**Справочная информация противогололедных реагентах**

В зимний период для предотвращения зимней скользкости дорожно-коммунальные службы широко применяют противогололедные материалы и реагенты. Обработка улично-дорожной сети населенных пунктов необходима для повышения коэффициента сцепления колес с дорожным покрытием и облегчения уборки снежных масс с целью снижения количества травм пешеходов и аварийных ситуаций на автомобильных дорогах.

Противогололедные материалы (ПГМ) подразделяются на твердые, жидкие и комбинированные материалы. ПГМ включают: жидкие, твердые и двухфазные противогололедные реагенты (ПГР); фрикционные противогололедные материалы (ФМ); комбинированные противогололедные материалы (КМ) [1].

Фрикционные (абразивные) противогололедные материалы (ФМ) применяются для улучшения сцепления с поверхностью путем увеличения шероховатости поверхности, но они не воздействуют на снежные массы и нерастворимые или слаборастворимые в воде. Фрикционные материалы подразделяются на несколько типов: природные (природный - речной и карьерный песок; дробленый); каменные материалы (щебень и гранитная крошка); техногенные материалы (доменный шлак и зольные отходы); специализированные фракционные смеси.

При применении ФМ важен фракционный размер (2-5 мм) и равномерность распределения на поверхности. Согласно ГОСТ Р 58427-2020 п.5. Технические требования, таблица 2 – Показатели характеристики ФМ, не допускается слипание частиц и содержание частиц в гранулометрическом составе размер частиц свыше 8 мм (доля частиц размером от 5 до 8 мм – не более 10%). С 01.06.2024 года содержание в составе ФМ частиц размером менее 1 мм должно быть менее 5%, а также не допускается содержание пылевидных и глинистых частиц [1].

К основным преимуществам применения ФМ относятся:

* Доступность и низкая себестоимость;
* Могут применяться в различных климатических условиях;
* Отсутствие токсического воздействия на живые организмы и человека;
* Вследствие нерастворимости (сбой растворимости), отсутствие химического загрязнения сточных вод, почв и воздействия на зеленые насаждения;
* Не вызывают коррозию металла и бетонных конструкций.

К основным недостаткам применения фрикционных материалов можно отнести:

* Смешивание талых снежных масс, что увеличивает их массу и затрудняет плавление;
* Крупные фракции могут приводить к повышенному износу асфальтового и бетонного покрытия сооружений, а также механическому повреждению транспортных средств;
* Мелкий размер частиц не приносит положительного эффекта сцепления с дорожным покрытием и приводит к переносу воздушными потоками на значительные расстояния с образованием пылевого навеса;
* Частицы забивают водоотводящие трубы ливневой канализации;
* За счет отсутствия химического воздействия на снежные массы, требуется их постоянное добавление на улично-дорожные сети;
* Очистка улично-дорожных сетей.

Для плавления или изменения температуры замерзания снежных, ледяных и снежно-ледяных масс на улично-дорожных сетях применяют химические противогололедные материалы - противогололедные реагенты (ПГР), например, на основе хлоридов, формиатов и других видах солей.

В схеме (рис.1) приведена классификация ПГР по их агрегатному состоянию.

Противогололедные реагенты (ПГР)

Двухфазные (ПГРдф) - противогололедный реагент, представляющий собой комбинацию двух активных фаз (твердой и жидкой), образующих один противогололедный реагент.

Твердые (ПГРт) – противогололедный реагент в твердом агрегатном состоянии, имеющий одно, два или более основных действующих веществ.

Жидкие (ПГРж) – противогололедный реагент в жидком агрегатном состоянии, имеющий одно, два или более основных действующих веществ.

Рис. 1 Классификация противогололедных реагентов по агрегатному состоянию

Основные химические вещества, которые применяют против зимней скользкости для понижения температуры замерзания воды, обеспечения и ускорения плавления снежно-ледяных отложений и проникновения сквозь слои снега, для снижения их силы замерзания с дорожным покрытием применяют представлены на Рис.2:

Химические ПГМ

Твердые

Жидкие

Хлориды

Нитраты

Природные рассолы

Карбамиды

Ацетаты

Рис.2 Классификация химических противогололедных материалов

В таблице 1 приведены основные недостатки и преимущества применения химических противогололедных материалов и их температура применения [2, 3, 4].

Таблица 1 – Температура, недостатки и преимущества применения ПГР.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **ПГМ** | **Химическая формула** | **Температура применения** | **Недостатки** | **Преимущества** |
| Бишофит | MgCl2· 6H2O | до -20ºC | * не используется в чистом виде в ПГМ; * обладает высокой коррозийной активностью; * обладает повышенной вязкостью; * имеет высокий расход; * обладает повышенной гигроскопичностью; * агрессивно воздействует на ОС; * обладает накопительным эффектом в водах и почвах. | * плавит снежные массы и ледовой покров быстрее чем, вещества из той же группы; * предотвращает образование наледи. |
| Хлористый кальций | CaCl2 | -30ºC | * короткое время воздействия на снежные массы (3 часа); * из-за гигроскопических свойств поверхность дороги остается влажной; * создает пленку на поверхности дороги, увеличивая тормозной путь автотранспорта; * оказывает агрессивное воздействие на дорожное покрытие и на ОС. | * имеет гигроскопичные свойства; * низкий расход реагента (за счет экзотермической реакции с водой); * обладает высокой скоростью плавления льда и снега; * обладают низкой коррозийнной активностью; * не токсичен для человека. |
| Хлористый натрий  (Галит/ «техническая соль») | NaCl | до -15ºC | * агрессивное воздействие на лакокрасочные покрытия транспортных средств, на металлические конструкции и на обувь горожан; * химические ожоги лап животных; * засоление почвы; * утрата газонного покрытия. | * обладает низкой себестоимостью; * высокой доступностью и быстродействием в борьбе с наледью и смежными массами; * не имеет вредных примесей; * обладает высокой степенью растворимости в воде и других жидкостях. |
| Хлорид калия | KCl | до -12ºC | * оказывает негативное воздействие на ОС; * маленькая рабочая температура. | * доступность и невысокая стоимость; * хорошо растворим; * имеет хорошую плавильную способность. |
| Нитраты  (кальция, магния) | Ca(NO3)2  Mg(NO3)2 | до -12ºC | * высокая стоимость; * маленькая рабочая температура; * не имеют применения на проезжей части; * оказывают негативное воздействие на ОС (накапливаются в почве). | * обладают высокой степенью растворимости; * обладают высокой скоростью плавления льда и снега; * имеют низкие гигроскопичные свойства; * обладают низкой коррозийнной активностью. |
| Формиаты  (калия, натрия) | KHCO2;  HCO2Na | до -5ºC | * высокая стоимость; * маленькая рабочая температура; * не применяются в чистом виде, только в качестве добавки к основному ПГРж. | * обладают высокой степенью растворимости; * обладают низкой коррозийнной способностью – являются ингибиторами коррозии; * не оказывают негативного воздействия на ОС и живые организмы. |

