

DOI: 10.18372/2310-5461.49.15212

УДК 665.767

С. В. Бойченко, д-р техн. наук, проф.,
Національний авіаційний університет
orcid.org/0000-0002-2489-4980
e-mail: chemmotology@ukr.net;

І. О. Шкільнюк, канд. техн. наук.,
Національний авіаційний університет
orcid.org/0000-0002-8808-3570
e-mail: i_shkilniuk@ukr.net;

А. І. Бахтин, молод. наук. співроб.
Національний авіаційний університет
orcid.org/0000-0002-7081-2894
e-mail: at_bahtin@i.ua

ВПЛИВ АНТИОЖЕЛЕДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПРОПІЛЕН-ТА ЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ НА ДОВКІЛЛЯ ТА ОБ'ЄКТИ ІНФРАСТРУКТУРИ АЕРОПОРТІВ

Вступ

Одним із шкідливих факторів навколишнього середовища, що впливає на безпеку польотів, вважається наземне обледеніння поверхонь повітряних суден (ПС) (рис. 1) та аеродромних покриттів (рис. 2).

Аеродинамічні властивості літаків дуже чутливі навіть до незначних змін геометричних параметрів фюзеляжу і крил. За низьких температур, у результаті випадання опадів або високої

вологості повітря, на поверхні літака можуть утворюватися сніжно-крижані відкладення, що не тільки негативно впливають на аеродинамічні властивості літаків, але і можуть викликати повне або часткове блокування рульових поверхонь та інших механізмів.

Для запобігання цим явищам в аеропортах північних широт у зимовий період, перед вильотом, проводять обробку літаків та аеродромних покриттів антиожедним реагентом.



Рис. 1. Приклади наземного обледеніння поверхонь повітряних суден

Виділяють основні три методи очищення ПС від сніжно-крижаних відкладень: механічний, повітряно-тепловий і фізико-хімічний.

Механічний метод являє собою ручну очистку поверхонь літака на зразок очищення автомобіля.

Це найдешевший метод, однак, з огляду на розмір ПС та, відповідно, велику трудомісткість і тривалість процесу активно застосовується лише



Рис. 2. Приклади обледеніння аеродромних покриттів

в військово-повітряних силах. Повітряно-тепловий метод являє собою використання спеціальних пристроїв на основі реактивних двигунів.

Даний метод був широко поширений в СРСР, проте, сучасні літаки іноземного виробництва через високу ймовірність пошкодження обшивки так не оброблялися.

Фізико-хімічний метод являє собою облив літака спеціальною, нагрітою до 60...70 °С антиожеледною рідиною. Даний метод вважається найбільш поширеним [1].

Попередження утворення або видалення льоду на літаках і злітно-посадкових смугах зазвичай здійснюється за допомогою хімічних речовин, які здатні до зниження температури замерзання вологи для забезпечення безпечного зльоту, посадки і польоту, особливо в зимовий час.

Функція антиожеледного матеріалу полягає у видаленні з поверхні літака снігу, льоду та ожеледі, які утворюються, коли літак стоїть в аеропорту. Сніг, лід та ожеледь, які намерзли на літак, здійснюють значний вплив на його аеродинамічні та експлуатаційні властивості, призводячи в результаті до небезпечних ситуацій, наприклад, під час зльоту літака. З цієї причини поверхні ПС завжди перевіряють перед вильотом, щоб бути впевненими, що на них немає льоду, снігу та ожеледі.

Запобігання обмерзанню злітно-посадкових смуг і видалення з них льоду також включає використання хімічних речовин, що знижують температуру замерзання. Основна функція цих речовин полягає в тому, що вони дифундують через сніг і лід, що утворилися, послаблюючи в них сили зчеплення, що дає можливість значно полегшити видалення снігу та льоду механічними способами. Крім того, хімічні речовини, що знижують температуру замерзання, використовують в умовах, коли вода і сніг можуть намерзати на злітно-посадковій смузі.

Постановка проблеми

Сьогодні, найбільш поширеними антиожеледними речовинами є моноетиленгліколь, діетиленгліколь і пропіленгліколь. Для забезпечення експлуатаційної придатності та безпечності для ПС і аеродромних покриттів ці речовини змішуються із згущувачами для збільшення в'язкості з водою, поверхнево-активними речовинами (ПАР) і інгібіторами корозії. Антиожеледні засоби, якими обробляється ПС, як правило, містять принаймні 60 % гліколю, зазвичай етиленгліколю, або суміш інших гліколів.

Найбільшу небезпеку з речовин, що входять в антиожеледні рідини, являють собою етиленгліколь, який за ступенем впливу на організм відноситься до помірно-токсичних речовин 3-го класу небезпеки.

Засоби антиожеледного захисту є токсичними і забруднюють навколишнє середовище, коли потрапляють в ґрунт або водойми. Крім того, речовини під час оброблення ПС випаровуються та у випадку етиленгліколю мають неприємний

запаморочливий запах, який потрапляє в повітря і розноситься повітряними потоками.

Потрібно додати, що антиожеледні засоби можуть також викликати проблеми, пов'язані з корозією експлуатаційних матеріалів (матеріалу обшивки ПС, лопатей двигуна, аеродромного покриття тощо).

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Згідно закону США «Про чисте повітря» (Clean Air Act) етиленгліколь вважається небезпечним та токсичним забруднювачем повітря та включений у перелік небезпечних матеріалів у рамках природоохоронних актів CERCLA та SARA.

У 1998 р. до Агентства охорони навколишнього природного середовища (EPA) була подана петиція, ініціаторами якої були Рада захисту природних ресурсів (NRDC), Захисники дикої природи (Defenders of Wildlife), Національне агентство Одубона (National Audubon Society) та Гуманне товариство США (Humane Society of the United States). У петиції стверджувалося, що щороку 17 найбільших аеропортів США викидають у навколишнє середовище близько 58 млн кг етиленгліколю [2]. У петиції також вимагалось зобов'язати аеропорти про щорічне звітування та інвентаризацію токсичних викидів, з огляду на те що етиленгліколь створює значні ризики для здоров'я людини та навколишнього середовища.

Дослідження фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей типових компонентів антиожеледних матеріалів (етилен- та пропіленгліколю) представлені науковими працями іноземних вчених [2–6].

У працях [7–9] проведено експерименти та опубліковано інформацію екологічного впливу типових компонентів антиожеледних речовин на навколишнє середовище.

Дослідження токсичної дії типових компонентів антиожеледних речовин представлено великою кількістю публікацій [11–16], що ґрунтуються на експериментах.

Мета роботи і завдання дослідження

Метою даної роботи є дослідження, аналіз та узагальнення інформації та світового досвіду, щодо впливу антиожеледних речовин на довкілля та об'єкти інфраструктури аеропортів. Для вирішення поставленої мети сформульовано та виконано ряд науково-аналітичних завдань:

- 1) Аналіз та порівняння фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей антиожеледних матеріалів на основі етилен — та пропіленгліколю;
- 2) Комплексне дослідження та порівняння екологічних аспектів впливу антиожеледних матеріалів на основі етилен- та пропіленгліколю;

3) Пошук та систематизація стратегій зниження негативного впливу антиожеледних матеріалів на довкілля та об'єкти інфраструктури аеропортів.

