

ROZMRAZOVACÍ SMĚSI A JEJICH VLIV NA OKOLÍ LETIŠŤ

IVO JIŘÍČEK^a, JAN MACÁK^a, VÁCLAV JANDA^a, MARTINA PAZDEROVÁ^b
a PAVEL MALÝ^b

^a Ústav energetiky, Fakulta technologie ochrany prostředí, VŠCHT Praha, Technická 6, 166 28 Praha 6, ^b Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s., Beranových 130, 199 05 Praha -Letňany
jiriceki@vscht.cz

Došlo 3.3.06, přijato 12.10.06.

Klíčová slova: rozmrazovací a mrazuvzdorné látky, aditiva, koroze, toxicita

Obsah

1. Úvod
2. Rozmrazování a mrazuvzdornost
3. Kapaliny pro ošetření letadel
 - 3.1. Aditiva kapalin
4. Prostředky na letištní plochy
 - 4.1. Aditiva prostředků
 - 4.2. Domácí směs na plochy
5. Vliv na prostředí letišť
6. Závěr

1. Úvod

Bezpečný provoz na letištích v zimním období je závislý na dostatečném rozmrazování pojezdových ploch a letadel před vlastním vzletem. Námraza na křídle v podobě středně hrubého smirku podstatně snižuje aerodynamický vztlak¹ a uvolnění ledu z trupu může poškodit vzadu umístěné motory. Prostředky pro rozmrazování na letištích představují směsi chemických látek, které ovlivňují materiály i životní prostředí v okolí letišť. Chemický vliv na materiály letadel, letištní techniku a vybavení odletových a přistávacích drah se projevuje jako degradace a koroze podvozků, pohyblivých regulačních prvků, citlivých elektronických systémů, pojezdových a postříkovaných vozů či osvětlení a signalizace pojezdových ploch.

Používané chemické prostředky obsahují složky snižující teplotu tání ledu a aditiva. Bez aditiv, tvořících asi 2 % obsahu, by žádný z prostředků neprošel náročným certifikačním řízením. Negativní stránkou aditivace je zvýšení toxicity, prodloužení doby biologické rozložitelnosti směsi a zvětšení spektra látek, které se tak dostávají do půdy

a odpadních vod letišť. Výsledkem jsou regulace na letištích, které prosazují stále vyšší restriktce na skladování, kvalitu a použití rozmrazovacích prostředků a dále množství vypouštěných vod s obsahem rozmrazovacích složek.

2. Rozmrazování a mrazuvzdornost

Mechanické odstraňování sněhu je mnohem efektivnější při současném použití chemických přípravků. Rozmrazovací prostředky mají za úkol porušení adhezní vazby mezi povrchem a ledem a dále působit preventivně proti jeho další kumulaci. Rozmrazovací prostředky se používají na odstranění již existující vrstvy sněhu a ledu. Výhodnější způsob, který šetří dávku, je zabránění vzniku vazby načasováním aplikace prostředku na čistý povrch ještě před vznikem námrazy. Takové prostředky se nazývají mrazuvzdorné a obsahují další aditiva jako například zahušťovadla, která umožňují delší setrvání prostředku na povrchu.

V praxi se však čistě mrazuvzdorné kapaliny používají pouze na letadla. Použití na dráhy je sporné. Vyžaduje monitoring počasí a hodnocení času odezvy na jeho změny. I přesto se může stát, že při předpovědi blížící se sněhové bouřky a následné aplikaci mrazuvzdorného prostředku se bouřka na poslední chvíli oblasti vyhne nebo nedojde ke kumulaci očekávaného množství sněhu. Letiště pak nemusí souhlasit s odměnou za odvedenou práci. Chemické prostředky na dráhy se proto aplikují současně s mechanickým odstraňováním sněhu až po prvním spadu sněhu a výrobci deklarují, že jejich prostředky mají integrovanou funkci: rozmrazovací i mrazuvzdornou. Rozlišovat prostředky podle jejich funkce na rozmrazovací a mrazuvzdorné tak má smysl pouze u kapalin na letadla. Prostředky na plochy budeme dále označovat jako rozmrazovací s vědomím jejich integrovaného charakteru.

