

А. Кочетков, д.т.н., профессор, академик транспорта, ФГУП «РОСДОРНИИ»

С. Аржанухина, аспирант Саратовского государственного технического университета

С. Розов, ведущий научный сотрудник ФГУП «РОСДОРНИИ»

Растопит снег и лед

Обработка противогололедными материалами (ПГМ) автомобильных дорог и искусственных сооружений на них относится к наиболее важным мероприятиям зимнего содержания дорог с твердым покрытием.

Зимняя скользкость на дорогах зависит как от метеорологических условий, так и от теплофизических свойств дорожных покрытий. Применение ПГМ предупреждает или устраняет скользкость, приводящую к снижению коэффициента сцепления.

Применяемая рядом дорожных служб смесь соли с песком уже морально устарела и абсолютно не соответствует резкому росту интенсивности движения, требованиям безопасности передвижения автомобилей и пешеходов, а также современным санитарно-гигиеническим нормам, закрепленным на законодательном уровне.

Необходимость строгого соблюдения природоохранного законодательства, современные требования государственных и местных органов власти по снижению загрязнений рек и водоемов, повышенные требования по защите сооружений и машин от коррозии привели к поиску более эффективных, чем песко-соляные смеси средств борьбы со снегом и льдом на автомобильных дорогах.

Все методы борьбы с зимней скользкостью направлены на удаление с дорожного покрытия ледяного или снежного слоя с применением химических, механических, тепловых и других методов; предотвращение образования снежно-ледяного слоя или ослабления его сцепления с покрытием — профилактические методы; снижение отрицательного воздействия образовавшейся зимней скользкости.

Дорожные службы применяют также и комбинированные методы: химико-физические (смеси солей с абразивными материалами); химико-механические (распределение ПГМ по поверхности с последующей уборкой рыхлой массы снегоочистителями и т.п.).

Когда требуется экстренно увеличить коэффициент сцепления при температурах настолько низких, что воздействие химических средств замедлено, и когда уборка снега или образовавшегося льда требует значительных усилий в борьбе с зимней скользкостью, дорожные службы применяют абразивные материалы (отдельно или в смеси с химическими реагентами). Хотя в любом случае и они не способны в полной мере обеспечить защиту от обледенения. Единственная функция абразивов — обеспечение коэффициента сцепления, но и она имеет лишь кратковременный характер, т.к. транспортные средства моментально смещают

распределенные абразивные материалы на придорожную полосу. Применение абразивов для защиты от обледенения не дает ощутимых преимуществ.

В связи с высокой стоимостью применения абразивов и последующей очистки от них автомобильных дорог и дренажных систем, а также из-за потенциальной опасности пылевидных частиц, их применение не эффективно для защиты от обледенения. Так, гранитный щебень имеет повышенную эффективную активность природных радионуклидов. Разрушаясь при взаимодействии с колесами транспортных средств и дорожным покрытием, он образует мелкие механические фракции, в том числе пыль. Кроме того, попадая в ливневую канализацию, он значительно уменьшает ее пропускную способность. Щебень в процессе истирания колесами транспортных средств разрушается и образует мелкодисперсные взвешенные вещества, размер частиц которых меньше 10 мкм (PM-10). Эти частицы крайне опасны для людей, поскольку не выводятся из организма. Во многих российских городах весной возникает повышенная запыленность из-за применения абразивов. Многие европейские столицы до перехода на противогололедные реагенты также страдали повышенным содержанием PM-10 в конце зимы и в весной. Общепринятый норматив по PM-10 в Европейском Союзе — 40 мг/м³ в год. В столице Австрии — Вене потребление мелкого щебня постепенно снизилось с 20 тысяч до 3 тысяч тонн.

Химически чистые реагенты, используемые для борьбы с зимней скользкостью, кроме их эффективной способности быстро вступить в реакцию со снегом и льдом, обладают и другими полезными свойствами.

Согласно комплексной почвенно-экологической оценке хлориды кальция и иные противогололедные материалы на их основе оказывают наименьшее негативное воздействие на почву и зеленые насаждения.

Согласно ОДМ «Рекомендации по обеспечению экологической безопасности в придорожной полосе при зимнем



содержании автомобильных дорог» (введены в действие распоряжением Минтранса России от 17.11.2003 № ИС-1007-р), при наличии в дорожном хозяйстве ассортимента противогололедных материалов предпочтение следует отдавать хлористому кальцию, причем химические вещества, в которые он введен, разрешается применять и на металлических, и железобетонных мостах.

