



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta aplikované informatiky

Disertační práce

Modelování chemického reaktoru pro dechromaci kožedělných odpadů

Modeling of Chemical Reactor for Leather Waste Dechromation

Autor: **Mgr. Hana Vašková**

Studijní program: Inženýrská informatika P3902
Studijní obor: Automatické řízení a informatika 3902V037

Školitel: prof. Ing. Karel Kolomazník, DrSc.

Zlín, srpen 2015

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěla poděkovat svým skvělým rodičům, za jejich neochvějnou podporu, pochopení a otevřenou náruč, za cenné rady a také, že vždy stáli při mně.

Děkuji i svým blízkým přátelům a rodině za povzbuzení během celého mého doktorského studia.

Speciální poděkování patří mému školiteli panu prof. Ing. Karlu Kolomazníkovi, DrSc., kterého si velmi vážím, za jeho odborné vedení, tvůrčí inspiraci a řadu věcných připomínek, které přispěly ke zdárnému dokončení této práce a též za lidský přístup a ochotu, se kterou přistupoval ke všem našim konzultacím.

Dále bych chtěla poděkovat vedoucímu našeho ústavu doc. RNDr. Vojtěchu Křesálkovi, CSc. za vstřícnost a podnětné nápady související nejen s disertační prací.

Vyjádření díků patří též svým kolegům, zejména Ing. Martinu Pospíšilíkovi, Ph.D., za vytvoření příjemného pracovního prostředí, kolegům z laboratoře, konkrétně Bc. Vladimíru Dostálovi, Ing. Pavlu Kocurkovi, Ph.D., Ing. Jiřímu Pechovi, Ph.D., Ing. Lubomíru Šánkovi, Ph.D. a panu Karlu Kleinovi, kteří se podíleli na některých analýzách a též Ing. Radku Matušů, Ph.D.

My heartfelt gratitude belongs to Klaus for his love that gives me strenght and for his encouragement, which motivated me to finalize this thesis.

ABSTRAKT

Lidské zdraví a šetrný přístup k životnímu prostředí jsou témata velmi aktuální. Nedílně souvisejí s nakládáním s odpady kožedělného průmyslu, resp. jejich účelným zpracováním. Náplň práce sleduje dvě hlavní linie – matematické modelování hydrolyzačního procesu včetně optimalizace z hlediska hlavních provozních nákladů na výrobu hydrolyzátu a jeho výtěžnost a experimentální identifikaci škodlivých látek v produktech kožedělného průmyslu, související s problematikou karcinogenního šestimocného chromu využívající vedle standardní spektrofotometrické metody i Ramanovu spektroskopii jakožto metodu inovativní.

Pro potřeby modelování se vychází z popisu klíčových částí technologického procesu a výrobních zařízení pro zpracování kožedělných odpadů na dále efektivně použitelný hydrolyzát kolagenní bílkoviny a z kinetiky vlastního procesu hydrolýzy. Na základě bilančních rovnic byl navržen matematicko-fyzikální model procesu hydrolýzy kolagenních odpadů, byla provedena jeho linearizace a stanovena přenosová funkce pro účely řízení. Následně provedená simulace modelu odpovídá fyzikálnímu chování systému. V rámci experimentální části je věnována pozornost identifikaci valence chromu (ve vzorcích usně) včetně upozornění na možná rizika při ošetřování koženého zboží, zejména obuvi, prostředky obsahujícími oxidační činidla. Dosažené výsledky poskytují komplexní pohled na řešenou problematiku.

Klíčová slova: hydrolýza, chromočinění, identifikace, karcinogen, kolagenní hydrolyzát, kožedělné odpady, matematické modelování, optimalizace, Ramanova spektroskopie, šestimocný chrom.

ABSTRACT

Human health and considerate approach to the environment are very current topics nowadays. Both are inseparably related to the waste of leather industry management and their efficient processing. The content of the thesis follows two main lines - mathematical modeling of the hydrolysis process, including the optimization of the main operating costs for the production of hydrolyzate and its yield and experimental identification of the harmful substances contained in products of leather industry related to the issue of carcinogenic hexavalent chromium using standard spectrophotometric method and Raman spectroscopy as an innovative method.

The modeling is based on a description of the key parts of a production system for the processing of leather wastes to effectively useful collagenous protein hydrolyzate and hydrolysis kinetics of the process itself. The mathematical-physical model of the collagen waste hydrolysis process was proposed on the basis of balance equations, its linearization was carried out and transfer function for control purposes was achieved. Performed simulation of the model corresponds to the physical behavior of the system. Experimental part is devoted to valence of chromium in leather samples identification, including warnings of possible risks in the treatment of leather goods, especially shoes, by products containing oxidizing agents. The results achieved provide a comprehensive view of the issues being resolved.

Key words: hydrolysis, chrome tanning, identification, carcinogen, collagen hydrolysate, tannery wastes, mathematic modeling, optimization, Raman spcetroscopy, hexavalent chromium

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ	10
SEZNAM TABULEK	13
SEZNAM PŘÍLOH	14
SEZNAM ZKRATEK	15
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ	16
1. ÚVOD	20
2. PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU A JEHO ZHODNOCENÍ	22
2.1 Problematika zpracování odpadů	24
2.2 Zhodnocení současného stavu	25
3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	26
4. ZVOLENÉ METODY ŘEŠENÍ	27
4.1 Matematické modelování	27
4.1.1 Přímé a nepřímé modelování	27
5. VÝROBNÍ SOUSTAVA	29
5.1 Proces dechromace kožedělných odpadů	29
5.2 Popis výrobní soustavy	30
5.3 Klíčová místa výrobní soustavy	31
5.4 Bilanční rovnice výrobní soustavy	31
5.5 Hmotnost produktu	34
5.6 Model hlavních provozních nákladů	35
5.7 Modelování hlavních provozních nákladů	39
5.8 Výtěžnost hydrolyzátů	41
5.8.1 Experimentální data	45
6. MODEL HYDROLYZAČNÍHO PROCESU KOLAGENNÍ BÍLKOVINY Z KOŽELUŽSKÝCH ODPADŮ	48
6.1 Stavový model	48
6.2 Matematický model	50
6.2.1 Vstupní a stavové veličiny pro systém	52
6.2.2 Výpočet hodnot	57
6.3 Přenosová funkce	58
6.4 Simulace modelu a diskuse dosažených výsledků	60
6.5 Ověření chemického procesu matematického modelu	66
6.6 Modelování teploty při náběhu reaktoru do pracovního provozu	69

7.	PROBLEMATIKA ŠESTIMOCNÉHO CHROMU	72
7.1	Chrom v životním prostředí	72
7.2	Účinky chromu na lidský organismus.....	73
7.3	Oxidace trojmocného chromu	74
7.4	Metody stanovení chromu	75
7.5	Limity obsahu chromu	76
8.	EXPERIMENTÁLNÍ IDENTIFIKACE	78
8.1	UV-VIS spektrofotometrická metoda	79
8.1.1	Princip UV-VIS spektrofotometrické metody	79
8.2	Ramanova spektroskopie.....	80
8.2.1	Princip Ramanovy spektroskopie	80
8.3	Experimentální identifikace šestimocného chromu UV-VIS spektrofotometrickou metodou.....	83
8.3.1	Instrumentace	83
8.3.2	Kalibrace	84
8.3.3	Přeměna CrIII na CrVI za přístupu kyslíku	84
8.3.4	Desinfekce obuvi oxidačními činidly	85
8.3.5	Efektivní difúzní koeficient	88
8.4	Experimentální identifikace šestimocného chromu pomocí Ramanovy spektroskopie	88
8.4.1	Instrumentace	88
8.4.2	Experimentální identifikace chromu.....	89
8.4.3	Charakteristické spektrální píky	94
8.4.4	Analýza popele ve vzorcích usní	94
8.4.5	Zhodnocení použití Ramanovy spektroskopie.....	98
9.	PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI	100
10.	ZÁVĚR.....	101
	POUŽITÉ ZDROJE	103
	PŘÍLOHY	108
	PŘEHLED PUBLIKACÍ AUTORKY.....	122
	CURRICULUM VITAE AUTORKY	127

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1	Hydrolyzační proces zpracování kožedělných odpadů	29
Obr. 2	Schéma výrobní soustavy	30
Obr. 3	Závislost hlavních provozních nákladů na koncentraci hydrolyzátu (údaje pro rok 2014)	40
Obr. 4	Závislost hlavních provozních nákladů na optimální koncentraci hydrolyzátu (údaje pro rok 2004)	40
Obr. 5	Vývoj cen elektrické energie a tepla v letech 1974 – 2014 [38]	41
Obr. 6	Závislost hmotnosti produktu na sušině chromitého odpadu a sušině filtračního koláče	42
Obr. 7	Závislost hmotnosti produktu na sušině chromitého odpadu a spotřebě vody pro $a_{FK} = 0,3$	43
Obr. 8	Závislost hmotnosti produktu na sušině filtračního koláče a spotřebě	43
Obr. 9	Závislost hmotnosti produktu na sušině filtračního koláče a spotřebě vody, pro $a_{CH} = 0,5$	44
Obr. 10	Závislost hmotnosti produktu na sušině filtračního koláče a spotřebě vody, pro $a_{CH} = 0,8$	44
Obr. 11	Závislost hmotnosti produktu na sušině filtračního koláče a spotřebě vody, pro $a_{CH} = 0,2$ (horní), $0,5$ (střední), $0,8$ (dolní) graf.	45
Obr. 12	Závislost hmotnosti produktu na sušině chromitého odpadu a sušině filtračního koláče pro $a_F = 0,04$ z matematického modelu (horní) a $a_F = 0,02$ z experimentu (dolní)	46
Obr. 13	Závislost hmotnosti produktu na sušině chromitého odpadu a spotřebě vody pro $a_{FK} = 0,3$ z matematického modelu (horní) a $a_{FK} = 0,18$ z experimentu (dolní)	46
Obr. 14	Stavový model systému	48
Obr. 15	Reaktor s vyznačením vstupních a stavových (= výstupních) veličin	52
Obr. 16	Popis systému včetně vstupních, stavových a výstupních veličin	53
Obr. 17	Schéma simulace modelu	60
Obr. 18	Přechodové charakteristiky získané s použitím matice přenosů (nahore) a ze stavového modelu (dole), odezva na skokové změny na všech vstupech	61
Obr. 19	Přechodové charakteristiky výstupních veličin aB [1], aE [1], Tr [°C] a T [°C], odezva na skokovou změnu 1. vstupu, tj. aP [1]	62

Obr. 20	Přechodové charakteristiky výstupních veličin aB [1], aE [1], Tr [°C] a T [°C], odezva na skokovou změnu 2. vstupu, tj. $dmRS$ [kg/s]	63
Obr. 21	Přechodové charakteristiky výstupních veličin aB [1], aE [1], Tr [°C] a T [°C], odezva na skokovou změnu 3. vstupu, tj. Trs [°C]	64
Obr. 22	Přechodové charakteristiky výstupních veličin aB [1], aE [1], Tr [°C] a T [°C], odezva na skokovou změnu 4. vstupu, tj. dmP [kg/s]	65
Obr. 23	Přechodové charakteristiky výstupních veličin aB [1], aE [1], Tr [°C] a T [°C], odezva na skokovou změnu 5. vstupu, tj. T_0 [°C]	65
Obr. 24	Aparatura pro realizaci experimentů hydrolyzy proteinu	67
Obr. 25	Závislost koncentrace hydrolyzovaného kolagenního proteinu postružin na čase	68
Obr. 26	Lineární regrese experimentálních dat vedoucí k určení rychlostních konstant.	68
Obr. 27	Schéma průtočného reaktoru	69
Obr. 28	Závislost vlivu počáteční teploty na dobu dosažení optimální reakční teploty	71
Obr. 29	Přechody mezi vibračními stavy při Rayleighově a Ramanově rozptylu	81
Obr. 30	Ramanovo spektrum methanolu	82
Obr. 31	Spektrofotometr Spekol 11	83
Obr. 32	Kalibrační křivka – závislost absorpance na obsahu CrVI	84
Obr. 33	Vývoj obsahu CrVI po opakované aplikaci desinfekčního prostředku s obsahem H_2O_2	86
Obr. 34	Obsah CrVI ve vzorcích usně po aplikace desinfekčního prostředku s obsahem H_2O_2	87
Obr. 35	Nárůst obsahu CrVI po opakované aplikaci desinfekčního prostředku	87
Obr. 36	Ramanův mikroskop inVia Basis	88
Obr. 37	Ramanova spektra $K_2Cr_2^{6+}O_7$ a $Cr^{3+}(NO_3)_3$ – měřeno pomocí NIR laseru	89
Obr. 38	Ramanova spektra $K_2Cr_2^{6+}O_7$ a $Cr_2^{3+}O_3$ – databáze RRUFF [75]	91
Obr. 39	Ramanova spektra usně s obsahem CrIII a CrVI	92
Obr. 40	Ramanova spektra postružin a hydrolyzátu kolagenní bílkoviny	92

Obr. 41	Ukázka vzorků pro Ramanovskou analýzu: I – vepřovicové postružiny, II – sušina hydrolyzátu, III – V usně - A, C, E, VI – popel z nechromočiněné usně, VII – popel z chromočiněné usně	93
Obr. 42	Vzorky popelu pro Ramanovskou analýzu	94
Obr. 43	Ramanova spektra vzorků 1-3 namáčených v roztoku CrVI – analýza popela z usní (VIS laser)	96
Obr. 44	Poměr charakteristických hodnot píků pro CrVI a CrIII v závislosti na koncentraci $K_2Cr_2O_7$	97
Obr. 45	Ramanova spektra popela z usně - vzorek č. 6 a popela z usně po aplikaci desinfekčního prostředku - vzorek č. 8	97
Obr. 46	Ramanova spektra popela z usně namáčené v roztoku CrIII – vzorek č. 4 a popela z usně činěné aldehydy - vzorek č. 5	98
Obr. A1	Srovnání činění chromem, přírodním tříslem a aldehydy z hlediska spotřeby energií a vlivu na životní prostředí [3]	109
Obr. B1	Vyznačení geometrických parametrů reaktoru	110
Obr. D1	Naměřená Ramanova spektra sloučenin CrIII a CrVI	118
Obr. D2	Ramanova spektra vzorku č. 3 naměřená s použitím VIS a NIR laseru a technikou SERS	118
Obr. D2	Naměřená Ramanova spektra vzorků č. 7 a č. 9 (useň C bez a po aplikaci desinfekčního prostředku) – silná luminiscence	119
Obr. D3	Ramanovo spektrum chromatitu $CaCr^{6+}O_4$ (NIR) [74]	119
Obr. D4	Ramanovo spektrum hašemitu $BaCr^{6+}O_4$ (NIR) [74]	120
Obr. D5	Ramanovo spektrum krokoitu $PbCr^{6+}O_4$ (NIR) [74]	120
Obr. D6	Ramanovo spektrum chromitu $Fe^{2+}Cr^{3+}_2O_4$ (VIS) [74]	120
Obr. D8	Ramanovo spektrum chromitu $Fe^{2+}Cr^{3+}_2O_4$ (VIS) [74]	121

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1	Indexy surovin a meziproductů při výrobě hydrolyzátů	32
Tabulka 2	Hodnoty fyzikálních veličin I	34
Tabulka 3	Hodnoty fyzikálních veličin II	38
Tabulka 4	Veličiny a vstupní data pro simulační výpočet	42
Tabulka 5	Hydrolyza postružin - experimentální data	45
Tabulka 6	Fyzikální veličiny vyskytující se v matematickém modelu	51
Tabulka 7	Fyzikální veličiny vystupující v matematickém modelu včetně hodnot	58
Tabulka 8	Simulace modelu – vstupní a výstupní veličiny	60
Tabulka 9	Rychlostní konstanty pro různé zdroje proteinu	67
Tabulka 10	Veličiny a vstupní data pro bilanci tepelných výkonů	69
Tabulka 11	Limity celkového a šestimocného chromu s platností v ČR, podle nařízení vlády č.229/2007Sb., č. 275/2004 a 17/2010 Sb.	76
Tabulka 12	Vzorky usní	85
Tabulka 13	Specifikace měření	86
Tabulka 14	Měřené sloučeniny CrIII a CrVI doplněné o údaje z databáze Ramanových spekter RRUFF	90
Tabulka 15	Analýza popela	94
Tabulka 16	Data získaná z Ramanových spekter vzorků č. 1-3	96
Tabulka A1	Typy činění, hlavní činidla a pomocné látky [3]	108
Tabulka A2	Porovnání činicích metod, I.část [3]	108
Tabulka A3	Porovnání činicích metod, II.část [3]	109
Tabulka B1	Geometrické parametry reaktoru	110

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha A: Alternativy pro chromočinění	108
Příloha B: Geometrie průtočného reaktoru	110
Příloha C: Přejíhodové charakteristiky – kombinace jednotkového skoku na více než jednom vstupu	111
Příloha D: Ramanova spektra	118

SEZNAM ZKRATEK

ZKRATKA	VÝZNAM
AAS	Atomové absorpční spektroskopie
cca	přibližně
CCD	Charge-Coupled Device – zařízení s vázanými náboji
Cr _{celk}	Celkový chrom
CrIII	Trojmocný chrom
CrVI	Šestimocný chrom
ČR	Česká republika
ČSN	Česká technická norma
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
EN	Evropská norma
EPA	Environmental Protection Agency, USA -
EU	Evropská unie
HPLC	Vysokoučinná kapalinová chromatografie
FAI	Fakulta aplikované informatiky
IC	Iontová chromatografie
ICP-MS	Hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-OES	Emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem
IR	infračervená
ISO	Mezinárodní organizace pro normy, Švýcarsko
LCD	Liquid Crystal Display - display z tekutých krystalů
min	minuta
NIR	Blízká infračervená oblast
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris - Organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj
OSHA	Occupational Safety and Health Administration - evropská agentura pro bezpečnost a ochranu zdraví při práci
OSHA-EU	The European Agency for Safety and Health at Work – americká agentura pro bezpečnost a ochranu zdraví při práci
pH	Potenciál vodíku
RS	Reakční směs
SERS	Surface enhanced Raman spectroscopy
USA	Spojené státy americké
UTB	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
UV	Ultrafialová
VIS	Viditelná (oblast spektra)
XRF	Rentgenové fluorescence

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

BILANČNÍ ROVNICE		
a_{CH}	Hmotový zlomek sušiny v chromitých postružinách	1
a_{RS}	Hmotový zlomek sušiny v reakční směsi	1
a_F	Hmotový zlomek sušiny filtrátu	1
a_{FK}	Hmotový zlomek sušiny ve filtračním koláči	1
a_D	Hmotový zlomek sušiny v produktu	1
m_{CH}	Hmotnost postružin	kg
m_{RS}	Hmotnost reakční směsi	kg
m_V	Hmotnost vody – vstup	kg
m_W	Hmotnost vody – výstup	kg
m_{OB}	Hmotnost organické báze	kg
m_{MgO}	Hmotnost oxidu hořečnatého	kg
m_F	Hmotnost filtrátu	kg
m_{FK}	Hmotnost filtračního koláče	kg
MODEL HLAVNÍCH PROVOZNÍCH NÁKLADŮ		
N	Hlavní provozní náklady	Kč
N_E	Náklady na spotřebu elektrické energie	Kč
N_P	Náklady na požadovanou koncentraci produktu	Kč
N_Z	Náklady související s tepelnými ztrátami	Kč
n	Cílová funkce	Kč/kg
K_E	Cena za jednotku elektrické energie	Kč/Ws
K_P	Cena za jednotku tepelné energie	Kč/Ws
P	Příkon elektromotoru míchadla	W
t	Čas	s
H	Měrné skupenské teplo vypařování vody	J/kg
\dot{Q}_Z	Ztrátový tepelný tok	W
k_Z	Součinitel prostupu tepla do okolí	W/m ² K
S_{celk}	Celková plocha reaktoru	m ²
T_R	Teplota reakce	°C (K)
T_A	Teplota okolí	°C (K)
k	Rychlostní konstanta	s ⁻¹
a_B	Hmotový zlomek nerozložené bílkoviny v reaktoru	1
a_P	Hmotový zlomek bílkoviny na počátku, tj. v reakční směsi	1

a_E	Hmotový zlomek rozložené bílkoviny v reaktoru	1
a_R	Hmotový zlomek rovnovážného stavu bílkoviny ve filtrátu	1
α	Substituční konstanta definovaná vztahem (5.38)	Kč/kg
β	Substituční konstanta definovaná vztahem (5.39)	Kč/kg
Na	Námokové číslo	1
STAVOVÝ MODEL a PŘENOSOVÁ FUNKCE		
X	Vektor stavových veličin	-
\dot{X}	Časová derivace vektoru stavových veličin	-
U	Vektor vstupních veličin	-
Y	Vektor výstupních veličin	-
F, G	Vektorové funkce	-
X^0, U^0	Hodnoty stacionárních stavů	-
A	Matice systému	-
B	Řídicí matice	-
C	Matice výstupu	-
D	Nulová matice	-
n, m, r	Rozměry matic A, B, C, D	-
I	Jednotková matice	-
s	Komplexní nezávisle proměnná v Laplaceově transformaci	-
A^*	Matice systému v bezrozměrném tvaru	-
B^*	Řídicí matice v bezrozměrném tvaru	-
$G(s)$	Přenosová funkce	-
$G^*(s)$	Přenosová funkce v bezrozměrném tvaru	-
MATEMATICKÝ MODEL HYDROLÝZY		
m_R	Hmotnost RS v reaktoru	kg
m_P	Hmotnost páry, resp. vody	kg
\dot{m}_{RS}	Hmotnostní tok reakční směsi	kg/s
\dot{m}_P	Hmotnostní tok páry resp. vody	kg/s
a_B	Hmotový zlomek nerozložené bílkoviny v reaktoru	1
a_E	Hmotový zlomek rozložené bílkoviny v reaktoru	1
a_P	Hmotový zlomek bílkoviny na počátku, tj. v reakční směsi	1
a_R	Hmotový zlomek rovnovážného stavu bílkoviny ve filtrátu	1

a_N	Množství dusíku v sušině postružin	1
f_B	koeficientem pro přepočet dusíku na bílkovinu	1
T_{RS}	Teplota reakční směsi	°C (K)
T_R	Teplota reakce	°C (K)
T_0	Teplota páry na vstupu	°C (K)
T	Teplota v plášti reaktoru = teplota vody na výstupu	°C (K)
c_{RS}	Měrná tepelná kapacita RS	J/kgK
c_P	Měrná tepelná kapacita vody	J/kgK
K	koeficient prostupu tepla	W/m ² K
S	Plocha reaktoru vyhřívána topnou parou	m ²
\dot{x}_i	Časová derivace stavové veličiny	-
*	Horní index označující bezrozměrnou veličinu	-
t^*	Bezrozměrný čas	1
0	Horní index označující standardní hodnotu	-
SIMULACE MODELU		
aP	(= a_P) hmotový zlomek bílkoviny na počátku, tj. v reakční směsi	1
dmRS	(= \dot{m}_{RS}) hmotnostní tok reakční směsi	kg/s
Trs	(= T_{RS}) teplota reakční směsi	°C (K)
dmP	(= \dot{m}_P) hmotnostní tok páry, resp. vody	kg/s
T0	(= T_0) teplota páry na vstupu	°C (K)
aB	(= a_B) hmotový zlomek nerozložené bílkoviny v reaktoru	1
aE	(= a_E) Hmotový zlomek rozložené bílkoviny v reaktoru	1
Tr	(= T_R) teplota reakce	°C (K)
P	Proporcionální člen	-
PD	Proporcionálně-derivační člen	-
MODELOVÁNÍ TEPLoty – NÁBĚH REAKTORU		
t	Čas	s
T_{ok}	Teplota okolí	°C
T_{RS}	Teplota reakční směsi	°C
T	Teplota kondenzátu	°C
T_0	Teplota topné páry na vstupu	°C
c_p	Měrná tepelná kapacita vody	J/kgK
K	Součinitel prostupu tepla	W/m ² K

L	Součinitel přestupu tepla z víka reaktoru	W/m^2K
H	Měrné skupenské teplo vypařování	J/kg
\dot{m}_p	Hmotnostní tok topné páry	kg/s
r	Poloměr válcové části reaktoru	m
h	Výška válcové části reaktoru	m
v_1	Výška kulového vrchlíku	m
v_2	Výška kuželové části reaktoru	m
S	Plocha reaktoru vyhřívána topnou parou	m^2
S_1	Plocha víka reaktoru (kulový vrchlík)	m^2
φ	Substituční konstanta definovaná vztahem (6.51)	W
ψ	Substituční konstanta definovaná vztahem (6.52)	W/K
ϑ	Substituční konstanta definovaná vztahem (6.53)	J/K
K_I	Integrační konstanta	K/s
OSTATNÍ		
-	Reciproký centimetr	cm^{-1}
-	Procento hmotnosti látky v hmotnosti vzorku	$[\% w/w]$

1. ÚVOD

Ochrana životního prostředí je jedním z globálních problémů, kterým se v posledních letech věnuje velká pozornost. Lidé si uvědomují, že současný stav není dlouhodobě udržitelný a že je potřeba změnit přístup k celé řadě aktivit. Jednou z těchto aktivit je nakládání s odpady.

Produkce a snaha o likvidaci odpadů je stará jako lidstvo samo. Lidé jsou obklopeni různými druhy odpadů po staletí, ale pouze po několik málo desetiletí je tato otázka považována za stále závažnější problém, který je nutno systematicky a organizovaně řešit. Průmyslové i komunální odpady obsahují celou řadu kontaminujících látek. Mnoho z těchto znečišťujících látek, jako například olovo, nikl, arzen, kadmium, azbest, šestimocný chrom aj. jsou nejen toxické, ale i karcinogenní. Zmíněné látky navíc vytvářejí rozpustné sloučeniny, čímž při skládkování vzniká riziko jejich prosakování do půdy a spodních vod a to vede k ohrožení životního prostředí i lidského zdraví.

Druhotné využití odpadů je z pohledu ekologie nezbytné, z hlediska ekonomického přináší výhody. K řešení této problematiky přispívají přístupy manipulace s odpady jako je jejich třídění, kompostování a recyklace, které snižují jejich objem. Ideálním řešením se jeví využívání nízko-odpadních nebo dokonce closed-loop technologií. Odpady z jednotlivých procesů jsou tak využívány jako druhotné suroviny pro další zpracování nebo jako zdroj energie. Zpracovatelské inovace přinášejí ovšem potřebu investovat do technologií a vybudování funkčních zařízení a techniky. Nutnou podmínkou pro jejich implementaci je podmínka ekonomické výhodnosti. Jen tak budou inovativní technologie přednostně využívány před prostým a z dlouhodobého hlediska neracionálním skládkováním nebo likvidací spalováním.

Významný podíl odpadů vzniká z odvětví zpracovatelského průmyslu přírodních polymerů, zejména v kožedělném průmyslu. Primární částí kožedělného průmyslu je průmysl koželužský, který je z historického hlediska jedním z prvních průmyslových odvětví zastávajících důležitou funkci ve smyslu zpracování vedlejších produktů jiného odvětví - masného průmyslu. Koželužský průmysl zpracovává prostřednictvím fyzikálních a chemických procesů surové kůže jatečných a lovných zvířat na stabilní, technicky použitelný produkt, na useň. Na jedné straně sice využívá odpady jako vstupní surovinu, ovšem další a potenciálně nebezpečné odpady taktéž produkuje. S rozvojem kožedělného průmyslu narůstá nejen objem produkovaných odpadních látek, ale též množství druhů odpadů.

U současných průmyslových technologií je prakticky nemožné zamezit vzniku odpadů. Většinu průmyslových odpadů lze řadit mezi nebezpečné odpady vzhledem k obsahu různých druhů kontaminantů – organických (např. mikroorganismy) i anorganických (např. toxické kovové prvky As, Co, Pb, Hg, Ni, či CrVI). Míra ohrožení životního prostředí se pak odvíjí od rozpustnosti a vyluhovatelnosti kontaminujících látek, kterou ovlivňují jejich fyzikální

a chemické vlastnostmi. Řešením (ne ovšem alternativou pro skládkování) pak může být stabilizace nebezpečných složek odpadů chemickými, biologickými nebo tepelnými procesy [1]. V oblasti zpracování a využití kůže/usně je nutno zabývat se otázkou výskytu šestimocného chromu.

Bilance při zpracování surových kůží na useň ukazuje využití vstupní suroviny pouze z 20 %. Výroba 200 kg usně vyžaduje zpracování jedné tuny surových kůží, Z této tuny surových kůží se dále produkuje zhruba 350 kg nečiněných odpadů, 250 kg činěných odpadů obsahujících chrom, zbylý podíl tvoří jinak upravené pevné odpady a kal. Při produkci 200 kg usně vzniká též cca 50 000 kg odpadní vody obsahující kolem 5 kg chromu. [2]

Produkce množství kapalných a tuhých odpadů není jediným problémem koželužského průmyslu. Další spočívá ve skutečnosti, že výroba usně zahrnuje velký podíl fyzicky náročné práce ve velmi nepříjemném pracovním prostředí. Zpracování kůží je důmyslný proces zahrnující použití chemikálií, které mají dráždivý charakter. Řada pomocných koželužských látek nutných při výrobě usně jsou žíraviny. Vzniká tak velké nebezpečí vážných úrazů způsobených poleptáním nechráněné kůže, ale i nebezpečí infekce a smrtelných otrav.

Z uvedených důvodů je pro udržitelnost koželužského průmyslu v evropských zemích nutné jej racionalizovat. Racionalizace koželužského průmyslu pak spočívá v optimalizaci procesů, jimiž se surová kůže mění na useň, jejich kontinualizaci a využití moderních metod automatického řízení. Optimalizace zpracovatelských procesů přírodních polymerů vychází z důkladné analýzy technologických operací a návrhu matematických modelů popisujících mechanismus jejich chování.

Jedním z cílů této disertační práce je zvýšit úroveň a rozsah využívání metod chemického inženýrství pro účely modelování (zpracování kolagenových odpadních látek) a následně i moderních metod automatického řízení, které nejsou stále dostatečně ve srovnání s jinými průmyslovými odvětvími v kožedělném průmyslu tak rozšířeny. U běžných průmyslových technologických linek tvoří významný podíl právě měřicí a řídicí systémy. Jedním z důvodů nízké úrovně aplikací těchto prostředků v kožedělném průmyslu je problém obtížného získávání informací o průběhu technologického procesu s ohledem na agresivní a nehomogenní prostředí, ve kterém zejména tzv. mokré procesy probíhají. Dalším je pak nedostatek kvantitativních modelů těchto procesů vhodných právě pro použití některých moderních metod řízení.

Disertační práce se soustřeďuje na matematické modelování a optimalizaci spojenou s poznáním mechanismu technologických procesů s návazností na zvýšení úrovně automatického řízení v oblasti kožedělného průmyslu. Důležitou součástí práce je i experimentální část zabývající se identifikací nebezpečného šestimocného chromu pomocí zavedené i inovativní metody včetně výsledků aplikace těchto metod, které ukazují nezbytnost opatrnosti a důslednosti při péči o kožené zboží (zejm. obuv) z důvodu prevence a ochrany lidského zdraví.

2. PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU A JEHO ZHODNOCENÍ

Kožedělný průmysl zpracuje v celosvětovém měřítku každoročně kolem 8 milionu tun surové kůže, což odpovídá zhruba 1,7 bilionu m². Produkce vyčištěné usně pak tvoří asi 2 miliony tun [3]. Zbylá část tvoří odpady. Největší podíl, kolem 65 % z produkované usně, je použit na výrobu obuvi. Zhruba 80 – 90 % světové produkce usně je činěno solemi trojmocného chromu. Chromočinění je pokládáno za jeden z nejdůležitějších objevů v historii zpracování kůží na useň. Tato metoda přináší řadu výhod z hlediska kvality, trvanlivosti produktu a ekonomických nákladů, na druhé straně i ekologickou zátěž, produkci značného množství odpadů a též vede k problematickým a diskutovaným otázkám vzniku karcinogenního šestimocného chromu.

Poptávka po alternativních metodách činění v posledních letech roste, přesto dosud nebyla nalezena konkurenceschopná náhrada [3]. Z alternativ lze zmínit činění rostlinným tříslem, činění aldehydy nebo např. dalšími minerálními solemi. Metody činění včetně použitých činicích látek jsou uvedeny v Příloze A v Tabulce A1. Nejběžnější alternativou k chromočinění je činění glutaraldehydem. Podle OECD přináší použití glutaraldehydu možná zdravotní rizika jako je podráždění kůže, očí a dýchacích cest, kožní senzibilizace a astma. Přestože pro všechny metody činění je společná snaha dosáhnout pohyblivého oddělení kolagenových molekul v kožním pletivu a jeho konzervace, jsou metody ne-chromočinění použitelné většinou jen na užší oblast produktů, mají limitovaný vliv na výsledné vlastnosti usně (pevnost, stálost, aj.) a též náročné požadavky z hlediska ekologie zpracování. Podrobněji je zhodnocení použitelnosti a výhod/nevýhod alternativních metod uvedeno v Příloze A v tabulkách A2 a A3. Všechny metody včetně chromočinění vyžadují použití velkého množství chemikálií i vody. Srovnávací studie provedená British Leather Technology Centre [3], viz. Obr. A1 v Příloze A, mezi činěním chromem, přírodním tříslem aldehydy ukazuje, že z hlediska vlivu na životní prostředí mají aldehydy a chrom obdobné účinky, tříslo-činění vykazuje silné (menší produkce odpadů) i slabé (větší spotřeba vody, tvorba fotochemických oxidantů, aj.) stránky. Lze tedy usuzovat, že chromočinění nebude ve velkém měřítku v průmyslové praxi v dohledné době nahrazeno jinou alternativou. Proto se jeví účelné zaměřit se na zdokonalení technologií zpracování usní a především na efektivní a bezpečné využití chrom obsahujících odpadů s cílem chrom z odpadů separovat. Zejména pak u kolagenních odpadů zbylou kolagenní část, vzhledem k jejímu ekonomicky zajímavému uplatnění, smysluplně zužítkovat v oblasti farmaceutického, kosmetického, potravinářského průmyslu, v zemědělství či lékařství.

Kožedělný průmysl zaměstnává celosvětově řádově několik desítek milionů lidí. Počet lidí pracujících v odvětvích druhovýroby kožedělného průmyslu tento počet rozšiřuje. Přes 60 % světové produkce usně pochází z rozvojových zemí,

kteřé zahrnují zejména země Latinské Ameriky, Afriky, blízkého a dálného východu [4], [5].

O velkou tradici koředělného a zejména pak obuvnického průmyslu v naší zemi se nejvýznamněji zasloužil Tomáš Baťa a jeho pokračovatelé. Od počátku 20. století obuvnictví v Baťových závodech vzkvétalo a s ním se rozrůstal i Zlín. Roční produkce párů obuvi v letech 1922 – 1937 vzrostla z 1 750 tisíc na 47 800 tisíc [6] a obyvatelstvo Zlína se v těchto letech rozrostlo z cca 4 678 na 37 342 [7]. Pro srovnání v roce 2012 bylo podle České obuvnické a koředělné asociace v celé ČR vyrobeno 4 150 tisíc [8] párů obuvi. Tradice výroby obuvi se v naší zemi udržela i v době komunismu. V devadesátých letech se se změnou politického režimu otevřel trh pro konkurenci, což znamenalo pokles odběru, a tedy i snížení produkce obuvi. V posledních letech nepříznivě ovlivňuje český obuvnický průmysl zejména levná asijská konkurence. Nižší cena odráží levnou pracovní sílu, nekvalitnost použitého materiálu či nehygieničnost výrobků. V ČR však stále fungují menší podniky zaměřující se na specializovanou a kvalitní obuv [8].

V posledních letech je v celosvětovém měřítku vyvíjeno úsilí implementovat automatizaci do procesů koředělného zpracování s cílem zvýšení produktivity, přesnosti operací, časové efektivity pro jednotlivé kroky procesů a v neposlední řadě též z důvodu redukce fyzicky náročné práce, omezení úkonů ohrožujících zdraví zaměstnanců a přispění ke zlepšení pracovního prostředí. [9]

Nicméně automatické řízení při zpracování surové kůže není rozhodně běžné. Uplatňují se spíš automatizovaná a robotická zařízení v odvětvích druhovýroby. Mezi tato odvětví patří zejména obuvnický průmysl, který zpracovává přes polovinu vyprodukované usně, dále textilní průmysl, rozsáhlé je i využití pro čalounický a automobilový průmysl [4].

Pro automatickou analýzu materiálů, optické prohlížení, identifikaci a řízení procesů či řízené navádění robotů v průmyslu na základě vizuálního zobrazování nacházejí využití tzv. Machine Vision technologie [10]. Z konkrétních využití lze jmenovat např. automatickou kontrolu povrchů a klasifikaci usní, jejich vyřezávání a lepení v obuvnickém průmyslu [11]. Pro funkci detekce defektů ve formě otevřených i zacelených trhlin, otvorů, záhybů aj. se využívají statistické metody a další výpočetní techniky využívající neuronové sítě, fuzzy systémy, či vektorové metody [12]-[15]. Pro dílčí procesy ve zmíněných oborech druhovýroby lze najít využití automatizovaných postupů např. pro polohování dílců pro efektivní vysekávání požadovaných tvarů či hodnocení vizuálních vlastností [16], [17]. Pro automatické měření tloušťky kůží při konstantním tlaku, který definuje mezinárodní standard, jsou používána přenosná zařízení [18]. Pro práce s velkými objemy surovin jsou používána automatizovaná manipulační zařízení [19]. V rámci oblastí odpadů byla vyvinuta automatická metoda on-line stanovení kyseliny tříslové v odpadních vodách z koředělné výroby [20].

2.1 Problematika zpracování odpadů

Vybrané kožedělné odpady jsou zpracovávány hydrolyzou v alkalickém nebo kyselém prostředí a mohou být katalyzovány proteolytickými enzymy. Při hydrolyze je potřeba udržovat vhodnou teplotu, pH a rychlost míchání. Následuje filtrace, při které se reguluje teplota, přetlak a výška hladiny filtrátu. V poslední fázi probíhá koncentrace zředěného roztoku rozpustné bílkoviny na několikastupňové vakuové odparce, je regulována teplota, podtlak a výška hladiny koncentráту v odparce. Průmyslově byl popsán způsob hydrolyzy realizován ve společnosti KORTAN v Hrádku nad Nisou [21].

Výzkum zabývající se problematikou automatizace řízení procesů při zpracování odpadů koželužského průmyslu, jehož výsledky jsou publikovány, směřuje ve valné většině na naše pracoviště. Na Fakultě aplikované informatiky (FAI) Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně je v posledních cca 15 letech řešena problematika zpracování odpadů kožedělného průmyslu včetně návrhů technologických zařízení vybavených prostředky automatického řízení. Konkrétně byla na FAI řešena a patentována technologie totální dechromace tekutých a pevných chromitých odpadů koželužského průmyslu. Pro tuto technologii bylo navrženo potřebné laboratorní vybavení včetně řídicího systému [22]-[28].

Technologie je založena na dvoustupňové enzymové hydrolyze chromočiněných odpadů kožedělného průmyslu využívající nízkomolekulární aminy jakožto zásady a proteolytický enzym Alcalase (výrobce: NovoNordisk, Dánsko), čímž se docílí zvýšení výtěžnosti proteinu v hydrolyzátu (o cca 30 %), zvýšení obsahu Cr_2O_3 ve filtračním koláči a též poklesu množství popela v hydrolyzátu v obou stupních hydrolyzy. Cílem recyklačního procesu je v prvním kroku snížit obsah chromu ve vyčerpané břečce srážecí reakcí pomocí oxidu hořečnatého obsaženého ve filtračním koláči. Po dosažení ekonomického optima se následně zbytkové chromité ionty odstraní z vyčerpané chromité kapaliny (chromité břečky) a srazí se silnější alkálií např. vodným roztokem hydroxidu sodného. Výsledkem procesu je tedy získání čisté vody bez ekologické zátěže a recyklovatelného chromitého koláče. Řídicí algoritmus pro uzavřenou recyklační technologii vychází i z uvážení optimální spotřeby energie a srážecích alkalických roztoků pro minimalizaci hlavních provozních nákladů.

Z řady operací, které je nutno provést při přeměně surové kůže na useň byla věnována pozornost pracím procesům, námoku a odsolování i odvápňování kůží. Navrženy byly algoritmy řízení těchto procesů, které byly následně experimentálně realizovány a verifikovány [29]-[32].

Nejnovějším příspěvkem v oblasti zpracování odpadních materiálů koželužského průmyslu je inovační způsob výroby bionafty z odpadních tuků s použitím organických bází [33]. Proces výroby bionafty je tvořen třemi dílčími fázemi: rafinacemi vstupní suroviny, methanolýzou a separací glycerinové vrstvy. Za účelem omezení ruční kontroly průběhu procesu transesterifikace, redukce použité energie a vstupního materiálu byl navržen a realizován diskrétní

řídící systém pro optimální funkci reaktoru. Software umožňuje řízení teploty surovin v reaktoru, řízení otáček motoru pro promíchávání reakční směsi a dávkování jednotlivých surovin. Řídící monitorovací systém je též vybaven vizualizačním a kontrolním LCD dotykovým panelem umožňujícím i vzdálené řízení [34].

2.2 Zhodnocení současného stavu

Z provedené literární rešerše vyplývá, že automatické řízení v procesech kožedělného zpracování kůží, resp. odpadů kožedělného průmyslu, není příliš rozšířené. U většiny literárních zdrojů lze hovořit spíše o využití automatizační techniky, automatizovaných a robotických zařízení v odvětvích druhovýroby zpracovávajících již hotovou vyčinenou useň na další produkty.

Nízká úroveň aplikací měřicích a řídicích systémů v koželužském průmyslu je, jak již bylo zmíněno, dána i problematickým získáváním informací o průběhu technologického procesu vzhledem k agresivnímu a nehomogennímu prostředí a též nedostatkem kvantitativních modelů umožňujících použití některých moderních metod řízení.

Řada kroků v procesu výroby usní se již dlouhodobě zakládá na zkušenostech. Rozbor fyzikálně-chemických dějů, které probíhají uvnitř i na povrchu kůže, je podstatný pro optimalizaci průběhu technologických procesů a je nezbytný pro jejich řízení. Pro potřeby optimalizace těchto dějů je proto vhodné začít od jejich matematicko-fyzikálního modelování. To je také náplní kapitol Výrobní soustava a Model hydrolyzačního procesu kolagenní bílkoviny z koželužských odpadů v této práci.

3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

1. Identifikace výrobní soustavy jako nedílná součást aplikace využití moderních metod automatického řízení technologických procesů.
2. Provedení simulačních výpočtů s cílem určení klíčových míst vybraných dílčích operací s ohledem na recyklační postupy.
3. Konkrétní návrh metody experimentální identifikace uvedených dílčích operací, stanovení experimentální metodiky sledování kinetiky hydrolyzačního procesu a sestavení a simulační ověření jeho matematického modelu.
4. Provedení optimalizačních výpočtů s ohledem na stanovení cílových ekonomických funkcí ve spojitosti s určením minim hlavních provozních nákladů na základě experimentálně stanovených kinetických parametrů dílčích operací.
5. Diskuse potenciálního nebezpečí možné přítomnosti sloučenin šestimocného chromu v koženém zboží.
6. Navržení pravidla bezpečného ošetřování produktů kožedělného průmyslu na základě předchozího bodu.
7. Zhodnocení použití Ramanovy spektroskopie jako inovativní metody při posuzování valence chromu přítomného v produktech kožedělného průmyslu.
8. Kritické hodnocení dosažených výsledků s ohledem na závěry pro vědu a průmyslovou praxi.

