



Научная статья

УДК 581.524.15

DOI: 10.52957/27821900_2022_01_40

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ АНТИГОЛОЛЕДНЫХ РЕАГЕНТОВ НА КУЗОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ АВТОМОБИЛЯ

Р. Э. Калаев, Н. Л. Маркелова, М. Е. Соловьев, С. З. Калаева,
В. Е. Копылова

Рамиль Эйвазович Калаев, магистрант; Надежда Леонидовна Маркелова, канд. техн. наук, доцент; Михаил Евгеньевич Соловьев, д-р физ.-мат. наук, профессор; Сахиба Зияддин кзы Калаева, канд. техн. наук, доцент; Вероника Евгеньевна Копылова, магистрант

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, ram0299@yandex.ru; gurylev-anl@ystu.ru; m.e.soloviev@gmail.com; kalaevasz@ystu.ru; kopilovave.17@edu.ystu.ru

Ключевые слова:

Антигололедные реагенты, техническая соль, карбамид, формиат натрия, электрохимическая коррозия, химизм процесса

Аннотация: В статье рассмотрена классификация антигололедных реагентов, определены наиболее часто использующиеся в дорожном хозяйстве добавки. Описан механизм получения комбинированного ацетатного антигололедного реагента из отходов производства герметика. Опытным путем установлено, что комбинированный ацетатный реагент уже через 30 минут полностью убирает наледь. Исследовано влияние антигололедных реагентов на оцинкованные элементы кузова автомобиля. Установлено, что при взаимодействии антигололедной добавки и металла протекают реакции анодного и катодного окисления-восстановления. Рассмотрен химизм электрохимической коррозии. Для теоретической оценки влияния антигололедных добавок на процесс электрохимической коррозии цинкового покрытия были проведены квантово-химические расчеты энергий образования межмолекулярных комплексов ионов цинка с молекулами воды и антигололедными добавками. По результатам научной работы сделаны выводы. Согласно полученным результатам к относительно «щадящим» антигололедным агентам можно отнести формиат натрия, который характеризуется наименьшей коррозионной активностью из изученных агентов во влажной среде и уступает только комбинированному антигололедному реагенту при коррозии в сухой среде. При этом максимальная степень коррозии цинкового покрытия во влажной среде приблизительно на порядок превышает соответствующую величину в сухой среде.

Для цитирования:

Калаев Р.Э., Маркелова Н.Л., Соловьев М.Е., Калаева С.З., Копылова В.Е. Исследование воздействия антигололедных реагентов на кузовные элементы автомобиля // От химии к технологии шаг за шагом. 2022. Т. 3, вып. 1. С. 40-47. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>



Введение

В зимний период возникают неблагоприятные условия для движения транспорта из-за образования снежно-ледяной корки. На скользких дорогах увеличивается себестоимость перевозок и количество ДТП, снижается скорость движения. Основной задачей зимнего содержания дорог является проведение комплекса мероприятий по обеспечению непрерывного и безопасного дорожного движения на дорогах, включая их очистку от снега и борьбу с гололедом. Особенно ситуация на дорогах обостряется в зимний период с кратковременным выпадением большого количества снега, как в зимние периоды последних трех лет.

Падения являются второй по значимости причиной несчастных случаев. Всемирная Организация Здравоохранения (ВОЗ) установила, что ежегодно в мире происходит 424000 случаев смерти в результате падений. Основная доля падений попадает на зимний период. Главная причина – не расчищенные от снега и льда улицы. Зимний травматизм составляет до 18% в общей структуре временной нетрудоспособности населения и становится причиной 15-20% случаев инвалидности. При падении на улице возникают следующие травмы: переломы и вывихи (65-72%), ушибы и растяжения (22-25%), легкие травмы (4-6%). Наиболее подвержены травматизму руки и ноги – 83-85% всех случаев.

Кроме травматизма антигололедные материалы содержат вещества, которые наносят вред окружающей среде. В настоящее время актуальным является направление по разработке антигололедных реагентов, отвечающих всем требованиям стандарта, в том числе с минимальным воздействием на окружающую среду [1-6].

Наиболее популярный способ устранения гололеда в России - обработка поверхностей дорог химическими антигололедными реагентами. К антигололедным материалам относятся твердые или жидкие дорожно-эксплуатационные материалы, применяемые для борьбы с гололедом на автомобильных дорогах и улицах [3, 7-9]. Классификация антигололедных реагентов представлена на рис. 1.



