

Modelování extrakčního procesu přírodních polymerů metodou integrální transformace

Modeling of the educative process of natural polymers
by the integral transform method

Bc. Bohumír Haleš

Diplomová práce
2007



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky
Ústav automatizace a řídicí techniky
akademický rok: 2006/2007

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Bohumír HALEŠ**
Studijní program: **N 3902 Inženýrská informatika**
Studijní obor: **Automatické řízení a informatika**

Téma práce: **Modelování extrakčního procesu přírodních polymerů metodou integrální transformace**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární rešerši na dané téma s důrazem na extrakční proces odvápnování holiny.
2. Nastudujte základní vlastnosti Laplaceovy, popř. Fourierovy transformace a možnosti vhodného použití při analýze dynamických systémů pro zpracování přírodních polymerů.
3. Navrhněte a naprogramujte zvoleným systémem počítačové algebry řešení počáteční okrajové úlohy metodou integrální transformace průběhu lázněvého praní holiny.
4. Zaměřte se na modelování řešení v blízkosti času $t = 0$, při využití grafiky zvládnutého systému počítačové algebry.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. VITÁSEK, E. Numerické metody. Praha: SNTL, 1987.
2. KUBÍČEK, M. Numerické algoritmy řešení chemickoingenýrských úloh. Praha: SNTL/Alfa, 1983.
3. REKTORYS, K. aj. Přehled užití matematiky I, II. Praha: Prometheus, 2003, 1995.
4. KOLOMAZNÍK, K. Analýza dynamických systémů. Skriptum, Brno: VUT v Brně, určeno pro FT ve Zlíně, 1988.
5. KOLOMAZNÍK, K. Modelování zpracovatelských procesů. Skriptum, Brno: VUT v Brně, určeno pro FT ve Zlíně, 1990.
6. KOLOMAZNÍK, K.; SCHMIDT, O.; BLAHA, A. Matematika pro ASŘ TP ve spotřebním průmyslu. Skriptum, Brno: VUT v Brně, 1988.

Vedoucí diplomové práce:

RNDr. Miloslav Fialka, CSc.

Ústav matematiky

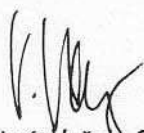
Datum zadání diplomové práce:

13. února 2007

Termín odevzdání diplomové práce:

24. května 2007

Ve Zlíně dne 13. února 2007


prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
děkan




prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
ka ředitel ústavu

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá jedním z hlavních procesů při zpracování surových usní a tím je odvápnování po předchozím loužení. Význam tohoto procesu je popsán v literární rešerši, která zároveň shrnuje celý proces zpracování surové kůže. V teoretické části se práce zaměřuje na popis procesů, které při odvápnování probíhají a zároveň na využití matematického aparátu k jejich popisu. Dále navazuje část věnující se modelování celého procesu z hlediska statických i dynamických parametrů a zhodnocení vlivů působících na celý proces.

Pro posouzení vlivu jednotlivých parametrů bylo připraveno laboratorní měření, které je popsáno v praktické části. Výsledky z měření jsou konfrontovány s hodnotami dosaženými na matematických modelech v prostředí MATLAB. Vliv jednotlivých parametrů na proces odvápnování je popsán v závěru práce.

Klíčová slova: matematický model, holina, námokové číslo, sorpční konstanty, difuzní rovnice

ABSTRACT

This essay is concerned with one of the main procedures of the raw leather processing which are leaching and follow-up decalcification. The meaning of this process is described in literary recherche which summarize whole procedure of the raw leather processing. There at theoretic part of this essay are described procedures which are passed off during the decalcification and there is also described using of the mathematical appliance to their description.

Further connect the part about the simulation of whole proces in term of static and dynamic parameters and the estimation of the effects acting to the whole process. For the review of the effects of particular parameters there had been prepared the laboratory measuring, which is described at practical part of this essay. The measuring results are confronted with achieved merits at math models in MATLAB media. The effect of particular parameters on the process of decalcification is described at conclusion of this essay.

Keywords: math model, pelt, the number of soaking, sorptive constants, difused equations

Poděkování, motto

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce RNDr. Miloslavu Fialkovi, CSc. za zájem, připomínky, cenné rady a čas, který věnoval mé práci. Dále bych rád poděkoval Ing. Haně Charvátové za odborné vedení, konzultace a pomoc při řešení v oblasti matematických modelů koncentračních polí. Mé poděkování dále patří Ing. Pavlu Vybíralovi za možnost podívat se do reálného provozu koželužny a projít si celý proces zpracování surové usně. V neposlední řadě bych rád poděkoval kolegům Bc. Eriku Kolbingerovi a Bc. Miroslavu Tichému za konzultace, spolupráci a pomoc při zpracování materiálů k jednotlivým tématům diplomové práce.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvolněno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně

.....
Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 PROCESY PŘI ZPRACOVÁNÍ PŘÍRODNÍCH POLYMERŮ	10
1.1 TECHNOLOGIE ZPRACOVÁNÍ PŘÍRODNÍCH USNÍ.....	10
1.2 ODVÁPŇOVÁNÍ HOLINY	13
1.3 VÝZNAM LITERÁRNÍ STUDIE.....	14
2 MODELOVÁNÍ EXTRAKČNÍHO PROCESU PŘÍRODNÍCH POLYMERŮ	15
2.1 STATICKE PARAMETRY PRACÍCH PROCESŮ	15
2.2 EXPERIMENTÁLNÍ STANOVENÍ KONSTANT PRACÍHO PROCESU	17
2.3 MODELOVÁNÍ DYNAMIKY PRACÍHO PROCESU.....	19
2.3.1 Difúzní modely z hlediska transportního procesu.....	19
2.3.2 Použití integrální transformace při řešení diferenciálních rovnic	20
2.3.3 Vypírání nevázané složky	21
2.3.4 Vypírání vázané složky	24
II PRAKTICKÁ ČÁST	27
3 EXPERIMENTÁLNÍ STANOVENÍ SORPČNÍCH KONSTANT	28
3.1 LABORATORNÍ MĚŘENÍ.....	28
3.2 VÝPOČET SORPČNÍCH KONSTANT Z MĚŘENÍ	31
3.3 SESTAVENÍ LANGMUIROVY IZOTERMY	33
4 MODELOVÁNÍ DIFÚZNÍHO PROCESU ODVÁPŇOVÁNÍ HOLINY	36
4.1 VÝPOČET KOŘENŮ TRANSCENDENTNÍ ROVNICE.....	36
4.2 MODELOVÁNÍ KONCENTRAČNÍHO POLE VYMÝVANÉ LÁTKY V PEVNÉ FÁZI.....	37
4.3 DOBA VYPÍRÁNÍ PRO DANÝ DIFUZNÍ KOEFICIENT.....	42
4.4 MODELOVÁNÍ KONCENTRAČNÍHO POLE V BLÍZKOSTI ČASU $t=0$	44
4.5 ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ, DISKUSE.....	46
ZÁVĚR	48
ZÁVĚR V ANGLIČTINĚ	50
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	52
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	54
SEZNAM OBRÁZKŮ	55
SEZNAM TABULEK	56
SEZNAM PŘÍLOH	57
PŘÍLOHA P I: VÝPIS PŘÍKAZŮ PRO ŘEŠENÍ KOŘENŮ TRANSCENDENTNÍ ROVNICE Z PROSTŘEDÍ MATLAB	58

ÚVOD

Přírodní polymery patří mezi nejvýznamnější suroviny koželužského průmyslu. V české republice se každým rokem zpracovávají desítky tun surových kůží, které dále slouží jako surovina pro výrobu obuvi, kožené galanterie a technických usní. Useň při svém zpracování prochází řadou fyzikálně chemických operací, náročných technologicky z hlediska přípravy, náročných na spotřebu energie často s obsahem vysokého podílu chemických látek s nepříznivým vlivem na životní prostředí. Z těchto důvodů dochází ke snaze o algoritmizaci technologie výroby a zpracování, automatizaci celého procesu. Snahou je optimalizace návrhu systému řízení výroby a celé výrobní technologie. Zavádění procesu optimalizace do takto složitého technologického postupu jakým je proces zpracování usní je postupné a probíhá po etapách.

Cílem této práce je zdokonalení popisu procesů při výrobě usní, především matematický popis a modelování procesů s využitím možností modelování procesů na PC v prostředí MATLAB.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PROCESY PŘI ZPRACOVÁNÍ PŘÍRODNÍCH POLYMERŮ

Pro psaní práce, pro užívání jednotek, značek a pro citace použijte následující normy:

- ČSN ISO 5966 (01 0173) *Formální úprava vědeckých a technických zpráv.*
- ČSN ISO 7144 (01 0161) *Dokumentace – Formální úprava disertací a podobných dokumentů.*
- ČSN 01 6910 *Úprava písemností zpracovaných textovými editory nebo psaných strojem.*
- ČSN ISO 690 *Bibliografické citace. Obsah, forma a struktura.*
- ČSN ISO 690-2 *Bibliografické citace - Část 2: Elektronické dokumenty nebo jejich části.*
- ČSN ISO 31-11 *Matematické značky.*
- ČSN ISO 1000 *Zákonné měřicí jednotky.*

text

1.1 Technologie zpracování přírodních usní

Zpracování surových kůží patří k jednomu z nejstarších lidských řemesel, které člověka provází od pradávna. První zmínky jsou již z období starověkého Egypta, což je více než 5000 let. Koželužské procesy byly značně zdokonaleny za římských dob. Ve zříceninách Pompejí byla dokonce nalezena téměř zachovalá koželužna. Přesto, že byly nástroje tehdejších koželužů velmi primitivní, některé se již podobaly dnešním. Postupem času byla technologie zpracování usní zdokonalována, avšak jedním z největších vynálezů v historii koželužství patří objevení metody zásaditého odstraňování chlupů – loužení, ke kterému došlo zhruba ve 13. století. [1]. Původně se používal dřevný popel, který obsahoval uhličitán draselný, ale brzy se rozšířilo výhodnější používání hydroxidu vápenatého.

Useň tvoří dvě hlavní vrstvy. **Pokožka** (epidermis) a mnohem silnější vazivová vrstva nazvaná **škára** (dermis). Škára se dále skládá z dalších dvou vrstev. Vrchní vrstvy zvané norikum a spodní vrstvy, označované jako podkožní vazivo.

Při zpracování prochází surová useň několika stadii úprav a procesů, které jsou fyzikálně chemické podstaty. Ke zpracování se dostává surová kůže, která je na začátku tzv. **mízdřením** zbavena podkožního vaziva a zbytků tuku. Poté je zakonzervována sušením, solí nebo solným roztokem a v této podobě se přepravuje a čeká na další zpracování. Prvním procesem při koželužském zpracování je **námok**, při kterém dochází k hydrataci usně po konzervaci. Hydratuje se na původní obsah vody před konzervací, tzn. tak, aby useň obsahovala 60 – 65 % vody. Při tomto procesu jsou dále odstraněny

nečistoty a konzervující látky. Cílem námoku je upravit stav vody v usni tak, aby byla schopna dalšího zpracování.

Následným procesem při zpracování usní je **loužení**, při kterém se pomocí loužících chemikálií odstraňují nevláknité bílkoviny, tuky a dochází k uvolňování chlupů. Loužení probíhá v klasických dřevěných koželužských sudech nebo v kovových sudech míchačkového typu. V současné době se většinou používá sulfido-vápenatý způsob loužení. Louh se skládá z hydroxidu vápenatého – Ca(OH)_2 , sulfidu sodného – Na_2S , vody a ostatních přídatných látek. Obvykle se používá až 200% vody dávkované postupným přidáváním na rozmáčenou hmotnost, 2 - 3% pevného sulfidu sodného, který se přidá bez rozpouštění a 2 - 5% hydrátu vápenatého. Kůže se nechají v pohybu zhruba 3 hodiny, pak se sud zastaví. V průběhu noci se sud opět spouští v pravidelných cyklech 5'/55'. Teplota vody se při tomto procesu pohybuje okolo 28°C. Na konci procesu se useň promyje vodou a mechanicky opracuje. Dalším účinkem loužení, kromě odstranění chlupů je modifikace kolagenové struktury usně tak, aby byla přístupnější chemikáliím a dalším procesům. Tato fáze je významná pro reaktivitu kůže při činění a ovlivňuje také celkové vlastnosti vyčiněné usně. Vyloužená kůže zbavená chlupů se nazývá holina.

Po odstranění chlupů a nevláknitých bílkovin obsahuje useň rozkladné produkty a alkálie (hydroxid vápenatý), které jsou nežádoucí pro další zpracování. Proces, při kterém dochází k neutralizaci zásady obsažené v holině po loužení se nazývá **odvápňování holiny**. Dochází k uvolnění struktury, která se stává měkkou a lépe propustnou pro kapaliny a vzduch. Samotné odstraňování použitého hydroxidu vápenatého se děje ve dvou stupních. V prvním fázi dochází k vymývání nevázané složky, volného hydroxidu vápenatého za určitých daných podmínek. K technologickým podmínkám, které jsou při tomto procesu sledovány patří množství vody v poměru k hmotnosti holiny, teplota vody a doba vymývání. Ve druhém stupni se odstraňuje vázaný Ca(OH)_2 chemickou reakcí s odvápňovacími prostředky za vzniku nevázané soli. Teplota lázně se v průběhu této fáze pohybuje okolo 36°C. Kromě standardních chemických odvápňovacích prostředků se přesevších z důvodů ekologických zkouší nové postupy a technologie. Jedním z příkladů je metoda odvápňování holiny pomocí oxidu uhličitého. V praxi však dosud nenašla uplatnění z důvodu velké technologické náročnosti.

Moření je výrobní proces, který je založen na působení enzymů na určité složky surové kůže. Materiál se dále změkčuje, zvyšuje se jeho tažnost. Vlákna se od sebe oddělí

a uvolňuje se další podíl nevláknitých bílkovin. Tento proces probíhá v lázních, kde enzymy jako biokatalyzátory pomáhají ovlivňovat probíhající procesy. Aktivita enzymů značně závisí na teplotě. Mořící přípravky obsahují nejčastěji proteasy získané ze slinivky břišní (pankreasu) a příměs síranu amonného, který umožňuje další odvápnování a reguluje hodnotu pH mořící lázně. Moření se obvykle ukončí praním holiny tekoucí vodou, nejčastěji chladnou okolo 20°C, aby se rychleji zastavil enzymatický účinek.