Виклад основного матеріалу

Порівняльна характеристика фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей гліколевих антиожеледних рідин та матеріалів

Етиленгліколь та пропіленгліколь — це найбільш використовувані компоненти антиожеледних речовин, що використовуються сьогодні.

У табл. 1 наведено порівняння фізико-хімічних параметрів етилен- та пропіленгліколю [2–4]. Етиленгліколь — це безбарвна, токсична, густа гігроскопічна рідина з гірким солодким смаком.

Таблиця 1

Фізико-хімічні параметри гліколевих антиожеледних речовин [2–4]

	Етиленгліколь	Пропіленгліколь
Хімічна формула	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CHONCH}_2\text{OH}$
Молекулярна вага	62,06	76,1
Питома вага	1,113	1,0381
Точка кипіння	197,5 °C	188 °C
Розчинність у воді за температури 20 °C	розчиняється	розчиняється
Температура спалаху	116 °C	101 °C

Етиленгліколь отримується гідролізом етиленоксиду або окисленням етилену в присутності етилендіацетату оцтової кислоти з подальшим гідролізом до гліколю. Застосовується в антифризах, гідравлічних гальмівних рідинах, як рідина, що передає тепло, і як, хімічний проміжний продукт, під час виробництва ефірів етиленгліколю, волокон і смол. Широко застосовується в принтерах, штемпельних колодках та чорнильних ручках, а також як стабілізатор у латексних фарбах, пом'якшувальний засіб для целофану, розчинник, дегідратаційний природний газ, а також як антиожеледний засіб для ПС, аеродромних та автомобільних покриттів.

Із хімічного погляду етиленгліколь — це спирт з двома атомами вуглецю та двома гідроксильними групами, як показано нижче (рис. 3). Інші назви матеріалу включають 1,2-дигідроксиетан, 1,2-етандіол, етиленовий спирт, етилендігідрат, гліколевий спирт, Lutrol-9, Macrogol 400 ВРС, Noorkool, Tescol та UCAR 17.

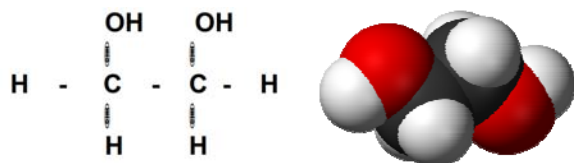


Рис. 3. Хімічна формула та фізична модель молекули етиленгліколю

Пропіленгліколь — безбарвна, в'язка, гігроскопічна рідина, майже не має запаху. Він виробляється некаталітичною гідратацією оксиду пропілену за 100–200 °C і очищається дистиляцією. Пропіленгліколь широко застосовується як хімічний проміжний продукт, зволожуючий засіб у харчових продуктах, зв'язуючий та емульгую-

чий засіб в косметичних та фармацевтичних кремах, добавка для латексної фарби, інгібітор бродіння та росту цвілі, пластифікатор для смол і паперу, гальмівних та гідравлічних рідин, як нетоксичний антифриз у пивоварнях та молочних установах, у теплообмінниках, у вигляді пари як повітряний стерилізатор для лікарень та громадських будівель. Хімічно структура пропіленгліколю схожа на етиленгліколь, за винятком того, що пропіленгліколь містить третій атом вуглецю (рис. 4). Інші назви матеріалу та його похідних, що використовуються, включають 1,2-дигідроксипропан, 2-гідроксипропанал, метилетиленгліколь, метилгліколь, монопропіленгліколь, PG 12, 1,2-пропандіол, пропан-1,2-діол, 1,2-пропіленгліколь, Sirlene, Solar Winter Ban та триметилгліколь.

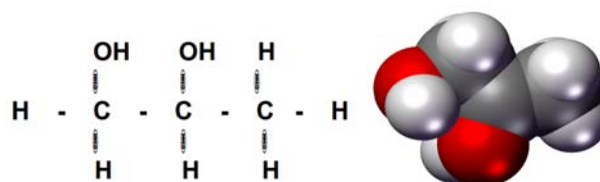


Рис. 4. Хімічна формула та фізична модель молекули пропіленгліколю

Оскільки основна функція антиожеледних рідин полягає в зниженні точки кристалізації опадів, які потрапляють на літак або аеродромне покриття, і таким чином, перешкоджати накопиченню льоду, снігу, ожеледі або крижаного нальоту на критичних поверхнях.

Таким чином, проаналізовано низькотемпературні властивості речовин, які можуть використовуватися як антиожеледні, та в табл. 2 представлені значення температури замерзання типових компонентів антиожеледних речовин [5].

Таблиця 2

**Температура замерзання 50 %-х розчинів типових компонентів
антиожедедних матеріалів [5]**

Рідина	Температура замерзання 50 %-го розчину, °С
Триметилгліцин	-42
Етанол	-38
Етиленгліколь	-35
Пропіленгліколь	-34

Наведені в табл. 2 результати свідчать про майже однаковий вплив на значення точки кристалізації етиленгліколю та пропіленгліколю.

Антиожедедні рідини для літаків класифікуються як рідини типу I, II, III і IV. Рідина типу I володіють порівняно низькою в'язкістю, яка змінюється залежно від температури. Рідина типу II, III і IV містять згущувачі і тому мають більш високу в'язкість, яка змінюється залежно від сили зсуву, співвідношення води та рідини і температури рідини. Рідина типу II мають кращі антиожедедні властивості, ніж рідини типу I.

Таким чином, враховуючи той факт, що антиожедедна рідина для безпосередньої обробки поверхонь літаків перекачується насосами через систему труб з подальшим розподілом на фор-

сунки, важливим фізико-хімічним параметром речовини являється її в'язкість. В'язкісний момент потрібно враховувати під час дії зчеплення рідини з поверхнею літака, призначеною для антиожедедного оброблення.

Під час розгону літака для виконання зльоту повітряний потік діє і чинить силу зсуву на цю рідину на обробленій поверхні ПС, що призводить до втрати в'язкості, і в результаті рідина здувається з критичних поверхонь крила ще до підйому носового колеса, що не порушує аеродинамічні характеристики ПС.

На рис. 5 представлена зміна кінематичної в'язкості 50 %-х розчинів типових компонентів антиожедедних матеріалів залежно від температури [5; 6].

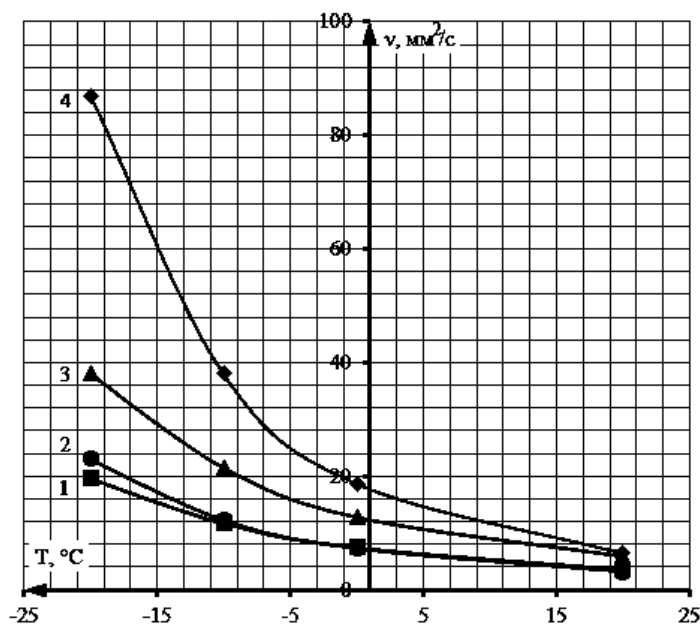


Рис. 5. Зміна кінематичної в'язкості 50 %-х розчинів типових компонентів антиожедедних матеріалів залежно від температури [5; 6]:

1 — етиленгліколь; 2 — етанол; 3 — триметилгліцин; 4 — пропіленгліколь

Із рис. 5 видно, що значення кінематичної в'язкості пропіленгліколю, порівняно з аналогами, вищі для всіх значень температур. Значення кінематичної в'язкості пропіленгліколю за температури $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ майже у 4,5 рази вище ніж у етиленгліколю.

