



ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРИСТОГО МАГНИЯ (БИШОФИТА) В КАЧЕСТВЕ ПРОТИВОГОЛОЛЕДНОГО МАТЕРИАЛА

р.п. Светлый Яр
Волгоградская область

Целью данного доклада является рассмотрение возможности применения магния хлористого бишофита ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) в коммунальных хозяйствах российских городов и дорожных служб в качестве средства борьбы с гололедом (средства, предотвращающего образование гололеда) на дорогах.

Еще в 60-х годах на территории Волгоградской области было найдено уникальное месторождение природного минерала бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). До обнаружения данного месторождения считалось, что бишофит не образует залежей, имеющих промышленное значение, тем более таких крупных (в силу своей гигроскопичности). Данное месторождение, не имеющее аналогов в мире - соль, образовавшаяся в результате высыхания древнего Пермского моря, последняя стадия испарения которого происходила на территории Волгоградской области. Уникальность данного месторождения бишофита заключается как в его огромных размерах (несколько сот миллиардов тонн), так и в чистоте залежей этого минерала (94-99% $MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

Бишофит имеет огромное промышленное значение. Это первоклассное сырье для получения металлического магния, окиси магния, гидроокиси магния, брома и т.д. Он может с успехом применяться в сельском хозяйстве (в растениеводстве - для обработки посевов в целях повышения урожайности; в животноводстве - как минеральная подкормка), в медицине (бишофит - отличное бальнеологическое средство, сырье для получения качественных магнийсодержащих препаратов), в нефтегазовой, металлургической, химической, текстильной, пищевой промышленности и т. д. Однако по определенным причинам (не всегда понятным) бишофит до сих пор не получил широкого применения ни в России, ни в Волгоградской области.

Одной из перспективных областей применения бишофита является его использование для удаления (предотвращения) гололеда на дорогах города. Основанием для данного предложения послужило изучение исследований ряда отечественных и зарубежных институтов по данному вопросу, а также анализ опыта зарубежных стран и компаний по применению раствора хлористого магния (бишофита) для борьбы с гололедом на дорогах. Мы активно занимаемся изучением деятельности зарубежных компаний, аналогичных нашей,

посредством использования Интернет и других доступных нам источников. Все это позволяет сделать нам следующие выводы:

Раствор бишофита (хлористого магния) в течение ряда последних лет успешно применяется в качестве противогололедного материала на дорогах Германии, Франции, Канады, США и др. стран. Природный минерал бишофит представляет собой прозрачное кристаллическое вещество желтоватого оттенка. Наша компания добывает его наиболее простым и дешевым способом выщелачивания (подземного растворения). Через скважину в пласт бишофита закачивается вода, которая растворяет бишофит. И на поверхность выкачивается рассол плотностью $1,32 - 1,34 \text{ г/см}^3$.

Рассол бишофита представляет собой прозрачную, слегка желтоватую, маслянистую на ощупь жидкость. Рассол плотностью $1,3 \text{ г/см}^3$ замерзает при температуре -51°C . Рассол бишофита не расслаивается, не дает осадка, имеет неограниченный срок хранения. Он не токсичен, пожаро- и взрывобезопасен. Содержит меньше Cl, чем другие противообледенители. Его коррозионность не превышает коррозионности водопроводной воды. Раствор бишофита не оказывает разрушающего воздействия на бетонные конструкции (бордюры, опоры мостов), не угнетает растительность, безопасен для людей и животных. Действует при более низких температурах, чем другие материалы. Является наиболее эффективным и экономичным средством борьбы с гололедом.

Добываемый из скважины рассол, в принципе, уже является готовым к применению антиобледенительным средством. Однако для удобства хранения и транспортировки путем выпаривания воды из рассола бишофита получают порошок хлористого магния, который в любой момент легко может быть растворен в воде для получения готового к применению раствора нужной концентрации.

Эффективность хлористого магния (бишофита).

В мире существует много компаний, занимающихся производством и продажей хлористого магния, в том числе и в качестве средства борьбы с гололедом на дорогах. Эффективность применения бишофита для удаления (предотвращения появления) гололеда давно подтверждена как научными исследованиями, так и его практическим применением во многих странах.