Po odvápnění a moření má surová kůže mírně zásaditou reakci (pH 8,0-8,5). Naproti tomu činění chromitými nebo hlinitými solemi probíhá v kyselém prostředí. Proto je před samotným činěním zařazeno **piklování**, které má okyselit holinu a zabránit zbotnění při styku s vyčiňující látkou. Při piklování je využívána kyselina mravenčí (0,7%) a kyselina sírová (0,9 %). Na konci piklování je hodnota pH na úrovni 2,8 -3,2.

Celý proces přípravy je uzavřen samotným činěním, kdy se holina přeměňuje na useň. Při tomto procesu dochází k difuznímu pronikání činiva do holiny a vlastní chemické reakci s kožními (kolagenovými vlákny). Činící látky způsobují RKZ. zesíťování kolagenu a poskytují požadované fyzikálně mechanické a užité vlastnosti. Rychlost činění je ovlivněna především stupněm uvolnění vláknité struktury holiny po předešlých přípravných procesech. [2] Podle typu činidel rozeznáváme různé typy činění usní. **Chromočiněné usně**, vyčiňované solemi chromu patří k nejmladšímu způsobu činění, které postupně vytlačilo ostatní způsoby. Chromočiněné usně jsou měkké, pevné, trvanlivé, stále proti vodě a dají se snadno barvit. Třísločinění je další ze způsobů činění, který patří k nejstarším. Třísloviny, které plní funkci činiva, jsou složité organické látky vyskytující se v přírodě anebo vyráběné synteticky. **Třísločiněné usně** se používají jako těžké usně spodkové, řemenové, sedlářské nebo brašnářské. Dalším typem usní jsou **zámišové usně** nebo-li „jelenice“, které se činí tukem. Činění tukem je jeden z nejstarších způsobů vydělávání kůží. Na činění se u nich používá hlavně rybí tuk (tresčí jaterní).

Správně vyčiněná useň je odolná vůči vlhkosti a vodě, odolává vyšším teplotám než holina, odolává účinkům bakterií a enzymů, působení slabých kyselin a zásad, má trvalou pružnost, ohebnost, pevnost a správný omak.

1.2 Odvápňování holiny

Odvápňování holiny je fyzikálně chemický proces při kterém se holina zbavuje hydroxidu vápenatého, který zůstal po loužení. Cílem je upravit pH hodnotu tak, aby byla vhodná pro moření a pro další procesy připravující holinu k činění. Po loužení a mechanickém opracování obsahuje holina volný a vázaný hydroxid vápenatý - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, další hydroxidy a sulfidy. Část těchto látek je uložena volně v prostorech mezi kolagenovými vlákny, část je na ně přímo vázána a způsobuje jejich botnání. Pokud není tento vápník odstraněn v dostatečné míře, vyskytnou se při činění závady na usní. V případě tříslučiněných usní jsou to tmavě zbarvené skvrny na usní, v případě chromočinění se v líci vysráží hydroxid chromitý $\text{Cr}(\text{OH})_3$ a usně zůstanou nepročiněné.[5]

Odstranění hydroxidu vápenatého probíhá ve dvou stupních. V první fázi je odstraněn vypíráním vodou volný $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kdy je ho z povrchu holiny a mezivláknových prostor odstraněno až 2/3 celkového množství. Výsledek procesu je ovlivněn vlastnostmi použité vody, její teplotou a dobou praní. Doba se liší podle zvoleného typu vypírání. Rozlišujeme čtyři základní typy. **Lázněvé praní**, kdy se celkové množství použité tekutiny spotřebuje v jedné operaci. Naopak u **dekantačního praní** je množství vody spotřebováno v několika dílčích operacích. Kvalita procesu je vyšší, zároveň však roste náročnost celé operace. Dalším typem je **protiproudé praní**, u kterého je vypírací proces kontinuální. Pevná fáze a kapalina se pohybují proti sobě. Posledním z hlavních typů je **průtočné praní**, kdy je do pracího zařízení nepřetržitě přiváděn proud prací tekutiny. Doba vypírání se podle typu pohybuje od 60 minut u průtočného praní do 180 minut u praní lázněvého. [11]

Pro snížení obsahu vázaného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je využíváno chemické odvápňování. Principem chemického odvápňování je zrušení vazby mezi kolagenovými vlákny a zásaditým hydroxidem vápenatým při použití síranu amonného $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a dalších příměsí (chloridu amonného, draselných solí), za vzniku nevázané soli, kterou lze odstranit prostým praním. Rozhodující pro reakci je rychlost difúze odvápňovacího prostředku do holiny a jeho reakce se zásadou. Celá operace chemického odvápňování je probíhá poměrně rychle, do 40 min. Teplota lázně je na počátku procesu 36-37°C. Odvápňovací proces je možné popsat pomocí matematického difúzního modelu [9], který zároveň umožní posouzení jednotlivých alternativ nastavení a do budoucna tak efektivní řízení tohoto procesu.

Během odvápnování kožní vlákno odboťává a hodnota pH klesne z původní 12-13 pH po loužení na 8-8,5 pH po odvápnění. Tato hodnota je v průmyslové praxi zjišťována fenolftaleinem, který při hodnotě pH nižší než uvedená mezní hranice 8,5 pH na řezu holinou nezřívá. Celá operace odvápnování holiny se v průmyslové praxi řídí daným technologickým postupem, který přesně stanoví dobu procesu, teplotu lázně i dávkování chemikálií. Tento daný technologický postup je v daných intervalech (1/2 roku) modifikován na základě vlastností usní a změnách v použitých chemikáliích.

Při používání amonných solí jako odvápnovačů vzniká množství odpadních vod obsahujících dusíkaté látky, které jsou z ekologického hlediska naprosto nevyhovující. Proto je snaha nahradit tyto stávající odvápnovací prostředky bezamoniovými. Jako alternativní odvápnovací prostředky byly zkoušeny kyselina mravenčí a kyselina octová. Z kyselin je často používána kyselina mléčná, která se vyrábí zkvašením cukru. Odvápnění pomocí kyseliny mléčné probíhá pomalu a stejnoměrně. Dalším alternativním odvápnovacím prostředkem je laktát hořečnatý, vyrobený z nevyužité syrovátky v mlékárenské technologii.[12]. Nahrazením amonných odvápnovacích prostředků oxidem uhličitým (AGA deliming), dosáhneme u výroby usní vysoké kvality.[13,14] Tato technologie je také snadno kontrolovatelná a automatizovatelná. Dosud nebyla v praxi ve větší míře použita pouze z důvodu vyšší technologické náročnosti.

1.3 Význam literární studie

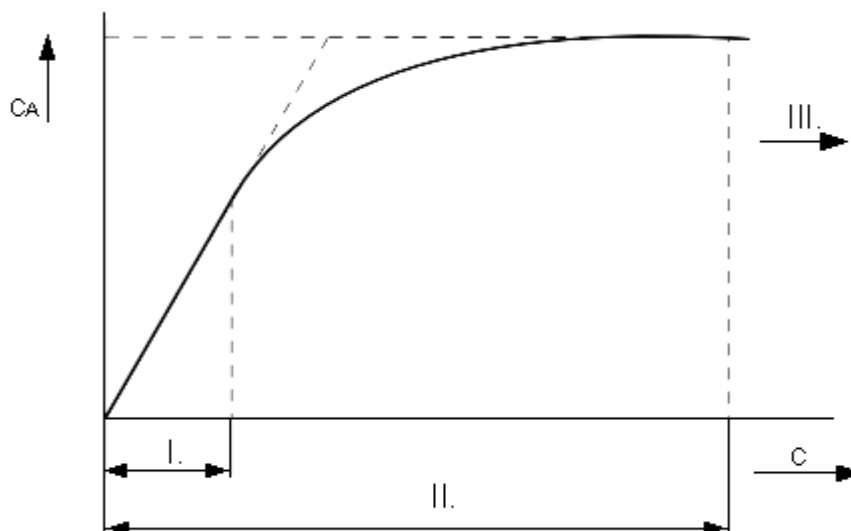
Hlavním cílem literární studie byl popis celého procesu zpracování usní od námoku surových usní až po samotné činění, tak aby bylo možno zasadit do souvislostí hlavní téma této práce a tím je modelování extrakčních procesů při odvápnování holiny. Samotný proces odvápnování je v další fázi popsán včetně technologických parametrů jakými jsou, doba, teplota a pH. V dalších částech této práce budou v rámci modelování procesu odvápnování ukázány možnosti jak dané parametry (statické i dynamické) a jejich měny ovlivňují celý proces odvápnování. Procesy, které jsou v současné době nastaveny probíhají na základě daného technologického postupu, tato práce by měla dát odpověď v které fázi má smysl zavádět do praxe řízení operace resp. řízení operace s kontinuálním snímáním a zpětnou vazbou.

2 MODELOVÁNÍ EXTRAKČNÍHO PROCESU PŘÍRODNÍCH POLYMERŮ

2.1 Statické parametry pracích procesů

Hlavním cílem pracího procesu je snížení koncentrace látky, která je pro další zpracování nežádoucí. V našem případě budeme uvažovat modelovou situaci, kdy při vypírání nedochází ke změnám chemických vlastností, ale pouze k snižování podílu nežádoucí složky $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve vypíraném materiálu daném koncentračním spádem vypírané složky mezi materiálem a lázní. Z důvodu složitosti matematického popisu a modelů, nebudou brány v úvahu změny pevné fáze v průběhu pracího procesu. Zajímat nás budou pouze změny obsahu vypírané složky, změny pevné fáze a transportních parametrů budeme považovat za zanedbatelné.

U procesu vypírání je velmi důležitá termodynamika celého procesu. Je rozhodující znát zda se vypíraná složka váže na pevnou fázi nebo ne a za jakých podmínek. Graficky je tento proces popsán sorpční izotermou, která udává závislost vypírané složky v pevné fázi c_A na koncentraci složky v lázni. Sorpční izoterma je na obr. 1.



Obr.1 Langmuirova sorpční izoterma

U sorpční izotermy vyznačeny tři fáze, které jsou důležité pro další popis dějů při odvápňování. V oblasti označené *I.* se vypíraná složka váže na pevnou fázi, závislost mezi složkami lineární. Oblast *II.* je vypíraná složka váže na pevnou fázi. V oblasti *III.* je vypíraná složka volná, tzn. neváže se. Koncentrace, které jsou uváděny v grafu sorpční izotermy jsou rovnovážné. To znamená, že jde o koncentraci, která se nemění s časem při daných konstantních podmínkách (teplota, tlak, složení). Vycházíme z předpokladu, že vypíraná složka sorbuje z materiálu usně do vody (sorpce, úhrnný název pro pohlcování hmoty hmotou jinou, ať jde o jev chemický nebo fyzikální). Sorpční izoterma je závislá na vlivech jako je struktura pevné fáze, na interakci pevné a kapalné fáze, teplotě, Závislost koncentrace vázané složky na koncentraci této složky v roztoku lze ve zjednodušené podobě vyjádřit v tzv. *Langmuirovou sorpční izotermou*, která vychází z následujících vztahů:

$$c_A = \frac{A \cdot c}{B \cdot c + 1} \quad (1)$$

Pro velmi malé koncentrace vypírané složky ($B \cdot c \ll 1$) platí tvar :

$$c_A = A \cdot c \quad (2)$$

, kde má sorpční izoterma lineární tvar. Pro velké koncentrace ($B \cdot c \gg 1$) dostaneme k tzv. sorpční kapacitě pevné fáze, což je maximální hodnota koncentrace sorbované složky, kde *A* a *B* jsou sorpční konstanty.

$$c_A = A / B \quad (3)$$

U nejvíce v praxi využívaného neprůtočného praní, tzv. lážňového praní se holina nechává vymývat po daný čas v uzavřené nádobě (koželužském sudu) s neměnným množstvím vody. Pro praxi se zavádí pojem stupeň pracího procesu (4). Jeho hodnota je definovaná jako procento vyprané složky z pevné fáze vztažené na původní obsah této složky.

$$y = \frac{Na}{\varepsilon + Na} \quad (4)$$

Stupeň pracího procesu je funkcí námokového čísla Na a porozity ε . Námokové číslo je možné ze vztahu (4) chápat jako minimální objem tekutiny vztažený na objem pevné fáze potřebný k dosažení požadovaného pracího stupně.

2.2 Experimentální stanovení konstant pracího procesu

Prací proces je ovlivněn vstupujícími parametry. V našem případě to jsou Na – námokové číslo, ε – porozita, teplota praní. Vlivy ostatní, které ovlivňují fyzikálně chemické vlastnosti jsou v našem případě zanedbány a naopak se je snažíme eliminovat.

