

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

NEMRZNOUCÍ TEPLONOSNÉ KAPALINY NA BÁZI POLYOLŮ

NON - FREEZING HEAT TRANSFER LIQUIDS ON THE POLYOL PLATFORM

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. TOMÁŠ SOLNÝ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JOSEF KOTLÍK, CSc.

BRNO 2012



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0665/2011	Akademický rok: 2011/2012
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Bc. Tomáš Solný	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	Ing. Josef Kotlík, CSc.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Nemrznoucí teplotnosné kapaliny na bázi polyolů

Zadání diplomové práce:

Vyhodnotit možnosti použití glycerolu v nemrznoucích teplotnosných kapalinách běžně používaných v reálných energetických systémech.

Navrhnout technologii výroby a hodnocení nového systému na bázi polyolů.

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2012

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Tomáš Solný
Student(ka)

Ing. Josef Kotlík, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 16.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá zhodnocením změn vlastností používaného nemrznoucího teplotnosného média na bázi polyolů v reálném solárním termickém systému a návrhem nového teplotnosného média na bázi 1,3 polyolů. Důraz je kladen na použití netoxických látek, kterými je propan-1,3-diol a glycerol. Je navrženo nové teplotnosné médium obsahující obě látky o různých objemových koncentracích s vodou a jsou prozkoumány a vyhodnoceny jeho vlastnosti.

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on the evaluation of changes in non-freezing heat transfer liquid composed of mixture of polyols and water, used in the real solar thermic system. On the base of the research a new heat transfer liquid is proposed on the platform of 1,3-polyols. The emphasis is put on the non-toxic properties of such system revealing the two chemical candidates for a new heat transfer liquid: 1,3-propanediol and glycerol. These chemicals are mixed together with water using different volume concentrations and properties of such liquids are evaluated.

Klíčová slova:

Polyoly, nemrznoucí teplotnosné kapaliny, glycerol, solární ohřevné systémy, antikoroziční systémy, propan-1,3-diol

Key words:

Polyols, non-freezing heat transfer liquids, glycerol, solar heating systems, anti-corrosion systems, 1,3-propanediol

SOLNÝ, T. *Nemrznoucí teplotnosné kapaliny na bázi polyolů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 53 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Josef Kotlík, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování:

Tímto chci poděkovat vedoucímu mé diplomové práce panu Ing. Josefu Kotlíkovi, CSc. za jeho odborné vedení a hodnotné konzultace při zpracování diplomové práce, dále pak Ing. Janu Skolilovi z firmy CLASSIC OIL s.r.o., který mi objasnil technologický postup výroby nemrznoucích teplotnosných kapalin. Zároveň děkuji za podporu všem zúčastněným.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Úvod do řešené problematiky.....	8
2.1.1	Solární systémy	8
2.1.2	Solární panely a jejich rozdělení	9
2.1.3	Další součásti termického solárního systému	11
2.1.3.1	Potrubí	11
2.1.3.2	Oběhové čerpadlo	11
2.1.3.3	Tlaková expanzní nádrž	11
2.1.3.4	Řídící regulační jednotka	11
2.1.3.5	Akumulační nádrž.....	12
2.1.4	Materiály v solárním systému	12
2.1.4.1	Měď	12
2.1.4.2	Nerezová ocel	13
2.1.4.3	Železo	13
2.1.5	Speciální materiály v solárním systému	13
2.1.5.1	Selektivní povrchy a jejich příprava	13
2.1.5.2	Solární skla	14
2.1.6	Stagnace solárních systémů	14
2.1.6.1	Stagnační procesy v solárním systému	15
2.2	Nemrzoucí teplotnosné kapaliny v solárních systémech	16
2.2.1	Voda	16
2.2.2	Alkoholy.....	16
2.2.3	Silikonové oleje.....	17
2.3	Polyoly	17
2.3.1	Glykoly.....	17
2.3.1.1	Ethan-1,2-diol	18
2.3.1.2	Propan-1,2-diol	18
2.3.1.3	Propan-1,3-diol	18
2.3.2	Glycerol.....	19
2.3.2.1	Výroba, vlastnosti a použití	19
2.3.2.2	Toxicita a biodegradabilita	21
2.3.3	Inhibitory koroze	22
2.3.3.1	Moderní inhibitory koroze	23
2.4	Návrh teplotnosného média	24
2.4.1	Rešerše v oblasti teplotnosných kapalin	24
2.4.2	Identifikace vhodného teplotnosného média	25
2.4.3	Cenové a ekonomické zhodnocení navrženého média	27
2.4.4	Technologie výroby navrženého média.....	28

3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	30
3.1	Vymezení experimentů.....	30
3.1.1	Popis zařízení a vzorků	30
3.2	Použité přístroje a chemikálie	32
3.2.1	Izolační nádoba a její parametry.....	32
3.3	Měření pH.....	33
3.4	Měření hustoty.....	34
3.5	Měření vodivosti	35
3.6	Stanovení obsahu kovů.	35
3.7	Měření viskozity	37
3.8	Měření teploty tuhnutí.....	38
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	39
4.1	pH	39
4.2	Hustota	40
4.3	Vodivost.....	41
4.4	Stanovení obsahu kovů	43
4.5	Viskozita.....	45
4.6	Bod tuhnutí	46
5	ZÁVĚR	47
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	48
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	53

1 ÚVOD

Získávání energie a její využití je v současnosti předním tématem naší společnosti. Při zvyšující se energetické poptávce stoupají ceny energie stále výš a není divu, že účty za energie jsou téměř v každé domácnosti vyspělého světa tím největším výdajem v rozpočtu. Domácnostem pak nezbývá než se snažit svoje energetické požadavky snižovat s využitím moderních technologií. Do popředí se stále více dostávají obnovitelné zdroje energie, které mohou být poměrně snadno dostupné a zároveň jsou jistotou vrácení investovaných peněz v horizontu několika let.

Průměrná domácnost v Evropské unii má energetickou spotřebu blížící se až 80 % energie určené pouze pro ohřev vody a regulaci teploty během roku. Využití solární energie tak představuje elegantní způsob, jak v domácnosti efektivně zredukovat množství potřebné energie. Jedná se v podstatě o transformaci tepelné energie ze slunce do vody pomocí solárního systému. Snaha o efektivní transformaci, co nejmenší nutnost údržby solárního systému a celoroční provoz v našich zeměpisných podmínkách je podmíněna použitím co nejvhodnějších teplonosných kapalin pro solární systémy. [8]

Solární kapaliny přenášejí energii z kolektoru do výměníku tepla, kde toto teplo slouží k ohřátí vody pro domácnost. Teplonosné kapaliny na bázi polyolů, kterým se tato diplomová práce věnuje, jsou pro svoje vlastnosti jedny ze základních složek snad každého celoročně využívaného solárního systému. V této diplomové práci je vyhodnoceno stárnutí a degradace teplonosné kapaliny v reálném solárním systému po pěti letech funkce systému. Dále je provedena literární, patentová a ekonomická rešerše s cílem identifikovat další látky pro výrobu nemrznoucích teplonosných látek. Podle výsledků rešerše je navržena nová teplonosná látka a v experimentální části jsou vyhodnoceny její vlastnosti.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Úvod do řešené problematiky

Sluneční energie je obnovitelný zdroj energie, jehož využívání nemá negativní dopad na životní prostředí a je ekonomické v každé domácnosti. Její využití v solárních systémech pro ohřev vody je známo od roku 1891, kdy se na trhu v USA objevila první komerční solární sestava Climax. Vynálezcem a zároveň autorem patentu byl Clarence Melvin Kemp pobývající v Baltimoru ve státě Maryland, číslo patentu v patentové databázi USA je: 451,384. [1]

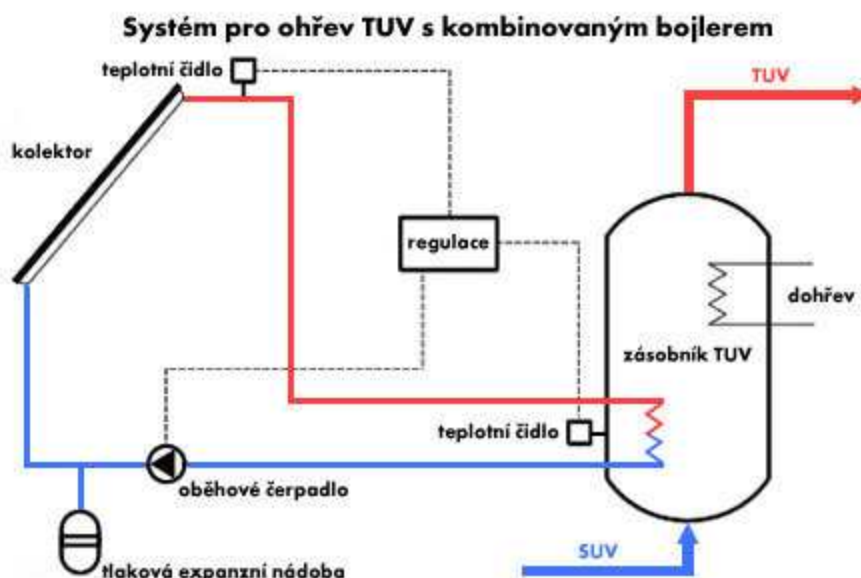
Po více než 120 letech vývoje solárních systémů pro ohřev vody je základní princip Kempovy sestavy v nejběžnějších solárních systémech v podstatě zachován. Naopak se velmi zvýšila efektivita zachytu a přenosu sluneční energie do ohřívané kapaliny. I díky tomu jsou nyní solární ohřevné systémy rozšířeny globálně i v oblastech, kde je množství využitelné sluneční energie nižší, tedy ve vyšších severních a jižních zeměpisných šířkách.

2.1.1 Solární systémy

Pro předmět studia v této diplomové práci je pod pojmem solární systém, výhradně myšlen solární tepelný systém na ohřev teplé užitkové vody, tzv. SWH (solar water heating) nebo SHW (solar hot water) systém.

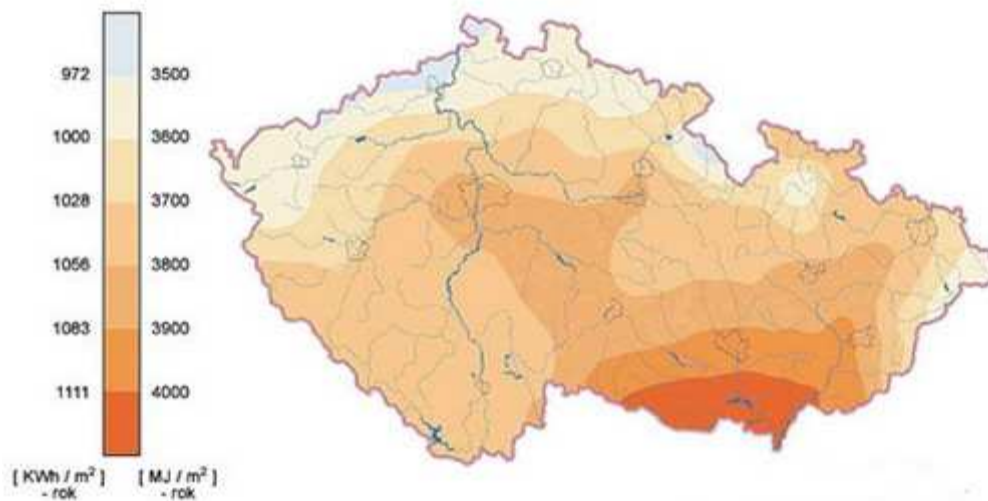
Solární systémy slouží k zachytu sluneční energie, k její transformaci do teplotnosné kapaliny a dále pak k akumulaci takto zadrženého tepla ve vhodné nádrži, ze které je následně teplá užitková voda vedena do místa spotřeby. Nejčastější použití solárních systémů v domácnostech je ohřev bazénů, užitkové vody a vytápění domácnosti.

Solární systém se skládá z několika prvků. Znázornění typického solárního systému pro ohřev teplé užitkové vody (TUV), využívajícího zároveň dohřev pomocí elektrické energie v bojleru, je znázorněno na obr. 1. [2]



Obr. 1: Schéma solárního systému pro ohřev teplé užitkové vody [2]

Pro návrh vhodného solárního systému v dané lokalitě je potřeba znát spotřebu teplé užitkové vody v průběhu roku a zároveň také příkon slunečního záření. Mapa průměrného ročního úhrnu globálního záření v ČR je znázorněna na obr. 2. [6, 7]



Obr. 2: Průměrný roční úhrn globálního záření

Základní části solárního systému jsou:

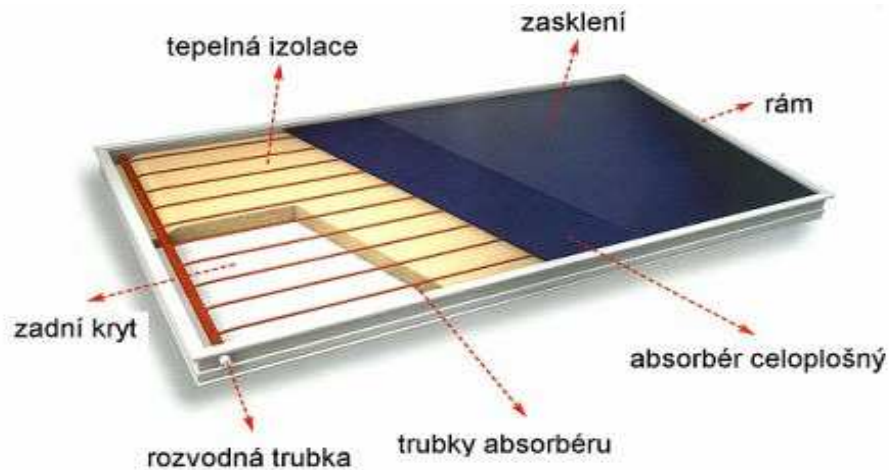
- Solární panely
- Potrubí
- Oběhové čerpadlo
- Tlaková expanzní nádoba
- Řídící regulační jednotka
- Akumulační nádrž

2.1.2 Solární panely a jejich rozdělení

Solární panely (kolektory) jsou nejdůležitější součástí celého solárního teplosného systému. Slouží k zachycení sluneční energie a k její transformaci do teplosné kapaliny. Veškerá efektivita systému se následně odvíjí od typů použitých kolektorů. Nejvíce rozšířené kapalinové kolektory jsou rozděleny podle konstrukce:

- Ploché nekryté kolektory – Jedná se zpravidla o plastové rohože bez zasklení s vysokými tepelnými ztrátami odvislými od proudění vzduchu. Nejčastější aplikací je sezónní ohřev bazénů.
- Ploché deskové kolektory – U tohoto deskového kolektoru je použit absorbér se selektivním povrchem a tepelnou izolací na boční a zadní stěně kolektoru. Volba vhodného tzv. kolektorového skla při výrobě kolektoru zároveň zlepšuje efektivitu zachytu slunečních paprsků. Díky sníženým tepelným ztrátám sáláním lze tyto kolektory používat u celoročně provozovaných solárních systémů pro ohřev teplé užitkové vody a vytápění. Tato skupina zároveň tvoří největší podíl na trhu se solárními kolektory. Schéma tohoto typu kolektoru můžeme vidět na obr. 3.

- Ploché deskové vakuové kolektory – Jedná se v podstatě o plochý deskový kolektor se selektivním povlakem absorberu. Uvnitř kolektoru je snížený tlak a díky toho dochází k velmi nízkým tepelným ztrátám. Použití tohoto typu kolektorů je celoroční pro ohřev teplé užitkové vody a vytápění. Schéma je shodné s plochými deskovými kolektory.
- Trubkové vakuové kolektory – Tento typ kolektorů tvoří systém skleněných trubíc uspořádaných vedle sebe. V každé z trubíc jsou měděné trubičky protékající teplem. Měděné trubičky jsou uzavřeny v samostatných skleněných dvoustěnných vakuovaných trubcích. Přednostmi těchto kolektorů jsou nízké tepelné ztráty a vyšší účinnost ohřevu vody.
- Trubkové vakuové – kondenzační kolektory – Svoji konstrukcí připomínají trubkové vakuové kolektory. Princip je však založen na využití kondenzačního tepla ohřívání kapalné látky, která kondenzuje v horní části kolektoru. Tyto kolektory dosahují vysoké účinnosti i při zatažené obloze. [2, 4, 5]



Obr. 3: Obecné schéma plochého deskového kapalinového kolektoru

Mezi další typy kolektorů využitých při konstrukci solárních systémů patří:

- Kolektory koncentrační – Využívají funkce koncentrátoru slunečního záření pro dosažení vyšší teploty a zvýšení účinnosti kolektorů. Sluneční záření lze soustředit na absorber pomocí odrazu (zrcadlový koncentrátor) nebo lomu (čočkový koncentrátor).
- Vzduchové kolektory – Tyto kolektory obvykle slouží jako otevřený solární systém k předehřívání větracího vzduchu pro domácnost. Lze je však použít i při vytápění domácnosti, kdy jako akumulátor tepla slouží kamenivo. [6]

2.1.3 Další součásti termického solárního systému

2.1.3.1 Potrubí

Potrubí slouží k přenosu ohřátého teplotnosného média do akumulární nádrže a po jeho ochlazení ve výměníku jej vede k opětovnému ohřátí do kolektorů. Materiál pro potrubí je namáhán teplotně a zároveň by měl být nekorozivní vůči použitému teplotnosnému médiu. Obvyklým materiálem pro potrubní systém solárních termických systémů jsou tvrdé měděné trubky spojované tvrdým pájením. Důležitá je volba průměru trubek tak, abychom předešli erozivnímu chování teplotnosné kapaliny při proudění systému.

