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

DIZERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE — Ing. Jan Skolil
AUTHOR

ŠKOLITEL — prof. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
SUPERVISOR

BRNO 2016

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

Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce:	**FCH-DIZ0129/2015**	Akademický rok: **2015/2016**
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	**Ing. Jan Skolil**	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (P2834)	
Studijní obor:	Chemie životního prostředí (2805V003)	
Vedoucí práce	**prof. Ing. Josef Čáslavský, CSc.**	
Konzultanti:		

Název dizertační práce:

Fyzikálně-chemické aspekty ekologických teplonosných kapalin

Zadání dizertační práce:

1. Vypracujte literární rešerši zaměřenou na nemrznoucí teplonosná média, jejich složení a možnosti jejich recyklace.
2. Stanovte základní fyzikálně-chemické a technologické charakteristiky hlavních složek nemrznoucích teplonosných médií.
3. Navrhněte optimální složení teplonosného média se zohledněním ekonomických i ekologických aspektů.

Termín odevzdání dizertační práce: 23.8.2016

Dizertační práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

- - - - - - - - - - - - - - - - - -	- -	- - - - - - - - - - - - - - - - - - -
Ing. Jan Skolil Student(ka)	prof. Ing. Josef Čáslavský, CSc. Vedoucí práce	doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D. Ředitel ústavu

V Brně, dne 2.9.2015

- -
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

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 teplonosných vlastností posouzena i antikorozní ochrana běžných směsí inhibitorů koroze. Výsledkem celé práce je návrh několika nejperspektivnějších formulací směsi 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

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

KEYWORDS

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

SKOLIL, J. *Fyzikálně-chemické aspekty ekologických teplonosných kapalin.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 141 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Josef Čáslavský, CSc..

PROHLÁŠENÍ

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

……..
podpis doktoranda

Poděkování

Děkuji svému školiteli prof. Ing. Josefu Čáslavskému CSc., a zejména konzultantovi Ing. Josefu Kotlíkovi CSc., za cenné rady, čas a připomínky. Dále děkuji všem, kdo mi pomáhali s některými měřeními. Vděk patří mému předchozími zaměstnavateli Velvana, a.s. Velvary za propadnutí řešené problematice a současnému – CLASSIC Oil, s.r.o. za umožnění v práci pokračovat. V neposlední řadě děkuji celé mé rodině, především mé manželce za poskytnutí zázemí potřebného pro vznik této práce.

OBSAH

1. ÚVOD 7

2. CÍL PRÁCE 8

3. TEORETICKÁ ČÁST 9

3.1 ZAŘÍZENÍ VYUŽÍVAJÍCÍ TEPLONOSNÉ NEMRZNOUCÍ MÉDIUM 9

3.2 MATERIÁLOVÉ SLOŽENÍ TEPLOSMĚNNÉHO OKRUHU 10

3.3 NEMRZNOUCÍ SMĚS TEPLOSMĚNNÝCH SYSTÉMŮ 11

3.3.1 Složky zajišťující nemrznoucí vlastnosti 11
3.3.2 Inhibitory koroze v nemrznoucích směsích 23

3.4 MOŽNOSTI RECYKLACE NEMRZNOUCÍCH SMĚSÍ 26

3.4.1 Využitelnost vyčerpané nemrznoucí směsi 26
3.4.2 Vyhodnocení regenerace nemrznoucích směsí 31

3.5 OBLASTI INOVACÍ NEMRZNOUCÍCH SMĚSÍ 31

3.5.1 Úprava složení inhibitorů koroze 32
3.5.2 Vylepšení teplosměnných vlastností 32

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 34

4.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A MATERIÁLY 34

4.2 POPIS POUŽITÝCH METOD 35

4.2.1 Příprava vzorků a formulací 35
4.2.2 Ověřování čistoty surovin a přesnosti formulací 35
4.2.3 Stanovení teploty tuhnutí a počáteční teploty krystalizace 36
4.2.4 Stanovení teploty varu 37
4.2.5 Měření hustoty a viskozity 37
4.2.6 Určení teploty vzplanutí 37
4.2.7 Stanovení indexu lomu 38
4.2.8 Provedení korozní zkoušky a příslušná aparatura 40

5. VÝSLEDKY A DISKUZE 41

5.1 ETHAN-1,2-DIOL A JEHO SMĚSI S GLYCEROLEM 42

5.1.1 Teplota vzplanutí 42
5.1.2 Teplota varu 42
5.1.3 Teplota tuhnutí a počáteční teplota krystalizace 46
5.1.4 Index lomu 46
5.1.5 Hustota 53
5.1.6 Viskozita 62
5.1.7 Korozní zkoušky 72
5.1.8 Tepelná vodivost 74
5.1.9 Tepelná kapacita 75
5.1.10 Legislativní zařazení navrhovaných směsí 76

5.2 PROPAN-1,3-DIOL 77

5.2.1 Hustota 77
5.2.2 Index lomu 80
5.2.3 Viskozita 80

5.2.4 Korozní zkouška 82
5.2.5 Zhodnocení potencionálního využití propan-1,3diolu 82

5.3 PROPAN-1,2-DIOL A JEHO SMĚSI S GLYCEROLEM 83

5.3.1 Teplota vzplanutí 83
5.3.2 Teplota varu 83
5.3.3 Teplota tuhnutí a počáteční teplota krystalizace 84
5.3.4 Index lomu 86
5.3.5 Hustota 92
5.3.6 Viskozita 101
5.3.7 Korozní zkoušky 111
5.3.8 Tepelná kapacita 112

5.4. OSTATNÍ ALKOHOLY 113

5.4.1 Tetraethylenglykolmonomethylether (TeEGMME) 113

6. ZÁVĚR 117

7. LITERATURA 119

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ 126

9. SEZNAM PŘÍLOH 127

10. PŘÍLOHY 128

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 jednosložkové a dvojsložkové 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 druhý masově používaný glykol, 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).

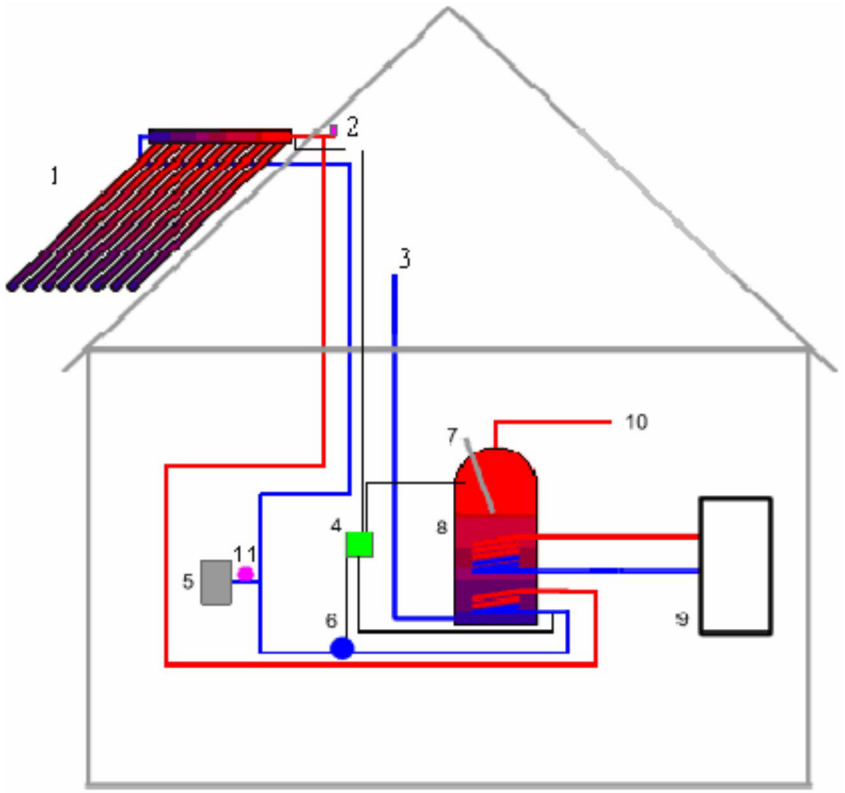
Finálním cílem celé práce je posouzení vzájemné synergie nebo antagonismu chování alkoholů na fyzikální vlastnosti ve společných směsích a navržení několika nejvhodnějších variant směsí vícesytných alkoholů z hlediska jejich teplosměnné charakteristiky, přijatelné ceny a hlavně ekologických aspektů pro využití jako nemrznoucí směsi zejména do teplonosných systémů.

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]

[a] *1 – solární kolektor, 2 – odvzdušňovací ventil, 3 – přívod studené vody, 4 – řídící 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 stadióny 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 (viz Obr. 3.2) s vícestupňovou regulací otáček nebo s použitím elektronického regulátoru [4, 5].

Obr. 3.2: Běžné teplovodní čerpadlo solárního systému

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.

Ostatní pomocné složky teplovodního systému, které se vyrovnávají s nadbytečným zavzdušněním, přetlakem, odolností a dlouhodobou funkčností systému vůbec, jako odvzdušňovač (odvzdušňovací ventil), automatický absorpční odplyňovač, expanzní nádoba (na Obr. 3.3) s vyšším pracovním přetlakem a pojistné ventily, se materiálově nijak významně neliší od výše zmíněných konstrukčních prvků. Hlavní zastoupení zde má železo, ať už ve formě oceli nebo litiny, dále samotná měď, bronz, případně hliník [6].

Obr. 3.3: Expanzní nádoba

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 °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]

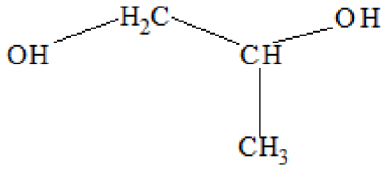
3.3.1 Složky zajišťující nemrznoucí vlastnosti

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 – Obr. 3.4a) a propan-1,2-diol – MPG – (zejména v kolektorech a potravinářských provozech – Obr. 3.5a).

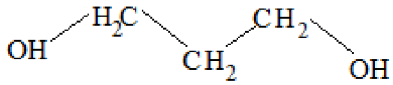
Obr. 3.4a: Ethan-1,2-diol

Obr. 3.4b: Diethylenglykol

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 – viz Obr. 3.5b), který byl donedávna známou, ale špatně dostupnou a drahou sloučeninou. Poslední látkou vyskytující se občas v teplosměnných kapalinách je diethylenglykol (dále též DEG), jehož vzorec je uveden na Obr. 3.4b. 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.



Obr. 3.5a: Propan-1,2-diol



Obr. 3.5b: Propan-1,3-diol

3.3.1.1 Porovnání fyzikálních vlastností

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

[a]Hodnoty při teplotě 20 °C

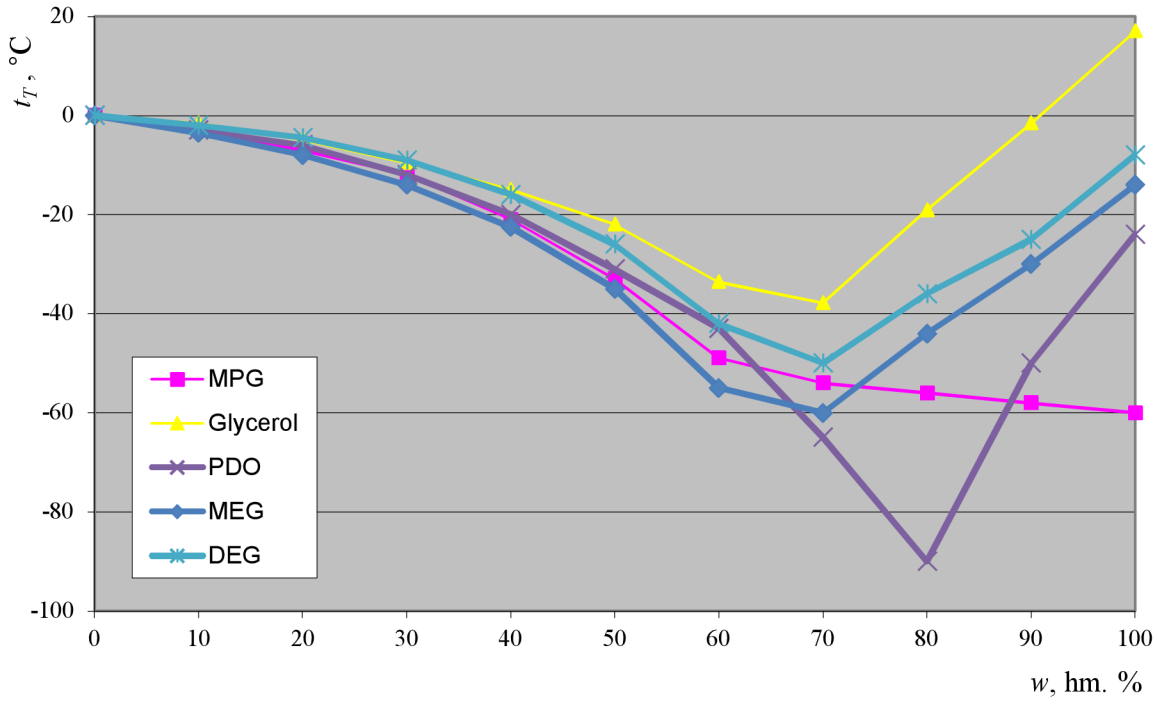
Již z letmého srovnání alkoholů dle jejich teploty tuhnutí v koncentrátu a ve vodném roztoku uvedeném v Tab. 3.1 je zřejmá jejich vzájemná odlišnost.

3.3.1.1.1 Teplota tuhnutí

Ještě výrazněji je toto chování vidět z Obr. 3.6. 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. 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. Odchylky 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 gelovatí (rosolovatí), než tuhnou [13–20].

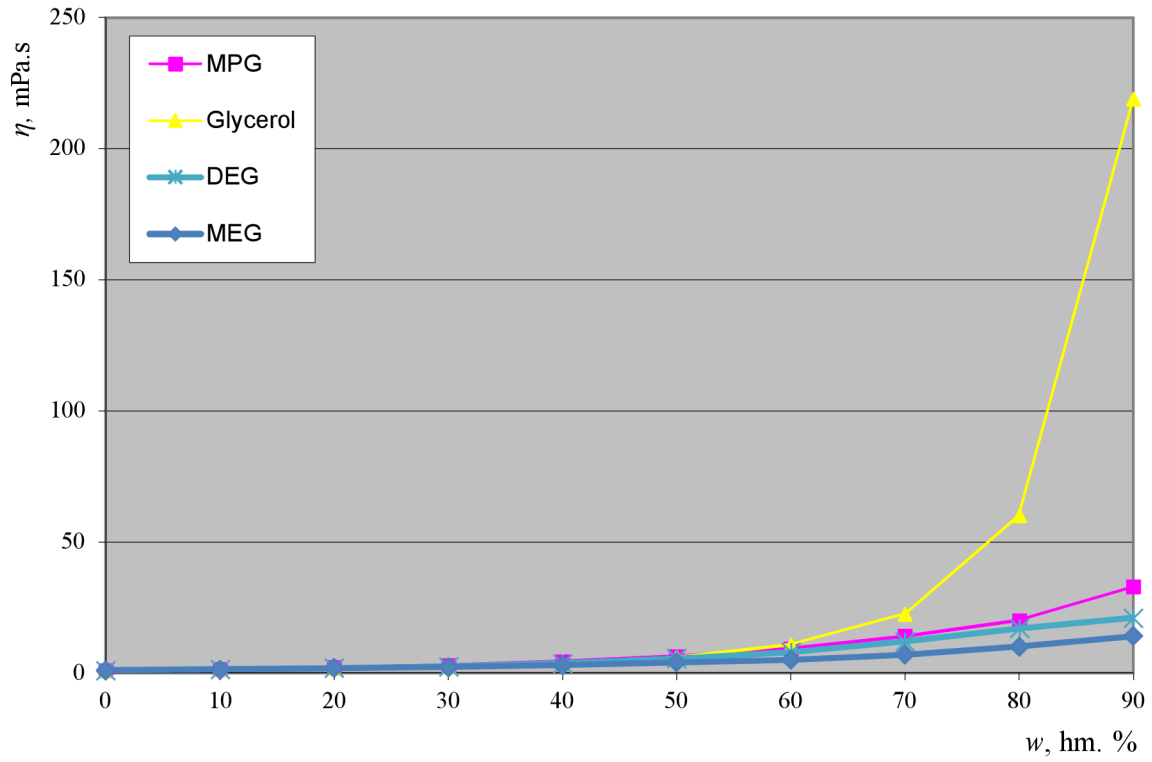


Obr. 3.6: Závislost teploty tuhnutí alkoholů na koncentraci ve vodném roztoku [13, 14, 15]

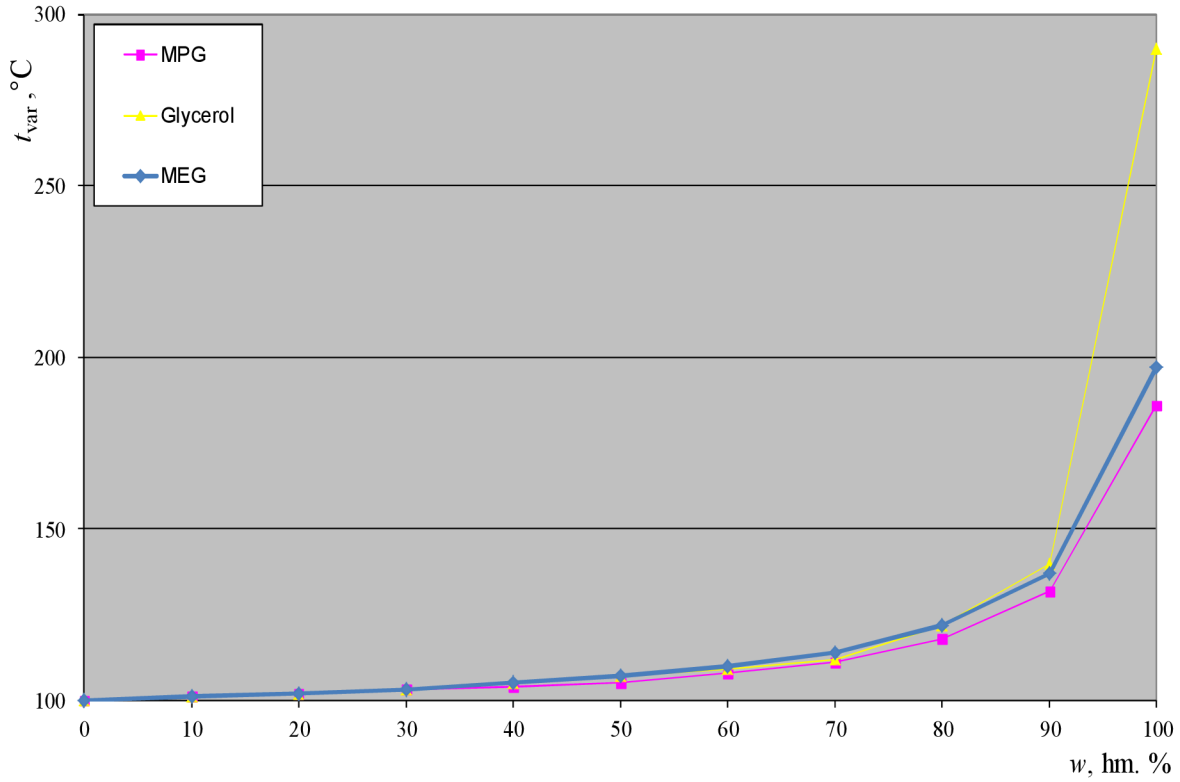
3.3.1.1.2 Viskozita

Podobné rozdíly jsou známy u hodnoty viskozity, která je u teplosměnných kapalin důležitá z hlediska čerpatelnosti v okruhu, zejména za nízkých teplot. Jak je zřejmé z Obr 3.7, v těchto vlastnostech se nejpříznivěji chová MEG. Značný nárůst u hodnoty viskozity některých alkoholů nastává od jejich 60% koncentrace. Obzvlášť 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]. Z prostorových důvodů je Obr 3.7 veden pouze do hodnoty 90 %. Hodnota viskozity pro 100% glycerin by jej neúměrně zvětšila.



Obr. 3.7: Závislost dynamické viskozity alkoholů na koncentraci ve vodném roztoku při 20 °C



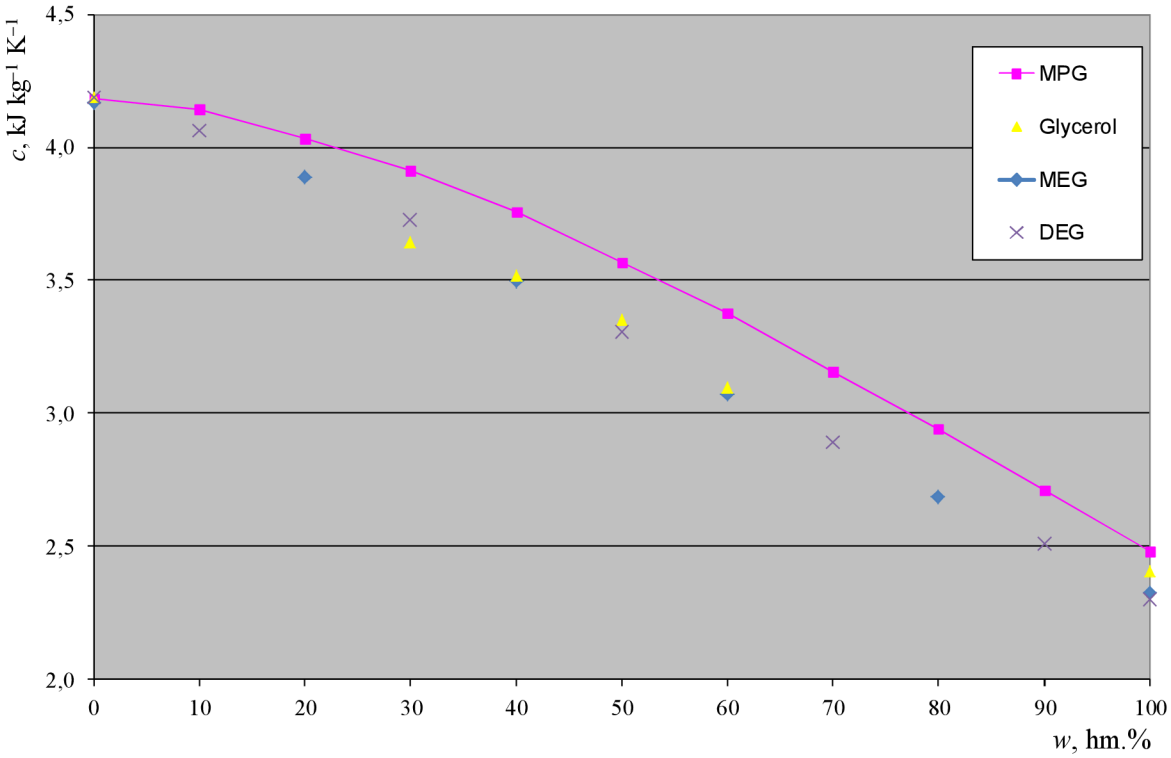
Obr. 3.8: Závislost teploty varu alkoholů na jejich koncentraci při standardním tlaku [17, 21]

3.3.1.1.3 Teplota varu

Alkoholy přinášejí k dobrým teplosměnným vlastnostem vody zvýšení teploty varu. I když teplota varu výsledné kapaliny klesá exponenciálně s nárůstem koncentrace vody, je tento přínos znatelný ještě při poměru 1 : 1 (viz Obr 3.8). Vyšší teplota varu je důležitá zejména při vyšších teplotách provozu teplosměnné směsi, jako jsou chladicí kapaliny automobilů a zejména solární systémy. Další zvýšení teploty varu se případně řeší mírným přetlakem v systému [22].

3.3.1.1.4 Měrná tepelná kapacita a vodivost

I přesto, že alkoholy zvyšují mírně teplotu varu kapaliny, snižují výrazně měrnou tepelnou kapacitu směsi oproti samotné vodě. Měrná tepelná kapacita MEG, MPG a GLY se při normální teplotě pohybuje mezi 2,3–2,5 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$ oproti hodnotě 4,18 pro vodu. Nárůst nebo pokles této hodnoty v závislosti na koncentraci je tak u všech alkoholů víceméně stejný [23]. 50% směsi mají již jen přibližně o 25 % nižší měrnou tepelnou kapacitu než samotná voda a v konečném důsledku se tyto vlastnosti na účinnosti systému projevují pouze nepatrně [13, 15–20]. Nepatrně vyšší hodnoty ze zájmových alkoholů nabízí MPG – viz Obr. 3.9.



Obr. 3.9: Závislost měrné tepelné kapacity alkoholů při 20 °C[a] na koncentraci [17, 24]

[a]Vzhledem k omezené dostupnosti dat měrných tepelných kapacit jsou v grafu použity hodnoty pro různé teploty: MPG a DEG při 20 °C, MEG při 15,6 °C a glycerol při 1,7 °C. Navíc hodnoty nejsou k dispozici vždy pro stejné koncentrace, proto kromě MPG nejsou propojeny spojnicí trendu.

Tepelná vodivost vícesytných alkoholů je obdobně jako měrná tepelná kapacita nižší než u samotné vody. Čistý MPG a DEG mají pouhou třetinu oproti této nejběžnější tekutině, MEG je na úrovni 40 % její hodnoty, nejvyšší tepelnou vodivost má pak bezvodý glycerol –

43 % hodnoty vody (bezpochyby díky nejvyšší hustotě ze všech alkoholů). Navíc, zatímco hodnota tepelné vodivosti vody v závislosti na teplotě stoupá (viz Tab 3.2), u vícesytných alkoholů je v teplotním rozmezí 0–100 °C téměř konstantní.

Tab. 3.2: Hodnoty tepelné vodivosti vybraných vícesytných alkoholů pro různé teploty [17,21]

Látka	λ (mW.m^{-1}.K^{-1})				
	0 °C	25 °C	50 °C	75 °C	100 °C
MEG	248	254	258	261	261
MPG	200	200	200	199	197
PDO	není k dispozici				
Glycerol	–	285	288	292	296
DEG	193	195	196	196	196
Voda	556	606	642	664	673

3.3.1.1.5 Tenze par a těkavost

Těkavost jednosytných alkoholů je značně vyšší než u vody a má kromě jiného i přímý vliv na jejich vysokou hořlavost. Naproti tomu těkavost, kterou lze charakterizovat pomocí hodnoty tlaku nasycených par neboli tenze par, je u všech popisovaných polyolů nižší (viz Tab. 3.3) než u samotné vody. Je nižší tak výrazně, že tepelnou zátěží se z roztoku odpařuje ve značně větším množství voda než vícesytné alkoholy a měla by tak být při poklesu hladiny média primárně doplňována ona [25].

Tab. 3.3: Hodnoty tenze par vícesytných alkoholů nemrznoucích teplonosných směsí [13]

Látka	p_{25} (Pa)
MEG	6
MPG	10
PDO	není k dispozici
Glycerol	<1
DEG	1
Voda	2330

3.3.1.2 Ekotoxické vlastnosti základních složek

Informace o toxicitě, potažmo biologické rozložitelnosti jednotlivých složek nemrznoucích směsí, značně kolísají podle doby a rozsahu jejich používání v chemickém průmyslu. Nejvíce informací je pochopitelně zejména o glycerolu (hlavní složce dámské kosmetiky). Podobně rozsáhlý soubor testů byl proveden pro oba glykoly: MEG a MPG, jelikož se kromě hojného používání v nemrznoucích směsích používají jako monomer pro výrobu PET (polyethylentereftalátu) resp. do zubních past. Bohužel, nejméně údajů je k dispozici pro perspektivní sloučeninu propan-1,3-diol a diethylenglykol.

Tab. 3.4: Hodnoty akutní toxicity LD_{50} a LC_{50} pro složky nemrznoucích směsí

Látka / Vstup	LD_{50}, $(mg.kg^{-1})^a$	LD_{50}, $(mg.kg^{-1})^a$	LC_{50}^a	Zdroj
	Orálně	Dermálně	Inhalačně (plyny a páry)	
MEG	2 125 – 4 700 (P)	3 300 (K)	>4 000 ppm / 4 h (P)	[26, 27]
MPG	20 000 (P)	20 800 (K)	>317 $mg.l^{-1}$ / 2 h (K)	[26, 30, 32]
PDO	4 780 (M)	údaje nejsou k dispozici	>1 800 $mg.m^{-3}$ (k)	[26, 29]
GLY	12 600 (P)	10 000 (K)	>570 $mg.m^{-3}$ (P)	[28, 33]
DEG	25 300 (k)	12 500 (K)	>1,172 ppm (k)	[31]

[a]M – myš, P – potkan, k – krysa, K – králík

3.3.1.2.1 Akutní toxicita základních surovin

Hodnoty akutní toxicity námi sledovaných látek pro organismy jsou uvedeny v souhrnné Tab. 3.4. Již z letmého posouzení údajů, zejména pro orální a dermální příjem toxikantu, je zřejmé, že nejtoxičtější sloučeninou je MEG, jehož jedovaté vlastnosti jsou známy a právem mu přísluší legislativní symboly pro možnost poškození zdraví zejména požitím [26, 27, 32]. Smrtelná dávka pro člověka orálně se uvádí okolo hodnoty 100 ml pro dospělého jedince, který zemře do několika dnů na selhání jater a ledvin. Jako první pomoc krátce po požití se podává ethanol, který je lidským tělem metabolizován přednostně, MEG pak projde tělem beze změny a lidskému tělu neuškodí, podobně jako v případě požití methanolu. Glycerol v nižších dávkách (100 ml) způsobuje bolesti hlavy, zvracení a žaludeční potíže, ve vyšších dávkách může způsobit poškození jater. Nejnižší toxická dávka u člověka podaná orálně činní 1,5 $g.kg^{-1}$ živé hmotnosti [28].

Některé hodnoty akutní toxicity nejsou pro několik výše uvedených alkoholů k dispozici, neboť jejich nebezpečnost touto cestou je tak malá, že bylo při testech obtížné zaznamenat pro 50 % testovaných jedinců smrtelnou hodnotu.

3.3.1.2.2 Chronická toxicita základních surovin

Není příliš mnoho literatury zabývající se chronickou toxicitou MEG. Při delším působení MEG se může pociťovat dušnost, podráždění sliznic, bolest hlavy atd. MPG má oproti MEG velmi nízkou toxicitu a ani po požití vyšších dávek nedochází k vážnější otravám nebo poškození určitého orgánu, případně orgánových soustav. Proto se tato látka používá jako aditivum do potravin. Dlouhodobý kontakt s MPG nezpůsobuje ani podráždění kůže [28, 32].

PDO může způsobovat podráždění očí, kůže a horních cest dýchacích. Při požití může způsobovat podráždění zažívacího traktu, nevolnost a bolesti hlavy [26, 29].

Glycerol nemá žádné chronické účinky. Proto se využívá v kosmetice jako přísada v hydratačních krémech a mýdlech, při výrobě plastických hmot, léčiv a výbušnin. V potravinářském průmyslu se využívá jako přísada pro úpravu nápojů, žvýkaček, jako sladidlo ve šlehačkách atd. V poslední době se začal přidávat i do vína a jiných lihovin – mírně je oslazuje a je levnější než samotný líh [21, 28].

3.3.1.2.3 Reprotoxické vlastnosti a senzibilizace

Pro většinu popisovaných látek jsou k dispozici údaje o karcinogenních a mutagenních vlastnostech, případně zda jsou toxické pro reprodukci nebo senzibilizující (vdechováním nebo při styku s kůží). Žádné z těchto látek není přisuzována reprotoxická ani senzibilizační vlastnost. Pouze opakovaně vysoké dávky MEG a DEG způsobovaly poškození reprodukčních schopností u některých zvířat [28].

3.3.1.2.4 Akutní toxicita ve vodním prostředí

Z pohledu další likvidace použité nemrznoucí směsi jsou důležité údaje o nebezpečnosti ve vodním prostředí a rozložitelnosti. Jak je vidět z Tab. 3.5, ani jeden z výše jmenovaných vícesytných alkoholů se nepřibližuje v akutní toxicitě – LC/EC_{50} – hodnotě <0,1 $g.l^{-1}$ pro nejcitlivější vodní organismy včetně mikroorganismů. Proto žádnému z nich nepřísluší ani legislativní symbol – nebezpečný pro životní prostředí.

Tab. 3.5: Hodnoty akutní toxicity složek nemrznoucích směsí ve vodním prostředí

Látka	LC_{50}, 96 h ($g.l^{-1}$) (ryby – pstruh duhový)	EC_{50}, 48 h ($g.l^{-1}$) (dafnie)	EC_{50}, 72h ($g.l^{-1}$) (řasy)
MEG [27, 28]	18,0–46,0	41,0–51,1	9,5–13,0 (96 h)
MPG [30, 32]	51,6	43,5	19,3–24,2
DEG [31, 28]	52,8	84,0	není k dispozici
PDO [28]	>9,7	7,4	1,6
Glycerol [33]	54,0	>10	není k dispozici

Přesto by se nemělo vypouštění použitých nemrznoucích směsí do vodního prostředí (kanalizace) provádět. Všechny tyto organické látky totiž při nárazovém vypouštění do stokové sítě a následném rozkladu v čistírně odpadních vod zatěžují tamní biologický stupeň s následným poklesem jeho čistícího účinku. Při vypouštění přímo do vodoteče se porušuje její kyslíkový režim, vyvolává se zvýšená tvorba Sphaerotilu a může dojít k úhynu ryb a dalších vodních organismů [34].

Uživatelé nemrznoucích směsí toto většinou obcházejí s tím, že vodou velmi naředěné použité směsi je možné likvidovat v kanalizaci po schválení příslušným vodohospodářským orgánem. V opačném případě by se použitá kapalina měla odevzdat jako nebezpečný odpad ve sběrně odpadu příslušné obce nebo firmě, která jej dokáže za úplatu zlikvidovat.

Tab. 3.6: Hodnoty Log K_{ow} a požadované cílové koncentrace pro vybrané složky [35]

Látka	Log K_{ow}	Dovolená cílová koncentrace ve vodě dle EPA (U. S. Environmental Protection Agency)
Ethan-1,2diol	–1,9	7,0 mg l^{-1}
Propan-1,2-diol	–0,9	–
Glycerol	–1,8	–

Biologickou rozložitelnost za 28 dní, z více jak 70% na minerální látky a vodu metodikou OECD, vykazují jak MEG, MPG [32], tak glycerol [33]. Jak je zřejmé z hodnot Log K_{ow} –

logaritmus distribučního koeficientu ve směsi n-oktanol / voda – v Tab. 3.6, významná bioakumulace se neočekává ani u glycerolu, MEG nebo MPG. Pro PDO nejsou zatím tyto údaje k dispozici.

3.3.1.3 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).

3.3.1.3.1 Chemická legislativa

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 LC_{50} nebo EC_{50}, 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. Rozdíl mezi starším a novým značením pro námi dotčené nemrznoucí složky lze vidět v Tab. 3.7 [27, 30, 33, 36].

Tab. 3.7: Srovnání přiřazených symbolů a vět[a] nemrznoucím složkám dle legislativy

Látka	Zákon č. 356/03 Sb.,		Nařízení REACH a CLP	
	Symbol	R-věty	Piktogram	H-věty
MEG	Xn – Zdraví škodlivý	22	Akutní toxicita kat. 4 Toxicita pro specifické cílové orgány – opakovanou expozici požíváním – kat. 2	302, 373
MPG	–	–	–	–
PDO	–	–	–	–
Glycerol	–	–	–	–
DEG	Xn – Zdraví škodlivý	22	identické jako MEG výše	302, 373

[a]R11 – Vysoce hořlavý. R22 – Zdraví škodlivý. H302 – Zdraví škodlivý při požití. H373 – Může způsobit poškození orgánů při prodloužené nebo opakované expozici požíváním.

3.3.1.3.2 Expoziční limity

Pro dvě z pěti popisovaných látek je stanoven českou legislativou expoziční limit. Tyto hodnoty by neměly být v pracovním prostředí, kde se s těmito látkami nakládá, překročeny. Zákonem je tak omezeno použití MEG (podobně jako například i ethanolu) – což je zřejmé z Tab. 3.8 a paradoxně je limitován i obsah jinak nejedovatého glycerolu [38]. Z důvodů podobné škodlivosti DEG a MEG by se se stejnými hodnotami mělo také počítat pro DEG, ačkoliv nejsou legislativou striktně definovány pro tuto sloučeninu žádné hodnoty.

Tab. 3.8: Expoziční limity v ČR pro složky nemrznoucích směsí

Látka	PEL ($mg.m^{-3}$)	NPK ($mg.m^{-3}$)
MEG	50	100
Glycerol (mlha)	10	15

Hodnoty expozičních limitů nejsou bohužel v Evropské unii jednotné a prozatím si je stanoví každá země samostatně. Nejenže může každý stát omezovat v použití odlišné sloučeniny, ale také pro jednu látku může být v různých státech požadována odlišná hodnota. Pro oba dotčené alkoholy se naštěstí tato hodnota v EU neliší o více jak 10 % [27, 33].

