

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

ZMĚNY ANTIKOROZNÍHO SYSTÉMU NEMRZNOUCÍCH
TEPLONOSNÝCH KAPALIN

DIPLOMOVÁ PRÁCE

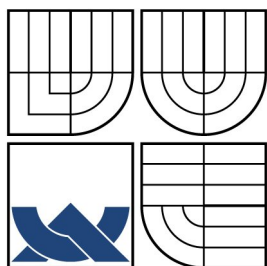
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

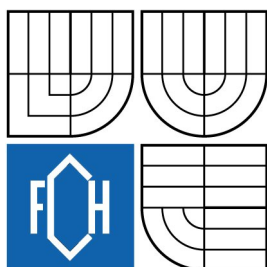
AUTHOR

MICHAL PEXA

BRNO 2008



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

ZMĚNY ANTIKOROZNÍHO SYSTÉMU NEMRZNOUCÍCH TEPLONOSNÝCH KAPALIN

CHANGES OF ANTICORROSIVE SYSTEM OF NON-FREEZING HEAT TRANSFER FLUID

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

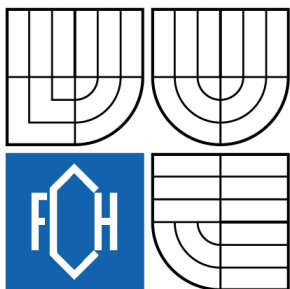
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MICHAL PEXA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. JOSEF KOTLÍK, CSc.

BRNO 2007



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce

FCH-DIP0214/2007

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí

Student(ka)

Pexa Michal

Studijní program

Chemie a technologie ochrany životního prostředí (M2805)

Studijní obor

Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)

Vedoucí diplomové práce

Ing. Josef Kotlík, CSc.

Konzultanti diplomové práce

Název diplomové práce:

Změny antikorozního systému nemrznoucích teplotnosných kapalin

Zadání diplomové práce:

Vyhodnotit změny antikorozního systému nemrznoucích teplotnosných kapalin používaných v reálných energetických systémech - základní parametry. Posoudit možnosti regenerace antikorozního systému a jejich modifikaci.

Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

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

Michal Pexa
student(ka)

Ing. Josef Kotlík, CSc.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá návrhem změny složení nemrznoucí teplotnosné kapaliny určené pro solární systémy. Byly porovnávány dvě běžně používané látky, etylenglykol a propylenglykol s novou, dnes už lépe dostupnou kapalinou, a to s propan-1,3-diolem. Srovnány byly nemrznoucí vlastnosti, bod varu, viskozita, tepelná kapacita, toxicita, korozivita a cena. Na základě tohoto porovnání, bylo doporučeno složení směsi na bázi propan-1,3-diolu a vody s moderními inhibitory koroze. Stanovilo se množství kovů (Cu, Fe a Pb) metodou ETA-AAS (atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací) v použité kapalině.

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on proposition of new composition of non-freezing heat transfer fluid for solar heating systems. Two common used compounds, ethylene glycol and propylene glycol were compared to new available compound propane-1,3-diol. There were confronted freezing point depression, boiling point elevation, viscosity, heat capacity, toxicity, corrosion and price. Pursuant to this comparison was recommended composition of mixture based on propane-1,3-diol and water with modern corrosion inhibitors. The amount of metals was determined in used liquid by method ETA-AAS (atomic absorption spectrometry with electrothermic atomisation)

KLÍČOVÁ SLOVA

Nemrznoucí teplotnosné kapaliny, solární systémy, koroze, inhibitory koroze.

KEYWORDS

Non-freezing heat transfer fluids, solar systems, corrosion, corrosion inhibitors.

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.

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

Na tomto místě bych chtěl poděkovat Ing. Josefu Kotlíkovi, CSc. za rady, vhodné připomínky a čas, který věnoval mé práci. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Pavlu Divišovi, Ph.D. za pomoc při měření na atomovém spektrometru a rovněž všem mým blízkým za velkou podporu.

OBSAH

1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 STRUČNÝ POPIS SOLÁRNÍCH SYSTÉMŮ	8
2.1.1 Jednotlivé prvky solárních systémů	8
2.1.2 Stručný popis principu solárních systémů	9
2.2 CHARAKTERISTIKA NEMRZNOUCÍCH TEPLONOSNÝCH MÉDIÍ	10
2.3 VHDNÉ KAPALINY PRO TEPLONOSNOU NEMRZNOUCÍ SMĚS	11
2.3.1 Voda	11
2.3.2 Alkoholy	11
2.3.3 Silikonové oleje	11
2.3.4 Glykoly	11
2.3.4.1 Etan-1,2-diol (etylenglykol)	12
2.3.4.2 Propan-1,2-diol (1,2-propylenglykol)	12
2.3.4.3 Propan-1,3-diol (trimetylenglykol)	12
2.4 JEDNOTLIVÉ VLASTNOSTI SLEDOVANÉ U TEPLONOSNÝCH KAPALIN	13
2.4.1 Bod tuhnutí	13
2.4.1.1 Výpočet sníženého bodu tuhnutí	13
2.4.1.2 Tuhnutí směsí	14
2.4.1.3 Závislost bodu tuhnutí na typu a množství glykolu	14
2.4.1.4 Rovnovážný diagram systému propan-1,3-diol – voda	16
2.4.2 Bod varu	17
2.4.2.1 Zvýšení bodu varu	17
2.4.2.2 Porovnání bodu varu glykolů a jejich vodných roztoků	18
2.4.3 Viskozita	19
2.4.3.1 Výpočet viskozitního koeficientu	19
2.4.3.2 Viskozita a hydraulické tlakové ztráty	19
2.4.3.3 Srovnání viskozity etylenglykolu, propylenglykolu a propan-1,3-diolu	20
2.4.4 Tepelná kapacita	22
2.4.4.1 Obecný úvod	22
2.4.4.2 Porovnání tepelných kapacit glykolů	23
2.4.5 Toxicita a biodegradabilita	25
2.4.5.1 Toxicita a biodegradabilita etylenglykolu	25
2.4.5.2 Toxicita a biodegradabilita propylenglykolu	28
2.4.5.3 Toxicita a biodegradabilita propan-1,3-diolu	31
2.4.5.4 Srovnání toxicity EG, PG a PDO	33
2.4.6 Koroze a ochrana proti korozi	34
2.4.6.1 Koroze	34
2.4.6.2 Ochrana proti korozi	34
2.4.7 Dlouhodobá stabilita	38
2.4.7.1 Mechanismus degradace glykolů	38
2.4.8 Cena	42
2.5 NÁVRH NEMRZNOUCÍ TEPLONOSNÉ KAPALINY S INHIBITORY KOROZE PRO SOLÁRNÍ SYSTÉMY	43

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	44
3.1 SPECIFIKACE ODBĚROVÝCH MÍST A VZORKŮ.....	44
3.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A CHEMIKÁLIE	44
3.3 STANOVENÍ OBSAHU CU, FE A PB.....	45
3.3.1 <i>Princip metody AAS</i>	45
3.3.2 <i>Postup</i>	45
4 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	46
5 ZÁVĚR	47
6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	48
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	52

1 ÚVOD

Zásobování energií se na počátku třetího tisíciletí stalo jedním z klíčových problémů naší společnosti. Ekologickým řešením je využívání obnovitelných zdrojů energie. To jsou takové zdroje energie, které se soustavně obnovují a podle lidských měřítek jsou neomezeně k dispozici. Mezi tyto zdroje energie patří energie větru, vody, biomasy a Slunce.

Část slunečního záření, které projde atmosférou, dovedeme zachytit a transformovat na tepelnou energii, která je využívána na vytápění nebo na ohřev užitkové vody. K procesu přeměny energie fotonu na teplo nám slouží zařízení zvané solární kolektor. Od solárního kolektoru je teplo přenášeno do tepelného výměníku pomocí teplotnosné kapaliny a právě tato kapalina, respektive vhodnost použití nové teplotnosné látky je předmětem následující práce.

Kvalita a složení teplotnosné kapaliny výrazně ovlivňují účinnost a životnost solárních systémů, hlavně z hlediska koroze. Zároveň musí být brán ohled na životní prostředí, neboť některé složky mohou mít ekotoxické vlastnosti.

Hlavní veličiny charakterizující kvalitu teplotnosné kapaliny u celoročních solárních systémů jsou pH, bod tuhnutí a viskozita. Ideální teplotnosná kapalina má mírně alkalické pH, nízký bod tuhnutí, nízkou viskozitu, nezatěžuje životní prostředí a je termicky dlouhodobě stálá, protože při vyšších teplotách může docházet k nepříznivým jevům a to k degradaci organických složek směsi.

Teplotnosné nemrznoucí kapaliny pro solární systémy dostupné na trhu jsou většinou pouze modifikované směsi kapalin používaných v automobilovém průmyslu. Solární systémy jsou až z 95 % tvořeny z mědi a obvykle používané směsi obsahují složky pro solární systém nepotřebné. Proto je snaha navrhnout směs určenou výhradně pro solární systémy a ve spolupráci s firmou Velvana, a.s. zvážit možnost použití propan-1,3-diolu jako základ nové teplotnosné nemrznoucí kapaliny.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Stručný popis solárních systémů

2.1.1 Jednotlivé prvky solárních systémů

Solární sestavu tvoří několik prvků. Nejdůležitější a bezpochyby nejsložitější částí jsou solární kolektory. Můžeme je rozdělit podle různých kritérií. Obdobně jako solární soustavy je lze rozlišit podle teplosnosné látky na kapalinové a vzduchové kolektory. Mnohonásobně více rozšířené kapalinové kolektory se dělí nejčastěji podle konstrukčního typu na:

- ploché deskové kolektory (atmosférické, vakuové – subatmosférické)
- vakuové trubicové kolektory
- nekryté kolektory (absorbéry)
- koncentrační (s lineárním ohniskem, s bodovým ohniskem) [1]

Samotný kolektor je tvořen ochrannou vrstvou (vysoce propustné sklo), pod kterou je vysokoselektivní absorpční vrstva (například submikronová vrstva TINOX titan-nitrid-oxid), která ve spojení s vakuem pro zmenšení tepelných ztrát dosahuje účinnosti absorpce až 81%. K této části jsou zdola přivařeny nebo zalisovány měděné trubky, ve kterých proudí teplosnosná kapalina. Spojení trubek a absorpčního plátu je realizováno tak, aby byl styčný povrch maximální a přenos tepla probíhal s dostatečnou efektivností. [2]

Hybným prvkem solární soustavy je oběhové čerpadlo zajišťující dopravu teplosnosné látky mezi kolektorem a zásobníkem tepla. Oběhová čerpadla je možné rozdělit na hydrostatická a hydrodynamická. U hydrostatických čerpadel převažuje potenciální energie a rychlostní energie je zanedbatelná, u hydrodynamických čerpadel jsou potenciální a rychlostní energie rovnocenné. Potřebný výkon se určuje podle celkové tlakové ztráty potrubního systému. [1, 61]

Potrubí od kolektorů k zásobníku tepla (výměníku) je nutné dimenzovat na teplotu okolo 250 °C a tomu odpovídající tlaky. V žádném případě není možné použít pro přívodní a vratné potrubí plastové trubky, které nevyhovují provozním podmínkám solárních soustav (teplotní a mechanické namáhání). Proto je celý potrubní systém konstruován z tvrdého měděného potrubí spojovaného tvrdým pájením. Všechny části solární soustavy musejí být pečlivě a bezpečně utěsněny. Má-li být soustava provozována s nemrznoucí směsí na bázi glykolu, musejí být všechny prvky z materiálu odolného glykolu a odolné teplotám do 120 °C. [1]

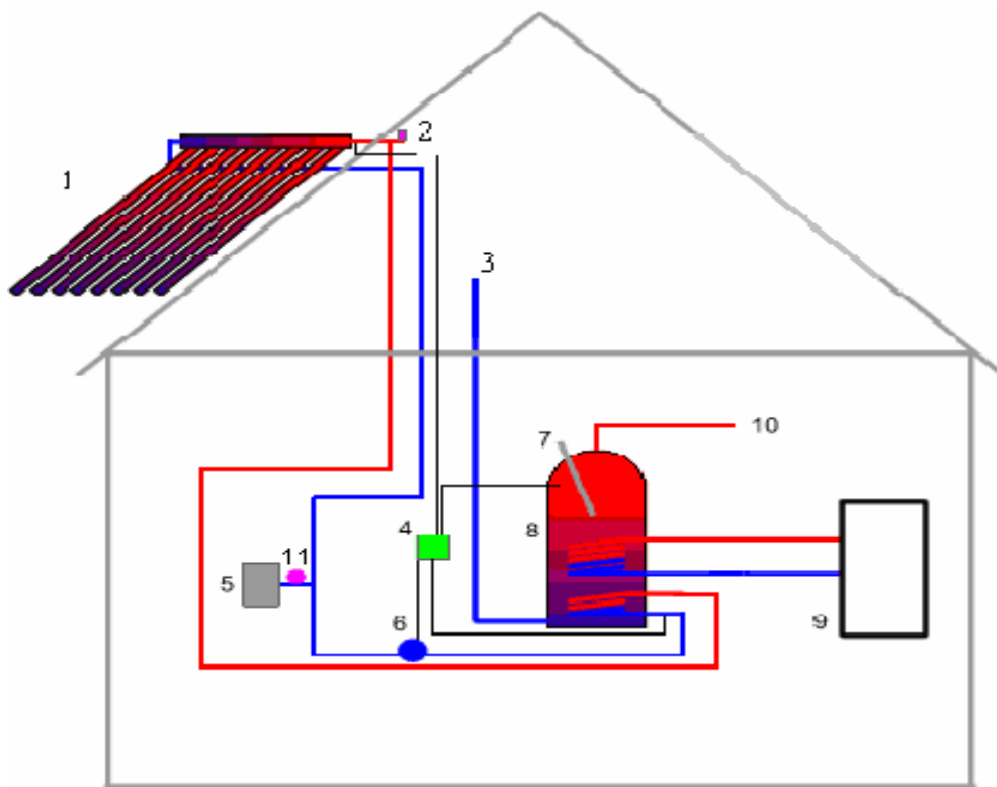
Vzhledem k tomu, že přísun energie slunečního záření není plynulý a je nepravidelný jak v průběhu dne, tak v průběhu roku, jsou akumulční zásobníky nedílnou součástí solárních soustav. Akumulční zásobníky tepla vyrovnávají nesoučasnost mezi dodávkou tepla ze solárních kolektorů a spotřebou. Jeho velikost je určována podle denní spotřeby teplé vody a podle počtu uživatelů systému. Podle způsobu zapojení zásobník obsahuje další zdroj ohřevu vody (např. elektrická spirála) pro přípravu teplé vody v období dlouhodobě nepříznivého počasí. Kvalita zásobníku je podstatná, protože díky vysokému výkonu solárních kolektorů nemáme problém teplo absorbovat a předat, ale spíše efektivně a dlouhodobě akumulovat. [1]

Mozkem každého solárního systému je řídicí jednotka. Pomocí teplotních čidel sleduje aktuální stav solárního systému a ovládá oběhové čerpadla. Podle složitosti systému se většinou používají jednookruhové se třemi teplotními čidly (ohřev TUV) a dvou, troj, anebo čtyřookruhové se šesti teplotními čidly (ohřev TUV, přitápění, popř. ohřev bazénové vody). [3]

Expanzní nádoba slouží k vyrovnávání změn roztažnosti teplotnosné kapaliny v solární soustavě bez její zbytečné ztráty a udržení provozního tlaku v solární soustavě v předepsaných mezích. Při provozních stavech bez odběru tepla v období s intenzivním slunečním svitem může teplota v kolektoru a přilehlém potrubí dosáhnout 180 až 250 °C (tzv. klidová teplota, liší se podle typu kolektoru a je udávána výrobcem). Dochází navíc k odpaření objemu kapaliny v kolektorech. Expanzní nádoba solárních soustav musí být proto dimenzována na teplotní rozdíl daný minimální teplotou v zimním období (až -20 °C) a maximální teplotou v letním období a na odpaření objemu teplotnosné kapaliny z kolektorů. Velikost expanzní nádoby závisí na velikosti solárního systému a objemu teplotnosné kapaliny a měla by být z materiálu odolného glykolům. Jednotlivé prvky jsou znázorněny na obr. 1. [1]

2.1.2 Stručný popis principu solárních systémů

Kolektory zachycují sluneční záření a dochází v nich k ohřevu teplotnosné kapaliny. Když je teplota v kolektoru vyšší než v zásobníku o požadovanou hodnotu ΔT , regulátor zapne čerpadlo, které zabezpečí přenos tepla do zásobníku přečerpáním ohřáté teplotnosné kapaliny. Když je rozdíl teplot menší než požadovaná hodnota ΔT , čerpadlo nepracuje. Přes tepelný výměník ve spodní části akumulčního zásobníku dochází k ohřívání otopné vody, která je teplotnosnou látkou v zásobníku. Druhý tepelný výměník slouží k ohřevu otopné vody v případě, že ohřev na potřebnou teplotu se nedá zajistit teplem ze slunečního záření. Teplotní zvrstvení (stratifikace) zásobníku je díky geometrickému řešení přirozené, což znamená, že ohřátá voda o nižší hustotě stoupá nahoru, odkud je potom odebírána a ve spodní části se udržuje voda chladnější. Celý proces je vidět na obr. 1. [4]



Obr. 1: Zjednodušené schéma solárního systému

1 – solární kolektor, 2 – odvzdušňovací ventil, 3 – přívod studené vody, 4 – řídicí jednotka, 5 – expanzní nádobka, 6 – tepelné čerpadlo, 7 – výměníky tepla, 8 – zásobník teplé vody, 9 – pomocný zdroj ohřevu vody, 10 – odvod teplé užitkové vody, 11 – tlakoměr [5]

2.2 Charakteristika nemrznoucích teplotnosných médií

Existuje několik způsobů jak přenášet teplo z místa zdroje (solární kolektor) do místa spotřeby (zásobník teplé vody). Liší se v použití rozdílných teplotnosných médií. Málo používanou metodou je přenos tepla pevnou látkou (jemný suchý písek s obsahem černidla). Častějším způsobem je přenos tepla vzduchem (vzduchové solární soustavy) nebo kapalinou (kapalinové solární soustavy). Pro celoroční použití kapalinových solárních soustav je pak nejrozšířenější použití nemrznoucí směsi s ohledem na ochranu soustavy v zimním období před poškozením mrazem. [4]

Pro bezproblémový celoroční provoz solárních systémů je kvalita teplotnosné kapaliny velice důležitá. Hlavní faktory, které se musí u teplotnosné nemrznoucí směsi sledovat, jsou:

- nízký bod tuhnutí (nejlépe kolem -25 až -30 °C)
- tepelně-fyzikální vlastnosti (měrná tepelná kapacita, viskozita), co nejvíce podobné vodě
- nehořlavost
- ochrana proti korozi kovů a slitin
- kompatibilita s těsnícími materiály
- prevence proti usazování a pění
- ekologické aspekty (netoxická, biologicky rozložitelná)
- dlouhodobá stálost vlastností (teplotní odolnost až do 280 °C)
- rozumná cena [6]

2.3 Vhodné kapaliny pro teplotnosnou nemrznoucí směs

2.3.1 Voda

Voda má pro použití v solárních systémech několik předností. Má nízkou viskozitu, je netoxická, nehořlavá, má vysokou měrnou tepelnou kapacitu a teplotní vodivost a je levná. Její užívání je ovšem omezeno vysokým bodem tuhnutí (0°C) a nízkým bodem varu (100°C) pouze na solární soustavy s letním provozem. Voda jako teplotnosná kapalina navíc může způsobovat korozi a to pokud není pH konstantně udržováno na neutrální hodnotě 7. Další faktory ovlivňující životnost rozvodného systému mohou být obsah kyslíku, koncentrace rozpuštěných chemických látek nebo elektrochemický potenciál přítomných kovů. [7]

2.3.2 Alkoholy

Alkoholy (metanol, etanol) se jako teplotnosné média v solárních systémech prakticky nepoužívají. Jejich měrná tepelná kapacita je až o 40 % menší než měrná tepelná kapacita vody. Pro používání alkoholů jsou také nevhodné nízké body varu (metanol – 64°C , etanol – 78°C). Obě dvě látky jsou těkavé a toxické. Využití etanolu v solární technice se omezuje pouze na technologii tepelných trubíc, kde zajišťuje přenos tepla s fázovou změnou z absorberu kolektoru do sekundární teplotnosné látky. [7]