Химический и конструктивно-компоновочный состав, а также технология подготовки противогололедных материалов нового поколения определяют их основные эксплуатационные свойства:

- адаптированность к российским климатическим условиям (значительному количеству переходов через температурный «ноль», значительной вариативности параметров системы «дорога – снежно-ледяные отложения – окружающая среда»);
- понижение точки замерзания до температуры, характерной для данного региона в зимние месяцы;
- глубина проникновения – способность проникать сквозь слой льда и нарушать его сцепление с дорожным покрытием;
- плавящая способность, определяющая нормы применения на дорожных покрытиях – способность плавить лед за определенный промежуток времени при определенной температуре;
- длительность эффективного применения;
- вязкость, от величины которой зависит сцепление колес транспортных средств с дорогой, определяющей безопасность применения материала;
- отсутствие посторонних примесей, вызывающих принципиальную неопределенность результатов испытаний на этапах сертификации и приемки-сдачи;
- особенности высыхания растворов реагента на автомобильной дороге, отсутствие следов на дорожном покрытии после уборки;
- отсутствие негативных свойств самопроизвольного образования лужиц на сухом дорожном покрытии из-за притяжения воды;
- соответствие экологическим нормативам, определяющее экологические последствия применения реагентов;
- коррозионная активность к материалам и элементам конструкции транспортных средств и дорожных сооружений, соответствующая установленным нормативам;
- приведенные экономические затраты, определяющие целесообразность применения реагента;
- антислеживаемость, как технологический фактор хранения, транспортировки и распределения;
- возможность равномерного распределения по дорожному покрытию с минимальной погрешностью;
- возможность использования существующей инфраструктуры зимнего содержания (закрытых складов, оборудования и дорожных машин);
- возможность научного и инженерно-технического сопровождения производства и применения.

Особенности механизма воздействия твердых химически чистых противогололедных реагентов на основе хлоридов заключаются в следующем.

При попадании твердого реагента на поверхность образовавшегося на дорожном покрытии льда начинается его растворение и плавление в полученном растворе. Скорость таяния зависит от скорости растворения солей и эвтектической температуры растворов (температуры начала кристаллизации). Скорость таяния в образовавшемся соляном растворе зависит от диффузии ионов из концентрированного соляного раствора в менее концентрированный. Например, чтобы активизировать процесс растворения хлористого натрия (NaCl), необходима энергия. Процесс растворения NaCl идет с поглощением тепла, протекает медленно и начинается после того, как на поверхности кристалла образуется жидкая пленка. Скорость растворения соли можно увеличить несколькими способами, например, предварительно увлажнить NaCl раствором хлористого кальция (CaCl₂).

В процессе плавления льда разбавленные растворы имеют температуру замерзания выше, чем концентрированные и могут замерзнуть, вызывая дополнительную скользкость. Поэтому на практике реагенты рационально использовать при следующих рабочих температурах воздуха.

Для повышения эффективности таяния льда и снега, снижения расхода солей, улучшения физико-механических свойств реагентов создаются компактированные смеси из чистых солей. Научными исследованиями установлено, что смесь из трех частей хлористого натрия и одной части хлористого кальция осуществляет таяние льда быстрее, чем отдельно хлористый натрий, и растапливает льда больше, чем каждая из этих солей отдельно.

Таблица 1. Сравнение термодинамических характеристик противогололедных материалов

№	Реагент	Температура	
		Эвтектическая	Рабочая
1.	Хлористый калий	-10°C	-4°C
2.	Хлористый натрий	-21,2°C	-10°C
3.	Хлористый магний	-33,5 °C	-15°C
4.	Хлористый кальций	-51°C	-34°C

Кроме того, такая смесь проникает в слой льда за 2 часа значительно глубже, чем каждый из этих двух реагентов самостоятельно (рис. 1). Этим самым в широком диапазоне отрицательных температур достигается синергетический эффект, позволяющий повысить эффективность применения противогололедного материала при борьбе с зимней скользкостью и существенно снизить экологическое воздействие на окружающую среду. Уменьшение доли хлористого кальция в реагенте снимает возражения о значительном увели-

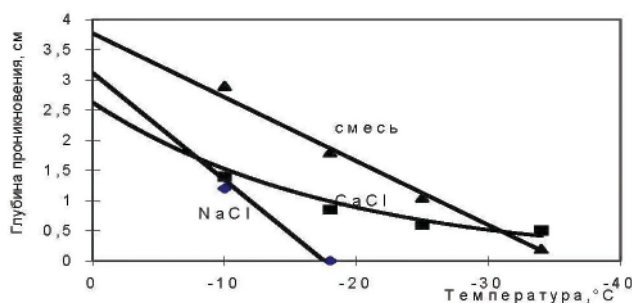


Рис. 1. Глубина проникновения соли в слой льда за 2 часа

чении вязкости раствора и возможном снижении коэффициента сцепления.

Установлено, что растворение CaCl_2 происходит значительно быстрее, чем растворение NaCl .