Při experimentálním stanovení sorpčních konstant vycházíme předpokládaného lineárního tvaru sorpční izotermy, kdy vypočítáme hodnotu sorpčních konstant. Vycházíme z bilanční rovnice vypírané složky (5).

$$c_p \cdot V + c_{AP} \cdot V = V_0 \cdot c_0 + c \cdot V + c_A \cdot V \quad (5)$$

V rámci Langmuirovy sorpční izotermy můžeme vyjádřit závislost c_A na c vztahem (1), kde A , B jsou sorpční konstanty. Pro velmi malé koncentrace, kdy $B \cdot c \ll 1$ je možno vztah (1) zjednodušit na (2). Naopak pro koncentrace $B \cdot c \gg 1$ dostáváme hodnoty dané vztahem (3), což je maximální hodnota koncentrace sorbované složky nazývaná sorbční kapacita. Pro námokové číslo platí vztah (6), dále je používán vztah mezi koncentracemi c_0 a c v závislosti na porozitě (7)

$$Na = V_0 / V \quad (6)$$

$$c = c_0 \varepsilon \quad (7)$$

Při odvození vzorce pro stanovení sorpčních konstant vycházíme ze vztahu (5). Po dosazení $c_s = c_p + c_{AP}$ dostáváme :

$$c_s \cdot V = V_0 \cdot c_0 + c \cdot V + c_A \cdot V \quad (8)$$

po úpravě a dosazení (1) do vzorce dostaneme :

$$c_s = N_a \cdot c_0 + \varepsilon \cdot c_0 + \frac{A \cdot c}{B \cdot c + 1} \quad (9)$$

$$c_s = c_0(Na + \varepsilon) + \frac{A \cdot \varepsilon \cdot c_0}{B \cdot \varepsilon \cdot c_0 + 1} \quad (10)$$

$$c_s - c_0(Na + \varepsilon) = \frac{A \cdot \varepsilon \cdot c_0}{B \cdot \varepsilon \cdot c_0 + 1} \quad (11)$$

$$\frac{c_0}{c_s - c_0(Na + \varepsilon)} = \frac{B \cdot \varepsilon \cdot c_0 + 1}{A \cdot \varepsilon} \quad (12)$$

$$\frac{c_0}{c_s - c_0(Na + \varepsilon)} = \left(\frac{B}{A}\right) \cdot c_0 + \frac{1}{A \cdot \varepsilon} \quad (13)$$

$$y = k \cdot x + q \quad (14)$$

Vynesením experimentálně zjištěné závislosti levé strany rovnice (13) na koncentraci c_0 dostaneme přímku. Uvedením vztahu (13) ve směnicovém tvaru pro přímku (14) , nám umožní vypočítat hodnoty sorpčních konstant A, B . [5]

2.3 Modelování dynamiky pracího procesu

V předchozí části je popsáno vypírání z hlediska termodynamiky v rovnovážných stavech. Při tvorbě matematických modelů hraje významnou roli časový popis transportního děje. V našem případě použijeme pro tento časový popis difúzní modely, které nám umožní popsat koncentrační pole uvnitř pevné fáze a vytvořit časovou závislost prané složky v okolní kapalině.

2.3.1 Difúzní modely z hlediska transportního procesu

Při popisu úloh, kde dochází k transportu rozpuštěné látky nebo tepla, proudění viskózní tekutiny vycházíme z komplexního popisu děje, který lze vyjádřit pomocí konvekčně difúzní rovnice. Kde $u(x, t)$ je neznámá, D a v jsou parametry, ∇ je gradient. (gradient je diferenciální operátor, jehož výsledkem je vektorové pole vyjadřující směr a velikost největší změny skalárního pole).

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \nabla(D \cdot \nabla u) + \nabla(v \cdot u) = 0 \quad (15)$$

Každému z procesu odpovídá jeden ze členů rovnice (15). Samostatná konvekce je popsána hyperbolickou rovnicí 1. řádu:

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \nabla(v \cdot u) = 0 \quad (16)$$

Samostatná difúze je popsána parabolickou rovnicí 2.řádu

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \nabla(D \cdot \nabla u) = 0 \quad (17)$$

Rozdíl je i z pohledu termodynamického, kdy konvekce je proces vratný, naopak difuze je proces nevratný. Difúzi chápeme jako transport rozpuštěné látky ve směru gradientu. Pro popis transportu látky u difuze zavedeme vztah (18)

$$\Phi_m = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (18)$$

, kde c je koncentrace a D koeficient molekulární difúze. Dále platí vztah pro difúzi v daném směru.

$$\Phi_x = \nabla \cdot X_v \quad (19)$$

Pro 1D, tzn. pro gradient v jednom směru řešíme difuzní rovnici ve tvaru (20) pro neznámou funkci $u(x, t)$ v oblasti $-1 < x < +1$, $t > 0$.

$$u_t = D \cdot u_{xx} \quad (20)$$

$$u_t = \frac{\partial u}{\partial t} \quad ; \quad u_{xx} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (21)$$

2.3.2 Použití integrální transformace při řešení diferenciálních rovnic

K řešení úloh s parciálními diferenciálními rovnicemi (PDR) lze použít integrální transformace, Laplaceovu nebo Fourierovu, přičemž operace derivování se transformují na algebraické operace. Transformaci je třeba volit v závislosti na intervalu proměnné v dané úloze tak, aby odpovídala definici transformace. To znamená pro Fourierovu transformaci se použije pro prostorové proměnné interval $(-l, +l)$, u Laplaceovy transformace pro časovou proměnnou interval $(0, +l)$. Pro Laplaceovu transformaci funkce $f(t)$ platí vztah (22). Funkci $f(t)$ nazýváme originálem, funkci $F(s)$ obrazem funkce $f(t)$.

$$L[f(t)] = \int_0^{\infty} f(t) \cdot e^{-st} dt = F(s) \quad (22)$$

Fourierova transformace je vyjádření časově závislého signálu pomocí harmonických signálů, tzn. funkcí sin a cos. Fourierova transformace $F(\omega)$ funkce $f(t)$ je definována integrálním vztahem. (23) [9]

$$F[f(t)] = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot e^{-i\omega t} dt = F(\omega) \quad (23)$$

Transformace jsou využívány především při řešení diferenciálních rovnic ke snížení počtu nezávisle proměnných. Pokud řešíme obyčejnou diferenciální rovnici dostaneme použitím integrální transformace rovnici algebraickou. Pokud použijeme integrální transformaci při řešení parciálních diferenciálních rovnic, sníží se počet nezávisle proměnných o jednu. Příklad nejčastějšího využití Laplaceovy transformace je vztah mezi obrazem funkce $f(t)$ a její derivace $f'(t)$. (24) [10]

$$\int_0^{\infty} f'(t) \cdot e^{-pt} dt = p \cdot F(p) - f(0) \quad (24)$$

2.3.3 Vypírání nevázané složky

U popisu modelů dynamiky pracího procesu předpokládáme, že transport vypírané složky uvnitř pevné fáze se dá popsat pomocí difúzní rovnice, kde je ve vztahu koncentrační pole uvnitř pevné fáze a časová závislost prané složky v okolní kapalině. Samotná difuze ve volné kapalině je popsána I. Fickovým zákonem, který říká, že rychlost difuze je dána takovým množstvím látky, která projde za časovou jednotku určitou plochou. Zapsat jej lze ve tvaru:

$$Dm \sum_i \frac{\partial^2 c}{\partial x_i^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (25)$$

, kde Dm je skalární koeficient, který je platný pro izotropní prostředí. V našem případě budeme uvažovat jednorozměrné koncentrační pole (26), které je symetrické za podmínky dané vztahem (27).

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} (x, t) \quad t > 0, \quad t \leq x \leq b \quad (26)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} (0, t) = 0 \quad (27)$$

Vztah (28) je okrajová podmínka prvního druhu. Předpokládá se dokonalé míchání lázně. Bilanční rovnice (29) dává do vztahu rychlost sdílení prané složky na povrchu holiny a koncentraci této složky v lázni. Konstantní rozdělení koncentrace v tuhé fázi na počátku měření udává (30) naopak to, že pro lázněvé praní byla použita čistá voda udává vztah (31).

$$c(b, t) = \varepsilon \cdot c_0(t) \quad (28)$$

$$-D \cdot S \frac{\partial c}{\partial x} (b, t) = V_o \frac{\partial c_o}{\partial t} (t) \quad (29)$$

$$c(x, 0) = c_p \quad (30)$$

$$c_o(0) = 0 \quad (31)$$

kde x - souřadnice polohy

t - čas

D - efektivní difuzní koeficient vypírané složky v tuhé fázi

b - poloviční tloušťka vypírané složky

S - povrch tuhé fáze

ε - porozita tuhé fáze

Pro zjednodušení výpočtu zavedeme bezrozměrné veličiny.

$$C = \frac{c}{c_p}, \quad C_0 = \frac{c_0}{c_p}, \quad F_0 = \frac{D \cdot t}{b^2}, \quad X = \frac{x}{b}, \quad Na = \frac{V_0}{V}$$

kde $V = S \cdot b$ je objem tuhé fáze. Použitím navržených bezrozměrných proměnných dostaneme model pracího procesu lázněvého vypírání v bezrozměrném tvaru.(32).

$$\frac{\partial^2 C}{\partial X^2}(X, F_0) = \frac{\partial C}{\partial F_0}(X, F_0), \quad \text{kde } 0 \leq X \leq 1, \quad 0 < F_0 \quad (32)$$

Řešením rovnice (32) s okrajovými a počátečními podmínkami dostaneme vztah pro bezrozměrné koncentrační pole v tuhé fázi:

$$C(X, F_0) = \frac{\varepsilon}{Na + \varepsilon} - 2 \cdot Na \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(X q_n) \cdot e^{-F_0 \cdot q_n^2}}{\cos(q_n) \cdot [Na + \varepsilon] - q_n \cdot Na \cdot \sin(q_n)} \quad (33)$$

Časový průběh koncentrace vypírané složky v prací lázni:

$$C_0(F_0) = \frac{1}{Na + \varepsilon} - \frac{2 \cdot Na}{\varepsilon} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-F_0 \cdot q_n^2}}{\varepsilon + Na + \frac{Na^2 \cdot q_n^2}{\varepsilon}}, \quad (34)$$

kde q_n jsou kladné kořeny transcendentní rovnice, které je třeba určit numericky.

$$-\frac{Na}{\varepsilon} = \tan(q) \quad (35)$$

Ze vztahu (34) pro časový průběh koncentrace vymývané složky v prací lázni je možné určit účinnost praní vzhledem k jeho době, která je charakterizována bezrozměrným difuzním Fourierovým kriteriem F_0 .

2.3.4 Vypírání vázané složky

Řešení dynamiky praní je v našem případě založeno na tom, že vztah mezi koncentrací vázané složky a koncentrací nevázané složky je lineární. Pro návrh matematického modelu, resp. rovnici difuze spojenou s procesem úbytku aktivní složky v důsledku desorpčního procesu zavedeme vztah:

$$D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad (36)$$

Aplikací vztahu pro koncentraci vázané složky (37), po úpravě dostaneme vztah (38):

$$c_A = A \cdot c \quad (37)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (38)$$

$$k = \frac{D}{1 + A} \quad (39)$$

Ze vztahů (38) a (39) vyplývá, že čím větší je sorpční konstanta A , tím menší je časový pokles koncentrace vymývané látky z pevné fáze.

Základním matematickým modelem pro lázněvé praní je difuzní model. Následující difuzní rovnice je bilanční (40). Na jejím základě dostáváme vztah mezi rychlostí sdílení hmoty prané složky na povrchu tuhé fáze a akumulací této složky v lázni[4]. Grafická podoba modelu prostého odvádění popsané rovnicí (40), je uvedena na obr. 2.

$$V_0 \cdot \frac{\partial c_0}{\partial t}(t) = -D \cdot S \frac{\partial c}{\partial x}(b, t) \quad (40)$$

$$c(b, t) = \varepsilon \cdot c_0(t) \quad (41)$$

$$c(x, 0) = c_p \quad (42)$$

$$c_0(0) = 0 \quad (43)$$

Vztah (41) je okrajová podmínka, která popisuje dokonalé míchání lázně. Počáteční podmínka (42) vyjadřuje, že koncentrace vypírané složky v tuhé fázi je konstantní. Počáteční podmínka daná vztahem (43) popisuje použití čisté vody vzhledem k prané složce v holině.

Zavedeme stejné bezrozměrné proměnné jako u praní nevázané složky, s výjimkou vztahu pro bezrozměrný čas F_0 (33). Dostaneme bezrozměrný matematický model lázněvého praní vázané složky (45)

$$F_0 = \frac{k \cdot t}{b^2} \quad (44)$$

$$\frac{\partial C}{\partial F_0}(X, F_0) = \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}(X, F_0) \quad (45)$$

Po provedení Laplaceovy transformace a úpravách dostaneme vztah pro koncentraci vymývané látky v pevné fázi, kde q_n jsou kořeny transcendentní rovnice (47) .

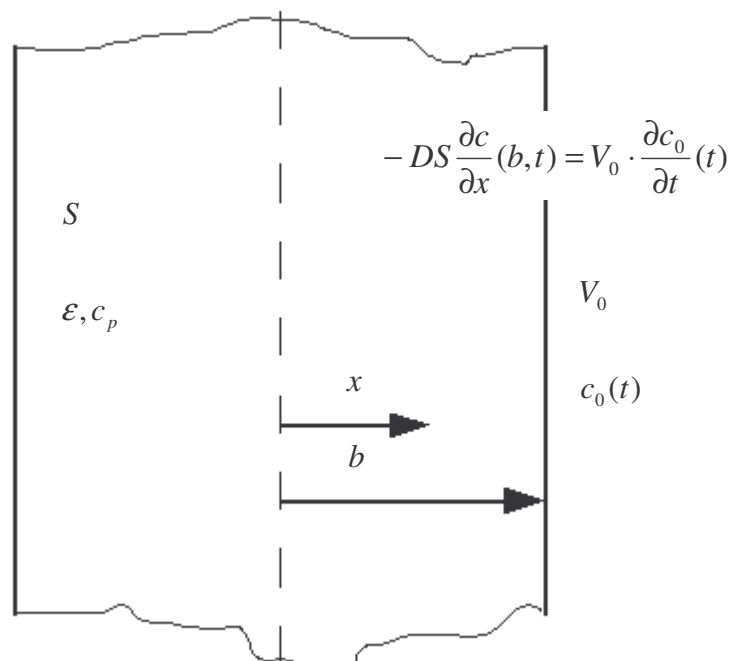
$$C = \frac{\varepsilon \cdot (I + A)}{\varepsilon \cdot (I + A) + Na} - 2Na \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(X \cdot q_n) \cdot e^{-F_0 \cdot q_n^2}}{\varepsilon \cdot (I + A) \cdot \cos q_n - \frac{\varepsilon \cdot (I + A)}{q_n} \cdot \sin q_n - Na \cdot q_n \cdot \sin q_n} \quad (46)$$

$$-\frac{Na \cdot q}{\varepsilon(1+A)} = \tan(q) \quad (47)$$

Pro koncentraci vymývané látky v pevné fázi platí následující vztah:

$$C_0 = \frac{1+A}{\varepsilon(1+A)+Na} - 2 \cdot \frac{Na}{\varepsilon} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-F_0 \cdot q_n^2)}{\varepsilon(1+A)+Na + \frac{q_n^2 \cdot Na^2}{\varepsilon(1+A)}} \quad (48)$$

Pro hodnoty blízké k nule, tj. $A \approx 0$ dostaneme vztahy shodné se vztahy pro vypírání nevázané složky.(33),(34).