Так в настоящее время в США накоплен достаточно большой практический опыт применения хлористого магния для обработки дорог. По данным Минералогического Департамента США за 1999 г. основными производителями хлористого магния на американском рынке являются 2 наиболее крупные компании IMC Salt (за 1999 г. произвела 106 тыс. т.) и Reilly Industries Inc. (45 тыс. т.). Это одни из крупнейших промышленных компаний США. Так оборот одной только IMC Salt сейчас составляет около 8 млрд. в год. В 1999 г. импорт хлористого магния в США по сравнению с 1998 г. увеличился в 2 раза и составил около 30 тыс. т. И в настоящее время размер импорта хлористого магния сохраняет тенденцию к увеличению. И причиной этого отчасти является то, что в последнее время все больше городов США отказываются от применения традиционных антигололедных средств и переходят на использование более эффективного, экономичного и экологически безопасного хлористого магния. Сейчас $MgCl_2$ применяется как антиобледенитель Дорожными Департаментами штатов Орегон, Вашингтон и Монтана.

Итак, рассмотрим данные одних из наиболее крупных мировых компаний, производящих хлористый магний. Это, как уже было отмечено, ведущий производитель соли в США IMC Salt, получающая соль выпариванием воды Большого Соленого Озера (Great Lake) и израильская компания Dead Sea Works, добывающая соль из воды Мертвого моря.

Обе эти компании отмечают большую эффективность применения хлористого магния для удаления (предотвращения) гололеда по сравнению с другими химическими материалами (смеси $NaCl$ и песка), традиционно применяемыми для этих целей.

Так, по данным IMC Salt раствор хлористого магния растапливает гораздо большее количество льда, чем другие вещества (в частности $NaCl$) при их применении в соответствии с существующими нормами. Причем он эффективно

действует при гораздо более низких температурах.

Рассмотрим графики, построенные по результатам экспериментальных данных.

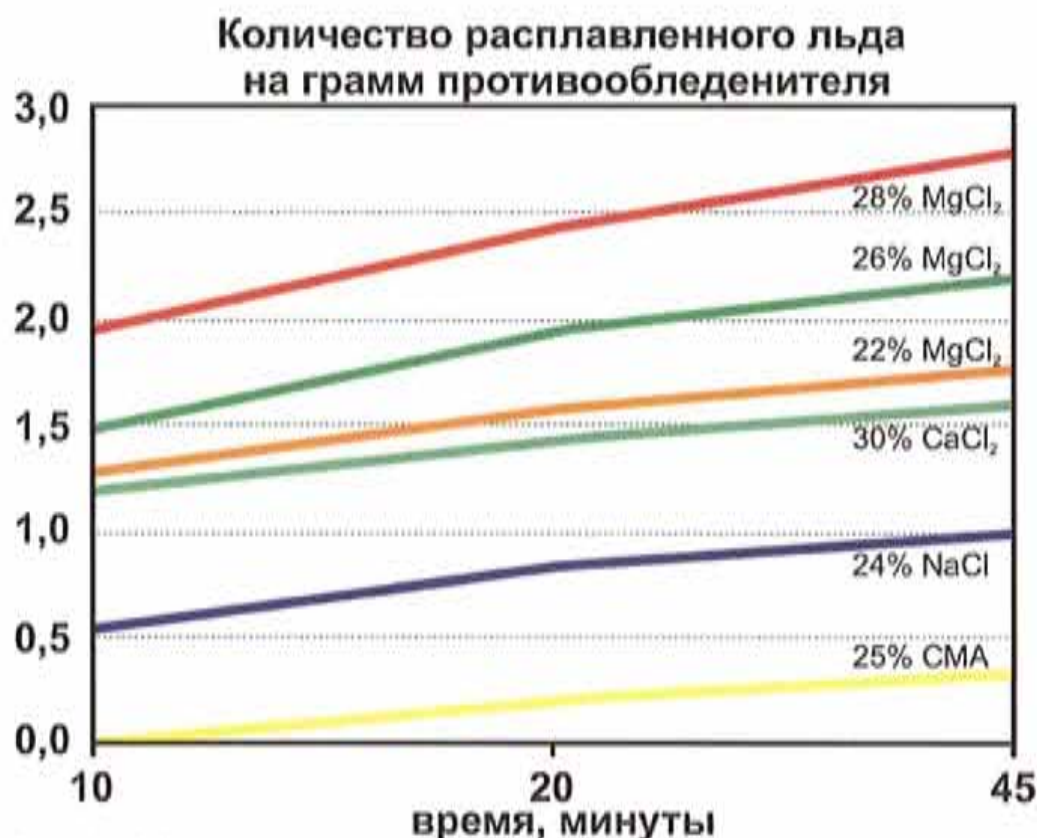


Рис. 1: Эффективность рассола антиобледенителя при температуре $-4^{\circ}C$.