3.3.1.3.3 Ochrana ovzduší

Společně s omezením expozice člověka parám, aerosolům nebo plynům řeší legislativa i regulaci znečištění životního prostředí – ovzduší. Žádná z popisovaných látek není zařazena mezi polutanty ohrožující ozonovou vrstvu nad zemí. Většina z nich donedávna patřila mezi těkavé organické látky (tzv. VOC) dle novely staršího zákona na ochranu ovzduší [39]. Původně a všude jinde v Evropě však bylo zařazení mezi VOC dáno tlakem nasycených par. Všechny látky s tenzí par nad 10 Pa a obsahem organického uhlíku byly zařazeny mezi těkavé organické látky. Protože se tlak nasycených par v praxi obtížněji stanovoval, došlo u nás ke změně definice VOC na látky s teplotou varu méně než 250 °C [39].

Z Tab. 3.1 je zřejmé, že mezi VOC by svou teplotou varu patřily všechny popisované látky vyjma glycerolu a na hranici definice by byl DEG s teplotou varu 245 °C. Umístění těchto látek mezi VOC bylo však dost sporné, protože glykoly se běžně používají jako teplonosné kapaliny a praktické zkušenosti prokazují, že ze systému se téměř vždy odpařuje mnohem těkavější voda a to i v chladicích kapalinách automobilů, kde jsou teploty provozu mnohem vyšší. Dochází spíše k zahuštění média, než ztrátě nemrznoucí složky odpařením [40].

V roce 2012 naštěstí došlo u nás opět ke změně definice těkavé organické látky z hodnoty teploty varu (<250 °C) na původní tlak nasycených par (>10 Pa) [41]. Neadekvátní označení těkavá organická látka z pohledu legislativy tak již naštěstí ztratily všechny vícesytné alkoholy, včetně glycerolu, který tam svou vysokou teplotou varu nespadal nikdy.

3.3.1.3.4 Zákon o vodách

Česká legislativa se dále vypořádává s nebezpečností některých látek prostřednictvím tzv. vodního zákona, který svou přílohou [42] definuje devět skupin kategorie zvláště nebezpečných látek a devět skupin nebezpečných látek. Zákon upravuje nakládání s nimi mimo jiné tím, že je nutné je evidovat, bilancovat, měřit znečištění jimi způsobené

a pro vypouštění takových látek do kanalizace nařizuje, že je vždy nutné mít povolení vodoprávního orgánu.

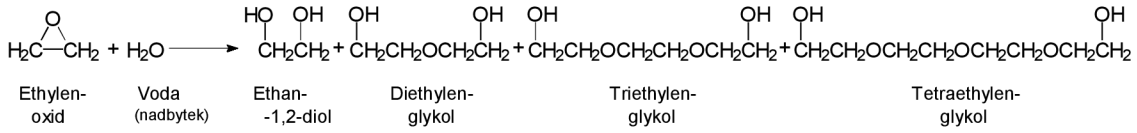
Popisované alkoholy nespadají ani do jedné ze skupin definovaných přílohou zmiňovaného zákona, takže by nebylo nutné se jím z tohoto pohledu řídit. Problém ovšem nastává pro uživatele nemrznoucích směsí z těchto alkoholů, protože také obsahují inhibitory koroze. Ty mohou být složeny z některých chemikálií zařazených do vyjmenovaných skupin pro nebezpečné látky. Jedná se o dusitany, boritany a pravděpodobně i zhořčující přísadu denatoniumbenzoát [43]. Přítomnost takových látek v nemrznoucí směsi je nutné z hlediska zákona o vodách prověřit.

3.3.1.4 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).

3.3.1.4.1 Výroba vícesytných alkoholů

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 – Obr. 3.10, se kromě dominantního podílu MEG získávají i jeho ostatní krátké oligomery, včetně DEG. Všechny jsou snadno rozdělitelné destilací díky odlišným teplotám varu [44].



Obr. 3.10: Výroba ethan-1,2-diolu z ethylenoxidu [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]. Glycerol 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. Nověji [45] je díky přebytku glycerolu navržen způsob jeho výroby z tohoto trojsytného alkoholu a surovinová základna propan-1,2-diolu by se tak mohla stát, alespoň částečně, obnovitelného původu.

Obdobně jako dehydratace glycerolu na MPG se rozjíždí výroba propan-1,3-diolu z tohoto odpadního alkoholu [46]. Oproti předchozí reakci však neprobíhá chemickou, ale mikrobiální

cestou zejména při anaerobních podmínkách. To pro tento potenciální diol nabízí mnohem lepší dostupnost a doufejme i nižší ceny v blízké budoucnosti [45].

3.3.1.4.2 Prodejní ceny vícesytných alkoholů

V Tab. 3.9 jsou uvedeny průměrné ceny popsaných nemrznoucích složek na trhu v ČR pro jednu autocisternu (22-24 000 litrů) v listopadu 2015, bez podepsání kontraktu pro větší odebírané množství na delší časový úsek [47].

Tab. 3.9: Hodnoty spotových cen na trhu v ČR v měsíci listopadu roku 2015

Parametr / Alkohol	MEG	MPG	PDO[a]	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

[a]*Propan-1,3-diol není ve velkém množství běžně dostupnou komoditou na českém trhu. Jeho doprava ze zámoří se provádí v tankeru pro větší množství a musí být objednána alespoň 6 týdnů předem.*

PDO se v Evropě do nemrznoucích kapalin dosud nepoužívá, kvůli špatné dostupnosti a tím související vyšší ceně [48, 49].

3.3.1.5 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. 3.3.1.3.1) 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].

Údaje o ekotoxicitě směsí popisovaných alkoholů nejsou bohužel k dispozici. Vzhledem k jejich relativně nízké škodlivosti ve vodním prostředí (žádná z popisovaných látek nemá symbol nebezpečnosti pro životní prostředí ani rizikovou větu pro takové chování) a dobré odbouratelnosti je to vcelku logické. A z důvodů velké chemické podobnosti zmiňovaných alkoholů se nepředpokládá ani žádný antagonismus škodlivosti jejich směsí.

3.3.1.5.1 Toxicita vícesložkových nemrznoucích směsí

V americkém patentu [18] jsou popsány velmi zajímavé informace o možnosti antagonistického chování složek ve směsi MEG a MPG (nebo glycerol) z hlediska jejich

toxicity na organismy. Na potkanech byly prováděny testy na toxicitu směsí MEG s MPG od poměru 50 : 50 až k dávkování 99 : 1. Ačkoliv matematicky spočítaná dávka LD_{50} by pro směs 90 % MEG a 10 % MPG měla být pod 5 $g.kg^{-1}$, dle prováděných testů umírala sledovaná zvířata až od dávky trojnásobně vyšší, obvykle až nad 20 $g.kg^{-1}$ – což je hodnota LD_{50} pro samotný MPG. Podobné chování měl dokonce test prováděný s 99 % MEG a jedním procentem MPG! Žádný hlodavec po požití této koncentrace nezemřel při dávce menší než 5 $g.kg^{-1}$. Ekvivalentní výsledky byly dosahovány u směsí MEG s glycerolem. Se směsí 95 : 5 začali umírat první potkani až s dávkou nad 15 $g.kg^{-1}$, zbytek dokonce až nad 20 $g.kg^{-1}$.

Autoři testů předpokládají, že některé alkoholy by se ve směsi s MEG mohly chovat jako ADH enzymatická dehydrogenáza – inhibitor metabolismu MEG a snižovat tak výrazně možnosti metabolisace MEG v těle na glykolaldehyd, resp. kyselinu glykolovou, které se podílí na toxicitě MEG v těle prostřednictvím vzniku kyseliny glyoxylové, kyseliny šťavelové, a její vápenaté soli [43].

Další výsledky o toxicitě tohoto zajímavého chování směsí se bohužel nepodařilo objevit. Vzhledem k tomu, že toxicita MEG a DEG (podobně jako methanolu nebo ethanolu) je v lidském těle obecně mnohem horší než pro podobné dávky u testovaných hlodavců, je nutné k popisovaným výsledkům přistupovat s jistou rezervou [28].

3.3.2 Inhibitory koroze v nemrznoucích směsích

Podíl antikorozní 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 °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.

3.3.2.1 Přehled typických inhibitorů koroze

V Tab. 3.10a a 3.10b 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. I tak přehled naráží na snahu o utajení jejich složení ze strany výrobců nemrznoucích kapalin a citovat látky z receptur lze tak jen nepřímo [9, 50, 51].

V Tab. 3.10a nejsou uvedeny hydroxidy sodný a draselný, které se sice v nemrznoucích kapalinách vyskytují, ale nepřispívají přímo k inhibici koroze. Slouží pro úpravu pH výsledné kapaliny do mírně alkalické oblasti, resp. u novějších inhibičních systémů i pro neutralizaci kyselin používaných v moderních kapalinách.

Z látek uvedených v Tab. 3.10a 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. 3.10a 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]. Na Obr. 3.11a a 3.11b jsou pak uvedeny strukturní vzorce kyselin sebakové a 2-ethylhexanové, typických představitelů moderních inhibitorů koroze pro nemrznoucí směsi (před jejich neutralizací) [53].

Tab. 3.10a: 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	–	–

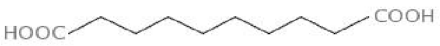
[a]*Ox. Sol. – oxidující kapalina, Ac. Tox. – akutně toxický, Aq. Acute – škodlivý pro vodní prostředí, Eye Irrit. – dráždivý pro oči, Repr. – toxický pro reprodukci, Skin Cor. – žíravý pro kůži, Skin Irrit. – dráždivý pro kůži, STOT SE – toxický pro specifické cílové orgány, Aq. Chron. – škodlivý pro životní prostředí, s dlouhodobými účinky, Eye Dam. – vážné poškození očí, Corrosive – žíravost. Kategorie: 1-4, resp. 1A, 1B.* [36, 37].
[b]viz Tab. 3.10b

Kyselina 2-ethylhexanová a sebaková tvoří inhibiční základ většiny současných antikorozních 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.

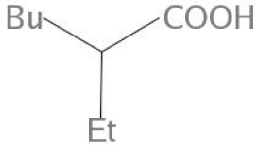
Tab. 3.10b: Typické organické inhibitory koroze [43, 52-53, 60-65]

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

[a]*viz Tab. 3.10a*
[b]*H272 – 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].



Obr. 3.11a: Kyselina sebaková



Obr. 3.11b: Kyselina 2-ethylhexanová

3.3.2.2. Toxicita inhibitorů koroze

Oproti výše popsaným alkoholům se inhibitory koroze (vyjma hydroxidů) vyrábějí v řádově menších množstvích. Dostupné informace o jejich (eko)toxicitě jsou proto úměrně menší. Z Tab. 3.11 jednoznačně vyplývá, že nejtoxičtějším inhibitorem je dusitan sodný, od jehož použití již bylo většinou upuštěno a v některých aplikacích byl dokonce zakázán [47]. Vyjma tolyltriazolu již není akutní toxicita ostatních inhibitorů ani na úrovni MEG. Inhibitory koroze tak neovlivňující celkovou nebezpečnost nemrznoucí kapaliny.

Tab. 3.11: Hodnoty akutní toxicity LD_{50} pro inhibitory koroze

Látka	LD_{50} ($mg.kg^{-1}$) orálně	Zdroj
Dusitan sodný	85	[55]
Tolyltriazol	675	[61]
Metakřemičitan disodný	1 153	[26, 66]
Kyselina isononanová	1 160	[64]
Tetraboritan sodný	2 660	[26, 66]
Kyselina 2-ethylhexanová	3 000	[26, 28]
Dusičnan sodný	3 236	[54]
Kyselina sebaková	3 400	[26, 28]
Benzoan sodný	4 070	[60]
Molybdenan sodný	4 233	[56]
Kyselina pelargonová	> 5 000	[65]

3.3.2.3 Hodnoty ekotoxicity pro inhibitory koroze

V Tab. 3.12 jsou uvedeny dostupné údaje pro akutní toxicity inhibitorů koroze ve vodním prostředí. K dispozici je omezené množství informací pro tuto skupinu látek. Jednak jsou jejich zdrojem pouze bezpečnostní listy dodávané k látce, kde není původ informací často doložen [54–58, 60–65], a také v některých případech nejsou k dispozici informace vůbec. Zatímco pro některé látky je k dispozici konkrétní hodnota z testu, pro některé je známý pouze údaj „větší než“ nebo se údaje z různých zdrojů rozchází. Srovnání takových hodnot je pak velmi obtížné.

Tab. 3.12: Hodnoty akutní toxicity ve vodním prostředí pro inhibitory koroze

Látka	Akutní toxicita ve vodním prostředí v $mg.l^{-1}$			
	LC_{50}, 96 h (ryby – pstruh duhový)	EC_{50}, 48 h (dafnie)	EC_{50}, (řasy)	Zdroj
Benzoan sodný	>0,1	>0,1	640 / 7 dní	[60]
Dusičnan sodný	6000	8600	není k dispozici	[54]
Dusitan sodný	0,84 – 2,67	99	1,85 / 192 h	[55]
Tolyltriazol	65	35,4	62 / 72 h	[61]
Tetraboritan sodný	74	1085–1400	158 / 96 h	[57]
Kyselina 2-ethylhexanová	180	85,4	49,3 / 72 h	[61, 63]
Kyselina isononanová	122	68	51 / 72 h	[64]
Kyselina pelargonová	104	64–119	–	[65]
Molybdenan sodný	7600	330	4,6 / 72 h	[56]
Metakřemičitan disodný	210	1700	207 / 72 h	[58]

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 připočíst 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 Využitelnost vyčerpané nemrznoucí směsi

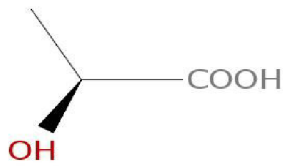
Nemrznoucí směs do topných a solárních systémů má svými výrobci obvykle předepsanou životnost tří až pěti let. Pak by měla být překontrolována a nejlépe vyměněna. V používané nemrznoucí směsi probíhají během její cirkulace v solárním systému jednak korozivní procesy a jednak podléhá degradaci tepelným nebo oxidativním namáháním.

1. *Korozní působení:*

Z důvodů probíhajících chemických procesů se do kapaliny (i přes přítomné inhibitory koroze) uvolňují korozními procesy ionty kovů, v kterých médium koluje. V práci [49] byl po půlročním používání nalezen zvýšený obsah mědi ve vysoké hodnotě 176 $mg.l^{-1}$, zatímco původní hodnota koncentrace mědi v nové kapalině, stejně jako obsah železa nebo olova po půlročním používání, byly menší než 1 $mg.l^{-1}$ (stanoveno pomocí AAS). Naproti tomu navazující dlouhodobější výzkum [67, 68] u nových vzorků zaznamenal trendový nárůst obsahu mědi i železa. Všechny hodnoty se však svými maximy pohybovaly pod 1 $mg.l^{-1}$.

2. *Degradaci lze rozdělit na dva typy:*

   A. Oxidativní degradace glykolů je složitý proces probíhající radikálově. Iniciaci spouští zejména teplo, přítomný kyslík případně UV záření. Měďnaté ionty pak mohou vznik radikálů katalyzovat. Podle množství přítomného kyslíku jsou degradačními produkty MPG kyselina mravenčí, šťavelová, nebo mléčná (viz Obr. 3.12) [69].
   B. Vlivem tepelného namáhání může docházet k degradačním procesům v přítomném glykolu. Reakce obvykle vyžaduje kyselé prostředí. Přes nestabilní oxiranový kruh vzniká 2,2´-oxydipropan-1-ol v případě rozkladu MPG, resp. 2,2´-oxydiethanol (diethylenglykol – viz Obr. 3.4b) v případě rozkladu MEG [69].



Obr. 3.12: Kyselina mléčná

Protože většina výše uvedených degradačních produktů má sama nemrznoucí vlastnosti, je možnost dokázat jejich přítomnost pomocí běžně stanovitelných fyzikálních vlastností (hustota, teplota tuhnutí, index lomu) obtížná. Avšak v případě dobře provedené konstrukce topného systému a pravidelné kontroly hladiny a stavu nemrznoucí kapaliny se jejich významná produkce nepředpokládá.

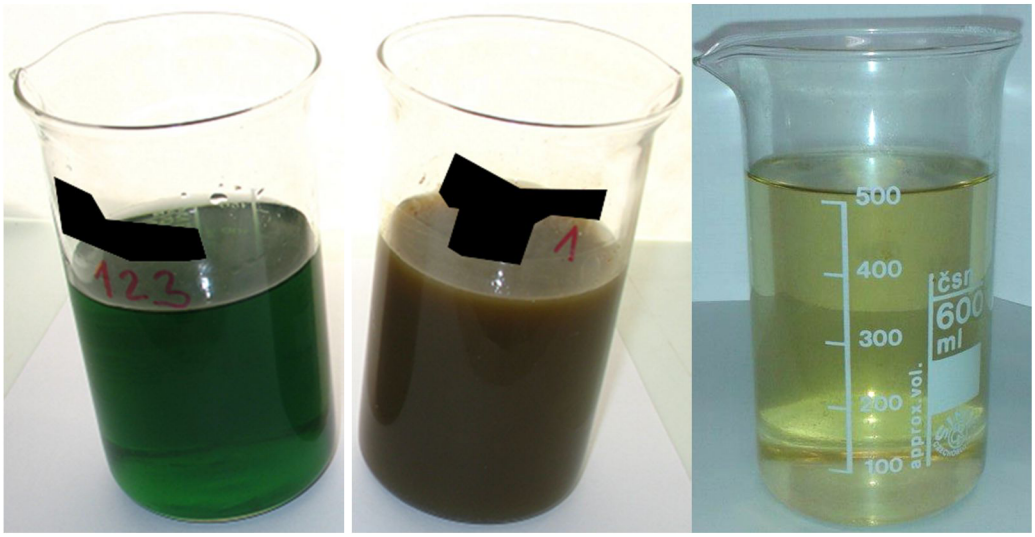
Z výše uvedených informací lze i na použitou nemrznoucí směs pohlížet jako na vodný roztok vícesytného alkoholu, příslušného glykolu nebo jejich směsi. Obsah korozních zplodin ani degradačních produktů by neměl být významný a neměl by tak ovlivňovat další nakládání s takovou kapalinou z pohledu recyklace a regenerace.

3.4.1.1 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 směsi.

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 stouplo 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), přídavek 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].



Obr. 3.13: Vzhled použitých nemrznoucích směsí určených k likvidaci z osobního automobilu, autobusu a topného systému budovy. [75]

Možnosti recyklace použitých chladicích kapalin (příklady viz Obr. 3.13) 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.

3.4.1.1.1 Česko-slovenská řešení recyklace nemrznoucí směsi

Většina prací, podobně jako slovenské patenty [79, 80], začíná tím, že tuhé podíly se odstraní sedimentací. Zde se dále odpadní kapalina uvede do kontaktu s aktivním uhlím a silně kyselým katexem. Tím se oddělí obsažené karboxylové kyseliny – inhibitory. Potom přijde médium do kontaktu se silně alkalickým katexem a uhlím. Po filtraci je k dispozici čistý vodný roztok glykolů.

Na VŠCHT v Praze vzniklo v minulém století několik diplomových prací na téma recyklace aktivních látek z provozních kapalin, sponzorované firmou Velvana, a.s.. V pracích [71, 77] je popsáno získání MEG atmosférickou rektifikací a vakuovou destilací z použité nemrznoucí směsi přímo z autoservisu. Zkoncentrování a současně odplynění, odstranění těkavých složek a vody se vykonává na vícestupňových odparkách za sníženého tlaku nebo jednoduchou destilací, případně i rektifikací. Je výhodné, když odpařování, destilaci a rektifikaci předchází separace tuhých částic, například filtrace a odstřeďování. Málo těkavé nebo netěkavé sloučeniny, které se srážením nedají oddělit, se separují frakční destilací nebo rektifikací. Jako frakce se pak zachytí čistý koncentrovaný vícesytný alkohol [81].

Některé nevýhody z velké části odstraňuje regenerace podle jiného patentu. Zde se nemrznoucí směs fyzikálně rafinuje po přidání stabilizátoru, s výhodou sekundárního fosforečnanu alkalického kovu, který je současně srážedlem, v množství do 5 %, a po separaci sraženiny se upraví koncentrace vícesytných alkoholů na hodnotu 20 až 80 hm. %. Sraženina se potom filtruje, například přes filtrační plachetky nebo rozdrcené granulované aktivní uhlí, a oddělovaná sraženina, vytvářející filtrační koláč, je vhodným filtračním materiálem pro získání čirého filtrátu. Sraženina se může odstraňovat i odstřeďováním, v krajním případě dekantací [79, 81]. Je otázkou, zda by tato jednoduchá a levná metoda fungovala pro naprosto odlišné inhibitory koroze, které se dnes do nemrznoucích směsí používají (soli org. kyselin, triazoly) než na jaké byla v devadesátých letech minulého století odzkoušena (dusitany, dusičnany, křemičitany, aminy, borax atd.).

3.4.1.1.2 Zahraniční řešení recyklace nemrznoucí směsi

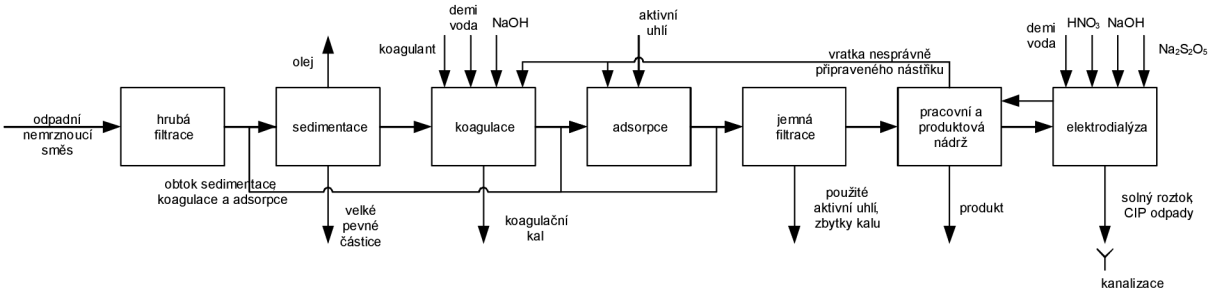
Dalším způsobem regenerace je metoda podle německého patentu. Zde se zpětně získávají vícesytné alkoholy z vodných roztoků tak, že se chladící směs intenzívně míchá s 10% hydroxidem sodným a alespoň po 5 hodinách usazování se čirá kapalina odlije a vede se přes iontoměnič na odstranění nadbytečných hydroxylových iontů. Hodnota pH roztoku se pak upraví přídavkem triethanolaminfosfátu na 8 až 8,5. V doplňujícím patentu NDR č. 34 809 se navrhuje přidávat do znečistěné směsi alkoholů a vody terciární fosforečnan sodný. Nevýhodou tohoto způsobu je však příliš pomalý proces usazování a vznik ztrát chladícího média při odstraňování kalu, a rovněž potřeba regenerace ionexů. Rozpuštěné nečistoty, které se louhem nebo fosforečnanem sodným nevysráží, se z prostředí neodstraní [71].

V devadesátých letech byla provozována recyklační linka v německém městě Speyeru ve spolupráci s firmou BASF. Podobně se na regeneraci glykolu podílela firma DOW nedaleko Rotterdamu. Jejich produkce však byla značně nižší než plánovaná kapacita a obě linky v té době hlavně kvůli nedostatku vstupní odpadní suroviny nedokázaly zdaleka vyprodukovat ani 1 000 tun přečištěného glykolu za rok [77]. Dle současných informací se již firma BASF na provozu recyklační linky na použité chladicí a brzdové kapaliny nepodílí a pokud jsou popsané linky stále v provozu, jejich produkce bude velmi malá, neboť s nabídkou recyklovaného glykolu se nelze na trhu setkat.

Další novější způsoby jsou popsány v sumáři [78], kde po standardních předúpravách odpadu je zmiňována běžná vakuová destilace, z membránových technik pak reverzní osmóza, ionexy a elektrodialýza. Bohužel však pravděpodobně díky využití starší literatury opět popisuje odstranění převážně anorganických inhibitorů koroze, které se dnes již do nových chladicích kapalin nepoužívají [82].

3.4.1.1.3 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. 3.14: 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. 3.14 [75].

Provozní zkoušky byly uskutečněny na pilotním zařízení s plochou 2 m^2 na iontomembráně Ralex od firmy MEGA a.s. 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. 3.13. 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 technologii 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 užitných fyzikálních vlastností. Jejich získání je tak jedním z hlavních cílů této práce.

3.4.1.2 Dodatečné použití nemrznoucích směsí

V publikaci [84] jsou uvedeny dvě odlišné aplikace, které z použité nemrznoucí směsi nezískávají její nemrznoucí složku, ale využívají některých jejích vedlejších vlastností. Použité nemrznoucí směsi obsahující MEG nebo MPG lze použít k zlepšení penetrace některých fungicidních přípravků (získaných zpracováním kovového odpadu obsahujícího měď a zinek) na ochranu dřeva do jeho hmoty [76]. Druhé, odlišné využití, je navrhováno při glykolýze měkké odpadní PUR pěny [85], kdy je získaný recyklát použit k výrobě nové a naopak tvrdé PUR pěny, resp. při chemické recyklaci PET lahví [86], kdy je získán čistý glykol i kyselina tereftalová. V obou případech však požadavek na rozkladnou teplotu odpadního polymeru nad 200 °C spíše než použitou nemrznoucí kapalinu předurčuje k využití oligomery dotčených glykolů – diethylenglykolu a dipropylenglykolu, které tak vysokou teplotu varu mají, ale pro výrobu nemrznoucích směsí se však téměř nepoužívají.

3.4.2 Vyhodnocení regenerace nemrznoucích směsí

Recyklací použitých nemrznoucích směsí na bázi glykolů se zaobírají chemické obory minimálně posledních 40 let. I přes zajímavá řešení, která některé patenty nebo výzkumy uvedené výše popsaly, většina nemrznoucích směsí, která dosloužila účelu svého použití, není nijak recyklována nebo regenerována. V lepších případech pak je alespoň odevzdána jako nebezpečný odpad. Žádná průmyslově využitelná recyklace nebo regenerace glykolů ve střední Evropě v současnosti neprobíhá. Většina recyklačních zařízení měla alespoň v Evropě jepičí provozní život. Hlavním důvodem byly zejména přehnané požadavky na čistotu a další využití takto získaného glykolu. Tyto nedostatky se snaží eliminovat nově navrhovaná technologie na bázi elektrodialýzy. Největším oříškem pro její zprovoznění ovšem nebude správná funkčnost jednotlivých prvků, ale zejména neadekvátní legislativní požadavky a pravděpodobně i neexistující společenská poptávka po regeneraci odpadu, neboť z ročně prodaného množství nemrznoucích směsí není jako oficiální odpad k dispozici ani jedno procento jejich vodných roztoků.

3.5 OBLASTI INOVACÍ NEMRZNOUCÍCH SMĚSÍ

Současné inovace a vývoj v oblasti nemrznoucích směsích pro chlazení a topení je nutné rozlišovat pro oblast osobních a nákladních vozidel a pro teplosměnné okruhy. V prvním segmentu – automotive – se většina změn receptur odehrává v úpravách složení inhibitorů koroze se zájmem o zvýšení jejich účinnosti (prodloužení životnosti) a eliminaci přítomnosti látek s problematickým vlivem na životní prostředí. V oblasti teplosměnných okruhů je naopak inhibiční ochrana mimo zájem aktuálního výzkumu a ten se věnuje v poslední době výhradně možnosti úpravy teplosměnných vlastností pomocí aditiv na bázi nanočástic s možností zvýšení tepelné vodivosti a kapacity nebo ovlivnění viskozity.

Samozřejmě vedle vlivu a složení samotné kapaliny se výzkum v oblasti chlazení zaobírá účinností samotného výměníku tepla, jeho nejlepším tvarem a také rychlostí přístupu vzduchu (ventilátoru) např. [87], což ale vzhledem k zaměření této práce na tekutiny zůstává mimo její záběr.

3.5.1 Úprava složení inhibitorů koroze

Jak popisuje nedávná literatura [např. 50, 51, 82] nebo normy [52, 88], opustil automobilový segment v oblasti chladicích kapalin postupně většinu anorganických inhibitorů koroze a nahradil je v převážné míře sodnými nebo draselnými solemi mono- a dikarboxylových kyselin. Od počátku osmdesátých let minulého století se tak přestaly používat jinak antikorozně velmi účinné látky jako aminy, fosfáty, dusitan sodný, molybdenan sodný a v posledním desetiletí pak i výborný pufr hodnoty pH – borax [52]. Ve všech případech je příčinou eliminace těchto látek jejich ekotoxikologický profil. Tento trend se týká hlavně osobních automobilů. U nákladních vozidel některé z těchto látek, jako výborné inhibitory koroze proti kavitaci, ještě v omezené míře přežívají dodnes [89].

Naproti tomu v segmentu teplonosných kapalin pro velké okruhy nejsou složky nemrznoucích směsí nijak normovány [90], takže se lze zde ještě setkat s anorganickými inhibitory koroze. To se týká zejména budov a jiných průmyslových nenáročných technologických zařízení. Naopak tyto látky neumožňují přežití stagnačních stavů u solárních okruhů a způsobují případné zčernání kapaliny [25, 91].

Tab. 3.13: Vliv nanočástic na teplosměnné vlastnosti nemrznoucích kapalin [92, 93]

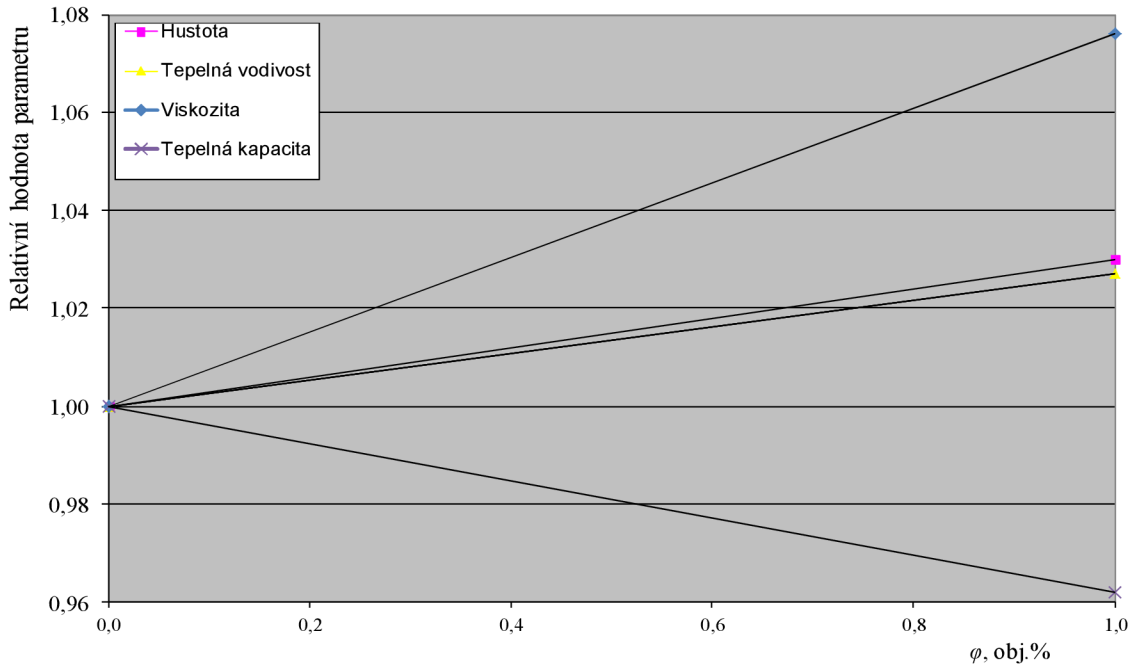
Teplosměnný parametr	Vliv vhodného nanoaditiva	Přínos
Tepelná vodivost	stoupá s koncentrací	+
Dlouhodobá stabilita kapaliny	nevyhovující, klesají jak teplosměnné vlastnosti, tak i samotná stabilita disperze	–
Ztráta tlaku a čerpatelnosti	vzrůstá s přítomností nanoaditiv	–
Viskozita	-„-	–
Tepelná kapacita	klesá s přítomností nanoaditiv	–

3.5.2 Vylepšení teplosměnných vlastností

Většina současného vývoje v oblasti teplonosných kapalin se zaobírá myšlenkou vylepšení teplosměnných vlastností a jejich přiblížení samotné vodě. Jak již bylo zmíněno výše (kap. 3.3.1.1.3) přítomnost nemrznoucích složek na bázi glykolů výrazně snižuje hodnotu tepelné kapacity a vodivosti, při záporných teplotách pak i zvyšuje viskozitu oproti ideální teplosměnné kapalině bez nemrznoucích vlastností – vodě [3, 8, 87]. Při použití nemrznoucích kapalin pro přenos tepla nebo chladu (místo samotné vody) je tak nutné zvýšit kapacitu nebo počet výměníků, zvětšit průměr potrubí a množství kolující kapaliny a v neposlední míře pak i používat výkonnější čerpadlo s vyšší spotřebou elektrické energie. Vylepšení teplosměnných vlastností by tak vedlo k eliminaci těchto jinak ekonomicky velmi nepříznivých jevů. Je ovšem jasné, že i tuto oblast vývoje sledují výrobci automobilů s výhledem na možnost snížení hmotnosti vozidel (díky zmenšení chladiče), avšak použití těchto aditiv u chladicích kapalin aut by přinášelo ještě další praktické otázky, které dosud výzkum nezodpověděl, jako je odolnost teplotní zátěži způsobené dlouhodobou vysokou provozní teplotou 90–110 °C střídanou s delšími přestávkami bez jakékoliv cirkulace média.

Pro tyto účely nejnovější práce zkouší dávkování nanočástic do vodných roztoků glykolů. Jako účinná aditiva jsou prověřeny oxid hlinitý, oxid měďnatý, oxid titaničitý, oxid křemičitý, rovněž částečky kovové mědi, železa, stříbra nebo uhlíkové trubice, všechny ve velikosti

~1 nm a v dávkování obvykle od 0,1 % až po 10 % [92, 93, 94]. Většina těchto složek dokáže efektivně zvýšit hodnotu tepelné vodivosti oproti neaditivované nemrznoucí kapalině nebo samotné vodě. Míra vylepšení původní kapaliny závisí kromě koncentrace a druhu nanočástice zejména na jejím tvaru. Např. u nanočástic stříbra ty nejlepší dokázaly zvýšit hodnotu tepelné vodivosti o 15 % [93], oxid titaničitý ji při 4,3% koncentraci navýšil až o 30 %, nanočástečky mědi údajně dokonce až o 40 % [92]. Bohužel tento benefit s sebou přináší několik úskalí – viz Tab. 3.13. Hlavním z nich je zvýšení viskozity modifikované kapaliny s rostoucí koncentrací nanoaditiva a klesající teplotou [95, 96]. U některých z nich stoupá viskozita oproti původní kapalině až o 30 % [97]. Stejně tak je s přítomností nanočástic ovlivněna hodnota tepelné kapacity, ta s rostoucí koncentrací takového aditiva bohužel klesá, což není dobrý předpoklad pro ideální chladivo [92, 93]. I když zvýšení tepelné vodivosti může znamenat významné finanční úspory, samotná cena nanočástic zůstává stále velmi vysoká, ať už jsou vyrobeny v jednom nebo dvou krocích. V neposlední řadě je negativem i ztráta tlaku v okruhu a zhoršení čerpatelnosti, což je velmi důležitý faktor pro výpočet a návrh teplosměnných okruhů budov [23]. Negativní ovlivnění tohoto faktoru souvisí se souběžným nárůstem viskozity a hustoty aditivované kapaliny oproti neupravené.



Obr. 3.15: Vliv koncentrace nanočástice na vybrané fyzikální parametry

Nevýhodou většiny publikovaných prací v oblasti nanočástic zlepšujících teplosměnné vlastnosti všeobecně zůstává to, že u jednotlivých funkčních nanoaditiv nejsou ovlivněné hodnoty proměřeny v širším teplotním spektru, aby se dal posoudit vliv jak na přenos chladu, tak i tepla. Některé práce navíc zkoušejí aditiva pouze ve vodě, v lepším případě ve vodném roztoku glykolu, avšak téměř vždy bez přítomnosti inhibitorů koroze, které by mohly ovlivnit jak účinnost nanočástic, tak narušit jejich samotnou stabilitu v disperzi. Další krátkozrakostí těchto výzkumů bývá většinou velmi omezená doba testování, kdy není vůbec zjišťováno ovlivnění tepelné vodivosti po delší době používání. Jiným faktorem, který je opomíjen a může vylepšené parametry ovlivnit, je tepelná zátěž kapaliny. Typickým příkladem, kdy pro vybraná fungující aditiva nejsou tyto souvislosti řešeny, je např. přehled v práci [98].