2.3.3 Silikonové oleje

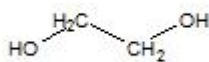
Mimo výše uvedených vodných teplotnosných kapalin jsou k dispozici i teplotnosné oleje. Nejsou korozivní a tudíž nemusí obsahovat inhibitory koroze. Mají mnohem menší bod tuhnutí než voda a glykoly a zároveň mají vysoký bod varu. Vyznačují se však vysokou viskozitou, čímž zvyšují zatížení čerpadla. Silikonové oleje jsou také vztlínivé, může tedy dojít přes mikroskopické netěsnosti k úniku kapaliny. Mimoto napadají běžná těsnění a spojovací materiály v čerpadlech a armaturách, takže vyžadují jejich zvláštní a tedy i dražší provedení. Jejich používání je tedy vyhrazeno zvláštním případům, např. ve vysokoteplotní oblasti u koncentračních kolektorů (nad 200°C). Na trhu je můžeme najít pod obchodními značkami Gilotherm, Marlotherm nebo Silikonöl. Oproti glykolům jsou také mnohem dražší. [8]

2.3.4 Glykoly

Pro solární soustavy ve středoevropském klimatu jsou nejvhodnější převážně směsi vody a glykolu. A to etylenglykolu (etan-1,2-diol), nebo propylenglykolu (propan-1,2-diol). Při návrhu teplotnosné nemrznoucí směsi, ale musíme uvažovat i nevýhody, které tato směs přináší. Specifická tepelná kapacita glykolů je výrazně nižší než vody (cca o 25 %). Se stoupajícím obsahem glykolu úměrně klesá tepelná kapacita směsi. Proto musí být specifický průtok tepelného nosiče solárním okruhem oproti vodě o 5 až 40 % zvýšen. Se stoupajícím obsahem glykolu ve směsi způsobuje stoupající viskozita směsi horší přestup tepla v tepelném výměníku a větší ztráty třením v potrubí. Mimoto klesá povrchové napětí

vody, takže směs prolíná do pórů materiálu, které jsou při použití samotné vody těsné. Z těchto důvodů není vhodné zvyšovat obsah glykolu nad množství, které je pro zajištění optimální funkce nezbytně nutné. Běžné množství glykolu v nemrznoucí směsi se pohybuje od 40 do 50 obj. %. Pro zvýšení bodu varu můžeme mít směs s až 90 obj. % glykolu, ale s nežádoucími termickými a hydraulickými vlastnostmi teplotního média. [7]

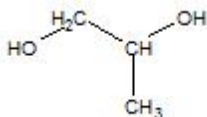
2.3.4.1 Etan-1,2-diol (etylenglykol)



Obr. 2: Struktura etylenglykolu

Je to hromadně používaný prostředek proti zamrznutí (v automobilovém průmyslu) s celkem příznivými vlastnostmi. Je nabízen s přísadami inhibitorů koroze, které by měly být vhodné i pro solární soustavy. Obsahují však i inhibitory, které jsou v solárních systémech nepotřebné. Při nižší teplotě, než je teplota tuhnutí, vytváří směs ledovou kaši, která ale nemá žádný trhací účinek (nedochází k poškození systému vlivem změny objemu). Etylenglykol je toxický (ledvinový jed), LD₅₀ u potkanů při perorálním užití je 6,1 g/kg. Z tohoto důvodu se od používání etylenglykolu u nás upouští, i když jeho prostup do pitné vody (vlivem většího tlaku vody) je málo pravděpodobný. Avšak pro solární soustavy, které neslouží k ohřevu pitné vody je použití mrazuvzdorných prostředků na bázi etylenglykolu výhodné. Na trhu je můžeme nalézt pod obchodními značkami Glythermin NF nebo Antifrogen N. [7]

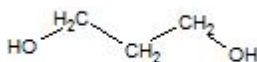
2.3.4.2 Propan-1,2-diol (1,2-propylenglykol)



Obr. 3: Struktura 1,2-propylenglykolu

Je dražší než etylenglykol, ale za to toxikologicky téměř nezávadný, protože se v organismu odbourává na kyselinu mléčnou a octovou. Viskozita propylenglykolu je vyšší (nevýhodnější), než u etylenglykolu. Při nižších teplotách se také vytváří ledová kaše bez trhavých účinků.) [7]

2.3.4.3 Propan-1,3-diol (trimetylenglykol)



Obr. 4: Struktura 1,3-propylenglykolu

Vysoká cena a limitovaná dostupnost omezovaly používání této látky. Nově patentované procesy výroby (např. proces vyvinutý společností Shell Chemicals) umožňují propan-1,3-diolu cenou i kvalitou konkurovat podobným látkám. [7]

2.4 Jednotlivé vlastností sledované u teplotnosných kapalin

V následujících kapitolách budou porovnávány běžně užívané teplotnosné látky, etylenglykol (EG) a propylenglykol (PG), s výše uvedeným propan-1,3-diolem (PDO).

2.4.1 Bod tuhnutí

Jak již bylo uvedeno, bod tuhnutí je pro celoroční provoz solárních systémů důležitou charakteristikou kapaliny. Je to teplota, při které se začnou objevovat v roztoku první krystalky. Křivka bodu tuhnutí je potom v podstatě křivkou rozpustnosti ledu v roztoku. To odpovídá teplotám, při kterých se led a voda nachází v rovnováze.

Jestliže použijeme samotnou vodu a teplota okolí by klesla pod bod tuhnutí, může vlivem zvětšování objemu během zamrzání kapaliny dojít k nevratnému poškození potrubního systému. Bod tuhnutí by tedy měl být dostatečně nízko pod běžnou pracovní teplotou a zároveň menší, než nejnižší očekávaná teplota. Přitom vlastnosti by měli být takové, aby kapalina mohla být bez obtíží čerpána potrubním systémem. Větší koncentrace aditiva snižující bod tuhnutí je možná, ale musí se zároveň sledovat další termofyzikální vlastnosti (dynamická viskozita, měrná tepelná kapacita), které by měli být co nejvíce podobné vodě. [8]

2.4.1.1 Výpočet sníženého bodu tuhnutí

Teplota tuhnutí směsi může být vyjádřena pomocí vztahu:

$$T_f = \frac{1}{\frac{1}{T_0} - \frac{R \cdot \ln(a_w)}{\Delta h_f \cdot M_w}} \quad (1)$$

kde T_f je výsledný bod tuhnutí a T_0 původní bod tuhnutí. R je univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), Δh je skupenské teplo tání [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$], a_w aktivita vody, která závisí na molekulové hmotnosti rozpuštěné látky a vody (M_i a M_w) a na množství látky rozpuštěné ve vodě (w_i):

$$a_w = \frac{1}{1 + \frac{w_i \cdot M_w}{(1 - w_i) \cdot M_i}} \quad (2)$$

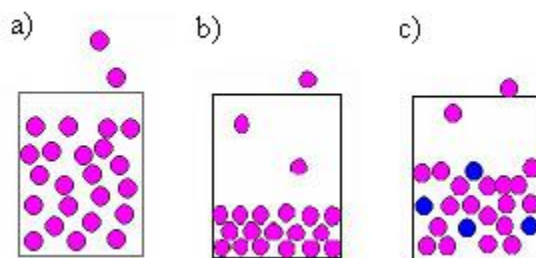
Rovnice (1) může být odvozena z Clapeyronovi rovnice použitím Raoultova zákona. V této rovnici se předpokládá, že skupenské teplo tání je nezávislé na teplotě. Předpokládaný bod tuhnutí směsi je platný jen pro zředěné roztoky a pro látky se slabou interakcí s molekulami vody (neplatí pro elektrolyty), protože nepočítá se specifickými interakcemi, mezi vodou a rozpuštěnou látkou, způsobenými různými vlastnostmi (např. polaritou nebo iontovým nábojem). [9]

2.4.1.2 Tuhnutí směsí

Pokud je souhrn identických atomů či molekul v kapalném stavu, konají náhodný konstantní pohyb. Molekuly jsou navzájem k sobě přitahovány, což je drží při sobě. Jejich vzdálenost je bližší než v plynné fázi, ale jejich tepelný pohyb je udržuje dál než ve fázi pevné. Některé molekuly však mají dostatečnou energii, aby opustili kapalnou fázi.

Jestliže několik shodných molekul tuhne, tak jsou sice stále v pohybu, avšak protože jsou chladnější z důvodu odebrání energie, nepohybují se tak moc, jak ve fázi kapalně. Pohyb je dokonce tak pomalý, a mají tak málo energie, že přitažlivé síly mezi nimi převládnu nad energií tepelného pohybu částic a molekuly se shlukují. Přesto mají některé molekuly stále dost energie, aby mohli přejít do plynné fáze.

Jestli je ale v čisté kapalině (v našem případě je to voda) rozpuštěna jiná látka (EG, PG popř. PDO) a okolní teplota je snížena na teplotu tuhnutí vody, kapalina nebude mrznout. Rozpuštěné částice naruší shlukování molekul vody do pravidelného uspořádání a tím zabrání vzniku pevné fáze. Systém musí být ochlazen na nižší teplotu (musí být odebráno více energie) aby došlo k tuhnutí. Tento jev se nazývá snižování bodu tuhnutí a jedná se o koligativní vlastnost. To znamená, že závisí pouze na množství částic (počet molů) a ne na identitě částic. [10]



Obr. 5: Znázornění uspořádání částic
kapalná fáze b) pevná fáze (po ztuhnutí) c) narušení pravidelné struktury rozpuštěnou látkou (snížení bodu tuhnutí)

2.4.1.3 Závislost bodu tuhnutí na typu a množství glykolu

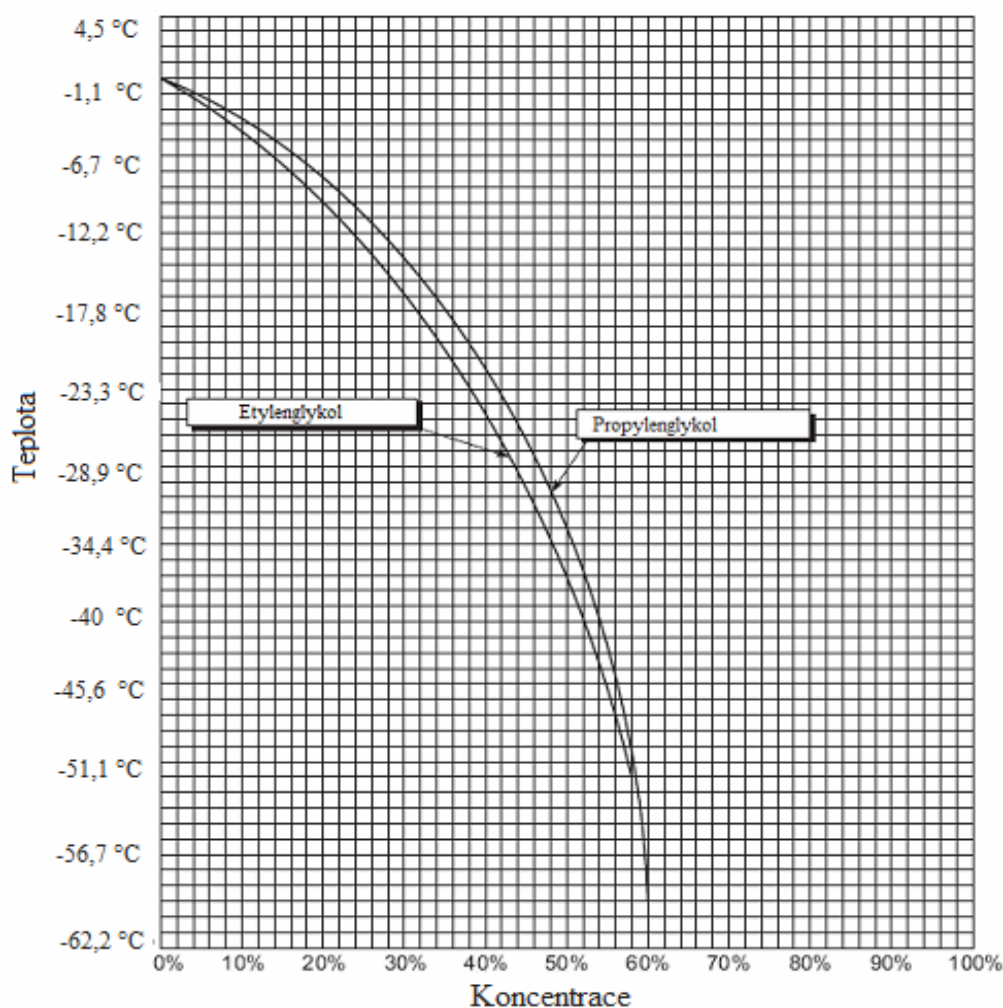
Všechny tři sledované kapaliny (EG, PG, PDO) efektivně snižují bod tuhnutí. Smíchání čisté vody s jednou ze zmíněných látek vede ke snížení teploty tuhnutí jak u vody, tak i u glykolů. To znamená, že je možné namíchat roztoky o teplotě tuhnutí $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (čistá voda) až po eutektický bod, což je nejnižší teplota tuhnutí, která může být správným poměrem vody a glykolu dosažena. V našich podnebních podmínkách je ovšem zbytečné používat směsi o teplotě tuhnutí menší jak $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na obrázku 5 je porovnání účinnosti EG a PG jako depresoru bodu tuhnutí. Mezi těmito dvěma látkami není velký rozdíl, avšak EG se jeví jako efektivnější, protože na dosažení stejného bodu tuhnutí je potřeba menší množství aditiva. Ten stejný výsledek lze najít v tabulce 1, kde jsou uvedeny množství glykolu, které je třeba mít ve směsi, aby byla teplota tuhnutí minimální. Jsou zde pro porovnání i hodnoty hmotnostních koncentrací potřebné na snížení bodu tuhnutí na $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Výhodnější pro snížení bodu tuhnutí se jeví propan-1,3-diol. Nejnižší bod tuhnutí může být až $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$ a na snížení hodnoty $T_f = -15\text{ }^{\circ}\text{C}$ stačí hmotnostní koncentrace pouze 15 hm%, což je téměř poloviční množství oproti EG nebo PG.

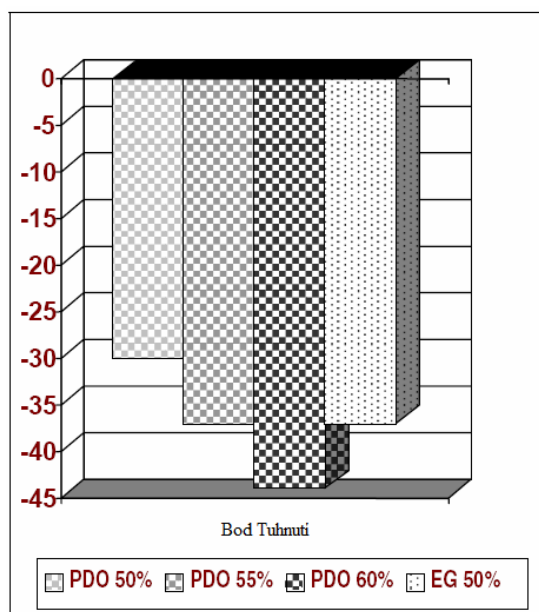
Tab. 1: Srovnání EG, PG a PDO podle schopnosti snížit teplotu tuhnutí [8, 11]

Látka	Bod tuhnutí čisté látky	Eutektický bod /množství [hm%]	Množství na dosažení $T_f = -15\text{ °C}$
Etylenglykol (EG)	-13 °C	-51 °C/57 hm%	30,5 hm%
Propylenglykol (PG)	-59 °C	-50 °C/60 hm%	32,9 hm%
Propan-1,3-diol (PDO)	-27 °C	-67 °C/36 hm%	15 hm%



Obr. 6: Závislost bodu tuhnutí směsi na hmotnostní koncentraci u EG a PG [13]

Další srovnání je na obrázku 6. Je zde porovnávána efektivita snížení bodu tuhnutí mezi propan-1,3-diolem a etylenglykolem. Z něj vyplývá, že PDO o hmotnostní koncentraci 55 % zajišťuje stejnou ochranu proti zamrznání jako EG o hmotnostní koncentraci 50 %.



Obr. 7: Srovnání PDO a EG vzhledem ke schopnosti snížit bod tuhnutí [13]

2.4.1.4 Rovnovážný diagram systému propan-1,3-diol – voda

Propan-1,3-diol oproti propylenglykolu krystalizuje. Jeho molekula je symetrická, takže se objevují jen konformační izomery. Na druhou stranu propylenglykol tvoří racemickou směs dvou enantiomerů. Přítomnost těchto optických izomerů brání vzniku krystalizačních jader nebo růstu krystalů, proto krystalizace u propan-1,2-diolu nebyla pozorována.

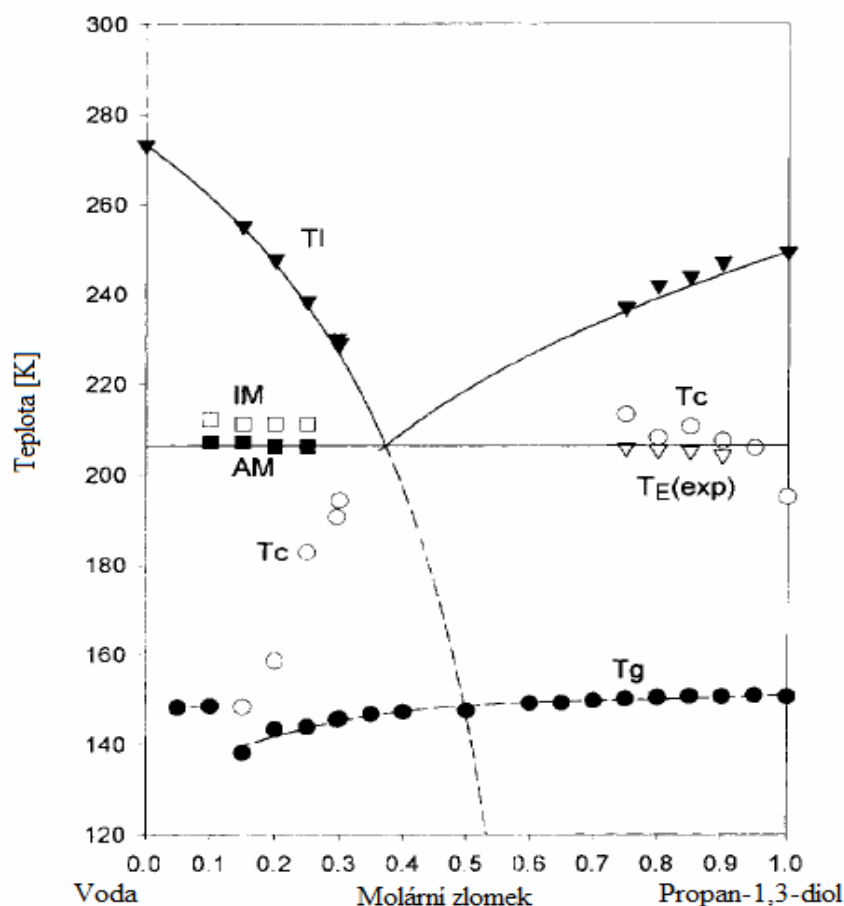
Obrázek číslo 6 znázorňuje rozdílné tepelné chování v závislosti na molárním zlomku propan-1,3-diolu (x):

$0,75 \leq x \leq 0,95$: ochlazené roztoky vykazují vznik amorfni ledové kaše, krystalizaci a rozpouštění (kvůli rovnováze mezi pevnou a kapalnou fází). Avšak krystalizace celého vzorku se neuskuteční. Při zvyšování teploty se projeví tání eutektika ($T_E \approx -67^\circ\text{C}$) a následuje rozpouštění.

$0,3 < x < 0,75$: Tyto roztoky pouze tvoří amorfni ledovou kaši. Nebyl pozorován žádný náznak krystalizace.

$0,1 < x < 0,3$: Ochlazené roztoky opět vykazují vznik amorfni ledové kaše, krystalizaci a následné rozpouštění. Při chlazení se projeví pouze krystalizace vody.