Данные графики наглядно показывают, что раствор хлористого магния гораздо более эффективно и быстрее растапливает, чем традиционно используемый для этих целей хлористый натрий.

Кроме того, IMC Salt отмечает эффективность применения хлористого магния для предотвращения образования гололеда. Противобледенитель не дает возникнуть связи между льдом (снежной массой) и дорогой и таким образом эффективно препятствует образованию гололеда при температурах до $-25^{\circ}C$. Обработка дороги до снегопада (наступления условий образования льда) содержит дорогу в пригодном для езды состоянии и снижает вероятность аварий. И при этом требуется меньше материала, чем для удаления (растапливания) льда, так как обработка производится тогда, когда дорога находится в хорошем состоянии.

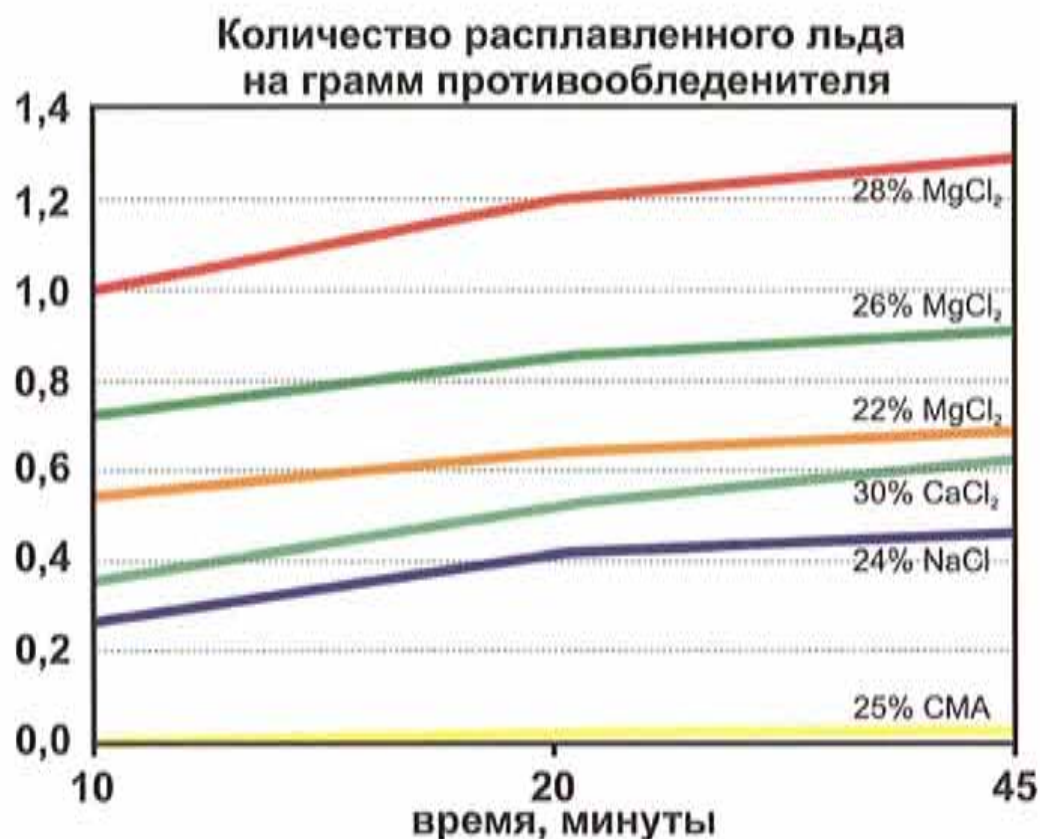


Рис. 2: Эффективность рассола антиобледенителя при температуре $-10^{\circ}C$

Данные компании DeadSeaWorks в целом подтверждают эти выводы. Так, отмечается, что ни один противобледенитель не может сравниться с хлористым магнием. Он эффективен и экономичен. Он предотвращает образование льда при температуре до $-25^{\circ}C$, гораздо более низкой, чем остальные антиобледенители ($NaCl$ до $-7^{\circ}C$). При этом бишофит действует гораздо быстрее, растапливая через 15 мин. вдвое больше льда, чем хлорид натрия.

