

Зуева Е.С. (Россия, г. Рязань, Рязанский институт (филиал) Московского политехнического университета)

Zueva E.S. (Russia, Ryazan, Ryazan Institute (branch) of Moscow Polytechnic University)

СОВРЕМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ЗИМНЕГО СОДЕРЖАНИЯ ДОРОГ С ТВЕРДЫМ ПОКРЫТИЕМ MODERN MATERIALS AND TECHNOLOGIES FOR WINTER MAINTENANCE OF ROADS WITH HARD SURFACE

***Аннотация:** рассмотрены физико-химические механизмы действия реагентов на основе хлористого кальция со льдом, которые доказывают необходимость перехода на эти современные материалы и технологии зимнего содержания.*

***Annotation:** the physical and chemical mechanisms of action of reagents based on calcium chloride with ice are considered, which prove the need for a transition to these modern materials and winter maintenance technologies.*

***Ключевые слова:** реагент, дорожное покрытие, зимнее содержание дорог, обледенение, хлорид натрия, хлорид кальция*

***Key words:** reagent, road surface, winter road maintenance, icing, sodium chloride, calcium chloride*

Обработка противогололедными реагентами автомобильных дорог относится к основным мероприятиям зимнего обслуживания дорог с асфальтовым покрытием.

Скользкость на дорогах зависит как от метеорологических условий, так и от температурно-физических свойств дорожного полотна. Применение противогололедных реагентов предупреждает или ликвидирует скользкость, которая приводит к потере сцепления. Смесь соли с абразивными веществами, повсеместно применяемая дорожными органами обслуживания, слишком устарела и совсем не отвечает высокому росту насыщения дорог автомобильным транспортом, правилам безопасности дорожного движения, а также современным нормам охраны окружающей среды.

Необходимость строжайшего соблюдения норм охраны окружающей среды, настоящие требования федеральных и региональных органов власти по снижению загрязнений водоемов, повышенные требования по защите сооружений и машин от ржавчины привели к поиску более продуктивных, чем песко-соляные смеси средств ликвидации гололеда на дорожном полотне.

Методика борьбы с зимней скользкостью целенаправленна на удаление с полотна дорог ледяных или снежных образований с применением химических, физических, тепловых и иных методов. Предупреждающие методы направлены на предотвращение образования снежно-ледяного покрова или ослабления его сцепления с покрытием, понижение негативного влияния образовавшегося слоя льда. Применяются также и совмещенные методы: химико-физические (смеси абразивных материалов с солями); химико-механические (распределение

противогололедных веществ по поверхности дорожного полотна с дальнейшей уборкой образовавшейся рыхлой массы снегоуборочными машинами). В случае, когда необходимо немедленно повысить сцепление при очень низких температурах, при которых действие химических реагентов замедляется, и когда уборка снежного покрова диктует применение больших усилий, дорожные органы обслуживания прибегают к использованию абразивных смесей. Однако даже они полностью не защищают от образования ледяного слоя. Применение абразивных веществ дает лишь кратковременный эффект, поскольку колеса автомобиля быстро выбрасывают данный абразив на обочину. Использование абразивных веществ для предотвращения от ледяного слоя не создает долгосрочного положительного результата.

Большие расходы на использование абразивных смесей и последующей уборки от них дорожного полотна и элементов водоотведения, а также из-за возможной опасности образования пыли, их использование не целесообразно для предотвращения образования гололеда. Например, крошка из гранита обладает высокой степенью активности природной радиации. Она легко превращается в пыль посредством взаимодействия между колесами автомобилей и дорожным полотном. К тому же, при попадании в систему водоотведения, она существенно засоряет ее. Известковая крошка в процессе взаимодействия с колесами автомобилей образует взвешенные частицы мелкой дисперсии, диаметр частиц которых меньше 20 микрон. Эти вещества очень вредны для людей, так как остаются в организме на всю жизнь. В большинстве городов Российской Федерации весной в конце зимы образуется высокая концентрация пыли из-за использования абразивных веществ.

Химически безопасные для окружающей среды вещества, применяемые для борьбы с ледяным покровом, кроме их высокой способности быстро реагировать с гололедом, обладают и иными положительными свойствами.