Тиск пари в даному випадку характеризує здатність антиожедедної речовини до випарову-

вання під дією повітряного потоку. В табл. 3 представлено тиск пари за температури $37,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ для деяких речовин [5; 6]. Враховуючи те, що тиск пари пропіленгліколю нижчий за етиленгліколю, він на 5 % менше випаровується під дією повітряного потоку.

Важливим параметром антиожедедних рідин є змочування, тобто здатність взаємодіяти

з твердими поверхнями. Змочування на пряму залежить від сили поверхневого натягу рідин.

Значення сили поверхневого натягу типових компонентів антижелезедних матеріалів показано в табл. 4.

Таблиця 3

Тиск пари за температури 37,8 °С для 50 %-х розчинів типових компонентів антижелезедних матеріалів та води [5]

Розчин, %	Тиск пари, Па
Триметилгліцин, 50 %	4,1
Пропіленгліколь, 50 %	5,2
Етиленгліколь, 50 %	5,5
Вода	6,1

Таблиця 4

Значення поверхневого натягу для 50 %-х розчинів типових компонентів антижелезедних матеріалів та води [5]

Розчин, %	Поверхневий натяг, мН/м
Триметилгліцин, 50 %	76
Вода,	72
Етиленгліколь, 50 %	55
Пропіленгліколь, 50 %	45

Сила поверхневого натягу пропіленгліколю більш ніж в 1,5 рази, нижча ніж у води та майже на 20 %, нижча ніж у етиленгліколю, що свідчить про кращу здатність взаємодіяти з поверхнею обшивки літака, тобто зростає здатність до змочування поверхонь за рахунок кращої текучості.

Екологічні аспекти впливу антижелезедних матеріалів на навколишнє середовище

Антижелезедні матеріали та їх компоненти чинять негативну дію та посилюють навантаження на такі природні системи, як водні середовища, ґрунти, повітря та людський організм.

Для дослідження ступеню шкідливої дії антижелезедних речовин та їх компонентів на водні ресурси можна дослідити за допомогою значення біохімічного та хімічного споживання кисню (БСК та ХСК). Навантаження на ґрунт характеризується показником біодеградації речовин. Оцінка небезпечності антижелезедних матеріалів у повітряному просторі характеризує граничнодопустима концентрація в робочій зоні та кількість викидів CO₂ в атмосферу.

Вплив на повітря. Етиленгліколь володіє відносно низькою летючістю за нормальної температури, тому його пари мають не настільки високу токсичність (порівняно з безпосередньо речовиною) і являють собою небезпеку лише у випадку тривалого/хронічного вдихання.

Однак, небезпеку становлять тумани, у яких концентрація етиленгліколю може досягати великих значень. Досліди, проведені на щурах, показали, що концентрація 200 мг/м³ викликає

у них пригнічення центральної нервової системи, порушення функцій нирок, зрушення кислотно-лужної рівноваги в бік ацидозу, зниження активності алкоголь- і лактатдегідрогенази [1; 10]. Підвищення температури етиленгліколю або навколишнього середовища різко збільшують можливість гострого інгаляційного отруєння, що особливо важливо в умовах герметичного об'єкта [1» 7].

Поріг гострого впливу етиленгліколю (зі зміни сумовано-порогового показника і активності алкогольдегідрогенази) становить 100 мг/м³ [7].

Граничнодопустима концентрація для повітря робочої зони (ГДКрз) для моноетиленгліколю становить 5 мг/м³, для діетиленгліколю — 10 мг/м³, пропиленгліколя — 10 мг/м³ [8].

Підписання 195 країнами у 2016 році Паризької угоди в рамках Рамкової конвенції ООН про зміну клімату (UNFCCC) щодо регулювання заходів зі зменшення викидів діоксиду вуглецю свідчить про зростання глобальних проблем пов'язаних зі зміною клімату.

Незважаючи на те, що етилен- та пропіленгліколи піддаються біологічній деструкції, вони відносяться до речовин отриманих із викопних джерел, а тому неминуче впливають на викиди у атмосферу CO₂.

Вуглекислий газ вважається основним компонентом парникових газів в атмосфері. На рис. 6 представлено значення кількості CO₂, що вивільняється при біодеградації 1 кг типових компонентів антижелезедних речовин [9].



Рис. 6. Емісія CO₂ в процесі біодеградації типових компонентів антижелезних речовин [9]

Вплив на людину та живі організми

Науково-дослідна лабораторія токсикології, здоров'я та довкілля США [11] вказує на суттєву різницю в токсикологічних властивостях етилен- та пропіленгліколів, незважаючи на схожість у їх хімічних структурах. За результатами досліджень цієї організації вплив на живі організми пропіленгліколів не спричиняє негативного ефекту, в той час як етиленгліколь спричиняє негативний вплив на кістковий мозок, залози, репродуктивні органи та призводить до збільшення ваги печінки.

Оцінка токсичності компонентів антижелезних речовин ґрунтується на величинах LD₅₀.

LD₅₀ — це доза певного подразника (токсину, радіації чи патогену), яка потрібна для того, щоб вбити половину членів піддослідної популяції за певний термін. LD₅₀ часто використовують як загальний індикатор токсичності речовини.

Величини LD₅₀, що використовуються, були отримані в дослідженнях на крисах при пероральному введенні (табл. 5) [5].

Таблиця 5

Кількісна характеристика токсичності компонентів антижелезних речовин [5]

З'єднання	LD ₅₀ , мг/кг
Етиленгліколь	4700
Етанол	7060
Триметилгліцин	11179
Пропіленгліколь	20000

Найменш токсичним являється пропіленгліколь та триметилгліцерин (табл. 5). Значення LD₅₀ етиленгліколю нижче більш ніж у 4 рази порівняно із пропіленгліколем, що підтверджує надзвичайно високу токсичність етиленгліколю та антижелезних речовин, що його містять.

Ще один експеримент [12] наочно продемонстрував токсичну дію етиленгліколю на вагітних щурів та їх потомство.

Сутність експерименту полягала в такому: чотири дослідні групи вагітних самок щурів (по 20 осіб в кожній) піддавалися 6-ти годинному впливу (через вдихання) етилен- та пропіленгліколевмісним ефіром з концентраціями (100 і 300 ppm для етиленгліколю та 200 і 600 ppm для пропіленгліколю) протягом 17 діб. Дослідні групи порівнювалися з контрольними (табл. 6).

