

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДОВ

Инженер С.Ю. Розов,
канд. тех. наук И.А. Паткина,
инженер Ю.Н. Розов
(ФАУ «РОСДОРНИИ»),
инженер А.Ю. Шестаченко
(НКО «Ассоциация зимнего содержания дорог»)
Конт. информация: rozov@rosdornii.ru;
lbkm@rosdornii.ru

В статье представлены результаты исследований по снижению негативного воздействия противогололедных материалов (хлоридной группы) на металл, цементобетон и окружающую среду при борьбе с зимней скользкостью на автомобильных дорогах. Сообщается об изучении влияния модификатора (соли муравьиной кислоты – формиат натрия) противогололедных реагентов (ПГР) на основе хлористого натрия на коррозию металла и агрессивность цементобетона. Показаны экологические преимущества ПГР, модифицированного формиатом натрия, в сравнении с хлористым натрием.

Ключевые слова: *автомобильные дороги, противогололедные реагенты, коррозия металла, цементобетон, формиат натрия, окружающая среда, хлористый натрий.*

Борьба с зимней скользкостью на автомобильных дорогах осуществляется, как правило, с помощью химических противогололедных материалов (ПГМ) на основе хлористых солей (NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , KCl). Исследованиями доказано, что наряду с позитивными свойствами этих солей (плавящая способность, температура кристаллизации и др.) проявляются и негативные по отношению к металлическим и бетонным элементам автомобильных дорог (мосты, путепроводы, покрытия и т.п.) и окружающей природной среды (почва, вода, воздух).

На основании анализа результатов отечественных и зарубежных исследований установлена возможность снижения негативного воздействия хлористых солей путем использования муравьиной кислоты и, в частности, муравьинокислого натрия (формиата натрия) в качестве модификатора противогололедных реагентов.

Формиат натрия – химическое соединение с формулой – HCOONa . Кристаллический порошок белого или серого цвета без посторонних примесей. Допускается зеленоватый оттенок. Хорошо растворим в воде, слабо растворим в спиртах, не растворим в эфирах. Растворимость в воде – 43,99% по массе при 25 °С. Из водных растворов при температуре 15,3 °С кристаллизуется в тригидрат, в интервале от плюс 15,3 °С до минус 27,9 °С в дигидрат, а ниже минус 27,9 °С в безводную соль. При температуре выше 300 °С безводный формиат натрия разлагается на $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и H_2 . Формиат натрия взрывобезопасен и не горюч. По степени воздействия на организм относится к малоопасным веществам (4-й класс опасности по ГОСТ 12.1.007). Максимальная разовая концентрация формиата натрия в воздухе рабочей зоны определена в количестве 10 мг/м³.

В связи со способностью понижать температуру замерзания и низким воздействием на металл и цементобетон формиат натрия применяют в качестве антизамерзающей добавки в бетон и дополнительного компонента противогололедных реагентов (ПГР). Поэтому роль формиатов в композиции заключается в том, что помимо основных функций плавления льда они выполняют ряд вспомогательных функций: снижение коррозионной активности хлористых солей на металл и цементобетон, а также на элементы окружающей среды.

Целью исследований, рассмотренных в данной статье, являлось изучение влияния формиата натрия на коррозионную активность противогололедных реагентов хлоридной группы на металл (Ст. 3) и цементобетон.

Формиат натрия (HCOONa) относится к группе солей жирных кислот (СЖК) и поэтому обладает высокой гидрофобностью. В последнее время разработан и рекомендован ряд высокоэффективных, нетоксичных ингибиторов на основе СЖК, которые могут быть использованы для нейтрализации коррозионной активности ПГР на основе хлористых солей.

В качестве исходных веществ для исследований использовали:

- формиат натрия, выпускаемый отечественными производителями по СТО 003-80119761-2010;
- хлористый натрий (ГОСТ Р 51574);
- хлористый кальций (ГОСТ 450).

Предварительный анализ качества исходного формиата натрия, результаты которого приведены в **табл. 1**, показал его соответствие требованиям межгосударственного стандарта [1]. Это дает возможность использовать его не только в качестве добавки, но и в качестве противо-

гололедного реагента, самостоятельно используемого для борьбы с зимней скользкостью на автомобильных дорогах.