3. Kapaliny pro ošetření letadel

Přestože k rozmrazování letadel jsou navrhovány i prostředky na přírodní bázi jako např. koncentrát máčecí vody mokrého mletí kukuřice², Společností automobilových inženýrů SAE, Mezinárodní organizací pro normy ISO a Evropskou asociací leteckých dopravců AEA jsou certifikované pouze ethylenglykol, diethylenglykol a propylenglykol^{3–5}. Diethylenglykol má nejvyšší teplotu eutektika, u ethylenglykolu byla zjištěna toxicita při požití, a proto je propylenglykol nejvíce prosazovanou alternativou⁶. Přehled kapalin je uveden v tabulce I.

Ochranu proti další akumulaci námrazy, sněhu nebo ledu vyjadřuje u každé kapaliny doba zdržení HOT (hold-over time), který závisí na množství účinné látky, teplotě

Tabulka I
Přehled kapalin na ošetření letadel

Norma a značení	Účinek	Koncentrace glykolu původní [%]	Koncentrace glykolu při aplikaci [%]	Doba zdržení [min]	Barva
SAE AMS 1424, ISO 11075, typu I	rozmrazovací	90	20–65	3	oranžová
SAE AMS 1428, ISO 11078, typu II/IV	mrazuvzdorný	65	65	20/80	zelená

vzduchu a intenzitě srážek. Rozmrazovací kapaliny s krátkou dobou zdržení označované jako kapaliny typu I jsou aplikované pod tlakem přednostně ve směsi s horkou vodou. Při velmi nepříznivých povětrnostních podmínkách je někdy doba zdržení kratší než je čas potřebný pro přemístění letadla na odletovou dráhu. V tomto případě je nutná ochrana mrazuvzdornou kapalinou s prodlouženou dobou zdržení (až 80 minut v závislosti na počasí, typ II/IV). Mrazuvzdorné kapaliny se též využívají při ošetření letadel odstavených přes noc za velmi nepříznivých povětrnostních podmínek při mrznoucím dešti. Ráno se smytá kapalina krátce před startem obnoví, čímž se dosáhne podstatného snížení dávky.

Z chemického hlediska představují kapaliny typu I koncentrovaný roztok glykolu (90 %), vody (8 %) a aditiv (2 %). Před aplikací se ředí podle teploty okolí. Kapaliny typu II/IV obsahují až 65 % glykolu, komplex polymerů a kopolymerů jako zahušťovadla a před použitím se neředí.

Při odmrazování venku za silných větrných podmínek uniká velká část aplikované kapaliny typu I buď přestříkem, nebo odkapem na plochu. Pokud není vyřešen systém sběru, kapaliny jsou smyty deštěm do odpadních vod. Film zbývající na povrchu letadla je stržen během rolování a odletu. Pseudoplasticita kapalin typu IV umožňuje nanášení pod tlakem v kapalném stavu a přilnutí k povrchu letadla ve formě gelu. Ten vydrží na povrchu až do doby, než letadlo dosáhne určité rychlosti (asi 120 km h⁻¹), jeho rozptyl podél odletové dráhy je pak stejný jako u kapalin typu I. Část z tohoto materiálu je smyta do odpadních vod.

Ke snížení zatížení životního prostředí glykoly je prosazován program, který se skládá ze tří částí: redukce, sběru a recyklace. Cílem redukce je snížení dávky (např. předeheřevem) či koncentrace glykolu v dávce. Čím méně vznikne odpadních glykolových vod, tím menší je znečištění prostředí a menší nároky na jejich vyčištění. Cílem sběru je zachycení pokud možno ještě koncentrovaných odkapů pomocí centralizovaného stanoviště s jímkou či pojízdných vakuových odsávačů. Recyklace glykolu je

podporovanou technologií vzhledem k jeho ceně asi 30 Kč za litr. Její výhodnost se uvádí⁷ při koncentraci glykolu v odpadní vodě vyšší než přibližně 5 %.

Z nových technologií na ošetření letadel má velkou perspektivu ošetření infračerveným zářením schválené Americkým federálním úřadem letectví FAA. Tato technologie slibuje podstatnou redukci používaných objemů kapalin s glykoly.