$0 < x < 0,1$: U těchto roztoků se vytváří zbytková ledová kaše a dochází k jejímu rozpouštění. To znamená, že voda tuhne v rovnováze se zbytkovou kapalinou, jejíž odpovídající body opisují křivku tuhnutí (plná čára na obr. 6). Pro teploty nacházející se pod eutektickým bodem leží odpovídající body na metastabilní křivce tuhnutí (čerchovaná čára na obr. 6). [13]



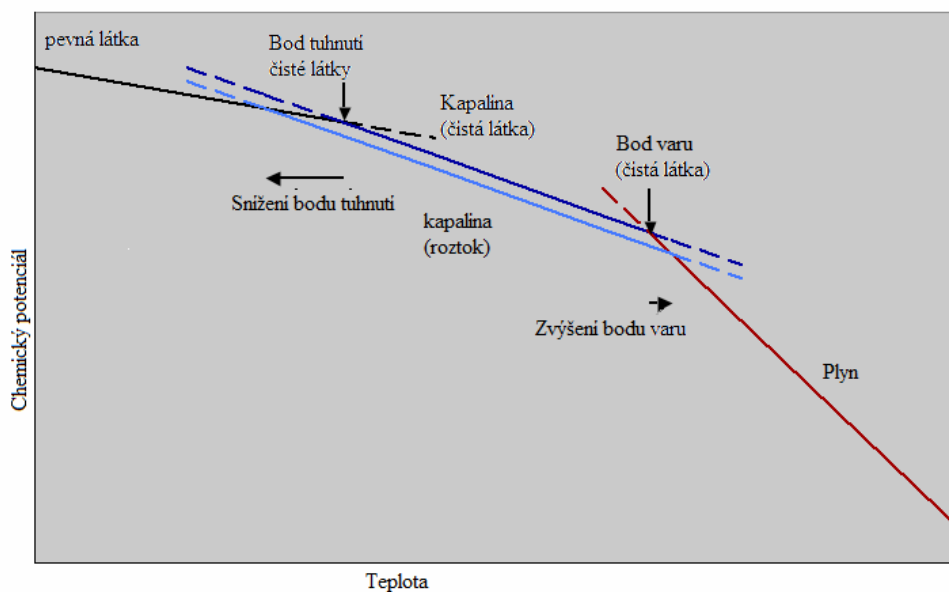
Obr. 8: Rovnovázný diagram systému propan-1,3-diol – voda [13]

Z uvedených porovnání je možné usoudit, že nemrznoucí vlastnosti PDO jsou přijatelné. Ve skutečnosti 50% roztok PDO poskytuje prevenci proti tuhnutí ve většině geografických míst. [14]

2.4.2 Bod varu

2.4.2.1 Zvýšení bodu varu

Bod varu je stejně jako bod tuhnutí koligativní vlastnost. Princip může být vysvětlen pomocí chemického potenciálu. Při bodu varu je chemický potenciál kapaliny a plynné fáze stejný a závisí na teplotě. Pokud má jedna fáze (při jiné teplotě než je teplota varu) nižší chemický potenciál než fáze druhá, tak je potom energeticky přijatelnější. A pokud je k rozpouštědлу přidána netěkavá látka (její chemický potenciál se nemění), je zředěním snížen chemický potenciál rozpouštědla. Pak tedy na dosažení rovnováhy (dosažení bodu varu) musí být roztok ohřán na vyšší teplotu. Tímto způsobem je zvýšen bod varu. [15] Graficky je spojení chemického potenciálu a bodu varu znázorněno na obrázku 9.



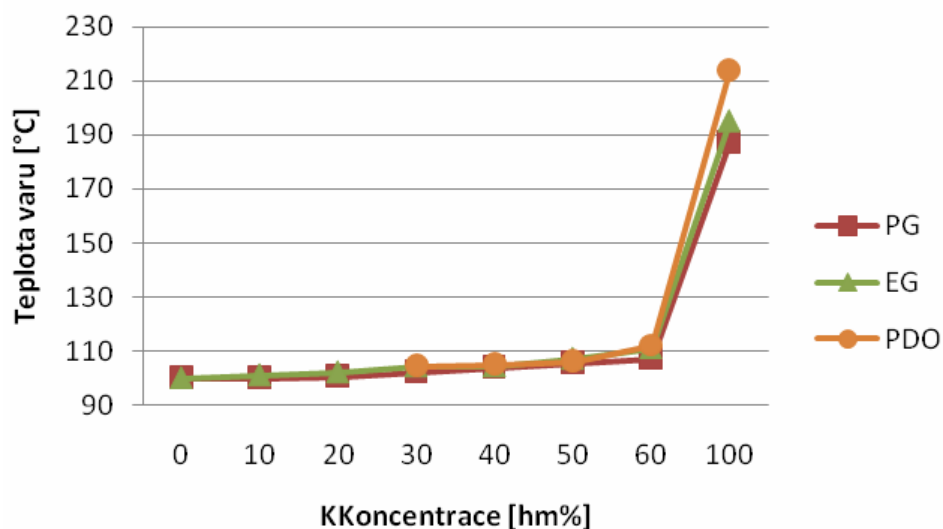
Obr. 9: Závislost chemického potenciálu na teplotě [16]

2.4.2.2 Porovnání bodu varu glykolů a jejich vodných roztoků

Nejvyšší teplotu varu má PDO (viz tab. 2). Pokud ale porovnáme teploty varu glykolů pro různé koncentrace, zjistíme, že jsou velice podobné a větší rozdíl nastává až při velkém množství aditiva ve směsi (obr. 10). Všechny porovnávané látky zvyšují teplotu varu směsi glykol/voda. Efektivní změna bodu varu však nastává až při vyšších koncentracích. Ty ale nemůžou být použity, protože kapalina je pak příliš viskózní a pohyb kapaliny by byl příliš energeticky náročný.

Tab. 2: Porovnání teplot varu čistých glykolů [12, 17]

látky	Bod varu čisté látky [°C]
Voda	100
Etylenglykol (EG)	195
Propylenglykol (PG)	187,6
Propan-1,3-diol (PDO)	214



Obr. 10: Závislost teploty varu na koncebntraci PG, EG a PDO [17-19]

2.4.3 Viskozita

2.4.3.1 Výpočet viskozitního koeficientu

Viskozita je mírou tření v proudící tekutině. Lze ji chápat jako posouvání rovnoběžných vrstev kapaliny, při němž se uplatňuje vnitřní tření mezi těmito vrstvami. Viskozita je charakterizována koeficientem η , jehož význam plyne ze vztahu (3). Čím vyšší je hodnota η , tím pomaleji se tekutina pohybuje.

$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dx}, \quad (3)$$

kde F [N] je síla působící mezi rovnoběžnými vrstvami kapaliny o stykové ploše S [m²], dx [m] vzdálenost mezi vrstvami a dv [m.s⁻¹] je rozdíl rychlosti sousedních vrstev.

Na vnitřním tření závisí objem kapaliny V [m³], který proteče kapilární trubicí o délce L [m], poloměru r [m] za čas t [s] při tlakovém spádu Δp [Pa]. Vztah odvodil Poiseuille z představy, že kapalina proudí trubicí v koaxiálních válcových vrstvách. Poiseuilleovu rovnici pro výpočet viskozity lze psát jako: [19]

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \Delta p}{8VL} \cdot t \quad (4)$$

Viskozita kapalin velmi málo roste s tlakem, ale s teplotou se mění poměrně značně. Na rozdíl od plynů nevrůstá její hodnota s druhou odmocninou z absolutní teploty, ale naopak klesá. Důvod je ten, že se molekuly kapaliny při nižších teplotách shlukují a zvyšují tak vnitřní tření. Teplotní závislost lze vyjádřit empirickým vztahem:

$$\log \eta = A + BT^{-1}, \quad (5)$$

kde A , B jsou individuální konstanty pro každou kapalinu.

Je definována i viskozita označovaná jako kinematická viskozita ν [m².s⁻¹], která v sobě zahrnuje i hustotu látky. Lze vyjádřit jako podíl dynamické viskozity a hustoty: [20]

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (6)$$

2.4.3.2 Viskozita a hydraulické tlakové ztráty

Na tlakových ztrátách vzniklých v potrubí přímo závisí spotřeba elektrické energie. Pokud by tlakové ztráty byly příliš velké, mohly by ovlivnit celkovou ekonomickou návratnost systému. Jednou z veličin, které mají vliv na celkové tlakové ztráty je viskozita použité kapaliny. Obecná závislost tlakových ztrát se dá vyjádřit několika vztahy:

$$\Delta p_\lambda = \lambda \frac{l}{d} \cdot \frac{w^2}{2} \cdot \rho, \quad (7)$$

kde w [m.s⁻¹] je rychlost proudění teplotnosné látky v potrubí, ρ [kg.m⁻³] je hustota teplotnosné látky, d [m] je vnitřní průměr potrubí, l [m] je délka potrubí a λ [1] je součinitel třecí ztráty. Pro oblast laminárního proudění ($Re < 2300$), které využívají soustavy s nízkým průtokem (10-20 l/h/m² kolektorové plochy – tzv. low-flow soustavy) se stanoví ze vztahu:

$$\lambda = \frac{64}{Re}. \quad (8)$$

Součinitel třecí ztráty v laminární oblasti není závislý na drsnosti potrubí, ale pouze na hodnotě Reynoldsova čísla:

$$Re = \frac{w \cdot d}{\nu} \quad (9)$$

Pro přechodovou a turbulentní oblast ($Re > 2300$), které naopak využívají soustavy s vysokým průtokem ($70\text{--}100 \text{ l/h/m}^2$ kolektorové plochy – tzv. high-flow soustavy) se λ stanoví iteračním výpočtem podle obecného Colebrookova vztahu:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = -2 \cdot \log \left(\frac{2,51}{Re \cdot \sqrt{\lambda}} + \frac{k}{3,72 \cdot d} \right), \quad (10)$$

kde k [m] je absolutní drsnost potrubí. Pro měděné potrubí, z kterého zkonstruována většina solárního systému, je hodnota k rovna $0,0063 \text{ mm}$. Z uvedených vztahů je vidět závislost mezi viskozitou a tlakovými ztrátami. Čím větší viskozita, tím bude hodnota Reynoldsova čísla menší. A se zmenšujícím se Re roste hodnota součinitele třecí ztráty, který je přímo úměrný tlakové ztrátě. [21]

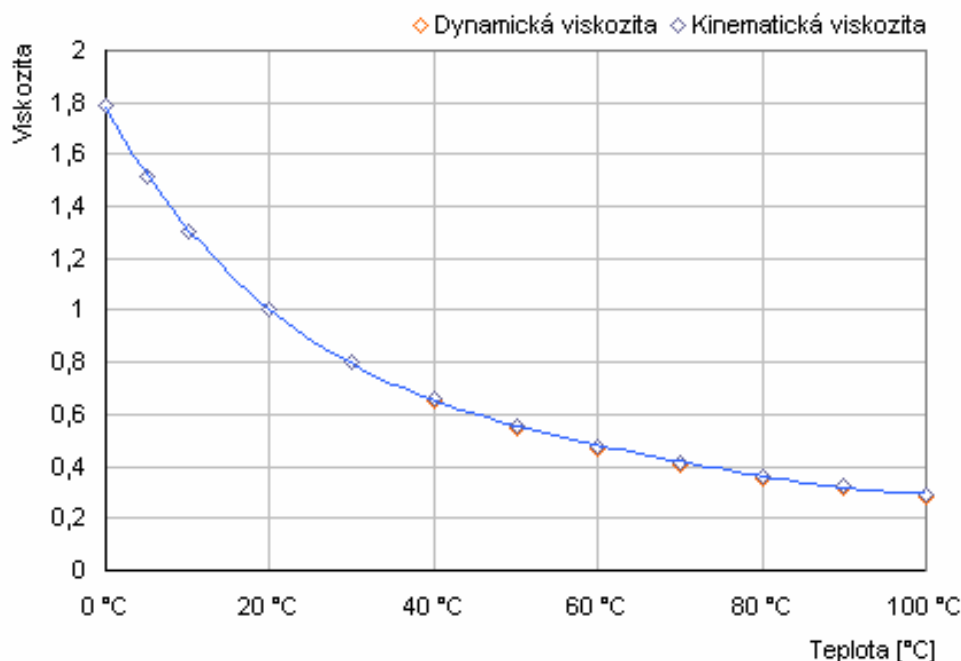
2.4.3.3 Srovnání viskozity etylenglykolu, propylenglykolu a propan-1,3-diolu

Pro teplotnosnou kapalinu v solární soustavě by bylo ideální, kdyby hodnota viskozity byla stejná jako viskozita vody. Bohužel voda, kvůli výše uvedeným důvodům být použita nemůže. EG, PG a PDO mají hodnotu viskozity relativně odlišnou od vody (viz tabulka 2). I proto je viskozita jeden z důvodů, proč se běžně používají směsi glykolu a vody. V následující tabulce je vidět porovnání viskozit čistých glykolů a vody. Jelikož viskozita je závislá na teplotě, jsou hodnoty uvedeny pro stejnou teplotu a to 25°C .

Tab. 3: Srovnání viskozit EG, PG a PDO [22, 23]

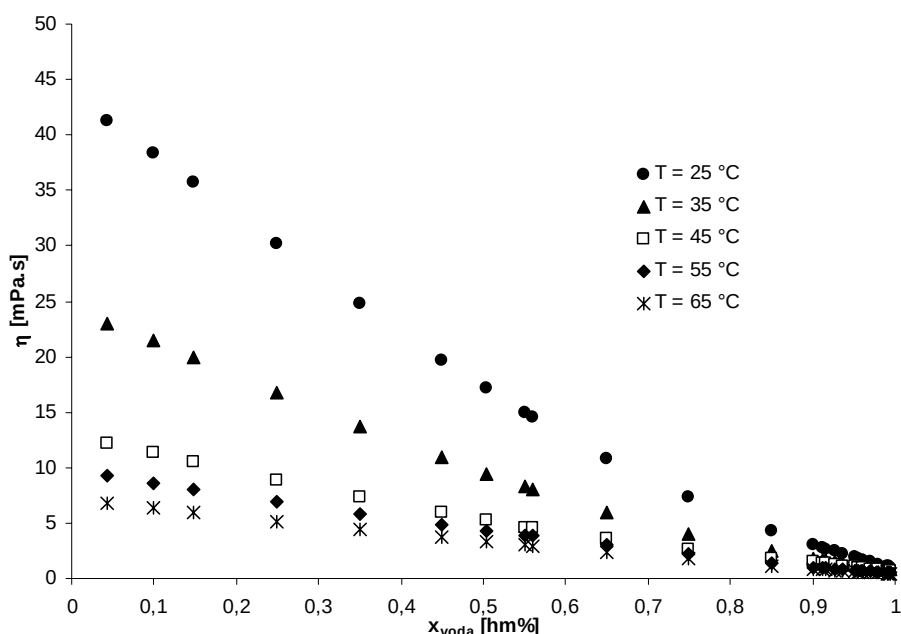
Látka	Dynamická viskozita [mPa.s]
Voda	0,8937
Etylenglykol	16,1
Propylenglykol	40,4
Propan-1,3-diol	40,1

V předešlé kapitole bylo zmíněno, že viskozita je závislá na teplotě. Tuto závislost vystihuje obrázek 11. Je vidět že hodnoty kinematické i dynamické viskozity se od sebe liší jen velice nepatrně.

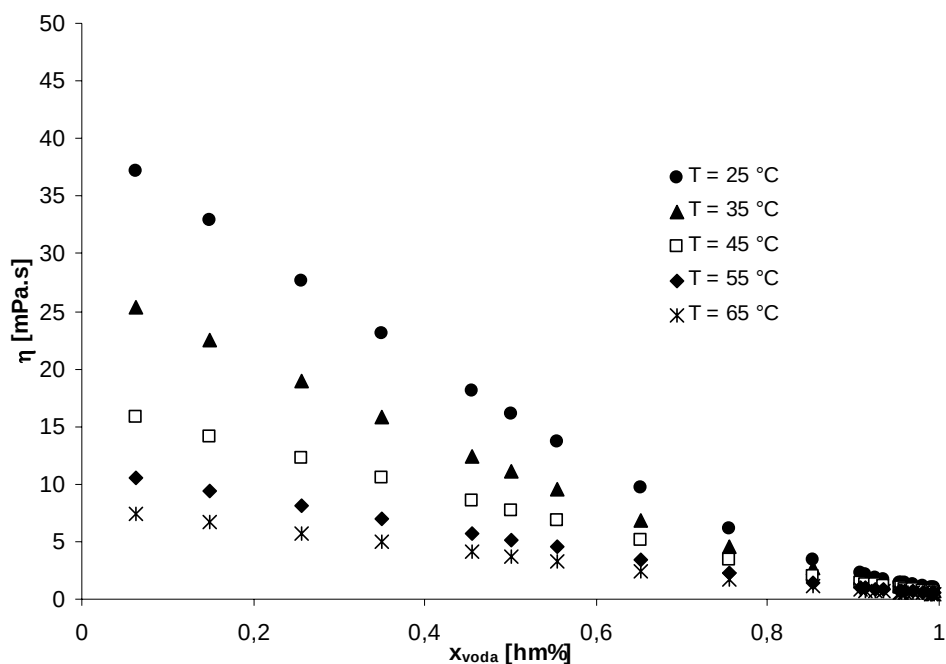


Obr. 11: Závislost viskozity vody na teplotě [23]

Viskozita je také samozřejmě závislá na množství glykolu rozpuštěného ve vodě. Čím více glykolu bude v roztoku, tím bude větší dynamická viskozita a tím také bude potřeba dodat více energie na překonání tlakových ztrát. Proto koncentrace glykolu musí být zvolena tak, aby směs měla dostatečně nízký bod tuhnutí a zároveň aby nebyla příliš viskózní. Závislost dynamické viskozity na hmotnostní koncentraci glykolu je znázorněna na obrázcích 12 a 13. Data jsou vybrány pro několik různých teplot, takže zároveň lze pozorovat a porovnat pokles viskozity glykolů s teplotou. [22]



Obr. 12: Závislost dynamické viskozity propylenglykolu na koncentraci při různých teplotách [22]



Obr. 13: Závislost dynamické viskozity propan-1,3-diolu na koncentraci při různých teplotách [22]

Průběhy jednotlivých závislostí PG a PDO jsou velice podobné. Přesto z uvedeného srovnání vychází lépe PDO, jehož nárůst viskozity s poklesem teploty není tak strmý jako u PG. Pokud bychom nebrali v úvahu ostatní vlastnosti, EG by byl nejvhodnější kapalinou pro přípravu směsi do solárního systému. Viskozita dnes nejčastěji používaného PG je srovnatelná se zkoumaným PDO. Proto můžeme říct, že viskozita není překážkou při návrhu teplosměsné směsi na základě PDO.