4. ZVOLENÉ METODY ŘEŠENÍ

4.1 Matematické modelování

Matematické modelování získává v posledních letech velký význam pro analýzu a predikci chování procesů a jevů v oborech přírodních, technických, průmyslových, ale i ekonomických či sociálních. Jedná se o možnost převedení obrazu reálného světa do matematického popisu, což umožňuje pomocí metod analýzy proniknout do jeho podstaty a získat tak užitečné informace o studovaném problému. S využitím matematických prostředků a informačních technologií lze vytvářet postupy, které vedou k hlubšímu a důkladnějšímu pochopení a ovlivňování reálných procesů, jevů a principů a připravovat tak cestu pro lepší návrh nebo řízení modelovaného systému.

Matematické modelování je účinným nástrojem pro optimalizaci dílčích procesů nejen v koželužském zpracování surové kůže na useň. Tvorba modelu je odborná činnost vyžadující kooperaci několika vědních disciplín, počínaje chemickou stránkou průběhu koželužských procesů, uplatňováním fyzikálních principů vyjádřených matematickými metodami až po matematicko-fyzikální modelování na základě experimentálně získaných údajů, v neposlední řadě i detailní znalost průmyslových procesů včetně komplexních výrobních systémů. Důležitá je také znalost příslušných legislativních předpisů a norem, které nastavují realizační podmínky pro zaváděnou technologii.

K velkému rozmachu matematického modelování přispěl výrazný rozvoj výpočetní techniky, který lze datovat do 70. let minulého století. Číslicové počítače umožnily řešit složité systémy nelineárních rovnic. Analogové počítače používané do té doby měly značně omezené možnosti. Matematické rovnice představující model systému bylo většinou možné řešit pouze v linearizovaném okolí pracovního bodu. Bylo nesnadné zaručit opakovatelnost simulačních výpočtů. Potřeba řešit soustavy nelineárních rovnic byla přitom pro matematické modelování výrobních systémů a také pro analýzu a syntézu regulačních systémů v rámci projektování a jejich realizace nezbytné. [35]

4.1.1 Přímé a nepřímé modelování

Racionalizace spočívá v optimalizaci současně probíhajících procesů, zařízení, technologií, nebo v návrhu nových technologií pracujících zpravidla na jiném, ekonomicky výhodnějším principu. Smysluplné je vycházet z již existujících poznatků, které jsou výsledkem dlouholeté praxe a přistoupit k nim inovativním, racionálním způsobem, přičemž je nutné efektivně posoudit zamýšlené změny, případně návrhy nových technologií. [36]

Teoretické nástroje zpracovatelského inženýrství mohou účinně přispět k rozvoji a poznání zpracovatelských procesů přírodních polymerů v kožedělném průmyslu a dosáhnout tak žádoucího cíle – ekonomicky efektivnější a jakostnější výroby s důrazem na ochranu životního

a pracovního prostředí. U řady procesů probíhajících v kožedělném průmyslu není znám přesný mechanismus daného zpracovatelského děje a je potřeba provést modelování a simulaci daného procesu, např. v laboratorních podmínkách. Jednou z elementárních otázek je jak model zvolit. Model přímý nebo nepřímý?

V případě přímého modelování [36] se využívá experimentální postup tak, aby bez matematické analýzy fyzikálně-chemických pochodů byla získána přímá odpověď na to, jak se bude chovat provozní zařízení. Experiment je vhodné vést takovým způsobem, aby byl vztah mezi laboratorním a poloprovozním procesem co nejvíce bezprostřední, a aby návrh režimu provozního zařízení nevyžadoval vysokou abstrakci.

Princip nepřímého modelování [36] spočívá v nalezení matematických modelů, které umožňují popsat zpracovatelský proces nebo zařízení na základě vlastností elementárních dějů, tj. fyzikálně-chemických pochodů vyjádřených matematickými metodami, transportních jevů, sorpčních procesů, atd. Postup vychází z dat nezávislých na použitém experimentálním zařízení a jeho režimu.

Přímé modelování tedy zahrnuje mnohaletou zkušenost s důrazem na dobře vedený experiment. Na druhé straně u nepřímého modelování lze na základě matematického modelu vycházejícího ze studia a rozboru elementárních kroků nalézt způsob, jak navrhnout provozní zařízení bez experimentu s využitím elementárních dat.

Proti přímé metodě hovoří argumenty ekonomické, časové i experimentální náročnosti a též obtížnost přiblížení provozních podmínek podmínkám laboratorním natož jejich úplné identity. Účelný není ani přístup ryze nepřímý, protože při návrhu zařízení v kožedělném průmyslu není pravděpodobné, že by bylo možné se obejít bez experimentu. Údaje o zpracovatelském procesu je možno získat pouze experimentálně. Účelem modelování, má-li být v praxi úspěšné, je provedení experimentů tak, aby se mohlo provést jejich exaktní vyhodnocení a následně vypracovat návrh projektu pro určité zařízení. Hlavní výhodou nepřímého modelování je skutečnost, že pro získání experimentálních dat lze v mnoha případech použít aparaturu umožňující přesné měření, ovšem bez zvláštní potřeby na ni klást požadavky související s vlastnostmi provozního zařízení. Tzn., není nutné podřizovat metodiku výzkumu typu provozního zařízení, které se teprve během výzkumu ukáže jako nejvhodnější. [36]

5. VÝROBNÍ SOUSTAVA

Účelem výrobní soustavy je získat hydrolyzát kolagenní bílkoviny z odpadních chromitých postružin, který je cenným a dále prakticky v mnoha směrech použitelným produktem hydrolyzačního zpracování kožedělných odpadů. Základním technologickým dějem zde uplatněným je vlastní dechromace - hydrolýza kolagenu, tedy štípnání silných koordinačních vazeb chromu a proteinu. Při hydrolýze přechází kolagenní protein z postružin do roztoku, v chromitém koláči zůstane část nerozpuštěného proteinu (cca 20 %) a rozpuštěná část se podílí na výstupním produktu.

V této kapitole je popsána soustava pro výrobu kolagenních hydrolyzátů i proces dechromace kožedělných odpadů v ní probíhající. Jednotlivé podkapitoly vedou k tvorbě modelu hlavních provozních nákladů, ze kterého vychází optimalizace výroby výstupního hydrolyzátu, resp. zjištění optimálního času reakce v reaktoru. Uvedený model je uvažován pro případ vsádkového reaktoru. Dílčí výpočty a vyjádření modelu jsou založeny na bilančních rovnicích zahrnujících bilance hmotnosti a sušiny jednotlivých substancí v různých částech procesu výroby. V závěru kapitoly je uvedeno matematické modelování cílové funkce hlavních provozních nákladů a též modelování výtěžnosti hydrolyzátů v souvislosti s různými parametry vstupních materiálů.

5.1 Proces dechromace kožedělných odpadů

V technologických procesech dechromace je významně zastoupena hydrolýza. Hydrolýzu kolagenních materiálů v alkalickém nebo kyselém prostředí využívá i komplexní proces dechromace odpadů kožedělného průmyslu. V těchto případech dochází ke ztekucení jedné ze složek, tj. proteinu.

Zjednodušeně lze proces zpracování chrom obsahujících odpadních materiálů rozdělit do následujících fází viz. Obr. 1.



Obr. 1 Hydrolyzační proces zpracování kožedělných odpadů

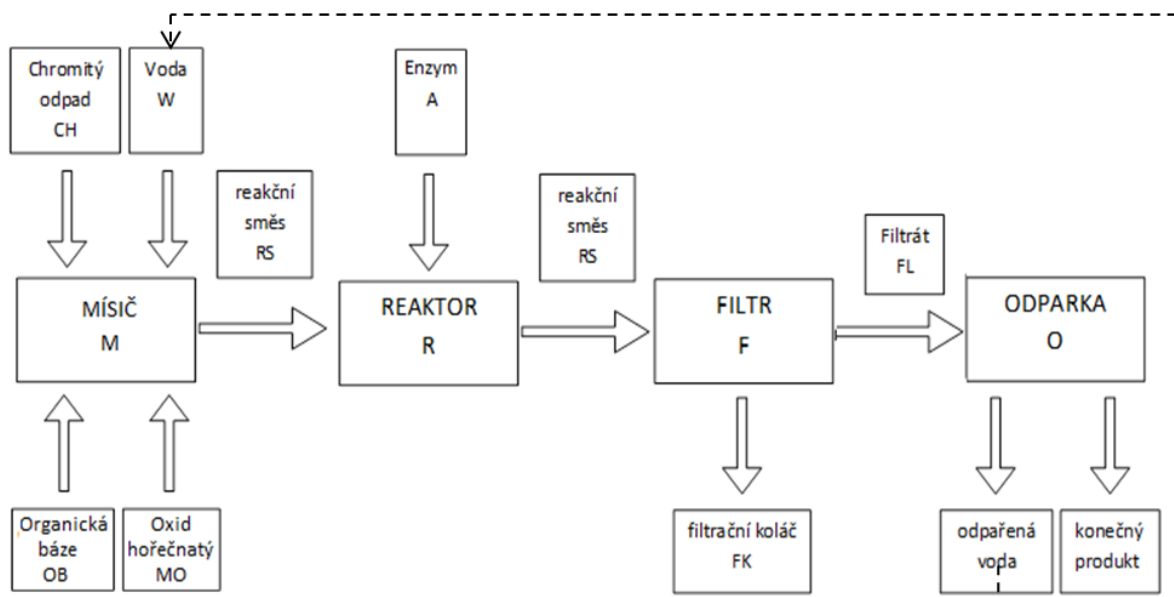
Při dechromaci kožedělného odpadního materiálu probíhá ztekucení kolagenu, který je odseparován od chromitého kalu. Z chromitého kalu je možno po revitalizaci získat soli trojmocného chromu pro znovupoužití v kožedělném průmyslu [37]. Tato fáze byla již dříve úspěšně řešena na našem pracovišti a technologie tohoto procesu realizována v laboratorních podmínkách včetně automatického řízení nejdůležitějších částí procesu, jak je uvedeno v kapitole 2.

V první fázi lze získat vysoce kvalitní želatinu, kterou je možno využít např. v potravinářském, farmaceutickém průmyslu či kosmetice. Kvalitní želatina je ceněna i z hlediska ekonomického. V druhé fázi se nerozložený zbytkový protein v chromitém kalu podrobí působení enzymů v alkalickém prostředí. Enzymovou hydrolyzou vznikne enzymový hydrolyzát s nižší molární hmotností oproti želatině. Pro účely aplikace hydrolyzátů v zemědělství, např. jako biostimulátorů, je třeba docílit ještě nižší molární hmotnosti, které nelze dosáhnout pomocí enzymů. Z tohoto důvodu je nutné použít kyselou hydrolyzu enzymového hydrolyzáta.

5.2 Popis výrobní soustavy

Výrobní soustava pro produkci hydrolyzáta je tvořena čtyřmi hlavními prvky: mísičem, reaktorem, filtrem a odparkou. Schéma soustavy uvedeno na Obr. 2.

V mísiči vzniká reakční směs smícháním chromitých postružin, vody, oxidu hořečnatého s organickou bází - cyklohexylaminem. Z předchozích zkušeností je poměr objemu dávkované vody k objemu postružin 5:1 (námokové číslo $N_a = 5$) [21]. Množství organické báze i MgO tvoří 3% hmotnosti chromitých



Obr. 2 Schéma výrobní soustavy

postružin. Reakční směs je převedena do reaktoru, kde dochází k rozkladu proteinu obsaženého v postružinách. Pro efektivní rozklad proteinu je do reakční směsi přidán proteolytický enzym Alcalase, který ovlivňuje reakční rychlost reakce. Předpokládáme (v souladu s dříve provedenými experimenty), že hydrolyza probíhá podle kinetiky 1. řádu. Jakmile je dosaženo požadovaného stupně hydrolyzy, horká heterogenní směs se zfiltruje. Vzniká filtrát, který je dále převeden do odparky, a filtrační koláč. V odparce dochází ke zvýšení koncentrace hydrolyzované látky. Předností technologie uvedeného hydrolytického zpracování kožedělných odpadů spočívá i v možnosti dechromovat odpadní vodu pro znovupoužití, získat tak uzavřený technologický proces.

V případě dvoustupňového postupu technologie se pokračuje enzymovou hydrolyzou filtračního koláče, který se přemístí do hydrolyzačního reaktoru, zkontroluje se pH, případně se upraví. Směs se zahřeje na požadovanou teplotu, tj. 70°C a po uplynutí jedné hodiny se přidá proteolytický enzym. Další postup je obdobný jako v prvním stupni. Pokud chceme nadále snižovat molární hmotnost (zejména pro účely zemědělských aplikací), je nutné provést kyselou hydrolyzu, např. kyselinou fosforečnou, příp. dusičnou.

5.3 Klíčová místa výrobní soustavy

Nutnou podmínkou implementace nových technologií je v současné době i podmínka ekonomické výhodnosti. Modelování optima hlavních provozních nákladů je tak nezbytnou součástí pro úspěšnou recyklaci odpadního kolagenního materiálu pro další účelné využití. Řešení optimalizace provozních nákladů umožňuje zjistit optimální reakční dobu hydrolyzy nutnou pro dosažení efektivního průběhu dechromačního procesu a získání hydrolyzátů s požadovanými vlastnostmi. Optimální reakční čas vyplývá z uvážení hlavních provozních nákladů na provoz elektromotoru míchadla reaktoru, požadovanou koncentraci produktu a na tepelné ztráty.

Koncentrace produktu souvisí s provozem odparky, která je nejnákladnějším členem výrobní soustavy. Dalším klíčovým místem je filtrace. Pro zpracování filtračního koláče lze za cílovou funkci uvážít vyjádření doby, po kterou je nutné filtrační koláč stlačovat.

Pro výrobu hydrolyzátu je důležitou částí právě reaktor. V disertační práci je pozornost věnována právě této části výrobní soustavy. Na následujících stranách je pro optimalizaci uvažován vsádkový reaktor s dokonalým mícháním.

5.4 Bilanční rovnice výrobní soustavy

Fyzikálně-chemické děje probíhající v reaktoru lze společně s dalšími vztahy popsat na základě bilancí hmotnosti m a hmotového zlomku sušiny a . V této podkapitole jsou uvedeny zmíněné bilance jak pro jednotlivé části výrobní

soustavy, tak i kombinace těchto částí. Indexy používané v práci pro jednotlivé suroviny a meziproducty jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1 Indexy surovin a meziproductů při výrobě hydrolyzátů

Index	Příslušná látka
<i>CH</i>	Chromité postružiny
<i>RS</i>	Reakční směs
<i>OB</i>	Organické báze
<i>MgO</i>	Oxid hořečnatý
<i>F</i>	Filtrát
<i>FK</i>	Filtrační koláč
<i>D</i>	Produkt – hydrolyzát
<i>V</i>	Voda – vstup
<i>W</i>	Voda - výstup

Bilance reaktoru

Hmotnostní bilance v reaktoru

$$m_{RS} = m_{CH} + m_V + m_{OB} + m_{MgO} \quad (5.1)$$

Bilance sušiny v reaktoru

$$m_{RS}a_{RS} = m_{CH}a_{CH} + m_{MgO} \quad (5.2)$$

Bilance filtru

Hmotnostní bilance filtru (5.3)

$$m_{RS} = m_F + m_{FK}$$

Bilance sušiny ve filtru

$$m_{RS}a_{RS} = m_Fa_F + m_{FK}a_{FK} \quad (5.4)$$

Bilance odparky

Hmotnostní bilance odparky

$$m_F = m_D + m_W \quad (5.5)$$

Bilance sušiny ve filtru

$$m_F a_F = m_D a_D \quad (5.6)$$

Bilance reaktoru a filtru

Hmotnostní bilance reaktoru a filtru

$$m_{CH} + m_V + m_{OB} + m_{MgO} = m_{FK} + m_F \quad (5.7)$$

Bilance sušiny v reaktoru a filtru

$$m_{CH} a_{CH} + m_{MgO} = m_{FK} a_{FK} + m_F a_F \quad (5.8)$$

Bilance filtru a odparky

Hmotnostní bilance filtru a odparky

$$m_{RS} = m_{FK} + m_D + m_W \quad (5.9)$$

Bilance sušiny ve filtru a odparce

$$m_{RS} a_{RS} = m_{FK} a_{FK} + m_D a_D \quad (5.10)$$

Bilance celé soustavy, tj. reaktoru, filtru a odparky

Hmotnostní bilance celé soustavy

$$m_{CH} + m_V + m_{OB} + m_{MgO} = m_{FK} + m_D + m_W \quad (5.11)$$

Bilance sušiny v celé soustavě

$$m_{CH} a_{CH} + m_{MgO} = m_{FK} a_{FK} + m_D a_D \quad (5.12)$$

5.5 Hmotnost produktu

Cílem hydrolyzační technologie je získat z odpadního materiálu – chromitých postružin hydrolyzát kolagenní bílkoviny pro další využití. Hmotnost výsledného hydrolyzátu lze vypočítat z bilance reaktoru, filtru a odparky. Z rovnic (5.1) a (5.2) plyne

$$a_{RS} = \frac{m_{CH}a_{CH} + m_{MgO}}{m_{RS}} \quad (5.13)$$

Z rovnice (5.3) plyne

$$m_F = m_{RS} - m_{FK} \quad (5.14)$$

Dosazením (5.14) do (5.4) získáme

$$m_{FK} = \frac{m_{RS}(a_{RS} - a_F)}{a_{FK} - a_F} \quad (5.15)$$

Hmotnost produktu z rovnice (5.10)

$$m_D = \frac{m_{RS}a_{RS} - m_{FK}a_{FK}}{a_D} \quad (5.16)$$

Úpravami z výše uvedených vztahů získáme vyjádření hmotnosti výsledného produktu m_D

$$m_D = \frac{m_{RS}a_F(a_{FK} - a_{RS})}{a_D(a_{FK} - a_F)} \quad (5.17)$$

Tabulka 2 Hodnoty fyzikálních veličin I

Ozn.	Fyzikální veličina	Hodnota
m_{CH}	Hmotnost chromitých postružin	3 [t]
m_V	Hmotnost vody (vstup)	15 [t]
m_{OB}	Hmotnost organické báze	0,09 [t]
m_{MgO}	Hmotnost MgO	0,09 [t]
a_{CH}	Hmotový zlomek sušiny v chromitých postružinách	0,5 [1]
a_{FK}	Hmotový zlomek sušiny filtračního koláče	0,3 [1]
a_F	Hmotový zlomek sušiny filtrátu	0,04 [1]
a_D	Hmotový zlomek sušiny produktu	0,3 [1]

S uvážením hodnot hmotností a hmotových zlomků sušiny v jednotlivých surovinách získáme

$$m_D = 1,99 \text{ t} = 2 \text{ t} \quad (5.18)$$

Z výpočtů vyplývá, že pro stanovené parametry lze s uvážením ideálního procesu (bez ztrát) hydrolyzačním postupem zpracovat na hydrolyzát pro další využití asi dvě třetiny hmotnosti chromitých postružin. Na tomto místě je nutno podotknout, že výtěžek závisí především na kvalitě a parametrech vstupních surovin. V kapitole 5.8 je modelována výtěžnost hydrolyzátů v závislosti na parametrech uvedených v Tabulce 2.

5.6 Model hlavních provozních nákladů

Hlavní provozní náklady na výrobu hydrolyzátu lze vyjádřit funkcí N , kterou tvoří náklady na spotřebu elektrické energie k pohonu míchadla N_E a náklady na požadovanou koncentraci produktu N_P a tepelné ztráty N_Z . Funkce N je uvažována pro případ neprůtočného reaktoru.

$$N = N_E + N_P + N_Z \quad (5.19)$$

Náklady spojené s elektrickou energií vycházejí z množství spotřebované energie, tj. příkonu elektromotoru míchadla P a doby provozu t a též ceny za jednotku elektrické energie K_E .

$$N_E = PtK_E \quad (5.20)$$

Náklady na požadovanou koncentraci produktu jsou dány hmotností odpařené vody m_W , měrným skupenským teplem varu (výparným teplem) vody H a cenou za jednotku tepelné energie K_P .

$$N_P = m_W HK_P \quad (5.21)$$

Náklady na tepelné ztráty lze vyjádřit ze ztrátového tepelného toku \dot{Q}_Z přes teplosměnnou plochu reaktoru S_{celk} do okolí, doby provozu t a ceny za jednotku tepelné energie K_P .

$$N_Z = \dot{Q}_Z t K_P \quad (5.22)$$

kde

$$\dot{Q}_Z = k_Z S_{celk} (T_R - T_A) \quad (5.23)$$

Za cílovou funkci budeme uvažovat funkci n , která odpovídá provozním nákladům na výrobu hydrolyzátu vztaženou na 1 kg produktu s obsahem 30 % sušiny. Funkci n lze psát

$$n = \frac{N}{m_D} = \frac{PtK_E + m_W HK_P + \dot{Q}_Z tK_P}{m_D} \quad (5.24)$$

Pro konkrétní vyjádření funkce n vyjdeme z kinetiky hydrolyzy v reaktoru pro stanovení optimálního času, hmotnostní bilance proteinu v ustáleném stavu a bilance odparky. Za předpokladu, že hydrolyza v reaktoru probíhá podle kinetiky prvního řádu, tj. ze závislosti rychlosti reakce na koncentraci nezreagované bílkoviny, můžeme psát diferenciální rovnici

$$-\frac{da_B}{dt} = ka_B \quad (5.25)$$

kde a_B je hmotový zlomek nerozložené bílkoviny v reakční směsi v reaktoru. Separací proměnných a následnou integrací v mezích $a_B(0) = 0$, $a_B(t) = a_B$

$$-\int_0^{a_B} \frac{1}{a_B} da_B = \int_0^t k dt \quad (5.26)$$

dostaneme

$$a_B = a_P e^{-kt} \quad (5.27)$$

Pro rozloženou část bílkoviny s uvážením platnosti kinetiky prvního řádu platí diferenciální rovnice

$$\frac{da_E}{dt} = k(a_R - a_E) \quad (5.28)$$

kde a_R značí hmotový zlomek rovnovážného stavu bílkoviny ve filtrátu, tj. v nekonečném čase. Separací proměnných a integrací v mezích $a_E(0) = 0$, $a_E(t) = a_E$

$$-\int_0^{a_E} \frac{1}{a_R - a_E} da_E = \int_0^t k dt \quad (5.29)$$

dostaneme vyjádření pro čas t

$$t = -\frac{1}{k} \ln\left(\frac{a_R - a_E}{a_R}\right) \quad (5.30)$$

Hmotový zlomek rovnovážného stavu bílkoviny ve filtrátu a_R se vypočte z hmotnostní bilance v ustáleném stavu, tedy z bilance jednotlivých částí výrobní soustavy. Z rovnice (5.6) platí

$$a_R = \frac{m_D a_D}{m_F} \quad (5.31)$$

S uvážením (5.31), (5.14), (5.16) a hmotnosti filtračního koláče plynoucí z rovnice (5.4)

$$m_{FK} = \frac{m_{RS} a_{RS} - m_F a_F}{a_{FK}} \quad (5.32)$$

dostaneme po algebraických úpravách

$$a_R = \frac{m_D a_D a_{FK}}{m_{RS} a_{FK} - m_{CH} a_{CH} - m_{MgO} + m_D a_D} \quad (5.33)$$

Hodnotu a_R dosadíme do vyjádření pro optimální čas (5.30). Z bilance odparky vyjádříme hmotnost odpařené vody m_W . Z rovnice (5.5) a (5.6) plyne

$$m_W = m_D \left(\frac{a_D}{a_F} - 1 \right) \quad (5.34)$$

Po dosazení (5.30) a (5.34) do (5.24) platí pro funkci n

$$n = \frac{(PK_E + \dot{Q}_Z K_P) \left(-\frac{1}{k} \ln \left(\frac{a_R - a_E}{a_R} \right) \right) + HK_P m_D \left(\frac{a_D}{a_F} - 1 \right)}{m_D} \quad (5.35)$$

Za předpokladu, že hmotový zlomek sušiny ve filtrátu odpovídá podílu rozložené bílkoviny, tzn.

$$a_F = a_E \quad (5.36)$$

pak platí

$$n = -\frac{PK_E + \dot{Q}_Z K_P}{km_D} \ln \left(1 - \frac{a_E}{a_R} \right) + HK_P \left(\frac{a_D}{a_E} - 1 \right) \quad (5.37)$$

Zavedme konstanty

$$\alpha = \frac{PK_E + \dot{Q}_Z K_P}{km_D} \quad (5.38)$$

$$\beta = HK_P \quad (5.39)$$

pak

$$n = \alpha \ln\left(\frac{a_R}{a_R - a_E}\right) + \beta\left(\frac{a_D}{a_F} - 1\right) \quad (5.40)$$

Pro nalezení minima hlavních provozních nákladů n zjistíme extrém této funkce

$$\frac{dn}{da_E} = \alpha \frac{1}{a_R - a_E} - \beta \frac{a_D}{a_E^2} = 0 \quad (5.41)$$

odkud

$$\alpha a_E^2 + \beta a_D a_E - \beta a_D a_R = 0 \quad (5.42)$$

Přípustné (kladné) řešení kvadratické rovnice (5.42) vyjadřuje optimální hmotový zlomek bílkoviny ve filtrátu

$$a_E = \frac{\sqrt{\beta a_D} \sqrt{\beta a_D + 4\alpha a_R} - \beta a_D}{2\alpha} \quad (5.43)$$

Tabulka 3 Hodnoty fyzikálních veličin II

Ozn.	Fyzikální veličina	Hodnota
k	Rychlostní konstanta	$1,7 \cdot 10^{-4} [\text{s}^{-1}]$
K_E	Cena elektrické energie	$4,50 [\text{Kč/kWh}] =$ $1,25 \cdot 10^{-6} [\text{Kč/Ws}]$
K_P	Cena páry	$0,6 \cdot 10^{-6} [\text{Kč/Ws}]$
P	Výkon elektromotoru míchadla	$10^4 [\text{W}]$
H	Měrné skupenské teplo vypařování	$2,257 \cdot 10^6 [\text{J/kg}]$
k_Z	Součinitel prostupu tepla do okolí	$100 [\text{W/m}^2\text{K}]$
S_{celk}	Celková plocha reaktoru	$48 [\text{m}^2]$
T_R	Teplota reakce	$70 [^\circ\text{C}]$
T_A	Teplota okolí	$20 [^\circ\text{C}]$
Na	Námokové číslo	$5 [1]$

Dosazením (5.43) do rovnice (5.30) získáme vyjádření pro optimální čas

$$t = -\frac{1}{k} \ln\left(1 - \frac{\sqrt{\beta a_D} \sqrt{\beta a_D + 4\alpha a_R} - \beta a_D}{2\alpha a_R}\right) \quad (5.44)$$

Po dosazení známých hodnot z Tabulky 2 a Tabulky 3 dostaneme

$$a_R = 0,0403 \quad (5.45)$$

$$a_E = 0,0386 \quad (5.46)$$

$$\alpha = 0,4603 \frac{\text{Kč}}{\text{kg}} \quad (5.47)$$

$$\beta = 1,3542 \frac{\text{Kč}}{\text{kg}} \quad (5.48)$$

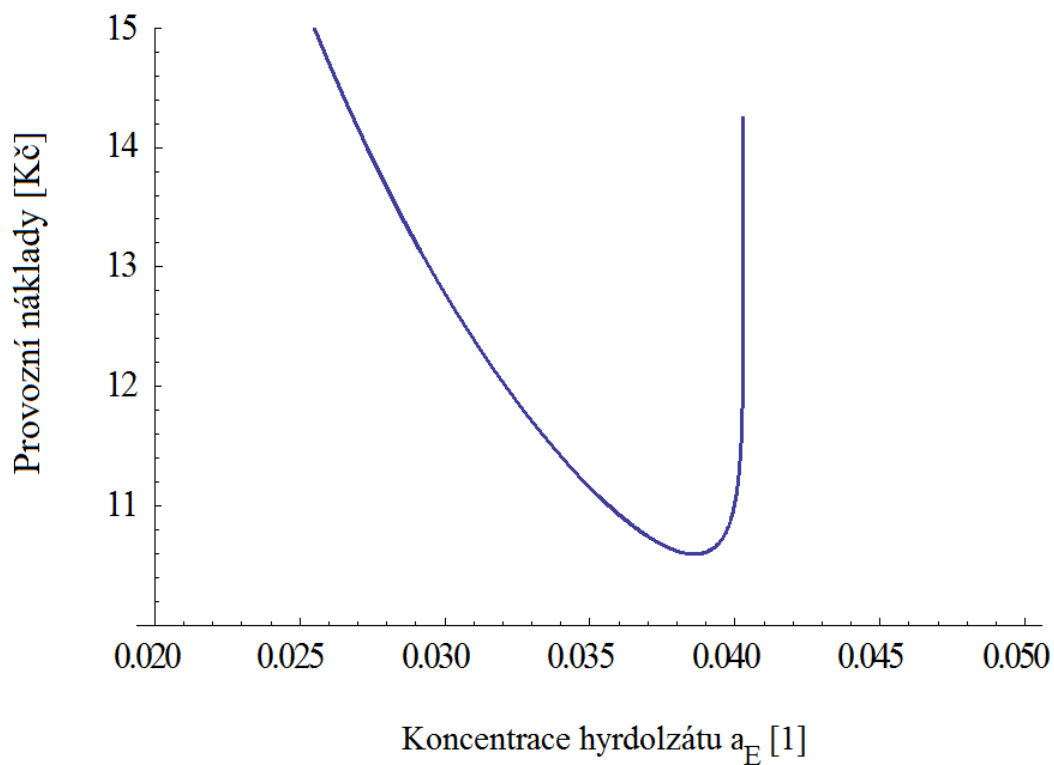
Optimální čas pro průběh reakce získaný z rovnice (5.44) vychází

$$t = 5 \text{ h } 10 \text{ min.} \quad (5.49)$$

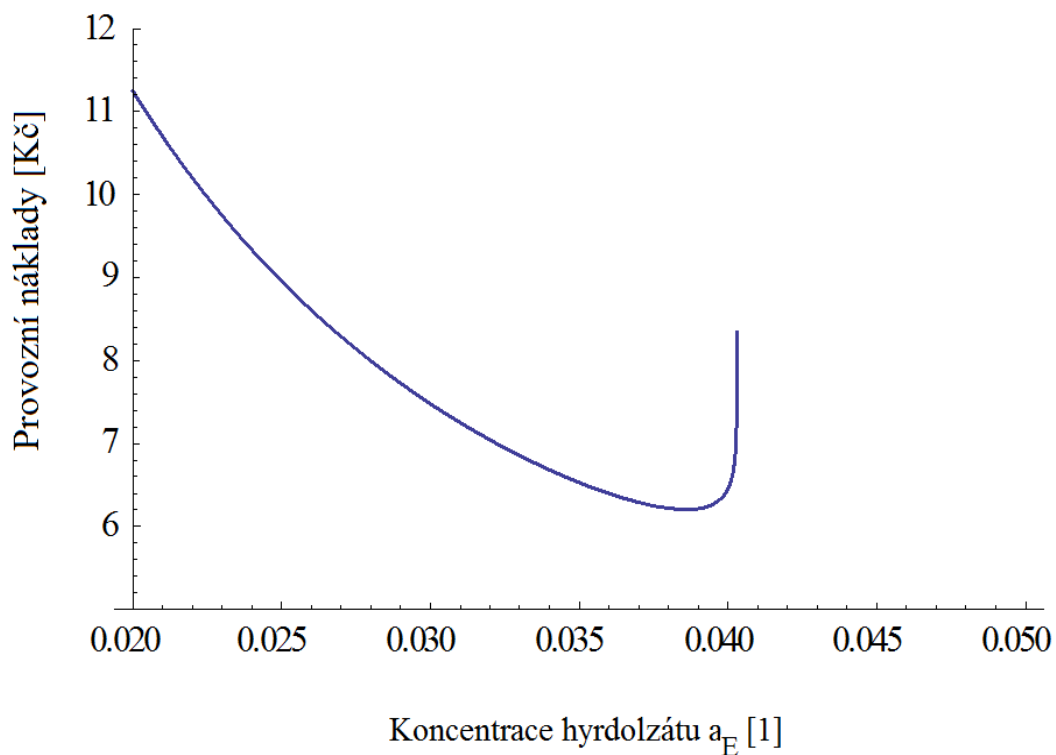
5.7 Modelování hlavních provozních nákladů

Cílová funkce hlavních provozních nákladů byla na základě rovnice (5.40) modelována v softwaru Wolfram Mathematica. Se vzestupným vývojem cen páry i elektrické energie v posledních letech se zvyšuje též cena na produkci jednotkového množství hydrolyzátu. Závislost provozních nákladů na optimální koncentraci rozložené bílkoviny v produktu pro současné ceny (rok 2014) při zpracování množství hmoty řádově v tunách (poloprovozní podmínky) je uvedena v Obr. 3 a pro rok 2004 v Obr. 4. Současná cena vztažená na 1kg hydrolyzátu při optimální a_E vychází na 10,60 Kč (6,20 Kč pro 2004).

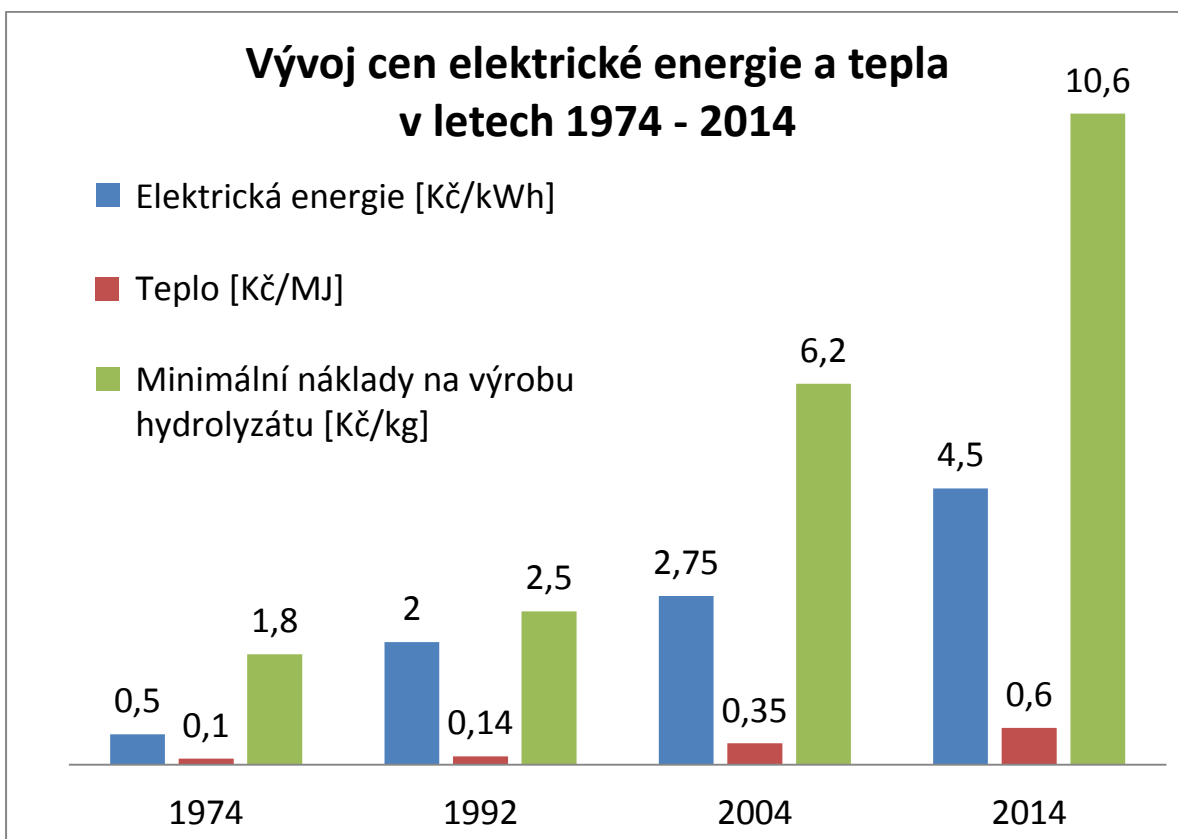
Přehled vývoje cen elektrické energie a tepla v letech 1974 – 2014 [38] je shrnut v Obr. 5. Za posledních 40 let vzrostla cena elektrické energie 9 krát, cena tepla 6 krát. Vzrůst cen energií se na vypočtených hodnotách optimalizovaných nákladů na výrobu hydrolyzátu se v tomto období projevil necelým šestinásobkem ceny. Při uvážení pouze posledního desetiletí je nárůst cen energie, tepla i hydrolyzátu poměrně vyrovnaný, odpovídá cca 1,7 násobku. V současné době je na trhu dostupná řada prostředků na výživu a podporu kloubního aparátu (kolagenní hydrolyzát) prodávaná od cca 250-300 Kč/kg.



Obr. 3 Závislost hlavních provozních nákladů na koncentraci hydrolyzátu (údaje pro rok 2014)



Obr. 4 Závislost hlavních provozních nákladů na optimální koncentraci hydrolyzátu (údaje pro rok 2004)



Obr. 5 Vývoj cen elektrické energie a tepla v letech 1974 – 2014 [38]

5.8 Výtěžnost hydrolyzátů

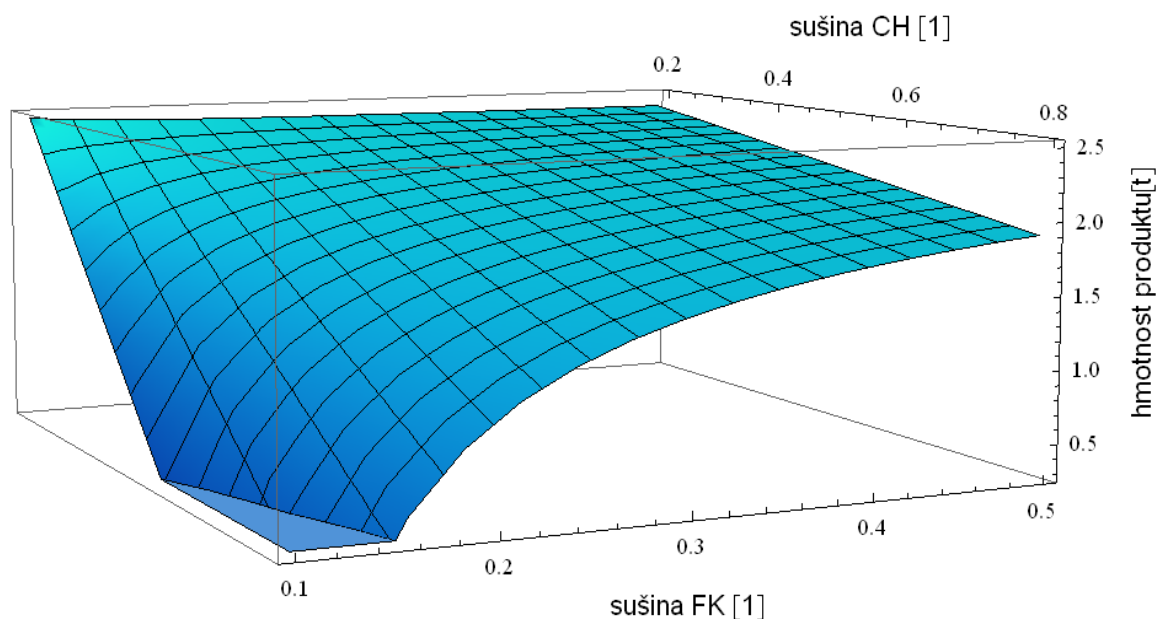
Výtěžnost hydrolyzátů úzce souvisí s parametry vstupních materiálů, ale i meziproductů ve výrobním procesu. Simulační výpočet pro výtěžnost hydrolyzátů vychází z bilancí pro celou výrobní soustavu i jejích částí uvedených v rovnicích (5.6), (5.7), (5.11) a (5.12) a je řešen pro konkrétní hodnoty, které jsou uvedeny v Tabulce 3. Pro hmotové zlomky sušin v jednotlivých surovinách jsou pro simulační výpočty uvažovány hodnoty pokrývající rozsah s vyšší pravděpodobností jejich dosažení při procesu hydrolýzy. Tyto rozsahy a veličiny uvažované jako neznámé pro simulační výpočet jsou uvedeny v Tabulce 4.

Na základě řešení výše uvedených rovnic jsem pro zadaná vstupní data vytvořila v programovém prostředí Wolfram Mathematica 9 program pro výpočet závislosti hmotnosti na sušině chromitého odpadu a sušině filtračního koláče (Obr. 6), hmotnosti produktu na sušině chromitého odpadu a spotřebě vody (Obr. 7), hmotnosti produktu na sušině filtračního koláče a spotřebě vod pro tři konkrétní hodnoty sušiny v chromitých postružinách v rozmezí 0,2 – 0,8 (Obr. 8-11).

Tabulka 4 Veličiny a vstupní data pro simulační výpočet

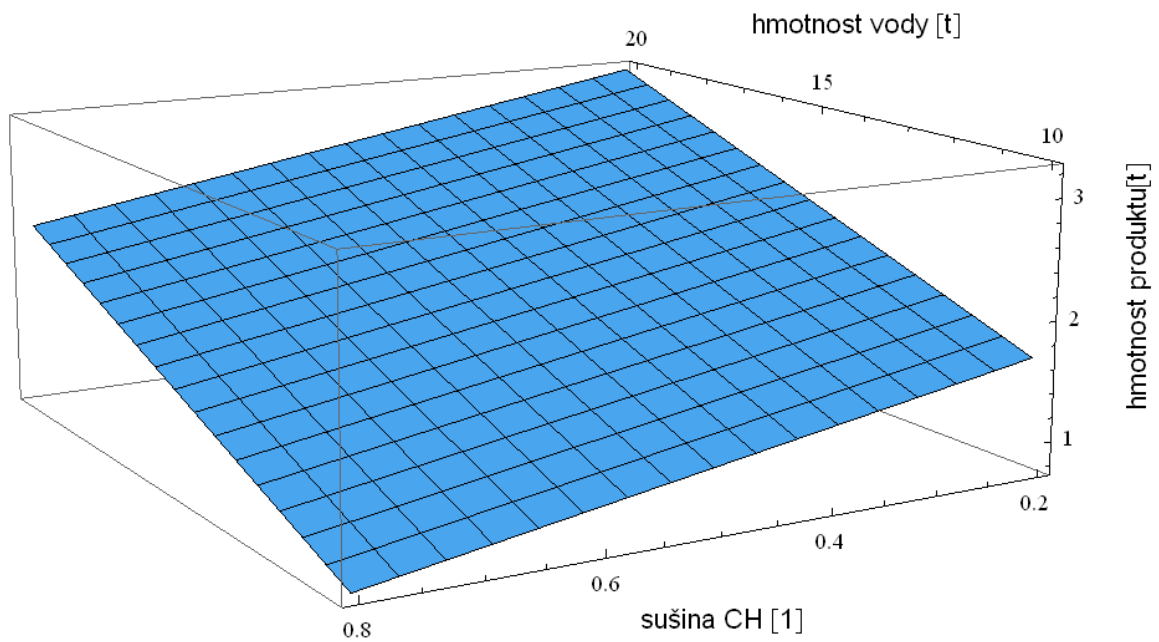
Ozn.	Fyzikální veličina	Hodnota
m_{FK}	Hmotnost filtračního koláče	x_1 [t]
m_D	Hmotnost produktu	x_2 [t]
m_W	Hmotnost vody (odpadní surovina)	x_3 [t]
m_F	Hmotnost filtrátu	x_4 [t]
a_{CH}	Hmotový zlomek sušiny v chromitých postružinách	0,2 – 0,8 [1]
a_{FK}	Hmotový zlomek sušiny filtračního koláče	0,1 – 0,5 [1]
a_F	Hmotový zlomek sušiny filtrátu	0,02 – 0,04 [1]
a_D	Hmotový zlomek sušiny produktu	0,3 [1]

Množství sušiny ve filtračním koláči závisí na době filtrace a spotřebě tlakové energie. Z výsledků uvedených na Obr. 6 je zřejmé, že od dosažení cca 30 % sušiny ve filtračním koláči není efektivní ve filtraci pokračovat, proces dále nemá podstatný vliv na výtěžnost produktu, prodlužuje se čas i spotřeba energie.