Рис. 1. Классификация антигололедных реагентов



В последнее время для предотвращения гололедицы широкое распространение получили реагенты на основе карбамида (мочевины) и формиата натрия («Бионорд», «Бионорд-авиа», «Биодор» и др.). Кроме того, до сих пор используется техническая соль из-за дешевизны продукта.

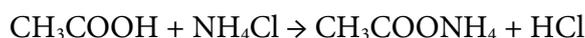
Основная часть

Целью настоящей работы явилось определение влияния антигололедных реагентов на оцинкованный кузовной элемент автомобиля.

Объектами исследования явились антигололедные реагенты, используемые сейчас в России: техническая соль, карбамид, формиат натрия и комбинированный антигололедный реагент (АГР).

Комбинированный реагент получали на кафедре «Охрана труда и природы» Ярославского государственного технического университета (ЯГТУ) из отходов производства герметика, которых только в п. Ратмирово Московской области накоплено около 24 тонны. Отход состоит из 25% хлорида аммония и 45% уксусной кислоты. Остальное - вода.

При взаимодействии уксусной кислоты с хлоридом аммония получается ацетат аммония:



Реакция обратима. Ацетат аммония широко применяется в качестве пищевой добавки, известной под названием E264 и представляющей собой консервант. Кроме того, данное вещество также используют при производстве противогололедных материалов, которыми обрабатывают автомагистрали.

Ацетаты обладают способностью удерживаться на дороге даже после ее механической очистки. При благоприятных погодных условиях такие реагенты могут сохранять свои защитные свойства свыше четырех суток без необходимости повторной обработки. Антигололедные реагенты на ацетатной основе обладают высокими показателями экологической безопасности – IV класс опасности. Ацетатные реагенты безопасны для человека, системы подземных вод, животных и растений. Ацетаты проходят полную биодеструкцию в водных системах в течение ограниченного периода времени, не создавая при этом проблемы нехватки кислорода для водных организмов. Кроме того, ацетатные антиобледенители не проходят деструкции с образованием аммония и, следовательно, не являются токсичными для рыб.

Они обладают хорошими свойствами для биодеструкции при меньшей потребности в кислороде в сравнении с любыми другими антигололедными реагентами. Благодаря замене хлоридов, мочевины и гликолей, используемых в других химических реагентах для борьбы с гололедом, устраняются все проблемы, связанные с хлористым и нитратным загрязнением сточных вод. При использовании ацетатов отпадает необходимость сбора и очистки сточных вод от последствий применения реагента.

Однако противогололедные реагенты на основе ацетатов используются только на хорошо проветриваемых территориях (мосты, эстакады, либо аэродромы). В городах их использовать нельзя, т.к. в процессе эксплуатации появляется характерный запах уксуса.



На рис. 2 представлена блок-схема получения антигололёдного реагента из отхода производства герметика.

Для получения антигололедного реагента (АГР) отход выпаривали до сухого состояния, затем измельчали до дисперсности минеральной части не более 1 мм. После измельчения образцы порошка испытывали как антигололёдный реагент на ледяной поверхности площадью 1м². Результаты эксперимента показали, что уже через пару минут антигололедный реагент, полученный из отхода производства герметика начинает действовать, а через 30 минут наледь полностью исчезла.

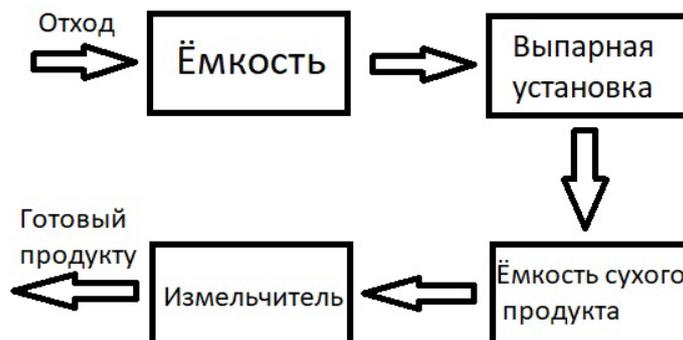


Рис. 2. Схема получения комбинированного антигололедного реагента

Ранее рабочей группой были определены параметры фитотоксичности антигололёдных реагентов [10-12].

В данной работе проводили изучение влияния антигололёдных реагентов (формиат натрия, карбамид, хлорид натрия, комбинированный антигололедный реагент) на кузовные элементы автомобиля.

Эксперимент проводился в двух средах: сухой воздушной среде и во влажной. В качестве контроля использовали воду. Для получения данных во влажной среде образец помещался в раствор, а в сухой – подвешивался над раствором.