2.4.4 Tepelná kapacita

2.4.4.1 Obecný úvod

Tepelná kapacita je matematicky definována jako poměr množství tepla přidaného do systému, k odpovídajícímu zvýšení teploty. Její hodnota tedy vypovídá o ohřívané látce. Čím je tepelná kapacita vyšší, tím bude potřeba více tepla na ohřátí. Podle druhu děje rozlišujeme tepelnou kapacitu na izochorickou C_V (objem je konstantní) a izobarickou C_P (tlak je konstantní). Jednotkou je $[J.K^{-1}]$. Zapsat ji lze pomocí vztahu:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p \quad C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V \quad (11)$$

Tepelná kapacita nezávisí pouze na teplotě (jak je vidět ze vztahu 11), ale taky na množství ohřívané látky (je to extenzivní veličina). Pro eliminaci této vlastnosti byly zavedeny molární a měrné tepelné kapacity. Jsou to tepelné kapacity vztaženy na 1 mol, resp. 1 kg látky.

$$c_p = \frac{C_p}{n} \quad \text{nebo} \quad c_V = \frac{C_V}{m}, \quad (12)$$

kde n je látkové množství [mol] a m je hmotnost [kg]. [24]

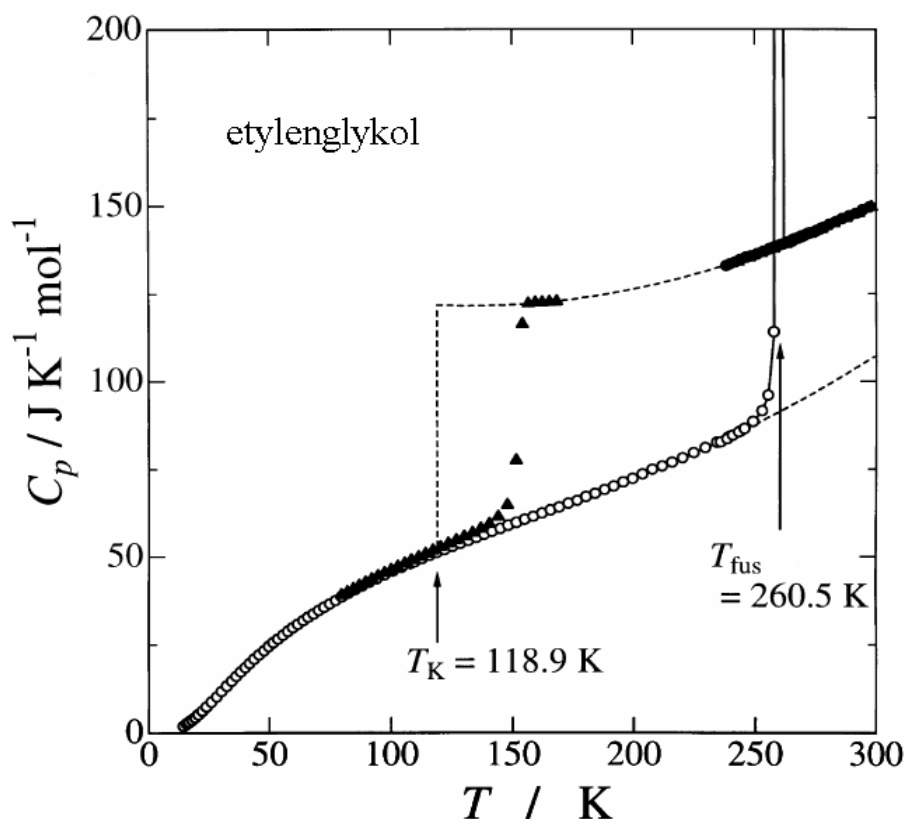
2.4.4.2 Porovnání tepelných kapacit glykolů

Na obrázcích 14 a 15 je znázorněna závislost molární tepelné kapacity na teplotě pro EG a PDO. Data jsou měřeny od teploty -260 °C až po 27 °C . Grafy mají pouze ilustrativní charakter, protože ve většině případů solárních soustav se nesetkáme s teplotou nižší než 40 °C . Nicméně je vidět, že v kapalném skupenství je tepelná kapacita PDO větší než tepelná kapacita EG. Z důvodu tání se objevuje velký endotermický pík při teplotě 13 °C pro EG a -25 °C pro PDO. [25]

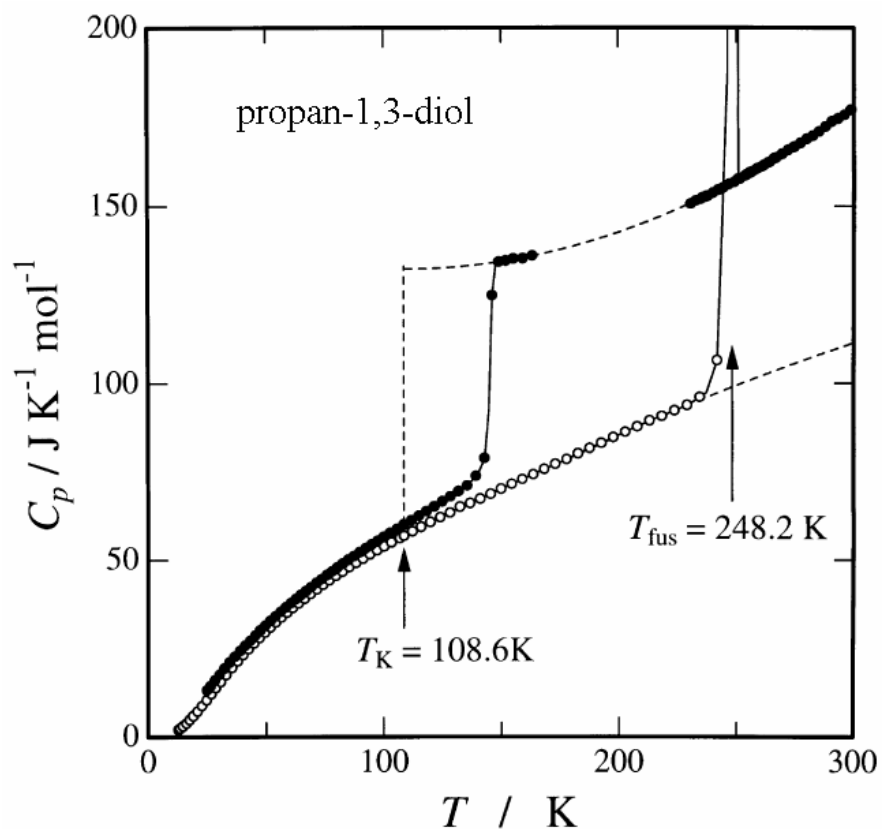
Na dalších dvou obrázcích (obr. 16 a 17) jsou uvedeny závislosti EG a PG pro různé koncentrované vodné roztoky. U obou glykolů obecně platí, že čím je roztok koncentrovanější, tím strměji roste s teplotou jeho tepelná kapacita. Ze srovnání těchto grafů pak lze říct, že vodné roztoky PG mají při všech teplotách vyšší měrnou tepelnou kapacitu. V tabulce 3 jsou uvedeny hodnoty molárních tepelných kapacit čistých látek.

Tab. 4: molární tepelné kapacity EG, PG a PDO [25]

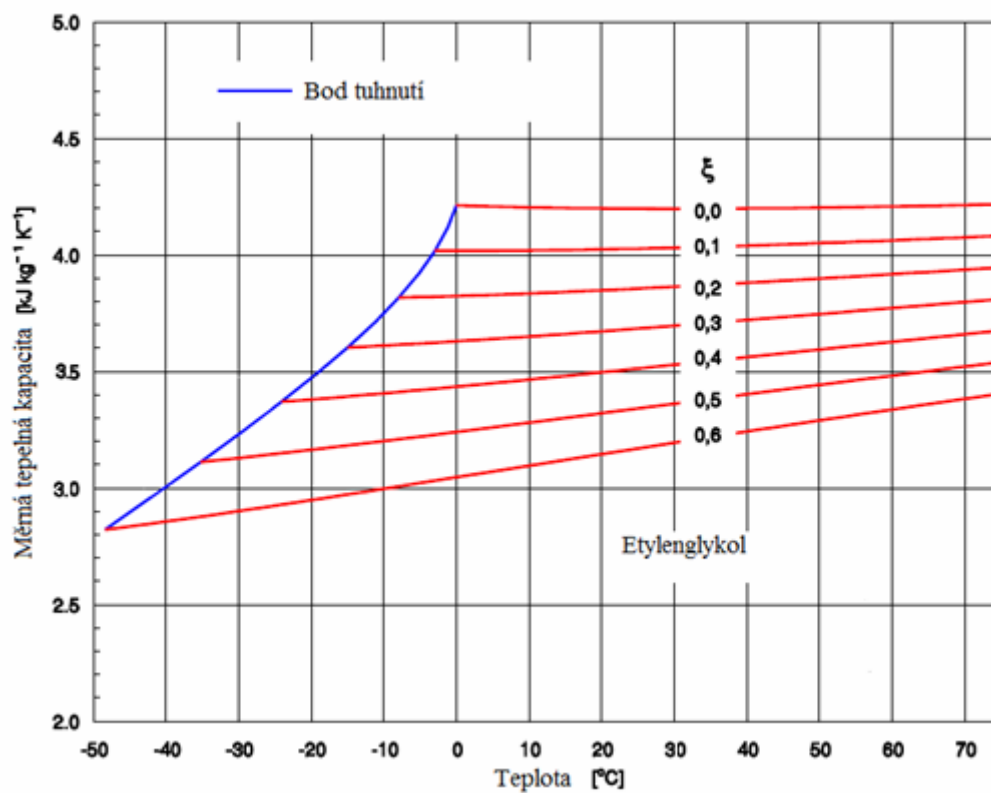
Látka	Molární tepelná kapacita [J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]
Voda	4200
Etylenglykol	187,0
Propylenglykol	287,1
Propan-1,3-diol	254,5



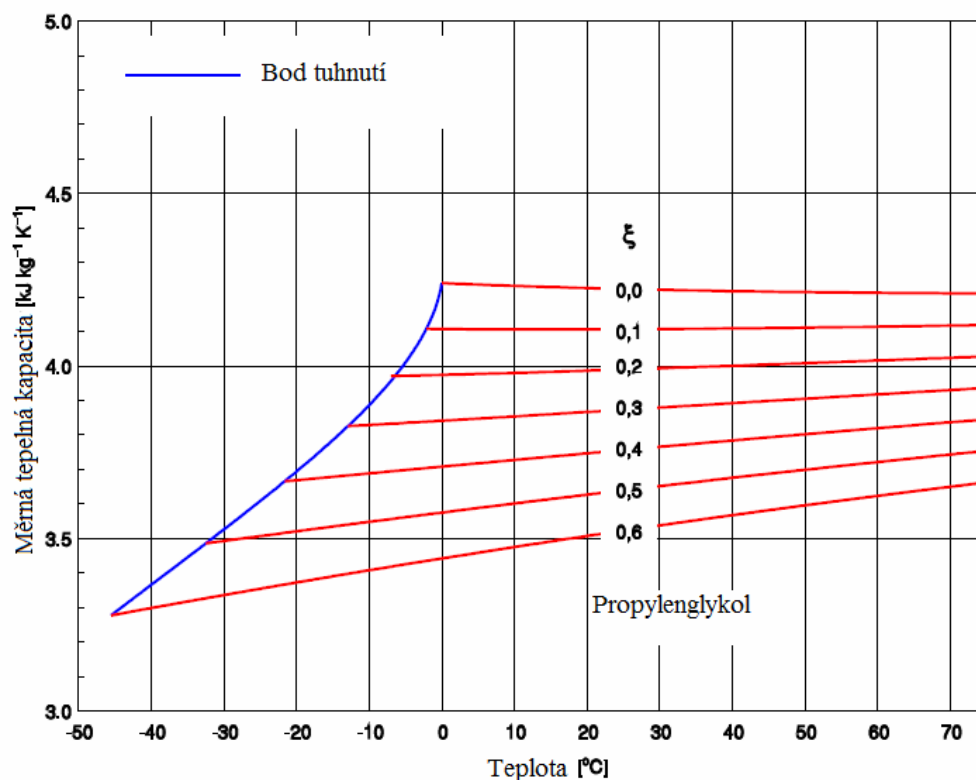
Obr. 14: Závislost molární tepelné kapacity EG na teplotě; ○ - krystalický, ● - kapalný, ▲ - ledová kaše [25]



Obr. 15: Závislost molární tepelné kapacity PDO na teplotě; $\circ$ – krystalický, $\bullet$ – kapalný [25]



Obr. 16: Závislost měrné tepelné kapacity na teplotě pro různé koncentrace EG [26]



Obr. 17: Závislost měrné tepelné kapacity na teplotě pro různé koncentrace PG [26]

Z hlediska tepelné kapacity se jeví jako nejlepší propylenglykol. Vlastnostem vody se sice příliš nepřibližuje, ale jeho hodnota molární tepelné kapacity je z porovnávaných látek největší. Nepříliš výrazně se od hodnot PG liší PDO. Jeho měrná tepelná kapacita vodných roztoků je sice nižší, ale je stále mnohem větší než hodnota EG. Je tedy možné říct, že PDO má svou tepelnou kapacitu vhodnou pro použití v solárních systémech.

2.4.5 Toxicita a biodegradabilita

Toxicita kapaliny používané v solárních systémech je jedním z hlavních parametrů, které se sledují při vybírání vhodné kapaliny. Všechny tři uvažované glykoly jsou relativně netoxické, přesto se od užívání EG upouští a téměř všude jej nahrazuje PG. U solárních systémů, které neslouží pro ohřev pitné vody je stále výhodnější aplikace EG. V následujících kapitolách budou probrány toxicity třech studovaných látek a jejich porovnání.

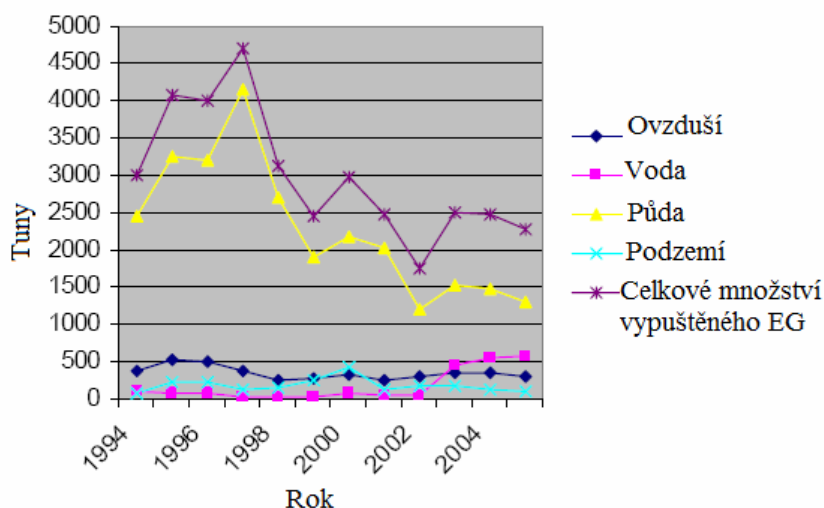
2.4.5.1 Toxicita a biodegradabilita etylenglykolu

Etylenglykol není persistentní ve vzduchu, vodě ani v půdě a neakumuluje se v organismu. Jeho toxicita je relativně nízká. Způsobuje u organismů škodlivý efekt jen ve vysokých dávkách nebo koncentracích. [27]

Výskyt a použití

EG má širší rozsah využití. Používá se nejen jako nemrznoucí směs v automobilovém průmyslu (obsah EG se pohybuje od 40 do 60 %), ale také při výrobě polyethylentereftalátu

(PET láhve) nebo polyesterových vláken a filmů. Dále se používá například jako rozmrazovací směs na letištích, teplonosná, chladicí nebo hydraulická kapalina. Podle studie [27] se z každého litru nemrznoucí směsi na bázi EG použité v automobilech dostane 0,87 g do životního prostředí a zhruba 39 % skončí v odpadních stokách. EG má nízký tlak par (0,092 mmHg při 25 °C) a Henryho konstantu ($6,0 \times 10^{-8} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Proto se očekává, že přestup do ovzduší z půdy je minimální a z vody dokonce zanedbatelný. Největší podíl uvolněného EG je v půdě (obr. 18). Plynná fáze EG je velmi rychle oxidována fotochemicky vzniklými hydroxylovými radikály a jeho poločas rozpadu je okolo 50 hodin. Tudíž expozice inhalací větší části populace není předpokládána. [28]



Obr. 18: Rozložení EG v životním prostředí (Kanada) [27]

Rychlost transportu EG v několika druzích půdy byla stanovena na 4 až 27 cm za 12 hodin. Primární způsob odstraňování EG ve vodě i v půdě je biodegradace. Pokud děj probíhá za aerobních podmínek, je degradace kompletní za několik dní. Při anaerobních podmínkách trvá biodegradace o několik dní déle. Podle ATSDR [29] byl stanoven poločas rozpadu EG za aerobních podmínek ve vodě na 2 až 12 dní, za anaerobních podmínek ve vodě na 8 až 48 dní, 0,3 až 3,5 dní v atmosféře a 0,2 až 0,9 dní v půdě. Nízký koeficient oktanol/voda a biokoncentrační faktory měřené u několika organismů naznačují nízkou tendenci k bioakumulaci. Takže expozice etylenglykolem během přijímání potravy (ryb nebo jiných organismů) není významná. [30]

Akutní toxicita

Absorpce EG je možná několika způsoby: orálně, dermálně nebo inhalací. Nejnebezpečnější formou přijetí látky do organismu je orální požití. Bylo zaznamenáno dokonce několik případů úmrtí po požití určité dávky EG. Letální dávka per orálně byla stanovena na 1400 až 1600 mg/kg. Takle hodnota je však nejistá, protože zjistit přesnou dávku, která se dostala do organismu je velmi složité.

Toxicita spojená s akutní orální expozicí EG je charakterizována třemi fázemi, které se mohou navzájem překrývat. Smrtelné následky se mohou objevit v kterémkoliv stádiu. Fáze I nastává po 30 minutách a trvá 12 hodin po požití. Primární příznaky jsou utlumení centrálního nervového systému (CNS) a gastro-intestinální potíže. Někdy se objevuje opilost a podle dávky i ataxie, nezřetelná mluva, ospalost a křeče. Od 12 do 72 hodin po expozici nastává fáze II, která je charakteristická kardiopulmonárními problémy. Ty mohou být např.

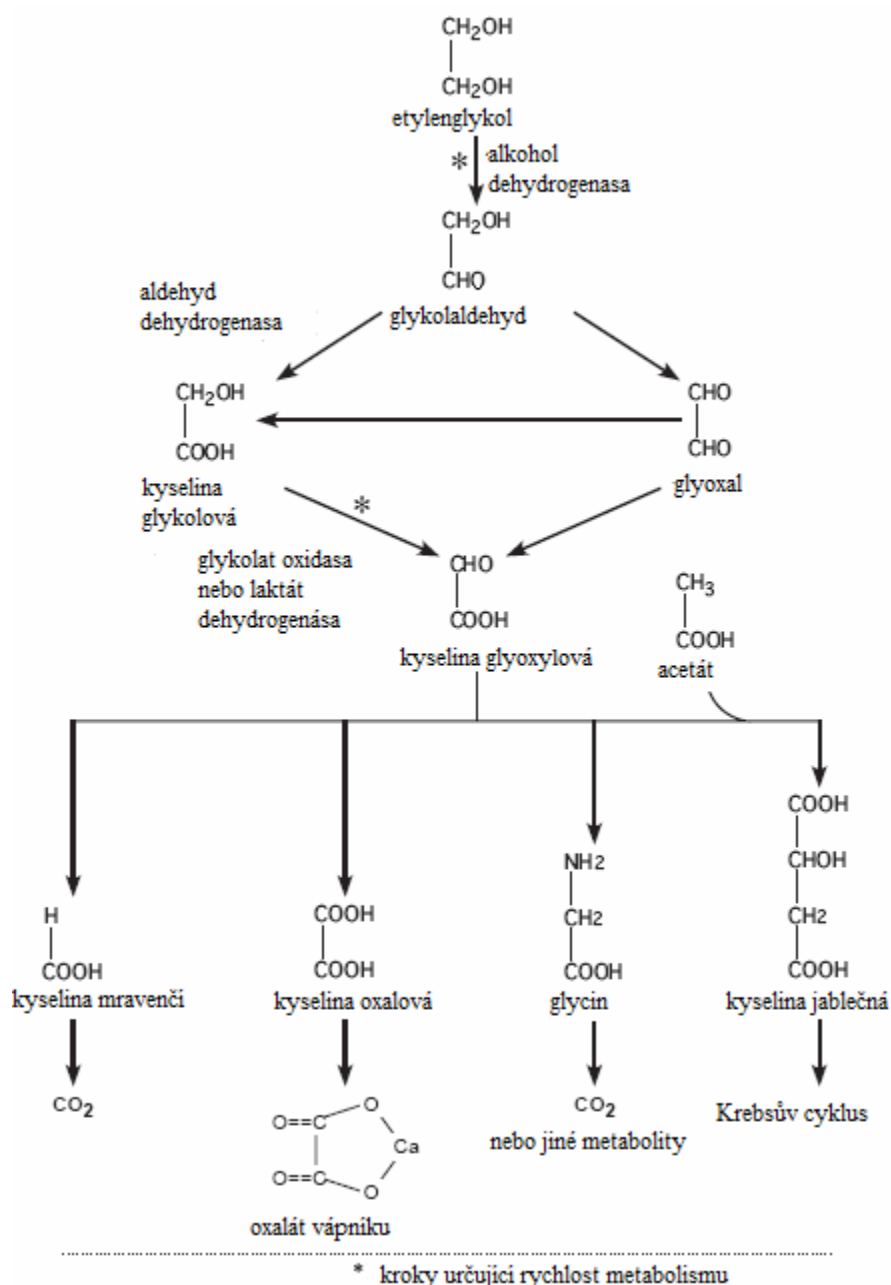
zrychlený dech, tachykardie, cyanóza, plicní edém nebo srdeční selhání. Během II. stádia dochází k metabolické acidóze, což má za následek snížení pH krve a hladinu uhličitánů, což je příčinou výše zmíněných příznaků. Druhou možností výskytu těchto příznaků může být hypokalcémie (nedostatek vápníku způsobený vázáním vápníku na oxalát). III. Fáze trvá od 24 do 72 hodin po pozření a je charakteristická ledvinovou toxicitou. Hlavním faktorem selhání ledvin je nejspíš depozice krystalů oxalátu vápníku v ledvinách. Symptomy třetí fáze bývají bolest v boku, polyurie následována oligurií. Někdy nastává zhruba po 6 dnech fáze IV, během které bývají poškozeny kraniální nervy. V ní se objevují neurologické symptomy, jako hluchota nebo paralýza obličeje. [31]

Chronická toxicita

Informace o chronické toxicitě EG u lidí jsou limitované a není příliš mnoho literatury, která by se zabývala o tuto problematiku. Mnohem více je prozkoumána akutní toxicita. V jedné kontrolované studii [32] bylo vystaveno nepřetržitě 19 vězňů etylenglykolu v podobě aerosolu. Vězni inhalovali aerosol 20 – 22 hodin denně po dobu 30 dní. Denní koncentrace EG byla 3 – 67 mg/m³ a rozměr glykolových kapek 1 – 5 mikronů. Následkem byla sice určitá koncentrace EG v moči a krevní plazmě (0,021 – 0,077 mg/ml), ale nebyly pozorovány významnější změny ve složení moči a krve (včetně obsahu dusíku, kreatinu a pH plasmy). Také žádné odchylky od srdeční a mozkové funkce nebo normálního chování nebyly pozorovány.