Исходя из технических характеристик противогололедных реагентов, наибольшее применение получили хлористый натрий, хлористый кальций и хлористый калий. В зависимости от погодных условий, для снижения расхода и повышения эффективности в борьбе с зимней скользкостью в ГОСТ 33387-2015 рекомендуется смачивание хлорида натрия в 20-25% растворе хлорида кальция, или бишофита или другими ПГР с пониженной температурой замерзания воды в количестве 20-30% от общей масс ПГМ [2, 5].

Все выше перечисленные противогололедные реагенты согласно ГОСТ 12.1.007-76 по степени воздействия на организм человека относятся к веществам умеренно-опасным (3 класс опасности) или малоопасным (4 класс опасности [6]. Химические противогололедные материалы, которые применяются на территории населенных пунктов, не должны обладать сильно или умеренно выраженной аллергенной активностью и воздействием на кожные покровы, не вызывать агрессивного воздействия на окружающую среду, металлические и бетонные конструкции и на изделия из резины.

При применении жидких ПГР важно учитывать его показатель качества (вязкость реагента), который определяет возможность равномерного распределения (разбрызгивания) по покрытию. Данный показатель воздействует на коэффициент сцепления, при пониженной вязкости реагента снижается коэффициент сцепления за счет изменения температуры плавления снежных масс. При этом если увеличить вязкость раствора происходит затруднение равномерного разбрызгивания дорожной техникой.

Двухфазные противогололедные реагенты содержат растворимые химические действующие вещества в твердом и жидком состоянии для обеспечения более эффективного плавления льда. Соотношение жидкой и твердой фаз в двухфазных противогололедных средствах регламентировано ГОСТ Р 58427-2020 и имеет соотношение 70-80% твердой фазы к 30-20% жидкой или 60-70% твердой к 40-30% жидкой фазы.

На соотношение массовой доли фаз влияют климатические условия и температура, при которой целесообразно применение реагента для плавления снежных масс и льда. ПГРдф и ПГРж в основном применяют на проезжих частях улично-дорожной сети населенных пунктов.

Комбинированные противогололедные материалы (КМ) представляют собой многокомпонентные сыпучие (твердые) средства, которые имеют в составе не менее фрикционного материала и не менее одного противогололедного реагента (например, пескосоляная смесь). Комбинированные ПГМ должны обладать всеми свойствами фрикционных материалов и химический ПГМ одновременно, то есть обеспечивать шероховатость и сцепление с дорожным покрытием и плавить снежные массы. В зависимости от зоны применения на улично-дорожной сети, КМ имеют два основных вида соотношения химических противогололедных материалов (ПГР) и фрикционных материалов (ФМ):

* для пешеходных зон - доля ПГР составляет 5-15% к ФМ 75-95%;
* для остальных зон - доля ПГР составляет 20-30% к ФМ 70-90%.

**Влияние противогололедных реагентов на строительные конструкции мостов, металлы и дорожное полотно**

К наиболее распространенному ПГМ относится пескосоляная смесь, в которой в качестве ПГР используется хлорид натрия (NaCl). Применение пескосоляной смеси имеет ограничение, например, на территориях школьных и дошкольных учреждений, железобетонных мостах и других металлических сооружениях.

Маслянистость, характерная для некоторых ПГР, в наибольшей степени проявляется при превентивной обработке покрытия высококонцентрированными реагентами, либо по окончанию снегопада - по мере испарения водной составляющей и увеличения плотности реагентов. Результатом высыхания таких ПГР является образование плотных, трудно разрушаемых на выступающих частицах, лишенных микрошероховатости, пленок. Опасность движения по таким покрытиям усугубляется тем, что по внешнему виду они не отличаются от сухих чистых поверхностей, обладающих высокими значениями коэффициента сцепления. Погодные условия также изменяют значения коэффициента сцепления дорожных покрытий, увлажненных реагентами: при понижении температуры воздуха значения коэффициента будут уменьшаться по причине увеличения вязкости реагентов; при выпадении осадков случае их быстрого таяния коэффициент сцепления будет повышаться в результате снижения плотности и вязкости раствора ПГР [7].

ПГР достаточно эффективно решают проблему образования наледи и плавления снежных масс, но нередко поднимается вопрос об их агрессивном воздействии на металл. Автовладельцы, при прохождении технического обслуживания, часто получают заключения от автомастеров о коррозии кузова и ходовых частей автотранспорта. Некоторые соли, в том числе хлориды, которые используют в качестве химических ПГМ, оказывают агрессивное воздействие на металл. В результате исследований было выявлено, что раствор противогололедных реагентов являются сильной агрессивной средой для автомобильных дисков. Также установлено и агрессивное воздействие на объекты улично-дорожной инфраструктуры, малые архитектурные формы, представляющие собой металлоизделия, которые через пару зимних сезонов приходится зачастую заменять (демонтировать) из-за внешних воздействий (агрессивного влияния) в виде песчано-солевых реагентов.

Металлы, покрытые защитным слоем, корродируют меньше, чем металлы без защитного слоя. Эта разница сильно видна на стальных пластинах. Пластины из стали, как с покрытием, так и без, наиболее сильно подвергаются агрессивной среде всех противогололедных реагентов, участвующих в испытании, по сравнению с пластинами из алюминия, как с покрытием, так и без. Значит штампованные и кованые автомобильные диски, сделанные из стали, подвергаются большему влиянию противогололедных реагентов, чем литые алюминиевые диски [8].