Obr. 2. Model prostého odvápnování

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 EXPERIMENTÁLNÍ STANOVENÍ SORPČNÍCH KONSTANT

3.1 Laboratorní měření

Při stanovení sorpčních konstant A, B vycházíme ze vztahu (13), který dává do vztahu koncentraci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na počátku měření obsaženou ve vzorku holiny c_s a koncentraci vymývané složky obsažené na konci měření v roztoku c_0 .

Jako vzorek pro laboratorní měření byl zajištěn vzorek neprané holiny. Měření mělo dát odpověď na otázku, kolik vymývané složky se uvolní ze vzorku při různém námokovém čísle Na , které je dáno vztahem (6). Na počátku měření byla sestavena aparatura promývacích nádob tak, aby bylo možno do každé z nich umístit vzorek holiny k odvádění za daného Na . Jednotlivé promývací nádoby jsou uzavřeny, propojeny do soustavy, která je bez přístupu vzduchu. Celá soustava je probublávána dusíkem tak, abychom zabránili přístupu CO_2 , který by mohl ovlivnit výsledek měření (obr.3) .



Obr. 3 Promývací aparatura

Vzorek holiny byl z původního (obr. 4) rozkrájen připraven tak, aby jej bylo možné přesně odvážit a rozdělit do baněk na základě námokového čísla. Tloušťka původního vzorku byla 4 mm, materiál byl krájen na délky velikosti cca 25 mm² (obr. 5).



Obr. 4 Vzorek neprané holiny



Obr. 5 Rozkrájená holina před vážením

Námokové číslo v jednotlivých nádobách bylo nastaveno poměrem objemu holiny vody. Do každé z nádob bylo odměřeno 150 ml vody. Využili jsme toho, že holina má hustotu $\rho = 1000\text{ Kg/m}^3$ (tabulka 2) a vzorky holiny m_{vz} jsme odvážili na základě hodnot uvedených v tabulce 3. Měření bylo ukončeno po 46 hodinách. Doba trvání měření je uvedena v tabulce 1.

Tabulka 1. Doba měření

	začátek	ukončení
	dat/ hodina	dat/ hodina
Měření	7.03./10:00	09.03/16:00

Po dosažení ustáleného stavu byly od sebe odděleny vzorky pevné a kapalná fáze a označeny námokovým číslem. Při následném stanovení sušiny byl vzorek odvážen s přesností na $0,01\text{ g}$ a sušen v sušárně při teplotě $103\text{ }^\circ\text{C}$. Po dosažení konstantní hmotnosti a vychladnutí byl v exsikátoru zvážen.

Po mineralizaci v HNO_3 byla pomocí atomové absorpční spektroskopie (AAS) u vodných roztoků změřena koncentrace hydroxidu vápenatého c_0 . Metoda (AAS) využívá schopnosti atomů zkoumaného vzorku absorbovat jen záření určité vlnové délky. Hodnoty v tabulce 2 udávají parametry vzorku holiny.

Tabulka 2. Parametry vzorku holiny

sušina vzorku:	$19,49\%$
obsah Ca v sušině:	$7,20\%$
hustota vzorku holiny:	$\rho = 1000\text{ Kg/m}^3$
koncentrace :	$c_s = 14,03\text{ kg/m}^3$
porozita:	$\varepsilon = 0,5$

V tabulce 3 najdeme shrnutí výsledků měření. Z naměřených hmotností vzorků holiny byla za předpokladu, že hustota vzorku je $\rho = 1000 \text{ Kg/m}^3$ dopočítána skutečná námoková čísla Na_{skut} , kde Na_{teor} je teoretická hodnota, které se snažíme přiblížit při vážení vzorků holiny.

Tabulka 3. Naměřené hodnoty Na , c_0

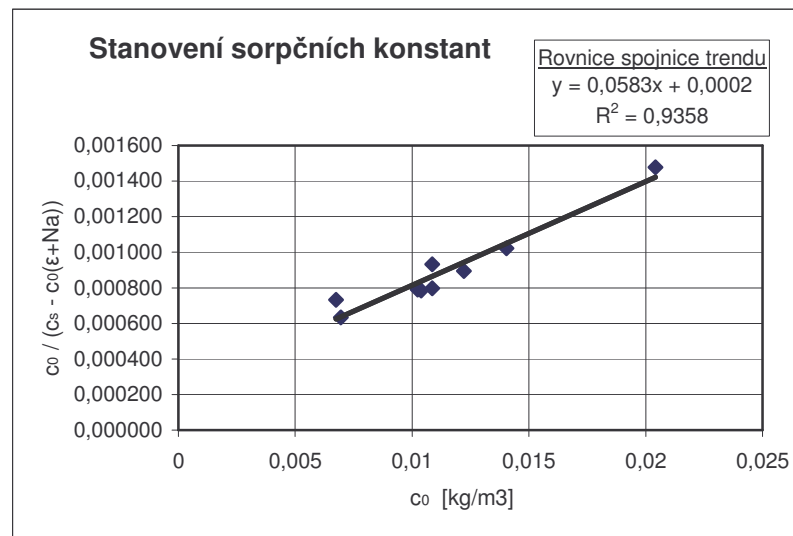
Na_{teor}	V_0	$V_{VZ\ teor}$	m_{vz}	Na_{skut}	c_0
[1]	[ml]	[ml]	[g]	[2]	[kg/m ³]
10	150	15	15	10,00	0,02042
20	150	7,5	7,49	20,03	0,014045
30	150	5	4,96	30,24	0,012225
40	150	4	3,97	37,78	0,010865
75	150	2	1,95	76,92	0,010385
100	150	1,5	1,43	104,90	0,010234
200	150	0,75	0,69	217,39	0,010865
300	150	0,5	0,34	441,18	0,006945
400	150	0,4	0,21	714,29	0,00675

3.2 Výpočet sorpčních konstant z měření

Při výpočtu sorpčních konstant jsme vycházeli ze vztahu (13), jehož vynesem pro změřené hodnoty dostaneme lineární závislost poměru koncentrací a koncentrace c_0 . Jednotlivé body z tabulky naměřených hodnot jsou proloženy za pomoci lineární regrese přímkou. Z její rovnice stanovíme hodnoty sorpčních koeficientů A, B . Jednotlivé hodnoty dosazené do grafu na obr. 6 a následně linearizované jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4. Hodnoty koncentrací c_0 , c_s

Na_{skut}	c_0	$c_0 / (c_s - c_0(\epsilon + Na))$
	[kg/m ³]	
10,00	0,02042	0,001478
20,03	0,014045	0,001022
30,24	0,012225	0,000895
37,78	0,010865	0,000798
76,92	0,010385	0,000785
104,90	0,010234	0,000790
217,39	0,010865	0,000932
441,18	0,006945	0,000634
714,29	0,00675	0,000733



Obr.6. Stanovení sorpčních konstant

Z rovnice přímky na obr.6 stanovíme koeficienty A, B na základě následujících vztahů.

$$\frac{c_0}{c_s - c_0(Na + \varepsilon)} = \left(\frac{B}{A}\right) \cdot c_0 + \frac{1}{A \cdot \varepsilon} \quad (49)$$

$$y = 0,0583 \cdot x + 0,0002 \quad (50)$$

$$0,0002 = \frac{1}{A\varepsilon} \quad (51)$$

$$A = \frac{1}{0,0002 \cdot \varepsilon} = \frac{1}{0,0002 \cdot 0,5} = \underline{\underline{10000}} \quad (52)$$

$$0,0583 = \frac{B}{A} \quad (53)$$

$$B = 0,0583 \cdot A = 0,0583 \cdot 10000 = \underline{\underline{583m^3 / kg}} \quad (54)$$

Sorpční konstanty pro měření 1 jsou: $A=10000$; $B=583 \text{ m}^3/\text{kg}$. Tyto hodnoty budou použity při výpočtu modelu koncentračního pole difúzní rovnice.

3.3 Sestavení Langmuirovy izotermy

Pro vypočtené hodnoty sorpčních konstant A, B je možno sestavit Langmuirovu izotermu závislosti rovnovážné koncentrace vypírané složky v pevné fázi c_A na rovnovážné koncentraci c této složky v lázni. Při sestavování závislosti koncentrací vycházíme ze vztahu :

$$c_A = \frac{A \cdot c}{1 + B \cdot c} = \frac{A \cdot \varepsilon \cdot c_0}{1 + B \cdot \varepsilon \cdot c_0} \quad (55)$$

Do rovnice (55) dosadíme hodnoty A, B vypočtené v předchozí kapitole 3.2. , dále platí $\varepsilon = 0,5$. Hodnoty koncentrací použité pro sestavení Langmuirovy izotermy, při $A=10000$; $B=583 \text{ m}^3/\text{kg}$, jsou uvedeny v tabulce 6. Naměřené hodnoty koncentrací jsou uvedeny v tabulce 5. Grafickou podobu izotermy vidíme na obr.7.

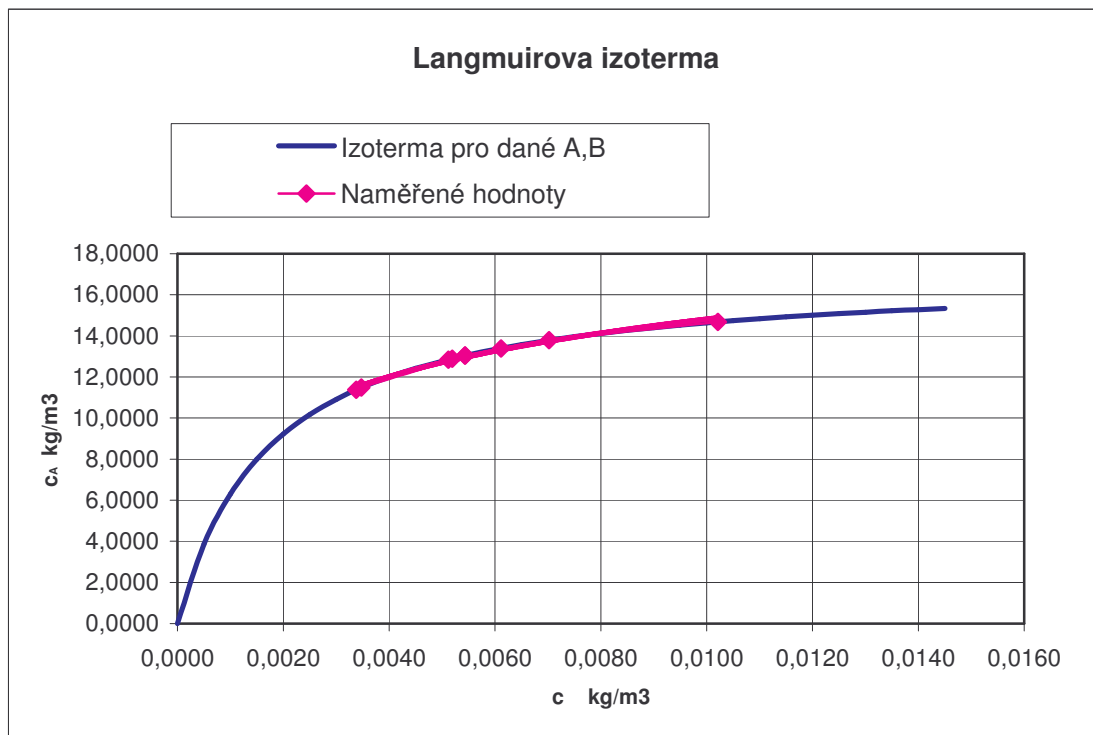
Tabulka 5. Hodnoty koncentrace c_0 měř, c_A měř

Naměřené hodnoty		
c_0 měř	c	c_A měř
[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]
0,0204	0,0102	14,6855
0,0140	0,0070	13,7855
0,0122	0,0061	13,3941
0,0109	0,0054	13,0365
0,0104	0,0052	12,8935
0,0102	0,0051	12,8464
0,0109	0,0054	13,0365
0,0069	0,0035	11,4814
0,0068	0,0034	11,3727

Tabulka 6. Hodnoty Langmuirovy izotermy

Langmuirova izoterma A=10000; B=583 m³/kg		
c₀	c	c_A
[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]
0,0000	0,0000	0,0000
0,0010	0,0005	3,8715
0,0020	0,0010	6,3171
0,0030	0,0015	8,0021
0,0040	0,0020	9,2336
0,0050	0,0025	10,1729
0,0060	0,0030	10,9131
0,0070	0,0035	11,5113
0,0080	0,0040	12,0048
0,0090	0,0045	12,4189
0,0100	0,0050	12,7714
0,0110	0,0055	13,0750
0,0120	0,0060	13,3393
0,0130	0,0065	13,5714
0,0140	0,0070	13,7768
0,0150	0,0075	13,9600
0,0160	0,0080	14,1243
0,0170	0,0085	14,2725
0,0180	0,0090	14,4069
0,0190	0,0095	14,5293
0,0200	0,0100	14,6413
0,0210	0,0105	14,7441
0,0220	0,0110	14,8388
0,0230	0,0115	14,9263
0,0240	0,0120	15,0075
0,0250	0,0125	15,0830
0,0260	0,0130	15,1533
0,0270	0,0135	15,2190
0,0280	0,0140	15,2805
0,0290	0,0145	15,3382

Z grafu na obr. 7 je zřejmé, že hodnoty koncentrace vypírané složky jsou v oblasti, kde se vypíraná složka váže na pevnou fázi. Popis jednotlivých částí grafu obecné izotermy je uveden na obr. 1. v části 2.1. Hodnoty z měření se nacházejí v oblasti II., kde je vypíraná složka vázaná na pevnou fázi. Závislost mezi koncentracemi vypírané složky v pevné fázi c_A a koncentrací c této složky v lázni není lineární. Po proložení naměřených hodnot koncentrací logaritmickou regresí vidíme, že průběh těchto hodnot odpovídá hodnotám obecné sorpční izotermy.