Потерю массы на единицу площади поверхности Δm , кг/м², вычисляют по формуле

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{S},$$

где m_0 - масса образца до испытаний, кг,

m_1 - масса образца после испытаний и удаления продуктов коррозии, кг,

S - площадь поверхности образца, м².

При образовании трудноудаляемых твердых продуктов коррозии или нецелесообразности их удаления количественную оценку сплошной коррозии проводят по увеличению массы. Увеличение массы на единицу площади поверхности вычисляют по разности масс образца до и после испытаний, отнесенной к единице площади поверхности образца. Для вычисления потери массы металла по увеличению массы образца необходимо знать состав продуктов коррозии.

Как известно [13, 14], при электрохимической коррозии цинковые покрытия защищают сталь как механически, экранируя от доступа окружающей среды, так и электрохимически в местах повреждения покрытий и в порах, в которых цинк со сталью образует гальванопару. При этом в системе, находящейся в электролите, возникают короткозамкнутые микрогальванические элементы, вследствие разделения поверхности на



катодные и анодные участки в результате механических повреждений. Анодом в данных элементах является цинк, а катодом – железо. Процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух протекающих на поверхности металлов реакций: анодной, в ходе которой атомы цинка, окисляясь, образуют ионы, переходящие в раствор, и катодной, сопровождающейся восстановлением окислителя (деполяризатора).

В результате окисления цинка на анодной части возникают его ионы, которые, образуя межмолекулярные комплексы с молекулами воды и антигололедной добавкой, переходят в раствор. Упрощенно этот процесс можно представить в виде



Здесь в качестве S могут выступать молекулы воды, а также антигололедной добавки. Освободившиеся электроны переходят с анодных участков к поверхности катода, где соединяются с имеющимися в растворе ионами водорода, выделяя газообразный водород:



Этот процесс называют водородной деполяризацией. В присутствии кислорода воздуха может протекать также реакция кислородной деполяризации с образованием гидроксил-ионов:



Для теоретической оценки влияния антигололедных добавок на процесс электрохимической коррозии цинкового покрытия были проведены квантово-химические расчеты энергий образования межмолекулярных комплексов [15] ионов цинка с молекулами воды и антигололедных добавок по реакции (2), а также комплексов с гидроксил-ионами:



Вычисления проводились методом функционала плотности DFT B3LYP/6-311G** с использованием квантово-химического пакета ORCA [16,17]. В ходе расчета вычислялись полные электронные энергии компонентов реакций в водной среде в рамках модели сольватации CPCM. Энергии образования межмолекулярных комплексов E_{imi} вычислялись аналогично [15, 18-20] как разницы полных электронных энергии продуктов реакции и исходных веществ в сольватирующей среде. Рассчитанные значения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Энергии образования E_{imi} (кДж/моль) межмолекулярных комплексов воды и молекул антигололедных покрытий с ионами цинка и гидроксил-ионами

Субстрат	Ион	
	Zn^{2+}	OH^-
Вода	-71,04	15,74
Карбамид	-82,65	-412,34
Формиат натрия	-501,08	-412,34
Хлорид натрия	-138,50	-134,50
Ацетат аммония	-309,69	-233,55



Как видно, молекулы всех представленных типов антигололедных покрытий образуют с ионами цинка и гидроксил-ионами комплексы, превышающие по энергии образования соответствующие комплексы с молекулами воды, что подтверждает их потенциальную коррозионную активность. Вместе с тем на основании этих данных не представляется возможным сопоставить коррозионную активность разных видов покрытий, поскольку она зависит от многих факторов, таких как степень диссоциации электролита в растворе, концентрации, взаимодействия с оксидом цинка, растворимостью образующихся солей и других. В этой связи были проведены экспериментальные исследования коррозионной активности различных антигололедных покрытий.

В ходе экспериментов установлено, что зависимости степени коррозии (C) от времени (t) имеют вид кривых с насыщением, что аппроксимируется уравнением регрессии вида

$$C = C_{\max}(1 - e^{-kt}), \quad (6)$$

где C_{\max} – максимально достижимая в условиях эксперимента степень коррозии, k – константа скорости процесса.

Вычисление параметров C_{\max} и k на основании экспериментальных данных проводили методом наименьших квадратов с использованием процедуры нелинейного оценивания [21]. На рис. 3 в качестве примера приведена кинетическая кривая коррозии во влажной среде в присутствии карбамида и экспериментальные точки, по которым проводилась аппроксимация, а на рис. 4 внешний вид образцов, подвергнутых коррозии.

