

ВИКОРИСТАННЯ КОМПЛЕКСНИХ ПРОТИОЖЕЛЕДНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ БОРОТЬБИ ІЗ ЗИМОВОЮ СЛИЗЬКІСТЮ НА АВТОМОБІЛЬНИХ ДОРОГАХ

*Жебженяк О., ст. групи Д-36т1-20,
Харківський національний автомобільно-дорожній університет
Сєдов А.В., к.т.н., доцент
avs.1708@ukr.net
Харківський національний автомобільно-дорожній університет*

В якості протиожеледних реагентів (ПОМ) найбільш часто використовуються: хлорид натрію (NaCl); хлориди кальцію (CaCl₂), калію (KCl), магнію (MgCl₂).

Крім хлоридів в чистому вигляді при боротьбі із зимовою слизькістю отримали застосування відходи хімічної промисловості, що містять хлориди лужних металів: каїніт природний Стебніковського калійного заводу, що включає хлориди натрію і калію, сульфати магнію, калію і нерозчинні домішки [1, 2].

У різний час були зроблені спроби замінити хлориди на інші речовини. В якості їх було запропоновано використовувати метанол, оцтовокислий калій, карбамід, етиленгліколь, толуол і т.д.

І все-таки, основним протиожеледних реагентом є сіль – хлорид натрію NaCl, оскільки інші реагенти значно дорожче.

Хлорид натрію діє поступово, розплавляючи спочатку поверхню льоду, потім і по всій товщині. Перші три – чотири години її швидкість плавлення менше, ніж у хлориду кальцію.

Ефективність солі обмежена її кліматичними рамками, при мінусовій температурі менше 10 °С, вона перестає діяти [3, 4]. У процесі плавлення льоду розбавлені розчини мають температуру замерзання вище, ніж концентровані і можуть замерзнути, викликаючи додаткову слизькість. Тому на практиці реагенти раціонально використовувати при наступних робочих температурах повітря.

Таблиця 1 – Порівняння термодинамічних характеристик протиожеледних матеріалів

Реагент	Температура	
	евтектична	робоча
Хлористий калій	-10 °С	-4 °С
Хлористий натрій	-21,2 °С	-10 °С
Хлористий магній	-33,5 °С	-15 °С
Хлористий кальцій	-51 °С	-34 °С

Крім цього систематичне використання хлоридомістких протиожеледних матеріалів викликає луцення, викришування поверхні асфальтобетонних та цементобетонних покриттів, корозію металевих і залізобетонних елементів мостів, бордюрів, засоленість ґрунтів прилеглої території тощо.

Тому в даний час актуальним є питання створення нових комплексних протижеледних матеріалів, що дозволяють підвищити ефективність боротьби із зимовою слизькістю.

Найефективнішими є багатокомпонентні реагенти – суміш декількох солей. Вони містять оптимальне дозування хлориду натрію і кальцію, завдяки чому швидко плавлять лід.

При аналізі науково-технічної інформації з питань розробки нових складів протижеледних матеріалів можна узагальнити основні вимоги до хімічного складу, а також технології підготовки сучасних ПОМ нового покоління [6-8]:

- адаптованість до кліматичних умов регіону (кількість переходів температури через нуль, варіативність параметрів системи «дорога – сніжно-крижані відкладення – навколишнє середовище»); зниження точки замерзання до температури, характерної для даного регіону в зимові місяці;

- глибина проникнення – здатність проникати крізь шар льоду і порушувати його зчеплення з дорожнім покриттям;

- плавляча здатність, яка визначає норми застосування протижеледних матеріалів на дорожніх покриттях – здатність плавити лід за певний проміжок часу при певній температурі;

- тривалість ефективного застосування;

- в'язкість розчинів, від величини якої залежить зниження зчеплення колеса транспортного засобу з дорогою, що визначає безпеку застосування матеріалу;

- відповідну встановленим нормативам корозійну активність до матеріалів і елементів конструкцій транспортних засобів і дорожніх споруд;

- здатності суміші не злежуватись, як технологічний фактор зберігання, транспортування і розподілу.

І якщо з технологічними і екологічними властивостями протижеледних матеріалів більш-менш все зрозуміло – виробники навчилися підбирати склади під ті чи інші потреби – залишалася проблема високих втрат ПОМ після їх розподілу. Особливо це стосувалося твердих матеріалів. У 1960 році в США, Австрії та Канаді було проведено широкомасштабні дослідження, які показали, що при розподілі сухих гранул реагенту менше половини його залишається в зоні заданого розподілу і потрапляє на дорожню смугу. Для усунення цих негативних факторів були впроваджені протижеледних матеріали, що складаються з твердої і рідкої частини.

До таких матеріалів можна віднести застосування змоченої солі.

Відомий склад протижеледного матеріалу з базового хлориду металу (наприклад, хлористий натрій), який перед застосуванням змочується розчином іншого хлориду металу (наприклад, хлористого кальцію) в співвідношенні 14:86 або 20:80 (дослідження ГіпродорНІІ, А.А. Михайлова, Доу Кемікела, Р. Ларрімора і ін.).