Результати експерименту:

1) лише у 9 із 20 самок з дослідної групи, що піддавалися впливу етиленгліколевмісного ефіру

з концентрацією 100 ppm з'явилося потомство (сірі миші). Середня вага щенят з цієї групи (6,1 г) на третій день була нижчою на 12,5 % від контрольної (7,2 г);

2) самки з дослідної групи, що піддавалися впливу етиленгліколевмісного ефіру з концентрацією 300 ppm не дали потомства взагалі (чорвоні миші);

3) у всіх самок з дослідних груп, що піддавалися впливу пропіленгліколевмісного ефіру з концентрацією 200 ppm та 600 ppm з'явилося потомство.

Середня вага щенят з цих груп (7,1 г для 200 ppm та 7,0 г для 600 ppm) на третій день була нижчою лише на 2,08 % від контрольної (7,2 г).

Результати описаного вище експерименту свідчать про дуже високу токсичність етиленгліколю та низьку токсичність пропіленгліколю, зокрема для репродуктивних можливостей живих організмів.

Таблиця 6

Візуалізація експерименту [12] дослідження токсичної дії етиленгліколю на вагітних щурів та їх потомство

Показник дослідження	Контрольна група	Вплив пропіленгліколевмісного ефіру з концентрацією 200 ppm	Вплив пропіленгліколевмісного ефіру з концентрацією 600 ppm	Вплив етиленгліколевмісного ефіру з концентрацією 100 ppm	Вплив етиленгліколевмісного ефіру з концентрацією 300 ppm
Кількість самок, у яких з'явилося потомство					
Середня маса народжених щенят на 3-у добу, г	7,2	7,1	7,0	6,1	—
— самки у яких з'явилося потомство			— самки у яких не з'явилося потомства		

Результати експериментів, що описані вище, узгоджуються з результатами аналогічних досліджень з більшою вибіркою [12–15], проведених на щурах та кроликах.

Тривала інгаляція етиленгліколевими ефірами призвела до повного безпліддя самців. Інгаляція вагітних самок етиленгліколевим ефіром призвела до значної інтоксикації та втрати потомства, в той же час пропіленгліколь не завдавав помітної шкоди на функціонування організму.

Подібні експерименти, що були проведені на австралійських кролях [16], виявили після впливу етиленгліколевих парів зниження концентрації гемоглобіну, кількості лейкоцитів, тромбоцитів.

Цікавими результатами дослідження [16], виявився вплив етиленгліколю на метаболізм живих організмів.

Зі збільшенням концентрації етиленгліколевих ефірів для інгаляції 4-х груп піддослідних кроликів їх середня маса тіла (рис. 7) та тумусу (вилочкової залози — важливого органу, що відповідає за імунну систему) значно знижувалася (рис. 8).

Слід також відмітити, що летальні концентрації LC₅₀ менші для чистого моноетиленгліколю, але у складі готових речовин (Тип I) токсичність значно зростає у етиленгліколевмісних рідин.

Вплив на водні ресурси

Окрім токсичності, однією з основних проблем впливу гліколевих антиожеледних матеріалів на довкілля є біохімічне та хімічне споживання кисню (БСК та ХСК) для розкладання їх мікроорганізмами в каналізаційних стоках та водоймах.

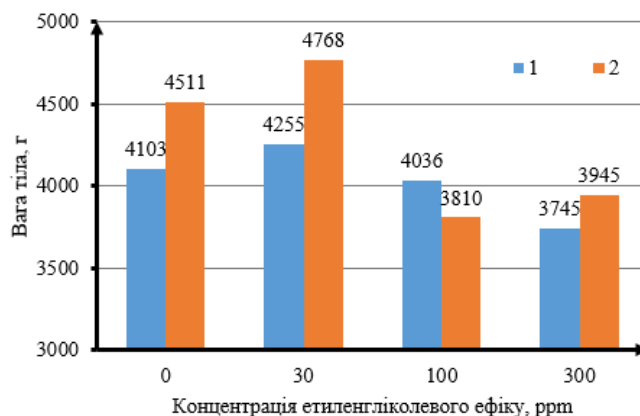


Рис. 7. Вплив етиленгліколевого ефіру на масу тіла дослідних кролів: 1 — чоловічі особини; 2 — жіночі особини

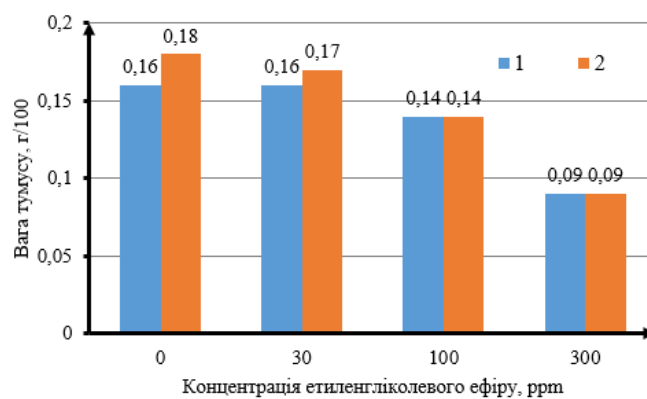


Рис. 8. Вплив етиленгліколевого ефіру на масу тумусу дослідних кролів:
1 — чоловічі особи; 2 — жіночі особи

Біохімічне споживання кисню — показник забруднення, що характеризується кількістю кисню (в мг), який за встановлений період часу витрачається на окислення забруднювачів водою, що містяться в одиниці об'єму (зазвичай в 1 л) за температури 20 °С. На практиці БСК найчастіше визначається протягом 5 діб (БСК₅). Хімічне споживання кисню — головний показник, що характеризує ступінь і динаміку самоочищення

забруднених стічних вод. Виражається кількістю кисню, витраченого на окиснення забруднювальних хімічних речовин, що містяться в одиниці об'єму води. Значення ХСК для розчинів чистих типових компонентів антиожеледних матеріалів на їх основі представлені на рис. 9 та 10 відповідно. На рис. 11–14 подані ХСК та БСК₅ антиожеледних речовин різних типів відповідно [2; 17].

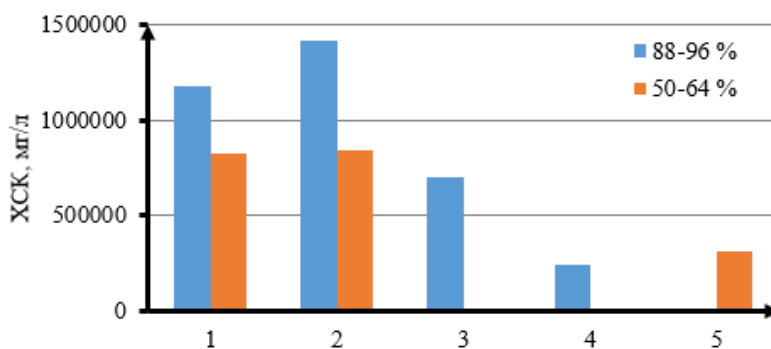


Рис. 9. Значення ХСК розчинів (88–96 % та 50–64 %) чистих типових компонентів антиожеледних речовин:
1 — етиленгліколь; 2 — пропіленгліколь; 3 — ацетат натрію;
4 — форміат натрію; 5 — ацетат калію