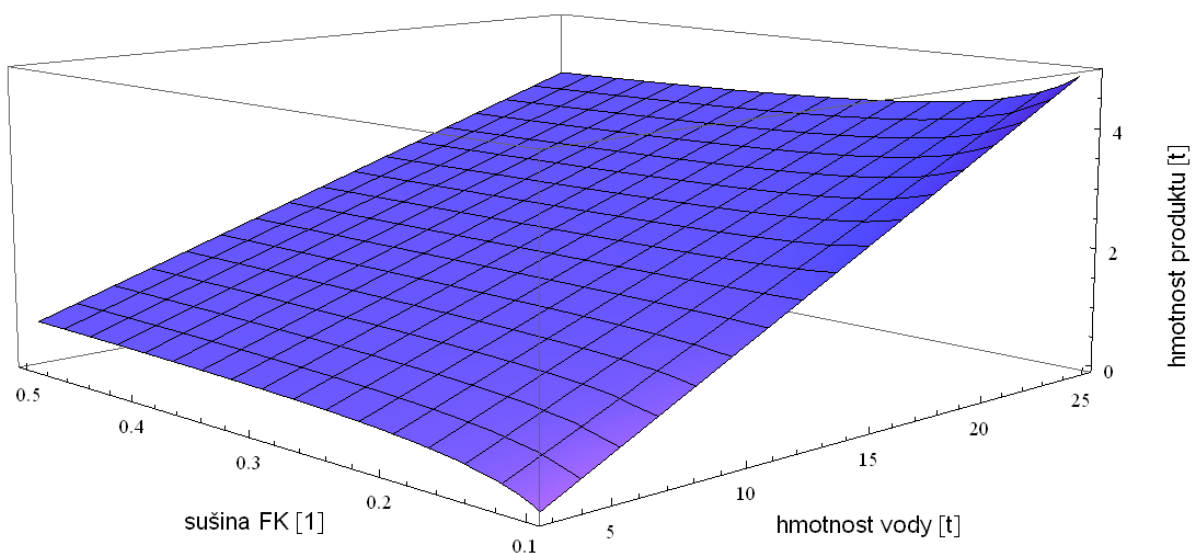
Obr. 6 Závislost hmotnosti produktu na sušině chromitého odpadu a sušině filtračního koláče

Postružiny použité pro výrobu hydrolyzátu mohou mít různý podíl sušiny, který závisí např. na době a podmínkách jejich skladování. Pro zachování výtěžnosti hydrolyzátu je třeba se zvětšujícím se obsahem sušiny v postružinách přidat do reakční směsi větší množství vody. Tuto závislost ilustruje Obr. 7.

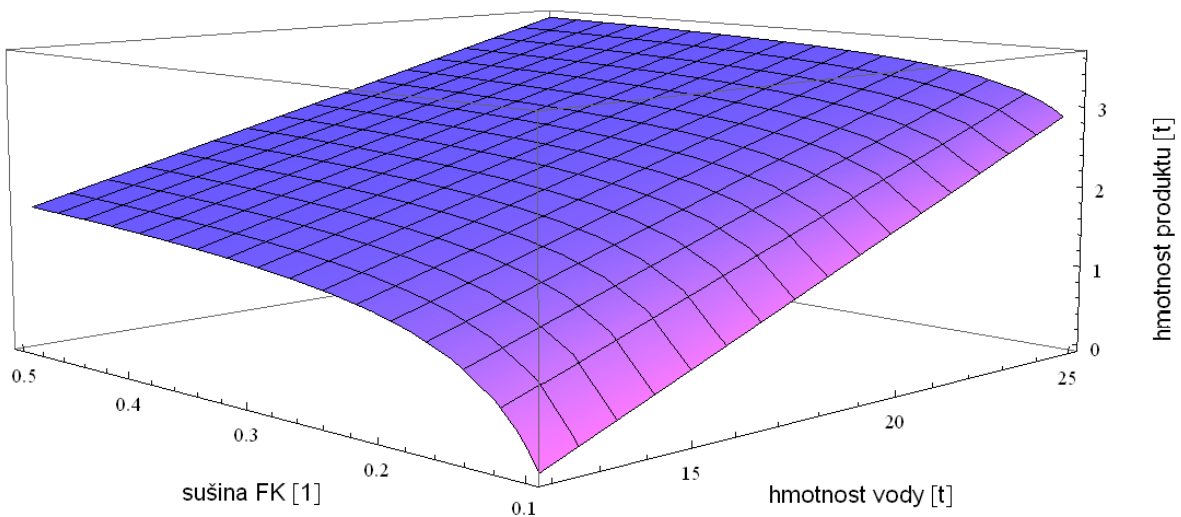


Obr. 7 Závislost hmotnosti produktu na sušině chromitého odpadu a spotřebě vody pro $a_{FK} = 0,3$

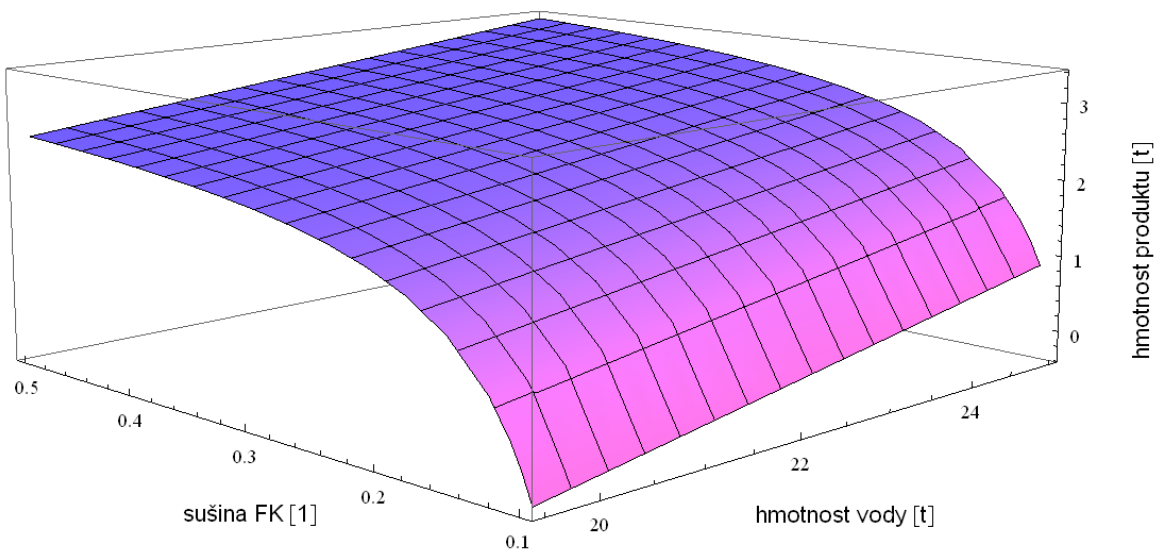
Vývoj hmotnosti produktu v závislosti na sušině filtračního koláče a na množství spotřebované vody je pro hodnoty sušiny v chromitých postružinách 0,2, 0,5 a 0,8 znázorněn na Obr. 8 – Obr. 10. Na Obr. 11 jsou souhrnně ukázány tyto tři závislosti. Z tohoto grafu jsou též zřetelná minimální množství vody potřebné pro produkci výsledného hydrolyzátu. S nárůstem sušiny v postružinách se minimální množství vody pro vytvoření reakční směsi zvyšuje, což koresponduje i s grafem na Obr. 7.



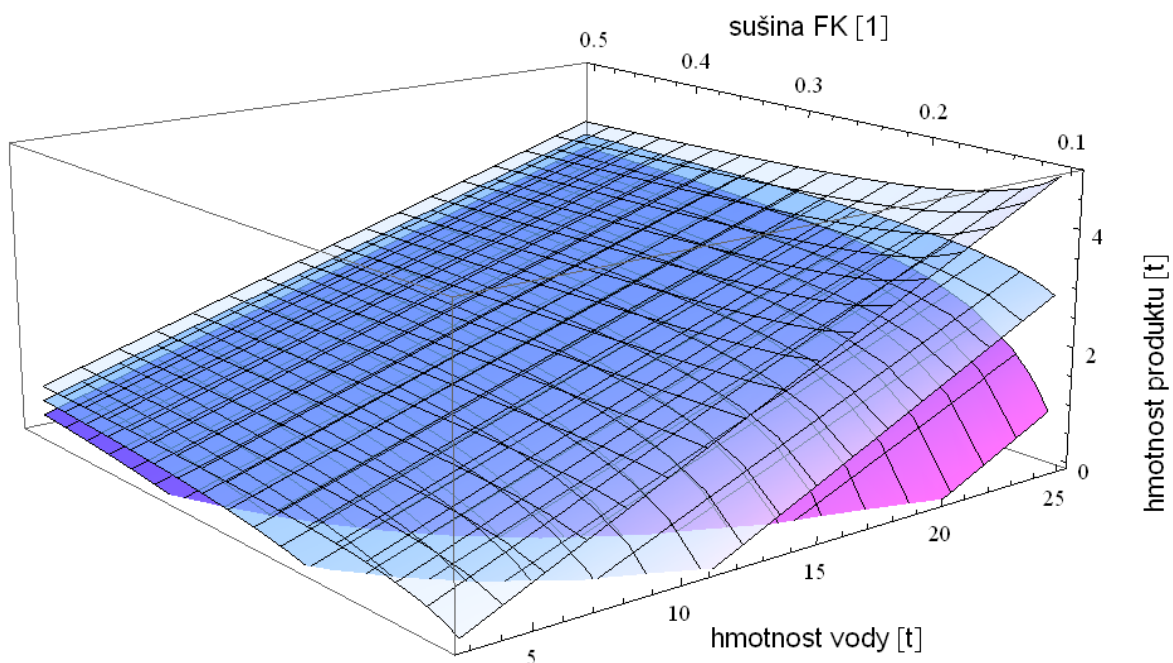
Obr. 8 Závislost hmotnosti produktu na sušině filtračního koláče a spotřebě vody, pro $a_{CH} = 0,2$



Obr. 9 Závislost hmotnosti produktu na sušině filtračního koláče a spotřebě vody, pro $a_{CH} = 0,5$



Obr. 10 Závislost hmotnosti produktu na sušině filtračního koláče a spotřebě vody, pro $a_{CH} = 0,8$



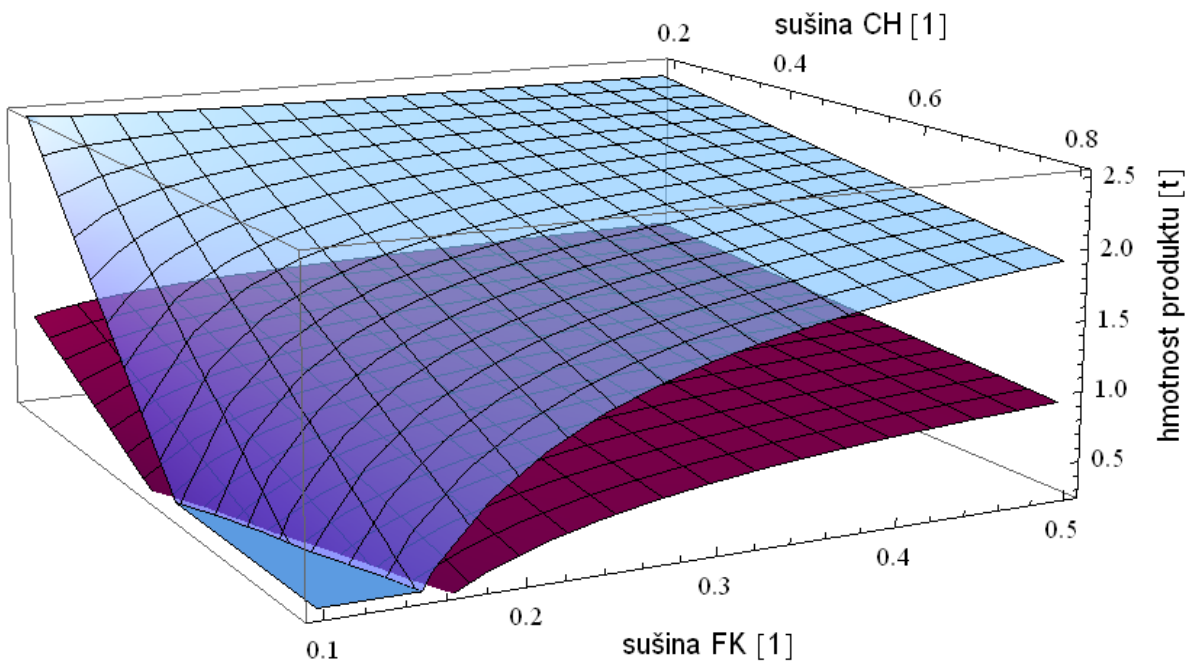
Obr. 11 Závislost hmotnosti produktu na sušině filtračního koláče a spotřebě vody, pro $a_{CH} = 0,2$ (horní), 0,5(střední), 0,8 (dolní) graf.

5.8.1 Experimentální data

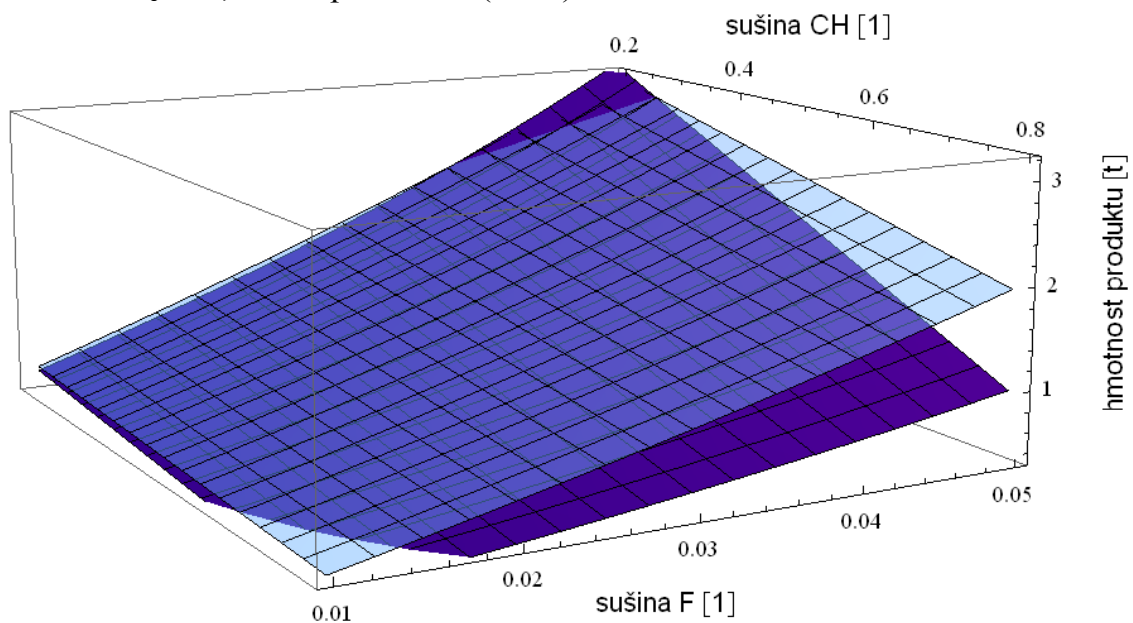
Data získaná po experimentálním provedení alkalické hydrolyzy postružin v laboratorních podmínkách jsou uvedena v Tabulce 5. Experiment zahrnoval fázi hydrolyzy ve vsádkovém reaktoru a následnou fázi filtrace. Po proběhnutí alkalizace byla po dobu 1 hodiny postupně zahřívána směs postružin, vody

Tabulka 5 Hydrolyza postružin - experimentální data

	Hmotnost [kg]	Sušina [1]	Cr celkový [g/kg sušiny]
Experiment I			
postružiny	3,00	0,367	33,742
voda	15,00	0	-
filtrační koláč	6,04	0,176	0,666
filtrát	10,10	0,013	33,137
Experiment II			
postružiny	2,00	0,639	33,700
voda	10,00	0	-
filtrační koláč	6,12	0,178	0,002
filtrát	4,98	0,020	44,450



Obr. 12 Závislost hmotnosti produktu na sušině chromitého odpadu a sušině filtračního koláče pro $a_F = 0,04$ z matematického modelu (horní) a $a_F = 0,02$ z experimentu (dolní)



Obr. 13 Závislost hmotnosti produktu na sušině chromitého odpadu a spotřebě vody pro $a_{FK} = 0,3$ z matematického modelu (horní) a $a_{FK} = 0,18$ z experimentu (dolní)

a MgO na teplotu 70 °C. Po kontrole pH (8-9) a přidání enzymu Alcalase byla reakční směs po dobu 4 hodin hydrolyzována. Po ukončení hydrolýzy byla směs filtrována přes tkaninový filtr. Vzhledem k tomu, že se jedná o reálný reaktor,

který není ideálně izolovaný, je výtěžnost filtrátu kvůli ztrátám energie nižší. V bilančních rovnicích se ztráty neprojevují, nicméně obsah vody ovlivní sušinu a též množství jednotlivých látek.

V provedených experimentech se ztráty energie projevují na rozdílu hmotnosti vstupních a výstupních látek ve výši 10,6 % a 7,5 %. Úbytek hmotnosti je dán především odparem vody. Hmotnosti filtrátu bez uvážení ztrát vypočtené z hmotnostní bilance vycházejí $m_F = 11,96$ kg pro experiment I a $m_F = 5,88$ kg pro experiment II. Tyto tepelné ztráty vztažené na množství získaného filtrátu činí v obou případech rozdíl asi 15 %.

Množství a sušina filtrátu souvisejí přímo podle rovnic (5.5) a (5.6) s množstvím výsledného produktu o požadované sušině. Na Obr. 12 jsou uvedeny závislosti hmotnosti produktu na sušině chromitého odpadu a sušině filtračního koláče pro hodnotu sušiny filtrátu použitou k modelování $a_F = 0,04$ a pro hodnotu z experimentu $a_F = 0,02$. Obdobně Obr. 13 ilustruje závislosti hmotnosti produktu na sušině chromitého odpadu a sušině filtrátu pro hodnotu sušiny filtračního koláče použitou k modelování $a_{FK} = 0,3$ a pro hodnotu z experimentu $a_F = 0,18$.

6. MODEL HYDROLYZAČNÍHO PROCESU KOLAGENNÍ BÍLKOVINY Z KOŽELUŽSKÝCH ODPADŮ

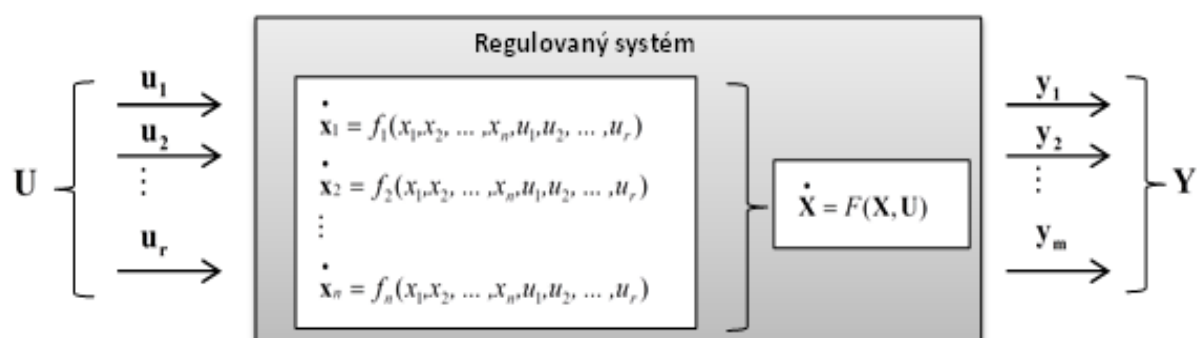
Popis procesu alkalické hydrolyzy kolagenní bílkoviny je založen na linearizovaném stavovém matematickém modelu. V této kapitole je uvedena stručná teorie linearizace dynamického modelu vedoucího k vyjádření přenosové funkce, resp. matice přenosu. Ta pak slouží k potřebám simulace modelu. Stěžejní částí je prezentace vytvořeného matematicko-fyzikálního modelu, který je založen na hmotových a entalpických bilancích vycházejících z popisu fyzikálních procesů odehrávajících se reaktoru jak pro hydrolyzovanou substanci, tak pro teplotné medium. V popisovaném procesu je pro matematicko-fyzikální modelování uvažován průtočný reaktor s dokonalým mícháním, který je vyhříván sytou parou a je izolován od okolí. Volba průtočného reaktoru souvisí s rozšířením uplatnění pro kontinuální výrobu hydrolyzátu.

Na základě modelu získaného po převedení do bezrozměrného tvaru je provedena simulace v programovém prostředí Matlab Simulink a získané průběhy přechodových charakteristik jsou diskutovány na základě fyzikálního rozboru uplatňujících se procesů. Uvedeno je též ověření modelu z hlediska chemické podstaty hydrolyzační reakce.

V závěru kapitoly je věnována pozornost modelování průběhu teploty v průtočném reaktoru v závislosti na teplotě okolí.

6.1 Stavový model

Popis procesu alkalické hydrolyzy vychází z linearizovaného stavového matematického modelu. Stavový model dynamického systému je znázorněn na Obr. 14.



Obr. 14 Stavový model systému

Obecně je dynamický systém popsán rovnicemi

$$\dot{X} = F(X, U) \quad (6.1)$$

$$Y = G(X, U) \quad (6.2)$$

kde: $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ je vektor stavových veličin,

$U = (u_1, u_2, \dots, u_r)$ vektor vstupních veličin,

$Y = (y_1, y_2, \dots, y_m)$ vektor výstupních veličin,

$F = (f_1, f_2, \dots, f_n)$ a $G = (g_1, g_2, \dots, g_m)$ jsou vektorové funkce,

\dot{X} je časová derivace vektoru stavových veličin

$$\dot{X} = \frac{dX}{dt} \quad (6.3)$$

Linearizace a linearizovaný model

Linearizovaný model získáme zavedením odchylek vstupních a stavových veličin od jejich stacionárních (žádoucích) stavů a následnou linearizací pomocí Taylorova rozvoje

$$\Delta X = X - X^0 \quad (6.4)$$

$$\Delta U = U - U^0 \quad (6.5)$$

X^0 a U^0 jsou hodnoty stacionárních stavů, jejich časová derivace je tedy rovna nule (6.6).

$$\dot{\Delta X}^0 = \Delta F(X^0, U^0) = 0 \quad (6.6)$$

Spojité lineární systém je popsán stavovou rovnicí (6.7) a rovnicí výstupu (6.8) [39]

$$\Delta \dot{X} = \mathbf{A}\Delta X + \mathbf{B}\Delta U \quad (6.7)$$

$$\Delta Y = \mathbf{C}\Delta X + \mathbf{D}\Delta U \quad (6.8)$$

kde: \mathbf{A} je stavová matice vnitřních vazeb, tj. matice systému, $\dim \mathbf{A} = n \times n$,

\mathbf{B} je řídicí matice vazeb systému na vstup, $\dim \mathbf{B} = n \times r$,

\mathbf{C} je matice vazeb výstupu na stav, tj. matice výstupu, $\dim \mathbf{C} = m \times n$,

\mathbf{D} je matice vazeb vstupu na výstup, tj. nulová matice (Z hlediska dynamických vlastností je vliv zanedbatelný a považuje se často za nulový.), $\dim \mathbf{D} = m \times r$.

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1^0}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1^0}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1^0}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2^0}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2^0}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2^0}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial f_n^0}{\partial x_1} & \dots & \dots & \frac{\partial f_n^0}{\partial x_n} \end{bmatrix} \quad \mathbf{C} = \begin{bmatrix} \frac{\partial g_1^0}{\partial x_1} & \frac{\partial g_1^0}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial g_1^0}{\partial x_n} \\ \frac{\partial g_2^0}{\partial x_1} & \frac{\partial g_2^0}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial g_2^0}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial g_m^0}{\partial x_1} & \dots & \dots & \frac{\partial g_m^0}{\partial x_n} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1^0}{\partial u_1} & \frac{\partial f_1^0}{\partial u_2} & \dots & \frac{\partial f_1^0}{\partial u_r} \\ \frac{\partial f_2^0}{\partial u_1} & \frac{\partial f_2^0}{\partial u_2} & \dots & \frac{\partial f_2^0}{\partial u_r} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial f_n^0}{\partial u_1} & \dots & \dots & \frac{\partial f_n^0}{\partial u_r} \end{bmatrix} \quad \mathbf{D} = \begin{bmatrix} \frac{\partial g_1^0}{\partial u_1} & \frac{\partial g_1^0}{\partial u_2} & \dots & \frac{\partial g_1^0}{\partial u_r} \\ \frac{\partial g_2^0}{\partial u_1} & \frac{\partial g_2^0}{\partial u_2} & \dots & \frac{\partial g_2^0}{\partial u_r} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial g_m^0}{\partial u_1} & \dots & \dots & \frac{\partial g_m^0}{\partial u_r} \end{bmatrix}$$

Tento systém reprezentující reálný reaktor splňuje silnou podmínku fyzikální realizovatelnosti, to znamená, že výstupy jsou funkcí pouze stavových proměnných, což lze psát jako [39]

$$\Delta Y = \Delta X. \quad (6.9)$$

Rovnici (6.8) je pak možno zjednodušit, protože matice \mathbf{C} je jednotkovou maticí a \mathbf{D} maticí nulovou.

Linearizaci v tomto případě uvažujeme jen ve velmi malé oblasti, resp. v úzkém okolí pracovního bodu. Čím větší budou odchylky od ustáleného, tedy žádaného stavu, tím větší bude chyba způsobená zanedbáním nelineárních členů Taylorovy řady.

6.2 Matematický model

Matematicko-fyzikální model pro popis alkalické hydrolýzy postružin je založen na hmotové bilanci pro vstupní látku, výsledný hydrolyzát proteinu a entalpické bilanci pro reakční směs a teplotné médium, kterým je sytá pára. K procesu hydrolýzy dochází v průtočném reaktoru s míchadlem, který zajišťuje nezávislost stavových veličin na poloze v reaktoru. Jedná se o systém se soustředěnými parametry. Uváženo je též míchání teplotného média. Schéma reaktoru je znázorněno v Obr. 15, veličiny pro popis procesu uvedeny v Tabulce 6.

Hmotová bilance:

a) protein

$$m_{RS} a_P = m_{RS} a_B + km_R a_B + m_R \frac{da_B}{dt} \quad (6.10)$$

b) hydrolyzát

$$0 = m_{RS} a_E - km_R a_B + m_R \frac{da_E}{dt} \quad (6.11)$$

Entalpická bilance:

c) reakční směs

$$m_{RS} c_{RS} T_{RS} + KS(T - T_R) = m_{RS} c_{RS} T_R + m_R c_{RS} \frac{dT_R}{dt} \quad (6.12)$$

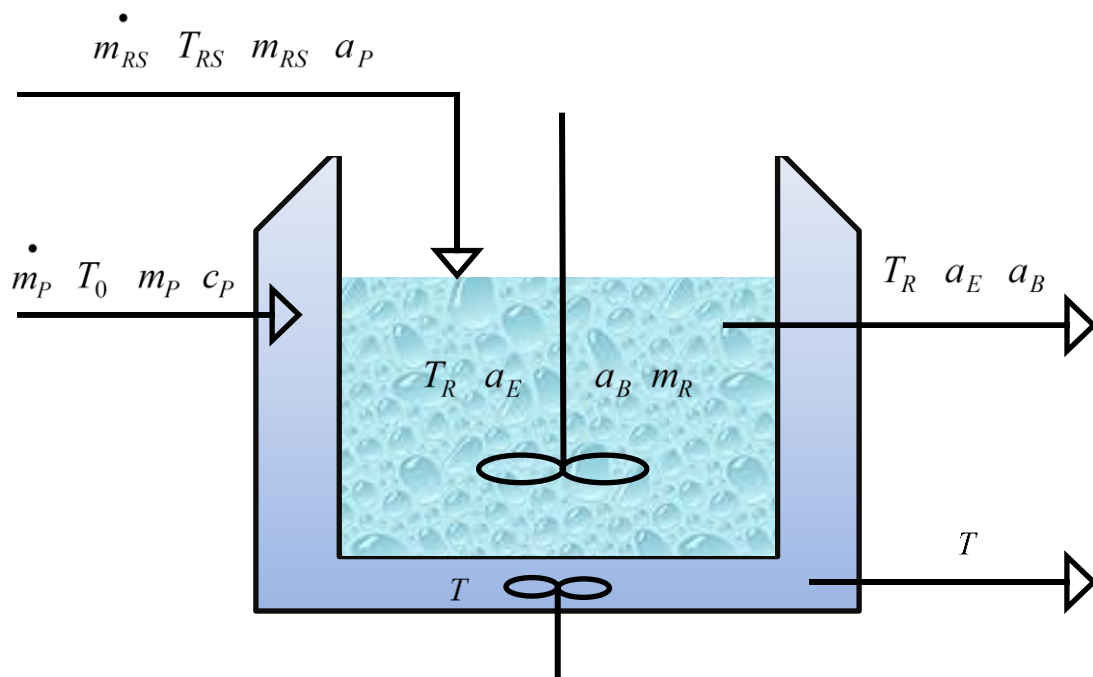
d) teplotné médium

$$m_P H + m_P c_P T_0 = m_P c_P T + KS(T - T_R) + m_P c_P \frac{dT}{dt} \quad (6.13)$$

Tabulka 6 Fyzikální veličiny vyskytující se v matematickém modelu

Ozn.	Fyzikální veličina	Jednotka
m_R	Hmotnost RS v reaktoru	kg
m_P	Hmotnost páry, resp. vody	kg
m_{RS}	Hmotnostní tok reakční směsi (RS)	kg/s
m_P	Hmotnostní tok páry resp. vody	kg/s
a_P	Hmotový zlomek bílkoviny na počátku, tj. v RS	1
a_B	Hmotový zlomek nerozložené bílkoviny v reaktoru	1
a_E	Hmotový zlomek rozložené bílkoviny v reaktoru	1
a_R	Hmotový zlomek rovnovážného stavu bílkoviny	1
T_{RS}	Teplota RS	°C (K)
T_R	Teplota reakce	°C (K)
T_0	Teplota páry na vstupu	°C (K)
T	Teplota v plášti reaktoru = teplota vody na výstupu	°C (K)
c_{RS}	Měrná tepelná kapacita RS	J/kgK
c_P	Měrná tepelná kapacita vody	J/kgK
K	koeficient prostupu tepla	W/m ² K
S	Vyhřívaná plocha reaktoru	m ²
H	Měrné skupenské teplo vypařování	J/kg

Pozn. Číselná vyjádření teplot jsou ve stupních Celsia, pro konkrétní výpočty jsou hodnoty převedeny na stupně kelvina.



Obr. 15 Reaktor s vyznačením vstupních a stavových (= výstupních) veličin

6.2.1 Vstupní a stavové veličiny pro systém

V úvahu jsou vzaty tři předpoklady:

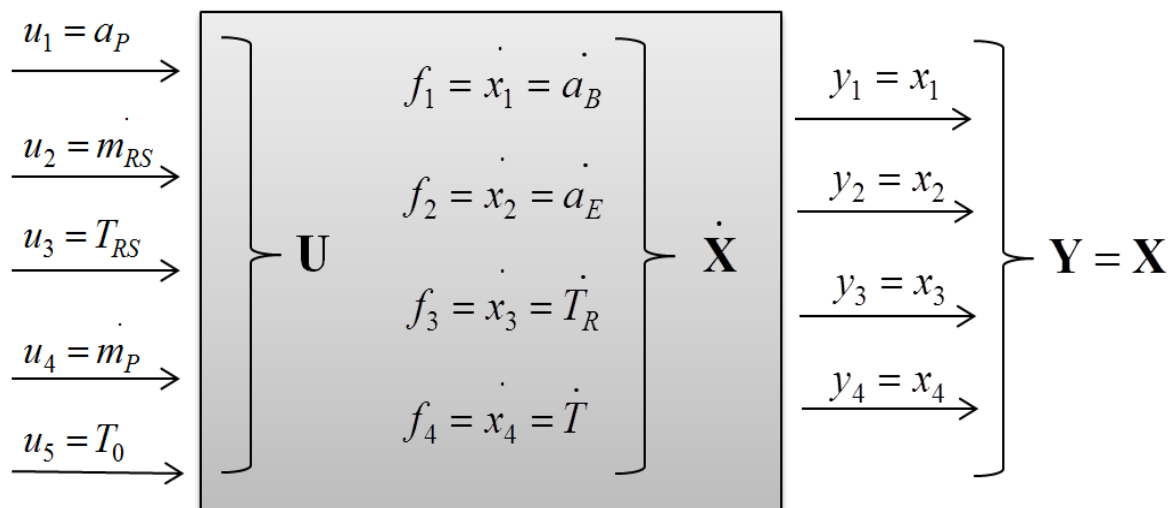
- Odchytky od žádané hodnoty jsou malé, v řádu desetin procenta, lze zanedbat závislosti fyzikálních veličin na teplotě.
- Objem reaktoru zůstává konstantní. Změny objemu způsobené chemickou reakcí a vypařováním lze zanedbat.
- Množství enzymu Alcalase tvoří cca 0,1 % hmotnosti postružin v reakční směsi. V hmotových bilancích reaktoru lze jeho přítomnost zanedbat.

Vstupní veličiny:

$$u_1 = a_P, u_2 = m_{RS}, u_3 = T_{RS}, u_4 = m_P, u_5 = T_0 \quad (6.14)$$

Stavové veličiny:

$$x_1 = a_B, x_2 = a_E, x_3 = T_R, x_4 = T \quad (6.15)$$



Obr. 16 Popis systému včetně vstupních, stavových a výstupních veličin

Matematický model je tedy dán funkcemi:

$$\dot{x}_1 = f_1 = \frac{da_B}{dt} = \frac{m_{RS} a_P - m_{RS} a_B - km_R a_B}{m_R} \quad (6.16)$$

$$\dot{x}_2 = f_2 = \frac{da_E}{dt} = \frac{km_R a_B - m_{RS} a_E}{m_R} \quad (6.17)$$

$$\dot{x}_3 = f_3 = \frac{dT_R}{dt} = \frac{m_{RS} c_{RS} T_{RS} + KS(T - T_R) - m_{RS} c_{RS} T_R}{m_R c_{RS}} \quad (6.18)$$

$$\dot{x}_4 = f_4 = \frac{dT}{dt} = \frac{m_P H + m_P c_P T_0 - m_P c_P T - KS(T - T_R)}{m_P c_P} \quad (6.19)$$

Stavová matice **A**

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} -k - \frac{m_{RS}^0}{m_R} & 0 & 0 & 0 \\ k & -\frac{m_{RS}^0}{m_R} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\left(\frac{m_{RS}^0}{m_R} + \frac{KS}{m_R c_{RS}}\right) & \frac{KS}{m_R c_{RS}} \\ 0 & 0 & \frac{KS}{m_P c_P} & -\left(\frac{m_P^0}{m_P} + \frac{KS}{m_P c_P}\right) \end{bmatrix} \quad (6.20)$$

Řídicí matice **B**

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \frac{m_{RS}^0}{m_R} & \frac{a_P^0 - a_B^0}{m_R} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{a_E^0}{m_R} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{T_{RS}^0 - T_R^0}{m_R} & \frac{m_{RS}^0}{m_R} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{H}{m_P c_P} + \frac{T_0^0 - T^0}{m_P} & \frac{m_P^0}{m_P} \end{bmatrix} \quad (6.21)$$

Následujícím krokem je převedení modelu na bezrozměrný tvar, resp. normování. S tím souvisí zavedení bezrozměrných veličin. Hmotnostní zlomky jsou už ve své podstatě bezrozměrné, převod se tedy týká hmotnostních toků, teplot a času.

V dalším textu je použito označení: * pro bezrozměrnou veličinu, ⁰ pro standardní hodnotu; a platí

$$\Delta m_{RS}^* = \frac{\Delta m_{RS}}{\Delta m_{RS}^0} \quad (6.22)$$

Pro bezrozměrné vyjádření modelu je pak

$$\Delta m_{RS} = \Delta m_{RS}^* \Delta m_{RS}^0 \quad (6.23)$$

Obdobně zavedeme další veličiny

$$\Delta T_R = \Delta T_R^* \Delta T_R^0 \quad (6.24)$$

$$\Delta T = \Delta T^* \Delta T^0 \quad (6.25)$$

$$\Delta T_{RS} = \Delta T_{RS}^* \Delta T_{RS}^0 \quad (6.26)$$

Vzhledem k volbě standardní hodnoty teploty můžeme psát

$$\Delta T_R = \Delta T_R^* \Delta T_R^0 \quad (6.27)$$

$$\Delta T = \Delta T^* \Delta T^0 \quad (6.28)$$

Bezrozměrný čas:

$$t^* = \frac{m_{RS}^0 t}{m_R} \quad (6.29)$$

Matematický model (6.16) – (6.19) je v bezrozměrném tvaru dán následujícími rovnicemi

$$\frac{d\Delta a_B}{dt^*} = \left(-\frac{km_R}{m_{RS}^0} - 1\right)\Delta a_B + \Delta a_P + (a_P^0 - a_B^0)\Delta m_{RS}^* \quad (6.30)$$

$$\frac{d\Delta a_E}{dt^*} = \frac{km_R}{m_{RS}^0}\Delta a_B - \Delta a_E - a_E^0\Delta m_{RS}^* \quad (6.31)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta T_R^*}{dt^*} = & -\left(\frac{KS}{c_{RS}m_{RS}^0} + 1\right)\Delta T_R^* + \frac{KS}{c_{RS}m_{RS}^0}\Delta T^* + \\ & + \left(\frac{T_{RS}^0}{T_R^0} - 1\right)\Delta m_{RS}^* + \Delta T_{RS}^* \end{aligned} \quad (6.32)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta T^*}{dt^*} = & -\frac{KS m_R}{m_P c_P m_{RS}^0}\Delta T_R^* - \left(1 + \frac{KS m_R}{m_P c_P m_{RS}^0}\right)\Delta T^* + \\ & + \left(\frac{H m_R m_P^0}{m_P c_P m_{RS}^0 T_0} + \frac{T_0^0 m_R m_P^0}{m_P m_{RS}^0 T_0} - \frac{m_R m_P^0}{m_P m_{RS}^0}\right)\Delta m_P^* + \frac{m_R m_P^0}{m_P m_{RS}^0}\Delta T_0^* \end{aligned} \quad (6.33)$$

Na základě bezrozměrného modelu (6.30) – (6.33) jsou vyjádřeny bezrozměrné matice \mathbf{A}^* a \mathbf{B}^*

$$\mathbf{A}^* = \begin{bmatrix} -\frac{km_R}{m_{RS}^0} - 1 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{km_R}{m_{RS}^0} & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\left(1 + \frac{KS}{c_{RS}m_{RS}^0}\right) & \frac{KS}{c_{RS}m_{RS}^0} \\ 0 & 0 & \frac{KS m_R}{m_P c_P m_{RS}^0} & -\left(1 + \frac{KS m_R}{m_P c_P m_{RS}^0}\right) \end{bmatrix} \quad (6.34)$$

$$\mathbf{B}^* = \begin{bmatrix} 1 & a_P^0 - a_B^0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -a_E^0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{T_{RS}^0}{T_R^0} - 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{Hm_R m_P^0}{m_P c_P m_{RS}^0 T_0} + \frac{T_0^0 m_R m_P^0}{m_P m_{RS}^0 T_0} - \frac{m_R m_P^0}{m_P m_{RS}^0} & \frac{m_R m_P^0}{m_P m_{RS}^0} \end{bmatrix} \quad (6.35)$$

6.2.2 Výpočet hodnot

Hmotnost reakční směsi je dána rovnicí (1). Hmotnost vody pro vyhřívání reaktoru a vyhřívané plochy reaktoru vychází z geometrické rozvahy tvaru a velikosti uvažovaného reaktoru, která je uvedena v Příloze B.

Pro výpočet hodnot veličin a_B , a_E , T a m_P v rovnovážném stavu se předpokládá, že akumulace, tj. časové změny výstupních veličin v rovnicích (6.10) – (6.11) jsou rovny nule. Počáteční hodnota hmotového zlomku bílkoviny a_P vychází z hodnoty a_{CH} , z množství dusíku v sušině postružin a_N z a koeficientu pro přepočítání dusíku na bílkovinu, který činí $f_B = 6,25$ (obsah dusíku v bílkovinách je průměrně 16%)

$$a_P = a_{CH} a_N f_B \quad (6.36)$$

Měrná tepelná kapacita reakční směsi je aproximována měrnou tepelnou kapacitou vody. Reakční směs je cca z 83 % tvořena vodou. Výpočet průměrné tepelné kapacity reakční směsi udává cca 96 % hodnoty tepelné kapacity vody. Ostatní hodnoty veličin jsou zvoleny na základě zkušeností z dříve provedených experimentů nebo reprezentují fyzikální konstanty. Získané hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 7.

Tabulka 7 Fyzikální veličiny vystupující v matematickém modelu včetně hodnot

Ozn.	Fyzikální veličina	Hodnota
m_R	Hmotnost RS v reaktoru	18180 [kg]
m_P	Hmotnost vody	4500 [kg]
\dot{m}_{RS}	Hmotnostní tok reakční směsi (RS)	1 [kg/s]
\dot{m}_P	Hmotnostní tok páry resp. vody	0,1 [kg/s]
a_P	Hmotový zlomek bílkoviny na počátku, tj. v RS	0,36 [1]
a_B	Hmotový zlomek nerozložené bílkoviny v reaktoru	0,088 [1]
a_E	Hmotový zlomek rozložené bílkoviny v reaktoru	0,272 [1]
T_{RS}	Teplota RS	20 [°C]
T_R	Teplota reakce	70 [°C]
T_0	Teplota páry na vstupu	100 [°C]
T	Teplota v plášti reaktoru = teplota vody na výstupu	80 [°C]
c_{RS}	Měrná tepelná kapacita RS	4180 [J/kgK]
c_P	Měrná tepelná kapacita vody	4180 [J/kgK]
K	Koeficient prostupu tepla	500 [W/m ² K]
S	Vyhřívaná plocha reaktoru	45 [m ²]
H	Měrné skupenské teplo vypařování	2,257·10 ⁶ [J/kg]

Pozn. Číselná vyjádření teplot jsou uvedena ve stupních Celsia, pro konkrétní výpočty jsou hodnoty převedeny na stupně kelvina.