3.1. Aditiva kapalin

Aditiva mohou tvořit smáčedla, puify, barviva, inhibitory koroze a zahušťovadla. Smáčedla snižují povrchové napětí kapalin a pomáhají přilnutí k povrchu. Navrhovány jsou například tenzidy na bázi sulfonovaných sloučenin, diamínů a alkoholaminů⁸. Puify udržují konstantní reakci kapalin, úpravu na hodnotu pH > 9 zabezpečují hydroxidy, fosforečnany a křemičitany alkalických kovů, případně další alkálie. Barvení kapalin se používá za účelem snížení dávky tím, že je vidět plocha, na které je již prostředek nanesen. Obecně jsou kapaliny typu I barveny oranžově, kapaliny typu II/IV zeleně. Trendem je použití netoxických, potravinářských barviv či dokonce fotoreaktivních barviv, která po nanesení rychle degradují.

Korozní inhibitory brání korozní reakci smáčených komponent. Neinhibované glykolické roztoky se vyznačují agresivitou vůči uhlíkovým ocelím a slitinám hliníku⁹. Ze své podstaty jsou korozní inhibitory látky s vysokým reaktivním potenciálem. Toxické triazoly, např. tolyltriazol (5-methyl-1*H*-benzotriazol) a benzotriazol (1*H*-benzotriazol) jsou postupně nahrazovány jinými látkami.

Vývoj v ČR prokázal^{10,11}, že pro alkalizované roztoky propylenglykolu může být výhodné použití inhibitorů na bázi alkyldikarboxylových kyselin, jejich solí či amidů. V tabulce II jsou porovnány inhibiční účinnosti při korozi kovů zjištěné vyhodnocením polarizačních odporů měřených elektrochemickou impedanční spektroskopií EIS. Měřeny byly i tři komerční směsi od výrobce Kilfrost Ltd.,

Tabulka II
Účinnost inhibice koroze oceli a duralu ve směsi 1 a komerčních směsích KS (Kilfrost) na bázi propylenglykolu

Prostředek	Směs 1	KS typu IV	KS typu I s triazolou	KS typu I
Účinnost pro ocel, %	88	0	82	78
Účinnost pro dural, %	48	20	4	20

jejichž koncentrace byla upravena na 50 % PG. První je typu IV, druhá je typu I s inhibitorem koroze na bázi triazolů a poslední typu I bez triazolů. Hodnoty jsou srovnávány s výsledky v neinhibovaném alkalizovaném roztoku 50 % PG. Podle této zkoušky by rozmrazovací pokusná směs č. 1 s inhibitorem na bázi soli kyseliny sebakové představovala lepší ochranu při styku s ocelí a slitinami hliníku než směsi komerční.

4. Prostředky na letištní plochy

Prostředky povolené pro údržbu letištních ploch jsou ethylenglykol, propylenglykol, isopropylalkohol, močovina, octan hořečnatu-vápenatý, octan sodný, mravenčan sodný a octan draselný.

Posyp inertním materiálem (pískem, šterkovou drtí) ani solemi na bázi chloridů nejsou povoleny pro použití v těch částech letiště, kde jsou provozována letadla. Použití kapalin čistě na bázi glykolů¹² na plochy je výjimečné vzhledem k ceně, vysoké hodnotě biologické spotřeby kyslíku BSK a negativnímu vlivu na brzdný účinek přistávací dráhy. Levný a vysoce účinný isopropylalkohol (bod tání $-88,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) vyžaduje speciální manipulaci a může poskytnout pouze minimální mrazuvzdornou ochranu vzhledem k jeho těkavosti. Nevýhodou isopropylalkoholu je vysoká hořlavost, a proto nemůže splnit kritéria normy pro kapalné prostředky na plochy SAE AMS 1435 bez vysokých dávek potenciálně toxických aditiv proti vzplanutí a korozi.

