

# Řešení difuzního modelu pracího procesu holiny

Resolution of diffusion model of washing process pelt

Bc. Miroslav Tichý

---

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. Miroslav TICHÝ**  
Studijní program: **N 3902 Inženýrská Informatika**  
Studijní obor: **Automatické řízení a informatika**

Téma práce: **Řešení difuzního modelu pracího procesu holiny**

### Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární řešení na dané téma s důrazem na difuzní proces v uzavřeném systému.
2. Nastudujte vlastnosti řešení difuzní rovnice počáteční úlohy s nehomogenními okrajovými podmínkami.
3. Zaměřte se na aplikaci difuzní rovnice do modelu lázněového praní holiny v uzavřeném systému.
4. Zvoleným systémem počítačové algebry modelujte zmíněný proces v oblasti Langmuirovy izotermy blízké počátku.
5. Porovnejte toto modelování s reálným procesem.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. FRANCŮ, J. Parciální diferenciální rovnice. Skriptum, Brno: VUT v Brně FS, 2003.
2. VITÁSEK, E. Numerické metody. Praha: SNTL, 1987.
3. KUBÍČEK, M. Numerické algoritmy řešení chemicko-inženýrských úloh. Praha: SNTL/ALFA, 1983.
4. REKTORYS, K., aj. Přehled užití matematiky I, II. Praha: Prometheus, 2003, 1995.
5. KOLOMAZNÍK, K. Analýza dynamických systémů. Skriptum, Brno: VUT v Brně, učeno pro FT ve Zlíně 1988.
6. KOLOMAZNÍK, K. Modelování zpracovatelských procesů. Skriptum, Brno: VUT v Brně, učeno pro FT ve Zlíně 1990.
7. 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.**

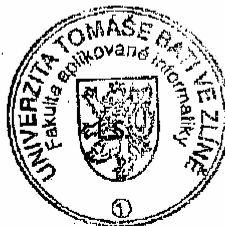
Ústav matematiky

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.  
*ředitel ústavu*

## ABSTRAKT

V diplomové práci popisuji difuzní proces lázněvého praní holiny. V teoretické části jsem zpracoval literární rešerši na téma difuzní proces v uzavřeném systému a zaměřil jsem se na aplikaci difúzní rovnice do modelu lázněvého praní holiny v uzavřeném systému. V praktické části jsem provedl praktické měření odvápnování holiny vodou pomocí promývacích nádob. Na základě vypírání vodou jsem určil sílu vazby vápníku na holinu a sestavil jsem koncentrační pole tohoto procesu v Matlabu. V další části jsem sestavil v Matlabu matematické modely pro různé sorpční konstanty a námoková čísla. Nakonec jsem porovnal tento model s reálným procesem.

Klíčová slova: holina, odvápnování, matematický model, Langmuirova sorpční izoterma

## ABSTRACT

I report in thesis the extraction process the bath washing process of pelt. I processed in theoretic part a literature search on the theme a diffusion process in closed system and the application of diffused equation into model of bath washing of pelt. In practical part I did practical measurement of the bath washing of pelt with wash apparaturs by water. On the basis of the bath washing I identify the binding force of the calcium on pelt and I make in next part mathematical models in Matlab for different sorption balance constants and soak numbers. I compare this model with real process in the end.

Keywords: pelt, extraction process, mathematical model, langmuir's sorption isotherm

Úvodem své diplomové práce bych chtěl nejsrdečněji poděkovat svému vedoucímu práce RNDr. Miloslavu Fialkovi, CSc. za obětovavou a trpělivou péči, se kterou se mi věnoval a také děkuji Ing. Haně Charvátové za cenné rady a připomínky.

Dále děkuji Karlu Kleinovi, pracovníkům ústavu Inženýrství polymerů a ústavu Inženýrství ochrany životního prostředí Fakulty technologické, za spolupráci při provádění experimentu.

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**

<b>ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>9</b>
<b>1 ODVÁPŇOVÁNÍ HOLINY</b> .....	<b>10</b>
1.1 VÝROBA HOLINY .....	10
1.2 NEUTRALIZACE ZÁSADY .....	14
1.3 VLIVY OVLIVŇUJÍCÍ KVALITU ODVÁPŇOVÁNÍ .....	15
<b>2 MODELOVÁNÍ PRACÍCH PROCESŮ</b> .....	<b>17</b>
2.1 TERMODYNAMIKA PRACÍHO PROCESU .....	17
2.1.1 Vypírání nevázané složky.....	18
2.1.2 Vypírání vázané složky .....	19
2.2 DYNAMIKA PRACÍCH PROCESŮ .....	21
2.2.1 Vypírání nevázané složky.....	21
2.2.2 Vypírání vázané složky .....	23
<b>3 EXPERIMENTÁLNÍ STANOVENÍ PARAMETRŮ PRACÍHO PROCESU</b> .....	<b>26</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>28</b>
<b>4 URČENÍ SORPČNÍCH KONSTANT</b> .....	<b>29</b>
4.1 ODVÁPŇOVÁNÍ HOLINY .....	29
4.2 VÝPOČET SORPČNÍCH KONSTANT.....	33
<b>5 MODELOVÁNÍ PRACÍHO PROCESU</b> .....	<b>35</b>
5.1 VÝPOČET KOŘENŮ TRANSCENDENTNÍ ROVNICE.....	35
5.2 KONCENTRAČNÍ POLE VÁZANÉ SLOŽKY .....	37
5.2.1 Doba vypírání pevné fáze v lázni. ....	38
5.3 MATEMATICKÉ MODELY PRACÍCH PROCESŮ .....	40
5.4 MODELOVÁNÍ PROCESU V OBLASTI LANGMUIROVY IZOTERMY .....	45
<b>6 VÝSLEDKY A DISKUSE</b> .....	<b>47</b>
6.1 VÝSLEDKY .....	47
6.1.1 Koncentrační pole v tuhé fázi.....	47
6.1.2 Naměřené hodnoty objemové koncentrace $c_0$ .....	47
6.2 DISKUSE .....	48
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>50</b>
<b>ZÁVĚR V ANGLIČTINĚ</b> .....	<b>52</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>54</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>57</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>58</b>

SEZNAM TABULEK.....	59
SEZNAM PŘÍLOH.....	60

## ÚVOD

Zpracování kůže sahá až do mladší doby kamenné, kde jsou první zmínky o zpracování kůží. Tento technologický proces se měnil během několika tisíciletí až do dnešní doby. Výrobu úsně doprovází řada chemických a mechanických operací, které u surové kůže vyvolávají řadu přeměn, jejichž výsledkem je získání usně, materiálu s novými požadovanými vlastnostmi. Používané postupy závisejí na druhu surové kůže a na účelu, pro který se vyrábějí. Ve fázi přípravy k činění se používá řada technologických operací, kterými se získává tzv. holina, tj. surová kůže zbavená epidermálních vrstev a srsti.

Cílem odvápnování je neutralizovat silné zásady, které zpracovaná kůže získala během loužení tak, aby holina byla připravena k dalším zpracovatelským procesům. Odvápnováním se z holiny odstraní volný hydroxid vápenatý. Pokud je nedostatečné odvápnování vodou, tak se musí použít jiný způsob odvápnování, např. chemické.

S touto problematikou je spojena i optimalizace odvápnovacího procesu, která je v současné době zaměřena především na ekologii a ekonomické parametry. Proto je nutné minimalizovat provozní náklady a minimalizovat množství amonných iontů v odpadních vodách.

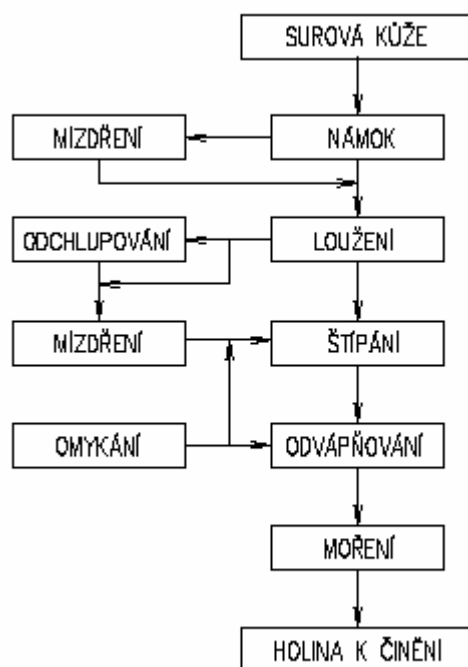


## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 ODVÁPŇOVÁNÍ HOLINY

## 1.1 Výroba holiny

Koželužská výroba je proces s charakterem chemických a mechanických operací, které vyvolávají u surové kůže řadu přeměn, jejichž výsledkem je získání úsně, která má požadované vlastnosti. Používané postupy závisejí na druhu surové kůže a na účelu, pro který se vyrábějí. Ve fázi přípravy k činění se uplatňuje postup technologických operací, kterými se získává holina. Holina je surová kůže zbavená epidermálních vrstev a srsti. Schéma mokrých procesů při výrobě holiny jsou znázorněny na Obr. 1.



Obr. 1. Postup výroby holiny.

### Námok

Kůže se dodávají do koželužny v částečně odvodněném stavu, nebo i zcela suché. Musí být nejdříve rozmáčeny, aby se staly ohebné a aby jimi mohly lépe prostupovat chemické látky v dalších operacích. Kůže se rozmáčejí ponořením do vody buď v klidu, nebo se proces urychluje mechanickým pohybem v sudech. Voda může obsahovat smáčedla nebo jiné látky podporující rozmáčení, tzv. přiosťrovadla. Námok má také za úlohu odstranit z kůže

konzervovadla a povrchové nečistoty. Vyprání soli a rehydratace kůže vede k rychlému růstu bakterií.

Pro solené hověžiny je střední poločas rozmáčení za pohybu v sudu asi 1,5 hodiny, z praktického hlediska se vyhovujícího rozmáčení dosáhne za 2 až 6 hodin pohybu asi ve 200% kapaliny při 20°C.

### **Loužení**

Rozmáčená a připravená kůže se vystavuje procesu loužení, jehož účelem je narušit spojení srsti a dalších keratinových bílkovin se škárou, aby se mohly snadno mechanicky odstranit. Loužení má však další úlohu, a to modifikovat kolagenovou strukturu tak, aby byla volnější, a tím přístupnější chemikáliím. Tento účinek, tzv. otevření struktury, má významnou úlohu v činných procesech. U některých loužicích procesů dochází k chemické modifikaci kolagenových bílkovin, která může mít význam pro reaktivitu kůže při činění.

### **Loužení hovězin**

Při loužení hovězin se uplatňují obvykle dva druhy loužicích metod. První se označuje jako metoda se zachováním srsti, druhá jako metoda se spálením srsti, nebo také tzv. rychloloužení.

### **Odvápňování holiny**

Vyloužená kůže má alkalickou reakci. Kolagenová vlákna jsou zbobtnalá a smrštěná v délce a v kožní hmotě jsou obsaženy rozkladné produkty keratinu a alkálie, které jsou nežádoucí při činění. Odvápňování má upravit pH hodnotu v kůži tak, aby byla vhodná pro moření a pro další procesy připravující holinu k činění. Odvápňování je proces chemického působení na holinu, jehož úkolem je neutralizovat silné zásady. Tím se sníží bobtnání, kolagenová vlákna se uvolňují a struktura se stává měkká, propustná pro kapaliny a vzduch.

Při odvápňování se odstraňují praním vodou volné alkálie. Neutralizačními prostředky se odstraňují alkálie vázané za použití kyselin nebo kyselých solí (amonné soli silných kyselin, síran nebo chlorid). Při odvápňování má důležitou úlohu množství vody a její teplota.

Názvem odvápňování se označuje proces chemického působení na holinu, jehož úkolem je neutralizovat silné zásady. Tím se sníží zbobtnání, kolagenová vlákna se uvolňují a

struktura se stává měkká, propustná pro kapaliny a vzduch. Holina po loužení obsahuje různé množství alkálií, podle způsobu doby procesu. Při loužení v čistém nasyceném hydroxidu vápenatém obsahuje kolem 4%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  na suchou hmotnost bílkoviny, tj. asi  $0,7 \text{ mmol g}^{-1}$  kolagenu. V roztocích sulfidu sodného a hydroxidu vápenatého je obsah alkálií vyšší v průměru o 2 až 3  $\text{mmol g}^{-1}$ . Jsou to alkálie vázané i volné, rozpuštěné v bobtnající kapalině. Podíl vázaných alkálií je menší, celková vazební kapacita kolagenu pro zásady je asi  $0,5 \text{ mmol g}^{-1}$ . Proto se při odvápnování odstraňují jak volné alkálie a to praním vodou, tak alkálie vázané a to neutralizačními prostředky. Prání vodou je poměrně zdlouhavé, při průtočném způsobu( na holinu se přivádí stále čerstvá voda) se dosáhne rovnovážného vyprání asi za 5 až 6 hodin. Protože by spotřeba vody byla příliš velká, používá se v současné praxi jen krátké praní a většina zásad se neutralizuje odvápnovacími prostředky.

Odvápňující prostředek musí neutralizovat zásady. Často se uvádí, že by měl poskytovat rozpustné produkty s hydroxidem vápenatým. Tento druhý požadavek však není uznáván jednoznačně, neboť se zdá, že některé látky jsou velmi dobrými odvápnujícími prostředky, i když dávají nerozpustné produkty s hydroxidem vápenatým [1].

### **Moření holiny**

Při moření účinek proteolytických enzymů umožňuje rozpouštění degradačních produktů bílkovin, ať už kolagenu nebo zbytků pokožky, chlupů a nečistot na povrchu kůže, v chlupových kanálcích nebo přímo v mezi vláknitých prostorách kůže. Dále se při moření rozpouští nebo rozrušuje elastinové vazivo.

### **Mechanické operace v mokré dílně**

U některých postupů se neprovádějí všechny operace, např. holiny získané loužením se spálením srsti se nemusí mechanicky odchlupovat, tenké kůže se neštípou atd.

V průmyslové koželužské výrobě se k odchlupování používají stroje dvou konstrukčních typů – válcové a stolové. Válcové stroje se vyrábějí v různém provedení a pracovních šířkách pro lehké i těžké kůže. Kůže se při odchlupování přitlačují válcem s pryžovým povrchem k nožovému válci, který se pohybuje proti směru postupu kůže a shrnuje chlupy z lícové strany. Ve válcových strojích se odchlupuje polovina kůže tak, že celé odchlupení probíhá dvakrát.

Stolové odchlupovací stroje mají ploché desky zavěšené na řetězovém dopravníku, na které se pokládají kůže. Desky procházejí horizontálně mezi dvojicí rotujících nožových válců, které stírají srst současně z obou polovin stran kůže. V místě, kde je kůže na desce přeložena, zůstane neodchlupený proužek, který se musí stírat obvykle ručně. Stolové stroje mají vyšší výkon, pro těžší kůže se však nepoužívají.