6.3 Přenosová funkce

Laplaceovou transformací rovnic (6.7) a (6.8) dostaneme

$$s\Delta X(s) = \mathbf{A}\Delta X(s) + \mathbf{B}\Delta U(s) \quad (6.37)$$

$$\Delta Y(s) = \mathbf{C}\Delta X(s) + \mathbf{D}\Delta U(s) \quad (6.38)$$

Přenosová funkce $G(s)$ reprezentuje poměr výstupu k vstupu v systému. Z rovnice (5.14) plyne

$$\Delta X(s) = (s\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1} \mathbf{B}\Delta U(s) \quad (6.39)$$

kde I je jednotková matice.

Po substituci za $\Delta\mathbf{X}(s)$ v rovnici výstupu (6.38) dostaneme

$$\Delta Y(s) = (C(s\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1}\mathbf{B} + \mathbf{D})\Delta U(s) \quad (6.40)$$

pak je přenosová funkce vyjádřena

$$G(s) = (C(s\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1}\mathbf{B} + \mathbf{D}) \quad (6.41)$$

S uvážením rovnice (6.9) získáme vyjádření přenosu

$$G(s) = (s\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1}\mathbf{B} \quad (6.42)$$

Přenos v bezrozměrném má tvaru, tj.

$$G^*(s) = (s\mathbf{I} - \mathbf{A}^*)^{-1}\mathbf{B}^* \quad (6.43)$$

Po dosazení matic \mathbf{A}^* (6.34) a \mathbf{B}^* (6.35) do rovnice (6.43) a vyčíslení podle Tabulky 6 dostaneme

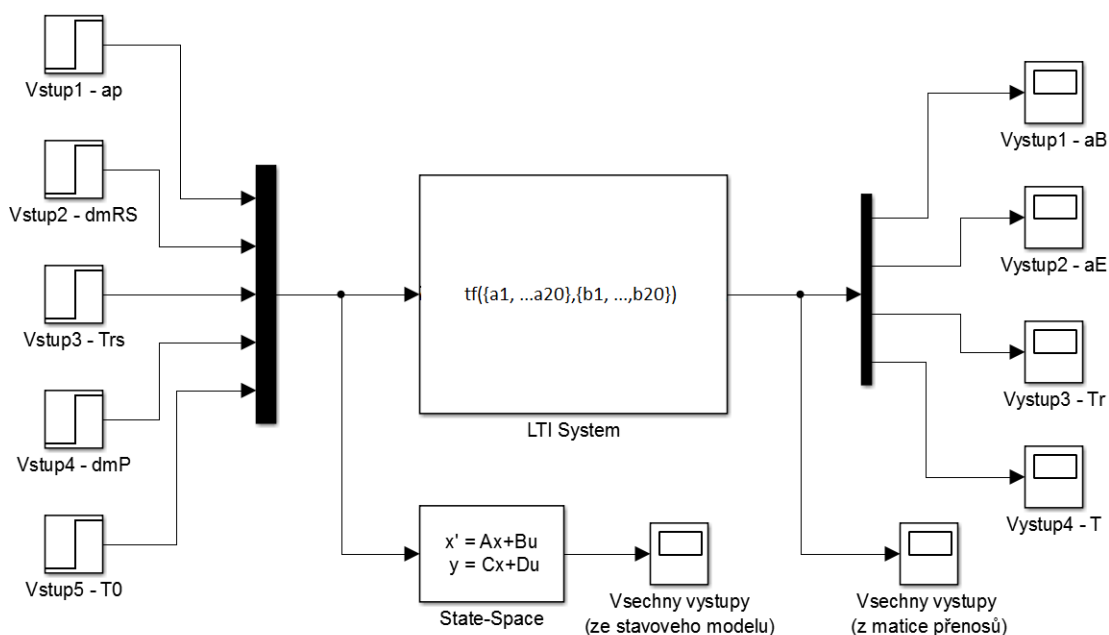
$$G^* = \begin{bmatrix} \frac{1}{4,09+s} & \frac{0,27}{4,09+s} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{3,09}{4,09+5,09+s^2} & \frac{0,27+0,27s}{4,09+5,09+s^2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{50(22,75+s)}{343(28,13+29,13s+s^2)} & \frac{22,75+s}{28,13+29,13s+s^2} & \frac{3,44}{28,13+29,13s+s^2} & \frac{2,17}{28,13+29,13s+s^2} \\ 0 & \frac{227250}{343(28,13+29,13s+s^2)} & \frac{4545}{28,13+29,13s+s^2} & \frac{4,09+0,64s}{28,13+29,13s+s^2} & \frac{2,58+0,41s}{28,13+29,13s+s^2} \end{bmatrix} \quad (6.44)$$

Pro přehlednější zápis a zhodnocení přechodových křivek je vhodné převést matici přenosů na normalizovaný tvar

$$G^* = \begin{bmatrix} \frac{0,244}{0,244s+1} & \frac{0,066}{0,244s+1} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{0,755}{(s+1)(0,244s+1)} & \frac{0,066+0,066s}{(s+1)(0,244s+1)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{0,177+5,2 \cdot 10^{-3}s}{(s+1)(0,036s+1)} & \frac{0,809+0,036s}{(s+1)(0,036s+1)} & \frac{0,112}{(s+1)(0,036s+1)} & \frac{0,077}{(s+1)(0,036s+1)} \\ 0 & \frac{0,113}{(s+1)(0,036s+1)} & \frac{0,773}{(s+1)(0,036s+1)} & \frac{0,145+0,023s}{(s+1)(0,036s+1)} & \frac{0,09+0,014s}{(s+1)(0,036s+1)} \end{bmatrix} \quad (6.45)$$

6.4 Simulace modelu a diskuse dosažených výsledků

Na základě stavového popisu a rovnic (6.34) a (6.35), a také vypočtené matice přenosů G^* , kterou uvádí rovnice (6.45) byly v prostředí Matlab Simulink provedeny simulace umožňující získat průběh stavových tj. v tomto případě zároveň výstupních veličin. Simulace byly provedeny jak pro jednotlivé vstupní veličiny, tak pro všechny jejich kombinace. Schéma simulace je uvedeno na Obr. 17.



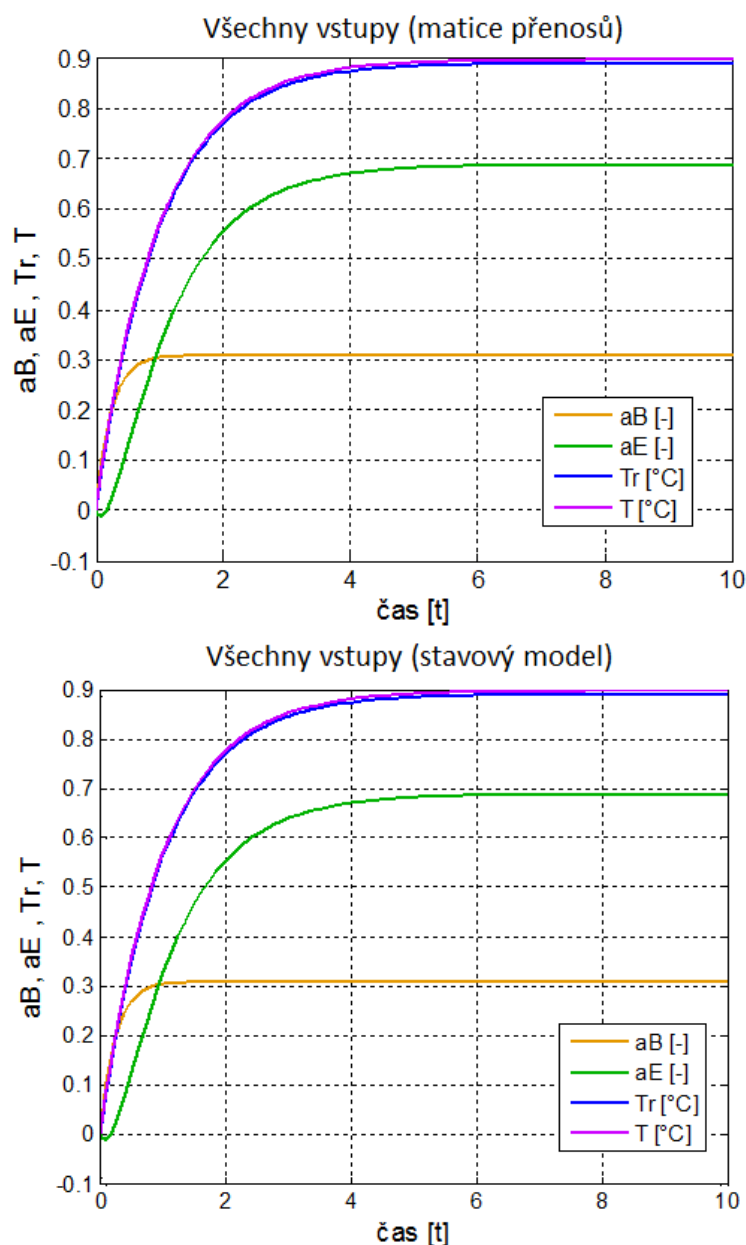
Obr. 17 Schéma simulace modelu

Tabulka 8 Simulace modelu – vstupní a výstupní veličiny

Vstupní veličiny		Výstupní veličiny	
Vstup č.	Veličina ozn. v Matlabu (v textu práce)	Výstup č.	Veličina ozn. v Matlabu (v textu práce)
1	$a_P (= a_P)$	1	$a_B (= a_B)$
2	$dm_{RS} (= m_{RS})$	2	$a_E (= a_E)$
3	$Tr_s (= T_{RS})$	3	$Tr (= T_R)$
4	$dm_P (= m_P)$	4	$T (= T)$
5	$T_0 (= T_{RS})$	-	-

Pozn.: Označení veličin v Matlabu nevyužívá indexů, proto jsou veličiny přeznačeny viz. Tabulka 8.

Na základě porovnání průběhů výstupních veličin získaných řešením stavového modelu lze konstatovat, že se shodují s výstupy získanými výpočtem z přenosové matice. Tyto dvě varianty simulace byly použity záměrně pro kontrolu správnosti výpočtu matice přenosu. Shoda časových odezvy na jednotkový skok byla zaznamenána u simulací všech možných kombinací změn na vstupních veličinách. Shoda přechodových charakteristik pro jednotkový vstup na všech vstupech pro oba způsoby realizace simulačních výpočtů je demonstrována na Obr. 18.

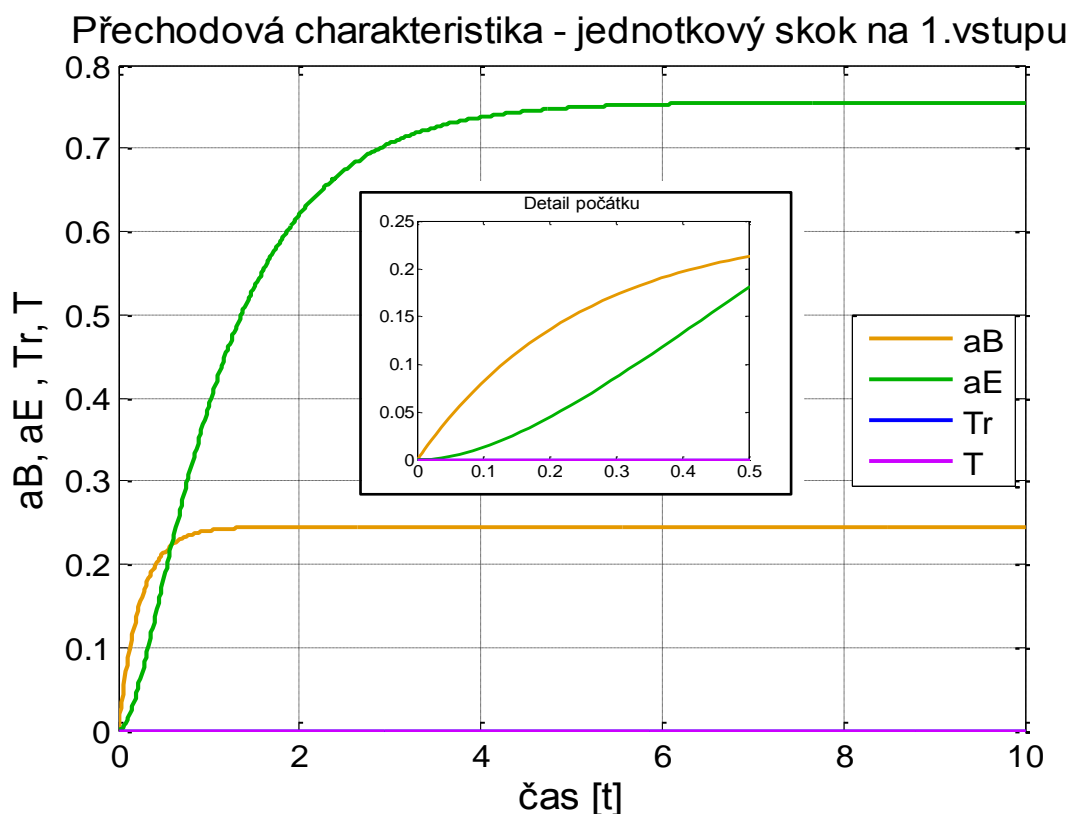


Obr. 18 Přechodové charakteristiky získané s použitím matice přenosů (nahore) a ze stavového modelu (dole), odezva na skokové změny na všech vstupech

Nejprve byly provedeny simulace s jednotkovým skokem na jednotlivých vstupech. Správnost reakce systému na jednotkový skok lze posoudit na základě fyzikálních principů.

Na Obr. 19 je uvedena odezva systému na jednotkový skok na 1. vstupu reprezentujícím hmotový zlomek počáteční koncentrace bílkoviny v chromitých postružinách a_p . Zvýšení a_p , které může nastat při použití vstupního materiálu s menším obsahem vody (například po delším skladování) ovlivní zejména množství rozložené bílkoviny a v cca třikrát menší míře se promítne též na nerozložený podíl bílkoviny. Průběh teploty reakce T_R a teploty v plášti reaktoru T se změny počáteční koncentrace bílkoviny netýkají. Vliv na rozložený a nerozložený podíl proteinu mají pouze dvě vstupní veličiny, a to právě a_p a hmotnostní tok reakční směsi $dmRS$, což potvrzují i kombinace jednotkového skoku na vstupech (3;4), (3;5) a (4;5) viz. Příloha C. Poměr změny rozložené a nerozložené bílkoviny zůstává stejný u kombinací jednotkového skoku na vstupech (1;3) až (1;5). Jediná změna nastane u kombinace (1;2), kde je poměr rozložená/nerozložená cca pouze 2,2 násobný, uplatňuje se zde vliv zvýšení $dmRS$.

Dynamické vlastnosti závislosti hmotového zlomku nerozložené bílkoviny a_B na skokovou změnu a_p lze vyjádřit přenosovou funkcí proporcionálního členu (P) se setrvačností 1. řádu. Dynamické vlastnosti závislosti hmotového zlomku

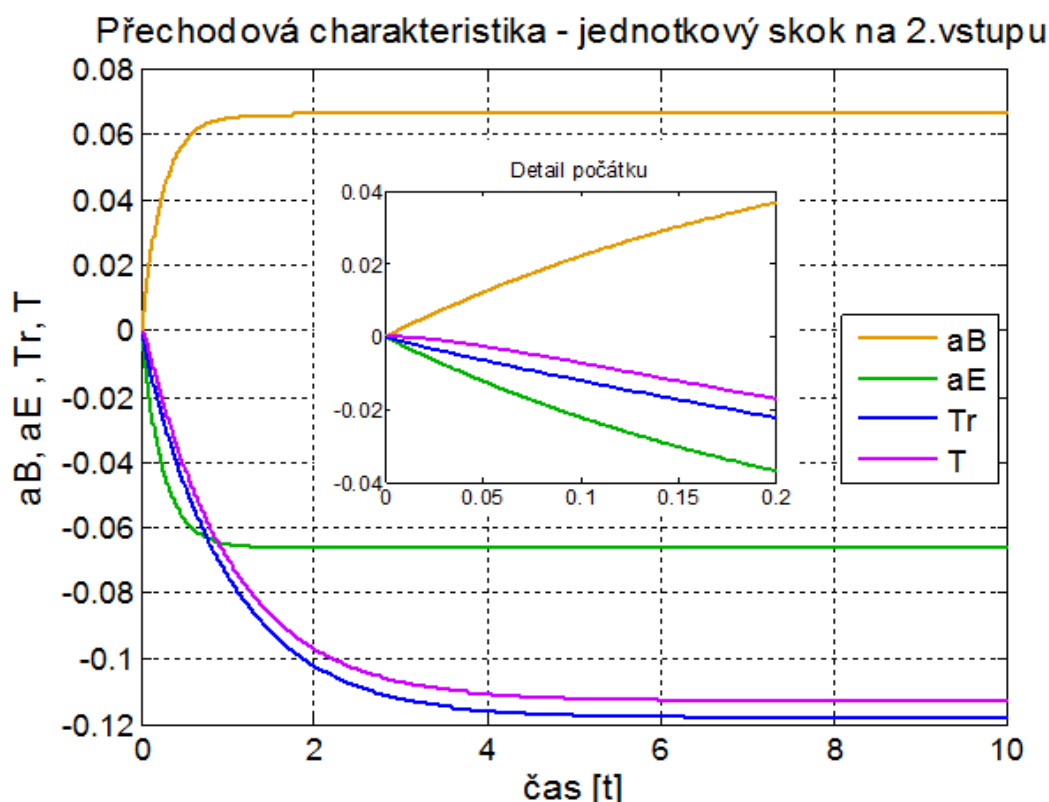


Obr. 19 Přechodové charakteristiky výstupních veličin a_B [1], a_E [1], Tr [°C] a T [°C], odezva na skokovou změnu 1. vstupu, tj. a_P [1]

rozložené bílkoviny v reaktoru a_E na skokovou změnu a_p lze vyjádřit přenosovou funkcí proporcionálního členu se setrvačností 2. řádu. Pro větší přehlednost je do obrázků přidán detail průběhu přechodové funkce v blízkosti času $t = 0$ s.

Časovou odezvu systému na jednotkový skok na 2. vstupu, tj. hmotnostním toku reakční směsi $dmRS$, ukazuje Obr. 20. Jediným případem z uvedených změn na jednotlivých vstupech, který ovlivní všechny čtyři výstupní veličiny je právě nárůst hmotnostního toku reakční směsi $dmRS$. Jeho zvýšení souvisí se zkrácením doby potřebné na kompletní proběhnutí hydrolyzační reakce, což se projeví v nárůstu hmotového zlomku nerozložené bílkoviny a_B a současném poklesu hmotového zlomku rozloženého proteinu a_E . Zvýšení hmotového toku reakční směsi též implikuje pokles teploty reakce Tr , v menší míře i výstupní teplotu teplonosného media T vzhledem k ochlazení reakčního prostředí větším množstvím chladnější reakční směsi.

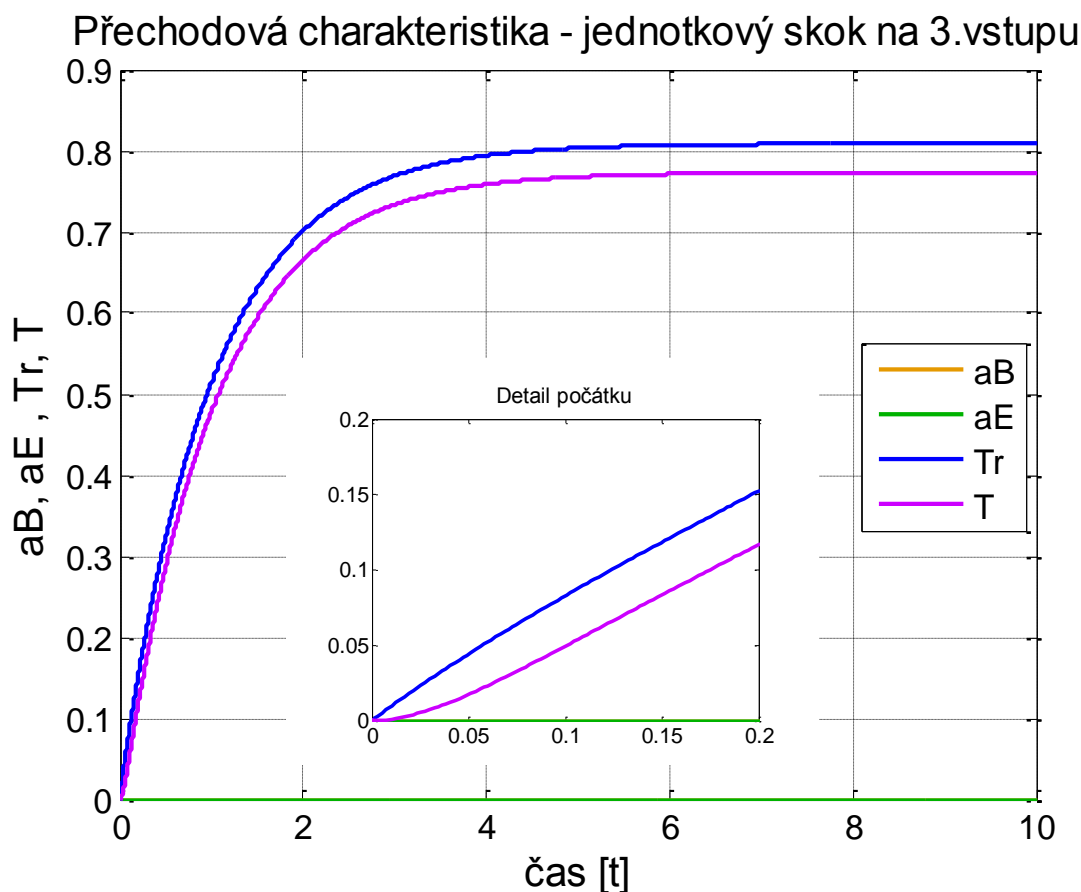
Dynamické vlastnosti závislosti a_B resp. T na skokovou změnu $dmRS$ lze vyjádřit přenosovou funkcí P členu se setrvačností 1. řádu resp. 2. řádu. Dynamické vlastnosti závislosti a_E a Tr na skokovou změnu $dmRS$ lze vyjádřit přenosovou funkcí proporcionálně-derivačního členu (PD) se setrvačností 2. řádu.



Obr. 20 Přechodové charakteristiky výstupních veličin a_B [1], a_E [1], Tr [°C] a T [°C], odezva na skokovou změnu 2. vstupu, tj. $dmRS$ [kg/s]

Reakci systému na jednotkový skok na 3. vstupu, který reprezentuje teplotu reakční směsi při vstupu do reaktoru Tr_s , znázorňuje Obr. 21. Zvýšení této teploty ovlivní výrazněji teplotu reakce Tr a méně pak teplotu ohřívacího média T ve smyslu jejich nárůstu. Teplejší reakční směs znamená menší nároky na spotřebu energie pro zahřátí na požadovanou teplotu. Na podíl rozloženého a nerozloženého proteinu nemá jednotkový skok na počáteční teplotě vliv.

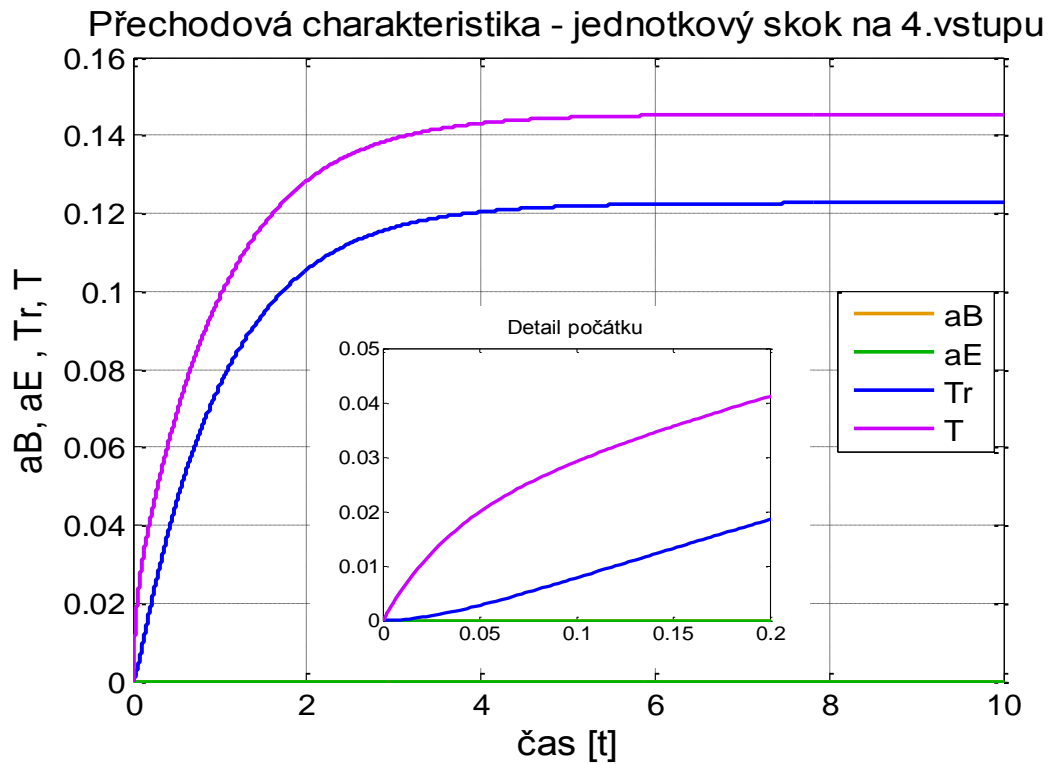
Dynamické vlastnosti závislosti Tr , resp. T na skokovou změnu Tr_s lze vyjádřit přenosovou funkcí PD členu, resp. P členu se setrvačností 2. řádu.



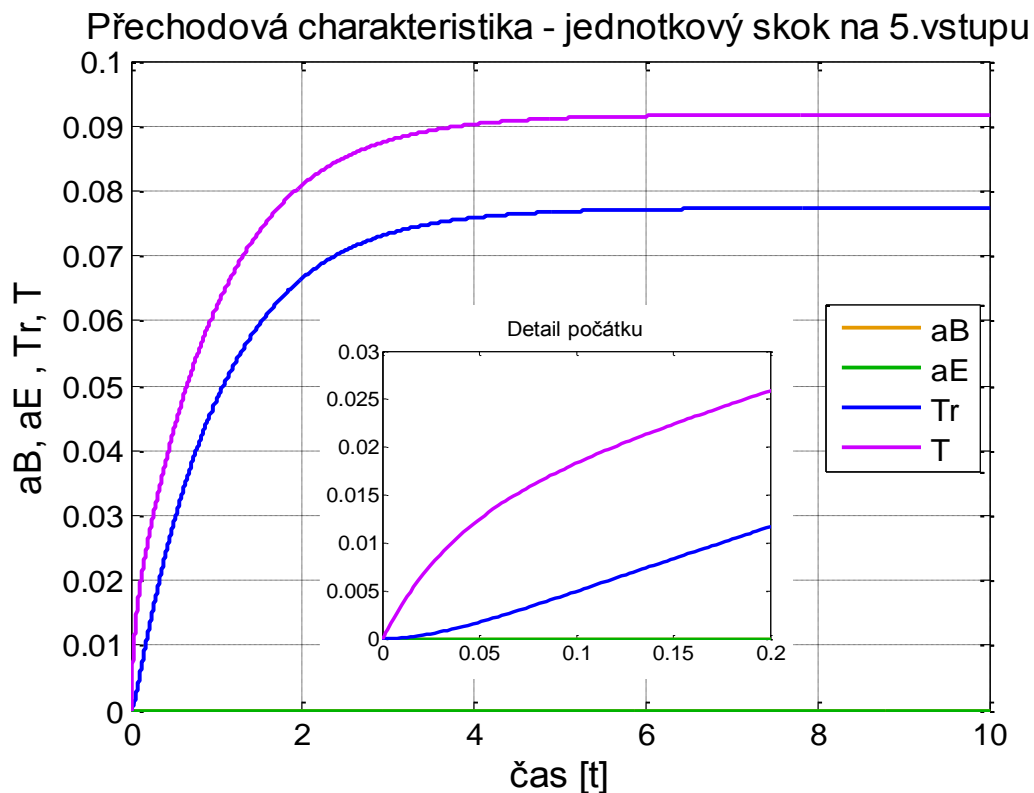
Obr. 21 Přechodové charakteristiky výstupních veličin aB [1], aE [1], Tr [°C] a T [°C], odezva na skokovou změnu 3. vstupu, tj. Tr_s [°C]

Na Obr. 22 je uvedena reakce systému na jednotkový skok na 4. vstupu, tj. hmotnostním toku syté páry dmP . Zvýšení hmotnostního toku ohřívacího média se projeví zejména na zvýšení teploty ohřívacího média na výstupu T vzhledem ke kratší době na předání tepla reakční směsi. Rychlejší přísun tepelné energie implikuje též ohřátí směsi v reaktoru a tím zvýšení teploty Tr . Obě změny jsou méně významné v porovnání se změnou hmotnostního toku reakční směsi.

Dynamické vlastnosti závislosti Tr , resp. T na skokovou změnu dmP lze vyjádřit přenosovou funkcí P členu, resp. PD členu se setrvačností 2. řádu.



Obr. 22 Přechodové charakteristiky výstupních veličin aB [1], aE [1], Tr [°C] a T [°C], odezva na skokovou změnu 4. vstupu, tj. dmP [kg/s]



Obr. 23 Přechodové charakteristiky výstupních veličin aB [1], aE [1], Tr [°C] a T [°C], odezva na skokovou změnu 5. vstupu, tj. T_0 [°C]

Reakci systému na jednotkový skok na 5. vstupu, který reprezentuje teplotu syté páry T_0 vyhřívající plášť reaktoru, znázorňuje Obr. 23. Sytá pára je v termodynamické rovnováze s kapalinou o stejné teplotě a tlaku. Přestože T_0 lze považovat za konstantní, v případě kolísání tlaku v přívodu páry, může dojít ke změně její teploty. Obdobně jako u předchozího případu by se zvýšení této teploty projevilo zejména na nárůstu teploty ohřívacího média na výstupu T a teploty reakce Tr .

Dynamické vlastnosti závislosti Tr , resp. T na skokovou změnu T_0 jsou obdobné jako u předešlého případu, jen se zhruba 1,5 krát slabší odezvou. Lze je vyjádřit přenosovou funkcí P členu, resp. PD členu se setrvačností 2. řádu.

Shrnutí

Z provedených simulačních výpočtů a fyzikálního uvážení možných změn vyplývá, že na změnu výstupních veličin aB a aE mají vliv vstupy aP a $dmRS$, teplotu Tr ovlivní nejvýrazněji Trs a dmP a teplota T_0 se projeví zejména na teplotě v plášti reaktoru T . Podle velikosti odezvy lze za nejsilnější považovat vliv zvýšení Trs na Tr (0,809) a T (0,773), dále pak vliv aP na aE (0,755), což potvrzují i kombinace (1;2) až (1;5) a (3;2) až (3;5) uvedené v Příloze C, ale i kombinace třech různých vstupů. Odezva systému na aplikace jednotkových skoků na všechny vstupy současně je znázorněna na Obr. 18.

Podkmit u rozložené části proteinu, tedy pokles s následným nárůstem (fázovou neminimálnost systému) zřejmě implikuje v prvních momentech vliv hmotového toku reakční směsi $dmRS$, který je následně překonán vlivem zvýšené počáteční koncentrace bílkoviny aP . Tentýž průběh lze pozorovat již u kombinace na vstupu (1;2) a všech dalších kombinacích, kde jsou tyto dva vstupy společně zastoupeny. Tyto přechodové charakteristiky jsou uvedeny v Příloze C.

6.5 Ověření chemického procesu matematického modelu

Verifikace matematického modelu spočívala v experimentálním ověření reálného mechanismu chemické reakce – hydrolýzy postružin s enzymem Alcalase v laboratorních podmínkách. Pro rychlost dekompoziční hydrolýzy předpokládáme

$$-\frac{dc_B}{dt} = k \cdot c_B \quad (6.46)$$

tj. rovnici pro kinetiku 1. řádu pro koncentraci bílkoviny c_B . Řešením je

$$c_B = c_P \cdot e^{-kt} \quad (6.47)$$

Po linearizaci tohoto vztahu získáme

$$\ln c_B = \ln c_P - kt. \quad (6.48)$$

což lze psát ve tvaru

$$-(\ln c_P - \ln c_B) = kt \quad (6.49)$$

Tato závislost byla experimentálně sledována měřením obsahu dusíku při ztekucení kolagenního proteinu s využitím Biuretovy reakce. Proteiny reagují v přítomnosti měďnatých solí v alkalickém prostředí tvorbou komplexů fialového zabarvení (sloučeniny Cu^{2+} s ionty peptidových vazeb), které silně absorbují elektromagnetické záření v oblasti 540-560 nm. Intenzita zbarvení komplexu je přímo úměrná koncentraci proteinu a měří se pomocí UV-VIS spektrofotometrie.

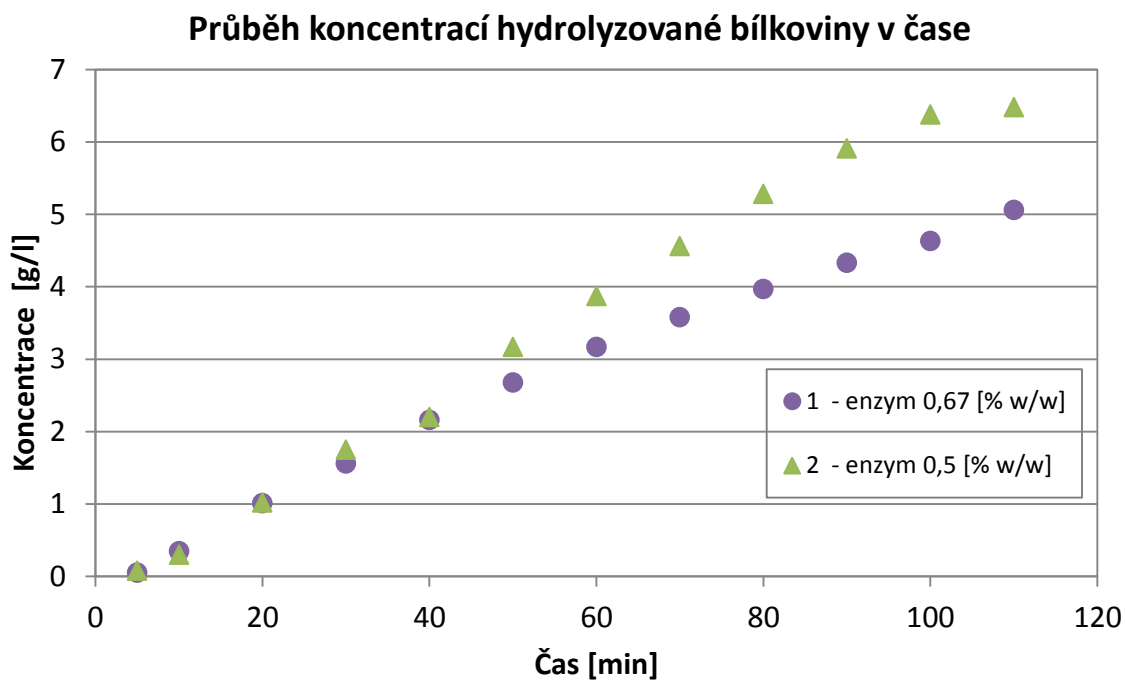
Postružiny byly hydrolyzovány v laboratorních podmínkách v reaktoru (Obr. 24) a v reaktoru („pračce“) s přidáním enzymu Alcalase při teplotě 60 °C, pH reakční směsi bylo 9. Experiment byl proveden pro dvě množství enzymu 0,5 a 0,67 [% w/w]. Na Obr. 25 je zaznamenán průběh koncentrací hydrolyzovaného proteinu během reakce. Na Obr. 26 je vynesena závislost z rovnice (6.49) odvozená z předpokladu platnosti kinetiky 1. řádu. Závislosti potvrzují linearitu a z rovnice lineární regrese uvedené v Obr. 26 vyplývá hodnota rychlostní konstanty v min^{-1} . Hodnoty rychlostních konstant pro další zdroje proteinu jsou uvedeny v Tabulce 9.



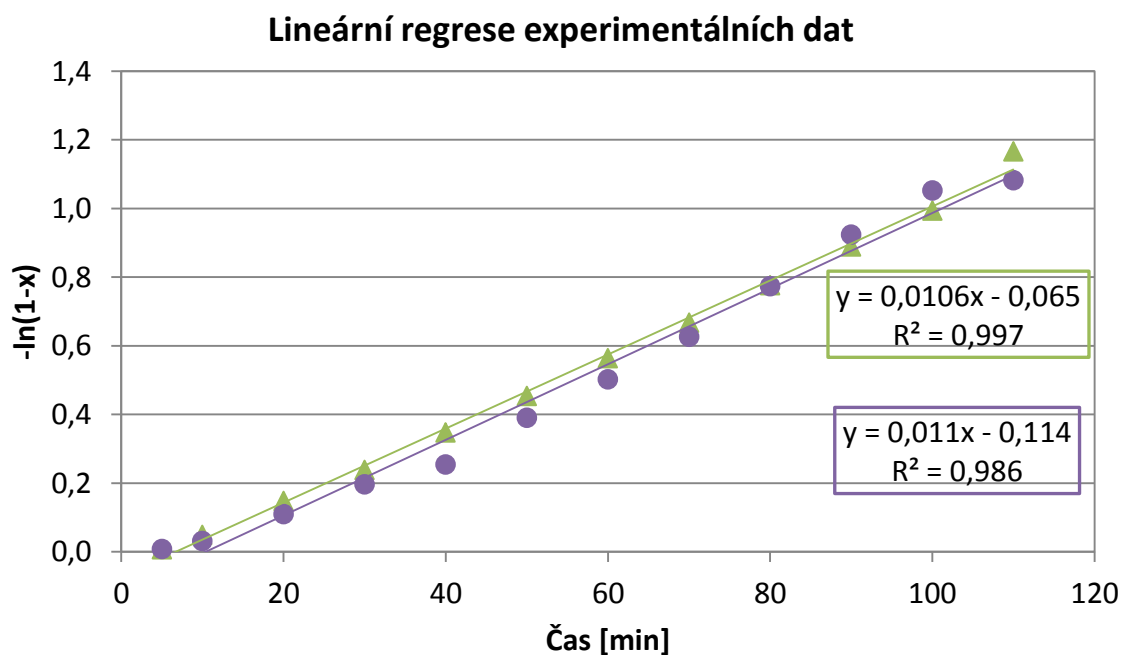
Obr. 24 Aparatura pro realizaci experimentů hydrolyzy proteinu

Tabulka 9 Rychlostní konstanty pro různé zdroje proteinu

Zdroj proteinu	Rychlostní konstanta [s^{-1}]
Postružiny	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Kolagenová střívka	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Amarantové zrno	$8,3 \cdot 10^{-5}$
Amarantová mouka	$3,9 \cdot 10^{-3}$



Obr. 25 Závislost koncentrace hydrolyzovaného kolagenního proteinu postružin na čase



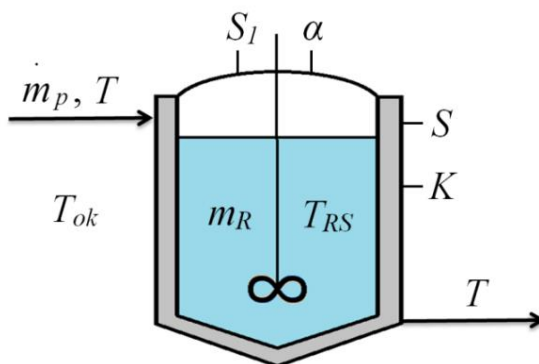
Obr. 26 Lineární regrese experimentálních dat vedoucí k určení rychlostních konstant.

Shodu experimentu s předpokladem uplatnění mechanismu kinetiky 1. řádu ukazují i další provedené experimenty týkající se ztekucení proteinu i z dalších zdrojů, jako jsou kolagenní střívka či amarantová surovina [40].

6.6 Modelování teploty při náběhu reaktoru do pracovního provozu

Pro modelování průběhu teploty a zjištění času dosažení ideální teploty reakční směsi, což je $T = 70\text{ °C}$, je nutno vyjít z bilance tepelných výkonů v průtočném reaktoru. Toto modelování je využitelné pro potřeby optimalizace provozních nákladů.

Hlavní část reaktoru znázorněného na Obr. 27 je válcového tvaru, jeho spodní část tvoří kužel a horní část má tvar kulového vrchlíku. Válcová a spodní část



Obr. 27 Schéma průtočného reaktoru

Tabulka 10 Veličiny a vstupní data pro bilanci tepelných výkonů

Ozn.	Fyzikální veličina	Hodnota
t	Čas	- [s]
T_{ok}	Teplota okolí	5-30 [°C]
T_{RS}	Teplota reakční směsi	70 [°C]
T	Teplota kondenzátu	80 [°C]
T_0	Teplota topné páry na vstupu	100 [°C]
c_p	Měrná tepelná kapacita vody	4180 [J/kgK]
K	Součinitel prostupu tepla	100 [W/m ² K]
L	Součinitel přestupu tepla z víka reaktoru	50 [W/m ² K]
H	Měrné skupenské teplo vypařování	2,257·10 ⁶ [J/kg]
\dot{m}_p	Hmotnostní tok topné páry	1 [kg/s]
r	Poloměr válcové částí reaktoru	1 [m]
h	Výška válcové částí reaktoru	6,5 [m]
v_1	Výška kulového vrchlíku	0,5 [m]
v_2	Výška kuželové části reaktoru	1 [m]
S	Plocha reaktoru vyhřívána topnou parou	45,28 [m ²]
S_l	Plocha víka reaktoru (kulový vrchlík)	3,14 [m ²]

Pozn. Číselná vyjádření teplot jsou ve stupních Celsia, pro konkrétní výpočty jsou hodnoty převedeny na stupně kelvina.

jsou vyhřívány teplotním médiem - parou a jsou izolovány od okolí, horní část nikoli. Podrobný geometrický popis je uveden v Příloze B.

jsou vyhřívány teplotním médiem - parou a jsou izolovány od okolí, horní část nikoli. Podrobný geometrický popis je uveden v Příloze B.