Причина в том, что CaCl_2 быстро растворим в поглощаемой из воздуха влаги (при температуре воздуха до -9°C абсорбирует влагу уже при относительной влажности воздуха 42%, в то время как NaCl начинает абсорбировать влагу при относительной влажности 76%). Хлористый кальций в твердом состоянии абсорбирует влагу до тех пор, пока не растворится, а в состоянии раствора продолжает абсорбировать влагу до тех пор, пока не достигнет равновесия между упругостью паров раствора и упругостью паров воздуха.

Во время растворения CaCl_2 выделяется большое количество тепла, при этом идет процесс гидратации.

Скорость таяния льда зависит от толщины слоя, его однородности и погодных условий. Толщина льда на покрытии бывает от едва видимой пленки, образованной при понижении температуры, до толстого слоя, образованного при замерзании талой воды и снега. Хотя формулы воды и льда одинаковы, их структуры различаются наличием водородных связей. Структура жидкой воды представляет нарушенный тепловым движением тетраэдрический каркас, пустоты которого частично заполнены молекулами воды. В составе льдоподобного каркаса каждая молекула воды образует одну зеркально симметричную (прочную) и три центрально-симметричные (менее прочные) связи. Первая относится к связи между молекулами воды соседних слоев и остальные к связям между молекулами одного слоя. Молекула воды состоит из атомов водорода и кислорода, соединенных между собой химической ковалентной связью. В свою очередь молекулы воды взаимодействуют друг с другом и связаны водородной связью. Чем больше водородных связей, тем выше плотность воды. Наибольшей плотностью 1 г/см^3 вода обладает при температуре 4°C и нормальном давлении. Лед благодаря пустотам в кристаллической решетке имеет плотность меньше плотности воды. Удельная плотность льда — $0,92\text{ г/см}^3$. Фазовое состояние воды зависит от количества в ее структуре водородных связей. При температуре 0°C разорванных водородных связей в жидкой воде 15%, если разорванных связей нет, то вода находится в твердом состоянии — лед.

При растворении хлоридов в воде происходит сольватация ионов, или электролитическая диссоциация солей по уравнениям:

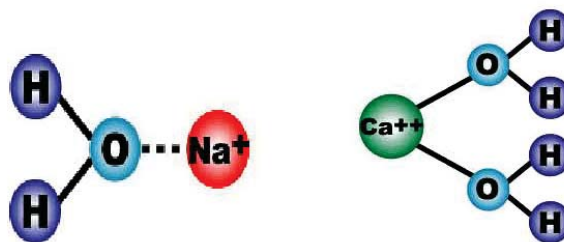
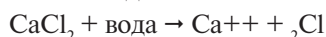
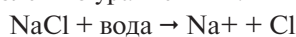


Рис. 2. Схема взаимодействия ионов натрия и кальция с водой

Эти процессы сопровождаются тепловыми явлениями и протекают до наступления динамического равновесия при данной температуре. Ионы кальция или натрия взаимодействуют с молекулами воды и занимают водородные связи, так как ионы и кальция, и натрия более электроотрицательны, чем ионы водорода (рис. 2).

При этом нарушается структура воды (льда).

Это основание для вывода — хлористый кальций при низких температурах более, чем в два раза эффективнее хлористого натрия.

Молекулярная масса NaCl 58,5, молекулярная масса CaCl_2 111, простой расчет показывает, что две молекулы NaCl равнозначны по расходу реагента одной молекуле CaCl_2 .

При попадании реагента на поверхность льда его частицы сначала должны раствориться с образованием раствора, который имеет температуру замерзания ниже температуры замерзания воды. Именно раствор соли, пока его концентрация такова, что температура замерзания ниже температуры плавления льда, растапливает лед. Поэтому скорость таяния льда и снега зависит от скорости растворения солей и эвтектической температуры растворов.

При плавлении льда растворы хлоридов разбавляются, их концентрация падает. Разбавленные растворы имеют температуру замерзания выше, чем концентрированные и могут замерзнуть, вызывая дополнительную скользкость, что особенно характерно при применении хлористого натрия и песчано-солевых смесей на его основе.

Использование CaCl_2 для борьбы с зимней скользкостью проводится при температуре до -34°C . Создание оптимальных смесей хлоридов натрия и кальция позволяет применять реагент при более низких температурах, чем хлористый натрий. Понятно, что NaCl в смеси с CaCl_2 будет растворяться быстрее, повысится его плавающая способность.