Metabolismus

Obrázek 19 naznačuje, jakými směry může být EG odbouráván. Tento metabolismus je velmi podobný u lidí, opic, psů, králíků krys i myší. Rychlost odbourávání je závislá na koncentraci dvou enzymů, a to alkohol dehydrogenázy a glykolát oxidázy (popř. laktát dehydrogenázy). Hlavními výslednými produkty eliminace jsou vydechovaný oxid uhličitý a v moči etylenglykol a kyselina glykolová. Poločas rozpadu EG v lidském těle je 2,5 – 8,4 h. pokud bereme v úvahu i zbytkové množství ve tkáních a moči, tak poločas rozpadu je 24-48 h. Složitější je stanovit poločas rozpadu, pokud je podáno antidotum. V případě EG je to etanol. Ten je přednostně zapojen do metabolismu, takže větší množství EG je v nezměněné formě vyloučeno močí. [28]



Obr. 19: Metabolismus etylenglykolu [28]

2.4.5.2 Toxicita a biodegradabilita propylenglykolu

PG není významně toxický. Je obecně uznáván jako bezpečný, avšak vysoká akutní dávka může způsobit škodlivý účinek.

Výskyt a použití

PG se používá v mnoha odvětvích. Je to meziprodukt při výrobě polyesterových pryskyřic, je součástí kosmetických produktů, farmaceutik a dokonce i potravin. Dále je obsažen v kapalných detergentech, rozmrazovacích a nemrzoucích směsích a ve zvlhčovačích tabáku. PG je také používán při výrobě plastifikátorů (např.: 1,2-propylendiamin).

PG je vypouštěn do životního prostředí z průmyslových zdrojů a ze spotřebních produktů obsahujících tuto chemikálii. PG je neomezeně mísitelný s vodou a má vysoký potenciál prosakovat do podzemní vody. Jeho biodegradabilita je však poměrně rychlá. Poločas roz-

padu PG byl stanoven na 1 – 4 dny za aerobních podmínek a 3 – 5 dní za anaerobních podmínek [29]. Při vyšších koncentracích PG v půdě závisí rychlost odbourávání pouze na teplotě. Průměrná rychlost degradace při 25 °C je 66 – 93 mg/kg půdy/den, při 8 °C klesla tato hodnota na 20 – 27 mg/kg půdy/den a jen 2,3 – 4,5 mg/kg půdy/den při –2 °C. Výskyt PG v ovzduší se kvůli vysoké rozpustnosti a nízkému tlaku par nepředpokládá. Pokud je z důvodu vysokých teplot uvolněn do atmosféry, bude se nacházet pouze v plynné fázi a bude rychle podstupovat rychlé fotochemické oxidaci. Poločas rozpadu v ovzduší je odhadnut na 20 – 32 hodin.

Expozice propylenglykolem může být dermálního charakteru z běžně prodávaných přípravků, jako jsou kosmetické doplňky, nemrznoucí a chladicí kapaliny nebo farmaceutické krémy. Orální expozice může nastat po požití PG jako aditiva v potravinách nebo tabákových výrobcích. V Japonsku byla stanovena průměrná denní orální dávka PG na člověka. Její hodnota činí 43,0 mg/osoba ($43 \text{ mg}/60\text{kg} = 0,71\text{mg/kg.den}$). [33]

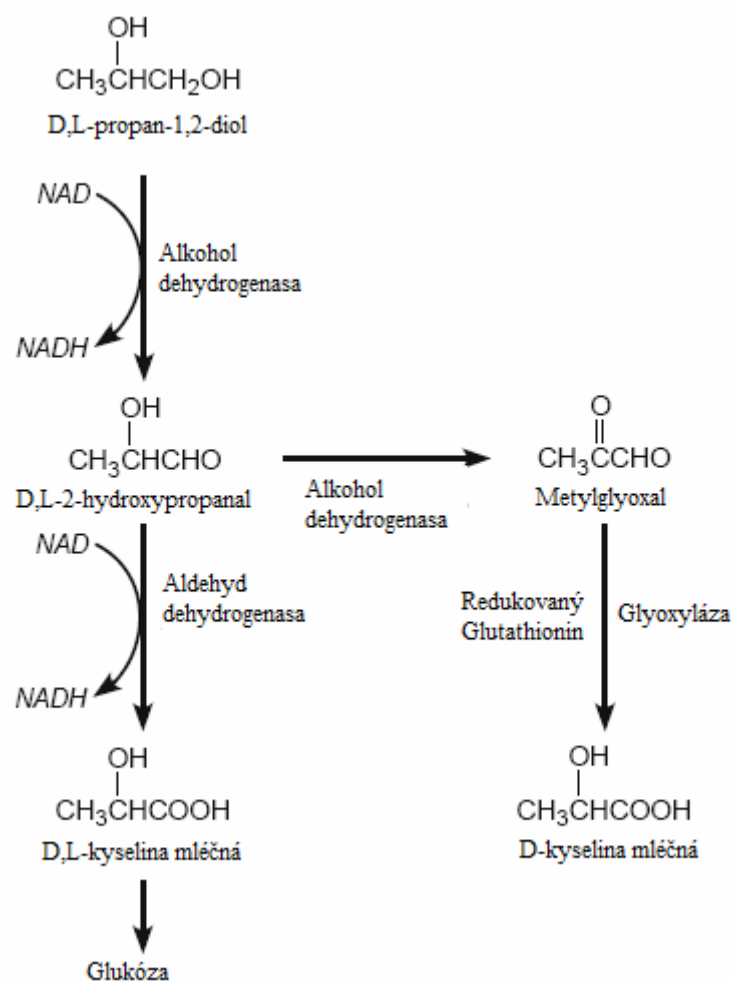
Akutní a chronická toxicita

PG má velmi nízkou systémovou toxicitu. V prováděných experimentech musely být použity vysoké dávky, aby byla zjištěna aspoň minimální odezva. U testovaných organismů i u lidí byl po orální expozici větší dávky pozorován škodlivý vliv na CNS, krev a kardio-vaskulární systém. Vysoká koncentrace PG může vést k laktátové acidóze (hromadění laktátu). Příznaky akutní intoxikace na testovaných zvířatech zahrnují utlumení CNS, depresi, narkózu, eventuálně respirační problémy. Jedinci s oslabenou ledvinovou nebo jaterní funkcí jsou méně schopni odbourávat PG a tudíž je u těchto pacientů riziko zvýšené toxicity. [34]

Letální dávka PG pro člověka podaná per orálně není známa. Předpokládá se však, že je mnohem větší, než 15 g/kg. U dospělých lidí se první příznaky toxicity projevují od koncentrace větší jak 180 mg/l v krevní plazmě. V jednom případě, kdy jedenáctileté dítě přijímalo per orálně dávku 2 – 4 ml po dobu 13 měsíců jako součást vitamínu D (odhadovaná dávka 4 – 8 g/kg.den), se objevily záchvaty a potlačení CNS. [35]

Metabolismus

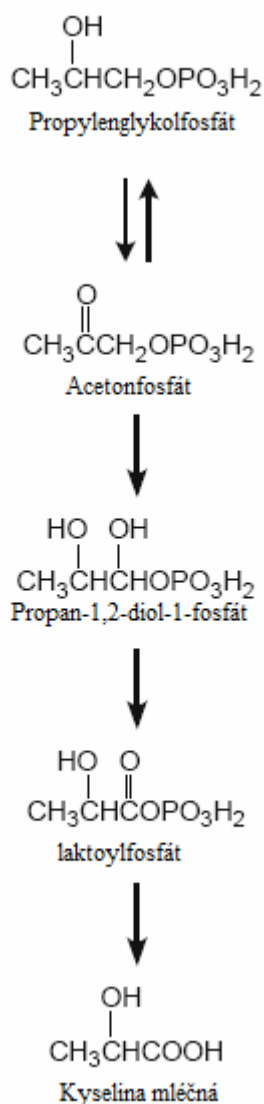
V molekule PG se nachází chirální centrum, proto výsledkem jeho syntézy jsou D a L stereoizomery, které se vyskytují v poměru 1:1. Hlavní metabolickou cestou jsou tyto formy přeměněny na 2-hydroxypropanal a kyselinu mléčnou. L formy propylenglykolu a 2-hydroxypropanalu jsou pomocí alkohol dehydrogenázy (ADH) mnohem účinněji oxidovány než D forma. Následkem toho bývá po expozici PG pozorována pouze L-laktátová acidóza. Alternativní cestou odbourávání PG je jeho oxidace enzymem ADH na metylglyoxal a následně přeměna glyoxylázou na D-kyselinu mléčnou. Pouze malá část tohoto meziprojektu se zapojuje do glukoneogeneze. Určité množství se může akumulovat v tkáních, které mají nízkou úroveň katabolických enzymů (např. mozek) a to vede k D-laktátové acidóze. [36] Zjednodušené schéma dvou zmíněných metabolických drah je znázorněno na obrázku číslo 20.



Obr. 20: Metabolismus propylenglykolu u savců [36]

Třetí možnou metabolickou cestou propylenglykolu je jeho fosforylace a následná konverze na kyselinu mléčnou přes acetonfosfát, propan-1,2-diol-1-fosfát a laktoylfosfát (viz obr. 21). Metabolismus D a L forem je druhově odlišný. Například králíci nedokážou přeměnit D stereoizomer, zatímco krysy i myši jsou schopni odbourat obě formy PG.

U savců je určitá část PG eliminována ledvinami v nezměněné formě. Množství, které je vyloučeno močí se liší podle druhu. U člověka je to 45 % [29], u psů 55 – 88 % [37] a u králíků 2,4 – 14,2 % [33]. Bylo zjištěno, že zvyšováním dávky roste podíl ledvinami eliminovaného PG. Maximální vyloučené množství bylo stanoveno po užití pyrazolu, který funguje jako kompetitivní inhibitor. [39]



Obr. 21: Metabolismus propylenglykolu s fosforylací u savců [37]

2.4.5.3 Toxicita a biodegradabilita propan-1,3-diolu

Protože význam PDO jako komerčně dostupného produktu vzrostl až během několika posledních let, nebylo vypracováno příliš mnoho studií, týkajících se akutní nebo chronické toxicity. Obecně se dá říct, že PDO je velmi málo toxický, lehce irituje králíčí kůži, ale nedráždí oči a nevykazuje mutagenní vlastnosti. [40]

Výskyt a použití

Až 90 % celkové produkce je používáno v polymerizačních procesech při výrobě polytrimetylentereftalátu. Dále může být součástí nemrznoucích a chladících směsí nebo produktů osobní péče. PDO podléhá nepřímé fotodegradaci (reakce s hydroxylovými radikály) a jeho poločas života v ovzduší je zhruba 1,099 dne. PDO nemá tendenci přecházet z vody nebo z půdy do ovzduší. Pouze 0,22 % vypuštěného PDO skončí v atmosféře, 43,1 pak ve vodě, 56,6 v půdě a méně než 0,1 % v sedimentech. Hodnota poločasu rozkladu nebyla zatím stanovena, ale podle některých studií je PDO velice ochotně biodegradovatelný. Toxicita u člověka není známa. [40]

Inhalační toxicita PDO u krys

PDO byl prozkoumán z hlediska potenciálního rizika po inhalační expozici u laboratorních krys. Ty byly vystavovány 6 hodin denně, pětkrát týdně po dobu 14 dní (9krát za sebou) plynu nebo směsi plyn/aerosol. Nasycení prostoru parou nastává při koncentraci 41 mg/m^3 , což je nejnižší hodnota, které byly krysy vystaveny. Další dvě testované koncentrace byly 650 a 1800 mg/m^3 a jednalo se již především o aerosol, protože množství páry při těchto koncentracích je zanedbatelné. Velikost aerosolových částic ($2,2 - 2,4 \mu\text{m}$) byly zvoleny tak, aby byly bez problémů dýchatelné. [41]

Po deváté expozici byla vyšetřena patologie krve a tkání a ze získaných dat byl posouzen celkový toxikologický profil PDO *in vivo*. Pozorovanými parametry byly: mortalita, úbytek tělesné hmotnosti, vlastnosti krve a krevní plazmy (počet červených a bílých krvinek a krevních destiček, koncentrace hemoglobinu apod.), váha orgánů a jejich histopatologie. Všechny vlastnosti byly velice podobné kontrole (neexponované krysy). Nebyly pozorovány žádné výraznější známky toxicity. Nejvyšší testovaná koncentrace 1800 mg/m^3 , která mohla být vůbec prakticky připravena, byla zároveň nejnižší koncentrace, při které ještě nebyl pozorován žádný efekt (NOEL). Inhalace PDO tedy nemá škodlivý vliv na organismus. [41]

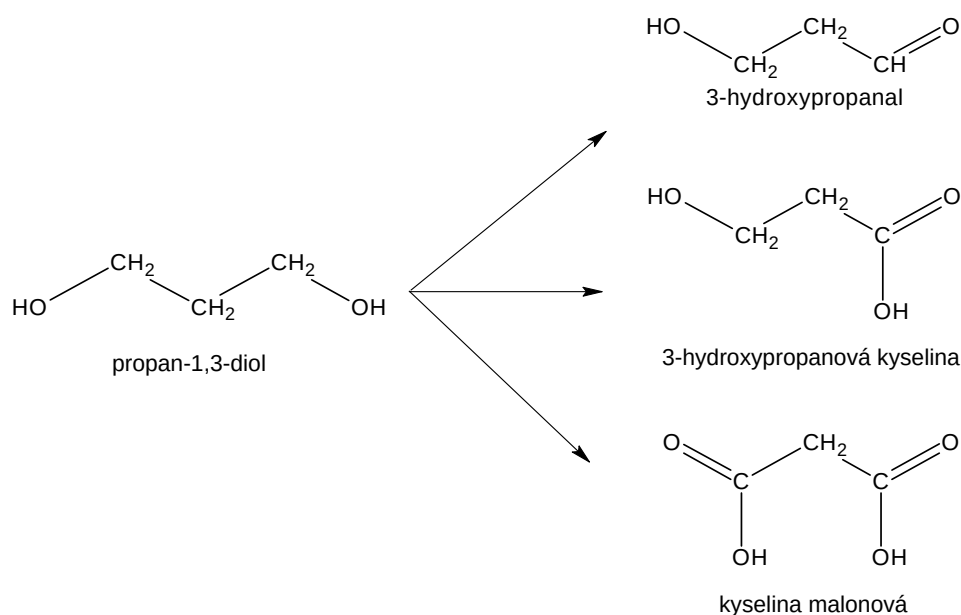
Subchronická toxicita PDO u krys

Testované skupině laboratorních krys byl podáván po dobu 90 dní PDO per orálně (výživa žaludeční sondou) v koncentracích 100 , 300 a 1000 mg/kg/den a kontrolní skupina přijímala konstantní objem vody 10 ml/kg/den . S kontrolními organismy byly porovnávány: tělesná hmotnost, váha orgánů (nadledvinky, mozek, nadvarlata, varlata, ledviny, játra, vaječníky, prostata, hypofýza a štítná žláza), pohyblivost spermií a počet erytrocytů, leukocytů a krevních destiček. Po 90 dnech i při nejvyšší dávce nebyla pozorována žádná zjevná systematická toxicita. Nejvyšší testovaná dávka 1000 mg/kg/den podávána orálně byla označena jako hodnota NOEL. [42]

Uvedená studie potvrzuje nízký potenciál PDO k subchronické toxicitě. Avšak předchozí výzkum [43] zaměřený na vliv PDO na DNA naznačuje, že podávání této chemikálie způsobuje u krys zesílení DNA pravděpodobně v důsledku vzniku nestabilního malondialdehydu. Ten je ale velice rychle metabolizován na 3-hydroxypropanovou nebo malonovou kyselinu. Pokud opravdu dochází k tomuto zesíťování, nemá to významnější následky na funkci krvetvorby a spermatogeneze (dva systémy, které jsou na změny DNA velice citlivé kvůli časté transkripci a translaci).

Metabolismus PDO

PDO může být v těle savců oxidován na tři různé produkty, a to na 3-hydroxypropanal, 3-hydroxypropanovou kyselinu nebo kyselinu malonovou. Ta se velice snadno zapojuje do Krebsova cyklu, nebo jako meziprodukt do syntézy mastných kyselin ve formě malonyl-koenzymu A. 3-hydroxypropanová kyselina je také metabolizována ve zvířecích tkáních. V moči testovaných králíků nebyla stanovena kyselina malonová, ani pokud dávka překročila hodnotu 4 g/kg . Proto je pravděpodobné, že PDO je v organismu kompletně oxidován na oxid uhličitý [44]. Tři možnosti oxidace PDO jsou naznačeny na obrázku 22.



Obr. 22: Metabolismus PDO u savců [44]

2.4.5.4 Srovnání toxicity EG, PG a PDO

V tabulce 4 jsou porovnány EG, PG a PDO podle hodnoty LD₅₀ podané per orálně. Jako nejméně toxický vychází z porovnání propylenglykol. Akutní toxicity EG a PDO jsou sice podobné, ale produktem metabolismu EG může být pro organismus škodlivý oxalát vápníku. Naproti tomu metabolismus PDO se jeví jako relativně neškodný. PDO není z hlediska toxicity lepší náhradou za PG, nicméně je přijatelnější než EG. Je snadno biologicky rozložitelný (71 % odstraněno po 28 dnech [42]) a nezpůsobuje žádnou systémovou toxicitu.

Tab. 5: Srovnání toxicity jednotlivých glykolů podle LD₅₀

Druh	LD ₅₀ (g/kg)		
	EG [31, 35]	PG [29, 30]	PDO [42, 45]
Krysa	4 – 8,7	8 – 46	10
Myš	8,4 – 15,4	25 – 32	4,7
Králík	5	18 – 20	4,2
Pes	>8	19	není známa
Morče	6,61 – 8,2	18 – 20	není známa
člověk	0,4	>15 (odhad)	není známa

2.4.6 Koroze a ochrana proti korozi

2.4.6.1 Koroze

V mnoha industriálních aplikacích koroze vážně snižuje účinnost některých procesů. Například tvorba vrstvy oxidů kovů na povrchu potrubí limituje přenos tepla v tepelných výměnících. V solárních systémech se vyskytují dva typy koroze. První z nich je galvanická koroze. Je způsobena elektrochemickou reakcí mezi dvěma nebo více rozdílnými kovy, které jsou v navzájem kontaktu. Chemická reakce mezi nimi způsobuje vznik malého elektrického proudu, který eroduje jednoho z kovů. Solární tepelné systémy jsou většinou tvořeny hlavně z mědi, ale v konstrukci jsou obsaženy kovy jako například hliník, železo, olovo nebo mosaz. To činí solární systémy velmi náchylnými na galvanickou korozi. [46, 47]

Další jev, který se může v solárních systémech vyskytnout, se nazývá důlková koroze (pitting). Je to velmi častá forma koroze mající za následek hloubkové pronikání, ale jen v několika bodech. Je to jedna z nejdestruktivnějších druhů koroze, protože způsobuje selhání vybavení proděravěním s pouze malým váhovým úbytkem. Pokud iont těžkého kovu (Fe, popř. Cu) přijde do kontaktu s více anodickým kovem (Al), může vzniknout lokální galvanický článěk. Tento korozivní bod (angl. pit) obvykle prorůstá ve směru gravitace potrubím. Pitting požaduje delší dobu na vznik (měsíce až roky), ale pokud začne, může zničit materiál velmi rychle. Tento druh koroze může být zhoršen přítomností chloridů, nebo jiných chemikálií, které mohou být kontaminanty vody nebo pájky. Hliník je velice citlivý na pitting, zatímco měď odolává mnohem víc. [46]

2.4.6.2 Ochrana proti korozi

Existuje několik možností jak eliminovat, nebo aspoň minimalizovat pitting a galvanickou korozi. Nejlepší metodou je vyhnout se použití odlišných kovů. Většinou však není prakticky možné konstruovat solární systémy pouze z jednoho materiálu. Proto se využívá druhá možnost, která silně redukuje korozi a to oddělení povrchu kovu od rozpuštěných iontů tenkou organickou vrstvou. Látka, která tvoří tuhle vrstvu, se nazývají inhibitory koroze [46].