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A MATERIÁLY

Ethan-1,2-diol (MEG)

- *Petrochem Carless, specifikace z 18.10.2010 (obsah >99,5 hm. %, voda <0,2 hm. %).*

Propan-1,2-diol (MPG)

- *EURO-Šarm spol. s r.o., specifikace z 29.9.2010 (obsah >99,5 hm. %, voda <0,25 hm. %).*

Glycerol (glycerin)

- *Brenntag CR s.r.o., specifikace z 22.3.2011 (obsah min. 99,5 hm. %, voda <0,5 hm. %).*

Propan-1,3-diol (PDO)

- *VWR Chemicals PROLABO, certifikát analýzy ze dne 15.5.2014 (obsah 100,0 hm. %, voda 0,01 hm. %).*

Demineralizovaná voda

- *vlastní výroba reverzní osmózou ve firmě CLASSIC Oil, s.r.o., na Kladně, kvalita dle analýzy ALS ze dne 5.2.2015 – viz Příloha A.*

Methanol

- *SupraSolv for gas chromatography MS, Merck KGaA, specifikace ze dne 30.9.2015 (obsah >99,8 hm. %, voda <0,1 hm. %).*

Aceton

- *VWR Chemicals PROLABO, certifikát analýzy ze dne 9.2.2016 (obsah >99,0 %).*

Cemkor C33

- *Slochem Trade s.r.o., Slovensko, bezpečnostní list ze dne 18.6.2014 (ethan-1,2-diol 30-40 hm.%, kyselina 2-ethylhexanová 10–15 hm. %, tolyltriazol 2–5 hm. %) [61].*

Cemkor WG

- *Slochem Trade s.r.o., Slovensko, bezpečnostní list ze dne 3.4.2013 (ethan-1,2-diol 30–40 hm. %, kyselina 2-ethylhexanová 15–20 hm. %, tolyltriazol 2–5 hm. %).*

Cemkor F70

- *Slochem Trade s.r.o., Slovensko, bezpečnostní list ze dne 25.6.2015 (ethan-1,2-diol 30–40 hm. %, kyselina 2-ethylhexanová 15–20 hm. %, tolyltriazol 2–5 hm. %).*

Cemkor HD

- *Slochem Trade s.r.o., Slovensko, bezpečnostní list ze dne 17.6.2015 (ethan-1,2-diol 30–45 hm. %, kyselina 2-ethylhexanová 10–15 hm. %, tolyltriazol 2–5 hm. %, dusitan sodný 0,5–4,5 hm. %).*

A3K/F

- *Technoservis MT, s.r.o., bezpečnostní list ze dne 23.9.2013 (ethan-1,2-diol <25 hm. %, směs dikarboxylových kyselin C_{10}–C_{12} <25 hm. %, tolyltriazol <5 hm. %).*

MPEG

- *Slochem Trade s.r.o., Slovensko, specifikace ze dne 7.6.2015 – $CH_3O(CH_2CH_2)_nOH$, kde n = 3–4 z 80 %,*
- ***250 –*** *η_{25} = cca 33 mPa.s,*
- ***350 –*** *η_{25} = cca 15 mPa.s,*
- ***400 –*** *η_{25} = cca 10 mPa.s.*

Dusík 5.0

- *Linde Gas a.s., kontrolní certifikát ze dne 23.1.2015 (obsah >99,999 obj. %, kyslík <3 $ml.m^{-3}$, voda <5 $ml.m^{-3}$)*

Syntetický vzduch bez uhlovodíků

- *Linde Gas a.s., kontrolní certifikát ze dne 10.10.2015 (kyslík = 20 obj. %, dusík = 80 obj. %, uhlovodíky <0,1 $ml.m^{-3}$, oxidy dusíku <0,1 $ml.m^{-3}$)*

Vodík 5.0

- *Linde Gas a.s., kontrolní certifikát ze dne 2.2.2015 (obsah >99,999 obj. %, kyslík + argon 2 obj. %, dusík <3 obj. %, voda <5 obj. %, uhlovodíky <0,5 obj. %).*

Kovové plechy pro zkoušku dle ASTM D1384

- *Mosaz – Williams Metals & Welding Alloys Inc., detailní složení viz Příloha B*
- *Ocel – Alabama Specialty Products Inc., detailní složení viz Příloha C*
- *Pájka – Mayers Alloys Corporation, detailní složení viz Příloha D*
- *Litina – Clarksville Foundry, detailní složení viz Příloha E*
- *Silumin – Alabama Specialty Products Inc., detailní složení viz Příloha F*

4.2 POPIS POUŽITÝCH METOD

4.2.1 Příprava vzorků a formulací

Všechny dotčené vzorky (různé poměry vícesytných alkoholů a jejich vodné roztoky) byly připraveny v laboratoři na hřídelových 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.

4.2.2 Ověřování čistoty surovin a přesnosti formulací

Ověření připravených koncentrací proběhlo u vybraných vzorků na plynovém chromatografu. Jedná se o přístroj Shimadzu 2010 GC Plus, s kolonou RTX-1701 (na bázi polydimethylsiloxanu a kyanopropylfenylu od výrobce Restek) o rozměrech 30 m, vnitřním průměru 0,32 mm a síle fáze 1,0 µm. Jako nosný plyn byl používán dusík, přístroj je vybaven autosamplerem s šesti pozicemi. Vzhledem k povaze vzorků byl jako nosič – rozpouštědlo – používán methanol, vzorky byly obvykle předřeďovány v poměru 1 : 25 a nastřikovány v množství 1 µL. Nástřik byl prováděn s děličem toku v poměru 1 : 50. Průtoky plynů jsou

následující: vzduch – 400 ml.min^{-1}, vodík – 40 ml.min^{-1} a dusík – 100 ml.min^{-1}. Teplota nástřiku byla zvolena 220 °C, teplota kolony začínala na 100 °C bez počáteční izotermy s prvním teplotním gradientem 7,5 min na teplotu 185 °C a druhým teplotním gradientem po dobu 9 min. do 220 °C. Doba finální izotermy na této teplotě trvala 6 minut. Detekce probíhala plamenově ionizačním detektorem (FID) nastaveným na teplotu 265 °C. 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. 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 a koloně.

Obr. 4.1: Přístroj Anton Paar Stabinger pro měření hustoty a viskozity (vpravo), připojený na externí chlazení generované kryostatem Julabo (vlevo)

4.2.3 Stanovení teploty tuhnutí a počáteční teploty krystalizace

Nemrznoucí 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 (Obr. 4.1 vlevo), 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 nezámrznosti pomocí normy ASTM D1177 [102].

4.2.4 Stanovení teploty varu

Kromě chemické podstaty jednotlivých alkoholů ovlivňuje jejich hodnotu teploty varu přítomnost vody, která je nezbytná pro použití těchto látek jako teplonosné 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.

4.2.5 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 (viz Obr. 4.1 vpravo), 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.

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.

$$v = \eta \, . \, \rho^{-1} \quad (1)$$

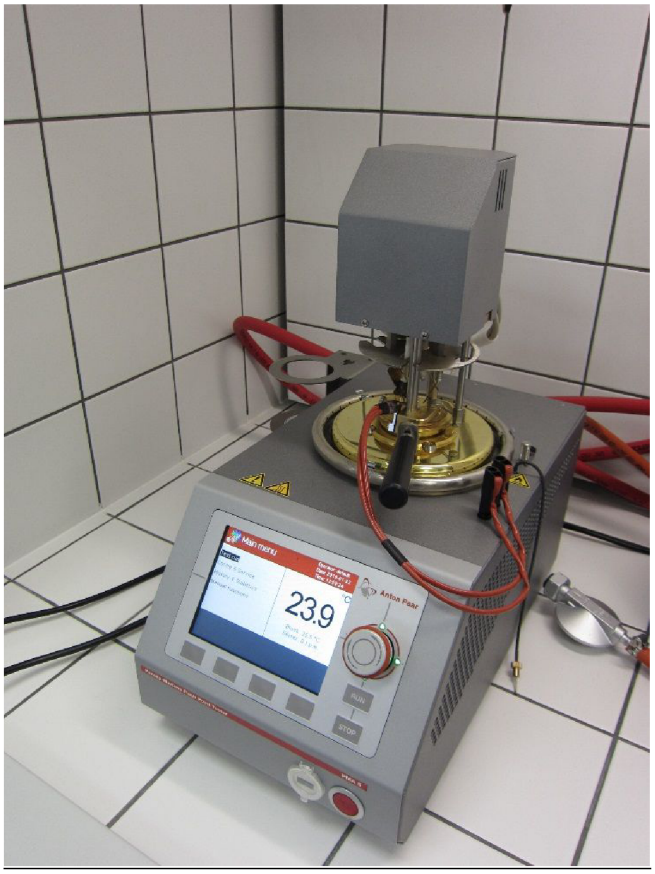
kde v – kinematická viskozita ($m^2.s^{-1}$), η – dynamická viskozita (Pa.s), ρ – hustota ($kg.m^{-3}$).

Výhodou tohoto zařízení je, že jak hustota, tak dynamická viskozita (a kinematická dopočtem 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).

4.2.6 Určení teploty vzplanutí

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 (viz Obr. 4.2). Zažehnutí je možné provádět buď pomocí elektřiny nebo napojením na zdroj hořlavého plynu (methan, propan-butan).



Obr. 4.2: Přístroj Anton Paar PMA 5 pro stanovení teploty vzplanutí

4.2.7 Stanovení indexu lomu

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 (viz Obr. 4.3). 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. Zařízení umožňuje volbou funkce „temperature scan“ nadefinovat horní a dolní limit teploty měření a navolit i míru teplotního kroku. Měření závislosti indexu lomu na teplotě je pak velmi rychlé.

Obr. 4.3: Stolní refraktometr Abbemat 350 Automatic Refractometer

Obr. 4.4: Aparatura pro korozní zkoušku dle normy ASTM D1384

4.2.8 Provedení korozní zkoušky a příslušná aparatura

Stanovení antikorozních 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 antikorozní ochranu a její ověření. Vzhled používané aparatury Linetronic Technologies LT/MC 233000, Švýcarsko, je viditelný na Obr. 4.4. 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 (měď, mosaz, olovnatá pájka, hliník (silumin), litina a ocel – viz příloha B-F), 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 ($mg.m^{-2}$) 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. Rozkrytí složení komerčně prodávaných koncentrátů směsí inhibitorů koroze [61, kap. 4.1] by bylo tématem na samostatnou práci, ač je výběr potřebných látek (nikoliv však jejich přímá koncentrace), více než zřejmá např. z Tab. 3.10a a 3.10b, a odkazů [50-52].

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

Výsledky jsou orientovány do praktické oblasti použití nemrznoucích směsí zejména jako teplonosných 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. A hlouběji nebyla sledována ani korozní agresivita, jak je zdůvodněno v příslušné podkapitole.

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.

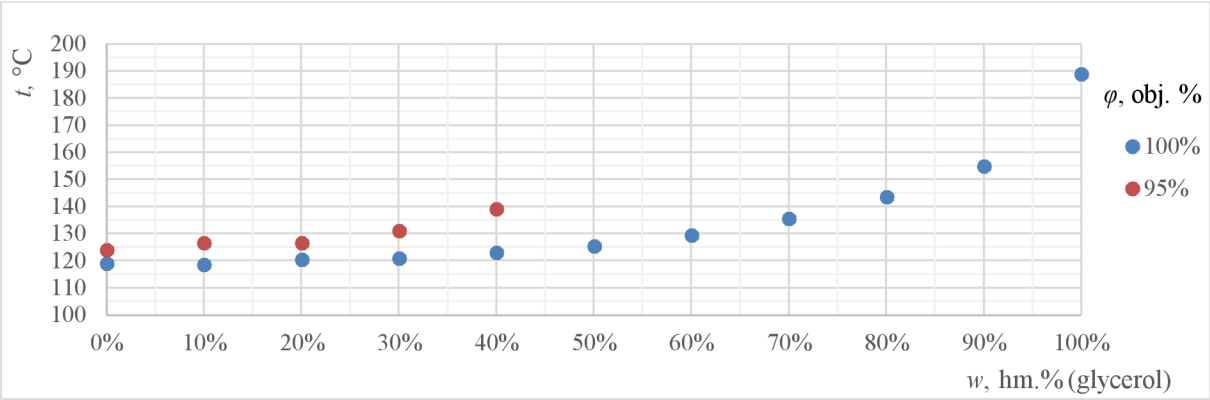
Menší část výsledků práce byla autorem změřena u původního zaměstnavatele, v laboratoři firmy Velvana, a.s., Velvary. Většina dat pak byla získána v laboratoři firmy CLASSIC Oil, s.r.o., v průmyslové zóně Kladno Dříň, nacházející se již na katastru sousedního města Buštěhradu. Všechny přístroje používané u současného zaměstnavatele autora jsou nově pořízené v maximálním 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

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 pěnivosti v kombinaci se sníženou teplotou varu (přítomností vody) pod úroveň teoretické teploty vzplanutí. Roztoky tedy dříve začnou při ohřívání vřít než by mohly vzplanout.



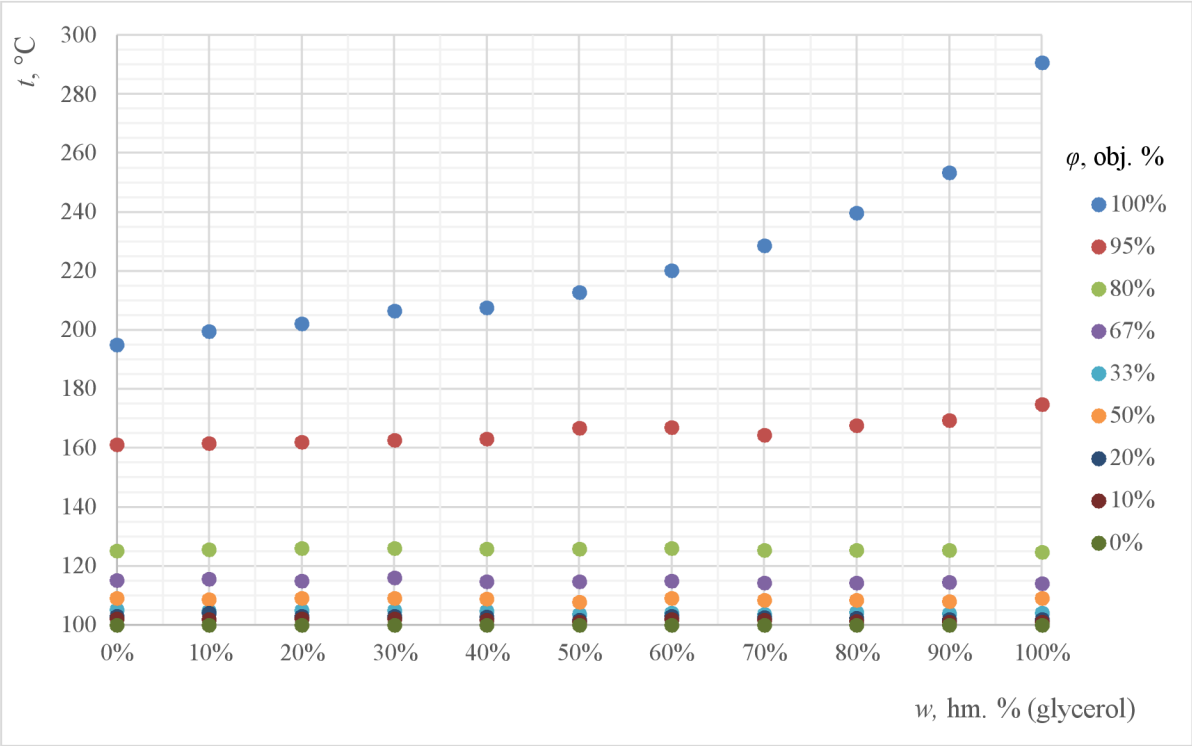
Obr. 5.1: Závislost teploty vzplanutí na obsahu glycerolu ve směsi s MEG a koncentraci vodného roztoku

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.

5.1.2 Teplota varu

V Tab. 5.1 a v 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.



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

Naměřená data jsou v souladu s tabelovanými hodnotami uvedenými pro čisté látky v Tab. 3.1 a pro jejich vodné roztoky v Obr. 3.8. 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.

Tab. 5.1: Teploty varu pro různé hmotnostní poměry směsí MEG a glycerolu v závislosti na koncentraci jejich vodného roztoku

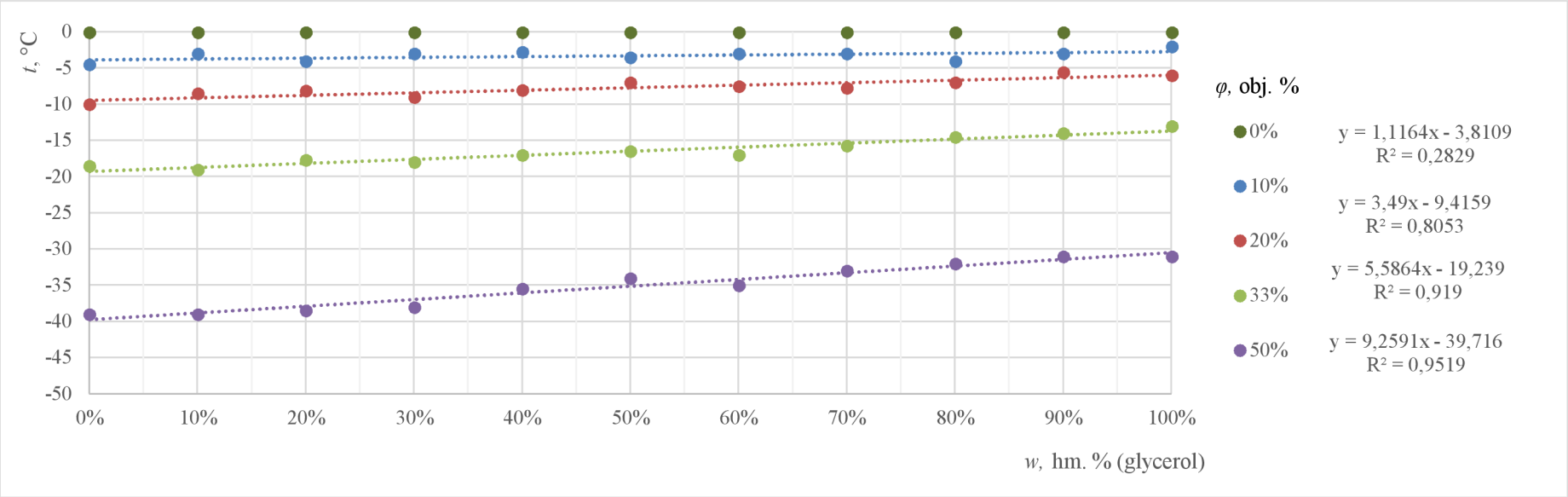
Směs	MEG	MEG : GLY 9 : 1	MEG : GLY 8 : 2	MEG : GLY 7 : 3	MEG : GLY 6 : 4	MEG : GLY 5 : 5	MEG : GLY 4 : 6	MEG : GLY 3 : 7	MEG : GLY 2 : 8	MEG : GLY 1 : 9	Glycerol
φ (obj. %)	t_{var} (°C)										
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
10	102	102	102	102	102	101	102	102	101	101	101
20	103	104	103	103	103	102	103	103	102	102	102
33	105	105	105	105	105	104	104	104	104	104	104
50	109	109	109	109	109	108	109	108	108	108	109
67	115	116	115	116	115	115	115	114	115	115	114
80	125	126	126	126	126	126	126	125	126	125	125
95	161	162	162	163	163	167	167	168	168	169	175
100	195	200	202	207	208	213	220	229	240	253	291

Tab. 5.2a: Počáteční teplota krystalizace pro různé hmotnostní poměry směsí MEG a glycerolu v závislosti na koncentraci vodného roztoku

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_k (°C)										
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	–5	–3	–4	–3	–3	–4	–3	–3	–4	–3	–2
20	–10	–9	–8	–9	–8	–7	–8	–8	–7	–6	–6
33	–19	–19	–18	–18	–17	–17	–17	–16	–15	–14	–13
50	–39	–39	–38	–38	–36	–34	–35	–33	–32	–31	–31

Tab. 5.2b: Teplota tuhnutí pro různé hmotnostní poměry směsí 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

5.1.3 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 uvedeny v Tab. 5.2a. Z výsledků nejlépe čitelných na 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 zaznamenatelný vliv na zvýšení počáteční teploty krystalizace. Pro 50% vodný roztok lze totéž prohlásit ještě pro poměry 10 : 0 až 7 : 3 MEG : GLYa pro poměry 6 : 4 až 4 : 6 u téže koncentrace vodného roztoku je počáteční teplota krystalizace stále zajímavě vysoká.

Teplota tuhnutí, která se obvykle spíše uvádí na etiketách a deklaruje ve specifikacích (ale obtížněji stanovuje) je uvedena v Tab. 5.2b. 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 : GLYdo 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.

5.1.4 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. Index lomu totiž není parametr, který by nějak ovlivňoval užitnou kvalitu produktu, ale pomocí jeho hodnoty se stanovuje koncentrace vícesytných alkoholů (podobně jako třeba kyseliny sírové v autobateriích, lihu v alkoholech, nebo cukru ve sladkých nápojích a koncentrátech). 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. Současné kvalitní přístroje, které umožňují stanovit index lomu pod laboratorní teplotou, však shodně končí v nejlepším případě na 5 °C, níže neumí zatím měřit žádný.

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. 4.2.7. 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. 5.3a a 5.3b, ukazují, jaké jsou indexy lomu obou čistých látek pro všechny používané objemové roztoky a stanovované teploty.

V Tab. 5.4a až 5.4c jsou uvedeny naměřené hodnoty indexu lomu pro 10–30% obsah glycerolu ve směsi s MEG. 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. Ačkoliv hodnoty byly naměřeny pro průběh koncentrací vodných roztoků směsí alkoholů od 0–100 %, z praktického hlediska jsou nejdůležitější rozmezí 20 až 67 %. Z hodnot uvedených v Tab. 5.4a až 5.4c vztažených k závislosti indexu lomu čistého MEG je zřejmé, že procentuální nárůst indexu lomu je velmi malý, přídavkem 10 % glycerolu naroste pouze o necelé ¼ % (67% vodný roztok při 25 °C), obdobně při 30% přídavku 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 (Tab. 5.4d–5.4e) s Tab. 5.3a 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. V Tab. 5.4f–5.4i jsou dále uvedeny zbylé hodnoty pro nejvyšší koncentrace glycerolu ve vzájemné směsi s MEG. 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 zkreslování 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. 5.2a 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 : glycerol.

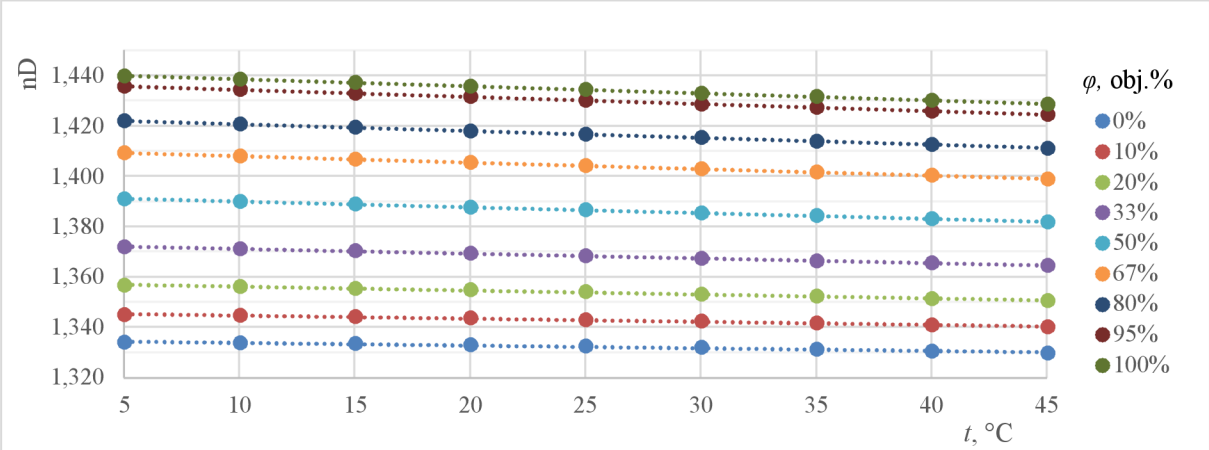
Na druhou stranu při odečítání teploty tuhnutí čistě glycerinového roztoku na refraktometru se stupnicí pro MEG může činit celková chyba až 50 % pro 33% vodný roztok (teplota tuhnutí –19 °C kontra –13 °C). Pro 50% vodný roztok obou alkoholů může činit celková odchylka čistý glycerol kontra stupnice pro čistý MEG 25 % (teplota tuhnutí –39 °C kontra –31 °C).

Tab. 5.3a: Naměřený index lomu ethan-1,2-diolu 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. 5.3b: Naměřený index lomu glycerolu 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



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

Tab. 5.4a: Index lomu směsi MEG : glycerol 9 : 1 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	1,3451	1,3447	1,3443	1,3437	1,3431	1,3425	1,3417	1,3410	1,3402
20	1,3568	1,3562	1,3556	1,3549	1,3541	1,3533	1,3524	1,3515	1,3506
33	1,3720	1,3712	1,3703	1,3694	1,3685	1,3675	1,3665	1,3656	1,3646
50	1,3911	1,3900	1,3889	1,3878	1,3867	1,3855	1,3843	1,3831	1,3819
67	1,4093	1,4080	1,4068	1,4056	1,4043	1,4030	1,4017	1,4003	1,3990
80	1,4220	1,4207	1,4194	1,4181	1,4168	1,4154	1,4140	1,4127	1,4113
95	1,4358	1,4344	1,4330	1,4316	1,4302	1,4288	1,4274	1,4259	1,4245
100	1,4400	1,4386	1,4372	1,4359	1,4345	1,4331	1,4316	1,4302	1,4288

Tab. 5.4b: Index lomu směsi MEG : glycerol 8 : 2 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	1,3456	1,3452	1,3447	1,3442	1,3436	1,3429	1,3422	1,3414	1,3406
20	1,3577	1,3570	1,3566	1,3556	1,3549	1,3542	1,3534	1,3526	1,3516
33	1,3734	1,3724	1,3715	1,3706	1,3697	1,3688	1,3679	1,3670	1,3659
50	1,3930	1,3920	1,3909	1,3897	1,3886	1,3875	1,3864	1,3854	1,3843
67	1,4114	1,4102	1,4091	1,4078	1,4065	1,4052	1,4038	1,4025	1,4012
80	1,4253	1,4240	1,4227	1,4214	1,4200	1,4189	1,4172	1,4158	1,4145
95	1,4396	1,4383	1,4369	1,4356	1,4342	1,4328	1,4313	1,4298	1,4284
100	1,4441	1,4427	1,4413	1,4399	1,4386	1,4372	1,4358	1,4343	1,4329

Tab. 5.4c: Index lomu směsi MEG : glycerol 7 : 3 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	1,3461	1,3457	1,3453	1,3447	1,3441	1,3435	1,3428	1,3420	1,3412
20	1,3582	1,3576	1,3570	1,3562	1,3555	1,3548	1,3540	1,3531	1,3523
33	1,3749	1,3741	1,3732	1,3724	1,3715	1,3705	1,3696	1,3687	1,3677
50	1,3952	1,3941	1,3930	1,3918	1,3907	1,3895	1,3884	1,3872	1,3862
67	1,4151	1,4137	1,4123	1,4108	1,4095	1,4083	1,4070	1,4057	1,4044
80	1,4282	1,4269	1,4257	1,4244	1,4231	1,4217	1,4204	1,4191	1,4176
95	1,4433	1,4420	1,4407	1,4393	1,4379	1,4366	1,4351	1,4337	1,4322
100	1,4481	1,4468	1,4454	1,4440	1,4427	1,4413	1,4399	1,4385	1,4371

Tab. 5.4d: Index lomu směsi MEG : glycerol 6 : 4 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	1,3465	1,3462	1,3457	1,3452	1,3446	1,3439	1,3432	1,3424	1,3416
20	1,3590	1,3584	1,3578	1,3571	1,3564	1,3556	1,3549	1,3540	1,3521
33	1,3759	1,3751	1,3743	1,3734	1,3725	1,3716	1,3707	1,3699	1,3689
50	1,3966	1,3956	1,3946	1,3935	1,3924	1,3913	1,3901	1,3890	1,3879
67	1,4169	1,4157	1,4146	1,4134	1,4122	1,4109	1,4096	1,4083	1,4070
80	1,4313	1,4300	1,4288	1,4275	1,4262	1,4249	1,4236	1,4223	1,4209
95	1,4471	1,4458	1,4445	1,4431	1,4418	1,4405	1,4391	1,4377	1,4363
100	1,4522	1,4509	1,4496	1,4482	1,4469	1,4455	1,4441	1,4427	1,4413

Tab. 5.4e: Index lomu směsi MEG : glycerol 5 : 5 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	1,3467	1,3463	1,3458	1,3453	1,3447	1,3441	1,3434	1,3426	1,3418
20	1,3595	1,3589	1,3583	1,3576	1,3569	1,3561	1,3554	1,3545	1,3536
33	1,3768	1,3760	1,3751	1,3742	1,3733	1,3724	1,3715	1,3706	1,3695
50	1,3992	1,3981	1,3969	1,3959	1,3948	1,3937	1,3926	1,3914	1,3902
67	1,4199	1,4188	1,4176	1,4164	1,4152	1,4139	1,4126	1,4114	1,4101
80	1,4349	1,4337	1,4324	1,4312	1,4298	1,4285	1,4271	1,4257	1,4244
95	1,4512	1,4499	1,4486	1,4473	1,4460	1,4447	1,4433	1,4420	1,4406
100	1,4561	1,4548	1,4535	1,4522	1,4509	1,4496	1,4483	1,4469	1,4456

Tab. 5.4f: Index lomu směsi MEG : glycerol 4 : 6 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	1,3474	1,3470	1,3465	1,3460	1,3453	1,3447	1,3440	1,3432	1,3424
20	1,3614	1,3608	1,3601	1,3594	1,3587	1,3579	1,3571	1,3563	1,3555
33	1,3786	1,3778	1,3770	1,3761	1,3752	1,3743	1,3735	1,3726	1,3716
50	1,4020	1,4009	1,3998	1,3986	1,3976	1,3965	1,3953	1,3942	1,3931
67	1,4224	1,4213	1,4202	1,4191	1,4178	1,4166	1,4153	1,4140	1,4127
80	1,4380	1,4368	1,4356	1,4343	1,4331	1,4318	1,4305	1,4292	1,4279
95	1,4551	1,4538	1,4526	1,4513	1,4500	1,4487	1,4473	1,4460	1,4446
100	1,4597	1,4585	1,4573	1,4561	1,4549	1,4537	1,4525	1,4512	1,4499

Tab. 5.4g: Index lomu směsi MEG : glycerol 3 : 7 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	1,3479	1,3475	1,3470	1,3464	1,3458	1,3451	1,3444	1,3436	1,3428
20	1,3620	1,3614	1,3608	1,3601	1,3594	1,3586	1,3578	1,3570	1,3563
33	1,3795	1,3787	1,3779	1,3771	1,3762	1,3753	1,3745	1,3735	1,3724
50	1,4033	1,4023	1,4013	1,4003	1,3992	1,3980	1,3969	1,3957	1,3948
67	1,4252	1,4241	1,4230	1,4217	1,4205	1,4194	1,4181	1,4169	1,4156
80	1,4414	1,4402	1,4390	1,4378	1,4365	1,4353	1,4339	1,4325	1,4312
95	1,4591	1,4579	1,4566	1,4553	1,4540	1,4528	1,4514	1,4501	1,4486
100	1,4649	1,4636	1,4623	1,4610	1,4597	1,4585	1,4571	1,4558	1,4545

Tab. 5.4h: Index lomu směsi MEG : glycerol 2 : 8 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	1,3481	1,3477	1,3473	1,3467	1,3461	1,3454	1,3447	1,3439	1,3431
20	1,3630	1,3623	1,3617	1,3610	1,3603	1,3596	1,3587	1,3579	1,3570
33	1,3808	1,3800	1,3792	1,3783	1,3774	1,3765	1,3756	1,3748	1,3738
50	1,4056	1,4046	1,4036	1,4026	1,4015	1,4004	1,3993	1,3982	1,3970
67	1,4279	1,4268	1,4257	1,4246	1,4233	1,4220	1,4208	1,4195	1,4182
80	1,4448	1,4436	1,4424	1,4412	1,4400	1,4388	1,4375	1,4362	1,4350
95	1,4629	1,4617	1,4605	1,4592	1,4580	1,4567	1,4554	1,4541	1,4528
100	1,4692	1,4679	1,4667	1,4654	1,4641	1,4629	1,4616	1,4603	1,4590

Tab. 5.4i: Index lomu směsi MEG : glycerol 1 : 9 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	1,3490	1,3486	1,3481	1,3475	1,3469	1,3462	1,3455	1,3448	1,3439
20	1,3634	1,3628	1,3622	1,3615	1,3609	1,3602	1,3594	1,3585	1,3576
33	1,3823	1,3815	1,3807	1,3798	1,3789	1,3780	1,3770	1,3763	1,3752
50	1,4073	1,4064	1,4054	1,4044	1,4033	1,4022	1,4011	1,4000	1,3989
67	1,4306	1,4295	1,4284	1,4272	1,4261	1,4249	1,4238	1,4226	1,4213
80	1,4485	1,4473	1,4462	1,4450	1,4437	1,4425	1,4413	1,4400	1,4388
95	1,4674	1,4662	1,4650	1,4638	1,4625	1,4613	1,4600	1,4587	1,4574
100	1,4736	1,4723	1,4711	1,4699	1,4686	1,4674	1,4661	1,4648	1,4635

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 50% vodný roztok 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. Je proto velká škoda, že současné přístroje pro měření indexu lomu neumožňují stanovit tento parametr i při nižších teplotách, které více odpovídají provozní praxi v zimě. S velkou pravděpodobností by ukázaly, že toto prohlášení platí i v oblasti záporných teplot a s 1 % chybou lze k němu takto přistupovat v celé oblasti teplot vyskytujících se v našem podnebním pásmu, tedy –20 až +40 °C. V praxi tak běžný uživatel vozidla nebo správce budovy obsahující systém s nemrznoucí směsí 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.

5.1.5 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 kapalné 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 přepočet 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. Závislost však není rozhodně lineární u MPG, jak bude vidět dále, dokonce nevrcholí (podobně jako teplota tuhnutí u MEG) při 100% koncentraci, ale mezi 70 a 80% vodným roztokem. Ve zjednodušeném pojetí se dá dokonce tvrdit, že 100% a 50% vodný roztok MPG mají stejnou hodnotu hustoty na úrovni 1 050 $kg.m^{-3}$ (při 20 °C). Proto je stanovení hustoty ve všech poměrech a koncentracích u glykolů s vodou nejen natolik důležité ale i zajímavé.

Samotné měření hustoty MEG a jeho směsí bylo prováděno od teploty –35 °C. Ačkoliv se využívá teplotní odolnosti glykolů i pod tuto teplotu, těžko lze nemrznoucí směsi z vícesytných alkoholů pod teplotou –20 °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]. Políčka v tabulkách níže, kdy hodnota teoretické hustoty je pod teplotou tuhnutí samotné směsi, jsou vyplněna šedivou barvou.

Měřitelnost hustoty při záporných teplotách ovlivňuje kromě teploty tuhnutí samotného vodného roztoku nemrznoucí směsi pro vysoké koncentrace s vyšším obsahem glycerolu i výrazně vysoká viskozita přecházející v „rosolovatění“ tekutiny, které by mohlo poškodit samotný přístroj. Několik okrajových hodnot tak nebylo z těchto důvodů i kvůli obtížné reprodukovatelnosti změřeno a v tabulce jsou tato políčka podbarvena červeně.

V Tab. 5.5a a 5.5b jsou uvedeny naměřené hodnoty pro čistý ethan-1,2-diol a glycerol a jejich vodné roztoky, které tak vymezují naměřené krajní hodnoty hustoty jejich vzájemných směsí. Jak ukazují následující Tab. 5.5c až 5.5k, hustota vodných roztoků směsí MEG a glycerolu se pohybuje v minimu a maximu danými těmito čistými vícesytnými alkoholy. V souhrnné Tab. 5.6 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°C. Z toho je tedy zřejmé, že závislost hustoty na teplotě je nižší u glycerolu než v případě MEG.

Jak dále ukazuje Obr. 5.5, zvyšující koncentrace glycerolu ve směsi s MEG (při 20 °C) úměrně zvyšuje hodnotu hustoty pro stejné vodné roztoky. Se zvyšujícím obsahem glycerolu roste strmost závislosti – přímky – na koncentraci vodného roztoku. Podobné chování lze zaznamenat i při jiných teplotách.