Из таблицы 1 видно, хлористый магний действует быстрее и эффективнее, чем хлористый натрий. При этом раствор хлористого магния не имеет никакого осадка, тогда как хлористый натрий дает осадок в виде белого порошка.

Применение бишофита как ПГМ

Табл. 1 Сравнительная характеристика антиобледенителей;

Эффективность антиобледенителя	Хлорид магния	Хлорид кальция	Хлорид натрия
После 15 мин.	27 г.	30 г.	12 г.
После 50 мин.	36 г.	38 г.	32 г.
Осадок	чистая жидкость	налет	белый порошок
Коррозия алюминия	0,375	3,0	1,5
Коррозия олово	2,1	13,9	17,9
Температура действия	- 25°C	- 31°C	- 7°C

Эффективность также была подтверждена рядом российских институтов и дорожных служб, проводивших его исследования и пробное использование.

Экологичность бишофита

Данные исследований российских и зарубежных институтов и компаний показывают, что бишофит при соблюдении технологии его применения не окажет негативного воздействия на окружающую среду. Так как он не токсичен, пожаро- и взрывобезопасен, вызывает значительно меньшую коррозию кузова автомобилей (что повышает безопасность), чем остальные материалы, содержит меньше хлора, не оказывает разрушающего воздействия на бетонные конструкции (бордюры, опоры мостов и т.д.), не угнетает растения, безопасен для людей и животных.

Коррозия:

Рассмотрим данные испытаний на коррозию, проведенных Американским Институтом Соли, с которым тесно сотрудничает компания IMC Salt. Испытания проводились методом погружения в колбы с раствором антиобледенителя образцов стали с применением магнитного возбуждения.

Использовались следующие растворы:

1. 3% хлористый магний, в который добавлялся низкотемпературный ингибитор в соотношении 3,5 литра на 2,5 тонны раствора хлористого магния.
2. Вода из крана.
3. 3% раствор хлористого магния.
4. 3% раствор хлористого кальция.
5. 3% раствор хлористого калия.
6. 3% раствор хлористого натрия.

Потерянный вес измерялся в граммах. Результаты испытаний степени подверженности коррозии приведены в миллиметрах в год.

Табл.2 Коррозия стали в результате воздействия химикатов;

Раствор	Степень коррозии через 5 дней	Степень коррозии через 10 дней	Средняя степень коррозии через 10 дней
MgCl ₂ с ингиб.	1,5 мм/год	5,5 мм/год	3,5 мм/год
Вода из крана	5,3 мм/год	4,1 мм/год	4,3 мм/год
3% MgCl ₂	3,5 мм/год	14,5 мм/год	9,5 мм/год
3% CaCl ₂	20,7 мм/год	18,8 мм/год	19,6 мм/год
3% KCl	29,5 мм/год	23,1 мм/год	26,5 мм/год
3% NaCl	22,5 мм/год	23,3 мм/год	22,9 мм/год

Проиллюстрируем результаты графиком.