Mnohem většího využití dosáhly prostředky na bázi močoviny, ať už se jedná o směs s ethylenglykolem¹³ nebo močovinu v čisté formě^{14,15}. Z důvodu vlivu na životní prostředí (nadměrný vnos biologicky využitelného dusíku a z toho pramenící eutrofizace povrchových vod) se od použití granulované močoviny upouští, přestože zvláště pro malá letiště představovala levný a snadno skladovatelný prostředek.

Octan hořečnatu-vápenatý¹⁶ je sám inhibitor koroze. V prostředí biologicky degraduje na neškodné hydrogenuhličitany a uhličitany, i když samozřejmě za cenu odčerpávání rozpuštěného kyslíku z vody. Má ale pomalý rozmrazovací účinek a vyšší cenu. Nepoškozuje beton, a proto je používán čistý nebo jako antikoroziní přísada do solných směsí na rozmrazování dálnic a mostů. Při aplikaci octanu sodného v dehydratované granulované formě s aditivou je rozpouštění exotermní. To zrychluje rozmrazovací účinek a šetří dávku prostředku, přičemž se dávkuje pouze 2/3 množství odpovídající močovíně. Mravenčan sodný je většinou používán ve formě peletů nebo granulí s aditivou především inhibitory koroze, tak aby splnil požadavky normy pro pevné prostředky na plochy SAE AMS 1431. Pokud je smočen kapalným prostředkem na plochy, stejného účinku se dosáhne při dávce odpovídající poloviční dávce močoviny. Obecnou nevýhodou tuhých prostředků je obtížnost nanášení za silného větru. Současné smáčení kapalnou rozmrazovací směsí je možné, vyžaduje však složitější řešení rozmetacího stroje.

Od svého prvního použití v roce 1991 jsou aditivované roztoky více než 50% octanu draselného nejpoužívanějším prostředkem na letištních plochy. Čistý octan draselný je běžným potravinářským doplňkem a tudíž v malých dávkách netoxický k živým organismům, vykazuje však vliv zvláště na měď, zinek, cín, hořčík a jejich slitiny⁹.

Moderní rozmrazovací prostředky na bázi kapalných roztoků mravenčanů mají vyšší rozmrazovací účinek, avšak i vyšší agresivitu vůči leteckým materiálům. Při aplikaci představují větší ohrožení pro letištní materiály než octany, neboť napadají neželezné i železné kovy. Mravenčany se stávají korozivnější při naředění pod kritickou koncentrací, účinnost inhibitoru koroze však se zředěním silně klesá. Použité anodické inhibitory ve směsích totiž vyžadují určitou koncentraci inhibitoru, aby se mohl vytvořit pasivní film na povrchu kovů. Např. při korozi slitin železa v octanových směsích dojde v důsledku zředění inhibitoru pod kritickou koncentrací ke vzniku octanu železitého, který v neutrálním až bazickém prostředí hydrolyzuje na bazický octan železitý $[\text{FeOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$. Tato látka je nerozpustná ve vodě a tudíž vytváří dodatečnou ochrannou vrstvu na povrchu. V tomto smyslu mohou být octanové ionty při $\text{pH} > 7$ považovány za anodický inhibitor pro železo a jeho slitiny.

U mravenčanových prostředků při zředění inhibitoru a následně korozní reakci vzniká mravenčan železitý, který v neutrálním až bazickém prostředí hydrolyzuje na bazický mravenčan železitý $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{HCOO})_7 \times 4 \text{H}_2\text{O}]$. Tato látka je rozpustná ve vodě (5 % při $19\text{ }^{\circ}\text{C}$) a ochranná vrstva se tak netvoří. To je jedním z důvodů vyšší aditivace mravenčanových prostředků.

4.1. Aditiva prostředků

Aditiva mohou tvořit puфы, zahušťovadla, látky proti spékání granulí a inhibitory koroze. Látky upravující viskozitu a pufrací kapacitu se neliší od látek používaných do kapalin na letadla. Proti spékání se používají plnidla a vysoušedla, např. uhličitany či křemičitany hořčíku a vápníku, alumosilikáty a silikagely.