Tab. 5.5a: 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. 5.5b: 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. 5.5c: Hustota směsi 90 hm. % MEG a 10 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								1,017	1,016	1,014	1,011	1,007	1,000	0,994	0,987	0,978
20							1,035	1,035	1,032	1,030	1,026	1,021	1,013	1,007	0,999	0,992
33					1,063	1,062	1,060	1,058	1,053	1,050	1,045	1,040	1,031	1,025	1,018	1,015
50	1,104	1,102	1,098	1,096	1,094	1,091	1,089	1,086	1,082	1,075	1,069	1,063	1,053	1,046	1,040	1,035
67	1,130	1,127	1,124	1,121	1,118	1,115	1,112	1,109	1,102	1,097	1,090	1,083	1,073	1,066	1,059	1,055
80	1,147	1,143	1,140	1,137	1,134	1,130	1,127	1,124	1,116	1,110	1,103	1,097	1,086	1,079	1,072	1,068
95	1,161	1,157	1,154	1,150	1,147	1,144	1,140	1,137	1,130	1,123	1,116	1,109	1,099	1,092	1,084	1,081
100	1,165	1,162	1,158	1,154	1,151	1,147	1,144	1,140	1,134	1,127	1,120	1,113	1,103	1,095	1,088	1,084

Tab. 5.5d: Hustota směsi 80 hm. % MEG a 20 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								1,019	1,017	1,015	1,011	1,008	1,003	0,998	0,992	0,986
20							1,039	1,039	1,035	1,033	1,029	1,024	1,019	1,013	1,006	1,001
33					1,068	1,066	1,064	1,063	1,058	1,055	1,050	1,045	1,039	1,033	1,026	1,019
50	1,110	1,107	1,105	1,102	1,100	1,098	1,095	1,092	1,087	1,082	1,076	1,071	1,064	1,057	1,050	1,043
67	1,138	1,135	1,132	1,129	1,126	1,123	1,120	1,117	1,111	1,105	1,099	1,092	1,086	1,079	1,072	1,064
80	1,157	1,154	1,150	1,147	1,144	1,141	1,137	1,134	1,127	1,122	1,115	1,108	1,101	1,094	1,087	1,079
95	1,174	1,170	1,167	1,163	1,159	1,156	1,153	1,149	1,142	1,136	1,130	1,123	1,116	1,109	1,102	1,094
100	1,179	1,175	1,172	1,168	1,165	1,161	1,158	1,154	1,147	1,141	1,134	1,127	1,120	1,113	1,106	1,099

Tab. 5.5e: Hustota směsi 70 hm. % MEG a 30 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								1,020	1,019	1,016	1,013	1,009	1,004	1,000	0,994	0,988
20							1,041	1,040	1,038	1,034	1,031	1,026	1,021	1,013	1,009	1,002
33					1,073	1,071	1,070	1,068	1,064	1,060	1,055	1,049	1,044	1,038	1,031	1,024
50	1,116	1,114	1,112	1,109	1,107	1,104	1,102	1,099	1,094	1,088	1,082	1,076	1,070	1,064	1,057	1,050
67	1,148	1,145	1,142	1,139	1,136	1,133	1,130	1,127	1,121	1,115	1,108	1,102	1,095	1,088	1,081	1,074
80	1,168	1,165	1,161	1,158	1,155	1,151	1,148	1,145	1,138	1,132	1,125	1,119	1,112	1,105	1,097	1,090
95	1,186	1,183	1,179	1,176	1,172	1,169	1,165	1,162	1,156	1,149	1,142	1,136	1,129	1,122	1,114	1,107
100	1,192	1,188	1,185	1,182	1,178	1,175	1,171	1,168	1,161	1,155	1,147	1,141	1,134	1,127	1,120	1,113

Tab. 5.5f: Hustota směsi 60 hm. % MEG a 40 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								1,022	1,020	1,018	1,014	1,010	1,006	1,001	0,995	0,989
20							1,044	1,043	1,041	1,037	1,034	1,029	1,024	1,019	1,013	1,006
33					1,077	1,075	1,073	1,072	1,068	1,064	1,059	1,054	1,048	1,042	1,036	1,029
50	1,125	1,121	1,118	1,115	1,113	1,111	1,108	1,106	1,101	1,095	1,089	1,083	1,077	1,071	1,064	1,057
67	1,157	1,154	1,151	1,148	1,145	1,142	1,139	1,136	1,130	1,124	1,118	1,112	1,104	1,098	1,091	1,083
80	1,179	1,175	1,172	1,169	1,165	1,162	1,159	1,156	1,150	1,143	1,136	1,130	1,123	1,116	1,109	1,101
95	1,199	1,195	1,192	1,189	1,186	1,182	1,179	1,175	1,169	1,163	1,156	1,149	1,142	1,135	1,128	1,121
100	1,205	1,202	1,199	1,196	1,193	1,189	1,186	1,182	1,175	1,168	1,162	1,155	1,148	1,141	1,134	1,127

Tab. 5.5g: Hustota směsi 50 hm. % MEG a 50 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								1,023	1,021	1,019	1,016	1,012	1,007	1,002	0,997	0,990
20							1,047	1,046	1,043	1,040	1,036	1,032	1,027	1,021	1,015	1,009
33					1,080	1,079	1,077	1,075	1,072	1,068	1,063	1,058	1,052	1,046	1,040	1,033
50	1,131	1,129	1,125	1,123	1,121	1,118	1,116	1,113	1,108	1,103	1,097	1,091	1,085	1,078	1,071	1,064
67	1,167	1,164	1,160	1,158	1,155	1,152	1,149	1,146	1,140	1,134	1,128	1,121	1,115	1,108	1,101	1,093
80	1,190	1,187	1,184	1,180	1,177	1,174	1,171	1,168	1,162	1,155	1,149	1,142	1,135	1,128	1,121	1,114
95	1,211	1,208	1,206	1,203	1,199	1,196	1,192	1,189	1,184	1,177	1,170	1,164	1,157	1,150	1,143	1,136
100	1,219	1,216	1,213	1,210	1,207	1,203	1,200	1,196	1,190	1,183	1,176	1,170	1,163	1,156	1,149	1,142

Tab. 5.5h: Hustota směsi 40 hm. % MEG a 60 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								1,024	1,023	1,021	1,017	1,013	1,009	1,004	0,998	0,992
20							1,051	1,050	1,048	1,044	1,040	1,036	1,031	1,024	1,019	1,013
33					1,086	1,085	1,083	1,081	1,078	1,073	1,068	1,063	1,058	1,052	1,046	1,039
50	1,138	1,136	1,134	1,131	1,129	1,127	1,124	1,122	1,117	1,111	1,105	1,099	1,093	1,087	1,080	1,073
67	1,176	1,173	1,170	1,167	1,164	1,161	1,158	1,155	1,150	1,144	1,137	1,131	1,124	1,117	1,111	1,103
80	1,201	1,198	1,195	1,192	1,188	1,185	1,182	1,179	1,171	1,166	1,160	1,153	1,147	1,140	1,133	1,126
95		1,222	1,219	1,216	1,213	1,209	1,206	1,203	1,197	1,191	1,184	1,177	1,171	1,164	1,157	1,150
100		1,230	1,227	1,224	1,221	1,218	1,214	1,211	1,204	1,198	1,191	1,185	1,178	1,171	1,164	1,157

Tab. 5.5i: Hustota směsi 30 hm. % MEG a 70 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich vodného roztoku a teplotě

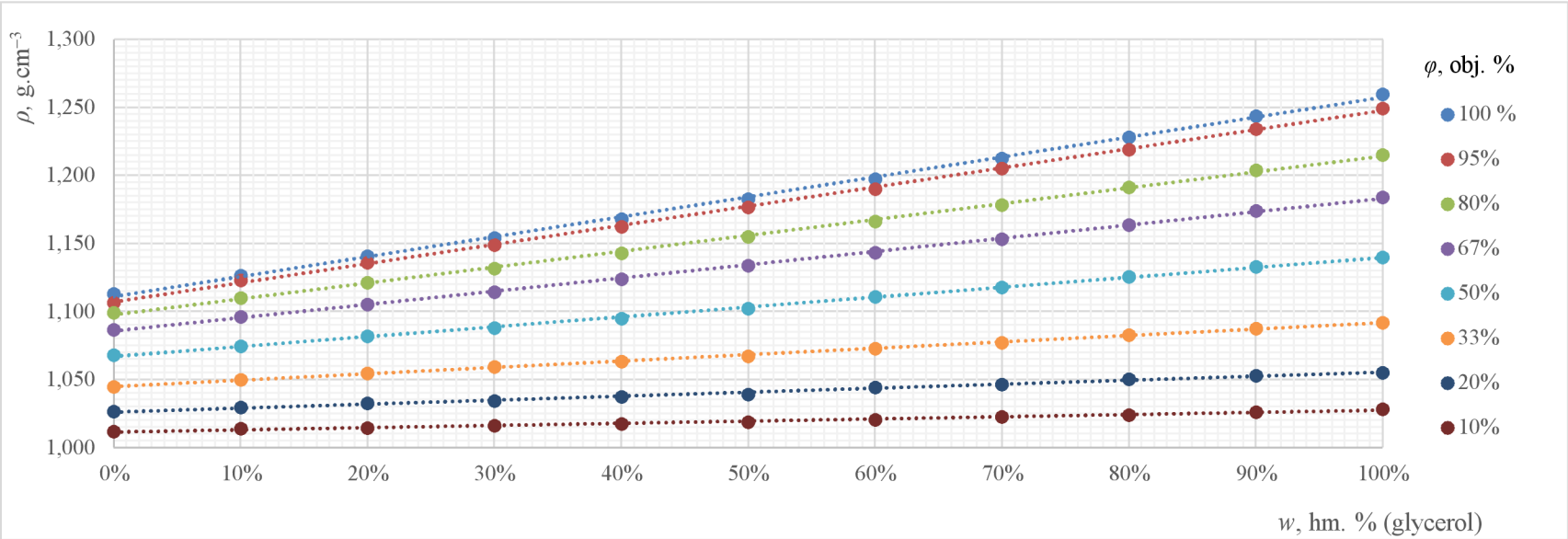
t (°C)	–35	–30	–25	–20	–15	–10	–5	0	10	20	30	40	50	60	70	80
φ (obj. %)	ρ (g.cm^{-3})															
10								1,026	1,025	1,023	1,019	1,016	1,011	1,006	1,000	0,994
20							1,053	1,052	1,050	1,047	1,043	1,038	1,033	1,028	1,022	1,015
33					1,090	1,088	1,087	1,085	1,082	1,077	1,073	1,068	1,062	1,056	1,050	1,043
50	1,145	1,143	1,140	1,138	1,135	1,133	1,130	1,128	1,124	1,118	1,112	1,107	1,100	1,094	1,087	1,080
67	1,186	1,183	1,179	1,177	1,174	1,171	1,168	1,165	1,160	1,154	1,147	1,141	1,135	1,128	1,121	1,114
80	1,212	1,210	1,207	1,204	1,200	1,197	1,194	1,191	1,185	1,179	1,172	1,166	1,159	1,152	1,146	1,138
95		1,237	1,234	1,230	1,227	1,224	1,221	1,218	1,212	1,205	1,199	1,192	1,186	1,179	1,172	1,165
100		1,245	1,242	1,239	1,235	1,232	1,229	1,226	1,219	1,213	1,206	1,200	1,193	1,187	1,180	1,173

Tab. 5.5j: Hustota směsi 20 hm. % MEG a 80 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								1,028	1,026	1,024	1,021	1,017	1,013	1,007	1,002	0,995
20							1,057	1,056	1,053	1,051	1,047	1,042	1,037	1,032	1,026	1,020
33					1,095	1,093	1,092	1,090	1,087	1,083	1,078	1,073	1,067	1,061	1,055	1,048
50	1,152	1,150	1,147	1,145	1,143	1,140	1,138	1,135	1,131	1,126	1,120	1,114	1,108	1,102	1,095	1,087
67	1,195	1,192	1,189	1,186	1,183	1,180	1,178	1,175	1,169	1,164	1,158	1,152	1,145	1,139	1,132	1,125
80	1,224	1,221	1,219	1,216	1,212	1,209	1,206	1,203	1,197	1,192	1,185	1,179	1,172	1,166	1,159	1,152
95		1,250	1,247	1,244	1,241	1,238	1,235	1,232	1,225	1,219	1,213	1,207	1,200	1,193	1,187	1,180
100			1,256	1,253	1,250	1,247	1,244	1,241	1,235	1,229	1,222	1,216	1,209	1,203	1,196	1,189

Tab. 5.5k: Hustota směsi 10 hm. % MEG a 90 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								1,030	1,028	1,026	1,023	1,019	1,014	1,009	1,003	0,997
20							1,060	1,059	1,056	1,053	1,049	1,045	1,040	1,034	1,028	1,022
33					1,100	1,098	1,097	1,095	1,091	1,088	1,083	1,078	1,073	1,067	1,061	1,054
50	1,159	1,157	1,154	1,152	1,150	1,148	1,145	1,143	1,137	1,133	1,128	1,122	1,116	1,110	1,103	1,096
67	1,205	1,202	1,199	1,196	1,193	1,190	1,188	1,185	1,179	1,174	1,168	1,162	1,156	1,149	1,143	1,136
80	1,236	1,233	1,231	1,228	1,225	1,222	1,219	1,215	1,209	1,204	1,198	1,192	1,185	1,179	1,172	1,165
95		1,268	1,262	1,259	1,256	1,253	1,250	1,247	1,240	1,234	1,228	1,222	1,216	1,209	1,202	1,195
100			1,272	1,269	1,266	1,263	1,259	1,256	1,250	1,244	1,238	1,231	1,225	1,218	1,212	1,205



Obr. 5.5: Závislost hustoty při 20 °C na koncentraci vodného roztoku pro různý obsah glycerolu ve směsi s MEG

Tab. 5.6: 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. 5.7: 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

5.1.5.1 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 přepočet k určení teploty tuhnutí nemrznoucí směsi. Pro posouzení volby lepšího fyzikální 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. 5.6 a 5.7 je vidět, že zatímco rozdíl hodnot indexu lomu vodného roztoku glycerolu vůči MEG činí v maximu (kupodivu ne ve 100%, ale u 95% vodného roztoku) 3,1 %, tak rozdíl hustot mezi týmiž 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 °C až 80 °C), tak pouze rozpětí 0 až 40 °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. 5.8 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 °C, resp. 5 °C až 45 °C).

Tab. 5.8: 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

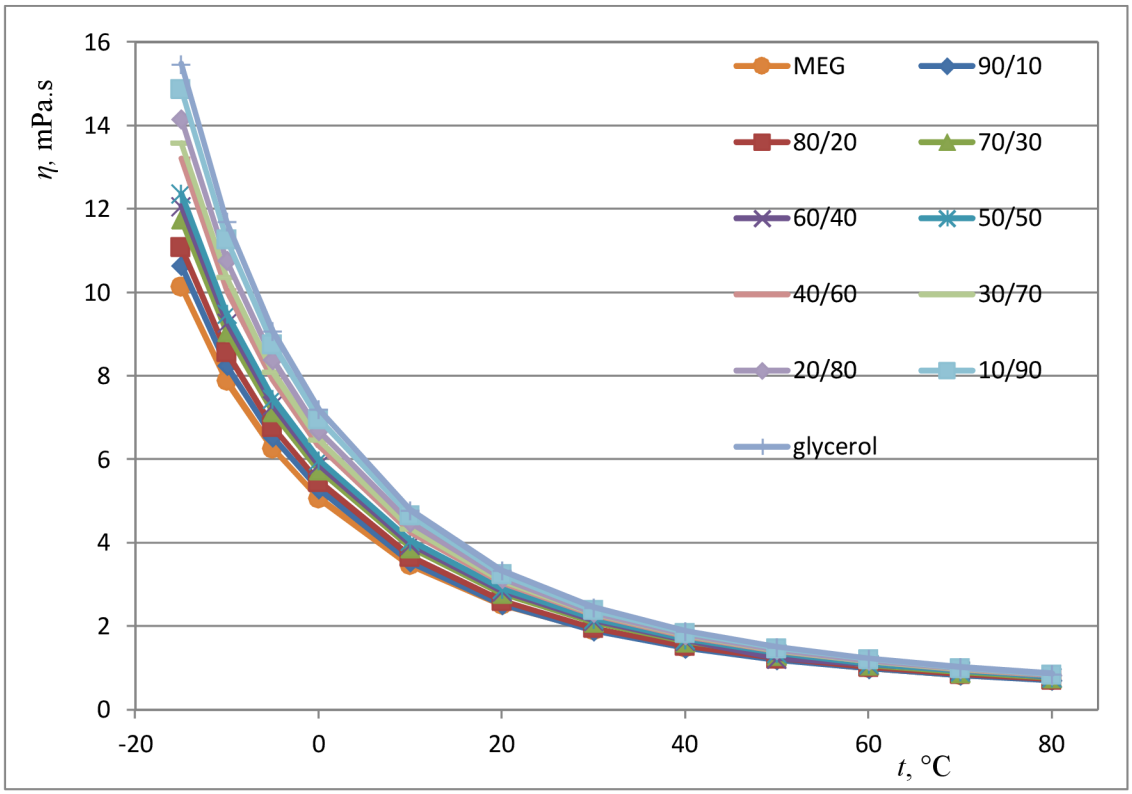
Z výše uvedených informací tedy jednoznačně vyplývá, že hustota je méně vhodná metoda pro provozní ověřování koncentrace nemrznoucích směsí vzhledem k výrazně vyšší závislosti její hodnoty na teplotě. A jak vyplývá z Tab. 5.6 a 5.7, je hustota ještě méně vhodná pro ověřování koncentrace směsných nemrznoucích 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).

5.1.6 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. 5.9a a 5.9b. jsou uvedeny naměřené hodnoty viskozity pro vodné roztoky čistého MEG a glycerolu v teplotním rozmezí –35 °C až 80 °C. V následujících Tab. 5.9c až Tab. 5.9k pak jsou hodnoty viskozity pro vodné roztoky směsí od poměru 9 : 1 MEG a glycerolu až po obrácený poměr 1 : 9 MEG a glycerolu. Políčka v těchto tabulkách, kdy hodnota teoretické viskozity je pod teplotou tuhnutí samotné směsi, jsou vyplněna šedivou barvou, několik okrajových hodnot viskozity nebylo kvůli obtížné reprodukovatelnosti a extrémně vysoké viskozitě hrozící poškozením přístroje změřeno a v tabulce jsou tato políčka podbarvena červeně (obě podobně jako u hustoty).

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. 5.6, kde je uvedena závislost viskozity na teplotě pro 33% vodný roztok všech testovaných směsí od 100 % ethylenglykolu a 0 % glycerolu po opačný poměr. Viskozita všech směsí se pohybuje v hranicích daných minimem – viskozita MEG, a maximem – viskozita glycerolu.



Obr. 5.6: Závislost viskozity na teplotě pro 33% vodný roztok s různým hmotnostním poměrem obsahu MEG ke glycerolu ve společné směsi

Tab. 5.9a: 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. 5.9b: 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

Tab. 5.9c: Viskozita směsi 90 hm. % MEG a 10 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								2,482	1,575	1,201	0,958	0,790	0,668	0,575	0,499	0,425
20							4,183	3,423	2,249	1,657	1,284	1,033	0,856	0,725	0,620	0,535
33					10,649	8,252	6,539	5,286	3,539	2,520	1,891	1,478	1,193	0,986	0,829	0,703
50	83,544	55,967	38,088	27,356	20,264	15,372	11,945	9,472	6,335	4,313	3,129	2,371	1,863	1,500	1,239	1,047
67	188,100	122,815	84,311	58,725	42,125	31,053	23,450	18,074	11,530	7,678	5,380	3,944	3,003	2,359	1,903	1,574
80	402,465	252,795	171,335	115,655	80,579	57,758	42,463	31,936	18,773	12,331	8,407	6,002	4,458	3,396	2,680	2,145
95	1012,300	614,985	413,110	260,951	180,920	131,620	89,314	65,023	36,761	22,544	14,677	10,063	7,208	5,357	4,117	3,231
100	1454,500	872,175	545,285	352,240	234,965	161,465	113,995	82,522	46,741	28,091	18,008	12,180	8,613	6,327	4,801	3,742

Tab. 5.9d: Viskozita směsi 80 hm. % MEG a 20 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								2,491	1,809	1,340	1,081	0,878	0,729	0,616	0,527	0,456
20							4,324	3,566	2,429	1,786	1,342	1,112	0,911	0,765	0,653	0,576
33					11,085	8,568	6,775	5,467	3,669	2,616	1,960	1,530	1,234	1,023	0,856	0,724
50	93,537	62,324	42,358	30,210	22,170	16,717	12,933	10,195	6,784	4,648	3,353	2,527	1,974	1,587	1,304	1,089
67	232,795	149,490	99,209	77,862	54,348	39,092	28,907	21,905	12,898	8,468	5,871	4,266	3,224	2,516	2,016	1,647
80	570,335	350,470	223,515	148,075	101,455	71,618	51,948	38,625	23,115	14,557	9,534	6,828	5,001	3,795	2,965	2,373
95	1768,100	1034,350	634,245	401,975	263,750	178,610	124,495	89,090	49,776	29,386	18,568	12,410	8,692	6,334	4,773	3,698
100	2626,950	1526,000	923,275	588,545	380,785	256,730	174,710	127,795	66,388	38,357	23,787	15,643	10,804	7,775	5,794	4,445

Tab. 5.9e: Viskozita směsi 70 hm. % MEG a 30 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								2,519	1,822	1,353	1,092	0,887	0,733	0,621	0,535	0,464
20							4,305	3,520	2,469	1,817	1,418	1,132	0,924	0,772	0,656	0,566
33					11,765	9,064	7,147	5,752	3,886	2,792	2,102	1,635	1,308	1,072	0,898	0,767
50	106,415	70,198	47,563	33,612	24,491	18,375	14,102	11,063	7,137	4,930	3,566	2,671	2,083	1,662	1,358	1,142
67	304,110	191,705	125,605	84,878	59,292	42,677	31,549	23,902	14,777	9,666	6,660	4,785	3,597	2,780	2,213	1,801
80	818,260	489,400	307,185	199,090	133,605	92,586	66,016	48,309	27,859	17,275	11,380	7,882	5,707	4,270	3,302	2,614
95	2998,650	1695,900	1012,000	624,290	398,725	263,190	179,270	125,515	67,826	38,969	23,975	15,665	10,750	7,684	5,697	4,358
100	4976,750	2805,650	1413,000	1007,800	631,770	409,455	273,630	188,115	95,903	53,435	32,062	20,438	13,735	9,645	7,032	5,299

Tab. 5.9f: Viskozita směsi 60 hm. % MEG a 40 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								2,526	1,828	1,358	1,094	0,889	0,738	0,625	0,538	0,467
20							4,376	3,580	2,516	1,846	1,442	1,149	0,939	0,784	0,668	0,578
33					12,075	9,282	7,304	5,869	3,967	2,847	2,139	1,661	1,233	1,088	0,956	0,778
50	120,440	78,659	52,693	36,922	26,690	19,896	15,179	11,838	7,602	5,217	3,754	2,803	2,176	1,734	1,430	1,190
67	399,095	245,705	157,380	104,570	71,948	51,071	37,282	27,931	16,804	10,817	7,378	5,247	3,911	3,027	2,374	1,917
80	1202,750	699,425	432,320	272,850	170,953	121,645	85,146	61,260	33,723	20,427	13,214	9,018	6,437	4,765	3,650	2,867
95	6343,175	2954,650	1746,200	1040,300	643,515	412,950	273,490	186,455	96,035	52,933	31,510	19,969	13,377	9,359	6,809	5,123
100	10406,000	5284,100	3137,150	1820,955	1107,700	694,800	450,300	300,835	143,745	76,513	44,123	27,236	17,792	12,209	8,717	6,453

Tab. 5.9g: Viskozita směsi 50 hm. % MEG a 50 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								2,544	1,845	1,364	1,104	0,898	0,745	0,631	0,543	0,473
20							4,415	3,631	2,551	1,870	1,457	1,161	0,948	0,791	0,673	0,581
33					12,376	9,493	7,458	5,986	4,057	2,905	2,183	1,696	1,362	1,106	0,925	0,785
50	144,885	92,907	60,670	42,089	30,138	22,253	16,866	13,079	8,257	5,620	4,018	2,986	2,312	1,840	1,498	1,261
67	548,605	329,055	203,935	132,970	89,885	62,827	45,215	33,419	19,522	12,376	8,334	5,872	4,334	3,302	2,597	2,092
80	1945,700	1096,800	643,990	396,035	253,530	168,155	115,195	81,254	44,070	25,907	16,345	10,931	7,689	5,616	4,246	3,313
95	9813,950	5131,450	3177,100	1825,500	1092,950	680,130	436,860	289,590	147,585	77,765	44,463	27,225	17,695	12,096	8,629	6,386
100	20584,500	10600,500	6063,500	3400,500	1986,500	1204,900	756,345	490,345	224,555	113,860	62,896	37,417	23,690	15,815	11,502	8,014

Tab. 5.9h: Viskozita směsi 40 hm. % MEG a 60 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								2,562	1,852	1,388	1,106	0,898	0,744	0,629	0,542	0,471
20							4,469	3,729	2,619	1,922	1,495	1,191	0,970	0,810	0,688	0,595
33					13,212	10,054	7,908	6,323	4,255	3,043	2,277	1,761	1,406	1,155	0,959	0,818
50	173,81	109,89	71,297	48,924	34,733	25,386	19,057	14,656	9,200	6,211	4,401	3,245	2,498	1,972	1,604	1,346
67	728,80	427,44	257,855	165,375	110,165	75,857	53,854	39,317	22,422	13,953	9,261	6,454	4,725	3,571	2,781	2,227
80	3008,05	1640,10	940,285	562,610	351,140	227,635	152,735	105,705	55,605	31,983	19,687	12,892	8,901	6,419	4,805	3,705
95		10804,50	5713,750	3178,800	1843,750	1110,850	692,845	447,855	214,745	108,175	59,564	35,390	22,414	14,985	10,492	7,636
100		22514,50	12514,500	6731,850	3782,550	2210,600	1340,250	840,385	360,415	173,370	91,520	52,338	32,037	20,779	14,188	10,080

Tab. 5.9i: Viskozita směsi 30 hm. % MEG a 70 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								2,578	1,868	1,392	1,118	0,908	0,752	0,637	0,549	0,479
20							4,634	3,779	2,641	1,940	1,508	1,201	0,979	0,817	0,695	0,598
33					13,590	10,364	8,100	6,471	4,348	3,099	2,315	1,791	1,427	1,167	0,975	0,831
50	196,175	122,94	75,933	53,747	37,796	27,476	20,505	15,698	9,954	6,644	4,678	3,427	2,628	2,069	1,673	1,382
67	986,275	569,19	337,625	212,425	138,690	93,977	65,706	47,313	27,058	16,476	10,735	7,381	5,335	3,994	3,093	2,453
80	4714,100	2494,60	1468,950	851,165	515,700	325,370	212,845	143,970	71,652	39,664	23,814	15,290	10,392	7,380	5,455	4,162
95		23392,50	11648,000	6193,600	3444,100	1999,800	1201,300	748,240	342,575	163,865	86,235	49,224	30,143	19,596	13,394	9,555
100		56332,50	26149,500	13534,500	7316,950	4120,700	2412,150	1464,100	606,285	275,710	138,495	75,820	44,737	28,121	18,642	12,952

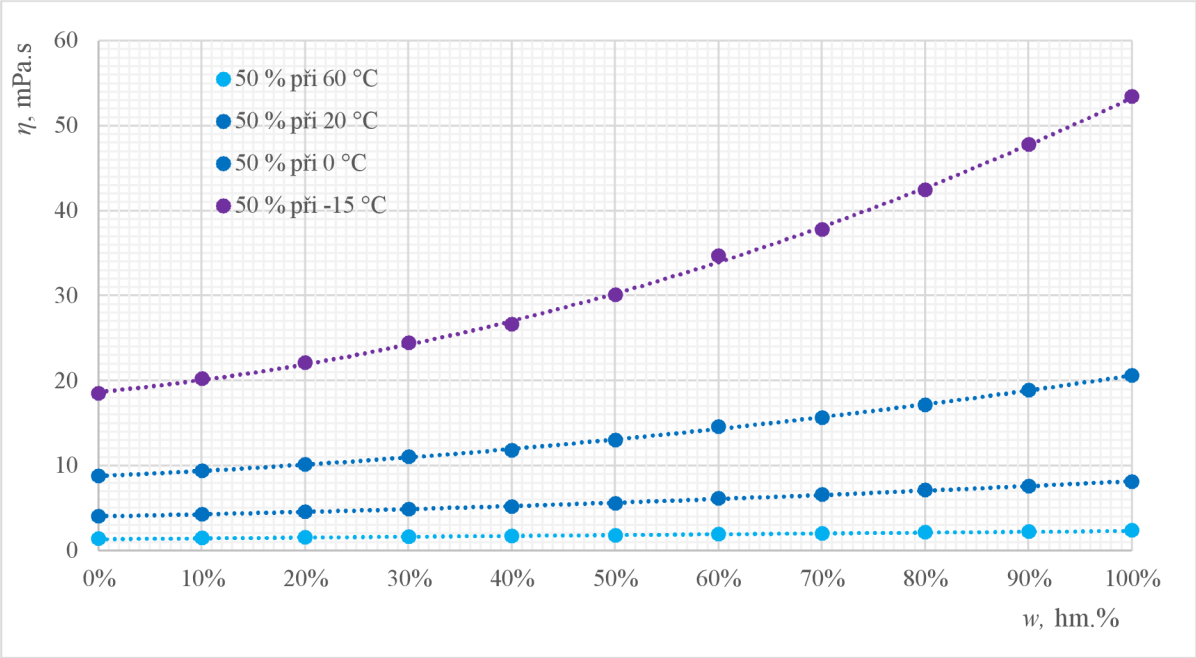
Tab. 5.9j: Viskozita směsi 20 hm. % MEG a 80 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich vodného roztoku a teplotě

t (°C)	–35	–30	–25	–20	–15	–10	–5	0	10	20	30	40	50	60	70	80
φ (obj. %)	η (mPa.s)															
10								2,597	1,770	1,330	1,065	0,870	0,728	0,645	0,535	0,464
20							4,715	3,874	2,652	1,937	1,496	1,194	0,979	0,820	0,699	0,619
33					14,161	10,766	8,392	6,687	4,493	3,151	2,333	1,803	1,442	1,182	0,989	0,837
50	230,06	142,56	90,748	61,035	42,506	30,597	22,680	17,227	10,933	7,155	4,968	3,629	2,765	2,181	1,770	1,463
67	1367,15	763,70	441,540	272,160	174,330	116,335	80,111	56,891	31,913	18,957	12,121	8,237	5,882	4,379	3,371	2,673
80	8256,40	4199,95	2297,550	1290,050	758,920	465,840	297,195	196,465	96,493	51,472	29,937	18,791	12,533	8,785	6,419	4,857
95		48694,00	23770,000	12112,000	6459,300	3593,850	2083,450	1253,950	512,365	232,920	117,310	64,881	38,743	24,666	16,571	11,646
100			58435,500	29049,500	14970,000	8100,750	4565,600	2674,600	1053,550	450,105	214,585	112,475	63,959	38,976	25,188	17,110

Tab. 5.9k: Viskozita směsi 10 hm. % MEG a 90 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								2,612	1,775	1,337	1,070	0,875	0,734	0,624	0,540	0,470
20							4,753	3,900	2,663	1,951	1,509	1,202	0,985	0,826	0,721	0,625
33					14,872	11,272	8,764	6,969	4,662	3,247	2,394	1,849	1,481	1,214	1,007	0,852
50	272,57	166,56	104,55	69,421	47,863	35,826	25,067	18,907	11,843	7,668	5,283	3,604	2,903	2,275	1,838	1,524
67	1952,00	1060,10	591,95	356,435	223,870	146,360	90,954	69,300	38,449	22,371	14,056	9,417	6,649	4,902	3,745	2,950
80	14592,50	7105,80	3854,90	2086,150	1186,150	705,365	437,175	281,530	131,515	67,246	37,921	23,175	15,127	10,425	7,500	5,603
95			53655,00	26138,500	13322,000	7108,150	3952,400	2293,700	877,460	375,685	178,435	94,308	54,154	33,360	21,796	14,958
100				70523,000	34772,500	18017,000	9718,800	5468,700	1914,550	762,225	342,250	170,445	92,722	54,430	34,066	22,511

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. 5.6 a Obr. 5.7. Viskozita 50% vodného roztoku ethylenglykolu je při teplotě –15 °C přibližně dvojnásobná oproti hodnotě při 0 °C a nulovém obsahu glycerolu. Při poměru 5 : 5 MEG a glycerol je pro tentýž vodný roztok při teplotě –15 °C viskozita již trojnásobná a pro samotný glycerol více jak pětinásobná oproti čistému MEG.



Obr. 5.7: 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 naředí sám, nejspíše 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 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. 5.9a a 5.9b. Poměr 5 : 5 MEG : GLY má při 0 °C v koncentrovaném stavu viskozitu 490 mPa.s, resp. 290 mPa.s (Tab. 5.9g), 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 naředění přímo u zákazníka.

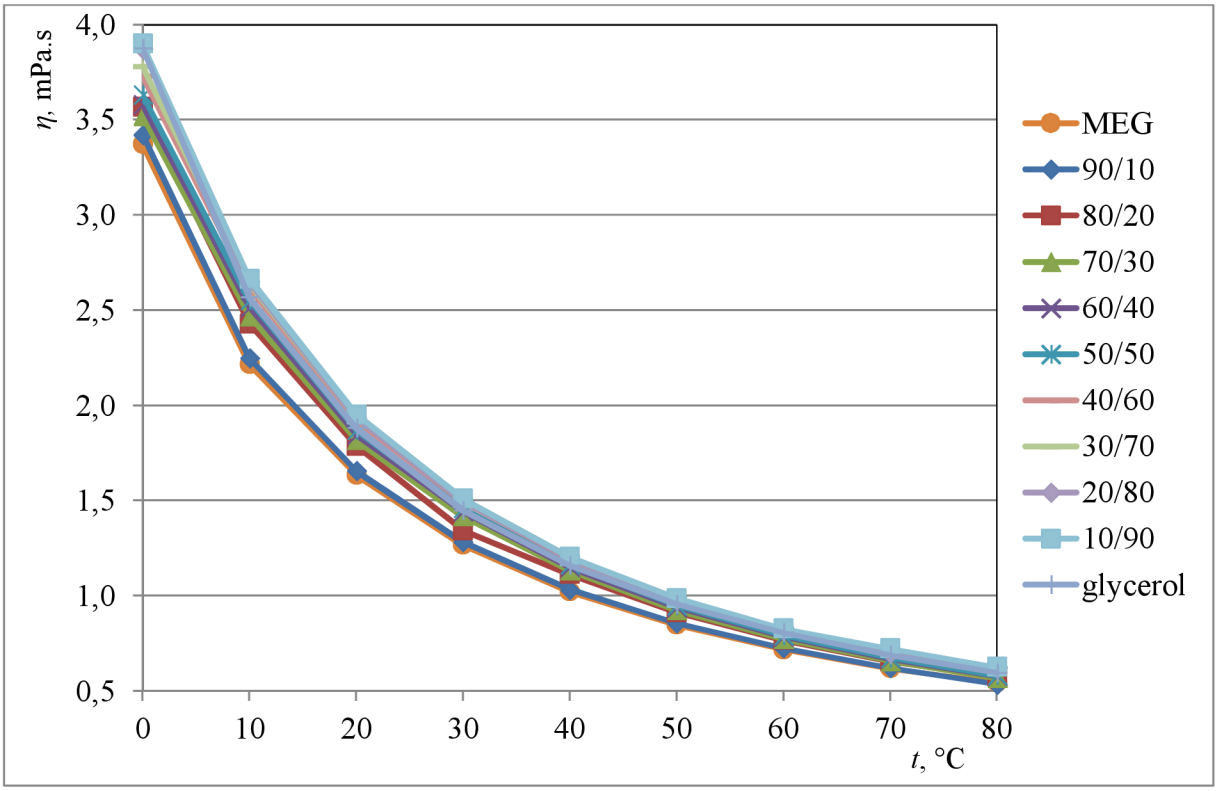
Druhý aspekt, který zvýšená viskozita směsi s glycerolem přináší je, jak již bylo zmíněno několikrát výše, samotná ekonomika provozu technologie, která nemrznoucí směs používá. Kromě ovlivnění tepelné kapacity a vodivosti (viz kap. 3.3.1.1.4) je to právě viskozita, která svou velikostí může značně prodražit 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. 5.9a a Tab. 5.9b) oproti stejné koncentraci MEG (12,69 ku 5,86 mPa.s), což by neznamenalo 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 nezámrznost. 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. 5.9a, 5.9d a 5.9f). 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 : glycerol omezeni nárůstem počáteční teploty krystalizace o více jak 2 °C oproti čistě glykolové směsi, u 20% roztoku pak poměrem 3 : 7, kdy je nezámrznost nižší než teplota –8 °C a mohla by ohrožovat v případě výkyvu chlazení odolnost zařízení proti mechanickému poškození mrazem (viz Tab. 5.2.a). 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

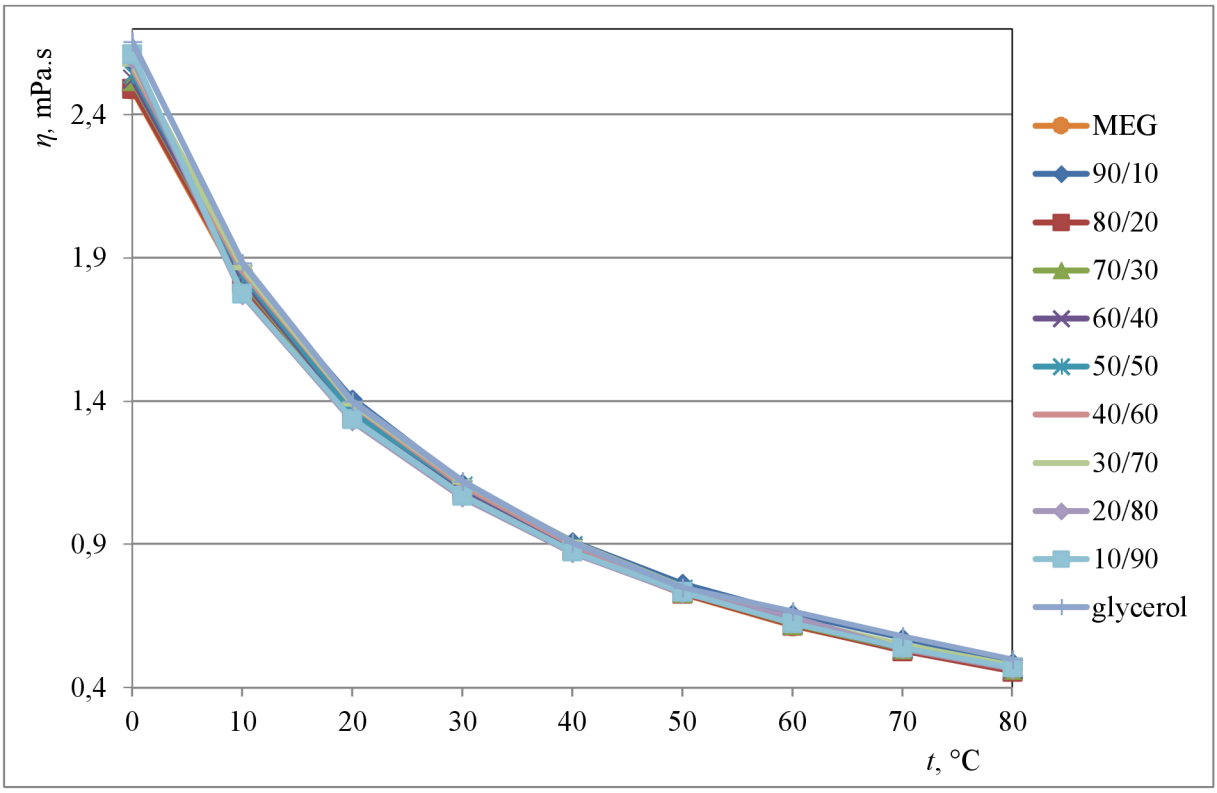
pouze zhoršením nemrznoucích vlastností. Naopak při použití nemrznoucí směsi v již předředěném stavu se lze záměnou MEG/glycerol dostat až na podíl 40 hm. % glycerolu pro teploty 10 °C i –5 °C a pro koncentraci 33% vodného roztoku. V případě použití pouze 20% nemrznoucí směsi se v jejím základu může vyskytovat až 70 hm. % glycerolu aniž bychom výrazně zhoršili tekutost směsi nebo dokonce odolnost proti tuhnutí – viz Obr. 5.8.