Исходя из степени влияния на окружающую среду, хлориды кальция и другие средства борьбы с ледяным покровом на их основе в меньшей степени причиняют вред почве и растительности. Принимая во внимание отраслевой дорожный методический документ «Рекомендации по обеспечению экологической безопасности в придорожной полосе при зимнем содержании автомобильных дорог» (введены в действие распоряжением Минтранса России от 17 ноября 2003 года № ИС-1007-р), при наличии в дорожной службе номенклатуры средств борьбы с обледенением основной упор следует делать на применение хлористого кальция [1]. Причем химические реагенты, в которых он используется, допускается наносить как на металлические, так и железобетонных конструкциях.

Химический состав, а также способ приготовления современных смесей и растворов для борьбы с обледенением дорожного полотна определяют их основные свойства эксплуатации (табл. 1).

Таблица 1

Основные эксплуатационные свойства противогололедных веществ

№ п/п	Эксплуатационное свойство	Характеристика
1	Приспособленность к российским климатическим условиям	Количественному значению переходов через температуру 0° С, значительной переменности критериев системы «дорога – гололед – окружающая среда»
2	Глубина проникания	Способность проходить сквозь толщу льда и разрушать его сцепление с дорогой
3	Расплавляющая способность	Способность расплавлять лед за конкретный промежуток времени при конкретной температуре
4	Длительность эффективного применения	Временной промежуток действия конкретного реагента
5	Вязкость	Определяет сцепление колес транспортных средств с дорожным покрытием
6	Отсутствие примесей	Могут вызывать погрешность результатов испытаний на моменте сертификации
7	Способность высыхания	Определяет отсутствие следов на дорожном покрытии после уборки
8	Соответствие экологическим нормативам	Определяет последствия для окружающей среды применения данных веществ
9	Экономическая стоимость	Определяет целесообразность применения материала
10	Антислеживаемость	Технологический критерий хранения, транспортирования и распределения
11	Коррозионное воздействие	Предотвращение образования ржавчины кузовов автомобилей и дорожных конструкций
12	Равномерное распределение	Перевозимого объема противогололедных реагентов хватает на большой участок обрабатываемого дорожного полотна

Принцип действия твердых химически безопасных средств борьбы с ледяным покровом на основе хлоридов описан ниже.

Попадая на обледеневший участок дороги, данное вещество начинает растворяться и расплавляться в образуемом растворе. Быстрота расплавления определяется скоростью реакции солей со льдом и температурой начала образования кристаллов данного противогололедного вещества. Быстрота расплавления в образованном растворе солей определяется переходом ионов из насыщенного раствора соли в менее насыщенный. Хлористый натрий растворяется с поглощением теплоты, реакция идет долго и активизируется после того, как на его кристалле соли появляется жидкая оболочка. Быстроту растворения соли можно повысить несколькими вариантами, к примеру, предварительно смешать раствор хлористого натрия с раствором хлористого кальция (CaCl_2).