Při návrhu vhodného průměru potrubí se využívá evropská topenářská norma EN 806-3 sloužící pro cirkulaci teplotnosné kapaliny v topení a dovolující nejvyšší rychlost proudění v potrubí $0,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. I když se jedná o topenářskou normu, lze jí použít v solárních systémech, díky podobnosti nejen složení, ale i účelu a funkce teplotnosných kapalin v obou systémech. Dodržením maximální rychlosti proudění lze zamezit vzniku turbulentního proudění v ohybech potrubí, a tím i riziku eroze vnitřního povrchu potrubí. Důležité je také správné pájení potrubí tak, aby na vnitřní straně potrubí nevznikaly výstupky a prohlubně, způsobující erozivní chování v okolí nerovnosti. [4, 6, 11, 15]

2.1.3.2 Oběhové čerpadlo

Oběhové čerpadlo slouží k zajištění cirkulace teplotnosné kapaliny. U některých solárních systémů je využita přirozená cirkulace ohřáté vody na principu rozdílu hustoty ohřáté a chladné vody. U moderních teplotnosných systémů se již tohoto principu nevyužívá. Podle mechanismu vzniku tlaku kapaliny se čerpadla v solárních systémech dělí na hydrostatická a hydrodynamická. Nejvíce používaná čerpadla jsou hydrodynamická zastoupená nejčastěji čerpadly lopatkovými. Důležité je dimenzování čerpadla na teplotu a tlak v solárním ohřevném okruhu a zároveň vhodná volba materiálu čerpadla vzhledem k použité teplotnosné kapalině. Pro teplotnosné kapaliny s vyšší viskozitou je lopatkové čerpadlo neefektivní kvůli velké spotřebě elektřiny na čerpání. Čerpadlo a jeho těsnění by mělo odolávat nemrznoucím glykolovým směsím s vodou. [6, 9]

2.1.3.3 Tlaková expanzní nádrž

Tlaková expanzní nádrž slouží k vyrovnání změn roztažnosti teplotnosné kapaliny v solárním systému a udržení provozního přetlaku v předepsaných mezích. Velikost nádoby závisí na velikosti solárního systému a objemu teplotnosné kapaliny. Expanzní nádoba by měla být v našem zeměpisném pásmu dimenzována na teplotní rozdíl mezi zimním a letním obdobím. Při havarijních stavech bez cirkulace tekutiny může teplota média v kolektorech dosáhnout 180 až 250°C a je pravděpodobné, že se kapalina v kolektorech odpaří. Vzniklý tlak by mohl poškodit solární systém. Správně zařazená expanzní nádrž tlak v systému reguluje a poškození předejde. Zároveň v ní dochází k separaci případného odpařeného plynného teplotnosného média. [12]

2.1.3.4 Řídící regulační jednotka

Tato jednotka využívá snímání teplot pomocí čidel v potrubí na výstupu z kolektorů a v akumulární tepelné nádrži. Podle zjištěných teplot řídící regulační jednotka sepne a flexibilně mění výkon oběhového čerpadla podle stanoveného plánu. Její funkcí je

zároveň sepnutí dohřívacího zařízení umístěného v akumulaci nádrži pro udržení výstupní teploty teplé užitkové vody nastavené uživatelem. Správné nastavení regulační jednotky pomáhá šetřit peníze za energii při vyhřívání vody. [12]

2.1.3.5 Akumulační nádrž

Akumulační nádrž slouží k uchování teplé užitkové vody a případně jejímu dohřívání. Uspořádání a objem akumulaci nádrže je navržen podle spotřeby teplé užitkové vody v domácnosti. Jak je vidět na obrázku 1, ve spodní části nádrže je zpravidla umístěn tepelný výměník solárního termického systému. Z něj přirozenou cirkulací stoupá ohřátá voda do horní části nádrže. V horní části nádrže je navíc zpravidla umístěna aparatura pro dohřev TUV. Teplá užitková voda se ze systému odebírá z horní části nádrže a studená voda do ní přitéká v dolní části. Tím je zajištěna maximální efektivita tepelného výměníku solárního systému. V případě, že solární systém slouží zároveň k topení, jsou obvykle v systému dvě akumulaci nádrže, jedna pro ohřev teplé užitkové vody a druhá pro ohřev topné vody. [6, 13]

2.1.4 Materiály v solárním systému

Na materiály je v solárním systému kladen velký důraz. Požadavkem na solární systém je dosažení co nejvyšší životnosti solárního systému a zároveň co nejnižší nutné údržby takového systému. Solární teplotnosný systém musí být schopen vydržet různé teplotní podmínky v průběhu roku, od $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ v zimním období až po teploty, které mohou dosahovat $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ v letních měsících za chodu systému a zároveň musí tento systém plnit podmínku efektivního zachytu sluneční energie a její transformace. Systém musí vykazovat nekoroziivnost. Průměrná životnost teplotnosného solárního systému by měla dosahovat dvaceti a více let.

Trh se solárními systémy je v současnosti zahlcen různými výrobci, následující přehled základních materiálů lze tedy považovat za orientační. Množství firem na trhu má vlastní materiálové řešení pro svoje solární systémy, proto se v solárních systémech vyskytuje množství různých materiálů. Stále větší důraz je tak kladen na teplotnosné kapaliny v solárních systémech, které by měly výhodné nekoroziivní vlastnosti ve styku s více materiály. Zároveň také velmi závisí na volbě solárního teplotnosného systému. Například u nízkoteplotních systémů, určených k sezónnímu ohřevu vody, zastoupených plochými nekrytými kolektory, se využívají prakticky výhradně umělohmotné materiály s vyšší teplotní stálostí. Těmi jsou tvrzený polypropylén a síťovaný polyethylén. V plastovém potrubí se navíc využívá přídavku uhlíkových částic z důvodu ochrany proti UV záření a zvýšené pohltivosti záření. [14, 15]

2.1.4.1 Měď

Nejpoužívanějším materiálem pro stavbu solárních systémů je měď. Ta tvoří absorbér ve velkém počtu dostupných kolektorů díky velmi dobré tepelné vodivosti, snadné tvarovatelnosti, teplotní odolnosti a nízké koroziivnosti. V mnoha systémech zároveň měď tvoří i potrubí, které je potřeba dimenzovat na teplotu okolo $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tomu odpovídající tlaky. Díky této teplotě nelze použít pro potrubí v solárním systému plastové trubky, které by jinak zajišťovaly nekoroziivnost a nízké teplotní ztráty vedením tepla. [15]

2.1.4.2 Nerezová ocel

Dalším materiálem používaným při stavbě solárních systémů je nerezová ocel. Nerezová ocel je méně korozivní než měď, avšak vyžaduje speciální zařízení při jejím opracování a kompletaci. Tyto vlastnosti předurčují nerezovou ocel spíše k hotovým celkům používaným v solárních systémech. Z nerezové oceli se vyrábějí například tepelné výměníky a akumulární nádrže.

2.1.4.3 Železo

Zvláštní místo v materiálech pro solární systémy představuje železo. Použití železa se snažíme v solárních systémech vyhnout především díky jeho vysoké korozivnosti. Pokud je však železo legované například molybdenem či chromem, dochází ke snížení jeho korozivnosti. To umožňuje jeho použití v solárních systémech zpravidla ve výměnících a čerpadlech. [6, 15, 16]

2.1.5 Speciální materiály v solárním systému

Speciální materiály a povrchy jsou použity především při konstrukci kolektoru. Jak bylo zmíněno dříve, kolektor přenáší sluneční energii do tepelné energie v teplotně nosné kapalině, která pak odevzdává teplo v akumulární nádrži. Teplo se z kolektoru může ztratit celkem třemi způsoby:

- Konvekcí – Tento způsob ztráty tepla má největší podíl na celkové ztrátě v kolektoru. Jedná se o proudění ohřátého vzduchu v kolektoru.
- Radiací – Tepelné sálání z absorberu kolektoru způsobuje druhou největší ztrátu energie. Jedná se o vyzařování v dlouhovlnné infračervené oblasti spektra.
- Kondukcí – Vedení tepla vzduchem v kolektoru je nejmenší energetická ztráta v kolektorech.

Konvekcii lze v kolektorech omezit zakrytím absorberu sklem. Dokonalé snížení ztrát kondukcí a konvekcí lze docílit vytvořením podtlaku v okolí absorberu. Ztráta tepla konvekcí je značně omezena u vakuových kolektorů s vnitřním tlakem menším než 100 Pa. Pro omezení kondukce je potřeba snížit tlak na úroveň 0,001 Pa. [4]

2.1.5.1 Selektivní povrchy a jejich příprava

Za účelem co nejvyššího snížení ztráty energie vlivem radiace z kolektorů se na absorber selektivních kolektorů nanáší vrstva selektivního povrchu. Ten je obvykle složen z velmi tenké vrstvičky se směsí kovu a oxidu kovu (Cermet) s vysokou pohltivostí záření ve viditelné a blízké infračervené oblasti slunečního spektra a zároveň vysokou odrazivostí. Díky tomu má takový povrch malou schopnost vyzařování v oblasti dlouhovlnného infračerveného záření a radiační ztráta je omezena.

Vrstvičky lze na povrchu absorberu vytvořit různými způsoby.

- Galvanické pokovování – Jako příklad lze uvést aplikaci černého chromu na měděném absorberu. U hliníkového absorberu lze selektivní povrch vytvořit anodickou oxidací (eloxováním) s přidávkou sloučenin niklu, toho se využívá při výrobě kolektorů Heliostar v Žiaru nad Hronom. Problémem galvanického pokovování je velká produkce odpadních vod, které je nezbytné zbavit zbytků nebezpečných kovů před vypuštěním do životního prostředí.

- Vakuové (magnetronové) napařování – Výhodou tohoto způsobu nanášení selektivních vrstev je možnost vytvářet vícevrstvé absorbní vrstvy. Ty mají vylepšené vlastnosti při pohlcování slunečního záření. Vakuové napařování je z hlediska ochrany životního prostředí výhodnou technologií. Použita je například u českého výrobce kolektorů Sun Wing T2. [4]

2.1.5.2 Solární skla

Na krytí plochých kapalinových kolektorů určených pro celoroční použití je využito solárních skel. Tato skla mají vysokou propustnost záření až 92 %. Jedná se o bezbarvá, bezželezitá skla tavená za vyšších teplot, která jsou kvůli vyšší bezpečnosti a pevnosti kalená.

Sklo plní při krytí absorberu dvě důležité funkce. Výrazně snižuje konvekci tepla z kolektoru a zároveň nepropouští dlouhovlnné infračervené záření vyzařované z povrchu absorberu a snižuje tedy výrazně ztráty tepla z kolektoru radiací. Při použití skla dochází na jeho povrchu k částečnému odrazu slunečního záření. Výsledkem je snížení dopadajícího slunečního záření na absorber kolektoru zhruba o 10 %.

Speciální antireflexní úpravy skel umožňují zvýšit propustnost slunečního záření až na 95 %. Nejefektivnějším způsobem pro zvýšení propustnosti záření je na povrchu skla vytvořit nanoporézní antireflexní vrstvu. Pro její vytvoření existují dva způsoby:

- Leptání solárního skla – Tuto technologii úspěšně používá pro svá solární skla firma Sunarc. Celková solární propustnost skla pro přímé i rozptýlené sluneční záření v průběhu dne je 93 %.
- Sol-gel dip proces – Jedná se o přidávání materiálu na povrch skla, kdy je sklo vytahováno ze solu s obsahem nanočástic oxidu křemičitého. Tloušťka kapalných vrstev na skle je dána rychlostí vytahování skla. Poté se sklo vysuší a nakonec vytvrdí v peci. Tento proces dosahuje ještě lepších výsledků. Propustnost záření v průběhu dne je 95 %. Vyšších hodnot nelze dosáhnout vlivem různých dopadových úhlů a vlnových délek slunečního záření. [17, 18]

2.1.6 Stagnace solárních systémů

Stagnace je děj, kdy dochází vlivem značně vysokých teplot v kapalinových kolektorech k přehřátí teplotního média a k jeho odpaření. Tyto teploty v kolektorech mohou být způsobeny v horkých slunečních dnech vlivem špatného nastavení solárního termického systému, jeho předimenzováním nebo při havarijním stavu, jako je například výpadek elektrického proudu nutného pro funkci oběhového čerpadla nebo selhání čerpadla samého. Stagnace má významný vliv na degradaci teplotního média a snížení životnosti solárního systému jako takového.

Významnou veličinou pro určení stagnačních podmínek v solárním systému je stagnační teplota - t_{stg} . Ta je definována jako ustálená teplota kolektoru přijímajícího sluneční záření bez odvodu tepla. Stagnační teplota je stanovena z křivky účinnosti solárního kolektoru pro dané okrajové podmínky, které představuje zpravidla teplota okolního vzduchu $t = 30\text{ °C}$ a příkon slunečního záření $G = 1000\text{ W/m}^2$.

2.1.6.1 Stagnační procesy v solárním systému

Procesy odehrávající se při stagnaci v solárním systému lze rozdělit do několika fází.

V první fázi dochází vlivem zvýšené teploty k roztahování teplotnosné kapaliny a dosažení teploty varu teplotnosné kapaliny.

V druhé fázi se začíná v kolektoru kapalina odpařovat a dochází k tvorbě syté páry vytlačující zbývající kapalinu z kolektoru.

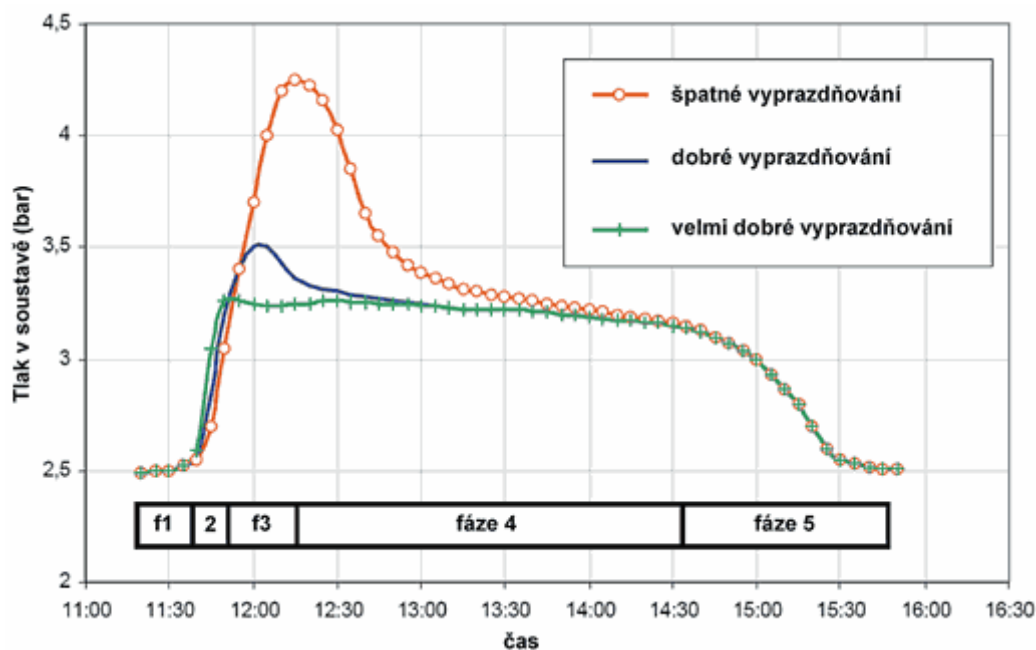
Během třetí fáze dochází k úplnému odpaření kapaliny, kolektor je tedy vyplňován jen párou. V této fázi dochází také k unikání páry z kolektoru a jejímu vstupu do rozvodů solárního systému.

Ve čtvrté fázi dochází k dalšímu přehřívání systému a vysušování kolektoru. Tato fáze může být stabilní po dlouhou dobu.

Pátá fáze stagnačního procesu v kolektoru je charakteristická dozníváním teplotního šoku, kdy dochází poklesem dopadajícího slunečního záření k poklesu teploty v kolektoru pod bod varu teplotnosné kapaliny a její kondenzaci v kolektoru a opětovnému zaplnění kolektoru teplotnosným médiem.

Zvýšený tlak v průběhu druhé a třetí fáze stagnace může způsobit průnik páry teplotnosné kapaliny do dalších součástí solárního systému. Dochází tak k jejich zatížení, předčasnému zestárnutí, poškození a v krajním případě k zničení systému.

Zásadní vliv na průběh stagnace a zatížení solárního systému má schopnost kolektoru vyprázdnit svůj objem teplotnosné kapaliny již při začátku druhé fáze a schopnost pomocí kompenzátoru tlaku eliminovat tlakové špičky v systému. Díky dobré vyprazdňovací schopnosti kolektoru tak dochází k odpaření menšího množství kapaliny a menšímu tlakovému zatížení soustavy. Na obrázku 4 je zobrazen průběh jednotlivých fází stagnace pro kolektory s různou vyprazdňovací schopností s udáním tlaku v soustavě během dne. [19, 20, 21]



Obr. 4: Průběh stagnace podle vyprazdňovací schopnosti kolektoru

Teplotní šoky způsobené stagnací urychlují degradaci teplotnosné kapaliny. Z teplotnosného média se mohou vlivem stagnace vyloučit stabilizační chemikálie, především antikoroziční systémy a pH ustalovače. Pokud nejsou tyto látky zpětně rozpustné v teplotnosné kapalině, dochází ke snižování jejich koncentrace v systému a může docházet ke korozi a zvýšenému stárnutí systému. Je tedy snahou užívat v moderních uzavřených solárních systémech takovou teplotnosnou kapalinu, která by byla schopna odolávat termickému stárnutí co možná nejdéle. [19, 20, 21, 22]

2.2 Nemrznoucí teplotnosné kapaliny v solárních systémech

Úlohou teplotnosných kapalin v solárním systému je přenos tepla z kolektoru do akumuláční nádrže. Pro zajištění dlouhodobé bezúdržbové funkce solárních termických systémů je potřeba, aby teplotnosné kapaliny, použité při jejich provozu, měly co nejvíce vhodných vlastností. Tyto vlastnosti jsou:

- nízký bod tuhnutí (-25 až -30 °C)
- nekoroziivnost
- tepelně-fyzikální vlastnosti – vysoká měrná tepelná kapacita, nízká viskozita, tepelná odolnost
- nehořlavost
- netoxičnost
- rozložitelnost v životním prostředí
- dlouhodobá stálost a neměnnost vlastností v solárním systému
- přijatelná cena [3, 23]

2.2.1 Voda

Voda je nejlevnější a nejjednodušší teplotnosnou kapalinou v solárních systémech a má ideální fyzikální vlastnosti teplotnosné kapaliny, vysokou tepelnou kapacitu a nízkou viskozitu. V oblastech, kde nedochází celoročně k poklesu teplot pod 0 °C je zároveň voda nepoužívanější teplotnosnou kapalinou vůbec.