Вследствие чрезмерного использования реагентов может происходить отключение электроснабжения, т.е. на проводах оседают хлориды, которые попадают на них из атмосферного воздуха.

В связи с этим, очень важным является вопрос о том, каким образом хлоридные противогололедные реагенты попадают в атмосферный воздух, а затем и на элементы контактной сети воздушных линий. Было проведено исследование по идентификации механизма попадания противогололедных хлоридных реагентов в атмосферу и пришли к выводу, что сыпучие реагенты попадают в воздух вследствие массопереноса.

Предположили, что хлориды поступают в атмосферу в результате массопереноса, происходящего за счет движения воздушных масс (в частности - ветров).

Хлоридные сыпучие антигололедные реагенты находятся на открытой местности и образуют аэрозоли, которые способны перемещаться на различные расстояния с определенной интенсивностью. Самым распространенным механизмом переноса будет конвективный перенос [9].

При разрушении материалов, входящих в состав опор, проводов, тросов и прочего, будут ожидаемо возникать аварийные ситуации, способные привести к человеческим жертвам. Падение опор, например, влечёт за собой не только выход из строя сети электрификации, механические повреждения близлежащих объектов и нанесение травм людям, но и поражение последних электрическим током из-за обрыва проводов. Разрушение бетонных опор, способное привести к их падению, – это неизбежный исход при применении хлоридных ПГР на объектах, связанных с грузо- и транспортными перевозками.

Полученные экспериментальные данные подтверждают: разрушение металлических элементов воздушной линии (ВЛ) контактной сети электрификации при интенсивной коррозии может привести к аварийным ситуациям в результате повреждения опор и других металлических конструкций. проведены исследования влияния хлоридных ПГР на элементы ВЛ контактной сети, изготовленные из меди (провода, биметаллические тросы) в условиях, приближенных к реальным Воздействие хлоридов на медь происходит при повышенных температурах. С увеличением концентрации модельных растворов характер повреждений становится более разрушительным, число их также увеличивается. Такие повреждения приводят к разрыву контактного провода. А разрыв провода, как известно, ведёт к авариям [10].

Как показали проведенные исследования, критериальной оценкой коррозионной устойчивости и долговечности дорожных бетонов может служить механическая долговечность контактной зоны, зависящая от адгезионной прочности. При этом процессы контактных взаимодействий на границе «заполнитель - растворная часть» должны быть рассмотрены с позиции кинетической теории прочности с учетом комплексных факторов воздействия внешней среды (попеременного замораживания - оттаивания), что позволяет прогнозировать стойкость структуры асфальтобетона в атмосферных условиях, вызывающих разрушения покрытий дорог.

В результате проведения экспериментальных исследований по влиянию противогололедных реагентов на изменение прочностных показателей асфальтобетона при попеременном замораживании-оттаивании в растворах противогололедных реагентов получены зависимости, которые свидетельствует о том, что прочность асфальтобетона после 100 циклов замораживания-оттаивания в 5%-ом растворе хлорида натрия снижается в 1,3раза. Анализ изменения физико-механических свойств асфальтобетона дают основание предполагать, что химические реагенты воздействуют непосредственно на границу раздела фаз высококонцентрированной дисперсной системы - «битум-поверхность минеральных частиц», что приводит к нарушению контактного взаимодействия и уменьшению действующих элементарных связей в микроструктуре асфальтобетона [11].

Зарубежные исследования показали, что хлорид-ионы могут проникать в дорожное покрытие, вызывая растрескивание дорожного покрытия, повышенную проницаемость и сниженную прочность на сжатие, что в конечном итоге приводит к значительному снижению эксплуатационных характеристик дорожного покрытия. Использование противогололедного реагента увеличило жесткость асфальта при ползучести на 15-50%. Это снизило скорость ползучести на 3-11%, что указывает на то, что противогололедное средство ухудшило стойкость асфальта к растрескиванию при низких температурах, что привело к хрупкости асфальта и ухудшению способности к релаксации напряжений.

Это связано со значительной разницей в воздействии различных противогололедных средств на характеристики асфальта при низких температурах. Антиобледенитель ухудшил противоусталостные характеристики асфальта.

Это могло быть связано с проникновением ионов соли из раствора противогололедного средства в асфальт, что нарушило молекулярную связь и увеличило содержание твердого асфальтена. Следовательно, асфальт стал более хрупким, что снизило его усталостные характеристики. использование противогололедного средства снизило прочность асфальтобетонной смеси на расщепление на 10% -40% по сравнению с исходной, что указывает на значительное ухудшение характеристик при высоких температурах.

Раствор NaCl оказал наиболее выраженное влияние на прочность при раскалывании среди трех противогололедных средств. Возможно, это произошло из-за растрескивания поверхности раздела между слоем асфальта и заполнителем, вызванного расширением кристаллизации антиобледенителя в условиях замораживания-оттаивания. Трещины позволили большему количеству воды проникнуть в асфальтовое вяжущее и в целом в асфальт, что снизило прочность на раскалывание.

Противогололедное средство существенно повлияло на устойчивость асфальтобетонной смеси к растрескиванию при низких температурах. Использование противогололедного реагента увеличило модуль жесткости асфальтобетонной смеси при изгибе на 6-20%, что указывает на ухудшение устойчивости к растрескиванию при низких температурах.

Возможно, это произошло из-за проникновения раствора хлористого противогололедного реагента в поры образца, что снизило адгезию между компонентами асфальтобетонной смеси во время цикла "мокрый-сухой". В результате прочность асфальтобетонной смеси на растяжение при изгибе снизилась, а модуль жесткости при изгибе увеличился.

Воздействие растворов противогололедных реагентов на асфальтобетонную смесь в основном было вызвано эмульгированием. Эмульгирование уменьшило содержание асфальта, снизило прочность асфальтобетонной смеси при изгибе и повысило жесткость модели при изгибе.