### **Mízdření**

Je odstraňování podkožního vaziva, tzv. mázdry, z rubové části kůže. Mízdří se na mízdřících strojích. Základní částí těchto strojů je ostrý rotující nožový válec, k němuž se přitlačuje rub kůže podložným válcem potaženým pryží. Podložený válec je uložen výkyvně, při vkládání kůže se vysunuje dopředu a otevře pracovní prostor. Otevírání se ovládá nožní šlapkou. Kůže je ze stroje vytahována podložným a vytahovacím válcem. Mízdří se vždy polovina kůže, pak se otočí a mízdří se druhá polovina. Konstrukce mízdřících strojů a pracovní šířky se liší podle druhu zpracovávaných kůží.

### **Omykání**

Holina je mechanicky čištěna od zbytků chlupových kořínků, pokožky, pigmentů a jiných nečistot uvolněných loužením. Omykací stroje jsou stejné konstrukce jako stroje odchlupovací.

### **Štípání holiny**

Provádí se u tlustších kůží. Jejím účelem je snížit a vyrovnat tloušťku kůže. Štípáním se kůže rozřezává na egalizovanou lícovou štípenku a nerovnou rubovou štípenku. Uskutečňuje se na štípacích strojích, které jsou buď pásové s nekonečným pohyblivým nožem, nebo stacionární s nepohyblivým nožem. Stacionární nožové uspořádání se používá tam, kde se štípají pouze části kůže, např. hlavičky u teletin. Většinou se štípají holiny na strojích s pohyblivým pásovým nožem umístěným horizontálně. Holina se do stroje vkládá obzovou částí lícem nahoru a musí být dobře rozprostřena. Průchodu napomáhají pracovníci tahem do stran.

Štípání se může provádět v holině i ve vyčiněném stavu. Tím se dosáhne snížení nákladů na činění štípenek a získá se stejnoměrnější lícová vrstva, která se někdy nemusí postruhovat.

### **Ořezávání neboli orázení holiny**

Zařazuje se až po mízdření, u rubové štípenky po štípání. Účelem je kůži dát správný tvar, zbavit ji koželužsky nevyužitelných částí okrajových defektů nebo v případě rubové štípenky příliš ztenčených částí.

K ořezávání stačí obyčejný ostrý nůž. Ořezané kůže se pak obvykle označují číslem výrobního plánu. Pokud se hověziny v další výrobě rozdělují na poloviny, označují se obě části, značka se razí kladívkem s výměnnými raznicemi do okrajové části obzvy [9].

### **Činění**

Provádí se z 95% basickými solemi chromu (chromočinění). Vlastnímu činění předchází piklování, které udělí kyselou reakci potřebnou k činění a neutralizuje poslední zbytky vápna. Pikl je směs kyseliny (solná, sírová) a neutrální soli, které má zabránit kyselému zbobtnání. Používá se i organických kyselin.

Vlastní činění se provádí basickými solemi chromu v koželužských sudech. Pracuje se obvykle s  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na hmotnost holiny. Činění se vede v sudu za pohybu. Činění je ukončeno podle tloušťky za (24 - 48) hodin. Ke konci se lázeň otupuje přidávkem alkálií, aby se upravila vazba chromitých sloučenin s kolagenní bílkovinou [10].

## **1.2 Neutralizace zásady**

Neutralizace lze dosáhnout použitím kyseliny nebo kyselých solí. Silné anorganické kyseliny nejsou výhodné, i když mají velkou neutralizační schopnost a jsou levné. Přípravek kyseliny chlorovodíkové v množství přesně určeném pro neutralizaci způsobí, že pH na povrchu holiny bude příliš nízké, zatímco ve střední vrstvě zůstane na původní vysoké hodnotě. Protože na povrchu kůže může nastat kyselé zbobtnání, zatímco uvnitř je zbobtnání alkalické, budou obě vrstvy odděleny úseky, které mají blízko k izoelektrickému bodu a jsou odboťované. Výsledkem jsou značné mechanické tlaky v podpovrchové vrstvě, které vedou k poškození fibrilární struktury a vzniku tzv. volného líce u hotových usní. Správný odvápnovací proces musí probíhat postupně a jen po hodnoty pH, které jsou blízké izoelektrickým podmínkám. Toho se dosáhne vhodnou kombinací kyselin a solí tvořících pufrovaný systém nebo pomocí kyselých reagujících solí.

Účinek odvápnujících prostředků je možno posoudit na základě velikosti jejich disociační konstanty deprotonační reakce. Kolagen kůže má průměrnou disociační konstantu kyselých skupin  $K = 4,8 \cdot 10^{-4}$ . Odvápnující látky s disociační konstantou menší, než má kolagen, jsou mírná činidla, látky s vyšší disociací jsou silnými odvápnujícími prostředky. Slabá činidla neutralizují holinu jen k oblasti izoelektrického bodu, ať jsou použity v jakémkoliv množství. Patří sem např.  $\text{CO}_2$ , hydrogensířičitan sodný, kyselina orthoboritá atd.

Silné odvápnující kyseliny, které mohou vést až ke kyselému nabobtnání, mají omezené použití. Nesmějí se dávkovat v množství, které by vyvolalo pokles pH asi pod hodnotu 5 u povrchové vrstvy. Jejich aplikace je většinou doprovázená na pufrujícím systémem solí reagujících pH povrchových vrstev holiny. Nejčastěji se používají amonné soli silných kyselin, síran nebo chlorid. Někdy je součástí odvápnujících prostředků i hydrogensíran sodný a často obsahují různé organické kyseliny polykarbonové nebo aromatické, které se vyskytují jako odpadní produkty organické průmyslové chemie.

Amonné soli jsou účinnými odvápnujícími prostředky. Chlorid amonný dává s hydroxidem vápenatým rozpustný chlorid, takže se považuje za výhodnější. Avšak technický účinek síranu amonného je stejně dobrý. Síran vápenatý je nerozpustný ve vodě, ale je poměrně dobře rozpustný v roztoku síranu amonného. Přirozená hodnota pH, pro než má síran amonný nejvyšší pufrující kapacitu, je asi 5. V přítomnosti  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se tato hodnota zvyšuje na 7 až 8, tedy pro optimální hodnotu pro odvápnění, protože při tomto pH je nejvyšší aktivita pankreatických proteas používaných při moření [1].

### 1.3 Vlivy ovlivňující kvalitu odvápnování

Na odvápnování má důležitou úlohu i množství použité vody. Rychlost a úplnost odvápnění je větší, použijeme-li menší objem lázně při stejném dávkování odvápnujícího prostředku. Tato zásada je důležitá pro hospodárnost procesu. Při použití větších objemů se musí dávkovat více odvápňovače, protože pro rychlost je důležitá koncentrace roztoku. Používané objemy jsou obvykle 100 až 150%, i když v některých případech se používá i 50% nebo méně. Minimální použitý objem závisí také na druhu technologické nádoby.

Značný vliv na odvápnování má i teplota vody. Praní a odvápnování se provádějí při postupně zvyšované teplotě vody asi na 37°C až 38°C. Z počátku se používá voda teplá kolem 20°C, protože rozpustnost hydroxidu vápenatého klesá se stoupající teplotou.

V holině se vyskytuje značné množství sulfidů absorbovaných ve vnitřních vrstvách, které se praním vodou odstraňují velmi pomalu, tak že zůstávají z části v holině, na niž se působí kyselým odvápnujícím prostředkem. To způsobuje rozklad alkalických sulfidů a uvolňování jedovatého sirovodíku. Plynný sirovodík uniká z roztoků, jejichž pH je nižší než 9 [1].



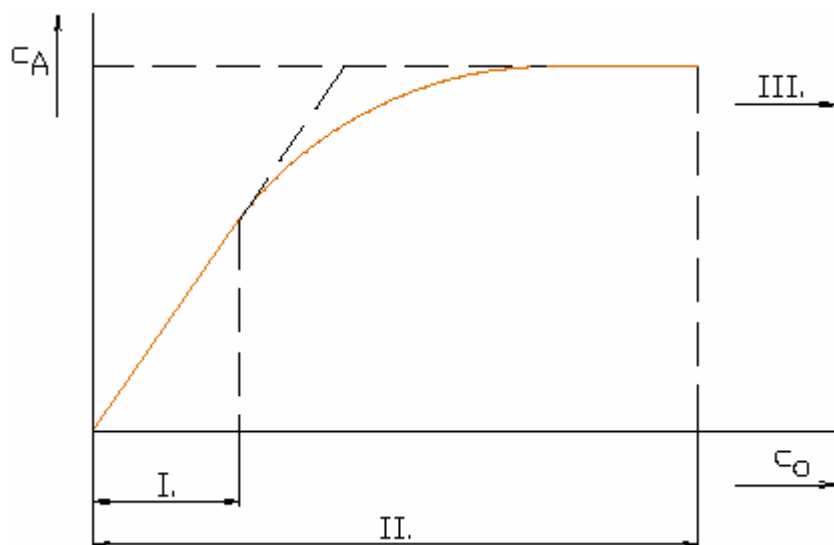
## 2 MODELOVÁNÍ PRACÍCH PROCESŮ

### 2.1 Termodynamika pracího procesu

Účelem praní je snížení nežádoucí složky kůže, přičemž se využívá rozdílných chemických potenciálů prané složky v kůži (dále jen pevná složka) a pracích lázni. V reálném případě se může v pracím procesu měnit chemické a fyzikální vlastnosti pevné složky. Díky těmto vlastnostem může dojít k botnání pevné složky, což velmi komplikuje určení matematických modelů, ale dělá i řešení těchto modelů značně složitými a obtížnými. Obecné řešení je složité a matematicky pracné a může v některých případech překrývat praktický účel modelování technologických procesů. Prací proces je technologická operace, při kterém dochází ke snížení obsahu vypírané složky.

Při optimalizaci pracího procesu je rozhodující, zda se vypíraná složka váže na pevnou složku nebo ne. To se zjistí stanovením sorpční izotermy. Sorpční izoterma je závislostí rovnovážné koncentrace vypírané složky v pevné fázi na rovnovážnou koncentraci složky v lázni.

Rovnovážná koncentrace je taková koncentrace, která se nemění s časem při konstantních podmínkách experimentu. K těmto neměnicím se vlastnostem patří teplota, tlak, složení, Obecná sorpční izoterma je na Obr. 2.



Obr. 2. Obecná sorpční izoterma.

Na Obr. 2 jsou znázorněny stavy vypírané složky. V oblasti stavu „I.“ vypíraná složka je vázána na pevnou fázi. Tato oblast je lineární. Konstanta úměrnosti nám charakterizuje sílu vazby na pevnou fázi, tzn. do jaké míry nám dovoluje určit, jak je účinné praní v této oblasti.

V oblasti „II.“ je vypíraná složka také vázána na pevnou fázi.

Oblast „III.“ je vypíraná složka volná tzn., že se neváže. [2].

### 2.1.1 Vypírání nevázané složky

Vypírání nevázané složky se děje v oblasti „III.“ sorpční izotermou. V prvním případě platí, že  $C_A = 0$ . Rovnovážná koncentrace se určí z látkové bilance.

$$c_p \cdot V = c \cdot V + c_o \cdot V_o \quad (1)$$

V rovnováze platí  $c = \varepsilon \cdot C_o$  a odtud plyne

$$c_o = \frac{c_p}{\varepsilon + Na} \quad (2)$$

Stupeň pracího procesu  $y$  určíme jako podíl hmotnosti vyprané složky k počáteční hmotnosti této složky v pevné fázi.

$$y = \frac{Na}{\varepsilon + Na} \quad (3)$$

Potom platí

$$p = 100 \cdot y \quad (4)$$

Stupeň pracího procesu u láznového praní je funkcí pouze porozity  $\varepsilon$  pevné fáze a námokového čísla  $Na$ , které charakterizuje spotřebu prací kapaliny.

Námokové číslo charakterizuje spotřebu prací kapaliny a závislost  $Na$  na  $y$

$$Na = \frac{\varepsilon \cdot y}{1 - y} \quad (5)$$

Ve vztahu (5) je  $Na$  minimální objemová bezrozměrná spotřeba prací tekutiny vtažená na objem pevné fáze potřebná k dosažení žádacího pracího stupně [2].

### 2.1.2 Vypírání vázané složky

Ve většině případů v důsledku aktivity pevné fáze se vypíraná složka sorbuje. V obecném případě sorpční izoterma závisí na struktuře pevné fáze, aktivitě povrchu a jeho interakci se sorbovanou složkou, na teplotě, stupni pokrytí, koncentraci doprovázejících složek, vlastnostech rozpouštědla aj.

Vlastnosti pevné fáze, zejména holiny, se mohou v průběhu stanovení sorpční izotermy značně lišit. Z uvedeného vyplývá, že tvar sorpční izotermy, tj. rovnovážné závislosti koncentrace vázané složky na rovnovážné závislosti koncentrace této složky v roztoku, je velmi komplikovaný. Tuto závislost je možné vyjádřit tzv. Langmuirovu izotermou:

$$c_A = \frac{A \cdot c}{B \cdot c + 1} \quad (6)$$

Pro velmi malé koncentrace, kdy  $B \cdot c \ll 1$ , můžeme vymezit oblast, kdy sorpční izoterma má lineární tvar:

$$c_A = A \cdot c \quad (7)$$

Pro velké koncentrace, kdy  $B \cdot c \gg 1$ , dostáváme, že  $c_A = \frac{A}{B}$ , což je maximální hodnota koncentrace sorbované složky, nazývané někdy sorpční kapacita pevné fáze.

Bilance prané složky:

$$c_P \cdot V + c_{AP} \cdot V = V_O \cdot c_O + c \cdot V + c_A \cdot V \quad (8)$$

V rovnováze platí, že

$$c = \varepsilon \cdot c_O \quad (9)$$

po dosazení rovnice (9) a úpravou dostaneme:

$$c_O = \frac{c_P \cdot (1 + A) \cdot V}{V_O + \varepsilon \cdot (1 + A) \cdot V} = \frac{c_P \cdot (1 + A)}{Na + \varepsilon \cdot (1 + A)} \quad (10)$$

Pro stupeň pracího procesu dostaneme:

$$y = \frac{c_O \cdot V_O}{V \cdot (c_P + A c_P)} = \frac{c_O \cdot Na}{c_P \cdot (1 + A)} \quad (11)$$

Rovnici (10) můžeme dosadit do vztahu (11) a dostaneme konečný vztah pro  $y$ :

$$y = \frac{Na}{Na + \varepsilon \cdot (1 + A)} \quad (12)$$

Závislost spotřeby prací vody na jakosti praní je dána rovnicí:

$$Na = \frac{\varepsilon \cdot y \cdot (1 + A)}{(1 + y)} \quad (13)$$

## 2.2 Dynamika pracích procesů

V předchozích kapitolách byla popsána termodynamika pracích procesů, tedy rovnovážné stavy, které nám nedávají informace o čase potřebném k dosažení daného stupně pracího procesu. U většiny pracích procesů ve zpracovatelských technologiích je rychlost dosažení uvažovaného stupně praní dána transportním procesem tzn., že k popisu se použije difuzní model.

