



Det här verket har digitaliserats vid Göteborgs universitetsbibliotek och är fritt att använda. Alla tryckta texter är OCR-tolkade till maskinläsbar text. Det betyder att du kan söka och kopiera texten från dokumentet. Vissa äldre dokument med dåligt tryck kan vara svåra att OCR-tolka korrekt vilket medför att den OCR-tolkade texten kan innehålla fel och därför bör man visuellt jämföra med verkets bilder för att avgöra vad som är riktigt.

This work has been digitized at Gothenburg University Library and is free to use. All printed texts have been OCR-processed and converted to machine readable text. This means that you can search and copy text from the document. Some early printed books are hard to OCR-process correctly and the text may contain errors, so one should always visually compare it with the images to determine what is correct.



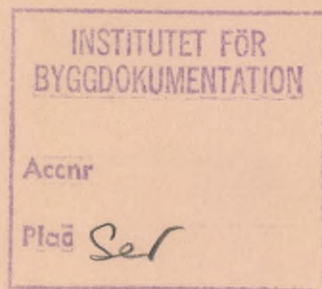
Rapport

R107:1988

**Nedbrytning av glykoler i
värmepump och solvärmesystem**

Laboratorieundersökning

**Lars Cedheim
Ulla Blume
Björn Lundgren**



Byggeforskningsrådet

R107:1988

NEDBRYTNING AV GLYKOLER
I VÄRMEPUMP OCH SOLVÄRMESYSTEM

Laboratoriundersökning

Lars Cedheim
Ulla Blume
Björn Lundgren

Denna rapport hänför sig till forskningsanslag
860336-3 från Statens råd för byggnadsforskning
till Statens Provningsanstalt, Enheten för kemisk
analys, Borås.

REFERAT

Projektet syftar till att utreda hur snabbt glykoler bryts ned i glykol-vattenblandningar vid accelererad åldring (förhöjd temperatur) i närvaro av de vanligaste metallerna, som finns i värmepumpar och solvärmesystem samt med närvaro av några vanliga inhibitorsystem. Härvid avses främst att bestämma de korrosiva nedbrytningsprodukterna som bildas från de olika glykolerna. Från etylenglykol kan bildas glykol-, glyoxal-, oxal- och myrsyra. Från propylenglykol kan bildas mjölk-, pyrudriv-, ättik-, oxal- och myrsyra.

Vid laboratorieförsök verifieras att av ovanstående syror bildas huvudsakligen glykolsyra från etylenglykol samt beroende på betingelserna mjölk-, myr- och ättiksyra från propylenglykol. Den gjorda undersökningen visar klart att nedbrytningen av glykoler är en komplicerad process och att resultaten inte lätt låter sig förklaras. Processen tycks i högsta grad vara beroende av temperaturen och typen av additiver tillsatta för att förhindra korrosionsangrepp på systemets metaller. Så bildas vid nedbrytning av etylenglykol med tillsats av bensoat förutom de ovan nämnda syror även 1,4-dioxin och 2-metyl 1,3 dioxolan. Båda produkterna kan härledas ur etylenoxid.

I Bygghörsningsrådets rapportserie redovisar forskaren sitt anslagsprojekt. Publiceringen innebär inte att rådet tagit ställning till åsikter, slutsatser och resultat.

Denna skrift är tryckt på miljövänligt, oblekt papper.

R107:1988

ISBN 91-540-4980-6

Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

Svenskt Tryck Stockholm 1988

INNEHÅLL

- 1 INLEDNING
 - 1.1 Bakgrund - tidigare arbeten
 - 1.2 Bakgrund - problemställning sammanfattning
- 2 PROJEKTETS FÖRUTSÄTTNINGAR, BEGRÄNSNINGAR OCH MÅL
 - 2.1 Förutsättningar och begränsningar
 - 2.2 Projektets mål
- 3 PROJEKTETS PLANERING
 - 3.1 Försök vid "normal" drift
 - 3.2 Försök med "onormal" temperatur
 - 3.3 Försök med kylarglykol från anläggning i drift.
- 4 FÖRSÖKENS GENOMFÖRANDE
 - 4.1 Långtidsförsöken (temperatur kring 100 °C)
 - 4.2 Korttidsförsöken (temperatur upp mot 200°C)
 - 4.3 Analys av glykolerna med avseende på organiska syror
- 5 PROVNINGSRESULTAT OCH KOMMENTARER
 - 5.1 Resultat och kommentarer till långtidsförsöken
 - 5.2 Sammanfattning av långtidsförsöken
 - 5.3 Resultaten av korttidsförsöken
 - 5.4 Resultat av analyser av etylenglykol från solvärmeanläggning.
- 6 KOMMENTARER OCH UTVÄRDERINGAR
- 7 LITTERATUR
- 8 BILAGOR

1 INLEDNING

I termiska solfångare omvandlas solstrålning till värme. För att överföra värmeenergin från uppsamlingsstället dvs absorbercellen till förbrukningsstället krävs ett värmeöverförande medium. Som värmebärare används ofta någon glykol/vattenblandning (Bresle 1982). Halten glykol varierar något men håller sig kring 35 %. Det har visat sig vid anläggningar i drift att det värmebärande mediet dvs vatten/glykolerna bryts ned och blir missfärgade. Denna nedbrytning kan i korthet ha inneburit att glykolen oxiderats. Närvaro av syre är en förutsättning för oxidation av glykoler. Närvaro av värme innebär att ju högre temperatur desto snabbare sker den oxidativa nedbrytning av glykolen. Med högre temperatur följer automatisk också större benägenhet för termisk nedbrytning, men det brukar krävas katalysatorer t ex syror eller metallytor för att denna reaktionen skall ske med mätbar hastighet.

Vid oxidation av glykoler bildas korrosiva nedbrytningsprodukter som kan angripa de metaller som finns i ledningar, gods och absorbercell. Ju mer nedbrytningsprodukter som har bildats desto aggressivare blir glykol/vattenblandningen. Detta innebär att det värmebärande mediet måste bytas ut med jämna mellanrum. Om detta inte görs krävs så småningom ett dyrbart underhåll av anläggningen. Frågan är hur snabbt glykol/vattenblandningen bryts ned och till vilken grad nedbrytningen måste ha skett innan ett byte av värmebärande medium måste göras.

1.1 Bakgrund - tidigare arbeten

I ett tidigare arbete (Cedheim 1986) har en teoretisk litteraturstudie gjorts över hur glykoler kan brytas ned i en termisk solfångaranläggning samt vilka nedbrytningsprodukter som kan tänkas bildas. De glykoler som utreddes var propylenglykol och etylenglykol. Vid det första steget av nedbrytningen av etylenglykol bildas en aldehyd och från propylenglykol en hydroxysubstituerad keton, som står i jämvikt med en aldehyd. Då aldehyder i allmänhet är lättare att oxidera än glykoler sker i första hand en vidareoxidation av aldehyden innan en ny oxidation av glykolen inträffar. Teoretiskt sett kan små mängder aldehyd finnas i lösningen men mängden av dessa föreningar bedömdes vara av underordnad betydelse i korrosivt hänseende i jämförelse med de produkter som erhålles vid vidareoxidationen av de olika aldehyderna.

Vid vidareoxidation av aldehyder bildas karboxylsyror. Dessa är relativt sett mer stabila mot oxidation än glykoler och syrorna förväntas därför anrikas. Detta gäller under förutsättning att syrorna ej reagerar t ex med metaller och bildar olösliga salter. Från etylenglykol kan teoretiskt bildas glykol-, glyoxal- (förväntas endast i små mängder), oxal- och myrsyra. Från propylenglykol kan bildas mjölk-, pyruddruv-, ättik-, oxal- och myrsyra. Det är sedan tidigare känt att myr-, ättik- och oxal- syra är aggresiva mot metaller. Det är också känt att hydroxysyror har en viss komplexbindande karaktär och härigenom kan angreppen på metaller i solfångaranläggningen öka.

1.2 Bakgrund - problemställning sammanfattning

I en solfångaranläggning i drift värmes således det värmebärande mediet i absorbatorcellen och pumpas genom ledningarna till ett lagringssystem där värmen avges till förbrukningssidan. Det värmebärande mediet pumpas sedan tillbaka till absorbatorcellen och värms på nytt. Detta kretslopp är den normala situationen för anläggningar i drift. I en plan solfångare kan vid vissa driftssituationer temperaturer omkring 100 °C erhållas. Det värmebärande mediet kommer således dels i kontakt med diverse metaller som kan ha katalyserande förmåga samt dels är det uppvärmt till ca 100 °C, vilket accelererar nedbrytningen.

Vid driftstopp eller förhindrad cirkulation kan temperaturen i absorbatorcellen gå upp till ca 200°C. Vid denna temperatur kokar glykol/vattenblandningen bort medan de additiver som är lösta i det värmebärande mediet blir kvar och kan i vissa fall direkt förstöras.

För att göra försöken i laboratorium meningsfulla måste undersökningen försöka att efterlikna de båda situationer som skisserades ovan.

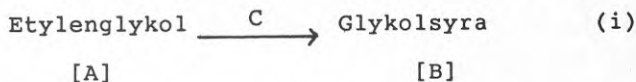
2 PROJEKTETS FÖRUTSÄTTNINGAR, BEGRÄNSNINGAR
OCH MÅL

Förutsättningarna för att genomföra undersökningen under de betingelser som råder i en termisk solfångare i drift innebär att vissa begränsningar måste införas samtidigt som försöken måste utföras så att de erhållna resultaten teoretiskt kan utvärderas.

2.1 Förutsättningar och begränsningar

Projektet genomförs som ett laboratorieprojekt och bygger på de resultat som erhöles vid delprojekt I (Nedbrytning av glykoler i värmepump - och solvärme-system - Förstudie, BFR Rapport R4:1986). I förstudien utreddes vilka korrosivt skadliga produkter som bildas (se inledningen) när etylen- resp propylen- glykol bryts ned samt på vilket sätt nedbrytningen sker.