Nejvhodnější použití vody v našich zeměpisných šířkách je v sezónním ohřevu teplé užitkové vody, například při dohřívání venkovních bazénů pomocí nekrytých kolektorů. Navíc lze vodu použít při přímé cirkulaci jako primární zdroj teplé užitkové vody.

Pro celoroční provoz v solárních termických systémech v našich zeměpisných šířkách je však teplotnosné médium tvořené pouze vodou nevhodné. Voda má bod tuhnutí 0 °C, takže by došlo k zničení solárního systému vlivem nízké teploty. Navíc je voda poněkud koroziivním teplotnosným médiem, pokud není udržováno neutrální pH. Korozi se dá zabránit přidávkem antikoroziivních a stabilizačních systémů, to však znemožňuje použití vody jako primárního zdroje teplé vody. Voda je u nás nejvíce používána ve směsi s dalšími látkami, nejčastěji s glykoly a dalšími polyoly.

2.2.2 Alkoholy

Teplotnosná média na bázi alkoholů se vyznačují nízkým bodem tuhnutí a jsou využívána především v primárním okruhu tepelných čerpadel. Bohužel tepelná kapacita alkoholů je výrazně nižší než tepelná kapacita vody, díky tomu je použití alkoholů pro teplotnosná média v solárních termických systémech nevhodné, navíc mají alkoholy (methanol a ethanol) nízké body varu, což by mohlo vyvolat stagnaci v běžném solárním systému již při provozních

teplotách systému. Methanol a ethanol jsou navíc toxické látky. Využití především ethanolu v solárních systémech se omezuje na technologii tepelných trubíc, kdy se přenáší sluneční energie pomocí kondenzace odpařeného alkoholu na absorbéru kolektoru pro sekundární teplotonosné látky, cirkulující v systému.

2.2.3 Silikonové oleje

Silikonové oleje mají pouze několik vlastností ideálních teplotonosných kapalin vhodných pro použití v termických solárních systémech. Výhodou olejů je velmi nízký bod tuhnutí a vysoký bod varu. Navíc jsou nekorozivní a mají dlouhou životnost. Nevýhod pro jejich použití je však také dost. Silikonové oleje mají velmi vysokou viskozitu. Toto představuje velké energetické nároky na cirkulaci v solárním systému a vysoké nároky na životnost a robustnost použitých oběhových čerpadel. Při porovnání s vodou mají silikonové oleje zhruba o polovinu menší měrnou tepelnou kapacitu. Vysoká vzlínavost olejů klade nároky na těsnění celého systému, kdy dochází snadno k úniku olejů při vzniku mikroskopických netěsností v solárních systémech. I přes tyto vlastnosti však silikonové oleje nacházejí použití v solárních systémech, které pracují s velmi vysokou teplotou. Tak je tomu například v koncentračních solárních kolektorech. [3, 23]

2.3 Polyoly

Polyoly jsou sloučeniny, které obsahují dvě a více hydroxylových skupin navázaných na alifatický uhlovodíkový řetězec. Do této skupiny patří například glykoly, glycerol, sorbitol.

2.3.1 Glykoly

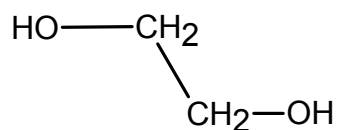
Glykoly jsou alkoholy řadící se mezi skupinu polyolů, obsahující ve své struktuře dvě hydroxylové skupiny vázané na alifatický uhlovodíkový řetězec. Ze skupiny polyolů jsou právě glykoly nejběžnějšími používanými látkami pro výrobu nemrznoucích teplotonosných kapalin do solárních systémů.

Hlavními výhodami glykolů je neomezená mísitelnost s vodou, velmi nízký bod tuhnutí ve směsi s vodou a stálost vlastností v solárních systémech. Z hlediska bezpečnosti je velmi dobrou vlastností nehořlavost glykolů, kdy teplota vznícení glykolů ve směsích s vodou se pohybuje vysoko nad provozní teplotou solárních systémů. Jistou výhodou je také fakt, že při tuhnutí nemrznoucích glykolových směsí s vodou dochází k tvorbě ledové kaše, která nemá trhací účinky. Nedochozí tak k poškození solárního systému. [3]

Nevýhodou použití glykolů je nízká tepelná kapacita a vyšší viskozita ve směsích glykolů a vody, proto musí být průtok takového teplotonosného média v solárním okruhu asi o 5 až 40 % vyšší než při použití samotné vody. Viskozita směsí glykolů zároveň způsobuje horší přestup tepla ve výměníku a větší ztráty třením v potrubí. Problémem glykolů je také jejich postupná degradace v solárních systémech, její mechanismus však ještě není zcela prostudován. [3]

Ze skupiny glykolů jsou zajímavými teplotnosnými médii následující sloučeniny:

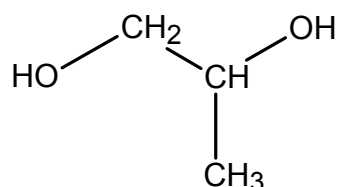
2.3.1.1 Ethan-1,2-diol



Obr. 5: Ethylenglykol

Ethan-1,2-diol (EG, ethylenglykol) je nasládle vonící kapalina s vysokou akutní toxicitou. Je hojně využíván v automobilovém průmyslu do směsi pro chladící kapalinu a do zimních ostřikovacích směsí. Ve směsích s vodou se ředí přibližně na 40 – 50 % objemových ethylenglykolu ve vodě. Pro zamezení zvýšené korozivnosti jsou do takových směsí zároveň přidávány inhibitory koroze. Díky toxicitě ethylenglykolu se od takových směsí v automobilovém průmyslu postupně upouští, avšak pro použití v solárních systémech, kde neslouží k ohřevu pitné vody je jejich použití výhodné. Na trhu jsou nemrznoucí směsi ethylenglykolu obchodovány například pod značkou Antifrogen N. [3, 24]

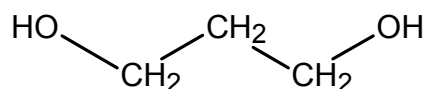
2.3.1.2 Propan-1,2-diol



Obr. 6: Propylenglykol

Propan-1,2-diol (propylenglykol, PG) je na rozdíl od ethylenglykolu toxikologicky téměř nezávadný, lze jej dokonce použít jako aditivum do potravin. V nemrznoucích teplotnosných směsích má poněkud vyšší viskozitu než ethylenglykol. Ačkoliv je propylenglykol dražší než ethylenglykol, v současnosti propylenglykolové směsi nahrazují toxický ethylenglykol téměř ve všech jeho způsobech použití. [6, 24, 25]

2.3.1.3 Propan-1,3-diol

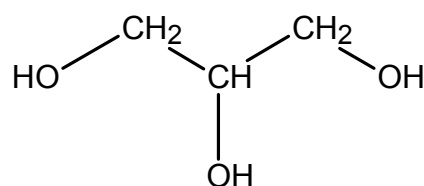


Obr. 7: Propan-1,3-diol

Propan-1,3-diol (trimethylenglykol, PDO) má charakteristické vlastnosti alkoholů. Může být využit přímo jako chladící médium, nebo jako teplotnosná kapalina. Díky nedostatečným údajům o jeho toxicitě nebylo zatím povoleno jeho užití v potravinářském průmyslu. Na rozdíl od předchozích dvou látek ve směsích s vodou použití propan-1,3-diolu snižuje teplotu tuhnutí již při nízkých koncentracích, lze u něj předpokládat vyšší stabilitu v solárním systému, nepůsobuje systémovou toxicitu a je dobře odbouráván v životním prostředí.

Nevýhodou použití propan-1,3-diolu pro nemrznoucí teplotnosné kapaliny v solárních systémech je jeho cena na trhu. [15, 25]

2.3.2 Glycerol



Obr. 8: Glycerol

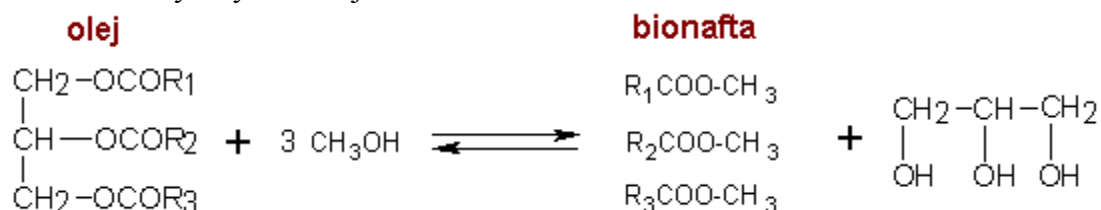
Glycerol (glycerín, propan-1,2,3-triol) je typický zástupce polyolů. Jedná se o bezbarvou viskózní kapalinu bez zápachu, která je silně hygroskopická. Glycerol je dobře mísitelný s vodou a lihem, chutná sladce a má nízkou toxicitu.

V minulosti byl glycerol velmi hojně používán v automobilovém průmyslu jako nemrznoucí kapalina, později však byl vytlačen použitím ethylenglykolu. V porovnání s touto chemickou látkou měly glycerolové směsi vysokou viskozitu. V dnešní době se však díky své netoxičnosti a dobrým korozivním vlastnostem opět zkouší jeho zpětné využití v automobilovém průmyslu. U nemrznoucích teplotnosných směsí by navíc mohl glycerol tvořit a tvoří částečnou náhradu dražších glykolových substituentů s pouze minimální změnou vlastností takových směsí.

Za normálních teplot a tlaků je glycerol považován za stabilní látku, nicméně při styku s pevnými oxidanty může dojít k jeho výbušné reakci. [26, 27]

2.3.2.1 Výroba, vlastnosti a použití

Je známa celá řada způsobů výroby glycerolu. Glycerol lze vyrobit synteticky, fermentací cukrů, hydrolýzou tuků a olejů nebo jako vedlejší produkt výroby saponátů. Nyní je glycerolu na trhu nadbytek díky jeho produkci při výrobě bionafty (FAME) transesterifikací olejů nízkomolekulárním alkoholem za homogenní katalýzy. Proto je jeho cena na trhu poměrně nízká. Reakce výroby FAME je zobrazena na obrázku 9.



Obr. 9: Výroba FAME

Pro své chemické, fyzikální a biologické vlastnosti má glycerol použití v mnoha aplikacích. Používá se například v kosmetickém průmyslu při výrobě krémů, zkoumá se jako alternativa při výrobě plastů, je výchozí látkou k výrobě výbušnin - nitroglycerinu, má hojně využití v potravinářském průmyslu jako zvlhčující látka a sladidlo do potravin a v neposlední řadě lze také glycerol použít jako výchozí látku při výrobě glykolů. [27, 28]

Tabulka 1 shrnuje některé údaje o čistém glycerolu. [26]

Tabulka 1: Vlastnosti čistého glycerolu

Registrační číslo CAS	56-81-5
Molární hmotnost	92,093 g.mol ⁻¹
Teplota tání	17,8 °C
Teplota varu	290 °C
Hustota při 20°C	1,26 g.cm ⁻³
Viskozita při 20°C	1,48 Pa.s
Index lomu při $\lambda = 589,3$ nm	1,473
Disociační konstanta pKa	14,4
Bod vzplanutí	177 °C
Požární bod	204 °C

Jak lze vidět v tabulce 1, glycerol je při pokojové teplotě kapalina. Nicméně teplota tání čistého glycerolu je poměrně vysoká.

Podobně jako glykoly ethylenglykol a propylenglykol je glycerol neionogenní kosmotropní látka. Tyto látky se vyznačují vlastností tvořit ve směsích velmi silné vodíkové vazby s molekulami vody. Díky tvorbě těchto silných vazeb je následně snížen bod tuhnutí takové směsi. Silné interakce porušují tvorbu krystalické mřížky ledu. Nejnižších teplot tuhnutí směsi glycerolu a vody dosáhneme při objemovém obsahu glycerolu 60 - 70 %. Teplota tuhnutí je v této směsi kolem -47 °C. [29]

Jak bylo v této diplomové práci zmíněno, je pro teplotně nemrznoucí směsi v solárních systémech důležitou vlastností viskozita. Glycerol je kapalina, která má ve směsích s vodou vyšší viskozitu než směsi glykolů, zároveň má poměrně vysoký bod tuhnutí oproti glykolovým směsím. Viskozita a bod tuhnutí směsi glycerolu a vody v závislosti na koncentraci jsou uvedeny v tabulce 2. Uvedené hodnoty viskozity jsou v mPa.s. [29]

Tabulka 2: Viskozita a bod tuhnutí směsí glycerolu a vody [29]

Viskozita směsí glycerolu a vody [mPa.s]							
Obsah glycerolu [% hm]	Bod tuhnutí [°C]	Teplota [°C]					
		0	-5	-10	-20	-30	-40
10,0	-1,6	2,4					
20,0	-4,8	3,4					
30,0	-9,5	5,1	6,5				
40,0	-15,4	8,3	10,3	14,4			
50,0	-23,0	14,6	18,8	24,4	48,1		
60,0	-34,7	29,9	41,6	59,1	108,0	244,0	
66,7	-46,5	55,5	74,7	113,0	289,0	631,0	1398
70,0	-38,5	76,0	110,0	151,0	394,0	1046,0	
80,0	-20,3	255,0	419,0	683,0	1600,0		
90,0	-1,6	1310,0					

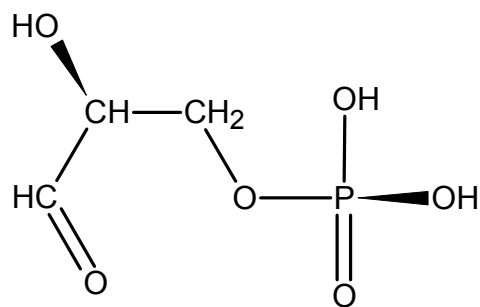
2.3.2.2 Toxicita a biodegradabilita

Glycerol má velmi nízkou toxicitu orální a dermální. Při velmi vysokých dávkách se příznaky otravy projevují třesem a křečemi gastrointestinálního traktu. Glycerol není dráždivý vůči kůži a očím, naopak je využíván v očním lékařství jako zvlhčovač rohovky. Při opakované expozici glycerolu nebyly pozorovány žádné jiné adversivní efekty než možné podráždění gastrointestinálního traktu. Glycerol není považován za látku s genotoxickým potenciálem. Nízká toxicita lze uvažovat v akvatických systémech. Některá ekotoxikologická data glycerolu jsou shrnuta v tabulce 3. [30]

Tabulka 3: Ekotoxikologická data glycerolu

LD ₅₀ myš orálně [mg/kg]	23 000
Rozdělovací koeficient Log K _{ow}	-1,76
Toxicita ve vodním prostředí organismus <i>Daphnia magna</i> EC ₅₀ 24 hod [mg/l]	>10 000

Glycerol je součástí tuků v lidském organismu, je dobře vstřebatelný skrz trávicí soustavu a kůži, je rychle distribuován v celém organismu, metabolizován a vylučován. Enzym glycerol kináza je odpovědná za metabolismus glycerolu, který se odehrává v játrech (80 - 90 %) a ledvinách (10 - 20 %). Produkty metabolismu jsou glukósa a glykogen. Glycerol je také v játrech kombinován s volnými mastnými kyselinami v procesu lipogeneze kdy vznikají jako produkt triacylglyceroly, základní složka a energetická zásoba tukových buněk v lidském organismu. Na obrázku 10 je zobrazen glyceraldehyd-3-fosfát, meziprodukt metabolismu glycerolu v organismu vstupující do metabolických drah glykolýzy a glukogeneze. [30]



Obr. 10: glyceraldehyd-3-fosfát

Glycerol je látka s dobrou biodegradabilitou. K jeho velmi rychlé biodegradaci dochází v čistírnách odpadních vod především při použití vhodného aktivovaného kalu. K biodegradaci glycerolu dochází také při anaerobních podmínkách. [30]

2.3.3 Inhibitory koroze

Jak bylo dříve zmíněno, solární systém se skládá z mnoha materiálů, které mohou být postiženy korozi. V solárních systémech se tak můžeme setkat s těmito typy koroze:

- Galvanická koroze – vzniká na rozhraních dvou nebo více rozdílných kovů, které jsou navzájem v kontaktu. Jejich vzájemná chemická reakce způsobuje vznik malého elektrického proudu, který eroduje jeden z kovů.
- Důlková koroze (pitting) – jedná se o velmi častou formu koroze způsobující hloubkovou erozi pouze v určité části materiálu. Tím, že se tato koroze projevuje pouze na omezeném místě, je zároveň jednou z nejdestruktivnějších druhů korozi, jelikož způsobuje selhání proděravěním. Velmi citlivým materiálem na tento typ koroze je hliník.

Pro eliminaci koroze je možné použít několik metod. Nejlepší metoda by byla vyhnout se kombinaci různých kovů v solárních systémech, to je však v reálném prostředí prakticky zcela nemožné. Přichází tak v úvahu možnost použití inhibitorů koroze. To jsou látky, které mají schopnost pokrýt vnitřní kovové potrubí tenkou organickou vrstvou, a tím oddělit rozpuštěné ionty v teplotněných médiích od povrchu kovu. Tento způsob ochrany potrubí silně redukuje korozi, adsorpce molekul inhibitoru na povrch kovu však závisí na mnoha fyzikálních a chemických parametrech. Základním předpokladem pro vysokou sorpci je schopnost chemisorbovat se na povrchu. Ta je ovlivněna podle druhu funkčních skupin, sterického faktoru, aromaticity, elektronové hustoty na donorovém atomu a elektronové struktury molekuly inhibitoru. [4, 31, 32]

Jako donor elektronů vystupuje v molekule inhibitorů obvykle heteroatom kyslíku, dusíku nebo síry. S kovem takové inhibitory vytvářejí chelátový komplex. Klasické inhibitory koroze jsou například benzotriazol, thiazol, pyrimidin, aminomerkaptothiazol a jejich deriváty. Některé jmenované inhibitory koroze obsahují ve své struktuře jako možný donor elektronů také aromatický zbytek, který zapříčiňuje jejich karcinogenní vlastnosti. Proto je v nynější době kladen důraz na vyhledávání a použití netoxických inhibitorů koroze, které by nepředstavovaly žádné riziko pro člověka ani pro životní prostředí.