### 2.2.1 Vypírání nevázané složky

U difuzních modelů předpokládáme, že transport vypírané složky uvnitř pevné fáze se dá popsat difuzní rovnicí, jejímž řešením je koncentrační pole uvnitř pevné fáze a časová závislost prané složky v okolní kapalině. Model lázněvého praní je pak následující:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} (x, t) \quad t > 0, \quad 0 \leq x \leq b \quad (14)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} (0, t) = 0 \quad (15)$$

$$c(b, t) = \varepsilon \cdot c_O(t) \quad (16)$$

$$-D \cdot S \frac{\partial c}{\partial x} (b, t) = V_O \frac{\partial c_O}{\partial t} (t) \quad (17)$$

$$c(x, 0) = c_P \quad (18)$$

$$c_O(0) = 0 \quad (19)$$

kde  $x$  - souřadnice

$t$  - čas

$D$  - efektivní difuzní koeficient vymývané složky v tuhé fázi

$b$  - poloviční tloušťka vymývané složky

$S$  - povrch tuhé fáze

$\varepsilon$  - porozita tuhé fáze

Rovnice (14) popisuje jednorozměrné koncentrační pole vypírané složky v tuhé fázi (předpokládáme, že vliv okrajů na difuzi uvnitř pevné fáze je zanedbatelný), rovnice (15),

že koncentrační pole v tuhé fázi je symetrické, v rovnici (16) je uveden předpoklad dokonalého míchání lázně (okrajová podmínka prvního druhu), rovnice(17) je bilanční vztah, podle kterého je rychlost sdílení hmoty prané složky na povrchu tuhé fáze rovna akumulaci této složky v lázni. Rovnice (18) znamená, že na počátku praní je konstantní rozdělení koncentrace v tuhé fázi.

Pro obecnější vyjádření a zjednodušení výpočtu zavedeme bezrozměrné veličiny:

$$C = \frac{c}{c_p}, \quad C_o = \frac{c_o}{c_p}, \quad F_o = \frac{D.t}{b^2}, \quad X = \frac{x}{b}, \quad Na = \frac{V_o}{V}$$

kde  $V = s.b$  je objem tuhé fáze

Aplikací bezrozměrných proměnných  $C$ ,  $C_o$ ,  $F_o$ ,  $X$ ,  $Na$  rovnice (14 - 20) obdržíme matematický model práciho procesu v lážňovém uspořádání v bezrozměrném stavu:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}(X, F_o) = \frac{\partial C}{\partial F_o}(X, F_o), \quad t \leq X \leq 1, \quad F_o > 0 \quad (20)$$

$$\frac{\partial C}{\partial X}(0, F_o) = 0 \quad (21)$$

$$C(1, F_o) = \varepsilon.C_o(F_o) \quad (22)$$

$$-\frac{\partial C}{\partial X}(1, F_o) = Na \frac{\partial C_o}{\partial F_o}(F_o) \quad (23)$$

$$C(X, 0) = 1 \quad (24)$$

$$C_o(0) = 0 \quad (25)$$

Definujeme Laplaceův obraz  $C_L$ :

$$C_L(X, p) = \int_0^{\infty} C(X, F_o).e^{-p.F_o} dF_o \quad (26)$$

Provedením Laplaceovy transformace vztahu (20) za podmínek (21 - 25) dostaneme bezrozměrné koncentrační pole v tuhé fázi:

$$C(X, F_O) = \frac{\varepsilon}{Na + \varepsilon} - 2 \cdot Na \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(Xq_n) \cdot e^{-F_O \cdot q_n^2}}{\cos(q_n) \cdot (Na + \varepsilon) - q_n \cdot Na \cdot \sin(q_n)} \quad (27)$$

Časový průběh koncentrace vymývané složky v práci lázni:

$$C_O(F_O) = \frac{1}{Na + \varepsilon} - 2 \cdot \frac{Na}{\varepsilon} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos \cdot e^{-F_O \cdot q_n^2}}{\varepsilon + Na + \frac{Na^2 \cdot q_n^2}{\varepsilon}} \quad (28)$$

Stupeň vypírání:

$$y = \frac{c_O \cdot V_O}{c_P \cdot V} = c_O \cdot Na \quad (29)$$

### 2.2.2 Vypírání vázané složky

Vztáhne-li se reakční rychlost vzniku dané složky v molech nebo gramech na jednotkový objem a jednotku času (přesněji je reakční rychlost vyjádřena jako limity hmotnosti pro infezitimální objem a čas), můžeme psát bilanci prané složky v pevné fázi:

$$r = \frac{\partial J}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial t} \quad (30)$$

Což znamená, že reakční rychlost vzniku vyvolá ekvivalentní změnu v hustotě difuzního toku  $J$  a akumulaci. Předpokládáme-li platnost jednoduchých difuzních vztahů můžeme rovnici (30) přepsat:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad (31)$$

kde  $r = -\frac{\partial c_A}{\partial t}$

Pro koncentraci vázané složky platí rovnice  $c_A = A \cdot c$ , po úpravě dostaneme:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (32)$$

kde

$$k = \frac{D}{1 + A} \quad (33)$$

Z pohledu modelování je praní vázané složky, za předpokladu lineární sorpce, stejné jak je u praní nevázané složky. Matematické modely praní vázané složky se bude lišit jen v hodnotě a fyzikálním významu konstanty  $k$ , která je u základních difuzní rovnice popisující nestacionární jednorozměrné pole v pevné fázi. Z hlediska rychlosti praní to znamená, že čím je větší rovnovážná sorpční konstanta  $A$ , tím je časový pokles koncentrace vymývané látky v pevné fázi menší.

Základním matematickým modelem lázněvého praní je difuzní model:

$$\frac{\partial c}{\partial t}(x,t) = k \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}(x,t) \quad t > 0, \quad t \leq x \leq b \quad (34)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t}(0,t) = 0 \quad (35)$$

$$V_o \cdot \frac{\partial c_o}{\partial t}(t) = -D \cdot S \cdot \frac{\partial c}{\partial x}(b,t) \quad (36)$$

$$c(b,t) = c_o(t) \quad (37)$$

$$c(x,0) = c_p \quad (38)$$

$$c_o(0) = 0 \quad (39)$$

Zavedením stejných bezrozměrných proměnných jako v případě praní nevázané složky s výjimkou bezrozměrného času, pro který platí :

$$F_o = \frac{k \cdot t}{b^2} \quad (40)$$

dostaneme bezrozměrný matematický model lázněvého praní vázané složky:

$$D \frac{\partial C}{\partial F_o}(X, F_o) = \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}(X, F_o) \quad (41)$$

$$\frac{\partial C}{\partial X}(0) = 0 \quad (42)$$

$$-\frac{Na}{1+A} \cdot \frac{\partial C_o}{\partial F_o}(F_o) = \frac{\partial C}{\partial X}(1, F_o) \quad (43)$$



$$C(X,0) = 1 \quad (44)$$

$$C_O(0) = 0 \quad (45)$$

$$C(1, F_O) = \varepsilon \cdot C_O(F_O) \quad (46)$$

Provedením Laplaceovy transformace vztahu (26) dostaneme bezrozměrné koncentrační pole v tuhé fázi:

$$C = \frac{\varepsilon \cdot (1 + A)}{\varepsilon \cdot (1 + A) + Na} - 2 \cdot Na \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(X \cdot q_n) \cdot e^{-F_O \cdot q_n^2}}{\varepsilon \cdot (1 + A) \cdot \cos q_n - \frac{\varepsilon \cdot (1 + A)}{q_n} \cdot \sin q_n - Na \cdot q_n \cdot \sin q_n} \quad (47)$$

Koncentrace vymývané látky v pevné fázi je:

$$C_O = \frac{(1 + A)}{\varepsilon \cdot (1 + A) + Na} - 2 \cdot \frac{Na}{\varepsilon} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-F_O \cdot q_n^2}}{\varepsilon \cdot (1 + A) + Na + \frac{q_n^2 \cdot Na^2}{\varepsilon \cdot (1 + A)}} \quad (48)$$

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ STANOVENÍ PARAMETRŮ PRACÍHO PROCESU

Parametry pracího procesu můžeme rozdělit do dvou skupin. Jsou to provozní parametry, tj. objem lázně, objem pevné fáze, hmotné, případně objemové průtoky tuhé a kapalné fáze, teplota praní apod.

Parametry druhé skupiny nám charakterizují fyzikálně chemické vlastnosti prané pevné fáze a prací kapaliny. Patří sem porozita, rozpustnost prané složky a její počáteční obsah v pevné fázi, tloušťka a plošná hmotnost prané fáze, síla vazby prané složky na pevnou fázi, efektivní difuzní koeficient prané složky apod.

U lineárních případů sorpce nebo i nelineárních, kdy tvar sorpční izotermy je kvantitativně znám, postupujeme následujícím způsobem:

Připravíme si vzorky pevné fáze o různých hmotnostech, které ponoříme do týchž objemů prací kapaliny (tj. pro různá námoková čísla  $Na$ ). Měření ukončíme po dosažení rovnováhy (tj. nedochází již k přestupu vápenatých iontů z holiny do lázně). Následně změříme hodnoty  $c_O$  koncentrace vápenatých iontů v lázni.

#### Vypočítáme sorpční konstantu následujícím postupem:

Vyjdeme z rovnice (8), kdy její levou stranou upravíme po dosažení  $c_S = c_P + c_{AP}$  :

$$c_S \cdot V = V_O \cdot c_O + c \cdot V + c_A \cdot V \quad (49)$$

kde  $c_S$  - počáteční koncentrace vápníku v holině

Námokové číslo  $Na$  je dáno:

$$Na = \frac{V_O}{V} \quad (50)$$

kde  $V_O$  - objem lázně

$V$  – objem vzorku holiny

Po dosažení vztahu (6), (9), (14) do rovnice (14) můžeme psát:

$$c_S = N_A \cdot c_O + \varepsilon \cdot c_O + \frac{A \cdot c}{B \cdot c + 1} \quad (51)$$

$$c_S = c_O \cdot (Na + \varepsilon) + \frac{A \cdot \varepsilon \cdot c_O}{B \cdot \varepsilon \cdot c_O + 1} \quad (52)$$

$$\frac{c_O}{c_S - c_O \cdot (Na + \varepsilon)} = \frac{B \cdot \varepsilon \cdot c_O + 1}{A \cdot \varepsilon} \quad (53)$$

$$\frac{c_O}{c_S - c_O \cdot (Na + \varepsilon)} = \left( \frac{B}{A} \right) \cdot c_O + \frac{1}{A \cdot \varepsilon} \quad (54)$$

kde  $c_O$  - objemová koncentrace  $\text{Ca(OH)}_2$  v lázni

$c$  - Objemová koncentrace  $\text{Ca(OH)}_2$  v holině

$A, B$  – sorpční konstanty

Vynesením převrácené koncentrace v lázni proti bezrozměrné spotřebě prací kapaliny dostaneme přímku, z jejího úseku na ose závisle proměnné konstantu  $A$  a ze směrnice pak konstantu  $B$  [2].

## II. PRAKTICKÁ ČÁST

## 4 URČENÍ SORPČNÍCH KONSTANT

### 4.1 Odvápňování holiny

Pro určení sorpčních konstant jsem použil telecí holinu o tloušťce 4mm. viz. Obr. 3.

Testované vzorky holiny byly dodány firmou Cutisin, a.s., Jilemnice.



Obr. 3. Holina.

Pomocí skalpelu jsem nakrájel holinu na čtverečky o ploše cca 25mm<sup>2</sup> viz. Obr. 4.

Připravil jsem si devět vzorků o hmotnostech 1,50; 2,00; 3,75; 5,00; 6,00; 7,50; 10,00; 15,00; 30,00. Tyto vzorky jsem potom zvažil použitím analytické váhy KERN 770 (SRN). Skutečné navážené vzorky jsou uvedeny v Tab. 1. Tyto vzorky byly zvaženy s přesností 0,01.



Obr. 4. Kousky holiny určené k námoku.

Číslo vzorku	$N_{teoret.}$	$V_O$ (ml)	$m_{vz.}$ (g)	$m_{skut.}$ (g)
1	5	150	30,00	30,03
2	10	150	15,00	14,97
3	15	150	10,00	9,98
4	20	150	7,50	7,52
5	25	150	6,00	6,04
6	30	150	5,00	5,02
7	40	150	3,75	3,78
8	75	150	2,00	2,01
9	100	150	1,50	1,50

Tab. 1. Hmotnosti vzorků.

Vzorky jsem vložil do promývacích nádob, kde byla destilovaná voda o objemu 150ml. Jednotlivé promývací nádoby jsou propojené, aby se do promývacích nádob nedostal  $CO_2$ , který by tento proces znehodnotil viz. Obr. 5. Proto je do promývací aparatury vháněn dusík.



Obr. 5. Promývací aparatura se vzorky holiny.

Celý proces lážňového odvápnování holiny trval 46hodin a 35minut..

Po ukončení odvápnování jsem oddělil pevnou fázi od kapalné lázně viz. Obr. 6. Jednotlivé vorky jsem popsal podle námokového čísla, aby nedošlo k záměně vzorků a tím i k znehodnocení experimentu. K měření se použili vzorky z kapalné lázně a tyto vzorky byly změřeny atomovou absorpční spektroskopií. Použitý přístroj byl atomový absorbér GBC 933 AA (GBS, Austrálie).

Výsledky měření jsou uvedeny v Tab. 2. a Tab. 3.



Obr. 6. Připravené vzorky k měření.

Číslo vzorku	$N_{a_{skut.}}$	$c_0$ [kg/m <sup>3</sup> ]
1	4,995	0,031853
2	10,020	0,029558
3	15,030	0,026255
4	19,947	0,022637
5	24,834	0,02106
6	29,880	0,019942
7	39,683	0,022637
8	74,627	0,015369
9	100	0,01524

Tab. 2. Výsledky měření.

Vzorek byl sušen v sušárně při teplotě 103 °C do dosažení konstantní hmotnosti a po vychladnutí v exsikátoru zvážen.

Sušina vzorku	19,49%
Obsah $Ca$ v sušině	7,20%
$C_S$	14,03 kg/m <sup>3</sup>
Hustota vzorku (uvažovaná)	1000 kg/m <sup>3</sup>

Tab. 3. Výsledky měření.