För att teoretiskt kunna utvärdera resultaten måste ett samband mellan hastigheten med vilken reaktionen sker och mängden tillsatt glykol bestämmas. Reaktionen för oxidationen av t ex etylenglykol till glykolsyra kan schematiskt beskrivas enligt följande



Här betecknar C de övriga reaktanterna, som behövs för att reaktionen skall kunna ske. [A] och [B] betecknar koncentrationerna för etylenglykolen resp glykolsyran vid tiden t. Den planerade undersökningen måste utföras så att C blir tämligen konstant under försökets gång. Hastighetsekvationen för ovanstående reaktion beskrivs av

$$\frac{d([A])}{dt} = k \cdot [A] \cdot [C] \approx k_1 \cdot [A] \quad \text{(ii)}$$

Ekv (ii) får i integrerad form följande uttryck

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = k_1 \cdot t \quad \text{(iii)}$$

som kan överföras i ekvation (iv)

$$[A] = [A_0] \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad \text{(iv)}$$

$$[A] \approx [A_0] \cdot (1 - k_1 \cdot t) \quad \text{(v)}$$

Då det endast förväntas mycket små förändringar av glykolkoncentrationen kan ekv. (iv) approximeras till ekv. (v). I ekvationerna är $[A_0]$ den ursprungligt tillsatta mängden etylenglykolen vid tiden 0. Genom att i ekv. (v) ersätta $[A]$ med $[A_0] - [B]$ erhålles efter omräkning ekv. (vi).

$$[B] = [A_0] \cdot k_1 \cdot t \quad (\text{vi})$$

Sammanfattningsvis postulerar ekv. (vi) att koncentrationen av den bildade glykolsyra är direkt proportionell mot ursprungskoncentrationen av glykolen med hastighetskonstanten k_1 . Förutsättningen för att ekv (vi) skall gälla är dels att övriga reaktanter hålls konstanta och dels att förändringar av halten etylenglykol är marginell.

På samma sätt kan härledas ett motsvarande uttryck för oxidation av propylenglykol till t ex mjölksyra. Samma typ av uttryck bör i själva verket kunna härledas för samtliga nedbrytningsprodukter från glykolerna.

Vid genomförande av detta projekt måste, för att även ovanstående ekvationer skall gälla, därför följande begränsningar införas. Förutsättningar för projektet är att det endast ska försöka att efterlikna plana solfångare. Temperaturen i dessa anläggningar överskrider sällan 80°C (Wennerholm 1985) då anläggningen fungerar normalt. Den maximerade temperaturen hos långtidsförsöken bör därför kunna sättas till ca 120°C för att en accelererad åldring av glykol/vattenblandningarna i laboratorieförsöken skall erhållas.

I projektet används endast kemikalier av hög renhetsgrad dvs av typ "pro analysi" samt avjoniserat vatten. Kemikalier av "pro analysi" kvalite används normalt inte i solfångaranläggningar på grund av kostnadstekniska skäl. Ur analytisk teknisk synvinkel är de emellertid önskvärt att använda så rena kemikalier som möjligt.

I projektet används ett antal metaller som kromstål, koppar, aluminium och mässing. Dessa metaller finns normalt i solfångaranläggningar. Inga vidare analyser utföres på dem. Innan metallerna fördes ned i baden avfettades de noggrant med etanol och fick sedan torka. För att minska korrosionen på metallerna tillsätts i anläggningar i drift ett antal inhibitorer. Förslag på inhibitorer finns beskrivna i Brittish Standard B.S. 3150 - B.S. 3152.

2.2 Projektets mål

Projektet syftar till att utreda hur snabbt glykoler bryts ned i glykol-vattenblandningar och samtidigt verifiera de bildade nedbrytningsprodukterna samt studera naturligt åldrade lösningar från solvärmeanläggningar i drift.

Laboratorieprojektet genomförs som två försöksserier samt en undersökning av lösning från solfångaranläggning i drift. Undersökningen utförs med accelererad åldring (förhöjd temperatur) i närvaro av de vanligaste metallerna, som finns i värmepumpar och solvärmesystem. Försök skall även utföras med närvaro av några vanliga inhibitorsystem, som finns beskrivna i Brittish Standard B.S. 3150 - B.S. 3152.

I den första serien, vilken benämnes långtidsförsök, skall den normala driften vid solfångaranläggningar försöka efterliknas. I den andra serien, vilket benämnes onormal temperatur, skall försöken efterlikna det fall då driftstopp har inträffat dvs temperaturer kring 200°C inträffar i absorbtatorcellen.

Undersökningen av solfångaranläggningar i drift utförs genom analys av material, som erhållits genom Studsviks energitekniks försorg. Materialet utgjordes av etylenglykol (märkt General Electric) från verk som har varit i drift i 4.5 år och som enligt uppgift inte hade bytts ut.

3.1 Försök vid "normal" drift

Försöken skall genomföras i enlighet med metod beskriven i ASTM D 1384 - 70 (1975) "Standard Method for Corrosion test for engine coolants in glassware" samt med rekommendationer givna i B.S. 5117:Part 0 "British Standard for Testing corrosion inhibiting, engine coolant concentrate ('antifreeze') samt B.S. 5117 section 2:2. För att uppnå accelererad åldring dvs höjd temperatur, användes högre halt glykol än den som normalt finns som det värmebärande medium i solvärmesystem.

Kokpunkten för glykol/vattenblandningar redovisas i bilaga 1 (Mellan 1977). Ur dessa diagram kan halten glykol bestämmas i en glykol/vattenblandning för att uppnå en önskad kokpunkt hos blandningen. Det bör observeras att mängden glykol teoretiskt skall vara kring 70 % för att uppnå en kokpunkt på ca 110 °C. Nu användes ändå, vilket förklaras i resultatdelen, i flera fall lägre halt och längre tid för att uppnå samma oxidationsgrad och dessutom för att bättre efterlikna verkligheten. Under försökens gång mäts temperaturen på reaktionsblandningen. Prov uttages med bestämda intervall för att kunna studera dels typen av bildade syror och dels mängden av nedbrytningsprodukter.

I tabell 1 visas en sammanställning av de eftersträvade försöksbetingelserna. I samtliga långtidsförsök ingår metallkupper av aluminium, kromstål, mässing och koppar vars förbehandling reda har beskrivits.

Tabell 1: Försöksbetingelser vid långtidstidsförsöken

NR	Lösningsmedel	Halt	Temperatur ¹	Inhibitorer Mängd(%) och Typ
1	Etylenglykol	86 %	130°C	Inga tillsatta
2	Etylenglykol	50 %	107°C	0.25% Natriummerkapto- bensotiazol (MBT) 0.95% Fosforsyra 2.42% Trietanolamin ²
3	Etylenglykol	34 %	103°C	0.55% Natriumnitrit 5.00% Natriumbensoat
4	Etylenglykol	35 %	103°C	10 ppm Oxalsyra 13 ppm Glykolsyra 10 ppm glyoxalsyra
5	Propylenglykol	88 %	130°C	Inga tillsatser
6	Propylenglykol	50 %	103°C	0.25% MBT 1.00% Fosforsyra 2.4 % Trietanolamin ²
7	Propylenglykol	35 %	103°C	16 ppm Mjölksyra 11 ppm Pyruddruvsyra 12 ppm ättiksyra
8	Propylenglykol	34 %	103	0.53% Natriumnitrit 5.0 % Natriumbensoat.

¹ Den temperatur som i enlighet med bilaga 1 skall uppnås med denna blandning.

² Den teoretiska mängden för att uppnå pH 7 med fosforsyra och trietanolamin är 1 del fosforsyra på 1.5 delar trietanolamin. I praktiken kan behövas betydligt mer.

3.2 Försök med "onormal" temperatur

För att efterlikna fall av driftstopp då temperaturer kring 200°C (Hendersson 1981) uppnås i absorbtatorcellen används följande konstruktion. En glykol/vattenblandning måste innehålla hög halt glykol för att kokpunkten skall gå upp mot 200°C se bilaga 1. När glykol/vattenblandning destilleras stiger halten glykol i destillationskolven och därmed temperaturen. Temperaturen går upp mot kokpunkten för ren glykol. På samma sätt kan man tänka sig situationen uppstå i ett kylsystem. Man får på detta sätt platser med lokal överhettning.

Försöken genomförs så att glykol/vattenblandningen destillerar bort och så att återstoden i destillationskolven blir mindre och mindre tills en nästan torr kaka återstår. När detta inträffar bör temperaturen i kolven vara kring 200°C. Nu tillsättes på nytt glykol/vattenblandningen och destillationscykeln börjar på nytt. Fördelarna med att använda sig av ovan skisserade metodik är att

- ett driftstopp simuleras med bl a allt högre halt glykol här i destillationskolven i verkligheten i absorbtatorcellen
- en konstant överhettning av tillsatta inhibitorer undviks genom att temperaturen varierar mellan ca 100°C och 200°C. Om ren glykol hade använts hade en direkt nedbrytning av additiven varit oundviklig då temperaturen konstant legat kring ca 200°C.

Denna typ av försök kräver vissa säkerhetsförberedelser. Destillationskolven är utsatt för starka påfrestningar varje gång som glykolen sätts till den varma kolven. Detta leder till ett merarbete, som är en nackdel med den omnämnda metoden.

3.3 Försök med kylarglykol från anläggning i drift.

Uttagna prov analyseras med avseende på de korrosiva nedbrytningsprodukter på samma sätt som övriga prover analyseras. Då lösningen är mörkbrun görs även försök för att förklara dessa färgade nedbrytningsprodukter. Det är lämpligt att isolera den svarta blandningen och analysera den med bl a NMR - teknik. Lösningen har skarp lukt varför "head space" prov analyseras med GCMS - teknik.

4 FÖRSÖKENS GENOMFÖRANDE

4.1 Långtidsförsöken (temperatur kring 100 °C)

Beräknad mängd glykol, vatten och additiver vägs in och blandas till en slutvolym av ca 2 l vätska. Metallkpongerna sätts fast i hållare av teflon och sänks ned på botten av reaktorkärlet tillsammans med en magnetomrörare. Ett med gummipackning tättslutande lock sätts på. I locket anbringas med "screw-caps" termometer, termometer med temperaturreglage, luftinblåsning, provutagningsställe och en kraftfull kylare. Under försöket blåses luft ca 30 ml/min genom glykolblandningen. Luften leds in så nära botten som möjligt. Under försökets gång omröres blandningen hela tiden med magnetomrörare. Temperaturen höjes till den kokpunkt för glykol/vattenblandningen som bestäms av halten glykol. Ett nollprov uttages efter det att temperaturen gått upp till ca 100 °C, vilket tog ca 1 h. Därefter hölls blandningen kokande under återlopp och prov uttogs med jämna mellanrum för analys.