Таблица 1

Характеристика используемого формиата натрия

<i>Наименование показателя</i>	<i>Значение</i>	<i>Норма (ГОСТ 33387)</i>
<i>Массовая доля влаги, %</i>	0,25	не более 5
<i>Содержание нерастворимого остатка, %</i>	2,3	не более 5
<i>Температура начала кристаллизации, °С</i>	19	не выше -10
<i>Равновесная плавящая способность, г/г</i>	8,5	не менее 4
<i>Коррозионная активность (Ст. 3), мг/(см²·сут.)</i>	-	не более 1,1
<i>Показатель агрессивности на цементобетон</i>	-	не более 1

Исследования влияния на коррозию стали (Ст. 3) различных противогололедных материалов, содержащих формиат натрия, были проведены в ФАУ «РОСДОРНИИ» на многокомпонентных составах (CaCl₂, NaCl, HCOONa). Оценку коррозионной активности этих составов осуществляли по методике, изложенной в межгосударственном стандарте. Полученные авторами данной статьи результаты экспериментальных исследований с целью изучения изменения коррозионной активности многокомпонентных ПГР в зависимости от количества введенной добавки формиата натрия приведены в **табл. 2**.

Из приведенных данных следует, что присутствие формиата натрия в составе ПГР, практически при его любом количестве (5-94%), снижает коррозионную активность хлоридов на металл (Ст. 3) от 0,69 мг/см²·сут. до 0,12 мг/см²·сут. при норме 1,1 мг/см²·сут. (ГОСТ 33387). При введении формиата натрия в количестве от 5 до 11,1% коррозионная активность ПГР на металл составляет 0,017 мг на 1% формиата, а при добавлении его в количестве от 11,1 до 94% происходит снижение скорости коррозионной активности до 0,007 мг на каждый процент введенного формиата натрия. Это подтверждается графиком, приведенным на **рис. 1**.

Коррозионная активность ПГР

№ состава	Состав противогололедного материала, %			Коррозионная активность, мг/(см ² ·сут.)
	CaCl ₂	NaCl	HCOONa	
1	20	80	-	0,79
2	19	76	5	0,69
3	17,8	71,1	11,1	0,6
4	16	63,8	20,2	0,55
5	14	56	30	0,5
6	10	40,2	49,8	0,38
7	4	16	80	0,22
8	1,2	4,8	94	0,12

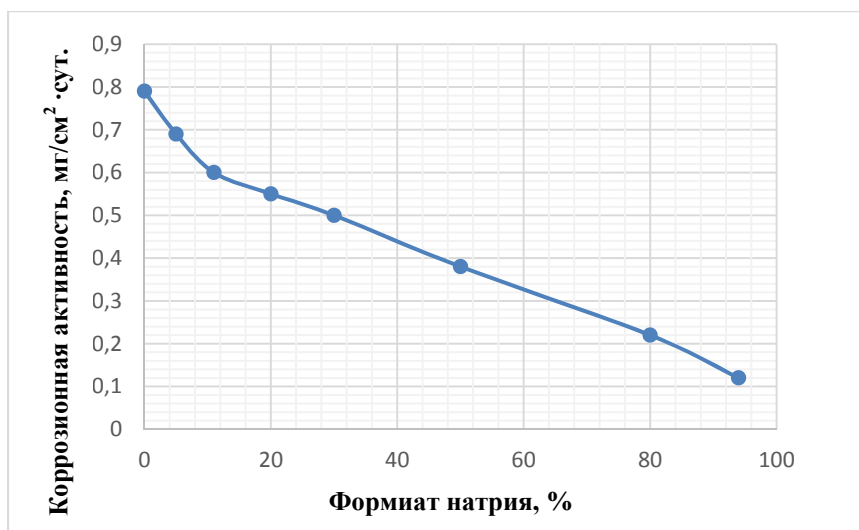


Рис. 1. Влияние на коррозию металла (Ст. 3) содержания формиата натрия в ПГР

Как видно из **рис. 1**, кривая имеет перегиб в диапазоне содержания формиата натрия в количестве 10-15%.

На первом участке кривой в диапазоне содержания формиата натрия от 0 до 15% снижение коррозионной активности ($0,017 \text{ мг/см}^2 \text{ сут.}$) значительно превышает значения второго участка кривой ($0,007 \text{ мг/см}^2 \text{ сут.}$) при содержании формиата от 15 до 95%.