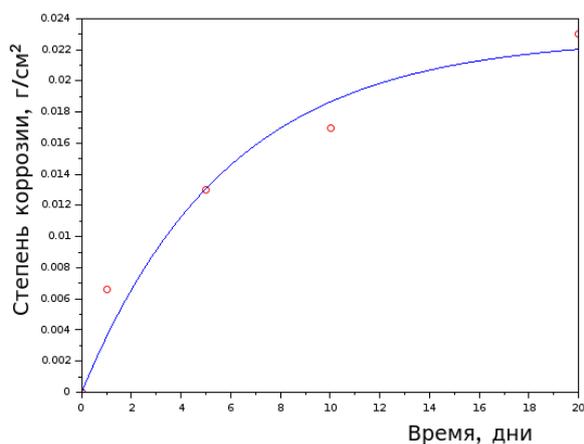


Рис. 3. Зависимость степени коррозии от времени во влажной среде в присутствии карбамида: точки – эксперимент, кривая – расчет по функции (6)



Рис. 4. Внешний вид образца оцинковки после эксперимента: 1 – образец карбамида, 2 – образец испарений технической соли

В таблице 2 представлены рассчитанные на основании экспериментальных данных кинетические параметры коррозии опытных образцов в различных средах.

**Таблица 2.** Рассчитанные кинетические параметры коррозии опытных образцов в различных средах

Субстрат	C , г/см ²	k , дни ⁻¹	Дисперсия адекватности
Коррозия во влажной среде			
Вода	0,00023	0,6762	$1,15 \cdot 10^{-9}$
Формиат натрия	0,00049	0,1960	$1,77 \cdot 10^{-9}$
Хлорид натрия	0,00427	1,9173	$1,16 \cdot 10^{-8}$
Комбинированный АГР	0,00807	0,0654	$2,5 \cdot 10^{-8}$
Карбамид	0,02279	0,1707	$3,2 \cdot 10^{-6}$
Коррозия в воздушной среде			
Комбинированный АГР	0,00001	2,4946	$1,01 \cdot 10^{-12}$
Вода	0,00020	0,0791	$7,79 \cdot 10^{-11}$
Формиат натрия	0,00046	0,1230	$8,39 \cdot 10^{-11}$
Карбамид	0,00049	0,2270	$2,87 \cdot 10^{-9}$
Хлорид натрия	0,00419	0,0632	$6,73 \cdot 10^{-10}$

Как видно из приведенных результатов, константа скорости находится приблизительно в антибатной зависимости по отношению к максимальной степени коррозии. При коррозии во влажной среде максимальной степенью коррозии характеризуется карбамид, а в сухой – хлорид натрия. При этом формиат натрия является относительно мягким корродирующим агентом как в сухой, так и во влажной среде. Комбинированный антигололедный реагент практически не проявляет коррозионных свойств в сухой среде, но является относительно активным коррозионным агентом во влажной среде.

Выводы и рекомендации

В настоящей работе исследованы антикоррозионные свойства наиболее распространенных антигололедных агентов по отношению к оцинкованному железу, широко используемому в настоящее время в автомобилестроении. Согласно полученным результатам к относительно «щадящим» антигололедным агентам можно отнести формиат натрия, который характеризуется наименьшей коррозионной активностью из изученных агентов во влажной среде и уступает только комбинированному антигололедному реагенту при коррозии в сухой среде. При этом максимальная степень коррозии цинкового покрытия во влажной среде приблизительно на порядок превышает соответствующую величину в сухой среде. Отмечено отсутствие корреляции между энергией образования межмолекулярного комплекса с ионами цинка и гидроксил-ионом и максимальной степенью коррозии соответствующего субстрата. Это объясняется, по-видимому, тем, что скорость коррозии цинка определяется главным образом способностью взаимодействия субстрата с оксидом цинка.

Список источников

1. Подольский, В.П., Самодурова Т.В., Федорова Ю.В. Экологические аспекты зимнего содержания дорог. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. архитектур.-строит. акад., 2000. 152 с.
2. Azovtseva N.A., Smagin A.V. Dynamics of physical and physicochemical properties of urban soils under the effect of ice-melting salts // *Eurasian Soil Science*. 2018. Vol. 51, no. 1. P. 120-129. DOI: 10.1134/S1064229318010027
3. Беспямятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л.: Химия, 2007. 528 с.