4.2 Korttidsförsöken (temperatur upp mot 200°C)

Beräknad mängd vatten och glykol med en sluthalt av ca 33 % (vikt) samt inhibitorer vägs in och blandas. Till försöken användes ca 160 ml vätska. Metallkpongerna sätts till rundkolven och den mot ca 1.2 gånger av den mängd som soxhletapparaten kräver för att fungera sätts till rundkolven. Lösningarna kokas under ca 14 dagar. Prov tas ut med jämna mellanrum samtidigt som motsvarande mängd nollösning tillsättes så att konstant volym erhålles. Proven analyseras med avseende på korrosiva nedbrytningsprodukter.

4.3 Analys av glykolerna med avseende på organiska syror

De organiska syror analyserades med jonkromatograf (Rossiter 1983 och Dionex 1987) av märket Dionex ion Chromatograph (modell 2110i) med konduktivitetsdetektor och med intergrator. Som separationskolonn användes en kolonn märkt HPICE AS1 vilken är kopplad till en membransuppressorn. Som elueringslösning användes 0,001 M oktansulfonsyra med 2 % 2-propanol. Flödet genom kolonnen var 0,8 ml eluent/min. Som regenereringslösning för suppressorn användes 0,005 M tetrabutylammoniumhydroxid med ett flöde av 2 ml/min. Prov som är uttagna i de olika försöken spädes 11 gånger och analyserades sedan direkt med jonkromatografisk teknik.

Retentionstiderna för de olika organiska syrorna med den ovan beskrivna elueringslösning redovisas i tabell 2. I tabellen anges också detektorns känslighet för de olika syrorna

Tabell 2: Retentionstid och detektorns känslighet för de organiska syrorna som kan bildas när etylen- resp propylenglykol oxideras.

Syra	Retentionstid ¹	Detektor-känslighet ²
Oxalsyra	6,3 min	235
Glyoxalsyra	8.4 min	150
Glykolsyra	10.8 min	126
Myrsyra	11.2 min	209
Mjölksyra	10.4 min	65
Pyrudruvsyra	7.7 min	xx ³
Ättiksyra	13.0 min	118

¹ Retentionstiden mäts vid ett flöde av 0,8 ml eluent/min och med en kolonn märkt HPICE AS1 från Dionex.

² Detektorskänsligheten beräknas på 1 ml injiserad volym av en lösning som är 20 ppm med avseende på de olika syrorna.

³ Detektorskänsligheten för detta ämne bestämdes inte.

5 PROVNINGSRISULTAT OCH KOMMENTARER

Resultaten av försöken och analyserna redovisas försöksserievis. Betingelserna för långtidsprovningen finns i tabell 1 tillsammans med försöksnumreringen.

5.1 Resultat och kommentarer till långtidsförsöken

Försök nr 1: Oxidation av etylenglykol med hög halt glykol och med närvaro av metallkupper. Inga övriga additiver finns tillsatta.

Försöket genomfördes helt i enlighet med de betingelser som anges i tabell 1. Temperaturen i reaktorn justerades till 118°C i försöket mot det teoretiska på 130°C enligt diagram 1. Reaktorns temperatur blev beroende av att den inledda gasen förmådde att kyla ned lösningen och för att kontrollera att temperaturvariationerna ej överskred $\pm 2^\circ\text{C}$ valdes en lägre temperatur än den teoretiska.

Vid oxidationen av etylenglykol/vattenblandning bildades huvudsakligen glykolsyra samt små mängder myrsyra (<5 ppm) och oxalsyra (<5 ppm). Någon glyoxalsyra kunde inte upptäckas. I tabell 3 redovisas oxidationstid (h) samt bildad mängd glykolsyra (ppm).

Tabell 3: Sammanställning av bildad mängd glykolsyra och tiden vid oxidation av etylenglykol. Inga additiver finns tillsatta.

Tid (h)	26	50	137	170	218	475	501
Mängd (ppm)	412	823	1412	1606	1867	4444	5739

I bilaga 2 redovisas en grafisk bild av halten bildad glykolsyra avsatt mot tiden (h). Av diagrammet framgår att oxidationen av etylenglykol är en komplex reaktion. Det tycks som om tre olika stadier passerar. Då processen inte är en första ordningens reaktion i någon av de tre stadierna borde inte någon hastighetskonstant presenteras. För att emellertid få en uppskattning av hastigheten med vilken etylenglykolen bryts ned approximeras de tre stegen till första ordningens reaktion. På samma sätt beräknas även den övergripande hastigheten för hela försöket. Under det första stadiet, som sträcker sig upp till ca 50 timmar inträffar en relativt sett ganska snabb oxidation. Hastighetskonstanten k_1 beräknad ur ekv. (vi) blev $0,15 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$. Den följs av en långsammare oxidation som sträcker sig upp till ca 350 h med en hastighet på $0,6 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$. Efter detta följer en accelererad nedbrytning med en hastighetskonstanten på $0,13 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$. Hastigheten för hela processen beräknas till $0,11 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$.

Försök nr 5: Oxidation av propylenglykol med hög halt glykol och med närvaro av metallkuponger. Inga övriga additiver finns tillsatta.

Detta försök motsvarar försök nr 1 för etylenglykol men gäller nu propylenglykol och genomfördes helt i enlighet med tabell 1. Temperaturen här mättes upp till 116 ± 2 °C i reaktorn. Vid oxidationen av propylenglykol vid denna temperatur bildades huvudprodukterna ättiksyra, myrsyra och mjölksyra. Någon pyruvinsyra kunde inte detekteras. Resultaten redovisas i tabell 4 nedan.

Tabell 4: Oxidationsprodukter från oxidation av propylenglykol vid 116°C. Inga additiver finns tillsatta.

Tid (h)	Mjölksyra ppm	Myrsyra ppm	Ättiksyra ppm
0	0	0	0
26	242	230	110
50	649	616	130
137	803	748	151
170	1023	990	180
218	1540	1386	200
475	3725	3531	200

Resultaten redovisas även i diagramform i bilaga 3. En jämförelse mellan bilaga 2 och bilaga 3 visar att samma oxidationsförlopp i stort sett inträffar dvs ett mönster med tre olika oxidationshastigheter under bildning av de båda huvudkomponenterna myrsyra och mjölksyra. Även om nedbrytningskurvans utseende har andra proportioner än den för etylenglykol i försök 1. Däremot tycks mängden ättiksyra gå upp till en maximal nivå och sedan stanna där. Samma reservation som gjordes för försök 1 gäller även här, men den totala hastighetskonstanten för oxidation av propylenglykol kan bestämmas till $0,22 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$.

Försök nr 2 och nr 6: Oxidation av etylen- resp propylenglykol med närvaro av följande additiver: natriumsaltet av merkaptobesotiazol (MBT), fosforsyra och trietanolamin.

Försökens genomförande avviker något från det som beskrevs i tabell 1. Vid mätning av pH på den angivna blandningen låg detta utanför den i standarden angivna ramen (B.S. 3150 1959) varför mer trietanolamin än det teoretiska värdet måste tillsättas. Den totala halten i etylenglykolfallet blev 3,2 % och i propylenglykolfallet blev den 2,9 %. Temperaturen i dessa försök uppmättes till 100°C och 99°C för etylenglykol resp. för propylenglykol.

Det kuriösa med resultaten från båda försöken är att de uppvisar likartat förlopp samt att det bildades övervägande samma ämne nämligen myrsyra. I tabell 5 nedan redovisas halter av bildad myrsyra från de olika glykolerna samt reaktionstiden (h). Den grafiska representationen redovisas i bilaga 4 och 5.

Bildande av myrsyra följer definitivt inte den första ordningens reaktion som beskrevs i inledningen. Det förefaller som om det är additivet och då närmast trietanolamin som sönderfaller. Om så är fallet borde hastigheten med vilken myrsyra bildas vara ungefär den samma i de olika försöken då ungefär samma mängd trietanolamin har använts. Om reaktionen approximeras till en första ordningens reaktion med bildande av myrsyra så sker nedbrytningen med nära nog samma hastighet. Konstanten k_1 , vilket hänförs sig till mängden glykol, är för båda reaktionerna $0.8 \cdot 10^{-6} \text{ h}^{-1}$

Tabell 5: Oxidation av glykoler med närvaro av additiverna MBT, fosforsyra och trietanolamin.

Tid (h)	Halten av myrsyra (ppm)	
	Etylenglykol	Propylenglykol
0	0	0
26	109	35
115	175	204
266	271	273
721	340	381
1340	527	467
1992	592	488

Försöken nr 4 och nr 7: Oxidation av etylen- resp propylenglykol med från början tillsats av de oxidativa nedbrytningsprodukter som funnits i tidigare försök.

Vid genomförande av dessa försök fanns från början tillsatt de sura nedbrytningsprodukterna som förväntades att bildas vid oxidationen och dels användes nu den halt glykol, som används i solvärmesystem. Detta medförde att temperaturen i reaktorerna blev avsevärt lägre än i försöken 1 och 5, men helt i enlighet med tabell 1. För etylenglykolen blev temperaturen $98 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ och för propylenglykol $97 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Vid oxidation av etylenglykol bildades huvudsakligen glykolsyra samt spår av oxalsyra. Vid oxidation av propylenglykol bildades mjölksyra och ättiksyra. Vid analysen kunde ingen större halt myrsyra ($<10 \text{ ppm}$) upptäckas vilket står i skarp kontrast till försök nr 5. Resultaten redovisas i tabell 6 samt i bilagorna 6 och 7.

Tabell 6: Oxidation av etylenglykol och propylenglykol med från början tillsats av oxidativa nedbrytningsprodukter.

Tid (h)	Etylenglykol		Propylenglykol	
	Glykolsyra (ppm)	Mjölksyra (ppm)	Mjölksyra (ppm)	Ättiksyra (ppm)
0	10	10		12
3	26	37		41
125	47	61		42
363	199	134		48
1368	665	868		151

Hastighetskonstanten för oxidation av etylen- resp propylenglykol vid 98 °C resp 97 °C är $0,11 \cdot 10^{-5}$ resp $0,19 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ under förutsättning att de båda reaktionerna betraktas som en första ordningens reaktion.