Исходя из приведенных данных следует, что для эффективного снижения коррозии стали путем использования противогололедных материалов на основе хлористых солей достаточно вводить в их состав формиат натрия в диапазоне 10-15%.

По данным **табл. 2**, коррозионная активность испытанных составов ПГР снижается с увеличением количества введенного формиата натрия в хлоридную композицию. Это позволяет предположить, что на уникальных, ответственных искусственных сооружениях возможно применение этого компонента в составе ПГР в повышенном количестве, а в некоторых случаях и в «чистом виде» с учетом результатов расчетов технико-экономического обоснования.

Из отечественной и зарубежной практики известно, что противогололедные материалы на основе хлористых солей (NaCl , CaCl_2 , MgCl_2) в той или иной степени оказывают негативное влияние на цементобетонные покрытия и другие цементобетонные сооружения и элементы автомобильных дорог. Поэтому неслучайно при эксплуатации дорожных цементобетонных покрытий проводят различные мероприятия по защите их от агрессивного воздействия хлористых солей или используют специальные противогололедные материалы с антиагрессивными свойствами к цементобетону.

С этой целью в ФАУ «РОСДОРНИИ» были проведены сравнительные испытания по влиянию различных реагентов (NaCl , CaCl_2 – HCOONa) на цементобетонные образцы-балочки ($16 \times 4 \times 4 \text{ см}$). Оценку агрессивного воздействия на цементобетонные образцы проводили по методике, изложенной в межгосударственном стандарте [2].

Критерием оценки степени агрессивности реагентов на цементобетон принята удельная потеря массы образца, отнесенная к его объему, через определенное количество циклов замораживания-оттаивания. В соответствии с действующими требованиями [1] норма показателя агрессивности воздействия ПГР на цементобетон должна быть не более $0,07 \text{ г/см}^3$. Через 5, 10, 15, 20 циклов определяли потерю массы образцов и рассчитывали удельное изменение массы, отнесенной к его объему. Результаты экспериментальных исследований по оценке влияния ПГР (NaCl , CaCl_2 и HCOONa) приведены в **табл. 3**.

Таблица 3

*Результаты испытания воздействия NaCl, CaCl₂ и HCOONa
на цементобетонные образцы*

№ п/п	Вид реа- гента	Наимено- вание по- казателя	Количество циклов замораживания- оттаивания				Заклю- чение
			5	10	15	20	
1	Дистил стил- лиро- ванная вода	Изменения массы образца, г	1,47	1,16	1,26	0,44	вода (H ₂ O) не агрес- сивна
		Удельная потеря массы образца, г/см ³	+0,0053	+0,0041	+0,004	+0,002	
		Состояние поверхно- сти	Без дефектов				
		Оценка агрессив- ности	Потери массы нет				
2	10% рас- твор HCOONa	Изменения массы образца, г	1,32	-1,64	-3,57	-6,80	Фор- миат натрия не агрес- сивен
		Удельная потеря массы образца, г/см ³	+0,005	-0,003	-0,013	-0,024	
		Состояние поверхно- сти	Без дефек- тов	Шелушение отдельными фрагментами			
		Оценка агрессив- ности	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	
3	10% рас- твор NaCl	Изменения массы образца, г	+1,16	-12,69	-21,37	-25,32	Натрий хлори- стый агрес- сивен
		Удельная потеря массы образца, г/см ³	+0,04	-0,047	-0,078	-0,093	

№ п/п	Вид реа- гента	Наимено- вание по- казателя	Количество циклов замораживания- оттаивания				Заклю- чение	
			5	10	15	20		
		Состояние поверхно- сти	Шелу- шение	Отлом части поверх- ности	Отше- лушива- ние вер- ха по- верхно- сти	Отше- лушива- ние вер- ха по- верхно- сти		
		Оценка	<0,07	<0,07	>0,07	>0,07		
4	10% рас- твор CaCl ₂	Изменения массы образца, г	+1,24	-0,68	-8,68	-12,11	Каль- ций хлори- стый не агрес- сивен	
		Удельная потеря массы об- разца, г/см ³	+0,005	-0,003	-0,032	-0,045		
		Состояние поверхно- сти	без де- фектов	Шелушение				
		Оценка	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07		