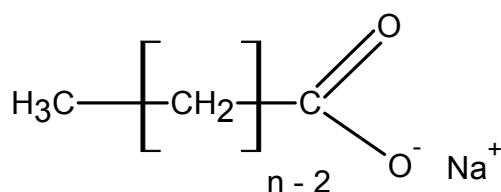
Takovými inhibitory mohou být například aminokyseliny, mono- a dikarboxylové nasycené kyseliny a látky ze skupiny oximů. Inhibitory koroze mají obvykle různé charakteristiky inhibice pro různé kovy, proto jsou obvykle využívány jejich směsi. Zároveň je evidentní, že

čím méně různých druhů kovů je přítomno v konstrukci solárních termických systémů, tím menší množství různých inhibitorů koroze je nutné pro stabilizaci systému použít. [33]

2.3.3.1 Moderní inhibitory koroze

Díky zmíněným vlastnostem v kapitole 2.1.4 tvoří měděné součásti solárního systému až 95% všech použitých kovů, kdy se jedná především o konstrukci solárního panelu a potrubí. Celková plocha mědi, která přichází do kontaktu s teplotnějším médiem, je velká. Proto se nyní více zaměříme na moderní inhibitory koroze mědi. Mezi ně patří:

- Adenin a purin – tyto inhibitory jsou relativně levné a dostupné látky s vysokou čistotou. Mechanismus jejich účinku pravděpodobně spočívá v chemisorpci na povrchu mědi. Ta může být způsobena díky vzniku Cu – N koordinačních vazeb nebo π – elektronovou interakcí aromatického kruhu s mědí. Proces adsorpce lze popsat pomocí Langmuirovy adsorpční izotermy.
- Oximové inhibitory – tyto netoxické látky, jako jsou salicylaldoxim a bezoimoxim, jsou používány pro extrakci mědi rozpuštědlem za vzniku chelátových komplexů. Právě díky této schopnosti dochází k jejich sorpci na povrch mědi a jeho blokadě pro korozivní ionty obsažené v teplotnějším médiu. Navíc bylo zjištěno, že oba typy chelátových oximových komplexů polymerizují a postupně vytváří amorfni vrstvu krytou hydrofobními fenylovými skupinami obsaženými v salicylaldoximu a benzoimoximu.
- Sodné soli nasycených alifatických monokarboxylových kyselin – jedná se o poměrně novou skupinu inhibitorů koroze, která však má vhodné inhibiční vlastnosti při korozi mnoha kovů: oceli, zinku, olova, slitin hořčíku a mědi. Na povrchu mědi vytvářejí opět pasivní vrstvu tvořenou jejich komplexy s mědí, kdy nejvhodnější z těchto skupin látek se jeví heptanoátový aniont tvořící na povrchu mědi komplexní sloučeninu heptanoát měďnatý. Obecný vzorec této skupiny inhibitorů je zobrazen na obrázku 11. [31, 32, 33]



Obr. 11: Obecný vzorec sodné soli nasycených alifatických monokarboxylových kyselin

Železo a ocel lze chránit velmi dobře proti korozi přidávkou benzoanu sodného, fosforečnanů nebo dusitanů.

Spoje v potrubním systému solárních kolektorů obvykle obsahují olověné pájecí kovy. Proti korozi olova působí většina zmíněných inhibitorů současně, velmi dobrým inhibitorem je pak dikarboxylová kyselina s délkou řetězce 8 – 12 uhlíků a alespoň jedna sůl této kyseliny.

Pro korozi kovů obecně platí, že lze omezit stabilizací pH v teplotnějším médiu. Hodnota pH by měla být v rozmezí 8 – 11. Pro stabilizaci pH je nejčastěji použitým pufracním činidlem tetraboritan sodný. [12, 33]

2.4 Návrh teplotnosného média

2.4.1 Rešerše v oblasti teplotnosných kapalin

Doposud byly v diplomové práci shrnuty požadavky na teplotnosná média a jejich vlastnosti. Pro návrh nového teplotnosného média je nejprve nutné orientovat se v současném trhu teplotnosných médií. Teplotnosných médií se na trhu vyskytuje velké množství s různým obsahem zmíněných polyolů, glykolů a alkoholů. Většina z nich slouží zároveň v automobilovém průmyslu jako teplotnosné látky v centrálních topných systémech, chladonosné látky v klimatizacích a v neposlední řadě také v solárních kolektorech. Některé z těchto médií s jejich složením a distributorem v ČR vyjmenovává tabulka 4.

Tabulka 4: Teplotnosné kapaliny na českém trhu

Teplotnosná kapalina	Složení	Výrobce popř. distributor v ČR
FRITERM E STABIL	Ethan-1,2-diol s inhibitory koroze	Velvana a.s.
FRITERM P PLUS	Propan-1,2-diol s inhibitory koroze	Velvana a.s.
FRITERM EA HEAT	Ethanolová báze s inhibitory koroze	Velvana a.s.
SOLAREN P PLUS	Propan-1,2-diol s inhibitory koroze	Velvana a.s.
CS EKOTHERM	Propan-1,2-diol s inhibitory koroze	CLASSIC OIL s.r.o.,
TYFOCOR LS	Propan-1,2-diol s inhibitory koroze	Tyforop Chemie GmbH
ANTIFROGEN N	Ethan-1,2-diol s inhibitory koroze	Gerling, Holz & CO Handels, GmbH
ANTIFROG SOL	Propan-1,2-diol s inhibitory koroze	Gerling, Holz & CO Handels, GmbH
SOLARheat PLUS	Propan-1,2-diol s inhibitory koroze	ZEVAR s.r.o
PEKASOL 2000	Roztok solí monokarboxylových kyselin s obsahem glycerolu a s inhibitory koroze	C-LAB SERVICES
SOLAN PRO	Roztok solí monokarboxylových kyselin s obsahem glycerolu a s inhibitory koroze	C-LAB SERVICES
Kolektor P Super	Propan-1,2-diol s inhibitory koroze	Agrimex, s.r.o., Třebíč
CONVECTheat G.C.	Glycerinová báze s přísadou ethan-1,2diolu s inhibitory koroze	ZEVAR s.r.o.
CONVECTheat G.E.	Glycerinová báze s přísadou propan-1,2-diolu s inhibitory koroze	ZEVAR s.r.o.

Z tabulky 4 vyplývá, že většina kapalin použitelných v solárních systémech obsahuje jako hlavní teplotnosnou látku netoxický propylenglykol. Žádná z kapalin dostupných na trhu neobsahuje propan-1,3-diol, látku vhodnou pro možné sestavení nového nemrznoucího netoxického teplotnosného média. [3, 12, 34, 35, 36, 37]

Jako inhibitory koroze jsou ve zmíněných teplotnosných médiích obvykle užity moderní inhibitory koroze podle kapitoly 2.3.3.1. Naprostá většina produktů také obsahuje barviva teplotnosných médií pomáhající při identifikaci případných míst úniku média ze vzniklých netěsností v solárních systémech. Použití takových barviv je součástí některých patentů. [38]

2.4.2 Identifikace vhodného teplotnosného média

Ideou praktické části této diplomové práce je experimentální vyhodnocení možnosti částečného nahrazení dražších polyolů v současných teplotnosných médiích a návrhnutí nového teplotnosného systému, který by plně splňoval kritéria netoxičnosti a biologické rozložitelnosti. Zajímavé je v tomto smyslu použití glycerolu u deklarovaných netoxických biologicky plně rozložitelných kapalin, jako jsou SOLAN PRO, PEKASOL 2000, CONVECTheat G.E. a CONVECTheat G.C. Toto vyplývá především z vlastností glycerolu které byly shrnuty v kapitole 2.3.2.

Použití glycerolu je deklarováno několika patenty jako velmi vhodné a ekonomicky výhodné při nahrazení dražšího propylenglykolu. Toto umožňuje snížit investice při výrobě teplotnosné kapaliny a provozu především u velkoobjemových solárních termických systémů firem a institucí. Patentováno je dokonce také použití nerafinovaného glycerolu z výroby FAME v solárních teplotnosných médiích na glycerinovém základu. Takový nerafinovaný glycerol je velmi levný, a pokud by byl byt jen částečnou náhradou dražších glykolů v teplotnosném médiu, mělo by takové médium na trhu bezkonkurenční cenu. Při nynějších cenách na trhu lze dosáhnout stejného efektu také u rafinovaného glycerolu. [39, 40]

Dle diplomové práce Ing. Tomasze Trombika z Fakulty Chemické VUT je použití teplotnosné směsi složené pouze z glycerolu a vody nevhodné z důvodu vysoké teploty tuhnutí této směsi a vysoké viskozity. Z obsahu některých patentů vyplývá, že obsah glycerolu v některých glycerinových teplotnosných kapalinách je 15 – 50 %. Glycerol se tedy jeví jako vhodný základ pro nové teplotnosné médium, které by bylo smícháno s některým z dalších polyolů. [39, 40, 41]

Jak je zmíněno v kapitole 2.3.2 glycerol snižuje bod tuhnutí ve směsi s vodou stejným způsobem jako glykoly, bylo by tedy vhodné prozkoumat jeho vlastnosti ve směsích právě s glykoly, kdy se dá předpokládat snížený bod tuhnutí takových směsí. Ze závěrů diplomové práce Ing. Trombika zároveň vyplývá, že přídavek glycerolu do reálné teplotnosné směsi téměř nemění vlastnosti takové směsi, lze jej tedy využít jako levnější částečnou náhradu dražších glykolů. [41]

Výhodou použití glycerolu je také historické použití této látky v automobilovém průmyslu jako teplotnosného média. Dá se tedy předpokládat, že přídavek glycerolu neovlivňuje nikterak fungující antikoroziční inhibiční systémy a stabilizátory pH v solárních teplotnosných směsích. To ostatně dokazuje novodobé využití glycerolu v několika teplotnosných kapalinách uvedených v tabulce 4.

Propan-1,3-diol je identifikován jako vhodný základ budoucího teplotnosného média v solárních termických systémech v diplomových pracích Ing. Michala Pexy a Ing. Františka Mikšíka z Fakulty chemické na VUT. Práce Ing. Františka Mikšíka doporučuje použití propan-1,3-diolu díky výrazně nižším dosahovaným viskozitám oproti směsím obsahujícím propylenglykol. Při nízké viskozitě se šetří energie nutná k cirkulaci kapaliny a prodlužuje se životnost čerpadla. Jako vhodné inhibitory koroze navíc diplomová práce identifikuje již běžně používané inhibitory glykolových teplotnosných médií. Stejně jako ostatní glykoly je propan-1,3-diol rovněž součástí patentovaných směsí některých teplotnosných kapalin. [12, 13, 38]

Dle závěrů diplomové práce Ing. Michala Pexy je propan-1,3-diol oproti dalším používaným polyolům výhodný díky snížení teploty bodu tuhnutí již při nízkých koncentracích. Zároveň také zvyšuje bod varu teplotnosného média více než propylenglykol a ethylenglykol. Zvýšený bod varu se však projeví až u vyšších koncentrací, při objemové koncentraci 30 – 60 % je navýšení bodu tuhnutí o 1 – 10 °C. [12]

Po konzultaci řešerše v oblasti teplotnosných kapalin s vedoucím diplomové práce, Ing. Josefem Kotlíkem, CSc a Ing. Janem Skolilem z firmy CLASSIC OIL s.r.o., zabývající se výrobou teplotnosných solárních kapalin (produkt CS EKOTHERM) byly připraveny celkem čtyři vzorky teplotnosného média na bázi propan-1,3-diolu a glycerolu s různými objemovými koncentracemi obou polyolů a vody. Inhibitory koroze ani stabilizátory pH nebyly při přípravě roztoků použity. Specifikace a objemové koncentrace roztoků jsou shrnuty v tabulce 5.

Tabulka 5: Specifikace vzorků teplotnosných kapalin

Číslo vzorku	Obsah propan-1,3-diolu [% obj]	Obsah glycerolu [% obj]	Obsah vody [% obj]
1	24	16	60
2	16	24	60
3	30	20	50
4	20	30	50

Pro přípravu roztoků podle tabulky 5 byly připraveny celkem dva koncentráty možného teplotnosného média. Jeden koncentrát byl glycerinový, obsahoval 60 % objemových glycerolu a 40 % objemových propan-1,3-diolu. Druhý koncentrát byl naopak založen na propan-1,3-diolu obsahující tytéž koncentrace obráceně. Tyto koncentráty byly následně řezeny vodou a byly připraveny jednotlivé roztoky.

Běžné teplotnosné kapaliny jsou v solárních systémech ředěny vodou na 50 % objemové koncentrace. U zkoumaných roztoků byla využita koncentrace 50 a 60 % objemových vody. Nižší čtyřicetiprocentní koncentrace teplotnosného média byla volena díky předpokladu sníženého bodu tuhnutí teplotnosných směsí pod teplotu -25 °C, díky vlastnosti propan-1,3-diolu snižovat teplotu tuhnutí již při nízkých koncentracích tak, jak bylo uvedeno v diplomové práci Ing. Michala Pexy. [12]

Co se týče možného přídatku inhibitorů koroze a stabilizátorů, do zvoleného systému by bylo možno přidat jakýkoliv systém inhibitorů koroze, který by mohl být například nastavený individuálně podle materiálů v konkrétním solárním systému.

Diplomová práce Ing. Michala Pexy zmiňuje obsah max 10 % hmotnostní antikoročních látek, jako jsou heptanoát sodný, purin nebo adenin, salicylaldoxim nebo benzoinoxim, benzoan sodný s dusitanem sodným, alespoň jedna monokarboxylovou kyselinu s délkou uhlíkatého řetězce 8 až 12 uhlíků nebo příslušná sůl této kyseliny, jako pufrací činidlo tetraboritan sodný a hydroxid sodný k stabilizaci pH směsi na hodnotu pH 8. [12]

Diplomová práce Ing. Františka Mikšíka uvádí navíc moderní inhibiční přísady jako je tolyltriazol nebo kyselina sebaková. [13]

2.4.3 Cenové a ekonomické zhodnocení navrženého média

Dále bylo provedeno ekonomické zhodnocení použití těchto roztoků oproti dostupným teplotně odolným solárním kapalinám na trhu. Důraz v ekonomické rešerši byl kladen především na vstupní cenu surovin. Případný velkovýrobní technologický proces nového teplotně odolného média je totiž plně kompatibilní s dosavadními výrobními procesy teplotně odolných kapalin, jak zmiňuje diplomová práce Ing. Františka Mikšíka. [13]

Pro zjištění aktuálních cen polyolů na trhu byly vyhledávány ceny surovin v nabídkách výrobců a velkododavatelů. Nejnižší ceny surovin jsou na trhu při dlouhodobých velkoobjemových kontraktech. Z důvodu levné dopravy těchto surovin byli vyhledáváni přednostně dodavatelé v Evropě.

Nejlevnější surovinou pro výrobu teplotně odolných médií je glycerol, jehož cena se pohybuje při nákupu nad 20 tun kolem 650 eur za tunu rafinovaného glycerolu na Ukrajině. Nerafinovaný glycerol s obsahem 80% hmotnostních glycerolu například z výroby FAME se obchoduje za 100 – 150 eur za tunu. [42]

Z glykolů je nejlevnější toxický ethylenglykol, obchodující se v současnosti za 1000 euro za tunu čisté látky v Německu. Propylenglykol se obchoduje za 2200 eur za tunu v Turecku. Nejdražší látkou je propan-1,3-diol s cenou kolem 2700 – 2800 eur za tunu čisté látky v Číně. [42, 43, 44, 45]

V tabulce 7 je cenové porovnání navržených teplotně odolných médií v koncentrované a zředěné formě. Pro cenové zhodnocení byly brány ceny chemicky čistých látek. Ceny jsou uvedeny v eurech za m³ a tunu směsi, cena destilované vody byla brána 0,10 eur na litr vody. Pro přepočítání na objem byly vyhledány hustoty látek při teplotě 20 °C. Ty jsou zobrazeny v tabulce 6.

Tabulka 6: Hustota látek použitých při přípravě teplotně odolného média

Látka	ρ [kg.m ⁻³]
1,3-propandiol	1060
glycerol	1261
voda	1000

Tabulka 7: Cenové porovnání navržených teplotnosných médií

Roztok	propan-1,3-diol, PDO [eur]	glycerol [eur]	m ³ [eur]	1000 kg [eur]
1	712	131	903	855
2	475	197	732	682
3	890	164	1104	1032
4	594	246	889	816
Koncentrát PDO/glycerol: 60/40	1780	328	2108	1849
Koncentrát glycerol/PDO: 60/40	1187	492	1679	1422

Z tabulky je patrné, že nejlevnější teplotnosnou směsí je roztok 2. Oba koncentráty navržené teplotnosné směsi jsou cenově konkurenčně výhodné oproti netoxickým propylenglykolovým nemrznoucím teplotnosným směsím. Pokud by navíc bylo použito surového 80 % glycerolu z výroby FAME, byly by směsi ještě levnější. V porovnání s toxickým ethylenglykolem je však navržená teplotnosná kapalina poněkud dražší.

Jak bylo zmíněno, jedná se o směsi bez inhibitorů koroze, nicméně takový přídatek inhibitorů koroze obvykle v 5 % objemových navýší ceny všech vyráběných teplotnosných kapalin o stejnou sumu, počítání ceny směsi zároveň s inhibitory tedy postrádá smysl.

2.4.4 Technologie výroby navrženého média

Technologie výroby navrženého teplotnosného média je plně kompatibilní s dosavadními technologiemi výroby ostatních teplotnosných kapalin. Výroba teplotnosných kapalin je poměrně snadnou záležitostí, kdy při výrobě nedochází k žádným chemickým reakcím. S technologií výroby jsem byl seznámen při exkurzi ve výrobním závodě firmy CLASSIC OIL s.r.o. v Kladně. Vysvětlení technologie mi podal Ing. Jan Skolil, vedoucí kvality a vývoje ve firmě CLASSIC OIL s.r.o.