Försök nr 8: Oxidation av propylenglykol med additiv av natriumnitrit och natriumbensoat.

Försöket genomfördes helt i enlighet med tabell 1. Temperaturen i detta försök blev $98 \pm 2^\circ\text{C}$. Två huvudprodukter bildades i detta försök. Från propylenglykolen bildades huvudprodukten mjölksyra samt detekterbara mängder ättiksyra och små halter myrsyra. Från additiven bildades nitratjoner genom oxidation av nitrit. Halten nitrat tycks följa oxidationen av propylenglykol till mjölksyra. Resultaten redovisas i Tabell 7 samt i bilaga 8. Lägg märke till att kurvans utseende i stort följer samma förlopp som det som redovisades ovan för etylenglykol (bilaga 2). Nedbrytning av propylenglykolen tycks passera liknande stadier som oxidationen av etylenglykol gör.

Tabell 7: Oxidation av propylenglykol till mjölksyra med additiv av natriumnitrit och natriumbensoat.

Tid (h)	0	192	296	528	696	864	1272	1440
Halt (ppm)	0	285	414	556	634	918	1760	2368

Hastighetskonstanten, under förutsättning att reaktionen betraktas som en första ordningens reaktion, blev för den övergripande oxidationen av propylenglykol $0,41 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$.

5.2 Sammanfattning av långtidsförsöken

Långtidsförsöken sammanfattas i tabell 8 tillsammans med de beräknade hastighetskonstanterna för inledningsfasen samt de huvudprodukter som bildas vid nedbrytningen. Att reaktionerna ej följer en första ordningens reaktion demonstreras med önskvärd tydlighet av bilagorna 2 till 8. Detta verifierar att nedbrytningen av de olika glykolerna är mer komplicerad än vad som från början antogs vara fallet.

Tabell 8: Sammanställning av erhållna resultat av de olika långtidsförsöken.

NR	Lösningsmedel Typ	Kokp Halt	Tid [°C]	Inhibitorer Mängd(%) och Typ	Resultat Huvudprodukter	k_1 ¹
1	Etglk	86 %	118	Inga tillsatta	Glykolsyra 5700 ppm	0,1 10 ⁻⁴
2	Etglk	50%	100	0,25% Natriummer- kaptobensotiazol (MBT) 0,95% Fosforsyra 3,2% Trietanolamin	Myrsyra 600 ppm	0,3 10 ⁻⁵
4	Etglk	35 %	98	10 ppm Oxalsyra 10 ppm Glykolsyra 10 ppm Glyoxalsyra	Glykolsyra 650 ppm	0,1 10 ⁻⁵
5	Prglk	88 %	116	Inga additiv	Mjölksyra 3700 ppm Myrsyra 3500 ppm Ättiksyra 200 ppm	0,2 10 ⁻⁴
6	Prglk	50%	99	0,25% Natriummer- kaptobensotiazol (MBT) 0,95% Fosforsyra 2,9% Trietanolamin	Myrsyra 500 ppm	0,4 10 ⁻⁵
7	Prglk	35 %	98	16 ppm Mjölksyra 11 ppm Pyrudruvs. 12 ppm Ättiksyra	Mjölksyra 870 ppm Ättiksyra 150 ppm	0,1 10 ⁻⁵
8	Prglk	34 %	98	0.53% Natrium- nitrit 5.0 % Natrium- bensoat	Mjölksyra 2400 ppm	0,3 10 ⁻⁵

Förkortningar i tabell 8 Prglk = propylenglykol och Etglk = etylenglykol

¹ Hastighetskonstanten omräknad för att gälla det inledande steget.

Av tabellen framgår att propylenglykol oxideras lättare än etylenglykol under likvärdiga betingelser. Resultaten överensstämmer med att en sekundär alkohol i allmänhet är lättare att oxidera än en primär alkohol (Erhålles ur termodynamiska data). Högre halt glykol medför att oxidationshastigheten ökar. Om denna hastighetsökningen beror på den höjda reaktionstemperaturen som blir möjlig att nå med mer glykol, på ökningen av oxiderbart material eller på en kombination av båda faktorerna är osäkert. En tumregel, som kanske kan tillämpas här, är att en höjning av temperaturen med 10 °C medför en hastighetsökning med ca 2 gånger. Hastighetskonstanterna (jfr försök nr 1 med försök nr 4 och försök nr 5 med försök nr 7) från undersökningen motsäger i varje fall inte tumregeln. Tillsats av additiver i enlighet med B.S. 3150 och B.S. 3151 medför att propylenglykol oxideras lättare vid nitrittillsats (försök nr 8) och vid MBT tillsats (försök nr 6) än vid tillsats av nedbrytningsproder (försök nr 7).

5.3 Resultaten av korttidsförsöken

Förutsättningarna och resultaten av korttidsförsöken redovisas i tabell 9 och i tabell 10. Halten glykol är i samtliga försök 35 % (vikt).

Tabell 9: Resultaten av korttidsförsöken för oxidation av etylenglykol. Förkortningar i tabellen redovisas nedan.

NR	Additiver	Resultat och kommentarer till försöken
1	Inga	Små mängder glykol- och myrsyra har bildats. Metallerna i reaktorn är nästan opåverkade. Lösningen är fortfarande ofärgad.
2	A1	Lösningen är starkt missfärgad. Då lösningarna kylde av bildades utfällningar, som ej har identifierats. Halten nedbrytningsprodukter är ej undersökt (se nedan).
3	A2	Hög halt av myrsyra (1500 ppm / 336 h) har bildats och dessutom spår av ättiksyra. Lösningen är starkt missfärgad samt ger utfällningar på kolvens sidor.
4	A3	Mängden oxidativa nedbrytningsprodukter kan ej bestämmas då boratjonen kraftigt stör analysen. Vid avkylning bildas vit flockig utfällning. Lösningen och metallerna är för övrigt ej missfärgade.

- 85 A4 De tillsatta syrorna förstördes vid upphettningen, men analys av prov efter 312 h visar att ny glykolsyra (ca 20 ppm) har bildats. Lösningen är för övrigt färglös och metallerna opåverkade.
- 6 A5 Vid försöket bildades endast spår av glykolsyra (<10 ppm) efter 312 h. Lösningen är efter att försöket hade avslutats fortfarande färglös.

De ingående additiven förkortas enligt följande
 A1 = Natriumsaltet av MBT (0,3 %), Fosforsyra (1,1 %) och trietanolamin (2,9 %) (B.S. 3150:1959)
 A2 = Natriumnitrit (0,58 %) och Natriumbensoat (7,6 %) (B.S. 3151:1959)
 A3 = Borax 2,5 % (B.S. 3152:1959)
 A4 = Glykol-, glyoxal- och oxalsyra alla (10 ppm).
 A5 = Samma tillsats som A4 men försöket genomförs utan metallkuponger.

Av resultaten av tabell 9 framgår att etylenglykollösningar, som är stabiliserade med nitrit (B.S. 3151:1959) eller med MBT (B.S. 3150:1959) i kombination med metallkuponger blir starkt missfärgade om de utsätts för för hög värme. I system stabiliserade med borat (B.S. 3152:1959) bildas en vit flockig utfällning men för övrigt kan inga tecken till missfärgning upptäckas. Närvaro av metaller skapar förutsättningar för att högre halt av oxidationsprodukter skall kunna bildas än om metallerna utesluts. Att tillverka anläggningar utan metaller är emellertid inte en realistisk lösning på etylenglykolers oxidationsproblem.

Tabell 10: Resultaten av korttidsförsöken för oxidation av propylenglykol. Förkortningar i tabellen redovisas nedan.

NR	Additiver	Resultat och kommentarer till försöken
1	Inga	Små mängder mjölk- och ättiksyra har bildats. Efter försöket är lösningen ofärgad till svagt guldfärgad. Metallerna har inte påverkats av försöket.
2	A2	Lösningarna blev starkt missfärgade under försökets gång. Vid avkylning bildades en fällning. Det allmänna utseendet hos lösningen efter försöket gjorde att någon bestämning av bildade oxidationsprodukter från propylenglykol ej utfördes (se nedan).

- 3 A2 Starkt färgade lösningar med utfällningar. Spår av myr-, mjölk- och ättiksyra. Försöksresultaten påminner om de resultat som erhöles vid långtidsförsök nr 5 dvs under försöket bildas en större halt myrsyra.
- 4 A3 Lösningen gick inte att analysera med avseende på mjölk- och myrsyra då boratjonen störde analysen. Någon ättiksyra har inte bildats. Lösningen är ofärgad efter försöket samt att en vit flockig utfällning har inträffat. Inga försök har gjorts att bestämma fällningen.
- 5 A4 Lösningarna är svagt guldfärgad. Mjölksyra 27 ppm har bildats efter 168 h. Inga andra oxidativa nedbrytningsprodukter har kunnat detekteras. De ursprungligt tillsatta syrorna har förstörts. Metallkupongerna är opåverkade.
- 6 A5 Lösningen är svagt guldfärgad. Endast spår av karboxylylsyror kan upptäckas.

De ingående additiven förkortas enligt följande

A1 = Natriumsaltet av MBT (0,3 %), Fosforsyra (1,1 %) och trietanolamin (2,9 %) (B.S. 3150:1959)

A2 = Natriumnitrit (0,58 %) och Natriumbensoat (7,6 %) (B.S. 3151:1959)

A3 = Borax 2,5 % (B.S. 3152:1959)

A4 = Mjölks-, pyruddruv- och ättiksyra alla (10 ppm).

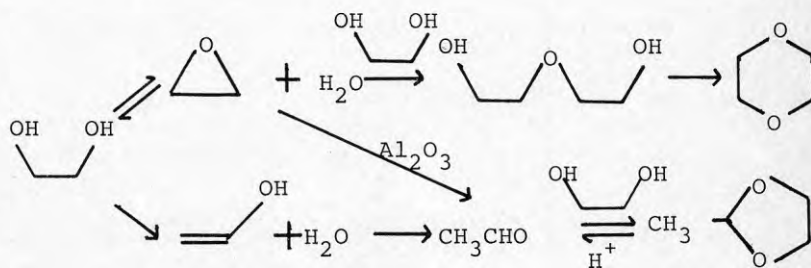
A5 = Samma tillsats som A4 men försöket genomförs utan metallkuponger.

