



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ**

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL
PROTECTION

**FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ ASPEKTY
EKOLOGICKÝCH TEPLONOSNÝCH KAPALIN**

PHYSICOCHEMICAL ASPECTS OF ECOLOGICAL HEAT-TRANSFER FLUIDS

AUTOREFERÁT DIZERTAČNÍ PRÁCE

SUBSTANTIAL RESULTS OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Jan Skolil

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

prof. Ing. Josef Čáslavský, CSc.

BRNO 2016

ABSTRAKT

Disertační práce rozvíjí složení nemrznoucích teplosměnných kapalin mimo tradiční jednodruhové glykoly vyráběné z propenu a ethenu. Na základě posouzení zejména fyzikálních vlastností zvažuje použití progresivních nemrznoucích látek glycerinu a propan-1,3-diolu a jejich směsí s klasickými glykoly, které nemají významné negativní účinky na životní prostředí a jsou v posledních letech vyráběny z obnovitelných surovin. Vzhledem k nutnosti volby určitého kompromisu mezi vlivy na jednotlivé teplosměnné vlastnosti, cenu, rozpustnost a podobně jsou zde stanoveny fyzikální vlastnosti vybraných směsí a synergický vliv jednotlivých složek, včetně receptur s glykoly: ethan-1,2-diolu a propan-1,2-diolu. U zkoumaných formulací byla kromě teplotních vlastností posouzena i antikorozi ochrana běžných směsí inhibitorů koroze. Výsledkem celé práce je návrh několika nejperspektivnějších formulací směsí vícesytných alkoholů z hlediska jejich vlastností umožňujících přenos tepla, přijatelné náklady a hlavně omezení vlivu jejich použití v teplosměnných systémech na zdraví člověka a životní prostředí. Znalosti fyzikálních vlastností vodných roztoků směsí vícesytných alkoholů též pomohou k perspektivnějšímu využití recyklátu získávaného z plánované regenerační linky na glykoly.

ABSTRACT

This thesis develops composition of heat transfer fluids with antifreeze properties next to traditional one component glycols produced from propene and ethene. Based on assessment of physical properties it considers application of progressive antifreeze compounds of glycerine and propan-1,3-diole and their mixtures with classic glycols, which do not have negative influence on the environment and which are produced in last years from renewable sources. Due to the necessity of selection of certain compromise between their heat transfer properties, price, solubility and other factors physical properties of selected mixtures are determined together with synergy of each compound, including formulas with glycols: ethan-1,2-diol and propan-1,2-diol. Another evaluated factor of studied formulations in addition to their heat transfer properties was anticorrosive protection of common corrosion inhibitors mixtures. The result of whole work is the proposal of several most perspective formulations based on mixtures of polyhydric alcohols in terms of their features enabling them heat transfer, reasonable costs, and the restrictions of impact of their use, particularly in heat transfer systems, to human health and the environment. The knowledge of physical properties of water solutions of polyhydric alcohols mixtures also helps to better using of recycled materials from planning recycling plant for glycols.

KLÍČOVÁ SLOVA

Teplosné kapaliny, nemrznoucí směsi, solární systémy, glykoly, glycerin

KEYWORDS

Heat transfer fluids, antifreeze mixtures, solar systems, glycols, glycerine

OBSAH

1.	ÚVOD	4
2.	CÍL PRÁCE	4
3.	TEORETICKÁ ČÁST	5
3.1	ZAŘÍZENÍ VYUŽÍVAJÍCÍ TEPLONOSNÉ NEMRZNOUCÍ MÉDIUM	5
3.2	MATERIÁLOVÉ SLOŽENÍ TEPLOSMĚNNÉHO OKRUHU	6
3.3	NEMRZNOUCÍ SMĚS TEPLOSMĚNNÝCH SYSTÉMŮ	6
3.3.1	Složky zajišťující nemrznoucí vlastnosti	6
3.3.2	Inhibitory koroze v nemrznoucích směsích	10
3.4	MOŽNOSTI RECYKLACE NEMRZNOUCÍCH SMĚSÍ	11
4.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	14
4.2.1	Příprava vzorků a formulací	14
4.2.2	Stanovení teploty tuhnutí, počáteční teploty krystalizace a teploty varu	14
4.2.3	Měření hustoty a viskozity	15
4.2.4	Určení teploty vzplanutí a indexu lomu	15
4.2.5	Provedení korozní zkoušky a příslušná aparatura	16
5.	VÝSLEDKY A DISKUZE	16
5.1	ETHAN-1,2-DIOL A JEHO SMĚSI S GLYCEROLEM	17
5.1.1	Teplota vzplanutí a teplota varu	17
5.1.2	Teplota tuhnutí a počáteční teplota krystalizace	18
5.1.3	Index lomu	20
5.1.4	Hustota	22
5.1.5	Viskozita	26
5.1.6	Korozní zkoušky	30
5.1.8	Tepelná vodivost a měrná tepelná kapacita	31
5.2	PROPAN-1,3-DIOL	32
5.3	PROPAN-1,2-IOL A JEHO SMĚSI S GLYCEROLEM	35
5.3.1	Teplota vzplanutí a teplota varu	35
5.3.2	Teplota tuhnutí a počáteční teplota krystalizace	37
5.3.3	Index lomu	37
5.3.4	Hustota	38
5.3.5	Viskozita	42
5.3.6	Korozní zkoušky	46
5.3.7	Tepelná kapacita	46
5.4	OSTATNÍ ALKOHOLY	Chyba! Záložka není definována.
6.	ZÁVĚR	47
7.	LITERATURA	49
8.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	54
9.	SEZNAM PŘÍLOH	55
10.	PŘÍLOHY	55

1. ÚVOD

V době největšího růstu populace a s tím souvisejícími požadavky na komfortnější životní úroveň stoupají i nároky na přenos tepelné energie. Ten většinou zprostředkovávají vícesložkové systémy kapalin, kdy na jednom místě se chlad nebo teplo generuje a k druhému místu se přenáší. Jelikož je často jedna část ve vnějším, externím prostředí anebo je médium přenášející energii pod bodem mrazu, je zapotřebí kapalin s nemrznoucími vlastnostmi.

Jako základní nemrznoucí složka se posledních 70 let používají vícesytné alkoholy krátkých řetězců. Ty při dobré závislosti teploty tuhnutí na koncentraci ve směsi s vodou nabízejí přijatelné hodnoty viskozity, tepelné kapacity a těkavosti. Jsou nezapáchající a ve vodném roztoku ztrácejí i zařazení do IV. třídy hořlavosti. Kromě nejrozšířenějšího ethan-1,2-diolu nemají ani žádné nebezpečné účinky pro zdraví člověka a vyšších živočichů. Z pohledu obnovitelnosti surovinového zdroje výroby, ekotoxikologických vlastností, zejména ve vodním prostředí, rozložitelnosti a recyklovatelnosti mají však již výrazně rozdílné chování. Odlišná je též jejich korozní agresivita. Všechny tyto vlastnosti bohužel již často nebývají při volbě základní nemrznoucí složky v praxi zohledňovány.

Tyto nevýhody by mohly odstranit některé vícesytné alkoholy, které jsou rostlinného původu, neškodlivé pro člověka a v některých fyzikálních vlastnostech pravděpodobně předčí propan-1,2-diol. Ten sice není zdraví škodlivý, ale jeho cena brání využití mimo potravinářské aplikace a jeho teplosměnné vlastnosti nedosahují kvalit ethan-1,2-diolu.

2. CÍL PRÁCE

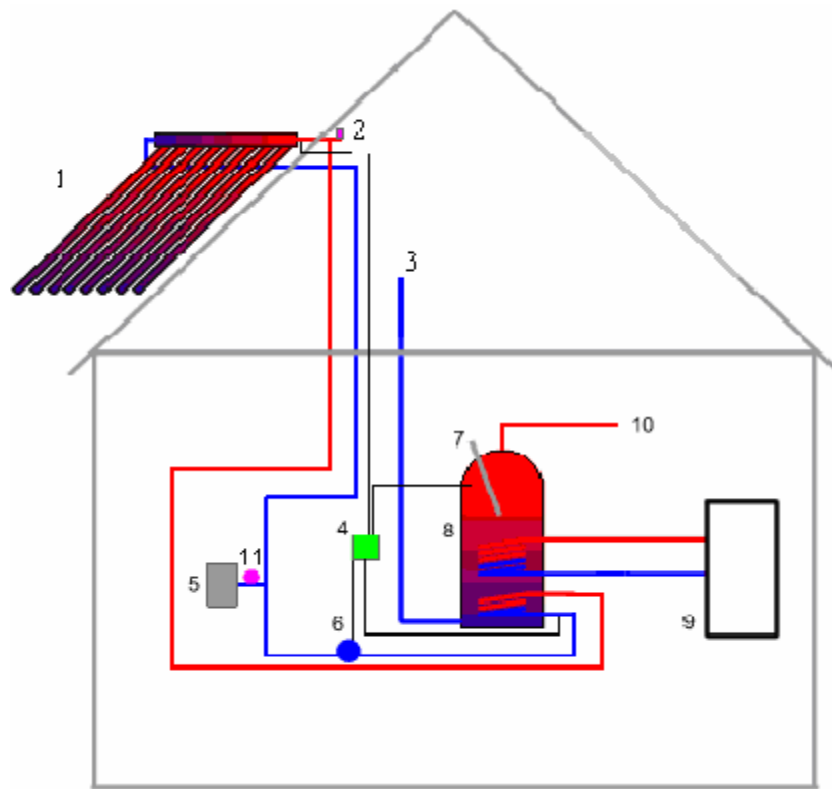
Tato disertační práce se zabývá složením nemrznoucích teplosměnných kapalin, zejména pak jejich hlavních složek zajišťujících nemrznoucí vlastnosti. V práci je posouzeno využití progresivních látek glycerolu a propan-1,3-diolu, jež kromě toho, že nemají významné negativní vlivy na životní prostředí, jsou nově vyráběny z obnovitelných surovin. Jsou zkoumány jejich teplosměnné vlastnosti a u glycerolu zejména vliv poměru ve směsi se zavedenými glykoly MEG a MPG, z pohledu jejich hlavních užitných fyzikálních vlastností (viskozita, hustota, teplota tuhnutí). Protože některé z těchto alkoholů mají vybrané teplosměnné vlastnosti nejlepší a jiné naopak nejhorší (MEG – efektivita nemrznoucích vlastností kontra toxicita pro člověka, glycerol – současná cena kontra enormní viskozita více jak 50% roztoku, vysoká hustota a index lomu) jsou u testovaných směsí dále prověřovány vlastnosti důležité pro jejich praktické použití. Konkrétně se jedná o hořlavost, teplotu varu, index lomu (provozní stanovení koncentrace refraktometrem) a míra rozpustnosti v současnosti používaných inhibitorů koroze v nich. Antikorozní ochrana je ověřena metodou dle normy ASTM D1384 na šesti nejčastěji používaných konstrukčních kovech a slitinách (měď, hliník – silumin, pájka, litina, ocel a mosaz). Finálním cílem celé práce je posouzení vzájemného chování alkoholů na fyzikální vlastnosti ve společných směsích a navržení několika nejvhodnějších formulací vícesytných alkoholů z hlediska jejich teplosměnné charakteristiky, ceny a hlavně ekologických aspektů pro využití jako nemrznoucí směsi.

Znalosti fyzikálních vlastností vodných roztoků směsí vícesytných alkoholů důležitých pro teplosměnné chování by též měly pomoci k využití recyklátu získávaného z plánované recyklační linky na odpadní glykoly. Jejím výstupem totiž nebude čistý bezvodý vícesytný alkohol, ale z důvodů ekonomické efektivity zařízení jen jeho vodný roztok nebo směs s jiným glykolem podle druhu omezeně dostupného odpadního surovinového zdroje.

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.1 ZAŘÍZENÍ VYUŽÍVAJÍCÍ TEPLONOSNÉ NEMRZNOUCÍ MÉDIUM

Typické složitější zařízení využívající nemrznoucí teplosměnnou kapalinu je například kapalinový solární systém zachycující sluneční záření a používající jej k ohřevu tekutiny, která slouží k předání získané energie dalším médiím, kterými mohou být teplá užitková voda, vytápění uvnitř objektu a podobné spotřebiče jako pračka nebo myčka nádobí, případně ohřev bazénové vody. Běžný víceokruhový solární systém rodinného domu ve zjednodušeném schématu je uveden na Obr. 3.1.



Obr. 3.1: Zjednodušené schéma solárního systému^a

^a1 – 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 [1]

Velmi časté používání nemrznoucích směsí je například při jednoduchém přenosu tepla získaného spalovacím zařízením v domě víkendového nebo občasného použití, kdy odolnost proti tuhnutí umožňuje ponechávat kapalinu po celou sezónu v systému [2]. Obdobně pak bývá nezbytné cirkulování nemrznoucích kapalin v některých potravinářských provozech, kde umožňují přenášet chlad s teplotou pod bodem mrazu vody. V neposlední řadě jsou to pak různé technologické provozy jako zimní stadiony a vytápěná fotbalová hřiště, kde však glykolové kapaliny soutěží s více korozivními médii jako čpavek nebo nověji i mravenčany, případně octany. Obě tyto bezalkoholové kapaliny nabízejí relativně lepší energetickou účinnost, ovšem při vyšších investičních nákladech [3].

3.2 MATERIÁLOVÉ SLOŽENÍ TEPLOSMĚNNÉHO OKRUHU

Téměř každé zařízení přenášející energii tekutinou obsahuje teplovodní oběhové čerpadlo, které je odolné působení vodných roztoků vícesytných alkoholů a poradí si s jejich zvýšenou viskozitou (zejména u propan-1,2-diolu nebo glycerolu), zvláště za nízkých teplot. Obvykle se jedná o hydrodynamické lopatkové čerpadlo z litiny s vícestupňovou regulací otáček nebo s použitím elektronického regulátoru [4, 5].

Rozvod média je již odlišný dle konkrétního zařízení. Pro solární systémy je typická měď, přičemž jednotlivé díly jsou spojovány měkkým nebo tvrdým pájením – tj. cín s olovem [6]. V technologických provozech je velmi častým konstrukčním prvkem, se kterým přichází kapalina do styku, ocel. Ta obvykle tvoří i materiál pro zásobník vody – média, pokud je v systému přítomen. V nejnovějších zařízeních se pak mohou vyskytovat i plastová potrubí, obvykle z polypropylenu, ke kterému jsou nemrznoucí složky – vícesytné alkoholy – relativně inertní. Oproti tomu například v automobilovém průmyslu je základním materiálem, ke kterému je dnes korozní agresivita vztahována, hliník a jeho slitiny s hořčíkem, křemíkem a mědí – hlavně kvůli dlouhodobému tlaku na snížení hmotnosti vozidel.

3.3 NEMRZNOUCÍ SMĚS TEPLOSMĚNNÝCH SYSTÉMŮ

Teplonosné médium musí splňovat celou řadu požadavků pro zajištění dlouhodobě bezproblémového provozu teplonosné soustavy [7]:

- nízká teplota tuhnutí (pod $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- dobré tepelně-fyzikální vlastnosti (tepelná kapacita, viskozita), omezená hořlavost [8]
- nízká korozní agresivita (s využitím inhibitorů koroze) [9]
- kompatibilita s těsnícími materiály [9]
- příznivé ekologické vlastnosti (netoxické, biologicky rozložitelné)
- dlouhodobá stálost vlastností, zejména teplotní odolnost
- dostupnost a nízká cena [10, 11]

3.3.1 Složky zajišťující nemrznoucí vlastnosti

Nemrznoucí vlastnosti ve vodném roztoku s využitím výhodných fyzikálních parametrů vody jako je vysoká tepelná kapacita, nízká viskozita, nehořlavost, bezpečnost, nízká cena a další, nabízí široká škála sloučenin, zejména alkoholů. Jednosytné alkoholy od použití s vyšší teplotou média vylučuje jejich nízká teplota varu – vysoká těkavost a i ve vodném roztoku pak vysoká hořlavost. Alkoholy s delším řetězcem naopak limituje jejich horší rozpustnost, vyšší viskozita, možný zápach a zejména vyšší cena a horší dostupnost. Rozumný kompromis proto nabízejí krátké vícesytné alkoholy, hlavně glykoly. Mezi nejpoužívanější patří ethan-1,2-diol – MEG – (používaný v automobilech, v systémech s důrazem na nižší viskozitu nebo cenu kolující teplosměnné kapaliny) a propan-1,2-diol – MPG – (zejména v kolektorech a potravinářských provozech). Nejperspektivnější nemrznoucí složka současnosti je glycerol, tj. propan-1,2,3-triol, díky tomu, že vzniká jako odpad při výrobě řepkového oleje z řepky olejné [12]. Ten se však kvůli své vyšší viskozitě a vyšší teplotě tuhnutí ve vodném roztoku může používat pouze ve větším naředění nebo v kombinaci s výše uvedenými glykoly. Potenciální je také málo probádaný propan-1,3-diol (dále též PDO), který byl donedávna

známou, ale špatně dostupnou a drahou sloučeninou. Poslední látkou vyskytující se občas v teplosměnných kapalinách je diethylenglykol (dále též DEG). Ten je však, stejně jako ethan-1,2-diol, jedovatý a protože se získává při jeho výrobě a nenabízí oproti němu žádné výhody z hlediska fyzikálních vlastností nebo ceny, zůstává tak, co se týče použití, vždy v jeho stínu.

V Tab. 3.1 jsou uvedeny základní fyzikální vlastnosti níže popsaných nemrznoucích látek. Teplonosné kapaliny by se měly svými vlastnostmi co nejvíce podobat vlastnostem vody (vyjma (ne)mrznoucí a korozivní vlastnosti), což lze zajistit jednak chemicky co největší podobností látky s vodou, a jednak její mísitelností s vodou, kdy se využije synergického efektu obou látek na fyzikální vlastnosti jejich směsi.

Tab. 3.1: Fyzikální hodnoty hlavních složek nemrznoucích teplonosných směsí [13, 14, 15]

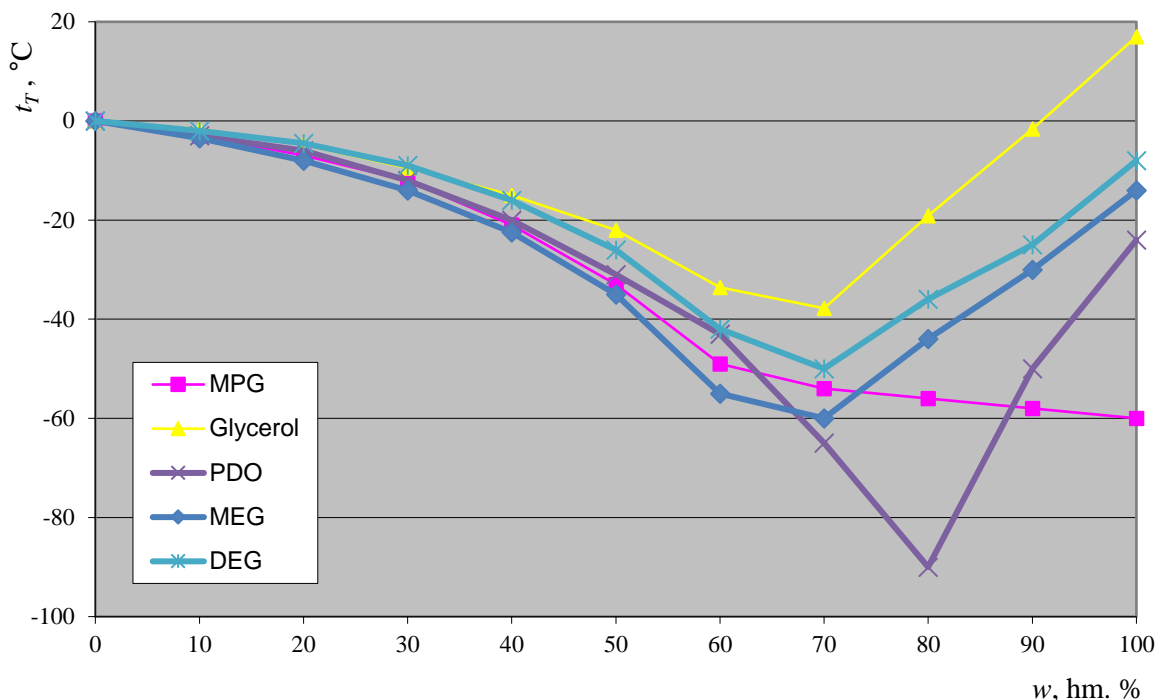
Látka / Parametr	Hustota ^a (kg.m ⁻³)	Teplota tuhnutí (°C)		Teplota varu (°C)	Měrná tepelná kapacita ^a (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	Dynamická viskozita ^a (mPa.s)
		100% hm.	50% hm.			
MEG	1 114	-13	-38	197	2,41	19,9
MPG	1 036	-60	-33	187	2,48	56,0
PDO	1 054	-27	-30	214	není k dispozici	46,6
Glycerol	1 262	+18	-22	290	2,43	1490,0
DEG	1 116	-7	-26	245	2,31	35,7
Voda	998	0	-	100	4,18	1,0

^aHodnoty při teplotě 20 °C

3.3.1.1 Teplota tuhnutí

Nejnižší hodnotu teploty tuhnutí na jednotku hmotnosti nabízí MEG, který má však společně s glycerolem, DEG i PDO poněkud atypickou závislost teploty tuhnutí na koncentraci ve vodném roztoku. Nejvýrazněji je toto chování vidět z Obr. 3.2. Bezvodé MEG, DEG, PDO a glycerol mají vyšší teplotu tuhnutí, než když obsahují určité množství vody. Maximálních nemrznoucích vlastností dosahují přibližně s 20–30% obsahem vody, s vyšší koncentrací vody pak již jejich teplota tuhnutí opět stoupá.

Tato závislost má dalekosáhlé technologické důsledky zejména pro využití glycerolu, který není v zimních měsících možné skladovat a čerpat ve venkovních prostorech, případně prodávat v bezvodé verzi s inhibitory koroze, podobně jako se prodávají např. koncentráty chladicích kapalin na bázi MEG pro automobily. Glycerol tak může být přítomný pouze v již ředěných směsích nebo v kombinaci s ostatními alkoholy, kde tyto své nevýhodné vlastnosti ztrácí. Údaje byly čerpány z různých publikací a hodnoty teploty tuhnutí se dle zdroje mírně liší. Odchytky jsou největší zvláště v oblasti 70–80 hm. %, kde je teplota tuhnutí těžko stanovitelná, nejen kvůli velmi nízkým záporným teplotám, ale hlavně proto, že polyoly spíše gelovají (rosolovají), než tuhnou [13–20].



Obr. 3.2: Závislost teploty tuhnutí alkoholů na koncentraci ve vodném roztoku [13, 14, 15]

3.3.1.1 Viskozita

Podobné rozdíly jsou známy u hodnoty viskozity, která je u teplosměnných kapalin důležitá z hlediska čerpatelnosti v okruhu, zejména za nízkých teplot. Značný nárůst u hodnoty viskozity některých alkoholů nastává od jejich 60% koncentrace. Obzvláště u glycerinu narůstá viskozita exponenciálně, ačkoliv při koncentracích okolo 30% vodného roztoku je tato hodnota dokonce nižší než pro MPG. Jak by vyplynulo ze závislosti pro jiné teploty (na které tu není prostor), přibližně pod teplotou 10 °C je nárůst viskozity u MPG (a potažmo glycerinu) značný i při nižších koncentracích roztoku. Proto je pro systémy s cirkulující kapalinou pod bodem mrazu vody často jedinou volbou jako nemrznoucí látka MEG, ačkoliv je zdraví škodlivý, protože jiné alkoholy by neúměrně zatěžovaly čerpadlo a snižovaly přenos tepla (chladu) v systému.

Pro PDO nejsou údaje pro celou křivku k dispozici, obdobně jako pro směsi různých alkoholů ve vodném roztoku, kde nastávají různé synergické a antagonistické vlivy na hodnotu viskozity, jejichž studium je jedním z cílů této práce. Zdroje informací jsou obdobné kvality jako pro teplotu tuhnutí [13, 15–20].

3.3.1.2 Omezení daná legislativou

Nakládání s chemickými látkami je regulováno legislativou přímo celoevropské působnosti, případně v některých kategoriích čistě českými nařízeními. Největší význam má z tohoto pohledu tzv. chemický zákon, resp. REACH, který se z popisovaných látek přímo týká pouze nebezpečných MEG a DEG. Ovšem i ostatní legislativa způsobuje značná omezení pro nakládání s nemrznoucími složkami, ačkoliv jsou tyto látky na první pohled bezpečné a jejichž složky mají i uplatnění v potravinářském průmyslu (MPG a glycerol).

Od konce roku 2011 platí v ČR tzv. chemický zákon [36, 37]. Každé chemické látce je v případě, že je nebezpečná, přiřazen určitý grafický symbol nebezpečnosti, který je nutno uvádět na její obal – etiketu a předepsaný počet tzv. rizikových vět, které popisují nebezpečnost jednotlivé látky [36]. Přiřazení každého takového symbolu a vět je pak dáno přesným klíčem podle koncentrace, hodnoty LC₅₀ nebo EC₅₀, fyzikálních vlastností (pH, teplota vzplanutí, výbušnost) a případně dalších údajů.

Nařízením ES č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení chemických látek a směsí, (tzv. CLP) zavedla EU rozšířené značení inovovanými symboly nebezpečnosti (nyní již zvanými piktogramy) postavenými graficky na špičku. R-věty se nahradily H-větami a S-věty P-větami [36, 37]. Do poloviny roku 2015 bylo možné značit všechny nebezpečné chemické směsi dle starší legislativy nebo nové, pokud již došlo k jejich souhrnnému otestování a klasifikaci nebezpečnosti. A do poloviny roku 2017 je pak takto postaru značené přípravky možné na trhu prodávat. [27, 30, 33, 36].

3.3.1.3 Dostupnost a cena nemrznoucích složek

Většina používaných alkoholů se vyrábí z neobnovitelných surovin pocházejících z ropy. Výjimku v tomto směru tvoří glycerol, který nabízí i výrazně nejnižší cenu za kilogram (při výrazně nejvyšší hustotě a viskozitě).