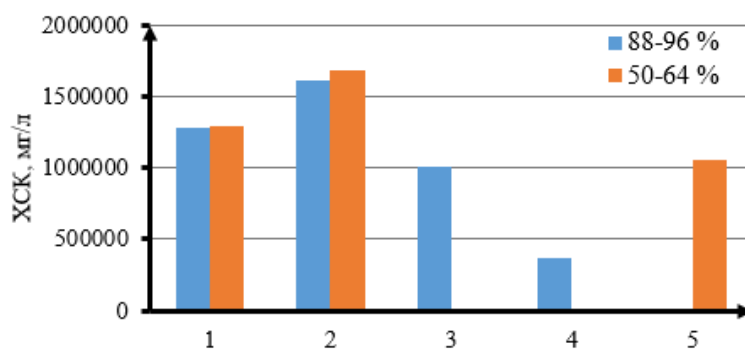


Рис. 10. Значення ХСК розчинів (88–96 % та 50–64 %) антиожеледних речовин на основі типових сполук:
1 — етиленгліколь; 2 — пропіленгліколь; 3 — ацетат натрію;
4 — форміат натрію; 5 — ацетат калію

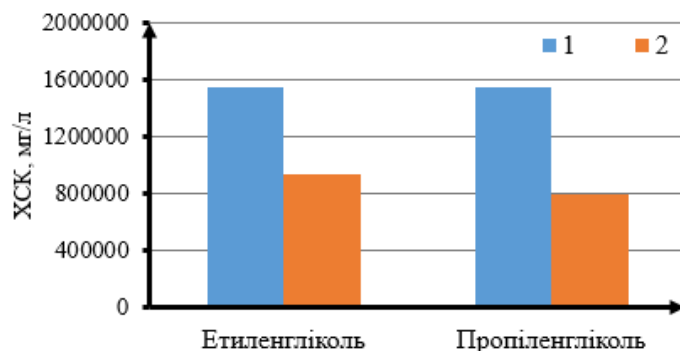


Рис. 11. Значення ХСК антижеледних речовин різних типів:
1 — антижеледна речовина Тип I;
2 — антижеледна речовина Тип II

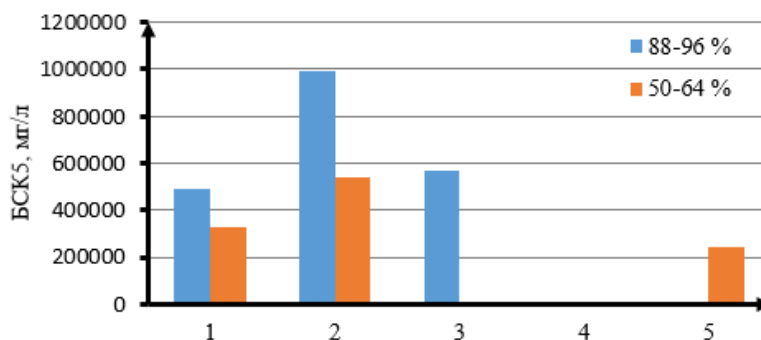


Рис. 12. Значення БСК₅ розчинів (88–96 % та 50–64 %) чистих типових компонентів антижеледних речовин:
1 — етиленгліколь; 2 — пропіленгліколь; 3 — ацетат натрію;
4 — формиат натрію; 5 — ацетат калію

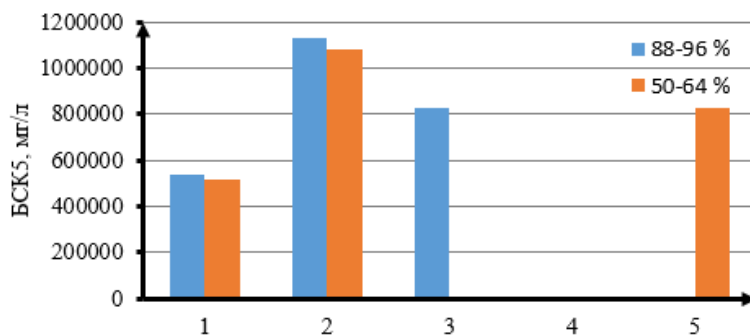


Рис. 13. Значення БСК₅ розчинів (88–96 % та 50–64 %) антижеледних речовин на основі типових сполук:
1 — етиленгліколь; 2 — пропіленгліколь; 3 — ацетат натрію;
4 — формиат натрію; 5 — ацетат калію

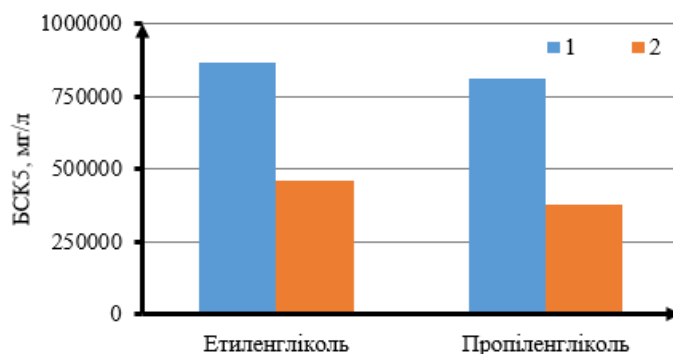


Рис. 14. Значення БСК₅ антижеледних речовин різних типів [2; 17]:
1 — антижеледна речовина Тип I; 2 — антижеледна речовина Тип II

Аналіз значень БСК₅ та ХСК антижелезних речовин та їх типових компонентів свідчить про навантаження на водні системи як етилен- так і пропіленгліколю. Хімічне споживання кисню під час біодеградації пропіленгліколю вище у середньому на 20 % (див. рис. 10–11) ніж у етиленгліколю. Показник БСК₅ для пропіленгліколю в середньому у 2 рази вищий ніж у етиленгліколю (рис. 12–14). Активне споживання кисню пояснюється активним метаболізмом мікроорганізмів, які розкладають пропіленгліколь, про що свідчить швидкість біодеградації цієї речовини (рис. 15). Однак не слід забувати і той факт, що хоча і пропіленгліколь та антижелезні речовини, що його містять, під час біохімічної деградації споживають більшу кількість кисню вони не чинять токсичної дії на живі організми на відміну від етиленгліколю.

БСК₅ та ХСК для антижелезних речовин типу II нижчі ніж для типу I у середньому вдвічі. Це пояснюється тим, що рідини типу II перед використанням в аеропортах розбавляються до 50 % -го розчину.

Вплив на ґрунти

Полімерні відходи, в тому числі і полііоли, до яких відносять етилен- та пропіленгліколь, потрапляючи у ґрунт розкладаються під дією різних біотичних і абіотичних природних факторів. Наслідком впливу абіотичних факторів є кислотний і лужний гідроліз, окислення, фотодеградація; біотичних — гідроліз за участю продуктів метаболізму мікроорганізмів і ферментативний гідроліз та окиснення.

Показник біодеградації сполуки в ґрунті характеризується кількістю (в мг) розкладеної (деградованої) речовини в 1 кг ґрунту на день. Даний показник є комплексним і включає в себе біотичне та абіотичне розкладання. Його дослідження дозволяє оцінити динаміку та здатність речовини до природної деградації [18]. Швидкість біодеградації сполук у ґрунтах залежить від багатьох факторів: рН, морфологічна структура ґрунту, хімічний склад, пористість, вологість та температура. На рис. 15 представлено середні значення показників біодеградації гліколів в ґрунті залежно від температури.