Концентрация противогололедного реагента сильно влияла на модуль жесткости смеси при изгибе, и тенденция менялась в зависимости от различных циклов изменения массовой доли [12].

Проникая в микродефекты структуры асфальтобетона, вода способствует адсорбционному понижению прочности материала (эффект Ребиндера) за счет снижения поверхностной энергии стенок трещины и ослабления контактных структурных связей у вершины трещины по мере ее развития. Еще более разрушительно действие воды, замерзающей в порах асфальтобетона или в порах содержащегося в нем каменного материала.

Замерзающая вода, увеличиваясь в объеме, вызываете большие напряжения в стенках пор. В результате этого могут возникать микротрещины, вновь заполняющиеся при оттаивании водой.

Помимо ее расклинивающего действия, усиливающегося под действием переменных нагрузок транспортных средств, замерзающая в микротрещинах вода способствует развитию процесса разрушения структуры асфальтобетона. Было установлено, что воздействие противогололедных реагентов способствует изменению группового состава нефтяных дорожных битумов.

При этом происходят процессы, аналогичные процессам, протекающим при старении вяжущего – переход масел в смолы, смол в асфальтены. В зависимости от длительности пребывания битума в агрессивной солевой среде этот переход ускоряется. Анализ исследований и химических процессов, протекающих при воздействии противогололедных средств с асфальтобетоном и его компонентами, показывает, что разрушение структуры материала может протекать различным путем. Это зависит от состава асфальтобетона и свойств компонентов, группового и химического составов битума, генетических и петрографических особенностей составляющих каменного остова и многих других структурно-механических характеристик [13].

Главными источниками воздействия хлоридов на железобетонные автомобильные мосты являются утечка хлоридов через стык, крупные и мелкие брызги от движения. Зафиксировано различие в проникновении хлора в сухих и влажных зонах. Выявлена зависимость проникновения хлора от высоты. Исследования образцов раствора во влажной зоне свидетельствуют о том, что увеличения количества проникающих хлоридов не произошло и максимальная концентрация хлора не увеличилась. Однако глубина, на которой наблюдается максимальная концентрация хлора, со временем увеличилась, т. е. хлориды проникли в образцы.

Напротив, образцы раствора в сухой зоне свидетельствуют об увеличении концентрации хлора со временем. Воздействие хлоридов в сухой окружающей среде у дорог в основном происходит в виде крупных и мелких брызг (аэрозоли), возникающих в процессе движения транспорта. Сильное воздействие хлора было обнаружено и на поверхностях, расположенных напротив полос с интенсивным утренним движением, или на подветренной стороне [14].

Одной из наиболее распространенных агрессивных эксплуатационных сред для многих конструкций инженерных сооружений является агрессивная хлоридсодержащая среда. Вследствие хлоридной коррозии являются основной причиной снижения долговечности и целостности железобетонных конструкций. На основе анализа состояния железобетонных мостов основной причиной разрушения мостов является коррозия арматуры, инициированная проникновением хлоридов.

Моделирование поведения железобетонной мостовой конструкции, подвергающейся совместному действию механической нагрузки и хлоридсодержащей среды, показывает: о характере деформации конструктивного элемента (стержень, балка, плита, оболочка); экспериментальные данные свидетельствуют, что проникание происходит по механизму активированной диффузии; деформирование бетона и арматуры; деградацию свойств материалов.

Железобетонный элемент (свая) находится в сжатом состоянии, вызванном нагрузкой, то если действие хлоридов симметрично относительно главных осей инерции сечения и не приводит к изменению положения центра тяжести.

Если же хлориды действуют несимметрично, то возникает несимметрично распределенная по сечению наведенная неоднородность бетона, приводящая к изменению положения центра тяжести и центрально-сжатый железобетонный элемент станет внецентренно сжатым. Проведенные исследования позволяют отметить, что воздействие хлоридсодержащей среды приводит не только к наведенной неоднородности бетона железобетонного элемента, но и может привести к изменению силовой схемы работы элемента. То есть железобетонные элементы, работавшие в условиях центрального сжатия, могут стать внецентренно сжатыми, а элементы, работающие в условиях прямого поперечного изгиба, могут начать работать в условиях косого изгиба. Следовательно, при расчете железобетонных конструкций в условиях хлоридной агрессии следует анализировать кинетику изменения неоднородности свойств во времени под действием хлоридов и вызванное этим изменение напряженно-деформированного состояния [15].

**Влияние противогололедных материалов на строительные конструкции: стены, цоколи, фасады, фундаменты**

В зимний период городская среда содержит в своем составе пыль и аэрозоль гигроскопических солей, которые негативно воздействуют на исторические здания и сооружения. Попадая на ограждающие конструкции, соли растворяются и, в виде растворов, проникают в толщу стенового массива. Со временем они способны накапливаться и заполнять поровое пространство стеновых материалов, изменяя теплофизические свойства последних и вызывая отказы по эксплуатационным качествам. Соли имеют отличающиеся физико-химические характеристики, поэтому они могут оказывать различное влияние на изменение теплофизических свойств стенового материала, условия фазового перехода перовой влаги, процессы и масштабы влагонакопления. Известно, что наличие солевых компонентов в стеновом материале повышает его гигроскопичность и влагосодержание, что связано с гигроскопичностью введенных солей, а также изменяет величину паропроницаемости и влагопроводности. Кроме того, накопление солей в твердой фазе повышает коэффициент теплопроводности стеновых материалов за счет более высокого коэффициента теплопроводности кристаллической соли [16].

Наиболее подвержены негативному воздействию ПГМ на основе солей цокольные этажи и фундаментные основания зданий исторически сложившейся застройки, в центральной части города.

Такие здания чаще облицованы известняком и гранитом. У многих исторических зданий есть известняк как компонент их строительства в каменной кладке. Соль является одной из причин, почему исторические здания имеют тенденцию разрушаться с течением времени. Разрушение вызвано циклом смачивания и сушки. Когда порода пористая, как известняк, она позволяет жидкостям проникать в породу. Эти жидкости могут содержать соль.