MEG patří mezi 50 nejmasověji vyráběných chemikálií na světě [35]. Jeho produkce vychází z ethenu, který je získáván z ropy. Prostřednictvím ethylenoxidu, který je hydratován vodou se kromě dominantního podílu MEG získávají i jeho ostatní krátké oligomery, včetně DEG. Všechny jsou snadno rozdělitelné destilací díky odlišným teplotám varu [44]. Relativně nízká cena MEG je zajištěna jeho dominantním použitím do chladicích kapalin automobilů a souběžným využíváním jako monomeru pro výrobu plastových lahví – polyethylentereftalátu. Glycerol je jednou z mála chemikálií, která se dlouhodobě získává z obnovitelných surovin. Donedávna to byly i živočišné tuky, nyní je to díky masové produkci biopaliv – methylesteru řepkového oleje a tomu, že glycerol vzniká při jeho produkci jako odpad – již jen rostlinný původ [12]. GLY se během několika málo let stal z téměř nejdražší běžné nemrznoucí složky látkou výrazně nejdostupnější a nejlevnější. MPG se obdobně jako MEG získává hydratací z oxidu uhlovodíku o stejném počtu uhlíků, jako má molekula propylenglykolu. Výchozí propen se vyrábí z ropy zejména pro produkci plastu – polypropylenu. V Tab. 3.2 jsou uvedeny průměrné ceny popsanych nemrznoucích složek na trhu v ČR pro jednu autocisternu (22-24 000 litrů) v listopadu 2015. [47].

Tab. 3.2: Hodnoty spotových cen na trhu v ČR v měsíci listopadu roku 2015

Parametr / Alkohol	MEG	MPG	PDO	Glycerol	DEG
Cena (EUR/t)	950–1000	1240–1290	2000–3000	500–540	960–1000
w (hm. %)	99,9	99,5	>99,7	99,0-99,5	99,0

3.3.1.4 Vícesložkové nemrznoucí směsi

V současnosti není používání vícesložkových směsí jednotlivých látek až tak běžné. Jejich kombinací se tolik nezíská, jako spíše ztratí. Výjimkou se dnes stává pouze glycerol. Nejzajímavější jsou tudíž z tohoto pohledu kombinace MPG a MEG s glycerinem. Jejich poměr ve směsi (společně s obsahem vody) ovlivňuje tři důležité faktory, a to výslednou cenu, fyzikální vlastnosti a škodlivost pro zdraví a životní prostředí. Zaměříme se na poslední z nich. Jedna věc je skutečná škodlivost rozdílně koncentrovaných směsí odlišně nebezpečných látek a druhá věc je jejich klasifikace nebezpečnosti dle platné legislativy. Do české legislativy transponované nařízení CLP (viz kap. č. 3.3.1.2) určuje, že hodnocení nebezpečnosti směsí se provádí konvekční výpočtovou metodou (vyjma stanovení fyzikálně-chemických vlastností) a nikoliv jejím testováním na organismech [36]. Je to dobře, protože při možnostech kombinace všech složek by laboratorních zvířat muselo zemřít skutečně mnoho. Piktogram akutní toxicity a s ním související věta H302 – zdraví škodlivý při požití, se musí použít, pokud přípravek obsahuje látku s touto nebezpečnou vlastností minimálně v koncentraci 10 % hm. (nebo součet koncentrace všech takto klasifikovaných látek) [36].

3.3.2 Inhibitory koroze v nemrznoucích směsích

Podíl antikorozií složky v nemrznoucí směsi není velký, určitě je nižší než v chladicí kapalině pro osobní automobily, a nečiní často ani jedno procento obsahu (při naředění kapaliny na $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ teplotní odolnosti) [3, 9, 49]. Přesto nejsou některé inhibitory koroze pro člověka nebo životní prostředí dobře snášenlivé a došlo k jejich nahrazení méně škodlivými.

Tab. 3.3a: Typické anorganické inhibitory koroze [43, 52-58]

Inhibitor / Parametr	Skupenství při 20°C	w (hm. %)	Nebezpečnost dle legislativy	
			Symbol ^a	H věty ^b
Dusitan sodný	pevné	99,0	Ox. Sol. 3, Ac. Tox. 3, Aq. Acute 1	272, 301, 400
Dusičnan sodný	pevné	99,0	Ox. Sol. 3, Eye Irrit. 2	272, 319
Tetraboritan disodný dekahydrát	pevné	52,8	Eye Irrit. 2, Repr. 1B	319, 360FD
Metakřemičitan disodný pentahydrát	pevné	57,0	Skin Cor. 1B, STOT SE3	314, 335
Molybdenan sodný dihydrát	pevné	85,1	–	–

^aOx. Sol. – oxidující kapalina, Ac. Tox. – akutně toxický, Aq. Acute – škodlivý pro vodní prostředí, Eye Irrit. – dráždivý pro oči, Repr. – toxický pro reprodukci, Skin Cor. – žravý pro kůži, Skin Irrit. – dráždivý pro kůži, STOT SE – toxický pro specifické cílové orgány, Aq. Chron. – škodlivý pro životní prostředí, s dlouhodobými účinky, Eye Dam. – vážné poškození očí, Corrosive – žravost. Kategorie: 1-4, resp. 1A, 1B. [36, 37].

^bviz Tab. 3.3b

V Tab. 3.3a a 3.3b nalezneme běžné inhibitory koroze používané v teplosměnných kapalinách pro topné a solární systémy budov, potažmo pro osobní automobily. Jejich výčet by při použití patentové literatury byl rozsáhlejší, ale ve skutečné praxi je díky jejich odlišné ceně množství látek, které se používají, mnohem menší [9, 50, 51].

V Tab. 3.3a nejsou uvedeny hydroxidy sodný a draselný, které se sice v nemrznoucích kapalinách vyskytují, ale nepřispívají přímo k inhibici koroze. Z látek uvedených v Tab. 3.3a byly již na začátku devadesátých let společně v anorganických systémech používány benzoan sodný a tolyltriazol resp. benzotriazol nebo jejich směs. Jednalo se o tzv. hybridní inhibiční systémy. Naopak z látek uvedených v Tab. 3.3a má současný význam pouze metakřemičitan disodný, který ale musí být používán se stabilizátorem proti gelovatění (vypadávání z roztoku). Ten je obvykle na bázi organosilikátu [52, 59].

Kyselina 2-ethylhexanová a sebaková tvoří inhibiční základ většiny současných antikoročních systémů chladicích kapalin osobních automobilů a teplonosných kapalin pro technická zařízení budov. Kromě nich se dají použít i kyselina isononanová a pelargonová, ale vzhledem k jejich vyšší ceně není jejich praktické použití významné.

Tab. 3.3b: Typické organické inhibitory koroze [43, 52-53, 60-65]

Inhibitor / Parametr	Skupenství při 20°C	Nebezpečnost dle legislativy	
		Symbol/klasifikace nebezpečnosti ^a	H věty ^b
Benzoan sodný	pevné	Eye Irrit. 2	319
Triazoly	pevné	Ac. Tox. 4, Eye Irrit. 2, Aq. Chron. 3	302, 319, 412
Kyselina 2-ethylhexanová	kapalné	Repr. 2	361
Kyselina sebaková	pevné	Skin Irrit. 2, Eye Irrit. 2, STOT SE 3	315, 319, 335
Kyselina isononanová	kapalné	Ac. Tox. 4, Skin Irrit. 2, Eye Dam. 1	302, 315, 318
Kyselina pelargonová	kapalné	Corrosive	314

^aviz Tab. 3.3a

^bH272 – Může zesílit požár; oxidant. H301 – Toxický při požití. H302 – Zdraví škodlivý při požití. H314 – Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí. H315 – Dráždí kůži. H318 – Způsobuje vážné poškození očí. H319 – Způsobuje vážné podráždění očí. H335 – Může způsobit podráždění dýchacích cest. H360FD – Může poškodit reprodukční schopnost. Může poškodit plod v těle matky. H361 – Podezření na poškození reprodukční schopnosti nebo plodu v těle matky. H400 – Vysoce toxický pro vodní organismy. H412 – Škodlivý pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky [36, 37].

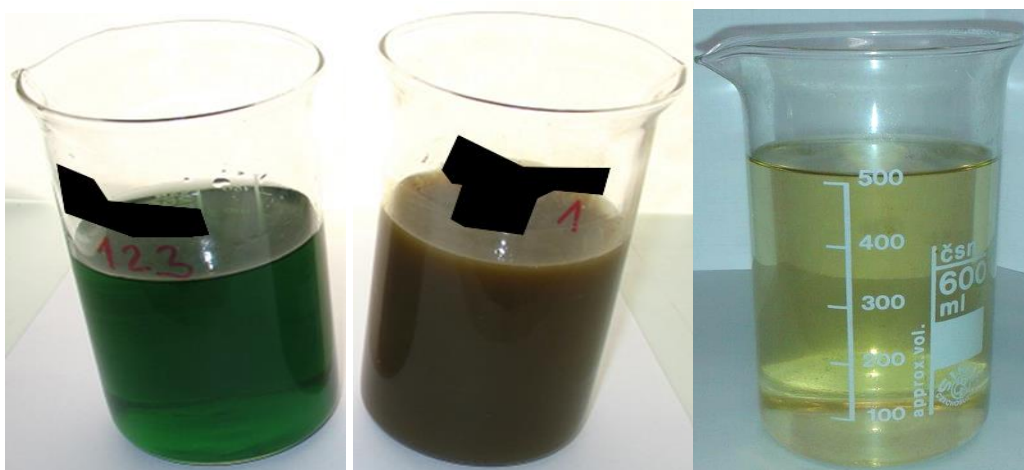
3.4 MOŽNOSTI RECYKLACE NEMRZNOUCÍCH SMĚSÍ

Nemrznoucí kapalina má svou životnost danou obvykle vyčerpáním přítomných inhibitorů koroze a v několikaletých cyklech je jí nutné pravidelně doplňovat, nebo alespoň částečně obměňovat. K tomu je nutné připočítat to, že ačkoliv je teplosměnný systém uzavřeným okruhem, tepelným namáháním se z kolujícího média odpařuje zejména voda a proto je nutné hladinu kapaliny pravidelně kontrolovat a vodu doplňovat. Její kvalita (obsah chloridů a síranů, které přispívají ke korozi, nebo naopak tvrdost, která může způsobit vylučování a snižování průchodnosti spojů) navíc přispívá k tomu, jak dlouho budeme moci nemrznoucí médium provozovat.

3.4.1 Recyklace použité nemrznoucí směsi

V Evropě se ročně prodá okolo 450 000 tun koncentrovaných chladicích kapalin, přičemž polovina z tohoto množství přísluší pro osobní automobily a přibližně desetina pak je použita pro první plnění nově vyrobených vozů [70]. Pro Českou republiku nejsou tak přesná čísla k dispozici, ale odhaduje se, že ročně se na českém trhu prodá okolo 10 mil. litrů nemrznoucích směsí [71]; je však třeba mít na zřeteli, že od doby výpočtu tohoto množství již uběhla skoro dvě desetiletí. Protože je pro efektivnější přenos tepla nebo chladu v případě nemrznoucích směsí nutné využít možnosti naředění vodou (na 33 až 50% roztok), celková hmotnost tekutiny, jejíž likvidaci je nutné ročně řešit, tak dosahuje až k 30 tis. tunám. Samozřejmě za velmi zjednodušeného předpokladu, že stejné množství chladicí kapaliny, které se ročně prodá, se musí i zlikvidovat. Koloběh nemrznoucí tekutiny má však ve skutečnosti asi pětileté zdržení – výměnná lhůta ve vozidlech je 5 let (u starších vozů a nákladní techniky (autobusů) 2 až 3 roky), v topných systémech pak činí obvykle 5–10 let [51, 72]. Na druhou stranu je zřejmé, že s rostoucí životní úrovní v ČR přibývá jak automobilů, tak budov a průmyslových zařízení, která potřebují chlazení (topení) pomocí nemrznoucí směsí. V silném kontrastu s informacemi uvedenými výše jsou pak data z databáze ISPOP ministerstva životního prostředí, podle nichž se za posledních deset let množství použitých chladicích kapalin (kód odpadů – 16 01 14 N a 16 01 15 [73]) předané producenty k odborné likvidaci každoročně pohybuje okolo pouhých 500 tis. litrů [74]. V loňském roce pak toto číslo překvapivě stoupl až k 900 tunám. Je ovšem nutné zdůraznit, že tato čísla představují výhradně vodné roztoky glykolů. Podíl odborně zlikvidovaných odpadních chladicích kapalin z celkově ročně prodaných nemrznoucích směsí (500 tun ku 30 000) tak dosahuje pouhé 1 %. Aktuálně se oněch cca 500 tun ročně odevzdaných likviduje spalováním, k čemuž je nutné, vzhledem k nehořlavosti vodného roztoku glykolu (až do cca 10% obsahu vody), přidavek drahého paliva (lihu nebo uhlovodíku), alternativně se po velkém naředění vodou likviduje na ČOV, což se dle zákona o odpadech nazývá obligátně fyzikálně-chemická úprava [74].

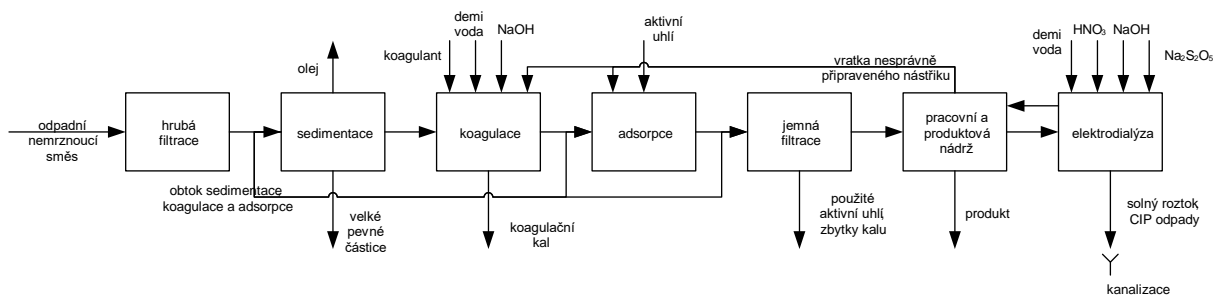
Možnosti recyklace použitých chladicích kapalin (příklady viz Obr. 3.3) na bázi glykolů jsou velmi široké. Alespoň orientační přehled je uveden v pracích [76–78] a velmi zjednodušeně je možné je rozdělit na metody vyžadující tepelnou energii (destilace, rektifikace) a technologie prováděné „za studena“ (iontoměniče, membrány atd.), případně jde o kombinace obou technik. V první variantě můžeme získat glykoly v téměř bezvodém stavu, navíc vícesytné alkoholy budou rozděleny dle své teploty varu na jednotlivá chemická individua. Naproti tomu v druhém případě dostaneme vždy směs glykolů, pokud je jich tam více druhů (MEG, MPG, DEG nebo glycerin) a hlavně v přibližně té stejné koncentraci s vodou, v jaké do recyklace vstupovaly. První typy technik tak jsou díky obrovské spotřebě energie a tím pádem vysokým provozním, ale i investičním nákladům při současné ceně ropy bez vnější dotace nebo direktivního zásahu legislativy ekonomicky nenávratné. Naproti tomu druhé způsoby regenerace znemožňují přítomností vody využití glykolu např. pro výrobu PET obalů, a zároveň genezí čisté směsi alkoholů různých typů ve velkém naředění vodou omezují využití tohoto mixu glykolů pro výrobu nových a jednodruhových chladicích kapalin v koncentrovaném stavu.



Obr. 3.3: Vzhled použitých nemrzoucích směsí určených k likvidaci z osobního automobilu, autobusu a topného systému budovy. [75]

3.4.2 Nejnovější způsob recyklace blížící se realizaci

Firma MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem, jeden z největších evropských výrobců membrán, vyvinula s technickou podporou firmy CLASSIC Oil s.r.o. technologii, která v podstatě kombinuje několik výše uvedených způsobů [83] a přitom zavádí několik nových kroků, hlavně však je výsledkem finální komerční zařízení, které je po nakoupení a instalaci na zdroje energií připravené k plnému provozu [75].



Obr. 3.4: Jednotlivé kroky navrhované technologie pro recyklaci odpadního glykolu. [75]

Technologie začíná jako většina nápadů výše hrubou sedimentací a filtrací sloužící k odstranění větších nečistot a olejů. Následuje koagulace, která eliminuje železo a další koloidy. K vyjmutí zbylých barviv a olejů slouží adsorpce na aktivním uhlí pokračující jemnou filtrací zbylého aktivního uhlí. Posledním, ale nejdůležitějším krokem, je pak elektrodialýza odstraňující anorganické a organické soli – viz Obr. 3.4 [75]. Provozní zkoušky byly uskutečněny na pilotním zařízení s plochou 2 m² na iontomembráně Ralex od firmy MEGA. Testování proběhlo na znečištěných kapalinách z otopného systému jedné pražské výškové budovy, na tekutinách z chladicích systémů vozidel získaných v autoservisech a konečně pak i na materiálu z autobusů (Dopravní podnik Praha) – viz Obr. 3.3. Každá kapalina byla k dispozici ve více jak 1 000 litrovém množství. Výsledkem byl vždy přečištěný glykol s obsahem chloridů pod 33 ppm a síranů pod 140 ppm vyhovující tak normě ASTM D6471 pro kvalitu recyklovaného glykolu. Výsledné využití takto získaného vodného roztoku glykolu tak limituje pouze to, že pokud nebude tříděn vstupující odpad podle druhu glykolu, získáme vždy

vodný roztok příslušné směsi se zastoupením všech prakticky používaných vícesytných alkoholů. Destilační rozdělení MEG, DEG, MPG a glycerolu by pak opět takovou technologií ekonomicky pohřbilo. K plánovanému provozu recyklační linky je tak nutné znát fyzikální vlastnosti vzájemných směsí – zejména MPG a MEG s glycerolem, abychom do finálního produktu mohly použít jejich kombinovaný recyklát bez hrozby významného negativního ovlivnění užitečných fyzikálních vlastností. Jejich získání je tak jedním z hlavních cílů této práce.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.2.1 Příprava vzorků a formulací

Všechny dotčené vzorky (různé poměry vícesytných alkoholů a jejich vodné roztoky) byly připraveny v laboratoři na hřídlových míchadlech. Dávkování poměrů alkoholů probíhalo hmotnostně na dvoumístné laboratorní váze značky OHAUS Pioneer, Čína. Proto jsou všechna procenta uváděná v textu ve vztahu k poměry alkoholů mezi sebou myšlena vždy hmotnostně. Ředění namíchaných koncentrátů vodou pak bylo realizováno objemově pomocí odměrných válců třídy A, při standardní laboratorní teplotě, což je provozně zavedená praxe. Proto je veškerá koncentrace vodných roztoků uváděná v procentech v textu vždy myšlena v objemových procentech, aniž by to bylo nezbytně uvedeno.

Ověření připravených koncentrací proběhlo u vybraných vzorků na plynovém chromatografu. Jedná se o přístroj Shimadzu 2010 GC Plus, s kolonou RTX-1701. Vzhledem k povaze vzorků byl jako nosič – rozpouštědlo – používán methanol, vzorky byly obvykle předředovány v poměru 1 : 25 a nastříkány v množství 1 μ L. Zvolená metoda odpovídá americkému standardu na stanovování nečistot v MEG plynovou chromatografií [100], s výjimkou drobných rozdílů v nosném plynu (dusík místo dražšího hélia), teplotě, izotermě a koloně. Tímto přístrojem také byla ověřena čistota použitých surovin – alkoholů, pro přípravu vzorků a případně recyklátu [99]. Z důvodů velkého počtu připravených směsí různých poměrů alkoholů a hlavně jejich vodných roztoků by nebylo ekonomicky možné použít na jejich namíchání chemikálie laboratorní čistoty. Navíc čistota surovin běžně používaných v průmyslu lépe koresponduje se záměrem, pro který je celý výzkum prováděn, a ve velmi malé míře může ovlivnit stanovované fyzikální vlastnosti.

4.2.2 Stanovení teploty tuhnutí, počáteční teploty krystalizace a teploty varu

Nemrzoucí vlastnosti jsou základním atributem teplosměnných a chladicích kapalin, pro které se používají místo vody. Určení teploty tuhnutí probíhalo vždy standardním podchlazováním vzorku v kryostatu Julabo MA FP 50, Německo, s lázní, kdy odečítání počáteční teploty krystalizace probíhá manuálně – opticky na teploměru. Počáteční teplota krystalizace se odečítala při první tvorbě krystalů, v případě teploty tuhnutí jde o poslední odečtenou teplotu, kdy po naklonění zkumavky o 90 ° ještě došlo k pohybu hladiny do doby max. 5 vteřin [101]. Obě metody jsou pracovně zjednodušeným pojetím stanovení nezamrznutosti pomocí normy ASTM D1177 [102].

Kromě chemické podstaty jednotlivých alkoholů ovlivňuje jejich hodnotu teploty varu přítomnost vody, která je nezbytná pro použití těchto látek jako teplosměnné kapaliny. Zatímco teplota tuhnutí určuje dolní hranici použití teplosměnné kapaliny, teplota varu pak tvoří její horní limit. Měření probíhá klasickou metodou pomocí topného hnízda, varné baňky, varných

kamínků a přímého zpětného chladiče napojeného na přívod studené vody. Všechny stanovené hodnoty jsou měřeny při standardním tlaku nebo jsou na něj přepočteny, pokud byl při měření mírně odlišný.

4.2.3 Měření hustoty a viskozity

Specifická hmotnost nebyla měřena pomocí hustoměrů nebo pyknometru, které jsou omezeny kalibrací na obvyklou teplotu 15/20 °C, nýbrž pomocí automatického přístroje Anton Paar Stabinger SVM 3000, Rakousko, který umožňuje při použití externího chlazení i stanovení hodnot a hlavně trendů jejich změn i při záporných teplotách. Na přístroji je možné uskutečňovat měření do teploty 100 °C vlastním ohřevem a pro záporné teploty potom interním chlazením (Peltierovým článkem) do přibližně -10 °C (po napojení na stlačený suchý vzduch pro odstraňování případné zkondenzované vlhkosti). Připojením externího zdroje chladu – kryostatu – pak je možné dosáhnout teploty měření až -40 °C, což je jak teplota tuhnutí většiny připravených směsí, tak teplota, kdy už samotné stanovené hodnoty nemají valný praktický význam. Výhodou tohoto zařízení je, že jak hustota, tak dynamická viskozita (a kinematická dopočetem provedeným přístrojem) mohou být stanoveny při jednom kroku, za použití minimálního množství vzorku (několik ml) a času (klasický Ubbelohde viskozimetr je nutno temperovat 30 min. při změně teploty).

Měření hustoty je založeno na průchodu měřeného vzorku hustotní celou, ve které je umístěna kovová U-trubice. Míra oscilace této trubice je ovlivněna hodnotou hustoty testované kapaliny. Obdobně pak bylo prováděno zjištění dynamické viskozity na témže přístroji. Měření je založeno na průchodu stanovovaného vzorku viskozitní celou, ve které je umístěna vnější trubice a vnitřní váleček. Rychlost otáčení vnitřního válečku ve statické vnější trubici je dána mírou viskozity vzorku.

4.2.4 Určení teploty vzplanutí a indexu lomu

Vícesytné alkoholy jsou v bezvodém stavu hořlaviny IV. třídy nebezpečnosti. Při přibližně 30% přítomnosti vody však i díky zvýšené pěnivosti tuto svou vlastnost ztrácí. Nakolik se toto chování liší u různých směsí alkoholů (což značně ovlivňuje požadavky na skladovací podmínky nemrznoucích směsí při koncentrovaném stavu) bylo prověřováno na přístroji Anton Paar PMA 5 Pensky-Martens, Německo, plně automatickém zařízení pro stanovení teploty vzplanutí pomocí uzavřeného kelímku vybaveném samozhášecím systémem s dusíkem. Zažehnutí je možné provádět buď pomocí elektřiny nebo napojením na zdroj hořlavého plynu (methan, propan-butan).

Index lomu je parametr, kterého se využívá zejména při provozním určování koncentrace nemrznoucích směsí v praxi. Pomocí známé závislosti indexu lomu na koncentraci alkoholu s vodou lze určit v provozu koncentraci nemrznoucí látky a nepřímo tak i její teplotu tuhnutí. V autoservisech a budovách se k tomu používá obyčejný refraktometr za cca 1 tis. Kč. [103] Pro zjištění závislosti hodnoty indexu lomu na koncentraci a hlavně teplotě pro navrhované směsi bylo nutné použít přístroj se značně větší přesností – Anton Paar Abbemat 350 Automatic Refractometer, Německo. Horní teplota měření byla zvolena 45 °C, ač přístroj umožňuje ohřev až na 80 °C, ale při takových teplotách nejsou v praxi hodnoty odečítány. Naopak díky chlazení pomocí Peltierova článku je možné odečítat hodnoty až do teploty 5 °C, což je v zimě mnohem častější jev.

4.2.5 Provedení korozní zkoušky a příslušná aparatura

Stanovení antikoročních vlastností se pro nemrznoucí směsi provádí dle normy ASTM D1384 [104]. Tato norma je sice primárně definována pro chladicí kapaliny automobilů, ale žádný jiný lépe definovaný postup měření není k dispozici. Jedna z mále norem, která se věnuje teplosměnným kapalinám, ASTM E745 [90], totiž pouze lehce nastiňuje základní požadavky na antikoroční ochranu a její ověření. Vzhled používané aparatury Linetronic Technologies LT/MC 233000, Švýcarsko. Vzorek se testuje v 33% koncentraci nemrznoucí směsi s korozní vodou (normou definovaný obsah chloridů a síranů). Měření jednoho vzorku probíhá 14 dnů při teplotě 88 °C na šesti definovaných materiálech, které zastupují nejčastější konstrukční kovové materiály chladicích okruhů a systémů. Lázně s kapalinou a kovy jsou pravidelně probublávány vzduchem, aby byl zaručen kontinuální přístup kyslíku. Princip je založen na zvážení kovových plíšků před a po korozním testu, a rozdíl hmotností (po opláchnutí) pak značí míru koroze. Limity pro úbytky (i přírůstky) jsou definovány např. v normách ASTM D3306 [88] nebo VW TL 774 [52]. Korozní agresivita se vyjadřuje jako prostý rozdíl hmotnosti v mg, vztažený na předem známý povrch kovu ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$) a časovou jednotku – obvykle dny, případně se hodnota ponechává vztažená na 14 dnů trvající korozi. Kladné hodnoty jsou korozní úbytky, záporné hodnoty pak korozní přírůstky na kovech nebo jejich slitinách. Obvykle se ještě sleduje změna hodnoty pH před a po měření. Vážení testovacích plechů probíhalo na čtyřmístných laboratorních vahách značky OHAUS Pioneer, Čína. Plechy byly před vážením zbaveny vlhkosti v exikátoru. Účelem korozních zkoušek v tomto případě je ověření, že záměna poměrů koncentrace vícesytných alkoholů nemá významný vliv na korozní odolnost jako takovou a je dána hlavně samotným složením inhibiční směsi, která se standardně používá.