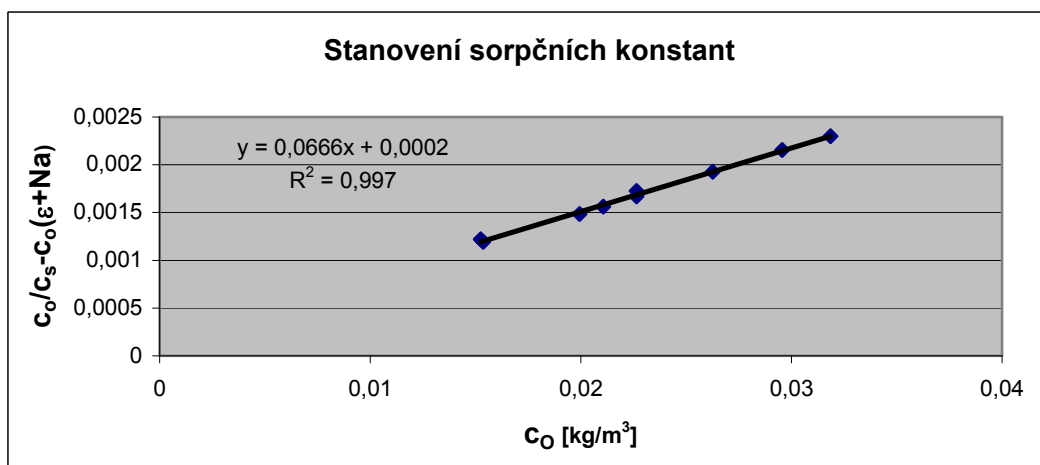


## 4.2 Výpočet sorpčních konstant

Pro výpočet sorpčních konstant  $A$ ,  $B$  vycházím z Obr. 7., kde jsem na vodorovnou osu vynesl koncentraci  $c_0$  vápníku v lázni a na vertikální osu pravou stranu rovnice (19). Pro určení směrnice a tím i rovnici přímky jsem provedl lineární regresi.

Číslo vzorku	$Na_{skut.}$	$c_0$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\frac{c_0}{c_s - c_0 \cdot (Na + \varepsilon)}$
1	4,995	0,031853	0,002299
2	10,020	0,029558	0,002155
3	15,030	0,026255	0,001927
4	19,947	0,022637	0,001669
5	24,834	0,02106	0,001560
6	29,880	0,019942	0,001486
7	39,683	0,022637	0,001725
8	74,627	0,015369	0,001194
9	100	0,001524	0,001219

Tab. 4. Naměřené a vypočítané hodnoty.



Obr. 7. Rovnice přímky.

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

$$y = 0,0666x + 0,00002$$

$$0,00002 = \frac{1}{A \cdot \varepsilon}$$

$$A = \frac{1}{0,00002 \cdot \varepsilon} = \frac{1}{0,00002 \cdot 0,5} = \underline{\underline{10000}}$$

$$0,071369 = \frac{B}{A}$$

$$B = 0,0666 \cdot A = 0,0666 \cdot 10000 = \underline{\underline{666m^3 / kg}}$$

## 5 MODELOVÁNÍ PRACÍHO PROCESU

### 5.1 Výpočet kořenů transcendentní rovnice

Kořeny transcendentní rovnice (55) jsou průměty průsečíků přímky a tangenty na horizontální osu  $q$ .

$$-\frac{Na \cdot q}{\varepsilon \cdot (1 + A)} = \tan(q) \quad (55)$$

$$Na=4,995$$

$$A=10000$$

$$-\frac{4,995 \cdot q}{0,5 \cdot (1 + 10000)} = \tan(q)$$

$$-0,0009998q = \tan(q)$$

$$\underline{\underline{0 = \tan(q) + 0,0009989q}}$$

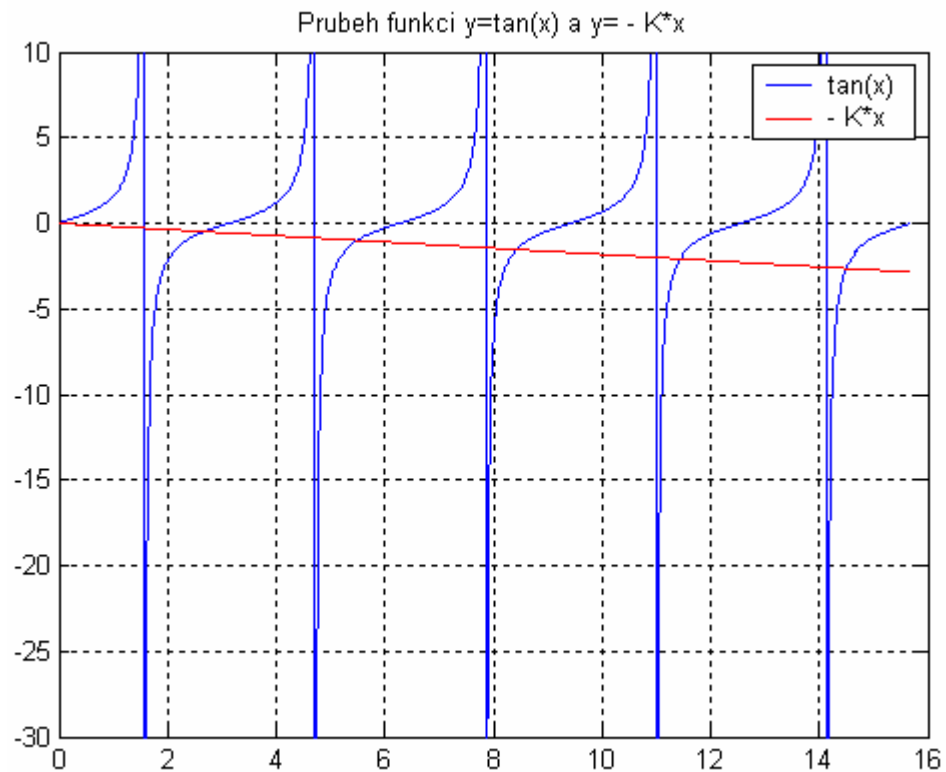
Řešení transcendentní rovnice jsem provedl v Matlabu, zdrojový program je uveden v příloze, jako PŘÍLOHA I.

Kladné kořeny transcendentní rovnice jsou uvedeny v Tab. 6.

<b><i>q1</i></b>	<b><i>q2</i></b>	<b><i>q3</i></b>	<b><i>q4</i></b>	<b><i>q5</i></b>	<b><i>q6</i></b>	<b><i>q7</i></b>
3.1385	6.2769	9.4154	12.5538	15.6923	18.8307	21.9692
<b><i>q8</i></b>	<b><i>q9</i></b>	<b><i>q10</i></b>	<b><i>q11</i></b>	<b><i>q12</i></b>	<b><i>q13</i></b>	<b><i>q14</i></b>
25.1077	28.2461	31.3846	34.5230	37.6615	40.8000	43.9384
<b><i>q15</i></b>	<b><i>q16</i></b>	<b><i>q17</i></b>	<b><i>q18</i></b>	<b><i>q19</i></b>	<b><i>q20</i></b>	<b><i>q21</i></b>
7.0769	50.2154	53.3538	58.1195	61.2611	64.4026	67.5442

Tab. 5. Kořeny transcendentní rovnice.

Grafické zobrazení kladných kořenů, tj. průsečíky tangenty a přímky je zobrazeno na obrázku Obr. 8.



Obr. 8. Grafické zobrazení průsečíků tangenty s přímkou.

Při výpočtu koncentračního pole, kdy jsou změněny parametry  $Na$  a  $A$  se musí vypočítat nové kořeny  $q$ . Při volbě počtu kořenů se musí brát v úvahu i to, že malý počet vede k nepřesnosti.

## 5.2 Koncentrační pole vázané složky

Výpočet koncentračního pole jsem provedl z naměřených a vypočítaných hodnot z experimentu. Koncentrační pole jsem sestrojil pomocí počítačové algebry v programu Matlab podle vzorce (47). Zdrojový soubor je uveden v příloze, jako PŘÍLOHA II.

Pro výpočet byly použity tyto data:

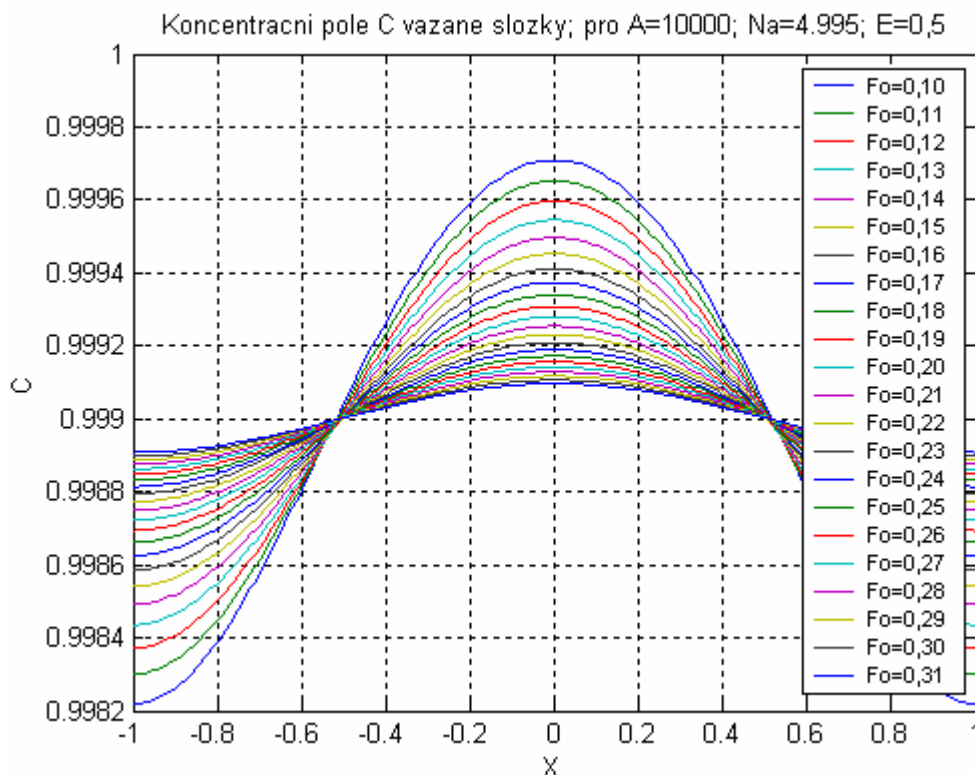
$$\varepsilon=0,5$$

$$Na=4,995$$

$$A=10000$$

$$n=21$$

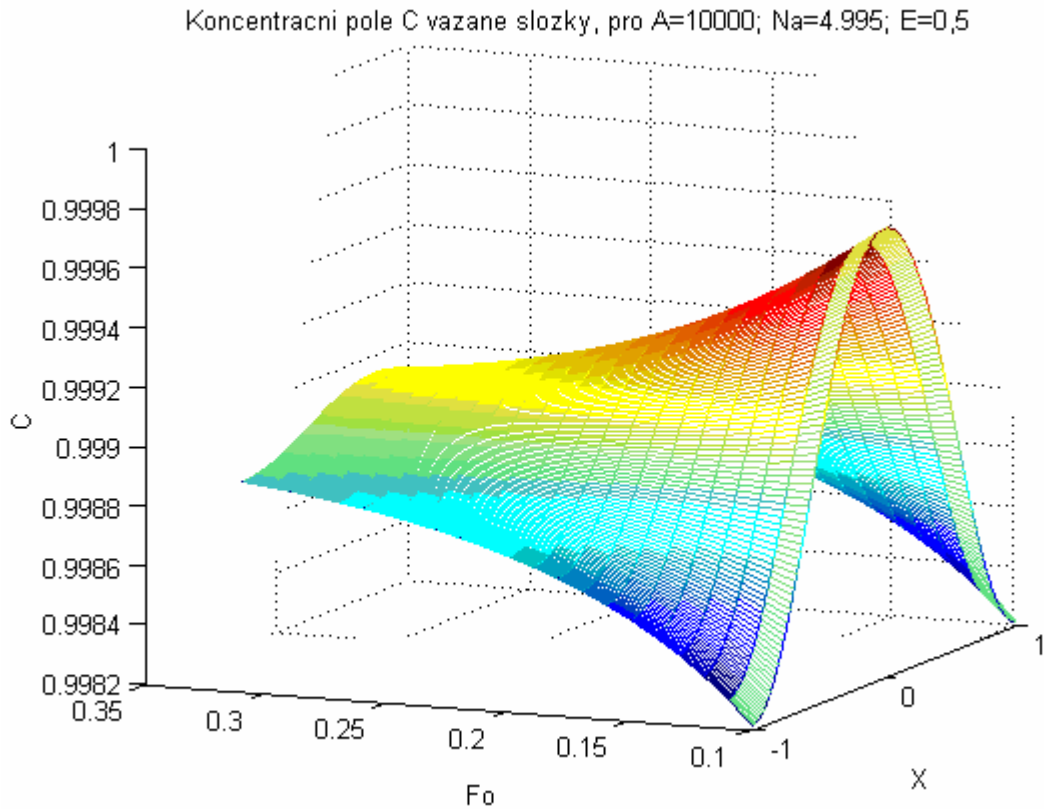
Hodnota  $x$ , která je v intervalu  $[-1 ; 1]$ , vyjadřuje tloušťku kůže. V podstatě zobrazuje strany kůže „rub a líc“. Tato hodnota je vzata ze statistických údajů, které jsou zprůměrnovány. Grafické zobrazení výpočtu je na Obr. 9.



Obr. 9. Koncentrační pole vázané složky.

Z obrázku koncentračního pole může vyčíst účinnost láznového praní, která je dána bezrozměrným časem  $Fo$ .

Plošné vyjádření koncentrace je na Obr. 10.



Obr. 10. Plošné koncentrační pole vázané složky.

Pro velké hodnoty sorpční konstanty  $A$  se používá chemické praní. Vzniká zde velmi silná vazba. Z hlediska rychlosti lázněvého praní to znamená, že čím je větší konstanta  $A$ , tím je delší doba vypírání pevné fáze v lázni.

### 5.2.1 Doba vypírání pevné fáze v lázni.

Pro bezrozměrný čas platí rovnice (40) a pro konstantu  $k$  platí rovnice (33). Po úpravě rovnice (40) dostaneme vztah pro výpočet času vypírání:

$$t = \frac{F_o \cdot b^2 \cdot (1 + A)}{D} \quad (57)$$

Hodnoty do této rovnice použijí z měření:

$$F_o = [0,1 ; 1]$$

$$b = 2 \text{ mm}$$

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

Hodnoty časů vypírání pro různá  $A$  jsou uvedeny v Tab. 6.

$F_o$	$A=0$ $t(\text{s})$	$A=20$ $t(\text{s})$	$A=50$ $t(\text{s})$	$A=100$ $t(\text{s})$
0,1	400	8400	20400	40400
0,11	440	9240	22440	44440
0,12	480	10080	24480	48480
0,13	520	10920	26520	52520
0,14	560	11760	28560	56560
0,15	600	12600	30600	60600
0,16	640	13440	32640	64640
0,17	680	14280	34680	68680
0,18	720	15120	36720	72720
0,19	760	15960	38760	76760
0,2	800	16800	40800	80800
0,21	840	17640	42840	84840
0,22	880	18480	44880	88880
0,23	920	19320	46920	92920
0,24	960	20160	48960	96960
0,25	1000	21000	51000	101000
0,26	1040	21840	53040	105040
0,27	1080	22680	55080	109080
0,28	1120	23520	57120	113120
0,29	1160	24360	59160	117160
0,3	1200	25200	61200	121200
0,31	1240	26040	63240	125240

Tab. 6. Výpočet časů pro hodnoty  $F_o$ .