Затем, когда происходит сушка, соль кристаллизуется. По мере того как эти кристаллы накапливаются в крошечных порах в скале, они в конечном итоге начинают раздавливать породу, вызывая трещины и разрушение.

Известняк чрезвычайно чувствителен к повреждению солью по причине его мягкой и пористой структуры. Карбонат кальция, являющийся частью химического состава известняка, подвергает его повышенному риску разложения при воздействии соли. Когда это вещество подвергается воздействию кислот, которые могут поступать из ряда источников окружающей среды, оно начинает превращаться в сульфаты или соли. Это ускоряет разрушение породы.

Также со стороны кирпичной кладки могут образовываться «высолы». Высолы представляют собой высохший белый соляной налёт, возникающий на стенах домов. Высол образуется из-за выноса водой на поверхность фасада солей, ранее содержащихся в кирпиче, кладочном растворе, в результате миграции растворённых солей из-за протечек, неправильной гидроизоляции фундаментов, вследствие выпадения сильно загрязнённых атмосферных осадков и т.д. Высолы на фасадах нарушают не только эстетичный внешний вид, но и угрожают его разрушением. В большинстве случаев высолы - это водорастворимый сульфата натрия, соединение чрезвычайно гигроскопичное. Образующийся при соединении с водой кристаллогидрат существенно увеличивается в объёме и оказывает расклинивающее усилие в микропорах, приводя к трещинообразованию и разрушению поверхностного слоя фасада. Постепенно соли вымываются, а по образовавшимся каналам и порам в поверхностный слой проникает конденсат или дождевая вода, растворяющие следующий солевой слой. В зимний период вода превращается в лёд, который опять оказывает расклинивающее действие в микропорах. Повторяясь циклически, данный процесс приводит к потери фасадными материалами гидрофобных свойств и лавинообразно нарастающему разрушению [17].

При воздействии на бетон водной среды может происходить разрушение бетона, характеризующееся I, II или III видом коррозии бетона. Агрессивность жидкого противогололедного материала ПГМ оценивается по степени его влияния на морозостойкость поверхностных слоев бетона. За меру агрессивности воздействия жидкого ПГМ на цементобетон принята способность образцов сохранять состояние (отсутствие трещин, отколов, шелушения поверхности и др.) и массу при многократном переменном замораживании-оттаивании в растворе ПГМ [18].

Механизм разрушающего воздействия на бетоны различен. Это достаточно сложные физические, химические и физико-химические процессы. При воздействии хлорных ПГР выделяют физико-химический характер разрушения бетонов, а именно - капиллярное всасывание.

Такой механизм будет характерен для следующих конструкций из бетона: пешеходных мостов (имеются в виду мосты через автомобильные магистрали, но не через водные преграды), пешеходных железнодорожных мостов и переходов. Эксплуатация данных конструкций осуществляется без градиента давления, т.к. они не находятся под напором воды и не погружены в воду постоянно, как, например, мосты через реки.

Перенос агрессивных веществ в теле бетона осуществляется за счёт диффузии в отсутствии градиента давления, но при наличии градиента концентрации. Диффузионные процессы развиваются во всём диапазоне имеющихся в бетоне пор - от нескольких ангстремов до нескольких миллиметров. Данный перенос осуществляется за счет капиллярных сил.

Ряд исследований, доказывающих, что механизм проникновения растворов хлоридов в тело бетонов при использовании ПГР происходит именно за счет капиллярных явлений, капиллярного всасывания. Понять механизм процесса очень важно, т.к. эти знания помогут управлять процессом, варьируя различными физико-химическими параметрами. Был проведен ряд экспериментов, которые доказали, что разрушение бетонов происходит именно за счет капиллярного всасывания.

Хлориды, именно за счет капиллярного всасывания, проникают в тело бетона и, взаимодействуя с его составляющими, образуют растворимые соли. Эти соли, вымываясь из бетона, и приводят к его разрушению [19].

Выполненные обследования ряда мостовых сооружений показали, что в зонах протечек воды или увлажнения атмосферными осадками основная причина повреждений бетона как материала заключается в понижении его морозостойкости. В поверхностных слоях бетона выявлено наличие значительного количества хлоридов - в ряде случаев до 4% от массы цемента в расчете на хлор-ион. При этом проникновение хлоридов наблюдалось в конструкции элементов не только проезжей части и тротуаров, подвергаемых непосредственному воздействию солей, но и пролетного строения, опор [20].

Хлорид-ионы в отличие от ионов сульфатов и магния в процессе диффузии во внутренний объём бетона связываются в малорастворимые соединения лишь частично. Из-за коррозионного поражения арматуры фактическая долговечность эксплуатирующихся железобетонных конструкций в агрессивных условиях, содержащих хлорид-ионы, во многих случаях имеет в несколько раз меньшую нормативную долговечность.

Проникая в железобетонные конструкции, хлорид – ионы вызывают коррозию арматуры, нарушение сцепления арматуры с бетоном, образование и развитие коррозионных продольных трещин вдоль несущей арматуры, с последующим снижением несущей способности конструкций. Поперечные трещины в защитном слое бетона оказывают большое влияние на долговечность железобетонных конструкций. Они являются легитивными конструктивными элементами, по которым агрессивная среда поступает к поверхности арматуры.

С учётом положений механики разрушения твёрдого тела силовые трещины оказывают определяющее влияние на интенсификацию процесса коррозии арматуры при увеличении ширины поперечной трещины в бетоне более критического значения раскрытия.

Коррозия арматуры в поперечной трещине бетона возникает в результате локальной депассивации её поверхности, из-за нарушения сцепления стальной арматуры с бетоном и последующей ликвидации стабильности существования пассивирующих сталь оксидных пленок.

Образующиеся продукты электрохимической реакций на поверхности арматуры и механическая кольматация полости поперечных трещин твёрдым составом агрессивной среды, способствуют затуханию коррозионных процессов на арматуре в постоянно раскрытых поперечных трещинах бетона с шириной раскрытия до 0,4 мм. Заполненная соответствующими материальными отложениями, диффузионная проницаемость поперечной трещины с шириной раскрытия 0,2 мм уменьшается в 3 раза.