Samma slutsatser som drogs av resultaten i tabell 9 kan dras för resultaten från tabell 10. Enda skillnaden är att andra oxidationsprodukter bildas i propylenglykol/vatten systemet. Att lösningar med additivet A1 (MBT) inte analyserades i något av fallen beror på oljiga utfällningar efter försöket. Om reaktionslösningarna hade injiserades direkt kunde analyskolonnen ha förstörts. En uppabetaning av reaktionslösningen bedömdes också som ointressant då resultaten från långtidsförsöken redan utvärderats.

5.4 Resultat av analyser av etylenglykol från solvärmeanläggning.

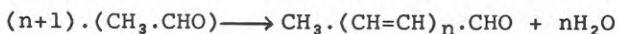
Lösningen från solvärmeanläggningen som ej bytts ut på 4,5 år var mörkfärgad och hade en obehaglig doft. Analysen avsåg att i första hand ta reda på den svartfärgade delen. En destillation gav ett färglöst destillat bestående av etylenglykol samt en återstod som innehöll natriumbensoat samt ej identifierbar svart rest. Med analystekniken NMR - kol 13 verifieras närvaron av bensoesyra, samt oidentifierade band som kan häröra från kol bundet till syre och som ej är etylenglykol. Försök att detektera metaller med röntgen gav resultatet att det "svarta" ej bestod av metallkomplex då några metaller tyngre än natrium ej kunde detekteras med röntgenanalys.

Identifiering av de illaluktande gaserna utfördes med masspektrometrisk analysmetodik och vid dessa undersökningar kunde två komponenter identifieras. Dessa var 1,4 - dioxan och 2 - metyl 1,3 - dioxolan. 1,4-dioxan är ett ämne som enligt Hygieniska gränsvärdeslistan lätt kan upptas genom huden och som är cancerframkallande. Inga data finns i gränsvärdeslistan för 2-metyl 1,3-dioxolan, men detta ämne kan hydrolyseras till acetaldehyd och etylenglykol båda omnämnda på gränsvärdeslistan. Närvaron av dessa ämnen gör att det är nödvändigt med en viss försiktighet när solvärmeanläggningar ska ses över. Båda föreningarna kan bildas utgående från etylenglykol enligt



1,4-dioxanet förutsågs redan på förprojektstadiet (Cedheim 1986). Acetaldehydens kondensationsprodukt med etylenglykol dvs 2-metyl 1,3-dioxolan ansågs ej kunna bildas om inte pH ändras från basisk till sur miljö genom att en kraftig nedbrytning av glykolen har ägt rum (Walling, 1975). Det kritiska steget i denna produkt är bildandet av acetaldehyd. Ytterligare en möjlighet finns. Aldehyder kan bildas utgående från epoxider. I ett patent från 1932 finns beskrivet hur propylenoxid omlagras till huvudsakligen propionaldehyd och med aceton som biprodukt genom upphettning av propylenoxid i närvaro av aluminiumoxid (I.G. 1932). Den exakta mekanismen för denna omlagring är ej känd. På analogt sätt borde etylenoxid kunna omlagras till acetaldehyd under rådande betingelser t ex vid driftstopp.

De ovan erhållna resultaten kan tyda på att det lokalt kan ha bildats fickor med sur miljö då pH på lösningen fortfarande efter försöket är 7,3. I dessa fickor inträffar nedbrytning av det värmebärande mediet som ej är representativ för anläggningen i stort. Dioxolanet, vilken är en acetal, är stabil i basisk miljö men hydrolyseras i sur miljö. 2 - Metyl 1,3 - dioxolan kan endast bildas i sur miljö. Om den svartfärgade delen utgörs av nedbrytningsprodukter till glykolen eller till additiven återstår att utreda. Förekomst av dioxolan och dioxan tyder på att både etylenoxid och acetaldehyd bildas. Båda dessa föreningar är mycket reaktiva och kan ge upphov till en rad produkter. Så är det känt att bl a acetaldehyd kan självkondensera enligt



De oxidativa nedbrytningsprodukterna från denna lösningen visade sig innehålla myr-, ättik- och glykolsyra bestämde i enlighet med tidigare metodik.

Av den gjorda undersökningen framgår klart att nedbrytningen av glykoler ej följer en första ordningens reaktion dvs mängden av bildad syra avsatt mot reaktionstiden blir ej en rät linje. Processen tycks istället passera tre olika stadier med olika hastighetskonstanter. Om oxidationen av glykol/vattenblandningen i inledningsfasen approximeras till en första ordningens reaktion erhålles ett sätt att jämföra de olika försöken. Av tabell 8 framgår då bl a att processen i högsta grad är beroende av temperaturen, vilket verifieras av hastighetskonstanterna. När propylenglykol oxideras vid temperaturer kring 116 °C bildas en större mängd myrsyra än när oxidationen äger rum vid 100 °C.

Om försöken hade genomförts med accelererande åldring så skulle en högre temperatur ha använts än den som normalt är driftstemperatur i solvärmesystem. Då det nu visade sig att andra nedbrytningsprodukter än "normalt" bildas om en högre temperatur användes minskades därför temperaturen i försöken. Då en lägre temperatur användes kunde halten glykol minskas. För att kompensera för denna förväntade minskningen i reaktionshastighet då temperaturen minskades (enl. tumregeln ovan) användes längre försökstid.

Tillsats av additiver för att förhindra korrosion hos metallerna är tveeggat. Beroende på hur hastighetskonstanten beräknas blir effekten antingen positiv eller negativ. Om nedbrytningen av glykoler approximeras till en första ordningens reaktion för hela reaktionstiden så blir effekten positiv. Vissa additiver t ex trietanolammoniumortofosfat och natriummerkaptobensotiazol uppvisar då en positiv effekt av cirka tiofaldig reduktion av konstanten för nedbrytning av glykoler. Om nedbrytningskonstanten endast bestäms för det inledande steget ger alla additiv sämre resultat än om inget additiv finns tillsatt.

Lösningar, som innehåller trietanolammoniumortofosfat och natriummerkaptobensotiazol, blir svarta vid lokal överhettning samt även vid moderat upphettning under långtidsförsöken. Det är svårt att säga om det är glykolen eller additivet (trietanolaminet) som är upphovet till nedbrytningsprodukten myrsyra. På samma sätt blir lösningar som innehåller natriumnitrit och natriumbensoat starkt färgade när glykolen/vattenlösningen upphettas till ca 200 °C. Till detta kommer att glykolen oxideras lättare i närvaro av nitrit och bensoat än om inga additiv eller om oxidativa nedbrytningsprodukter finns närvarande. Detta gäller under förutsättningar att hela reaktionstiden tas i beaktande och inte bara det inledande steget. Även om nitrit i sig själv kan fungera som antioxidationsmedel.

Svårigheter med att mäta mängden oxidativa nedbrytningsprodukter då boratadditiver finns närvarande gjorde att detta additiv (B.S. 3152:1959) uteslöts från långtidsförsöken. Korttidsförsöken visar emellertid att även detta additiv kan ge upphov till problem då en vit flockig fällning bildas. Om denna fällning stör i anläggningar i drift är obekant, men det kan inte uteslutas att man får effektförluster i processen.

Sammanfattningsvis visar den gjorda laboratorieundersökningen att både etylen- och propylenglykol långsamt bryts ned under betingelser som liknar de som finns i solvärmeanläggningar under drift. De bildade nedbrytningsprodukterna från glykolerna är karoxylsyror, vilka är korrosiva mot vissa metaller som ingår i solfångaranläggningar. Analys av etylen-glykol/vattenblandningar från anläggningar i drift visar att produkter som kan härledas både till acetaldehyd och till etylenoxid också har bildats.

LITTERATUR

ASTM D 1384 - 70 (1975), Standard Method for Corrosion test for engine coolants in glassware.

Bresle, Å, 1982, Vatten-Glykolblandningar för solfångarsystem (Tekniska Högskolornas Energiarbetsgrupp Rapport nr 11).

B.S. 3150:1959, Corrosion-Inhibited Ethandiol Antifreeze for Water-cooled engines. Type A. Triethanolammonium Orthophosphate and Sodium Mercaptobenzothiazole Inhibited

B.S. 3151:1959, Corrosion-Inhibited Ethandiol Antifreeze for Water-cooled engines. Type B. Sodium Benzoate and Sodium Nitrite Inhibited

B.S. 3152:1959, Corrosion-Inhibited Ethandiol Antifreeze for Water-cooled engines. Type C. Sodium Tetraborate Inhibited

BS 5117:Part 0:1985, Testing corrosion inhibiting, engine coolant concentrate ('antifreeze')

BS 5117:Section 2.2:1985, Testing corrosion inhibiting, engine coolant concentrate ('antifreeze')

Cedheim, L, 1986, Nedbrytning av glykoler i värmepump och solvärmesystem - Förstudie (Byggforskningsrådet R4:1986).

Dionex 1987, Ion chromatographic cookbook: A practical guide to quantitative analysis by ion chromatography, Dionex Corporation Sunnyvale

Hendersson, T, R, Clark, C, R, Marshall, T, C, Hanson, R, L, and Hobbs, C, H, 1981, Heat Degradation studies of solar heat transfer fluids (Solar Energy), vol 27 No 2, p 121- 128, Great Britain.