K minimalizaci koroze rozmrazovacích prostředků na bázi octanů alkalických kovů byla navržena¹⁷ také směs fosforečnanu alkalického kovu a dusitanu alkalického kovu v množství 3–5 g kg^{-1} směsi. Dusitany jsou jedovaté již v nízkých koncentracích a vzhledem k nebezpečí průniku do pitných vod je jejich použití dnes již málo představitelné. Jako náhrada dusitanů pro směsi na bázi octanu alkalických kovů byly navrženy¹⁸ látky ze skupiny triazolů a imidazolů. Tyto inhibitory se používaly až do doby, než byla zjištěna jejich obtížná rozložitelnost a kumulace v půdách v okolí letiště. Většina výrobců proto dnes deklaruje, že jejich prostředky neobsahují triazoly. Jiní autoři¹⁹ navrhuje jako náhradu za triazoly prostředek na bázi kyseliny aminotrimethylen-fosfonové. Z výsledků studia biodegradability a toxicity fosfonových kyselin plyne, že fosfonové kyseliny jsou dobře rozložitelné a jejich přidavek v roztoku octanu či mravenčanu draselného nijak výrazně nezvyšuje toxicitu výsledné směsi²⁰. Zvyšuje se však vnos

Tabulka III

Brzdňý koeficient pro komerční směsi KS1 (Clariant) a KS2 (Verdugt) a směs č. 2

Doba od aplikace, min	Brzdňý koeficient podle Saab Friction Meter					
	neošetřený povrch	KS2 octan	KS1 mravenčan	KS1 octan	KS2 mravenčan	směs č. 2 octan
15	0,33	0,43	0,49	0,44	0,48	0,47
25	0,33	0,42	0,47	0,44	0,46	0,44

fosforu do životního prostředí a zvyšuje se eutrofizace vod.

4.2. Domácí směs na plochy

Navržená směs č. 2 na plochy^{21,22} je patentově chráněný aditivovaný roztok octanu a/nebo mravenčanu. Aditiva tvoří alkalizační přísada, přísada na úpravu viskozity a inhibitor koroze na bázi směsi zinečnaté soli a alkylfosfonové kyseliny. Z posudku Státního zdravotního ústavu plyne²³, že pro směs č. 2 není nutný bezpečnostní list, neboť není nebezpečným přípravkem ve smyslu zákona č. 356/2003 Sb. o chemických látkách a chemických přípravcích. Pro manipulaci je nicméně doporučeno zamezit styku s očima a použít ochranného oděvu a rukavic. Tři srovnávací zkoušky, které jsou uvedeny dále, byly vybrány jako vzorové pro dokumentaci rozsahu práce.

1. Porovnání schopnosti acetátové verze směsi č. 2 narušit vrstvu námrazy a zlepšit brzdňý koeficient se dvěma komerčními kapalinami od dvou výrobců (Verdugt a Clariant) bylo provedeno měřením²⁴ na provozní ploše 40 × 200 metrů Letiště Praha v prosinci roku 2002. Brzdňé koeficienty byly stanoveny při rychlosti 60 km h⁻¹ zkušebním zařízením Saab Friction Tester (certifikovaný FAA) vždy po 15 a 25 min od aplikace 30 g m⁻² prostředků. Plocha byla před aplikací strojově upravena tak, aby se na ní nenacházel volný sníh. Souvislá vrstva ledu a zmrzlého sněhu měla tloušťku 4 mm při teplotě vozovky -2,5 až -1,8 °C a relativní vlhkosti 86–96 %. Výsledky brzdňého koeficientu jsou uvedeny v tabulce III. Sami piloti si pro zjednodušení vytvořili slovní hodnocení brzdňého účinku přistávací dráhy jako rozmezí brzdňých koeficientů. Hodnocení „dobré“ (brzdňé koeficienty > 0,40) by splňovaly všechny naměřené údaje pro upravené plochy, neošetřená plocha by byla hodnocena jako „střední“ (pro rozmezí 0,30–0,35). Naměřené hodnoty odpovídají teoretickým předpokladům, kdy z hlediska schopnosti tavit sníh a led vycházejí nejlépe

kapaliny na bázi mravenčanu draselného, směs č. 2 však mezi kapalinami na bázi octanů vychází minimálně jako srovnatelná či lepší.