Коррозийность антиобледенителей

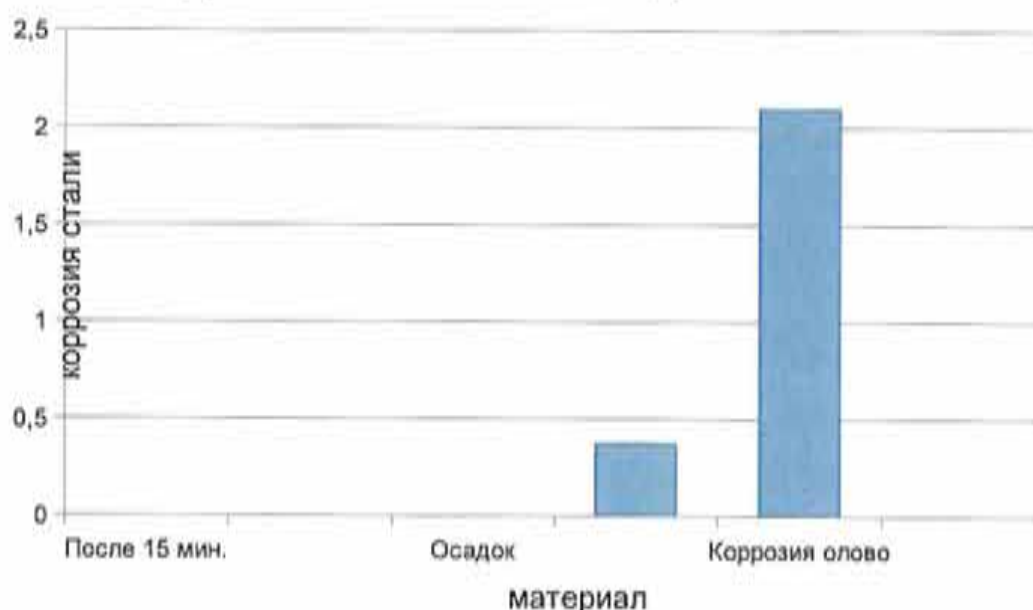


Рис.3 Коррозия стали в результате воздействия химикатов;

Т.о. из результатов опыта видно, что коррозионность хлористого магния в 2 раза ниже, чем у хлористого натрия. И лишь немного выше, чем коррозионность водопроводной воды. А в случае применении раствора хлористого магния с добавлением антикоррозийного реагента, коррозионность раствора даже ниже, чем у воды. Причем антикоррозийная присадка добавляется в таких незначительных количествах (1,5 л на тонну раствора), что его использование никак не отразится ни на экономическом, ни на экологическом аспекте

применения раствора хлористого магния в качестве противогололедного средства.

По данным DeadSeaWorks можно сделать точно такие же выводы. Эта также отмечает, что коррозионность хлористого магния значительно меньше, чем у хлористого натрия и практически не превышает коррозионность водопроводной воды. Но из таблицы 1 видно, что хлористый магний несколько разрушителен для алюминия (это объясняется большой активностью магния). Эта проблема легко решается путем добавления в раствор хлористого магния ингибитора (антикоррозионной присадки).

Коррозионность хлористого магния изучалась российскими предприятиями. Так по данным государственного предприятия "Волгогрававтодор", проводившего исследования по применению раствора бишофита, коррозионность $MgCl_2$ даже ниже, чем коррозионность воды.

Коррозионность антиобледенителей

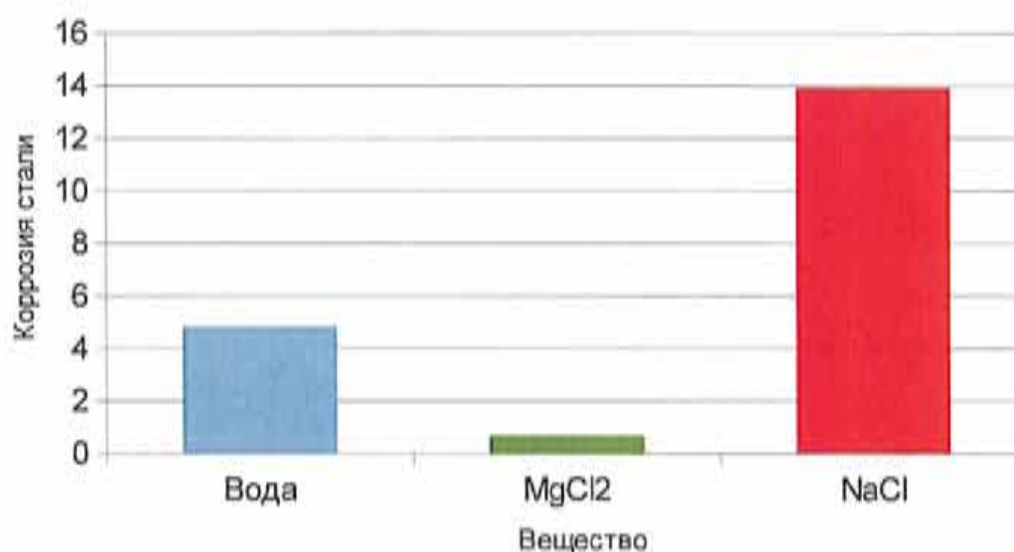


Рис.4 Коррозия стали при воздействии на нее химикатов;

Разрушение бетона:

Применение для борьбы с гололедом каменной соли вызывает разрушение бетонных конструкций (бордюры, опоры мостов и т.д.). Это одна из причин, по которой дорожно-коммунальные службы многих городов США и стран Европы отказываются от применения хлористого натрия.