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

Výsledky jsou orientovány do praktické oblasti použití nemrznoucích směsí zejména jako teplotnosných kapalin v tepelných zařízeních budov a solárních systémech (tepelných čerpadlech), vzhledem k úzkým oborovým souvislostem i díky zaměření autora práce a jeho zaměstnavatele pak budou využity i pro složení chladicích kapalin automobilů. V práci byla dána přednost vícesytným alkoholům, jejichž dostupnost a cena je opravňuje k reálnému využití v takových aplikacích. Nebyly hlouběji zkoumány jinak zajímavé glykolethery jako např. dipropylenglykoldimethylether, který je nyní dostupný v kosmetické čistotě. Obdobně nebyly ověřovány směsi PDO s MEG, MPG nebo glycerolem, neboť se očekávaná perspektiva ve snížení ceny PDO na počátku této práce neukázala po několika letech čekání jako reálná.

Z mnoha fyzikálních parametrů byly stanoveny takové, které skutečně ovlivňují využití vícesytných alkoholů jako kapalin pro přenos tepla nebo chladu. Ze všech těchto veličin (hustota, viskozita, teplota varu a vzplanutí, index lomu, korozní agresivita, teplosměnné vlastnosti a teplota tuhnutí [105]) nebyla hlouběji studována pouze tepelná kapacita a vodivost, neboť pro měření tohoto parametru nebylo dostupné dostatečné množství finančních prostředků pro pořízení laboratorního vybavení [106], podařilo se pouze vyjednat externí změření některých vybraných směsí.

Stanovení fyzikálních parametrů směsí bylo provedeno z důvodů jejich neexistující literární dostupnosti, obdobně jako u jednodruhových roztoků kapalin, kde je sice v okrajové míře k dispozici, ale většinou jsou data dopočtena pomocí korelační rovnice nebo křivky, pro všechny uvedené směsi a teploty. V této práci nejsou žádná data dopočítávána.

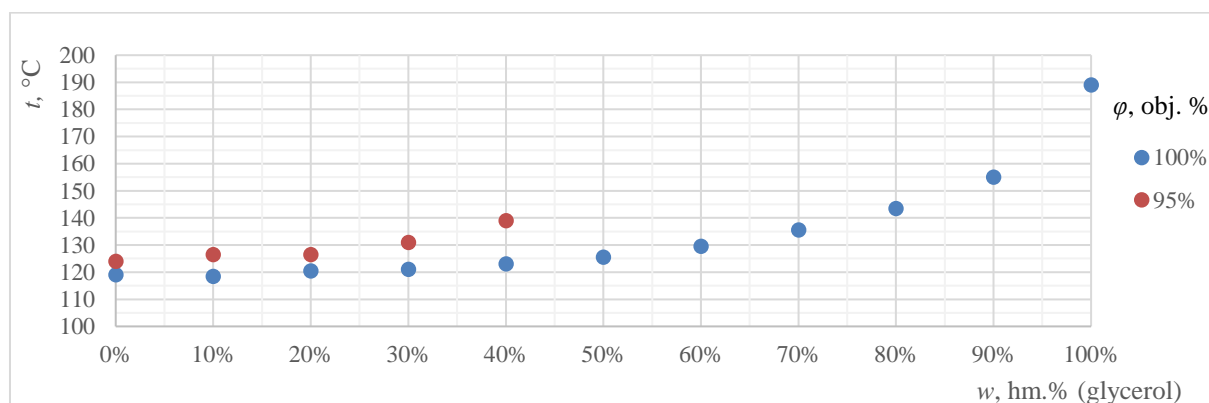
Menší část výsledků práce byla autorem změřena u původního zaměstnavatele, v laboratoři firmy Velvana, a.s., Velvary. Většina dat pak byla získána v laboratoři firmy CLASSIC Oil, s.r.o., v průmyslové zóně Kladno Dříň, nacházející se již na katastru sousedního města Buštěhradu. Všechny přístroje používané u současného zaměstnavatele autora jsou nově pořízené v maximální stáří 5 let. Průměrné stáří však nedosahuje ani dvou let a část z nich byla nakoupena i díky přiznané dotaci z programu Epsilon Technologické agentury České republiky [107]. Obsah projektu z dotačního titulu touto prací tematicky úzce souvisí a dále ji rozvíjí a některé nestanovené hodnoty v této práci se v budoucích letech díky němu doměří a očekává se, že celý výzkumný záměr vícesytných alkoholů na jejich fyzikální vlastnosti se tak dokončí.

Výsledky jsou prezentovány podle jednotlivých alkoholů a jejich směsí (MEG, a jeho směsi s glycerolem, MPG a jeho směsi s glycerolem, PDO a ostatní alkoholy) a následně dle příslušných fyzikálních veličin dle jejich stoupajícího významu. V závěru pak je provedeno jejich celkové zhodnocení a zdůvodněna preference receptur některých směsí na základě jejich získaných fyzikálních parametrů.

5.1 ETHAN-1,2-DIOL A JEHO SMĚSI S GLYCEROLEM

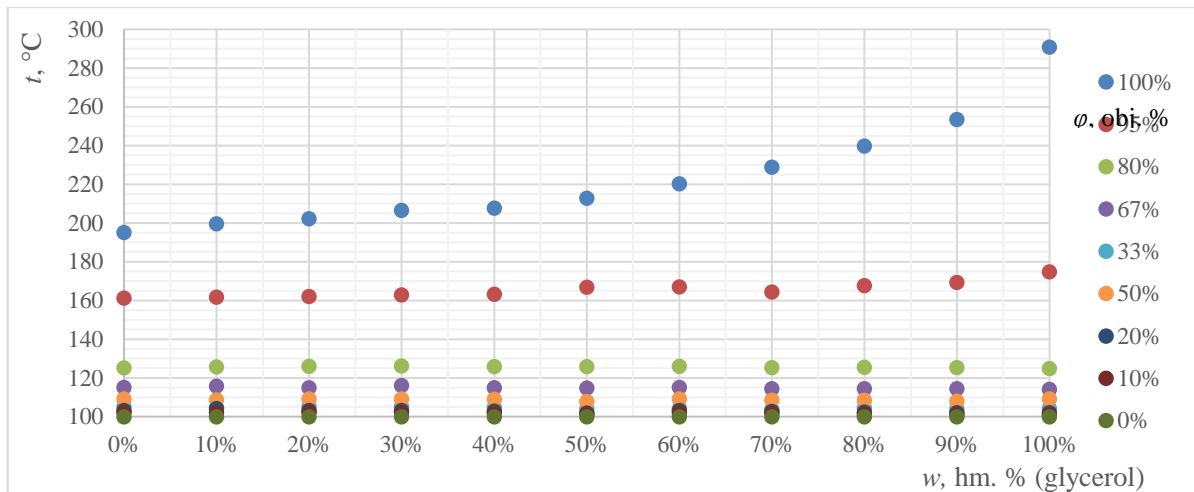
5.1.1 Teplota vzplanutí a teplota varu

Z šedé literatury a praxe je všeobecně známo, že teplotu vzplanutí nemrznoucích směsí na bázi vícesytných alkoholů nelze naměřit přibližně od 30% přítomnosti vody v jejich roztoku. Jak ukázalo provedené měření (viz Obr. 5.1), na přístroji pro stanovení teploty vzplanutí dle Pensky-Martense s uzavřeným kelímkem, ve skutečnosti je toto pravidlo pro snížení požární nebezpečnosti dokonce aplikovatelné již od 20% koncentrace vody. Ve zvolených směsích byla teplota vzplanutí stanovitelná pro všechny bezvodé poměry MEG : glycerol a do 40% obsahu glycerolu pak i při 5% přítomnosti vody. Všechny ostatní poměry obou alkoholů i vyšší koncentrace vody vedla k nemožnosti jejich směs zapálit z důvodů zvýšené pěnovitosti v kombinaci se sníženou teplotou varu (přítomností vody) pod úroveň teoretické teploty vzplanutí. Roztoky tedy dříve začnou při ohřívání vřít než by mohly vzplanout.



Obr. 5.1: Závislost teploty vzplanutí na obsahu glycerolu ve směsi s MEG a koncentraci vodného roztoku

Toto pozitivní zjištění má velký význam z hlediska nákladů na skladování, neboť běžné koncentráty nemrznoucích směsí na bázi glykolů jsou hořlavinami IV. třídy nebezpečnosti. To znamená, pro toho kdo je vyrábí anebo opatřil obalem, vyšší náklady na kvalitu plastového obalu a pro všechny v prodejním řetězci pak omezenou skladovací kapacitu pro takové produkty nebo nutnost vybavit takový požární úsek (od 250 litrů hořlavin) určitými bezpečnostními prvky. Při prodeji již předředěných směsí a pseudokoncentrátů (např. s 25 % vody) se lze tak díky získaným výsledkům vyhnout požárnímu riziku nebo zvýšeným nákladům na skladovatelnost.



Obr. 5.2: Závislost hodnoty teploty varu na obsahu glycerolu ve směsi s MEG a koncentraci vodného roztoku

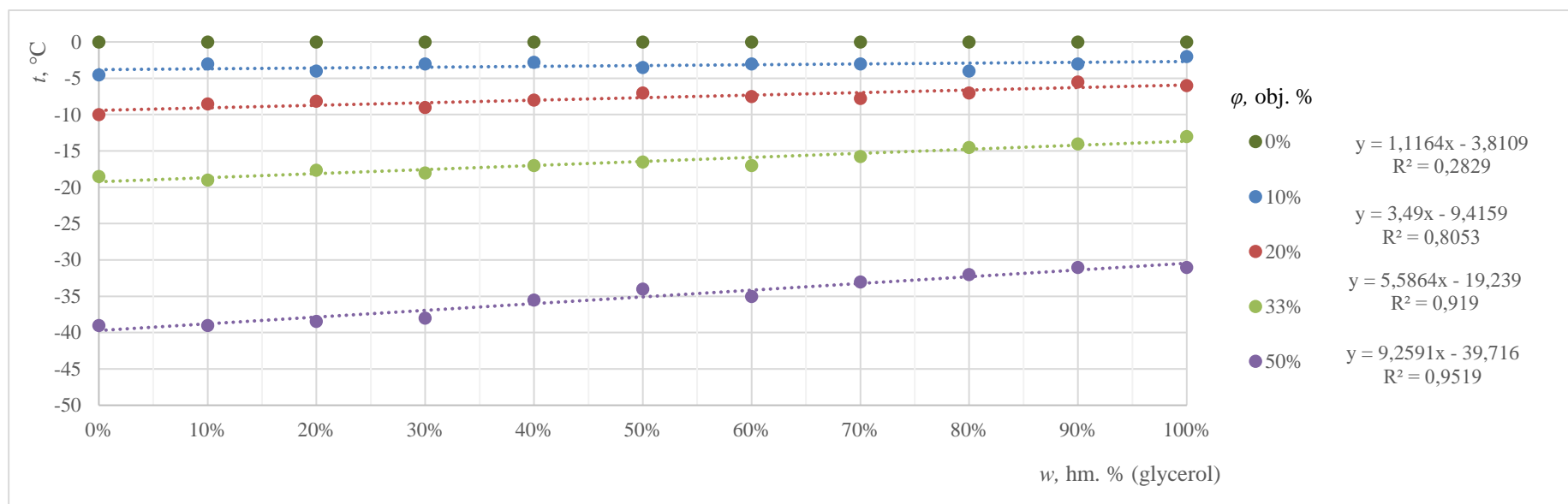
Na Obr 5.2 jsou uvedeny naměřené hodnoty teploty varu pro všechny testované poměry MEG a glycerolu. Hodnoty nevybočují z očekávaného trendu a pohybují se mezi minimem a maximem danými oběma čistými látkami, úměrně tomu, jaké je zastoupení výševroucího glycerolu. Naměřená data jsou v souladu s tabelovanými hodnotami uvedenými pro čisté látky v Tab. 3.1. S přihlédnutím k několikastupňové přesnosti měření je z těchto hodnot dále možné poznat, že jakákoliv přítomnost glycerolu nijak nezvyšuje hodnotu teploty varu ve směsi s ethan-1,2-diolem oproti čistému MEG až do jejich 80% vodného roztoku. Rozdíl mezi 10% a 90% obsahem glycerolu ve směsi s MEG dává rozptyl 7 °C ve výsledné teplotě varu u jejich 95% koncentrace ve směsi s vodou. U 100% koncentrátu je tento rozdíl pak již 53 °C. Tyto rozptyly však nemají valný praktický význam, neboť voda v minimálně 40% koncentraci je v nemrznoucích směsích při aplikaci do systému nezbytná pro efektivní přenos tepla nebo chladu.

5.1.2 Teplota tuhnutí a počáteční teplota krystalizace

Počáteční teplota krystalizace je poslední, ale nejdůležitější zde uvedený fyzikální parametr pro dva alkoholy ve směsi, závislý jen na dvou proměnných (obsah glycerolu / obsah vody). Hodnoty pro různé hmotnostní poměry směsí MEG s glycerolem jsou nejlépe čitelné z Obr. 5.3 je zřejmé, že zvyšující koncentrace jinak méně efektivního (na nemrznoucí vlastnosti) glycerolu ve směsi s MEG nemá ještě do poměru 1 : 1 pro 33% vodný roztok téměř zaznamenanatelný vliv na zvýšení počáteční teploty krystalizace. Pro 50% vodný roztok lze totéž prohlásit ještě pro poměry 10 : 0 až 7 : 3 MEG : GLY .

Tab. 5.1: Teplota tuhnutí pro různé hmotnostní poměry směsi MEG a glycerolu

Směs	MEG	MEG : GLY 9 : 1	MEG : GLY 8 : 2	MEG : GLY 7 : 3	MEG : GLY 6 : 4	MEG : GLY 5 : 5	MEG : GLY 4 : 6	MEG : GLY 3 : 7	MEG : GLY 2 : 8	MEG : GLY 1 : 9	Glycerol
φ (obj. %)	t_T (°C)										
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	-5	-5	-7	-4	-4	-	-4	-3	-3	-	-3
20	-11	-10	-10	-9	-9	-	-	-	-	-	-7
33	-21	-20	-20	-20	-21	-	-	-	-	-	-16
50	-42	-44	-44	-44	-42	-	-	-	-	-	-40



Obr. 5.3: Závislost počáteční teploty krystalizace na obsahu glycerolu ve směsi s MEG a na koncentraci vodného roztoku

Teplota tuhnutí, která se obvykle spíše uvádí na etiketách a deklaruje ve specifikacích (ale obtížněji stanovuje) je uvedena v Tab. 5.1. Hodnoty teploty tuhnutí se pohybují několik stupňů pod naměřenou teplotou krystalizace (s klesající stanovenou teplotou rozdíl roste), ale pro směsi s vyšším obsahem glycerolu bylo její stanovení velmi problematické a nebylo v něm, vzhledem k obtížné reprodukovatelnosti, dále pokračováno. Naproti tomu při stanovení počáteční teploty krystalizace vzrůstala s klesající naměřenou zápornou hodnotou i přesnost jejího odečtení (každé měření bylo prováděno třikrát na jednom vzorku). To je pochopitelné, protože dělení laboratorního teploměru, který předepisuje norma ASTM, přesnější odečtení teploty pro více naředěné vodné roztoky lidskému zraku neumožňuje (dělení stupnice po 1 °C). Pro poměr MEG : GLY do 7 : 3 je opět pomocí počáteční teploty krystalizace velmi obtížné rozpoznat, zda je ve směsi přítomen glycerol nebo není, což je bezpochyby vzhledem k značně nižší ceně této látky, pozitivní zjištění.

5.1.3 Index lomu

Index lomu je prvním zde stanovovaným parametrem, který kromě obsahu glycerolu a vody v jejich vzájemné směsi je ovlivněn třetí proměnou, a to teplotou. Ze všech ostatních parametrů (hustota, viskozita) ovšem nejméně, a co je nejpodstatnější, tato závislost má valný význam jen v teplotním rozmezí daném naším klimatem. Za horní teplotu měření v praxi se dá označit 45 °C a za dolní v podstatě 0 °C, teoreticky i méně, kdy motorista používající chladicí kapalinu potřebuje v zimních měsících kontrolovat mrazuvzdornost ve svém automobilu nebo správce odolnost náplně topení v budově. To, proč je celé toto měření prováděno, naznačovala uživatelská praxe, kdy hodnota odečtená na provozním refraktometru (kalibrovaném pro čistý MEG) pro směs glycerolu a MEG obvykle vykazovala nižší (kvalitnější) teplotu tuhnutí než hodnota naměřená postupem v kap. 4.2.4. V provozu pak může takové klamné zjištění vést k poškození zařízení nebo motoru mechanicky – mrazem. V praxi totiž používané refraktometry pro provozní (nemrznoucí) kapaliny nejsou vybaveny přímo stupnicí pro index lomu, ale ze známé závislosti indexu lomu na koncentraci a závislosti teploty tuhnutí na koncentraci pro čisté alkoholy, již uvádějí přímo hodnotu teplotní odolnosti – teploty tuhnutí. Tyto snadno dostupné refraktometry veskrze asijského původu navíc nebývají vybaveny bližšími informacemi o kalibracích stupnic, natož o požadavcích na složení měřené kapaliny. Blíže např. článek [103]. Tab. 5.2a a 5.2b, ukazují, jaké jsou indexy lomu obou čistých látek pro všechny používané objemové roztoky a stanovované teploty.

Se vzrůstajícím obsahem nemrznoucí složky ve vodném roztoku roste jeho index lomu, obdobně pak s klesající teplotou. Závislosti pro jednotlivé koncentrace vodných roztoků mají lineární průběh (viz Obr. 5.4), se vzrůstající koncentrací nemrznoucí složky také roste strmost přímky. Z praktického hlediska jsou nejdůležitější rozmezí 20 až 67 %. Z hodnot závislosti indexu lomu čistého MEG je zřejmé, že procentuální nárůst indexu lomu je velmi malý, přidávkem 10 % glycerolu naroste pouze o necelé ¼ % (67% vodný roztok při 25 °C), obdobně při 30% přidávku glycerolu je maximální nárůst indexu lomu 0,6 %. Z porovnání křivek je navíc zřejmé, že absolutní odchylka indexu lomu roztoku nemrznoucí směsi s obsahem a bez obsahu glycerolu je pro identické koncentrace pro různé teploty přibližně stejná a na teplotě nezávislá, ovlivňuje jí zejména celková koncentrace nemrznoucí směsi s vodou.

Porovnáním hodnot pro větší obsahy glycerolu s Tab. 5.2a pro čistý MEG lze stále shledat, že nárůst indexu lomu vlivem přítomnosti glycerolu v absolutní rovině je velmi malý. Největší odchylka je pro poměr 6 : 4 (MEG : glycerol) rovna 0,77 % (67% vodný roztok, 25 °C) a pro

poměr 5 : 5 při 25 °C (67% vodný roztok) necelé jedno procento. U poměru 1 : 9 bylo dosaženo nejvyšší odchylky ze všech vzorků pro 67% vodný roztok při teplotě 25 °C 1,76 % oproti identickému vodnému roztoku MEG při stejné teplotě. Absolutně nejvyšší hodnota pak byla 2,73 % pro 100 % vodný roztok (koncentrát nemrznoucí směsi) při maximální teplotě měření 45 °C. Ze všech těchto hodnot je tedy zřejmé, že přítomností glycerolu se sice zvyšuje index lomu, avšak jeho nárůst je z praktického hlediska zanedbatelný (maximum pro 67% vodný roztok při 25 °C je 1,76 %). Za zkrusování hodnot teploty tuhnutí směsi odečitatelné na provozním refraktometru tak může pouze to, že přidávaný glycerol snižuje odolnost směsi proti mrazu (zvyšuje teplotu tuhnutí a počáteční teplotu krystalizace) oproti stejnému vodnému roztoku čistého MEG. Při dalším pohledu do Tab. 5.1 je také jasné, že refraktometr obecně je možné použít pro poměry od 10 : 0 po 7 : 3 až do 50% vodného roztoku bez nutnosti rozlišovat mezi nemrznoucí směsí z ethan-1,2-diolu a směsí MEG + glycerol. Při celkové koncentraci vodného roztoku okolo 33 % pak totéž platí ještě do poměru 4 : 6 MEG : GLY.

Tab. 5.2a: Index lomu MEG v závislosti na koncentraci jeho vodného roztoku a teplotě

t (°C)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
φ (obj. %)	n (-)								
0	1,3341	1,3338	1,3335	1,3331	1,3326	1,3320	1,3313	1,3306	1,3298
10	1,3449	1,3445	1,3440	1,3435	1,3429	1,3422	1,3415	1,3408	1,3399
20	1,3560	1,3554	1,3547	1,3540	1,3533	1,3526	1,3518	1,3510	1,3500
33	1,3705	1,3697	1,3688	1,3679	1,3670	1,3661	1,3652	1,3643	1,3630
50	1,3894	1,3884	1,3874	1,3863	1,3851	1,3840	1,3828	1,3817	1,3805
67	1,4066	1,4053	1,4040	1,4026	1,4014	1,4001	1,3989	1,3976	1,3963
80	1,4190	1,4177	1,4163	1,4150	1,4137	1,4123	1,4109	1,4096	1,4082
95	1,4277	1,4263	1,4250	1,4236	1,4223	1,4209	1,4194	1,4180	1,4164
100	1,4362	1,4348	1,4334	1,4320	1,4305	1,4290	1,4275	1,4261	1,4247

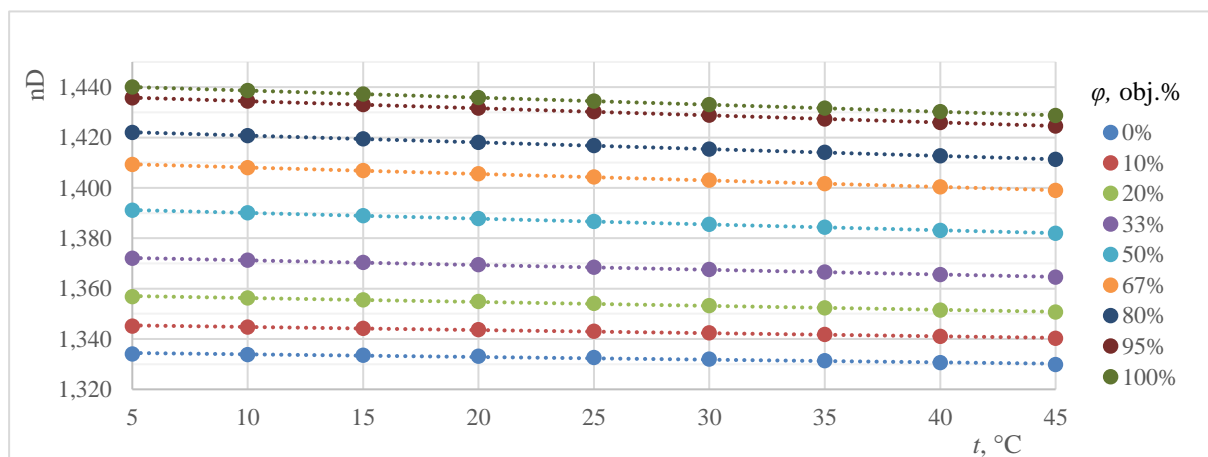
Tab. 5.2b: Index lomu GLY v závislosti na koncentraci jeho vodného roztoku a teplotě

t (°C)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
φ (obj. %)	n (-)								
0	1,3341	1,3338	1,3335	1,3331	1,3326	1,3320	1,3313	1,3306	1,3298
10	1,3500	1,3496	1,3490	1,3485	1,3479	1,3472	1,3465	1,3457	1,3449
20	1,3639	1,3632	1,3625	1,3619	1,3611	1,3604	1,3597	1,3588	1,3580
33	1,3832	1,3825	1,3816	1,3808	1,3799	1,3792	1,3784	1,3775	1,3766
50	1,4090	1,4081	1,4072	1,4061	1,4050	1,4040	1,4029	1,4017	1,4006
67	1,4333	1,4322	1,4311	1,4300	1,4289	1,4277	1,4265	1,4253	1,4241
80	1,4516	1,4504	1,4493	1,4481	1,4469	1,4457	1,4446	1,4432	1,4420
95	1,4717	1,4705	1,4693	1,4681	1,4669	1,4657	1,4640	1,4632	1,4619
100	1,4778	1,4766	1,4754	1,4742	1,4730	1,4718	1,4706	1,4693	1,4681

Na druhou stranu při odečítání teploty tuhnutí čistě glycerinového roztoku na refraktometru se stupnicí pro MEG může činit celková chyba až 50 % pro 33% vodný roztok (teplota tuhnutí

–19 °C kontra –13 °C). Pro 50% vodný roztok obou alkoholů může činit celková odchylka čistý glycerol kontra stupnice pro čistý MEG 25 % (teplota tuhnutí –39 °C kontra –31 °C).

Další závažné zjištění ohledně indexu lomu směsí vodných roztoků vícesytných alkoholů vykazuje podrobné porovnání hodnot jeho závislosti na teplotě pro jednotlivé poměry. Posouzením dat jakéhokoliv vodného roztoku v teplotním rozmezí od 5 do 45 °C pro kterýkoliv poměr MEG : glycerol je možné nalézt absolutní rozdíl hodnot indexu lomu (pro jeden poměr) maximálně do 1 %. Pro vodné roztoky 50 a 67 % se rozdíly indexu lomu pro obě krajní teploty měření pohybují mezi 0,55 a 0,65 %, přičemž odchylka je pro vodný roztok 50 objemových procent pro jakýkoliv poměr MEG : GLY obvykle lehce vyšší. Pro 33% vodné roztoky se pak tato hodnota pohybuje mezi 0,50 až 0,55 %. Totéž platí i pro čistý ethylenglykol. Z těchto informací platí tedy velmi závažné obecné zjištění, že stanovení indexu lomu vodných roztoků na bázi MEG nebo glycerolu (a jejich směsi) není v teplotním rozmezí 5 až 45 °C významně závislé na teplotě (pod 1 %) a lze jej v praxi pro stanovení celkové koncentrace nemrznoucí směsi nebo její teploty tuhnutí zanedbat. V praxi tak běžný uživatel budovy nemusí vědět, jakou teplotu má vzorek odebírané kapaliny, u níž bude stanovovat koncentraci/teplotu tuhnutí pomocí refraktometru, a s relativně malou chybou pak ani nemusí do 50% obsahu glycerolu ve směsi s MEG znát ani jeho přesný obsah.



Obr. 5.4: Závislost indexu lomu při 10% obsahu glycerolu ve směsi s MEG na koncentraci vodného roztoku a teplotě

5.1.4 Hustota

Tato fyzikální veličina představuje jeden z nejdůležitějších parametrů nemrznoucích kapalin a tekutin v obecném pojetí vůbec. Nemrznoucí směsi na bázi vícesytných alkoholů mají oproti vodě vyšší hustotu a její hodnota ovlivňuje několik uživatelských i ekonomických faktorů použití. Předně je to cena, neboť kapalně suroviny jsou kvůli nezávislosti hmotnosti na teplotě nakupovány vždy v kilogramech nebo tunách. Pro koncového zákazníka a jeho teplosměnný okruh je však vždy znám pouze celkový orientační objem systému. Čím vyšší hustota, tím více surovin na jednotku objemu pak je třeba. Z uživatelských hodnot je hustota důležitá předně pro přepočítání dynamické a kinematické viskozity a v neposlední řadě pak tato veličina ovlivňuje i tlakové ztráty v potrubí. Hustota vícesytných alkoholů klesá s rostoucím obsahem vody, pro

velmi ředěné roztoky lineárně, u vyšších koncentrací nemrznoucí směsi s vodou je křivka mírně zploštělá s klesající teplotou.