Bylo zjištěno, že adsorpce inhibitorů závisí hlavně na jistých fyzikálně-chemických vlastnostech inhibiční molekuly, jako jsou funkční skupiny, sterické faktory, aromaticita, elektronová hustota na donorovém atomu, charakter π -orbitalu poskytovaných elektronů nebo také elektronová struktura molekuly. Nejdůležitější předpokladem pro účinnou sorpci je, že sloučeniny by se měly chemisorbovat na povrchu kovu, měli by mít vysokou adsorpční energii a jimi vytvořená bariéra by měla zvětšovat tloušťku inertní vrstvy. Heteroatom (N, S, O) v molekule inhibitoru figuruje jako donor elektronů a s kovem vytváří chelátový komplex. Na povrchu kovu se vytváří třidimenzionální uspořádání molekul inhibitoru a tím se stericky zabraňuje pronikání iontů k povrchu. [48]

V poslední době je výzkum zaměřen na netoxické a biodegradovatelné inhibitory koroze. Klasické inhibitory obsahují funkční skupiny, které mají ve své struktuře síru, dusík nebo aromatický zbytek, který je příčinou možného karcinogenního efektu. Tyto látky jsou například thiazol, pyrimidin, aminomerkaptothiadiazol, benzotriazol, imidazol, indol a jejich deriváty. Do skupiny nových netoxických inhibitorů pak patří například aminokyseliny (cystein), různé dusíkaté báze, mono- a dikarboxylové nasycené kyseliny nebo látky ze skupiny oximů. [48-51] Přítomnost menšího počtu druhů kovů nám dovoluje při návrhu snížit množství různých inhibitorů. To je ku prospěchu toxikologické nezávadnosti.

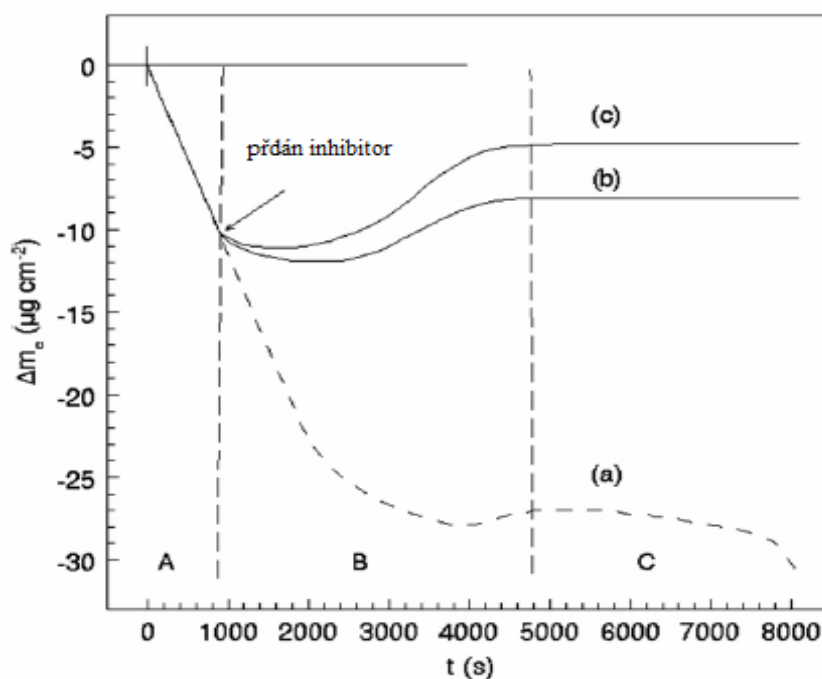
Inhibitory koroze hrají důležitou roli při navrhování složení teplotnosné kapaliny na bázi diolů. Koroze směsi glykol/voda může být totiž mnohem větší než samotné vody nebo samotného glykolu a je nepřímě úměrná koncentraci daného glykolu. Další vlastnosti, kromě nízké toxicity, které by měl inhibitor mít, jsou teplotní stálost (v solárních soustavách může teplota dosáhnout až 150 °C) a rozpustnost ve směsi glykol/voda. [4]

Inhibitory koroze mědi

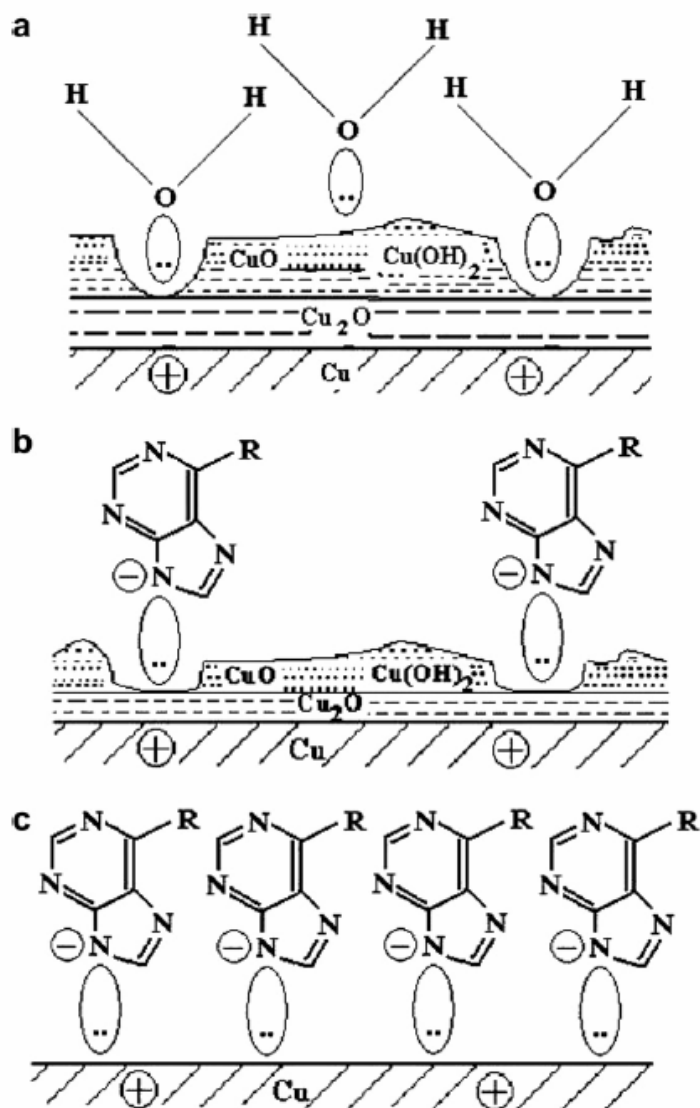
Jak již bylo v úvodu napsáno, solární systémy jsou až z 95 % tvořeny z měděné konstrukce a současné teplotnosné kapaliny, převzaté z automobilového průmyslu (kde je obsah mědi minimální), nejsou vybaveny inhibitory koroze mědi. Proto je tahle část zaměřena převážně na tento typ inhibitorů.

Běžně užívanými látkami byly konkrétně: 2-merkaptobenzothiazol, 2,4-dimerkaptopyrimidin, 2-amino-5-merkaptotiadiazol, 2-merkaptotiazolin nebo 5-alkyl-1,2,3-benzotriazol. Naproti tomu moderní inhibitory jsou adenin, purin, heptanoát sodný, salicylaldoxim a benzoinoxim. [48-51]

Adenin i purin jsou relativně levné a snadno dostupné v dostatečné čistotě (>99 %). Na nich bude ukázán mechanismus působení inhibitorů. Na obrázku 23 je vidět závislost úbytku hmotnosti na čase bez přítomnosti inhibitoru (čárkovaná křivka) a po přidání inhibitoru (křivky b) a c)). Schéma chránicí vrstvy, která byla vytvořena na povrchu mědi během intervalu A odpovídá stavu na obrázku 24a). Agresivní ionty (OH^- , Cl^-) a kyslík mohou volně přistupovat k povrchu a oxidovat měď. Pasivní vrstva Cu_2O , CuO a $\text{Cu}(\text{OH})_2$ vytváří ochrannou bariéru před další oxidací. Tato blokáda je však po 6000 s rozpuštěna a oxidace může pokračovat hlouběji (křivka a) v intervalech B a C). V další části experimentu bylo po 900 s přidáno určité množství adeninu nebo purinu (obr. 24b) a 24c)). V tomto případě změna hmotnosti Δm_e rapidně rostla až do času 4800 s (křivky b) a c)). Vychází se z předpokladu, že molekuly inhibitoru se adsorbovaly na vrstvu Cu_2O (obr. 24b)). Po 4800 sekundách se Δm_e již nezměnil. Pravděpodobně se na povrchu kovu už nevyskytoval pasivní film oxidu a purin i adenin se sorbovaly přímo na povrch mědi. [48]



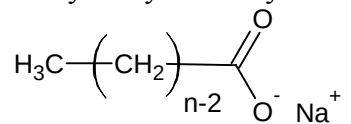
Obr. 23: Úbytek hmotnosti Cu v čase při koncentraci inhibitorů (a) 0, (b) a (c) $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ [48]



Obr. 24: Schéma chránicí vrstvy na povrchu mědi v roztoku 0,5 M NaNO₃: (a) bez, (b) a (c) s purinem (R = H) a adeninem (R = -NH₃) [48]

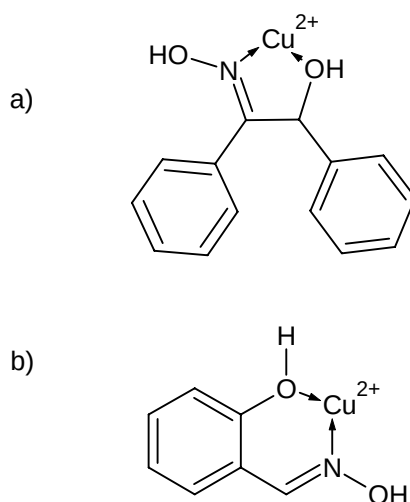
Purin a adenin jsou pravděpodobně chemisorbovány na povrch mědi. Adsorpce může být zapříčiněna vznikem Cu – N koordinační vazby nebo π -elektronovou interakcí mezi aromatickým kruhem a mědí. Je to spontánní děj a probíhá přesně podle Langmuirovy adsorpční izotermy. [48]

Dalším inhibitorem akceptovatelným z hlediska životního prostředí může být sodná sůl nasycené alifatické monokarboxylové kyseliny s obecným vzorcem:



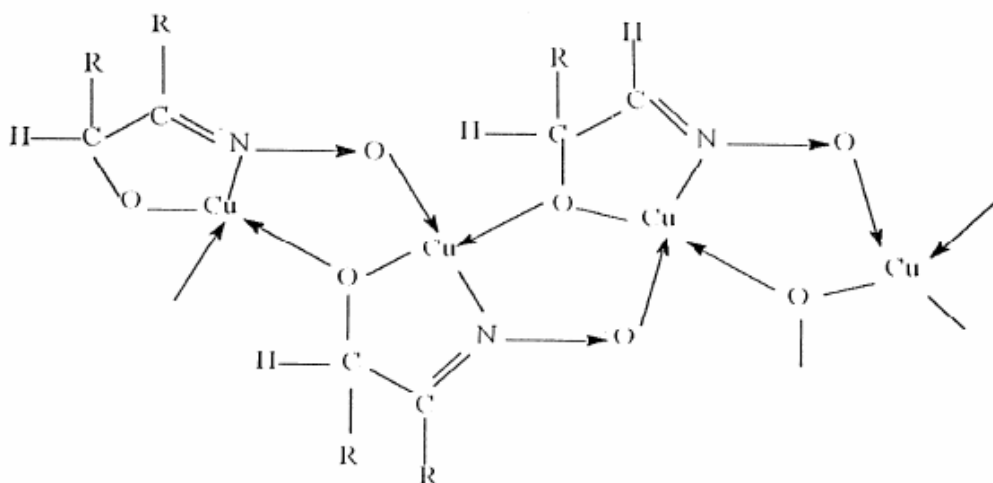
Tyto kyseliny, které neobsahují dusík, síru ani aromatický kruh, byly ohodnoceny jako vhodné inhibitory koroze zinku, oceli, olova, slitin hořčíku a mědi. Dále byl prozkoumán vliv postranního řetězce na účinnost inhibice. Jako nejvhodnější z této skupiny látek se jeví heptanoátový aniont (n = 7). Podmínky pro nejlepší antikorozi vlastnosti byly stanoveny na pH = 8 a koncentrace 0,08 mol/l. Na povrchu mědi se opět vytváří tenká mýdlovitá vrstva, jejíž hlavní složka je heptanoát měďnatý. [49]

Netoxické jsou také látky oximového charakteru (salicylaldoxim a benzoioxim). Ty byly po desetiletí široce používány při extrakci mědi rozpouštědlem, protože s mědí mají tendenci tvořit cheláty. Tím se sorbují na povrch mědi a také zabraňují přístupu korozivních látek ke kovu. [51]



Obr. 25: komplexy měďnatých iontů a oximových inhibitorů: a) salicylaldoximový a b) benzoioximový komplex [51]

Bylo zjištěno, že oba dva oximy se chovají k měďnatým iontům jako dvojsytná kyselina a dohromady tvoří komplexy podle obrázku 25. Tyto komplexy polymerizují a postupně se tvoří amorfní vrstva, ve které je měď tak koordinována, že agresivní ionty nejsou schopné proniknout na povrch kovu. Obrázek 26 ukazuje toto krytí hydrofobními fenylovými skupinami ($R = C_6H_5$) obsaženými ve zmíněných oximech. [51]



Obr. 26: Polymerická struktura komplexu benzoioximu měďnatého ($R = C_6H_5$) [51]

Další prvek, který je potřeba chránit proti korozi je železo. Koroze železa klesá se stoupající hodnotou pH. Pro minimalizaci koroze bývá pH nastaveno v rozmezí 8 – 11. Běžně používané inhibitory koroze železa jsou:

- fosforečnany – velice efektivní, dokonce mají výborné pufrací schopnosti. Nevýhodou je tvorba sraženiny v přítomnosti vápníku v tvrdé vodě (proto se pro ředění glykolů používá deionizovaná voda)
- dusitany – mají vynikající inhibiční vlastnosti pro železo. Avšak při vysokých koncentracích se stává korozivní pro olovo. Koncentrace by teda měla být udržována mezi 800 a 2500 ppm.
- chromany – byly v minulosti dosti používané, ale kvůli vysoké toxicitě byly nahrazeny netoxickými molybdenany.
- polyfosfáty – dobrý inhibitor oceli v hodnotách 4 – 12 mg/l. K úspěšnému použití je třeba přítomnost alespoň 50 mg/l Ca a pH nad 7,5. [52]
- benzoan sodný – výborný inhibitor, který je možné použít při pH od 6 do 12. Efektivita inhibice je pozitivně ovlivněna nízkou koncentrací dusitanu sodného a negativně přítomností chloridu sodného. [53]

Na ochranu proti korozi olova postačí podle amerického patentu alespoň jedna dikarboxylová kyselina o velikosti 8 – 12 uhlíků a a alespoň jedna sůl této kyseliny [54].

Pro udržení pH musí být v kapalině obsažen určitý pufr. Nejčastěji to bývá tetraboritan sodný $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

2.4.7 Dlouhodobá stabilita

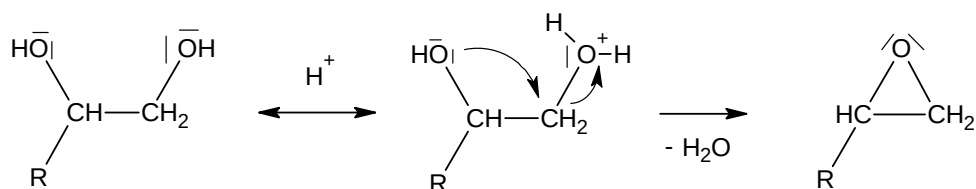
Během provozu dochází v solárních systémech k teplotním stresům. V letních měsících teplota v kolektoru může dosáhnout až 150 °C. Proto musí být všechny složky teplonosné kapaliny odolné vůči vysokým teplotám. Určitému stupni degradace však nelze zabránit. Na zhoršení kvality glykolů má vliv několik faktorů. Nejvýznamnější z nich je obsah kyslíku v kapalině. Ten se do směsi může dostat například během plnění. Druhý je fakt, že měď katalyzuje rozklad diolů. Vliv toku kapaliny a mikrobiální degradace je zanedbatelný. [55]

2.4.7.1 Mechanismus degradace glykolů

Obecně se mohou vyskytovat dvě možné cesty degradace glykolů: termální a oxidativní. PG a EG jsou velice podobné molekuly. Hydroxylové skupiny jsou nejreaktivnějším místem v molekule a metylový zbytek (kterým se PG liší od EG) má relativně malý vliv na průběh degradace. Tudiž se dá předpokládat, že mechanismus jejich rozkladu bude téměř identický. Metylová skupina nemá vliv ani na rychlost rozkladu, tedy za stejnou dobu se rozloží podobné množství PG jako EG. [55]

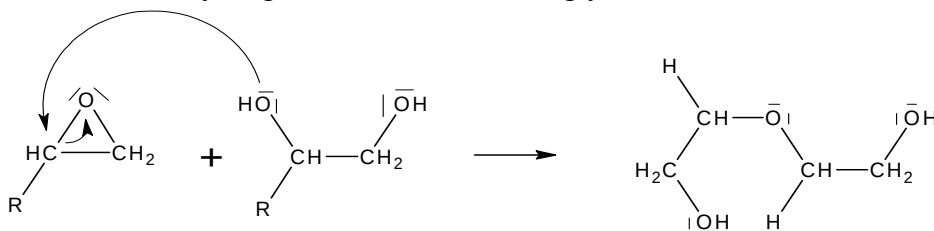
Teplotní degradace glykolů

Tato cesta rozkladu vyžaduje mírně kyselé prostředí. To je vytvářeno produkty oxidativní degradace. Začátek reakce je znázorněna na obrázku 27.



Obr. 27: Degradace glykolů teplotním stresem (propylenglykol: $R = CH_3$, etylenglykol: $R = H$) [55]

Reakce může dále pokračovat podle reakčního schématu (obr. 28). Vzniklý oxiranový kruh je velice nestabilní a může být napadán další molekulou glykolu.



Obr. 28: Reakční schéma postupující degradace glykolů [55]

Termální degradací vzniká 2,2'-oxydipropan-1-ol v případě rozkladu PG a 2,2'-oxydiethanol v případě EG. Další různé produkty (např. propylenbenzoát) se mohou vytvářet, pokud oxiranový kruh bude napadán nukleofilní skupinou inhibitoru koroze, který je ve směsi přítomen.