Bilance tepelných výkonů zahrnující tepelné výkony od vyhřívání topnou parou a ochlazení prostupem tepla přes plášť reaktoru včetně akumulace, je dána diferenciální rovnicí

$$H \dot{m}_p + \dot{m}_p c_p (T_0 - T) = KS(T_{RS} - T_{ok}) + LS_1(T_{RS} - T_{ok}) + m_R c_p \frac{dT_{RS}}{dt} \quad (6.50)$$

Substituce:

$$\varphi = H \dot{m}_p + \dot{m}_p c_p (T_0 - T) \quad (6.51)$$

$$\psi = KS + LS_1 \quad (6.52)$$

$$\mathcal{G} = m_R c_p \quad (6.53)$$

Řešením rovnice separací proměnných a s využitím substituce (6.51) – (6.53) dostaneme

$$t = -\frac{\mathcal{G}}{\psi} \ln \left| \frac{\varphi}{\mathcal{G}} + \frac{\psi}{\mathcal{G}} (T_{RS} - T_{ok}) \right| + K_I \quad (6.54)$$

pak

$$T = T_{ok} + \frac{\varphi}{\psi} - \frac{K_I \mathcal{G}}{\psi} e^{-\frac{\psi}{\mathcal{G}} t} \quad (6.55)$$

Konstantu K_I určíme z počátečních podmínek. Na počátku zahřívání je předpokládána rovnost teploty reakční směsi a teploty okolí

$$T_{RS}(t=0) = T_{ok} \quad (6.56)$$

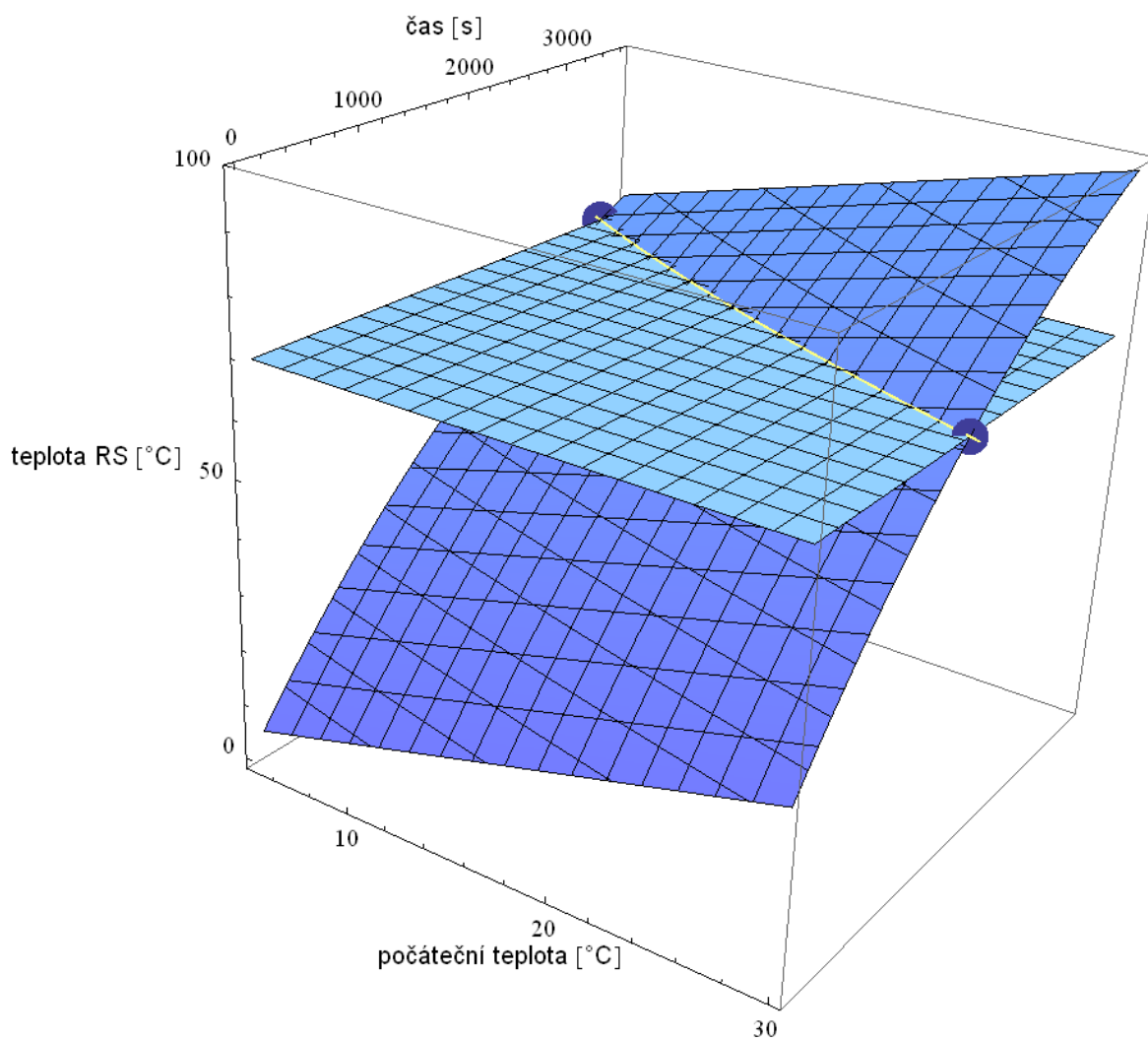
Z uvážení počáteční podmínky dostaneme

$$K_I = \frac{\varphi}{\mathcal{G}} \quad (6.57)$$

potom

$$T = T_0 + \frac{\varphi}{\psi} (1 - e^{-\frac{\psi}{\mathcal{G}} t}) \quad (6.58)$$

Modelování vlivu počáteční teploty na dobu dosažení reakční teploty jsem provedla v programovém prostředí Wolfram Mathematica 9, výsledek je uveden na Obr. 28.



Obr. 28 Závislost vlivu počáteční teploty na dobu dosažení optimální reakční teploty

Z výpočtů a jejich vizualizace na Obr. 28 vyplývá, že okolní teplota reaktoru v rozmezí 5 °C – 30 °C způsobí dosažení reakční teploty se zpožděním až cca 28 minut. Pro teplotu 30 °C je dosažena požadovaná teplota v reaktoru za 27 minut, pro chladnější okolní teplotu za 55 minut. Toto zpoždění, jinými slovy delší čas vyhřívání reaktoru, se projeví na provozních nákladech, zejména elektrické energii pro pohon míchadla a tepelných ztrátách při vyhřívání. Podle (5.20) a (5.22) činí náklady pro výše specifikovaný reaktor od 210 Kč do 665 Kč.

7. PROBLEMATIKA ŠESTIMOCNÉHO CHROMU

Chrom nachází široké průmyslové i komerční využití již mnoho desítek let. Podezření na nepříznivé zdravotní účinky při dlouhodobé expozici chromem zejména na dýchací ústrojí a kůži je známo již delší dobu. Teprve v posledních letech byla toxicita chromu jednoznačně přičtena jeho šestimocné formě [41]. Propojením výsledků řady epidemiologických studií, výzkumu karcinogenity u zvířat a dalších relevantních údajů byl získán dostatek důkazů pro klasifikaci sloučenin šestimocného chromu jako karcinogenních pro člověka. Riziky spojenými s problematikou šestimocného chromu a strategiemi pro ochranu lidského zdraví i životního prostředí se zabývají zejména evropské a americké organizace a agentury jako např. OSHA-EU, OSHA, EPA.

Tato kapitola pojednává o výskytu zejména trojmocné a šestimocné formy chromu v životním prostředí, o známých účincích chromu na lidský organismus, upozorňuje na riziko plynoucí z jeho přímého kontaktu a též na faktory přispívající k oxidaci CrIII na CrVI. Uvedeny jsou též současně dostupné a využívané metody pro detekci a analýzu chromu různé valence včetně prezentace povolených koncentračních limitních hodnot pro výskyt chromu ve složkách životního prostředí a materiálech, se kterými lidé přicházejí do přímého kontaktu.

7.1 Chrom v životním prostředí

Chrom je kovový prvek přirozeně se vyskytující v přírodě. Své zastoupení nachází v půdě, horninách, mořské vodě, plynech, a je také součástí živých organismů včetně lidských těl. V přírodě lze chrom často nalézt ve formě sloučenin - minerálu chromitu (FeCr_2O_4) a krokoitu (PbCrO_4), většinou současně s rudami železa. Ve stopových množstvích je chrom součástí některých drahokamů, zejména rubínu a smaragdu, kterým dodává charakteristickou barvu. Koncentrace chromu v zemské kůře je cca 100 mg/kg [42]. V půdě je běžný koncentrační rozsah 10 – 300 mg/kg, ve vodních tocích v 30 $\mu\text{g/l}$ – 5 mg/l, v mořské vodě 5 - 800 $\mu\text{g/l}$ [43], [44]. V životním prostředí se nachází též díky lidské činnosti jako nežádoucí produkt průmyslových procesů. Chrom znečišťuje ovzduší (spalovny komunálních odpadů, cementárny, výfukové plyny, chemická výroba, aj.) a vodní toky nejčastěji v podobě odpadních vod zejména z metalurgického, kožedělného a textilního průmyslu. Ze špatně zabezpečených skládek může chrom pronikat do půdy a spodních vod.

Chrom se běžně vyskytuje v různých oxidačních stavech: Cr^0 , Cr^{II} , Cr^{III} , Cr^{IV} , Cr^{V} , Cr^{VI} . Na čistém chromu Cr^0 se v kyslíkové atmosféře okamžitě tvoří tenká vrstva oxidu, která kov chrání před přístupem kyslíku. Toho se využívá k povrchové ochraně méně stálých kovů. Chrom má vysokou teplotu tání (1907 °C), je dobrým tepelným i elektrickým vodičem, snadno tvoří slitiny a komplexní sloučeniny. Barevnost sloučenin chromu lze využít při identifikaci,

nebo při výrobě barev – chromité soli (zelená), chromany (žlutá), dichromany (oranžová až červená), sloučeniny chromu obsahující též hliník (fialová). Oxidační stavy Cr^{II} , Cr^{IV} a Cr^{V} reprezentují látky nestálé, nejběžnější mocenství chromu ve stabilní podobě a ve sloučeninách jsou dvě - trojmocný a šestimocný.

Trojmocný chrom je silně vázán na částice půdy a jen malá množství pronikají z půdy do spodních vod. Toxický šestimocný chrom v závislosti na pH existuje buď ve formě chromanu (CrO_4^{-2}), nebo dichromanu ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$). Je mnohem mobilnější, nesorbuje se na částice půdy. Jeho oxidační schopnost není příliš stabilní, pro nižší hodnoty pH, v přítomnosti organické hmoty a anaerobním prostředí se poměrně rychle redukuje na stabilnější trojmocný chrom. [44]. V aerobních podmínkách bez přítomnosti organických látek je šestimocný chrom poměrně stabilní. Sloučeniny CrVI jsou klasifikovány jako jeden z nejvýznamnějších kontaminantů životního prostředí.

7.2 Účinky chromu na lidský organismus

Chrom jako kov je biologicky inertní. Jeho účinky na živé organismy jsou však silně vázány na jeho oxidační stav.

Trojmocný chrom je převážně prospěšný a jako biogenní prvek je nezbytnou součástí denní stravy. Stopová množství jsou potřebná pro člověka při metabolismu glukózy a lipidů. Nedostatek CrIII může vyvolat únavu či stres a snížit schopnost těla odstraňovat glukózu z krve. CrIII je benigní kvůli nízké membránové propustnosti [45].

Naopak sloučeniny šestimocného chromu způsobují alergické reakce, dráždí kůži, mají leptavý účinek na sliznice, při inhalaci mohou způsobit perforaci nosní přepážky, vznik nádorů nosní dutiny a plic, při orální expozici podráždění i vznik nádorů zažívacího traktu. Z dalších rizik pro lidský organismus byl zaznamenán statisticky významný zvýšený výskyt srdečních onemocnění. Srdeční choroby jsou biologicky možným důsledkem expozice šestimocného chromu, protože peroxidace lipidů je předpokládaným mechanismem aterosklerózy a oxidační stres je známým důsledkem expozice chromu. [46] Nadměrný výskyt srdečních onemocnění jako příčiny úmrtnosti byl zaznamenán u skupin pracovníků vystavených CrVI (např. v průmyslové výrobě) [47].

Šestimocný chrom je toxický, má mutagenní účinky a je klasifikován jako lidský karcinogen [45], [48]-[50]. Přímý kontakt v kapalné, pevné podobě i rozptýlený v ovzduší ve formě prachu tak negativně ovlivňuje lidské zdraví. [51]

Chrom se v organismu kumuluje nejvíce v játrech, ledvinách, slezině a v kostech. Vylučuje se převážně močí.

Při reakci CrVI s biologickými redukčními činidly či v biologických systémech (tkáních) vznikají volné radikály podílející se na tvorbě sloučenin reaktivní formy kyslíku [50]. Nadměrná produkce reaktivních forem kyslíku může způsobit poškození proteinů a DNA. Tento mutagenní charakter může vést k rakovinnému bujení v dýchacích cestách [52], [53].

Je známo, že karcinogenní kovy narušují celou řadu buněčných procesů, nicméně přesný mechanismus, kterým se karcinogenní účinky uplatňují, není dosud znám [54]. Řada studií však vykazuje zvýšený výskyt rakovinného onemocnění u kuřáků a osob vystavených karcinogenním kovům (např. v pracovním prostředí) s nezanedbatelným podílem chromu.

Potenciální hrozba pro lidské zdraví by mohla být ukryta v chromočiněném koženém zboží, které je v častém, v řadě případů i každodenním styku s lidským organismem, např. pásky, řemínky od hodinek, peněženky, kabelky, čalounění, aj. Největší a důležitou skupinu zde tvoří kožená obuv. Obsahují-li zmíněné předměty i malá množství karcinogenního chromu, existuje potenciální riziko vzniku rakoviny, zejména ledvin a močových cest [55]. Vzestupný trend incidence nádorů močových cest a to nejen v České republice vyžaduje seriózní zájem, zda není způsobena přítomností šestimocného chromu v kožených výrobcích. Korelace mezi narůstajícím výskytem nádorového onemocnění močových cest a dovozem relativně levné obuvi často sporné kvality, která v posledních třiceti letech zaznamenává zvyšující se trend, je diskutována v [49]. Obzvláště v letních měsících je zvykem, hlavně u žen, nosit i koženou obuv na bosé nohy. Je-li v obuvi přítomen CrVI může pronikat kůží do organismu. Efekt pronikání do organismu se ještě zesiluje přítomností potu.

Lidský organismus naštěstí oplývá řadou obranných mechanismů a má schopnost redukovat CrVI na CrIII. Do jaké míry to je náplň dalších výzkumných činností. Některé dílčí procesy jsou zmíněny v [56].

Studie provedené na zvířatech ukazují, že pro živý organismus je nebezpečnější okamžitá vyšší dávka CrVI než obdobná dávka získaná kumulativně v delším časovém období. [47], [57]. Efekt vzniku zánětu či tumoru tedy závisí spíše na koncentraci okamžité dávky, redukční schopnost organismu tak nemusí větší koncentraci dostačovat. Další studie poukazují na základě experimentálních a epidemiologických dat na výskyt prahových hodnot CrVI souvislosti s karcinogenezí [58].

Krátkodobá expozice může být tedy důležitá při vzniku nežádoucích zdravotních účinků, jelikož se může přesáhnout redukční schopnost a obranné mechanismy organismu.

7.3 Oxidace trojmocného chromu

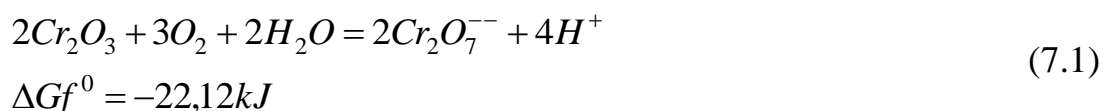
Nebezpečí chrom obsahujících materiálů spočívá v možnosti spontánní oxidace CrIII na CrVI. Z hlediska termodynamiky je tato přeměna možná vzhledem k tomu, že volná entalpie oxidační reakce (Gibbsova funkce) je negativní; (-459 kJ) v alkalickém a i (-22,12 kJ) v kyselém prostředí. Široký rozsah pH umožňující oxidační reakci tak znesnadňuje specifikaci konkrétních podmínek. Podmínky samovolné oxidace CrIII na CrVI dosud nebyly detailně prozkoumány a jejich znalost je klíčová pro bezpečné použití usňových výrobků a zpracování odpadů kožedělného průmyslu s obsahem chromu [59].

Pro formaci šestimocného chromu v usni jsou předpokládány (a ověřené) následující faktory [60]:

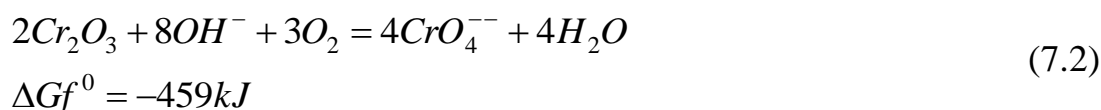
- Oxidační činidla – zásadní pro konverzi je přítomnost kyslíku
- Energie ve formě tepla či UV záření, jelikož konverze vyžaduje dodání energie. Při těchto podmínkách se zvýší tendence pro přijetí elektronů.
- Přítomnost mastných kyselin jakožto katalyzátorů pro tvorbu peroxidu

Z hlediska termodynamiky je spontánní oxidace CrIII ve vzduchu možná i v mírných podmínkách v širokém rozsahu pH. Svědčí o tom hodnoty Gibbsovy energie, které nabývají pro reakci v kyselém (7.1) i zásaditém prostředí (7.2) záporných hodnot.

- V kyselém prostředí



- V zásaditém prostředí:



Problematika výskytu šestimocného chromu v blízkosti či přímo v přímém kontaktu s lidským organismem je závažná. Potenciální i prokázaná rizika by měla být vždy vzata v úvahu při manipulaci s chrom obsahujícími předměty.

7.4 Metody stanovení chromu

Řada metod umožňuje určit obsah celkového chromu Cr_{celk} (CrIII + CrVI). Vzhledem k odlišné klasifikaci těchto dvou forem může být získaný výsledek z pohledu (ne)bezpečnosti zavádějící. Mnohem přesnější hodnocení efektu chromu vyplývá z rozlišení jeho benigní a karcinogenní formy. Pro analýzu pouze jedné z forem (CrVI nebo CrIII) je potřeba využít vhodné separační techniky, např. iontové chromatografie (IC) nebo vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) doplněné o citlivou detekční metodu. Pro kvantitativní stanovení nízkých koncentrací forem chromu se využívá především následujících metod:

- Atomové absorpční spektroskopie (AAS)
- Hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)
- Emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)
- UV-VIS Spektrofotometrické metody
- Rentgenové fluorescence (XRF)

7.5 Limity obsahu chromu

Povolené koncentrační limity chromu, ať už celkového nebo jeho jednotlivých forem, jsou specifikovány pro životní a pracovní prostředí, tj. ovzduší, vodu, půdu. Důležité jsou též povolené limity pro materiály obsahující chrom, zde je věnována pozornost zejména koženému zboží.

Koncentrace celkového chromu v pitné vodě je podle nařízení EU 50 µg/l, podle EPA 100 µg/l. Maximální kontaminační limit sloučeninami šestimocného chromu se v různých zemích liší (zejm. v USA, kde byly v nedávné minulosti zaznamenány problémy s průnikem CrVI do vodních zdrojů [61]). Podle současného právního předpisu o pitné vodě v ČR, tj. vyhlášky 252/2004 Sb. Ministerstva zdravotnictví, která nahradila normu ČSN 75 7111 Pitná voda, platí pro vodárenské toky limit šestimocného chromu 20 µg/l.

Limity pro koncentrace chromu ve vzduchu (pracovním prostředí) v ČR jsou 0,1 mg/m³ pro CrVI, pro ostatní sloučeniny chromu 1,5 mg/m³. Dle OSHA je tento limit vyšší, 5 mg/m³. V půdě je maximální přípustná koncentrace celkového chromu od 130 mg/kg (obyt.) do 1000 mg/kg (prům.) [62].

Povolené limitní hodnoty sloučenin chromu v usni a usňových výrobcích nejsou jednotné. V evropských zemích je nejčastěji uváděný limit pro CrVI ve vysušené usni 3 mg/kg, pro celkový chrom 50 mg/kg. Různé instituce definují tyto limity na různých úrovních, některé též požadují tak nízké limity CrVI, které jsou vzhledem k citlivosti analytických metod nedetekovatelné. European Eco-Label (Footwear) 10 mg/kg, EN 420 Standard (ochranné rukavice) 2 mg/kg. Německá vláda dokonce adoptovala nulovou toleranci CrVI, navrhla odstranit všechny stopy CrVI ze spotřebního zboží, které je v nezanedbatelném kontaktu s kůží [3]. Uvedené limitní hodnoty jsou shrnuty v Tabulce 11.

Tabulka 11 Limity celkového a šestimocného chromu s platností v ČR, podle nařízení vlády č.229/2007Sb., č. 275/2004 a 17/2010 Sb.

Prostředí	Limit
Pitná voda obecně Cr _{celk}	50 µg/l
Pitná voda CrVI	20 µg/l
Balená kojenecká a pramenitá voda Cr _{celk}	25 µg/l
Balená přírodní minerální voda Cr _{celk}	50 µg/l
Odpadní voda (spalování odpadů) Cr _{celk}	0,15 mg/l
Odpadní voda (koželužny s chromočiněním) Cr _{celk}	1 mg/l
Pracovní ovzduší Cr _{celk}	1,5 mg/m ³
Pracovní ovzduší CrVI	0,1 mg/m ³
Půdy Cr _{celk} (dle oblasti)	130 - 1000 mg/kg
Kožené zboží Cr _{celk}	50 mg/kg
Kožené zboží CrVI	3 mg/kg
Suroviny a barviva Cr _{celk}	100 mg/kg

Pro hodnocení obsahu chromu jsou ovšem důležité též detekční limity analytických metod. Podle EPA je např. pro stanovení CrVI v pitné vodě doporučena iontová chromatografie a postkolonová derivatizace s UV-VIS spektrofotometrickou detekcí. Touto metodou lze dosáhnout detekčního limitu 5 ng/l, což může prokázat povolené limity pro obsah CrVI ve vodě v některých státech USA (např. v Kalifornii) v hodnotách 20 ng/l. Speciační analýza chromu ve vodě pomocí HPLC/ICP-MS vykazuje podle [63] detekční limit 50 ng/l. Detekční limity získané s použitím kombinace IC/ICP-MS jsou podle [63] 0,2 pg/g pro CrVI a 0,38 pg/g pro CrIII. UV-VIS spektrofotometrická metoda pro analýzu odpadních vod je 50 µg/l.

8. EXPERIMENTÁLNÍ IDENTIFIKACE

Pro experimentální identifikaci chromu byly v této práci použity dvě metody. Jedna klasická a pro stanovení obsahu šestimocného chromu v odpadních vodách a v roztocích též metoda oficiální. Tou je UV-VIS spektrofotometrická metoda. Kromě této běžně využívané metody jsem pro stanovení chromu v usnách použila inovativní metodu – Ramanovu spektroskopii, resp. Ramanovu mikroskopii. Tuto metodu jsem zvolila vzhledem k jejímu potenciálu v oblasti identifikace materiálů a principiálnímu benefitu odlišit valenci chemických prvků, tedy i CrIII od CrVI, což je v kapitole názorně ukázáno a dokazuje to i provedená literární rešerše [64], [65]. Dalším důvodem jsou též její ostatní výhody – jde o metodu nekontaktní, bez nutnosti přípravy vzorků pro provedení analýzy, nedestruktivní, relativně rychlou a hlavně metodu, která nevyžaduje chemickou reakci, jež by mohla ovlivnit podíl jednotlivých forem chromu ve zkoumaném materiálu. Dalším důvodem volby Ramanovy spektroskopie jsou i výhrady k UV-VIS spektrofotometrické metodě, podle nichž může k oxidaci CrIII na CrVI dojít právě v průběhu analytického postupu.

UV-VIS spektrofotometrická metoda byla použita pro hodnocení roztoků sloučenin CrIII a CrVI, pro sledování oxidace trojmocné na šestimocnou formu chromu za přítomnosti kyslíku, za zvýšené teploty a při ovlivnění oxidačním činidlem. Právě vliv oxidačního činidla vedl k provedení experimentu s ryze bezpečnostním charakterem - ověření přeměny CrIII na CrVI při použití desinfekčních prostředků na obuv obsahujících peroxid vodíku. Získané výsledky prokazují nezbytnost opatrnosti a důslednosti při péči o koženou obuv (zboží) z důvodu prevence a ochrany lidského zdraví. Měřicí metoda byla použita ještě pro stanovení efektivního difúzního koeficientu. Jeho znalost může být využita pro další práce zabývající se vlivem transportních jevů při procesu hydrolyzy kolagenních odpadů.

Prvotní měření pomocí Ramanovy spektroskopie vedly k již zmíněnému ověření rozlišitelnosti trojmocné a šestimocné formy chromu, jako vzorky posloužily anorganické sloučeniny chromu a minerály. Následovalo měření na vzorcích usní a hydrolyzátů. Při měření se objevily problémy s luminiscencí vzorku, a tak jsem hledala způsoby, jak nežádoucí signál eliminovat. Kromě hledání co nejvhodnějších parametrů měření a využití laseru s větší vlnovou délkou jsem vyzkoušela variantu Ramanovy spektroskopie SERS, která díky přítomnosti koloidních částic kovu zesiluje Ramanovskou odezvu. Proměřeny byly též vzorky popele získaného spálením usní. Přestože zejména v posledních letech roste počet publikací zabývajících se aplikací Ramanovy spektroskopie v rozličných vědeckých oblastech, objevují se studie na monitoring procesů regenerace CrVI z odpadních vod, detekci CrVI v kovových či skleněných materiálech, nicméně s využitím metody na kožené zboží jsem se nesešla.

8.1 UV-VIS spektrofotometrická metoda

Metoda umožňuje experimentální identifikaci ve velmi malých koncentracích (ppm) šestimocného chromu. Je popsána normou ČSN ISO 11083 (75 7424) Jakost vod [66]. V principu se jedná o kolorimetrickou metodu využívající 1,5 difenylkarbazid, který reaguje s šestimocným chromem extrahovaným z usně za vzniku barevných – purpurových komplexů. Absorbance těchto komplexů je měřena na spektrofotometru při vlnové délce 540 nm.

Oponenti zmíněné metody namítají, že k oxidaci CrIII na CrVI může dojít právě v průběhu analytického postupu. Proto byla pro identifikaci chromu navržena inovativní metoda - Ramanova spektroskopie.

8.1.1 Princip UV-VIS spektrofotometrické metody

UV-VIS spektrofotometrie patří mezi klasické analytické metody využívající absorpce záření materiálem. Metoda umožňuje kvantitativní hodnocení změn intenzity záření určité vlnové délky po průchodu měřeným prostředím, k čemuž dochází díky změnám energetického stavu molekul po interakci s elektromagnetickým zářením z oblasti UV a VIS. Spektrofotometrická metoda je vhodná pro stanovení koncentrace rozpuštěné látky (látek) v roztoku a též identifikaci prvků a sloučenin v chemické kvalitativní analýze, zejména látek organických s chromoforními skupinami. Stanovení koncentrace barevných roztoků nebo i malých množství látek reagujících s vhodnými činidly za vzniku barevných komplexů vychází z Lambertova-Beerova zákona

$$\Phi = \Phi_0 \cdot 10^{-\varepsilon cl} \quad (8.1)$$

kde Φ je světelný tok prošlý vzorkem, Φ_0 je světelný tok na vzorek dopadajícího záření, ε je molární absorpční koeficient, c je koncentrace absorbující látky, l je tloušťka vzorku. Kvantitativní míru světelné absorpce udává absorbance A .

$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} \quad (8.2)$$

Lambertův-Beerův zákon pak lze uvést ve tvaru

$$A = \varepsilon cl \quad (8.3)$$

Nejčastěji bývá sledována závislost absorbance na koncentraci, vlnové délce a pH.

8.2 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je efektivní experimentální metoda poskytující specifické informace na molekulární úrovni. V současné době si tato metoda získává stále větší popularitu a stává se součástí přístrojového vybavení výzkumných laboratoří po celém světě [67]. Základní princip Ramanovy spektroskopie, tzv. Ramanův jev, je znám déle než osmdesát let, přesto zájem o tuto metodu vibrační spektroskopie narůstá až v posledních letech díky zvýšení její efektivity zejména díky technickým inovacím měřicího zařízení v oblasti hardwaru i softwaru. Vývoj efektivních filtrů pro Rayleighův rozptyl, laserové techniky, velmi citlivých CCD detektorů a využití výkonné výpočetní techniky značně přispěl ke zvýšení citlivosti metody a redukoval tak její limity. Kvůli nim bylo využití Ramanovy spektroskopie dlouhé roky převyšováno možnostmi infračervené spektroskopie [68]. Dalším důležitým aspektem je i mírně se snižující cena potřebné Ramanovské instrumentace. Přestože obě metody vibrační spektroskopie, Ramanova a infračervená spektroskopie, fungují na odlišných principech, poskytují komplementární informace o vibračních a rotačních přechodech a dnes je již lze považovat minimálně za rovnocenné.

Ramanova spektroskopie se jeví jako účinný nástroj pro poměrně rychlou identifikaci materiálů. Klíčem k identifikaci jsou Ramanova spektra. Každá chemická substance, její modifikace či sloučenina má svůj unikátní set vibračních pohybů, který zachycuje Ramanovo spektrum charakteristické pouze této příslušné látky. Jde v podstatě o analogii s lidskými otisky prstů. Každý člověk na Zemi má jiný – jedinečný soubor otisků prstů, podle nichž může být identifikován.

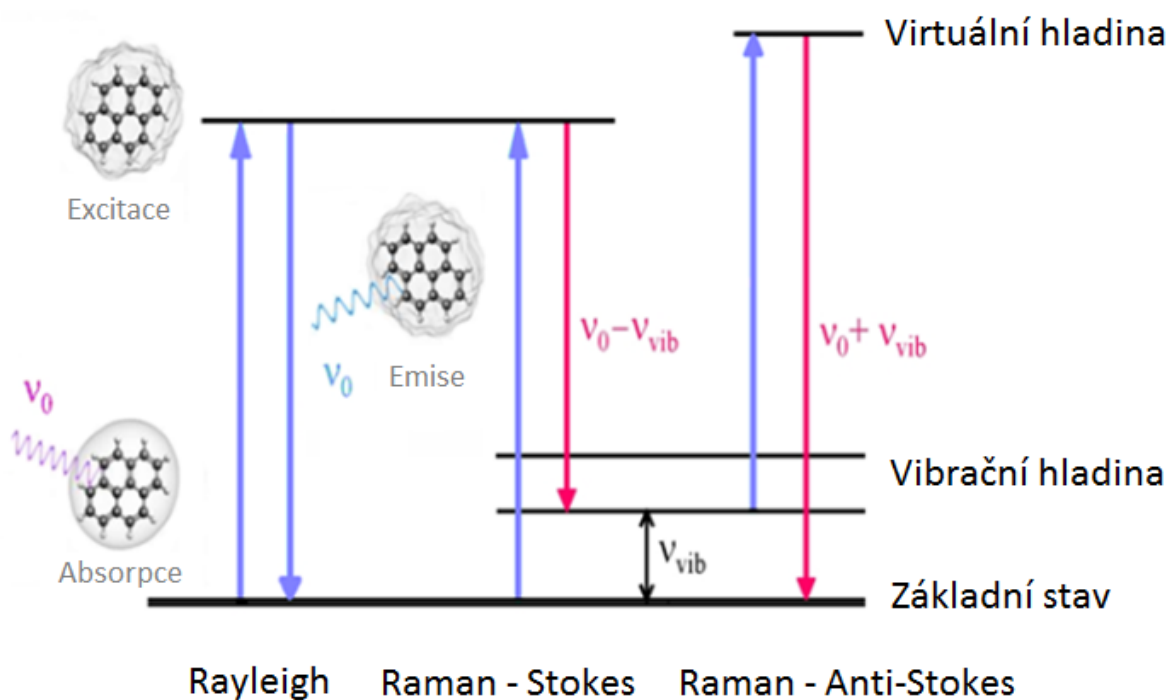
V průběhu uplynulého desetiletí bylo opakovaně dokázáno, že Ramanova spektroskopie je velmi flexibilní metoda s uplatněním v pestré škále vědeckých i technických oborů a taktéž pronikající do některých průmyslových odvětví [69]. Pro příklad uveďme materiálové vědy, nanotechnologie, polovodičový průmysl či mineralogii. Z dalších oblastí je to medicína, biologie, farmaceutický průmysl, ale také oblast umění a kulturního dědictví. V neposlední řadě stojí za zmínku i forenzní analýza, kriminologie a potřeby bezpečnostních složek [70], [71].

8.2.1 Princip Ramanovy spektroskopie

Ramanova spektroskopie je založena na Ramanově jevu (objeven v roce 1928), který nese jméno jednoho jeho z objevitelů, jimž byl indický vědec Sir C. V. Raman (1888 - 1970). Ramanův jev nastává při průchodu monochromatického světla laseru vyšetřovaným vzorkem, tedy při interakci fotonu dopadajícího světelného paprsku s molekulou, při čemž dochází k mírné změně vlnové délky rozptýleného záření. Převážná část světelného svazku se na vzorku pružně rozptýlí (tzv. Rayleighův rozptyl), část je absorbována a zbylý nepatrný zlomek původního svazku je rozptýlen nepružně. Tato velmi

malá část je podstatná pro vznik Ramanova spektra. Při interakci fotonu s molekulou způsobuje foton excitaci molekuly do vysoce nestabilního virtuálního stavu následovanou okamžitou emisí fotonu, jak je schematicky uvedeno na Obr. 29.

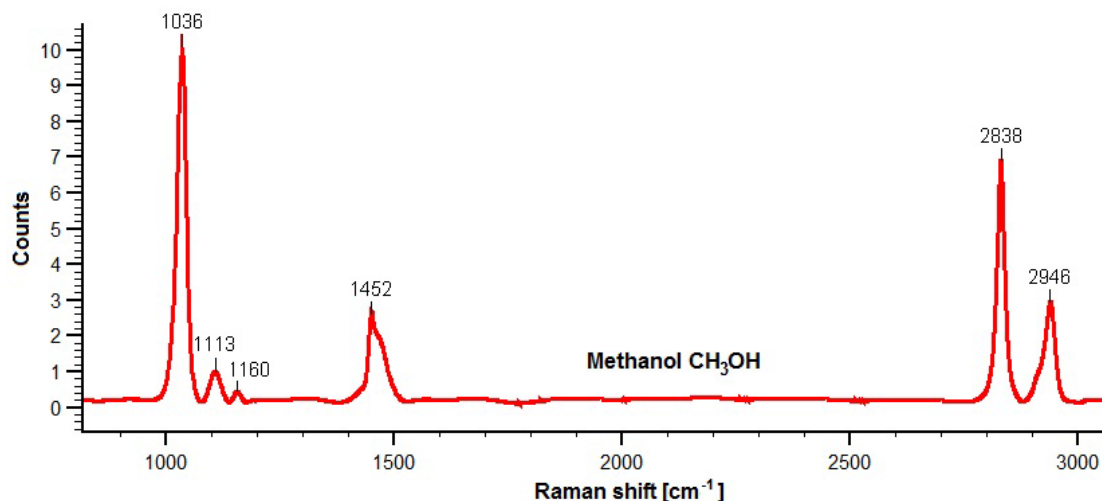
V případě Rayleighova rozptylu dochází k emisi fotonu zpět do základního stavu, nedochází ke změnám energie fotonu. Při neelastickém rozptylu excitovaná molekula emituje foton s mírně odlišnou energií. Absorbuje-li molekula energii dopadajícího fotonu, vyzáří následně „Ramanův“ foton s nižší frekvencí, který způsobuje vznik tzv. Stokesových čar ve spektru. Jestliže molekula ztratí energii na úkor fotonu, což je méně pravděpodobný děj, ovšem nikoli nepravděpodobný, emitovaný „Ramanův“ foton s vyšší frekvencí vytváří tzv. anti-Stokesovy čáry. Rozdíly počátečních a pozměněných frekvencí fotonů nesou analytickou informaci o struktuře atomů či molekul a hrají klíčovou roli při identifikaci látek. K vybuzení Ramanova rozptylu se jako zdroje záření využívá výkonných laserů s vlnovými délkami z oblasti IR, viditelné i UV. Výsledkem měření je Ramanovo spektrum, tj. vibrační spektrum molekul.



Obr. 29 Přejchody mezi vibračními stavy při Rayleighově a Ramanově rozptylu

Jedná se o závislost intenzity měřeného signálu na Ramanově posuvu vlnočty udávaných obvykle v cm^{-1} . Ukázka Ramanova spektra je na Obr. 30. Intenzita Ramanova rozptylu závisí na následujících faktorech: excitační vlnové délce laseru, použitém výkonu laseru, koncentraci Ramanovskly aktivních molekul, změnách polarizovatelnosti a teplotě. Ve spektru se projeví pásy odpovídající

vibracím molekul, u kterých došlo ke změně polarizovatelnosti. Rozložení spektrálních čar ve spektru podává informaci o vazbách v molekule a o druhu vázaných atomů. Stokesovy i anti-Stokesovy čáry jsou přibližně symetrické vzhledem k nulovému posuvu, který koresponduje se spektrální čarou dopadajícího laserového svazku. Ve většině případů se měří, a též v literatuře se uvádí, pouze více intenzivní Stokesova část spekter.



Obr. 30 Ramanovo spektrum methanolu

Využitelnost Ramanovy spektroskopie rozšiřuje také propojení možností Ramanovy spektroskopie s výhodami optické mikroskopie, tj. využití tzv. Ramanovy mikroskopie. Ubývá nároků na množství vzorku, což je v mnoha případech přímo žádoucí (forenzní analýzy stopových množství látek, aj.), zvyšuje se preciznost selekce měřených komponent.

Výhody a nevýhody Ramanovy spektroskopie

Ramanova spektroskopie přináší řadu výhod, které činí tuto metodu efektivní, a atraktivní. Patří mezi ně následující výhody[72].

- Nedestruktivní metoda.
- Neinvazivní, bezkontaktní metoda.
- Ve většině případů metoda nevyžaduje přípravu vzorků.
- Možnost měření látek všech skupenství, různých forem (krystaly, vlákna, gely, roztoky atd.), organických i anorganických.
- Malé množství vzorku (velikosti v řádech μm) pro Ramanovu mikroskopii.
- Rychlé získání experimentálních dat řádově v sekundách až minutách (v porovnání například s chemickými analýzami značně urychlí práci).
- Vysoce citlivá, specifická chemická charakteristika.
- Možnost měření vodních roztoků látek - voda neinteraguje při Ramanově analýze (rozdíl oproti IČ spektroskopii).
- Možnost vzdálené analýzy, měření na dálku prostřednictvím optického vlákna.

Nevýhodami Ramanovy spektroskopie jsou:

- Luminiscence vzorku, příměsí či nečistot může překrýt Ramanovo spektrum. Silná luminiscence může znemožnit použití Ramanovy spektroskopie. Častá je luminiscence u biologických vzorků. Pro potlačení tohoto nežádoucího jevu je možno použít laser s vhodnější vlnovou délkou (s menší energií). V některých případech může být luminiscence redukována pomocí ozáření vzorku před samotným měřením, tzv. photobleaching [73].
- Potenciální tepelná degradace citlivých vzorků působením laserového paprsku.
- Pro měření je nutný vysoce citlivý měřicí přístroj, Ramanův efekt je ve své podstatě slabý jev – účastní se ho řádově 1 z 10^7 - 10^8 na vzorek dopadajících fotonů.
- Detekce velmi nízkých koncentrací prvků ve vzorku může být limitována [72].

8.3 Experimentální identifikace šestimocného chromu UV-VIS spektrofotometrickou metodou

8.3.1 Instrumentace

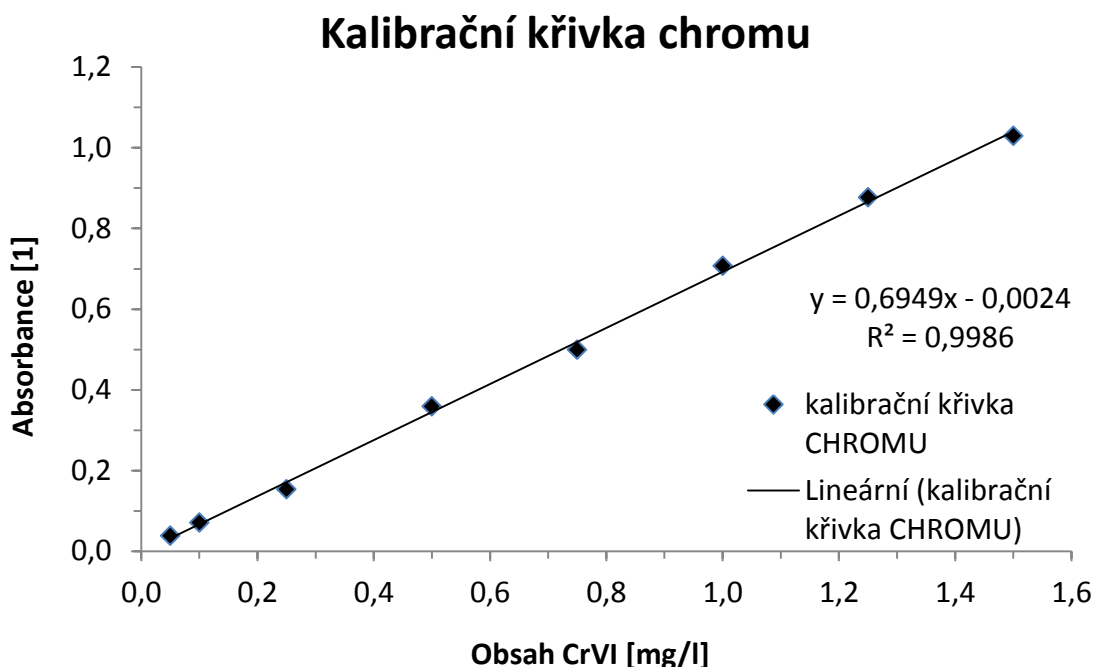
Spektrofotometrická měření byla provedena na spektrálním analyzátoru Spekol 11 výrobce Carl Zeiss Jena. Jednopaprskový spektrofotometr využívá jako zdroje polychromatického záření wolframovou žárovku (pro VIS) a rtuťovou výbojku (pro UV/VIS). Mřížkový monochromátor selektuje ze spektra pro měření pás o šířce 11 nm, měřicí rozsah je 360 nm – 750 nm. Jako detektor je instalován selenový fotočlánek vysoké citlivosti. Přístroj umožňuje měření zejména propustnosti a absorpance záření. Na vzorky je možno využít kyvet o délce 1 mm, 2 mm, 10 mm.



Obr. 31 Spektrofotometr Spekol 11

8.3.2 Kalibrace

Pro analýzu byla použita oficiální metoda pro stanovení obsahu šestimocného chromu. Prvním krokem byla kontrola absorpční křivky a následné naměření kalibrační křivky, uvedené na Obr. 32, na vlnové délce 540 nm, tj. závislosti absorbance na obsahu CrVI.