Компания IMC Salt приводит следующие данные воздействия на бетон различных противогололедных материалов.

Табл.3 Степень воздействия удаляющих лёд химикатов на бетон.

Раствор противобледенителя	Количество циклов Замерз/Оттаив	Средние значения весового % материала, удаленного из опытных образцов	Стандартное отклонение
3 весовых % NaCl	5	10.7	± 4.4
	10	31.2	± 7.7
3 весовых % CaCl ₂	5	2.7	± 1.2
	10	9.3	± 1.0
3 весовых % MgCl ₂	5	0	0
	10	0	0
3 весовых % CMA	5	0	0
	10	0.7	± 1.4
Денонизированная Вода	5	0	0
	10	0	0

Из таблицы видно, что воздействие хлористого магния на бетон равнозначно воздействию воды, т.е. равно нулю. Тогда как образец бетона, обработанный раствором хлористого натрия, при данных условиях после 10 циклов замораживания/оттаивания потерял в весе 30%. Результат весьма показательный.

Влияние хлористого магния на окружающую среду:

Российские и зарубежные исследования подтверждают, что бишофит (хлористый магний) не токсичен, пожаро- и взрывобезопасен, при соблюдении технологии его применения не наносит вреда окружающей среде. Рассмотрим это подробнее.

Компания DeadSeaWorks приводит следующие данные по токсичности различных химических веществ (см. рис. 5).

Токсичность химических веществ



Рис.5 Сравнительная характеристика степени токсичности различных химических веществ;

данный график показывает условное количество вещества, которое приведет к негативным последствиям.

Из таблицы видно, что среди указанных веществ меньшей токсичностью, чем хлористый магний обладает только витамин С. Т.е. по степени токсичности раствор бишофита является безопасным для людей и животных.

Кроме того, хлористый магний содержит примерно на 30% меньше хлора, чем хлористый натрий. А если учесть, что хлористый магний применяется в меньших количествах и реже, чем техническая соль, то можно отметить, что переход к использованию раствора хлористого магния существенно снизит количество хлора, попадающего в окружающую среду и водоемы (см. Рис.6).

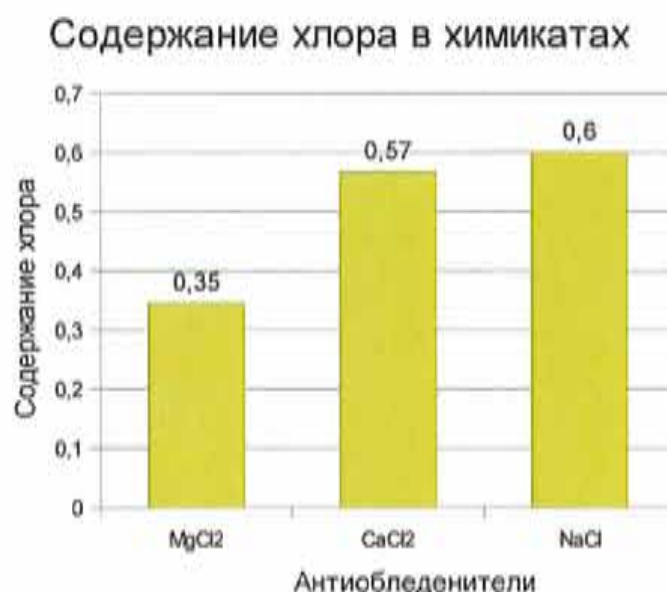


Рис.6 Содержание хлора в антиобледенителях;

Воздействие на растительность:

Компания IMC Salt провела исследования по определению степени воздействия различных веществ, применяемых для борьбы с гололедом, на растительность. Для эксперимента был выбран дерн пырея. Определенное количество противообледенителей, соответствующее рекомендованным объемам для однократного применения (и их двойные дозы), были полностью растворены в 5 литрах воды и разбрызганы над участками дерна площадью 1 м². Этот объем воды приблизительно соответствует ледяной корке в 1 см. И затем в течение 50 дней проводился визуальный осмотр дерна и оценка возможного причинения вреда и развития окраски.

Использовались следующие химические вещества:

- хлористый натрий (NaCl);
- хлористый калий (KCl);
- хлористый кальций (CaCl₂);
- хлористый магний (MgCl₂).