Oxidativní degradace glykolů

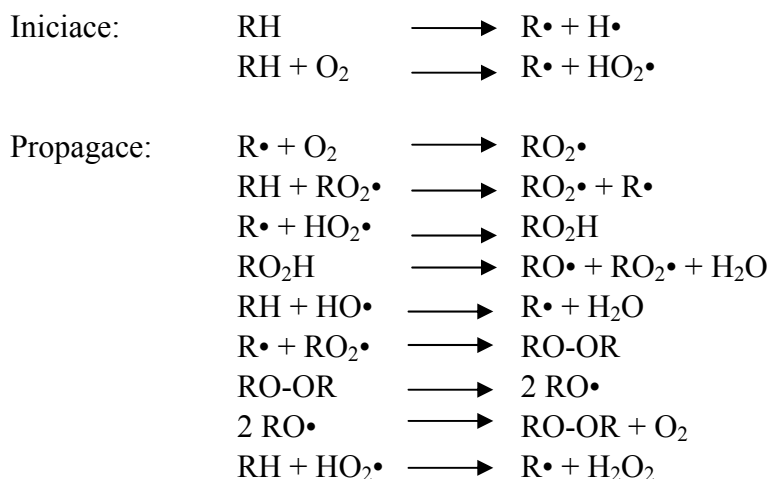
Mechanismus oxidativní degradace je poměrně složitý, protože probíhá radikálově. Radikály reagují s částečně oxidovanou formou glykolu a tvoří nestabilní sloučeninu, která se může přesmyknout do více degradované, ale stabilní formy, která dále může reagovat s dalším meziproduktem. Radikálová reakce má obecně tři kroky:

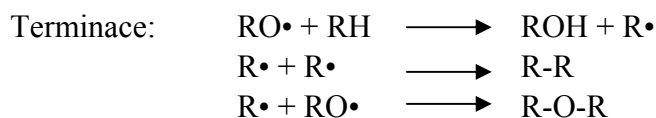
Iniciace: tvorba radikálů a počátek reakce

Propagace: pokračování reakce mezi radikály a volným kyslíkem, vznikají nestabilní mezi-produkty a radikály

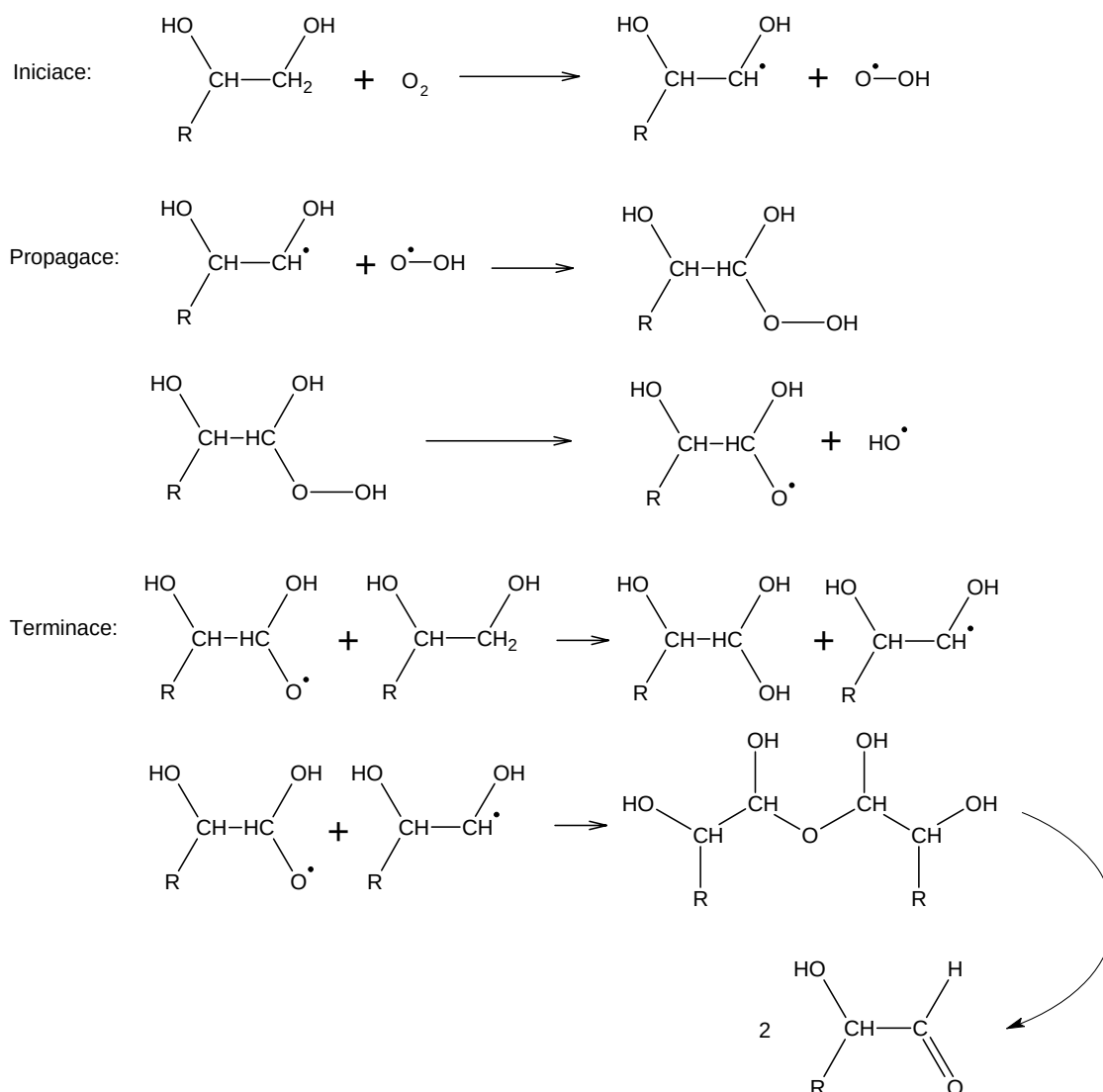
Terminace: kombinací radikálů a intramolekulárními přesmyky vznikají stabilní sloučeniny.

Nejdůležitější reakce, které během oxidativní degradace probíhají, jsou [55]:



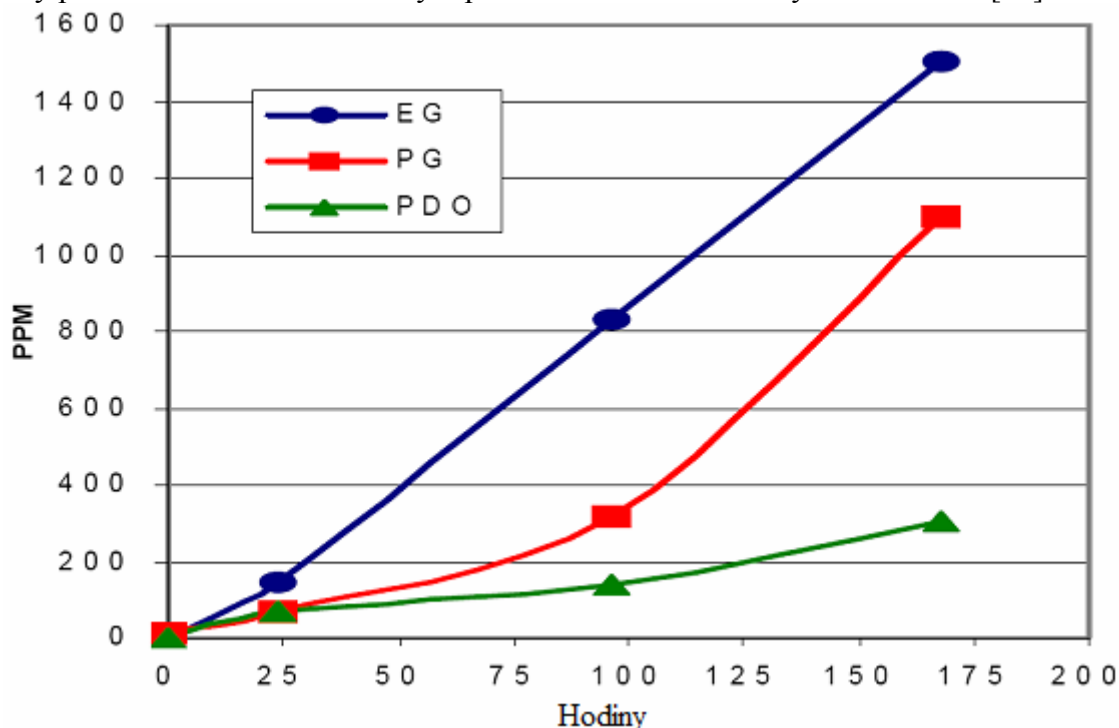


Nejdůležitějším krokem je iniciace. Existuje několik faktorů, které ovlivňují vznik radikálů. Teplo je nejběžnější příčinou rozpadu molekuly (pokud absorbovaná energie je větší než vazebná energie, dojde k rozštěpu molekuly). Dalším zdrojem radikálů je kyslík (kvůli velké elektronegativitě). Z výše uvedených rovnic plyne, že k průběhu celé reakce je kyslík potřebný pouze v druhém kroku iniciace a prvním kroku propagace. Měďnaté ionty, jako produkt koroze, fungují jako katalyzátor vzniku radikálů. Za zmínku stojí i UV a γ -záření, které spouští radikálovou reakci, nicméně u domácích solárních systémů se nepředpokládá, že to jsou hlavní zdroje degradace glykolů. Jeden z mnoha průběhů oxidativní radikálové degradace je zobrazen na obrázku 29. [55]



Obr. 29: Příklad oxidační degradace (počáteční stádium) [55]

Bylo zjištěno, že produkty degradace při teplotě pod 100 °C závisí na obsahu kyslíku, zatímco volné radikály vznikají až při zvýšené teplotě (100 – 126 °C). Pokud je koncentrace kyslíku vysoká a teplota zvýšena, očekávané produkty degradace jsou převážně karboxylové kyseliny (šťavelová a mravenčí). V uzavřeném systému, kde je obsah kyslíku menší, výše popsaný proces skončí dřív a konečným produktem bude hlavně kyselina mléčná [56].

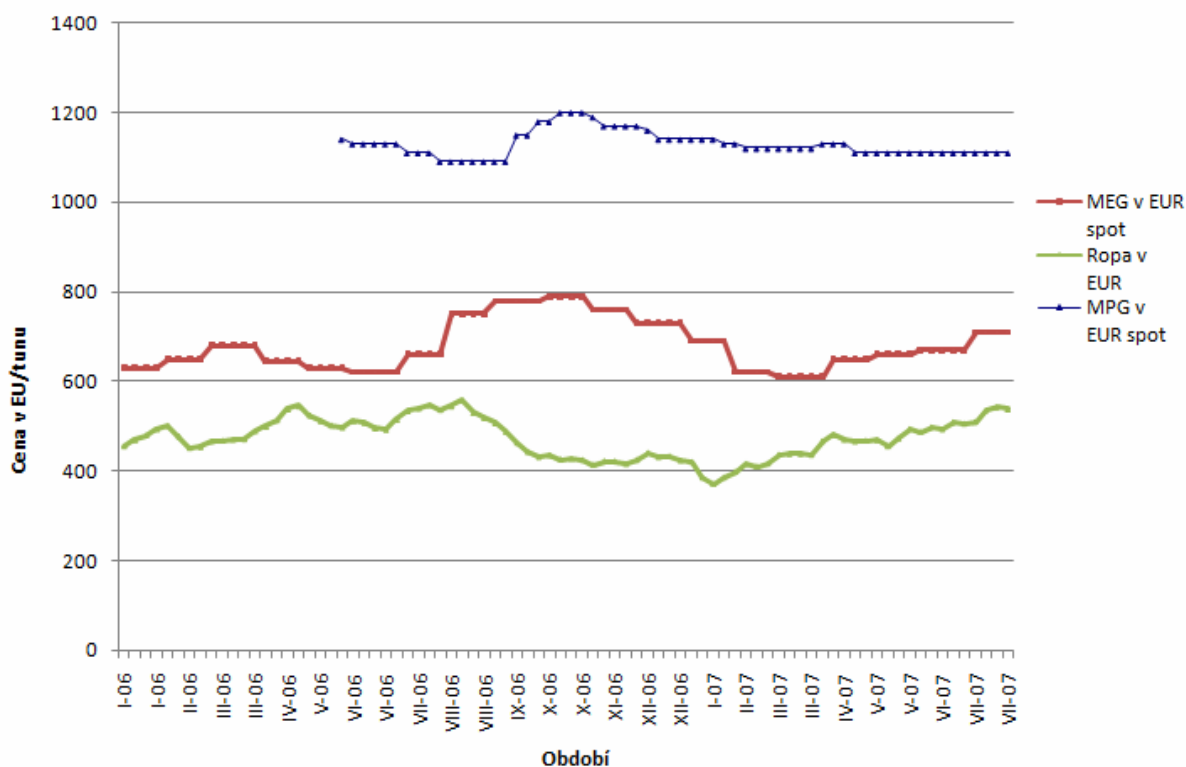


Obr. 30: Porovnání množství degradačních produktů EG, PG a PDO [17]

Jelikož alkoholové skupiny propan-1,3-diolu nejsou situovány na sousedních uhlících, nepředpokládá se vznik oxiranového kruhu. PDO by proto měl být odolnější vůči termální degradaci. Poloha OH skupiny však nemá vliv na oxidativní rozklad. PDO se bude degradovat radikálově za vzniku podobných produktů jako u PG a EG, tedy karboxylových kyselin mravenčí a šťavelové. Kyselina mléčná by neměla být významnějším produktem, ale pravděpodobně by se po degradaci měla vyskytnout kyselina 3-hydroxypropanová. Větší rezistenci PDO vůči degradaci lze vyčíst z obrázku 30. Na ose y je koncentrace v ppm produktů degradace glykolů (karboxylové kyseliny).

2.4.8 Cena

Cena glykolů se odvíjí od způsobu jeho výroby a od ceny ropy (viz obr. 31). Průměrná cena EG se za poslední 2 roky pohybuje kolem 680 € za US barel (cca 159 l) a PG kolem 1130 € za barel. Data i následující graf jsou získány od firmy Velvana, a. s. Jedná se základní ceny na burze ve světě. Konečná cena je však ovlivněna druhem kontraktu (jednorázový, nebo dlouhodobý) a zda půjde o fixní cenu, nebo o cenu závislou na vývoji na burze. Dále pak záleží na množství kupovaného glykolu. Nákup v menších množstvích (IBC kontejner – 1000 l, sud – 200 l) vyjde draž, než ve větších (železniční cisterna – 24 000 l). Čeští distributoři (Brentag CR spol. s r. o., EURO-Šarm spol. s r. o.) z pravidla nakupují tyto látky u evropských výrobců, kteří nabízí nejvýhodnější nabídky (PKN ORLEN, Dow Europe GmbH, Slovnaft, a. s.). Srovnávat cenu PDO s ostatními glykoly je obtížné, protože výrobci ji neuvádějí. Výhodou PDO oproti EG a PG je, že je vyráběn z obnovitelných zdrojů fermentací kukuřičného cukru, na místo ropy. [55]



Obr. 31: Závislost ceny glykolů na ceně ropy

2.5 Návrh nemrznoucí teplotnosné kapaliny s inhibitory koroze pro solární systémy

Na základě faktů zmíněných v předešlých kapitolách bude navrženo přibližné složení nové kapaliny pro solární systémy. Kompozice by měla vypadat následovně:

Depresor bodu tuhnutí:

- propan-1,3-diol (30 – 40 hm%)

Antikorozní systém: (maximálně 10 hm%)

- heptanoát sodný
- adenin nebo purin
- salycilalldoxim nebo benzoinoxim
- benzoan sodný s dusitanem sodným
- alespoň jedna monokarboxylová kyselina s délkou uhlíkatého řetězce 8 – 12 a jí příslušná sodná sůl
- tetraboritan sodný – pufr
- NaOH (taková koncentrace, aby celková směs dosáhla pH = 8)
- zbytek doplněn vodou do 100 hm%

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Specifikace odběrových míst a vzorků

Vzorky byly odebrány z domácího solárního systému na ohřev vody ve Vracově [58, 59]. Systém tvoří 6 kolektorů Heliostar H400 V s absorpční plochou 10,5 m². Součástí jsou akumulční ohřívač vody Antikor SPE 300 s nerezovým tepelným výměníkem a deskový výměník SWEP z oceli legované molybdenem. Potrubí je z mědi a je spojováno měkkou pájkou. Kapaliny pohánějí dvě litinové čerpadla. Následující tabulka uvádí kovy, které jsou v systému obsaženy a jím příslušné plochy, se kterými přijde kapalina do styku.

Byly odebrány dva vzorky teplotnosné kapaliny (obchodní značka: Solaren). Jeden nepoužívaný srovnávací (Vz. 1) a druhý, který byl 6 měsíců v systému (Vz. 2).

Tab. 6: Specifikace solárního systému ve Vracově

Součást	Plocha [m ²]	Kov
Tepelný výměník v akumulčním bojleru	2	Fe
Deskový výměník	2,4	Fe
Potrubí	6,9	Cu
čerpadlo	0,3	Fe
Pájené spoje	30 (spojů)	Pb

3.2 Použité přístroje a chemikálie

Přístroje a pomůcky:

AAS ZEE nit 60 (fy: Analytik Jena), mikropipety, odměrné baňky 25, 50 a 100 ml

Chemikálie:

vodné kalibrační roztoky 1,000 ± 0,002 g/l Cu, 1,000 ± 0,002 g/l Fe, 1,000 ± 0,002 g/l Pb (fy: ANALYTIKA, spol. s r.o.), destilovaná voda.

3.3 Stanovení obsahu Cu, Fe a Pb

Vzorky byly měřeny na přístroji AAS ZEEnit 60. Jedná se o atomový absorpční spektrometr s elektrotermickou atomizací a Zeemanovou korekcí pozadí. Při měření bylo předpokládáno, že se organická fáze rozloží během pyrolýzy a atomizace přímo v přístroji. Proto tedy vzorky nebyly rozkládány.

3.3.1 Princip metody AAS

AAS se řadí mezi optické metody. Je založena na absorpci vhodného elektromagnetického záření volnými atomy v plynném stavu. Absorbovat se bude záření, které splňuje podmínku, že rozdíl mezi excitovanou a základní energetickou hladinou je roven součinu $h\nu$. Zdrojem záření je obvykle výbojka poskytující emisní atomové spektrum daného kovu s intenzivními rezonančními čarami charakteristickými pro stanovovaný prvek (kov). Prochází-li záření výbojky optickým prostředím (atomizátorem umístěným v elektricky vyhřívané píce) obsahujícím volné atomy, můžeme na výstupu z pícky pozorovat úbytek intenzity záření způsobený absorpcí. Optickým prostředím neabsorbované záření prochází monochromátorem na fotonásobič, signál se registruje jako absorbance, naměřená hodnota je úměrná koncentraci stanovovaného prvku (platí Lambert-Beerův zákon).

3.3.2 Postup

Ze standardních roztoků 1 g/l Cu, Fe a Pb byly připraveny zásobní roztoky 50 µg/l a z nich tři standardní kalibrační roztoky vždy v koncentracích 10, 20 a 40 µg/l. Na spektrometru byla změřena třibodová kalibrační křivka, jako blank byla použita destilovaná voda. Vzorky byly naředěny 20krát (Vz. 2 při měření obsahu mědi musel být naředěn až 5000krát). Optimalizace metody byla provedena v předešlé diplomové práci. [57]

Tab. 7: Optimalizované teplotní programy pro jednotlivé kovy

Proces	měď		Železo		Olovo	
	Teplota [°C]	Čas [s]	Teplota [°C]	Čas [s]	Teplota [°C]	Čas [s]
Sušení	90	5	90	5	90	20
Sušení	110	40	105	20	105	20
Sušení	-	-	110	10	110	10
Pyrolýza	1100	10	1000	10	400	10
AZ*	1100	5	1000	5	400	6
Atomizace	2200	4	2200	4	1900	4
Čištění	2300	2	2300	2	2300	2

* automatické nulování

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Z naměřených dat je patrné, že koncentrace kovů roste s dobou používání solární kapaliny v systému. Byl potvrzen fakt, že kapaliny výhradně určené pro solární systémy (zde konkrétně Solaren) neobsahují inhibitory koroze mědi [60]. Proto byla u Vz. 2 (který byl používán půl roku) naměřena tak vysoká koncentrace. Ostatní kovy (Fe a Pb) se zdají být relativně dobře chráněny. Koncentrace olova ve srovnávacím vzorku (Vz. 1) se dokonce nachází pod detekčním limitem. Nízké množství železa a olova v kapalině je také způsobeno tím, že kapalina přijde do kontaktu s těmito kovy pouze na malé ploše.