Согласно данным **табл. 3**, самым агрессивным реагентом по отношению к цементобетону является хлористый натрий, удельная потеря массы которого в 2,4 раза больше, чем хлористого кальция и в 6 раз, чем формиата натрия после 15 циклов замораживания-оттаивания, при 20 циклах соответственно в 3,7 раза больше, чем кальция хлористого и в 3,8 раза, чем формиата натрия. Наглядно эти выводы подтверждаются диаграммой, приведенной на **рис. 2**. Из этого следует, что формиат натрия можно использовать в качестве антиагрессивной добавки для снижения отрицательного воздействия ПГР хлоридной группы на цементобетонные покрытия и другие конструктивные элементы автомобильных дорог.

В настоящее время для борьбы с зимней скользкостью на автомобильных дорогах и улицах городских и сельских поселений внедряют применение 2-х и 3-х -компонентных составов противогололедных материалов, содержащих хлористые соли NaCl, CaCl₂ и формиат натрия. С учетом того, что формиат натрия в 4-6 раз дороже традиционного хлористого натрия [3], его количество в составе многокомпонентных ПГР стараются уменьшить до оптимально допустимых величин, позволяющих снизить стоимость и улучшить основные показатели (агрессивность на цементобетон, коррозия металла и др.) таких реагентов. Для определения оптимально допустимого количества формиата натрия в

многокомпонентных ПГР были проведены экспериментальные исследования по изучению влияния формиата натрия на потерю массы цементобетонных образцов после многократного проведения испытаний их на замораживание-оттаивание.

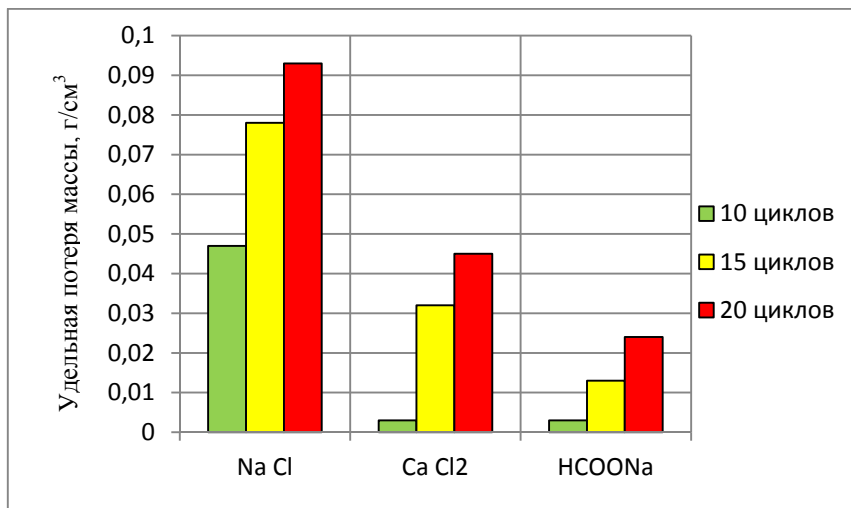


Рис. 2. Удельная потеря массы цементобетонных образцов через 10, 15, 20 циклов замораживания-оттаивания

Снижение массы бетонных образцов от количества циклов замораживания-оттаивания при различном содержании формиата натрия в противогололедных композициях (на основе NaCl) приведены в **табл. 4** и на **рис. 3**.

Таблица 4

Изменение массы бетонных образцов в двухкомпонентном составе (NaCl, HCOONa) при различном содержании формиата натрия

№ п/п	Количество формиата натрия, %	Потери массы бетонных образцов, г			
		Количество циклов замораживания-оттаивания			
		10	15	20	30
1	0	27,0	36,0	42,0	60,0
2	5	18,0	24,0	36,0	42,0
3	10	15,6	19,8	24,0	30,0
4	25	12,6	16,2	18,0	22,8