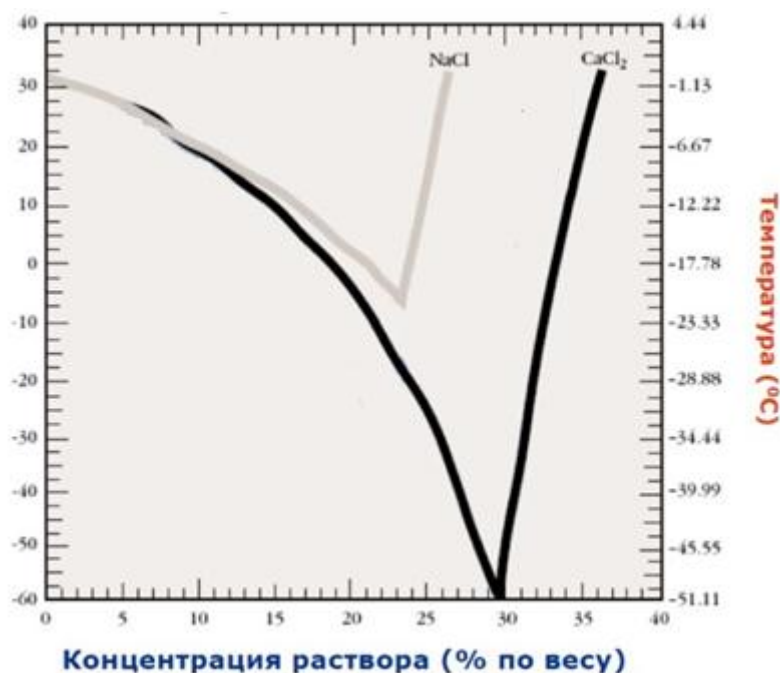


Рис. 1. Диаграмма плавкости противогололедных веществ

Для улучшения эффекта плавления ледяных образований (рис. 1), понижения расхода реагентов, улучшения их физических и механических свойств создаются комбинированные смеси из безопасных солей. Научкой установлено, что смесь из хлористого натрия и хлористого кальция в соотношении 3/1 осуществляет плавление ледяных масс быстрее, чем отдельно хлористый натрий, и расплавляет льда больше, чем каждое из этих веществ по отдельности. К тому же, данная смесь проникает в слой льда за пару часов гораздо глубже, чем каждый из этих двух реагентов отдельно. Тем самым при температурах значительно ниже 0°C достигается взаимоусиливающий эффект, позволяющий повысить целесообразность использования реагента при борьбе с обледенелым дорожным полотном и на порядок снизить опасное влияние на окружающую природу.

Доказано, что растворение хлористого кальция происходит гораздо быстрее, чем растворение хлористого натрия. Все потому, что хлористый кальций быстро растворяется во влажных условиях (при температуре воздуха до -8°C поглощает влагу уже при относительной влажности воздуха 43 %, в то время как хлористый натрий начинает поглощать влагу при относительной влажности 77 %).

Хлористый кальций в твердом агрегатном состоянии поглощает влагу до тех пор, пока не растворится, а в состоянии раствора продолжает поглощать влагу до тех пор, пока не достигнет упругости паров воздуха. Во время растворения хлористого кальция выделяется значительное количество тепла, при этом идет процесс гидратации.

Быстрота таяния льда зависит от толщины его слоя, его однородной текстуры и погоды. Толщина льда на дорожном полотне бывает от прозрачной пленки, образованной при падении температуры, до толстого слоя, образованного при замерзании талой воды и снега. Формулы воды и льда

одинаковы, но их структуры различаются наличием водородных связей. Структура воды в жидкой форме представляет нарушенный тепловым движением каркас в виде тетраэдра, пустоты которого хаотично заполнены молекулами воды. В составе каркаса льда каждая молекула воды образует одну связь осевой симметрии (прочную) и три центрально-симметричные (менее прочные) связи. Первая относится к связи между молекулами воды соседних слоев и оставшиеся к связям между молекулами одного слоя. Молекула воды состоит из атомов водорода и кислорода, соединенных между собой химической ковалентной связью. Так же молекулы воды взаимодействуют друг с другом и связаны водородной связью. Чем больше водородных связей, тем выше плотность воды. Наибольшая плотность 1 г/см^3 воды достигается при температуре 4°C и нормальном давлении. Лед благодаря пустотам в кристаллической решетке имеет плотность меньше плотности воды. Удельная плотность льда – 920 кг/м^3 . Фазовое состояние воды зависит от количества в ее структуре водородных связей. При температуре 0°C разорванных водородных связей в жидкой воде около 16 %, если разорванных связей нет, то вода находится в твердом состоянии, то есть лед.

При растворении хлоридов в воде происходит сольватация ионов или электролитическая диссоциация солей.

Данные процессы сопровождаются тепловыми явлениями и протекают до наступления динамического равновесия при конкретной 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 при этом нарушается структура воды (льда).

Таким образом, хлористый кальций при низких температурах почти в три раза эффективнее хлористого натрия не смотря на разности в стоимости (рисунок 2).