Z tabulky Tab. 6. můžeme vyčíst účinnost praní vzhledem k jeho době. Tato doba je dána bezrozměrným časem  $F_o$ . Je patrné, že pro hodnotu  $A=0$ , kde je vazba nulová a pro malý bezrozměrný čas  $F_o$  je doba vypírání malá, než pro hodnotu  $A=10000$ .

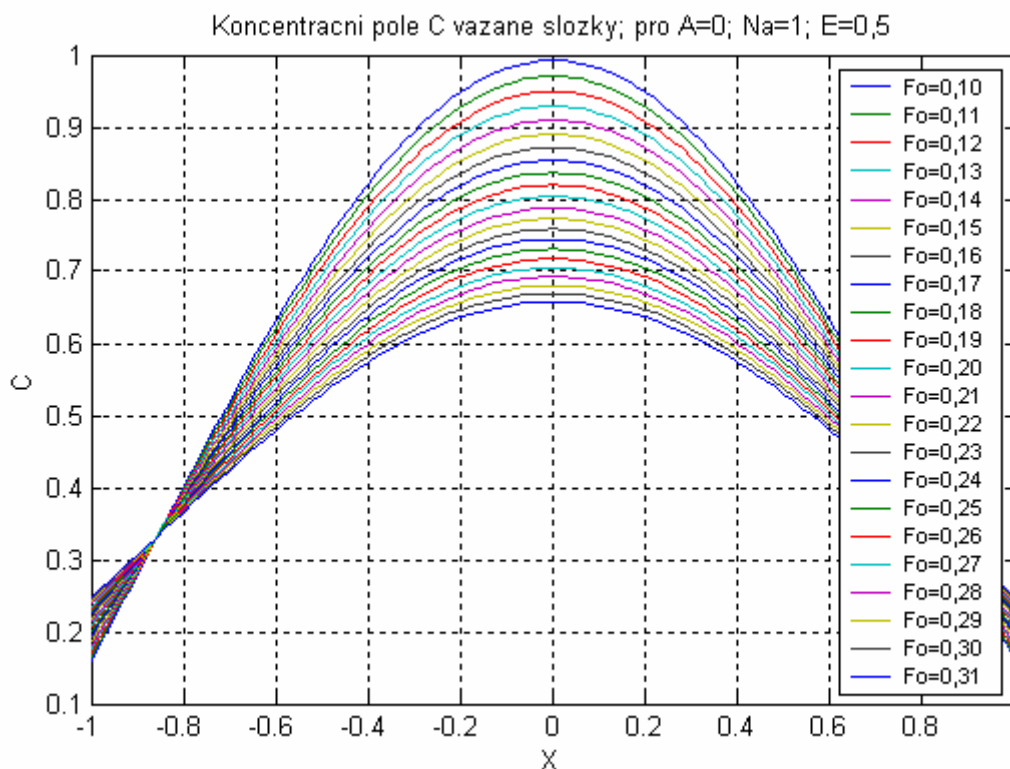
Pro hodnotu z experimentu  $A=10000$ , je hodnota času 4000400s. Tento čas je vysoký, neodpovídá době vypírání vápníku v reálném procesu.

Pro tak vysoké hodnoty  $A$ , kde je silná vazba se používá jiný způsob odstraňování vápníku z holiny, např. chemické odvápnění.

### 5.3 Matematické modely pracích procesů

Pro vývoj koncentračního pole v tuhé fázi je významným parametrem síla vazby. Tuto vazbu ovlivňuje sorpční konstanta  $A$ . Vliv síly vazby vzhledem k času je znázorněn na uvedených matematických modelech, které jsem vypracoval v Matlabu.

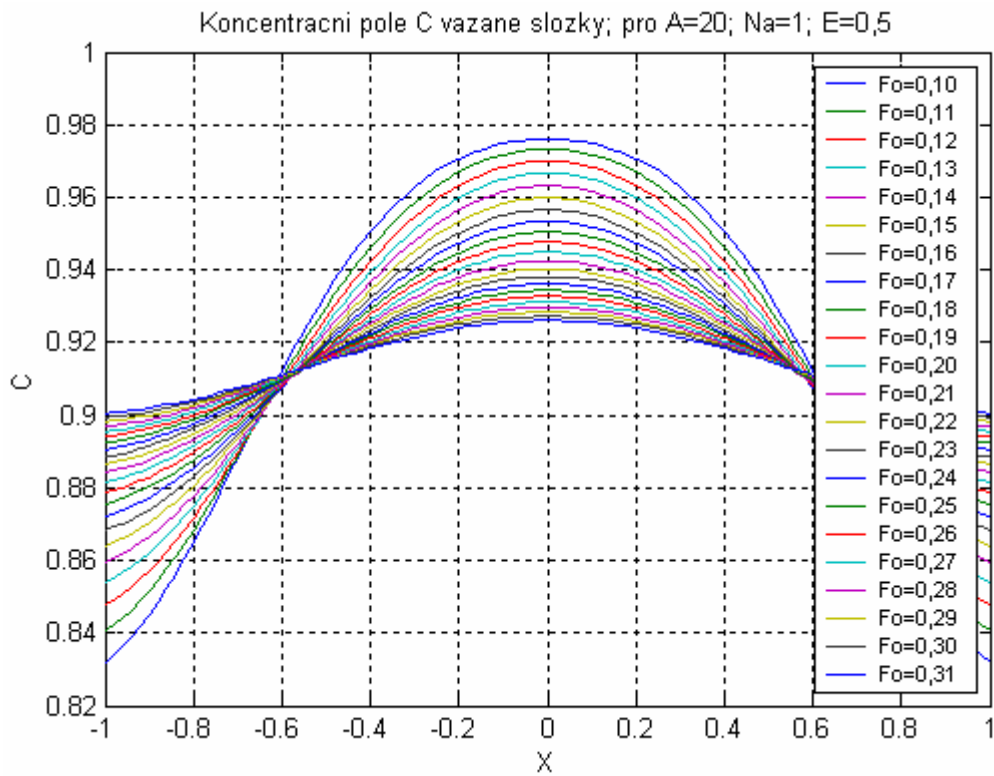
Na Obr. 11.-15. jsou matematické modely pro hodnoty  $Na=1$ ;  $A=0, 20, 50, 100$  a bezrozměrný čas  $Fo=[0,10 ; 0,31]$  s krokem 0,01.



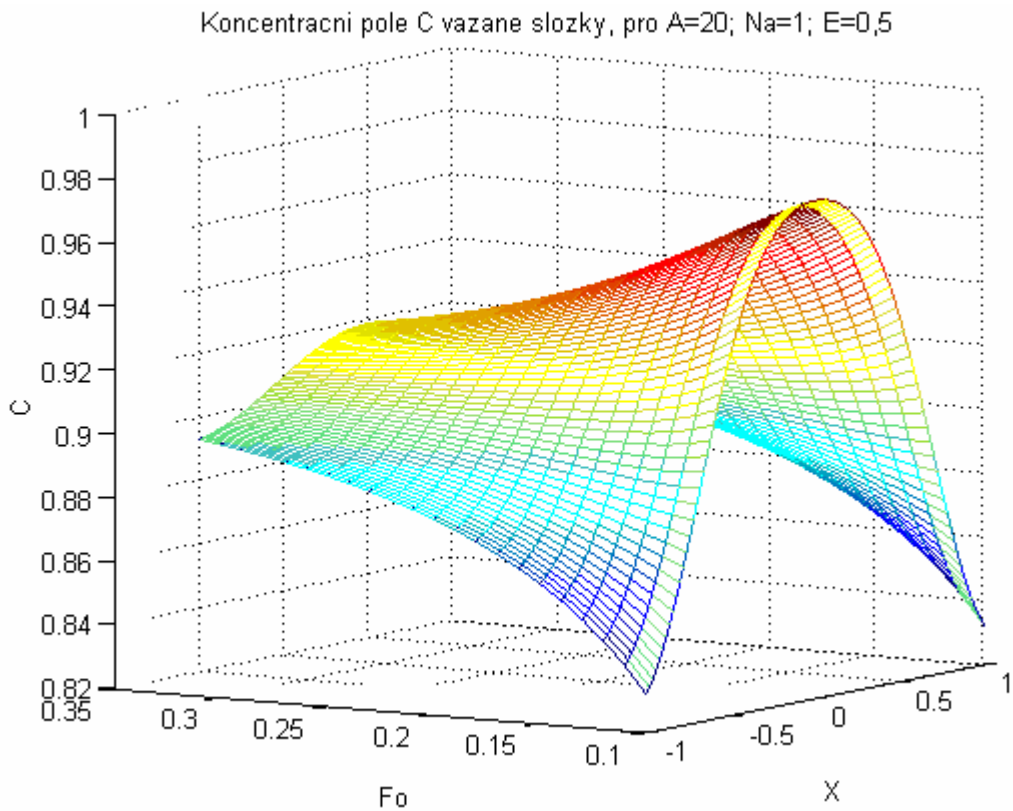
Obr. 11. Koncentrační pole nevázané složky pro  $A=0$ .

Na Obr. 11. je koncentrační pole pro  $A=0$ , tzn. že zde není vazba a vápník se neváže. Jedná se o model praní nevázané složky.

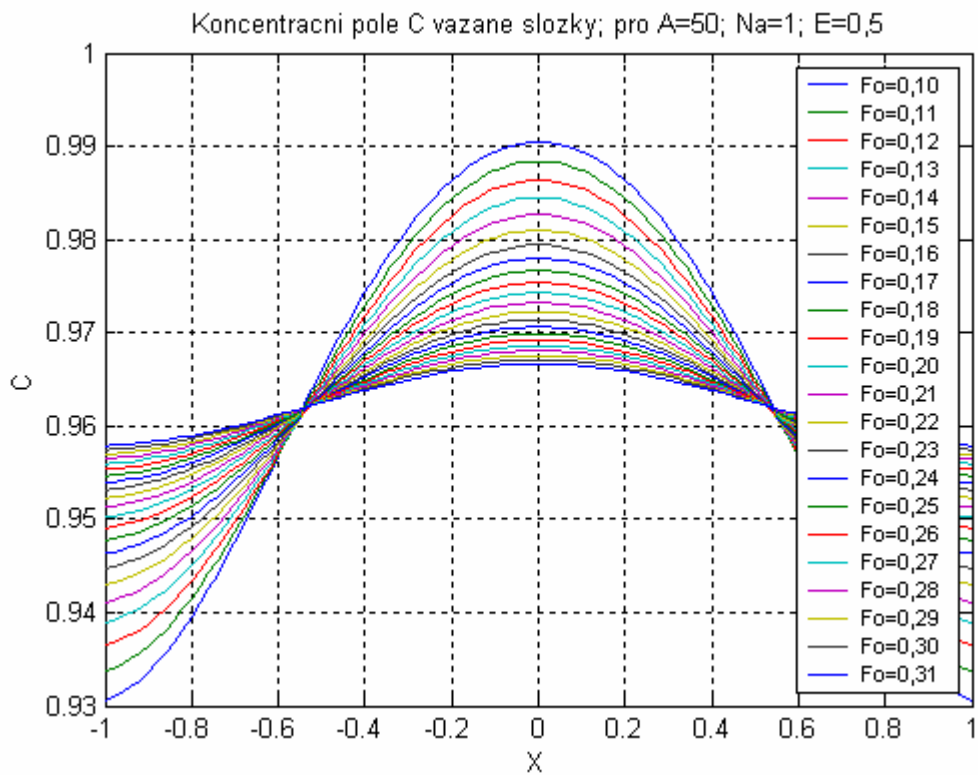




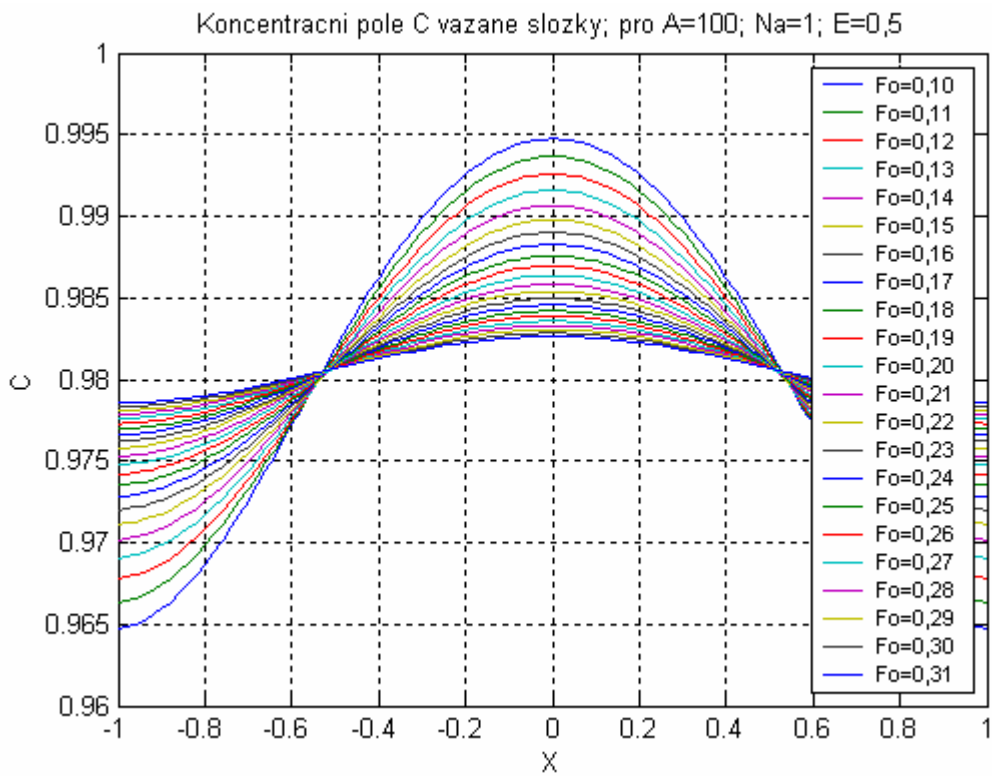
Obr. 12. Koncentrační pole vázané složky pro  $A=20$ .



Obr. 13. Prostorový model koncentračního pole v tuhé fázi pro  $Fo=[0,1 ; 0,31]$ .