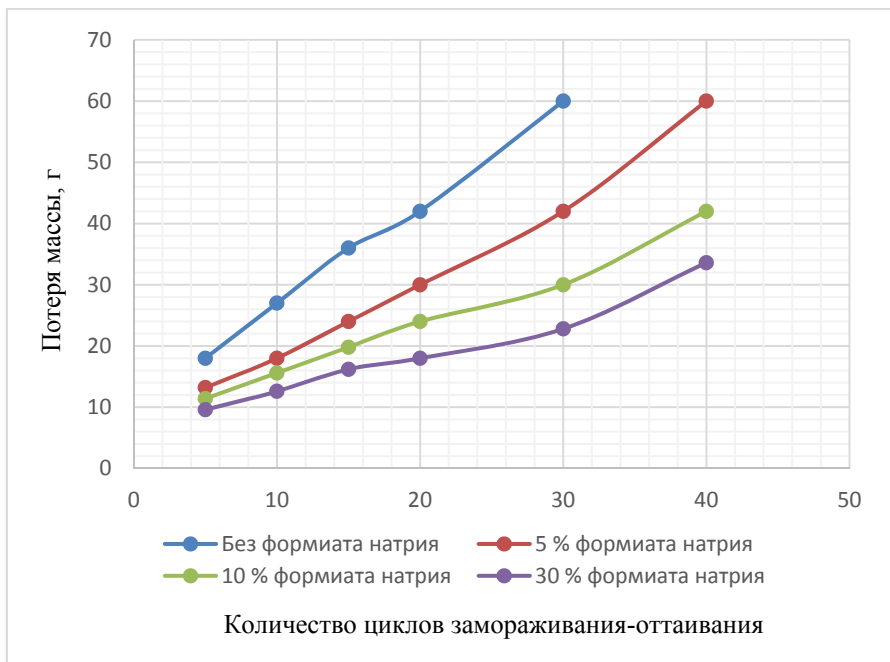


Рис. 3. Зависимость потери массы цементобетонных образцов от количества циклов замораживания-оттаивания и содержания формиата натрия

Приведенные данные свидетельствуют об уменьшении разрушения бетонных образцов при увеличении количества формиата натрия в составе противогололедных реагентов, изготовленных на основе хлористого натрия. Так, после 15 циклов замораживания-оттаивания разрушение образцов снизилось на 33% при 5% содержании формиата натрия в составе ПГР, на 45% – при 10% и на 55% – при 25% по сравнению с ПГР без формиата натрия. Чем больше формиата натрия в ПГР, тем выше эффективность защиты бетона от разрушения.

Немаловажным положительным свойством муравьиной кислоты и солей на ее основе (формиата натрия, калия и др.) является способность ее к биологическому разложению при низких температурах, что исключает накопление вредных веществ в почве. Формиат натрия, как соль слабой кислоты и сильного основания, со временем подвергается частичному гидролизу:



Данный процесс является первой стадией разложения формиатсодержащих композиций. Следующей стадией является непосредственно разложение муравьиной кислоты.

Сокращенное ионное уравнение имеет следующий вид:



Таким образом, чем выше pH среды, тем в меньшей степени формиат натрия подвергается гидролизу. Соответственно, чем ниже pH среды, тем гидролиз идет более полно. При этом образующаяся муравьиная кислота в свою очередь с течением времени разлагается по следующей реакции:



Реакция ускоряется при нагревании и в присутствии сильных водоотнимающих веществ.

Обе реакции (гидролиз и разложение) обратимы, и в зависимости от внешних условий равновесие может быть сдвинуто в правую или левую стороны. Если рассматривать первую стадию – гидролиз, то полнота гидролиза формиата натрия в противогололедном материале связана с присутствием в составе последнего солей кальция и магния. Так как гидроксиды кальция и магния – слабые основания, это позволяет сдвинуть равновесие гидролиза формиатов в сторону муравьиной кислоты, что, в свою очередь, в целом ускорит процесс разложения формиатов.

В присутствии солей кальция скорость разложения формиатов увеличивается, и значительно улучшается качество почв и состояние окружающей природной среды. Присутствие этой соли увеличивает плавящую способность реагента, так как ускоряет его «срабатывание» при взаимодействии со снежно-ледяными отложениями. Способность формиатов к разложению требует строгого соблюдения условий их хранения. Необходимо учитывать, что процесс разложения происходит при попадании влаги и ускоряется с увеличением количества последней. Также разложение ускоряется при повышении температуры. Нарушение герметичности упаковки или ее нагревание при попадании прямых солнечных лучей может значительно ускорить разложение формиата и сократить гарантийный срок его хранения.