V podstatě jde jen o dobré smíchání vstupních kapalin v určeném poměru s inhibitory koroze do jedné nádrže a důkladné promíchání za účelem homogenizace kapaliny. Pro výrobu mohou být navrženy celkem dva způsoby kontroly toku látek.

- Smíchávání látek pomocí čerpadel s kontrolou průtoku – Kontrolou průtoku kapaliny z čerpadla je snadné sledovat množství jednotlivých látek tekoucí do reaktorové nádrže s míchadlem. Výhoda této metody je především jednoduchost a nízké náklady. Nevýhodou mohou být velké rozdíly v činnosti pumpy a odečtu průtoku, kdy vstupní kapaliny pro výrobu teplotnosných směsí mají rozdílnou hustotu a viskozitu, tudíž nemusí být odečet na výstupním průtokoměru čerpadla přesný. Takové problémy mohou nastat v zimním období, pokud je teplota výrobních kapalin nízká, například díky nedostatečnému vytápění skladovacích

prostor. Je tedy nutná správná kalibrace čerpadel při daných teplotách vstupních kapalin.

- Smíchávání látek podle hmotnosti – V tomto případě je buď reaktorová nádrž umístěna na váze, nebo jsou na váze umístěny nádrže se vstupními kapalinami. Odečet hmotnosti přidaných surovin je velmi přesný a nezáleží na teplotě ani viskozitě kapalin. Vybudování technologie je ovšem poněkud nákladné.

3 Experimentální část

3.1 Vymezení experimentů

V experimentální části diplomové práce je nejprve posouzeno stárnutí teplotnosné kapaliny SOLAREN (výrobce společnost VELVANA a.s.) v reálném termickém solárním systému ve Vracově. U jednotlivých vzorků jsou vyhodnoceny následující fyzikálně-chemické vlastnosti:

- teplota tuhnutí
- vodivost
- hodnota pH
- hustota
- obsah rozpuštěné mědi a železa

Jako další jsou v experimentální práci vyhodnoceny fyzikálně-chemické vlastnosti vzorků navrženého teplotnosného média na bázi propan-1,3-diolu, glycerolu a vody v různé objemové koncentraci všech složek. U vzorků nového teplotnosného média jsou sledovány tyto parametry:

- teplota tuhnutí
- vodivost
- hodnota pH
- hustota
- viskozitní křivky

3.1.1 Popis zařízení a vzorků

Reálný solární termický systém ve Vracově, z něhož byly odebrány vzorky pro vyhodnocení změn vlastností stávajícího nemrznoucího teplotnosného média, se skládá z následujících prvků:

- - 6 kolektorů Heliostar H400V s celkovou absorpční plochou 10,5 m²
- - Měděné potrubí s měkce pájenými spoji
- - Akumulační ohříváč vody Antikor SPE 300 s nerezovým tepelným výměníkem
- - Deskový výměník SWEP z oceli legované molybdenem
- - 2 litinová čerpadla

Tabulka 8 udává materiálové složení jednotlivých prvků solární termické soustavy ve Vracově, které přicházejí při běžném provozu do styku s teplotnosným médiem. V tabulce je také shrnuta plocha, kterou jsou dané prvky solární soustavy v kontaktu s nemrznoucím teplotnosným médiem.

Tabulka 8: Materiálové složení solární soustavy Vracov

Zařízení	Materiál	Plocha [m ²]	kov
Potrubí	měď	6,9	Cu
Deskový výměník SWEP	legovaná ocel	2,4	Fe, Mo
Tepelný výměník v akumulacním ohřivači vody	nerez ocel	2	Fe
Čerpadla	litina	0,3	Fe
Pájené spoje	pájecí kov	30 spojů	Sn50 Pb50

Tabulka 9 shrnuje specifikaci odebraných vzorků, které byly ze systému odebrány a jejichž vlastnosti byly zkoumány. Solaren je kapalina na bázi propan-1,2-diolu s inhibitory koroze jak je uvedeno v kapitole 2.4.

Tabulka 9: Specifikace odebraných vzorků

Vzorek	Popis
Odběr červen 2007	První odběr Solarenu ze systému po 75 dnech
Odběr 21. dubna 2008	Druhý odběr Solarenu ze systému po 383 dnech
Odběr 1. června 2009	Třetí odběr Solarenu po 788 dnech
Odběr 27. března 2011	Čtvrtý odběr Solarenu po 1421 dnech
Odběr 27 března 2012	Pátý odběr Solarenu po 1787 dnech

Tabulka 10 shrnuje složení vzorků nového připraveného média na bázi směsi propan-1,3-diolu, glycerolu a vody, jak bylo zmíněno v tabulce 5.

Tabulka 10: Specifikace vzorků teplonosných kapalin

Vzorek kapaliny	Obsah propan-1,3-diolu [% obj]	Obsah glycerolu [% obj]	Obsah vody [% obj]
1	24	16	60
2	16	24	60
3	30	20	50
4	20	30	50

3.2 Použité přístroje a chemikálie

Seznam všech použitých laboratorních přístrojů a chemikálií je uveden v tabulce 11.

Tabulka 11: Seznam přístrojů a chemikálií

Postup	Chemikálie	Přístroje a vybavení
Měření pH	Ethanol	Elektrické míchadlo
	Standardní pufovací roztoky	Přístroj inoLab pH Level 2
	Destilovaná voda	Kádinka objem 100 ml
Měření hustoty	Ethanol	Pyknometr objem 25 ml
	Destilovaná voda	Analytické váhy
Měření vodivosti	Ethanol	Přístroj inoLab Cond Level 3
	Destilovaná voda	Kádinky objem 250 ml
Stanovení obsahu kovů	Vodný kalibrační roztok 1,000 g/l \pm 0,002 g/l Cu	Plamenový atomový absorpční spektrometr SpectrAA 30
		Sada odměrných baněk 25 ml
	Vodný kalibrační roztok 1,000 \pm 0,002 g/l Fe	Kádinka objem 100 ml
	Destilovaná voda	Mikropipeta
Měření viskozity	Ethanol	Ubbelohdeho viskozimetr
		Teploměr
		Elektrické míchadlo
	Destilovaná voda	Izolační nádoba
		Chladicí přístroj Huber TC40E
		Balónek
Stanovení bodu tuhnutí	Stanovení bodu tuhnutí bylo provedeno firmou CLASSIC OIL s.r.o. v Kladně	

3.2.1 Izolační nádoba a její parametry

Pro temperaci vzorků při měření viskozitních křivek byla využita termoizolační nádoba. Ta byla zkonstruována ze dvou polyethylenových kanystrů různé velikosti. Každému kanystru byla uříznuta horní část s otvorem pro výtok kapaliny. Tím byly vytvořeny dvě různě velké nádoby, které do sebe byly zasunuty. Prostor mezi nimi byl vyplněn polystyrenovými pláty o šířce 40 mm. Ostatní mezery byly vyplněny polyurethanovou stavební pěnou a nádoba byla dokončena zalitím štěrbin a úpravou povrchu silikonovým tmelem. Nakonec byl vnější povrch nádoby polepen hliníkovou fólií. Jako víko bylo použito

lepených kartonových vrstev ořezaných ve tvaru horní části nádoby tak, aby ji přikryly a vytvořili poklop. V poklopu byly vytvořeny otvory pro technické zařízení chlazení a regulace teploty. V tabulce 12 jsou základní parametry termoizolační nádoby.

Tabulka 12: Základní parametry termoizolační nádoby

Objem [dm ³]	4
Vnitřní rozměry nádoby [mm]	220 x 145 x 170
Vnější rozměry nádoby [mm]	280 x 220 x 255

3.3 Měření pH

Definice:

Hodnota pH je definována jako záporný dekadický logaritmus aktivity iontů H₃O⁺ v roztoku. Aktivita lze ve zředěných vodných roztocích aproximovat hodnotou koncentrace těchto iontů v roztoku. To je zobrazeno v rovnicích 1 a 2.

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (1)$$

Ve zjednodušené formě je pak pH odpovídá rovnovážné koncentraci H₃O⁺ iontů v roztoku

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (2)$$

Princip:

Potenciometrické měření pH je založeno na měření napětí mezi dvěma elektrodami, z nichž jedna je referenční a potenciál druhé závisí na aktivitě iontů H₃O⁺. [46, 47]

Postup:

Při měření pH byl použit postup z amerického standardu ASTM D 1287 – 85. [47]

- Na začátku měření proběhlo kalibrování přístroje pomocí pufovacích standardů.
- Do čisté kádinky o objemu 100 ml bylo nalito 50 ml měřeného vzorku a bylo do ní vloženo magnetické míchadlo.
- Připravený vzorek pro měření pH byl umístěn na míchací zařízení a bylo zapnuto míchání.
- Do roztoku byla ponořena elektroda přístroje inolab pH level 2 pro měření pH a pro odečet hodnoty pH byla použita funkce přístroje AutoRead, zaznamenávající hodnotu pH při ustálení na 30 s.
- Po změření byla elektroda pečlivě vyčištěna pomocí destilované vody a ethanolu.

3.4 Měření hustoty

Definice:

Hustota (měrná hmotnost) představuje hodnotu hmotnosti vztaženou k jednotkovému objemu dané látky. Je definována vztahem podle rovnice 3.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3)$$

ρ = hustota

m = hmotnost látky

V = objem látky

Základní jednotkou hustoty je $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Princip:

Při pyknometrickém měření hustoty kapaliny je v nádobě o pevném objemu porovnána hmotnost měřené kapaliny s hmotností kapaliny známé hustoty, například destilované vody při stejné teplotě obou kapalin. Pro pyknometrické stanovení hustoty je využit vztah podle rovnice 4.

$$\rho_{vz} = \frac{m_{pvz} - m_p}{m_{p0} - m_p} \cdot (\rho_0 - \rho_v) + \rho_v \quad (4)$$

ρ_{vz}hustota měřeného vzorku [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]

ρ_0hustota destilované vody při 20 °C [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]

ρ_vhustota vzduchu při 20 °C [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]

m_{pvz}hmotnost pyknometru se vzorkem [g]

m_phmotnost čistého prázdného pyknometru [g]

m_{p0}hmotnost pyknometru s destilovanou vodou [g]

Pro výpočet jsou nutné tyto hodnoty: [48]

$$\rho_0 = 0,9982 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$\rho_v = 0,0012 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$m_p = 8,6541 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$m_{p0} = 19,4237 \text{ g}$$

Postup:

- Suchý a čistý pyknometr objemu 25 ml byl zvážen na analytických vahách.
- Pyknometr byl naplněn celým svým objemem destilovanou vodou a byl temperován v lázni o teplotě 20 °C po dobu 30 minut. Ihned poté byl zvážen uzavřený a osušený.
- Po zvážení byl pyknometr vymyt a opláchnut destilovanou vodou a ethanolem. Následně byl vysušen

- Do pyknometru byl nalit vzorek a pyknometr byl zvážen za stejných podmínek jako u destilované vody. Takto byl každý vzorek vážen třikrát.

3.5 Měření vodivosti

Definice:

Elektrická vodivost je vyjádření vlastnosti materiálů vést elektrický proud. Za vodivost jsou odpovědny nosiče náboje. Zatímco v pevných materiálech jsou to zpravidla elektrony, v roztocích je náboj přenášen ionty vzniklými disociací elektrolytu. Vodivost je pak vyjádřena jako převrácená hodnota odporu elektrolytu. Značka vodivosti je χ a její jednotkou je Siemens. V práci je měřena měrná vodivost, její jednotkou je $S \cdot cm^{-1}$. [49]

Princip:

Měření bylo prováděno na přístroji inoLab Cond Level 3 se sondou TetraCon 325, která má na svém povrchu dvě oddělené karbonové elektrody, od sebe vzdálené 1 cm. Po ponoření sondy do měřeného vzorku přístroj přivede na tyto elektrody napětí. Změří se velikost procházejícího proudu, vyhodnotí se odpor prostředí a jeho převrácená hodnota je vodivost. [49]

Postup:

- Do kádinky bylo nalito 50 ml vzorku teplotně stabilní kapaliny.
- Do roztoku byla ponořena sonda tak, aby byly obě elektrody pod hladinou vzorku.
- Po ustálení měřené hodnoty byla odečtena výsledná teplota a vodivost.
- Elektrody byly umyty destilovanou vodou a vysušeny s pomocí ethanolu a vzduchu.
- Měření bylo provedeno pro každý vzorek třikrát.

3.6 Stanovení obsahu kovů.

Definice:

Atomová absorpční spektrometrie AAS je analytická metoda založená na měření absorpce elektromagnetického záření v rozmezí vlnových délek 190 – 850 nm volnými atomy analyzovaného prvku.

Princip:

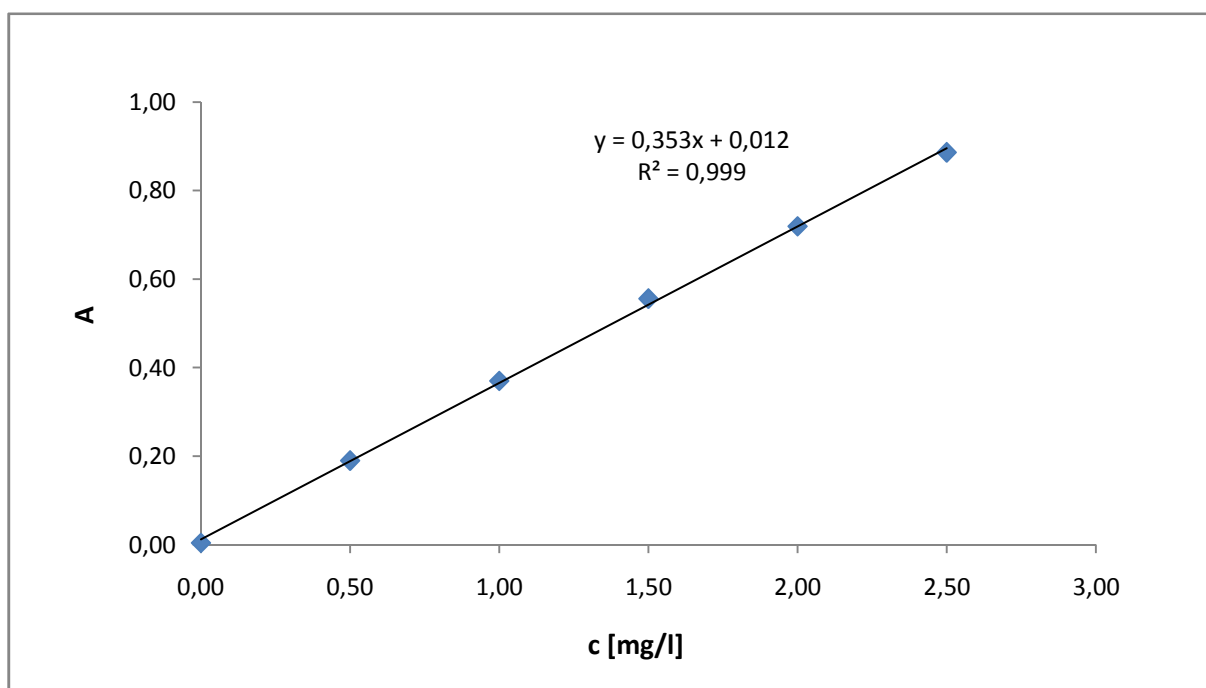
Zdrojem elektromagnetického záření je v AAS výbojka s dutou katodou, tvořenou válečkem z kovu, jenž se stanovuje. Při vložení napětí na tuto výbojku dochází k emisi elektromagnetického záření o takových vlnových délkách, které absorbují volné atomy analyzovaného kovu. Ty jsou v použitém spektrometru do volného stavu dovedeny pomocí atomizace v plameni. Při absorpci tedy dochází k zeslabení procházejícího záření v prostoru s volnými atomy analytu. Úbytek tohoto záření je pak podle Lambert – Beerova zákona úměrný koncentraci analytu v analyzovaném vzorku. Pro každý kov byla použita jiná lampa s charakteristickým emitovaným zářením pro daný kov. Vlnová délka pro měď byla 324,7 nm a pro železo 248,3 nm. [51]

Postup:

- Ze standardních roztoků, jak jsou uvedeny v tabulce 11, byly namíchány kalibrační roztoky o přesných koncentracích do 25 ml odměrných baněk.
- Kalibrační roztoky byly proměřeny na přístroji a byla sestavená kalibrační křivka pro měď a železo.
- Po kalibraci přístroje byly proměřeny vzorky a bylo vyhodnoceno množství kovů, které obsahovaly. Každý vzorek byl měřen třikrát.

Tab. 13: Kalibrační řada pro stanovení mědi

koncentrace [mg/l]	Absorbance
0,00	0,0038
0,50	0,1896
1,00	0,3700
1,50	0,5556
2,00	0,7197
2,50	0,8863



Obr. 12: Kalibrační křivka pro stanovení mědi

Bohužel u železa nemohlo být provedeno měření obsahu, jelikož se nepodařilo přístroj kalibrovat. Na vině by mohla podle Ing. Jany Nevrlé, která byla u měření, být postarší lampa s dutou katodou s Fe na měření obsahu tohoto kovu, kdy byl u této lampy sledován velký šum a proměnné hodnoty absorbance už při pokusu naměřit kalibrační křivku pro měření obsahu železa.

3.7 Měření viskozity

Definice:

Kinematická viskozita je vyjádřena jako poměr dynamické viskozity kapaliny k její hustotě při stejné teplotě. Vyjadřuje míru odporu kapaliny proti tečení způsobenému gravitační silou. Jednotkou kinematické viskozity (ν) je $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Nejvíce se však vyjádření v dílčích jednotkách $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. V případě Ubbelohdeho kapilárního viskozimetru je doba průtoku daného objemu kapaliny měřící kapilárou viskozimetru přímo úměrná kinematické viskozitě této kapaliny podle rovnice 5. [50]

$$\nu = t \cdot A \quad (5)$$

νkinematická viskozita [$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

tčas [s]

Akonstanta viskozimetru

Pro měření viskozity je nezbytné znát konstantu použitého Ubbelohdeho viskozimetru

$$A = 0,02995$$

Princip:

Měří se doba, za kterou objem vzorku proteče vlivem gravitace kapilárou kalibrovaného viskozimetru temperovaného na stálou teplotu. Kinematická viskozita je součin naměřené doby průtoku a konstanty viskozimetru. Pro temperaci viskozimetru je využita termoizolační nádoba a chladicí zařízení Huber TC40E.