Samotné měření hustoty MEG a jeho směsí bylo prováděno od teploty $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ačkoliv se využívá teplotní odolnosti glykolů i pod tuto teplotu, těžko lze nemrznoucí směsi z vícesytných alkoholů pod teplotou $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aplikovat pro přenos chladu, vzhledem k jejich enormní hodnotě viskozity, jak bude zřejmé z další kapitoly. Pro chlazení potravinářských provozů a zimních stadionů se obvykle pro sekundární okruhy nevyužívá glykolů, ale vodných roztoků draselných solí kyseliny octové nebo spíše kyseliny mravenčí [3, 8].

V Tab. 5.3a a 5.3b jsou uvedeny naměřené hodnoty pro čistý MEG a glycerol a jejich vodné roztoky, které tak vymezují naměřené krajní hodnoty hustoty jejich vzájemných směsí. Jak ukazují následující V souhrnné Tab. 5.4 je vidět relativní procentuální rozdíl hustot mezi ethylenglykolem a glycerolem. Maxima nedosahuje kupodivu u nejvyšších hodnot hustoty při záporných teplotách a bezvodé nemrznoucí směsi, ale při nejvyšší teplotě měření $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Z toho je tedy zřejmé, že závislost hustoty na teplotě je nižší u glycerolu než v případě MEG.

5.1.4.1 Porovnání hustoty a indexu lomu z hlediska praktického stanovení koncentrace

Jak už bylo napsáno dříve, refraktometry a hustoměry se v provozní praxi používají pro stanovení koncentrace a přes její přepočítání k určení teploty tuhnutí nemrznoucí směsi. Pro posouzení volby lepšího fyzikálního parametru pro toto praktické použití je nutné zohlednit jednak teplotní závislost a jednak relativní rozdíl dotčeného parametru u vícesložkových směsí, v tomto případě mezi MEG a glycerolem. Z Tab. 5.4 a 5.5 je vidět, že zatímco rozdíl hodnot indexu lomu vodného roztoku glycerolu vůči MEG činí v maximu 3,1 %, tak rozdíl hustot mezi těmito alkoholy činí relativně až 12,4 %. To je přibližně čtyřnásobný vliv přítomnosti glycerolu na hustotu než na index lomu ve směsi s MEG.

Teplotní závislost hustoty (rozdíl hustoty při nejnižší a nejvyšší teplotě vztažený na hustotu při nejvyšší teplotě v procentech) je zřejmá z Tab. 5.8, kde jsou uvedeny hodnoty pro čistý MEG a glycerol (teplotní závislosti jejich směsí se pohybují v mezích daných touto tabulkou) a jejich vodné roztoky. V této tabulce jsou uvedeny jak závislosti pro celé teplotní spektrum, které bylo změřeno u hustoty (-35 , resp. $-25/-15/-5/0\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $80\text{ }^{\circ}\text{C}$), tak pouze rozpětí 0 až $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, aby bylo srovnatelné s teplotním rozmezím měření u indexu lomu. Porovnáním hodnot relativní teplotní závislosti uvedených v kap. 5.1.4 a těch v Tab. 5.6 je zřejmé, že hustota je od počáteční přibližně dvojnásobně vyšší závislosti na teplotě (10 a 20% vodné roztoky) až čtyřnásobně více závislá (50–95% vodné roztoky) na teplotě než index lomu (v teplotním rozmezí 0 až $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, resp. $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $45\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Z výše uvedených informací tedy jednoznačně vyplývá, že hustota je méně vhodná metoda pro provozní ověřování koncentrace nemrznoucích směsí vzhledem k výrazně vyšší závislosti její hodnoty na teplotě. A jak vyplývá z Tab. 5.4 a 5.5, je hustota ještě méně vhodná pro ověřování koncentrace směsných nemrznoucích kapalin z MEG a glycerolu z důvodů až čtyřnásobně vyššího relativního rozdílu hustoty glycerolu vůči MEG, než v případě indexu lomu (pro stejný vodný roztok).

Tab. 5.3a: Hustota MEG v závislosti na koncentraci jeho vodného roztoku a teplotě

t (°C)	-35	-30	-25	-20	-15	-10	-5	0	10	20	30	40	50	60	70	80
φ (obj. %)	ρ (g.cm ⁻³)															
10								1,016	1,015	1,012	1,009	1,005	1,001	0,995	0,989	0,983
20							1,033	1,032	1,029	1,027	1,023	1,018	1,013	1,007	1,001	0,995
33				1,058	1,057	1,055	1,053	1,050	1,045	1,040	1,035	1,029	1,023	1,017	1,009	
50	1,098	1,095	1,092	1,090	1,087	1,085	1,082	1,079	1,074	1,068	1,062	1,056	1,050	1,043	1,036	1,029
67	1,122	1,119	1,115	1,112	1,109	1,106	1,103	1,100	1,093	1,087	1,082	1,074	1,067	1,060	1,052	1,045
80	1,138	1,134	1,129	1,126	1,123	1,119	1,116	1,113	1,105	1,100	1,093	1,086	1,079	1,071	1,064	1,057
95	1,145	1,142	1,138	1,134	1,131	1,127	1,124	1,121	1,114	1,107	1,100	1,093	1,085	1,078	1,071	1,063
100	1,152	1,148	1,144	1,141	1,137	1,134	1,130	1,127	1,120	1,113	1,106	1,099	1,092	1,085	1,078	1,070

Tab. 5.3b: Hustota glycerolu v závislosti na koncentraci jeho vodného roztoku a teplotě

t (°C)	-35	-30	-25	-20	-15	-10	-5	0	10	20	30	40	50	60	70	80
φ (obj. %)	ρ (g.cm ⁻³)															
10								1,032	1,031	1,028	1,025	1,021	1,016	1,011	1,006	0,998
20							1,061	1,061	1,058	1,055	1,051	1,047	1,042	1,037	1,031	1,024
33				1,105	1,103	1,102	1,100	1,096	1,092	1,087	1,082	1,077	1,071	1,065	1,058	
50	1,167	1,165	1,161	1,159	1,157	1,155	1,153	1,150	1,144	1,140	1,135	1,129	1,123	1,117	1,110	1,103
67	1,215	1,212	1,209	1,206	1,203	1,200	1,198	1,195	1,189	1,184	1,178	1,172	1,165	1,159	1,153	1,146
80	1,248	1,245	1,242	1,239	1,236	1,233	1,230	1,227	1,221	1,216	1,210	1,203	1,197	1,190	1,184	1,177
95			1,277	1,274	1,271	1,268	1,265	1,262	1,255	1,250	1,243	1,237	1,231	1,224	1,218	1,210
100			1,284	1,281	1,278	1,275	1,272	1,269	1,266	1,260	1,254	1,247	1,241	1,235	1,228	1,222

Tab. 5.4: Relativní rozdíl hustoty vodných roztoků čistého glycerolu vůči čistému MEG vztaženému na čistý MEG v závislosti na teplotě

t (°C)	-35	-30	-25	-20	-15	-10	-5	0	10	20	30	40	50	60	70	80
φ (obj. %)	Relativní rozdíl hustoty GLY a MEG (%)															
10								1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,7	1,6
20							2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,8	2,9	2,9	2,8
33					4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,3	4,3	4,4	4,4	4,5	4,5	4,6
50	5,9	6,0	6,0	6,0	6,0	6,1	6,1	6,2	6,1	6,3	6,4	6,4	6,5	6,6	6,6	6,7
67	7,7	7,7	7,8	7,8	7,8	7,9	7,9	8,0	8,1	8,2	8,2	8,4	8,4	8,6	8,7	8,8
80	8,8	8,9	9,1	9,1	9,2	9,2	9,2	9,3	9,5	9,5	9,7	9,8	9,9	10,0	10,1	10,2
95			10,9	10,9	11,0	11,1	11,1	11,2	11,3	11,4	11,5	11,7	11,8	11,9	12,1	12,1
100			10,9	10,9	11,0	11,1	11,1	11,2	11,6	11,7	11,8	11,9	12,0	12,1	12,3	12,4

Tab. 5.5: Relativní rozdíl indexu lomu vodných roztoků čistého glycerolu vůči čistému MEG vztaženému na čistý MEG v závislosti na teplotě

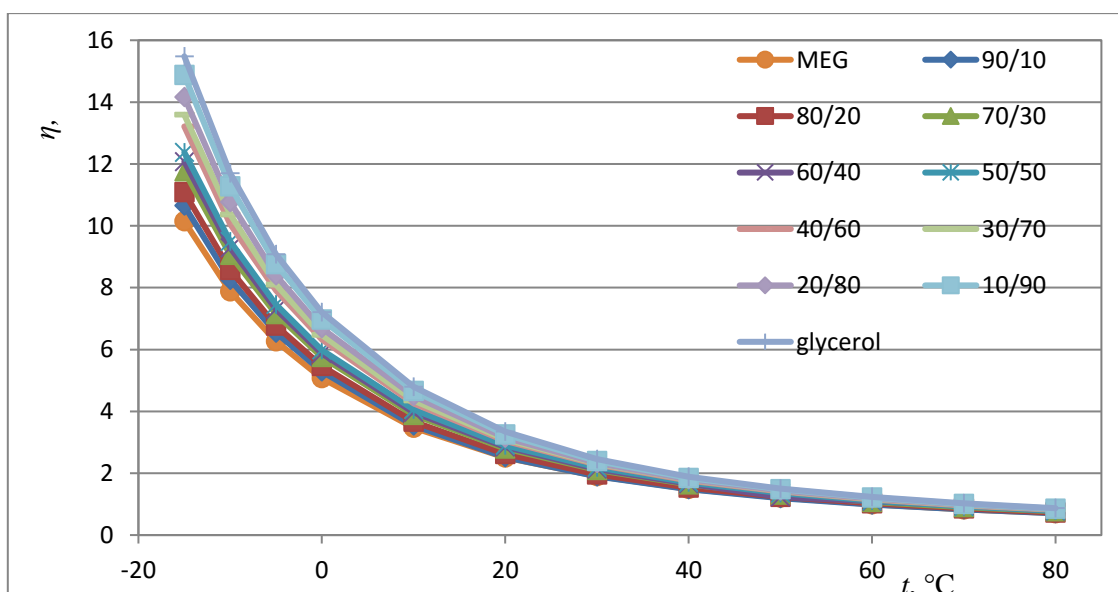
t (°C)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
φ (obj. %)	Relativní rozdíl indexu lomu GLY a MEG (%)								
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,38	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
20	0,58	0,57	0,57	0,58	0,57	0,57	0,58	0,58	0,59
33	0,92	0,93	0,93	0,94	0,94	0,95	0,96	0,96	0,99
50	1,39	1,40	1,41	1,41	1,42	1,42	1,43	1,43	1,44
67	1,87	1,88	1,90	1,92	1,93	1,93	1,94	1,95	1,95
80	2,25	2,26	2,27	2,29	2,30	2,31	2,33	2,33	2,34
95	2,99	3,00	3,02	3,03	3,04	3,06	3,05	3,09	3,11
100	2,81	2,83	2,85	2,87	2,89	2,91	2,93	2,94	2,96

Tab. 5.6: Relativní závislost hustoty vodných roztoků čistého glycerolu a MEG na teplotě

Teplotní rozmezí	MEG	Glycerol	Teplotní rozmezí	MEG	Glycerol	φ
°C	%		°C	%		obj. %
0 až 80	3,41	3,39	0–40	1,08	1,09	10
–5 až 80	3,75	3,61	0–40	1,33	1,31	20
–15 až 80	4,84	4,35	0–40	1,79	1,61	33
–35 až 80	6,67	5,75	0–40	2,19	1,88	50
–35 až 80	7,32	6,04	0–40	2,43	1,95	67
–35 až 80	7,67	6,02	0–40	2,49	1,96	80
–25 až 80	6,99	5,54	0–40	2,56	1,99	95
–25 až 80	6,92	5,15	0–40	2,51	1,71	100

5.1.5 Viskozita

Viskozita představuje jeden z nejdůležitějších parametrů teplosměnných kapalin. Její míra ovlivňuje velikost (výkon) čerpadla okruhu a minimální průměr potrubí pro přenos tepla nebo chladu. Primárně tedy definuje celou ekonomiku provozu s vlivem na spotřebu elektrické energie danou velikostí čerpadla a celkovým množstvím kapaliny, která musí kolovat. Navíc viskozita vícesytných alkoholů je silně závislá na teplotě, v záporné oblasti teplot roste u vodných roztoků glykolů a glycerolu exponenciálně. V Tab. 5.7a a 5.7b. jsou uvedeny naměřené hodnoty viskozity pro vodné roztoky čistého MEG a glycerolu v teplotním rozmezí –35 °C až 80 °C. Směsi se od 10% koncentrace vodného roztoku nemrznoucí kapaliny chovají dle předpokladů a vyšší obsah glycerinu v kombinaci s MEG vede k úměrně vyšší viskozitě. Jako typický příklad je možno demonstrovat Obr. 5.5. Viskozita všech směsí se pohybuje v hranicích daných minimem – viskozita MEG, a maximem – viskozita glycerolu.



Obr. 5.5: Závislost viskozity na teplotě pro 33% vodný roztok s různým hmotnostním poměrem obsahu MEG ke glycerolu ve společné směsi

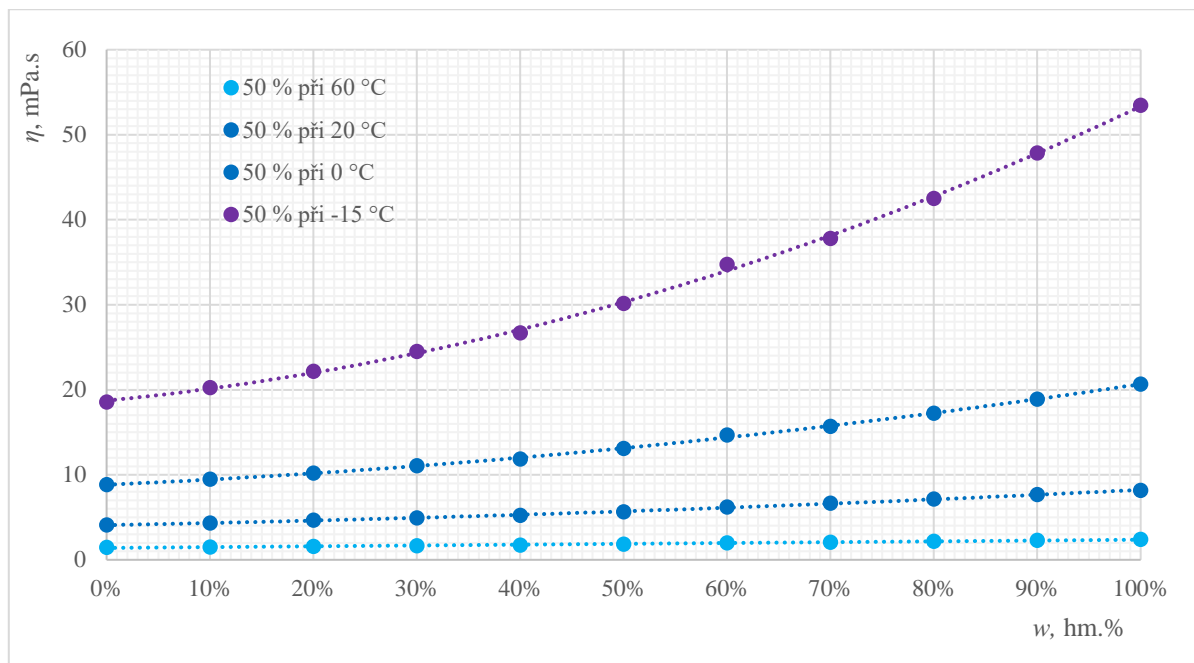
Tab. 5.7a: Viskozita MEG v závislosti na koncentraci jeho vodného roztoku a teplotě

t (°C)	-35	-30	-25	-20	-15	-10	-5	0	10	20	30	40	50	60	70	80
φ (obj. %)	η (mPa.s)															
10								2,488	1,796	1,359	1,076	0,877	0,728	0,614	0,529	0,466
20							4,118	3,372	2,214	1,635	1,267	1,020	0,846	0,716	0,617	0,543
33					10,143	7,880	6,260	5,069	3,466	2,510	1,908	1,496	1,208	0,995	0,829	0,710
50	72,463	49,484	34,322	24,899	18,536	14,156	11,062	8,822	5,858	4,104	3,004	2,284	1,796	1,453	1,200	1,012
67	151,295	100,288	66,962	47,437	34,536	25,802	19,733	15,407	9,846	6,721	4,812	3,559	2,744	2,163	1,756	1,454
80	346,220	219,935	127,615	85,047	60,518	44,232	33,125	25,361	15,976	10,411	7,194	5,176	3,872	2,994	2,351	1,900
95	489,950	309,600	201,135	136,170	95,048	68,215	50,198	37,760	24,743	15,831	10,686	7,529	5,527	4,189	3,261	2,598
100	809,630	501,745	327,010	217,540	149,335	105,385	76,318	56,491	33,924	21,154	13,950	9,665	6,985	5,228	4,032	3,187

Tab. 5.7b: Viskozita glycerolu v závislosti na koncentraci jeho vodného roztoku a teplotě

t (°C)	-35	-30	-25	-20	-15	-10	-5	0	10	20	30	40	50	60	70	80
φ (obj. %)	η (mPa.s)															
10								2,656	1,883	1,399	1,120	0,906	0,749	0,667	0,580	0,500
20							4,755	3,876	2,567	1,882	1,448	1,159	0,956	0,806	0,688	0,595
33					15,480	11,703	9,080	7,203	4,791	3,342	2,459	1,891	1,506	1,235	1,028	0,869
50	319,515	193,025	110,953	78,183	53,475	37,815	27,577	20,669	12,689	8,172	5,611	4,059	3,064	2,397	1,936	1,603
67	2821,000	1484,100	797,730	467,455	286,880	183,660	122,130	84,142	44,906	25,166	15,886	10,517	7,356	5,384	4,093	3,213
80	25781,500	11929,000	6095,350	3185,750	1756,100	1014,750	612,715	385,630	170,585	84,377	46,265	27,655	17,725	12,031	8,562	6,348
95				50106,000	24106,500	12463,500	6717,750	3767,800	1508,100	607,910	274,680	138,045	76,019	45,217	28,678	18,578
100					57376,000	28878,000	15147,500	8261,950	3635,450	1359,750	574,985	271,355	140,950	79,444	48,020	30,801

Přítomnost glycerolu ve směsi s MEG vede k enormnímu nárůstu viskozity se zvyšující se koncentrací nemrznoucí kapaliny v roztoku s vodou a teplotou, což je zřejmé např. z Obr. 5.5 a Obr. 5.6. Viskozita 50% vodného roztoku ethylenglykolu je při teplotě $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ přibližně dvojnásobná oproti hodnotě při $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nulovém obsahu glycerolu. Při poměru 5 : 5 MEG a glycerol je pro tentýž vodný roztok při teplotě $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ viskozita již trojnásobná a pro samotný glycerol více jak pětinasobná oproti čistému MEG.



Obr. 5.6: Závislost viskozity 50% vodného roztoku na obsahu glycerolu ve směsi s MEG pro vybrané teploty

Další vyhodnocení naměřené závislosti viskozity směsi MEG a glycerolu je nutné oddělit na dvě roviny. První je tekutost koncentrované směsi, která by mohla být dodávána zákazníkovi, a ten si jí v rámci úspory za převoz vody nařídí sám, nejspíše těsně před aplikací do systému/okruhu. U koncentrátu má přítomnost glycerolu enormní vliv na fyzikální parametry. Např. při $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ má koncentrát nemrznoucí směsi na bázi MEG (100%) viskozitu 56 mPa.s, resp. 95% roztok 37 mPa.s (koncentrát nemrznoucí směsi musí vždy obsahovat určité množství vody, které se do směsi dostane vlivem omezené rozpustnosti některých inhibitorů koroze nebo neutralizací některých z nich), viz Tab. 5.7a a 5.7b. Poměr 5 : 5 MEG : GLY má při $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ v koncentrovaném stavu viskozitu 490 mPa.s, resp. 290 mPa.s, což je v obou případech téměř desetinásobek hodnoty bezglycerinové nemrznoucí směsi. Poměr 7 : 3 má při téže teplotě a koncentraci viskozitu 188 mPa.s, při poměru 8 : 2 dvojnásobek hodnoty ethylenglykolu – 128 mPa.s. Tyto poměry se tak dají přibližně označit za maximum snesitelné čerpatelnosti koncentrované nemrznoucí směsi, pro možnost nařazení přímo u zákazníka.

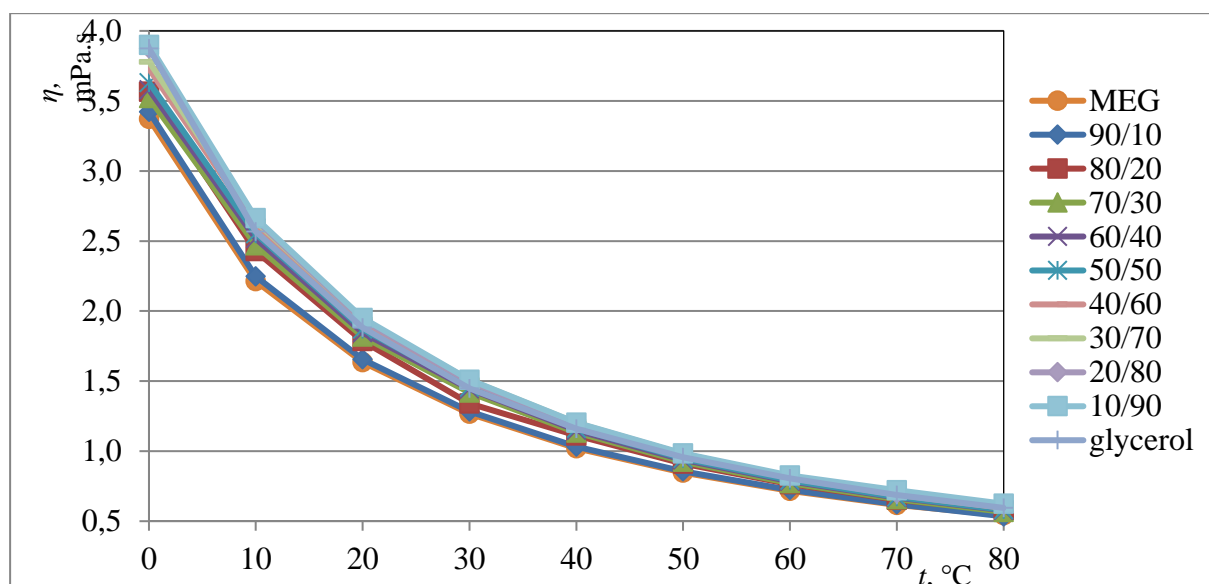
Druhý aspekt, který zvýšená viskozita směsi s glycerolem přináší je, jak již bylo zmíněno několikrát výše, samotná ekonomika provozu technologie, která nemrznoucí směs používá. Kromě ovlivnění tepelné kapacity a vodivosti je to právě viskozita, která svou velikostí může značně prodražit používání nemrznoucí směsi místo vody pro přenos tepla nebo chladu. Nemrznoucí kapaliny se používají v přibližně 20% až 50% vodném roztoku [8] a přímo v takové koncentraci mohou být kvůli zjednodušení nebo z důvodů nemožnosti na místě naředit

velké okruhy plněny přímo z obalu (nejčastěji IBC kontejner), případně z autocisterny interním nebo externím čerpadlem. Např. při teplotě 10 °C má 50% vodný roztok glycerolu stále ještě dvakrát vyšší hodnotu viskozity (Tab. 5.7a a Tab. 5.7b) oproti stejné koncentraci MEG (12,69 ku 5,86 mPa.s), což by neznamenovalo jen přibližně dvojnásobnou dobu naplnění okruhu, ale pravděpodobně i nutnost použití výkonnějšího čerpadla jak pro napouštění, tak pro samotný provoz. Nehledě k tomu, že stejná objemová směs glycerolu nemá identicky nízkou teplotu tuhnutí jako MEG a muselo by se jej použít více (viz kap. 5.1.3). Naopak pro 20% vodný roztok při 80 °C je rozdíl mezi oběma alkoholy již jen pouhých 10 % (0,595 mPa.s pro glycerin ku 0,543 mPa.s pro MEG). Z toho je tedy zřejmé, že pro přenos tepla, např. u dopravních vozidel, je záměna glycerolu s MEG nebo jejich kombinace z hlediska vlivu na provozní viskozitu zanedbatelná, protože teplota v termostatu chlazení motoru se pohybuje okolo 85 až 100 °C a u nejnovějších motorů EURO 5 a 6 dosahuje dokonce 100 °C [108]. U takových aplikací se tedy případně přítomný glycerol projeví svou viskozitou pouze u „studeného startu“, kdy je nutná delší doba pro jeho rovnoměrné prohřátí a dále je nutné dostatečnou dimenzí rozvodů okruhu zabránit lokálnímu přehřátí po startu.

Pro přenos chladu je výklad situace s viskozitou složitější. Jakýkoliv dramatický nárůst viskozity znamená výrazně dražší provoz okruhu, v extrémním případě dokonce nedostatečné chlazení, které může způsobit poškození stroje nebo technologie. Možné je také rychlejší opotřebení čerpadel a jejich častější výměna. V budovách s klimatizací se často používá teplotní spád na glykolovém okruhu 6/12 °C [109, 110]. U pivovarů to je obvykle pro chlazení CK tanků teplota -4 °C [111]. V prvním případě vyjdeme z teploty 10 °C a 33% vodného roztoku nemrznoucí směsi, což je i nejčastější případ požadavku na nezámraznost. Čistě glykolová směs má viskozitu 3,47 mPa.s, směs s 20 % glycerolu 3,67 mPa.s, a roztok s 40 % glycerolu v původní nemrznoucí směsi má viskozitu 4,0 mPa.s (Tab. 5.7a). To je také ještě koncentrace glycerolu, která nezhoršuje jinak efektivnější nemrznoucí vlastnosti glykolu, jak je uvedeno v kap. 5.1.3. V tomto případě je tedy viskozita vyšší o přibližně 13 % než v jinak čistě glykolové směsi. To je bezpochyby snesitelné navýšení odporu kapaliny proti proudění. V druhém praktickém případě jsme na provozní teplotě přibližně -5 °C a koncentraci ne vyšší než 33 %, častokrát i pouze 20 %, neboť okruh v případě minipivovarů nepotřebuje chránit před vnější zimní teplotou, ale pouze přenášet chlad. Pro koncentraci 33 % jsme nad poměrem 4 : 6 MEG : GLY omezení nárůstem počáteční teploty krystalizace o více jak 2 °C oproti čistě glykolové směsi, u 20% roztoku pak poměrem 3 : 7, kdy je nezámraznost nižší než teplota -8 °C a mohla by ohrožovat v případě výkyvu chlazení odolnost zařízení proti mechanickému poškození mrazem. Pro 33% roztok tak při -5 °C připadá viskozita na glykolovou kapalinu 6,26 mPa.s, pro 20% přítomnost glycerolu 6,78 mPa.s, a pro poměr 6 : 4 MEG : glycerol ještě snesitelných 7,3 mPa.s. Pro 20% roztok nemrznoucí směsi vzroste viskozita z původních 4,11 mPa.s na 4,42 pro poměr 1 : 1 MEG : glycerol a na 4,63 mPa.s pro poměr 3 : 7, což je pořád rozdíl ve viskozitě okolo snesitelných 10 % oproti čistému MEG stejné koncentrace.