Tab. 8: Stanovení množství jednotlivých kovů

Vzorek	Měď [mg/l]	Železo [mg/l]	Olovo [mg/l]
Vz. 1	$0,27 \pm 0,012$	$0,2 \pm 0,001$	Pod LOD
Vz. 2	$176 \pm 2,992$	$0,9 \pm 0,003$	$0,14 \pm 0,004$

Limit detekce byl spočítán metodou 3σ podle vzorce:

$$LOD = \frac{3 \cdot s_{bi}}{k}, \quad (12)$$

Kde LOD je detekční limit, s_{bi} je směrodatná odchylka blanku a k je směrnice kalibrační křivky. Hodnota LOD : $LOD = 0,2 \mu\text{g/l}$.

5 ZÁVĚR

Byly porovnány dvě běžně užívané teplotnosné nemrznoucí látky a to etan-1,2-diol a propan-1,2-diol s nově dostupným propan-1,3-diolem. Ze srovnání několika nejdůležitějších vlastností, které se u tohoto typu látek sleduje, bylo zjištěno, zda propan-1,3-diol může být základem nové teplotnosné látky.

Z hlediska snížení bodu tuhnutí se PDO jeví jako vyhovující. Jeho vodný roztok již při relativně nízkých koncentracích razantně snižuje bod tuhnutí. Oproti EG a PG je potřeba mnohem menší množství PDO na dosažení stejné teploty. Všechny tři látky zvyšují bod varu vody. Ovšem větší změna se projeví až při velmi vysoké koncentraci. Při běžných koncentracích 30 – 60 % je bod varu zvýšen o 1 – 10 stupňů. Teplota varu roztoků PDO je větší než zbylých dvou glykolů.

Z porovnání viskozit vyplývá, že nejideálnější látkou je EG. Viskozity vodných roztoků PDO a PG jsou si relativně podobné, ale viskozita PDO neroste tak strmě s klesající teplotou jako viskozita PG. Další vlastností je tepelná kapacita. Nejvýhodnější hodnotu má PG, avšak PDO se od ní liší jen velice nevýrazně a je stále mnohem příznivější, než hodnota EG.

Toxicita je jeden z nejdůležitějších faktorů při výběru vhodné látky. Nejméně toxický je PG. EG a PDO mají sice podobné hodnoty LD₅₀ pro různé organismy, ale PDO je mnohem lépe biodegradovatelný, nevytváří zdravotně závadné metabolity a nezpůsobuje žádnou systémovou toxicitu.

Korozivita všech tří glykolů je podobná a dá se ovlivnit přidávkou vhodných inhibitorů koroze. Při navrhování teplotnosné směsi se musí přihlížet také na dlouhodobou stálost látky. Zde se zdá nejlepší PDO, jelikož jeho dvě hydroxylové skupiny neleží na sousedních uhlících a nepředpokládá se tedy vznik velice reaktivního oxiranového kruhu. Radikálovému rozkladu však podléhá podobně jako EG nebo PG.

Na základě tohoto srovnání bylo navrženo složení nové teplotnosné nemrznoucí kapaliny s netoxickými inhibitory koroze. Tato směs obsahuje 30 – 50 hm% propan-1,3-diolu, pro snížení bodu tuhnutí. Dále pak maximálně 10 hm% antikoročních látek a to heptanoát sodný, purin, nebo adenin, salicylaloxim nebo benzoinoxim, benzoan sodný s dusitanem sodným, alespoň jednu monokarboxylovou kyselinu s délkou uhlíkatého řetězce 8 až 12 a jí příslušnou sodnou sůl, tertaboritan sodný jako pufrací činidlo a hydroxid sodný v takovém množství, aby celkové pH směsi bylo 8. Tato směs je naředěna vodou do 100 hm%.

V praktické části bylo dokázáno, že opravdu i kapalná směs určená přímo do solárních systémů nejsou příliš vhodné, protože neobsahují v dostatečném množství inhibitory koroze mědi a tím snižují životnost celého systému. Koncentrace mědi ve srovnávacím nepoužitém vzorku byla 0,27 mg/l, kdežto ve vzorku, který byl půl roku v systému, činila tato hodnota 176 mg/l. Koncentrace železa i olova vzrostla jen minimálně, jelikož tyto kovy jsou dostatečně chráněny inhibitory koroze.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Matuška, T.: *Solární systémy*. ČVUT, fakulta strojní, Praha 2006
- [2] Hakl, D.: *Přednosti kolektoru HKC* [online]. 2006, poslední revize 15. 3. 2008 [cit. 15. 3. 2008]. Dostupné z: <http://www.solarni-kolektory.eu/page.php?id=solarni_kolektor>.
- [3] Kotlík, J.; Matyáš, J.: *Regulace reálných solárních systémů jednotkou HLC*, Ried im Inkreis, Rakousko, 2005
- [4] Matuška, T.: Prvky solárních soustav (I). *TZB-info* [online]. 2006, červenec [cit. 15. 3. 2008]. Dostupné z: <<http://www.tzb-info.cz/t.py?t=2&i=3418>>. ISSN 1801-4399
- [5] Solar thermal system, Dostupné z: URL: <<http://www.alternativeenergystore.co.uk/systemdiagrams/SolarCollectorPressurisd.gif>>
- [6] Hillerns, F.: The behaviour of heat transfer media in solar active thermal systems in view of the stagnation conditions. In *9th Symposium Thermal Solar Energy*, Staffelstein, 5 - 7 may 1999. [cit. 17. 3. 2008]
- [7] Ladener, H.; Späte, F.: *Solární zařízení*. 1. vyd. Praha: Grada Publishing a.s., 2003. 268 s. ISBN 80-247-0362-9
- [8] Melinder, Å.: *Thermophysical Properties of Aqueous Solutions Used as Secondary Working Fluids*. Ph.D. Thesis. Stockholm: Royal Institute of Technology, Division of Applied Thermodynamics and refrigeration, 2007. 239 p.
- [9] Meewise, J. W.; Infante Ferreira C. A.: *Freezing Point Depression of Various Ice Slurries*. IIF/IIR Commission B1, Paderborn (Germany), 2001
- [10] Munowitz, M.: *Principles of chemistry*. 1st ed. W.w. Norton & Company Ltd, 1999, 1000 p. ISBN 0393972887
- [11] Jabrane, S.; Létoffé, J. M.; Claudy, P.: Study of the thermal behaviour of 1,3-propanediol and its aqueous solutions. *Thermochimica Acta*, 1998, vol. 311, no. 1 – 2, pp. 121 – 127. ISSN 0040-6031
- [12] *ChemFinder.com: Database & Internet Searching* [databáze online]. Cambridge: ambridgeSoft Corporation, 2004. Dostupné z URL: <<http://chemfinder.cambridgesoft.com/>>
- [13] Ketema LP, *Refrigerations Products* [online], poslední revize 13. 1. 2007 [cit. 4-19-2007]. Dostupné z: <http://www.ketemalp.com/pdfs/glycol_freezing_point_table.pdf>
- [14] Eaton, E. R.; Boon, W. H.; Smith, C. J.: A Chemical Base for Engine Coolant/Antifreeze with Improved Thermal Stability Properties. *Global Mobility Database* [online]. 2001, March [cit. 15. Dubna 2008]. Dostupné na: <http://www.sae.org/technical/papers/2001-01-1182>> ISSN 0148-7191
- [15] Atkins, P. W.: *Physical Chemistry*, 4th Ed., Oxford University Press, Oxford, 1994, p. 222-225. ISBN 0-19-269042-6
- [16] Boiling point elevation, Dostupné z URL: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/archive/e/e5/20071020182830!Freezing_point_depression_and_boiling_point_elevation.png>

- [17] Interstate Chemical Company: INTERCOOL BIO-GREEN. Dostupné z: <http://www.interstatechemical.com/images/ICBulletins/Intercool%20Bio-Green%20presentation.pdf>
- [18] Ethylene glycol heat-transfer fluid. *The Engineering Toolbox* [online]. Last revision 30. 4. 2008 [cit. 8. 5. 2008]. Dostupné z: http://www.engineeringtoolbox.com/ethylene-glycol-d_146.html
- [19] Propylene glycol heat-transfer fluid. *The Engineering Toolbox* [online]. Last revision 30. 4. 2008 [cit. 8. 5. 2008]. Dostupné z: http://www.engineeringtoolbox.com/propylene-glycol-d_363.html
- [20] Brdička, R.; Dvořák, J.: *Základy fyzikální chemie*. 2. vyd. Praha: Academia, 1977. 850 s.
- [21] Matuška, T: Oběhová čerpadla a hydraulika solárních soustav (I). *TZB-info* [online]. 2005, červen [cit. 16. dubna 2008]. Dostupné z: <http://energie.tzb-info.cz/t.py?t=2&i=2563>
- [22] George, J.; Sastry, N. V.: Densities, dynamic viscosities, speeds of sound, and relative permittivities for water + alkanediols (propane-1,2- and -1,3-diol and butane-1,2-, -1,3-, -1,4-, and -2,3-diol) at different temperatures. *Journal of chemical and engineering data*, 2003, vol. 48, no. 6, pp. 1529-1539. ISSN 0021-9568
- [23] Bureš, J.: *Viskozita vody (kinematická i dynamická)* [online]. 2002, poslední revize 2. 4. 2007 [cit. 2008-20-5]. Dostupné z: <http://www.converter.cz/tabulky/viskozita-vody.htm>
- [24] Novák, J.: *Fyzikální chemie - bakalářský a magisterský kurz (první svazek)*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2008. 506 s. ISBN 978-80-7080-875-3
- [25] Origlia-Luster, M. L.; Patterson, B. A.; Woolley, E. M.: Apparent molar volumes and apparent molar heat capacities of aqueous ethane-1,2-diol, propane-1,2-diol, and propane-1,3-diol at temperatures from 278.15 K to 393.15 K and at the pressure 0.35 MPa. *Journal of Solution Chemistry*, 2002, vol. 34, no. 4, pp. 84-85. ISSN 84602-5700
- [26] M. CONDE ENGINEERING: *Thermophysical Properties of Brines* [online], poslední revize 7. 5. 2007 [cit. 4-26-2008]. Dostupné z: <http://www.mrc-eng.com/Downloads/Brine%20Properties.pdf>
- [27] *CEPA Environmental Registry* [databáze online]. Canadian Environmental Protection Act, 1999. Dostupné z URL: http://www.ec.gc.ca/ceparegistry/documents/subs_list/EthyleneGlycol/toc.cfm. Priority substances list–State of the science report for ethylene glycol.
- [28] *National Center for Biotechnology Information* [databáze online]. Enter For Evaluation Of Risks To Human Reproduction, 2004. Dostupné z URL: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16015391>
- [29] *ATSDR* [databáze online] Toxicological profile for ethylene glycol and propylene glycol. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1997. Dostupné z URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp96.html>
- [30] *IPCS* [online]. Concise International Chemical Assessment Document 22-Ethylene glycol: environmental aspects. Geneva: World Health Organization; 2000. ISBN 92-4-153022-7. Dostupné z: <http://www.who.int/entity/ipcs/publications/cicad/en/cicad22.pdf>

- [31] Carney, E. W.: An integrated perspective on the developmental toxicity of ethylene glycol. *Reproductive toxicology*, 1994, vol. 8, no. 2, pp. 99-113. ISSN 0890-6238
- [32] Wills, J. H.; Coulston, F.; Harris, E.; et al.: Inhalation of aerosolized ethylene glycol by man. *Clinical Toxicology*, 1974, vol. 7, no. 5, pp. 463-476
- [33] Louekari, K.; Scott, A. O.; Salminen, S.: *Estimation of Food Additive Intake*. In: D. P. M. Branen A.L., *Food additives*. ed. New York: Marcel Dekker, 1990.
- [34] Arbour, R.; Esparis, B.: Osmolar gap metabolic acidosis in a 60-year-old man treated for hypoxemic respiratory failure. *Chest*, 2000; vol. 118, pp 545-546. ISSN 0012-3692
- [35] LaKind, J. S.; McKenna, E. A.; et al.: A review of the comparative mammalian toxicity of ethylene glycol and propylene glycol. *Critical Reviews in Toxicology*, 1999, vol. 29, no. 4. pp. 331-365. ISSN 1040-8444
- [36] Christopher, M. M.; Eckfeldt, J. H.; Eaton, J. W.: Propylene glycol ingestion causes D-lactic acidosis. *Lab Investigation*. 1990, vol. 62, pp. 114-118. ISSN 0023-6837
- [37] Ruddick, J. A.: Toxicology, metabolism, and biochemistry of 1,2-propanediol. *Toxicol Applied Pharmacology*. 1972, vol. 21, no. 1, pp. 102-111. ISSN 0041-008X
- [38] Yu, D. K.; Sawchuk, R. J.: Pharmacokinetics of propylene glycol in the rabbit. *Journal of pharmacokinetics and biopharmaceutics*. 1987, vol. 15, no 5, pp 453-71. ISSN 0090-466X
- [39] Morshed, K. M.; Nagpaul, J. P.; Majumdar, S.; Amma, M. K.: Kinetics of propylene glycol elimination and metabolism in rat. *Biochemical Medicine and Metabolic Biology*. 1988, vol. 39, no. 1, pp. 90-97. ISSN 0885-4505
- [40] EHPV Program Submissions [online]. 2007, last revision 21th of december 2007 [cit. 2008-5-4]. Dostupné z:
<<http://www.regulations.gov/fdmspublic/ContentViewer?objectId=09000064803a320c&disposition=attachment&contentType=pdf>>
- [41] Scott, R. S.; Frame, R. S.; Ross P. E.; Loveless S. E., Kennedy, G. L.: Inhalation Toxicity of 1,3-Propanediol in the Rat. *Inhalation Toxicology*. 2005, vol. 17, no. P, pp. 487-493. ISSN 0895-8378
- [42] Gingell, R.; Kirkpatrick, J. B.; Steup, D. R.; Subchronic Toxicity Study of 1,3-Propanediol Administered Orally to Rats. *International journal of toxicology*. 2000, vol. 19, no. 1, pp. 27-32. ISSN 1091-5818
- [43] Summerfield, F. W.; Tappel, A. L.: Cross-linking of DNA in liver and testes of rats fed 1,3-propanediol. *Chemico-Biological Interactions*. 1984, vol. 50, no. 1, pp. 87-96. ISSN: 0009-2797
- [44] Gessner, P. K.; Parke, D. V.; Williams, R. T.: Studies in detoxication. 80. The metabolism of glycols. *Biochemical Journal*. 1960, vol. 74, no. 1, pp. 1-5. ISSN 0264-6021
- [45] Holman, N. M.; Mundy, R. L.; Teague, R. S.: Alkyldiol antidotes to ethylene glycol toxicity in mice. *Toxicol. Appl. Pharmacol*. 1979, vol. 49, no. 2, pp. 385-392. ISSN 0041-008X
- [46] Rocca, E.; Bertrand, G.; Rapinand, C.; Labrune, J. C.: Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: mechanism and ECAFM study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001, vol. 503, no. 1-2, pp. 133-140. ISSN 0022-0728

- [47] UNIFIED FACILITIES CRITERIA (UFC) [online]. 2004, last revision 3th of may 2008 [cit. 2008-05-05]. Dostupné z:
<http://www.wbdg.org/ccb/DOD/UFC/ufc_3_440_04n.pdf>
- [48] Scendo, M.: Inhibition of copper corrosion in sodium nitrate solutions with nontoxic inhibitors. *Corrosion Science*. doi:10.1016/j.corsci.2008.02.015 ISSN 0010-938X
- [49] Rocca, E.; Bertrand, G.; Rapin, C.; Labrune, J.C.: Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: mechanism and ECAFM study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001, vol. 503, no. 1, pp. 133-140. ISSN 0022-0728
- [50] Subramanian, R.; Lakshminarayanan, V.: Effect of adsorption of some azoles on copper passivation in alkaline medium. *Corrosion Science*. 2002, vol 44, no 7, pp. 1359-1375. ISSN 0010-938X
- [51] Cicileoa, G. P.; Rosalesa, B.M.; Varelab, F. E.; Vilcheb, J. R.: Comparative study of organic inhibitors of copper corrosion. *Corrosion Science*. 1999, vol 41, no 3, pp. 535-554. ISSN 0010-938X
- [52] Miller, D.: *Heating off corrosion* [online]. 2005, last revision 1st of July 2005 [cit. 7. 5. 2008]. Dostupné z:
<<http://www.process.cooling.com/CDA/Archives/cfaba774bc5b7010VgnVCM100000f932a8c0>>
- [53] Emerald Kalama Chemical: *Product Information Bulletin* [online] 2003, last revision: 4th of may 2006 [cit. . 7. 5. 2008].
Dostupné z:
<http://www.emeraldmaterials.com/epm/kalama/micms_doc_admin.display?p_customer=FISKALAMA&p_name=PRODBULL-SODIUMBENZOATE.PDF>
- [54] Darden, J. W.: *High lead solder corrosion inhibitors*. 1985, Austin, United States Patent 4561990 Dostupné z> <<http://www.freepatentsonline.com/4561990.html>>
- [55] Wedel, S.; Bezzel, E.: *Heat Transfer Fluids for Solar HDW Systems*. 2nd ed. Danish Technological Institute, 2000. 80 p. ISBN 87-7756-585-1.
- [56] Rossiter, W. J.; Brown, P. W.; Galuk, K. G.: A Mass Spectrometric Investigation of the Thermal Oxidative Reactivity of Ethylene Glycol. *Solar Energy Materials*. 1986, vol. 13, no. 3, pp. 197-202. ISSN 0927-0248
- [57] Hamšíková, V.: *Degradační změny nemrznoucích teplonosných kapalin*. Brno, 2007. 65 s. příloh. Diplomová práce na Chemické fakultě VUT v Brně na Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí diplomové práce Ing. Josef Kotlík, CSc.
- [58] Kotlík, J.: Solární systém Vracov [on-line]. 2007. Dostupné na <http://www.kotlik.eu>
- [59] Kotlík, J.; Půčková, H.: *Vizualizace a on-line přístup k solárním systémům*, Scientific Pedagogical Publishing, České Budějovice, 2006, ISBN 80-85645-56-4
- [60] Kotlík, J.; Ondruška, V.; Skolil, J.: *Stabilita teplonosných kapalin v solárních systémech*, Zem v pasci?, Zvolen, 2008, ISBN 978-80-228-1848-3
- [61] MASTNÝ, P.: Use of solar energy connected to heat pump. *Energyspectrum*, 2005, vol. 2005, no. 10, pp. 1-3. ISSN: 1214-7044

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Symbols:

T	teplota
LD_{50}	dávka pro daný organismus, kdy dojde k úmrtí v 50 % případů (letální dávka)
T_f	snížená teplota tuhnutí
T_0	původní teplota tuhnutí
R	univerzální plynová konstanta
a_w	aktivita vody
M_i	molární hmotnost látky
M_w	molární hmotnost vody
Δh	skupenské teplo tání
w_i	hmotnostní zlomek
x	molární zlomek
T_E	teplota tání eutektika
F	síla
η	dynamická viskozita
S	plocha
dv	změna rychlosti
dx	vzdálenost
r	poloměr
Δp	tlakový spád
t	čas
L, l	délka
V	objem
A, B	konstanty pro výpočet dynamické viskozity
ν	kinematická viskozita
ρ	hustota
Δp_λ	tlaková ztráta
λ	součinitel třecí ztráty
d	vnitřní průměr potrubí
w	rychlost
Re	Reynoldsovo číslo
k	absolutní drsnost
C_V	izochorická tepelná kapacita
C_P	izobarická tepelná kapacita
Q	teplo
c_V	izochorická molární tepelná kapacita
c_P	izobarická měrná tepelná kapacita
n	molární množství
m	hmotnost
LOD	mez detekce (limit of detection)
k	směrnice kalibrační křivky
s_{bi}	směrodatná odchylka blanku

Zkratky:

ETA-AAS	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
TUV	teplá užitková voda
EG	etan-1,2-diol (etylenglykol)
PG	propan-1,2-diol (propylenglykol)
PDO	propan-1,3-diol (trimetylenglykol)
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
CNS	centrální nervový systém
ADH	alkohol dehydrogenáza
NOEL	nejnižší koncentrace, při které ještě není pozorován žádný škodlivý efekt (no observed effect level)
DNA	deoxyribonukleová kyselina
R•	radikálový zbytek
UV	ultrafialová oblast záření (ultra-violet)
IBC	intermediate bulk container
AZ	automatické nulování (automatic zeroing)