В целом, однократное применение указанного количества удаляющих лед химикатов не привело к гибели или сильному повреждению растительности (пырея). В условиях проведения данного исследования ни один из

применявшихся химикатов не вызвал потухание кончиков листьев (листья пырея).

На обработанных участках наблюдалась некоторая задержка в развитии окраски по сравнению с необработанными участками. Наибольшая – при использовании KCl и NaCl. Наименьшая – на участке, обработанном хлористым магнием.

В середине 2-го месяца наблюдения были отобраны образцы почвы на глубину до 18 см и произведен анализ воздействия применяемых химикатов на структуру почвы. В результате было выявлено, что применение хлористого натрия и хлористого калия (особенно двойной дозы) привело к повышению уровня взаимозаменяемых катионов K и Na (соответственно) до такой степени, когда может возникнуть угроза стабильности структуры почвы. Это не оказало заметного влияния на пырей, однако такого количества солей достаточно для причинения значительного вреда чувствительным к соли растениям. Наименьшая концентрация соли наблюдалась на участке, обработанном хлористым магнием.

Воздействие на растения было бы более ощутимым в засушливую погоду.

Это исследование подтвердило, что применение хлористого магния безопасно для растений при соблюдении технологии обработки.

Влияние хлористого магния на качество воды:

Проведем анализ на основе изучения служебной записки, подготовленной специалистами службы по уборке улиц одного из американских городов, применяющих раствор хлористого магния для борьбы с гололедом на дорогах. Раствор хлористого магния применялся с добавлением PCI (антикоррозионного реагента).

До начала использования хлористого магния данная служба применяла для удаления льда смесь соли и песка. Но соль и песок оказывали сильное негативное воздействие на окружающую среду. Употребление смеси приводило к ухудшению качества воды и воздуха: увеличение массы взвешенных твердых частиц и мутности воды, засорение стоков, повышенное содержание в атмосфере мелких частиц в результате механического действия автомобилей.

В попытке разрешения проблемы качества воды и воздуха, связанной с употреблением традиционной смеси соли и песка, служба проанализировала

использование альтернативных противообледенителей. Выбор был остановлен на использовании раствора хлористого магния, так как он является эффективным противообледенителем, относительно недорог, менее коррозионный, чем хлористый натрий, и менее вреден для окружающей среды, чем смесь соли и песка.

Прежде чем использовать хлористый магний служба охраны окружающей среды и контроля над качеством воды изучила всю информацию по данному вопросу и пришла к выводу, что он будет приемлемой альтернативой для смеси песка и соли. Чтобы прийти к такому выводу, было проделано следующее:

- Проведён опрос других служб, использующих этот продукт (дорожные департаменты в штатах Орегон, Вашингтон и Монтана);
- Изучен листок безопасности продукта;
- Проведён расчёт потенциальной концентрации материала, попадающего в воду и возможное влияние на качество воды;
- Другие опросы, проведённые среди персонала дорожных департаментов штатов Орегон, Вашингтон и Монтана, не показали негативного влияния на водную жизнь, растения или здоровье людей;
- Листки безопасности материала содержат данные о химических свойствах, опасных ингредиентах, риске пожара или взрыва и угрозе здоровью. Листок безопасности для $MgCl_2$ содержал информацию о том, что он не токсичен, пожаро- и взрывобезопасен, не оказывает негативного воздействия на окружающую среду. Однако, для PCl , антикоррозионного реагента в составе применявшегося раствора, было указание на токсичность в воде при концентрации 4 250 мг/л. Но достичь такой концентрации PCl в водных потоках при необходимом применении и степени смыва невозможно;
- Было рассчитано количество раствора, которое попадёт в воду. $MgCl_2$ может представлять проблему при концентрации от 700 до 900 частиц на миллион, PCl – при концентрации около 2400 частиц на миллион. Расчёты показывают, что концентрация продукта будет очень низкой, и будет на несколько порядков ниже, чем уровни, при которых может быть нанесён ущерб окружающей среде. Расчёты показывают концентрацию приблизительно 10 ч/мил (частиц на миллион) для $MgCl_2$ и 40 ч/мил для

РСІ. Эти концентрации намного ниже любых уровней, при которых можно было бы ожидать негативного воздействия.