2. Poškození povrchu cementového betonu v 20% roztocích rozmrazovacích směsí bylo zkoumáno²⁵ podle upravené normy ČSN 731326. Vzorky betonu byly získány z Letiště Praha (dříve ČSL s.p.) a odpovídaly materiálu pojezdových drah. Po úpravě na krychle o hraně 150 mm byla nejprve zjištěna povrchová nasákavost, poté byla tělesa ponořena do roztoků rozmrazovacích směsí výrobců Clariant, a Verdugt, močoviny a směsi č. 2. Teplota směsi byla cyklicky střídána v rozmezí +20 a -20 °C, přičemž teplotní změna trvala 45 min a každá z mezních hodnot teplot byla udržována po dobu 15 min. Zkoušky byly ukončeny po uplynutí 150 cyklů a uvolněný materiál byl vysušen a zvážen. Vypočtené hodnoty plošného úbytku ρ_a v g m⁻² jsou uvedeny v tabulce IV. Nejvyšší úbytky byly získány v roztoku 20% močoviny, což lze přičíst absenci zahušťovací přísady. Optimalizací viskozity bylo dosaženo srovnatelných hodnot plošných úbytků směsi č. 2 a komerčních směsí.

3. Vliv různého provedení inhibitoru koroze ve směsi č. 2 na letecké materiály, jako jsou hliníkové slitiny (typ 2024, 7075), hořčíkové slitiny (elektron), uhlíkovou ocel, pozinkovanou ocel a měď byl posuzován²⁶ elektrochemickými zkouškami a zkouškou ponorem (ASTM F483-98). Podle této zkoušky jsou upravena tělesa, ponořena do rozmrazovacích prostředků při teplotě 38 ± 2 °C. Z hmotnostních diferencí těles (sušených do konstantní hmotnosti) na začátku, po 24 hodinách a na konci 168 hodinové zkoušky byla vypočítána korozní rychlost podle vzorce:

$$r = (K \cdot m) / (A \cdot T \cdot \rho) \quad (1)$$

kde r je korozní rychlost v mm/rok, K konstanta, jejíž hodnota je pro korozní rychlosti v mm/rok rovna 8,76·10⁴, m naměřený úbytek kovu (g), A exponovaná plocha vzorku (cm²), T doba expozice v prostředí (h) a ρ je hustota kovu (g cm⁻³). Vybrané výsledky pro měď, uhlíkovou a pozin-

Tabulka IV

Poškození povrchu cementového betonu v 20% roztocích komerčních směsí KS1 (Clariant), KS2 (Verdugt), močoviny a směsi č. 2

Plošný úbytek [g m ⁻²]			
KS1 octan	KS2 mravenčan	močovina	směs č. 2 octan
2,89	3,42	4,66	3,25

Tabulka V

Vliv inhibitoru na korozní rychlosti kovů v aditivovaném 50% octanu draselném

Materiál	Korozní rychlost r [mm/rok]			
	bez inhibitoru	kyselina 1-hydroxyethan-1,1- -difosfonová	kyselina aminotrimethyl- fosfonová	kyselina 2-karboxyethyl- fosfonová
Měď	0,150	0,004	0,005	0,006
Uhlíková ocel	0,120	0,009	0,008	0,006
Pozinkovaná ocel	0,323	0,020	0,120	0,008

kovanou ocel v alkalizovaném 50% octanu draselném s 0,01 % octanu zinečnatého jsou uvedeny v tabulce V. Každá z použitých kyselin 1-hydroxyethan-1,1-difosfonová, aminotrimethyl-fosfonová a 2-karboxyethyl-fosfonová, jako inhibitory koroze dokázala snížit korozní rychlost kovů ve srovnání s neinhibovaným roztokem. Nejlepší výsledky však vykazuje systém s kyselinou 2-karboxyethyl-fosfonovou, což zdůvodňujeme stericými a synergickými efekty při inhibici korozní reakce.