Простое механическое смешение хлоридов натрия и кальция не обеспечивает достаточной эффективности из-за неравномерности распределения солей по объему

смеси. Неоднородность гранулометрического состава приводит к сегрегации. Достигнуть равномерного распределения солей можно лишь при условии, что куму-

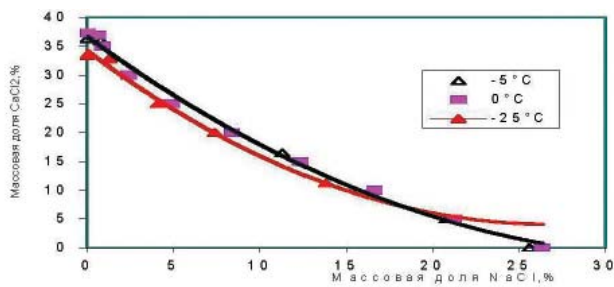


Рис. 3. График совместной растворимости хлоридов натрия и кальция в воде

лятивный процент содержания одинаковых фракций или основное размерное число гранул и кристаллов не будет отличаться более чем на 20% относительных значений. Так, например, технология производства композитного противогололедного реагента, отвечающая современным требованиям, позволяет получить однородную по всему объему смесь химически чистых хлористых кальция и натрия. Поэтому только технология компактирования, а не простое механическое смешивание компонентов обеспечивает требуемый эффект.

Когда CaCl_2 и NaCl применяются в качестве реагента для борьбы с зимней скользкостью совместно, они дополняют друг друга.

В компактированной смеси CaCl_2 абсорбирует влагу из внешней среды, в результате реакции выделяется тепло, совместное воздействие влаги и тепла увеличивает скорость растворения NaCl .

Как видно из приведенных характеристик хлоридов натрия и кальция, компактированная смесь этих солей представляет реагент, максимально отвечающий требованиям, предъявляемым к противогололедному материалу, понижающему температуру замерзания и работающему при температуре до -20°C . За счет экзотермического процесса растворения CaCl_2 возрастает скорость растворения NaCl и таяния льда. Гранулы глубже проникают сквозь лед к поверхности дорожного покрытия, и раствор разрушает сцепление льда и покрытия, что облегчает механизированную уборку льда и снега.

Присутствие кальция в химически чистых реагентах снижает количество ионов натрия и их негативное воздействие на окружающую среду. На основе результатов научных изысканий разработан противогололедный материал нового поколения АЙСМЕЛТ™ с ингибиторами коррозии, рекомендуемый к применению при зимнем содержании дорожных покрытий федеральных, территориальных и городских автомобильных дорог.

С 2004 года АЙСМЕЛТ™ успешно применяется в Москве в объемах до 20 тысяч тонн ежегодно. А в

зимнем сезоне 2007–2008 гг. противогололедный материал АЙСМЕЛТ™ применялся, как единственный твердый многокомпонентный реагент на основе композиции хлористого кальция и натрия с содержанием хлористого кальция 20–25% и хлористого натрия 75–80%.

Размерно-механические и физико-химические параметры реагента обеспечивают равномерное распределение его гранул на дорожном покрытии с минимальными потерями. АЙСМЕЛТ™ имеет самую низкую среди противогололедных реагентов норму расхода при температурах воздуха до -20°C .

Важным преимуществом АЙСМЕЛТ™ является и предельно низкая степень его коррозионной активности. Скорость погружной коррозии образцов из стали 3 в 5%-ом растворе составляет $0,056\text{ г/м}^2\text{час}$, а скорость атмосферной коррозии – до $0,27\text{ мм/год}$. Что убедительно выглядит в сравнении с водопроводной водой – соответственно $0,116\text{ г/м}^2\text{час}$ и $0,264\text{ мм/год}$, и с нормативами ОДН «Требования к противогололедным материалам» – $0,4\text{ мм/год}$.

Выводы

Современные методы борьбы с зимней скользкостью в США, Западной Европе, Москве характеризуется переходом к твердым противогололедным материалам на основе химически чистых реагентов и особенно безводного хлористого кальция.

Отказ от применения технической соли и песчано-солевых смесей на ее основе как основного ПГМ и применение чистых реагентов хлоридной группы (включая многокомпонентные соединения) рассматривается в качестве эффективного мероприятия в борьбе с зимней скользкостью и методом улучшения почвенного покрова, растительности и водоемов.

Присутствие кальция в качестве одного из основных компонентов в ПГМ препятствует ухудшению физико-химических и агрохимических свойств городских почв, так как он относится к весьма подвижным элементам гидрологического режима городских почв придорожной полосы автомобильных дорог.

Представленные физико-химические механизмы взаимодействия реагентов на основе хлористого кальция со льдом обосновывают необходимость перехода на эти современные материалы и технологии зимнего содержания.

Эффективность применения химически чистых противогололедных материалов в значительной степени зависит от технологии их применения.

При соблюдении правильной технологии и своевременного распределения реагентов зимняя скользкость ликвидируется в сжатые сроки. АЙСМЕЛТ™ и технологии его распределения рекомендуются к расширенному применению на автомобильных дорогах всех технических категорий.