые изученные теоретические химические составы возможных ПГР. Поведение его на дороге и в объектах окружающей среды изучено, понятно и легко прогнозируется.

Приведенные данные характеризуют плавающую способность солей и их композиций в равновесных

условиях. Для их установления необходимо различное время. Эти показатели получаются в лабораторном эксперименте с химически чистыми веществами (солями). Для реального многотоннажного массового производства из имеющихся промышленных компонентов (сырья), транспортировки, накопления и хранения, дальнейшего распределения ПГР на дорожном полотне специальной техникой, они могут служить лишь как прилительные и ориентировочные параметры.

В практике нужен максимальный эффект в первый час после распределения. Скорость взаимодействия имеет принципиальное значение. Процесс растворения любых солей (ПГР) сопровожда-

ется 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. Поэтому оптимальным является сочетание хлорида натрия (85-75%) и хлорида кальция (15-25%) в составе твердых ПГР. Возможно использование простой физической смеси веществ с определенным гранулометрическим составом или так называемый спрессованно-компактированный продукт. Для жидких (28% по массе) растворов: 22% – хлорид кальция и 6% – хлорид натрия.

Появление свободных растворов на дорожном покрытии недопустимо, так как они будут вызывать коррозию деталей транспортных средств и способствовать неконтролируемому распространению солей в окружающей среде (разбрызгивание, стоки в ливневую канализацию, соляные аэрозоли и т. д.). Снег обладает сравнительно высокой влагоудерживающей способностью. Свободный раствор при внесении ПГР появляется, если масса раствора составляет в среднем более 25% массы снега. Оптимально, когда реагенты обеспечивают плавление непосредственно на дорогах не более 12-15% снежной массы. Она механически убирается с поверхности объектов дорожного хозяйства (ОДХ) в регламентные сроки.

Теоретически распределяемые дозы в первую очередь должны учитывать плавающую способность данного ПГР при имеющейся температуре атмосферного воздуха и интенсивность снегопада (количество снежной массы) на дорожном полотне.

Реальная плавающая способность также зависит и от многих других факторов: от направления и силы ветра, температуры дорожного по-

крытия, толщины и плотности льда и снега, величины гранул реагента, равномерности его распределения на полотне и т. д. В случае многокомпонентных продуктов остается проблема обеспечения требуемого оптимального соотношения действующих веществ в грануле ППР. Само гранулирование продуктов в большинстве случаев невозможно, а если возможно – всегда затратно. Иногда применяется прессование, а затем дробление и фракционирование. При механическом смешении солей и веществ (три и более компонентов) эффект от их совместного действия во многом утрачивается.

Мелкокристаллические продукты взаимодействуют со льдом быстрее, чем крупнозернистые. С течением времени их плавающая способность выравнивается. Но чем меньше фракционный состав, тем больше потери твердых ППР при внесении из-за ветровой нагрузки и потоков воздуха от движущегося автотранспорта. Жидкие реагенты обладают более высокой скоростью плавления льда, чем сухие, у них меньше потери. Скорость таяния снега в значительной степени зависит от интенсивности движения автотранспорта на дороге. Машины колесами перемещивают снег с реагентами и создают наиболее благоприятные условия для плавления.

Механическая смесь солей и веществ при транспортировке, хранении и распределении теряет свои характеристики вследствие сегрегации компонентов. Жидкие реагенты могут расслаиваться при транспортировке и хранении, не исключено выпадение компонентов в осадок, нужен периодический барботаж или перемешивание смеси в накопительных емкостях, поддержание постоянной реакции

среды растворов (рН) и т. д. Недопустимо смешение и хранение различных жидких ППР в одной емкости. Отсутствие возможности строгого выполнения этих условий делает нецелесообразным их включение в технологии зимнего содержания ОДХ.

Чем больше компонентов содержит исходный продукт, тем менее предсказуемо его поведение и в реальных условиях в силу высказанных выше причин. Это на практике обычно компенсируют увеличением доз распределения. Негативные организационные, технологические, экономические и экологические последствия очевидны. Избыток реагентов (солей) на дорожном полотне так же вреден и опасен, как их недостаток.

Реальная рабочая температура любых используемых в промышленных масштабах твердых реагентов не ниже -12°C , для жидких это -6°C . При более низких температурах они неэффективны. Результаты многолетних сравнительных исследований показали, что монопродукт – хлорид натрия (техническая соль) является приоритетным, универсальным и высокотехнологичным ППР. Это полностью соответствует накопленному дорожными службами и организациями многолетнему практическому опыту.

Вместо заключения. Основа зимнего содержания ОДХ – качественная и своевременная механическая уборка снега, удаление снежно-ледяных образований, обеспечение должной величины коэффициента сцепления колес автотранспортных средств с дорожным полотном. Реагенты – часть технологии. Статьи расходов на борьбу с зимней скользкостью

составляют существенную часть бюджета на содержание автомобильных дорог – до 40% (и выше) всех затрат.

Хлорид натрия остается основным средством борьбы с гололедными явлениями на поверхности улично-дорожной сети в зимнее время. Рынок ППР для улично-дорожной сети – это на 98% рынок хлорида натрия, что полностью соответствует отечественному и мировому опыту. По эффективности воздействия на снежно-ледяные образования и всему комплексу технологических и экономических характеристик он превосходит любые изученные продукты (химические соединения и их композиции).

Уменьшение антропогенного воздействия на компоненты окружающей среды обеспечивается не выбором отдельных реагентов (веществ), а непосредственно конкретными ресурсосберегающими и природоохранными технологиями зимнего содержания ОДХ или пешеходных зон. Они предполагают: плавление не более 12–15% выпавшего снега на дорожном полотне, отсутствие рассолов на дороге, оперативную механическую уборку снега, экологически безопасную его утилизацию (с очисткой полученных стоков в мегаполисах и крупных городах, запретом на складирование убранного снега на объектах озеленения), а так же возможное разумное применение фрикционных материалов – щебня, песка и прочих.

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.
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.
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.
4. Данилов В.П. с соавторами. Новый противогололедный реагент на основе нитрата кальция // Химическая технология, 2018, т. 19, № 7.
5. Данилов В.П. с соавторами. Гранулированный противогололедный реагент на основе обезвоженных нитратов магния и кальция // Химическая технология, 2018, т. 19, № 2.
6. Хомяков Д.М. Противогололедные реагенты – не агрохимикаты (к вопросу о химическом составе дорожных материалов) // Дорожная держава, 2012, № 38.
7. Хомяков Д.М. Химический состав противогололедных реагентов (к истории вопроса) // Дорожная держава, 2016, № 71.