5. Vliv na prostředí letišť

Rozmrazení velkého komerčního letadla vyžaduje 1000–2000 litrů kapaliny a středně velké letiště v severním pásmu může spotřebovat až 500 m³ kapalin během zimy. Použití prostředků na bázi propylenglykolu a ethylenglykolu nelimituje ani tolik jejich toxicita, ale hlavně skutečnost, že na jejich rozklad je spotřebováno velké množství rozpuštěného kyslíku. Pro představu je uváděno, že chemická spotřeba kyslíku CHSK jednoho litru čistého propylenglykolu se rovná hodnotě CHSK pro 6000 litrů odpadní vody z domácnosti²⁷. Množství glykolu, které se uvolní při startu velkého letadla s mrazuvzdornou ochranou může obsahovat množství BSK₅ ekvivalentní odpadním vodám z 5000 domácností nashromážděných za celý den. Čistý propylenglykol vykazuje BSK₅ = 1000 g l⁻¹ (CHSK = 1850 g l⁻¹), čistý ethylenglykol má BSK₅ = 400 až 800 g l⁻¹ (CHSK = 1400 g l⁻¹). Hodnoty BSK a CHSK kapalin na letadla jsou pak odvislé od použité koncentrace organické látky. Ethylenglykol a propylenglykol jsou relativně snadno biologicky rozložitelné látky a biologické čištění odpadních vod principiálně není problém. Problémem je velká nevyrovnanost v množství i kvalitě těchto odpadních vod. Biologická čistírna tedy zpravidla následuje za mohutně dimenzovanými vyrovnávacími nádržemi. Nepříznivý je však průnik glykolů do vod mimo ohraničený prostor letiště, znamenající zátěž pro vodní ekosystém.

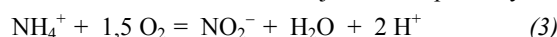
U prostředků na plochy je patrný odklon od užívání močoviny. Kromě jiného může být toxická k vodním organismům i v nízkých koncentracích a to v důsledku její hydrolyzy na oxid uhličitý a amoniak podle reakce:



Amoniak v neionizované formě má značné negativ-

ní důsledky na ryby (*Pimephales promelas*, *Carassius auratus*, *Oncorhynchus mykiss*) s letální koncentrací LC₅₀ 1–10 mg l⁻¹. Produkce amoniaku je tím vyšší, čím je vyšší pH a teplota.

Vedle toho při biologické nitrifikaci amonných iontů spotřebovávají produkty její hydrolyzy velké množství kyslíku. Při nitrifikaci se také snižuje hodnota pH vody.



Známy je i již zmíněný podíl dusíkatých látek na zvyšování eutrofizace vod, která se může projevovat nežádoucím bujením řas a sinic.

Kapaliny na bázi octanu a mravenčanu draselného představují zřejmě nejmenší zátěž pro životní prostředí z důvodu jejich dobré biologické rozložitelnosti. Komerční kapaliny obsahující octan vykazují BSK₅ zhruba 180 g l⁻¹, kapaliny s mravenčanem 40 g l⁻¹. Monitorování na letištích zahrnují periodické měření následujících parametrů: amoniak, BSK₅, CHSK, celkové nerozpustné látky, oleje a tuky, glykoly, kovy (měď, olovo a zinek) a pH. V zimních měsících jsou v dešťových nádržích letišť běžně přítomny koncentrace octanu a propylenglykolu řádů stovek až několika tisíců mg l⁻¹. Tyto odpadní vody jsou pak zpravidla biologicky čistěny společně se splaškovými vodami.

6. Závěr

Jakékoliv snahy o radikální snížení spotřeby rozmrazovacích kapalin na letištích jsou v přímém rozporu s bezpečností letecké dopravy, která je pro provozovatele prvořadá. Cílem je proto postupné hledání kompromisu, přičemž vývoj u rozmrazovacích kapalin na letadla směřuje k optimalizaci dávky a recyklaci aditivovaných glykolů.

U kapalin na plochy dokázala regulace na letištích zahrnující limity pro srážkové vody vytlačit některé dříve používané rozmrazovací směsi na bázi močoviny. Zřejmý je posun k účinnějším směsným či čistě mravenčanovým prostředkům, které však vyžadují vyšší aditivaci. Někteří výrobci sázejí na nízký účinek jednotlivých aditiv na životní prostředí. Jiní však prohlašují, že středně toxická aditiva, které používají oni, vykonávají několik funkcí najednou a v případě náhrady vícero látkami méně toxic-

kými by kombinovaná toxicita byla vyšší. Moderní rozmrazovací směsi včetně domácí rozmrazovací směsi (uvedené v textu jako směs 2) nejsou nebezpečnými látkami ve smyslu zákona 365/2003 Sb.