Obr. 32 Kalibrační křivka – závislost absorbance na obsahu CrVI

8.3.3 Přeměna CrIII na CrVI za přístupu kyslíku

V současné době není zcela jasné, jakým mechanismem dochází k přeměně trojmocného chromu na šestimocný. Proto byla pozornost věnována právě dynamice systému, ve kterém probíhá přeměna CrIII na CrVI. Experimentálně byl sledován roztok trojmocného chromu ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ a $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) za dokonalého přístupu vzdušného kyslíku. Po dobu jednoho měsíce byly pravidelně odebírány a analyzovány vzorky roztoku – obsah šestimocného chromu nebyl za celou dobu zaznamenán.

V průběhu sledování uvedeného experimentu byla zvýšena teplota systému na 60 - 70 °C. Ani v případě vyšších teplot nebyla prokázána přítomnost CrVI. Odtud lze usuzovat, že námitky oponentů UV-VIS spektrofotometrické metody uvádějící, že ke vzniku CrVI dochází v průběhu analýzy a reakce s difenylkarbazidem, nejsou relevantní. V rámci této metody, která používá difenylkarbazid, je čas na možnou přeměnu CrIII na CrVI jen 25 minut. Oproti tomu extrémní podmínky - měsíc trvající měření tuto přeměnu neprokázala. Získané výsledky jsou cenné vzhledem k tomu, že na jejich základě lze soudit, že přeměna CrIII na karcinogenní CrVI je řízena jiným, dosud přesně nezjištěným mechanismem.

8.3.4 Desinfekce obuvi oxidačními činidly

Dalším krokem byla studie vlivu peroxidu vodíku H_2O_2 jakožto oxidačního činidla na kinetiku CrIII na CrVI. V případě použití peroxidu vodíku, zejména v alkalickém prostředí, dochází k velmi rychlé přeměně veškerého CrIII na CrVI, což je doloženo i v [55]. Během reakce se H_2O_2 rozkládá



kde O je vysoce reaktivní kyslík, který vzniká též díky UV záření, jak bylo zmíněno dříve v kapitole 7.3.



Tento důležitý poznatek byl dále zkoumán v souvislosti s faktem, že zejména u osob náchylných na vznik dermatologických nálezů (plísňová onemocnění, apod.) je doporučováno provádět desinfekci vnitřního prostoru obuvi oxidačními činidly.

Nejprve byl proveden průzkum volně dostupných desinfekčních prostředků (v ČR) určených k desinfekci obuvi s ohledem na přítomnost oxidačních činidel v jejich složení – byly nalezeny 3 takové desinfekční prostředky. Jeden z nich, běžně dostupný v lékárnách byl použit pro experimenty. Následně byly provedeny experimenty na zhodnocení obsahu CrVI v usních po opakované aplikaci tohoto desinfekčního prostředku obsahujícího 0,1 g peroxidu vodíku na 100 g produktu. Pro experimenty bylo použito 10 odlišných vzorků usní, jsou uvedeny v Tabulce 12. V Tabulce 13 jsou uvedeny specifikace pro jednotlivá měření.

Desinfekční prostředek byl aplikován na vzorky A-J, každý o hmotnosti 3 g, v množství 1,25 ml vždy ve stejných časových intervalech. Každý vzorek byl ponechán 24 hodin na vzduchu, poté proběhla opětovná aplikace desinfekčního prostředku, nebo byl vzorek umístěn na 120 hodin do destilované vody. Jedna

Tabulka 12 Vzorky usní

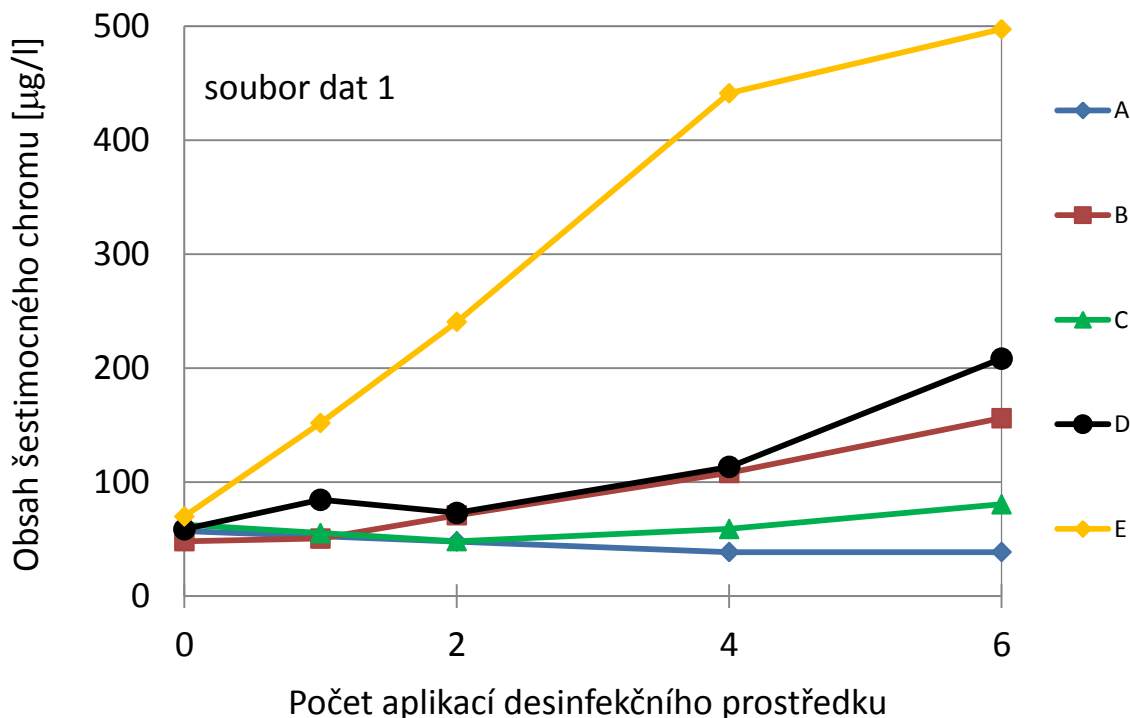
Ozn.	Typ usně	Barva
A	Aldehydové činění, hovězina	bílá
B	Cr-činěná, hovězina	červená
C	Cr-činěná, hovězínový broušený nubuk	běžová
D	Cr-činěná, hovězínová štípenka	růžová
E	Cr-činěná, hovězínový nubuk	tmavě hnědá
F	Cr-tanned, vepřovice	světle béžová
G	Cr-činěná, vepřovice, wet-blue	světlé modrá
H	Cr-činěná, hovězina	běžová
I	Cr-činěná, vepřovice, wet-blue	světle béžová
J	Cr-činěná, hovězínový nubuk	černá

Tabulka 13 Specifikace měření

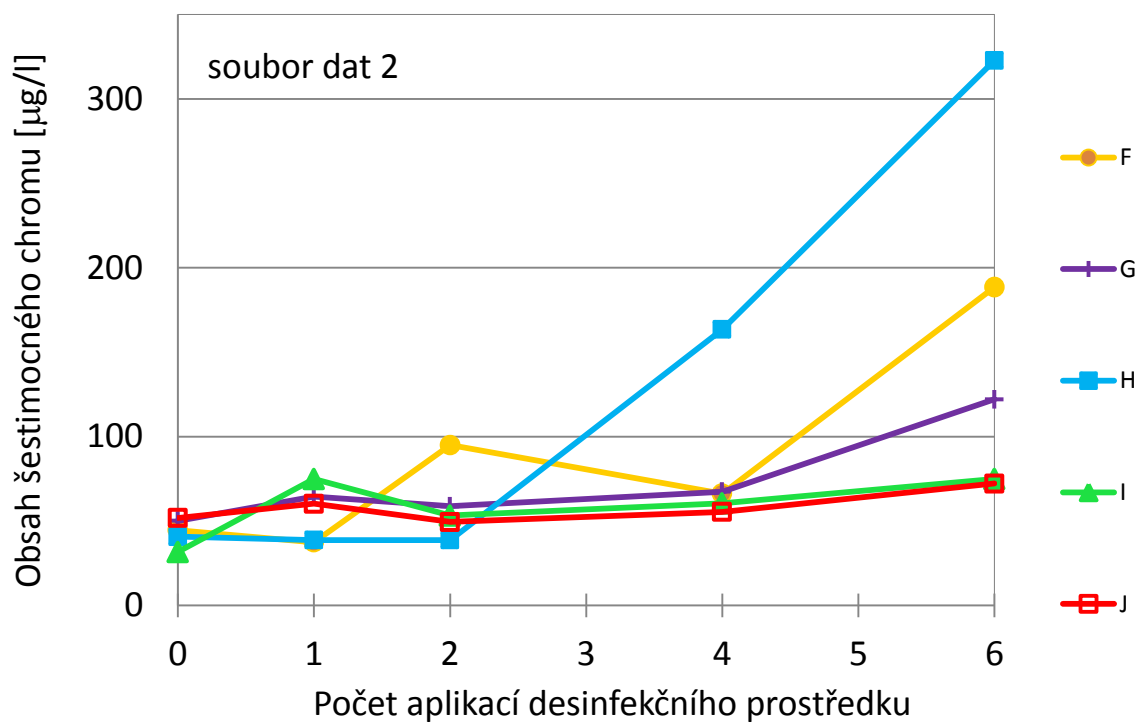
Experiment č.	Ošetření desinfekčním prostředkem	Počet aplikací desinfekčního prostředku
1	ne	0
2	ano	1
3	ano	2
4	ano	4
5	ano	6

sada měření byla provedena pro každý typ usně bez použití desinfekčního prostředku. Roztoky byly následně analyzovány spektrofotometrickou metodou podle normy ČSN ISO 11083.

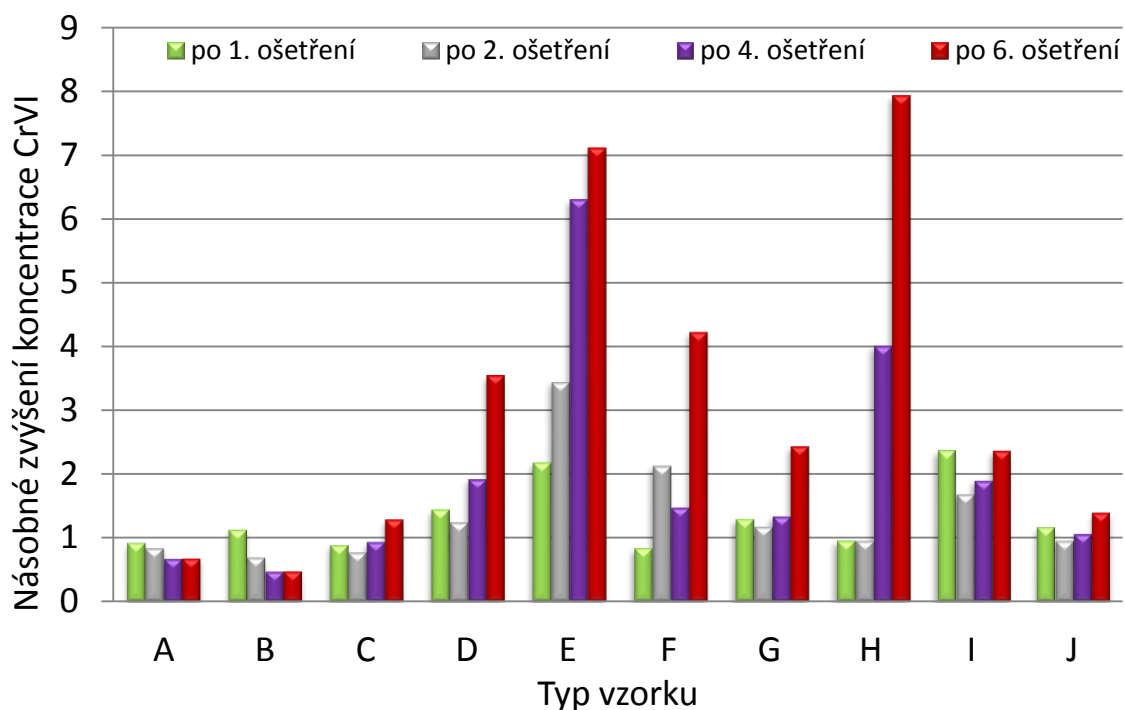
Experimentální data jsou pro větší přehlednost rozdělena do dvou souborů a uvedena v Obr. 33 a Obr. 34. U osmi případů z deseti je pozorován nárůst obsahu CrVI. Některé z hodnot jsou mírně pod 50 µg/l, hodnotou odpovídající detekčnímu limitu metody. Hodnoty obsahu CrVI u šestkrát ošetřených vzorků usní jsou v maximu téměř osminásobné, v průměru čtyřnásobné ve srovnání s neošetřenými vzorky. Na Obr. 35 jsou shrnuty výsledky vývoje obsahu CrVI ve vzorcích usně při opakovaném ošetření desinfekčním prostředkem obsahujícím peroxid vodíku, jakožto oxidační činidlo.



Obr. 33 Vývoj obsahu CrVI po opakované aplikaci desinfekčního prostředku s obsahem H₂O₂



Obr. 34 Obsah CrVI ve vzorcích usně po aplikaci desinfekčního prostředku s obsahem H₂O₂



Obr. 35 Nárůst obsahu CrVI po opakované aplikaci desinfekčního prostředku

Shrnutí

Výsledky jasně ukazují nárůst obsahu CrVI v usních při opakované aplikaci desinfekčního prostředku s obsahem peroxidu vodíku. Vzhledem k tomu, že opakovaný kontakt pokožky se sloučeninami šestimocného chromu, byť v malých koncentracích, může mít nebezpečné účinky na lidské zdraví, je nezbytné brát problematiku šestimocného chromu vážně. Je velmi vhodné uvážit použití těchto přípravků a v případě nezbytnosti užití vybírat důsledně desinfekční prostředky pro ošetření zboží vyrobeného z usně tak, aby neobsahovaly oxidační činidla.

8.3.5 Efektivní difúzní koeficient

Spektrofotometrické měření bylo využito též pro dvoufázové měření kinetiky sorpce a desorpce chromových CrVI iontů do a z usně. Na základě získaných experimentálních dat byl vypočten efektivní difúzní koeficient $(4,6 - 1,16) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, který byl následně srovnán s predikovanou teoretickou hodnotou $8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [74]. Obě hodnoty se shodovaly. Získané výsledky jsou využitelné pro další práce zabývající se vlivem transportních jevů při procesu hydrolýzy kolagenních odpadů.

8.4 Experimentální identifikace šestimocného chromu pomocí Ramanovy spektroskopie

8.4.1 Instrumentace

Do přístrojového vybavení Fakulty aplikované informatiky na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně patří i Ramanův mikroskop inVia Basis od firmy Renishaw (Obr. 37). Spektrometr je vybaven dvěma lasery s excitačními vlnovými délkami ve viditelné (argonový iontový, 514 nm, maximální

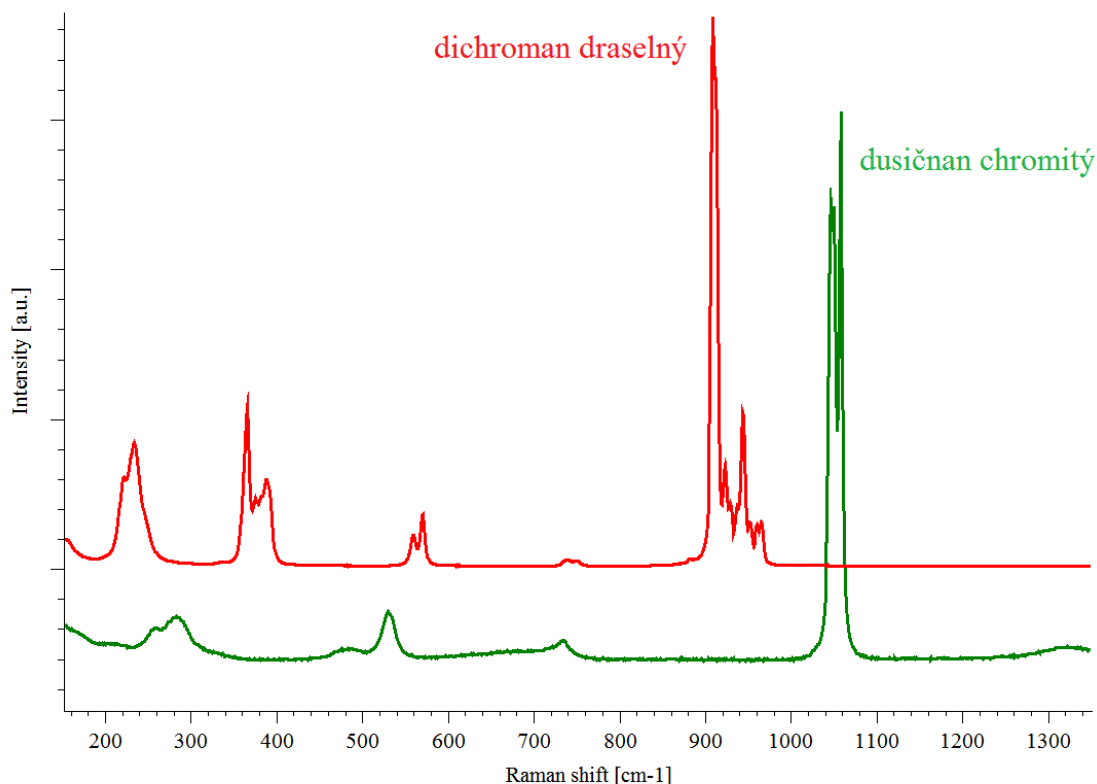


Obr. 36 Ramanův mikroskop inVia Basis

výstupní výkon 300 mW) a v blízké infračervené (diodový, 785 nm, maximální výstupní výkon 20 mW) oblasti, termoelektricky chlazeným CCD detektorem (1024 x 256 pixelů), vestavěným konfokálním mikroskopem Leica s objektivy umožňujícími 5x, 20x a 50x zvětšení a motorizovaným stolkem na umístění vzorků pro přesnou manipulaci. Běžně používaný spektrální rozsah (ideální pro organické i anorganické látky) přístroje je 100 – 3200 cm^{-1} , spektrální rozlišení je 2 cm^{-1} .

8.4.2 Experimentální identifikace chromu

Na Ramanově mikroskopu byly nejprve analyzovány samotné sloučeniny trojmocného a šestimocného chromu ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ a $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{KCr}_2(\text{SO}_4)_3$, CrO_3 a $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Pro rozšíření množství vzorků pro zkoumání byla použita databáze Ramanových spekter minerálů RRUFF [75] a vybrány minerály obsahující CrIII a CrVI. V Tabulce 14 jsou shrnuta data vzorků měřených i získaných z databáze, jejich spektra jsou uvedena v Obr. 37, Obr. 38 a ostatní pro úplnost v Příloze D. Získaná Ramanova spektra vykazují zřetelné rozdíly, čímž potvrzují možnost rozlišení dvou různých valencí chromu. Vzhledem k přítomnosti dalších složek ve sloučeninách, tj. i vazeb mezi těmito prvky v jednotlivých materiálech, se distribuce ostatních píků odpovídajících vibračním vazeb ve spektrech liší.

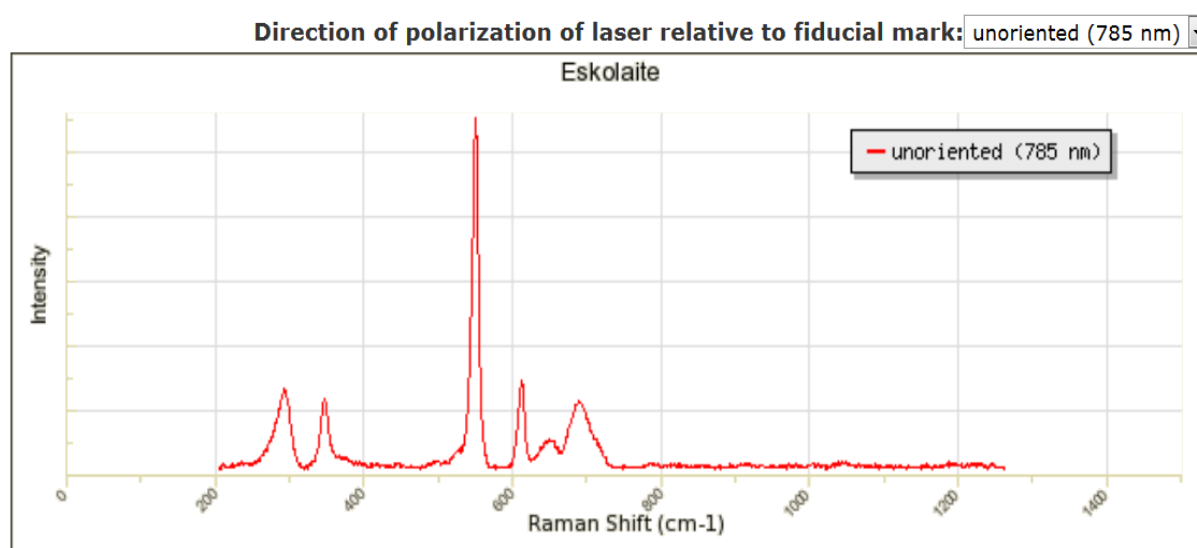
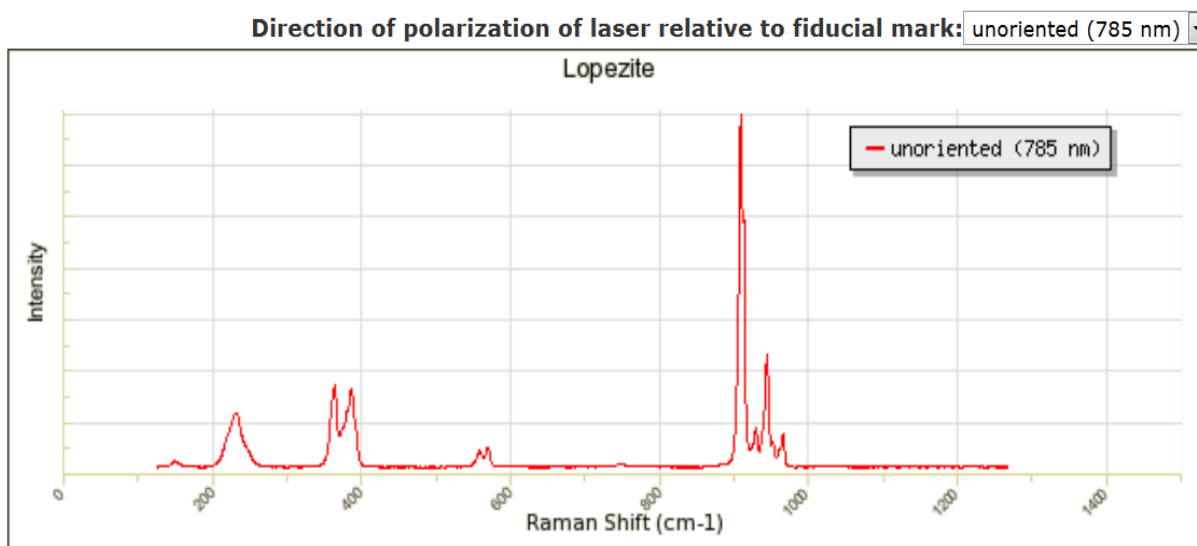


Obr. 37 Ramanova spektra $\text{K}_2\text{Cr}_2^{6+}\text{O}_7$ a $\text{Cr}^{3+}(\text{NO}_3)_3$ – měřeno pomocí NIR laseru

Tabulka 14 Měřené sloučeniny CrIII a CrVI doplněné o údaje z databáze Ramanových spekter RRUFF

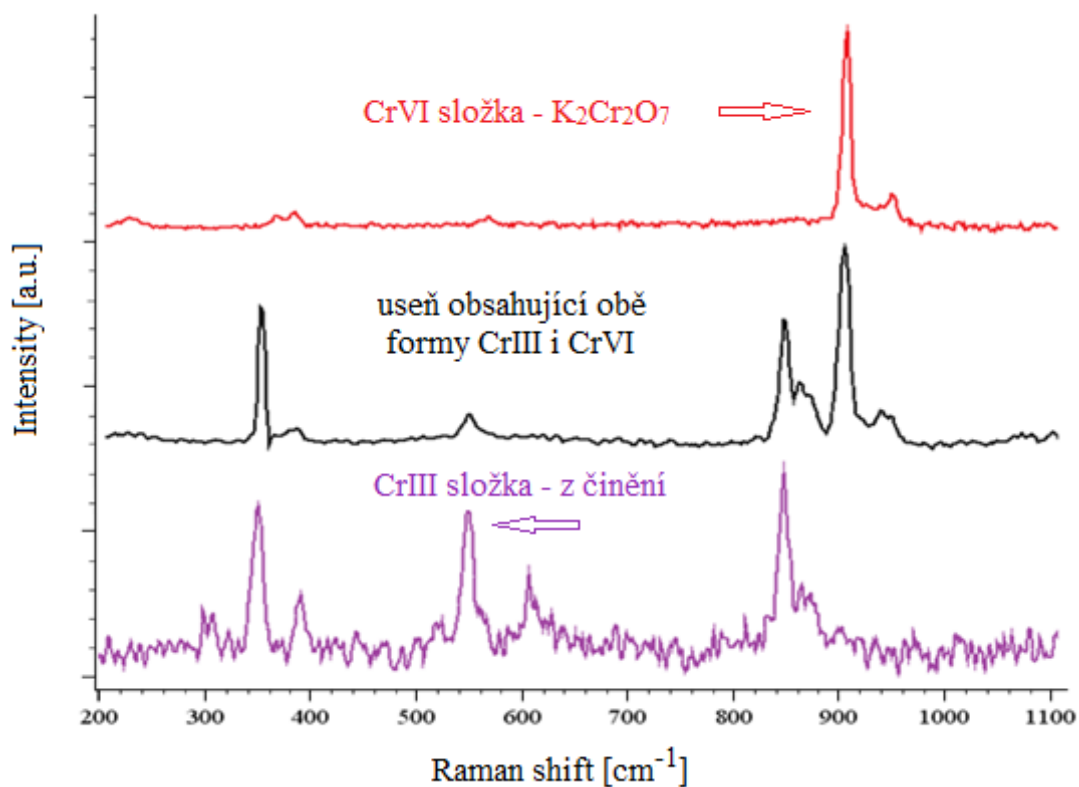
	Sloučenina/ minerál	Chemický vzorec	Ramanovy píky [cm⁻¹]	Laser [nm]
Měřeno	Síran chromitý	Cr ₂ ³⁺ (SO ₄) ₃	268s, 423w, 465m, 521m, 609m, 992vs, 1081w, 1119w	514, 785
	Dusičnan chromitý	Cr ³⁺ (NO ₃) ₃	282m, 475w, 530m, 733w, 1046vs, 1059vs	514, 785
	Síran chromito- draselný	KCr ₂ ³⁺ (SO ₄) ₃	216w, 296w, 450m 535m, 618m, 980sh, 990vs, 1130w	785
	Oxid chromový	Cr ⁶⁺ O ₃	214m, 240s , 399m, 493m, 964sh 972vs, 979vs	785
	Dichroman draselný	K ₂ Cr ₂ ⁶⁺ O ₇	232s , 364s, 375m, 389m, 559m 570m, 911vs , 924m, 930w, 945s , 961m, 967m	785
Data ze spektrální knihovny [75]	Lopezit	K ₂ Cr ₂ ⁶⁺ O ₇	232m , 364m, 384m, 559w, 570w, 908vs , 912sh, 929w, 943m , 966m	532, 785
	Chromatit	CaCr ⁶⁺ O ₄	302w, 382w, 463w, 879vs, 905s	532
	Hašemit	BaCr ⁶⁺ O ₄	350m, 358sh, 402m, 860vs , 872sh, 897m, 904sh	532, 785
	Crocoit	PbCr ⁶⁺ O ₄	330v, 343v, 352v, 381v, 843vs, 857s	785
	Eskolait	Cr ₂ ³⁺ O ₃	292m, 347m, 552vs , 613m, 650br, 690m	532, 785
	Chromit	Fe ²⁺ Cr ³⁺ ₂ O ₄	552m , 688s, 730s	532
	Magnesiochromit	MgCr ³⁺ ₂ O ₄	197w, 550sh , 558s , 573s, 660m, 702s	532

Pozn. Specifikace intenzity píků v Ramanových spektrech: vw – very weak, w – weak, m – medium, s – strong, vs – very strong, sh – shoulder, br – broad.

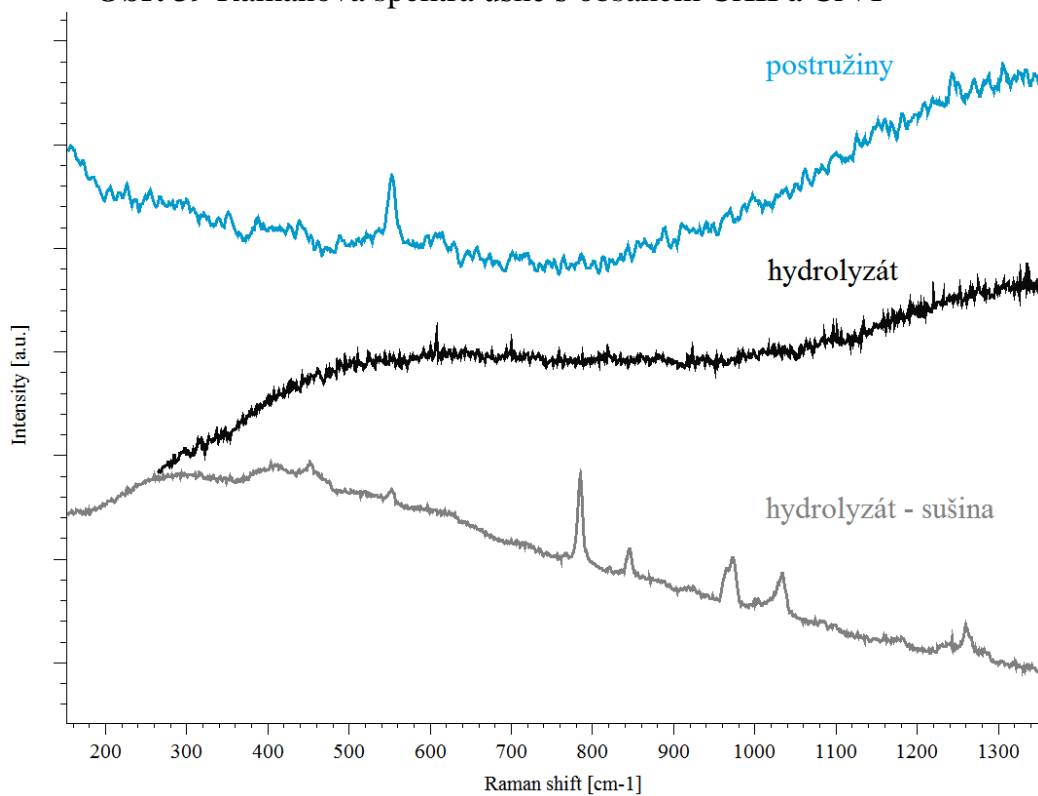


Obr. 38 Ramanova spektra $K_2Cr_2^{6+}O_7$ a $Cr_2^{3+}O_3$ – databáze RRUFF [75]

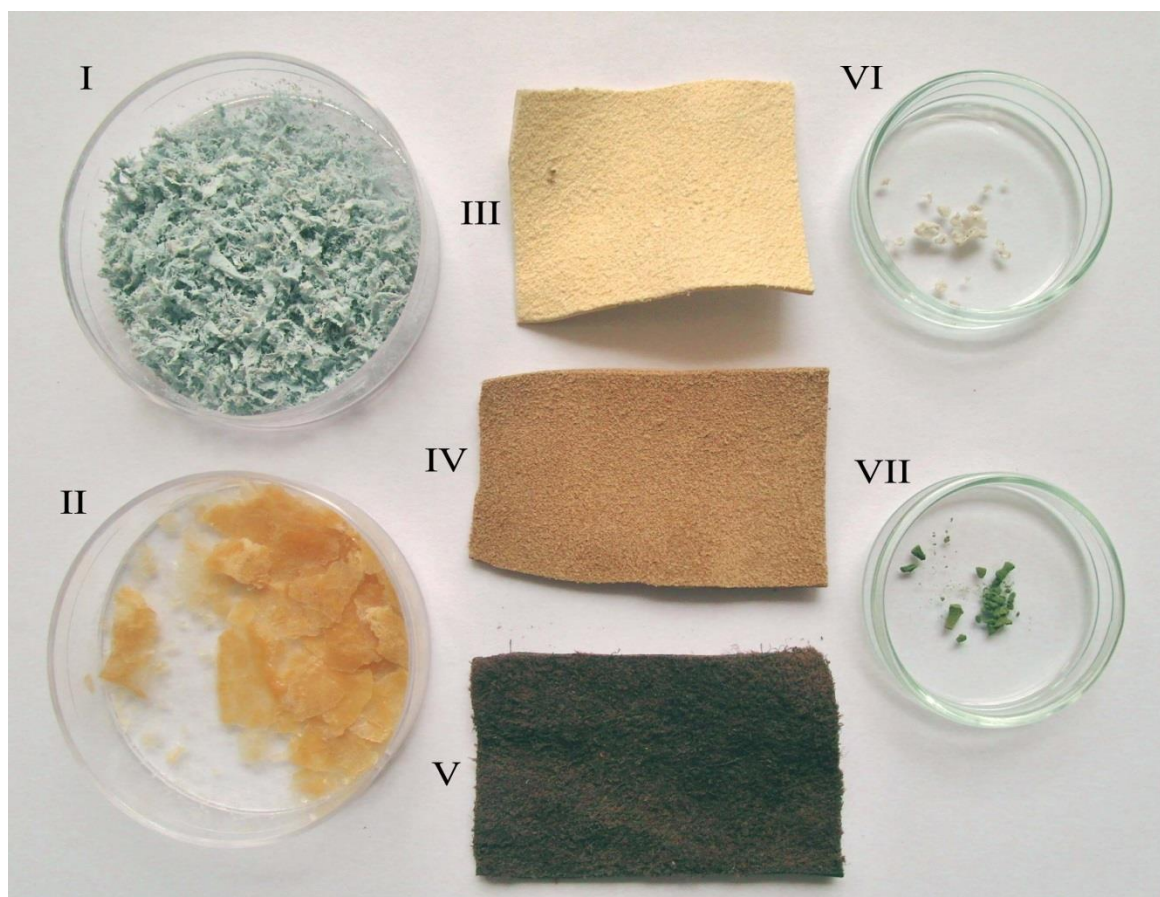
Po měření chemických sloučenin chromu následovala měření vzorků usní obsahujících trojmocný i šestimocný chrom včetně postružin použitých pro hydrolyzační experimenty. Měřeny byly též hydrolyzáty získané dechromační technologií postružin v laboratorních podmínkách – v kapalně formě i jejich sušina. V těchto případech je měření komplikováno přítomností luminiscenčního pozadí, které u některých vzorků zcela zamaskuje Ramanovo spektrum. Snaha eliminovat luminiscenci byla ne vždy úspěšná, přesto se u některých vzorků podařilo získat Ramanova spektra. Obr. 39 demonstruje odlišná spektra CrIII a CrVI i jejich zastoupení v usní, spektrální odezva na Obr. 40 je z postružin, hydrolyzátu kolagenní bílkoviny v kapalném stavu i její sušiny s obsahem 630 mg CrVI/kg sušiny, vše měřeno pomocí NIR laseru. Měřeny byly také vzorky popela po zpopelnění usní, které jsou podrobněji popsány v kapitole 8.4.4. Ukázka vybraných, výše popsaných vzorků je na Obr. 41.



Obr. 39 Ramanova spektra usně s obsahem CrIII a CrVI



Obr. 40 Ramanova spektra postružin a hydrolyzátu kolagenní bílkoviny



Obr. 41 Ukázka vzorků pro Ramanovskou analýzu: I – vepřovicové postružiny, II – sušina hydrolyzátu, III – V usně - A, C, E, VI – popel z nechromočiněné usně, VII – popel z chromočiněné usně

Vhodnější pro detekci sloučenin chromu v usni se ukázal laser z blízké infračervené oblasti 785 nm oproti laseru z oblasti viditelné 514nm. NIR laser má menší energii což v řadě případů potlačuje nebo alespoň snižuje vznik luminiscence. Výkon laseru byl ve většině případů příznivější při nízkých hodnotách 0,1 – 1 %, doba expozice se v závislosti na vzorcích pohybovala od 0,2 s až po 10 s, akumulace (opakování měření pro zesílení signálu oproti šumu) bylo v rozmezí 10 – 500 x.

Za účelem zvýšení Ramanova signálu byla použita též metoda SERS (Surface-enhanced Raman spectroscopy). SERS využívá navázání nanočástic kovů (Ag, Au, Cu, aj.) na molekuly vzorku a umožňuje zesílení měřené intenzity až 10^{10} - 10^{11} krát. Pro experimentální identifikaci byly použity nanočástice stříbra ve formě koloidního roztoku, který byl laboratorně připraven podle [76]. Měření bylo provedeno po aplikaci kapky koloidního roztoku přímo na vzorek (useň, sušinu hydrolyzátu, popel).

8.4.3 Charakteristické spektrální píky

Přítomnost šestimocného chromu ve vzorku má v Ramanově spektroskopii vliv na vibrace vazeb mezi chromem a kyslíkem, které se projevují dominantním píkem v oblasti $900 - 911 \text{ cm}^{-1}$, dále v oblasti nižších vlnočtů nalezneme slabší charakteristické pásy na 231 cm^{-1} a v rozmezí $350 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Pro dehydrované polychromany se ve spektru objevují píky v oblasti $850 - 880 \text{ cm}^{-1}$ (Cr-O-Cr). Ramanova spektra trojmocného chromu se vyznačují zejména intenzivním píkem na vlnočtu 550 cm^{-1} a slabším píkem v oblasti $300 - 350 \text{ cm}^{-1}$. Přítomnost uvedených píků ve spektrech CrIII a CrVI potvrzují i literární zdroje [64], [76]-[78].

Ramanova spektroskopie umožňuje díky značné změně polarizovatelnosti vazeb Cr=O a Cr-O-Cr rozpoznat též polymerační stupeň u CrVI. Monochromany charakterizuje pík v oblasti 1030 cm^{-1} a polychromany se vyznačují píky 880 cm^{-1} a 1010 cm^{-1} [76].

8.4.4 Analýza popele ve vzorcích usní

Vzhledem k vysoké luminiscenci byly provedeny experimenty s měřením popele usní. Popel se stanovil vážkově jako zbytek hmoty po zpopelnění vzorku při $(650 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantní hmotnosti za předepsaných podmínek. Při zahřátí usně na $650 \text{ }^\circ\text{C}$, tj. nad mez její stability dochází nejprve k fyzikálnímu odštěpení vody, dále pak přeměně na plynné, kapalné organické produkty a pevný uhlík, (který nad $500 \text{ }^\circ\text{C}$ též podléhá přeměně na stabilní plyny) a anorganický zbytek. V anorganickém zbytku je obsažen i chrom. Obsah chromu vzhledem k jeho vysoké teplotě tání je tedy možné zachytit.

Analyzováno bylo 9 vzorků (Obr. 42), jejich specifikace je uvedena v Tabulce 15, jejich typy v Tabulce 12. Jedná se o usně použité již dříve pro experiment s desinfekčním prostředkem a dále jeden vzorek usně namočený v roztocích $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Uvedené vzorky byly měřeny s použitím obou laserů přímo i po aplikaci koloidního stříbra pomocí SERS, ukázka vlivu laseru je uvedena v Příloze D.



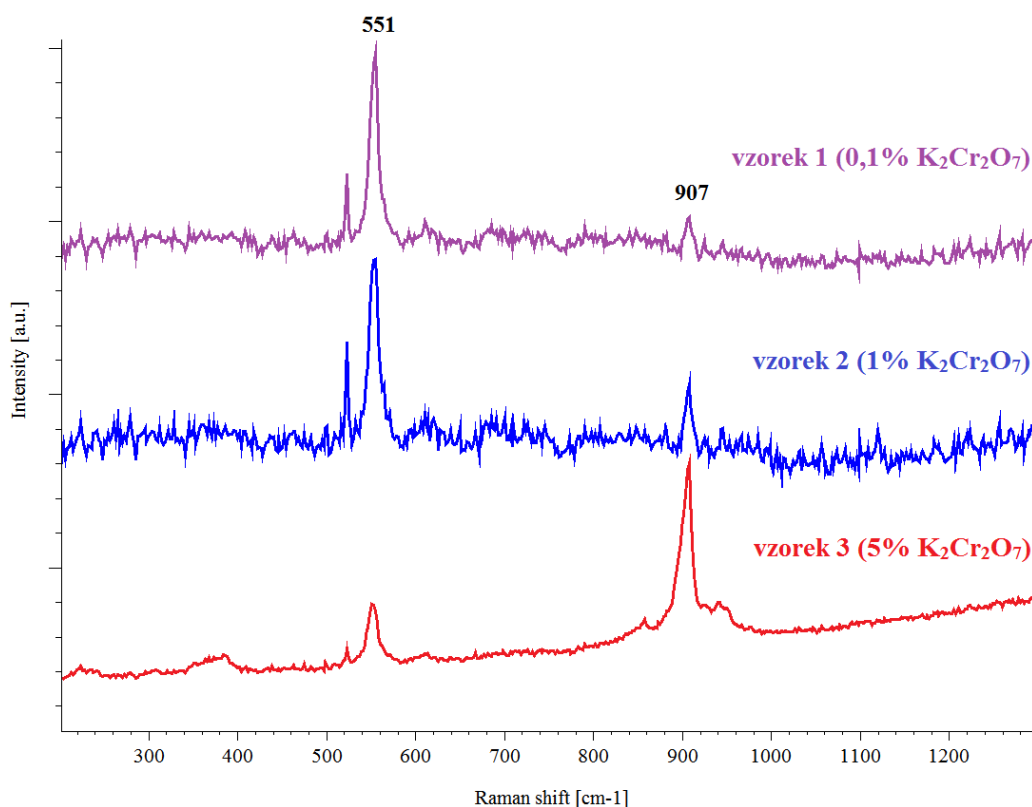
Obr. 42 Vzorky popele pro Ramanovskou analýzu

Tabulka 15 Analýza popela

Vzorek č.	Typ vzorku	Obsah popela [%]	Cr III naměřeno, laser [nm]	CrVI naměřeno, laser [nm]
1	Useň F, roztok 0,1% K ₂ Cr ₂ O ₇	5,95	Ano 514, 785	Ano 514, 785
2	Useň F, roztok 1% K ₂ Cr ₂ O ₇	9,68	Ano 514, 785	Ano 514, 785
3	Useň F, roztok 5% K ₂ Cr ₂ O ₇	13,44	Ano 514, 785	Ano 514, 785
4	Useň F, roztok 0,1% Cr ₂ (SO ₄) ₃	4,06	Ano 514, 785	Ano 514, 785
5	Useň A – aldehydové činění	0,29	Ne 785	Ne 785
6	Useň E	5,85	Ano 785	Ne 785
7	Useň C	0,54	Ne – lumin. 785	Ne – lumin. 785
8	Useň E – aplikace desinfekčního prostředku	6,19	Ano 785	Ano 785
9	Useň C – aplikace desinfekčního prostředku	0,58	Ne – lumin. 785	Ne – lumin. 785

Vzorky popela vykazují dvě zásadní zbarvení – vzorky č. 1 - 4, č. 6 a č. 8 jsou tmavě zelené, což odpovídá přítomnosti CrVI. Vzorky č. 5 (nechromočiněný), č. 7 a č. 9 jsou bílošedé. Obsah popela je u těchto tří vzorků výrazně nižší – v řádech desetin procenta v porovnání s jednotkami až desítkami procent u ostatních vzorků. Ramanova spektra těchto tří vzorků jsou též výrazně ovlivněna luminiscencí.