Z rozsáhlých naměřených dat zejména viskozity tak vyplývá, že pro použití koncentrované nemrznoucí směsi je přítomnost glycerolu omezena přibližně na poměr 7 : 3 MEG a glycerol v případě, že se směs ředí až těsně před aplikací na místě (a za nízkých teplot okolí) a ve velkém množství. V případě použití v motorech vozidel je pak příměs glycerolu omezena pouze zhoršením nemrznoucích vlastností. Naopak při použití nemrznoucí směsi v již předředěném stavu se lze záměnou MEG/glycerol dostat až na podíl 40 hm. % glycerolu pro teploty 10 °C i -5 °C a pro koncentraci 33% vodného roztoku. V případě použití pouze 20% nemrznoucí

směsi se v jejím základu může vyskytovat až 70 hm. % glycerolu aniž bychom výrazně zhoršili tekutost směsi nebo dokonce odolnost proti tuhnutí – viz Obr. 5.7.



Obr. 5.7: Závislost viskozity na teplotě pro 20% vodný roztok s různým hmotnostním poměrem obsahu MEG ke glycerolu ve společné směsi

5.1.6 Korozní zkoušky

Jak již bylo uvedeno v kapitole 3.3.2, množství teoreticky použitelných inhibitorů koroze pro nemrznoucí směsi je velké. V praktickém využití se jich však nachází méně než deset, z důvodů několika omezení. Hlavním jsou normativní a legislativní požadavky, protože ochránit kovové materiály před glykolem se dá např. i vysoce toxickým dichromanem draselným. Protože vývoj inhibičního systému nebyl předmětem této práce, byly pro ověření vyhovujících antikorozních vlastností směsí používaných vícesytných alkoholů s glycerolem použity inhibiční směsi slovenské firmy SloChem, které jsou cíleny pro automobilový průmysl. Použité dávkování vycházelo z rozmezí koncentrace daného výrobcí těchto přípravků.

Při přípravě směsí na korozní zkoušky dle normy ASTM D1384 [104] nebyl zaznamenán žádný problém s rozpustností běžných inhibitorů koroze, resp. jejich předpřipravených směsí. V koncentráte nemrznoucí směsi (jakéhokoliv poměru MEG : GLY) jsou rozpustné tolyltriazol a benzotriazol – inhibitory (levnější imidazol [112] je normou VW TL 774 zakázán) pro barevné kovy, zejména měď – do 1 hm. %. Stejně tak dobře se rozpouští organické kyseliny (a jejich sodné nebo draselné soli) jako benzoová, 2-ethylhexanová, sebaková, pelargonová – inhibitory koroze zejména pro hliník, případně železo – všechny v dávkování do 2,5 hm. %.

V Tab. 5.8 jsou uvedeny korozní úbytky pro vybrané směsi MEG s a bez glycerinu a s různým obsahem inhibitoru Cemkor C33 založeném na hybridním systému ochrany a křemičitanech, a dále pak vzorky s organickými inhibitory Cemkor F70 a WG, které nesmí dle normy VW TL 774 typ F a G [52] obsahovat žádné aminy, dusitany, borax, fosfáty, molybdenany, imidazol ani křemičitany. Z výsledků je zřejmé, že požadavky normy ASTM D3306 bohatě plní směsi s 30 hm. % glycerolu ve směsi s MEG, ať už byla jako inhibiční směs použita hybridní nebo výhradně organická směs inhibitorů (s i bez křemičitanů).

Tab. 5.8: Korozní zkouška vybraných směsí dle ASTM D1384 s inhibitory Cemkor

Δm (mg)	limit ^a	vzorek 0 ^b	vzorek 1 ^c	vzorek 2 ^d	vzorek 3 ^b	vzorek 4 ^c	vzorek 5 ^d
Měď	10	0,1	0,7	1,3	0,7	0,1	0,0
Pájka	30	1,0	-3,6	-1,8	-0,7	18,1	-3,4
Mosaz	10	0,1	0,5	0,9	0,6	-0,6	0,1
Ocel	10	-1,7	0,6	1,6	2,5	0,0	1,0
Litina	10	-0,8	0,8	2,0	3,8	4,1	1,6
Silumin	30	0,2	5,3	-0,3	16,6	-1,6	-2,0

^aLimit – limitní hodnoty dle normy ASTM D 3306 [88],

^bVzorek 0 – 90 hm. % MEG, 0 hm. % glycerin, 8,0 hm. % Cemkor C33, zbytek voda,

^cVzorek 1 – 60 hm. % MEG, 30 hm. % glycerin, 6,5 hm. % Cemkor C33, zbytek voda,

^dVzorek 2 – 60 hm. % MEG, 30 hm. % glycerin, 6,9 hm. % Cemkor C33, zbytek voda.

^bVzorek 3 – 60 hm. % MEG, 30 hm. % glycerin, 6,9 hm. % Cemkor F70, zbytek voda,

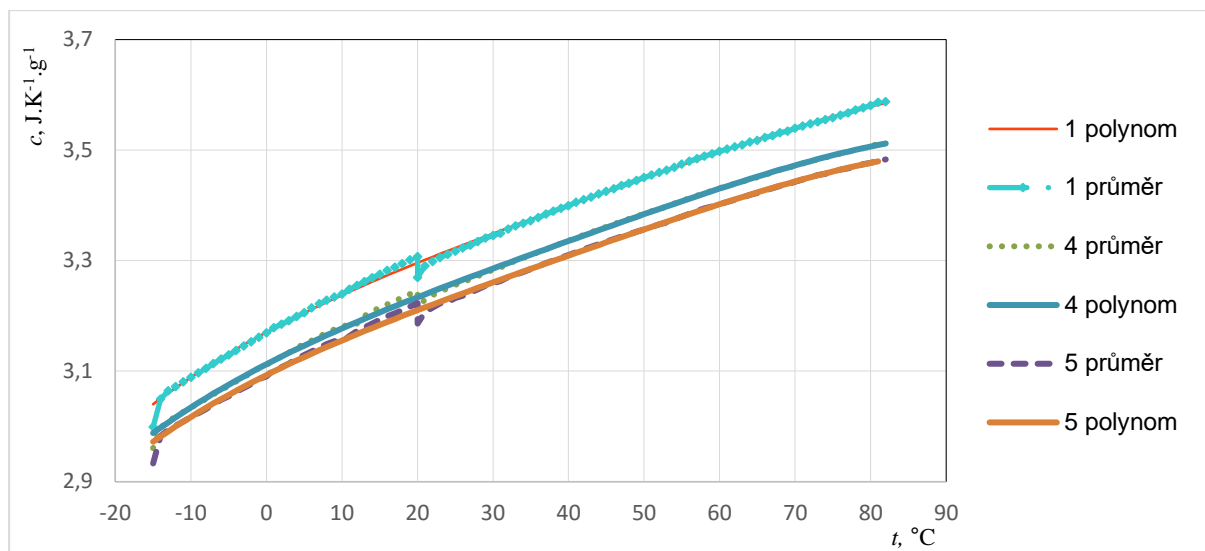
^cVzorek 4 – 60 hm. % MEG, 30 hm. % glycerin, 7,5 hm. % Cemkor F70, zbytek voda,

^dVzorek 5 – 60 hm. % MEG, 30 hm. % glycerin, 9,6 hm. % Cemkor WG, zbytek voda.

5.1.8 Tepelná vodivost a měrná tepelná kapacita

Stanovení tepelné vodivosti bylo provedeno na jediném vzorku externím komerčním způsobem v laboratoři firmy C-THERM Technologies v Kanadě na jimi vyráběném přístroji TCi (Thermal Conductivity Analyzer) [106]. Jako vzorek byla vybrána směs obsahující 8 hm. % glycerolu, 41 hm. % MEG a 3,5 hm. % inhibičního balíčku Cemkor HD, zbytek tvořila demineralizovaná voda. Ve třech sériích měření byla dne 24. března 2015 naměřena hodnota $\lambda = 0,391 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ s průměrnou chybou měření 0,4 %. Hodnota byla stanovena při teplotě 24,4 °C a souběžně s ní byla naměřena na stejném zařízení i hodnota tepelné efuzivity (jímavosti) $e = 1149 \text{ W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$. Tato hodnota je důležitá pro dopočet měrné tepelné kapacity, kdy hustota vzorku byla $1083 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Hodnota měrné tepelné kapacity téhož vzorku tak činila $c_{24} = 3117 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Z těchto naměřených a dopočetných hodnot je tak zřejmé, že směs vícesytných alkoholů – MEG a glycerolu nemá horší teplosměnné vlastnosti než by měla každá z látek zvlášť při stejné koncentraci. Externě naměřená hodnota tepelné vodivosti je v souladu s hodnotami pro neředěné čisté alkoholy (MEG a GLY) a vodu. Dupočtená hodnota měrné tepelné kapacity z hodnoty tepelné vodivosti, tepelné efuzivity a hustoty je také v souladu s očekávanou hodnotou pro přibližně 50% vodný roztok čistého MEG nebo GLY.

Externí stanovení měrné tepelné kapacity bylo provedeno v Ústavu chemických procesů Akademie věd ČR v laboratoři separačních procesů Eduarda Hály. Měření probíhalo z důvodů širokého rozsahu teplot (-15 až +82 °C) kvůli uspořádání kalorimetru ve dvou krocích. Z těchto důvodů je na naměřených hodnotách patrný zlom, kdy končilo první měření (nižší teploty) a začínalo druhé. Proto byly výsledky proloženy polynomem čtvrtého řádu. Na Obr. 5.8 jsou zobrazeny hodnoty pro 50% vodné roztoky nemrznoucích směsí, konkrétně pro poměry MEG : GLY 10 : 0, 7 : 3 a 5 : 5. Jsou uvedeny jak průměrné hodnoty ze čtyř měření, tak hodnoty po korekci příslušným polynomem. Z hodnot je zřejmý pokles měrné tepelné kapacity směsi s rostoucím obsahem glycerinu, který s vyšší teplotou ještě mírně narůstá. Na druhou stranu nečiní rozdíl mezi roztoky s nulovým a 50 hm. % obsahem glycerolu ve směsi ani 2,6 % (3,17 ku 3,09 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$).



Obr. 5.8: Závislost měrné tepelné kapacity na teplotě pro vybrané poměry MEG a GLY, kde 1 – 50% MEG, 4 – 50% (MEG : GLY 7 : 3), 5 – 50% (MEG : GLY 5 : 5)

5.2 PROPAN-1,3-DIOL

Polohový izomer propylenglykolu je méně známý alkohol s nemrznoucími vlastnostmi, který byl do nedávné doby špatně dostupnou surovinou. Proto i jeho fyzikální data nebyla literárně dohledatelná v širším rozsahu teplot nebo koncentrací a byly předmětem měření v této práci. Stanovené hodnoty teploty varu, teploty vzplanutí a teploty tuhnutí pro PDO a jeho vodné roztoky odpovídají tabelovaným hodnotám a nejsou zde proto dále komentovány. 100% roztok dosahuje teploty varu při 214 °C. 60% vodný roztok pak tuhne při teplotě –43 °C, nižší hodnoty nebyly vzhledem k omezení laboratorní techniky (ale i praktického využití) dále stanoveny. Teplota vzplanutí byla naměřena pouze pro bezvodý PDO: +143 °C, 93% roztok ani nižší koncentrace nejsou již hořlavé kapaliny.

Naměřené hodnoty hustoty uvedené v Tab. 5.9 vykazují podobnou závislost jako u běžně používaného MPG. Se vzrůstajícím obsahem vody je patrná nelineární závislost, hlavně při nižších teplotách. Podobně jako MPG má i PDO anomálii v závislosti hustoty svého roztoku na koncentraci: 100% PDO má hustotu stejnou jako jeho přibližně 80% vodný roztok. Toto atypické chování tak znemožňuje u obou glykolů posuzovat jejich koncentraci pomocí hustoměru u vyšších koncentrací, což je v automobilové praxi velice běžný jev.

Závislost indexu lomu PDO je lineární, a jak ukazují naměřené hodnoty v Tab. 5.11, je koncentrace tohoto alkoholu pomocí refraktometru velmi snadno ověřitelná. Navíc teplota ovlivňuje indexu lomu PDO velmi málo, takže provozní refraktometr nemusí být vybaven ani teplotní kompenzací pro měření prováděné v provozu při teplotách 5–45 °C.

Viskozita byla stanovována od teploty –20 °C (nebo teploty tuhnutí příslušného roztoku glykolu) až do 80 °C. Ze závislosti viskozity PDO na koncentraci vodného roztoku (viz Tab. 5.10) je zřejmé, že hodnoty jsou podobné jak teoretickým literárním hodnotám pro MPG (např. [24]), tak těm naměřeným později pro MPG na přístroji Anton Paar. Např. viskozita pro 50% vodný roztok při 20 °C se u obou těchto nejedovatých alkoholů pohybuje v rozmezí 6,0 až 6,7 mPa.s. Pro teplotu –20 °C jsou dokonce u PDO hodnoty výrazně nižší: 84 mPa.s (MPG) ku 49 mPa.s (PDO).

Tab. 5.9: Hustota PDO v závislosti na koncentraci jeho vodného roztoku a teplotě

t (°C)	-20	-15	-10	-5	0	10	20	30	40	50	60	70	80
φ (obj. %)	ρ (g.cm ⁻³)												
11,13					1,010	1,009	1,007	1,004	1,000	0,996	0,991	0,985	0,979
22,26				1,022	1,021	1,019	1,016	1,013	1,008	1,004	0,998	0,992	0,986
33,40			1,035	1,034	1,033	1,029	1,025	1,021	1,016	1,011	1,005	0,999	0,993
44,53	1,054	1,052	1,048	1,046	1,001	1,001	0,999	0,997	0,993	0,989	0,984	0,979	0,973
50,10	1,058	1,056	1,053	1,050	1,048	1,043	1,038	1,033	1,027	1,021	1,015	1,008	1,001
61,23	1,068	1,066	1,062	1,060	1,057	1,051	1,046	1,040	1,034	1,027	1,021	1,014	1,007
72,36	1,075	1,072	1,068	1,066	1,063	1,057	1,051	1,045	1,039	1,032	1,025	1,019	1,012
83,49	1,079	1,076	1,072	1,069	1,066	1,060	1,054	1,048	1,042	1,035	1,028	1,022	1,014
92,77	1,080	1,077	1,073	1,070	1,067	1,061	1,055	1,049	1,042	1,036	1,029	1,023	1,016
100,00	1,078	1,075	1,072	1,069	1,066	1,060	1,054	1,047	1,041	1,035	1,028	1,022	1,015

Tab. 5.10: Viskozita PDO v závislosti na koncentraci jeho vodného roztoku a teplotě

t (°C)	-20	-15	-10	-5	0	10	20	30	40	50	60	70	80
φ (obj. %)	η (mPa.s)												
11,13					1,825	1,345	1,041	0,847	0,700	0,597	0,509	0,435	0,391
22,26					2,894	2,055	1,529	1,189	0,982	0,789	0,677	0,565	0,487
33,40				5,908	4,695	3,165	2,251	1,689	1,332	1,076	0,885	0,725	0,667
44,53			12,021	9,252	7,257	4,748	3,318	2,422	1,858	1,465	1,194	0,982	0,855
50,10	49,086	35,240	24,970	18,810	14,517	9,100	6,074	4,306	3,149	2,401	1,885	1,512	1,210
61,23	85,871	63,149	44,198	32,816	24,879	15,098	9,770	6,724	4,725	3,523	2,698	2,123	1,731
72,36	158,670	110,640	76,181	55,718	41,578	24,571	15,480	10,323	7,184	5,219	3,900	3,010	2,423
83,49	267,810	184,180	132,290	95,750	70,714	40,764	24,995	16,257	11,049	7,801	5,713	4,303	3,317
92,77	418,560	293,300	206,530	149,240	109,690	62,320	37,604	24,030	16,044	11,149	8,023	5,933	4,515
100,00	574,390	409,880	289,500	207,880	152,750	86,483	52,007	32,921	21,791	15,000	10,720	7,855	5,916

Tab. 5.11: Hodnoty indexu lomu PDO na koncentraci vodného roztoku pro různé teploty

t (°C)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
φ (obj. %)	n (-)								
11,13	1,3466	1,3462	1,3457	1,3452	1,3446	1,3440	1,3434	1,3426	1,3418
22,26	1,3599	1,3592	1,3586	1,3579	1,3572	1,3564	1,3558	1,3550	1,3541
33,40	1,3740	1,3729	1,3719	1,3710	1,3702	1,3693	1,3684	1,3676	1,3668
44,53	1,3866	1,3856	1,3845	1,3835	1,3825	1,3815	1,3804	1,3793	1,3782
50,10	1,3931	1,3921	1,3910	1,3899	1,3888	1,3876	1,3865	1,3854	1,3845
61,23	1,4066	1,4055	1,4041	1,4029	1,4015	1,4002	1,3989	1,3977	1,3965
72,36	1,4181	1,4169	1,4157	1,4145	1,4133	1,4118	1,4103	1,4089	1,4075
83,49	1,4289	1,4276	1,4263	1,4250	1,4237	1,4224	1,4211	1,4197	1,4182
92,77	1,4371	1,4358	1,4345	1,4332	1,4319	1,4304	1,4289	1,4275	1,4261
100,00	1,4436	1,4423	1,4409	1,4395	1,4381	1,4368	1,4354	1,4340	1,4325

Pro 33% vodný roztok při teplotě -5 °C pak má MPG viskozitu rovnou 11,4 oproti hodnotě 5,9 pro PDO, vše v jednotkách mPa.s. Pro záporné teploty má tak PDO přibližně poloviční hodnotu viskozity než MPG a je tak v tomto ohledu i lepší než glycerol ve srovnání s MPG pro vodné roztoky pod 50%. Jeho hodnoty viskozity jsou pro 33% a více ředěné vodné roztoky dokonce nižší než pro samotný MEG, v celém teplotním rozmezí použitelnosti alkoholu – maximálně až o 25 %. Na druhou stranu jsou jeho hodnoty viskozity pro 50% vodné roztoky (včetně) a více koncentrované směsi stále přibližně dvojnásobné oproti nejlepšímu vícesytnému alkoholu – MEG. K tomu je nutné přičíst výraznou ztrátu v nemrznoucích vlastnostech, neboť 50% vodný roztok PDO má teplotu tuhnutí -29 °C, zatímco MEG až -44 °C (Tab 5.1). Pro 33% vodný roztok je již ztráta menší -15 °C PDO oproti -21 °C pro MEG. Pro dosažení stejných nemrznoucích vlastností by tak musela být použita výrazně vyšší koncentrace PDO než MEG. Ta by ve svém důsledku měla vyšší viskozitu než roztok MEG se srovnatelnou nezámrazností.

Tab. 5.12: Korozní zkouška směsi PDO dle normy ASTM D1384

Δm (mg)	limit ^a	vzorek 10 ^b
Měď	10	-1,1
Pájka	30	-0,2
Mosaz	10	-0,3
Ocel	10	-0,2
Litina	10	2,2
Silumin	30	2,6

^aLimit – limitní hodnoty dle normy ASTM D 3306 [88].

^bVzorek 10 – 60 hm. % PDO, 30 hm. % glycerin, 7,0 hm. % Cemkor C33, zbytek voda.

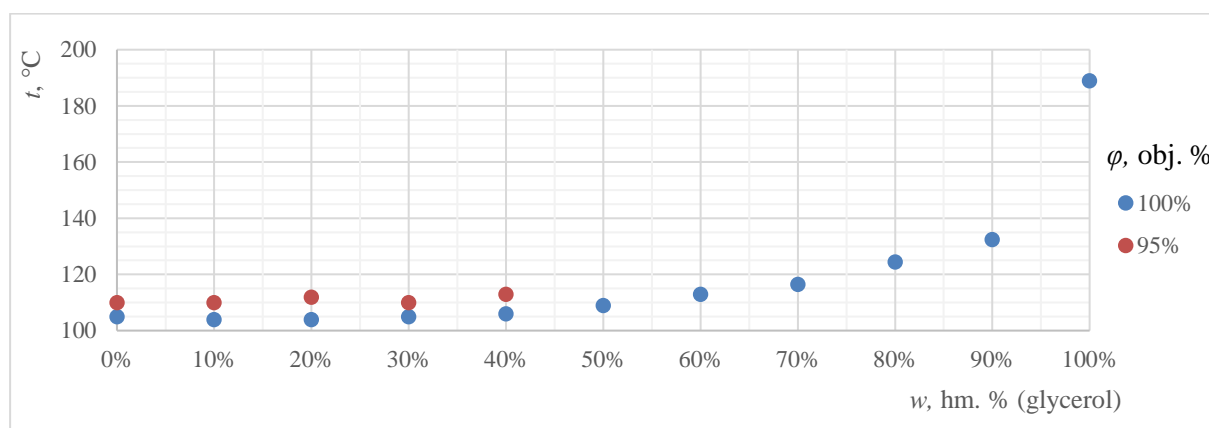
Při přípravě směsi na korozní zkoušky dle normy ASTM D1384 [104] nebyl zaznamenán žádný problém s rozpustností běžných inhibitorů koroze, resp. jejich předpřipravených směsí. V Tab. 5.12 jsou uvedeny korozní úbytky pro čistý PDO s hybridním inhibičním systémem. Stanovené výsledky potvrzují, že PDO je z hlediska korozní agresivity alternativou k oběma běžnějším glykolům jako MEG nebo MPG.

Zejména z hodnot viskozity je zřejmé, že PDO he v teplosměnných vlastnostech efektivnější nemrznoucí látkou než MPG. U hodnot teploty vzplanutí a teploty varu nabízejí oba srovnatelné parametry, u počáteční teploty krystalizace / teploty tuhnutí má pak lehčí výhody MPG než PDO. Přesto všechno však v současnosti nemá PDO velkou perspektivu k tomu, aby výrazněji promluvil do složení aktuálních nemrznoucích směsí. Hlavní nevýhodou je již zmíněná cena a obtížná dostupnost (větší množství na jednotlivou objednávku, dlouhá dodací lhůta).

5.3 PROPAN-1,2-IOL A JEHO SMĚSI S GLYCEROLEM

5.3.1 Teplota vzplanutí a teplota varu

Provedené měření (viz Obr. 5.9) teploty vzplanutí pro směsi MPG s glycerolem svými výsledky odpovídá výše uvedeným naměřeným datům směsí MEG a glycerolu (Obr 5.1). Všechny 20% vodné roztoky tak nejsou hořlavé kapaliny, a od 50% obsahu glycerolu ve směsi s MPG již nejsou hořlavinami ani směsi s pouhými 5 % vody a více. Z obrázku je dále zřejmé, že u směsí s MPG je oproti glycerolovým kapalinám s MEG posazena teplota vzplanutí přibližně o 10 až 20 °C níže, lehce nad 100 °C. Jde tedy stále ještě o hořlaviny IV. třídy nebezpečnosti [114]. Všechny ostatní vodné roztoky opět začnou při ohřívání dříve vřít, než by mohly vzplanout.



Obr. 5.9: Závislost teploty vzplanutí na obsahu glycerolu ve směsi s MPG a koncentraci vodného roztoku

Pro prodej již předřaděných směsí nebo pseudokoncentrátů (např. s 25 % vody) se lze tak díky získaným výsledkům vyhnout požárnímu riziku nebo zvýšeným nákladům na skladovatelnost u směsí glycerolu s MPG stejně jako u směsí s MEG.

V Tab. 5.13 jsou uvedeny naměřené hodnoty teploty varu pro všechny testované poměry MPG a glycerolu. Hodnoty nevybočují z očekávaného trendu a pohybují se mezi minimem a maximem danými oběma čistými látkami, úměrně tomu, jaké je zastoupení výševroucího glycerolu. Naměřená data jsou v souladu s tabelovanými hodnotami uvedenými pro čisté látky v Tab. 3.1. Podobně jako u směsí MEG + glycerol je možné z dat vyzorovat, že přítomnost glycerolu nijak nezvyšuje hodnotu teploty varu ve směsi s propan-1,2-diolem oproti čistému MPG až do jejich 80% vodného roztoku. Rozdíl mezi 10% a 90% obsahem glycerolu ve směsi s MPG dává rozptyl 19 °C ve výsledné teplotě varu u jejich 95% koncentrace ve směsi s vodou. U 100% koncentrátu je tento rozdíl pak již 63 °C.