Таким образом, формиат натрия обладает способностью не только самостоятельно разлагаться в природной среде, но и очищать биосферу от вредных веществ. На основании обобщения и анализа результатов отечественных и зарубежных исследований по проблеме взаимодействия противогололедных реагентов с окружающей природной средой появилась возможность определить сравнительные характеристики по оценке влияния формиата натрия и хлористого натрия на отдельные элементы окружающей среды (табл. 5).

Сравнение влияния на окружающую среду формиата и хлористого натрия

<i>Элемент окружающей среды</i>	<i>Формиат натрия</i>	<i>Хлористый натрий</i>
<i>Грунты</i>	Поддается биохимическому разложению, при очень небольшом количестве кислорода, повышает водонепроницаемость грунта	В грунте может накапливаться натрий. Разрушает структуру грунта, увеличивает эрозию. Вызывает уплотнение грунта, что снижает его водонепроницаемость. Нарушает баланс питательных веществ в почве.
<i>Растительность</i>	Незначительный эффект или отсутствие какого-либо повреждающего эффекта. Может стимулировать рост растений на придорожной полосе.	Осмотический стресс и повреждение корневых систем в результате уплотнения грунта. Разбрызгивание раствора является причиной обезвоживания растений за счет образования тонкой пленки. Многие виды растений восприимчивы к соли.
<i>Грунтовая вода</i>	Плохо проникает в грунт, маловероятное попадание в уровень грунтовых вод.	Подвижные ионы Na и Cl быстро достигают уровня грунтовых вод. Увеличивает концентрации Na и Cl в колодезной воде, а также щелочность и жесткость.
<i>Поверхностные воды</i>	Потенциал для кислородного объединения за счет биологической потребности в кислороде (BOD) при концентрации выше 1000 ед. Разлагается за 5 дней при температуре 20 °С и за 10 дней при температуре 2 °С. Не стимулирует рост водорослей.	Вызывает стратификацию в прудах и озерах, что препятствует реоксигенации. Увеличивает сток тяжелых металлов и питательных элементов за счет возрастающей эрозии грунта.

<i>Элемент окружающей среды</i>	<i>Формиат натрия</i>	<i>Хлористый натрий</i>
<i>Водная фауна</i>	Менее токсичен для форели, чем соль. Почти в 5 раз меньше воздействие на икринки форели при ожидаемой максимальной концентрации стока в 1000 ед. Не оказывает никакого воздействия на жизнедеятельность планктона при концентрации до 1000 ед.	Одновалентные ионы Na, Cl воздействуют на осмотический баланс водоема. Уровни токсичности для форели: Na – 500 ед., Cl – 400 ед.
<i>Человек, млекопитающие</i>	Умеренное раздражение кожи глаз. Летальная доза формиата натрия для кроликов и белых мышей составила соответственно с 13000 мг/кг и 5000 мг/кг. Отсутствие токсичных свойств у формиата натрия связано с тем, что муравьиная кислота под действием желудочного сока распадается на метан и углекислый газ.	Избыток натрия влияет на развитие сердечно-сосудистых заболеваний. Хлорид кальция является причиной неприятного вкуса питьевой воды. Умеренное раздражение кожи и глаз. Летальная доза для крыс приблизительно равна 3000 мг/кг. Слабо токсичный материал, при использовании на дорогах в зимнее время приводит к ДТП и гибели диких животных.
<i>Растения водоемов</i>	Незначительное воздействие	Незначительные воздействия при слабых концентрациях
<i>Загрязнения воздуха</i>	ПДК = 10 мг/м ³ Класс опасности – 4 (малоопасное вещество)	ПДК = 5 мг/м ³ Класс опасности – 3 (умеренно опасное вещество)

Представленные в **табл. 5** сравнительные характеристики двух реагентов подтверждают явное преимущество экологических свойств формиатов перед хлоридами, являющимися основными видами ПГР, применяемых в настоящее время для борьбы с зимней скользкостью на автомобильных дорогах общего пользования. Поэтому для снижения экологической нагрузки на окружающую среду и элементы автомобильных дорог следует использовать комбинированные ПГР, в состав которых должны входить соли муравьиной кислоты.