Obr.7. Langmuirova izoterma

4 MODELOVÁNÍ DIFÚZNÍHO PROCESU ODVÁPŇOVÁNÍ HOLINY

Modelování patří k prostředkům jejichž pomocí je možné stanovit kvantitativní a kvalitativní mechanismy v průmyslové praxi. Pomocí popisu procesu na modelu je možné zhodnotit řízení a provést řešení tak, aby bylo ekonomicky přínosné a zohlednilo další vlivy, jako například vliv na životní prostředí. U samotného modelu vycházíme ze základního vztahu pro difúzní proces (25), resp. jeho modifikace vztahu pro bezrozměrné koncentrační pole dané vztahem (45).

4.1 Výpočet kořenů transcendentní rovnice

Matematickým modelům na základě uvedených vztahů pro koncentrační pole předchází výpočet kořenů transcendentní rovnice a jejich zpětné dosazení do rovnice dané vztahem (46). Pro stanovení kořenů rovnice (56) jsem použil prostředí MATLAB, které umožní řešit výpočet kořenů transcendentní rovnice grafickou cestou jako průnik dvou funkcí a umožní vizualizovat řešení.

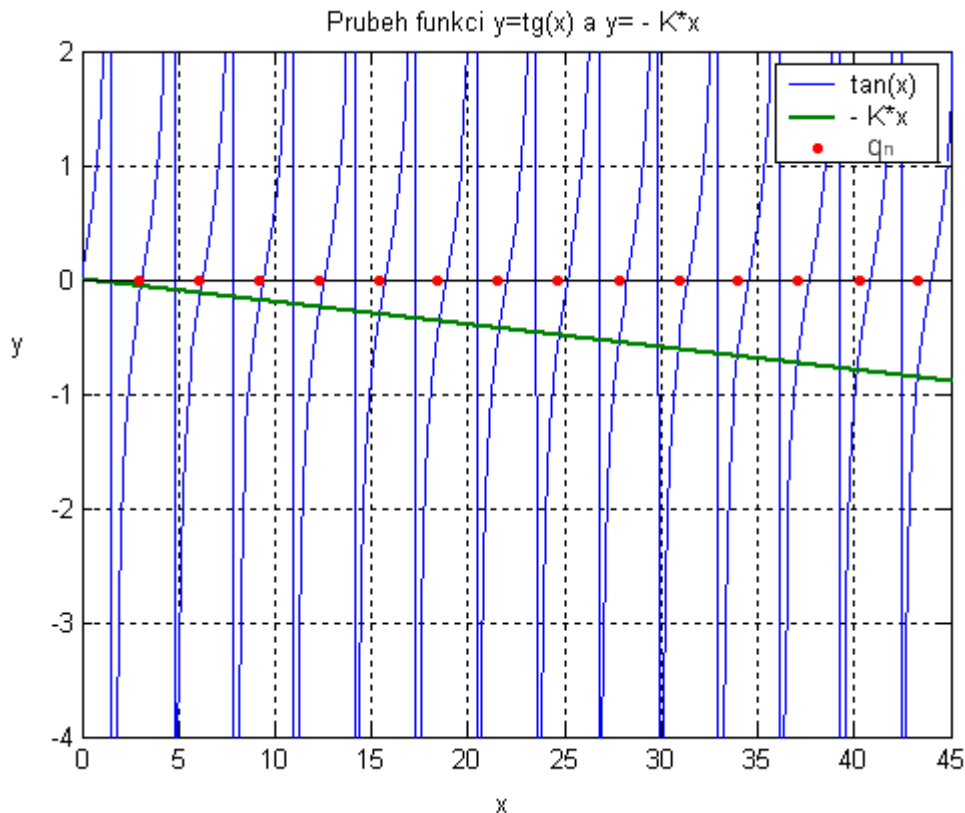
$$-\frac{Na \cdot q_n}{\varepsilon \cdot (1 + A)} = \tan(q_n), \quad \text{kde } q_n \in [0, n \cdot \pi] \quad (56)$$

Kořeny rovnice jsou dány průnikem funkcí levé a pravé strany rovnice. Pravá strana rovnice je rovnice přímky, levou tvoří tangentoida. Tyto kořeny jsou stanoveny v prostředí MATLAB na intervalu daném vztahem (56). Vypočtené hodnoty kořenů jsou uvedeny v tabulce 7. Program pro výpočet kořenů je uveden v příloze 1. Grafické zobrazení průniku obou funkcí s vyznačením kořenů je na obr.8. [6][7][8]

Tabulka 7. Hodnoty kořenů transcendentní rovnice při $Na=1$, $A=100$

počet n:	1	2	3	4	5	6	7	8
hodnota q	3,0807	6,1618	9,2437	12,3270	15,4118	18,4984	21,5872	24,6782
počet n:	9	10	11	12	13	14	15	
hodnota q	27,7715	30,8673	33,9654	37,0659	40,1688	43,2738	46,3810	

Kořeny transcendentní rovnice jsou dány průměty průsečíků přímky a tangenty na horizontální osu. Pro výpočet kořenů byly zvoleny referenční hodnoty $Na=1$, $A=100$, na základě předchozích zkušeností s modelováním koncentračního pole [17][18]. Model pro hodnoty získané měřením je uveden v části 4.2. Hodnoty kořenů mají vliv na tvar modelu koncentračního pole, především v oblasti náběhu funkce ($x \approx b$).



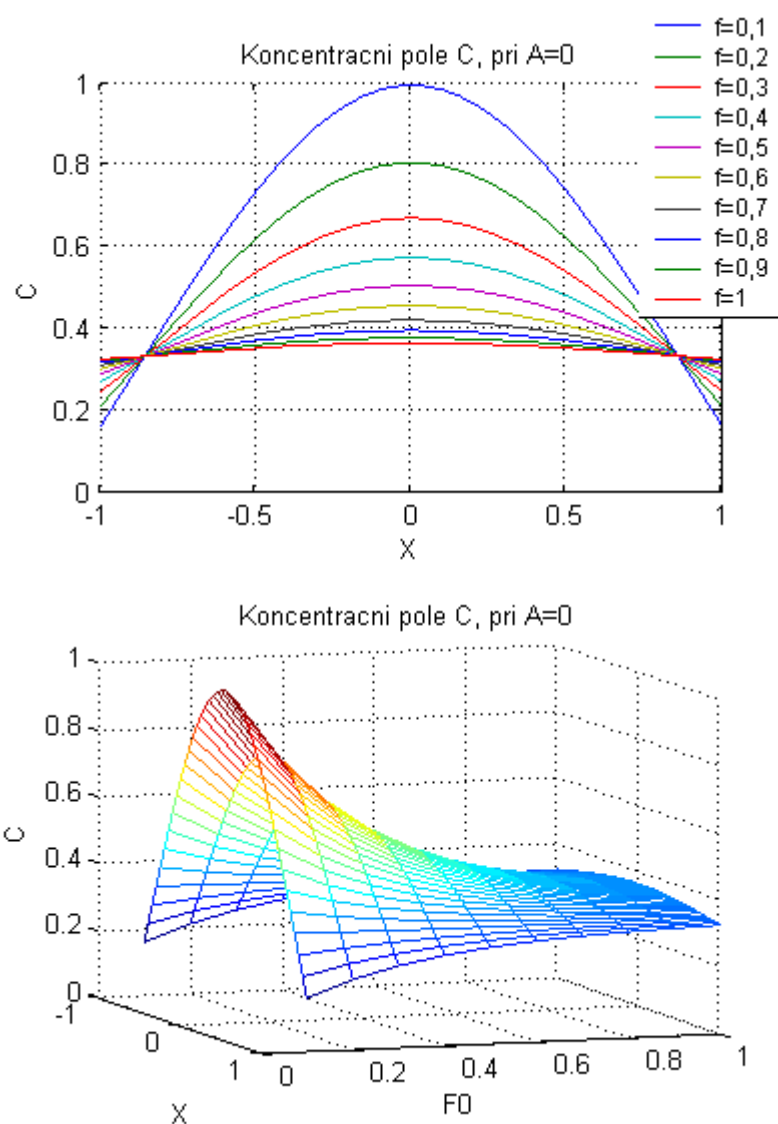
Obr.8. Kořeny transcendentní rovnice při $Na=1, A=100$

4.2 Modelování koncentračního pole vymývané látky v pevné fázi

Na modelech koncentračního pole vymývané látky v pevné fázi, uvedených na obrázcích 9 až 12 dostáváme časoprostorovou představu o koncentraci vypírané složky C v pevné fázi v závislosti na době vypírání F_0 a vzdálenosti od středu vzorku holiny X .

Vycházíme ze vztahu pro výpočet koncentračního pole vymývané látky v pevné fázi (46), do kterého dosadíme hodnoty kořenů transcendentní rovnice q_n (56). Hodnota sorpční konstanty A má vliv na výpočet kořenů q_n , proto jsou tyto kořeny pro jednotlivé modely vždy znovu vypočteny. Při modelování je nastavena hodnota bezrozměrného času

F_0 v intervalu $[0,1; 1]$. Za hodnotu X postupně doplňujeme hodnoty z intervalu $[-1;1]$. Koncentrační pole je modelováno v systému MATLAB. Grafický výstup je proveden ve dvou i třírozměrném grafu za daných podmínek, kde : $\varepsilon=0,5; Na=1$.

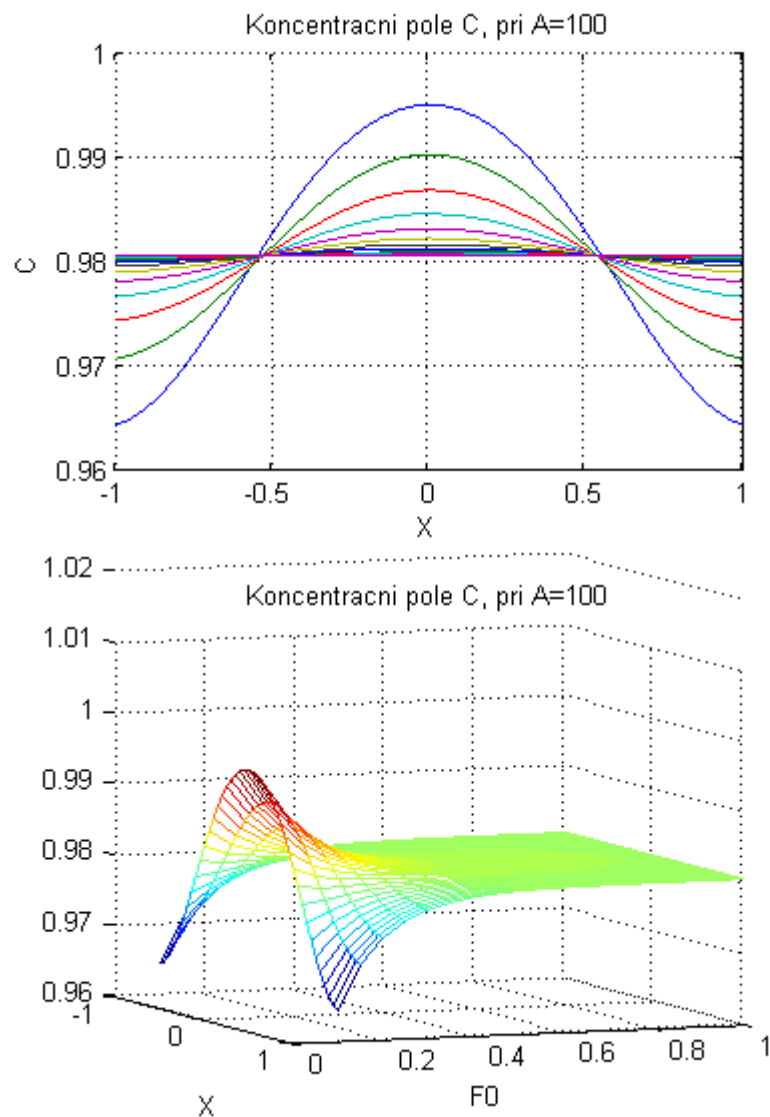


Obr.9. Hodnota koncentrace C pro $A=0$

Na obr.9 je uvedeno koncentrační pole pro $A=0$, což odpovídá rovnici (33), pro výpočet hodnoty koncentrace c nevázané složky. Hodnoty q_n pro $Na=1, A=0$ jsou uvedeny v tabulce 8. Koncentrace c se pohybuje v závislosti na bezrozměrném čase v širokém spektru hodnotou od 20% až po 100 % koncentraci. Vypíraná složka není vázána na pevnou fázi a proto se z holinu snadno uvolňuje, především na počátku vypírání. V blízkosti času $F_0=1$, kdy je vypírání ukončeno, je koncentrace c v holině ustálená pro všechny hodnoty

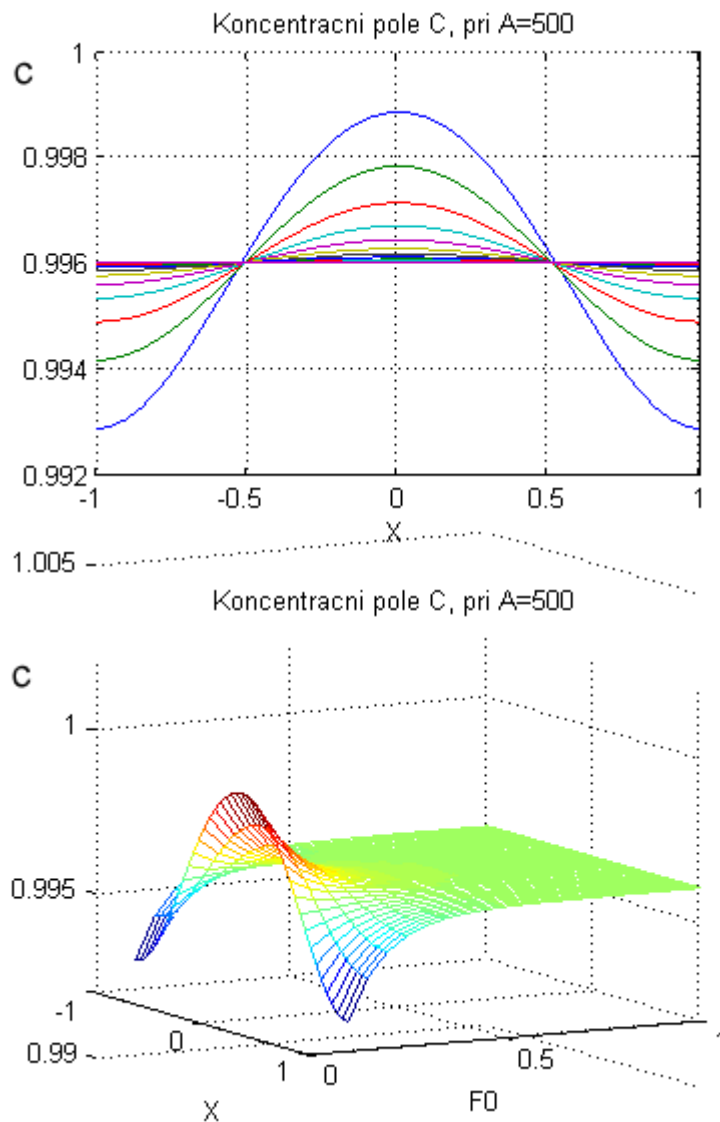
X na hodnotě odpovídající 35 %. Z grafu je zřejmé, že vývoj koncentrace na povrchu a uprostřed vzorku se nejvíce liší na počátku praní.