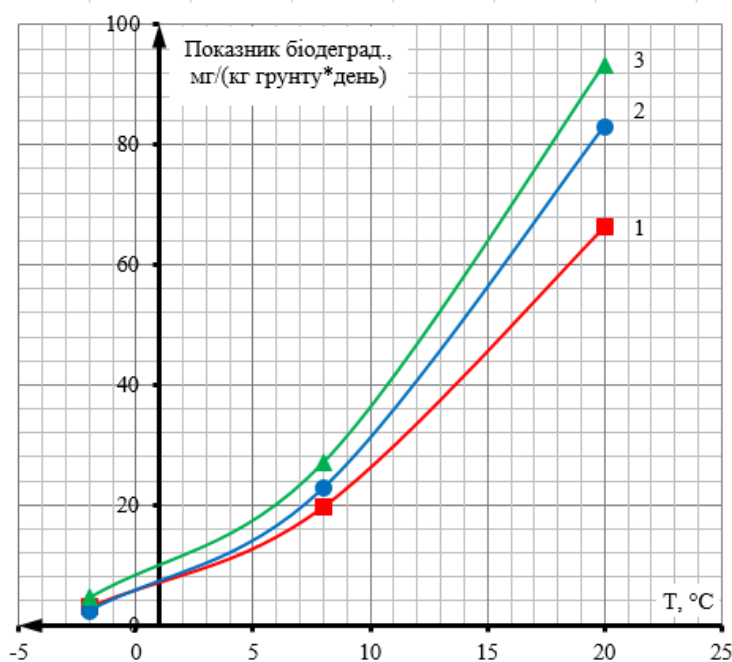


Рис. 15. Біодеградація гліколів в ґрунті залежно від температури:
1 — моноетиленгліколь; 2 — монопропіленгліколь; 3 — діетиленгліколь

Із даних графіка (рис. 15) видно, що за від'ємних температур деградація гліколів відбувається з майже однаковою швидкістю. При додатних температурах швидкість біодеградації у монопропіленгліколю приблизно на 30 % вища ніж у моноетиленгліколю, але приблизно на 10 % нижча ніж у діетиленгліколю.

На відміну від стандартних умов проведення тестів, за температури 5 °C, біодеградація анти-

ожелезних рідин типу I та IV на основі моноетиленгліколю відбувається значно повільніше, ніж рідин на основі монопропіленгліколю (рис. 16). Як наслідок, тривалість впливу залишків рідин (на базі моноетиленгліколю) на людину та навколишнє середовище набагато довша.

Суттєвою небезпекою є те, що змішуючись зі снігом, пилом та іншими хімічними речовинами на пероні, антижелезні розчини можуть потра-

пити в ґрунтові води, через наявну дренажну систему аеропорту. Якщо частина поверхонь стоянок і рульових доріжок складається з бетонних плит, що мають штики, заповнені рихлим

ґрунтом, то це потенційно може призвести до потрапляння забруднюючих речовин у водоносні горизонти ґрунту.

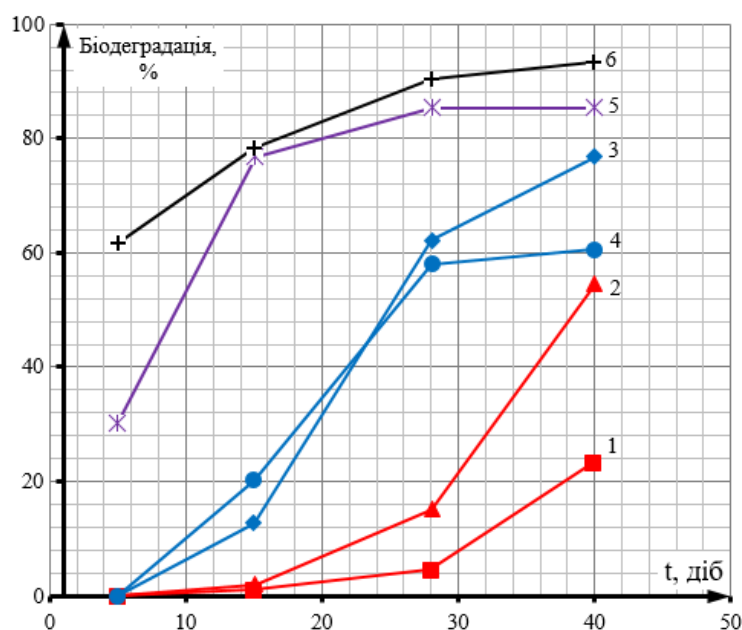


Рис. 16. Швидкість біодеградації гліколів та антиожеледних рідин на їх основі:
1 — етиленгліколь Тип IV; 2 — етиленгліколь Тип I; 3 — пропіленгліколь Тип IV;
4 — пропіленгліколь Тип I; 5 — калієво ацетатна АНЖ; 6 — натрієво ацетатна АНЖ

Стратегії зниження негативного впливу антиожеледних матеріалів на довкілля та об'єкти інфраструктури аеропортів

Негативний вплив шкідливих компонентів на здоров'я населення, живі організми, водні системи, атмосферу та літосферу в умовах сучасного, глобалізованого простору не обмежуються одним аеропортом, підприємством чи навіть державою, а нерідко поширюється на сотні й тисячі кілометрів.

Проблема зниження негативного навантаження антиожеледних матеріалів та підвищення екологічної безпеки об'єктів, що їх використовують є багатоцільовою (розроблення, проектування, експертиза, аудит, прогнозування, моніторинг тощо) та багатозначною. Це пов'язано з необхідністю визначення рівня використання антиожеледних речовин, технічного стану обладнання для їх видалення, регенерації, сепарації, тощо із застосуванням природоохоронних заходів і т. п.

Стратегія зниження негативного впливу антиожеледних матеріалів на довкілля та об'єкти інфраструктури аеропортів зводиться до трьох основних рівнів: науковий, технічний та нормативний. Науковий рівень включає в себе пошук екологічно безпечних сполук для антиожеледних речовин та розробку технологій запобігання потрапляння шкідливих речовин до НС, їх регене-

рації, повторного використання тощо. На технічному рівні відбувається реалізація наукових розробок, відбувається впровадження технологій з охорони навколишнього середовища від токсичних речовин, відбір та відведення антиожеледних матеріалів, запобігання потрапляння шкідливих речовин до дренажної системи аеропорту, водних та ґрунтових систем, відокремлення стічних вод з ділянок антиожеледної обробки від стічних і талих вод аеропорту або очищення стічних вод від вмісту антиожеледних матеріалів, використання визначених місць для антиожеледної обробки літаків. На нормативному рівні здійснюється розробка та затвердження нормативних документів щодо регламентування та контролю заходів, вмісту гліколів, включення до діючих нормативних документів (національних стандартів, технічних умов, правил, інструкцій, методичних рекомендацій) складової щодо охорони навколишнього середовища аеропорту.

Висновки

Найважливішою функцією антиожеледних речовин є зниження точки кристалізації опадів, що потрапляють на поверхні літаків та аеродромні покриття, і цим самим перешкоджати утворенню ожеледі та льоду. Температура замерзання 50 %-го розчину етиленгліколю становить мінус 35 °С, а пропіленгліколю –34 °С.

Це свідчить про майже однаковий вплив на значення точки кристалізації цих типових компонентів антиожеледних речовин.