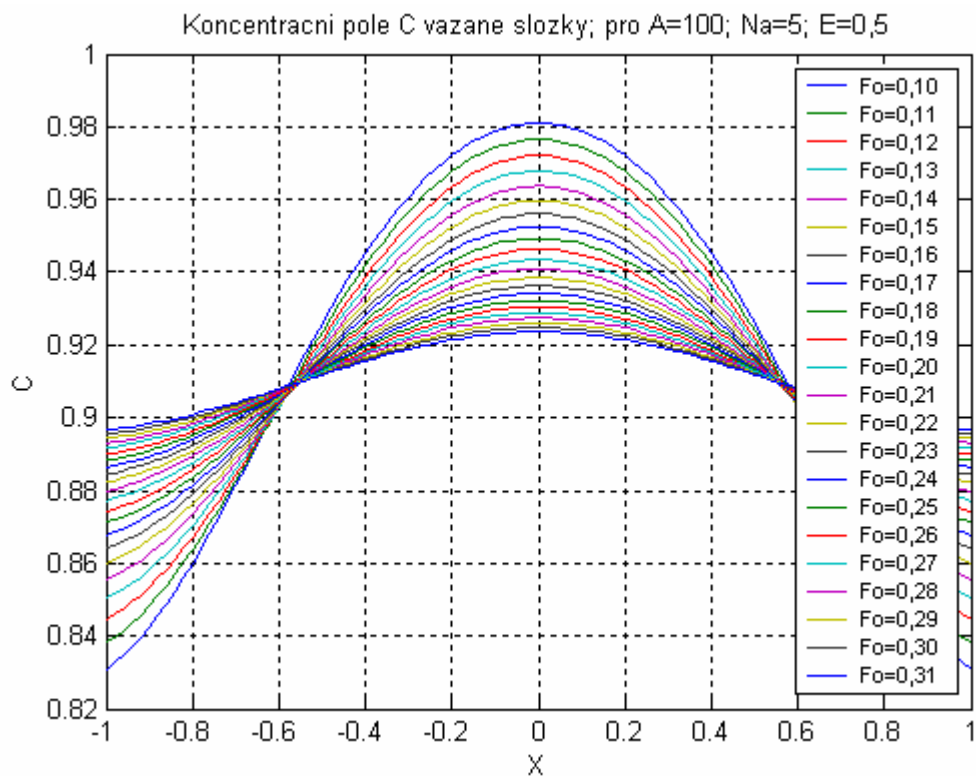


Obr. 14. Koncentrační pole vázané složky pro  $A=50$ .

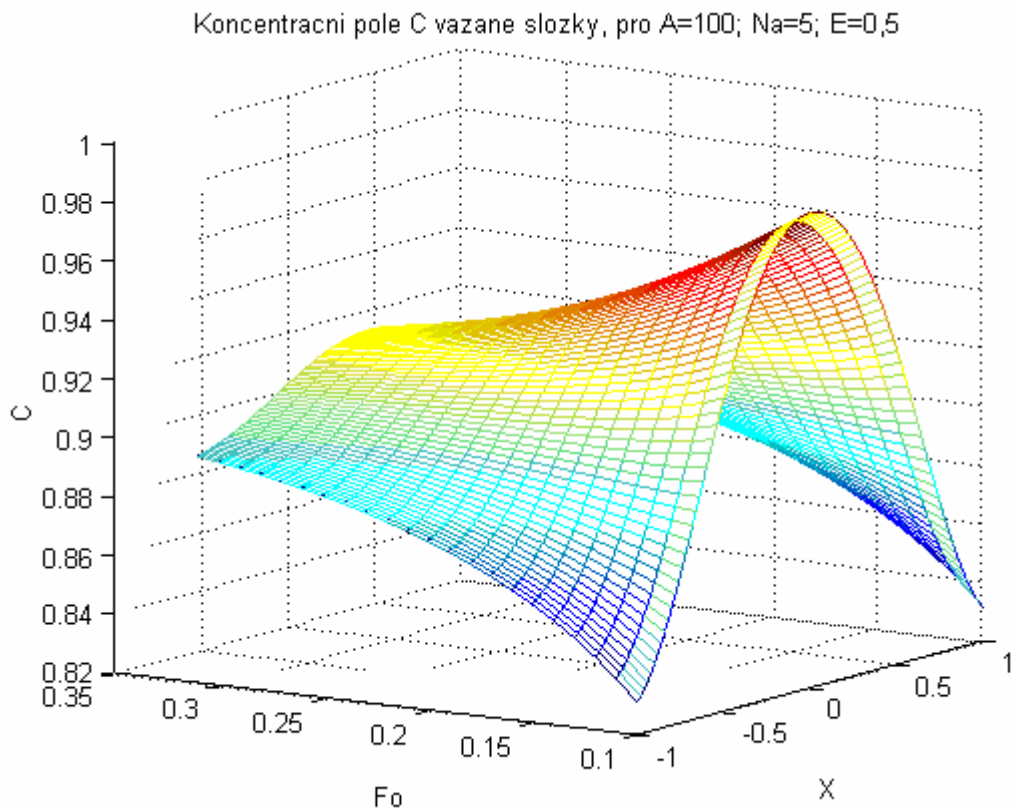


Obr. 15. Koncentrační pole vázané složky pro  $A=100$ .

Na matematických modelech koncentračních polí viz. Obr. 11.-15. je vidět, že koncentrace vypírané složky má nejvyšší hodnotu ve středu vzorku. Z obrázků je zřejmé, že s rostoucím časem dochází k postupnému zpomalování pracího procesu. Čistou vodou lze odstranit jen pouze volný a částečně vázaný vápník. Toto koncentračního pole v tuhé fázi ovlivňuje síla vazby, kterou se vypíraná složka váže na kolagenní vlákna K odstranění vápníku z holiny, kde je silná vazba je nutné použít odvápnovací chemikálie.



Obr. 16. Koncentrační pole vázané složky pro  $A=100$ .



Obr. 17. Prostorový model koncentračního pole v tuhé fázi pro  $Fo=[0,1, 0,31]$ .

Na matematických modelech, které zde uvádím je vidět, že objemová koncentrace  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  v holině klesá s rostoucím časem. V praxi se po 2 – 3 hodinách odstraní asi  $1/3$  až  $1/2$   $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Proto se nedá pouhým praním odstranit všechno vápno a bylo by zbytečné tuto dobu prodlužovat. Bylo by to neekonomické a neefektivní. Proto je výhodné omezit praní na 60 až 90 minut a dokončit odvápnování chemicky.

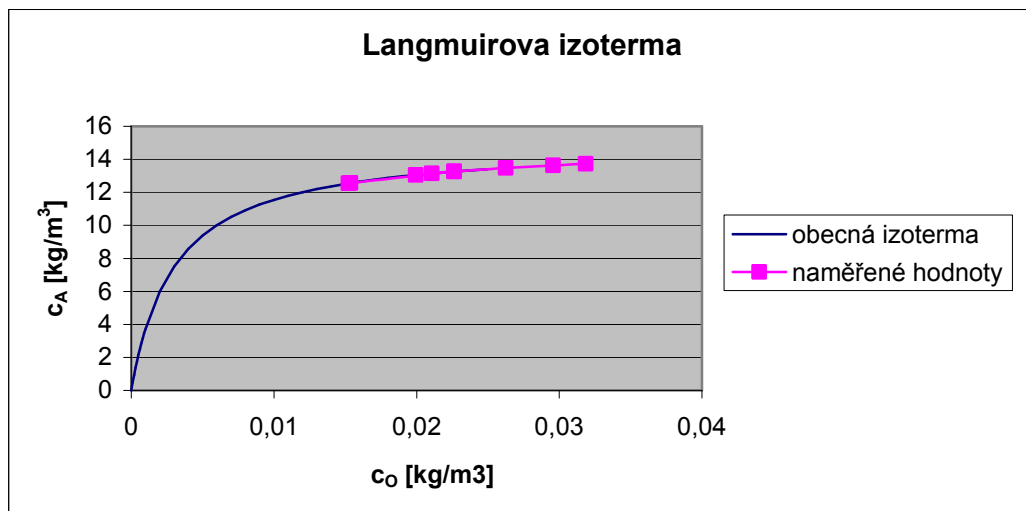
#### 5.4 Modelování procesu v oblasti Langmuirovy izotermy

Z dosud naměřených a vypočítaných dat lze sestavit Langmuirovu izotermu v závislosti rovnovážné koncentrace vypírané složky v pevné fázi  $c_A$  na rovnovážné koncentraci  $c_O$  této složky v lázni nebo-li závislost vázané složky v tuhé fázi na koncentraci nevázané složky v tuhé fázi.

Při sestavování závislosti koncentrací jsem vyšel ze vztahu (58)

$$c_A = \frac{A \cdot \varepsilon \cdot c_O}{1 + B \cdot \varepsilon \cdot c_O} \quad (58)$$

Do této rovnice jsem dosadil hodnoty vypočítaných sorpčních konstant  $A$ ,  $B$ . Pro obecnou izotermu jsem použil hodnoty v intervalu  $[0 ; 0,025]$ . Dále jsem do grafu vykreslil oblast naměřených hodnot  $c_A$ .



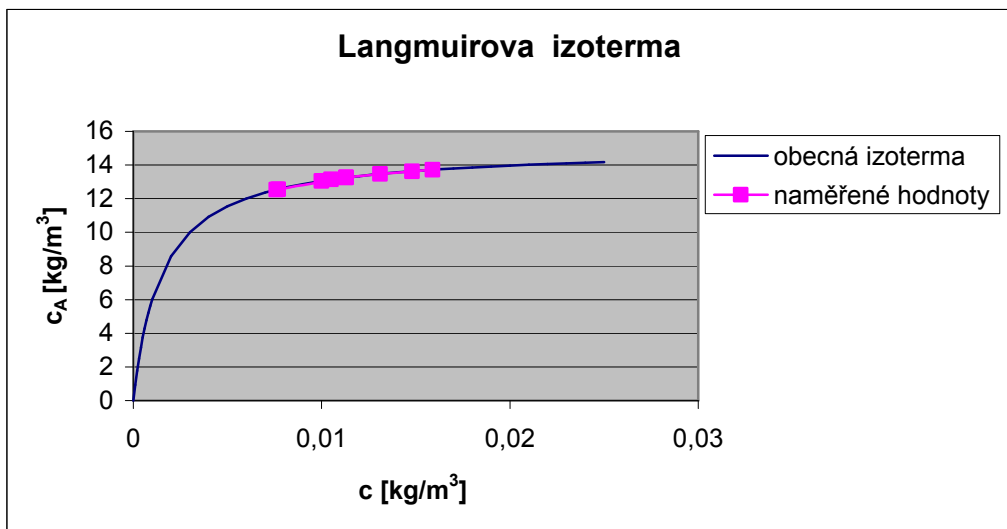
Obr. 18. Langmuirova izoterma.

Na Obr. 18. je Langmuirovu izotermu v závislosti rovnovážné koncentrace vypírané složky v pevné fázi  $c_A$  na rovnovážné koncentraci  $c_O$  této složky v lázni.

Naměřená data jsou v oblasti „II“ tzn., že vypíraná složka je vázána na pevnou fázi.

V oblasti počátku Langmuirovy izotermy, kdy je závislost objemové koncentrace  $\text{Ca(OH)}_2$  v lázni na koncentraci vázaného  $\text{Ca(OH)}_2$  v holině lineární vzniká silná vazba. Tato vazba s rostoucí koncentrací  $\text{Ca(OH)}_2$  v lázni klesá.

Na Obr. 19. je závislosti rovnovážné koncentrace vypírané složky v pevné fázi  $c_A$  na rovnovážné koncentraci  $c$  této složky v pevné fázi. Naměřená data jsou také v oblasti „II“ tzn., že vypíraná složka je vázána na pevnou fázi.



Obr. 19. Langmuirova izoterma.

## 6 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 6.1 Výsledky

#### 6.1.1 Koncentrační pole v tuhé fázi

Při použití čisté vody lze odstranit pouze volný a částečně vázaný vápník. U silně vázaného vápníku je nutné použít odvápnovací chemikálie. S rostoucím časem dochází ke zpomalování pracího procesu.

Se snižujícím se obsahem  $\text{Ca(OH)}_2$  v holině roste síla vazby na holinu tzn., že k úplnému vyprání vápníku je zapotřebí velké doby vypírání.

Při přepočtu bezrozměrného Fourierova kritéria  $F_o$ , což je bezrozměrný čas, můžeme vypočítat účinnost láznového praní viz. Tab. 7.

$F_o$	A=10 t(s)	A=10 t(h)	A=10000 t(s)	A=10000 t(h)
0,1	4400	1,22	4000400	1111,22
0,2	8800	2,44	8000800	2222,44
0,3	13200	3,67	12001200	3333,67
0,4	17600	4,89	16001600	4444,89
0,5	22000	6,11	20002000	5556,11
0,6	26400	7,33	24002400	6667,33
0,7	30800	8,56	28002800	7778,56
0,8	35200	9,78	32003200	8889,78
0,9	39600	11	36003600	10001
1	44000	12,22	40004000	11112,22

Tab. 7. Výpočet časů.

Pro hodnotu  $F_o=1$  je bezrozměrný čas ustálený a praní nad tuto hodnotu je málo účinné.

V experimentu byla vypočítána síla vazby z naměřených dat  $A=10000$ . Tato hodnota neodpovídá reálnému procesu láznového praní.

Bylo zjištěno, že na kvalitu a efektivnost láznového praní mají velký vliv síla vazby a čas.

#### 6.1.2 Naměřené hodnoty objemové koncentrace $c_o$

Naměřené hodnoty objemové koncentrace  $c_o$   $\text{Ca(OH)}_2$  se nachází v oblasti „II“ obecné Langmuirovy izotermy tzn., že v lázni vypírání složka se váže na pevnou fázi.

V oblasti Langmuirovy izotermy blízké počátku, kdy klesá koncentrace  $c_o$  v lázni roste síla vazby.

## 6.2 Diskuse

Cílem diplomové práce bylo řešení a aplikace difuzní rovnice do modelu lázněho praní holiny v uzavřeném systému. Uzavřeným systémem bylo myšleno zařízení, do kterého nepřitéká a neodtéká kapalina.

Uzavřený systém jsem sestrojil pomocí promývacích nádob. Tyto nádoby jsem propojil mezi sebou. Do tohoto promývacího aparátu jsem vháněl dusík, který brání vniknutí oxidu uhličitého do promývací nádob a tím i k znehodnocení experimentu.

Po provedení experimentu se atomovou spektroskopií získaly hodnoty objemové koncentrace  $\text{Ca(OH)}_2$  v lázni, koncentrace složky  $A$  vázané na tuhou fázi, sušina vzorku, obsah  $\text{Ca}$  v sušině. Na základě těchto naměřených hodnot jsem mohl vypočítat koncentrační pole pevné fáze, sílu vazby a vytvořit matematické modely.

Provedený experiment nelze srovnávat s odvápnováním v praxi, protože jsem neměl stejné podmínky, jaké se používají v praxi. V experimentu nebyla měřená a optimální teplota. V mém případě byla teplota konstantní při pokojové teplotě cca  $22^\circ\text{C}$ . V praxi se z počátku používá teplota vody kolem  $20^\circ\text{C}$ . Praní a odvápnování se provádí při postupně zvyšování teploty na  $37$  až  $38^\circ\text{C}$ .