Postup:

- Do termoizolační nádoby byla nalita nemrznoucí kapalina. K nádobě byl přistaven termoregulační chladicí přístroj Huber TC40E a jeho vývod byl ponořen do kapaliny společně s externí sondou pro měření teploty, připojenou k přístroji.
- Do soustavy bylo ponořeno míchadlo, chladicí přístroj byl nastaven na požadovanou teplotu a aparatura byla zapnuta.
- Naplněný Ubbelohdeho viskozimetr s roztokem navržené teplotnosné kapaliny byl ponořen do kapaliny v termoizolační nádobě.
- Temperace probíhala tak, že při ustálení teploty byla následně aparatura temperována při stejné teplotě následujících 30 minut.
- Vzorek byl nasát pomocí balónku přes kapiláru do měřícího prostoru viskozimetru nad horní rysku.
- Balonek byl odejmut a byla měřena doba mezi dotekem spodního menisku kapaliny horní rysky měřící části a dolní rysky měřící části viskozimetru.
- Každý vzorek byl pro stejnou teplotu proměřen třikrát.
- Vždy před měřením následujícího vzorku kapaliny byl viskozimetr vymyt destilovanou vodou, propláchnut ethanolem a vysušen proudem vzduchu.

3.8 Měření teploty tuhnutí

Definice:

Teplota tuhnutí je definována jako teplota, kdy dochází ke vzniku prvních krystalků pevné látky bez přechlazení roztoku nebo maximální dosažená teplota při počátečním vzniku krystalků v případě přechlazení.

Princip:

Při stanovení bodu tuhnutí je vzorek ochlazován v termoizolační dvouplášťové nádobě, například Dewarově, s teploměrem a míchadlem, ponořeným do chladicí směsi. Vznik prvních krystalků znamená dosažení teploty tuhnutí. Odečítá se teplota a čas. Z těchto je následně vyhotoven graf, ze kterého je teplota tuhnutí stanovena.

Postup:

Měření teploty tuhnutí bylo provedeno firmou CLASSIC OIL s.r.o. v Kladně.

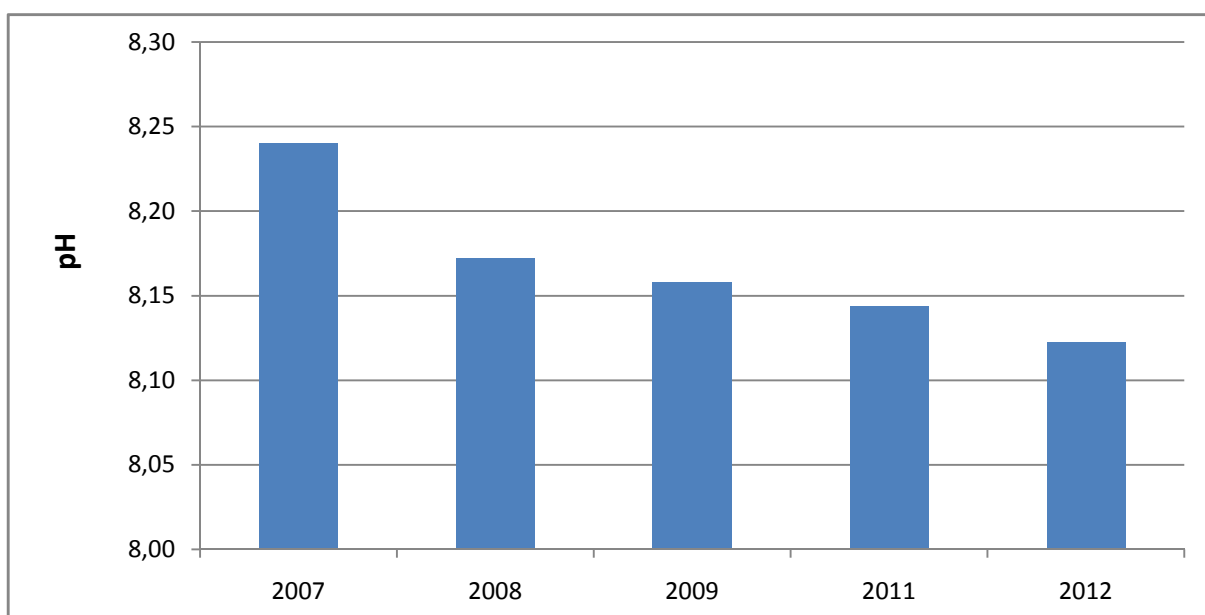
4 Výsledky a diskuze

4.1 pH

Naměřené hodnoty pH pro vzorky Solarenu a vzorky teponosné kapaliny jsou uvedeny v tabulkách 14 a 15. Teplota všech měřených vzorků byla 24 °C.

Tab. 14: Naměřené hodnoty pH pro vzorky Solarenu

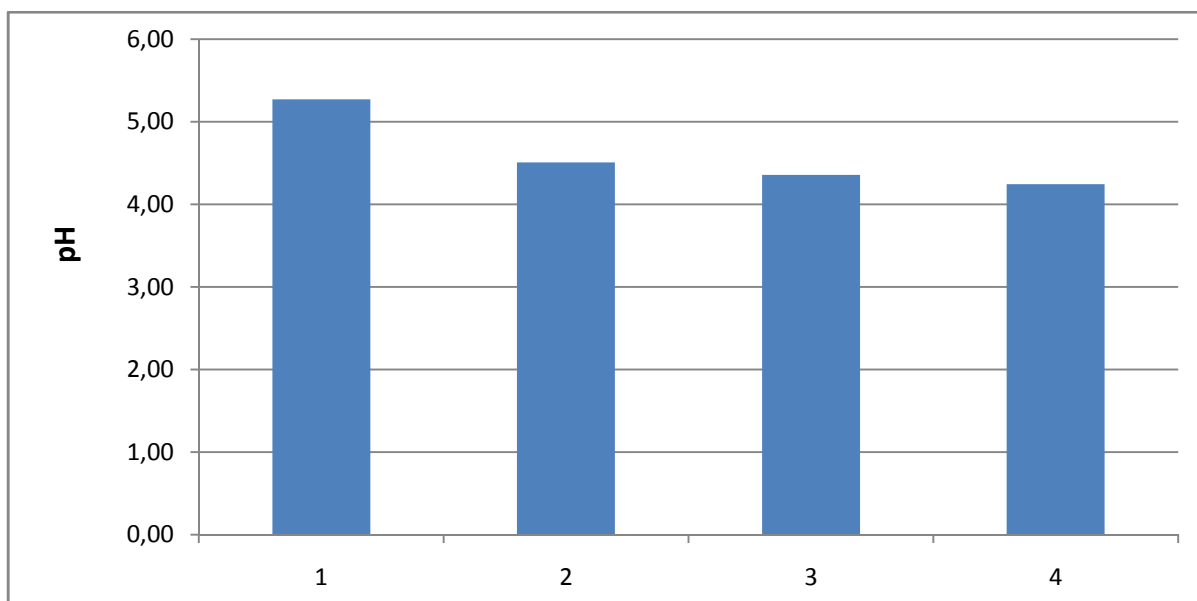
Rok odběru	pH
2007	8,24
2008	8,17
2009	8,16
2011	8,14
2012	8,12



Obr. 13: Hodnoty pH pro vzorky Solarenu

Tab. 15: Naměřené hodnoty pH pro vzorky navržené teponosné kapaliny

Vzorek	pH
1	5,27
2	4,51
3	4,36
4	4,24



Obr. 14: Hodnoty pH pro vzorky navržené teplotnosné kapaliny

Z naměřených dat lze vidět, že hodnoty pH Solarenu s obsahem inhibitorů koroze a stabilizátory pH časem jen nepatrně klesají. Snížení pH pouze o zhruba desetinu jednotky po pěti letech fungování teplotnosné kapaliny ukazuje, že teplotnosná kapalina Solaren je velmi dobře stabilizována v oblasti pH pufrovacími činidly tetraboritanem sodným a toto činidlo potvrzuje svoji schopnost dlouhodobé stabilizace pH teplotnosných nemrznoucích kapalin v solárních systémech.

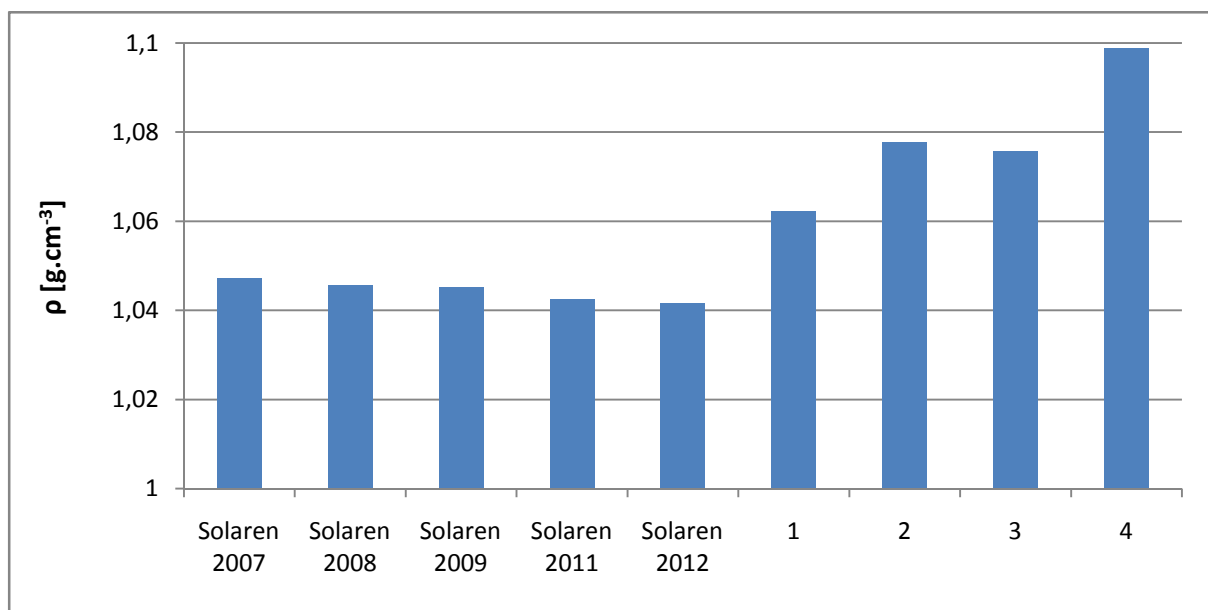
Hodnota pH připravených vzorků nových teplotnosných kapalin na bázi propan-1,3-diolu a glycerolu má spíše orientační charakter. Ukazuje se, že použité polyoly snižují hodnotu pH nerovnoměrně podle podílu obsahu propan-1,3-diolu a glycerolu. Toto zjištění může být důležité při přidávku stabilizátorů pH do nově navržené teplotnosné kapaliny, kdy se pro lepší korozní vlastnosti teplotnosných kapalin na bázi polyolů doporučuje udržovat hodnotu pH nad 7,5.

4.2 Hustota

Tabulka 16 shrnuje naměřená data pro Solaren a připravené vzorky nové teplotnosné kapaliny. Pro některé hodnoty hustot Solarenu byla použita data z předchozích diplomových prací Ing. Františka Mikšíka a Ing. Tomasze Trombika.

Tab. 16: Naměřená hustota vzorků

Vzorek	ρ [g.cm ⁻³]
Solaren 2007	1,047
Solaren 2008	1,046
Solaren 2009	1,045
Solaren 2011	1,043
Solaren 2012	1,042
1	1,062
2	1,078
3	1,076
4	1,099



Obr. 15: Graf naměřených hodnot hustoty

Jak lze vidět na obr. 15 dochází u Solarenu pravděpodobně vlivem rozkladu propan-1,2-diolu ke snížení hustoty. Tato změna však není veliká, po pěti letech funkce v solárním systému se hustota změnila o $0,006 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Nicméně je patrná klesající tendence hustoty Solarenu, tudíž je zřejmé že vlivem rozkladu propan-1,2-diolu se mění určité fyzikálně-chemické vlastnosti teplotosné kapaliny. Hustota naměřená pro připravené vzorky nových teplotosných kapalin koreluje se vzájemnými poměry objemu glycerolu a propan-1,3-diolu ve sledovaných vzorcích.

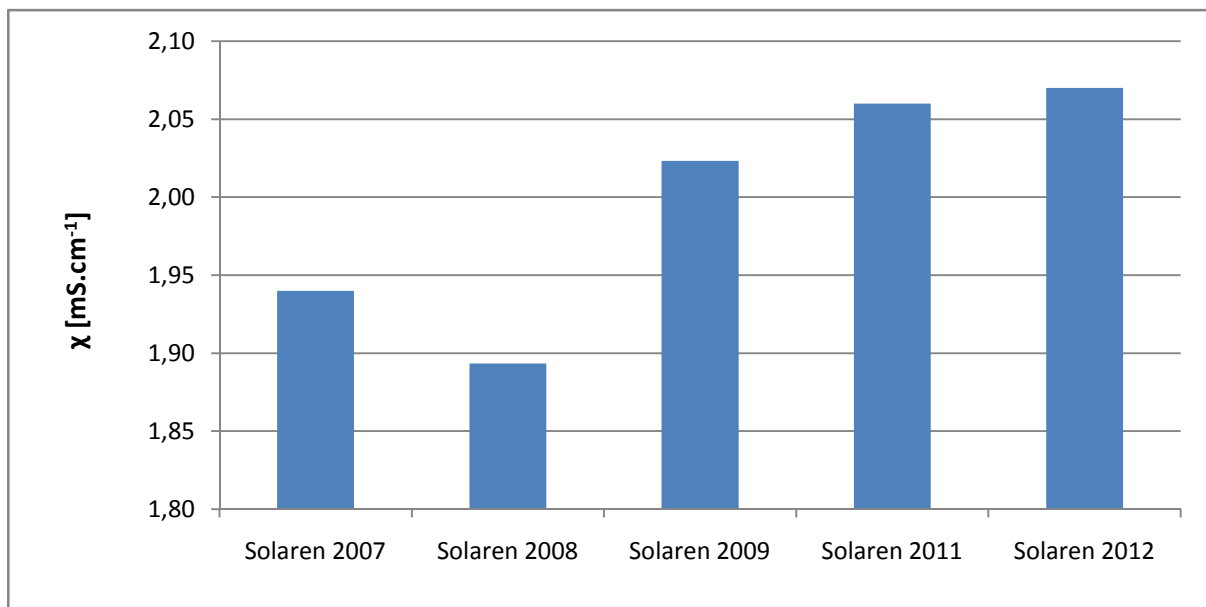
Z hlediska ekonomiky provozu solárního systému může být vyšší hustota kapaliny nevhodná kvůli zatížení čerpadla, z tohoto důvodu se může zdát vzorek 4 navržené teplotosné kapaliny nevyhovující. Rozdíl hustoty $0,03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ oproti vzorkům Solarenu však není vysoký, navíc podstatnější roli hraje ve spotřebě elektrické energie při provozu solárního systému viskozita teplotosné kapaliny.

4.3 Vodivost

Tabulky 17 a 18 zobrazují naměřená data. Teplota všech vzorků při měření byla $24 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tab. 17: Vodivost vzorků Solarenu

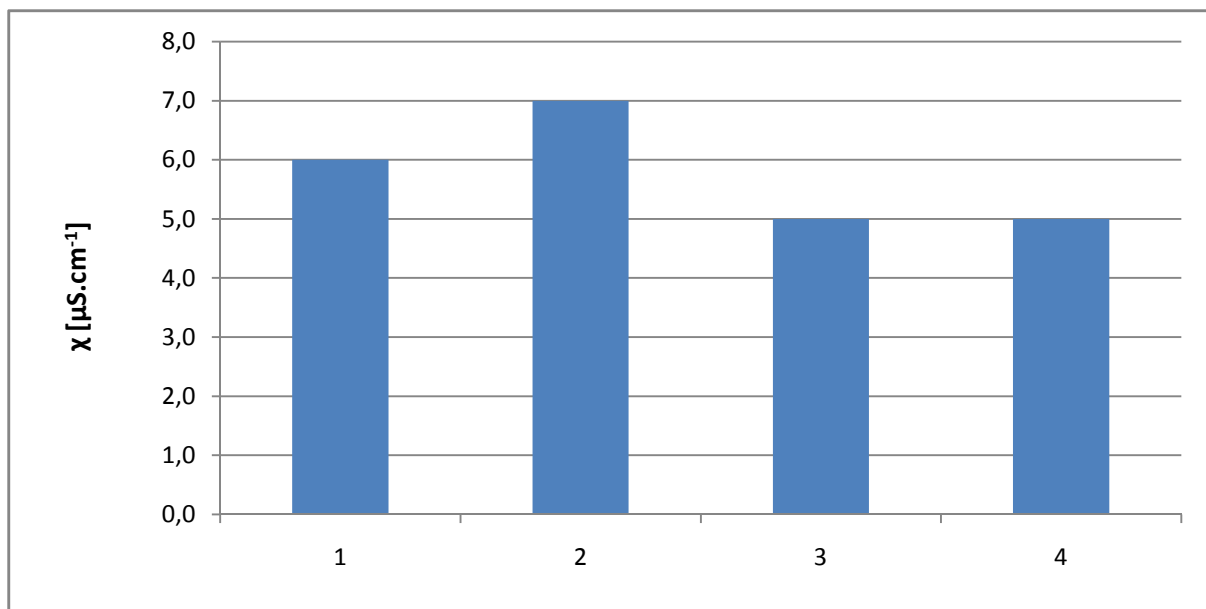
Rok odběru	χ [$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]
2007	1,94
2008	1,89
2009	2,02
2011	2,06
2012	2,07



Obr. 16: Graf naměřených hodnot vodivosti pro vzorky Solarenu

Tab. 18: Vodivost vzorků navržené teplotnosné kapaliny

Vzorek	χ [μ S.cm ⁻¹]
1	6
2	7
3	5
4	5



Obr. 17: Graf naměřených hodnot vodivosti vzorků navržené teplotnosné kapaliny

Z naměřených hodnot lze pozorovat mírný růst vodivosti Solarenu v solárním termickém systému společně se stárnutím kapaliny. Nárůst vodivosti je poměrně malý, nicméně je evidentní, že dochází ke změnám v solárním systému. Vodivost vzorků Solarenu je poměrně vysoká v porovnání s vodivostí roztoků navržené teplotnosné kapaliny. To je dáno především rozpuštěným obsahem inhibitorů koroze a stabilizátory pH, které zvyšují vodivost.