Під час розгону літака для виконання зльоту повітряний потік діє на його поверхні з антиожеледними рідинами і створює силу зсуву, що призводить до втрати в'язкості цих рідин, і в результаті рідина здувається з критичних поверхонь крила. Значення кінематичної в'язкості пропіленгліколю порівняно з аналогами вищі на всьому температурному діапазоні. Значення кінематичної в'язкості пропіленгліколю за температури мінус 20 °С майже у 4,5 рази вище ніж у етиленгліколю.

Тиск пари характеризує здатність антиожеледної речовин до випаровування під дією повітряного потоку. Тиск пари для 50 %-х розчинів пропіленгліколю становить 5,2 та 5,5 Па для етиленгліколю. Це означає, що пропіленгліколь на 5 % менше випаровується під дією повітряного потоку за однакових температур.

Сила поверхневого натягу пропіленгліколю більш ніж у 1,5 рази нижча ніж у води та майже на 20 % нижча ніж у етиленгліколю, що свідчить про кращу здатність взаємодіяти з поверхнею обшивки літака та покриттів аеродрому, тобто зростає здатність до змочування поверхонь за рахунок кращої текучості.

Найбільшу небезпеку з речовин, що входять в антиожеледні рідини, представляють етиленгліколь, який за ступенем впливу на організм відноситься до помірно-токсичних речовин 3-го класу небезпеки. Аналіз експериментальних даних, які були проведені на піддослідних тваринах показав, що пропіленгліколь є майже нешкідливим та інертним для живих організмів. В свою чергу етиленгліколь чинить негативний вплив на репродуктивну функцію організму, призводить до зниження концентрації гемоглобіну, кількості лейкоцитів та тромбоцитів крові, порушує процеси метаболізму та роботи імунної системи.

Значення LD₅₀ (дози певного подразника, яка потрібна для того, щоб вбити половину членів піддослідної популяції за певний термін) етиленгліколю нижче більш ніж у 4 рази порівняно із пропіленгліколем, що підтверджує надзвичайно високу токсичність етиленгліколю та антиожеледних речовин, що його містять.

Аналіз значень БСК₅ та ХСК антиожеледних речовин та їх типових компонентів свідчить про навантаження на водні системи як етилен- так і пропіленгліколю. Хімічне споживання кисню при біодеградації пропіленгліколю вище у середньому на 20 % ніж у етиленгліколю. Показник БСК₅ для пропіленгліколю у середньому

у двічі вищий ніж у етиленгліколю, проте це пояснюється активним біорозкладанням, оскільки швидкість біорозкладання пропіленгліколю на 30 % більша, ніж етиленгліколю. Також потрібно акцентувати увагу на тому фактові, що антиожеледні речовини на основі пропіленгліколю під час біохімічної деградації не чинять токсичної дії на живі організми на відміну від етиленгліколю.

За від'ємних температур деградація етилен- та пропіленгліколів відбувається з майже однаковою швидкістю. При додатних температурах швидкість біодеградації у пропіленгліколю приблизно на 30 % вища ніж у етиленгліколю.

ЛІТЕРАТУРА

- [1] Rodin G., Petrov V., & Petuhov K. (2019). "Otsenka himicheskoy bezopasnosti protivooledenitelnykh zhidkostey, ispolzuemykh dlya obrabotki samoletov", Vestnik MANEB, 24, 4, pp. 44–58.
- [2] Switzenbaum M., Veltman S., Schoenberg T., & Durand C. (1999). "Workshop: Best Management Practices for Airport Deicing Stormwater: Environmental Engineering Program Dept of Civil and Environmental". Massachusetts: Engineering University of Massachusetts/Amherst, 56. URL: <http://s3-us-west-2.amazonaws.com/ucldc-nuxeo-ref-media/6b2e6aad-9833-4d06-962f-1fad660ed43b> (data.access 16.01.2021)
- [3] Castro S., Davis L., & Erickson L. (2005). "Natural, Cost-Effective, and Sustainable Alternatives for Treatment of Aircraft Deicing Fluid Waste", Environmental Progress, 24, 1, pp. 26–33. DOI: <https://doi.org/10.1002/ep.10059>
- [4] Dee G., Ougizawa T., & Walsh D. (1992), "The pressure-volume-temperature properties of polyethylene, poly(dimethyl siloxane), poly(ethylene glycol) and poly(propylene glycol) as a function of molecular weight". Polymer, 33, 16, pp. 3462–3469. DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)91104-A](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)91104-A)
- [5] Zhidkost protiv obledeneniya dlya samoletov i vzletno-posadochnykh polos [Deicing fluid for aircraft and runways] (1998): patent RU 2191199. Russian Federation: MPK7 S09K3/18; stated 26.08.1998; published 20.10.2002, 7. URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/15/30/47/ee95439eccdd253/RU2191199C2.pdf> (data.access 17.01.2021)
- [6] Rahbari-Sisakht M., Taghizadeh M., & Eliassi A. (2003). "Densities and Viscosities of Binary Mixtures of Poly(ethylene glycol) and Poly(propylene glycol) in Water and Ethanol in the 293.15-338.15 K Temperature Range",