Na kvalitu odvápnování má vliv také difuzní koeficient, který se musí měřit. V experimentální části se difuzní koeficient neměřil a proto jsem použil tabulkovou hodnotu  $D=1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Měřením difuzního koeficientu pomocí značkových sloučenin chromu se zjistilo, že volná difuze má hodnotu  $D=3,3-5,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [1].

Dalším parametrem, který je důležitý při odvápnování, je množství použité vody. V mém případě byl objem lázně ve všech promývacích nádobách stejný  $150\text{ml}$ . Když bych použil více vody, tak bych vypral více  $\text{Ca(OH)}_2$  z holiny. Z naměřených hodnot jsem vypočítal sílu vazby  $A=10000$ . Tato vysoká hodnota charakterizuje, že při vypírání v experimentu je silná vazba a k dokonalému vyprání je zapotřebí velké množství času.

Praní vodou je poměrně zdlouhavé a nákladné. Proto se do praní přidávají odvápnující prostředky, které tento proces urychlí. Velmi účinné je chemické odvápnování. Z hlediska efektu jsou ideální amonné soli silných kyselin, protože mají tyto výhody: rychle chemicky reagují s hydroxidem vápenatým, tlumí hodnoty pH. Nevýhodou těchto prostředků je negativní vliv na životní prostředí, protože obsahují v odpadní vodě dusíkaté látky.



Z ekonomického a ekologického hlediska je třeba provést optimalizaci těchto pracích procesů tak, aby došlo k celkové minimalizaci celkových nákladů na tuto operaci a splňovali nároky na ekologii.

Další metodou odvápňování holiny je pomocí  $\text{CO}_2$ . Tato technologie se ve světě označuje jako AGA DELIMING. Výhody a přednosti jsou: vyloučení amonných solí, úsně vyrobené touto metodou jsou vysoce kvalitní, tento způsob odvápňování se dá snadno automatizovat, náklady jsou srovnatelné s běžnou metodou odvápňování amonnými solemi.

Prof. Ing. Karel Kolomazník, DrSc. a jeho kolektiv navrhoval nové technologie odvápňování holiny mléčnanem hořečnatým s využitím mléčných odpadů z mlékáren [20].

## ZÁVĚR

Cílem diplomové práce byla aplikace difúzní rovnice do modelu lázněového praní v uzavřeném systému. Tento uzavřený systém jsem realizoval v laboratoři na Fakultě aplikované informatiky UTB ve Zlíně. Pomocí promývacích nádob jsem sestrojil promývací aparaturu, ve které jsem celý experiment provedl.

V literární rešerši jsem se zaměřil na difúzní proces v uzavřeném systému a aplikaci difúzní rovnice do modelu lázněového praní holiny.

V praktické části jsem sestavil promývací aparaturu a provedl proces lázněového praní v uzavřeném systému. Pro určená námoková čísla  $Na$  jsem provedl měření. Na základě tohoto měření se stanovily koncentrace  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  v lázni pomocí atomové spektroskopie. Dále jsem provedl výpočet sorpčních konstant  $A$ ,  $B$ . Na základě těchto konstant jsem sestrojil Langmuirovu izotermu v závislosti rovnovážné koncentrace vypírané složky v pevné fázi  $c_A$  na rovnovážné koncentraci  $c_O$  této složky v lázni nebo závislosti rovnovážné koncentrace vypírané složky v pevné fázi  $c_A$  na rovnovážné koncentraci  $c$  této složky v pevné fázi. Dále jsem z naměřených a vypočítaných hodnot sestrojil pomocí softwaru Matlab koncentrační pole v tuhé fázi tohoto experimentu.

Pro zjištění koncentrace vypírání vápenatých iontů z holiny v závislosti vypírání na čase a síle vazby, jsem sestrojil matematické modely s různými parametry  $A$ ,  $Na$ ,  $F_O$ . Bylo zjištěno, že vysoké hodnoty  $A$  charakterizuje silná vazba. Se snižujícím se obsahem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  v holině, roste koncentrace vázaného  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  v holině a tím roste síla vazby.

V experimentu bylo zjištěno, že je zde velmi silná vazba  $A=10000$ . Jak je uvedeno v praktické části pro hodnotu  $F_O=1$ , kdy je bezrozměrný čas ustálený, odpovídá čas  $t=11112,22$  hod. Tento čas není skutečný, je určen jen k porovnání rychlosti vypírání vápníku z pevné fáze. Proto tento proces lázněového praní neodpovídá reálnému procesu. Dále bylo zjištěno pomocí Langmuirovy izotermy, že naměřená objemová koncentrace  $c_O$  se nachází v oblasti „II.“, kdy je  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  vázaný na tuhou fázi.

Pro optimalizaci a efektivnosti procesu je třeba použít jiný způsob a metody odvápnování holiny než je u zmíněného lázněového praní vodou. Problematikou těchto procesů se zabývá fakulta Aplikované informatiky a fakulta technologická UTB ve Zlíně pod vedením Prof. Ing. Karla Kolomazníka, DrSc. a jeho kolektivu.

Diplomová práce mě obohatila o teoretické a praktické informace v oblasti lázněvého praní holiny a zpracování kůží. Cenné pro mě je, že jsem mohl realizovat tento proces po praktické stránce v laboratoři.

## ZÁVĚR V ANGLIČTINĚ

The drift thesis was a diffused process in closed system and the application of diffused equation into model of bath washing in closed system. This closed system I realized in laboratory in faculty of applied informatics UTB in Zlín. I designed with washing baths the washing apparatus, which I executed whole experiment.

The literature search I rate on the diffusion process in closed system and the application of diffused equation into model of bath washing of pelt.

In practical part I design wash apparaturs and I did wash process in closed system. I did for specified soak numbers measurements. On the basis of the this measurement it set concentration  $\text{Ca(OH)}_2$  in bath by atomic spectroscopy. I executed the calculation of sorption constant  $A, B$ . On account of constant I designed Langmuir's sorption isotherm in dependence on balanced concentration of washing element in solid phase  $c_A$  on balanced concentration  $c_O$  this element in a bath or the dependence balanced concentration of washing element in solid phase  $c_A$  on balanced concentration  $c$  this element in solid phase. I design in next part from measurement and calculate value the concentration field in solid phase this experiment by Matlab.

For location concentration of washing calcic ions from pelt in dependence on washing for time and heavy structure, I design the mathematical models with different parameters  $A, Na, F_O$ . It was found to be that for big binding force  $A$  is very heavy structure. When volume  $\text{Ca(OH)}_2$  in pelt go down, that the fixed concentration in pelt go down and she shoot up the binding force.

In the experiment was found to be that is here very heavy structure for  $A=10000$ . As indicated in practical part for  $F_O=1$ , when non-dimensional time is steady, time is  $t=40004000\text{s}$ . So this of washing process is not corresponding with real process only. It was found to be with Langmuir's sorption isotherm, that measurement volume concentration  $c_O$  be situated in the area „II“, when  $\text{Ca(OH)}_2$  is fixed on solid phase.

For purpose of optimalization and efficiency process is need use other method of deliming pelt, then is by the bath washing by water. This problem put mind to this process the faculty of applied informatics and technology faculty on UTB in Zlín under the direction Prof. Ing. Karla Kolomazníka, DrSc and his collective.

The thesis enriched me about teotetical and practical information in the area bath washing of pelt and pelt procesing. For me valuable is, that I Implement this process of practical part in laboratory.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] BLAŽEJ, A., GALATÍK, A., GALATÍK, J., MLÁDEK, M. *Technologie kůže a kožešin*. Praha:SNTL, 1984. s. 143-145. ISBN 04-817-84.
- [2] KOLOMAZNÍK, Karel. *Modelování zpracovatelských procesů*. Brno:VUT v Brně, určeno pro posluchače FT ve Zlíně, 1990. s. 51-79. ISBN 80-214-0114-1.
- [3] KOLOMAZNÍK, K., SCHMIDT, O., BLAHA, A. *Matematika pro ASŘ TP ve spotřebním průmyslu*. Brno:VUT v Brně, určeno pro posluchače FT ve Zlíně, 1988. ISBN 55-596-88.
- [4] KOLOMAZNÍK, Karel. *Analýza dynamických systémů*. Brno:VUT v Brně, určeno pro posluchače FT ve Zlíně, 1988. ISBN 55-614/1-88.
- [5] FRANČŮ, Jan. *Parciální diferenciální rovnice*. Brno:VUT v Brně FS, 2003. ISBN 80-214-2334-X.
- [6] VITÁSEK, Emil. *Numerické metody*. Praha:SNTL, 1987. ISBN 04-009-87.
- [7] REKTORYS, Karel. *Přehled užití matematiky I*. Praha:SNTL, 1988. ISBN 04-022-88-01.
- [8] REKTORYS, Karel. *Přehled užití matematiky II*. Praha:SNTL, 1988. ISBN 04-022-88-02.
- [9] ADAMCOVÁ, Helena. *Příprava surové kůže k činění*. Dostupný z WWW:  
<http://www.cuero.cz/cz/detail/detail.php?ID=40&TYPE=7>
- [10] LANGMAIER, Ferdinand. *Nauka o zboží*. Brno:VUT v Brně FMaE ve Zlíně, 1999. ISBN 80-214-1502-9.
- [11] BINKO, I., MASNER, L. *Příručka koželuha : určeno koželužským mistrům a technikům, ekon. prac., prac. obchodu a žákům prům. a vys. škol. Díl. 2, Technologie výroby usní, kontrola v koželužnách, tabulky spotřeby chemikálií* Praha:SNTL, 1963.
- [12] EXNER, R., MASNER, L. *Příručka koželuha : určeno k praxi koželužským mistrům a technikům a žákům prům. a vys. škol. Díl 3, Stroje a zařízení koželužen*. Praha:SNTL, 1964.

- [13] HAVIAR, Štefan. *Textilní zbožíznalství : kůže, usně, kožešiny a kožené výrobky : učební texty nejen pro bakalářská studia*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2006. ISBN 80-7372-144-9.
- [14] HAVIAR, Š., KUBÁT, L., PAŘILOVÁ, H., *Textilní zbožíznalství : kůže, usně, kožešiny*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2002. ISBN 80-7083-565-6.
- [15] DUŠEK, František. *Matlab a simulink : úvod do používání*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2002. ISBN 80-7194-475-0.
- [16] ZAPLATÍLEK, K., DOŇAR, B. *Matlab pro začátečníky*. Praha: BEN-Technická literatura, 2005. ISBN 80-7300-175-6.
- [17] BALDA, Miroslav. *Úvod do Matlabu*. Plzeň: Západočeská univerzita, 1998. ISBN 80-7082-404-2.
- [18] ZAPLATÍLEK, K., DOŇAR, B. *Matlab tvorba uživatelských aplikací*. Praha: BEN-Technická literatura, 2004. ISBN 80-7300-133-0.
- [19] CHARVÁTOVÁ, Hana. *Modelování chemického odvápnování holiny*. Teze disertační práce. Zlín: UTB ve Zlíně, 2006.
- [20] CUONG, Pham Phu. *Návrh řízení odvápnování holiny*. Disertační práce Brno: VUT v Brně, Zlín, 1995.
- [21] CHARVÁTOVÁ, H., JANÁČOVÁ, D., FIALKA, M. *Matematický model lázněvého 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.
- [22] 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, s. 51-56.

- [23] 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 28<sup>th</sup> - March 2<sup>nd</sup>, 2007, s. 37-40. ISBN 978-80-87012-04-8
- [24] KOLOMAZNÍK, K., CHARVÁTOVÁ, H., FIALKA, M., JANÁČOVÁ, D. *Chemical Engineering Experience for Tannery Optimization*. Washington DC: In XXIX Congress of the IULTCS 103<sup>rd</sup> Annual Meeting of the ALCA. American Leather Chemists Association, June, 20-24, 2007
- [25] JANÁČOVÁ, D., KOLOMAZNÍK, K., VAŠEK, V. *Optimalizace pracích procesů v koželužském průmyslu s ohledem na jejich mechanismus*. In Process Control 2002. Universita Pardubice, Kouty nad Desnou, 2002.
- [26] KOLOMAZNÍK, K. *Mathematical Modelling and Engineering of Collagen Conversion Processes*. RESTORM - WP 2, 12 Month Progress meeting, 2(12), Praha, Zlín, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, p. 10. 2003.



## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Na	Námokové číslo.	
$\varepsilon$	Porozita.	
$V_O$	Objem lázně.	$m^3$
V	Objem vzorku holiny.	$m^3$
$c_O$	Objemová koncentrace $Ca(OH)_2$ v lázni	$kg.m^{-3}$
c	Objemová koncentrace $Ca(OH)_2$ v holině	$kg.m^{-3}$
$c_P$	Počáteční koncentrace $Ca(OH)_2$ v holině	$kg.m^{-3}$
$c_A$	Koncentrace vázaného $Ca(OH)_2$ v holině	$kg.m^{-3}$
$c_S$	Koncentrace složky A vázané na tuhou fázi	$kg.m^{-3}$
A	Rovnovážná konstanta sorpce (z Langmuirovy izotermy)	
B	Sorpční konstanta z Langmuirovy izotermy	$m^3.kg^{-1}$
$q_n$	n-tý kořen transcendentní rovnice	
x	Souřadnice.	
X	Bezrozměrná prostorová souřadnice	
t	Čas.	s
D	Efektivní difuzní koeficient vypírané složky v pevné fázi.	$m^2.s^{-1}$
b	Poloviční tloušťka holiny.	mm
S	Povrch tuhé fáze.	$mm^2$
$C_L$	Laplaceův obraz.	
$F_O$	Fourierovo kritérium (bezrozměrný čas)	
C	Bezrozměrná koncentrace $Ca(OH)_2$ v holině	
$C_O$	Bezrozměrná koncentrace $Ca(OH)_2$ v lázni	
y	Stupeň odvádění holiny	

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1. Postup výroby holiny. ....	10
Obr. 2. Obecná sorpční izoterma. ....	17
Obr. 3. Holina. ....	29
Obr. 4. Kousky holiny určené k námoku. ....	29
Obr. 5. Promývací aparatura se vzorky holiny. ....	30
Obr. 6. Připravené vzorky k měření. ....	31
Obr. 7. Rovnice přímky. ....	33
Obr. 8. Grafické zobrazení průsečíku tangentoidy s přímkou. ....	36
Obr. 9. Koncentrační pole vázané složky. ....	37
Obr. 10. Plošné koncentrační pole vázané složky. ....	38
Obr. 11. Koncentrační pole nevázané složky $A=0$ . ....	40
Obr. 12. Koncentrační pole vázané složky $A=20$ . ....	41
Obr. 13. Prostorový model koncentracního pole v tuhé fázi pro $F_O=[0,1 ; 0,31]$ . ....	41
Obr. 14. Koncentrační pole vázané složky $A=50$ . ....	42
Obr. 15. Koncentrační pole vázané složky $A=100$ . ....	42
Obr. 16. Koncentrační pole vázané složky $A=100$ . ....	43
Obr. 17. Prostorový model koncentracního pole v tuhé fázi pro $F_O=[0,1 ; 0,31]$ . ....	44
Obr. 18. Langmuirova izoterma. ....	45
Obr. 19. Langmuirova izoterma. ....	46

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1. Hmotnosti vzorků .....	30
Tab. 2. Výsledky měření .....	32
Tab. 3. Výsledky měření .....	32
Tab. 4. Naměřené a vypočítané hodnoty. ....	33
Tab. 5. Kořeny transcendentní rovnice. ....	35
Tab. 6. Výpočet časů pro hodnoty $F_0$ . ....	39
Tab. 7. Výpočet časů. ....	47

## SEZNAM PŘÍLOH

P I: Zdrojový soubor v Matlabu. Řešení transcendentní rovnice.