Obr. 5.8: Závislost viskozity na teplotě pro 20% vodný roztok s různým hmotnostním poměrem obsahu MEG ke glycerolu ve společné směsi

Ještě výraznější irelevantnost přítomnosti glycerolu ve směsi s MEG je zřejmá z Obr. 5.9, kde je uvedena závislost viskozity 10% vodných roztoků všech stanovovaných poměrů. Zobrazené křivky v podstatě splývají do jedné a drobné odchylky nastávají pouze vlivem nepřesnosti měření, kdy všechny hodnoty pro 10% a 20% vodné roztoky musely být stanoveny vícekrát než výše koncentrované vodné roztoky. Na druhou stranu použití 10% vodného roztoku není moc časté, neboť získaná teplota tuhnutí resp. počáteční teplota krystalizace může být maximálně –4 °C až –5 °C.

Navíc u takto ředěných roztoků nastává problém s přípravou z koncentrovaných roztoků, neboť ty jsou obvykle připravovány pro nejméně 33% koncentraci ve vodném roztoku. Nižší dávkování koncentrátu by již znamenalo značné podředění inhibitorů koroze [82]. A naopak příprava koncentrátu nemrznoucích směsí s dostatečnou přítomností inhibitorů koroze pro ředění na 10 nebo 20% vodné roztoky není možná z důvodů omezení rozpustnosti některých korozních inhibitorů ve vícesytných alkoholech a stejně tak hrozby toho, že při použití směsí nad 50% vodný roztok by mírně vyšší koncentrace inhibitorů než je optimální mohla paradoxně znamenat zhoršení korozní odolnosti takové směsi.



Obr. 5.9: Závislost viskozity na teplotě pro 10% vodný roztok s různým hmotnostním poměrem obsahu MEG ku glycerolu ve společné směsi

5.1.7 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 a české firmy Technoservis MT, které jsou cíleny pro automobilový průmysl. Jejich základní složení je uvedeno v kap. 4.1. Použité dávkování vycházelo z doporučeného rozmezí koncentrace daného výrobci 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 koncentrátu nemrznoucí směsi (jakéhokoliv poměru MEG : GLY) jsou rozpustné tolyltriazol a benzotriazol – inhibitory (levnější imidazol [112] je normou VW TL 774 zakázaný) 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. 5.10a 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.

Tab. 5.10a: Korozní zkouška vybraných směsí dle ASTM D1384 s inhibitorem Cemkor C33

Δm (mg)	limit[a]	vzorek 0[b]	vzorek 1[c]	vzorek 2[d]
Měď	10	0,1	0,7	1,3
Pájka	30	1,0	–3,6	–1,8
Mosaz	10	0,1	0,5	0,9
Ocel	10	–1,7	0,6	1,6
Litina	10	–0,8	0,8	2,0
Silumin	30	0,2	5,3	–0,3

[a]Limit – limitní hodnoty dle normy ASTM D 3306 [88],
[b]Vzorek 0 – 90 hm. % MEG, 0 hm. % glycerin, 8,0 hm. % Cemkor C33, zbytek voda,
[c]Vzorek 1 – 60 hm. % MEG, 30 hm. % glycerin, 6,5 hm. % Cemkor C33, zbytek voda,
[d]Vzorek 2 – 60 hm. % MEG, 30 hm. % glycerin, 6,9 hm. % Cemkor C33, zbytek voda.

V Tab. 5.10b jsou uvedeny korozní úbytky pro vybrané směsi MEG s glycerinem a různým obsahem organických inhibitorů Cemkor, které nesmí dle normy VW TL 774 typ F [52] obsahovat žádné aminy, dusitany, borax, fosfáty, molybdenany, imidazol ani křemičitany. Cemkor WG, který má plnit normu TL 774 typ G, naopak obsahovat silikáty musí.

Tab. 5.10b: Korozní úbytky vybraných směsí dle ASTM D1384 s org. inhibitory Cemkor

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

[a]Limit – limitní hodnoty dle normy ASTM D 3306 [88],
[b]Vzorek 3 – 60 hm. % MEG, 30 hm. % glycerin, 6,9 hm. % Cemkor F70, zbytek voda,
[c]Vzorek 4 – 60 hm. % MEG, 30 hm. % glycerin, 7,5 hm. % Cemkor F70, zbytek voda,
[d]Vzorek 5 – 60 hm. % MEG, 30 hm. % glycerin, 9,6 hm. % Cemkor WG, zbytek voda.

Tab. 5.10c: Korozní úbytky vybraných směsí dle ASTM D1384 s org. inhibitory A3K/F

Δm (mg)	limit[a]	vzorek 6[b]	vzorek 7[c]
Měď	10	0,2	1,3
Pájka	30	–25,5	–18,9
Mosaz	10	0,2	0,3
Ocel	10	1,5	–16,1
Litina	10	3,2	–58
Silumin	30	–18,5	9,8

[a]Limit – limitní hodnoty dle normy ASTM D 3306 [88],
[b]Vzorek 6 – 65 hm. % MEG, 30 hm. % glycerin, 3,5 hm. % A3K/F, zbytek voda,
[c]Vzorek 7 – 65 hm. % MEG, 30 hm. % glycerin, 4,0 hm. % A3K/F, zbytek voda.

V Tab. 5.10c jsou pak uvedeny korozní úbytky pro vybrané směsi ethylenglykolu s glycerinem a různým obsahem organického inhibitoru A3K/F, které nesmí dle normy VW TL 774 F [52] obsahovat žádné aminy, dusitany, borax, fosfáty, molybdenany, imidazol ani křemičitany.

K uvedeným korozním zkouškám, které dle normy ASTM D3306 probíhají po dobu 14 dnů, je nutné poznamenat to, že se musí zároveň testovat tři identické vzorky najednou, kvůli eliminaci chyby. To samozřejmě značně omezuje počet získatelných výsledků v čase.

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). Překročení povolených limitů uvedených v normě ASTM D3306 bylo zaznamenáno pouze u inhibiční směsi A3K/F v koncentraci 4 hm. % ve směsi. Jak se později ukázalo po konzultaci s dodavatelem, šlo o vadnou výrobní šarži, čemuž i napovídají vyhovující hodnoty pro nižší dávkování 3,5 hm. %.

5.1.8 Tepelná vodivost

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 Conductivty 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 λ = 0,391 $W.m^{-1}.K^{-1}$ s průměrnou chybou měření 0,4 %. Protokol z měření je uveden v příloze G. Hodnota byla stanovena při teplotě 24,4 °C a souběžně s ní byla naměřena na stejném zařízení i hodnota tepelné efuzivity (jímavosti) e = 1149 $W.s^{1/2}.m^{-2}.K^{-1}$. Tato hodnota je důležitá pro dopočet měrné tepelné kapacity (viz rovnice (2)). Hustota vzorku byla 1083 $kg.m^{-3}$.

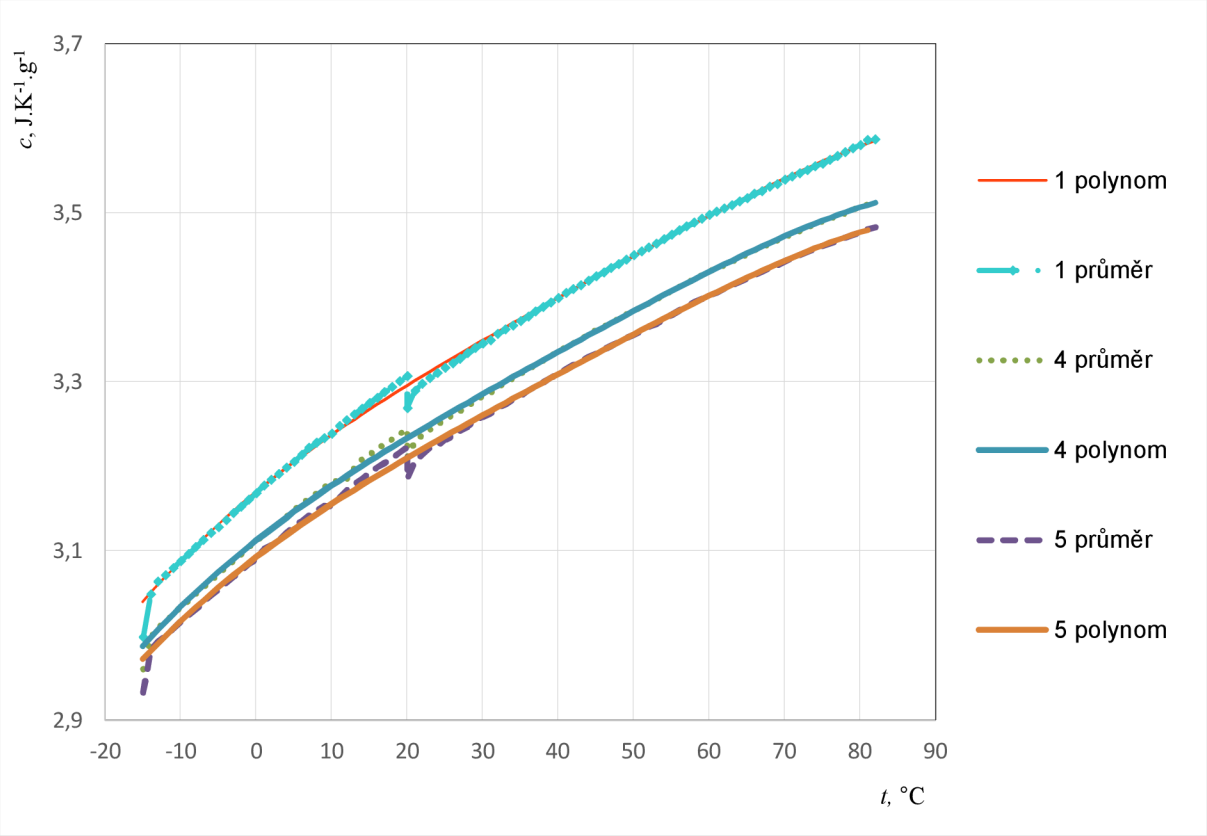
$$c = e \,.\, \lambda^{-1} .\, \rho^{-1} \qquad (2)$$

kde c – měrná tepelná kapacita ($J.kg^{-1}.K^{-1}$), λ – tepelná vodivost ($W.m^{-1}.K^{-1}$), e – tepelná efuzivita ($W.s^{1/2}.m^{-2}.K^{-1}$), ρ – hustota ($kg.m^{-3}$)

Hodnota měrné tepelné kapacity téhož vzorku tak činila c_{24} = 3117 $J.kg^{-1}.K^{-1}$. Z těchto naměřených 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 Tab. 3.2, kde jsou uvedeny hodnoty pro neředěné čisté alkoholy (MEG a GLY) a vodu. Dopočtená hodnota měrné tepelné kapacity z naměřené hodnoty tepelné vodivosti, tepelné efuzivity a hustoty je také v souladu s očekávanou hodnotou pro přibližně 50% vodný roztok čistého MEG nebo GLY uvedenou na Obr. 3.9. Drobné rozdíly je možné připsat odlišné teplotě měření 24,4 °C od hodnoty teoretických dat (MEG při 15,6 °C, glycerol při 1,7 °C).

5.1.9 Tepelná kapacita

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. Celé měření je uvedeno v příloze H. Na Obr. 5.10 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 $J.K^{-1}.g^{-1}$).



Obr. 5.10: 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)

5.1.10 Legislativní zařazení navrhovaných směsí

Jak popisuje kapitola 3.3.1.3.1 a Tab. 3.7 je nebezpečnost výsledné nemrznoucí směsi dána pouze typem použitého vícesytného alkoholu. I přestože mají samotné inhibitory koroze větší nebezpečnost pro zdraví a životní prostředí (Tab. 3.10a a 3.10b) než glykoly, nemůže se vzhledem k jejich maximálně několika procentnímu dávkování tato škodlivost na finálním složení směsí projevit. Jediný v této práci používaný glykol, který má nebezpečné vlastnosti je ethan-1,2-diol. Jeho použití indikuje výslednému roztoku přiřazení dvou H vět: 302 a 373 [36, 37]. Věta H373 popisující chronickou škodlivost a jí příslušný symbol pro poškození cílových orgánů se musí přiřazovat pro směsi obsahující min. 10 hm. % MEG vždy. Riziková věta pro akutní toxicitu požitím – H302, signální slovo „Varování“ a symbol obsahující vykřičník, se používají podle hodnoty ATE [36, 37], která se dle literatury (bezpečnostních listů [např. 27]) mírně liší. Dle pro autora dostupných informací se hodnota ATE pro MEG pohybuje mezi hodnotami 526–544 $mg.kg^{-1}$ [27, 31, 61]. Pro zařazení do IV. kategorie akutní toxicity (H302) je nutné, aby se výsledné ATE (po sečtení ATE všech nebezpečných složek násobeným jejich hmotnostního zastoupením) směsi nacházelo mezi 300 až 2000 $mg.kg^{-1}$ [36]. To znamená, že směs obsahující 100% MEG je tak nutné naředit přibližně 3,68 krát, abychom se vyhnuli větě H302 a jí příslušnému označení. Ve výsledku je tedy vhodné mít koncentraci pod 27 hm. % MEG.

Z navrhovaných koncentrátů (kap. 5.1.6) směsí MEG a glycerol, které si zředí zákazník sám, se tak nevyhneme žádnému symbolu nebezpečnosti. Po naředění vodou anebo pořídí-li si uživatel již předředěnou směs je situace mnohem příznivější. Pomineme-li velmi výjimečné vodné roztoky 10%, je u koncentrací 20% nutné použít pouze jediný symbol nebezpečnosti a větu H373 jen pro poměry 5 : 5 MEG a GLY a vyšší zastoupení ethan-1,2-diolu. Pro 33% vodné roztoky je nutná věta H373 pro směsi MEG a GLY tam, kde je více jak 30 hm. % ethylenglykolu. Druhá věta H302 pak náleží 33% směsi nemrznoucí kapaliny od poměru 8 : 2 MEG : GLY a více glykolu. Posledním vodným roztokem, pro který má příměs glycerolu legislativní význam, je ještě 50% koncentrace nemrznoucí směsi. Tam je nutná věta H373 pro poměry od 10 : 0 až 2 : 8 MEG : GLY. Dříve jediné povinné označení pro MEG – zdraví škodlivý při požití (H302) je nutné 50% vodnému roztoku přiřadit pro poměr 6 : 4 a více MEG ve směsi s glycerolem.

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.

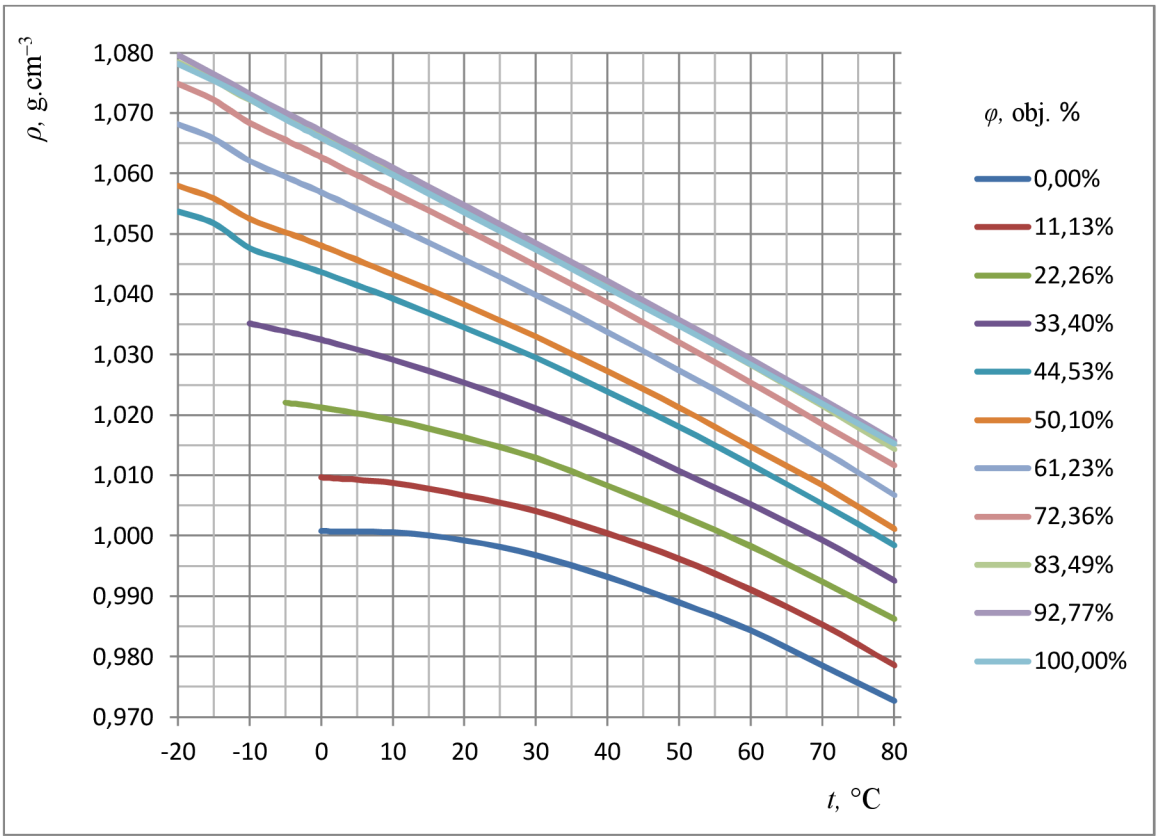
Stanovené hodnoty teploty varu, teploty vzplanutí a teploty tuhnutí pro PDO a jeho vodné roztoky jsou uvedeny v Tab. 5.11. Odpovídají tabelovaným hodnotám a nejsou zde proto dále komentovány. 100% roztok dosahuje teploty varu při 214 °C. 60% vodný roztok pak tuhne při teplotě –43 °C, nižší hodnoty nebyly 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.

Tab. 5.11: Teplota varu, teplota vzplanutí a teplota tuhnutí propan-1,3-diolu v závislosti na koncentraci vodného roztoku

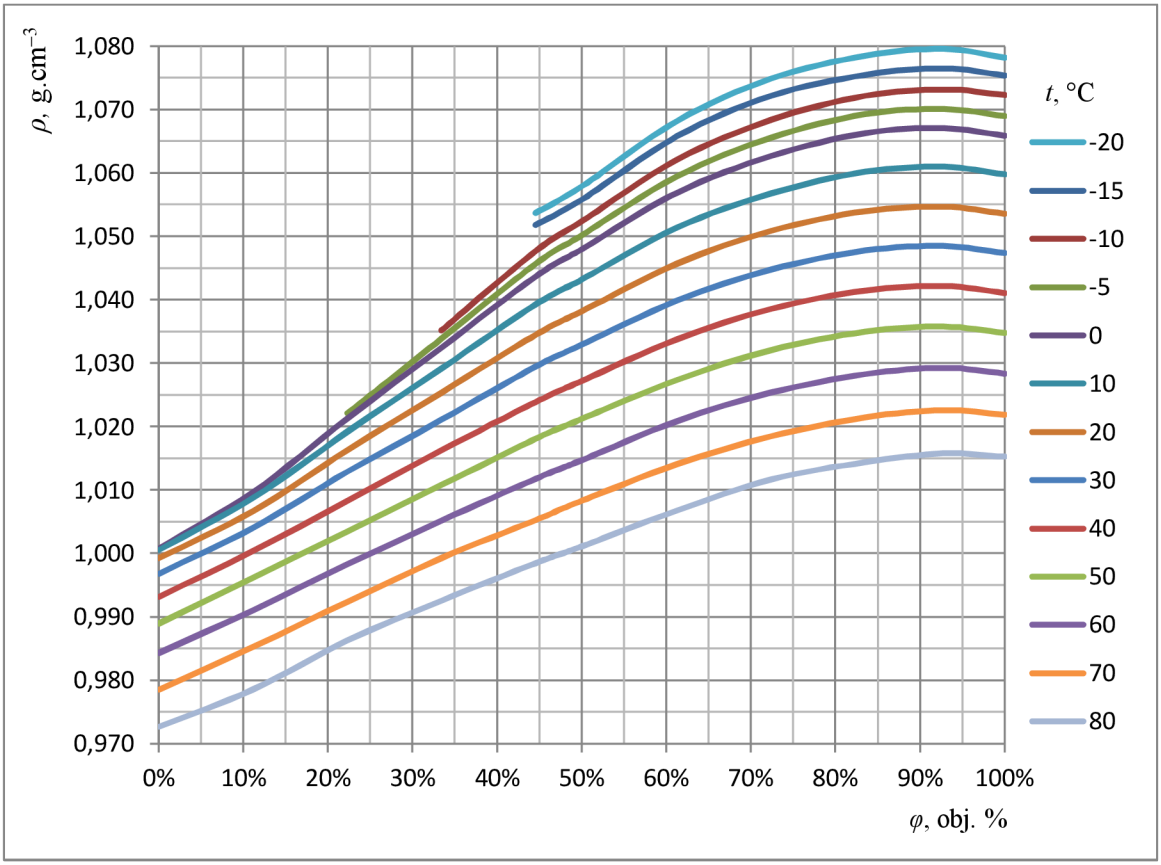
φ (obj. %)	t_{var} (°C)	t_{vzp} (°C)	t_T (°C)
0,00	100	nestanoveno	0,0
11,13	101	nestanoveno	–4,5
22,26	102	nestanoveno	–7,0
33,40	103	nestanoveno	–15,0
44,53	106	nestanoveno	–24,0
50,10	106	nestanoveno	–29,0
61,23	110	–	–43,0
72,36	116	–	nestanoveno
83,49	124	–	nestanoveno
92,77	143	–	nestanoveno
100,00	214	143,5	nestanoveno

5.2.1 Hustota

Naměřené hodnoty hustoty uvedené na Obr. 5.11a a 5.11b, resp. v Tab. 5.12 vykazují podobnou závislost jako u běžně používaného propylenglykolu. 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. U MPG je pak tato anomálie ještě výraznější. Toto atypické chování tak znemožňuje u obou glykolů posuzovat jejich koncentraci pomocí hustoměru u vyšších koncentrací, což je v automobilové praxi velice běžný jev. Naštěstí používání roztoků glykolů nad 70 % není z důvodů nevýhodných teplosměnných vlastností příliš běžné.



Obr. 5.11a: Závislost hustoty PDO na teplotě pro různé objemové koncentrace



Obr. 5.11b: Závislost hustoty PDO na koncentraci vodného roztoku pro různé teploty

Tab. 5.12: 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. 5.13: 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

5.2.2 Index lomu

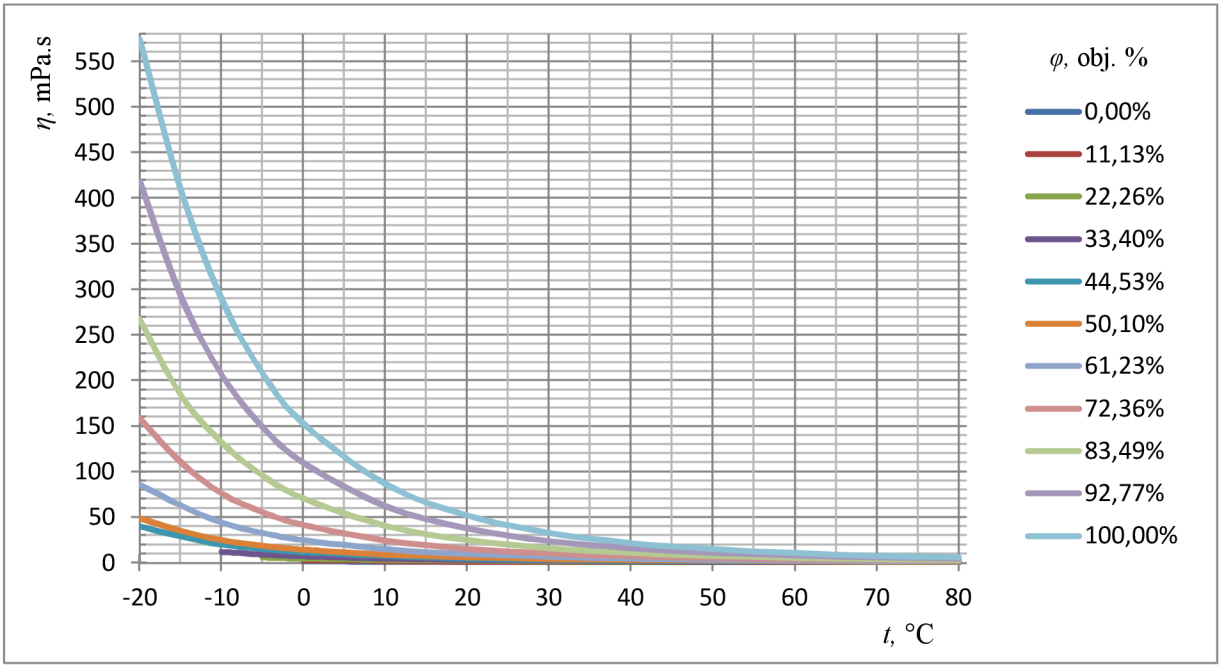
Oproti anomálii v závislosti hustoty pro vodné roztoky PDO je chování jeho indexu lomu lineární, a jak ukazují naměřené hodnoty v Tab. 5.14, je koncentrace tohoto alkoholu pomocí refraktometru velmi snadno ověřitelná. Navíc teplota ovlivňuje indexu lomu PDO velmi málo, takže provozní refraktometr nemusí být vybaven ani teplotní kompenzací pro měření prováděné v provozu při teplotách 5–45 °C.

Tab. 5.14: Hodnoty indexu lomu PDO na koncentraci vodného roztoku pro různé teploty

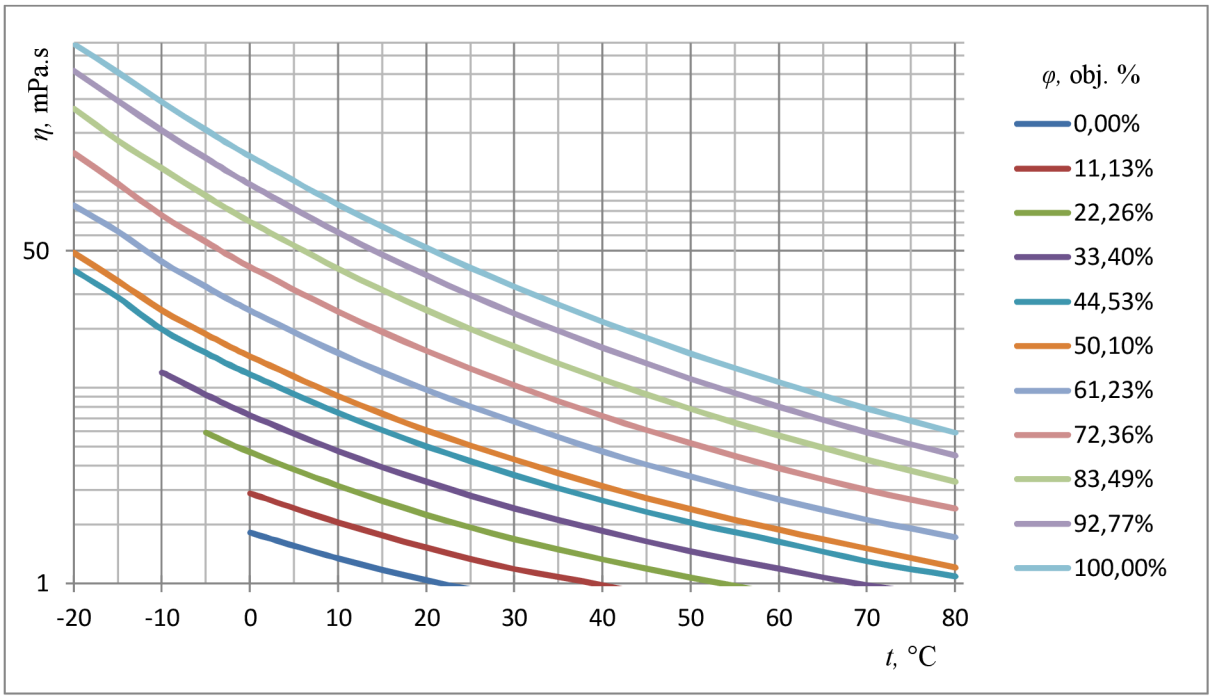
t (°C)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
φ (obj. %)	*n* (–)								
11,13	1,3466	1,3462	1,3457	1,3452	1,3446	1,3440	1,3434	1,3426	1,3418
22,26	1,3599	1,3592	1,3586	1,3579	1,3572	1,3564	1,3558	1,3550	1,3541
33,40	1,3740	1,3729	1,3719	1,3710	1,3702	1,3693	1,3684	1,3676	1,3668
44,53	1,3866	1,3856	1,3845	1,3835	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

5.2.3 Viskozita

Nejvýznamnější hodnotou pro posouzení využití alkoholu jako potencionální teplonosné kapaliny je jeho viskozita (a tepelná kapacita/vodivost). Viskozita byla stanovována od teploty –20 °C (nebo teploty tuhnutí příslušného roztoku glykolu) až do 80 °C.



Obr. 5.12a: Závislost viskozity PDO na teplotě pro různé koncentrace v lineárním měřítku



Obr. 5.12b: Závislost viskozity PDO na teplotě pro různé koncentrace vodného roztoku v semilogaritmickém měřítku

Ze závislostí viskozity PDO na koncentraci vodného roztoku (viz Tab. 5.13, Obr. 5.12a a Obr. 5.12b) je zřejmé, že hodnoty jsou podobné jak teoretickým literárním hodnotám pro MPG (např. [24]), tak těm naměřeným později pro MPG na přístroji Anton Paar (Tab. 5.27a). 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). 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 – ethan-1,2-diolu. 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 5.2b). 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 nezámrzností. Hlavním vodítkem pro využití tohoto alkoholu by však stejně byla celková cena náplně. A i kdyby nebyla potřeba vyšší koncentrace PDO pro dosažení stejné teploty tuhnutí, jeho vysokou cenu (Tab 3.9.) by žádný investor stavby nikdy nezaplatil a raději by nechal v provozu výkonnější čerpadlo s dražší provozními náklady na lehce viskóznější směs.

5.2.4 Korozní zkouška

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 Tab. 5.15 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.

Tab. 5.15: 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

[a]Limit – limitní hodnoty dle normy ASTM D 3306 [88].
[b]Vzorek 10 – 60 hm. % PDO, 30 hm. % glycerin, 7,0 hm. % Cemkor C33, zbytek voda.

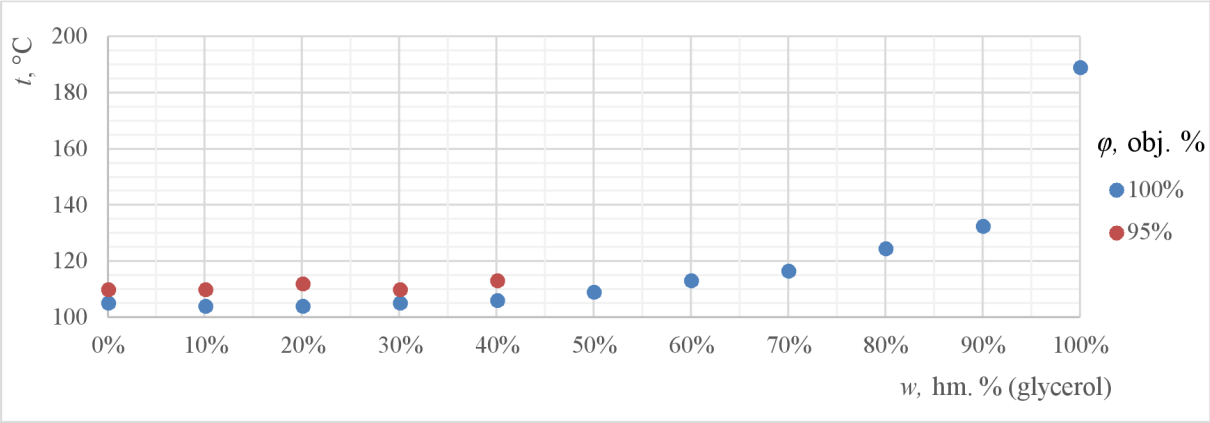
5.2.5 Zhodnocení potencionálního využití propan-1,3diolu

Zejména z hodnot viskozity je zřejmé, že z obou polohových izomerů propylenglykolu je PDO 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). Nic na tomto faktu nemění ani to, že tento vícesytný alkohol má již vlastní normu pro složení chladicích kapalin automobilů [113] a z hlediska viskozity je nejlepším nejedovatým vícesytným alkoholem vůbec (ve srovnání s PDO, MPG a glycerolem).

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

5.3.1 Teplota vzplanutí

Provedené měření (viz Obr. 5.13) 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.