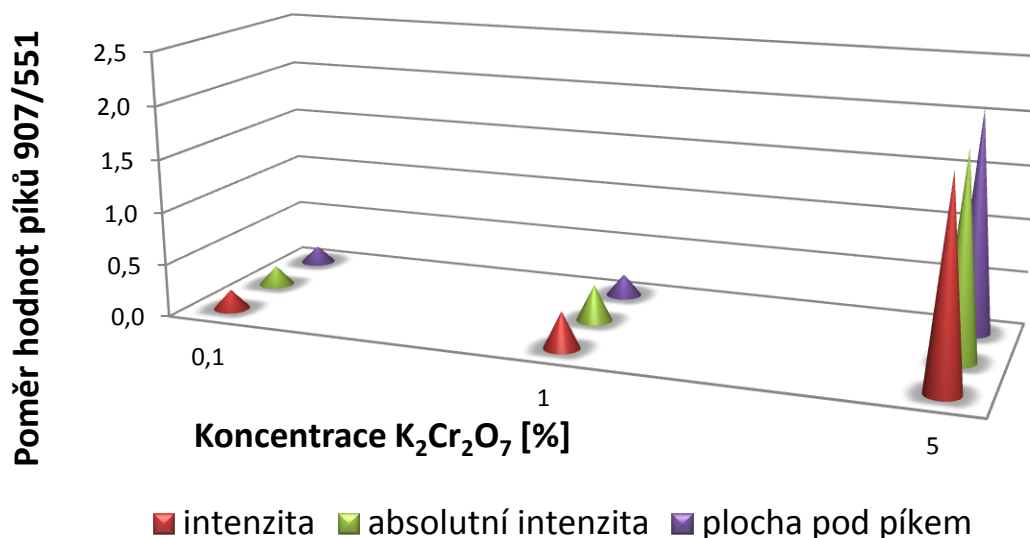
Výsledky v případě sorpce CrVI do usně vlivem namáčení v roztoku K₂Cr₂O₇ ukazují na zřetelný nárůst píku 907 cm⁻¹ se zvyšující se koncentrací CrVI, příslušná Ramanova spektra jsou uvedena v Obr. 43. Za povšimnutí stojí též poměr intenzity píků 907 cm⁻¹ (CrVI) ku 551 cm⁻¹ (CrIII), zvyšující se s koncentrací CrVI. Pro kvantifikaci se v Ramanově spektroskopii často vychází z poměrů intenzit píků nebo ploch pod píky, které jsou objektem zájmu. Jak ilustruje Tabulka 16 a Obr. 44, jeví se zde použitelné všechny tři ukazatele, nicméně pro přesnou analýzu by bylo potřebné rozšířit data na sestavení kalibrační křivky.



Obr. 43 Ramanova spektra vzorků 1-3 namáčených v roztoku CrVI – analýza popela z usní (VIS laser)

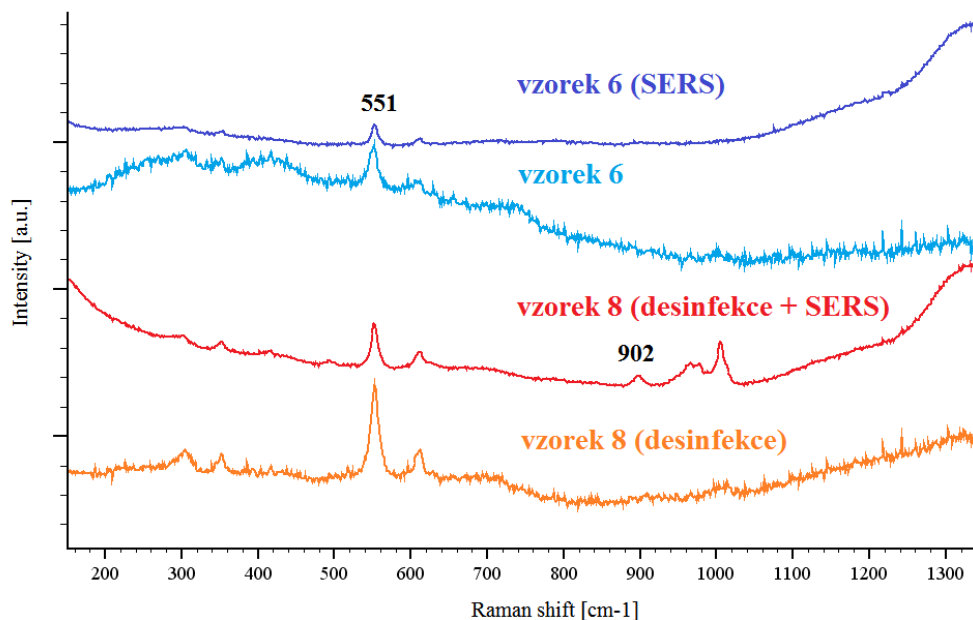
Tabulka 16 Data získaná z Ramanových spekter vzorků č. 1-3

	Pík [cm ⁻¹]	Intenzita [a.u.]	Absolutní intenzita [a.u.]	Plocha pod píkem [a.u.]
vzorek 1 0,1% roztok CrVI	551	10856	11744	242770
	907	1764	2142	39538
	poměr 907/551	0,16	0,18	0,16
vzorek 2 1% roztok CrVI	551	7934	8744	190054
	907	2874	2996	38902
	poměr 907/551	0,36	0,34	0,20
vzorek 3 5% roztok CrVI	551	3869	11270	773975
	907	10876	21388	1610090
	poměr 907/551	2,81	1,90	2,08

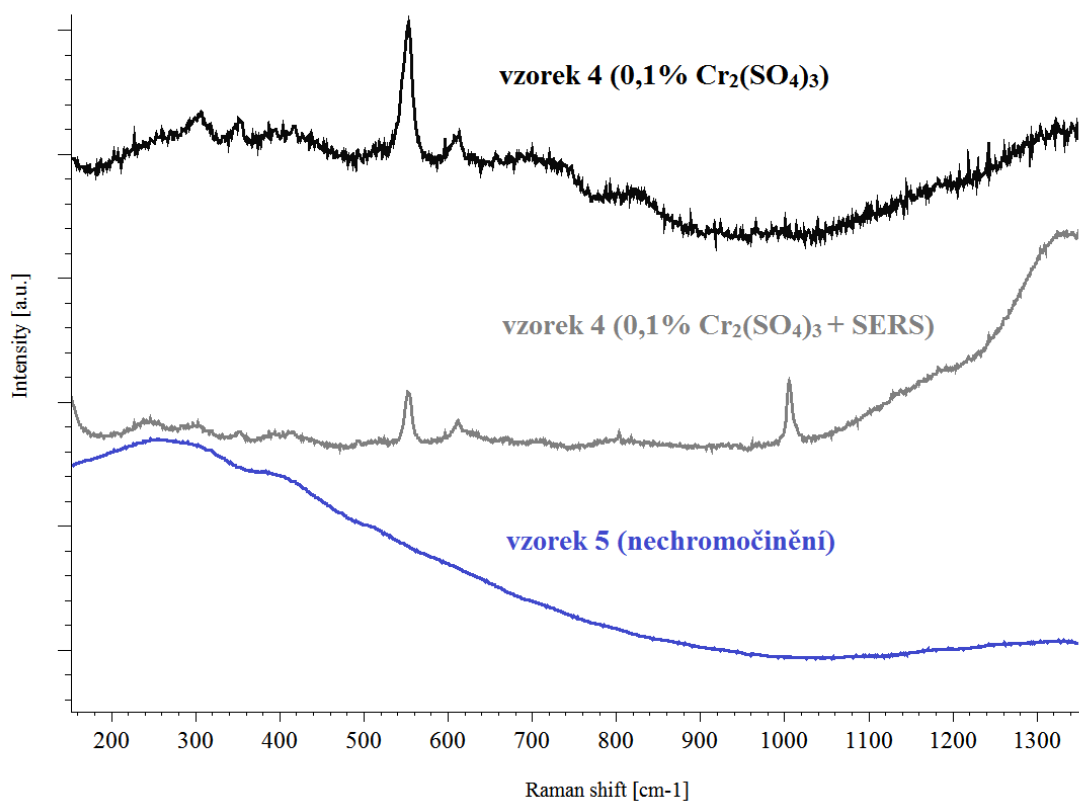


Obr. 44 Poměr charakteristických hodnot píkú pro CrVI a CrIII v závislosti na koncentraci $K_2Cr_2O_7$

Z údajů o obsahu popela u vzorků č. 1-3 lze vzhledem ke stejným počátečním podmínkám použitých vzorků (před namáčením) usuzovat, lze větší obsah popela může souviset se zvýšeným množstvím CrVI ve vzorcích. Obdobné chování v rámci obsahu popela vychází u vzorků č. 6 (useň E) a č. 8 (useň E po opakované aplikaci desinfekčního prostředku – signifikantní výsledky na Obr. 35) a vzorků č. 7 (useň C) a č. 9 (useň C po opakované aplikaci desinfekčního prostředku, méně výrazné hodnoty na Obr. 35). Ramanova spektra vzorků č. 6 a č. 8 jsou uvedena na Obr. 45.



Obr. 45 Ramanova spektra popela z usně - vzorek č. 6 a popela z usně po aplikaci desinfekčního prostředku - vzorek č. 8



Obr. 46 Ramanova spektra popela z usně namáčené v roztoku CrIII – vzorek č. 4 a popela z usně činěné aldehydy - vzorek č. 5

Ramanova odezva vzorků č. 4 a č. 5 je ukázána na Obr. 46. Vzorek č. 4 před zpopelněním namáčený v roztoku síranu chromitého se projevuje typickým píkem 550 cm^{-1} . V tomto případě použití metody SERS výrazně snižuje šum. Pro měření byla použita též useň činěná nikoli chromem, ale aldehydy – vzorek č. 5. Jak zde tak při studiu vlivu desinfekčního činidla tento vzorek neprojevuje chování obdobné chromočiněným usním.

8.4.5 Zhodnocení použití Ramanovy spektroskopie

Dosavadní výsledky ukazují, že Ramanova spektroskopie je potenciální metodou pro identifikaci chromu s benefitem přímého určení valence. Oproti spektrofotometrické metodě má výhodu v tom, že při měření není vzorek ovlivněn možnými chemickými reakcemi či oxidačními činidly. Měření je oproti chemické metodě mnohonásobně rychlejší – probíhá v řádech jednotek až desítek sekund, nejdéle několik minut a absentuje též nutnost přípravy vzorků. Na druhou stranu obzvláště u přírodních polymerů častější výskyt nežádoucí luminiscence ztěžuje či znemožňuje analýzu některých vzorků. V případech nízké míry tohoto nežádoucího záření ovšem analýza možná je. Pro řešení problematické luminiscence jsem zjistila co nejvhodnější podmínky pro měření a aplikovala techniku SERS. Využití této varianty Ramanovy

spektroskopie se jeví jako vhodná cesta. Největší efekt využití techniky SERS byl shledán zejména u vzorků popela, kde většina zkoumaných vzorků vykazovala Ramanovskou odezvu bez výrazné luminiscence a přítomnost koloidního stříbra zde zřetelně potlačila šum. Nicméně pro další využití by bylo vhodné vyzkoušet i nanočástice dalších kovů (Au, Cu).

9. PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI

Za hlavní přínos pro vědu považuji provedení identifikace výrobní soustavy a vytvoření jejího matematického modelu, který je založen na matematicko-fyzikální analýze jednotlivých dílčích operací a zároveň i komplexního recyklačního cyklu. Matematický model výrobní soustavy je hlavní podmínkou pro syntézu jejího automatického řízení a pro úspěšnou aplikaci automatizovaného systému řízení technologických procesů, což je v souladu s literaturou např. [39]. Provedená zpracovatelsko-inženýrská studie popsala jednotlivé operace bilančními rovnicemi a jednoznačně určila jejich charakteristiku. Simulační výpočty pak stanovily klíčové oblasti pro návrh automatického řízení výše zmíněných operací. Jako základ pro toto řízení bylo zvoleno ekonomické hledisko, tj. řízení v okolí bodu, kdy hlavní provozní náklady dosahují minima.

Za velmi důležitý výsledek z hlediska prevence a ochrany lidského zdraví považuji experimentální prokázání nárůstu obsahu šestimocného chromu v usni po opakované aplikaci desinfekčního prostředku s obsahem oxidačního činidla pomocí spektrofotometrické metody. Z výsledků vyplývá potřeba opatrnosti při volbě a používání obdobných prostředků k ošetření zboží z usně (zejména obuvi), které je v přímém a častém kontaktu s lidským organismem.

Za další přínos považuji studium využití Ramanovy spektroskopie jakožto metody pro identifikaci materiálů na základě jejich charakteristické struktury, která v posledních letech stále více proniká do celé řady vědních i průmyslových odvětví. Vhodné se jeví i použití techniky SERS, která v první fázi výzkumu přinesla uspokojivé výsledky, nicméně její potenciál je ještě potřeba dále podrobně studovat. Zajímavým výsledkem je analýza popele po spálení usní s různě vysokým obsahem šestimocného chromu. Analýzy pomocí Ramanovy spektroskopie by tak mohly nalézt uplatnění například pro kontroly množství šestimocného chromu ve spalovnách kožedělných odpadů a použitého koženého zboží, ale i dalších materiálů obsahující toxický šestimocný chrom. I když se Ramanova spektroskopie zatím nedá přímo použít jako experimentální identifikační metoda pro řízení, její využití pro stanovení koncentrací sloučenin šestimocného chromu má velký význam nejen pro ochranu životního prostředí, ale i pro zdraví a život lidské populace.

Přínos pro průmyslovou praxi spočívá zejména ve využití matematicko-fyzikálních modelů pro racionalizaci stávajících procesů, jimiž se surová kůže mění na useň, a stejně tak pro optimalizaci recyklačních technologií pro zpracování činěných i nečiněných odpadů koželužského průmyslu. Praktickým přínosem jsou také provedené simulační výpočty číselných ekonomických funkcí, které určují jednak úsporu elektrické a tepelné energie u stávajících procesů, a slouží též pro návrh algoritmu řízení v extrému (v minimu) hlavních provozních nákladů pro návrh algoritmu řízení u plánovaných regeneračních a recyklačních technologií.

10. ZÁVĚR

Kožedělný průmysl patří k odvětvím, která produkují značné množství odpadů a zatěžují životní prostředí. Otázka bezpečného a efektivního nakládání s odpady patří mezi témata aktuální v celosvětovém měřítku. Řešení situace nabízí účelné zpracování odpadních materiálů na místo prostého skládkování či spalování, ideálně zavedením nízko odpadních či uzavřených technologií minimalizujících produkci odpadních látek. Obě zmíněné varianty likvidace odpadů nepříznivě ovlivňují životní prostředí v krátkodobém i dlouhodobém časovém horizontu.

Z provedené literární studie jako součásti přehledu dosavadního stavu řešení vyplynul omezený počet zdrojů prezentujících kvantitativní popis recyklačních technologií pro zpracování vedlejších surovin vznikajících v procesech, jimiž se surová kůže mění na useň a tím i ne příliš rozšířené automatizace v porovnání s jinými průmyslovými odvětvími. Disertační práce řeší aktuální problematiku nakládání s odpady kožedělného průmyslu ve smyslu matematického modelování chemického průtočného reaktoru pro dechromaci kožedělných odpadů, tj. hydrolytické zpracování kolagenových odpadních látek. Naplňuje tak potřeby rozšiřování dostupných informací pro zvýšení úrovně automatického řízení procesů zpracování kožedělného odpadu. Jako hlavní metodika pro návrh algoritmu řízení recyklačních operací byla zvolena metoda nepřímého modelování vyjadřující kvantitativní popis mechanismu zpracovatelských procesů.

V práci uvedený kvantitativní model byl založen na chemické reakční kinetice, hmotových a energetických bilancích a popisu cílových – ekonomických funkcí. Linearizace matematicko-fyzikálních modelů za účelem stanovení přenosových matic byla provedena na základě Taylorova rozvoje funkcí reprezentujících časové závislosti stavových veličin, tj. koncentrace klíčových složek a teplot u neadiabatických reaktorů. Na základě stavového popisu byly simulačně vypočteny přechodové charakteristiky jednotlivých sledovaných veličin, tj. koncentrací a teplot a bylo diskutováno fyzikální chování celého systému. Na základě bilancí popisujících děje ve výrobní soustavě byl vytvořen model pro simulační výpočty výtěžnosti hydrolyzátů. Modelován byl též průběh teploty v reaktoru při zahřívání reakční směsi v závislosti na teplotě okolí.

Pro kinetiku hydrogenačních reakcí byl zvolen matematický model reakce prvního řádu vzhledem ke koncentraci hydrolyzátu a byla provedena jejich experimentální verifikace. Pro stanovení dusíku, jako ukazatele koncentrací bílkoviny v hydrolyzátu, byla použita Biuretova metoda.

Aplikace automatických řídicích systémů vždy vyžaduje co nejlepší informace o regulovaných veličinách řízeného objektu. Z toho vyplývá nutnost kvalitního měření těchto veličin prostřednictvím měřicích systémů. Celosvětově nejrozšířenější způsob činění kůží využívá jako hlavní činící látky soli

trojmocného chromu. I přes snahy omezit používání chromočinění dosud neexistuje alternativa, která by plnohodnotně chromočinění nahradila. S tématem zpracování kožedělných odpadů tak nedílně souvisí i často diskutovaná problematika šestimocného chromu. V souvislosti s potenciálním nebezpečím vzniku karcinogenních sloučenin šestimocného chromu při nesprávném ošetření koženého zboží, byla velmi úspěšně použita spektrofotometrická metoda. V práci jsou uvedena experimentálně podložená upozornění na důsledný výběr přípravků pro péči o kožené zboží, aby absentovaly oxidační činidla (např. peroxid vodíku) a tím nepodporovaly přeměnu trojmocného na šestimocný chrom v usni.

V literatuře lze nalézt jen velmi málo informací o analytických metodách konkrétně pro detekci stopových množství šestimocného chromu v usňových vzorcích, natož v použitém zboží zvyrobeném z usně. Situace je obdobná pro hodnocení chování sloučenin chromu v různých podmínkách. Pro účely experimentální identifikace chromu byla nově použita Ramanova spektroskopie, u které byl studován její rozsah, efektivita a limity použitelnosti. Bylo ukázáno, že metoda umožňuje odlišení trojmocného a šestimocného chromu. I přes nepříznivé ovlivnění luminiscencí určitých typů vzorků v sobě tato metoda nese potenciál pro rozšíření metod pro kvalitativní a do budoucna jistě i kvantitativní identifikaci chromu.

POUŽITÉ ZDROJE

- [1] KAFKA, Z.; VOŠICKÝ, J. Chemická stabilizace nebezpečných složek v průmyslových odpadech. *Chemické listy*, 1998, č. 92, p. 789-793.
- [2] JANACOVA, Dagmar; VAŠEK, Vladimír, KOLOMAZNIK, Karel a kol. Optimalizace recyklačních technologií. In: *Automatizace, regulace a procesy*. 2010. p. 55-66.
- [3] *Proposal for a restriction. Danish Environmental Protection Agency* [online]. 2012. Dostupné z: <http://echa.europa.eu/documents/10162/4d88d444-4b8b-48ab-9c11-6e74819e047c>
- [4] *World Statistical Compendium for raw hides and skins, leather and leather footwear 1993-2012* [online]. 2013. Dostupné z: [http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/](http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/MARKETS_MONITORING/Hides_Skins/Documents/COMPENDIUM2013.pdf) [MARKETS_MONITORING/Hides_Skins/Documents/COMPENDIUM2013.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/MARKETS_MONITORING/Hides_Skins/Documents/COMPENDIUM2013.pdf)
- [5] *International Leather Industry* [online]. 2014. Dostupné z: <http://kanpurbds.fibre2fashion.com/international-leather-ind.asp>.
- [6] DVOŘÁKOVÁ, Eva. *Batismus a Baťovci*. 1. vyd. Gottwaldov: Krajské nakladatelství Gottwaldov, 1960, 274 s.
- [7] POKLUDA, Zdeněk. *Sedm století zlínských dějin*. 2., dopl. a rozš. vyd. Zlín: Esprit, 2006, 174 s. Dějiny dělnického hnutí, sv. 2. ISBN 80-239-7200-6.
- [8] *Česká obuvnická a kožedělná asociace, Obuvnická ročenka 2013* [online]. 2013. Dostupné z: <http://www.coka.cz/informace/26-statistiky/279-obuvnicka-rocenka-2013>
- [9] *Leather international – Go Brazilian*, [online]. Dostupné z: <http://www.leathermag.com/news/newsgo-brazilian-4303658?>
- [10] HOANG, K. and A. NACHIMUTHU. Image processing techniques for leather hide ranking in the footwear industry. *Machine Vision and Applications*. 1996, vol. 9, no. 3, p. 119-129.
- [11] RAFFAELI, R., GERMANI, M. Advanced computer aided technologies for design automation in footwear industry. *International Journal on Interactive Design and Manufacturing (IJIDeM)*, 2011, vol. 5, no. 3, p. 137-149.
- [12] PISTORI, H. A., PARAGUASSU, W. A., MARTINS, P.S., CONTI, M.P., PEREIRA, M. A. and M. A. JACINTO. Defect detection in raw hide and wet blue leather. In: *Proceedings of the International Symposium CompIMAG*. 2007, p. 355-360.
- [13] FUQIANG, H., WEN, W., ZICHEN, C. Automatic defects detection based on adaptive wavelet packets for leather manufacture, In: *Proceedings of Technology and Innovation Conference ITIC 20*. 2006, p. 2024-2027.
- [14] KWAK, C., VENTURA, J. A., TOFANG-SAZI, K. A neural network approach for defect identification and classification on leather fabric. *Journal of Intelligent Manufacturing*, 2000, vol. 11, no. 5, p. 485-499.
- [15] KRASSTEV, K., GEORGIEVA, L., ANGELOV, N. Leather features selection for defects' recognition using fuzzy logic. In: *Proceedings of the 5th international conference on Computer systems and technologies*, New York, USA. 2004, p. 1-6.
- [16] BALDACCI, R. et al. Algorithms for nesting with defects. *Discrete Applied Mathematics*, 2014, vol.163, p. 17-33.

- [17] PANDA, R. C., RAO, P. G. Chemical Engineering Applications on Unit Operations of Tanning Industry-Case Studies. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2011, vol. 2, no. 2, p. 112-116.
- [18] NING, D., ZHANG, L., DENGKE, X. et al. Achieving Constant Pressure and Delay in Leather Thickness Measurement. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2012, vol. 96, no. 2, p. 60-63.
- [19] FAILLI, F., DINI, G. An innovative approach to the automated stacking and grasping of leather plies. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*. 2004, vol. 53, no. 1, p. 31-34.
- [20] LIANG, Wei, et al. On-line determination of tannic acid in leather wastewater by flow injection spectrophotometry. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 2008, vol. 92, no. 3, p. 127-132.
- [21] KOLOMAZNIK, K, LANGMAIER, F., MLÁDEK, M., JANAČOVÁ, D., TAYLOR. M. M.: Experience in Industrial Practice of Enzymatic Dechromation of Chrome Shavings, *JALCA*, 2000, vol. 95, no. 2, p. 55-63.
- [22] VAŠEK, V., DOLINAY, J., DOSTÁLEK, P., JANÁČOVÁ, D., KOLOMAZNIK, K. Microcontrollers in Tannery Waste Recycling Control. In *1th International Leather Engineering Symposium "Leather Industry, Environment and Progressive Technologies"*. Izmir, Age University, 2009, CD-ROM.
- [23] DOLINAY, J., DOSTÁLEK, P., VAŠEK, V., KOLOMAZNIK, K., JANÁČOVÁ, D.: Software for Automatic Control System for Dechromation of Tannery Waste, North Atlantic University Union, *International Journal of Mathematical Models and Methods in Applied Science*, London, 2010, p. 249-256.
- [24] VASEK, V., DOLINAY, J., DOSTALEK, P., KOLOMAZNIK, K., JANACOVA, D., VASEK, L. Modern Approach to Automatic Control of Enzymatic Hydrolysis of Tannery Waste. *JALCA*, 2010, vol. 105, no. 9, p. 297-302.
- [25] VAŠEK, V., HUSTÁK, P. and D. JANÁČOVÁ. Řídicí systém pro zahušťování hydrolyzátu. In *Proc. The 4th International Scientific Technical Conference Process Control 2000*. 2000, CD-ROM.
- [26] KOLOMAZNÍK, Karel, et al. Automatic control of recycling technology for chromium from liquid and solid tannery waste. Discussion. *JALCA*, 2005, vol. 100, no. 3, p. 119-123.
- [27] KOLOMAZNÍK, K., VAŠEK, V., JANÁČOVÁ, D.: Control recycling technology of tannery chromium wastes. In *Proc. of the 13th WSEAS International Conference on Computers*. Rhodes, WSEAS Press, 2009, s. 550-554.
- [28] DOLINAY, Jan, et al. Modernization of control system for enzymatic hydrolysis. *WSEAS World Science and Engineering Academy and Science, WSEAS Transactions on Systems and Control*, Athens, 2008, p. 799-808.
- [29] JANACOVA, D., KOLOMAZNIK, K., MOKREJS, P. Optimization and Automation of Tannery Processes - Delimiting of White Hide. In: *TMT2007 11th International research/expert conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology"*. 2007. p. 1403-1406.

- [30] DOLEŽEL, P., VAŠEK, V., KOLOMAZNÍK, K., JANÁČOVÁ, D. Modeling and microcontroller control of raw hide soaking in tannery industry. *International Journal of Mathematical Models and Methods in Applied Sciences*. 2011, vol. 5, no.7, s. 1225 – 1232.
- [31] DOLEŽEL, P. Návrh algoritmu řízení námoku surových kůží. *Disertační práce*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Zlín, 2011.
- [32] VAŠEK, V., JANÁČOVÁ, D., KOLOMAZNÍK, K., DOLEŽEL, P., MOKREJŠ, P. Computer Control of Cured Hide Soaking. In: *Proceedings of the 8th WSEAS International Conference on Dynamical Systems and Control*. 2012. p. 183-186.
- [33] KOLOMAZNÍK, K., BARINOVA, M., FURST, T. Possibility of using tannery waste for biodiesel production. *JALCA*, 2009, vol. 104, no. 5, p. 177-182.
- [34] PLŠEK, Stanislav; VAŠEK, Vladimír. The control system for the production of biodiesel. *International Journal of Circuits, Systems and Signal Processing*, 2012, vol. 6, no. 5, p. 576-583.
- [35] RUBEK, J., HANZAL, L., PLISKA, J. Matematické modelování v energetice a jeho využití. *Automa*, 2007, vol. 8-9, s. 106-110.
- [36] HORÁK, J. Oblasti použití přímého a nepřímého modelování při návrhu chemického reaktoru, *CHISA*, 1976. Mariánské Lázně.
- [37] KOLOMAZNÍK, K., MLADEK, M., LANGMAIER, F., JANACOVA., D., TAYLOR, M. M.. *JALCA*, 2000, vol. 94, p. 55 - 63.
- [38] *Ceny paliv a energií – tzbinfo* [online]. 2012. Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/ceny-paliv-a-energi/8306-z-ceho-se-sklada-cena-elektriny>
- [39] CORRIOU, Jean-Pierre. *Process control: theory and applications*. New York: Springer, 2004, xx, 752 p. ISBN 18-523-3776-1.
- [40] VAŠKOVÁ, H. Využití polarimetrie a fotometrie pro výzkum a optimalizaci zpracovatelských procesů přírodních polymerů. *Diplomová práce*. Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita v Brně. Brno, 2008.
- [41] *Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Case Studies in Environmental Medicine (CSEM) - Chromium Toxicity* [online]. 2009. Dostupné z: <http://www.atsdr.cdc.gov/csem/chromium/docs/chromium.pdf>
- [42] EMSLEY, John. *Nature's building blocks: an AZ guide to the elements*. Oxford University Press, 2011, p. 720. ISBN 978-0-19-960563-7.
- [43] KOTAŠ, J., STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental pollution*, 2000, vol. 107, no. 3, p. 263-283.
- [44] KUBAL, M, BURKHARD, J., M. BŘEZINA. *Dekontaminační technologie* [online]. 2002. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/uchop/CDmartin/>
- [45] EASTMOND, D. A., MACGREGOR, J. T., SLESINSKI, R. S. Trivalent chromium: assessing the genotoxic risk of an essential trace element and widely used human and animal nutritional supplement. *Critical Reviews in Toxicology*. 2008, vol. 38, no. 3, p.173-190.
- [46] *National Institute for Occupational Safety and Health, Comments to OSHA* [online]. 2002. Dostupné z: http://www.cdc.gov/niosh/topics/hexchrom/pdfs/crvi_niosh_osh.pdf
- [47] GIBB, H. J., et al. Lung cancer among workers in chromium chemical production. *American journal of industrial medicine*, 2000, vol. 38, no. 2, p. 115-126.

- [48] RACEK, J. *Chrom jako biogenní prvek* [online]. 2014 [cit. 2014-09-30]. Dostupné z: <http://nts.prolekare.cz/cls/ukazclanek2fbfc.html?clanek=15414&cislo=948>.
- [49] KOLOMAZNÍK, K., ADÁMEK, M., ANDĚL, I., UHLÍŘOVÁ, M.: Leather waste - Potential threat to human health, and a new technology of its treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, vol. 160, p. 514-520.
- [50] HANG, X., ZHANG, X., WANG, X., JIN, L., YANG, Z., JIANG, C., CHEN, Q. REN, X. Chronic occupational exposure to hexavalent chromium causes DNA damage in electroplating workers. *BMC Public Health*. vol. 11, no. 1, 2011, p. 224-232.
- [51] SEIDLER, Andreas, et al. Systematic review and quantification of respiratory cancer risk for occupational exposure to hexavalent chromium. *International archives of occupational and environmental health*, 2013, vol. 86, no. 8, p. 943-955.
- [52] SHI, X., et. al. Reaction of Cr(VI) with ascorbate and hydrogen peroxide generates hydroxyl radicals and causes DNA damage: role of a Cr(IV)-mediated Fenton-like reaction. *Carcinogenesis*. 1994, vol.15, p. 2475-2478.
- [53] AIYAR, J., BERKOVITS, H. J., FLOYD, R. A, WETTERNHAHN, K. E. Reaction of chromium(VI) with glutathione or with hydrogen peroxide: identification of reactive intermediates and their role in chromium(VI)-induced DNA damage. *Environmental Health Perspectives*. 1991, vol. 92, p. 53-62.
- [54] RITA, A., COSTA, M. Epigenetics in metal carcinogenesis: nickel, arsenic, chromium and cadmium. *Metallomics*, 2009, vol. 1, no. 3, p. 222-228.
- [55] KIRK, O. *Encyklopedia of Chemicals Technology*. 4th ed. John Wiley&Sons Inc. New York 1992
- [56] EPA, *Toxicological review of hexavalent chromium* [online]. 1998. Dostupné z: <http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0144tr.pdf>
- [57] DE FLORA, Silvio. Threshold mechanisms and site specificity in chromium (VI) carcinogenesis. *Carcinogenesis*, 2000, vol. 21, no. 4, p. 533-541.
- [58] HANEY, Joseph T., et al. Development of a cancer-based chronic inhalation reference value for hexavalent chromium based on a nonlinear-threshold carcinogenic assessment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2012, vol. 64, no. 3, p. 466-480.
- [59] URBANO, M. A., FERREIRA, L. M., ALPOIM, M. C. Molecular and cellular mechanisms of hexavalent chromium-induced lung cancer: an updated perspective. *Current drug metabolism*, 2012, vol. 13, no. 3, p. 284-305.
- [60] GRAF, D. Formation of Cr(VI) traces in chrome-tanned leather: causes, prevention and latest findings. *JALCA*, 2001, vol. 96, p. 169 – 179.
- [61] BALL, J, W, IZBICKI, J., A. Occurrence of hexavalent chromium in ground water in the western Mojave Desert, California. *Applied geochemistry*. 2004, vol. 19, no. 7, p. 1123-1135.
- [62] *Kritéria pro hodnocení kontaminace půdy* [online]. Dostupné z: [http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/poskozeni_pudy_kontaminaci/\\$FILE/OO_HPP-Poskozeni_%20pudy_kontaminaci-081119.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/poskozeni_pudy_kontaminaci/$FILE/OO_HPP-Poskozeni_%20pudy_kontaminaci-081119.pdf)
- [63] NEUBAUER, K., REUTER, W. AND PERRONE, P. *Chromium Speciation in Water by HPLC/ICP-MS*. Application note by PerkinElmer, 2003.

- [64] WECKHUUSEN, B. M., WACHS, I. E., SCHOONHEYDT, R. A. Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides. *Chemical reviews*, 1996, vol. 96, no. 8, p. 3327-3350.
- [65] KIKUCHI, Sonoko, et al. Non-destructive rapid analysis discriminating between chromium (VI) and chromium (III) oxides in electrical and electronic equipment using Raman spectroscopy. *Analytical sciences*, 2005, vol. 21, no. 3, p. 197-198.
- [66] ČSN ISO 11083 *Jakost vod. Stanovení chromu(VI). Spektrofotometrická metoda s 1,5-difenylnkarbazidem*. Praha: Český normalizační institut, 1995.
- [67] *Journal of Raman Spectroscopy*. Wiley, 1973-. ISSN: 0377-0486.
- [68] PITT, G.D., BATCHELDER, D. N., BENNET, R., BORMETTET, R.W. et al.. Engineering aspects and applications of the new Raman instrumentation. *IEE Proc.-Sci. Meas. Tech.*, 2006, vol. 152, no. 6, p. 241-318.
- [69] SCHMITT, M., POPP, J. Raman spectroscopy at the beginning of the twenty-first century. *Journal of Raman spectroscopy*. 2006, vol. 37, no. 1-3, p. 20 – 28.
- [70] CHALMERS, J. M., EDWARDS, H. G., HARGREAVES, M. D. *Infrared and Raman spectroscopy in forensic science*. 1st pub. Chichester, West Sussex, UK: Wiley, 2012, xxviii, 618 s., ISBN 978-0-470-74906-7.
- [71] HOLLAS, J. *Modern spectroscopy*. 4th. ed. Chichester: John Wiley, 2004, 452 s. ISBN 04-708-4416-7.
- [72] COLTHUP, N. B., DALY, L. H., WIBERLEY, S. E. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. 3rd ed. Boston: Academic Press, 1990, 547s. ISBN 01-218-2554-X.
- [73] DEMUTH, D. et al. Improvement of Raman Spectra of SAPO-5 by Chromium(III)-Induced Luminescence Quenching. *J. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, no. 2,
- [74] NERNST, W. *Z. Physik. Chem.* 1888, vol. 2, no. 1, p. 23-28.
- [75] *Database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals* [online databáze], 2014. Dostupné z <http://rruff.info/>
- [76] STIUFIUC, Rares, et al. SERS-active silver colloids prepared by reduction of silver nitrate with short-chain polyethylene glycol. *Nanoscale research letters*, 2013, vol. 8, no.1, p.1-5.
- [77] WECKHUUSEN, B. M., WACHS, I. E. In situ Raman spectroscopy of supported chromium oxide catalysts: reactivity studies with methanol and butane. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, vol. 100, no. 34, p. 14437-14442.
- [78] LAN, J., LV, J., FENG, J. Identification of Chrome Pigments in Paints with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Confocal Raman Microscopy, and Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectrometer. *Environmental Forensics*, 2013, vol. 14, no. 2, p. 81-86.

PŘÍLOHA A

Alternativy pro chromočinění

Tabulka A2 Typy činění, hlavní činidla a pomocné látky [3]

Type of tannage	Tanning agents used	Auxiliaries used
Chrome tannage	Basic sulphate complex of trivalent chromium	Salt, basifying agents (magnesium oxide, sodium carbonate, or sodium bicarbonate), fungicides, masking agents (e.g. formic acid, sodium diphthalate, oxalic acid, sodium sulphite), fatliquors, syntans, resins
Other mineral tannages	Aluminium, zirconium, and titanium salts	*Masking agents, basifying agents, fatliquors, salts, syntans, resins, etc.
Vegetable tannage	Polyphenolic compounds leached from vegetable material (e.g. quebracho, mimosa, oak, etc.)	Pretanning agents, bleaching and sequestering agents, fatliquors, formic acid, syntans, resins, etc.
Synthetic tannage (Resin-syntans)	Sulphonated products of phenol, cresol, naphthalene, cresylics, polyacrylates, melamine resins, etc.	Fixing agents, either acid or alkali, fatliquors
Aldehyde tannage	Glutaraldehyde and modified aldehydes and di-aldehydes	Alkali, bleaching agents, tanning agent carrier
Oil tannage	Cod oil and marine oils	Catalysts such as manganese, copper, or chromium. Sodium bicarbonate or other alkali, aldehydes, emulsifiers

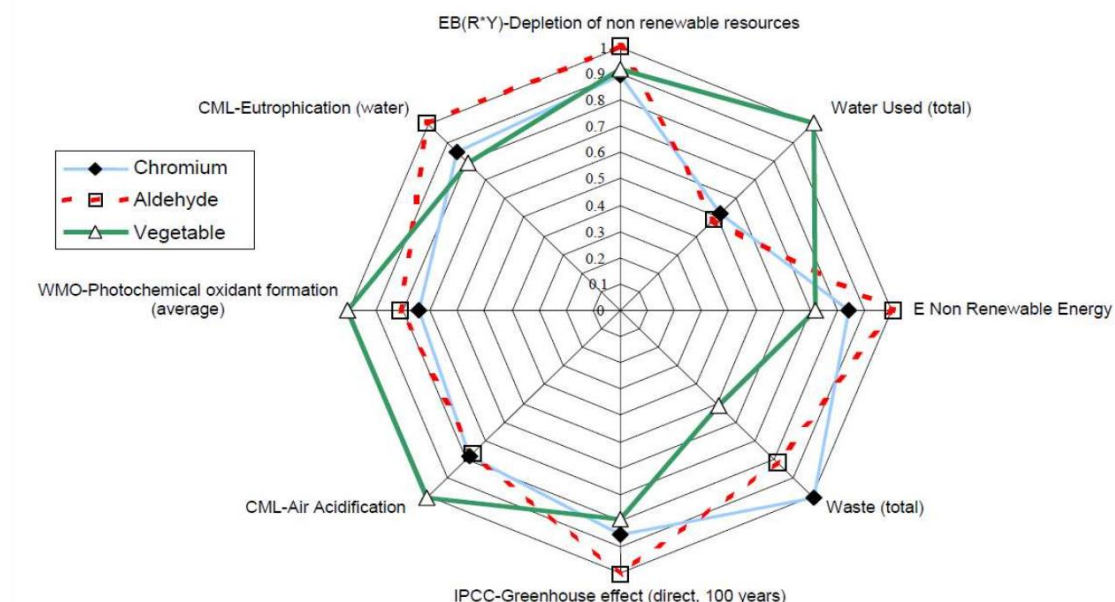
Notes: *The auxiliary used vary depending on the mineral used and the type of cross link with the collagen.