Autoři děkují výzkumnému záměru MSM 6046137304 za částečnou finanční podporu.

LITERATURA

- Valarezo W. O., Lynch F. T., McGhee R. J.: *J. Aircr.* 30, 807 (1993).
- CZ patent č. 2274-98 A3.
- EP patent č. 0564721 A1.
- GB patent č. A1026150.
- CZ patent č. 287716 B6.
- EPA-821-R-00-001, <http://www.epa.gov/waterscience/guide/airport/airport.pdf>, (2000).
- Rincón C., Zárate J. M. O., Mengual J. I.: *J. Membr. Sci.* 158, 155 (1999).
- US patent č. A4585571.
- Corrosion Survey Database (COR·SUR). NACE International, The Corrosion Society (2002).
- Jiříček I., Kalivodová J., Macák J., Bouška D., Vošta J., Novotná M., Malý P., Hloušek P., Červený P.: *Opportunities for Cooperation in Research and Development*, Institute of Chemical Technology, Prague, 77 (2003).
- Macák J., Bouška D., Vošta J., Jiříček I., Pazderová M., Červenka J., Malý P.: CZ užitný vzor č. 13839 (2004).
- US patent č. 4,283,297.
- WO patent č. 8602089.
- US patent č. 4,698,173a.
- EP patent č. 0824575.
- US patent č. 4,855,071.
- EP patent č. 0375214.
- US patent č. 5,238,592.
- US patent č. 6,149,833.
- Kononova S. V., Nesmejanova M. A.: *Biochemistry* 67, 184 (2002).
- Jiříček I., Kalivodová J., Macák J., Červenka J., Pazderová M., Malý P.: CZ patent č. 295752 B6, (2005).
- Jiříček I., Kalivodová J., Macák J., Červenka J., Pazderová M., Malý P.: EP patent č. 1516899, (2006).
- Bezpečnostní list Ex 402352. Státní zdravotní ústav, Praha 2004.
- Hloušek P., Kadlec J., Kalivodová J.: Výzkumná zpráva 7-ST-1. ČSL, s.p., Praha 2002.
- Pazderová M.: Výzkumná zpráva 7-ST-2. VZLÚ, a.s., Praha 2002.
- Jiříček I., Kalivodová J., Macák J.: Výzkumná zpráva 7-ST-3. ÚE VŠCHT, Praha 2002.
- Betts K. S.: *Environ. Sci. Technol.* 33, 210A (1999).

I. Jiříček^a, J. Macák^a, V. Janda^a, M. Pazderová^b, and P. Malý^b (^a*Department of Energetics, Institute of Chemical Technology, Prague* ^b*Research and Test Air Institute Co., Prague*): **Deicing Agents and Their Impact at Airports**

Wintertime aircraft and runway deicing programs have to ensure both the safety of passengers and low environmental impact of the measures taken. A number of traditional freeze-point depressants were used for this purpose such as ethylene glycol and urea for runways and ethylene glycol for aircraft deicing. Because of pollution threat coupled with the difficulty in containing and controlling runway run-off, the use of traditional deicers in the Czech Republic is declining. A new line of deicing agents was developed and compared with imported products. A patented runway agent is an acetate- or formate-based mixture with an additive. The additive, making a few per cent in the mixture, is made of a thickener, pH regulator and a zinc alkylphosphonate complex as corrosion inhibitor. The agent is harmless for the environment, with oxygen demand lower than traditional deicers. Fish-toxic nitrogen degradation products like urea were eliminated. The formate-based agent can melt ice and snow more effectively, thus improving air traffic at the airport. The aircraft agent is based on buffered propylene glycol with an alkanedioic acid corrosion inhibitor. It showed excellent performance in standard corrosion tests when compared with conventional products.