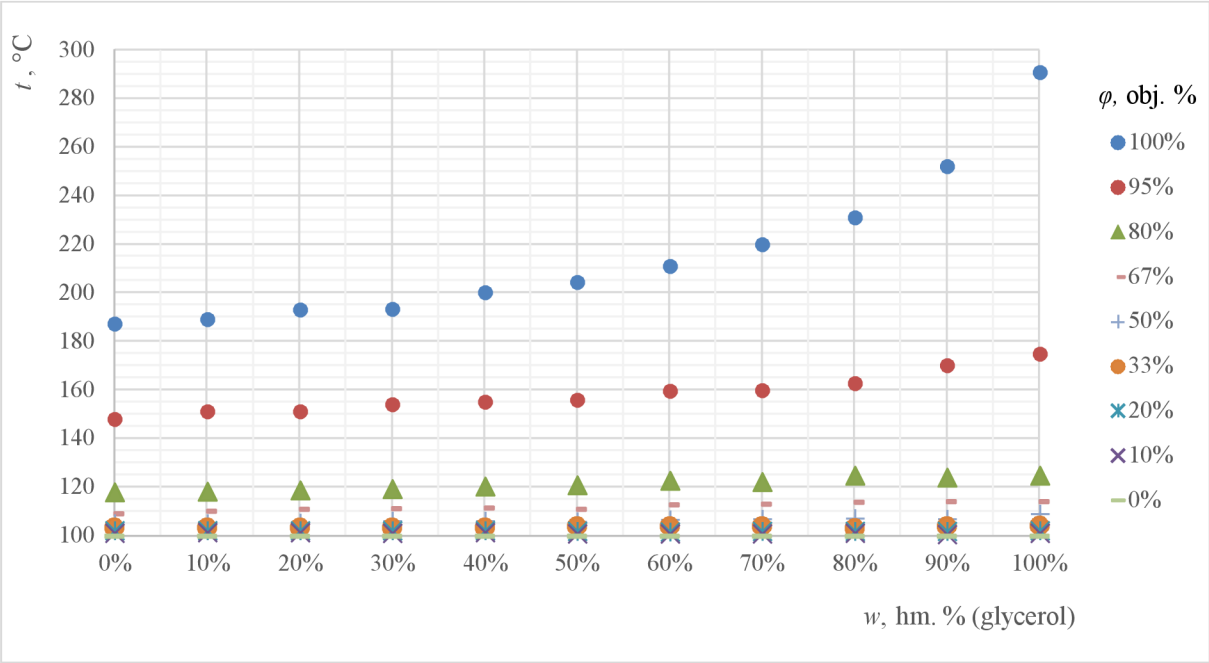
Obr. 5.13: Závislost teploty vzplanutí na obsahu glycerolu ve směsi s MPG a koncentraci vodného roztoku

Pro prodej již předředěných 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.

5.3.2 Teplota varu

V Obr. 5.14 a v Tab. 5.16 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 a pro jejich vodné roztoky v Obr. 3.8. Podobně jako u směsí MEG + glycerol je možné z dat vypozorovat, 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. Rozdíl je také u koncentrovanějších roztoků o několik stupňů vyšší než u obdobných směsí MEG a glycerol, avšak toto zjištění nemá praktický význam, neboť voda v minimálně 40% koncentraci je v nemrznoucích směsích při aplikaci do systému nezbytná, i v okruzích solárních kolektorů, kde nachází většina kapalin na bázi MPG spíše uplatnění [22].



Obr. 5.14: Závislost teploty varu na obsahu glycerolu ve směsi s MPG a koncentraci vodného roztoku

5.3.3 Teplota tuhnutí a počáteční teplota krystalizace

Hodnoty počáteční teploty krystalizace pro různé poměry směsí MPG s glycerolem jsou uvedeny v Tab. 5.17. 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 zaznamenatelná 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 směsí MEG + glycerol, sledována. Nicméně celkově lze z Tab. 5.17 shledat, že přítomnost glycerolu ve směsi s MPG je zaznamenatelná s vlivem na nemrznoucí vlastnosti od poměru MPG : GLY 7 : 3, s dalším významnějším negativním projevem až od poměru 2 : 8.

Tab. 5.16: 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_{var} (°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. 5.17: 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_k (°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

5.3.4 Index lomu

Jak již bylo uvedeno u směsí glycerol + MEG, index lomu je důležitý pouze z důvodů provozní kontroly koncentrace nemrznoucí směsi a omezeně dostupných informací o kalibraci stupnic v běžně prodávaných refraktometrech.

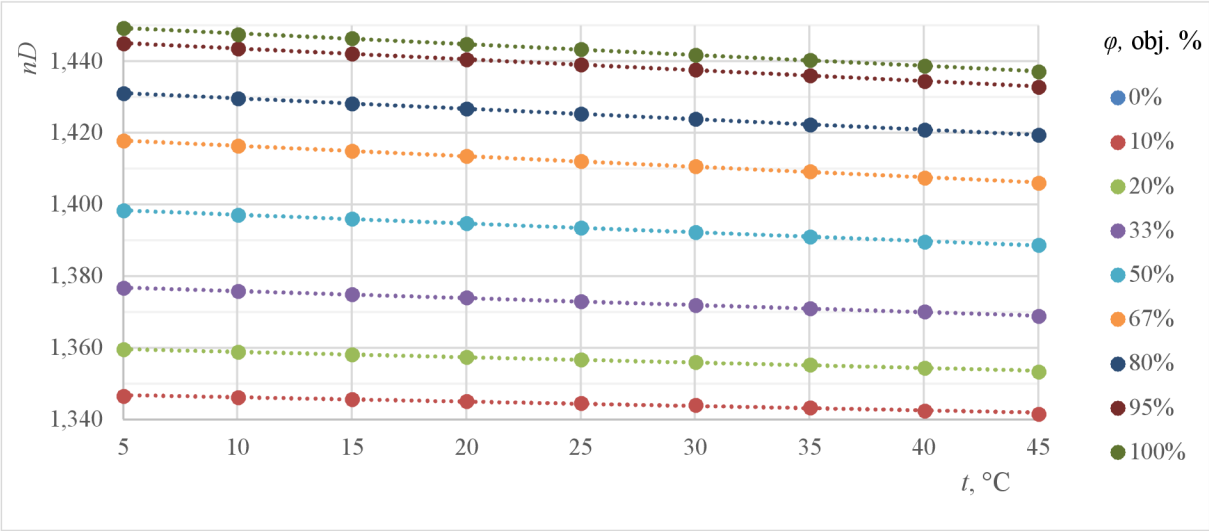
V Tab. 5.19a až 5.19d jsou uvedeny naměřené hodnoty indexu lomu pro 10 až 40% obsah glycerolu ve směsi s MPG. Se vzrůstajícím obsahem nemrznoucí složky ve vodném roztoku a s klesající teplotou roste její index lomu. Závislosti pro jednotlivé koncentrace vodných roztoků mají lineární průběh (viz Obr 5.15), s rostoucím obsahem nemrznoucí složky také roste strmost přímky.

Vyhodnocení indexu lomu je opět z praktického hlediska nejdůležitější v rozmezí koncentrace 20 až 67 % vodného roztoku. Z hodnot uvedených v Tab. 5.19a až 5.19d vztažených k závislosti indexu lomu čistého MPG (Tab. 5.14) je zřejmé, že procentuální nárůst indexu lomu je velmi malý. Přídavkem 10 % glycerolu naroste 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.

Srovnáním hodnot pro větší obsahy glycerolu – Tab. 5.19e a 5.19f s Tab. 5.18 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. V Tab. 5.19f až 5.19i jsou dále uvedeny ostatní naměřené hodnoty indexu lomu pro nejvyšší koncentrace glycerolu ve vzájemné směsi s MPG. 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. 5.20, 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).

Tab. 5.18: Index lomu propan-1,2-diolu 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



Obr. 5.15: Závislost indexu lomu při 30% obsahu glycerolu ve směsi s MPG na koncentraci vodného roztoku a teplotě

Tab. 5.19a: Index lomu směsi MPG : glycerol 9 : 1 v závislosti na koncentraci vodného roztoku a teplotě

t (°C)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
φ (obj. %)	*n* (–)								
10	1,3461	1,3457	1,3452	1,3446	1,3441	1,3434	1,3427	1,3419	1,3411
20	1,3584	1,3578	1,3571	1,3564	1,3557	1,3549	1,3542	1,3533	1,3523
33	1,3746	1,3737	1,3728	1,3718	1,3707	1,3696	1,3684	1,3673	1,3663
50	1,3959	1,3945	1,3945	1,3918	1,3905	1,3892	1,3878	1,3867	1,3855
67	1,4136	1,4122	1,4122	1,4091	1,4075	1,4060	1,4046	1,4030	1,4015
80	1,4260	1,4245	1,4229	1,4213	1,4198	1,4182	1,4166	1,4150	1,4134
95	1,4380	1,4364	1,4349	1,4333	1,4318	1,4302	1,4286	1,4269	1,4253
100	1,4416	1,4400	1,4385	1,4369	1,4353	1,4337	1,4321	1,4305	1,4288

Tab. 5.19b: Index lomu směsi MPG : glycerol 8 : 2 v závislosti na koncentraci vodného roztoku a teplotě

t (°C)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
φ (obj. %)	*n* (–)								
10	1,3466	1,3461	1,3456	1,3450	1,3444	1,3438	1,3431	1,3424	1,3415
20	1,3589	1,3583	1,3576	1,3569	1,3562	1,3555	1,3547	1,3538	1,3529
33	1,3764	1,3754	1,3744	1,3734	1,3724	1,3714	1,3704	1,3695	1,3685
50	1,3970	1,3958	1,3946	1,3933	1,3920	1,3907	1,3894	1,3881	1,3867
67	1,4159	1,4144	1,4128	1,4114	1,4099	1,4084	1,4053	1,4053	1,4039
80	1,4286	1,4272	1,4257	1,4242	1,4225	1,4210	1,4194	1,4179	1,4163
95	1,4414	1,4399	1,4384	1,4369	1,4354	1,4338	1,4323	1,4307	1,4291
100	1,4455	1,4440	1,4425	1,4410	1,4394	1,4379	1,4363	1,4347	1,4331

Tab. 5.19c: Index lomu směsi MPG : glycerol 7 : 3 v závislosti na koncentraci vodného roztoku a teplotě

t (°C)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
φ (obj. %)	n (–)								
10	1,3466	1,3462	1,3458	1,3452	1,3447	1,3440	1,3433	1,3426	1,3417
20	1,3596	1,3589	1,3582	1,3575	1,3568	1,3561	1,3553	1,3545	1,3535
33	1,3768	1,3759	1,3750	1,3741	1,3730	1,3720	1,3711	1,3702	1,3689
50	1,3984	1,3973	1,3961	1,3949	1,3937	1,3924	1,3910	1,3897	1,3888
67	1,4179	1,4165	1,4151	1,4137	1,4122	1,4107	1,4093	1,4076	1,4062
80	1,4312	1,4298	1,4284	1,4269	1,4255	1,4240	1,4225	1,4210	1,4195
95	1,4451	1,4437	1,4422	1,4407	1,4392	1,4377	1,4362	1,4345	1,4330
100	1,4494	1,4477	1,4465	1,4450	1,4435	1,4419	1,4404	1,4388	1,4372

Tab. 5.19d: Index lomu směsi MPG : glycerol 6 : 4 v závislosti na koncentraci vodného roztoku a teplotě

t (°C)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
φ (obj. %)	n (–)								
10	1,3471	1,3467	1,3462	1,3457	1,3451	1,3445	1,3438	1,3430	1,3421
20	1,3603	1,3597	1,3591	1,3584	1,3576	1,3568	1,3559	1,3549	1,3540
33	1,3781	1,3773	1,3764	1,3754	1,3745	1,3735	1,3726	1,3716	1,3706
50	1,4000	1,3990	1,3979	1,3966	1,3954	1,3941	1,3929	1,3916	1,3902
67	1,4200	1,4187	1,4174	1,4160	1,4147	1,4133	1,4119	1,4105	1,4090
80	1,4340	1,4327	1,4313	1,4299	1,4289	1,4269	1,4255	1,4240	1,4225
95	1,4488	1,4474	1,4460	1,4445	1,4431	1,4416	1,4401	1,4386	1,4371
100	1,4534	1,4520	1,4506	1,4491	1,4477	1,4462	1,4447	1,4432	1,4416

Tab. 5.19e: Index lomu směsi MPG : glycerol 5 : 5 v závislosti na koncentraci vodného roztoku a teplotě

t (°C)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
φ (obj. %)	n (–)								
10	1,3476	1,3472	1,3467	1,3462	1,3456	1,3450	1,3443	1,3435	1,3426
20	1,3609	1,3604	1,3597	1,3590	1,3583	1,3575	1,3566	1,3557	1,3549
33	1,3789	1,3780	1,3771	1,3761	1,3752	1,3742	1,3732	1,3722	1,3712
50	1,4011	1,4001	1,3990	1,3979	1,3979	1,3955	1,3943	1,3930	1,3917
67	1,4214	1,4202	1,4190	1,4177	1,4165	1,4151	1,4137	1,4125	1,4109
80	1,4371	1,4358	1,4345	1,4331	1,4317	1,4303	1,4289	1,4275	1,4260
95	1,4524	1,4510	1,4496	1,4482	1,4468	1,4453	1,4439	1,4424	1,4410
100	1,4563	1,4550	1,4537	1,4523	1,4510	1,4497	1,4483	1,4470	1,4456

Tab. 5.19f: Index lomu směsi MPG : glycerol 4 : 6 v závislosti na koncentraci vodného roztoku a teplotě

t (°C)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
φ (obj. %)	n (–)								
10	1,3479	1,3474	1,3469	1,3464	1,3458	1,3452	1,3445	1,3437	1,3428
20	1,3617	1,3611	1,3604	1,3597	1,3590	1,3582	1,3574	1,3566	1,3556
33	1,3798	1,3790	1,3782	1,3773	1,3764	1,3754	1,3744	1,3733	1,3722
50	1,4032	1,4022	1,4011	1,4000	1,3989	1,3977	1,3965	1,3952	1,3940
67	1,4244	1,4232	1,4219	1,4207	1,4194	1,4182	1,4169	1,4155	1,4141
80	1,4400	1,4387	1,4374	1,4360	1,4347	1,4333	1,4320	1,4306	1,4292
95	1,4563	1,4550	1,4537	1,4523	1,4509	1,4495	1,4481	1,4466	1,4451
100	1,4605	1,4592	1,4579	1,4566	1,4553	1,4540	1,4527	1,4513	1,4500

Tab. 5.19g: Index lomu směsi MPG : glycerol 3 : 7 v závislosti na koncentraci vodného roztoku a teplotě

t (°C)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
φ (obj. %)	n (–)								
10	1,3484	1,3479	1,3475	1,3469	1,3464	1,3457	1,3450	1,3442	1,3434
20	1,3629	1,3623	1,3617	1,3610	1,3602	1,3594	1,3585	1,3577	1,3569
33	1,3811	1,3802	1,3794	1,3785	1,3775	1,3765	1,3757	1,3748	1,3737
50	1,4041	1,4031	1,4021	1,4010	1,3999	1,3987	1,3975	1,3962	1,3953
67	1,4265	1,4253	1,4241	1,4229	1,4216	1,4204	1,4191	1,4178	1,4164
80	1,4425	1,4413	1,4400	1,4387	1,4374	1,4361	1,4348	1,4334	1,4320
95	1,4600	1,4587	1,4574	1,4560	1,4547	1,4534	1,4520	1,4506	1,4492
100	1,4655	1,4642	1,4628	1,4615	1,4602	1,4588	1,4574	1,4561	1,4547

Tab. 5.19h: Index lomu směsi MPG : glycerol 2 : 8 v závislosti na koncentraci vodného roztoku a teplotě

t (°C)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
φ (obj. %)	n (–)								
10	1,3485	1,3481	1,3476	1,3471	1,3465	1,3459	1,3451	1,3444	1,3436
20	1,3638	1,3632	1,3626	1,3619	1,3611	1,3603	1,3595	1,3586	1,3579
33	1,3830	1,3822	1,3814	1,3805	1,3796	1,3786	1,3777	1,3767	1,3763
50	1,4072	1,4063	1,4052	1,4042	1,4031	1,4020	1,4008	1,3997	1,3985
67	1,4302	1,4290	1,4279	1,4267	1,4256	1,4243	1,4231	1,4218	1,4204
80	1,4477	1,4465	1,4452	1,4440	1,4427	1,4414	1,4401	1,4389	1,4375
95	1,4637	1,4625	1,4612	1,4599	1,4586	1,4573	1,4560	1,4546	1,4533
100	1,4697	1,4685	1,4672	1,4659	1,4646	1,4633	1,4620	1,4606	1,4592

Tab. 5.19i: Index lomu směsi MPG : glycerol 1 : 9 v závislosti na koncentraci vodného roztoku a teplotě

t (°C)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
φ (obj. %)	n (–)								
10	1,3500	1,3496	1,3491	1,3486	1,3480	1,3473	1,3465	1,3457	1,3449
20	1,3640	1,3633	1,3627	1,3620	1,3612	1,3604	1,3596	1,3588	1,3580
33	1,3833	1,3826	1,3817	1,3809	1,3800	1,3791	1,3782	1,3773	1,3765
50	1,4086	1,4076	1,4066	1,4056	1,4045	1,4035	1,4023	1,4013	1,4002
67	1,4320	1,4309	1,4297	1,4286	1,4274	1,4262	1,4250	1,4237	1,4225
80	1,4484	1,4472	1,4460	1,4448	1,4435	1,4423	1,4410	1,4398	1,4385
95	1,4680	1,4668	1,4655	1,4643	1,4630	1,4617	1,4605	1,4592	1,4578
100	1,4736	1,4724	1,4712	1,4699	1,4686	1,4674	1,4661	1,4648	1,4634

Tab. 5.20: 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. 5.21: Relativní procentuální rozdíl indexu lomu vodných roztoků MPG a MEG vztažený na hodnotu MEG pro různé teploty

t (°C)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
φ (obj. %)	Relativní rozdíl indexu lomu mezi MPG a MEG (%)								
10	0,068	0,067	0,066	0,068	0,022	0,069	0,069	0,066	0,063
20	0,132	0,128	0,123	0,123	0,123	0,117	0,116	0,180	0,116
33	0,250	0,243	0,233	0,226	0,217	0,209	0,209	0,206	0,221
50	0,370	0,346	0,316	0,293	0,276	0,248	0,244	0,242	0,251
67	0,331	0,324	0,314	0,308	0,288	0,271	0,250	0,233	0,220
80	0,290	0,275	0,258	0,241	0,219	0,193	0,180	0,166	0,149
95	0,464	0,451	0,434	0,417	0,404	0,389	0,377	0,360	0,349
100	0,124	0,112	0,098	0,084	0,073	0,060	0,038	0,020	0,004

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). Podobně jako u směsí MEG : glycerol

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. Avšak vzhledem k tomu, že rozdíl mezi tuhnutím vodných roztoků MPG a glycerolu není tak markantní jako mezi MEG a glycerolem, a také protože MPG má lehce vyšší index lomu než MEG, je tato chyba menší. Procentuální rozdíl mezi indexem lomu MEG a MPG je uveden v Tab. 5.21. Jak je z ní zřejmé, rozdíl narůstá se snižující se teplotou a vzrůstající koncentrací nemrznoucí směsi.

Řešením tohoto problému by mohlo být například umělé snížení hodnoty indexu lomu směsí MPG a glycerol, aby indikovaná teplota tuhnutí odečtená na refraktometru odpovídala jejich tuhnutí ve skutečnosti. Z několika málo použitelných látek, které mají nižší index lomu (m.j. močovina, methanol), avšak nejsou z různých důvodů použitelné (korozivita, hořlavost, toxicita), byly pro tento účel zkoušeny např. různé fluorované povrchově aktivní látky nabízené pod obchodním názvem ZONYL. Avšak snížení hodnoty indexu lomu vodných roztoků směsí vícesytných alkoholů nebylo oproti tvrzení uvedenému v americkém patentu [115] zaznamenáno ani při dávkování od tisícin procenta po nereálných několik hmotnostních procent.

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. 5.22. 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.

Tab. 5.22: 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

5.3.5 Hustota

Hustoty směsí MPG s glycerolem byly sice primárně měřeny do teploty –35°, ale z důvodů výrazně vyšší viskozity MPG oproti MEG již nebylo možné některé hodnoty pro tuto teplotu získat vůbec nebo v příslušné přesnosti. Viskozita se totiž s hustotou v přístroji Anton Paar Stabinger SVM 3000 měří současně a hodnoty viskozity pro roztoky nad 50 000 mPa.s již byly na hranici jeho měřitelnosti. Ne pro všechny směsi MPG s glycerolem tak jsou hodnoty pro teploty –35 a –30 °C k dispozici.

Z naměřených hodnot uvedených v Tab. 5.23a je zřejmá známá anomálie v závislosti hustoty vodných roztoků MPG na teplotě. Zde je však odhalená 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 koncentrátu 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. Jak dále vyplývá z Tab. 5.23b a 5.23c je 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, Obr. 5.17. 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% koncentrátu od bezvodé směsi. Vyšší přítomnost glycerolu ve směsi s MPG již dalšímu projevování této anomálie brání u všech teplot, při jakých se provádělo stanovování hustoty.

Pro praktické využití však nemá anomálie hustoty MPG reálné využití. Pouze výrobně, kdy na výrobu 1 000 litrů koncentrátu MPG potřebujeme identické množství propylenglykolu, zatímco na 80% vodný roztok přibližně 811 litrů MPG a 202 litrů vody, nebo na 60% roztok 613 litrů MPG a 408 litrů vody. Celých 21 litrů na 1 m^3 se tedy „ztratí“ díky objemové kontrakci smíšením tohoto alkoholu s vodou.

Hodnoty viskozity pro čistý glycerol uvedené již v Tab. 5.5b tvoří horní hranici pro hodnoty hustoty směsí MPG a glycerolu. V Tab. 5.24 je dále uveden relativní procentuální rozdíl hustot propan-1,2-diolu a glycerolu vztažený na hustotu MPG. Podobně jako u MEG – Tab. 5.6, 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 glycerolu.

Tab. 5.23a: 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. 5.23b: Hustota směsi 90 hm. % MPG a 10 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								1,012	1,010	1,007	1,004	1,000	0,996	0,991	0,985	0,979
20							1,025	1,024	1,020	1,018	1,014	1,010	1,004	0,999	0,993	0,986
33					1,046	1,044	1,042	1,041	1,036	1,032	1,027	1,021	1,015	1,009	1,002	0,995
50		1,076	1,073	1,071	1,068	1,065	1,062	1,059	1,053	1,047	1,040	1,034	1,027	1,019	1,012	1,004
67		1,090	1,086	1,083	1,080	1,076	1,073	1,070	1,063	1,056	1,048	1,041	1,034	1,026	1,018	1,011
80		1,093	1,090	1,086	1,083	1,080	1,076	1,073	1,066	1,058	1,051	1,043	1,036	1,028	1,020	1,012
95	1,096	1,092	1,089	1,085	1,082	1,078	1,075	1,071	1,063	1,056	1,049	1,041	1,034	1,026	1,018	1,010
100		1,091	1,088	1,084	1,081	1,077	1,074	1,071	1,062	1,055	1,048	1,041	1,033	1,026	1,018	1,010

Tab. 5.23c: Hustota směsi 80 hm. % MPG a 20 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								1,013	1,012	1,010	1,007	1,003	0,998	0,993	0,987	0,981
20							1,028	1,027	1,025	1,022	1,018	1,013	1,008	1,002	0,997	0,990
33					1,052	1,051	1,049	1,047	1,043	1,038	1,033	1,027	1,022	1,015	1,008	1,001
50		1,084	1,082	1,079	1,076	1,074	1,071	1,068	1,062	1,056	1,049	1,043	1,036	1,029	1,021	1,014
67		1,102	1,098	1,095	1,092	1,089	1,085	1,082	1,075	1,068	1,061	1,054	1,047	1,039	1,031	1,023
80	1,112	1,108	1,105	1,102	1,098	1,094	1,091	1,088	1,081	1,074	1,067	1,059	1,052	1,044	1,036	1,029
95	1,114	1,111	1,108	1,104	1,101	1,097	1,094	1,090	1,083	1,076	1,069	1,062	1,054	1,047	1,039	1,031
100		1,112	1,109	1,105	1,102	1,098	1,095	1,091	1,083	1,076	1,068	1,061	1,054	1,046	1,039	1,031

Tab. 5.23d: Hustota směsi 70 hm. % MPG a 30 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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	1,013	1,009	1,005	1,001	0,996	0,990	0,983
20							1,032	1,031	1,029	1,025	1,022	1,017	1,012	1,006	1,000	0,994
33					1,058	1,056	1,054	1,053	1,049	1,044	1,039	1,033	1,028	1,021	1,015	1,008
50		1,093	1,091	1,088	1,086	1,083	1,080	1,078	1,072	1,066	1,059	1,053	1,046	1,039	1,032	1,024
67		1,114	1,111	1,108	1,105	1,101	1,098	1,095	1,088	1,081	1,074	1,067	1,060	1,053	1,045	1,037
80	1,127	1,124	1,121	1,118	1,115	1,111	1,107	1,104	1,097	1,090	1,083	1,076	1,068	1,061	1,053	1,045
95		1,131	1,128	1,125	1,121	1,118	1,116	1,113	1,107	1,099	1,089	1,081	1,074	1,067	1,059	1,051
100		1,131	1,128	1,124	1,121	1,117	1,114	1,110	1,103	1,097	1,090	1,083	1,075	1,068	1,060	1,053

Tab. 5.23e: Hustota směsi 60 hm. % MPG a 40 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								1,018	1,016	1,013	1,010	1,006	1,002	0,997	0,991	0,985
20							1,037	1,036	1,033	1,029	1,025	1,021	1,016	1,010	1,004	0,998
33					1,065	1,064	1,062	1,060	1,055	1,051	1,046	1,040	1,034	1,028	1,022	1,014
50		1,103	1,100	1,098	1,095	1,093	1,090	1,087	1,081	1,074	1,069	1,063	1,056	1,047	1,042	1,034
67		1,127	1,124	1,121	1,118	1,115	1,114	1,109	1,102	1,095	1,088	1,081	1,074	1,067	1,059	1,051
80	1,143	1,140	1,137	1,133	1,130	1,126	1,123	1,120	1,114	1,108	1,101	1,094	1,086	1,079	1,071	1,064
95		1,148	1,144	1,141	1,138	1,134	1,131	1,127	1,123	1,116	1,109	1,102	1,095	1,088	1,080	1,073
100		1,152	1,149	1,146	1,142	1,139	1,136	1,132	1,129	1,118	1,111	1,105	1,097	1,090	1,083	1,075

Tab. 5.23f: Hustota směsi 50 hm. % MPG a 50 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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							1,020	1,018	1,016	1,013	1,009	1,004	0,999	0,993	0,987
20						1,041	1,040	1,036	1,033	1,029	1,025	1,020	1,014	1,008	1,002
33				1,071	1,070	1,068	1,066	1,061	1,057	1,052	1,047	1,041	1,035	1,028	1,021
50	1,112	1,109	1,107	1,105	1,102	1,100	1,097	1,091	1,085	1,079	1,073	1,066	1,060	1,052	1,045
67	1,140	1,137	1,134	1,130	1,128	1,124	1,121	1,115	1,108	1,101	1,095	1,088	1,081	1,073	1,066
80	1,156	1,153	1,150	1,147	1,143	1,140	1,137	1,130	1,125	1,117	1,110	1,103	1,096	1,088	1,081
95	1,169	1,166	1,162	1,159	1,156	1,152	1,149	1,143	1,136	1,130	1,123	1,116	1,109	1,101	1,094
100	1,174	1,170	1,167	1,163	1,160	1,157	1,154	1,147	1,140	1,133	1,126	1,120	1,112	1,105	1,098

Tab. 5.23g: Hustota směsi 40 hm. % MPG a 60 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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							1,022	1,020	1,018	1,014	1,011	1,006	1,001	0,996	0,987
20						1,045	1,044	1,041	1,038	1,034	1,029	1,024	1,019	1,013	1,006
33				1,077	1,076	1,074	1,073	1,068	1,063	1,059	1,053	1,048	1,042	1,035	1,028
50	1,122	1,120	1,118	1,116	1,113	1,111	1,108	1,102	1,096	1,090	1,084	1,077	1,071	1,064	1,057
67	1,154	1,151	1,148	1,145	1,142	1,139	1,136	1,130	1,123	1,117	1,110	1,103	1,096	1,089	1,081
80	1,173	1,170	1,167	1,164	1,161	1,157	1,154	1,148	1,141	1,134	1,128	1,121	1,114	1,106	1,099
95	1,188	1,185	1,183	1,179	1,175	1,172	1,168	1,164	1,157	1,151	1,144	1,137	1,130	1,123	1,116
100	1,196	1,192	1,189	1,186	1,183	1,179	1,176	1,170	1,163	1,156	1,149	1,143	1,136	1,129	1,122

Tab. 5.23h: Hustota směsi 30 hm. % MPG a 70 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich vodného roztoku a teplotě

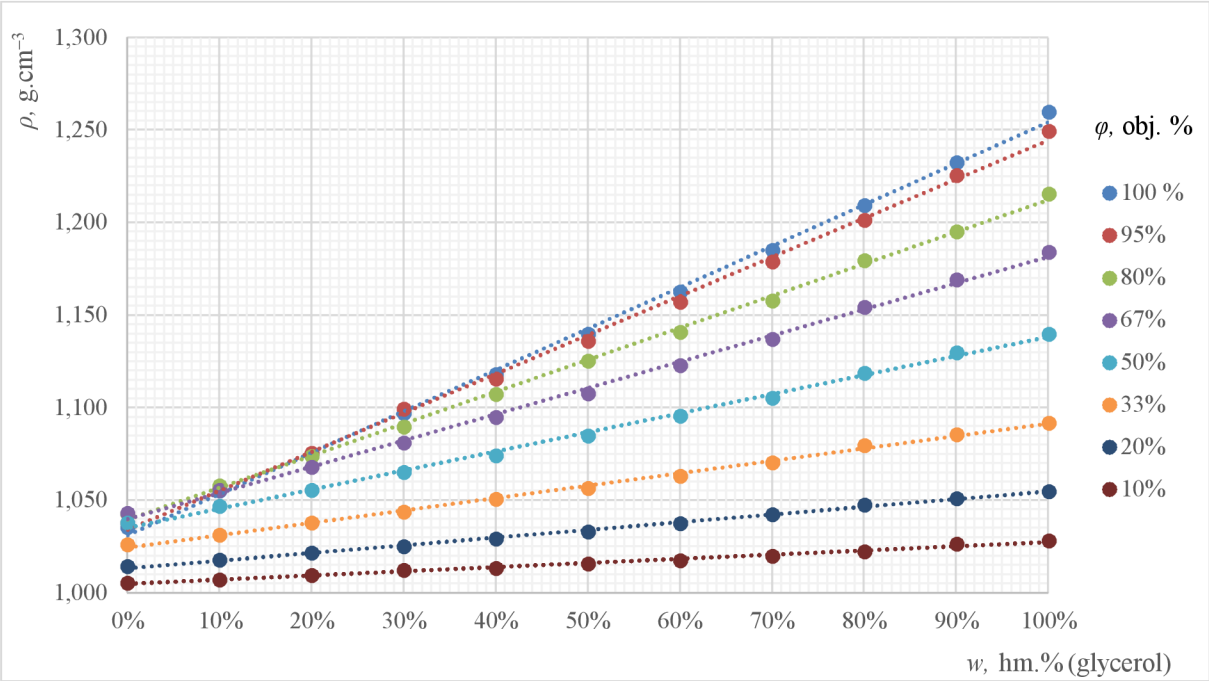
t (°C)	–30	–25	–20	–15	–10	–5	0	10	20	30	40	50	60	70	80
φ (obj. %)	ρ (g.cm^{-3})														
10							1,023	1,023	1,020	1,017	1,013	1,008	1,003	0,998	0,992
20						1,050	1,048	1,046	1,043	1,039	1,034	1,029	1,024	1,018	1,011
33				1,085	1,084	1,082	1,080	1,075	1,085	1,066	1,061	1,055	1,049	1,043	1,036
50	1,131	1,129	1,127	1,123	1,122	1,119	1,116	1,111	1,106	1,100	1,094	1,088	1,081	1,074	1,067
67		1,166	1,163	1,160	1,157	1,154	1,149	1,143	1,137	1,131	1,124	1,117	1,111	1,103	1,096
80	1,187	1,187	1,184	1,180	1,177	1,174	1,171	1,164	1,158	1,151	1,145	1,138	1,131	1,124	1,117
95	1,214	1,207	1,204	1,201	1,198	1,194	1,192	1,186	1,179	1,172	1,166	1,159	1,152	1,145	1,138
100	1,215	1,214	1,210	1,207	1,204	1,200	1,198	1,192	1,185	1,175	1,169	1,165	1,158	1,152	1,144

Tab. 5.23i: Hustota směsi 20 hm. % MPG a 80 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich vodného roztoku a teplotě

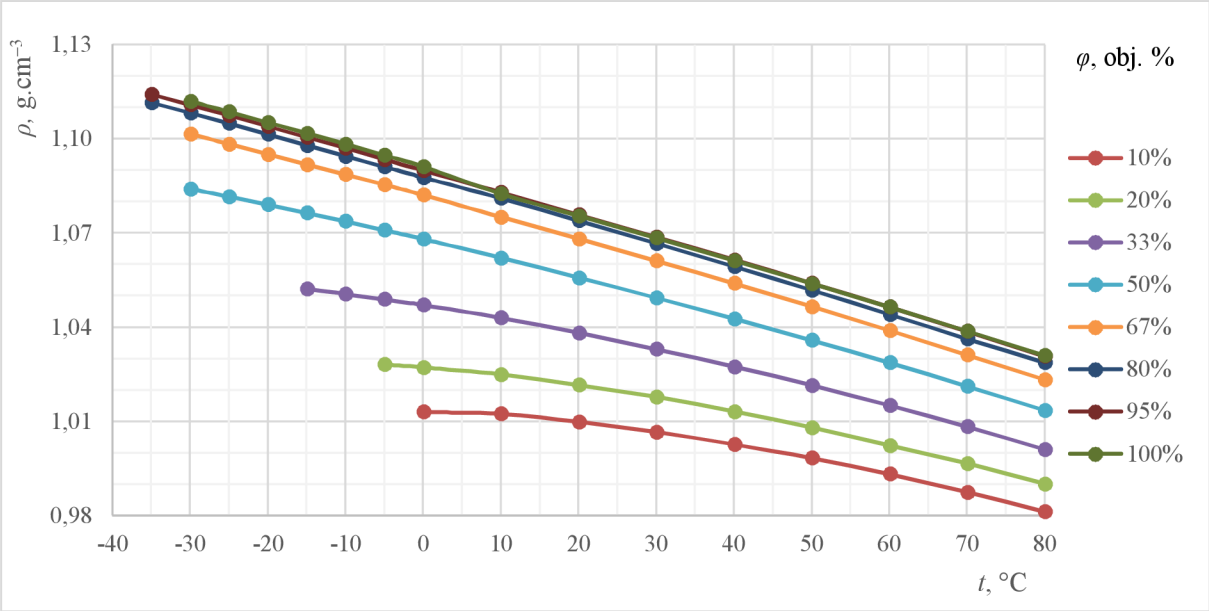
t (°C)	–30	–25	–20	–15	–10	–5	0	10	20	30	40	50	60	70	80
φ (obj. %)	ρ (g.cm^{-3})														
10							1,028	1,025	1,022	1,019	1,015	1,011	1,005	1,000	0,994
20						1,055	1,054	1,051	1,048	1,044	1,039	1,034	1,029	1,023	1,016
33				1,094	1,092	1,091	1,089	1,084	1,080	1,075	1,070	1,064	1,058	1,052	1,045
50	1,144	1,142	1,140	1,138	1,135	1,133	1,130	1,125	1,119	1,113	1,107	1,101	1,095	1,088	1,081
67	1,184	1,181	1,178	1,175	1,172	1,169	1,166	1,161	1,155	1,149	1,142	1,135	1,129	1,122	1,114
80	1,213	1,208	1,205	1,202	1,199	1,196	1,193	1,186	1,180	1,174	1,167	1,160	1,154	1,147	1,139
95	1,234	1,232	1,227	1,224	1,221	1,218	1,215	1,209	1,202	1,195	1,189	1,182	1,175	1,169	1,162
100		1,242	1,236	1,233	1,230	1,227	1,224	1,216	1,209	1,203	1,196	1,187	1,183	1,176	1,169

Tab. 5.23j: Hustota směsi 10 hm. % MPG a 90 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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							1,031	1,029	1,027	1,023	1,019	1,015	1,010	1,005	0,998
20						1,058	1,057	1,055	1,051	1,047	1,043	1,038	1,032	1,027	1,020
33				1,100	1,098	1,096	1,094	1,090	1,086	1,081	1,076	1,071	1,065	1,058	1,052
50		–	–	1,148	1,146	1,143	1,141	1,136	1,130	1,125	1,119	1,113	1,106	1,100	1,093
67		1,196	1,193	1,190	1,187	1,184	1,181	1,175	1,169	1,163	1,157	1,150	1,144	1,137	1,130
80	1,226	1,224	1,121	1,217	1,214	1,211	1,208	1,202	1,195	1,189	1,183	1,176	1,170	1,163	1,156
95				1,248	1,245	1,242	1,239	1,232	1,226	1,219	1,213	1,206	1,200	1,193	1,186
100				1,256	1,252	1,249	1,246	1,239	1,233	1,226	1,220	1,213	1,207	1,200	1,194



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



Obr. 5.17: Závislost hustoty směsi 80 hm. % MPG a 20 hm. % glycerolu na koncentraci vodného roztoku a teplotě

Tab. 5.24: Relativní rozdíl hustoty vodných roztoků čistého glycerolu vůči čistému MPG vztaženému 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. 5.25: Relativní 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	0,31
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

5.3.5.1 Srovnání hustoty a indexu lomu z hlediska praktického stanovení koncentrace

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. 5.24 a 5.25 je vidět, že zatímco rozdíl hodnot indexu lomu vodného roztoku glycerolu vůči MPG činí v maximu 3,0 %, tak rozdíl hustot mezi týmiž alkoholy činí relativně až 23,4 %. To je přibližně sedminásobný vliv přítomnosti glycerolu na hustotu než na index lomu ve směsi s MPG.