Je otázkou, jestli se vodivost vzorků Solarenu zvyšuje například kvůli zvýšení obsahu kovových iontů při jejich korozi v solárním systému, nebo je to důsledek fyzikálně-chemických změn teplotnosné kapaliny.

Měřené vzorky teplotnosné kapaliny měly velmi nízkou vodivost. To může indikovat chemickou čistotu a kvalitu výchozích látek.

4.4 Stanovení obsahu kovů

Tab. 19: Přístrojové parametry metody

Proud na katodu [mA]	4
Vlnová délka měření Cu [nm]	324,7
Vlnová délka měření Fe [nm]	248,3
Šířka štěrbin [nm]	0,5
Stechiometrický poměr atomizačního plynu Acetylén / vzduch [l.h ⁻¹]	3,5/1,5

Tab. 20: Naměřené hodnoty koncentrace mědi pro Solaren

Rok odběru	A	c [mg/l]
2007	0,0532	0,14 ± 0,004
2008	0,0640	0,17 ± 0,003
2009	0,0782	0,21 ± 0,001
2011	0,1047	0,29 ± 0,002
2012	0,1748	0,48 ± 0,001

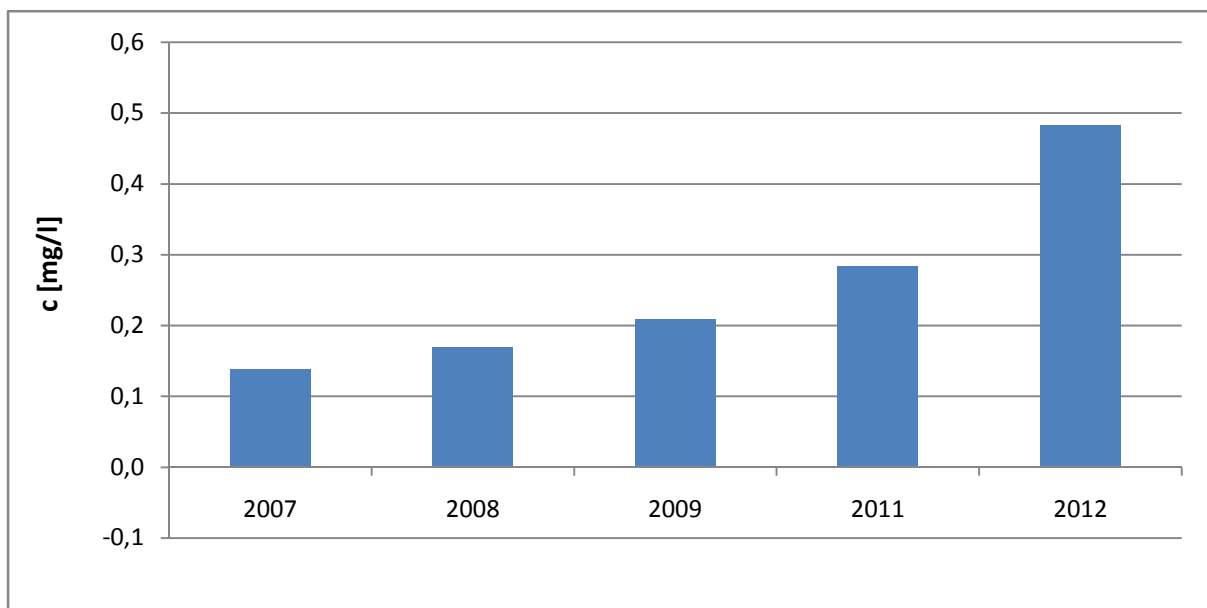
Limit detekce metody (LOD) byl spočítán metodou 3σ podle rovnice 6.

$$LOD = \frac{3 \cdot s_{bi}}{k} \quad (6)$$

s_{bi} směrodatná odchylka blanku

k směrnice kalibrační křivky

$$LOD = 0,8 \mu\text{g.l}^{-1}$$



Obr. 18: Graf naměřených koncentrací mědi v Solarenu

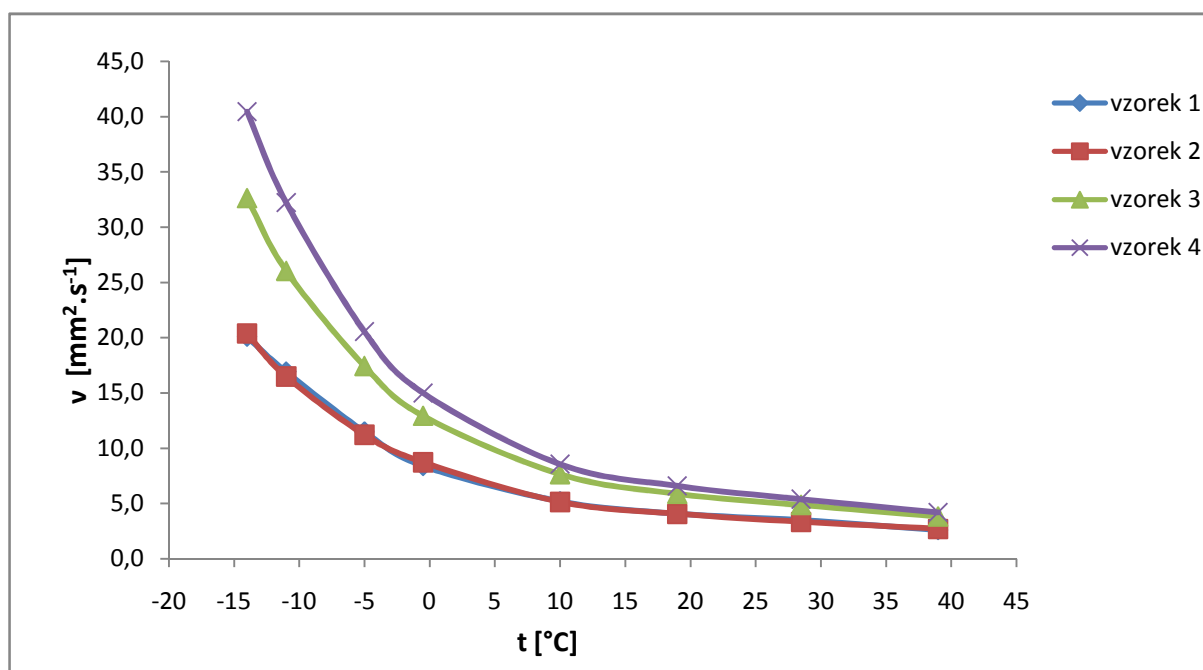
V Solarenu používaném v termickém solárním systému ve Vracově dochází během provozu ke zvyšování obsahu mědi. To může být způsobeno omezenou funkcí inhibitorů koroze. Vysoká koncentrace mědi ovlivňuje korozní vlastnosti teplotosného média, kdy od koncentrace 1 mg.l^{-1} byla pozorována koroze hliníku a železných kovů takovým teplotosným médiem. Také může docházet k oxidaci glykolů na kyseliny a tím k poklesu pH kapaliny. Koncentrace mědi se za poslední rok zvýšila dvojnásobně, je tedy patrné, že v systému dochází ke změnám a antikorozi systém stárnutím kapaliny přestává účinkovat. Z grafu lze vyčíst, že se rychlost koroze mědi od počátku sledování zvyšuje. Je však otázkou, jestli je toto způsobeno rozkladem inhibitorů nebo jiným fyzikálně-chemickým mechanismem. [13]

4.5 Viskozita

Jelikož je u přístroje Huber TC40E manuální nastavení teploty, dochází při nastavení teploty k určitým odchylkám. Proto byl do temperovací lázně zaveden kromě externího teplotního čidla také teploměr, kterým byla odečítána teplota v rozmezí 0,5 °C. Na přístroji byla tedy nastavena požadovaná teplota a po jeho vytemperování byla odečtena přesná hodnota z vloženého lihového teploměru.

Tab. 21: Naměřené hodnoty viskozity

t [°C]	Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4	
	t _{pr} [s]	ν [mm ² .s ⁻¹]	t _{pr} [s]	ν [mm ² .s ⁻¹]	t _{pr} [s]	ν [mm ² .s ⁻¹]	t _{pr} [s]	ν [mm ² .s ⁻¹]
-14	670	20,1	680	20,4	1090	32,6	1351	40,5
-11	560	16,8	550	16,5	870	26,1	1077	32,2
-5	384	11,5	374	11,2	583	17,5	687	20,6
-0,5	280	8,4	291	8,7	432	12,9	501	15,0
10	173	5,2	171	5,1	256	7,7	286	8,6
19	136	4,1	135	4,1	196	5,9	220	6,6
28,5	116	3,5	111	3,3	163	4,9	180	5,4
39	86	2,6	90	2,7	128	3,8	140	4,2



Obr. 19: Graf naměřených viskozitních křivek

Z naměřených viskozit je zřejmé, že u vzorků navržené teplotnosné kapaliny na bázi propan-1,3-diolu a glycerolu je velký rozdíl viskozit podle celkového objemového obsahu vody. Nejvyšší viskozitu má vzorek 4, který je tvořen 30 % objemovými glycerolu a 20 % objemovými propan-1,3-diolu. Velmi zajímavé je zjištění u vzorků obsahujících 60 % objemových vody. Dalo by se očekávat, že při větším obsahu viskózního glycerolu u vzorku 2 (24 % glycerolu a 16 % propan-1,3-diolu) bude viskozita vyšší stejně, jako tomu je při porovnání naměřených hodnot vzorků 3 a 4.

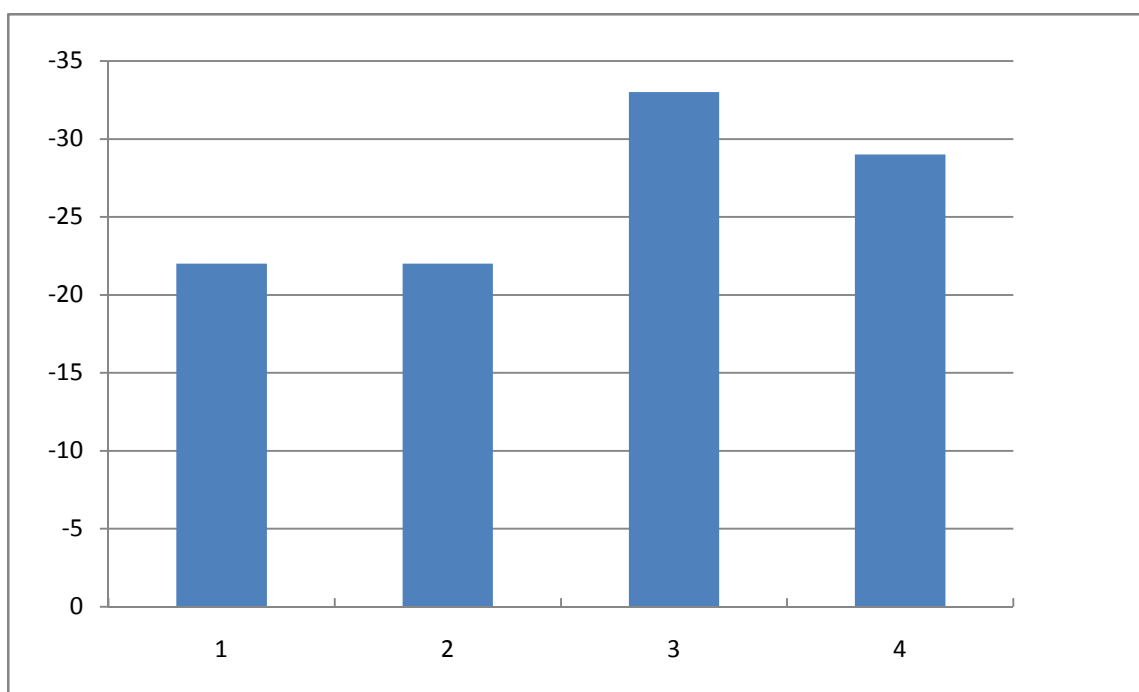
To se však neděje, naopak viskozita vzorku 2 je dokonce při několika měřených teplotách lehce nižší než viskozita vzorku 1 (24 % PDO a 16 % glycerolu). Je ovšem velmi těžké z měřených dat zhodnotit, co vyvolává tuto anomálii. Určitou možností by mohlo být prostudování vzájemného uspořádání molekul glycerolu a PDO ve vodě při dané objemové koncentraci.

4.6 Bod tuhnutí

Bod tuhnutí připravených teplotnosných kapalin byl stanoven firmou CLASSIC OIL s.r.o. v Kladně. Pro naměření hodnot byl použit kryostat Julabo MA s lázní Julabo FP – 50. Naměřené hodnoty shrnuje tabulka 22.

Tab. 22: Bod tuhnutí vzorků teplotnosné kapaliny

Vzorek	Bod tuhnutí [°C]
1	-22
2	-22
3	-33
4	-29



Obr. 20: Graf naměřených hodnot teploty tuhnutí

Z grafu naměřených hodnot teploty tuhnutí pro připravené vzorky teplotnosné kapaliny je vidět, že nejnižší teplotu tuhnutí má vzorek 3. Opět je vidět anomálie, kdy mezi vzorky 1 a 2 není žádná změna bodu tuhnutí, zatímco u vzorků 3 a 4 je rozdíl teploty tuhnutí 4 °C. Potvrzuje se také domněnka, že glycerol s propan-1,3-diolem ve směsi snižuje bod tuhnutí.

5 ZÁVĚR

Z výsledků měření po pěti letech provozu kapaliny v systému vyplývá, že v teplotném systému dochází během stárnutí k fyzikálně-chemickým změnám. Změny nejsou nikterak výrazné, lze však konstatovat, že je nutné sledovat vývoj změn v teplotné kapalině každého solárního systému, aby bylo zamezeno vzniku havárie takového systému. Degradční změny kapaliny však na základě zatím dostupných informací nelze přesně vysvětlit. Stárnutí Solarenu bylo prokázáno v práci Ing. Františka Mikšíka i v případě prostého skladování bez jeho používání v solárním systému. Lehce patrná je změna účinnosti a degradace inhibitorů koroze a stabilizátorů pH, kdy dochází k zvyšování korozivnosti Solarenu a snižování hodnoty pH.

Podle zpracované literární, patentové a ekonomické rešerše v oblasti polyolů za účelem identifikace nejvhodnějších látek pro navržení nového ekologického nemrznoucího teplotného systému na bázi 1,3-polyolů byly jako vhodné látky identifikovány propan-1,3-diol a glycerol. Po konzultaci s vedoucím diplomové práce Ing. Josefem Kotlíkem, CSc a Ing. Janem Skolilem byly navrženy k proměření vlastností celkem 4 vzorky nové teplotné kapaliny, vždy s jinými objemovými koncentracemi výchozích látek. U každého vzorku bylo provedeno ekonomické zhodnocení jeho použití a byly sledovány jeho fyzikálně-chemické vlastnosti.

Při měření viskozity těchto vzorků byla identifikována anomálie, kdy v určitých vzájemných objemových poměrech propan-1,3-diolu, glycerolu a vody může docházet naprosto neočekávaně ke snížení viskozity takové směsi. Bylo by tedy velmi vhodné u takových směsí stanovit příčinu této anomálie pomocí studia prostorové orientace a reaktivity molekul daných látek v roztoku a jejich fyzikálně-chemických změn. Dalším zjištěním je velmi nízká viskozita roztoků, kdy viskozita roztoku 3 při teplotě $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ je srovnatelná s viskozitou Solarenu při teplotě $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Z výsledků měření teploty tuhnutí byla zmíněná anomálie také potvrzena, kdy byly naměřeny stejné hodnoty bodu tuhnutí pro vzorky 1 a 2, zatímco u vzorku 3 a 4 byl opět patrný rozdíl bodu tuhnutí díky vzájemnému poměru PDO a glycerolu ve směsi.