P II: Zdrojový soubor v Matlabu. Řešení koncentračního pole vázané složky.

**PŘÍLOHA P I: ŘEŠENÍ TRANSCENDENTNÍ ROVNICE****soubor: fce.m**

```
function y=fce_c(x);%definovani funkce pro dalsi voláni
```

```
E=0.5;
```

```
Na=4.995;
```

```
A=10000;
```

```
K = Na/(E*(A+1));
```

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

**Soubor: koreny.m**

```
% Hledání korenu rovnice:  $y=\tan(x)-x/K$ 
```

```
% odkaz na function y=fce_c(x)
```

```
x = [];
```

```
cla;
```

```
for i = 1:21,
```

```
xi =fzero('fce_c',i*pi) % vyhleda koreny funkce
```

```
x = [x, xi];
```

```
end
```

```
q = min(x):0.001:max(x);
```

```
%prvni graf s 10 koreny
```

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

```
plot(q, [tan(q); K*q],x, tan(x),'o')
```

```
xLIM([0 33]);
```

```
YLIM([-100 8]);
```

```
grid;
```

```
legend({'tan(x)', 'K*x',})  
title('Koreny transcendentní rovnice f(x)=tan(x)-x*K')  
%druhy graf se 21 koreny  
subplot(2,1,2);  
E=0.5;  
Na=4.995;  
A=10000;  
K = -Na/(E*(A+1));  
x=0:0.1:250*pi;  
y=tan(x);  
z=x*K;  
plot(x,y,x,z);  
xLIM([500 700]);  
YLIM([-5 10]);  
grid;  
legend('tan(x)', 'K*x');  
title('Prubeh funkci y=tan(x) a y=-x*K')
```

**PŘÍLOHA P II: KONCENTRACNÍ POLE****Graf 2D****Soubor: koncentrace.m**

```
clc;  
clear all;  
Na=1;  
E=0.5;  
A=20;  
q1=2.8744;  
q2=5.7800;  
q3=8.7311;  
q4=11.7259;  
q5=14.7556;  
q6=17.8114;  
q7=20.8862;  
q8=23.9747;  
q9=29.8451;  
q10=30.1799;  
q11=33.2922;  
q12=36.4091;  
q13=42.4115;  
q14=45.5531;  
q15=5.7800;  
q16=48.9062;  
q17=52.0354;
```

$$q18=58.1195;$$

$$q19=61.2611;$$

$$q20=76.9690;$$

$$q21=95.8186;$$

$$y=0.10:0.01:0.31; y=y';$$

$$x=-1:0.02:1;$$

$$sa1=(((\exp(-y*(q1^2))*\cos(x*q1))/(((E*(1+A))*\cos(q1))-((E*(1+A))/q1)*\sin(q1)-Na*q1*\sin(q1))));$$

$$sa2=(((\exp(-y*(q2^2))*\cos(x*q2))/(((E*(1+A))*\cos(q2))-((E*(1+A))/q2)*\sin(q2)-Na*q2*\sin(q2))));$$

$$sa3=(((\exp(-y*(q3^2))*\cos(x*q3))/(((E*(1+A))*\cos(q3))-((E*(1+A))/q3)*\sin(q3)-Na*q3*\sin(q3))));$$

$$sa4=(((\exp(-y*(q4^2))*\cos(x*q4))/(((E*(1+A))*\cos(q4))-((E*(1+A))/q4)*\sin(q4)-Na*q4*\sin(q4))));$$

$$sa5=(((\exp(-y*(q5^2))*\cos(x*q5))/(((E*(1+A))*\cos(q5))-((E*(1+A))/q5)*\sin(q5)-Na*q5*\sin(q5))));$$

$$sa6=(((\exp(-y*(q6^2))*\cos(x*q6))/(((E*(1+A))*\cos(q6))-((E*(1+A))/q6)*\sin(q6)-Na*q6*\sin(q6))));$$

$$sa7=(((\exp(-y*(q7^2))*\cos(x*q7))/(((E*(1+A))*\cos(q7))-((E*(1+A))/q7)*\sin(q7)-Na*q7*\sin(q7))));$$

$$sa8=(((\exp(-y*(q8^2))*\cos(x*q8))/(((E*(1+A))*\cos(q8))-((E*(1+A))/q8)*\sin(q8)-Na*q8*\sin(q8))));$$

$$sa9=(((\exp(-y*(q9^2))*\cos(x*q9))/(((E*(1+A))*\cos(q9))-((E*(1+A))/q9)*\sin(q9)-Na*q9*\sin(q9))));$$

$$sa10=(((\exp(-y*(q10^2))*\cos(x*q10))/(((E*(1+A))*\cos(q10))-((E*(1+A))/q10)*\sin(q10)-Na*q10*\sin(q10))));$$

$$sa11=(((\exp(-y*(q11^2))*\cos(x*q11))/(((E*(1+A))*\cos(q11))-((E*(1+A))/q11)*\sin(q11)-Na*q11*\sin(q11))));$$



```
sa12=(((exp(-y*(q12^2))*cos(x*q12))/(((E*(1+A))*cos(q12))-((E*(1+A))/q12)*sin(q12)-
Na*q12*sin(q12))));
```

```
sa13=(((exp(-y*(q13^2))*cos(x*q13))/(((E*(1+A))*cos(q13))-((E*(1+A))/q13)*sin(q13)-
Na*q13*sin(q13))));
```

```
sa14=(((exp(-y*(q14^2))*cos(x*q14))/(((E*(1+A))*cos(q14))-((E*(1+A))/q14)*sin(q14)-
Na*q14*sin(q14))));
```

```
sa15=(((exp(-y*(q15^2))*cos(x*q15))/(((E*(1+A))*cos(q15))-((E*(1+A))/q15)*sin(q15)-
Na*q15*sin(q15))));
```

```
sa16=(((exp(-y*(q16^2))*cos(x*q16))/(((E*(1+A))*cos(q16))-((E*(1+A))/q16)*sin(q16)-
Na*q16*sin(q16))));
```

```
sa17=(((exp(-y*(q17^2))*cos(x*q17))/(((E*(1+A))*cos(q17))-((E*(1+A))/q17)*sin(q17)-
Na*q17*sin(q17))));
```

```
sa18=(((exp(-y*(q18^2))*cos(x*q18))/(((E*(1+A))*cos(q18))-((E*(1+A))/q18)*sin(q18)-
Na*q18*sin(q18))));
```

```
sa19=(((exp(-y*(q19^2))*cos(x*q19))/(((E*(1+A))*cos(q19))-((E*(1+A))/q19)*sin(q19)-
Na*q19*sin(q19))));
```

```
sa20=(((exp(-y*(q20^2))*cos(x*q20))/(((E*(1+A))*cos(q20))-((E*(1+A))/q20)*sin(q20)-
Na*q20*sin(q20))));
```

```
sa21=(((exp(-y*(q21^2))*cos(x*q21))/(((E*(1+A))*cos(q21))-((E*(1+A))/q21)*sin(q21)-
Na*q21*sin(q21))));
```

```
z=(((E*(1+A))/(E*(1+A)+Na))-
(2*Na*(sa1+sa2+sa3+sa4+sa5+sa6+sa7+sa8+sa9+sa10+sa11+sa12+sa13+sa14+sa15+sa16
+sa17+sa18+sa19+sa20+sa21)));
```

```
plot(x,z);
```

```
grid;
```

```
legend('Fo=0,10','Fo=0,11','Fo=0,12','Fo=0,13','Fo=0,14','Fo=0,15','Fo=0,16','Fo=0,17',
'Fo=0,18', 'Fo=0,19', 'Fo=0,20', 'Fo=0,21', 'Fo=0,22', 'Fo=0,23', 'Fo=0,24', 'Fo=0,25',
'Fo=0,26', 'Fo=0,27', 'Fo=0,28', 'Fo=0,29', 'Fo=0,30', 'Fo=0,31');
```

```
xlabel('X');  
ylabel('C');  
title('Koncentracni pole C vazane slozky; pro A=20; Na=1; E=0,5');
```

### **Graf 3D**

**Soubor: plosna\_koncentrace.m**

```
clc;  
clear all;  
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;
```

$$q15=46.3810;$$

$$q16=49.4902;$$

$$q17=52.6013;$$

$$q18=58.1195;$$

$$q19=61.2611;$$

$$q20=64.4026;$$

$$q21=67.5442;$$

$$y=0.1:0.01:0.31; y=y';$$

$$x=-1:0.02:1;$$

$$sa1=(((\exp(-y*(q1^2))*\cos(x*q1))/(((E*(1+A))*\cos(q1))-((E*(1+A))/q1)*\sin(q1)-Na*q1*\sin(q1)))));$$

$$sa2=(((\exp(-y*(q2^2))*\cos(x*q2))/(((E*(1+A))*\cos(q2))-((E*(1+A))/q2)*\sin(q2)-Na*q2*\sin(q2)))));$$

$$sa3=(((\exp(-y*(q3^2))*\cos(x*q3))/(((E*(1+A))*\cos(q3))-((E*(1+A))/q3)*\sin(q3)-Na*q3*\sin(q3)))));$$

$$sa4=(((\exp(-y*(q4^2))*\cos(x*q4))/(((E*(1+A))*\cos(q4))-((E*(1+A))/q4)*\sin(q4)-Na*q4*\sin(q4)))));$$

$$sa5=(((\exp(-y*(q5^2))*\cos(x*q5))/(((E*(1+A))*\cos(q5))-((E*(1+A))/q5)*\sin(q5)-Na*q5*\sin(q5)))));$$

$$sa6=(((\exp(-y*(q6^2))*\cos(x*q6))/(((E*(1+A))*\cos(q6))-((E*(1+A))/q6)*\sin(q6)-Na*q6*\sin(q6)))));$$

$$sa7=(((\exp(-y*(q7^2))*\cos(x*q7))/(((E*(1+A))*\cos(q7))-((E*(1+A))/q7)*\sin(q7)-Na*q7*\sin(q7)))));$$

$$sa8=(((\exp(-y*(q8^2))*\cos(x*q8))/(((E*(1+A))*\cos(q8))-((E*(1+A))/q8)*\sin(q8)-Na*q8*\sin(q8)))));$$

$$sa9=(((\exp(-y*(q9^2))*\cos(x*q9))/(((E*(1+A))*\cos(q9))-((E*(1+A))/q9)*\sin(q9)-Na*q9*\sin(q9)))));$$

$$sa10 = (((\exp(-y \cdot (q10^2)) \cdot \cos(x \cdot q10)) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q10)) - ((E \cdot (1+A)) / q10) \cdot \sin(q10) - Na \cdot q10 \cdot \sin(q10)))));$$

$$sa11 = (((\exp(-y \cdot (q11^2)) \cdot \cos(x \cdot q11)) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q11)) - ((E \cdot (1+A)) / q11) \cdot \sin(q11) - Na \cdot q11 \cdot \sin(q11)))));$$

$$sa12 = (((\exp(-y \cdot (q12^2)) \cdot \cos(x \cdot q12)) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q12)) - ((E \cdot (1+A)) / q12) \cdot \sin(q12) - Na \cdot q12 \cdot \sin(q12)))));$$

$$sa13 = (((\exp(-y \cdot (q13^2)) \cdot \cos(x \cdot q13)) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q13)) - ((E \cdot (1+A)) / q13) \cdot \sin(q13) - Na \cdot q13 \cdot \sin(q13)))));$$

$$sa14 = (((\exp(-y \cdot (q14^2)) \cdot \cos(x \cdot q14)) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q14)) - ((E \cdot (1+A)) / q14) \cdot \sin(q14) - Na \cdot q14 \cdot \sin(q14)))));$$

$$sa15 = (((\exp(-y \cdot (q15^2)) \cdot \cos(x \cdot q15)) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q15)) - ((E \cdot (1+A)) / q15) \cdot \sin(q15) - Na \cdot q15 \cdot \sin(q15)))));$$

$$sa16 = (((\exp(-y \cdot (q16^2)) \cdot \cos(x \cdot q16)) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q16)) - ((E \cdot (1+A)) / q16) \cdot \sin(q16) - Na \cdot q16 \cdot \sin(q16)))));$$

$$sa17 = (((\exp(-y \cdot (q17^2)) \cdot \cos(x \cdot q17)) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q17)) - ((E \cdot (1+A)) / q17) \cdot \sin(q17) - Na \cdot q17 \cdot \sin(q17)))));$$

$$sa18 = (((\exp(-y \cdot (q18^2)) \cdot \cos(x \cdot q18)) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q18)) - ((E \cdot (1+A)) / q18) \cdot \sin(q18) - Na \cdot q18 \cdot \sin(q18)))));$$

$$sa19 = (((\exp(-y \cdot (q19^2)) \cdot \cos(x \cdot q19)) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q19)) - ((E \cdot (1+A)) / q19) \cdot \sin(q19) - Na \cdot q19 \cdot \sin(q19)))));$$

$$sa20 = (((\exp(-y \cdot (q20^2)) \cdot \cos(x \cdot q20)) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q20)) - ((E \cdot (1+A)) / q20) \cdot \sin(q20) - Na \cdot q20 \cdot \sin(q20)))));$$

$$sa21 = (((\exp(-y \cdot (q21^2)) \cdot \cos(x \cdot q21)) / (((E \cdot (1+A)) \cdot \cos(q21)) - ((E \cdot (1+A)) / q21) \cdot \sin(q21) - Na \cdot q21 \cdot \sin(q21)))));$$

$$z = (((E \cdot (1+A)) / (E \cdot (1+A) + Na)) -$$

$$(2 \cdot Na \cdot (sa1 + sa2 + sa3 + sa4 + sa5 + sa6 + sa7 + sa8 + sa9 + sa10 + sa11 + sa12 + sa13 + sa14 + sa15 + sa16 + sa17 + sa18 + sa19 + sa20 + sa21)));$$

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

```
xlabel('X');
```

```
ylabel('Fo');
```

```
zlabel('C');
```

```
title('Koncentracni pole C vazane slozky, pro A=100; Na=1; E=0,5');
```