Hygieniska gränsvärden, 1984 (Arbetskyddsstyrelsens författningssamling AFS) 1984:5

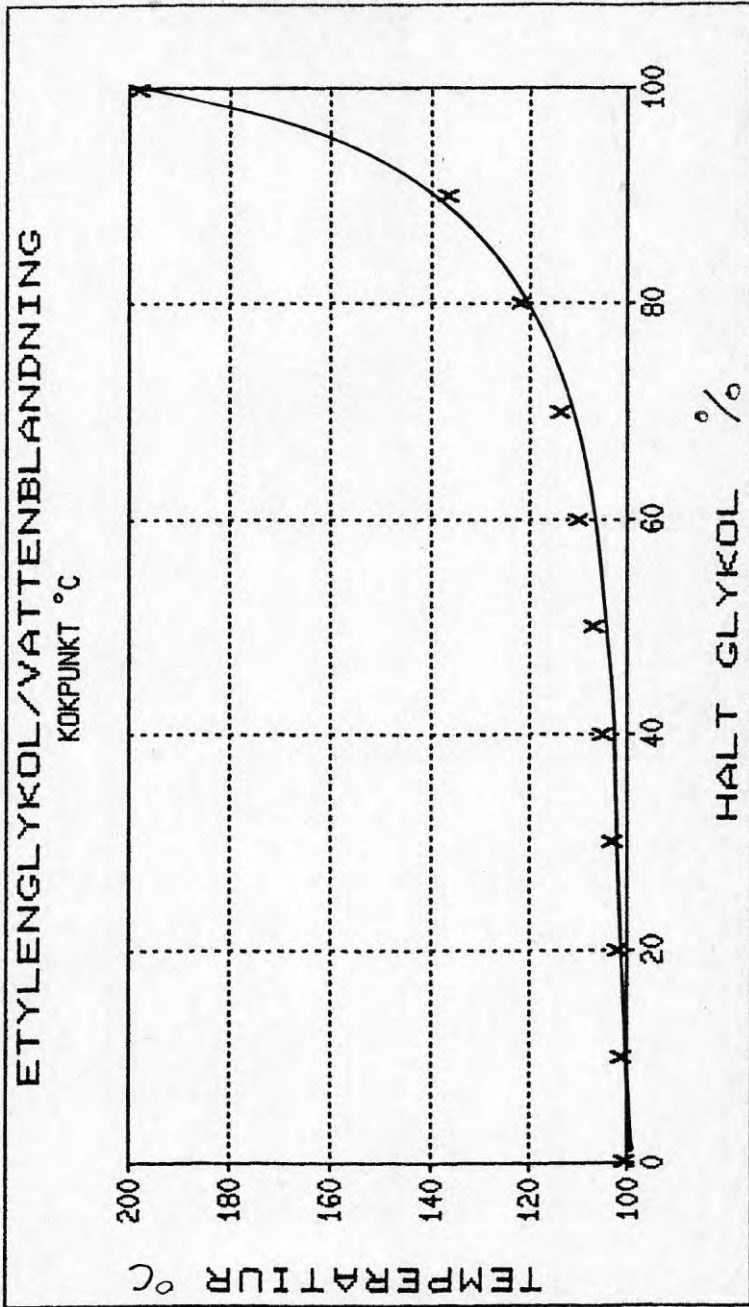
I.G., D.R.P. 618972, 1932 Se även Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie Band 3 sid 162 (Urban & Schwarzenberg - Berlin 1953)

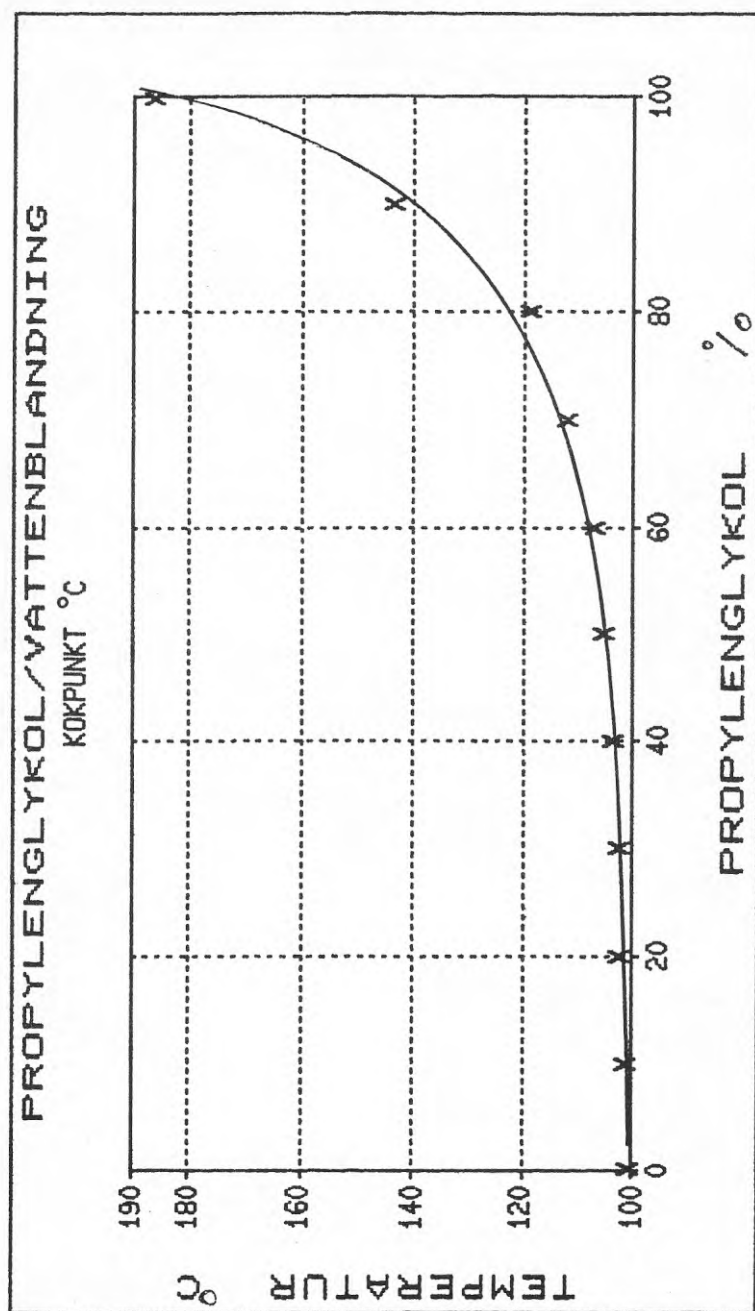
Mellan, I, 1977, Industrial Solvents Handbook, sec ed. (Noyes Data Corporation New Jersey, sid 235 - 252)

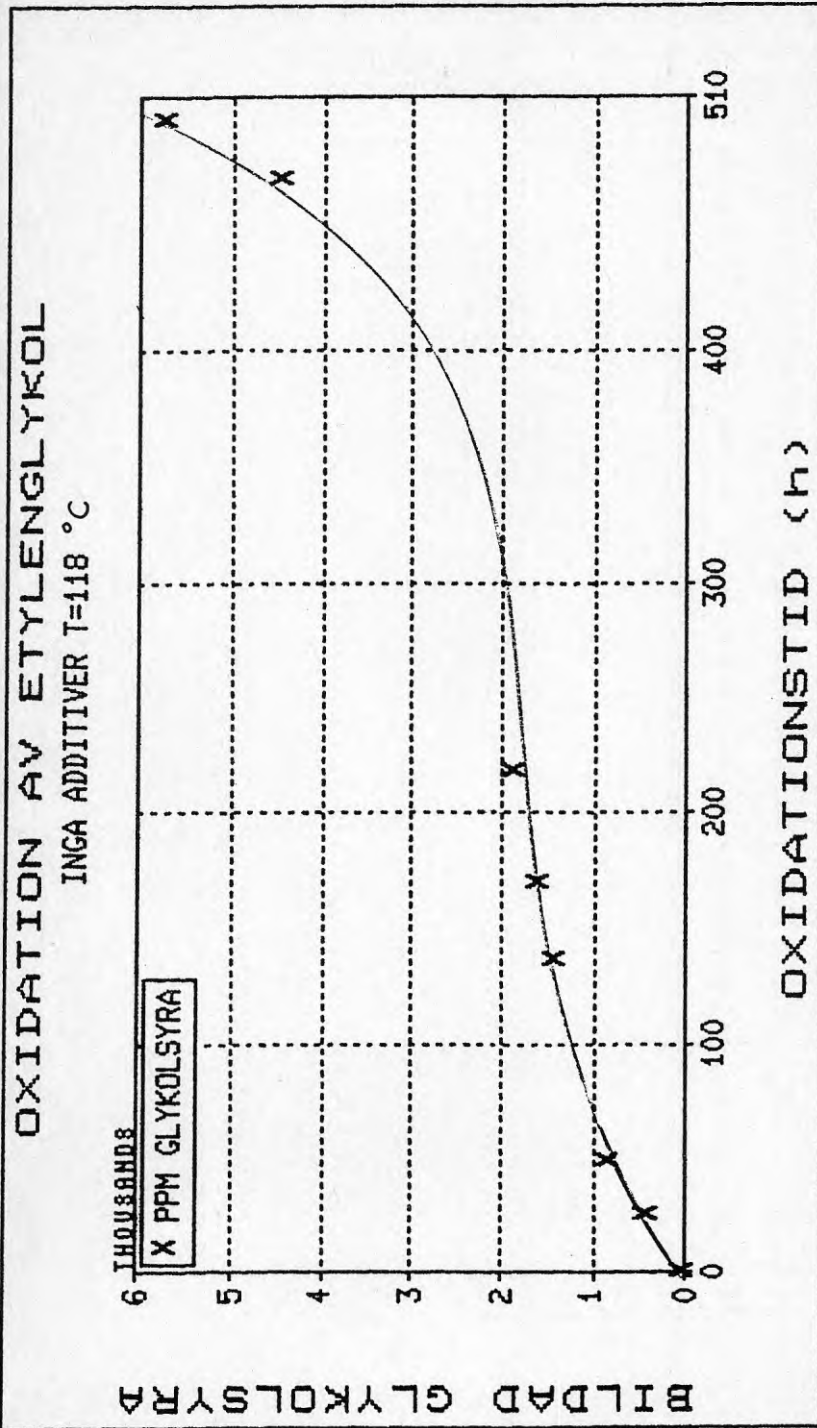
Rossiter Jr, W. J. Brown. P.W and Mc Godette, 1983, The determination of acidic degradation products in aqueous ethylene glycol and propylene glycol solutions using ion chromatography. (Solar Energy Materials 9 (1983) 267-79)