Снижение диффузионной проницаемости полости поперечной трещины повышает пассивацию стальной арматуры, за счёт восстановления высокой щелочности поровой влаги на границе бетон – арматура. Периодическое увлажнение железобетонных конструкций вызывает наибольшую скорость протекания коррозионного процесса арматуры в зоне влияния поперечных трещин [21].

Приведенные научные исследования показывают, что воздействие ПГР на металлические элементы автотранспорта, линий электропередач, мостов, тоннелей, железобетонных конструкций приводит к образованию коррозий, вследствие чего происходит их разрушение. Разрушение конструкций социально-значимых, транспортных и энергетических компонентов урбосреды может приводить к возникновению рисков в области обеспечения безопасности жизни и здоровья населения, а также экономическим рискам при проведении плановых и срочных ремонтных работ, и при ликвидации и устранению последствий разрушения.

Для минимизации агрессивного воздействия «технической соли» на лакокрасочные покрытия, металлические конструкции, цементобетон и окружающую среду (водные объекты, почвы, зеленые насаждения) к пескосоляной смеси добавляют ингибиторы коррозии (формиаты) и биофильные добавки, а для мостовых сооружений разработаны и применяются бесхлорные ПГР на основе формиатов, ацетатов, карбамидов. Также данные ПГР считаются экологически чистыми, то есть не должны оказывать негативного воздействия на компоненты природной среды (почву, воду, зеленые насаждения и т.п.) и конструктивные элементы улично-дорожной сети (мосты, ограждения, покрытия и т.п.) [22].

Такие сложные многокомпонентные ПГМ, не смотря на современные разработки с целью снижения коррозийнной активности и экологических рисков, из-за своего основного продолжают оказывать негативное воздействие противогололедных реагентов на дорожное полотно, металлические и бетонные конструкции и экологические системы.

В зимний период фрикционные материалы (дробленый щебень) измельчаются, под действием шипованных шин автомобилей и изнашивают дорожное покрытие, а также образуется пыль. Согласно исследованиям, каменный материал увеличивает износ дорожного покрытия на 12%. Образующиеся твердые частицы в воздухе, относящиеся по размеру к группе РМ 10 (менее 10 мкм), негативно воздействуют слизистые оболочки и легкие человека.

Зарубежные дорожные службы в последние годы широко применяют химические противогололедные материалы на ацетатной основе. Температура применения ацетатных ПГР составляет до -30°С. Ацетаты вызывает низкую коррозию металлических элементов мостов, ограждений, дорожных знаков и других конструкций. В течение 1980-х и 1990-х годов, исследования в США, позволило сделать вывод: ацетаты является доказанным низкокоррозионным противогололедным средством по отношению к стали, особенно к алюминиевым сплавам. Более поздние испытания химических препаратов, проведенные в Великобритании, показали, что ацетаты являются некорродирующим материалом в отношении стальной арматуры в цементобетоне и может задерживать начинающуюся коррозию, вызванную предшествующим использованием каменной соли (*NaCl*) в качестве противогололедного материала. Испытания показали, что содержание ацетатов в смеси с хлоридами в соотношении 20 % на 80% - приводило к снижению коррозии на 60 - 80 % [23].

**Воздействие противогололедных реагентов на здоровье населения и на компоненты экологической системы**

По итогам проведенных острых и подострых экспериментов определены приоритетные пути воздействия противогололедных материалов на здоровье населения, изучено кожно-резорбтивное и аллергенное действие препаратов на организм теплокровных животных (крыс, мышей, морских свинок, кроликов).

Показано, что все реагенты вне зависимости от химического состава в максимальной дозе оказывали выраженное токсическое действие на организм теплокровных животных, проявляющееся в изменении ряда показателей периферической крови, биохимических показателей сыворотки крови, печени и почек, морфологических показателей.

Однако наиболее выраженное токсическое действие на организм животных оказывали препараты, основой которых является хлорид кальция. Изучение влияния ПГМ на специфические иммунологические показатели выявило слабо выраженные иммунотоксические свойства веществ в высоких дозах, что проявляется в виде угнетения гуморального звена иммунитета у экспериментальных животных, а нативные препараты обладают раздражающим действием на слизистую оболочку глаз кролика, проявляющимся в гиперемии конъюнктивы выраженностью в 3 балла, отеком век в 2 балла.

Оценка возможного аллергенного действия ПГМ в эксперименте сенсибилизации организма лабораторных животных показала, что все ПГМ в высоких дозах способны вызывать гиперчувствительность замедленного типа, проявляющуюся в раздражающем действии на кожные покровы. В качестве индикаторных заболеваний из болезней органов дыхания населения были выбраны бронхиальная астма и аллергический ринит.

Отмечен также рост заболеваемости астмой и аллергическим ринитом в группе подростков в возрасте от 15 до 17 лет. Первичная заболеваемость астмой увеличилась практически в 2 раза. Отмечен также рост случаев контактного дерматита практически в 2 раза в этой группе населения. Первичная заболеваемость среди взрослого населения не имеет такой выраженной динамики.

Рост первичной заболеваемости органов дыхания и аллергической патологии кожи среди детского населения не случаен, так как дети особенно уязвимы перед экологическими угрозами в период их роста и развития иммунной системы [24].

Современные исследования показывают, что воздействие ПГМ приводит к засолению почв и накоплению тяжелых металлов в ней (например, соединения свинца, хрома, никеля и т.д.). Со сточными водами с проезжей части автодорог противогололедные реагенты попадают в почву, а также во время обслуживания дорожными службами при временном складировании снежных масс на газоны и обочины дорог [25].

Хлоридные компоненты не поддаются биологическому разложению, не участвуют в естественных биологических процессах и не адсорбируются на поверхностях минералов [26].

Хлориды были обнаружены на значительно расстоянии от кромки улично-дорожной сети (до 10 м). Наибольшая концентрация хлоридов была зафиксирована на расстоянии 6 метров. Длительное воздействие и повышенное накопление хлоридов приводит снижению воздухо- и влагопроницаемости почв, увеличивая ее засоление и плотность. Вследствие чего возникают негативные последствия для зеленых насаждений. В результате повышенного содержания хлоридов у растений замедляется рост, появляются коричневые и опавшие листья/хвоя, происходит отмирание ветвей и преждевременная гибель растений [27].