Глибина проникнення двофазної гранули в два рази вище, а швидкість спрацьовування – швидше, ніж у сухого твердого аналога [9].

При розподілі до 93 % двофазного матеріалу залишається на проїзній частині і лише 7 % потрапляє «не за призначенням». Цифри для сухого аналога – зовсім інші: до 30 % такого реагенту йде з покриття (табл. 2).

При русі автомобілів зі швидкістю 80 км/год 67 % звичайного реагенту йде з дороги, в той час як двофазний реагує на турбулентність лише при швидкості в 100 км/год (табл. 3) [9].

Таблиця 2 – Відсоток ПОМ який зноситься з дорожнього покриття поривами вітру

Швидкість вітру	Класичний ПОМ	Двофазний ПОМ
5 м/с – слабкий вітер (листя і тонкі гілки коливаються)	0 %	0 %
8 м/с – помірний (вітер піднімає пил і папірці)	9 %	0 %
10 м/с – свіжий вітер (гойдаються тонкі стовбури, витягуються великі прапори)	64 %	0 %
12 м/с – сильний вітер (тонкі дерева гнуться, гудуть дроти, неможливо користуватися парасолькою)	73 %	0 %
15 м/с – міцний (гойдаються товсті стовбури дерев, важко йти проти вітру)	100 %	21 %

Таблиця 3 – Відсоток ПОМ який зноситься з дорожнього покриття потокам повітря від автотранспорту

Швидкість вітру, км/год	Втрати, %	
	сухий ПОМ	змочений ПОМ
60	35	0
80	67	0
100	85	63

Науковими дослідженнями встановлено, що суміш з трьох частин хлористого натрію і однієї частини хлористого кальцію здійснює танення льоду швидше, ніж окремо хлористий натрій, і розтоплює льоду більше, ніж кожна з цих солей окремо [9].

Крім того, така суміш проникає в шар льоду за 2 години значно глибше, ніж кожен з цих двох реагентів самостійно (рис. 1).

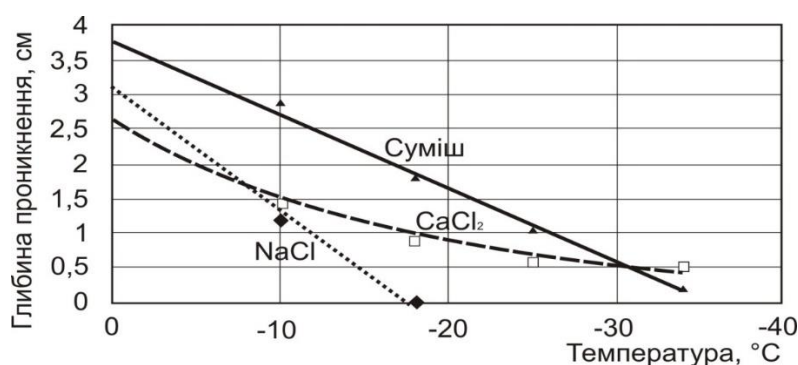


Рисунок 1 – Глибина проникнення солі в шар льоду

Встановлено, що розчинення CaCl₂ відбувається значно швидше, ніж розчинення NaCl. Причина в тому, що CaCl₂ швидко розчинний в волозі, що поглинається з повітря (при температурі повітря до мінус 9 °C абсорбує вологу вже при відносній вологості повітря 42 %, в той час як NaCl починає абсорбувати вологу при відносній вологості 76 %) [9].

Недоліком є високий ризик сегрегації (появі неоднорідностей) в суміші, за рахунок чого на покритті з'являються острівці сніжно-крижаних відкладень, які нерівномірно розтанули, що призводить до високого ризику виникнення дорожньо-транспортних пригод з причини дорожніх умов.

Досягти рівномірного розподілу солей можна лише за умови, що кумулятивний відсоток вмісту однакових фракцій або основне розмірне число гранул і кристалів не відрізнятиметься більш ніж на 20 % відносних значень. Так, наприклад, технологія виробництва композитного протижеледного реагенту, що відповідає сучасним вимогам, дозволяє отримати однорідну по всьому об'єму суміш хімічно чистих хлористих кальцію і натрію. Тому тільки технологія компактування, а не просте механічне змішування компонентів забезпечує необхідний ефект [9].

Крім суміші хлоридів запропонований гранульований протижеледний матеріал, що містить гранули, кожна з яких виконана з внутрішнім ядром з хлористого натрію і зовнішньою оболонкою з хлористого кальцію, при цьому зовнішня оболонка гранули додатково містить інгібітор корозії, при наступному співвідношенні компонентів, масова частка: хлористий натрій 10-90; хлористий кальцій 10-90; інгібітор корозії 0,5-20 (патент №2283336, МПК С09К3 / 18, В01J2 / 16, опубл. 10.09.2006 р).

Недоліком відомого технічного рішення є те, що зовнішня оболонка суцільна і виконана з хлористого кальцію, який найбільш ефективно працює в діапазоні нижче мінус 10 °С [8].