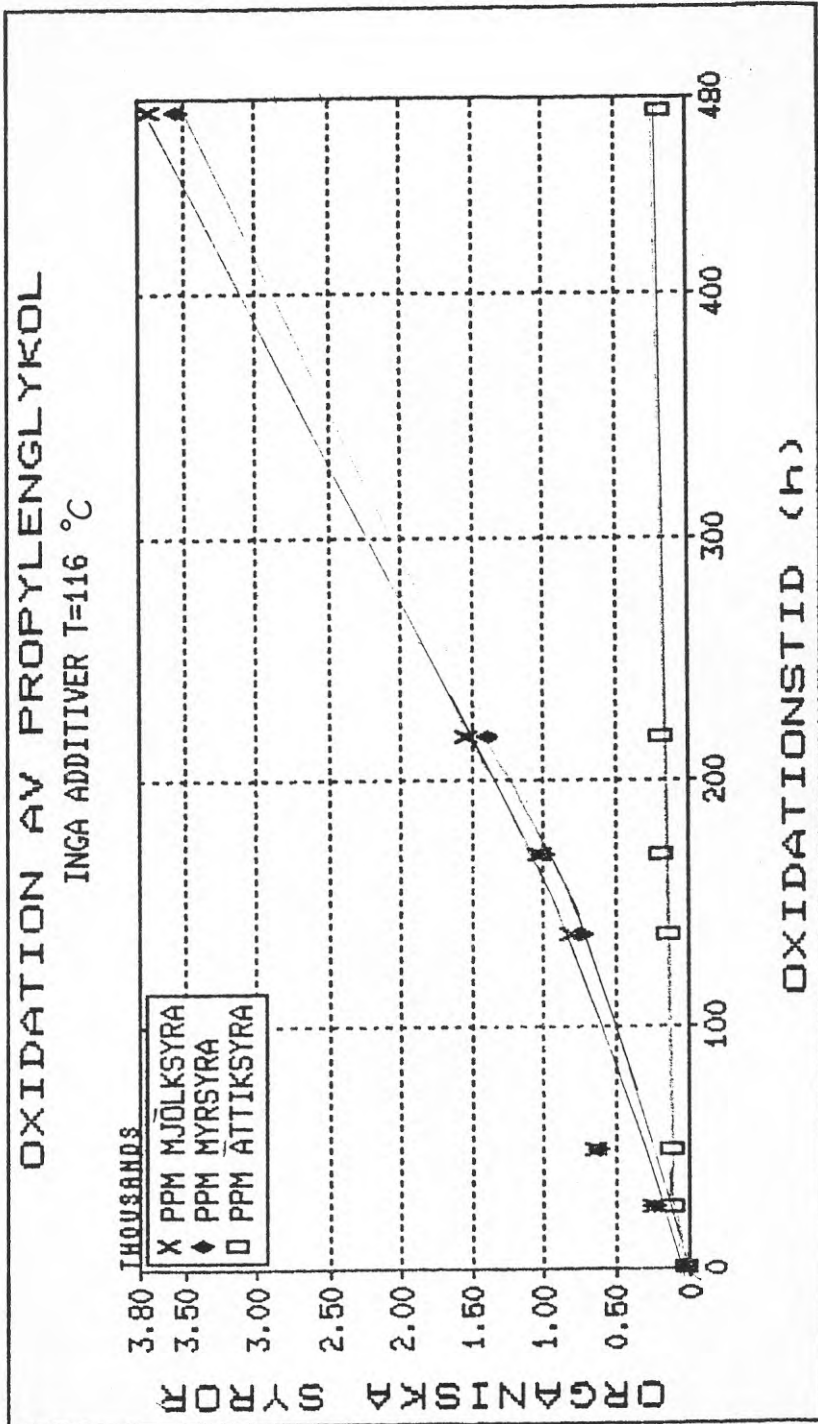
Walling, C and Johnsson, R, A, 1975, Fenton's reagent VI: Rearrangement during glycol oxidations. (J. Am. Chem. Soc.) p 2405

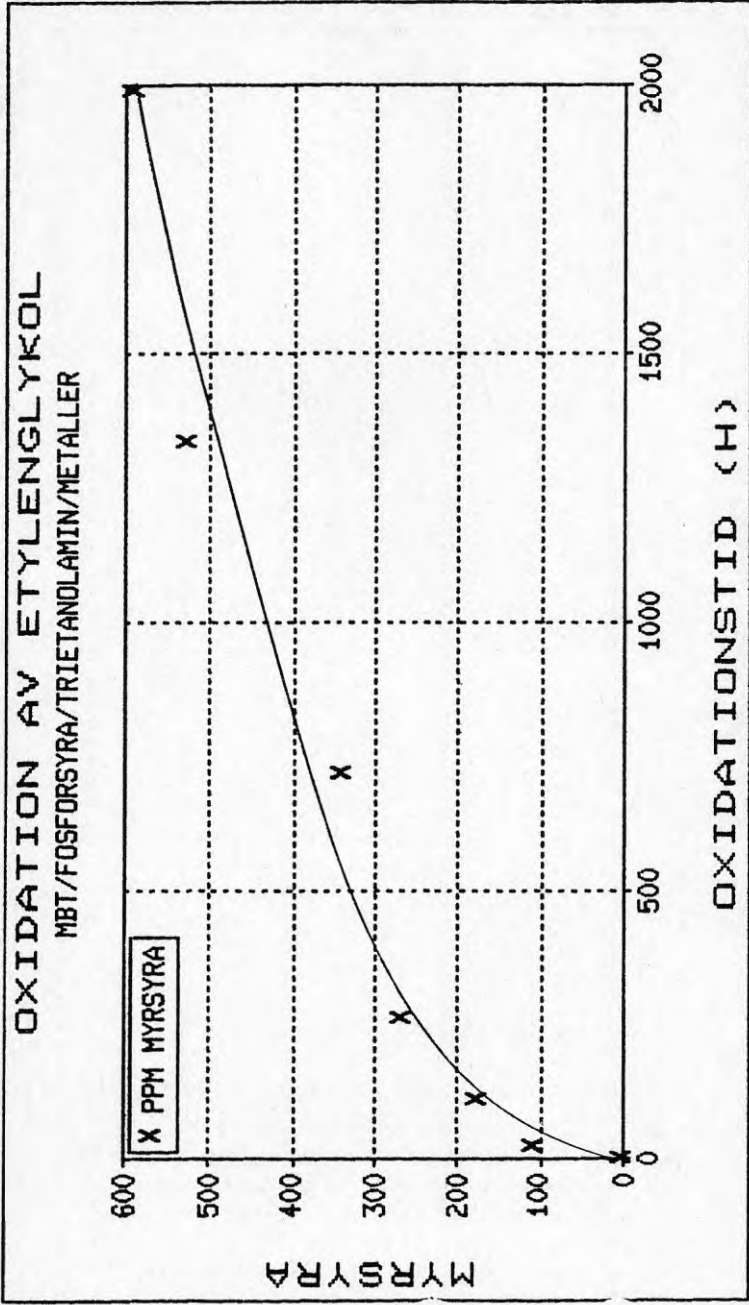
Wennerholm, H, 1985, Private communication