Эксперименты показывают, что повышенная фитотоксичность растворов ПГМ на газонные травы, а также обеднение почв вследствие их засоления приводит к деградации травянистых растений и повышению экологических рисков в данной зоне [28].

В ходе полевых исследований на территории г. Москвы зафиксировано подщелачивание почв, а также отмечено засоление почв средней степени. При засолении почв был зафиксирован рост тонкопылеватой фракции (мелкой пыли), что может негативно сказываться на состоянии атмосферного воздуха [29].

Корреляция данных связи о состоянии древостоев расположенных вдоль автодорог, интенсивности движения автотранспортных средств, количественном применении ПГМ в зимний период, показывает прямую зависимость. Оседание пыли содержащей хлориды на побегах и хвое вызывает обезвоживание и повреждение (ожоги) частей растений, изменение анатомической структуры, снижение количества хлорофилла [30].

За период мониторинга 2004–2021 г.г. анализ полученных данных состояния растений вдоль автодорог показал, что наиболее подвержены негативному воздействию из всех оцениваемых пород: черная ольха, липа, ель и береза, ольха; менее подвержены: клен, сосна и вяз. Оценка проводилась по среднему индексу жизненного состояния деревьев [31].

Вещества, применяемые в качестве ингибиторов коррозии в составе ПГР, могут оказывать токсическое воздействие на окружающую среду, за счет содержания в них тяжелых металлов, органические и неорганические вещества [24]. Органические вещества в составе ингибиторов коррозии для разложения активно потребляют кислород, что приводит к снижению его концентрации в компонентах природной среды (почвах и водных объектах) [35].

Большая часть информации об исследованиях воздействия на окружающую среду противогололедных реагентов на основе ацетата посвящена ацетату кальция-магния (CMA). Исследования моделирования показали, что концентрация CMA в стоках с автомагистралей составляет от 10 до 100 мг/л, с максимальной концентрацией 5000 ppm. ПГР на основе ацетата диссоциируют в воде [36]. При разложении ацетаты потребляют кислород, при повышении температуры (от 10ºC до 20ºC) возрастает показатель биологического потребления кислорода (БПК), который компенсировалась в течение 5-10 дней после попадания ацетатов в воду. При низких температурах воды (около 2ºC) разложение ацетатов занимало порядка 100 дней. Моделирование процессов разложения и воздействия ацетатов на окружающую среду, показало, что концентрация ацетатов в сточных водах будет находиться в пределах 10-100 ppm, с максимальной концентрацией вещества 5000 ppm. Также исследования показали, что при температуре 20ºC и концентрации вещества 100 ppm содержание кислорода в воде близко к нулю. На 50% снижается концентрация растворенного кислорода при содержании ацетата в концентрации равной 10 ppm [37].

Существует много отечественных и зарубежных исследований негативного воздействия противогололедных реагентов на различные компоненты окружающей природной среды. Следует проявлять особое внимание выбору химических ПГМ для борьбы с зимней скользкостью, их рациональному дозированию и, при этом, они не должны существенно оказывать негативное воздействие на окружающую среду.