ВЫВОДЫ

1. В связи с пониженной коррозионной активностью формиата натрия на металл (Ст. 3), его следует рекомендовать использовать в качестве ингибитора коррозии в количестве 8-12% к общей массе хлористых солей ПГР. Коррозионная активность ПГР в этом случае в два раза ниже, чем ПГР на основе хлоридов без добавления формиата натрия.
2. Воздействие формиата натрия на цементобетон меньше хлорида натрия, широко используемого в России для борьбы с зимней скользкостью на автомобильных дорогах. Поэтому его можно рекомендовать не только как модификатор (5-20%) для снижения воздействия хлоридов на цементобетон, но и в качестве основного продукта ПГР, особенно для борьбы с зимней скользкостью на ответственных, уникальных сооружениях автомобильных дорог (мосты, путепроводы, эстакады и т.п.).
3. Известно, что муравьиная кислота в природе легко разлагается на окись углерода (CO) и воду (H₂O). Это обстоятельство положительно сказывается на улучшении экологических свойств ПГР хлоридной группы, за счет быстрого разложения и выведения вредных веществ из почв. Муравьиную кислоту, а также соли на ее основе (например, формиат натрия), можно отнести к экологически безопасным реагентам. В связи с этим противогололедные реагенты на основе или с добавлением муравьиной кислоты следует рекомендовать использовать в первую очередь на экологически уязвимых участках автомобильных дорог (улично-дорожная сеть городских и сельских поселений, подъезды и площади, территории лечебно-оздоровительных комплексов, детских учреждений и т.п.).

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 33387-2015. Дороги автомобильные общего пользования. Противогололедные материалы. Технологические требования. – Дата принятия 27.10.2015.
2. ГОСТ 33389-2015. Дороги автомобильные общего пользования. Противогололедные материалы. Методы испытаний. – Дата принятия 27.10.2015.
3. Ачкеева М.В. О противогололедных свойствах хлоридов натрия, калия, магния, кальция, формиата натрия и солевых композиций на их основе / Ачкеева М.В., Романюк Н.В., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Хомяков Д.М., Данилов В.П. // Химическая технология. – 2014. – Т. 15. – № 3. – С. 139-142.

L I T E R A T U R A

1. GOST 33387-2015. Dorogi avtomobil'nye obshhego pol'zovanija. Protivogoleednye materialy. Tehnologicheskie trebovanija. – Data prinjatija 27.10.2015.
2. GOST 33389-2015. Dorogi avtomobil'nye obshhego pol'zovanija. Protivogoleednye materialy. Metody ispytanij. – Data prinjatija 27.10.2015.
3. Achkeeva M.V. O protivogoleednyh svojstvah hloridov natrija, kalija, magnija, kal'cija, formiata natrija i solevyh kompozicij na ih osnove / Achkeeva M.V., Romanjuk N.V., Frolova E.A., Kondakov D.F., Homjakov D.M., Danilov V.P. // Himicheskaja tehnologija. – 2014. – T. 15. – # 3. – S. 139-142.

**USING FORMYLIC ACID TO IMPROVE PROPERTIES
OF DEICING AGENTS BASED ON CHLORIDES**

*Engineer S.Yu. Rozov,
Ph. D. (Tech.) I.A. Patkina,
Engineer Yu.N. Rozov
(FAI «ROSDORNII»),
Engineer A.Yu. Shestachenko
(NPO Road Winter Maintenance Association)
Contact information: rozov@rosdornii.ru;
lbkm@rosdornii.ru*

The article concerns the results of the researches on decreasing impact of deicing agents (chloride group) on metal, concrete and environment when controlling winter slipperiness on roads. The study on the impact of modifier (formiates – sodium formiate) of deicing agents based on sodium chloride on metal corrosion, as well as corrosive power of cement concrete is reported. The ecological advantages of deicing agents modified with sodium formiate in comparison with sodium chloride are considered.

Key words: *roads, deicing agents, metal corrosion, cement concrete, sodium formiate, environment, sodium chloride.*

Рецензент: нач. отдела экологической и эксплуатационной оценки объектов дорожного хозяйства А.В. Бобков (ФАУ «РОСДОРНИИ»).
Статья поступила в редакцию: 23.06.2016 г.