- Journal of Chemical & Engineering, 48, pp. 1221–1224.
DOI: <https://doi.org/10.1021/je0301388>
- [7] Potyomkin N. T. (1985). "Spravochnik po sanitarnoy himii i toksikologii vozdushnoy sredy i korabelnykh pomescheniy". Moscow: Voenizdat, 60.
- [8] Derzhavni sanitarni pravyla okhorony atmosfernoho povitria naselenykh mist (vid zabrudnennia khimich-nymy ta biolohichnymy rehovynamy) (DSP-201-97) [State sanitary rules for protection of atmospheric air of settlements (from pollution by chemical and biological substances) (DSP-201-97)] (1997): approved by the order of the Ministry of Health №201 of July 9, 1997. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/v0201282-97> (data.access 20.01.2021)
- [9] Deicing and anti-icing compositions comprising renewably-based, biodegradable 1,3-propanediol (2011): patent US 7,972,530 B2. USA: C09K3/18; published 05.06.2011, 14. URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/4c/64/3a/dd53970ac24681/US7972530.pdf> (data.access 17.01.2021)
- [10] Andreev N.V. (1981). "Hronicheskoe deystvie etilenglikolya pri ingyalyatsionnom i kompleksnom pos-tuplenii v organizm", Voprosy toksikologii i sanitarnoy himii sinteticheskikh materialov: izbran-nyie trudyi, Leningrad, pp. 78–87.
- [11] Hanley T., Young J., John J., & Rao K. (1984). "Ethylene Glycol Monomethyl Ether (EGME) and Propylene Glycol Monomethyl Ether (PGME): Inhalation Fertility and Teratogenicity Studies in Rats, Mice and Rabbits", Environmental Health Perspectives, 57, pp. 7–12.
DOI: <https://doi.org/10.1289/ehp.84577>
- [12] Doe J., Samuels D., Tinston D., Silva & Wickramaratne G. (1983). "Comparative Aspects of the Reproductive Toxicology by Inhalation in Rats of Ethylene Glycol Monomethyl Ether and Propylene Glycol Monomethyl Ether", Toxicology and applied pharmacology, 69, pp. 43–47. DOI: [https://doi.org/10.1016/0041-008X\(83\)90117-5](https://doi.org/10.1016/0041-008X(83)90117-5)
- [13] Nagano K., Nakayama E., Koyano M., Oobayashi H., Adachi H., & Yamada T. (1979) "Testicular atrophy of mice induced by ethylene glycol monoalkyl ethers", Health, 21, pp. 29–35. DOI: <https://doi.org/10.1539/joh1959.21.29>
- [14] Miller R., Ayres J, Young T., & McKenna J. (1983). "Ethylene glycol monomethyl ether. I. Subchronic vapor inhalation study with rats and rabbits", Fundam. Appl. Toxicol, 3, pp. 49-54. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0272-0590\(83\)80172-9](https://doi.org/10.1016/S0272-0590(83)80172-9)
- [15] Miller R., Hermann A., Langvardt W., McKenna J., & Schwetz A. (1983). "Comparative metabolism and disposition of ethylene glycol monomethyl ether and propylene glycol monomethyl ether in male rats", Toxicol. Appl. Pharmacol, 67, pp. 229–237. DOI: [https://doi.org/10.1016/0041-008X\(83\)90229-6](https://doi.org/10.1016/0041-008X(83)90229-6)
- [16] Miller R., Hermann A., Young T., Landry T., & Calhoun L. (1984). "Ethylene Glycol Monomethyl Ether and Propylene Glycol Monomethyl Ether: Metabolism, Disposition, and Subchronic Inhalation Toxicity Studies", Environmental Health Perspectives, 57, pp. 233-239. DOI: <https://doi.org/10.1289/ehp.8457233>
- [17] The Dow Chemical Company. (2017). "UCAR ENDURANCETM EG106 Ethylene Glycol Type IV Aircraft Deicing/Anti-Icing Fluid". Midland: Dow Industrial Solutions, 18. URL: <https://www.dow.com/content/dam/dcc/documents/en-us/app-tech-guide/183/183-00101-01-ucar-endurance-aircraft-deicingantiicing-fluid-application-guide.pdf?iframe=true> (data.access 20.01.2021)
- [18] Klecka M., Carpenter L., & Landenberger D. (1993). "Biodegradation of aircraft deicing fluids in soil at low temperatures", Ecotox Environ Safe, 25, 3, pp. 280–295.
DOI: <https://doi.org/10.1006/eesa.1993.1026>
- [19] Cancilla A., Martinez J., & Van Aggelen C. (1998). "Detection of aircraft deicing/antiicing fluid additives in a perched water monitoring well at an international airport", Environmental Science & Technology, 32, pp. 3834–3845.
DOI: <https://doi.org/10.1021/es980489k>
- [20] EPA. (2000). "Airport Deicing Operations (Revised)". Washington: Preliminary Data Summary EPA-821-R-00-016 August 2000, 447. URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/airport-deicing-pds-2000.pdf> (data.access 16.01.2021)
- [21] Boichenko S. V., Ivanova H. V., & Kumeiko O. V. (2006). "Problemy vykorystannia protyoblidniuvalnykh ridyn v ukraini", Visnyk NAU, 2, 28, pp. 118–121. DOI: <https://doi.org/10.18372/2306-1472.28.1324>
- [22] Ivanova H. V., Kumeiko O. V., & Boichenko S.V. (2006). "Systematyzatsiia tekhnichnykh ridyn", Visnyk NAU, 1, 27, pp. 215–216. DOI: <https://doi.org/10.18372/2306-1472.27.1276>

Бойченко С. В., Шкільнюк І. О., Бахтин А. І.

ВПЛИВ АНТИОЖЕЛЕДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПРОПІЛЕН- ТА ЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ НА ДОВКІЛЛЯ ТА ОБ'ЄКТИ ІНФРАСТРУКТУРИ АЕРОПОРТІВ

Сніг, мороз та крига на поверхні повітряних суден негативно впливають на аеродинамічні та експлуатаційні властивості літаків. Етиленгліколь та пропіленгліколь є найбільш часто використовуваними компонентами антиожеледних матеріалів для повітряних суден, що мають значний вплив на навколишнє середовище. Засоби антиожеледного захисту є токсичними і забруднюють навколишнє середовище, коли потрапляють в ґрунт або водоїми. Речовини під час оброблення повітряних суден випаровуються та у випадку етиленгліколю мають неприємний запаморочливий запах, який потрапляє в повітря і розноситься повітряними потоками. Антиожеледні засоби можуть викликати проблеми, пов'язані з корозією експлуатаційних матеріалів (матеріалу обшивки повітряного судна, лопатей двигуна, аеродромного покриття тощо).

У статті проаналізовано велику кількість вітчизняної та зарубіжної технічної і нормативної інформації, що дало змогу провести комплексне порівняння фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей пропілен- та етиленгліколевмісних антиожеледних матеріалів, дослідити їх вплив на компоненти екосистеми в тому числі і на людський організм. Порівняльні дослідження показують, що пропіленгліколь інертний для живих організмів та людей. Етиленгліколь негативно впливає на репродуктивну функцію, метаболізм, імунну систему та призводить до зниження концентрації гемоглобіну. Значення LD_{50} (загальний індикатор токсичності речовини) етиленгліколю нижче більш ніж у 4 рази у порівнянні із пропіленгліколем, що підтверджує надзвичайно високу токсичність етиленгліколю та антиожеледних речовин, що його містять. Антиожеледні рідини на основі пропіленгліколю є більш екологічно безпечними завдяки низькій токсичності, підвищеному біологічному розкладанню при тих самих експлуатаційних вимогах.

Ключові слова: антиожеледний матеріал; пропіленгліколь; етиленгліколь; повітряне судно; аеродромне покриття; токсичність; біодеградація; LC_{50} ; ХСК; БСК.

Boichenko S., Shkilniuk I., Bakhtyn A.

IMPACT OF PROPYLENE- AND ETHYLENE GLYCOL-BASED DEICING MATERIALS ON THE ENVIRONMENT AND AIRPORTS INFRASTRUCTURE

Snow, frost and ice formations on aircraft surfaces have a negative impact on aerodynamic and operational properties of aircraft. Ethyleneglycol and propyleneglycol are the most used components of liquids for aircraft deicing that have an environmental impact. Deicing agents are toxic and pollute the environment when they enter soil or water bodies. These substances evaporate during the treatment of aircraft and in the case of ethylene glycol have an unpleasant dizzying odor that enters the air and is carried by air currents. Deicing materials can cause problems with corrosion of maintenance materials (aircraft skin, engine blades, aerodrome coating, etc.).

The article analyzes a large amount of domestic and foreign technical and regulatory information, which allowed a comprehensive comparison of physicochemical and operational properties of propylene- and ethylene glycol-containing deicing materials, as well as to investigate their impact on ecosystem components, including the humans. Comparative studies show that propylene glycol is inert to living organisms and humans. Ethylene glycol adversely affects reproductive function, metabolism, immune system and reduces haemoglobin. The LD_{50} (total toxicity indicator) of ethylene glycol is more than 4 times lower compared to propylene glycol, which confirms the extremely high toxicity of ethylene glycol and deicing substances containing it. Propylene glycol-based deicing fluids are more environmentally friendly due to low toxicity, increased biodegradation under the same operational requirements.

Keywords: deicing material; propylene glycol; ethylene glycol; aircraft; aerodrome coverage; toxicity; biodegradation; LD_{50} ; COD; BOD.

Стаття надійшла до редакції 22.02.2021 р.

Прийнято до друку 10.03.2021 р.