Následující koncentrační pole (obr.10) je modelováno pro hodnoty stejné hodnoty $\varepsilon=0,5$; $Na=1$, zatímco sorpční konstanta je $A=100$. Koncentrační pole vypírané složky se značně zúžilo, pohybuje se v rozmezí 0,97 – 0,99 %. Celá plocha se posunula směrem k vyšším hodnotám zůstatkového C . Při hodnotě $A=100$ je vazba vypírané látky na pevnou fázi poměrně silná. Hodnota koncentrace nejprve poklesne v blízkosti okraje vzorku, postupně se ustálí v celém průřezu na hodnotě přesahující 98% koncentrace vypírané složky.



Obr.10. Hodnota koncentrace C pro $A=100$

Při hodnotě $A=500$ (obr.11) vazba vypírané složky na holinu zesílí. Koncentrační pole má podobný průběh jako pro $A=100$, avšak rozmezí koncentrace c se znova zúžilo na hodnotu 99,4-99,8 %. Zůstatková hodnota koncentrace na konci vypíracího cyklu se pohybuje nad 99,6 %. Prakticky můžeme hovořit o tom, že k vypírání vázané složky za těchto podmínek nedochází.



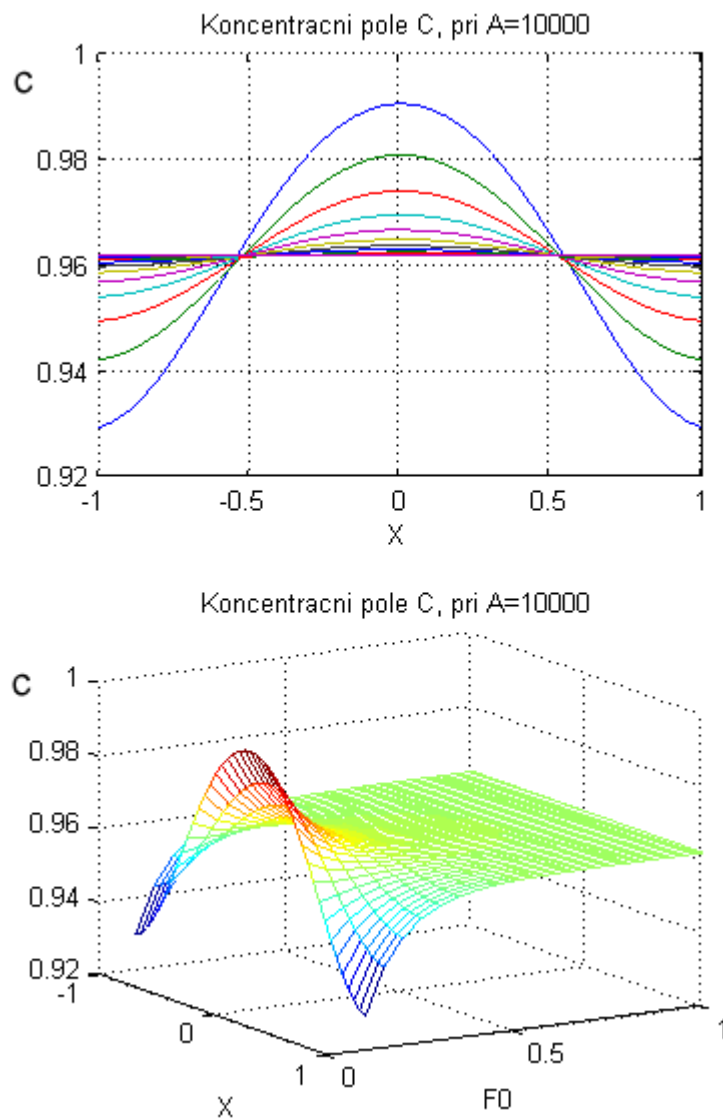
Obr.11. Koncentrační pole C pro $A=500$

Model koncentračního pole pro hodnoty vycházející z provedeného laboratorního měření je uveden na obrázku 9. Model je vytvořen za těchto podmínek: $\varepsilon=0,5$; $Na=200$; $A=10000$. Kořeny qn transcendentní rovnice vypočtené pro dané podmínky jsou uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8 Hodnoty kořenů transcendentní rovnice při $Na=200, A=10000$

počet n:	1	2	3	4	5	6	7	8
hodnota q	3.0213	6.0459	9.0765	12.1152	15,1628	18,2198	21,2859	24.3604
počet n:	9	10	11	12	13	14	15	
hodnota q	27,4424	30,5313	33,6261	36,7260	39,8305	42,9388	46,0505	

Hodnota námokového čísla $Na=200$ byla stanovena jako průměr z hodnot použitých v měření. Výpočet hodnoty sorpční konstanty $A=10000$ je uveden v oddíle 3.2 . Na obr.12 je uveden graf koncentračního pole c pro hodnoty vycházející z měření.

Obr.12. Koncentrační pole C při $A=10000, Na=200$

Pro hodnotu $A=10000$ je koncentrační pole C posunuto k hodnotám nad 96% koncentrace sorbované složky, která zůstává vázána na pevnou fázi. Průběh koncentračního pole je srovnatelný s průběhem hodnot koncentračního pole C na obrázku 7 pro hodnoty $Na=1$, $A=100$. Při takto vysoké hodnotě A je vazba na pevnou složku velmi silná. Pro tento případ není vhodné používat pro vypírání vázané složky prosté odvápnování vodou, naopak je nutné po vyprání nevázané složky přistoupit k chemickému odvápnování.

4.3 Doba vypírání pro daný difuzní koeficient

Konkrétní hodnoty doby vypírání odpovídající bezrozměrnému času F_0 dostaneme zpětně ze vztahů (57), (58). Do těchto vztahů jsou dosazeny hodnoty A z použité v části 4.2 u modelů koncentračních polí C . Další hodnoty konstant použitých při výpočtu doby vypírání: $b=2 \text{ mm}$, $\varepsilon=0,5$, $D=1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Hodnota difuzního koeficientu vypírané složky D nebyla odvozována, vychází z výpočtů a hodnot uvedených v doporučené literatuře.[4] [5]

$$k = \frac{D}{1 + A} \quad (57)$$

$$F_0 = \frac{k \cdot t}{b^2} \quad (58)$$

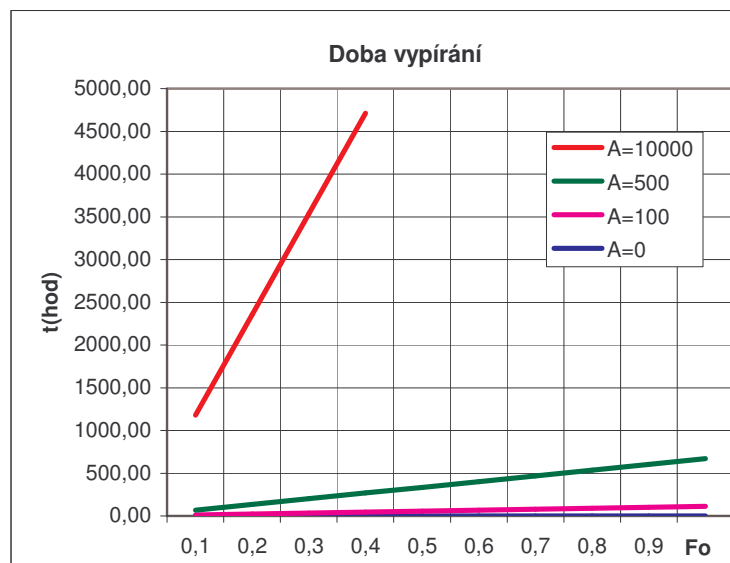
$$t = \frac{F_0 \cdot b^2 \cdot (A + 1)}{D} \quad (59)$$

Hodnoty t , které dostaneme po dosazení do (59) jsou uvedeny v tabulce 9, kde je možné porovnat časy vypírání uvedené v $t(s)$ a pro snadnější časovou orientaci i v hodinách pro jednotlivé sorpční konstanty A .

Tabulka 9 Doba vypírání při $D=1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

F_0	t(s)	t(hod.)	t(s)	t(hod.)	t(s)	t(hod.)	t(s)	t(hod.)
	A=0	A=0	A=100	A=100	A=500	A=500	A=10000	A=10000
0,1	400	0,11	40400	11,22	200400	55,67	4000400	1111,22
0,2	800	0,22	80800	22,44	400800	111,33	8000800	2222,44
0,3	1200	0,33	121200	33,67	601200	167,00	12001200	3333,67
0,4	1600	0,44	161600	44,89	801600	222,67	16001600	4444,89
0,5	2000	0,56	202000	56,11	1002000	278,33	20002000	5556,11
0,6	2400	0,67	242400	67,33	1202400	334,00	24002400	6667,33
0,7	2800	0,78	282800	78,56	1402800	389,67	28002800	7778,56
0,8	3200	0,89	323200	89,78	1603200	445,33	32003200	8889,78
0,9	3600	1,00	363600	101,00	1803600	501,00	36003600	10001,00
1	4000	1,11	404000	112,22	2004000	556,67	40004000	11112,22

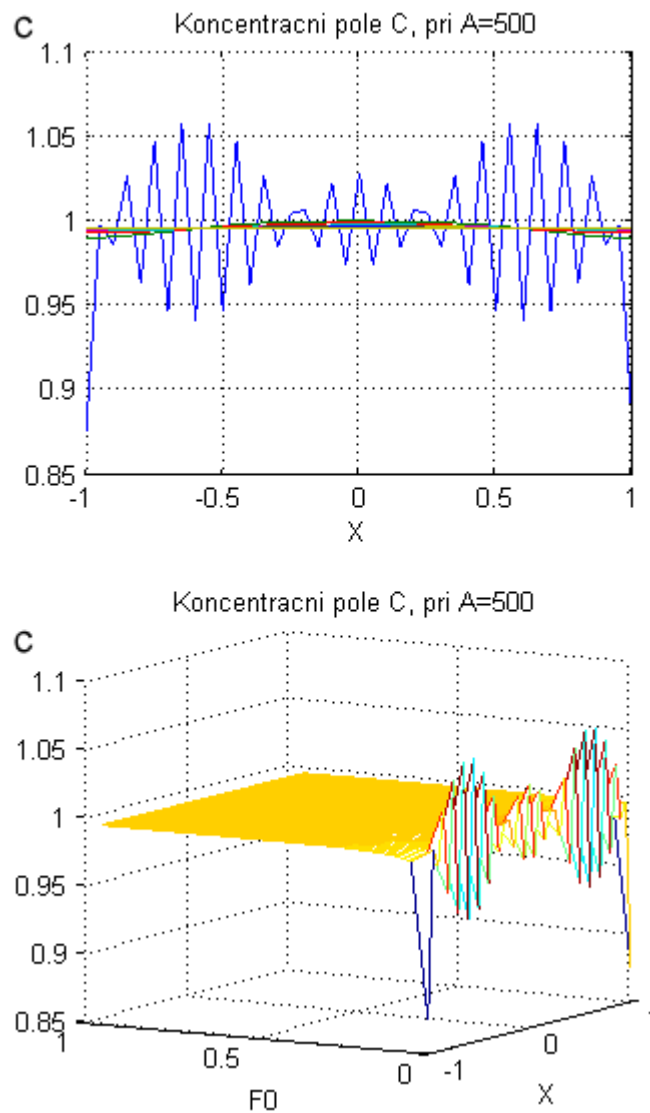
Na těchto časech je zřejmé, že vypíraná složka je u hodnot sorpční konstanty $A > 100$ silně vázána a vypírání vázané složky prostým vypírání vodou je velmi zdoluhavé, bez většího vlivu na úbytek koncentrace vypírané složky z pevné fáze. Jak strmě se zvyšují hodnoty vypírací doby pro rostoucí hodnoty sorpčních konstant nejlépe charakterizuje graf na obr.13, který je grafickým vyjádřením tabulky 9.



Obr.13. Doba vypírání graficky

4.4 Modelování koncentračního pole v blízkosti času $t=0$

Model koncentračního pole vypírané látky z pevné fáze vychází z diferenciální rovnice (25) resp. používá vztah, kde je vyjádřena pomocí integrální, Laplaceovy transformace koncentrace vypírané složky (46). Pokud se podíváme na model v blízkosti času $t \approx 0$, dochází k singularitě u hodnot koncentrace c . Nejlépe je to vidět na grafu koncentračního pole z obrázku 14, kde hodnoty koncentrace c rostou nade všechny meze a neodpovídají průběhu koncentračního pole pro ostatní časy.