Závěrem lze říci, že základní surovinou pro výrobu ekologického teplotného média s nejpříznivějšími parametry by bylo médium na bázi vzorku 3, obsahující 30 % objemových PDO, 20 % objemových glycerolu a 50 % objemových vody. Teplota tuhnutí této kapaliny je nižší než $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a cena vstupních surovin je při porovnání s netoxickými kapalinami na bázi propylenglykolu výhodnější. Další vhodnou variantou je také směs na bázi mnou zkoušeného vzorku 4, obsahujícího 30 % objemových glycerolu, 20 % objemových PDO a 50 % objemových vody. Tato směs má teplotu tuhnutí nižší než $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, což je teplota tuhnutí směsí několika výrobců solárních teplotných kapalin. Při použití této směsi je cena vstupních surovin pro výrobu teplotného média o 25 % nižší oproti teplotným médiím na bázi propylenglykolu.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1]Butti, K., Perlin, J.: *A Golden Thread – 2500 years of Solar Architecture and Technology*, Cheshire Books, 1980, 304s. ISBN: 0442240058
- [2]*Ohřev TUV*, [online], SOLARENVI a. s.: poslední revize 2012 [cit. 10. 1. 2012]. dostupný na www : <<http://www.solarenavi.cz/slunecni-kolektory/typy-instalaci/ohrev-tuv/>>
- [3]ČVUT, Fakulta strojní, Ústav techniky prostředí, Matuška, T.: *Prvky solárních soustav (I)* [HTML dokument]. TZB-info: portál pro vytápění, vzduchotechniku, instalace, úspory energie: poslední revize 2012 [cit. 14. dubna 2012]. Dostupný na www: <<http://www.tzb-info.cz/>>ISSN: 1801-4399
- [4] Murtinger, K., Truxa, J.: *Solární energie pro váš dům*. 1.vyd. Brno: Computer Press, a. s., 2010. 108 s. ISBN: 978-80-251-3241-8
- [5]Srdečný, K., Macholda, F.: *Úspory energie v domě*. 1. vyd. Praha: Grada Publishing a. s., 2004. 112 s. ISBN: 80-247-0523-0
- [6]Ladener, H.; Späte, F.: *Solární zařízení*. 1.vyd. Praha: Grada Publishing a. s., 2003. 268 s. ISBN: 80-247-0362-9
- [7] Murtinger, K., Beranovský, J., Tomeš, M.: *Fotovoltaika. Elektřina ze slunce*. 2.vyd. Brno: ERA, 2008. 82s. ISBN: 978-80-7366-133-5
- [8] Haller, A., Humm, O., Voss, K.: *Solární energie - využití při obnově budov*. 1.vyd. Praha: Grada Publishing, spol. s. r. o., 2001. 184 s. ISBN: 80-7169-580-7
- [9] Novák, M., Tomčiak, J.: *Konštrukcia slnečného kolektora* [HTML dokument]. TZB-info: portál pro vytápění, vzduchotechniku, instalace, úspory energie: 17. 6. 2004 [cit. 13. února 2012]. Dostupný na www: <<http://www.tzb-info.cz/1957-konstrukcia-slneceho-kolektora>>.ISSN: 1801-4399
- [10]Mastný, P.: *Tepelná čerpadla v kombinovaných tepelných systémech*. Brno 2006 Vědecké spisy Vysokého učení technického v Brně, Edice PhD Thesis, sv. 392, ISSN 1213-4198
- [11] Vrána, J.: *Nová norma ČSN EN 806-3 pro dimenzování vnitřních vodovodů* [HTML dokument]. TZB-info: portál pro vytápění, vzduchotechniku, instalace, úspory energie: 11. 6. 2007 [cit. 13. února 2012]. Dostupný na www: <<http://www.tzb-info.cz/4181-nova-norma-csn-en-806-3-pro-dimenzovani-vnitrnich-vodovodu>>. ISSN: 1801-4399
- [12]PEXA, M. *Změny antikoroziho systému nemrznoucích teplotnosných kapalin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 53 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Josef Kotlík, CSc.
- [13]MIKŠÍK, F. *Nemrznoucí teplotnosné kapaliny pro solární systémy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 66 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Josef Kotlík, CSc.

[14]ČVUT, Fakulta strojní, Ústav techniky prostředí, Matuška, T.: *Oběhová čerpadla a hydraulika solárních soustav (I)* [HTML dokument]. TZB-info: portál pro vytápění, vzduchotechniku, instalace, úspory energie: poslední revize 2012 [cit. 17. dubna 2012]. Dostupný na www: <<http://www.tzb-info.cz/2563-obehova-cerpadla-a-hydraulika-solarnich-soustav-i>>ISSN: 1801-4399

[15]ČVUT, Fakulta strojní, Ústav techniky prostředí, Matuška, T.: *Potrubí solárních soustav* [HTML dokument]. TZB-info: portál pro vytápění, vzduchotechniku, instalace, úspory energie: poslední revize 2012 [cit. 19. dubna 2012]. Dostupný na www: <<http://oze.tzb-info.cz/solarni-kolektory/potrubí-solarnich-soustav>>ISSN: 1801-4399

[16]ČVUT, Fakulta strojní, Ústav techniky prostředí, Matuška, T.: *Oběhová čerpadla a hydraulika solárních soustav (II)* [HTML dokument]. TZB-info: portál pro vytápění, vzduchotechniku, instalace, úspory energie: poslední revize 2012 [cit. 25. dubna 2012]. Dostupný na www: <<http://www.tzb-info.cz/2573-obehova-cerpadla-a-hydraulika-solarnich-soustav-ii>>ISSN: 1801-4399

[17]Hollan, J. Šťastník, S.: *Tepelná optimalizace okenních výplní* (online), článek ve sborníku Construmat, poslední revize 2008 [cit. 12. dubna 2012] dostupný na www: <<http://amper.ped.muni.cz/pasiv/windows/construmat/>>

[18]Claes G. Granqvist: *Materials for solar energy*, Elsevier: Encyclopedia of energy [online] 2004 strana 845 – 858, [cit. 20. března 2012]. Dostupný na www: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B012176480X003259>> ISBN: 978-0-12-176480-7

[19]Hausner R. Fink C. <r.hausner@aee.at>, <c.fink@aee.at> : *Stagnation Behaviour of Thermal Solar Systems*. [online] AEE INTEC, Institute for Sustainable Technologies, Gleisdorf 2000 [cit. 11. února 2012]. Dostupný na www: <<http://www.aee-intec.at/0uploads/dateien81.pdf>>

[20]Glembin J., Eggert D., Rockendorf G., Scheuren J.: Evaporation in Solar thermal Collectors During Operation – Reasons and Effects of Partial Stagnation [online]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2011 vol. 133, issue 4, pp 41003, poslední revize 17. května 2011 [cit. 15. února 2012]. Dostupný na www:<<http://asmedl.org/getabs/servlet/GetabsServlet?prog=normal&id=JSEEDO000133000004041003000001&idtype=cvips&gifs=yes&ref=no>>. ISSN: 1528-8986

[21]ČVUT, Fakulta strojní, Ústav techniky prostředí, Matuška, T.: *Problematika stagnace u solárních tepelných soustav (I)* [HTML dokument]. TZB-info: portál pro vytápění, vzduchotechniku, instalace, úspory energie: 14. 8. 2006 [cit. 15. února 2012]. Dostupný na www: <<http://www.tzb-info.cz/3462-problematika-stagnace-u-solarnich-tepelnych-soustav-i>>. ISSN: 1801-4399

[22]ČVUT, Fakulta strojní, Ústav techniky prostředí, Matuška, T.: *Problematika stagnace u solárních tepelných soustav (II)* [HTML dokument]. TZB-info: portál pro vytápění, vzduchotechniku, instalace, úspory energie: poslední revize 21. 8. 2006 [cit. 15. února 2012]. Dostupný na www: <<http://www.tzb-info.cz/3474-problematika-stagnace-u-solarnich-tepelnych-soustav-ii>>. ISSN: 1801-4399

- [23] Tyforop Chemie GmbH, Hillerns, F.: The behaviour of heat transfer media in solar active thermal systems in view of the stagnation conditions. in 9th Symposium of Thermal Solar Energy, Staffelstein, 5 – 7 května 1999 [online]. 1999 [cit. 11. března 2012] Dostupný na [www: <http://www.epsltd.co.uk/files/tyforop_solar_presentation_april_2000.pdf>](http://www.epsltd.co.uk/files/tyforop_solar_presentation_april_2000.pdf)
- [24] ČVUT, Fakulta strojní, Ústav techniky prostředí, Matuška, T.: *Teplonosná kapalina* [HTML dokument]. TZB-info: portál pro vytápění, vzduchotechniku, instalace, úspory energie. [cit. 15. února 2012]. Dostupný na [www: <http://oze.tzb-info.cz/solarni-kolektory/teplonosna-kapalina>](http://oze.tzb-info.cz/solarni-kolektory/teplonosna-kapalina). ISSN: 1801-4399
- [25] Hobbi A., Siddiqui K.: *Optimal design of a forced circulation solar water heating systém for a residential unit in cold climate using TRNSYS* [online]. *Journal of Solar Energy*, 2011 vol. 83, issue 5, pp 700 – 714, poslední revize 17. listopadu 2008 [cit. 19. února 2012]. Dostupný na [www: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X08002880>](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X08002880) ISSN: 0038-092X
- [26] *Glycerol* [online]. Wikipedia, the free encyclopedia 2012. poslední revize 27. dubna 2012 [cit. 28. dubna 2012]. Dostupné na [www: <http://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol>](http://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol)
- [27] Hudgens R., Hercamp R., Francis J., Nyman D. et al.: *An Evaluation of Glycerin (Glycerol) as a Heavy Duty Engine Antifreeze/Coolant Base* [online], SAE Technical paper 2007, poslední revize 29. října 2007 [cit. 19. února 2012] Dostupný na [www: <http://papers.sae.org/2007-01-4000/>](http://papers.sae.org/2007-01-4000/) ISSN: 0148-7191
- [28] Kolena J., Šimáček P.: Glycerin – odpad z výroby FAME, nebo cenný meziprodukt? in *Aprochem Milovy – Sněžné na Moravě 20 – 24 dubna 2009* [online] poslední revize 4. května 2009 [cit. 23. března 2012] dostupné z [www: <http://www.petroleum.cz/upload/aprochem2009_190.pdf>](http://www.petroleum.cz/upload/aprochem2009_190.pdf)
- [29] Dow Chemical Company. *OPTIM™ Synthetic Glycerine – Physical properties* [online]. Dow Chemical Company. 2011 poslední revize 2011 [cit. 3. března 2012]. Dostupné z [www: <http://www.dow.com/glycerine/resources/physicalprop.htm>](http://www.dow.com/glycerine/resources/physicalprop.htm).
- [30] Robertson S.: Glycerol – SIDS Initial Report For SIAM 14 in *SIAM 14* Paříž 26 – 28 března 2002 [online] 2002 [cit. 10. 3. 2012] dostupné z [www: <http://www.chem.unep.ch/irptc/sids/oecdsids/56815.pdf>](http://www.chem.unep.ch/irptc/sids/oecdsids/56815.pdf)
- [31] Novák Pavel a kol.: *Multimediální výukový projekt - Korozní inženýrství* [online]. Praha, VŠCHT, 2002 [cit. 20. dubna 2012]. Dostupné z [www: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/index.htm](http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/index.htm)
- [32] Rocca, E.; Bertrand, G.; Rapin, C.; Labrune, J.C.: Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: mechanism and ECAFMS study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001, vol. 503, no. 1, pp. 133-140. ISSN: 0022-0728
- [33] Antonijević M. M., Petrović M. B.: Copper Corrosion Inhibitors. A review. *Journal of Electrochemical Science* [online] 2008, vol 3 pp. 1-28. [cit. 18. dubna 2012] dostupný z [www: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol3/3010001.pdf>](http://www.electrochemsci.org/papers/vol3/3010001.pdf) ISSN: 1452-3981

- [34] Štěrbá V.: *Ekologické chladové a teplotně PEKASOL 2000 a SOLAN PRO* [online]. TZB-info: portál pro vytápění, vzduchotechniku, instalace, úspory energie: poslední revize 19. 3. 2007 [cit. 9. února 2012]. Dostupný z [www](http://www.tzb-info.cz/3982-ekologicke-chlado-a-teplonosne-pekasol-2000-a-solan-pro): <<http://www.tzb-info.cz/3982-ekologicke-chlado-a-teplonosne-pekasol-2000-a-solan-pro>>. ISSN: 1801-4399
- [35] Velvana a.s.: *FRITERM Náplně pro technická zařízení budov* [online] produktový katalog společnosti Velvana a.s. 2011 [cit. 22. února 2012] dostupný z [www](http://www.velvana.cz/files/files_soubory/velvana_profes_chemie_friterm_18_02_2011.pdf): <http://www.velvana.cz/files/files_soubory/velvana_profes_chemie_friterm_18_02_2011.pdf>.
- [36] CLASSIC OIL s.r.o.: *Kapaliny pro technická zařízení budov a solárních systémů* [online] produktový katalog firmy CLASSIC OIL s.r.o. [cit. 14. března 2012] dostupné z [www](http://www.classic-oil.cz/_data_novinky/20120123_ekoterm_letak.pdf): <http://www.classic-oil.cz/_data_novinky/20120123_ekoterm_letak.pdf>
- [37] Zevar s.r.o.: *Pro topné systémy* [online] webová stránka společnosti Zevar s.r.o. [cit. 20. dubna 2012] dostupné z [www](http://www.zevar.cz/cs/produkty/xenon-produkty/topne-systemy): <<http://www.zevar.cz/cs/produkty/xenon-produkty/topne-systemy>>
- [38] Honeywell International Inc.: *Non-conductive colored heat transfer fluids* [online]. Vynálezce Yang Bo., at al. Příhl. 9. března 2006 MPT: H01M 8/04 20060101 H01M008/04; C09K 5/00 20060101 C09K005/00. Číslo patentu 20060051639. US Patent and Trademark Office [cit. 10. dubna 2012] dostupné z [www](http://appft1.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO2&Sect2=HITOFF&p=1&u=%2Fmetahtml%2FPTO%2Fsearch-adv.html&r=1&f=G&l=50&d=PG01&S1=60607968&OS=60607968&RS=60607968): <<http://appft1.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO2&Sect2=HITOFF&p=1&u=%2Fmetahtml%2FPTO%2Fsearch-adv.html&r=1&f=G&l=50&d=PG01&S1=60607968&OS=60607968&RS=60607968>>
- [39] SANIMAX INDUSTRIES INC.: *glycerine systems* [online]. Vynálezce Eaton Edward. Příhl. 21. října 2007 MPT: C09K 5/20 20060101 C09K005/20. Číslo patentu 20080048147. Stoneman Law patent group [cit. 11. dubna 2012] dostupné z [www](http://www.patentdoc.com/IssuedPatents/20080048147.asp): <<http://www.patentdoc.com/IssuedPatents/20080048147.asp>>
- [40] BASF Aktiengesellschaft.: *Antifreeze concentrates comprising glycerine with corrosion protection*. Vynálezce Kormann Claudius, Irwin Colin, Kiefer Matthias. Příhl. 23. února 2006 MPT: C09K5/20, C09K5/10, C23F11/10. Číslo patentu EP1859002. European Patent register.
- [41] TROMBIK, T. *Nemrzoucí teplotně kapaliny na bázi glycerolu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 48 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Josef Kotlík, CSc.
- [42] Alibaba.com: *Glycerol* [online]. poslední revize 25. dubna 2012 [cit. 25. dubna 2012] dostupný z [www](http://www.alibaba.com/product-free/103585345/refined_glycerine_distilled_glycerin_glycerol.html): <http://www.alibaba.com/product-free/103585345/refined_glycerine_distilled_glycerin_glycerol.html>
- [43] Alibaba.com: *Ethylene glycol* [online]. poslední revize 13. dubna 2012 [cit. 13. dubna 2012] dostupný z [www](http://www.alibaba.com/product-free/119718506/MONO_ETHYLENE_GLYCOL.html): <http://www.alibaba.com/product-free/119718506/MONO_ETHYLENE_GLYCOL.html>
- [44] Alibaba.com: *Propylene glycol* [online]. poslední revize 20. dubna 2012 [cit. 20. dubna 2012] dostupný z [www](http://www.alibaba.com/product-tp/123813224/Propylene_Glycol_USP_EP.html): <http://www.alibaba.com/product-tp/123813224/Propylene_Glycol_USP_EP.html>

- [45] Echinachem.com: 1,3-propanediol [online]. poslední revize 15. února 2012 [cit. 15 února 2012] dostupný z [www](http://www.echinachem.com/English/SupplyAndRequest/435/36182/359386/Supply_Detail.aspx): <http://www.echinachem.com/English/SupplyAndRequest/435/36182/359386/Supply_Detail.aspx>
- [46] Vinšová, H., Zachař, K., Záruba, K.: *Potenciometrické měření pH* [HTML dokument]. Učební text Laboratoře analytické chemie I. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. 19 s. poslední revize 2012 [cit. 25. dubna 2012] dostupný z [www](http://www.vscht.cz/anl/lach1/3_Pot-pH.pdf): <http://www.vscht.cz/anl/lach1/3_Pot-pH.pdf>
- [47] ASTM D 1287 – 85: 1985. Standard Test Method for pH of Engine Antifreezes, Antirusts and Coolants. ASTM, 1985
- [48] Valigura, D., Gracza, T., Mašlejová, B., a kol.: *Chemické Tabulky* 1. vyd. Slovenská Technická Universita v Bratislavě. Bratislava 2004 ISBN: 80-227-2039-9
- [49] Horáková, M.: *Analytika vody*. 2. vyd. Praha. Vysoká škola chemicko-technologická, 2003. 283 s. ISBN: 978-80-7080-520-6
- [50] Janalík, Jaroslav: *Viskozita tekutin a její měření* [HTML dokument]. Vysoká škola báňská – Technická Universita Ostrava, Fakulta strojní. Ostrava 2010. 65 s. poslední revize 2012 [cit. 26. dubna 2012] dostupné z [www](http://www.338.vsb.cz/PDF/TEXTviskozitaPDF.pdf): <<http://www.338.vsb.cz/PDF/TEXTviskozitaPDF.pdf>>
- [51] Přírodovědecká fakulta University Palackého v Olomouci, Bekárek, V.: *Optické metody v chemické analýze* 3. vyd. Olomouc, Univerzita Palackého v Olomouci 2007. 61s. ISBN: 978-80_244_1754_7

7 Seznam použitých zkratek a symbolů

Symboly

W	Watt
J	Joule
m	Metr
Pa	Pascal
t_{stg}	Teplota stagnace
G	Sluneční ozáření
kg	Kilogram
s	Sekunda
a	Aktivita vody
A	Konstanta Ubbelohdeho viskozimetru
ρ	Hustota
m	Hmotnost
k	Směrnice kalibrační křivky
ν	Kinematická viskozita
χ	Vodivost
S	Siemens
s_{bi}	Směrodatná odchylka blanku

Zkratky

SWH / SHW	Solární termický systém (Solar Water Hot/Solar Hot Water) system
TUV	Teplá užitková voda
FAME	Fatty Acids Methyl Esters
LD ₅₀	Dávka, kdy dojde k úmrtí v 50 % případů (Lethal dose – letální dávka)
EC ₅₀	Dávka, kdy dojde k odpovědi v živém systému v 50 % případů
EG	Ethylenglykol
PG	Propylenglykol
PDO	Propan-1,3-diol
Log K _{ow}	Rozdělovací koeficient oktanol – voda.
EN	Evropská norma
ASTM	The American Society for Testing and Materials, americká norma
LOD	Limit detekce (Limit of Detection)
AAS	Atomová absorpční spektrometrie