Також відомий склад протижеледного матеріалу, який представляє собою суміш солі (хлористого кальцію) з гліколями (етиленгліколь) і антикорозійними добавками (патент №2196796, опублікований 20.01.2003 р). Однак в якості одного з компонентів цих препаратів виступає гліколь, який є отруйним і дорогим компонентом [8].

Раніше був запропонований склад протижеледного водного розчину, що містить хлористий кальцій, мочевино, інгібітор корозії і воду (патент №2169751, кл. 3 09 К 3/18, опублікований 27.06.2001).

До недоліків цього складу слід віднести недостатньо високий коефіцієнт зчеплення на дрібношорстких і середньошорстких покриттях, різке зниження плавлячої здатності при зниженні температури, неможливість використання при сильному снігопаді [8].

За кордоном часто використовують солі органічних кислот – карбаміди, кальцева-магnezійний ацетат ($\text{CaMg}_2 ((\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2)_6$); ацетатні матеріали ($\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$), або інші органічні реагенти – спирти, гліколи, торф і витяжки з нього, золу [4].

Відомий препарат для видалення льоду, який містить 5-15 % мочевино, 1-5 % одноатомного аліфатичного спирту і 60-70 % полигліколя (заявка Великобританії №2027046, кл. 3 09 К 3/18, 1980 г.).

В ЕР-А-0 483 721 описано рідкий засіб для усунення обмерзання, що складається в основному з води, ацетату лужного та/або лужноземельного металу і спеціальних інгібіторів корозії [5]. Крім того, в US-5 376 293 описані суміші з різних карбоксилатів лужного та лужноземельного металу з довжиною вуглецевого ланцюга від 1 до 3 атомів вуглецю [5].

На підставі вищевикладеного можна зробити висновки:

– сучасні методи боротьби із зимовою слизькістю в США, Західній Європі характеризуються переходом до твердих протижеледних матеріалів на основі хімічно чистих реагентів і особливо безводного хлористого кальцію. Відмова від застосування технічної солі та піщано-сольових сумішей на її основі як основного ПОМ і застосування чистих реагентів хлоридної групи (включаючи багатокомпонентні сполуки) розглядається в якості ефективного заходу в боротьбі із зимовою слизькістю і методом поліпшення ґрунтового покриву, рослинності і водойм;

– проведений аналіз дозволив сформулювати вимоги до протижеледних матеріалів;

– як правило створення комбінованих протижеледних матеріалів направлено на поліпшення їх технічних властивостей або зниження корозійного впливу на метал і цементобетон не враховуючи інші чинники;

– в даний час основними протижеледними матеріалами залишаються матеріали на основі хлоридів натрію, кальцію і магнію із застосуванням різних добавок;

– вибір оптимальних засобів боротьби з ожеледицею та їх кількість слід розглядати з двох позицій: техніко-економічної та екологічної.

Література.

1. Ачкеева М. В., Романюк Н. В., д-р техн. наук Д. М. Хомяков и др. О противогололедных свойствах хлоридов натрия, калия, магния, кальция, формиата натрия и солевых композиций на их основе.

2. Паткина И. А., Розов Ю. Н., Шестаченко А. Ю., Использование солей муравьиной кислоты для улучшения свойств противогололедных материалов // Application of Formic Acid salts to improve the properties of de-icing materials. - Section 4. Inorganic chemistry. – 21-30 с.

3. ДСТУ 8853:2019 Матеріали протижеледні для автомобільних доріг. Технічні умови. Чинний від 2020-07-01. Вид. офіц. Київ : УкрНДНЦ, 2019. 16 с.

4. Материалы для обработки улиц против обледенения // <http://www.arbolit.net/materialy-dlja-obrabotki-ulic-protiv-obledeneniya.html>

5. Загородня Ю.С., Петруша Ю.Ю. Актуальність дослідження протижеледних засобів, що застосовуються на автомобільних шляхах України. URL: [237502405.pdf \(core.ac.uk\)](https://core.ac.uk/doi/pdf/237502405) (дата звернення: 12.03.2023)

6. Шимчук О. П. Вплив протижеледних матеріалів для зимового утримання доріг на навколишнє середовище та безпеку дорожнього руху / О. П. Шимчук // Містобудування та територіальне планування. – 2014. – Вип. 54. – С. 486–490

7. Аржанухина С.П. Выбор требований к противогололедным материалам для зимнего содержания автомобильных дорог мегаполиса / С.П. Аржанухина, А.В. Кочетков, Л.В. Янковский и др. // Вода: химия и экология. – 2013. – №4. – С. 106-115.

8. Климентова А. Жидкие, твердые, двухфазные. Эволюция противогололедных материалов для зимнего содержания дорог // Прогресс Технологий, 2018; <https://proteh.org/articles/24042018-zhidkie-tverdye-dvuhfaznye/>

9. Принцип дії і асортимент протижеледних реагентів. URL: <https://www.systopt.com.ua/article-pryncyp-diyi-i-asortyment-protyozhelednyh-reagentiv> (дата звернення: 12.03.2023).