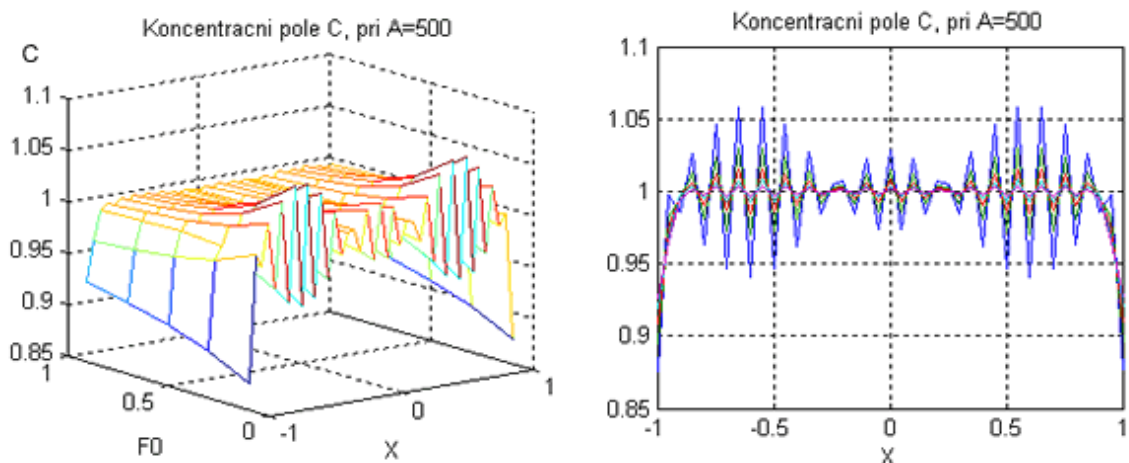


Obr.14. Singularita funkce v blízkosti $t=0$

Chování funkce v blízkosti času $t \approx 0$ vystihují vztahy (60). Funkce zde vykazuje singularitu. V komplexní analýze je singularita bod, ve kterém funkce není komplexně diferencovatelná. Singularity hrají v komplexní analýze obzvláště významnou roli díky tomu, že Taylorovy nebo obecněji Laurentovy řady kolem daného bodu konvergují na kruhu nebo mezikruží až po nejbližší singularitu. V singulárním bodě může mít funkce reziduum, což se významně projeví na chování křivkových integrálů kolem tohoto bodu.[15]. U parabolické rovnice (difuzní rovnice) nelze použít časovou inverzi, změnu v orientaci času. Zatímco pro t rostoucí se funkce vyhlazuje, proti času je úloha nestabilní, „chyby“ se rychle zvětšují a řešení končí v singularitě. Viz.[15] str.150.

$$\lim_{t \rightarrow 0^+} c(x, t) = +\infty, \quad \lim_{F_0 \rightarrow 0^+} c(X, F_0) = +\infty \quad (60)$$

Singularita naší funkce se týká časového úseku na počátku vypírání. Tento časový úsek je zanedbatelný vzhledem k celkové době vypírání, po převedení na reálný čas jde o hodnotu $t < 40$ s. Z tohoto důvodu jej lze eliminovat posunutím intervalu F_0 , pro který bude funkce vytvářet model. Na obr. 12 je vytvořen model pouze pro úzký časový interval $F_0 \in [0, 0.001]$, kde se singularita projevuje nejvýrazněji.



Obr.15. Singularita funkce na intervalu $F_0 \in [0, 0.001]$

4.5 Zhodnocení výsledků, diskuse

V úvodní části práce byly popsány procesy zpracování surové kůže včetně odvápňování holiny, které je hlavním tématem mé práce. V další části byly rozebrány možnosti matematického popisu dějů probíhajících v holině při odvápňování z hlediska statických parametrů a na tuto část navazuje popis extrakčního procesu z hlediska dynamiky pracího procesu. Byla zde popsána diferenciální rovnice transportního děje, konkrétně difuzní rovnice včetně počátečních a okrajových podmínek. Při jejím řešení jsem využil Laplaceovy transformace. Zavedení bezrozměrných veličin X , F_0 , C_0 , C umožnilo přehlednější popis modelů a lepší posouzení vlivu jednotlivých proměnných a konstant na probíhající děje. (2.3.3)

Hlavním cílem praktické části a především úvodního laboratorního měření bylo ověřit parametry odvápňovacího procesu na konkrétním vzorku surové kůže po loužení. Při laboratorním měření byl vypíraný vzorek holiny v lázni probubláván dusíkem, který tvořil v tomto případě ochrannou atmosféru zabraňující průniku CO_2 a tím znehodnocení výsledků měření. Po ukončení měření byly vzorky předány do Ústavu inženýrství polymerů, kde u nich byla metodou atomové absorpce stanovena objemová koncentrace vypírané látky v lázni c_0 . Z naměřených hodnot jsem určil sorpční konstanty A , B a sestavil Langmuirovu izotermu. Hodnota sorpční konstanty A je v případě našeho měření poměrně vysoká ($A > 10^3$). Z naměřené hodnoty A a polohy naměřených hodnot v Langmuirově izotermě bylo možné usoudit, že vazba vypírané látky na pevnou fázi bude velmi silná. Tuto skutečnost potvrdila i část věnovaná modelům koncentračního pole. Koncentrační pole jsem modeloval pro různé hodnoty sorpčních konstant A , při daném námokovém čísle Na , tak aby bylo možno posoudit jejich vliv na celkovou hodnotu koncentrace C v celém průřezu, kde dochází k difuznímu procesu. Z matematických modelů je zřejmé, že hodnota sorpční konstanty A a od této hodnoty odvozené koeficienty transcendentní rovnice mají vliv i na celkový průběh funkce, především na počátku procesu, kdy koncentrace C ve směru od středu vzorku nejprve prudce klesne a teprve potom roste. Hodnoty koncentračního pole na modelech potvrdily silnou vazbu vypírané složky u vzorku použitým při laboratorním měření. Koncentrace C se v našem případě pohybuje okolo hodnoty $C=0,98$ (obr.9). Tato hodnota potvrzuje skutečnost, že v případě takto silné vazby, jako je u zkoumaného vzorku, je vhodné omezit čas odvápňování prostým vypíráním a přejít k odvápňování chemickému.

Při modelování koncentračního pole v blízkosti času $t=0$, resp. $F_0=0$ se projevila na průběhu funkce singularita pro hodnoty koncentrace C . Vzhledem k celkové délce procesu odvápnování jde o velmi malý časový úsek, kdy pro danou hodnotu proměnné nabývá funkce více funkčních hodnot a dochází ke zdeformování části grafu.(obr.12) Tento jev lze omezit vhodným posunutím počátku časového intervalu, pro který je vyšetřováno koncentrační pole.

Při modelování byl ověřen nejen vliv jednotlivých parametrů na průběh a hodnoty koncentračního pole, ale také možnosti zobrazení modelů funkcí v prostředí MATLAB, včetně možnosti vyšetřovat funkční závislosti v tomto prostředí.

ZÁVĚR

V úvodu práce jsem formou literární studie popsal celý proces zpracování surové kůže, z pohledu historického, technologického i z hlediska ekonomického a ekologického. Největší pozornost je zde věnována hlavnímu tématu práce a tím je odvápnování holiny. Byly popsány procesy, které jsou při odvápnování holiny podstatné a které jej mohou zásadně ovlivnit. V závěru úvodní části byly popsány trendy, kterými je možné se v procesu odvápnování holiny ubírat.

Další část jsem věnoval popisu prostého odvápnování holiny z hlediska statických parametrů pomocí Langmuirovy izotermy, která je z hlediska popisu stavu rozdělena na tři části. Následuje popis dynamického procesu prostého odvápnování vycházející z difúzního modelu transportních dějů v holině. Modely jsou teoreticky zpracovány pro vypírání složky nevázané i složky vázané na pevnou fázi, pro případ lázněvého praní. Na základě těchto modelů je možné zhodnotit vliv jednotlivých parametrů na časový průběh vypíracího procesu. Při sestavení matematických modelů vycházejících z diferenciální rovnice parabolického typu jsem využil metod integrální transformace (Laplaceova a Fourierova), které jsou také popsány v teoretické části.

Úkolem praktické části bylo sestavit promývací aparaturu, provést měření odvápnování vzorků holiny pro daná námoková čísla Na a stanovit hodnoty koncentrace vymývané složky v ustáleném stavu. Na základě výsledků měření a pomocí vztahů odvozených v teoretické části jsem určil sorpční konstanty A a B . Z naměřených koncentrací byl sestaven tvar Langmuirovy izotermy pro naměřené sorpční konstanty. Pokusu odpovídala část izotermy, kde je vypíraná složka vázána na pevnou fázi. Úsek izotermy pro naměřené hodnoty koncentrací c a c_A bylo možné proložit přímkou na základě lineární aproximace. Z tohoto předpokladu se vycházelo při dalších výpočtech.

Za účelem zjištění koncentrace vypírané složky v holině v závislosti na čase jsem vytvořil modely dynamického procesu odvápnování. Modely jsou sestaveny pro různé hodnoty sorpčních konstant A , B včetně hodnot z praktického měření. Z průběhu koncentračního pole vyplývá, že podstatným parametrem z hlediska časového průběhu odvápnovacího procesu je síla vazby, která je dána hodnotou sorpční konstanty A . V případech, kdy se hodnota $A \gg 100$ je vypíraná složka silně vázána na pevnou fázi a prosté vypírání je vhodné pouze pro časy postačující pro vyprání nevázané složky (*tabulka 9*, $A=0$). Stanovení síly vazby je podstatné pro průběh a optimalizaci

technologických procesů v případě odvápnování holiny. Z hlediska matematického popisu a modelu v blízkosti času $t \approx 0$ vykazuje funkce singularitu a průběh koncentračního pole je touto singularitou zkreslený. Pokud vymežíme vhodný časový interval, kde se singularita neprojeví, přibližuje se model popisu reálného procesu.

ZÁVĚR V ANGLIČTINĚ

Conclusion

There at the introduction of this essay I described whole processing procedure of the raw leather in the historical view, technological view and also in economic and ecological view. The biggest attention is addressed to main theme of this essay which is the pelt decalcification. I described the procedures which are important during the pelt decalcification and which can influence it on principle. There at the end of introduction part I described trends which are possible to use at decalcification of pelt.

There at the next part I attended to describing of naked pelt decalcification in the thermodynamic view at the steady state via the Langmuir isotherm, which is divided into three parts. Then there is followed the description of the naked dynamic procedure of decalcification coming out of diffused model of transport processes in pelt. The models are processed abstractedly for washing unbound component and bound component to solid state for the sake of bath washing. On the basis of this model is possible to review the influence of the separated parameters to time continuance of washing procedure. At the math models assembly outgoing from the differential equation of parabolic type I used the method of the integral transformation (Laplace and Fourier) which are described at theoretic part.

The task of practical part was set-up of the rinsing installation, implementation of the measuring decalcification pelt simplex for given soaking numbers Na and determine merits of concentration of washing components at steady state. On the basis of measuring consequences and with help of functions derived in theoretical part we determine sorptive constants A and B . From the measured concentrations was completed the shape of Langmuir isotherm for measured sorptive constants. To experiment corresponded part of isotherm where the washing component is bounded to solid stadium. Section of isotherm for measured concentration merits c and c_A was possible to interleave with bisector on the bases of linear approximation. From this presumption was come out at others calculations.

For purpose of finding concentrations of washing components in pelt in dependence on time I created model of dynamic decalcification procedure. The models are set-up for various merit of sorptive constants A, B including the merits from practical measuring.

From the continuance of concentration field is resulted that the substantial parameters from the time continuance view of decalcification procedure is power of contexture which is setted with the sorptive konstant A . In cases when the merit of $A \gg 100$ is washing component strongly fixed at solid period and the naked washing is suitable only for times sufficient for washing unbounded komponents (*table 9, $A=0$*). The assesment of power of the contexture is important for the continuance and optimisation of the technological procedures in case of the pelt decalcification. In light of mathematical description and model is approved oneself singularity of function closery to time $t \approx 0$ and the continuance of the concentration field is alterationed by reason of this singularity. The singularity is approved oneself at time zone which is unimportant in the view of whole procedure. In case that we delimitace suitable time interval, where the singularity does not approved, the model is approached to the description of the real procedure.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MRAZÍK, M. a kol. *Koželužství*. Praha: SNTL, 1976.
- [2] BLAŽEJ, A. a kol. *Technologie kůže a kožešin*. SNTL/ALFA, 1984
- [4] PHAM PHU CUONG. *Návrh řízení odvádění holiny*. Kandidátská dizertační práce, 1995.
- [5] KOLOMAZNÍK, K. *Modelování zpracovatelských procesů*. Skriptum VUT v Brně, 1990.
- [6] DUŠEK, F. *Matlab a simulink*. Univerzita Pardubice, 2000.
- [7] BÁRTOVÁ, D.; KUKAL, J; PÁNEK, M. *Vypočetní technika II*. Praha, 2000.
- [8] KOZÁK, Š; KAJAN, S. *Matlab-simulink*. STU v Bratislavě, 1999.
- [9] HOKR, M. *Transportní procesy*. Technická univerzita v Liberci, 2005.
- [10] REKTORYS, K. *Přehled užití matematiky I, II*. SNTL Praha, 1988.
- [11] MRAZIK, M. *Koželužská technologie*. SNTL Praha, 1989)
- [12] SAHA, L.; SAHA, N.; KOLOMAZNÍK, K.; BŘEZINA, P. *Syrovátka z mlékárenské technologie – eventuelní vstupní surovina k ekologizaci výroby usní*. Sborník VVŠ PV, č. 2, 2003.
- [13] MUNZ, K. H.; TOIFL, G. *Cuoio Pelli mater. Concianti*, 95(5), 1989, p. 400.
- [14] TVAROŽENKOVÁ, K. *Diplomová práce*. VUT v Brně , Zlín, 1992.
- [15] FRANČŮ, J. *Parciální diferenciální rovnice*. Skriptum, VUT Brno, 2003.
- [16] KOLOMAZNÍK, K. *Analýza dynamických systémů*. Skriptum VUT v Brně, 1988.
- [17] CHARVÁTOVÁ, H.; JANÁČOVÁ, D.; FIALKA, M. *Matematický model lázněho praní holiny a komplexní zpracování jeho charakteristik systémem počítačové algebry*, Mutěnice: In 29. konference o matematice na VŠTEZ – Matematika v inženýrském vzdělávání, JČMF–FAI UTB–FSv ČVUT v Praze, 4. – 8. 9. 2006, 101-106.