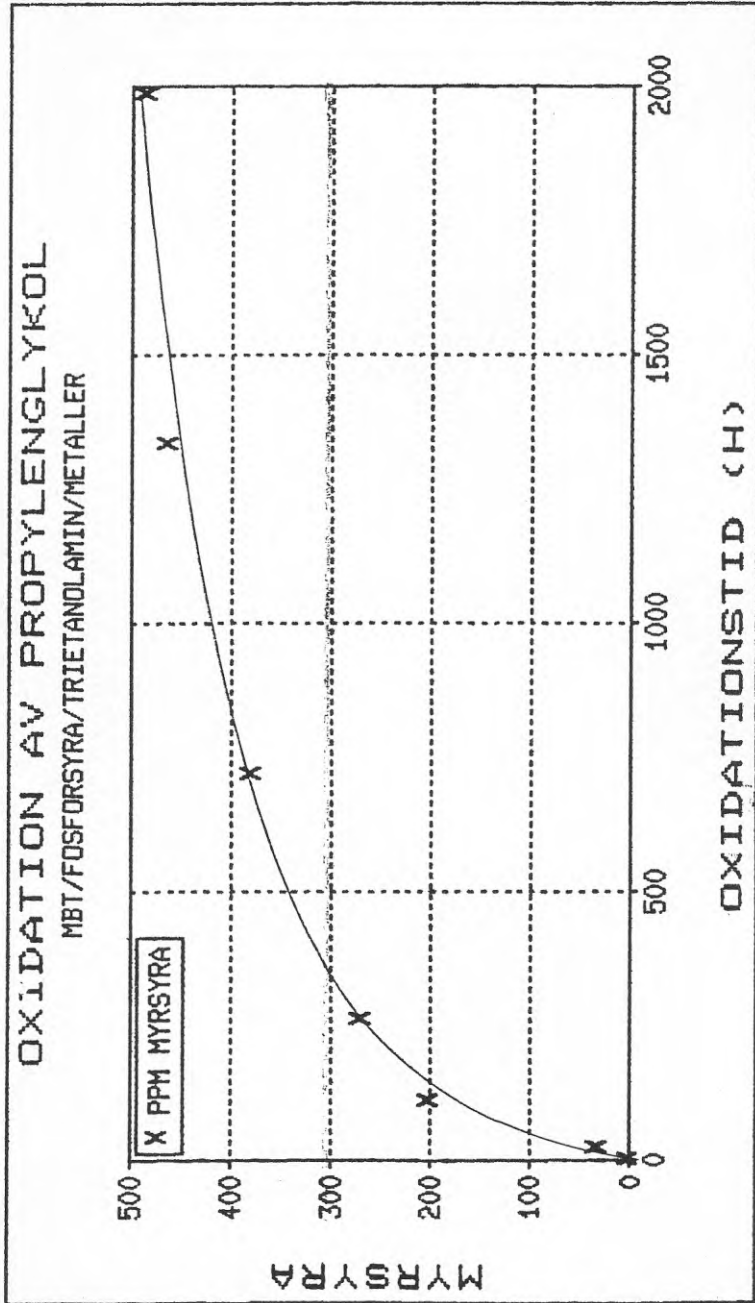


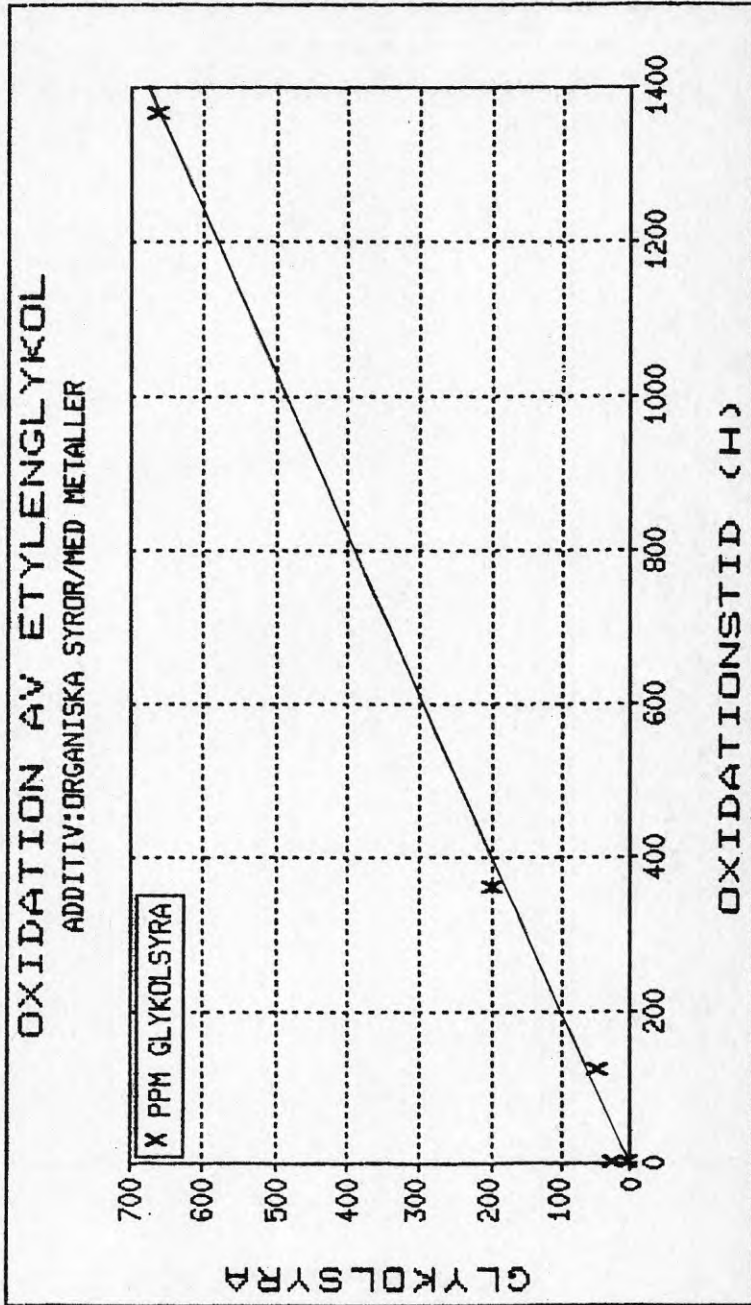


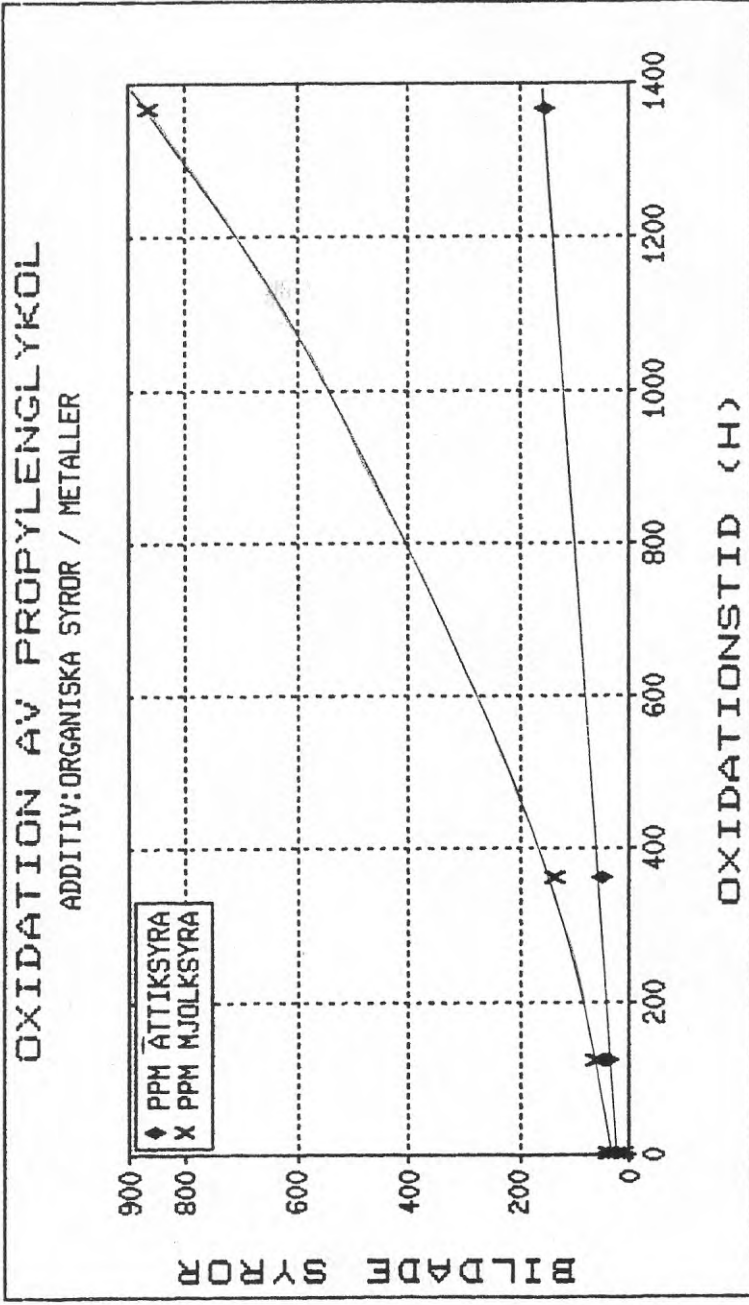


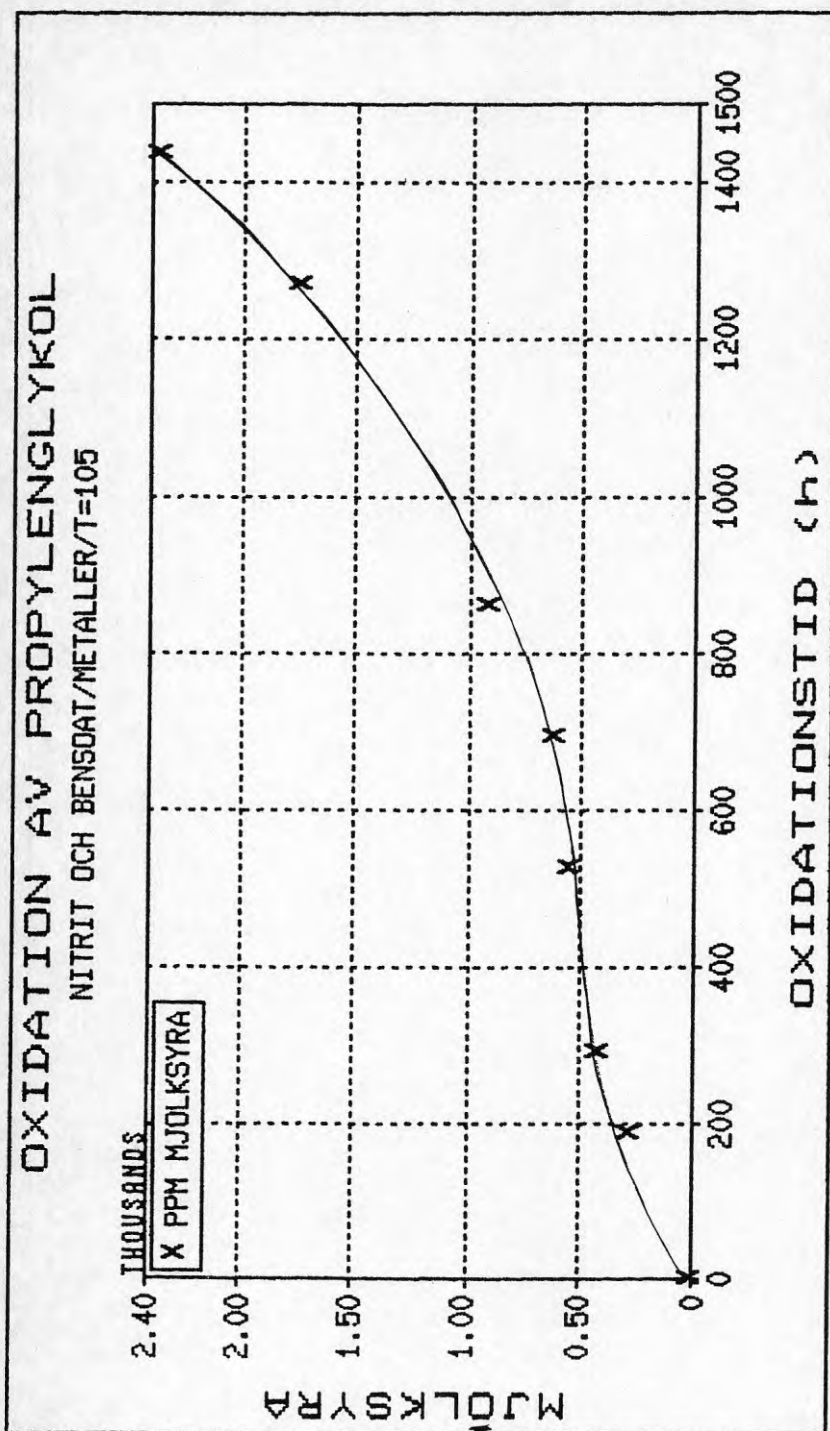














**Denna rapport hänför sig till forskningsanslag 860336-3
från Statens råd för byggnadsforskning till Statens
provningsanstalt, Enheten för kemisk analys, Borås.**

R107: 1988

ISBN 91-540-4980-6

Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

Art.nr: 6708107

**Abonnemangsgrupp:
Ingår ej i abonnemang**

**Distribution:
Svensk Byggtjänst, Box 7853
103 99 Stockholm**

Cirkapris: 33 kr exkl moms