Tab. 5.13: Teplota varu pro různé hmotnostní poměry směsí MPG a glycerolu

Směs	MPG	MPG : GLY 9 : 1	MPG : GLY 8 : 2	MPG : GLY 7 : 3	MPG : GLY 6 : 4	MPG : GLY 5 : 5	MPG : GLY 4 : 6	MPG : GLY 3 : 7	MPG : GLY 2 : 8	MPG : GLY 1 : 9	Glycerol
φ (obj. %)	$t_{\text{var}} (^{\circ}\text{C})$										
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
10	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101
20	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102
33	103	103	103	103	103	104	104	104	103	104	104
50	105	105	105	106	106	106	107	107	107	107	109
67	109	110	111	111	111	111	113	113	114	114	114
80	118	118	119	119	120	121	123	122	125	124	125
95	148	151	151	154	155	156	160	160	163	170	175
100	187	189	193	193	200	204	211	220	231	252	291

Tab. 5.14: Počáteční teplota krystalizace pro různé hmotnostní poměry směsí MPG a glycerolu

Směs	MPG	MPG : GLY 9 : 1	MPG : GLY 8 : 2	MPG : GLY 7 : 3	MPG : GLY 6 : 4	MPG : GLY 5 : 5	MPG : GLY 4 : 6	MPG : GLY 3 : 7	MPG : GLY 2 : 8	MPG : GLY 1 : 9	Glycerol
φ (obj. %)	$t_{\text{k}} (^{\circ}\text{C})$										
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	-3	-3	-3	-2	-3	-3	-3	-2	-3	-3	-3
20	-8	-8	-7	-6	-7	-7	-6	-7	-6	-6	-6
33	-15	-15	-15	-15	-15	-15	-15	-15	-15	-14	-13
50	-35	-35	-35	-33	-33	-32	-32	-32	-31	-31	-31

5.3.2 Teplota tuhnutí a počáteční teplota krystalizace

Hodnoty počáteční teploty krystalizace pro různé poměry směsí MPG s glycerolem jsou uvedeny v Tab. 5.14. Z výsledků je zřejmé, že z hlediska ochrany proti tuhnutí méně efektivní glycerol se projevuje negativně pouze u svých vyšších koncentrací ve směsi s MPG a u výše koncentrovaných vodných roztoků. Ačkoliv je ztráta dvou stupňů nemrznoucích vlastností znatelná již při poměru 7 : 3 MPG : GLY u 50% ale i 20% vodného roztoku, pro 33% roztok je odlišnost oproti čistému MPG zaznamatelná naopak až od poměru 2 : 8. Vzhledem k rozdílům počáteční teploty krystalizace v řádu jednoho, dvou stupňů a obdobné přesnosti měření je nutné brát výsledky a z nich vyplývající závěry s drobnou rezervou. Teplota tuhnutí nebyla z obdobných důvodů, jako u směsi MEG + glycerol, sledována. Nicméně celkově lze z Tab. 5.14 shledat, že přítomnost glycerolu ve směsi s MPG je zaznamatelná s vlivem na nemrznoucí vlastnosti od poměru MPG : GLY 7 : 3, s dalším významnějším negativním projevem až od poměru 2 : 8

5.3.3 Index lomu

Se vzrůstajícím obsahem nemrznoucí složky ve vodném roztoku a s klesající teplotou roste index lomu směsi MEG + GLY. Závislosti pro jednotlivé koncentrace vodných roztoků mají lineární průběh (viz Obr 5.15), s rostoucím obsahem nemrznoucí složky také roste strmost přímky. Přídavkem 10 % glycerolu naroste index lomu pouze o necelou jednu pětinu procenta (67% vodný roztok při 5 °C), obdobně při 30% přídavku glycerolu je maximální nárůst indexu lomu 0,5 %. Z porovnání křivek je dále možno vyčíst, že absolutní odchylka indexu lomu roztoku nemrznoucí směsi s obsahem a bez obsahu glycerolu je pro stejné koncentrace pro různé teploty přibližně stejná a na teplotě nezávislá, ovlivňuje jí zejména celková koncentrace nemrznoucí směsi s vodou.

Tab. 5.14: Index lomu MPG v závislosti na koncentraci jeho vodného roztoku a teplotě

t (°C)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
φ (obj. %)	n (-)								
0	1,3458	1,3454	1,3449	1,3444	1,3432	1,3432	1,3424	1,3416	1,3408
10	1,3578	1,3571	1,3564	1,3557	1,3550	1,3542	1,3534	1,3534	1,3516
20	1,3740	1,3730	1,3720	1,3710	1,3699	1,3689	1,3680	1,3671	1,3660
33	1,3946	1,3932	1,3918	1,3903	1,3889	1,3874	1,3862	1,3851	1,3840
50	1,4112	1,4098	1,4084	1,4069	1,4054	1,4039	1,4024	1,4008	1,3994
67	1,4231	1,4216	1,4200	1,4184	1,4168	1,4150	1,4135	1,4119	1,4103
80	1,4343	1,4328	1,4312	1,4296	1,4280	1,4264	1,4248	1,4231	1,4214
95	1,4380	1,4364	1,4348	1,4332	1,4315	1,4299	1,4281	1,4264	1,4247

Srovnáním hodnot pro větší obsahy glycerolu s Tab. 5.14 pro čistý MPG lze stále shledat, že nárůst indexu lomu vlivem přítomnosti glycerolu v absolutní rovině je velmi malý. Největší odchylka je pro poměr 5 : 5 (MPG : GLY) rovna 0,79 % a pro poměr 4 : 6 (oba jako 67% vodné roztoky při 25 °C) jde o odchylku přesně jedno procento. U poměru 1 : 9 bylo dosaženo nejvyšší odchylky ze všech pro 67% vodný roztok při teplotě 25 °C 1,57 % oproti identickému

vodnému roztoku MPG při stejné teplotě. Vše je v souladu s Tab. 5.15, kde je absolutně nejvyšší hodnoty procentuálního rozdílu indexu lomu glycerolu a MPG vztaženého na MPG 2,95 % dosaženo při maximální teplotě měření 45 °C, u 100 % roztoku (koncentrátu nemrznoucí směsi). Ze všech těchto hodnot je tedy zřejmé, že přítomností glycerolu se sice zvyšuje index lomu, avšak jeho nárůst je z praktického hlediska zanedbatelný (dokonce v průměru ještě o 0,1 % méně než u stejných směsí MEG a glycerolu). Za zkreslování hodnot teploty tuhnutí směsi odečitatelné na provozním refraktometru tak může zejména to, že přidávaný glycerol snižuje odolnost směsi proti mrazu (zvyšuje teplotu tuhnutí a počáteční teplotu krystalizace) oproti stejnému vodnému roztoku čistého MPG.

Tab. 5.15: Relativní procentuální rozdíl indexu lomu vodných roztoků čistého glycerolu vůči čistému MPG vztaženému na čistý MPG v závislosti na teplotě

t (°C)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
φ (obj. %)	Relativní rozdíl indexu lomu GLY a MPG (%)								
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,31	0,31	0,30	0,30	0,35	0,30	0,30	0,30	0,30
20	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,46	0,47	0,40	0,47
33	0,67	0,69	0,70	0,71	0,72	0,74	0,75	0,76	0,77
50	1,02	1,06	1,10	1,12	1,15	1,18	1,19	1,19	1,19
67	1,54	1,57	1,59	1,62	1,64	1,67	1,69	1,72	1,74
80	1,96	1,99	2,02	2,05	2,08	2,12	2,15	2,17	2,20
95	2,54	2,57	2,60	2,62	2,65	2,68	2,68	2,74	2,77
100	2,69	2,72	2,75	2,78	2,82	2,85	2,89	2,92	2,95

Tab. 5.16: Relativní závislost indexu lomu směsí MPG : glycerol na teplotě v rozmezí 5–45 °C pro vybrané vodné roztoky

φ (obj. %)	33	50	67	φ (obj. %)	33	50	67
Poměry ve směsi	%	%	%	Poměry ve směsi	%	%	%
MPG : GLY 10 : 0	0,579	0,767	0,736	MPG : GLY 5 : 5	0,565	0,679	0,625
MPG : GLY 9 : 1	0,609	0,749	0,751	MPG : GLY 4 : 6	0,551	0,666	0,621
MPG : GLY 8 : 2	0,582	0,740	0,747	MPG : GLY 3 : 7	0,535	0,629	0,609
MPG : GLY 7 : 3	0,579	0,694	0,720	MPG : GLY 2 : 8	0,497	0,596	0,578
MPG : GLY 6 : 4	0,547	0,704	0,667	MPG : GLY 1 : 9	0,579	0,767	0,736
MPG : GLY 5 : 5	0,565	0,679	0,625	MPG : GLY 0 : 10	0,478	0,595	0,557

Další závažné zjištění ohledně indexu lomu směsí vodných roztoků vícesytných alkoholů vykazuje podrobné porovnání hodnot jeho závislosti na teplotě pro jednotlivé poměry. Vypočítán byl jako procentuální podíl rozdílu indexu lomu při teplotě 5 °C a při teplotě 45 °C vztažený na index lomu při 5 °C. Posouzením dat jakéhokoliv vodného roztoku v teplotním rozmezí od 5 do 45 °C pro kterýkoliv poměr MPG : GLY je možné nalézt absolutní rozdíl hodnot indexu lomu (pro jeden poměr) maximálně do 1 % – viz Tab. 5.16. Pro vodné roztoky 50 a 67 % se rozdíly indexu lomu pro obě krajní teploty měření pohybují mezi 0,55 až 0,77 %. Pro 33% vodné roztoky se pak tato hodnota pohybuje mezi 0,48 až 0,61 %. Z těchto informací

platí tedy podobné obecné zjištění jako u relativního rozdílu indexu lomu pro směsi MEG a glycerolu, že stanovení indexu lomu vodných roztoků na bázi MPG nebo glycerolu (a jejich směsi) není v teplotním rozmezí 5 až 45 °C významně závislé na teplotě (pod 1 %) a lze jej v praxi pro stanovení celkové koncentrace nemrznoucí směsi nebo její teploty tuhnutí zanedbat. V praxi tak běžný uživatel vozidla případně správce budovy obsahující nemrznoucí směs nemusí vědět, jakou teplotu má vzorek odebírané kapaliny, u níž bude stanovovat koncentraci/teplotu tuhnutí pomocí refraktometru, a s relativně malou chybou pak ani nemusí do 50% obsahu glycerolu ve směsi s MPG i MEG znát ani jejich přesný obsah.

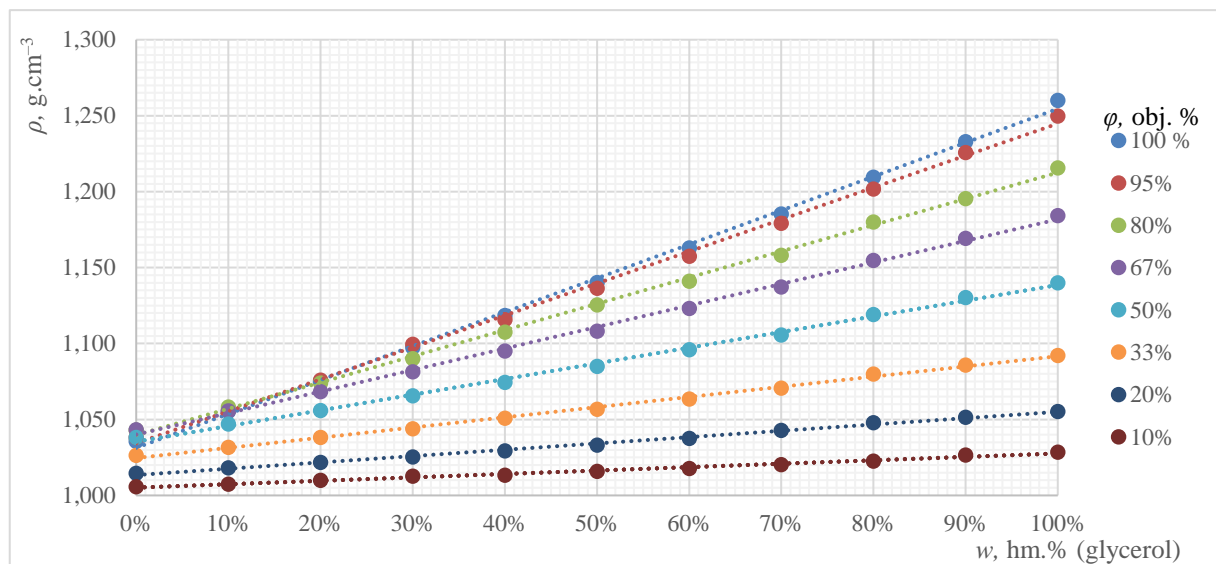
5.3.4 Hustota

Z naměřených hodnot uvedených v Tab. 5.17 je zřejmá známá anomálie v závislosti hustoty vodných roztoků MPG na teplotě. Zde je však odhalena ve své plné síle, neboť hodnoty viskozity MPG pro tak široký rozsah teplot v různém stupni naředění vodou nejsou nikde v literatuře k dispozici. Od teploty -30 °C až po 80 °C je zřejmé, že hodnoty hustoty nepomáhají rozlišit to, zda máme k dispozici vodný roztok čistého MPG od 50 do 100%. Z dat dále vyplývá, že tato anomálie je pro samotné MPG výraznější s rostoucí teplotou. Při 80 °C je hustota 100% MPG stejná jako jeho 33% vodného roztoku, zatímco při pokojové teplotě 20 °C je hustota koncentráту lehce pod úrovní 50% vodného roztoku MPG. Při 20 °C je anomálie dobře viditelná na Obr. 5.16.

Tato odlišnost je pak pro směsi výrazně narušovaná přítomností glycerolu. Pro směsi MPG s glycerolem je odchylka nezávislá na samotné teplotě. Odchylka v hustotě zřejmá u směsi 90 % MPG a 10 % glycerolu v rozmezí 67% až 100% vodného roztoku, v kladných i záporných teplotách, od 50% koncentrace vodného roztoku však již hustota významně klesá. U směsi 80 % MPG a 20 % glycerolu je již anomálie závislosti hustoty zaznamenatelná pouze tím, že 100% až 80% vodný roztok mají stejnou hustotu v celém rozsahu měřených teplot. Ještě 30 až 50% přítomnost glycerolu ve směsi s MPG generuje téměř identické hodnoty hustoty pro 95% a 100% vodný roztok. Od poměru 4 : 6 směsi MPG : glycerol se oddělují hodnoty hustoty 95% koncentráту od bezvodé směsi. Vyšší přítomnost glycerolu ve směsi s MPG již dalšímu projevení této anomálie brání u všech teplot, při jakých se provádělo stanovování hustoty.

Hodnoty hustoty pro čistý glycerol uvedené již v Tab. 5.3b tvoří horní hranici pro hodnoty hustoty směsí MPG a glycerolu. V Tab. 5.18 je dále uveden relativní procentuální rozdíl hustot propan-1,2-diolu a glycerolu vztažený na hustotu MPG. Podobně jako u MEG – Tab. 5.4, nastává maximum rozdílů u bezvodé směsi a při nejvyšší teplotě. Největší rozdíl hustot MPG a GLY činí dvojnásobek rozdílu MEG a glycerolu, bezpochyby i díky tomu, že hustota MPG nevrcholí u bezvodého roztoku. I hustota MPG podobně jako MEG je méně závislá na teplotě než hustota GLY.

Podobně jako v kapitole 5.1.5.1 byly zhodnoceny provozní možnosti stanovení koncentrace MPG a jeho směsí s glycerolem pomocí refraktometru a hustoměru. Z Tab. 5.18 a 5.19 je vidět, že zatímco rozdíl hodnot indexu lomu vodného roztoku glycerolu vůči MPG činí v maximum 3,0 %, tak rozdíl hustot mezi těmiž alkoholy činí relativně až 23,4 %. To je přibližně sedminásobný vliv přítomnosti glycerolu na hustotu než na index lomu ve směsi s MPG. Porovnáním hodnot relativní teplotní závislosti je zřejmé, že hustota MPG má pro 33% vodný roztok přibližně trojnásobně vyšší závislost na teplotě než index lomu (v teplotním rozmezí 0 až 40 °C, resp. 5 °C až 45 °C). Pro 50 a 66% vodný roztok tato odchylka vzroste na čtyřnásobek.



Obr 5.16: Závislost hustoty při 20 °C na koncentraci vodného roztoku pro různý na obsahu glycerolu ve směsi s MPG

Tab. 5.17: Hustota směsi MPG v závislosti na koncentraci jeho vodného roztoku a teplotě

t (°C)	-30	-25	-20	-15	-10	-5	0	10	20	30	40	50	60	70	80
φ (obj. %)	ρ (g.cm ⁻³)														
10							1,010	1,008	1,006	1,003	0,999	0,994	0,989	0,984	0,977
20						1,022	1,021	1,018	1,015	1,011	1,006	1,001	0,995	0,989	0,983
33				1,042	1,040	1,038	1,036	1,031	1,026	1,021	1,015	1,009	1,003	0,996	0,989
50	1,068	1,065	1,063	1,060	1,057	1,054	1,051	1,045	1,038	1,031	1,025	1,017	1,010	1,002	0,995
67	1,078	1,074	1,071	1,068	1,064	1,061	1,058	1,051	1,043	1,036	1,028	1,021	1,013	1,005	0,997
80	1,079	1,075	1,072	1,068	1,064	1,061	1,058	1,050	1,043	1,035	1,028	1,020	1,012	1,004	0,996
95	1,077	1,072	1,068	1,065	1,061	1,057	1,054	1,046	1,038	1,031	1,023	1,016	1,008	1,000	0,992
100	1,075	1,069	1,066	1,062	1,059	1,055	1,051	1,043	1,036	1,028	1,021	1,013	1,005	0,998	0,990

Tab. 5.18: Relativní rozdíl hustoty vodných roztoků čistého glycerolu vůči čistému MPG vztáženému na čistý MPG v závislosti na teplotě

t (°C)	-30	-25	-20	-15	-10	-5	0	10	20	30	40	50	60	70	80
φ (obj. %)	Relativní rozdíl hustoty GLY a MPG (%)														
10							2,2	2,3	2,3	2,2	2,2	2,2	2,2	2,3	2,2
20						3,9	3,9	3,9	4,0	4,0	4,1	4,1	4,1	4,2	4,3
33				6,0	6,1	6,1	6,1	6,3	6,4	6,5	6,6	6,7	6,8	6,9	7,0
50	9,0	9,0	9,1	9,2	9,3	9,3	9,4	9,5	9,8	10,0	10,2	10,4	10,6	10,7	10,9
67	12,5	12,5	12,6	12,7	12,8	12,9	13,0	13,2	13,5	13,7	14,0	14,1	14,4	14,7	14,9
80	15,4	15,5	15,6	15,7	15,9	15,9	16,0	16,2	16,6	16,8	17,1	17,3	17,6	17,9	18,2
95		18,8	18,9	19,0	19,2	19,3	19,4	20,1	20,4	20,6	20,9	21,2	21,5	21,8	22,0
100		19,8	19,8	20,0	20,1	20,2	20,4	21,4	21,7	21,9	22,2	22,5	22,8	23,1	23,4

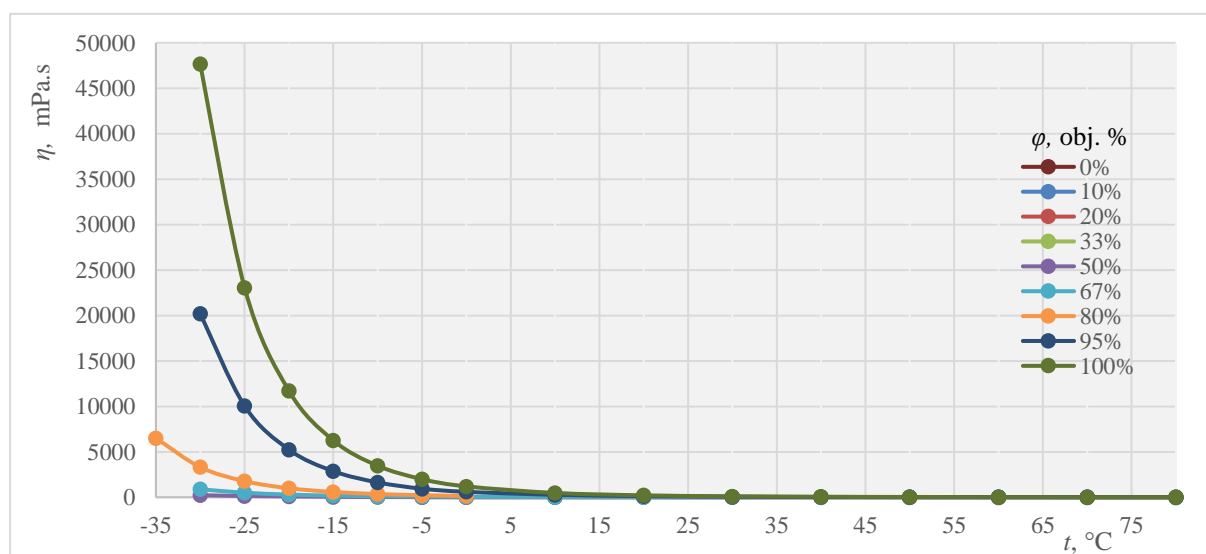
Tab. 5.19: Relativní rozdíl indexu lomu vodných roztoků čistého glycerolu vůči čistému MPG vztáženému na čistý MPG v závislosti na teplotě

t (°C)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
φ (obj. %)	Relativní rozdíl indexu lomu GLY a MPG (%)								
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,31	0,31	0,30	0,30	0,35	0,30	0,30	0,30	0,31
20	0,45	0,45	0,45	0,46	0,45	0,46	0,47	0,40	0,47
33	0,67	0,69	0,70	0,72	0,73	0,75	0,76	0,76	0,77
50	1,03	1,07	1,11	1,13	1,16	1,19	1,20	1,20	1,21
67	1,57	1,59	1,61	1,64	1,67	1,70	1,72	1,75	1,77
80	2,00	2,03	2,06	2,09	2,13	2,17	2,20	2,22	2,25
95	2,61	2,63	2,66	2,69	2,72	2,75	2,75	2,82	2,85
100	2,77	2,80	2,83	2,86	2,90	2,93	2,97	3,01	3,04

Z výše uvedených informací tedy opět vyplývá, že hustota je méně vhodná metoda pro provození ověřování koncentrace nemrznoucích směsí, tentokrát složených z MPG, vzhledem k výrazně vyšší závislosti jeho hodnoty na teplotě. A jak vyplývá z Tab. 5.18 a 5.19, je hustota nevhodná pro ověřování koncentrace směsných nemrznoucích kapalin z MPG a glycerolu z důvodů až 25% rozdílu mezi hustotou glycerolu a MPG. Pro index lomu (pro stejný vodný roztok) je tento rozdíl maximálně 3%.

5.3.5 Viskozita

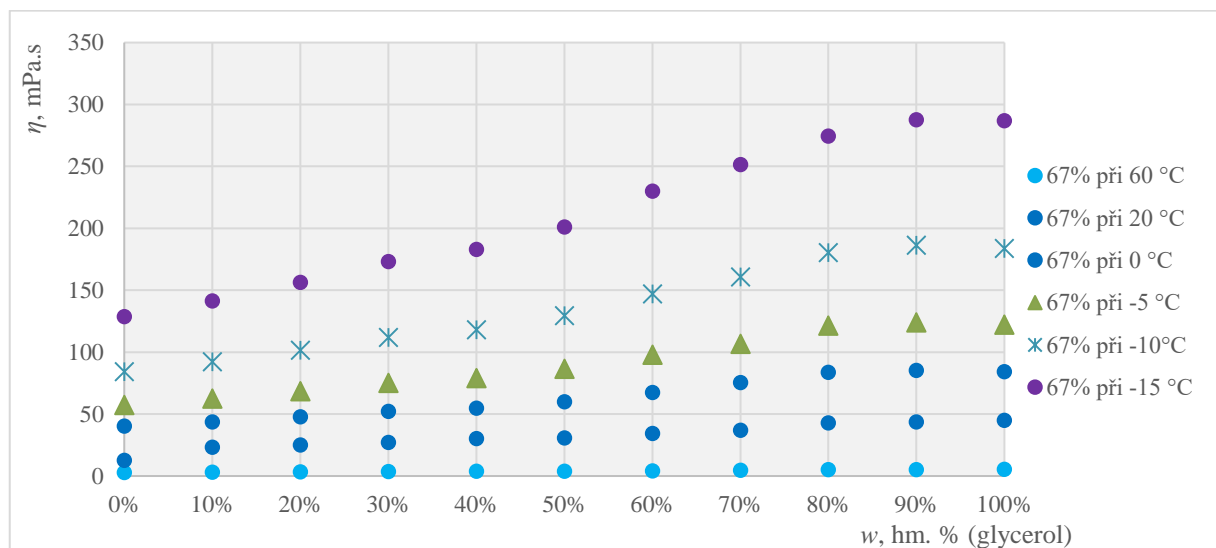
V Tab. 5.20 a 5.9b jsou uvedeny naměřené hodnoty viskozity pro vodné roztoky čistého MPG a glycerolu v teplotním rozmezí -30 resp. -35 °C až 80 °C. Jak bylo uvedeno u hodnot hustoty MPG, míra viskozity tohoto alkoholu znemožňovala její doměření přístrojem pro nejnižší záporné teploty a některé koncentrace. Dobře je exponenciální nárůst viskozity viditelný např. z Obr. 5.10. Směsi se od 10% koncentrace vodného roztoku nemrznoucí kapaliny chovají dle předpokladů a vyšší obsah glycerinu v kombinaci s MPG vede k úměrně vyšší viskozitě. Zvláště pro 80% až 100% vodné roztoky platí, že s klesající teplotou je nárůst viskozity způsobený přítomností glycerinu nejvýraznější. Při dalším snižování koncentrace vodného roztoku nemrznoucí směsi složené z různých poměrů MPG a glycerolu je chování závislosti podobné. Dle Obr. 5.11a, kde jsou zobrazeny viskozity 67% vodných roztoků směsí pro vybrané teploty, má příměs glycerolu zvláště od 70 hm. % významný vliv na zvýšení viskozity kdy jeho hodnoty nejsou daleko od maxima, které je dosaženo u 100% glycerolu. Pro 50% vodné roztoky, lze již najít velmi zajímavé chování s tím, že základ dávají samotné hodnoty čistého MPG a glycerolu. Při porovnání všech naměřených hodnot jejich 50% vodného roztoku při teplotách od -30 °C po teplotu 80 °C je z Tab. 5.20 a Tab. 5.7 zřejmé, že vodné roztoky MPG mají viskozitu nižší při teplotách nad nulou, konkrétně od teploty -5 °C. Z hodnot pro všechny 50% vodné roztoky směsí MPG a glycerolu je zřejmé jisté antagonistické chování viskozity směsí MPG a glycerolu, které mají pro záporné teploty vyšší viskozitu než pro samotné čisté alkoholy. Při -15 °C je celá křivka viskozit všech vodných roztoků přibližně v rovnováze. Při zvyšování teploty klesá viskozita zejména na straně většího poměru MPG ke glycerolu. Při ochlazování klesá tekutost naopak u směsí s větším obsahem glycerolu.