- [18] FIALKA, M.; CHARVÁTOVÁ, H.; JANÁČOVÁ, D. *Animace matematického modelu difuzního procesu při odvápnování holiny vytvořená systémem Maple*, Mutěnice: In 29. konference o matematice na VŠTEZ – Matematika v inženýrském vzdělávání, JČMF–FAI UTB–FSv ČVUT v Praze, 4. – 8. 9. 2006, 51-56.
- [19] FIALKA, M.; CHARVÁTOVÁ, H. *Modelling of extraction process in tannery by computer algebraic system. In Topical Problems of Fluid Mechanics 2007*, Institute of Thermomechanics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, February 28th - March 2nd, 2007, 37-40. ISBN 978-80-87012-04-8
- [20] VITÁSEK, E. *Numerické metody*. SNTL Praha, 1987.
- [21] KUBÍČEK, M. *Numerické algoritmy řešení chemickoinženýrských úloh*. SNTL/Alfa Praha, 1983.
- [22] KOLOMAZNÍK, K.; SCHMIDT, O.; BLAHA, A. *Matematika pro ASŘ TP ve spotřebním průmyslu*. Skriptum, VUT v Brně, 1988.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symbol	Název symbolu	Jednotka
V	objem tuhé fáze (vzorku holiny)	m^3
V_0	objem vody (prací lázně)	m^3
c	objemová koncentrace Ca(OH)_2 v holině	$kg \cdot m^{-3}$
c_0	objemová koncentrace Ca(OH)_2 v lázni	$kg \cdot m^{-3}$
c_A	počáteční koncentrace Ca(OH)_2 v holině	$kg \cdot m^{-3}$
c_s	koncentrace složky Ca(OH)_2 vázané na tuhou fázi	$kg \cdot m^{-3}$
Na	námokové číslo	1
A	sorpční konstanta	1
B	sorpční konstanta	$m^3 \cdot kg^{-1}$
t	čas	s
b	poloviční tloušťka holiny	m
x	souřadnice polohy	m
X	bezrozměrná souřadnice polohy	1
S	obsah plochy vzorku holiny	m^2
F_0	Fourierovo kritérium, bezrozměrný čas	1
C	bezrozměrná objemová koncentrace Ca(OH)_2 v holině	1
C_0	bezrozměrná objemová koncentrace Ca(OH)_2 v lázni	1
ε	porozita	1
q_n	n-tý kořen transcendentní rovnice	1
D	difuzní koeficient	$m^2 \cdot s^{-1}$

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Langmuirova sorpční izoterma	15
Obr. 2. Model prostého odvádění	26
Obr. 3. Promývací aparatura	28
Obr. 4. Vzorek neprané holiny	29
Obr. 5. Rozkrájená holina před vážením	29
Obr. 6. Stanovení sorpčních konstant.	32
Obr. 7. Langmuirova izoterma.....	35
Obr. 8. Kořeny transcendentní rovnice při $Na=1, A=100$	37
Obr. 9. Hodnota koncentrace C pro $A=0$	38
Obr. 10. Hodnota koncentrace C pro $A=100$	39
Obr. 11. Koncentrační pole C pro $A=500$	40
Obr. 12. Koncentrační pole C při $A=10000, Na=200$	41
Obr. 13. Doba vypírání graficky.....	43
Obr. 14. Singularita funkce v blízkosti $t=0$	44
Obr. 15. Singularita funkce na intervalu $F_0 [0, 0.001]$	45

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Doba měření	30
Tab. 2. Parametry vzorku holiny.	30
Tab. 3. Naměřené hodnoty Na , c_0	31
Tab. 4. Hodnoty koncentrací c_0 , c_s	31
Tab. 5. Hodnoty koncentrace $c_{0\text{ měř}}$, $c_{A\text{ měř}}$	35
Tab. 6. Hodnoty Langmuirovy izotermy.	34
Tab. 7. Hodnoty kořenů transcendentní rovnice při $Na=1$, $A=100$	36
Tab. 8. Hodnoty kořenů transcendentní rovnice při $Na=200$, $A=10000$	41
Tab. 9. Doba vypírání při $D=1\cdot 10^{-9}\text{ m}^2\text{s}^{-1}$	43

SEZNAM PŘÍLOH

P I: Výpis příkazů pro řešení kořenů transcendentní rovnice z prostředí MATLAB

P II: Výpis příkazů pro modelování koncentračního pole v prostředí MATLAB

PŘÍLOHA P I: VÝPIS PŘÍKAZŮ PRO ŘEŠENÍ KOŘENŮ TRANSCENDENTNÍ ROVNICE Z PROSTŘEDÍ MATLAB

```
function y=fce_c(x); %definování funkce pro další volání

porozita=0.5;

Na=1;

A=100;

K = Na/(porozita*(A+1));

y=tan(x)+(x*K);

*****

% Hledání kořenů rovnice: y=tan(x)-x/K

% volani - function y=fce_c(x)

x = [];

cla;

for i = 1:25,

xi =fzero('fce_c',i*pi) % vyhledá kořeny funkce

x = [x, xi];

end

porozita=0.5;

Na=1;

A=100;

K = -Na/(porozita*(A+1));

x=0:0.1:17*pi-pi/2;

y=tan(x);

z=x*K;

plot(x,y,x,z);

xLIM([0 45]);
```

```
YLIM([-4 2]);
```

```
grid;
```

```
legend('tan(x)', '- K*x');
```

```
title('Prubeh funkci y=tg(x) a y= - K*x')
```

PŘÍLOHA P II: VÝPIS PŘÍKAZŮ PRO MODELOVÁNÍ KONCENTRAČNÍHO POLE V PROSTŘEDÍ MATLAB

%prostorový graf konntračního pole jako součin dvou matic

```
clear all;
```

```
clc;
```

```
Na=1;
```

```
E=0.5;
```

```
A=100;
```

```
q1=3.0807; q2=6.1618; q3=9.2437; q4=12.3270; q5=15.4118; q6=18.4984; q7=21.5872;
q8=24.6782; q9=27.7715; q10=30.8673; q11=33.9654; q12=37.0659; q13=40.1688;
q14=43.2738; q15=46.3810; q16=49.4902; q17=52.6013; q18=58.1195; q19=61.2611;
q20=64.4026; q21=67.5442; q22=70.6858; q23=73.8274; q24=76.9690; q25=74.4236;
```

```
f=0.15:0.05:1; f=f';
```

```
x=-1:0.05:1;
```

```
y1=((exp(-f*(q1^2))*cos(x*q1))/(((E*(1+A))*cos(q1))-((E*(1+A))/q1)*sin(q1)-
Na*q1*sin(q1))));
```

```
y2=((exp(-f*(q2^2))*cos(x*q2))/(((E*(1+A))*cos(q2))-((E*(1+A))/q2)*sin(q2)-
Na*q2*sin(q2))));
```

```
y3=((exp(-f*(q3^2))*cos(x*q3))/(((E*(1+A))*cos(q3))-((E*(1+A))/q3)*sin(q3)-
Na*q3*sin(q3))));
```

```
y4=((exp(-f*(q4^2))*cos(x*q4))/(((E*(1+A))*cos(q4))-((E*(1+A))/q4)*sin(q4)-
Na*q4*sin(q4))));
```

```
y5=((exp(-f*(q5^2))*cos(x*q5))/(((E*(1+A))*cos(q5))-((E*(1+A))/q5)*sin(q5)-
Na*q5*sin(q5))));
```

```
y6=((exp(-f*(q6^2))*cos(x*q6))/(((E*(1+A))*cos(q6))-((E*(1+A))/q6)*sin(q6)-
Na*q6*sin(q6))));
```

```
y7=((exp(-f*(q7^2))*cos(x*q7))/(((E*(1+A))*cos(q7))-((E*(1+A))/q7)*sin(q7)-
Na*q7*sin(q7))));
```

$$y_8 = ((\exp(-f \cdot (q_8^2)) \cdot \cos(x \cdot q_8)) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q_8)) - ((E \cdot (1+A)) / q_8) \cdot \sin(q_8) - Na \cdot q_8 \cdot \sin(q_8)))));$$

$$y_9 = ((\exp(-f \cdot (q_9^2)) \cdot \cos(x \cdot q_9)) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q_9)) - ((E \cdot (1+A)) / q_9) \cdot \sin(q_9) - Na \cdot q_9 \cdot \sin(q_9)))));$$

$$y_{10} = ((\exp(-f \cdot (q_{10}^2)) \cdot \cos(x \cdot q_{10})) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q_{10})) - ((E \cdot (1+A)) / q_{10}) \cdot \sin(q_{10}) - Na \cdot q_{10} \cdot \sin(q_{10})))));$$

$$y_{11} = ((\exp(-f \cdot (q_{11}^2)) \cdot \cos(x \cdot q_{11})) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q_{11})) - ((E \cdot (1+A)) / q_{11}) \cdot \sin(q_{11}) - Na \cdot q_{11} \cdot \sin(q_{11})))));$$

$$y_{12} = ((\exp(-f \cdot (q_{12}^2)) \cdot \cos(x \cdot q_{12})) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q_{12})) - ((E \cdot (1+A)) / q_{12}) \cdot \sin(q_{12}) - Na \cdot q_{12} \cdot \sin(q_{12})))));$$

$$y_{13} = ((\exp(-f \cdot (q_{13}^2)) \cdot \cos(x \cdot q_{13})) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q_{13})) - ((E \cdot (1+A)) / q_{13}) \cdot \sin(q_{13}) - Na \cdot q_{13} \cdot \sin(q_{13})))));$$

$$y_{14} = ((\exp(-f \cdot (q_{14}^2)) \cdot \cos(x \cdot q_{14})) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q_{14})) - ((E \cdot (1+A)) / q_{14}) \cdot \sin(q_{14}) - Na \cdot q_{14} \cdot \sin(q_{14})))));$$

$$y_{15} = ((\exp(-f \cdot (q_{15}^2)) \cdot \cos(x \cdot q_{15})) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q_{15})) - ((E \cdot (1+A)) / q_{15}) \cdot \sin(q_{15}) - Na \cdot q_{15} \cdot \sin(q_{15})))));$$

$$y_{16} = ((\exp(-f \cdot (q_{16}^2)) \cdot \cos(x \cdot q_{16})) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q_{16})) - ((E \cdot (1+A)) / q_{16}) \cdot \sin(q_{16}) - Na \cdot q_6 \cdot \sin(q_{16})))));$$

$$y_{17} = ((\exp(-f \cdot (q_{17}^2)) \cdot \cos(x \cdot q_{17})) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q_{17})) - ((E \cdot (1+A)) / q_{17}) \cdot \sin(q_{17}) - Na \cdot q_7 \cdot \sin(q_{17})))));$$

$$y_{18} = ((\exp(-f \cdot (q_{18}^2)) \cdot \cos(x \cdot q_{18})) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q_{18})) - ((E \cdot (1+A)) / q_{18}) \cdot \sin(q_{18}) - Na \cdot q_8 \cdot \sin(q_{18})))));$$

$$y_{19} = ((\exp(-f \cdot (q_{19}^2)) \cdot \cos(x \cdot q_{19})) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q_{19})) - ((E \cdot (1+A)) / q_{19}) \cdot \sin(q_{19}) - Na \cdot q_9 \cdot \sin(q_{19})))));$$

$$y_{20} = ((\exp(-f \cdot (q_{20}^2)) \cdot \cos(x \cdot q_{20})) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q_{20})) - ((E \cdot (1+A)) / q_{20}) \cdot \sin(q_{20}) - Na \cdot q_{20} \cdot \sin(q_{20})))));$$

$$y_{21} = ((\exp(-f \cdot (q_{21}^2)) \cdot \cos(x \cdot q_{21})) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q_{21})) - ((E \cdot (1+A)) / q_{21}) \cdot \sin(q_{21}) - Na \cdot q_{21} \cdot \sin(q_{21})))));$$

```
y22=((exp(-f*(q22^2))*cos(x*q22))/(((E*(1+A))*cos(q22))-((E*(1+A))/q22)*sin(q22)-
Na*q22*sin(q22))));
```

```
y23=((exp(-f*(q23^2))*cos(x*q23))/(((E*(1+A))*cos(q23))-((E*(1+A))/q23)*sin(q23)-
Na*q23*sin(q23))));
```

```
y24=((exp(-f*(q24^2))*cos(x*q24))/(((E*(1+A))*cos(q24))-((E*(1+A))/q24)*sin(q24)-
Na*q24*sin(q24))));
```

```
y25=((exp(-f*(q25^2))*cos(x*q25))/(((E*(1+A))*cos(q25))-((E*(1+A))/q25)*sin(q25)-
Na*q25*sin(q25))));
```

```
y100=y1+y2+y3+y4+y5+y6+y7+y8+y9+y10+y11+y12+y13+y14+y15+y16+y17+y18+y1
9+y20+y21+y22+y23+y24+y25;
```

```
y=(E*(1+A))/((E*(1+A))+Na)-2*Na*y100;
```

```
disp(y100);
```

```
subplot(2,1,1)
```

```
xLIM([-2 2])
```

```
plot(x,y);
```

```
xlabel('x');
```

```
ylabel('c');
```

```
title('Koncentracni pole c, pri A=100');
```

```
grid;
```

```
subplot(2,1,2)
```

```
mesh(x,f,y);
```

```
xlabel('x');
```

```
ylabel('F0');
```

```
zlabel('c');
```

```
title('Koncentracni pole c, pri A=100');
```