**Список источников:**

1. ГОСТ Р 58427-2020 Национальный стандарт Российской Федерации «Материалы противогололедные для применения на территории населенных пунктов. Общие технические условия» от 01.12.2020;
2. ОДН 218.2.027-2003 Отраслевые дорожные нормы «Требования к противогололедным материалам» от 16.06.03;
3. ГОСТ Р 59204-2022 Национальный стандарт Российской Федерации «Дороги автомобильные общего пользования. Противогололедные материалы» от 01.08.2022;
4. Новикова О.К. / Влияние противогололедных реагентов на качественный состав талых сточных вод с селитебной территории. / Экологический вестник Северного Кавказа. Т.14, №3. 2018. С. 61-64;
5. ГОСТ 33387-2015 Межгосударственный стандарт «Дороги автомобильные общего пользования. Противогололедные материалы. Технические требования» от 04.09.2019;
6. ГОСТ 12.1.007-76 Межгосударственный стандарт «Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования» от 01.01.1977;
7. Ветрова В.В. / Автореферат «Влияние антигололедных реагентов на дорожные условия и безопасность движения на автомагистралях». 2006;
8. Антропова И. А., Боржкова Е.М., Меньшиков В.В. / Исследование коррозионного влияния противогололедных реагентов на металл для производства автомобильных дисков. / Успехи в химии и химической технологии. Том XXIX №2. 2015;
9. Попов В.Г., Сухов Ф.И., Чурюкина С.В., Дусеев Д.И. / Идентификация влияния хлоридных противогололедных реагентов на контактную сеть воздушных линий электрификации наземного транспорта / Международный научно-исследовательский журнал. №7 (61). Часть 3. 2017. С. 65-68;
10. Попов В.Г., Чурюкина С.В., Боландова Ю.К. / Аварийные риски на электросетях из-за противогололёдов. Мир транспорта. / № 16 (6). 2018. С.154-167;
11. Строганов Е.В., Меренцова Г.С. / Влияние антигололедных реагентов на коррозионную устойчивость асфальтобетонных покрытий автомобильных дорог. / Журнал «ползуновский вестник», №1. 2011. С. 273-276;
12. Пинг Ли, Вэньцзю Пэн, Яньлун Хань, Бин Ван, Чжаохуэй Лю, Вэй Ли, Ваньфэн Вэй. / Влияние противогололедных веществ на эксплуатационные характеристики асфальтобетонного покрытия аэропорта. / Ссылка на интернет-журнал https://translated.turbopages.org/proxy\_u/en-ru.ru.f2c310a2-6792ad8d-c468f09a-74722d776562/https/www.frontiersin.org/journals/materials/articles/10.3389/fmats.2023.1231483/full. 2023;
13. Котлярский Э.В., Воейко О.А. / Механизм воздействия агрессивных факторов на асфальтобетон и причины разрушения структуры асфальтобетона при его работе в дорожных покрытиях. / Сборник научных рудов МАДИ. 2008. С. 84-100;
14. Еонович С.Н., Прасол А.В. / Воздействие хлоридов на железобетонные конструкции: моделирование проникновения в бетон. / Журнал «Наука и техника», №2. 2012. С.34-38;
15. Гарибов Р.Б., Овчинников И.И. / Моделирование влияния хлоридсодержащих сред на железобетонные мостовые конструкции. / Вестник СГТУ. 2014;
16. Ельчищева Т.Ф. Автореферат диссертации по строительству, 05.23.01, диссертация на тему: Повышение эксплуатационных качеств ограждающих конструкций реконструируемых промышленных зданий при воздействии солей. 2000;
17. Солодовник А.О., Лазукина О.О. / Реставрация фасада архитектурно-исторического здания на примере металлургического колледжа / Сетевое издание «Современные проблемы науки и образования». 2013;
18. Лебедева К.Ю. / Коррозийной активности противогололедных материалов на цементобетон. / Международный научный журнал «Символ науки». №9. 2015. С. 92-94;
19. Попов В.Г., Чурюкина С.В., Дусеев Д.И. / Механизм разрушения бетонов при воздействии на них хлоридных антигололедных реагентов. / Евразийский Союз Ученых (ЕСУ) №5 (26). 2016. С.121-124;
20. Минин А.В. Автореферат «Повышение долговечности мостов в агрессивных средах за счет использования эффективных химических и эмульсионно-минеральных материалов». 2002;
21. Мигунов В.Н., Овчинников И.Г., Шамшина К.В. / Влияние жидких хлоридсодержащих сред и переменной эксплуатационной нагрузки на деформационные свойства железобетонных элементов и характеристики коррозионного поражения арматуры в расчётных поперечных трещинах бетона. / Интернет-журнал «Науковедение». Том 7, № 6. 2015;
22. ОДМ 218.5.006-2008 Отраслевой дорожный методический документ «Методические рекомендации по применению экологически чистых атигололедных материалов и теологий при содержании мостовых сооружений» от 10.09.2008;
23. Ю.Н. Розов, С.Ю. Розов, О.В. Френкель / Автомобильные дороги и мосты противогололедные материалы для борьбы с зимней скользкостью на автомобильных дорогах и городских улицах. Обзорная информация / Выпуск 4. 2006;
24. Водянова М.А., Ушакова О.В., Донерьян Л.Г., Евсеева И.С. / Проблема применения и оценки противогололедных препаратов в условиях мегаполисов. / Сетевое издание «Современные проблемы науки и образования» №5. 2018;
25. Ушакова О.В., Водянова М.А., Донерян Л.Г., Трибис Л.И., Сбитнев А.В. / Экспериментальная оценка показателей водной миграции противогололедных материалов. / Гигиена и санитария №98 (12). 2019. С.1380-1384;
26. Stefan, Heinz G., Eric Novotny, Andrew Sander, and Omid Mohseni. 2008. [Study of Environmental Effects of De-Icing Salt on Water Quality in the Twin Cities Metropolitan Area, Minnesota]. St. Anthony Falls Hydraulic Laboratory. Minneapolis, MN$
27. National Research Council (US). 1991. Comparing Salt and Calcium Magnesium Acetate. Highway Deicing. No. 235. Transportation Research Board;
28. Романова И.В. / Оценка динамики засоления почв придорожных территорий вследствие применения противогололедных реагентов и их влияние на фитоценозы / Успехи современного естествознания. 2021. С. 71-76;
29. Малышева А.Г., Шелепова О.В., Водянова М.А., Донерьян Л.Г., Ушакова О.В., Юдин С.М. / Эколого-гигиенические проблемы применения противогололёдных реагентов в условиях крупного мегаполиса (на примере территории города Москвы) / Гигиена и санитария. 2018. Т. 97. № 11. С. 1032-1037;
30. Судник А.В./ Зависимость состояния древостоев в опушечной полосе вдоль автомобильных дорог от техногенной нагрузки и положения в рельефе / Ботаника. Исследования. 2022. № 51. С. 118-128;
31. Судник А.В., Вознячук И.П., Владимирова И.Н., Ефимова О.Е., Голушко Р.М. / Динамика состояния лесных и защитных древесных насаждений вдоль минской кольцевой автодороги по результатам мониторинговых наблюдений за 2004–2021 гг. / В сборнике: Интродукция, сохранение и использование биологического разнообразия флоры. Материалы международной научной конференции, посвященной 90-летию Центрального ботанического сада Национальной академии наук Беларуси. В 2-х частях. Редколлегия: В.В. Титок [и др.]. Минск, 2022. С. 400-403;
32. Novotny, Eric, Murphy, D., Stefan, H. 2007. Road Salt Effects on the Water Quality of Lakes in the Twin Cities Metropolitan Area. St. Anthony Falls Laboratory. Minneapolis, MN;
33. Ишбулатова А.И., Кусова И.В. / Экологические последствия применения противогололедных реагентов / В сборнике: Наука, образование, производство в решении экологических проблем (Экология-2020). материалы XVI Международной научно-технической конференции, в 2-х томах, посвящается 75-летию Победы в Великой Отечественной войне. Уфа, 2020. С. 109-113;
34. Pilgrim, Keith M. 2013. Determining the Aquatic Toxicity of Deicing Materials. No. Project 99083/CR11-02. 2013. Minnesota Department of Transportation. St. Paul, MN;
35. Fonnesbech, Jens Kr. 2001. Ice control technology with 20 percent brine on highways. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board 1741, no. 1: 54-59. Washington, D.C;
36. Fortin, Connie, Tjaden, L. Mulhern, N. 2014. Chloride Free Snow and Ice Control Material. Transportation Research Synthesis, TRS 1411. Minnesota Department of Transportation, St. Paul, MN;
37. Brenner, Mark V., R.R. Horner. 1992. Effects of calcium magnesium acetate (CMA) on dissolved oxygen in natural waters. Resources, Conservation and Recycling, 7 239-265. Elsevier Science Publishers.

Доклад подготовлен по заказу движения Центральный район за комфортную среду обитания: <https://vk.com/mytndvor>