Teplotní závislost hustoty je zřejmá z Tab. 5.26, kde jsou uvedeny hodnoty pro čistý MPG 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 MPG (–30, resp. –25/–15/–5/0 °C až 80 °C), tak pouze rozpětí 0 až 40 °C, aby bylo srovnatelné s teplotním rozmezím měření u indexu lomu. Porovnáním hodnot relativní teplotní závislosti uvedených v Tab. 5.22 a těch v Tab. 5.26 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.

Tab. 5.26: Relativní závislost hustoty vodných roztoků čistého glycerolu a MPG na teplotě

Teplotní rozmezí	MPG	Glycerol	Teplotní rozmezí	MPG	Glycerol	φ
°C	%		°C	%		obj. %
0 až 80	3,34	3,39	0–40	1,09	1,09	10
–5 až 80	3,99	3,54	0–40	1,47	1,31	20
–15 až 80	5,34	3,91	0–40	2,06	1,61	33
–30 až 80	7,38	5,56	0–40	2,59	1,88	50
–30 až 80	8,10	5,80	0–40	2,83	1,95	67
–30 až 80	8,30	5,77	0–40	2,90	1,96	80
–25 až 80	8,05	5,54	0–40	2,99	1,99	95
–25 až 80	8,05	5,15	0–40	3,01	1,71	100

Z výše uvedených informací tedy opět vyplývá, že hustota je méně vhodná metoda pro provozní ověřování koncentrace nemrznoucích směsí, tentokrát složených z MPG, vzhledem k výrazně vyšší závislosti jeho hodnoty na teplotě. A jak vyplývá z Tab. 5.24 a 5.25, 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%.

5.3.6 Viskozita

Z literatury i z praktického využití glykolů je známé, že viskozita MPG oproti jedovatému MEG s klesající teplotou znatelně narůstá, a tam, kde je vodný roztok MEG ještě ekonomicky čerpatelný, již MPG nelze použít. Naproti tomu glycerol je pro své 50% a větší koncentrace ještě viskóznější než MPG, ačkoliv pod 50% jeho viskozita vodných roztoků klesá pod hodnoty MPG. Bylo však nutné prověřit, pro jaké teplotní rozmezí tento jev platí a jak významné jsou rozdíly ve viskozitě všech těchto vícesytných alkoholů a zejména pak jejich vzájemných směsích.

V Tab. 5.27a 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. V následujících Tab. 5.27b až Tab. 5.27j pak jsou hodnoty viskozity pro vodné roztoky směsí od poměru 9 : 1 MPG a glycerolu až po obrácený poměr 1 : 9. 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. 5.18. V průběhu měření viskozity u směsí MPG došlo dokonce i k poškození / poruše přístroje Anton Paar Stabinger, kdy po následné nákladné opravě bylo jeho výrobcem doporučeno vynechat měření těch nejvyšších hodnot viskozity – MPG a jeho směsí s glycerolem. Políčka, u kterých měření neproběhlo z těchto důvodů, jsou podbarvena červeně (podobně jako nestanovené hodnoty u hustoty a hodnot MEG).

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. Jako typický příklad je možno demonstrovat Obr. 5.19, kde je uvedena závislost viskozity na objemovém zlomku vodného roztoku všech testovaných směsí od 100 % MPG a 0 % GLY po opačný poměr, vše při teplotě 60 °C. Při studiu hodnot při nižších teplotách by logaritmické měřítko muselo být ještě větší. 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. 5.20a, 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, které jsou uvedeny na Obr. 5.20b, 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. 5.27a a Tab. 5.9 zřejmé, že vodné roztoky MPG mají viskozitu nižší při teplotách nad nulou, konkrétně od teploty –5 °C. Při –10°C jsou si viskozity 50% vodného roztoku MPG a glycerolu víceméně rovny a při dalším podchlazování téhož vodného roztoku má naopak viskozitu nižší glycerol. Celá situace je nejlépe přehledná z Obr. 5.20b, kde jsou uvedeny hodnoty pro všechny 50% vodné roztoky směsí MPG a glycerolu. Z hodnot 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. Je nutné připustit, že některé hodnoty vykazují odchylku od logického předpokladu, přestože u některých poměrů bylo měření provedeno až pětkrát, z důvodů předchozí nerovnoměrné odchylky.

Tab. 5.27a: 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

Tab. 5.27b: Viskozita směsi 90 hm. % MPG a 10 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								2,838	1,980	1,460	1,147	0,921	0,757	0,637	0,545	0,472
20							5,786	4,569	3,016	2,128	1,602	1,245	0,997	0,821	0,690	0,592
33					20,797	14,830	10,953	8,492	5,217	3,494	2,485	1,851	1,434	1,147	0,942	0,791
50		234,15	138,865	86,488	56,329	38,168	26,805	19,623	10,989	6,868	4,597	3,234	2,403	1,847	1,473	1,203
67		661,98	376,975	225,635	141,295	92,191	62,389	43,649	23,098	13,589	8,617	5,789	4,166	3,040	2,423	1,828
80		1591,60	881,160	512,950	312,340	197,905	130,055	88,362	44,343	24,733	14,957	9,639	6,575	4,675	3,459	2,644
95	10941	5597,90	3001,350	1679,100	979,575	593,795	373,360	242,765	111,350	57,083	32,001	19,266	12,335	8,314	5,858	4,286
100		9483,20	4990,100	2739,800	1569,650	935,075	577,500	368,695	163,045	80,690	43,686	25,539	15,920	10,483	7,235	5,196

Tab. 5.27c: Viskozita směsi 80 hm. % MPG a 20 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								2,843	2,052	1,507	1,187	0,951	0,781	0,656	0,563	0,485
20							5,675	4,490	2,984	2,117	1,597	1,246	0,999	0,823	0,693	0,569
33					21,341	15,279	11,313	8,616	5,317	3,576	2,550	1,902	1,474	1,179	0,969	0,813
50		231,85	138,225	86,432	56,565	38,463	27,090	19,702	11,157	7,009	4,705	3,321	2,471	1,898	1,510	1,240
67		742,86	421,615	251,030	156,410	101,610	68,492	47,746	25,041	14,659	9,210	6,208	4,395	3,238	2,472	1,941
80	4112,9	2136,95	1169,200	670,830	402,345	251,410	163,035	109,425	52,237	28,701	17,128	10,936	7,392	5,231	3,843	2,923
95	17592,5	8741,00	4562,550	2489,500	1418,250	841,240	518,550	331,030	151,150	75,284	41,103	24,224	15,233	10,112	7,033	5,092
100		16205,50	8258,900	4409,000	2461,450	1430,900	863,795	539,905	229,360	109,805	57,756	32,949	20,123	13,022	8,863	6,279

Tab. 5.27d: Viskozita směsi 70 hm. % MPG a 30 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								2,743	2,349	1,703	1,324	1,053	0,859	0,718	0,613	0,528
20							5,542	4,412	2,927	2,106	1,593	1,245	1,000	0,826	0,696	0,597
33					20,257	14,647	10,916	8,361	5,214	3,530	2,531	1,896	1,475	1,190	0,973	0,816
50		233,095	139,630	87,718	57,587	39,288	27,755	20,229	11,530	7,254	4,879	3,448	2,566	1,972	1,566	1,277
67		836,125	470,975	279,040	173,075	111,900	75,064	52,165	26,949	15,725	9,903	6,619	4,677	3,436	2,622	2,057
80	5075,75	2593,350	1409,600	802,005	477,025	295,355	190,195	126,590	60,849	32,965	19,448	12,301	8,247	5,796	4,239	3,210
95		14475,500	7317,750	3886,200	2161,050	1251,950	755,595	472,660	196,095	95,007	50,757	29,384	18,198	11,927	8,203	5,883
100		27948,000	13803,000	7163,650	3893,350	2210,950	1304,900	798,505	329,650	150,660	77,229	42,998	25,728	16,361	10,953	7,663

Tab. 5.27e: Viskozita směsi 60 hm. % MPG a 40 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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								2,776	1,950	1,434	1,138	0,914	0,751	0,632	0,566	0,469
20							5,456	4,366	2,938	2,101	1,585	1,239	0,994	0,820	0,690	0,589
33					20,151	14,649	10,977	8,443	5,289	3,592	2,581	1,935	1,506	1,212	1,003	0,832
50		231,550	139,385	88,267	58,191	39,863	28,268	20,644	11,883	7,495	5,055	3,569	2,655	2,043	1,619	1,319
67		885,305	499,815	295,695	183,040	118,055	79,074	54,814	30,068	17,410	10,902	7,256	5,109	3,739	2,842	2,219
80	6497,45	3313,050	1772,950	994,335	583,905	358,015	227,795	150,085	93,557	48,875	27,833	17,045	11,121	7,651	5,503	4,106
95		20213,000	10043,600	5240,850	2869,100	1639,100	944,270	601,080	274,020	128,690	66,784	37,738	22,904	14,767	10,020	7,096
100		47656,500	23058,500	11708,500	6257,700	3467,800	2000,400	1197,950	476,570	213,055	105,630	57,188	33,410	20,818	13,699	9,451

Tab. 5.27f: Viskozita směsi 50 hm. % MPG a 50 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich 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							2,772	1,980	1,458	1,158	0,933	0,767	0,644	0,551	0,474
20						5,336	4,286	2,892	2,079	1,585	1,244	1,004	0,831	0,702	0,604
33				18,970	13,896	10,484	8,112	5,142	3,526	2,549	1,923	1,504	1,216	0,999	0,843
50	225,135	136,500	86,736	57,503	39,641	28,202	20,697	11,876	7,537	5,107	3,622	2,706	2,090	1,667	1,374
67	982,025	551,510	325,465	200,930	129,470	86,445	59,904	30,723	17,827	11,175	7,452	5,248	3,851	2,938	2,321
80	4281,650	2263,050	1264,350	731,940	442,280	278,075	181,360	84,476	44,357	25,569	15,859	10,456	7,253	5,243	3,943
95	31771,500	15367,500	7821,700	4185,550	2338,850	1363,900	826,355	354,145	162,260	82,407	45,721	27,338	17,405	11,679	8,201
100	79640,500	37380,000	18510,500	9612,450	5229,600	2951,050	1737,250	673,305	291,875	140,645	74,300	42,503	26,013	16,858	11,481

Tab. 5.27g: Viskozita směsi 40 hm. % MPG a 60 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich vodného roztoku a teplotě

t (°C)	–30	–25	–20	–15	–10	–5	0	10	20	30	40	50	60	70	80
φ (obj. %)	η_{-30}	η_{-25}	η_{-20}	η_{-15}	η_{-10}	η_{-5}	η_{0}	η_{10}	η_{20}	η_{30}	η_{40}	η_{50}	η_{60}	η_{70}	η_{80}
10							2,723	1,929	1,423	1,134	0,913	0,753	0,634	0,543	0,472
20						5,253	4,228	2,870	2,069	1,581	1,242	1,002	0,828	0,699	0,598
33				18,310	13,503	10,248	7,974	5,099	3,512	2,302	1,927	1,507	1,217	1,023	0,882
50	224,435	136,895	87,428	58,221	40,248	28,762	21,174	12,243	7,783	5,289	3,752	2,808	2,169	1,729	1,418
67	1145,000	639,780	375,200	230,460	147,600	98,210	67,643	34,261	19,750	12,315	8,181	5,733	4,186	3,173	2,479
80	5361,800	2824,700	1554,600	894,005	535,755	333,955	216,005	97,410	50,477	28,776	17,699	11,582	7,987	5,746	4,294
95	48741,000	23125,500	11541,500	6055,150	3325,100	1905,250	1137,000	491,995	218,570	108,085	58,586	34,340	21,501	14,227	9,871
100		60855,000	29498,000	14980,500	7961,600	4422,000	2550,800	971,040	406,675	190,275	98,159	54,806	32,914	21,019	14,104

Tab. 5.27h: Viskozita směsi 30 hm. % MPG a 70 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich vodného roztoku a teplotě

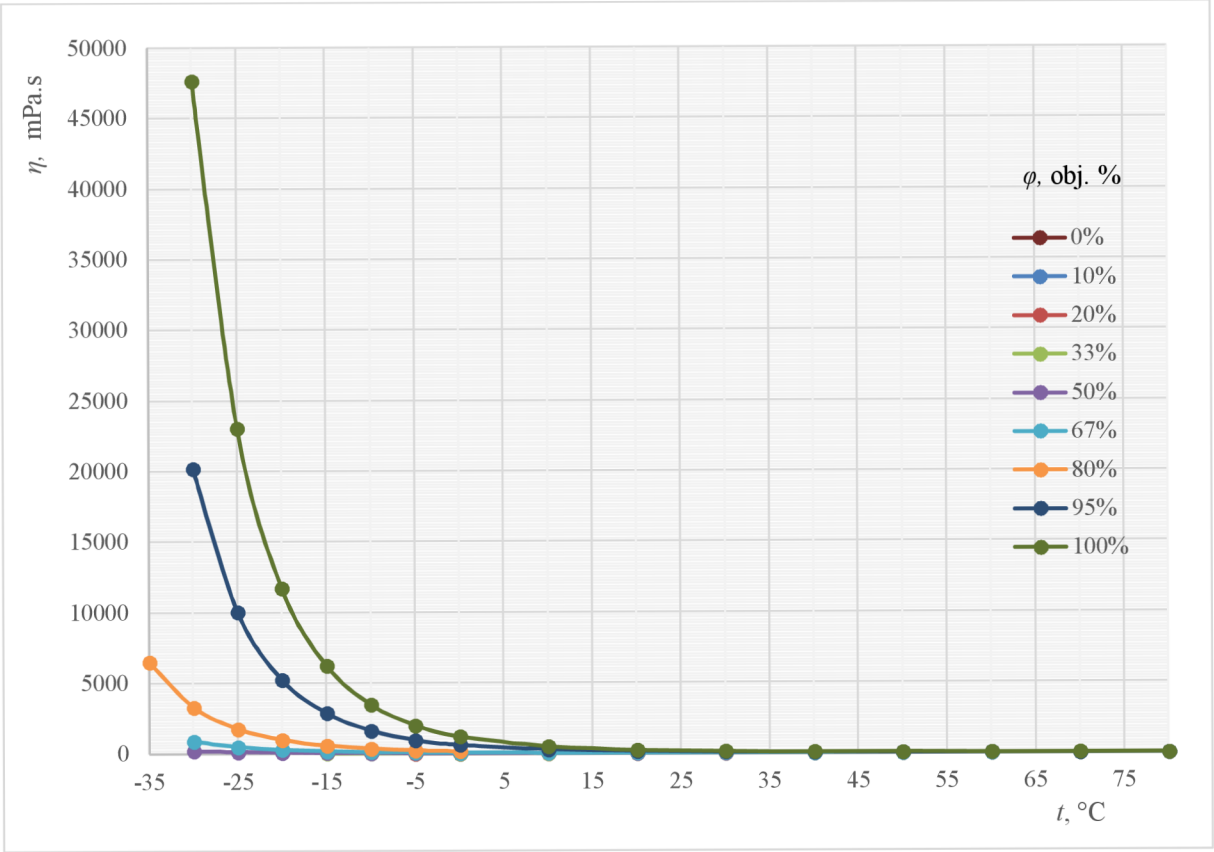
t (°C)	–30	–25	–20	–15	–10	–5	0	10	20	30	40	50	60	70	80
φ (obj. %)	η (mPa.s)														
10							2,668	1,929	1,427	1,137	0,916	0,755	0,635	0,544	0,470
20						5,255	4,158	2,760	2,002	1,536	1,213	0,984	0,819	0,697	0,603
33				20,170	14,594	10,886	7,790	5,121	3,546	2,585	1,963	1,547	1,264	1,024	0,866
50	214,345	131,745	84,687	56,763	39,455	28,381	20,360	12,155	7,778	5,308	3,788	2,849	2,207	1,767	1,466
67		702,930	410,580	251,440	160,560	106,630	75,278	36,780	21,121	13,140	8,699	6,096	4,449	3,380	2,645
80	6945,050	3521,600	1887,500	1065,300	629,700	388,305	234,995	111,445	56,405	31,812	19,413	12,629	8,662	6,214	4,623
95	76547,000	34754,000	17057,000	8783,700	4587,200	2663,300	1560,700	630,065	273,645	132,645	70,697	40,861	25,286	16,567	11,402
100		96217,000	44812,500	22480,000	11788,500	6461,100	3658,350	1362,100	554,520	252,765	127,175	69,708	41,138	25,850	17,131

Tab. 5.27i: Viskozita směsi 20 hm. % MPG a 80 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich vodného roztoku a teplotě

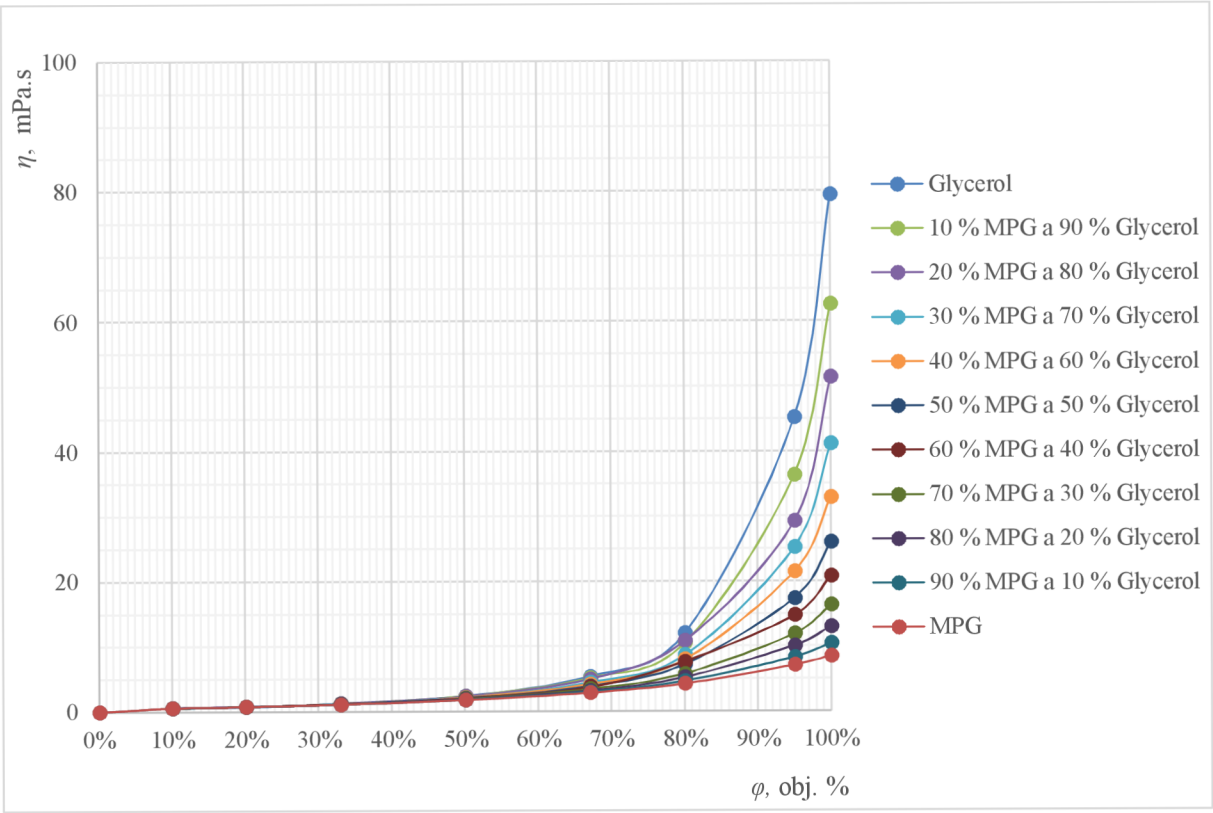
t (°C)	–30	–25	–20	–15	–10	–5	0	10	20	30	40	50	60	70	80
φ (obj. %)	η (mPa.s)														
10							2,645	1,906	1,416	1,220	0,919	0,764	0,638	0,547	0,470
20						5,171	4,181	2,877	2,087	1,604	1,268	1,031	0,859	0,721	0,619
33				17,967	13,376	10,232	8,013	5,194	3,612	2,640	2,010	1,582	1,285	1,064	0,893
50	227,165	131,850	87,245	58,556	40,946	29,888	22,204	13,076	8,363	5,707	4,062	3,047	2,359	1,882	1,555
67	1564,300	862,320	430,880	274,460	180,440	121,350	83,675	42,927	24,397	15,050	9,898	6,888	4,998	3,774	2,935
80	11322,000	5613,600	2941,250	1623,900	940,110	568,250	357,415	154,190	76,707	42,225	25,172	16,070	10,849	7,673	5,647
95		44721,000	23001,600	11700,500	6214,950	3411,000	1967,400	788,610	335,155	159,155	83,585	47,737	29,252	19,011	12,989
100			70560,000	34900,000	14970,000	9610,500	5372,100	1907,450	755,090	335,465	164,775	88,556	51,379	31,827	20,847

Tab. 5.27j: Viskozita směsi 10 hm. % MPG a 90 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci jejich vodného roztoku a teplotě

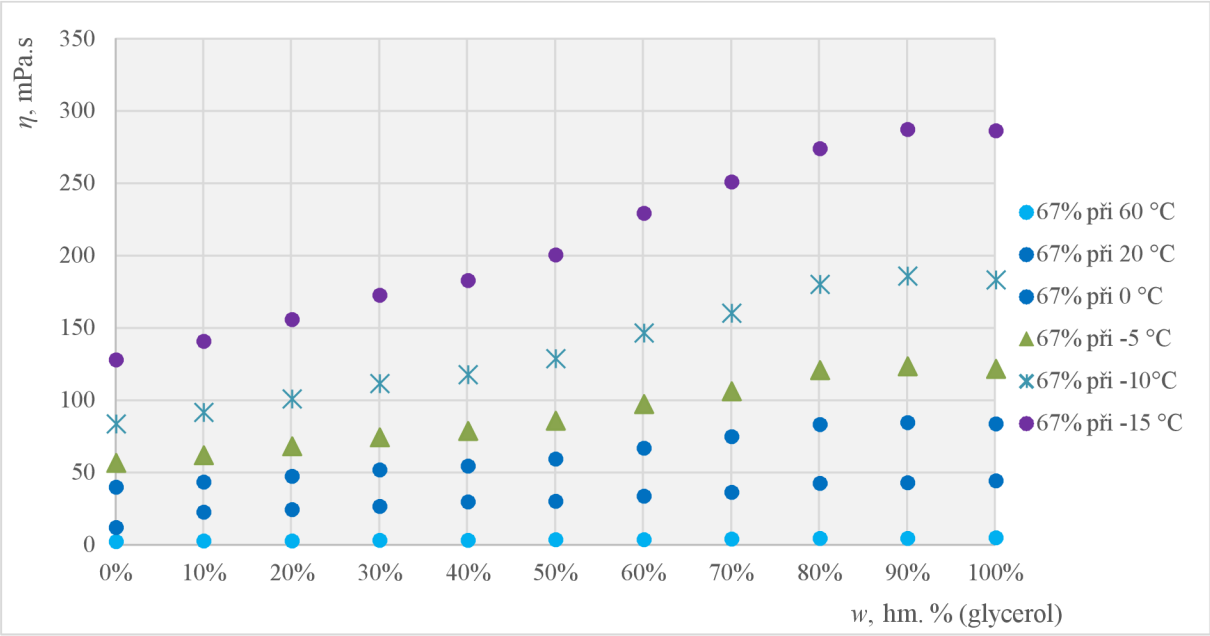
t (°C)	–30	–25	–20	–15	–10	–5	0	10	20	30	40	50	60	70	80
φ (obj. %)	η (mPa.s)														
10							2,689	1,955	1,452	1,159	0,937	0,774	0,653	0,559	0,483
20						4,687	3,812	2,793	2,038	1,572	1,244	1,011	0,846	0,721	0,610
33				16,921	12,706	9,762	7,682	4,995	3,505	2,577	1,968	1,556	1,273	1,065	0,886
50		130,50	85,618	57,969	40,625	29,383	21,858	12,928	8,332	5,710	4,088	3,077	2,385	1,908	1,560
67		742,60	456,300	287,600	186,300	124,010	85,235	43,625	24,685	15,276	10,081	7,032	5,111	3,861	3,005
80	10355,5	5151,85	2710,50	1503,150	873,480	530,350	355,145	143,185	71,891	39,910	24,046	15,479	10,530	7,502	5,552
95				19927,500	10334,500	5604,450	3174,450	1102,250	454,590	210,850	107,995	60,415	36,394	23,319	15,748
100				48068,000	24293,500	12850,500	7126,800	2584,550	994,790	430,300	207,460	109,630	62,679	38,342	24,864



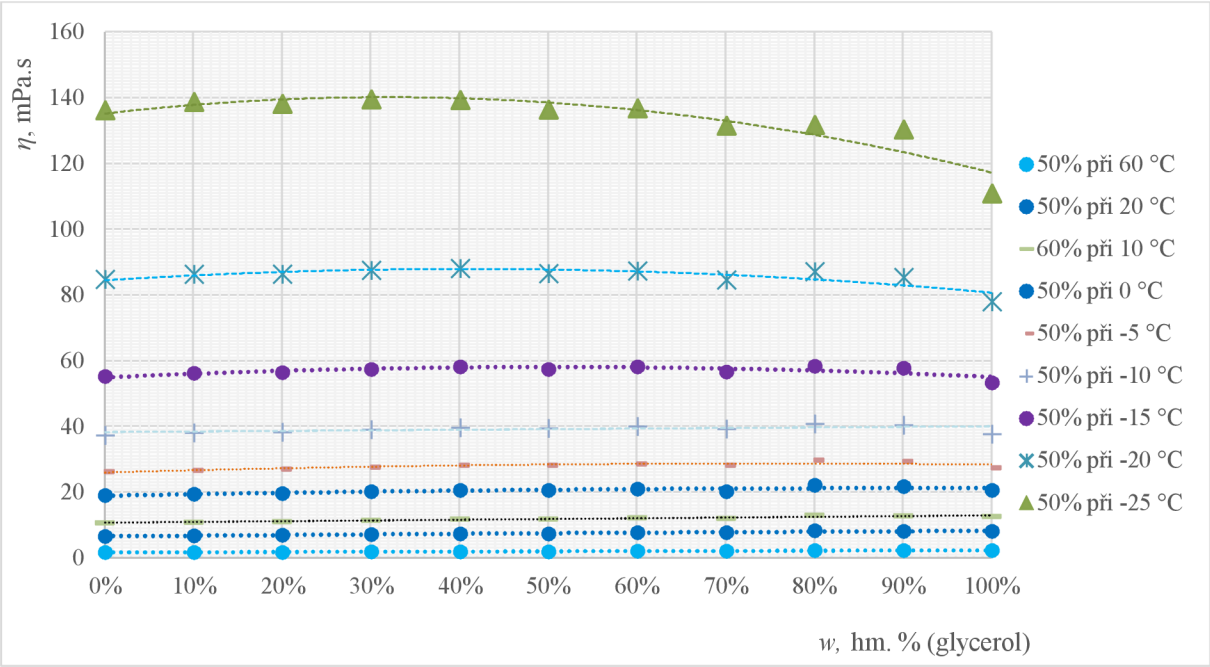
Obr. 5.18: Závislost viskozity na teplotě pro směs 60 hm. % MPG a 40 hm. % glycerolu v závislosti na koncentraci vodného roztoku a teplotě



Obr. 5.19: Závislost viskozity při teplotě 60 °C na hm. poměru MPG ve směsi s glycerolem a na koncentraci vodného roztoku

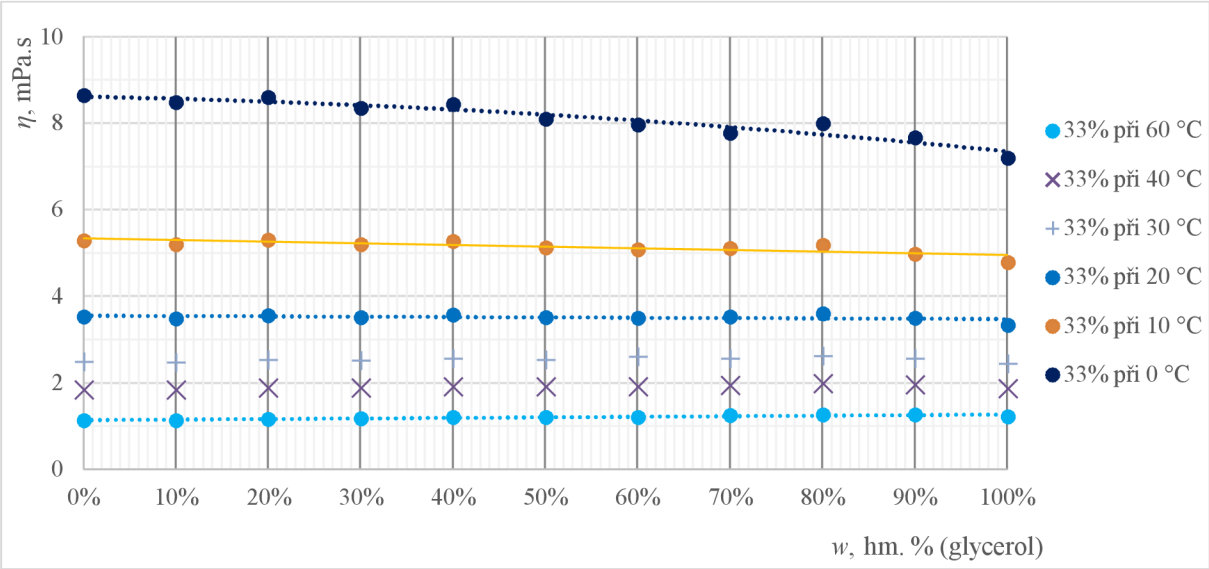


Obr. 5.20a: Závislost viskozity 67% vodného roztoku na hm. obsahu glycerolu ve směsi s MPG pro vybrané teploty



Obr. 5.20b: Závislost viskozity 50% 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. 5.20c, kde jsou zobrazeny hodnoty pro 33% vodné roztoky všech připravených směsí obou těchto nejedovatých alkoholů. Z Obr. 5.20c 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.



Obr. 5.20c: Závislost viskozity 33% vodného roztoku na hm. obsahu glycerolu ve směsi s MPG pro vybrané teploty

Další vyhodnocení naměřené závislosti viskozity směsi MPG a GLY je nutné stejně jako v kap. 5.1.6 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. 5.27a. Poměr 5 : 5 MEG : GLY má při 0 °C v koncentrovaném stavu viskozitu 1737 mPa.s, resp. 826 mPa.s (Tab. 5.27f), 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 propylenglykolu – 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. I tak ovšem nelze použít běžné čerpadlo, ale musí být k dispozici takové, které je určeno pro tekutiny s vysokou viskozitou.

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. 5.9a a Tab. 5.9b), oproti stejné koncentraci MPG (Tab 5.27a) při téže teplotě je to hodnota velmi podobná – 10,8 mPa.s. Paradoxně, pokud by ředění a plnění směsi probíhalo ve venkovních prostorách, což není na novostavbě nic neobvyklého, má již 50% směs glycerolu při teplotě –15 °C nižší tekutost než stejný roztok MPG. Jejich směsné poměry, jak již vyplynulo z Obr. 5.20b, díky drobnému antagonistickému chování nenabízejí viskozitu úměrnou hmotnostnímu zastoupení

jednotlivého alkoholu, ale nepatrně vyšší hodnoty než čisté látky. Její nárůst není ovšem nijak dramatický.

Naopak pro 33% vodné roztoky jsou již výhody samotného glycerolu markantní (Obr. 5.20c). 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 °C a 33% vodném roztoku), ale poskytuje i značně nižší hustotu než glycerol: 1066 ku 1100 $kg.m^{-3}$.

Oproti složitějším úvahám při částečném nahrazení MEG glycerolem ve vzájemné směsi popsaným 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 °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%. Je však samozřejmě jasné, že jakákoliv směs MPG s GLY či samotný glycerol mají vyšší viskozitu než všechny stejné vodné roztoky GLY a MEG (např. Tab. 5.9a, 5.9d a 5.9f). Na rozdíl od nich však nemusejí být nikdy klasifikovány jako nebezpečné a označeny symboly.

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 glycerinu 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°C (50% vodný roztok) je tedy hraničním použitím chlazení v záporných teplotách, kdy převažují výhody glycerolu a jeho směsí s MPG. Pokud se stejnou směsí bude spíše topit nebo chladit nad 0°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 °C (33% vodný roztok) jsou již výhody směsí s dominantnějším obsahem glycerolu. Omezující pro jejich volbu je teplota přibližně +30 °C. Ovšem rozdíly ve viskozitách oproti MPG nejsou tak výrazné, aby volba směsi z glycerolu nebo jeho směsí byla chybou pro vyšší teploty topení do 100 °C. Jeho levnější pořizovací náklady tuto volbu vždy ospravedlní. Poslední varianta, velmi naředěná směs z 20% koncentrátu (teplotní odolnost –8 až –10 °C podle obsahu MPG) by pak měla vždy být založena na převažujícím obsahu glycerolu, či dokonce na jeho čistě vodném roztoku (s inhibitory koroze).

5.3.7 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 koncentrátu nemrznoucí směsi (jakéhokoliv poměru MPG : GLY) jsou rozpustné tolyltriazol a benzotriazol – inhibitory 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 do 2,5 hm. %.

V Tab. 5.28 jsou uvedeny korozní úbytky pro čistý MPG s inhibitory a směs MPG s glycerinem, a s různým obsahem inhibiční směsi. Stanovené výsledky potvrzují, že přítomnost glycerinu ve směsi s MPG nemá negativní vliv na korozivní agresivitu výsledné směsi vůči čistému MPG s inhibitory koroze. Lepší výsledky pro vzorek MPG s glycerinem pro pájku, měď a jeho slitinu lze spíše přičíst použití odlišné inhibiční směsi.

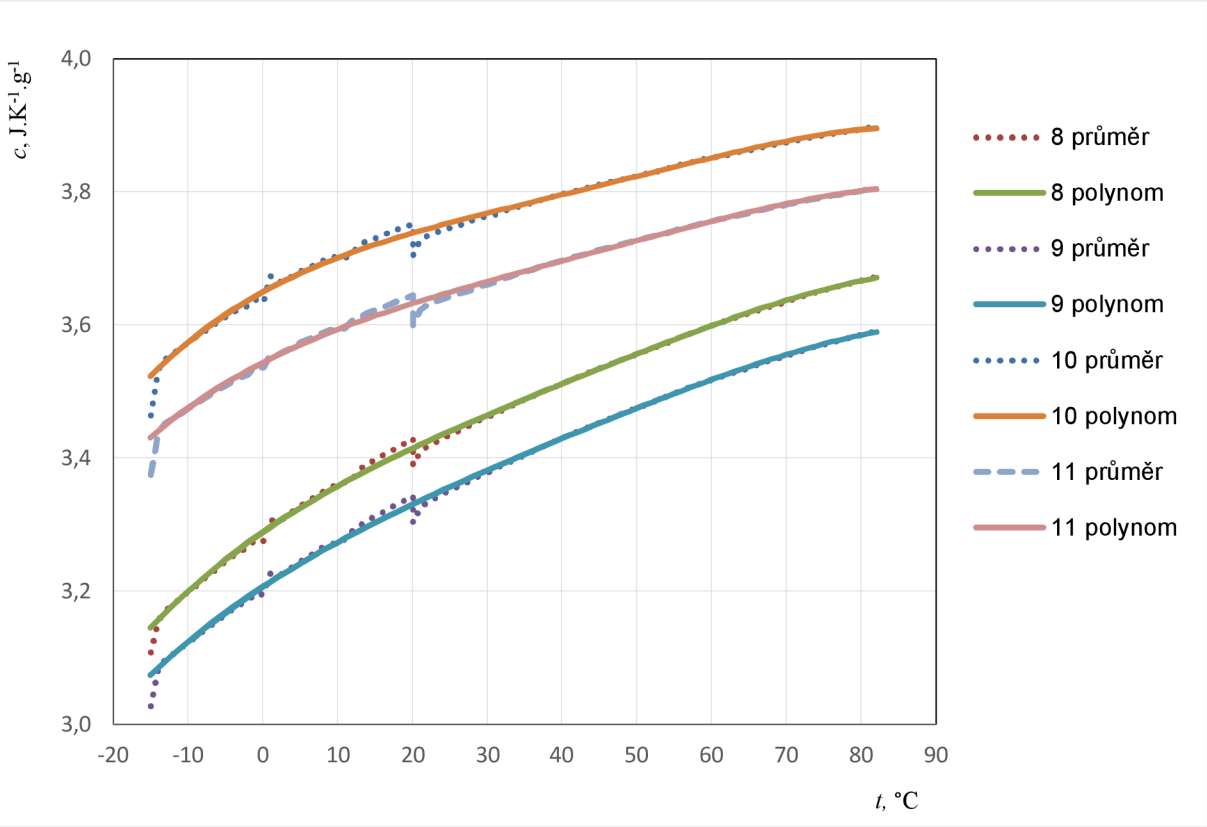
Tab. 5.28: Korozní zkouška směsi MPG dle normy ASTM D1384 s různými inhibitory

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

[a]*Limit – limitní hodnoty dle normy ASTM D 3306 [88].*
[b]*Vzorek 8 – 60 hm. % MPG, 30 hm. % glycerin, 7,0 hm. % Cemkor C33, zbytek voda.*
[c]*Vzorek 9 – 90 hm. % MPG, 0 hm. % glycerin, 6,0 hm. % A3K/F, zbytek voda.*

5.3.8 Tepelná kapacita

Externí stanovení měrné tepelné kapacity bylo provedeno stejným způsobem jako pro roztoky MEG (kapitola č. 5.3.9), hodnoty jsou uvedeny v příloze H. Na Obr. 5.21 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.