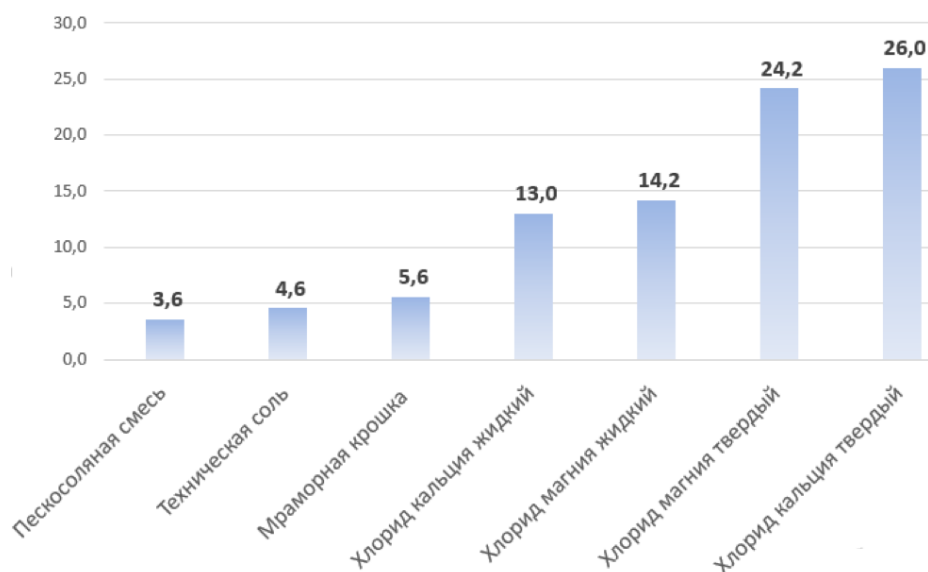


Рис. 2. Цена за килограмм реагента, руб./кг
(по состоянию на февраль 2022 года)

Таблица 2

Физические свойства водных растворов хлористого натрия при низких температурах

Содержание соли в растворе, % (масс.)	Плотность при 15 °С, кг/м³	Температура замерзания, °С	Динамический коэффициент вязкости $\mu \cdot 10^4$, Па·с					Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·К)		
			0 °С	-5 °С	-10 °С	-15 °С	-20 °С	0 °С	-10 °С	-20 °С
0,1	1000	0,0	17,66	—	—	—	—	0,5815	—	—
1,5	1010	-0,9	17,85	—	—	—	—	0,5780	—	—
2,9	1020	-1,8	18,05	—	—	—	—	0,5757	—	—
4,3	1030	-2,6	18,25	—	—	—	—	0,5734	—	—
5,6	1040	-3,5	18,44	—	—	—	—	0,5710	—	—
7,0	1050	-4,4	18,74	—	—	—	—	0,5687	—	—
8,3	1060	-5,4	19,13	23,05	—	—	—	0,5664	—	—
9,6	1070	-6,4	19,62	23,74	—	—	—	0,5641	—	—
11,0	1080	-7,5	20,21	24,43	—	—	—	0,5606	—	—
12,3	1090	-8,6	20,80	25,21	—	—	—	0,5582	—	—
13,6	1100	-9,8	21,48	26,09	—	—	—	0,5559	—	—
14,9	1110	-11,0	22,37	27,17	33,45	—	—	0,5536	0,5187	—
16,2	1120	-12,2	23,25	28,35	34,92	—	—	0,5513	0,5164	—
17,5	1130	-13,6	24,33	29,72	36,79	—	—	0,5489	0,5140	—
18,8	1140	-15,1	25,60	31,20	38,75	47,77	—	0,5466	0,5117	—
20,0	1150	-16,6	26,88	32,77	40,81	50,13	—	0,5443	0,5094	—
21,2	1160	-18,2	28,25	34,43	43,07	52,78	—	0,5420	0,5071	—
22,4	1170	-20,0	29,63	36,40	45,62	55,82	68,67	0,5408	0,5059	0,4768
23,1	1175	-21,2	30,41	37,47	47,09	57,49	70,44	0,5396	0,5047	0,4757
23,7	1180	-17,2	31,39	38,55	48,66	59,35	—	0,5385	0,5036	—
24,9	1190	-9,5	32,96	40,71	—	—	—	0,5361	—	—
26,1	1200	-1,7	34,73	—	—	—	—	0,5338	—	—
26,3	1203	0,0	35,02	—	—	—	—	0,5338	—	—