4. Привалова Н.М., Процай А.А., Литвиненко Ю.Ф., Марченко Л.А., Паньков В.А. Определение фитотоксичности методом проростков // *Успехи современного естествознания*. 2006. № 10. С. 45-45.
5. Чеснокова С.М., Чугай Н.В. Биологические методы оценки качества объектов окружающей среды. В 2 ч. Ч. 2. Методы биотестирования: учеб. пособие. Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-т, 2008. 92 с.
6. Волкова И.Н., Кондакова Г.В. Экологическое почвоведение: Лабораторные занятия для студентов-экологов (бакалавров): Метод. указания. Изд-во Яросл. гос. ун-т, 2002. 35 с.
7. Руководство по борьбе с зимней скользкостью на автомобильных дорогах. Утверждено Распоряжением Минтранса РФ от 16 июня 2003 г. № ОС-548-р.
8. Калаев Р.Э., Никитинская М.А., Маркелова Н.Л. Борьба с гололедом в России и за рубежом // *Семьдесят первая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 18 апреля 2018 г. Ярославль: сб. материалов. конф. В 3 ч. Ч. 1* [Электронный ресурс]. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2018. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). С. 747-750.
9. Калаев Р.Э., Никитинская М.А., Калаева С.З., Маркелова Н.Л. Влияние антигололедных реагентов на окружающую среду // *Инновационные пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей сред. Сб. докл. междунар. науч.-техн. конф.* Алушта. 4-8 июня. 2018 г. Белгород: Изд-во Белгор. гос. технол. ун-т, 2018. С. 230-234.
10. Калаев Р.Э., Никитинская М.А., Калаева С.З., Маркелова Н.Л. Влияние карбамида и формиата натрия на компоненты биосферы // *Экология России и сопредельных территорий: Материалы 23 Международной экологической студенческой конференции*; Новосибирский государственный университет. Новосибирск: Изд-во ИПЦ НГУ, 2018. С. 14.
11. Frolova E.A., Kondakov D.F., Orlova V.T., Danilov V.P., Avdyushkina L.I., Bykov A.V. Design of deicing reagents based on alkali and alkaline-earth metals and ammonium formates, acetates, and nitrates // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2013. Vol. 47, no. 4. P. 422-427. DOI: 10.1134/S0040579513040076.
12. Szklarek S., Górecka A., Wojtal-Frankiewicz A. The effects of road salt on freshwater ecosystems and solutions for mitigating chloride pollution - a review // *The Science of the Total Environment*. 2022. Vol. 805. P. 150289. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.150289.
13. Гоматин Н.А. Физико-химические основы коррозии цинковых покрытий // *International Journal of Humanities and Natural Sciences*. 2019. Vol. 4-2. P. 32-35. DOI: 10.24411/2500-1000-2019-10746.
14. Петрова Л.Г., Тимофеева Г.Ю., Демин П.Е., Косачев А.В. Основы электрохимической коррозии металлов и сплавов: учебное пособие. М.: МАДИ, 2016. 148 с.
15. Соловьев М.Е., Дмитриев К.Е. Компьютерное моделирование в химии: учебное пособие. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2021. 256 с.
16. Neese F. The ORCA program system. Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci., 2012. Vol. 2, no. 1. P. 73-78.
17. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 // *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2017. Vol. 8, no. 1. P. 1327.
18. Королев Г.В., Ильин А.А., Соловьев М.Е., Могилевич М.М., Евплонова Е.С. Компьютерное моделирование ассоциативных структур эфиров акрилового ряда // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2001. Т. 43, № 10. С. 1822-1827.
19. Королев Г.В., Ильин А.А., Соловьев М.Е., Срыбный А.В., Могилевич М.М., Евплонова Е.С. Компьютерное моделирование строения и температурной стабильности ассоциатов высших алкил(мет)акрилатов // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2002. Т. 44, № 11. С. 1947-1954.
20. Королев Г.В., Ильин А.А., Соловьев М.Е., Могилевич М.М., Срыбный А.В., Евплонова Е.С. Компьютерное моделирование строения и температурной стабильности полимер-мономерных ассоциатов некоторых высших н-алкил (мет)акрилатов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2005. Т. 47. № 1. С. 94-98.
21. Соловьев М.Е. Экспериментально-статистические методы в химико-технологических исследованиях с использованием программных средств Open Source: учебное пособие. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2012. 263 с.

Поступила в редакцию 12.01.2022

Одобрена после рецензирования 18.01.2022

Принята к опубликованию 21.03.2022