Несмотря на невероятность достижения опасной концентрации хлористого магния и антикоррозионного реагента в окружающей среде, после начала применения этого материала производится постоянный мониторинг окружающей среды.

В результате наблюдений было отмечено уменьшение содержания хлора в водных потоках после замены использовавшейся ранее смеси песка и соли (хлористого натрия) раствором хлористого магния (см. рис.7).

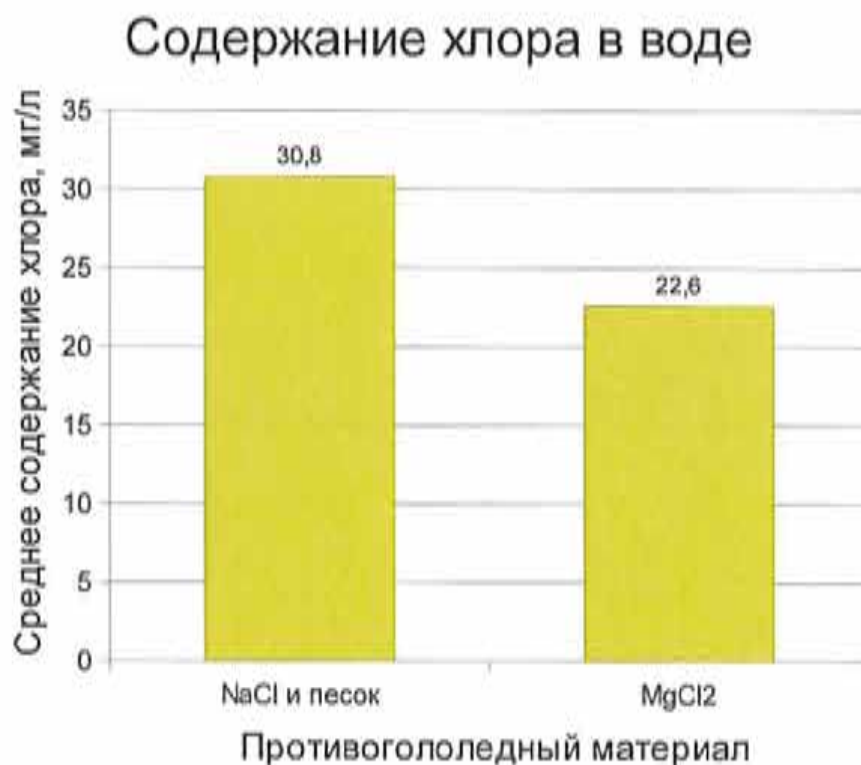


Рис.7 Содержание хлора в водных потоках при применении смеси песка и соли и раствора хлористого магния;

Таким образом, содержание хлора в водных потоках уменьшилось в среднем на 30% после отказа от применения смеси соли (хлористого натрия) и песка и начала использования для борьбы с гололедом раствора хлористого магния.

Выводы

Применение раствора хлористого магния в качестве противогололедного материала является приемлемой альтернативой традиционно используемой для этих целей смеси соли и песка. При этом преимущества применения раствора хлористого магния очевидны:

- Он более эффективно удаляет лед и действует при более низких температурах, чем хлористый натрий.
- Его применение уменьшит уровень содержания мелких механических частиц в воздухе, образующихся в результате механического воздействия автомобилей при использовании смеси песка и соли.
- Его использование приведет к уменьшению содержания хлора в воде, так как он содержит на 30% меньше хлора, чем хлористый натрий.
- Замена смеси соли и песка раствором хлористого магния уменьшит вредное воздействие на зеленые насаждения.
- Применение хлористого магния вместо смеси песка и соли в целом положительно скажется на состоянии окружающей природной среды и здоровья людей.
- Замена смеси песка и соли раствором хлористого магния позволит существенно снизить затраты на обработку дорог при гололеде. Так как обработка проводится при помощи обычных поливальных машин, что в несколько раз увеличит скорость обработки дороги, приведет к сокращению необходимого для обработки дорог количества машиночленов (единиц транспорта). Благодаря относительно низким нормам расхода материала, каждая машина сможет обработать большую площадь дороги без повторной заправки раствором.

Исходя из приведенных данных, можно сделать вывод о том, что применение раствора хлористого магния для борьбы с гололедом позволит снизить затраты на обработку дорог при гололеде и в целом улучшить экологическую ситуацию в городе.