Таблица 3

Физические свойства водных растворов хлористого кальция при низких температурах

Содержание соли в растворе, % (масс.)	Плотность при 15 °С, кг/м³	Температура замерзания, °С	Динамический коэффициент вязкости $\mu \cdot 10^4$, Па·с				Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·К)			
			0 °С	-10 °С	-20 °С	-30 °С	0 °С	-10 °С	-20 °С	-30 °С
0,1	1000	0,0	17,76	—	—	—	0,5815	—	—	—
5,9	1050	-3,0	19,82	—	—	—	0,5675	—	—	—
11,5	1100	-7,1	22,96	—	—	—	0,5524	—	—	—
16,8	1150	-12,7	27,66	43,65	—	—	0,5350	0,504	—	—
17,8	1160	-14,2	28,74	45,13	—	—	0,5303	0,500	—	—
18,9	1170	-15,7	29,92	46,70	—	—	0,5257	0,497	—	—
19,9	1180	-17,4	31,20	48,46	—	—	0,5210	0,493	—	—
20,9	1190	-19,2	32,77	50,72	—	—	0,5164	0,490	—	—
21,9	1200	-21,2	34,43	53,27	86,13	—	0,5117	0,486	0,465	—
22,8	1210	-23,3	36,20	56,11	90,15	—	0,5071	0,484	0,463	—

Молекулярная масса NaCl – 58,44; молекулярная масса CaCl₂ – 111,08; несложный расчет показывает, что две молекулы хлористого натрия равнозначны по расходу материала одной молекуле хлористого кальция. При

попадании материала на поверхность льда его частицы поначалу должны раствориться с образованием раствора, который имеет температуру замерзания ниже температуры замерзания воды. Именно раствор соли, пока его концентрация такая, что температура замерзания ниже температуры плавления льда, растапливает лед. Поэтому быстрота таяния льда и снега определяется скоростью растворения солей и температурой растворов. При расплавлении льда растворы хлоридов разбавляются, их концентрация снижается. Разбавленные растворы имеют температуру замерзания выше, чем насыщенные и могут замерзнуть, вызывая дополнительное скольжение, что особенно характерно при применении хлористого натрия и песчано-солевых смесей на его основе [3].

Использование хлористого кальция для борьбы с зимней скользкостью проводится при температуре до -35°C . Изготовление наилучших смесей хлоридов натрия и кальция позволяет применять реагент при более низких температурах, чем хлористый натрий. Понятно, что хлористый натрий, смешанный с хлористым кальцием, будет растворяться быстрее, повысится его плавающая характеристика. Когда CaCl_2 и NaCl применяются в качестве материала для борьбы с зимней скользкостью вместе, они взаимоулучшают друг друга. В комбинированной смеси хлористый кальций поглощает влагу из внешней среды, в процессе протекания реакции выделяется тепло, совокупное воздействие влаги и тепла увеличивает скорость растворения хлористого натрия.

Из представленных характеристик хлоридов натрия и кальция (таблица 2, 3), комбинированная смесь этих солей представляет материал, высоко отвечающий требованиям, предъявляемым к противогололедному реагенту, снижающему температуру замерзания и работающему при температуре до -21°C . За счет экзотермического процесса растворения хлористого кальция возрастает быстрота растворения хлористого натрия и таяния льда. Частицы глубже проходят сквозь лед к поверхности дорожного покрытия, и раствор разрушает сцепление льда и покрытия, что облегчает уборку льда и снега с помощью машин.

В настоящее время методика борьбы с зимней скользкостью в городах Российской Федерации характеризуется переходом к твердым противогололедным реагентам на основе химически чистых веществ и в частности безводного хлористого кальция.

Отступление от применения технической соли и песчано-солевых смесей на ее основе как основного противогололедного материала и применение чистых реагентов хлоридной группы (включая комбинированные соединения) рассматривается в качестве эффективного мероприятия в борьбе с зимней скользкостью и способом улучшения окружающей среды.

Наличие кальция в качестве одного из основных компонентов в противогололедном материале блокирует ухудшение физических и химических свойств почв населенных пунктов, поскольку он относится к подвижным веществам гидрологического режима почв населенных пунктов придорожной полосы дорог с твердым покрытием.

Данные физико-химические механизмы действия реагентов на основе хлористого кальция со льдом доказывают необходимость перехода на эти современные материалы и технологии зимнего содержания.

Библиографический список

1. Основные средства [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://os1.ru/article/7905-tehnologii-i-mashiny-dlya-zimnego-soderjaniya-gorodskih-dorog>
2. Реагент-обзор [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://reagent-obzor.ru/reagent/calcium-chloride-solid>
3. Евразийская соляная компания [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.esolk.ru/o-kompanii/poleznaya-informatsiya/protivogololednye-reagenty-istorija-primenenija-obrabotka-vred-polza/>