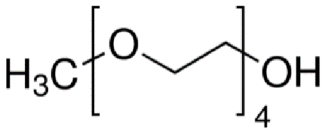


Obr. 5.21: Závislost měrné tepelné kapacity na teplotě pro vybrané poměry MPG a GLY, kde: 8 – 50% (MPG : GLY 7 : 3), 9 – 50% (MPG : GLY 5 : 5), 10 – 33% (MPG : GLY 7 : 3), 11 – 33% (MPG : GLY 4 : 6)

5.4. OSTATNÍ ALKOHOLY

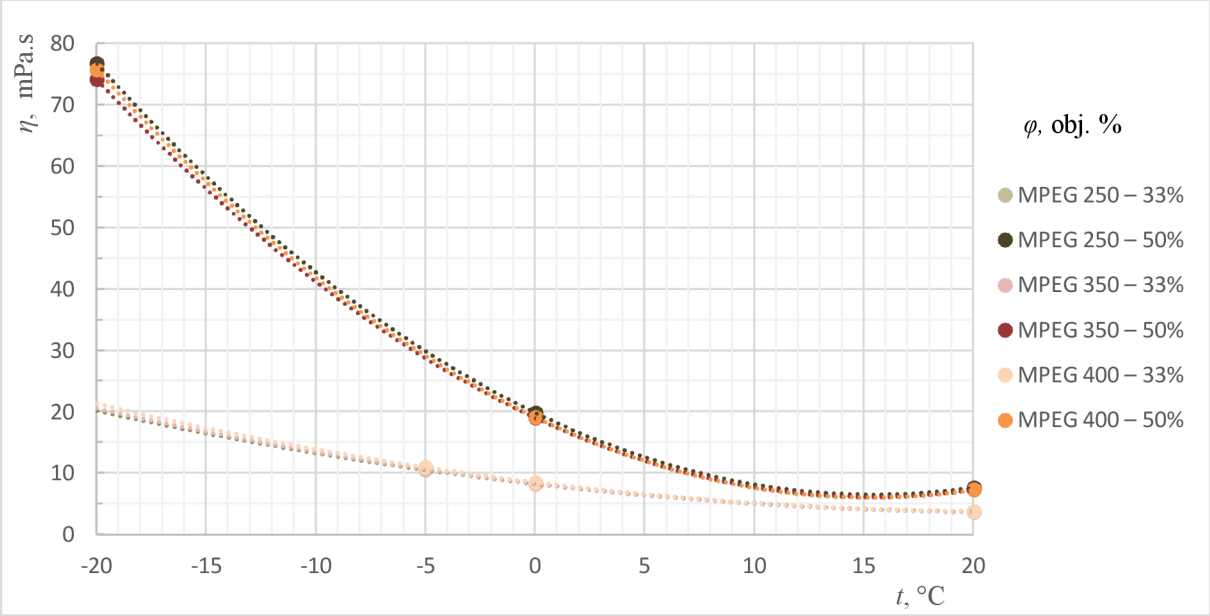
5.4.1 Tetraethylenglykolmonomethylether (TeEGMME)

Jako potenciální nová nemrznoucí látka byl zkoušen nyní nečekaně dostupný a levný tetraethylenglykolmonomethylether z Ruska.



Obr. 5.22: Tetraethylenglykolmonomethylether

Protože záměrem této práce je co nejužší propojení praxe s realitou, nebyl zkoušen jako čistá laboratorní chemikálie, ale ve třech viskozitních modifikacích (průmyslově totiž není dostupný čistý TeEGMME, ale jedná se o směs monomethyletherů od dimeru až po oktamer ethylenglykolu, s min. 80% zastoupením TeEGMME, případně triethylenglykol-monomethyletherem). Dodavatelem označovaný pod obchodní zkratkou jako MPEG – polyethylenglykolmonomethyléther.



Obr 5.23: Závislost viskozity TeEGMME na teplotě pro různé koncentrace vodného roztoku

Jak vyplývá z Obr. 5.23, viskozita všech dostupných vzorků TeEGMME (MPEG 250, 350, 400) pro svůj 50% vodný roztok je podobná hodnotám tabelovaným pro MPG, avšak téměř dvojnásobná oproti hodnotám PDO výše (Tab. 5.13). 33% vodný roztok PDO má při –5 °C hodnotu 5,9 mPa.s, zatímco tyto deriváty glykolů nabízejí hodnotu mezi 10–11 mPa.s (Tab. 5.29). I nemrznoucí vlastnosti těchto látek jsou poněkud slabší. Počáteční teplota krystalizace pro 50% roztok je pouhých –28 °C. Naopak nabízejí vyšší teplotu varu. Ostatní naměřené parametry pro koncentrát a 33 a 50% roztok (index lomu, hustota, teplota tuhnutí) nejsou nijak mimo typické chování vícesytných alkoholů. Vše v Tab. 5.29 a 5.30.

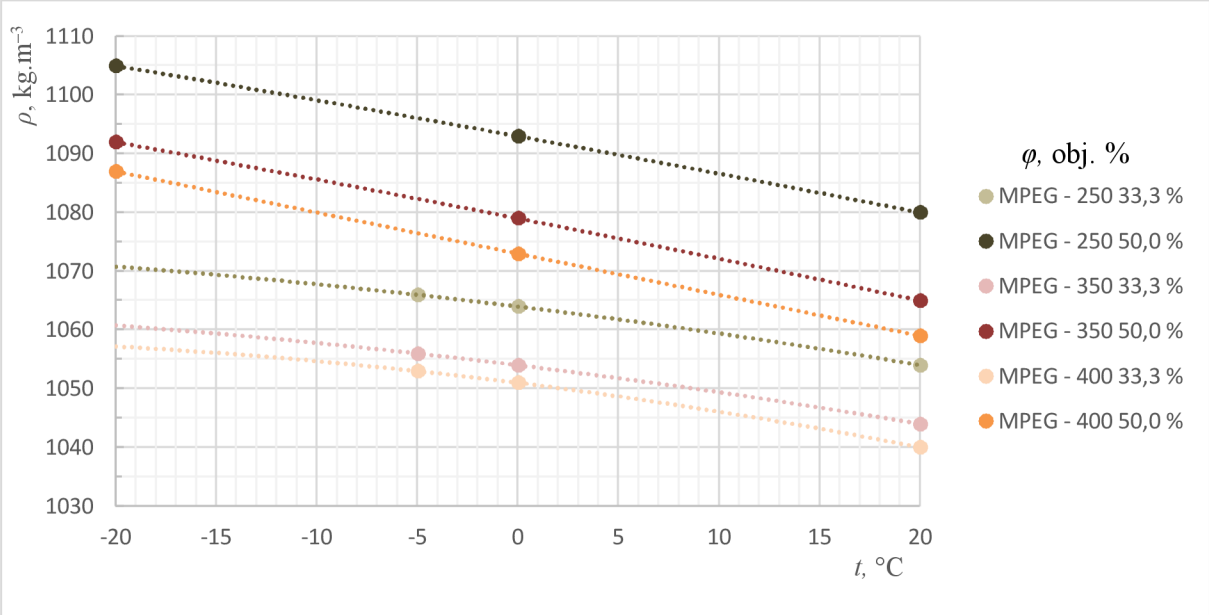
Tab. 5.29: Základní parametry TeEGMME v několika dostupných modifikacích

Typ	φ (obj. %)	n_{20} (–)	ρ_{-20} (g.cm^{-3})	ρ_{-5} (g.cm^{-3})	ρ_0 (g.cm^{-3})	ρ_{20} (g.cm^{-3})	η_{-20} (mPa.s)	η_{-5} (mPa.s)	η_0 (mPa.s)	η_{20} (mPa.s)
MPEG 250	33,3	1,3776	–	1,066	1,064	1,054	–	10,59	8,30	3,75
	50,0	1,3999	1,105	–	1,093	1,080	76,80	–	19,88	7,69
MPEG 350	33,3	1,3764	–	1,056	1,054	1,044	–	10,69	8,34	3,74
	50,0	1,3979	1,092	–	1,079	1,065	74,17	–	19,04	7,35
MPEG 400	33,3	1,3764	–	1,053	1,051	1,040	–	11,01	8,57	3,81
	50,0	1,3978	1,087	–	1,073	1,059	75,76	–	19,17	7,33

Tab. 5.30: Základní parametry TeEGMME v několika dostupných modifikacích

Typ TeEGMME	w (hm. % H_2O)	ρ (g.cm^{-3})	t_{var} (°C)	n_{20} (–)	t_k (33%) (°C)	t_k (33%) (°C)	t_k (50%) (°C)	t_T (50%) (°C)
MPEG 250	0,26	1,121	254	1,4537	–13	–15	–28	–35
MPEG 350	0,43	1,082	244	1,4473	–10	–12	–25	–32
MPEG 400	0,28	1,064	248	1,4442	–10	–15	–25	–33

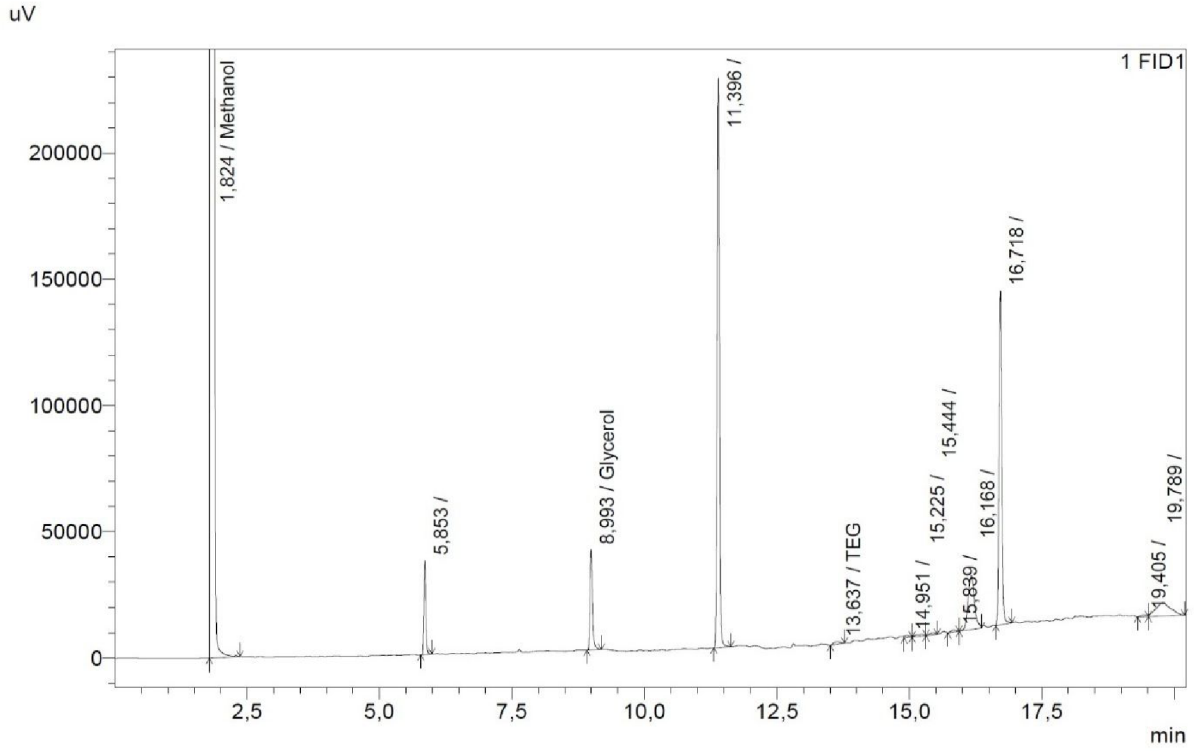
Kromě základních parametrů a viskozity byla u všech tří vzorků TeEGMME stanovena i hustota pro tři teplotní intervaly a dva stupně naředění vodou (33 a 50 %). Závislost hustoty na teplotě má pro všechny tři modifikace této látky lineární průběh, jak je zřejmé z Obr 5.24.



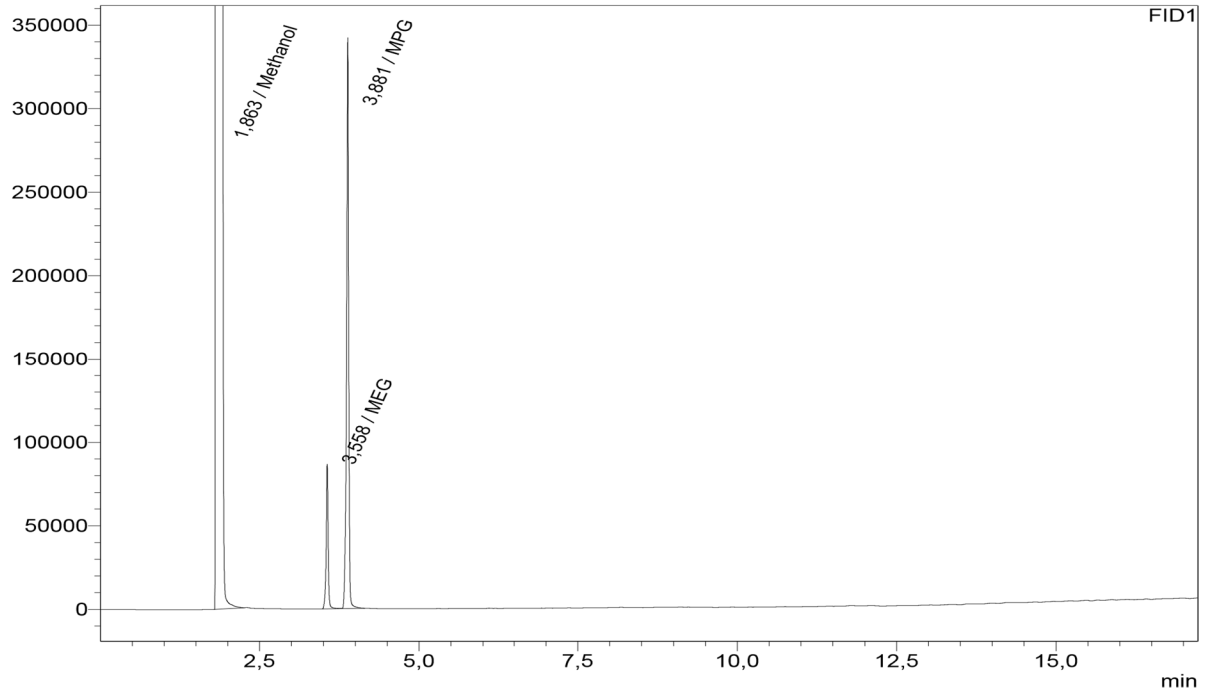
Obr 5.24: Závislost hustoty různých modifikací TeEGMME na teplotě pro odlišné koncentrace vodného roztoku

Další výzkum této průmyslově zajímavé sloučeniny byl odložen, neboť dodavatel nedokázal objasnit její přesnější složení. Jak je totiž vidět z chromatogramu (Obr. 5.25) jedné z jeho modifikací (MPEG 350) níže, kromě dvou až tří píků látek (v retenčním čase: 5,8, 11,4 resp. 16,7 min.), pro které zatím nemáme standardy na ověření složení, se zdá, že sloučenina je s velkou pravděpodobností, kromě varianty PEG 400, ředěna glycerinem, což by

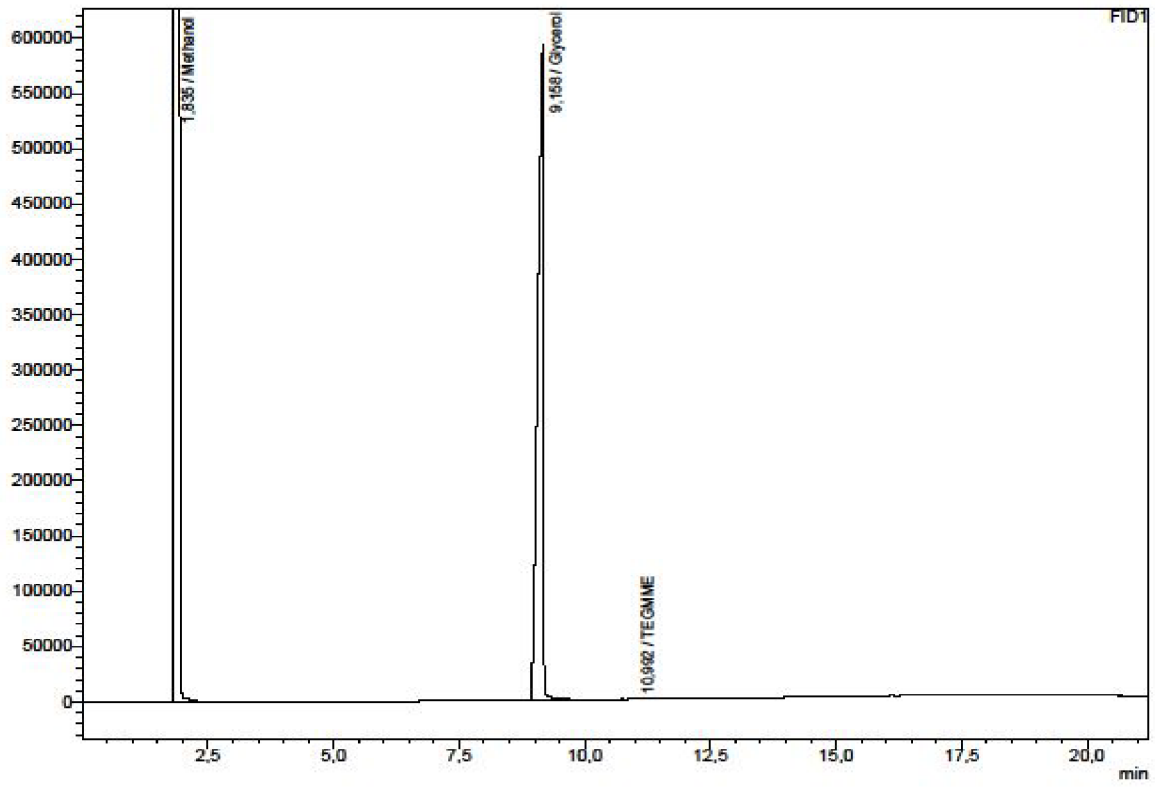
samozřejmě narušilo celý výzkum fyzikálních vlastností této látky. Bohužel látka TeEGMME je jako standard pro plynovou chromatografii příliš nákladná. V této souvislosti je pro úplnost na Obr. 5.26 uveden vzhled glykolu recyklovaného technologií popsané na Obr. 3.11. A hlavně na Obr. 5.27a a Obr. 5.27b pak čistota surovin používaných k přípravě vzorků (ethylacetát – nečistota z rozpouštědla, TEGMME – nevýznamná nečistota v glycerolu, GLY (Obr 5.27b) – nevýznamný obsah nečistoty v MEG způsobený špatným vzorkováním).



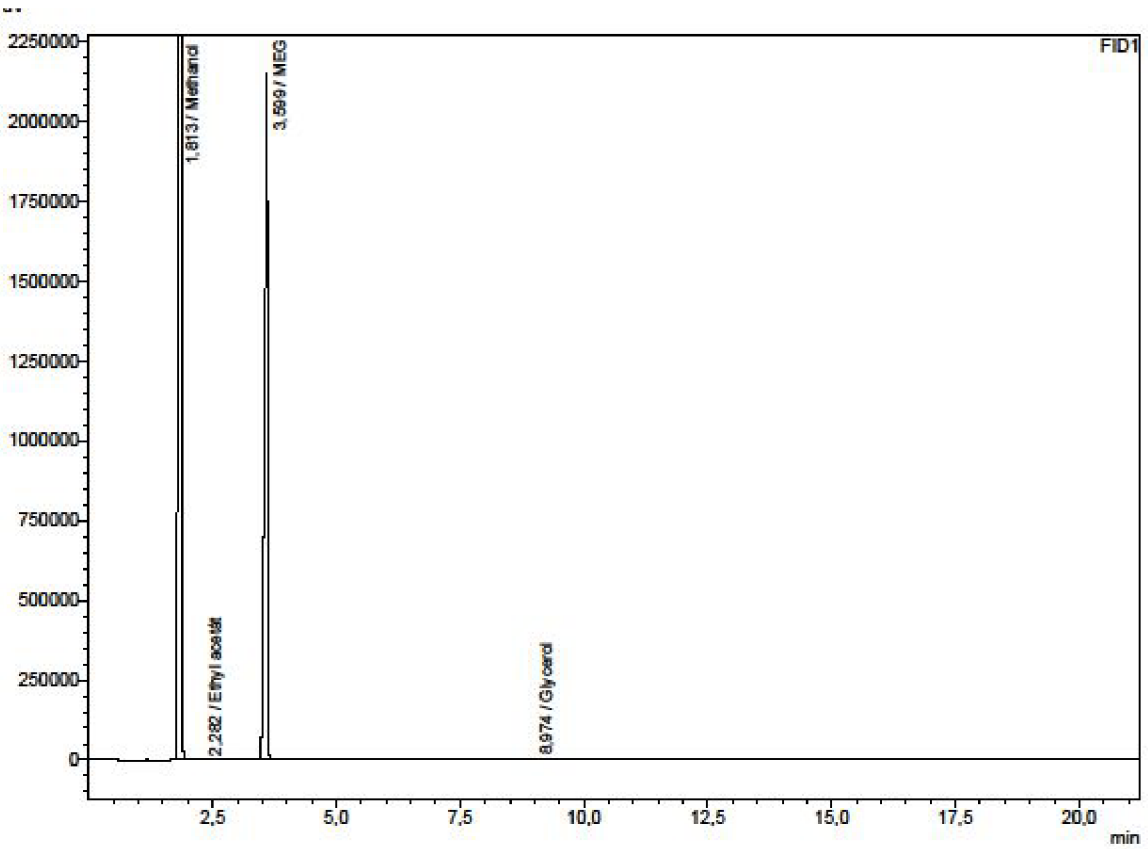
Obr. 5.25: Chromatogram z GC látky MPEG 350



Obr. 5.26: Chromatogram použité chladicí kapaliny po recyklaci



Obr. 5.27a: Chromatogram GLY používaného k přípravě vzorků



Obr. 5.27b: Chromatogram MEG používaného k přípravě vzorků

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 °C až 80 °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 °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 tratily 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 nejsnáze 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. 5.26) 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. Tomčiak, J.: *Konstrukční principy solárních kolektorů* [online]. 2010, 27.12.2010, [cit 2012-04-19]. Dostupný z: <http://www.asb-portal.cz/tzb/solarni-kolektory/konstrukcni-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 efektivnosti 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. Lide, D., R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88th ed. London: CRC Press, 2008. 2640 p. ISBN 9780849304880.
22. Hemzal, K., Lerl, Z.: Tlakové ztráty v okruzích s nemrznoucí směsí. *Větrání, vytápění, Instalace*, 2006, roč. 15, č. 3, s. 139–143. ISSN 1210-1389.
23. Tonye, K., Jack, Mohammed, M., Ojapah: Water-Cooled Petrol Engines: A Review of Considerations in Cooling systems calculations with Variable Coolant Density and Specific Heat. *International Journal of Advanced in Engineering & Technology,* 2013, vol. 6, no. 2, pp. 659–667. ISSN 2231-1963.
24. Curme, O., G., Johnston, F.: *Glycols*. New York: Carbide and Carbon Chemiclas Company, A Division of union Carbide and Carbon Corpotration, 1952. 389 p.
25. Skolil, J.: Nemrznoucí kapaliny do solárních systémů. *Solartechnika*, 2013, č. 3, s. 30–31. ISSN 1338-0524.
26. Lewis, R., J.: *Sax´s Dangerous Properties of Industrial Materials (Eight Edition), Volumes 1–3.* New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 4400 p. ISBN 0-442-01132-6.
27. *MSDS MEG – MEGGlobal [online].* [cit 2014-04-04]. Dostupné z: <http://www.meglobal.biz/monoethylene-glycol/msds>.
28. Marhold, J.: *Přehled průmyslové toxikologie – Organické látky, svazek 1.* Praha: Avicenum, zdravotnické nakladatelství, 1986. 760 s.
29. Scott, R., S., Frame, R., S., Ross, P., E., Loveless, S., E., Kennedy, G., L.: Inhalation Toxicity of 1,3-propandiol in the Rat. *Inhalation toxicity.* 2005, vol. 9, no. 17, pp. 487–493. ISSN 0895-8378.
30. *Bezpečnostní list Propylenglykol.* Praha - Horní Počernice: Brenntag CR spol. s r.o., 8.2.2015, 15 s.
31. *MSDS DEG – MEGGlobal* [online]. [cit 2013-11-28]. Dostupné z: <http://www.meglobal.biz/diethylene-glycol/msds>.
32. *Data on comparative toxicity of monopropylene glycol and monoethylene glycol.* ARCO Chemical Europe, Inc., U. S. Fish and Wildlife Service Research Information Bulletin No. 87-78, 1984.
33. *Bezpečnostní list Glycerin farma 99,5% rostl*. Praha - Horní Počernice: Brenntag CR spol. s r.o., 4.1.2012, 13 s.
34. Grünwald, A., Mach, M., Fuchs, P.: *Způsob regenerace nemrznoucích směsí.* AO 263 246 (1991), CA 115, 186 602 (1991).
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. Příloha č. 1 k Nařízení vlády č. 361/2007 Sb., ze dne 12. prosince 2007, kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci. In: *Sbírka zákonů.* 1. ledna 2008.
39. Zákon č. 86/2002 Sb., ze dne 14. února 2002, o ochraně ovzduší. In: *Sbírka zákonů.* 1. června 2002.

40. Evans, J., W., Light, T.: *Reduced Toxicity Ethylene glycol-based Antifreeze/Heat Transfer fluid concentrates and antifreeze/heat transfer fluids*. 2002, New Haven, United States Patent Application Publication No.: US 2002/0171063 A1.
41. Zákon č. 201/2012 Sb., ze dne 13. června 2012, o ochraně ovzduší. In: *Sbírka zákonů.* 1. září 2012.
42. Příloha č. 1 k zákonu č. 254/2011 Sb., ze dne 28. června 2001, o vodách a o změně některých zákonů, In: *Sbírka zákonů.* 1. ledna 2002.
43. Pexa, M.: *Změny antikorozního systému nemrznoucích teplonosných kapalin.* Brno, 2008. 53 s. Diplomová práce na Chemické fakultě Vysokého učení technického v Brně. Vedoucí diplomové práce Ing. Josef Kotlík, CSc.
44. Mrlian, I., Valent, P.: Etylénoxid a glykoly. *Ropa a uhlie, 1995,* roč. 37, č. 3, s. 268–273. ISSN 1335-7727.
45. Pagliaro, M., Rossi, M.: *The Future of Glycerol.* Cambridge: RSC Publishing, 2008. 127 p. ISBN 978-1-84973-046-4.
46. Polakovičová, G., Nagyová, s., Ležovičová, V.: Mikrobiálna premena glycerolu na 1,3-propándiol. In *Sborník konference Aprochem 2011– 1.díl*, Kouty nad Desnou 11–14. dubna 2011. Praha: PCHE – PetroChemEng, 2011, s. 187193. ISBN 978-80-02-02311-1.
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. *1,3-propane diol* [online]. [cit 2012-04-01]. Dostupné z: <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1147941.html>.
49. Mikšík, F.: *Teplonosné 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. Szilági, 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_Szilagyi.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 Intenrnational, 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. Marhold, J.: *Přehled průmyslové toxikologie – Anorganické látky.* Praha: Avicenum, zdravotnické nakladatelství, 1980. 528 s.
67. Mikšík, F.: *Nemrznoucí teplonosné kapaliny pro solární systémy.* Brno, 2010. 66 s. Diplomová práce na Chemické fakultě Vysokého učení technického v Brně. Vedoucí diplomové práce Ing. Josef Kotlík, CSc.
68. Solný, T.: *Nemrznoucí teplonosné kapaliny na bázi polyolů.* Brno, 2012. 53 s. Diplomová práce na Chemické fakultě Vysokého učení technického v Brně. Vedoucí diplomové práce Ing. Josef Kotlík, CSc.
69. Wedel, S., Bezzel, E.: *Heat Transfer Fluids for Solar HDW Systems*. 2nd ed. Danish Technological Institute, 2000. 80 p. ISBN 87-7756-585-1.
70. Upshi, G.: New Engine Coolants Equal Opportunity. *Lubes'n'Greases Europenmiddle 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 Vyhlášce 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 chladiacich nízkotuhnúcich zmesí ako odpadov. *CHEMagazín* , 2005, roč. 15, č. 6, s. 8–9. ISSN 1210 7409.
77. Hanika, J., Durdilová, P., Čapek, J.: Recyklace monoetylenglykolu z použitých chladicích 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.
79. Francovič, K.: *Sposob regenerácie použitých nízkotuhnúcich zmesí a zariadenie na vykonávanie tohoto sposobu.* 2004, Bratislava: Slovenská republika – Patentový spis č. 284 451.

80. Macho, V., Paulech, J., Revue, M., Malovec, J., Mareček, V., Hlinšťák, K.: *Sposob regenerácie chladiacich nemrznúcich zmesí a zariadenie k vykonávaniu tohto sposobu.* 1986, Bratislava: Slovenská republika – Patentový spis č. 222 609.

81. Paulech, J., Macho, V., Révus, M., Malovec, J., Hlinšťák, K.: *Zpuosob regenerácie chladiacich nemrznúcich zmesí na báze viacmocných alkoholov.* AO 185 702 (1980), CA 95, 65 025 (1981).

82. 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.

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. Kizlink, J.: *Nakládání s odpady*. Brno: Vysoké učení v Brně, fakulta chemická, 2007. 284 s. ISBN 978-80-214-3348-9.

85. Beneš, H.: Glykolýza odpadní měké PUR pěny, *Odpadové Fórum*, 2006, roč. 7, č. 12, s. 31–32. ISSN 1212-7779.

86. Veselý, V., Hanika, J., Drahoš, J.: Petelýza, chemická recyklace PET lahví, *Odpadové Fórum,* 2009, roč. 10, č. 5, s. 29. ISSN 1212-7779.

87. Pawan, S., Amrutkar, Sangram, R., Patil: Automotive Radiator Performance – Review. *International Journal of Engineering and Advanced Technology,* 2013, vol. 2, no. 3, pp. 563–565. ISSN 2249-8958.

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. ASTM D6210-10 *Standard Test for fully – formulated glycol base engine coolant for heavy – duty engines.* West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM International, 2010. 4 p.

90. ASTM E745-80 (2009) *Standard service testing for corrosion of metallic containment materials for use with heat-transfer fluids in solar heating and cooling systems*. West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM International, 2009. 8 p.

91. Kramoliš, P., Vrtek, M.: Vliv stagnačních stavů na solární soustavy. *Větrání, vytápění, Instalace*, 2014, roč. 23, č. 2, s. 81–87. ISSN 1210-1389.

92. Bhatt, R. J., Patel, H. J., Vashi, O., G.: Nano Fluids: A New Generation Coolants, *International Journal of Research in Mechanical Engineering & Technology*, 2014, vol. 4, no. 2, pp. 16–22. ISSN 2249-5762.

93. Rahul, A., Bhogare, Kothawale, B., S.: A Review on applications and challenges of Nano-fluids as Coolant in automobile Radiator. *International Journal of Scientific and Research Publications,* 2013, vol. 3, no. 8, pp. 1–11. ISSN 2250-3153.

94. Xin, Fang, Qing, Ding, Li-Wu, Fan: Thermal Conductivity Enhancement of Ethylene Glycol-Based Suspensions in the Presence of Silver Nanoparticles of Various Shapes. *Journal of Heat Trasfer*, 2014, vol. 136, no. 3, pp. 1222–1229. ISSN 0022-1481.

95. Praveen, K., Namburu, Devdatta, P., Kulkarni, Debasmita, Misra, Debendra, K., Das: Viscosity of copper oxide nanoparticles dispersed in ethylene glycol and water mixture. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2007, vol. 32, no. 2, pp. 397–402. ISSN 0894-1777.

96. Madhusree, Kole, T., K., Dey: Viscosity of alumina nanoparticles dispersed in car engine coolant. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2010, vol. 34, no. 6, pp. 677–683. ISSN: 0894-1777.
97. Abhinandan, Chiney, Vivek, Ganvir, Beena, Rai, Pradip: Stable Nanofluids for Convective Heat Transfer Applications. *Journal of Hreat Transfer*, 2014, vol. 136, no. 2., pp. 1666–1673. ISSN 0022-1481.
98. Datta, N., Mehtre, Sandeep, S., Kore: Experimental Analysis of Heat transfer From Car Radiator Using Nanofluids, *International Journal of Mechanical Engineering & Computer Applications,* 2014, vol. 2, no. 4, pp. 101–106. ISSN 2320-6349.
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 zimních kapalin do ostřikovačů. 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/Zadávací_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. ASTM D7518-11 (Reapproved 2015) *Standard Specification fo 1,3 Propanediol (PDO) Base Engine Coolant for Automobile and Light-Duty Service.* West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM International, 2015. 6 p.
114. ČSN 65 0201 *Hořlavé kapaliny. Prostory pro výrobu, skladování a manipulaci.* Praha: Český normalizační institut, 2003. 50 s.
115. Wehner, A., Miller, R., Fenyvesi, G., DeSalvo, W. J., Joerger, M.: *Heat Transfer Compositions Comprising Renewably-based Biodegradable 1,3-Propanediol*. 2007, Wilmington, United States Patent Application Publication No.: US 2007/0200088 A1.
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
AAS	atomová absorpční spektrometrie
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 %
Log K_{ow}	logaritmus distribučního koeficientu ve směsi n-oktanol / voda
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
PUR	polyurethan
ASTM	mezinárodní normy ASTM – American Society for Testing and Materials
ČOV	čistírna odpadních vod
PEL	přípustný expoziční limit
NPK	nejvyšší přípustná koncentrace
ADH	enzym alkoholdehydrogenáza
UV	ultrafialové záření
FID	plamenový ionizační detektor
VŠCHT	Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
MPEG	polyethylenglykolmonomehylether
TEG	triethylenglykol

TeEG	tetraethylenglykol
TEGMME	triethylenglykolmonomethylether
TeEGMME	tetraethylenglykol monomethylether
OECD	metoda zkoušení biologické rozložitelnosti podle OECD – organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj
NDR	Německá demokratická republika
IBC	intermediate bulk container – středně velký kontejner
Δm	korozní úbytek, rozdíl hmotnosti plechu před a po korozní zkoušce

9. SEZNAM PŘÍLOH

Příloha A: Analýza demineralizované vody používané k ředění nemrznoucích směsí 128
Příloha B: Prvková analýza mosazi používané ke korozním zkouškám 129
Příloha C: Prvková analýza oceli používané ke korozním zkouškám 130
Příloha D: Prvková analýza pájky používané ke korozním zkouškám 131
Příloha E: Prvková analýza litiny používané ke korozním zkouškám 132
Příloha F: Prvková analýza hliníku – siluminu používaného ke korozním zkouškám 133
Příloha G: Externí test tepelné vodivosti a tepelné efuzivity TCi 134
Příloha H: Externí test měrné tepelné kapacity 135

10. PŘÍLOHY