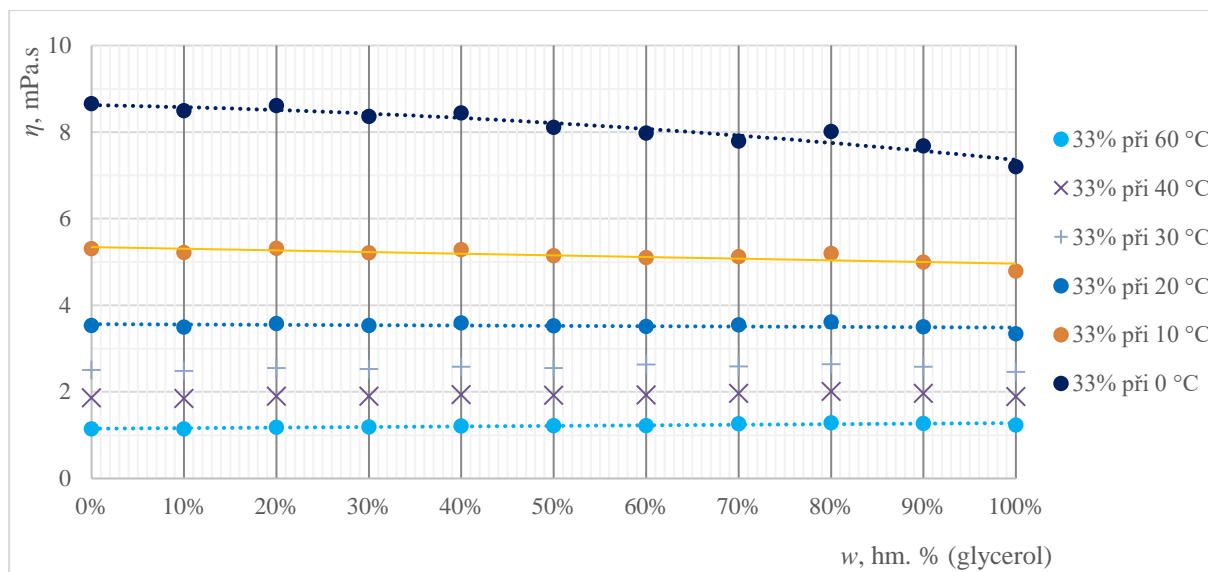
Obr. 5.10: Závislost viskozity na teplotě pro směs 60 hm. % MPG a 40 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci vodného roztoku a teplotě

Tab. 5.20a: Viskozita MPG v závislosti na koncentraci jeho vodného roztoku a teplotě

t (°C)	-30	-25	-20	-15	-10	-5	0	10	20	30	40	50	60	70	80
φ (obj. %)	η (mPa.s)														
10							2,877	1,991	1,454	1,148	0,919	0,754	0,630	0,538	0,467
20						5,780	4,552	3,017	2,171	1,599	1,241	0,993	0,817	0,687	0,586
33				21,949	15,587	11,445	8,655	5,306	3,536	2,503	1,858	1,436	1,145	0,941	0,789
50	230,05	136,355	84,936	55,335	37,517	26,373	19,118	10,826	6,741	4,510	3,166	2,345	1,802	1,425	1,162
67	593,45	339,825	204,360	128,540	84,222	57,218	40,161	21,240	12,577	8,010	5,398	3,852	2,852	2,188	1,733
80	1239,70	702,345	415,710	256,200	164,615	109,365	75,048	38,416	21,746	13,276	8,638	5,938	4,247	3,161	2,433
95	3383,55	1857,500	1066,950	638,890	396,605	254,760	169,130	86,694	45,665	26,095	15,998	10,396	7,094	5,053	3,734
100	5834,85	3151,250	1772,350	1038,300	631,080	396,985	257,995	116,675	59,749	33,263	19,925	12,679	8,498	5,950	4,332



Obr. 5.11a: Závislost viskozity 67% vodného roztoku na hm. obsahu glycerolu ve směsi s MPG pro vybrané teploty



Obr. 5.11b: Závislost viskozity 33% vodného roztoku na hm. obsahu glycerolu ve směsi s MPG pro vybrané teploty

U 33% vodného roztoku MPG a glycerolu se rovnováha viskozity ve prospěch jednoho nebo druhého alkoholu ustaluje přibližně u teploty 40 °C. Při vyšších teplotách má viskozitu nižší MPG, při nižších pak glycerol. Pro směsi těchto alkoholů je zlom patrný z Obr. 5.11b, kde jsou zobrazeny hodnoty pro 33% vodné roztoky všech připravených směsí obou těchto nejedovatých alkoholů. Z Obr. 5.11b je krásně zřejmé, jak hodnoty pro 0 °C dosahují minima u čistého glycerolu, zatímco naopak hodnoty pro 60 °C mají u této látky maximum, ač nijak významně vysoké od minima u čistého MPG, vše pro 33% vodné roztoky.

Další vyhodnocení naměřené závislosti viskozity směsi MPG a GLY je nutné stejně jako v kap. 5.1.5 rozdělit na dvě roviny. První je tekutost koncentrované směsi, která by mohla být dodávána zákazníkovi, který si jí v rámci úspory za převoz vody naředí sám, těsně před aplikací do systému/okruhu. U koncentrátu má přítomnost glycerolu enormní vliv na fyzikální parametry. Např. při 0 °C má koncentrát nemrznoucí směsi na bázi MPG (100%) viskozitu 257 mPa.s, resp. 95% roztok 169 mPa.s viz Tab. 5.20. Poměr 5 : 5 MEG : GLY má při 0 °C v koncentrovaném stavu viskozitu 1737 mPa.s, resp. 826 mPa.s, což je v obou případech téměř osminásobek hodnoty bezglycerinové nemrznoucí směsi. Poměr 7 : 3 má při téže teplotě a koncentraci viskozitu 799 mPa.s, při poměru 8 : 2 dvojnásobek hodnoty MPG – 540 mPa.s, podobně jako obdobné směsi MEG a glycerinu. Ovšem zatímco v jejich případě znamenal dvojnásobek přibližně hodnotu 128 mPa.s, zde je tato hodnota téměř sedmkrát větší. To znamená, že zde běžné čerpadlo nelze použít. Poměr 8 : 2 se tak dá přibližně označit za maximum snesitelné čerpatelnosti koncentrované nemrznoucí směsi při nahrazování čistě MPG směsi, pokud si zákazník provede ředění sám.

Druhý aspekt, který viskozita ovlivňuje, jak již bylo zmíněno několikrát výše, je samotná ekonomika provozu technologie, která nemrznoucí směs používá. Nemrznoucí směsi se používají v přibližně 20% až 50% vodném roztoku [8] a přímo v takové koncentraci mohou být kvůli zjednodušení, nebo z důvodů nemožnosti na místě naředit velké okruhy, plněny přímo z obalu (nejčastěji IBC kontejner) případně z autocisterny interním nebo externím čerpadlem. Ovšem zatímco při teplotě 10 °C má 50% vodný roztok glycerolu stále ještě dvakrát vyšší

hodnotu viskozity (12,69 mPa.s) než MEG (Tab. 5.7a a Tab. 5.7b), oproti stejné koncentraci MPG (Tab 5.20) při téže teplotě je to hodnota velmi podobná – 10,8 mPa.s. Paradoxně, pokud by ředění a plnění směsi probíhalo ve venkovních prostorách, má již 50% směs glycerolu při teplotě $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ nižší tekutost než stejný roztok MPG.

Naopak pro 33% vodné roztoky jsou již výhody samotného glycerolu markantní (Obr. 5.11b). A ačkoliv samotný glycerol nabízí nejnižší viskozitu, kvůli jiným souvisejícím parametrům (zachování stejného bodu tuhnutí jako MPG, nehořlavosti v koncentrovaném stavu a co nejnižší hustoty) by byla nejlepším kompromisem asi volba poměru MPG a glycerolu 5 : 5. Taková směs má stále viskozitu nižší než čistý MPG – 8,1 ku 8,6 mPa.s (při $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 33% vodném roztoku), ale poskytuje i značně nižší hustotu než glycerol: 1066 ku $1100\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Oproti složitějším úvahám při částečném nahrazení MEG glycerolem ve vzájemné směsi popsáném v kap. 5.1.6, je záměna glycerolu za MPG pro chlazení více než jasná. Pro chlazení například zmíněných (mini)pivovarů (provozní teplota 0 až $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ [111]) je vhodná čistě glycerinová kapalina, která nabízí nejnižší viskozitu, alternativně pak lze zvolit směs MPG : GLY, kde by poměr byl přibližně 5 : 5 až 3 : 7. Takové směsi nabízejí výrazně nižší hustotu a stejnou počáteční teplotu krystalizace jako MPG, oproti levnějším poměrům 2 : 8 a 1 : 9. Je v celku jedno, zda v tomto případě půjde o vodný roztok 33% nebo dokonce 20%.

Z rozsáhlých naměřených dat zejména viskozity tak vyplývá, že pro použití primárně nejedovaté koncentrované nemrznoucí směsi je přítomnost glycerolu ovlivněna tím, zda se s tekutinou bude topit nebo chladit. Pokud je z jakýchkoliv důvodů nutné směs ředit u zákazníka a prodat koncentrát, je nutné příměs GLY omezit na maximálně 20 hm. %, Pokud se naopak dodává už naředěná směs, je pro volbu nejvhodnější receptury nutné znát požadovanou nezámrznost a teplotní spád. Při požadavcích na bod tuhnutí pod $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (50% vodný roztok) je tedy hraničním použitím chlazení v záporných teplotách, kdy převažují výhody glycerolu a jeho směsi s MPG. Pokud se stejnou směsí bude spíše topit nebo chladit nad $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a nemrznoucí vlastnost má jen preventivní funkci) je lepší volbou kapalina založená na MPG, eventuálně na jeho směsi s menším obsahem glycerolu. Při počáteční teplotě krystalizace přibližně $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (33% vodný roztok) jsou již výhody směsi s dominantnějším obsahem glycerolu. Omezující pro jejich volbu je teplota přibližně $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ovšem rozdíly ve viskozitách oproti MPG nejsou tak výrazné, aby volba směsi z GLY nebo jeho směsi byla chybou pro vyšší teploty topení do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jeho levnější pořizovací náklady tuto volbu vždy ospravedlní.

Tab. 5.21: Korozní zkouška směsi MPG dle normy ASTM D1384 s různými inhibitory

Δm (mg)	limit ^a	vzorek 8 ^b	vzorek 9 ^c
Měď	10	0,8	-4,1
Pájka	30	-1,5	-11,8
Mosaz	10	0,1	-3,1
Ocel	10	1,3	0,6
Litina	10	1,1	1,6
Silumin	30	2,5	-0,9

^aLimit – limitní hodnoty dle normy ASTM D 3306 [88].

^bVzorek 8 – 60 hm. % MPG, 30 hm. % glycerin, 7,0 hm. % Cemkor C33, zbytek voda.

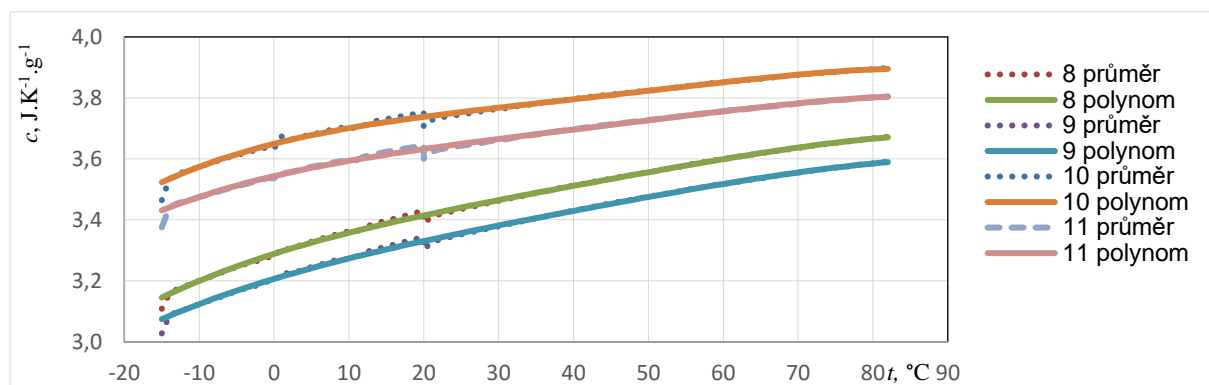
^cVzorek 9 – 90 hm. % MPG, 0 hm. % glycerin, 6,0 hm. % A3K/F, zbytek voda.

5.3.6 Korozní zkoušky

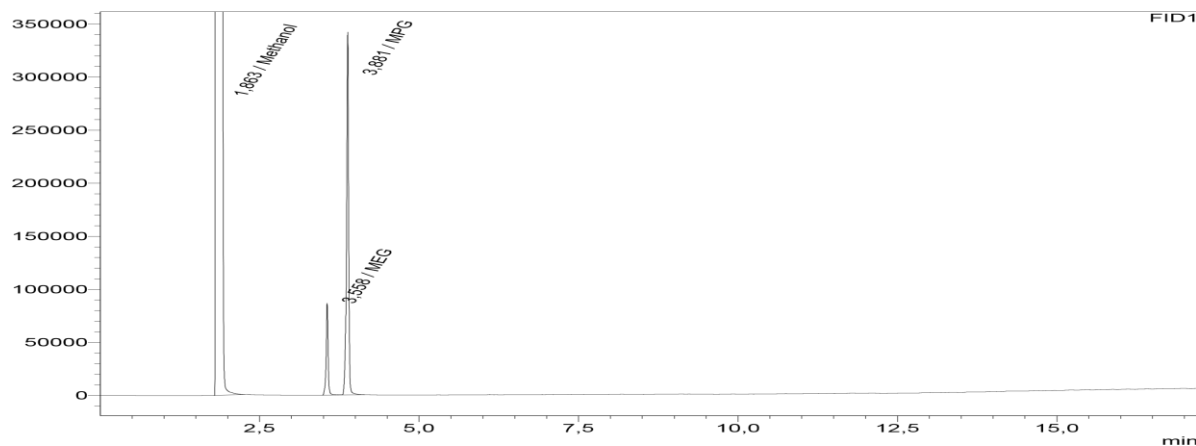
Při přípravě směsí na bázi MPG pro korozní zkoušky dle normy ASTM D1384 [104] nebyl zaznamenán žádný problém s rozpustností běžných inhibitorů koroze, resp. jejich předpřipravených směsí. V koncentráte nemrznoucí směsi (jakéhokoliv poměru MPG : GLY) jsou rozpustné tolyltriazol a benzotriazol – do 1 hm. %. Stejně tak dobře se rozpouští organické kyseliny jako benzoová, 2-ethylhexanová, sebaková, pelargonová – všechny do 2,5 hm. %. V Tab. 5.21 jsou uvedeny korozní úbytky pro čistý MPG s inhibitory a směs MPG a GLY. Stanovené výsledky potvrzují, že přítomnost glycerinu ve směsi s MPG nemá negativní vliv na korozivní agresivitu výsledné směsi vůči čistému MPG s inhibitory koroze.

5.3.7 Tepelná kapacita

Externí stanovení měrné tepelné kapacity bylo provedeno stejným způsobem jako pro roztoky MEG (kapitola č. 5.3.9). Na Obr. 5.12 jsou uvedeny hodnoty pro 33% a 50 % vodné roztoky dvou poměrů MPG a GLY v nemrznoucích směsích. Z hodnot je zřejmý pokles měrné tepelné kapacity směsi s vyšším obsahem glycerinu, jenž s vyšší teplotou mírně narůstá. Na druhou stranu činí rozdíl mezi 50% roztoky s 70 a 50 hm. % obsahem glycerolu ve směsi s MPG 2,5 % (3,288 ku 3,206 J.K⁻¹.g⁻¹), podobně jako u obdobných roztoků MEG a GLY.



Obr. 5.12: Závislost měrné tepelné kapacity na teplotě pro vybrané poměry MPG a GLY, kde: 8 – 50% (MPG : GLY 7 : 3), 9 – 50% (MPG : GLY 5 : 5), 10 – 33% (MPG : GLY 7 : 3), 11 – 33% (MPG : GLY 4 : 6)



Obr. 5.13: Chromatogram použité chladicí kapaliny po recyklaci

6. ZÁVĚR

V rámci experimentální činnosti byly připraveny směsi vícesytných alkoholů na bázi MEG a glycerolu, a MPG a glycerolu v hmotnostních poměrech od 0 : 10 až po 10 : 0. Z nich byly poté namíchány vodné roztoky v koncentracích 10/20/33/50/67/80/95/100 obj. %. U všech těchto směsí a dále pak u čistých látek PDO a TeEGMME byly stanoveny fyzikální vlastnosti důležité pro posouzení jejich teplosměnných vlastností k využití jako nemrznoucích směsí pro přenos tepla nebo chladu. Jednalo se o veličiny jako počáteční teplota krystalizace (teplota tuhnutí), teplota varu, teplota vzplanutí, hustota, index lomu a viskozita. Ve všech případech, kde to bylo relevantní, byly veličiny pro všechny koncentrace proměřeny v širokém spektru teplot, které připadají podstatné pro jejich použití (m.j. $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Pro vybrané směsi byla externě ověřena i měrná tepelná kapacita (tepelná vodivost). U několika typů připravených formulací byla po přidání inhibitorů koroze kontrolována jejich rozpustnost a byly provedeny antikorozní testy. Čistota využitých surovin v technické kvalitě a přesnost několika formulací byla ověřena plynovým chromatografem.

U směsí MEG s glycerolem bylo prokázáno, že všechny stanovované fyzikální parametry vykazují hodnoty úměrné tomu, který z těchto dvou alkoholů převažuje. Teplota varu je do 80% vodného roztoku téměř nezávislá na obsahu glycerolu, u 95% a 100% koncentrace však již exponenciálně narůstá se zvyšujícím se obsahem glycerolu. Pokles nemrznoucích vlastností se projevuje nejvíce od poměru 6 : 4 MEG : GLY pro 33 a 50% vodný roztok. Roztoky s vyšším obsahem glycerolu již mají výrazně vyšší hodnotu počáteční teploty krystalizace. Z hlediska provozního hodnocení ať už čistého MEG nebo jeho směsí s glycerolem se podařilo ověřit, že hustota je méně vhodná veličina pro stanovení koncentrace než index lomu. Hustota vykazuje výrazně vyšší rozdíly mezi oběma alkoholy a je podstatně více závislá na teplotě, což je pro zákazníka vybaveného pouze hustoměrem velmi nešťastné. Korozními zkouškami bylo prokázáno, že přítomnost glycerolu do 30 hm. % ve směsi s MEG nemá při použití standardních inhibitorů koroze negativní vliv na jeho chování vůči běžným kovovým materiálům. Externím stanovením měrné tepelné kapacity se podařilo prokázat, že i tato, z hlediska teplosměnného chování, důležitá veličina je pro oba alkoholy aditivní.

Nejdůležitějším posuzovaným parametrem byla viskozita. I její exponenciální nárůst byl ovlivněn skutečnou koncentrací glycerolu ve směsi s MEG. Podařilo se prokázat, že směsi s poměrem 7 : 3 a 8 : 2 MEG : GLY mají ještě snesitelné viskozitní vlastnosti pro přípravu nemrznoucích koncentrátů, aniž by ztratily něco z ostatních důležitých parametrů (zejména teplota tuhnutí). Pokud je zákazníkem odebírána již hotová směs, lze přítomnost glycerolu ve formulaci zvýšit. Při chlazení 33% vodným roztokem nemrznoucí kapaliny provozní teplotou okolo $+10$, ale i $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ lze použít poměr 6 : 4 MEG : GLY, při pouhém zvýšení viskozity o 13 %. Taková směs je ještě jedovatá, avšak výrazně narostlo množství nutné pro otravu požitím, nehledě k tomu, že tato směs již obsahuje ve svém složení nově až 40 % biologicky obnovitelné suroviny. V případě, že chlazení probíhá pomocí 20% koncentrace nemrznoucí směsi (např. (mini)pivovary [111]) lze použít až 70 hm. % glycerolu ve směsi s MEG, aniž bychom výrazně zhoršili tekutost směsi nebo dokonce odolnost proti tuhnutí. Taková kapalina pak ztrácí veškeré legislativní značení jak symboly nebezpečnosti, tak H-větami, které by musela mít, kdyby byla pouze z ethan-1,2-diolu [36, 37].

Podobně jako u směsí MEG a GLY bylo u poměrů MPG a GLY prokázáno, že od 50% koncentrace glycerolu ve směsi s MPG ztrácí pro 95% a méně koncentrované roztoky hořlavost, což je důležité z hlediska skladování. Teplota varu takto koncentrovaných tekutin je

také se zvyšující přítomností pozitivně ovlivněna a stoupá. Vzhledem k podobným nemrznoucím vlastnostem není ani smísením MPG a glycerolu podstatně zhoršena počáteční teplota krystalizace, pouze u 50% vodného roztoku je pokles – pro více jak 80 % přítomnost glycerolu ve směsi s MPG – tvořen až 4 °C. Z hlediska provozního hodnocení ať už čistého MPG nebo jeho směsí s glycerolem se podařilo ještě výrazněji prokázat, že v tomto případě je hustota naprosto nevhodná veličina pro ověřování koncentrace a teploty tuhnutí v praxi. Rozdíl hustot mezi oběma alkoholy tvoří v maximu až 23 % oproti 3 % pro index lomu, který je navíc i méně závislý na teplotě – pro 0 až 40 °C je to méně než 1 % v rozdílu hodnot pro obě krajní teploty. U hustoty byla podrobněji ověřena známá anomálie v závislosti hustoty na koncentraci vodného roztoku pro 50 až 100% propan-1,2-diol. Přibývajícím obsahem glycerolu ve směsi s MPG je tato anomálie narušována, kdy při poměru MPG : GLY 8 : 2 je ještě zaznamenatelná pouze pro 80% a více koncentrované vodné roztoky.

Nejvýznamnějších výsledků bylo dosaženo u naměřených hodnot viskozity směsí MPG a glycerolu. Pro 67 % vodné roztoky je stále markantní nárůst s vyšší koncentrací glycerolu ve směsi s MPG. Pro 50% vodné roztoky má glycerol již nižší hodnotu viskozity než MPG pro teploty –15 °C a méně, naopak pro přenos tepla až do 80 °C je stále lepší MPG. U těchto směsí ještě patrná drobná anomálie v hodnotě viskozity, kdy jak čistý MPG tak GLY mají nižší viskozitu než některé jejich vzájemné poměry. U 33% koncentrace vodného roztoku již převažuje nižší hodnota viskozity pro glycerol od všech záporných teplot až do přibližně 40 °C. Pro prodej koncentrované nemrznoucí směsi založené na MPG a GLY je vzhledem k její celkové výši omezena přítomnost glycerolu ještě více, pro čerpadla je snesitelný poměr maximálně 8 : 2, který má viskozitu 540 mPa.s při 0 °C. Naopak ředěné roztoky dodávané přímo k zákazníkovi bez dalších úprav mohou snést vyšší přítomnost glycerolu, aniž by tratile na teplosměnných vlastnostech, ba naopak. Pro koncentraci 33 % ve vodném roztoku (teplota tuhnutí –15 °C) se nejlepší volbou zdá směs 5 : 5, která má viskozitu nižší než čistý MPG a zároveň poskytuje i značně nižší hustotu než glycerol: 1066 ku 1100 kg.m⁻³. Pro již zmíněné chlazení potravinářských provozů (pivovarů) při preferenci nejedovaté směsi se zdá nejefektivnější variantou vedle samotného glycerolu poměr 3 : 7 MPG : glycerol. Oba poměry 5 : 5 a 3 : 7 zprostředkovávají lepší teplosměnné vlastnosti než čistý MPG, zachovávají jeho bezpečnost pro zdraví, a kromě pravděpodobně nižších výrobních nákladů (Tab. 3.9) navíc přinášejí 50 resp. 70 % podíl složky získané z obnovitelných surovin oproti zbylému MPG vyráběnému výhradně z ropy.

Parametry proměřené u PDO pomohly doplnit hodnoty, které nebyly z literatury známé. U viskozity se dokonce podařilo zjistit, že u 33% vodných roztoků a menších koncentrací je propan-1,3-diol nejspíše tekoucím vícesytným alkoholem vůbec. Jeho enormně vysoká cena, mizivá dostupnost a slabší efektivita v ochraně proti mrazu jak oproti MEG, tak MPG, jeho širšímu využití pro teplonosné kapaliny zatím výrazně brání.

Kromě výše popsaných nejvhodnějších nových formulací pro levnou a nejedovatou nemrznoucí směs na bázi glykolů se naměřením uvedených dat podařilo získat nástroj pro efektivnější využití recyklátu v budoucnu získávaného z recyklační linky stručně popsané v kap. 3.4.1.1.3. Bez podrobných znalostí fyzikálních vlastností směsí MPG a MEG s glycerolem by totiž nebylo možné tento recyklát využít pro tvorbu většiny nových směsí. Současný sběr a různorodý původ odpadních glykolů [116] by totiž představoval jinak významný problém pro její rentabilitu, neboť typický recyklát bude kromě obou dominantních glykolů (Obr. 5.13) v budoucnu určitě obsahovat i v současnosti nejlevnější vícesytný alkohol vůbec – glycerol.

7. LITERATURA

1. *Solar Thermal Systems: Solar Heating R&D* U.S. Department of Energy Solar Energy Technologies [online]. [cit 30. 4. 2016]. Dostupné z: <<http://www.nrel.gov/docs/gen/fy04/36831m.pdf>>.
2. Jiříček, I., Kolovratník, M., Macák, J., Pohořelý, M., Diblíková, L., Janda, V.: Elektřina z panelů nebo teplá voda ze střešních kolektorů? *Chemické Listy*, 2009, roč. 103, č. 7, s. 599–628. ISSN 1213-7103.
3. Hillerns, F.: Thermophysical Properties and Corrosion Behavior of Secondary Coolants. In *ASHRAE Winter Meeting, Seminar 19 – Secondary Fluids and Systems*, Atlanta, GA, 27–31. January, 2001. 6 p.
4. Tomčíak, J.: *Konstrukční principy solárních kolektorů* [online]. 2010, 27.12.2010, [cit 2012-04-19]. Dostupný z: <<http://www.asb-portal.cz/tzb/solarni-kolektory/konstrucni-principy-slunecnich-kolektoru-2337.html>>.
5. Kuchař, T.: *Popis solárního ohřevu a přitápění RD Praha* [online]. 2012, poslední revize 8.1.2012 [cit 30. 4. 2015]. Dostupný z: <<http://www.4-construction.com/cz/clanek/popis-solarniho-ohrevu-a-pritapeni-rd-praha>>.
6. Matuška, T.: *Solární soustavy pro bytové domy*. Praha: Grada, 2010. 136 s. ISBN 978-80-247-3503-0.
7. Matějček, J.: Nemrznoucí kapalina Solar. *Klimatizace*, 1983, č. 42, s. 23–24.
8. Melinder, A.: *Thermophysical Properties of Aqueous Solution Used as Secondary Working Fluids*. Doctoral thesis. Stockholm: Royal Institute of Technology, KTH School of Industrial engineering and management, 2007. 129 p.
9. Ignatowicz, M.: *Corrosion aspect in indirect system with secondary refrigerants*. Master of science thesis. Stockholm: Royal Institute of Technology, KTH School of Industrial engineering and management, 2008. 148 p.
10. Kozík, P.: *Teplonosné kapaliny* [online]. [cit 30. 4. 2015]. Dostupné z: <<http://www.techtydenik.cz/detail.php?action=show&id=1717&mark>>.
11. Kořínková, K.: *Využití alkoholů jako nemrznoucích teplonosných kapalin*. Brno, 2010. 33 s. Bakalářská práce na Chemické fakultě, Vysokého učení technického. Vedoucí bakalářské práce Ing. Josef Kotlík, CSc.
12. Souček, J., Souček, I.: Směry zvýšení efektivity výroby biopaliv. *Paliva* [online]. 2011, č. 3 [cit 30. 4. 2015]. Dostupné z: <<http://paliva.vscht.cz/cz/archiv-clanku/detail/12>>.
13. Vohlídal, J., a Kol.: *Chemické tabulky pro střední průmyslové školy chemické a s chemickým zaměřením*. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, n.p., 1982. 336 s. ISBN 04-618-82.
14. Vohlídal, J., Julák, A., Štulík, K.: *Chemické a analytické tabulky*. Praha: Grada Publishing, spol.s.r.o., 1999. 647 s. ISBN 80-7169-855-5.
15. Mellan, I.: *Industrial Solvents Handbook*. 2nd ed. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1970. 133 p. ISBN 0815506511.
16. Aqueous Propylene Glycol. (USA): ARCO Chemical Company, 1996. 32 p.
17. Jungermann, E., Sonntag, O., V., N.: *Glycerine: A Key Cosmetic Ingredient*. New York: CRC Press, 1991. 476 p. ISBN 9780824784652.
18. Eaton, W., R., Boon, W., H., Smith, C., J.: *Novel chemical base for fuel cell engine heat exchange coolant/antifreeze*. 2003. Houston. United States Patent Application Publication No.: US 2003/0047708 A1.

19. Ethylene Glycol Product Guide. (USA): The MEGlobal Group of Companies. 2005. 33 p.
20. Diethylene Glycol Product Guide. (USA): The MEGlobal Group of Companies. 2005. 29 p.
- 21.
- 22.
- 23.
- 24.
- 25.
- 26.
27. *MSDS MEG – MEGGlobal [online]*. [cit 2014-04-04]. Dostupné z: <<http://www.meglobal.biz/monoethylene-glycol/msds>>.
- 28.
- 29.
30. *Bezpečnostní list Propylenglykol*. Praha - Horní Počernice: Brenntag CR spol. s r.o., 8.2.2015, 15 s.
- 31.
- 32.
33. *Bezpečnostní list Glycerin farma 99,5% rostl.* Praha - Horní Počernice: Brenntag CR spol. s r.o., 4.1.2012, 13 s.
- 34.
35. Pohanish, R., P.: *Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens (5th Edition)*. William Andrew Publishers, 2008. 2854 p. ISBN 978-0-8155-1553-1.
36. kolektiv autorů: *Odborný materiál ke KURZU APLIKOVANÉ CHEMICKÉ LEGISLATIVY – 20. KACHLE*. Brno: Dekra CZ a.s., 2016. 126 s.
37. Zákon č. 350/2011 Sb., ze dne 27. října 2011, o chemických látkách a chemických směsích a o změně některých zákonů (chemický zákon), In: *Sbírka zákonů*. 29. 11. 2011.
- 38.
- 39.
- 40.
- 41.
- 42.
43. Pexa, M.: *Změny antikorozního systému nemrznoucích teplotnosných kapalin*. Brno, 2008. 53 s. Diplomová práce na Chemické fakultě Vysokého učení technického v Brně. Vedoucí diplomové práce Ing. Josef Kotlík, CSc.
44. Mrlián, I., Valent, P.: Etylénoxid a glykoly. *Ropa a uhlíe*, 1995, roč. 37, č. 3, s. 268–273. ISSN 1335-7727.
- 45.
- 46.
47. *Placená služba firmy Classic Oil, s.r.o., ICIS Customer support*. [databáze online]. [cit 2015-12-04]. Dostupné z URL <<http://www.icispricing.com/>>. Databáze světových cen chemických komodit.
- 48.
49. Mikšík, F.: *Teplotnosné kapaliny pro celoroční termické solární systémy*. Brno, 2008. 28 s. Bakalářská práce na Chemické fakultě Vysokého učení technického v Brně, Vedoucí bakalářské práce Ing. Josef Kotlík, CSc.

50. Iijima, Kouji, Satoshi, Ohkawa, Keisaku, Iwakata: Development of Non-amine Type Engine Coolant. *Komatsu Technical Report*, 2002, vol. 48, no. 149, pp. 3–10.
51. Szilágyi, B.: Corrosion Inhibitors in Antifreeze Coolants. In *44th International Petroleum Conference*, Bratislava, Slovak Republic, 21–22 September. 2009. [online] 2009 [cit 2015-04-01]. Dostupné na www: http://www.vurup.sk/sites/vurup.sk/archivedsite/www.vurup.sk/conferences/44_ipc/44ipc/Sustainable%20Crude%20Oil%20Processing_Tudays%20and%20Future%20Technologies,%20the%20role%20of%20the%20catalysis/lecture/Corrosion%20Inhibitors%20in%20Antifreeze%20Coolants_Szilagy.pdf.
52. *Group standard Volkswagen TL 774 – Issue 2015-07, Ethylene glycol-Based Coolant additive*. Wolfsburg: Volkswagen Aktiengesellschaft, 2015. 17 p.
53. Reinholdová, A.: *Recyklace chladících kapalin automobilů*. Praha, 1997. 128 s. Diplomová práce na fakultě chemické technologie na VŠCHT v Praze. Vedoucí diplomové práce Prof. Ing. Jiří Hanika, DrSc.
54. *Bezpečnostní list Dusičnan sodný*. Šenov: EURO-Šarm spol. s r.o., 14.9.2015, 10 s.
55. *Bezpečnostní list Dusitan sodný s ACA*. Šenov: EURO-Šarm spol. s r.o., 3.7.2014, 10 s.
56. *Bezpečnostní list Molybdenan sodný*. Neratovice: Lach-Ner, s.r.o. 22.2.2013. 8 s.
57. *Bezpečnostní list Tetraboritan disodný dekahydrát*. Neratovice: Lach-Ner, s.r.o. 13.11.2013. 9 s.
58. *Bezpečnostní list Metakřemičitan disodný 5H₂O*. Šenov: EURO-Šarm spol. s r.o., 14.10.2014, 10 s.
59. Schwartz, S., A.: Silicate Stabilization Studies in Propylene Glycol. *Engine Coolant Testing: Fourth Volume*. Ed. Roy E. Beal. Philadelphia: ASTM International, 1999. pp. 327–351. ISBN 978-0-8031-5566-4.
60. *Bezpečnostní list Benzoan sodný*. Neratovice: Lach-Ner, s.r.o., 5.12.2012, 8 s.
61. *Bezpečnostní list Cemkor C33*. Trnava: SLOCHEM Trade s.r.o., 4.5.2015, 13 s.
62. *Bezpečnostní list Sebacic acid*. Karlsruhe: Alfa Aesar GmbH and Co. KG. 14.5.2012. 3 s.
63. *Safety data sheet 2-Ethylhexanoic acid*. Oberhausen: OXEA GmbH, 29-Sep-2015. 34 p.
64. *Safety data sheet Isononanoic acid*. Hamburg: Biesterfeld Spezialchemie GmbH, 30.6.2015. 11 p.
65. *Safety data sheet Pelargonic acid*. Hamburg: Biesterfeld Spezialchemie GmbH, 18.3.2013. 10 p.
- 66.
- 67.
- 68.
- 69.
70. Upshi, G.: New Engine Coolants Equal Opportunity. *Lubes'n'Greases Europeanmiddle East-Africa*, 2013, no. 49, pp. 12–13. ISSN 1547-3392.
71. Durdilová, P.: *Využití glykolu z použitých chladírenských směsí*. Praha, 1995, 95 s., Diplomová práce na fakultě chemické technologie, VŠCHT v Praze. Vedoucí diplomové práce Prof. Ing. Jiří Hanika, DrCSc.
72. Skolil, J.: Nemrznoucí chladicí kapaliny. *Tribotechnika*, 2013, roč. 9, č. 5, s. 60–63. ISSN 1338-0524.
73. Příloha č. 1 k Vyhláše Ministerstva životního prostředí č. 93/2016 Sb., ze dne 23. března 2016, o Katalogu odpadů. In: *Sbírka zákonů*. 31. 3. 2016.

74. *Veřejný informační systém odpadového hospodářství* [databáze online]. Praha: Ministerstvo životního prostředí ČR. 2015. Dostupné z URL: <<http://isoh.cenia.cz/groupisoh/>>. Databáze odpadů v České republice.
75. Kinčl, J., Kotala, T., Kryžanovský, M.: Technologie recyklace odpadních nemrznoucích směsí. *WasteForum*, 2015, roč. 16, č. 2, s. 71–74. ISSN 1804-0195.
76. Kizlink, J., Frančovič, K.: Možnosti využitia použitých chladiacích nízkotuhných zmesí ako odpadov. *CHEMagazín*, 2005, roč. 15, č. 6, s. 8–9. ISSN 1210 7409.
77. Hanika, J., Durdilová, P., Čapek, J.: Recyklace monoethylenglykolu z použitých chladiacích směsí. *Chemický průmysl*, 1996, roč. 71, č. 5, s. 21–23. ISSN 0009-2789.
78. Schmidt, E.: Recycling used engine coolant, What every recycler needs to know. In *NORA 2002 Annual recycling conference and trade show*. [online]. 2002 [cit 01. 04. 2016]. Dostupné na [www](http://www.eetcorp.com/corporate/RecyclingEngineCoolant.pdf): <http://www.eetcorp.com/corporate/RecyclingEngineCoolant.pdf>.
- 79.
- 80.
- 81.
- 82.
83. Bradley, W., H.: Evaluation of Engine Coolant Recycling Processes: Part 2. *Engine Coolant Testing: Fourth Volume*. Ed. Roy E. Beal. Philadelphia: ASTM International, 1999. pp. 292–317. ISBN 978-0-8031-5566-4.
- 84.
- 85.
- 86.
- 87.
88. ASTM D3306-10 *Standard Specification for Glycol Base Engine Coolant for Automobile and Light-Duty Service*. West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM International, 2010. 6 p.
- 89.
- 90.
- 91.
- 92.
- 93.
- 94.
- 95.
- 96.
- 97.
- 98.
99. *Application News No. G282: Analysis of Ethylene glycol and Diethylene Glycol in Propylene Glycol*. Tokyo: Shimadzu Corporation, 2015. 2 p.
100. ASTM E611-08 (Reapproved 2015) *Standard Test Method for Low Concentrations of Diethylene Glycol in Ethylene Glycol by Gas Chromatography*. West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM International, 2016. 8 p.
101. Bashkirceva, N., Y., Sladovskya, O., Y., Ovchinnikova, Y., S., Mingazov, R., R.: Comparative Analysis of Technical Standards Regulating the Requirements for Antifreeze Coolants Based on Monoethylene glycol. *Middle-East Journal of Scientific Research*, 2012, vol. 12, no. 11, pp. 1477–1483. ISSN 1990-9233.

- 102.** ASTM D1177-16 *Standard Test Method for Freezing Point of Aqueous Engine Coolants*. West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM International, 2016. 4 p.
- 103.** Skolil, J., Čorňák, Š.: Hodnocení přístrojů pro měření jakosti zimmých kapalin do ostriřkovačů. In *Sborník z 16. konference REOTRIB 2010, Velké Losiny, 26. – 28. května 2010*. Ed. Jaroslav Černý. Praha: VŠCHT v Praze, 2010, s. 96–102. ISBN 978-80-7080-748-4.
- 104.** ASTM D1384-05 *Standard Test Method for Corrosion Test for Engine Coolants in Glassware*. West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM International, 2005. 8 p.
- 105.** Rowe, L., C.: Automotive Engine Coolants: A Review of Their Requirements and Methods of Evaluation. *Engine Coolant Testing: State of the art*. Ed. W. H. Ailor. Philadelphia: ASTM International, 1980. pp. 3–23. ISBN 04-705000-12.
- 106.** Harris, A., Kazachenko, S., Bateman, R., Nickerson, J., Emanuel, M.: Measuring the thermal conductivity of heat transfer fluid via the modified transient plane source (MTPS). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014, vol. 116, no. 3, pp. 1309–1314. ISSN 1388-6150.
- 107.** Zadávací dokumentace 1. veřejné soutěže ve výzkumu a vývoji EPSILON. Technologická agentura České republiky. 2014. 22 s. Dostupný na [www: https://www.tacr.cz/dokums_raw/epsilon/vyhlaseni/Zadavaci_dokumentace.pdf](https://www.tacr.cz/dokums_raw/epsilon/vyhlaseni/Zadavaci_dokumentace.pdf). [cit 2016-07-04].
- 108.** Pekárek, S.: *Technologie oprav 1*. [HTML dokument]. Nový Jičín: Střední škola technická a zemědělská. 2015. ISBN 978-80-88058-3-6. [cit. 20.7.2016]. Dostupný z: <<https://publi.cz/books/160/Impresum.html>>.
- 109.** Kolář, K., Kruml, J.: Technická zpráva, chlazení – novostavba výrobní haly H2, Groz Beckert Czech s.r.o. – Projekt pro výběr dodavatele. Hodonín: 2008, 14 s.
- 110.** Dokumentace pro zadání stavby a dokumentace pro provedení stavby, díl F8. – chlazení. Administrativní budova „Budějovická“. Praha: Obermeyer HVAC, s.r.o., 2012.
- 111.** Basařová, G., Šavel, J., Basař, P., Lejsek, T.: *Pivovarství – teorie a praxe výroby piva*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2010. 904 s. ISBN 978-820-7080-734-7.
- 112.** Maes, J., P., van Neste, W., A.: *Corrosion-inhibited antifreeze formulations having monocarboxylic, triazole, and Imidazole compounds*. 1994, New York, United States Patent Application Publication No.: US 005366651A.
- 113.**
- 114.**
- 115.**
- 116.** Skolil, J., Kotala, T.: Průmyslová recyklace nemrznoucích směsí do chlazení. In *Sborník z 22. konference REOTRIB 2016, Velké Losiny, 25. – 27. května 2016*. Ed. Jaroslav Černý. Praha: VŠCHT v Praze, 2016, s. 61–66. ISBN 978-80-7080-962-4.

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

MEG	monoethylenglykol, ethan-1,2-diol, ethylenglykol
MPG	monopropylenglykol, propan-1,2-diol, propylenglykol
DEG	diethylenglykol, 2',2-oxybisethanol, 2-hydroxyethoxy(ethan-2-ol)
PDO	propan-1,3-diol
GLY	glycerol, glycerin
VOC	volatile organic compound – těkavá organická látka
EU	Evropská unie
t	teplota
t_k	počáteční teplota krystalizace
t_T	teplota tuhnutí
t_{var}	teplota varu
n_D	index lomu při vlnové délce světla a dané teplotě
φ	objemový zlomek/procenta roztoku
w	hmotnostní zlomek/procenta roztoku
ρ	hustota
c	měrná tepelná kapacita
ν	kinematická viskozita
η	dynamická viskozita
p	tlak nasycených par, tenze par
λ	tepelná vodivost
e	tepelná efuzivita
LD ₅₀	lethal dose – dávka, která usmrtí přesně 50 % testovaných jedinců
LC ₅₀	lethal concentration – koncentrace, která usmrtí přesně 50 % testovaných jedinců
EC ₅₀	koncentraci inhibující životaschopnost buněk o 50 %
REACH	nařízení ES č. 1906/2006 o registraci, evaluaci (hodnocení), autorizaci (povolování) a omezování chemických látek
CLP	nařízení ES č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení chemických látek a směsí
PET	polyethylentereftalát
GC	gas chromatography – plynová chromatografie
ASTM	mezinárodní normy ASTM – American Society for Testing and Materials
ČOV	čistírna odpadních vod
UV	ultrafialové záření
FID	plamenový ionizační detektor
VŠCHT	Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
MPEG	polyethylenglykolmonomethylether
TEG	triethylenglykol
TeEG	tetraethylenglykol
TEGMME	triethylenglykolmonomethylether
TeEGMME	tetraethylenglykol monomethylether
IBC	intermediate bulk container – středně velký kontejner
Δm	korozní úbytek, rozdíl hmotnosti plechu před a po korozní zkoušce

9. SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Životopis

Příloha 2: Publikační činnost v době studia

10. PŘÍLOHY

PŘÍLOHA 1

ŽIVOTOPIS

OBECNÉ INFORMACE

Jméno a příjmení: Ing. Jan Skolil
Adresa: Čechova 2715, 272 01, Kladno
Datum narození: 28.10.1978

VZDĚLÁNÍ

2009 – doposud kombinovaná forma doktorského studijního programu Chemie a technologie ochrany životního prostředí na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně.
Téma disertační práce: *Ekologické teplotnosné médium s prodlouženou životností*.
Vedoucí disertační práce: doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.

1997 – 2002 studium oboru Technologie výroby a zpracování polymerů na Fakultě Chemické technologie na Vysoké škole Chemicko-technologické v Praze.
Téma diplomové práce: *Chemická modifikace použitého polyethylentereftalátu (PET)*.
Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Irena Prokopová, CSc.

1993 – 1997 studium na Gymnáziu v Kladně, maturita: Chemie, Dějepis, Český a Anglický jazyk

PRACOVNÍ ZKUŠENOSTI

2011 – doposud CLASSIC Oil s.r.o., Kladno – Vedoucí kvality a vývoje

2003 – 2011 Velvana, a.s. Velvary – Manažer pro kvalitu a vývoj

2002 – 2003 Základní vojenská služba v Chemické jednotce Liberec – Radonová monitorovací skupina – starší laborant

PŘÍLOHA 2

PUBLIKAČNÍ ČINNOST V DOBĚ STUDIA PUBLIKACE NA WEB OF SCIENCE

Čorňák, Š., Skolil, J.: The selected aspects of life fluids evaluation. In *Proceedings of the International Conference on Military Technologies 2009 (ICMT'09)*. Brno, Czech Republic, May 05-06, 2009, Brno: University of Defence, 2010, p. 39–45. ISBN 978-80-7231-649-6.

PŘÍSPĚVKY VE SBORNÍKU, S PŘEDNÁŠKOU*

Čorňák, Š., Skolil, J.: Selected problems of brake fluids research. In *Proceedings of the Power Transmission '09*. Kallithea: Aristotele University of Thessaloniki, Greece, 2009, p. 501–504. ISBN 978-960-243-662-2.

Čorňák, Š., Skolil, J.: Posouzení přístrojů pro měření jakosti zimmých kapalin do ostříkovačů. In *Sborník konference Opotřebení, Spolehlivost, Diagnostika, Brno, 1. – 2. října 2009*, Brno: Tribun EU, 2009, s. 31–38. ISBN 978-80-7399-847-9.

Skolil, J., Čorňák, Š.: Hodnocení přístrojů pro měření jakosti zimmých kapalin do ostříkovačů. In *Sborník z 16. konference REOTRIB 2010, Velké Losiny, 26. – 28. května 2010*. Ed. Jaroslav Černý. Praha: VŠCHT v Praze, 2010, s. 96–102. ISBN 978-80-7080-748-4.*

Skolil, J., Čorňák, Š.: Brzdové kapaliny - jejich vývoj, hodnocení a požadavky norem. In *Sborník z 17. konference REOTRIB 2011, Velké Losiny, 25. – 27. května 2011*. Ed. Jaroslav Černý. Praha: VŠCHT v Praze, 2011, s. 82–88. ISBN 978-80-7080-776-7.*

Skolil, J., Čorňák, Š.: Chladicí kapaliny – jejich vývoj, hodnocení a požadavky norem. In *Sborník z 18. konference REOTRIB 2012, Velké Losiny, 23. – 25. května 2012*. Ed. Jaroslav Černý. Praha: VŠCHT v Praze, 2012, s. 83–90. ISBN 978-80-7080-812-2.*

Čorňák, Š., Skolil, J.: Development, assessment and toxicity of fluids for screen washers. In *Sborník konference 3D, Brno, 1. – 2. října 2013*, Brno: Univerzita obrany, 2013, s. 221–228. ISBN 978-80-7231-939-8.

Skolil, J., Čorňák, Š.: Kapaliny do ostříkovačů - jejich vývoj, hodnocení a toxicita, In *Sborník z 19. konference REOTRIB 2013, Velké Losiny, 22. – 24. května 2013*. Ed. Jaroslav Černý. Praha: VŠCHT v Praze, 2013, s. 75–81. ISBN 978-80-7080-852-8.*

Skolil, J.: Kapaliny do ostříkovačů - jejich složení, obsah a typ přítomných povrchově aktivních látek. In *Sborník přednášek XLVI. Seminář o tenzidech a detergentech, Strážnice, 30. října – 2. listopadu 2013*, Ed. Jan Šmidrkal. Pardubice: Univerzita Pardubice, s. 55–61. ISBN 978-80-7395-698-1.*

Skolil, J.: Koroze chladicího systému v autobusech, In *Sborník z 20. konference REOTRIB 2014, Velké Losiny, 28. – 30. května 2014*. Ed. Jaroslav Černý. Praha: VŠCHT v Praze, 2014, s. 86–92. ISBN 978-80-7080-885-6.*

Skolil, J.: Mytí automobilů I. Využití detergentů v autokosmetice, přípravky pro exteriér. In *Sborník přednášek XLVII. Seminář o tenzidech a detergentech, Jetřichovice, 5. – 7. listopadu 2014*, Ed. Jan Šmidrkal. Pardubice: Univerzita Pardubice, s. 79–84. ISBN 978-80-7395-836-7.*

Skolil, J., Kotala, T.: Průmyslová recyklace nemrznoucích směsí do chlazení. In *Sborník z 22. konference REOTRIB 2016, Velké Losiny, 25. – 27. května 2016*. Ed. Jaroslav Černý. Praha: VŠCHT v Praze, 2016, s. 61–66. ISBN 978-80-7080-962-4.*

OSTATNÍ

PETROL magazín, ISSN 2336-7709

- Skolil, J.: Chladicí kapaliny pro osobní automobily. *PETROL magazín*, 2012, roč. 13, č. 2, s. 38–40.
- Skolil, J.: Škodlivé látky v kapalinách do ostříkovačů – Methanol. *PETROL magazín*, 2012, roč. 13, č. 3, s. 36–38.
- Skolil, J.: Nezničí zákazníkovi automobil?. *PETROL magazín*, 2012, roč. 13, č. 5, s. 32–33.
- Skolil, J.: Proč kapalina do ostříkovačů tuhne už při -5°C . *PETROL magazín*, 2012, roč. 13, č. 6, s. 36–37.
- Skolil, J.: Škodlivé látky v kapalinách do ostříkovačů – parfémy. *PETROL magazín*, 2013, roč. 14, č. 1, s. 62–63.
- Skolil, J.: Proč nepoužíváme ekologické chladicí kapaliny? *PETROL magazín*, 2013, roč. 14, č. 2, s. 36–37.
- Skolil, J.: Koňské maso v hovězím, hydraulika v motorovém oleji!. *PETROL magazín*, 2013, roč. 14, č. 3, s. 38–39.
- Skolil, J.: Destilovaná voda – opomíjená provozní kapalina. *PETROL magazín*, 2013, roč. 14, č. 4, s. 30–31.
- Skolil, J.: Brzdové kapaliny – důležitý prvek bezpečnosti. *PETROL magazín*, 2013, roč. 14, č. 5, s. 44–45.
- Skolil, J.: Pochyb(e)ný test chladicích kapalin ve Světě motorů. *PETROL magazín*, 2013, roč. 14, č. 6, s. 26–28.
- Skolil, J.: Destilovaná nebo demineralizovaná?. *PETROL magazín*, 2014, roč. 15, č. 2, s. 22–24.
- Skolil, J.: Letní kapaliny do ostříkovačů. *PETROL magazín*, 2014, roč. 15, č. 4, s. 22.
- Skolil, J.: Zimní kapaliny do ostříkovačů stále v permanenci. *PETROL magazín*, 2014, roč. 15, č. 6, s. 49.
- Skolil, J.: Neodborné testy matou zákazníky a škodí. *PETROL magazín*, 2015, roč. 16, č. 1, s. 30.
- Skolil, J.: Motorové oleje - privátní značky nebo prvo náplně. *PETROL magazín*, 2015, roč. 16, č. 1, s. 56–57.
- Skolil, J.: Letní směsi do ostříkovačů: koncentrát, tablety versus hotové směsi. *PETROL magazín*, 2015, roč. 16, č. 2, s. 32–33.
- Skolil, J.: Brzdové kapaliny stále patří na regály. *PETROL magazín*, 2015, roč. 16, č. 3, s. 32.
- Skolil, J.: Anomálie zákona o spotřebních daních. *PETROL magazín*, 2015, roč. 16, č. 4, s. 31–32.
- Skolil, J.: Je dnes ještě možná otrava "fridexem"?. *PETROL magazín*, 2015, roč. 16, č. 6, s. 32–33.
- Skolil, J.: Univerzální chladicí kapalina neexistuje. *PETROL magazín*, 2016, roč. 17, č. 3, s. 48–49.

AUTOEXPERT, ISSN: 1211-2380 A OSTATNÍ

- Skolil, J.: Postupujeme správně? - Doplnování chladicí kapaliny. *AutoExpert*, 2013, roč. 18, č. 12, s. 32–33.
- Skolil, J.: Stanovení koncentrace chladicí kapaliny. *AutoExpert*, 2014, roč. 19, č. 1, s. 36–38.
- Skolil, J.: Proč je nám v autobusech zima?. *AutoExpert*, 2014, roč. 19, č. 3, s. 41–43.
- Skolil, J.: Záměna provozních kapalin 1. *AutoExpert*, 2014, roč. 19, č. 7, s. 48–49.
- Skolil, J.: Záměna provozních kapalin 2. *AutoExpert*, 2014, roč. 19, č. 9, s. 32–33.
- Skolil, J.: Mísitelnost chladicích kapalin. *AutoExpert*, 2014, roč. 19, č. 11, s. 22–23.
- Skolil, J.: Chladicí kapalina G13 - slepá ulička nebo klid před bouří?. *AutoExpert*, 2014, roč. 19, č. 12, s. 44–46.
- Skolil, J.: Je libo kapalinu G10, a navíc na -70°C ? *AutoExpert*, 2015, roč. 20, č. 1, s. 10–11.
- Skolil, J.: Kontrola brzdové kapaliny. *AutoExpert*, 2015, roč. 20, č. 7, s. 34–38.
- Skolil, J.: Jak nenaletět na nižší cenu chladicí kapaliny. *AutoExpert*, 2015, roč. 20, č. 9, s. 51–52.
- Skolil, J.: Modrá nebo růžová. *AutoExpert*, 2015, roč. 20, č. 11, s. 50–51.
- Skolil, J.: Čím se pančují produkty na českém trhu? vzduchem, vodou i nečistotami. *AutoExpert*, 2016, roč. 21, č. 1, s. 46–47.
- Skolil, J.: Nemrznoucí směsi v nepřímých systémech chlazení a topení. *CHEMagazín* 2013, roč. 23, č. 2, s. 15–17. ISSN 1210-7409.
- Skolil, J.: Nemrznoucí kapaliny do solárních systémů. *Solartechnika*, 2013, č. 3, s. 30–31. ISSN 1338-0524.