Tabulka A2 Porovnání činicích metod, I.část [3]

Type of tannage	Specific tanning agents used	Main area of use today (articles)	Main reasons of using the tannage for the specific products
Chromium tannage	Basic sulphate complex of trivalent chrome	Pretanning and retanning to get leather for clothing, upholstery (furniture and cars), upper leather (shoes)	Simplest and most cost-effective tannage
Other mineral tannages	Aluminium, zirconium, and titanium salts	Only in niche markets	Pure white crust leather nearly only available by this technique
Vegetable tannage	Polyphenolic compounds leached from vegetable material (e.g. quebracho, mimosa, oak, etc.)	Pretanning and retanning of sole leather and specific articles Retanning of intermediate leather products (wet blue, wet white)	Sole leather: - Technical performance - Durability
Aldehyde tannage other reactive tannins	Aldehydes and reactive tannins	Pretanning step of chromium free tanning process to get specific articles, currently upholstery leather for cars	Thermo dimensional stability better than for chrome tanned leather, important for automotive applications
Synthetic tannage (Resin-syntans)	Sulphonated products of phenol, cresol, naphthalene, cresylics, polyacrylates, melamine resins, etc.	Retanning of intermediate leather products (wet blue, wet white)	Universally used because of retanning and filling properties at the same time

Tabulka A3 Porovnání činných metod, II.část [3]

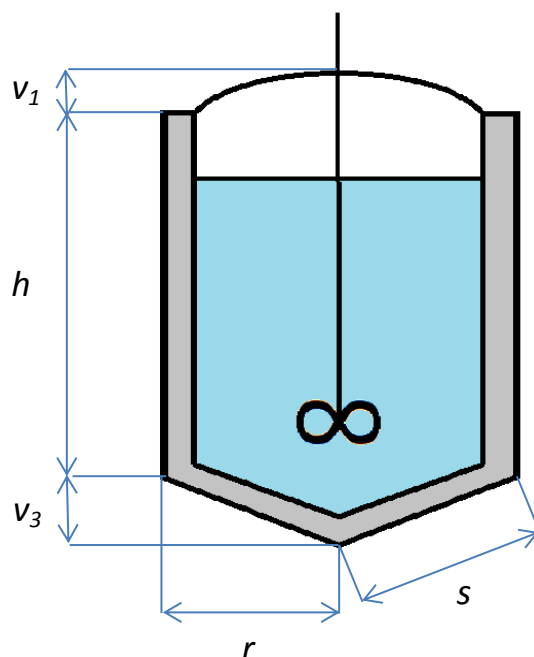
Type of tannage	Main reasons for not using the tannage for specific products	Elements of extra costs as compared to chromium tannage	Price of finished leather as compared to chrome tanned (percentage)
Chromium tannage	Chrome tanned leather cannot comply with technical specifications for sole leather	-	-
Other mineral tannages	Specific reasons in view of: - Technical performance - Ecological aspects - etc.	Articles not in competition	Articles not in competition
Vegetable tannage	- Limited natural resources to substitute chromium tanning - Limited fastness - Limited range of articles	Articles not in competition	Articles not in competition
Aldehyde tannage other reactive tannins	Currently not usable for all kind of articles	Higher amount of retanning agents necessary	+ 2-6 %
Synthetic tannage (Resin-syntans)	No complete tanning possible because of no pretanning properties	Process not in competition	Process not in competition



Obr. A2 Srovnání činění chromem, přírodním tříslem a aldehydy z hlediska spotřeby energií a vlivu na životní prostředí [3]

PŘÍLOHA B

Geometrie průtočného reaktoru



Obr. B2 Vyznačení geometrických parametrů reaktoru

Tabulka B1 Geometrické parametry reaktoru

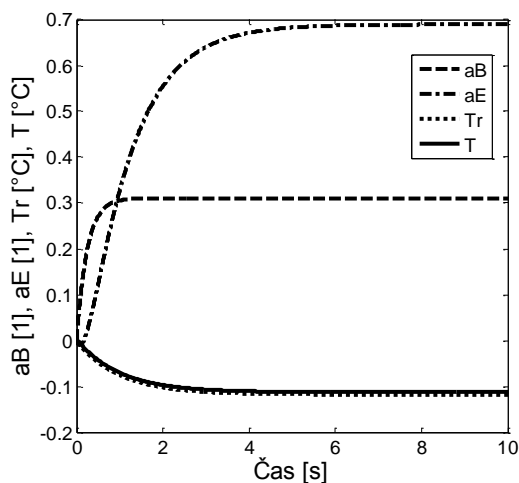
vrchlík	výška	v_1	0,5 m	povrch pláště	S_1	3,14 m ²
	poloměr	r	1,0 m	objem	V_1	0,85 m ³
válec	výška	h	6,5 m	povrch pláště	S	40,84 m ²
	poloměr	r	1,0 m	objem	V_2	20,42 m ³
kužel	výška	v_3	1,0 m	povrch pláště	S_3	4,44 m ²
	poloměr	r	1,0 m	objem	V_3	1,05 m ³
	boční strana	s	1,41 m			
celkový povrch					S_{celk}	48,42 m ²
celkový objem					V_{celk}	22,32 m ³

PŘÍLOHA C:

Přechodové charakteristiky – kombinace jednotkového skoku na více než jednom vstupu

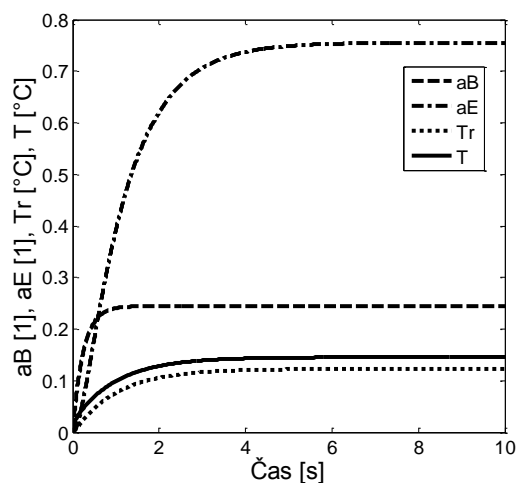
Jednotkový skok (1,2)

$m_p, dm_{RS}/dt$



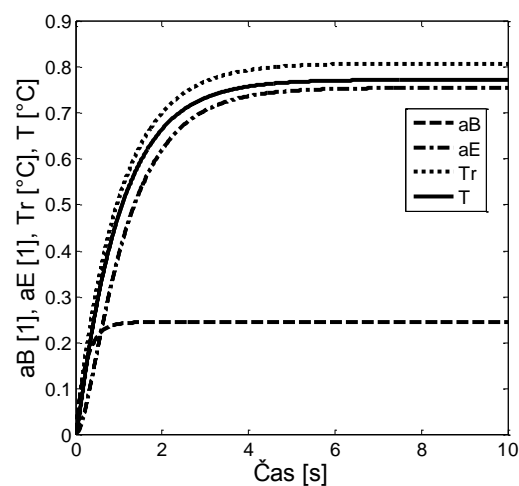
Jednotkový skok (1,4)

$m_p, dm_p/dt$



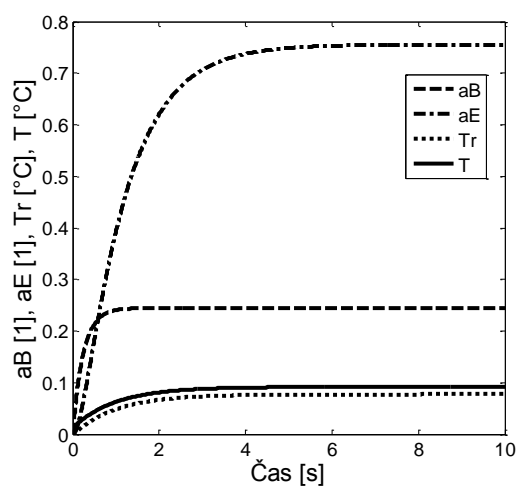
Jednotkový skok (1,3)

m_p, T_{RS}



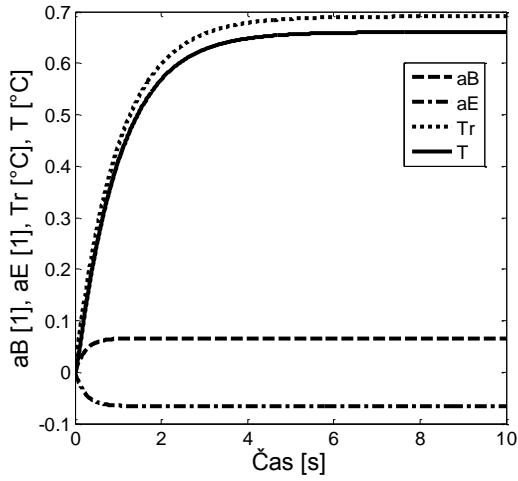
Jednotkový skok (1,5)

m_p, T_0



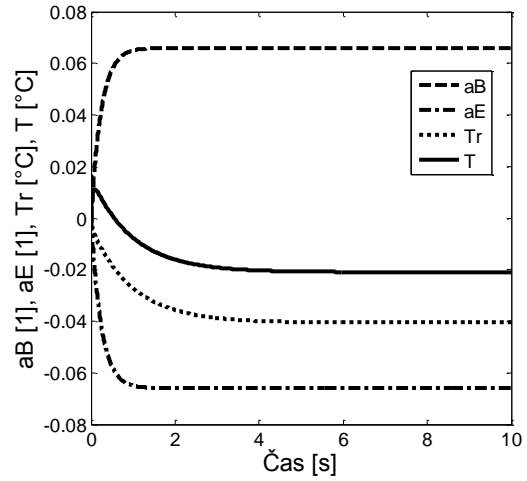
Jednotkový skok (2,3)

$dm_{RS}/dt, T_{RS}$



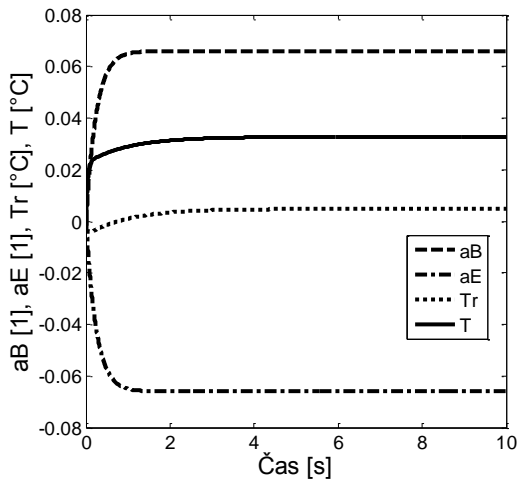
Jednotkový skok (2,5)

$dm_{RS}/dt, T_0$



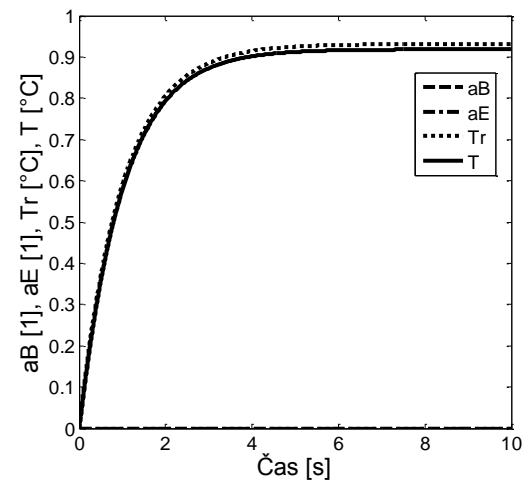
Jednotkový skok (2,4) $dm_{RS}/dt,$

dm_p/dt



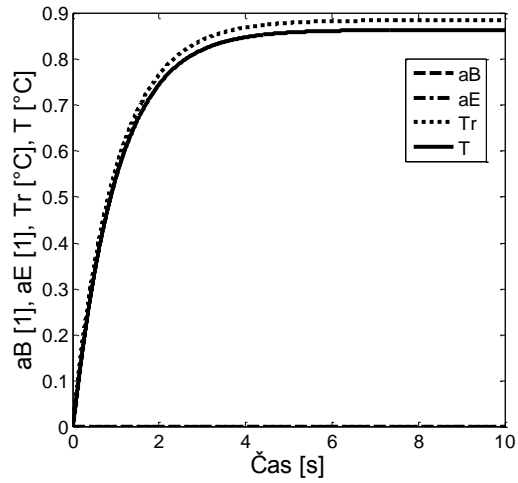
Jednotkový skok (3,4)

$T_{RS}, dm_p/dt$



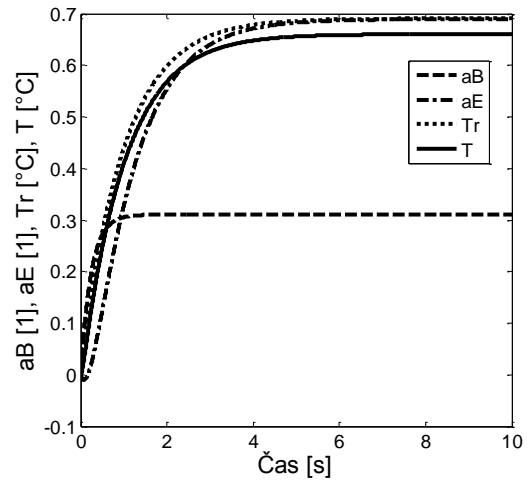
Jednotkový skok (3,5)

T_{RS}, T_0



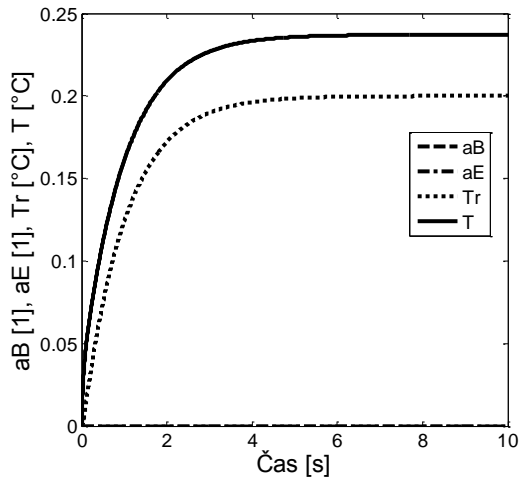
Jednotkový skok (1,2,3)

$m_p, dm_{RS}/dt, T_{RS}$



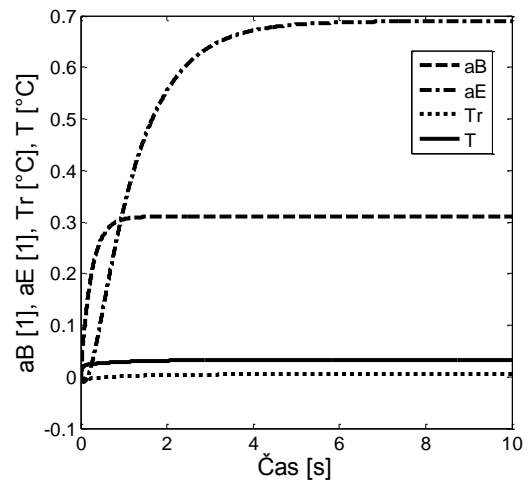
Jednotkový skok (4,5)

$dm_p/dt, T_0$



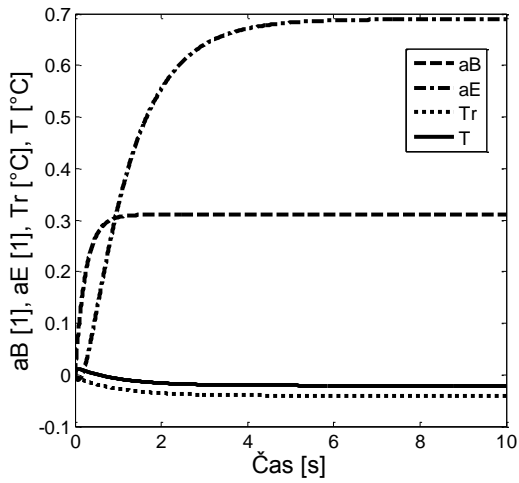
Jednotkový skok (1,2,4)

$m_p, dm_{RS}/dt, dm_p/dt$



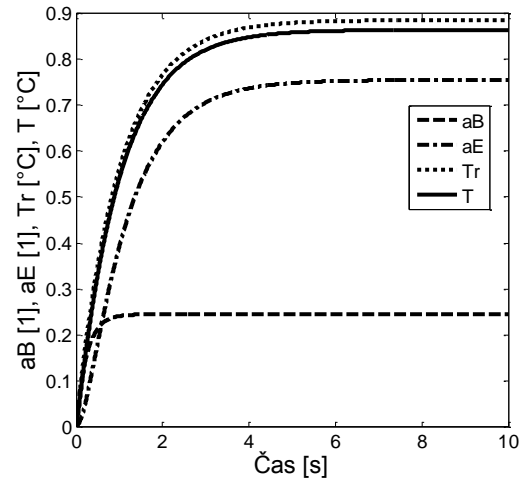
Jednotkový skok (1,2,5)

$m_p, dm_{RS}/dt, T_0$



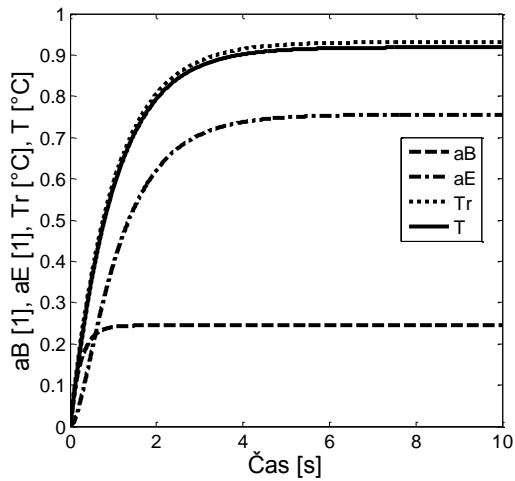
Jednotkový skok (1,3,5)

m_p, T_{RS}, T_0



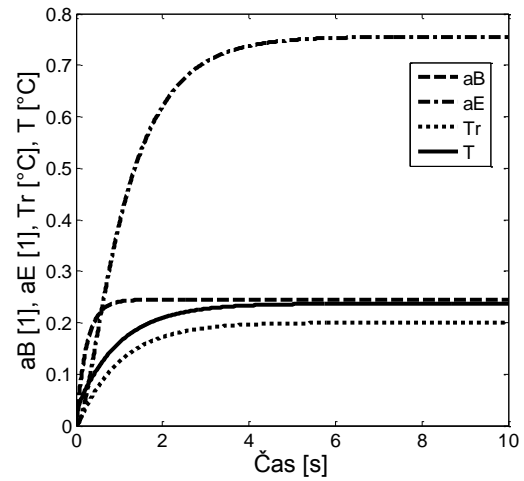
Jednotkový skok (1,3,4)

$m_p, T_{RS}, dm_p/dt$



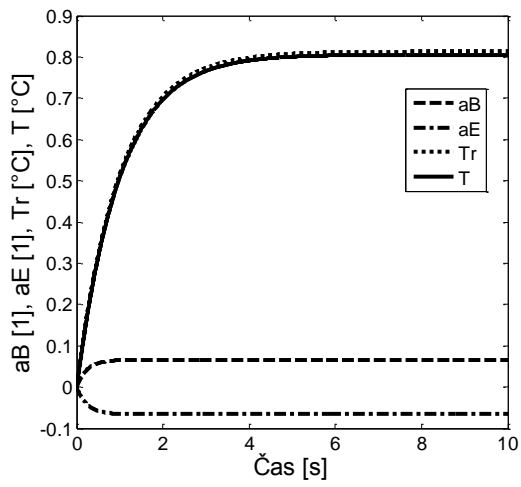
Jednotkový skok (1,4,5)

$m_p, dm_p/dt, T_0$



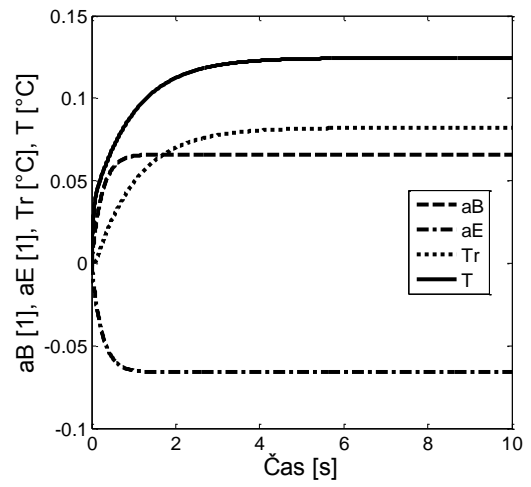
Jednotkový skok (2,3,4)

$dm_{RS}/dt, T_{RS}, dm_p/dt$



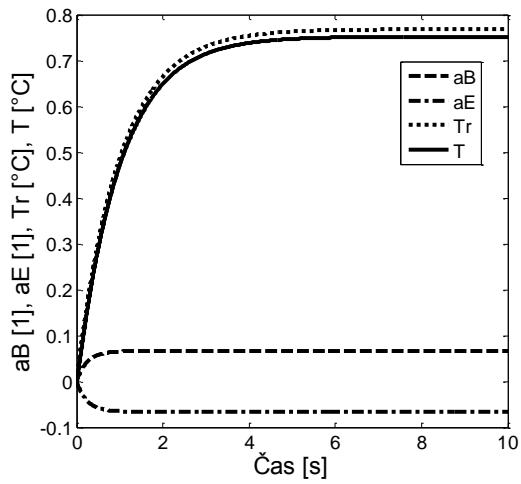
Jednotkový skok (2,4,5)

$dm_{RS}/dt, dm_p/dt, T_0$



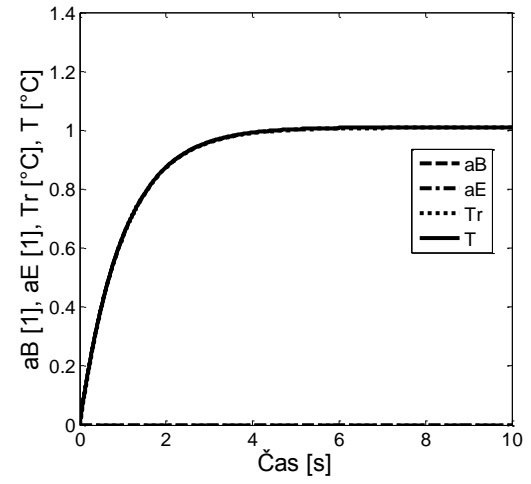
Jednotkový skok (2,3,5)

$dm_{RS}/dt, T_{RS}, T_0$



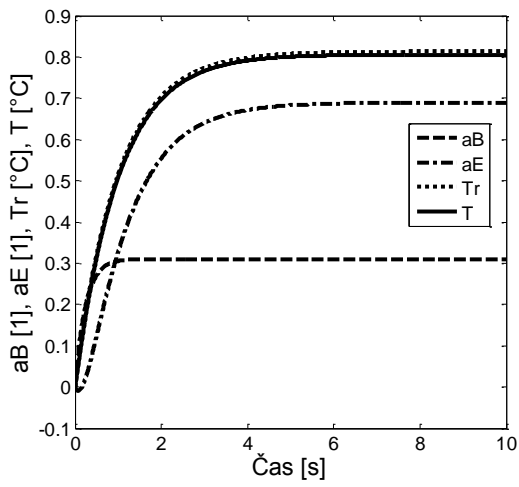
Jednotkový skok (3,4,5)

$T_{RS}, dm_p/dt, T_0$



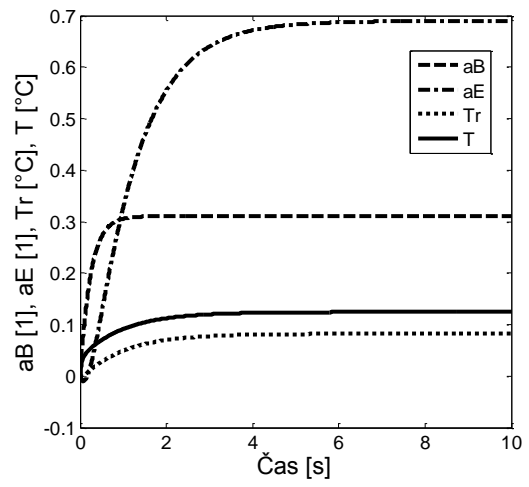
Jednotkový skok (1,2,3,4)

$m_p, dm_{RS}/dt, T_{RS}, dm_p/dt$



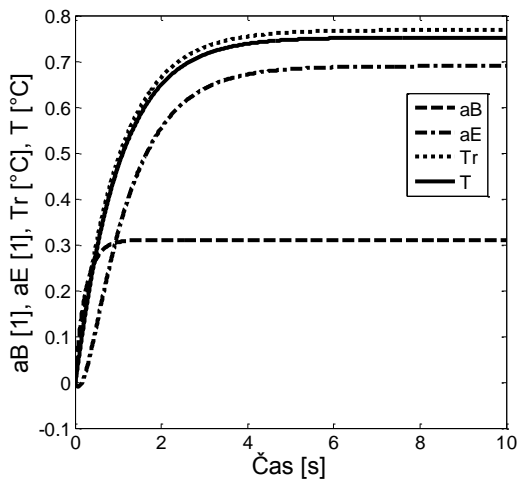
Jednotkový skok (1,2,4,5)

$m_p, dm_{RS}/dt, dm_p/dt, T_0$



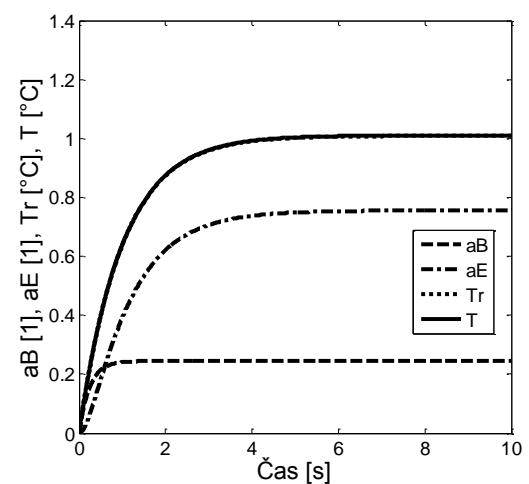
Jednotkový skok (1,2,3,5)

$m_p, dm_{RS}/dt, T_{RS}, T_0$



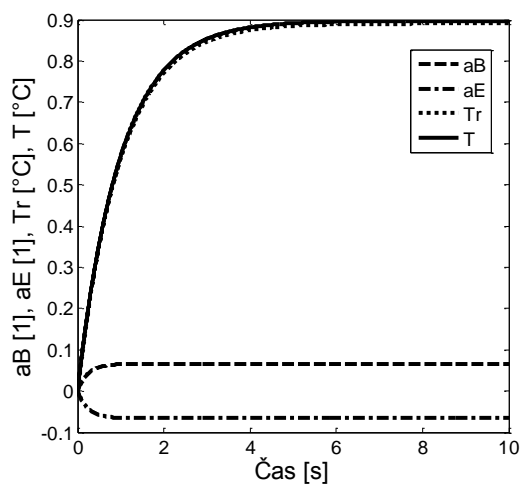
Jednotkový skok (1,3,4,5)

$m_p, T_{RS}, dm_p/dt, T_0$



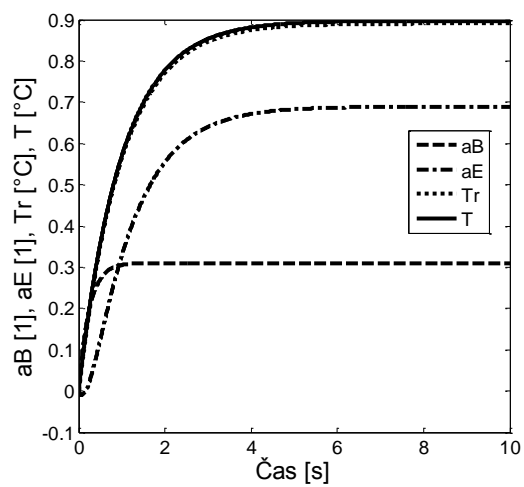
Jednotkový skok (2,3,4,5)

$dm_{RS}/dt, T_{RS}, dm_p/dt, T_0$



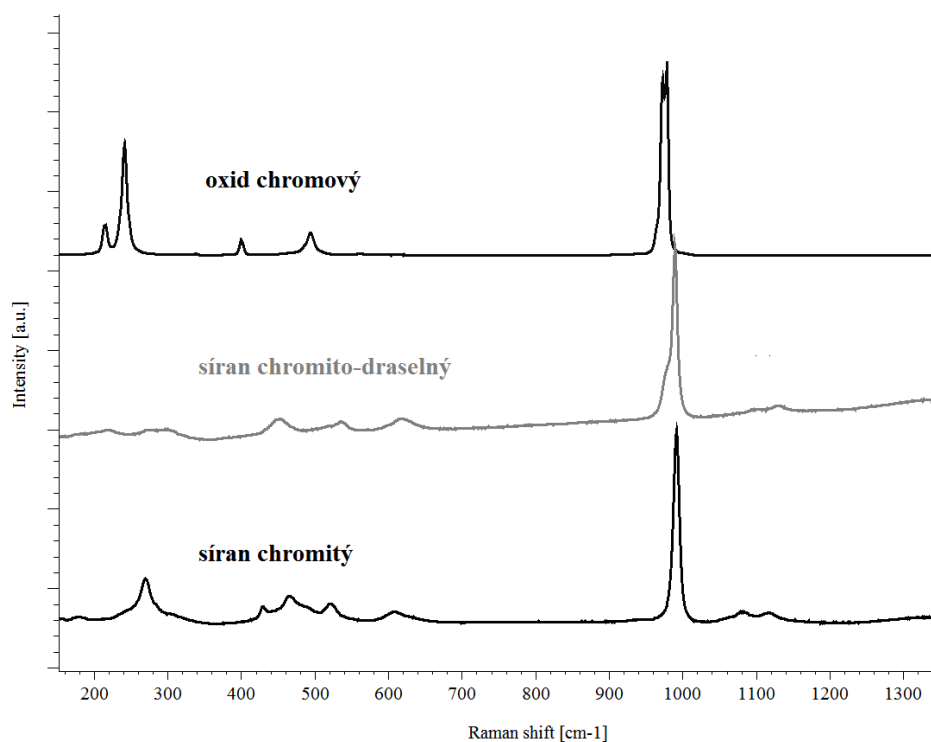
Jednotkový skok na všech vstupech

$m_p, dm_{RS}/dt, T_{RS}, dm_p/dt, T_0$

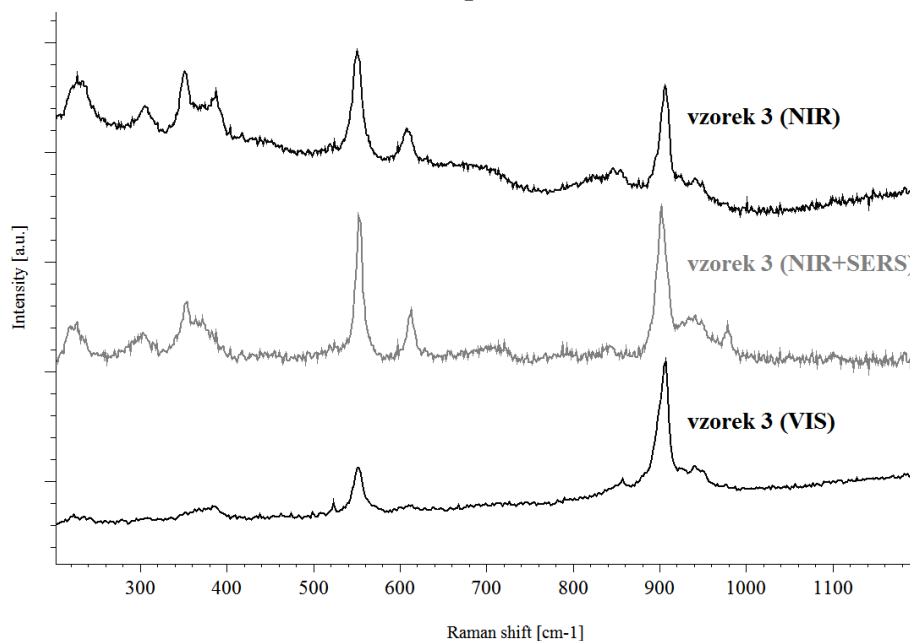


PŘÍLOHA D

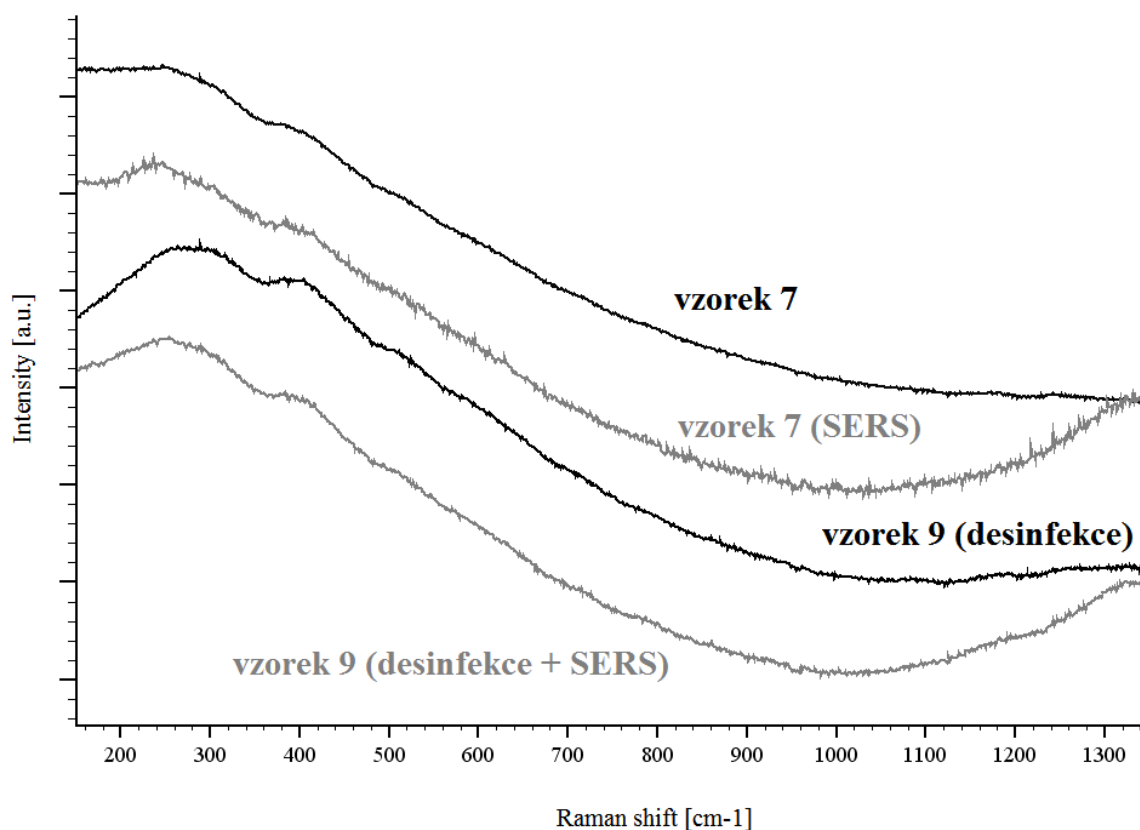
Ramanova spektra sloučenin CrIII a CrVI a vzorků usní



Obr. D7 Naměřená Ramanova spektra sloučenin CrIII a CrVI

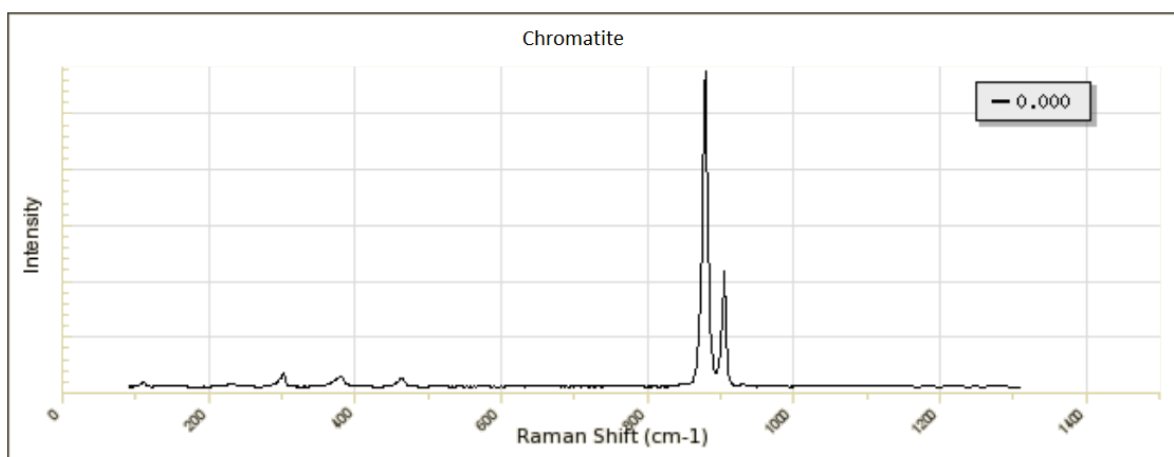


Obr. D2 Ramanova spektra vzorku č. 3 naměřená s použitím VIS a NIR laseru a technikou SERS

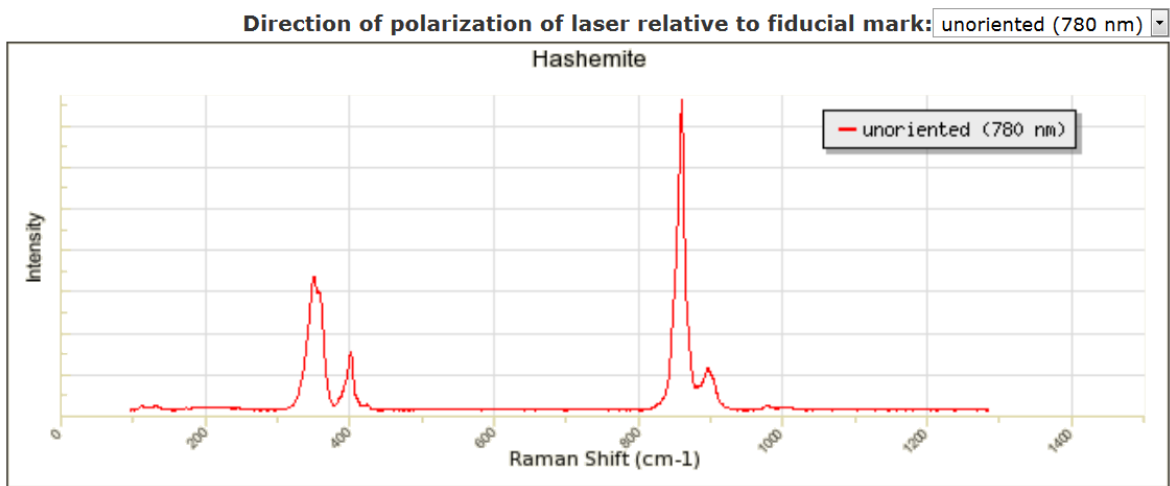


Obr. D8 Naměřená Ramanova spektra vzorků č. 7 a č. 9 (useň C bez a po aplikaci desinfekčního prostředku) – silná luminiscence

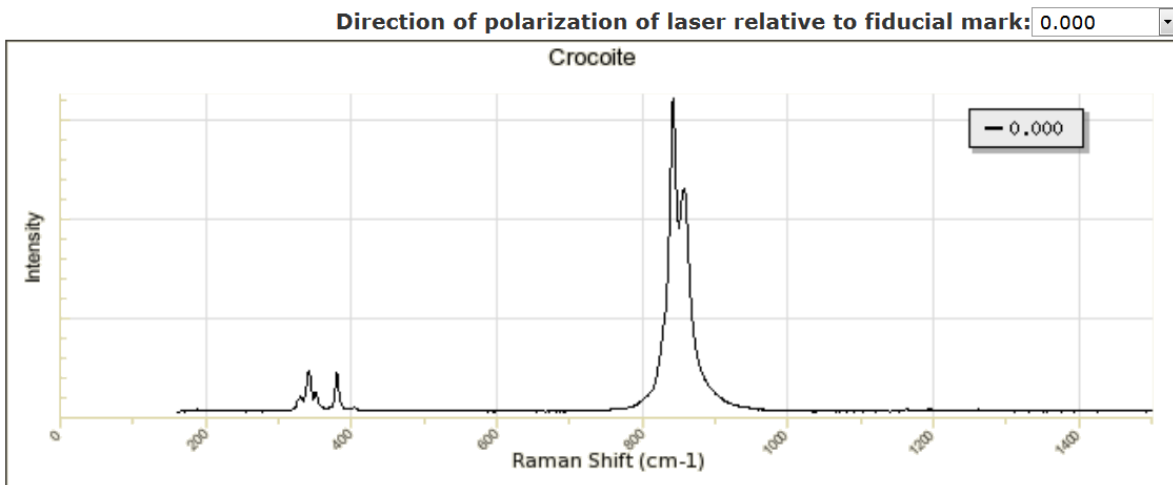
Ramanova spektra minerálů obsahujících ve své struktuře CrIII a CrVI



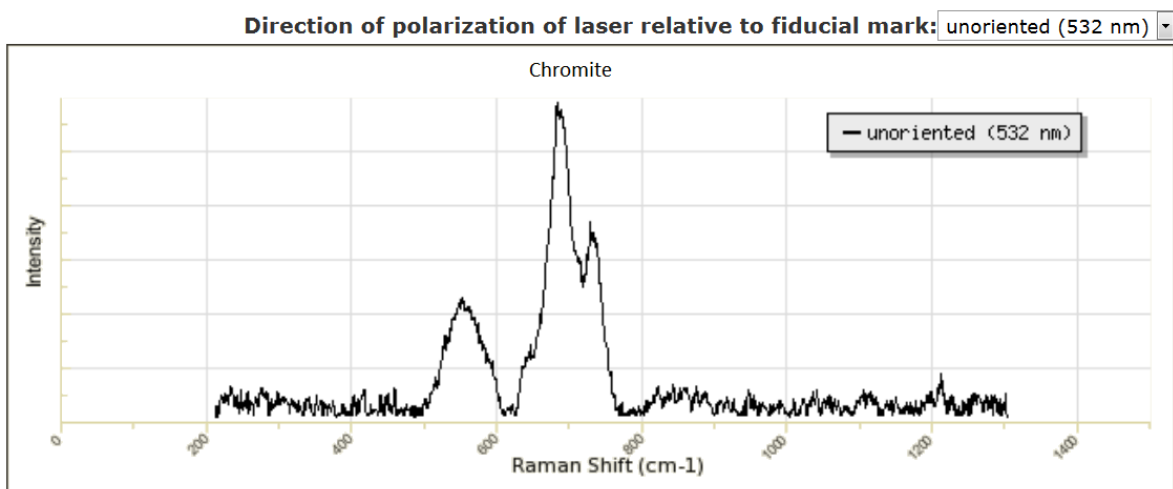
Obr. D9 Ramanovo spektrum chromatitu $\text{CaCr}^{6+}\text{O}_4$ (NIR) [74]



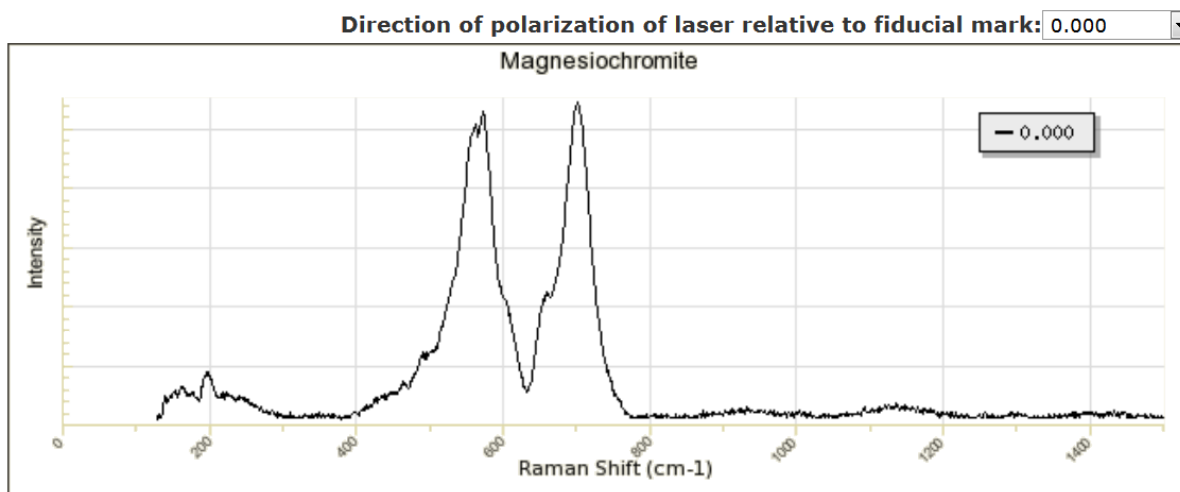
Obr. D10 Ramanovo spektrum hašemitu $\text{BaCr}^{6+}\text{O}_4$ (NIR) [74]



Obr. D11 Ramanovo spektrum krokoitu $\text{PbCr}^{6+}\text{O}_4$ (NIR) [74]



Obr. D12 Ramanovo spektrum chromitu $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}^{3+}_2\text{O}_4$ (VIS) [74]



Obr. D8 Ramanovo spektrum chromitu $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}^{3+}_2\text{O}_4$ (VIS) [74]

PŘEHLED PUBLIKACÍ AUTORKY

Imapktované časopisy:

- [1] BABJAKOVÁ, E., DASTYCHOVÁ, L., HANULÍKOVÁ, B., KUŘITKA, I., NEČAS, M., VAŠKOVÁ, H., & VÍCHA, R. Synthesis, molecular structure and vibrational spectra of 1, 3-bis (1-adamantyl)-2-phenylpropan-1, 3-diones. *Journal of Molecular Structure*, 2015, č. 1085, s. 207-214.

Časopisy v databázi Scopus:

- [2] VAŠKOVÁ, Hana, BUČKOVÁ, Martina. Thermal degradation of vegetable oils: spectroscopic measurement and analysis. *Procedia Engineering*, 2015, č. 100, s. 630-635. ISSN 1877-7058.
- [3] VAŠKOVÁ, Hana, KOLOMAZNÍK, Karel. Mathematical Model for the Yield of Hydrolysates in Leather Waste Processing. *International Journal of Mathematical Models and Methods in Applied Sciences*, 2014, roč. 8, č. 1, s. 302-310. ISSN 1998-0140.
- [4] BUČKOVÁ, Martina, VAŠKOVÁ, Hana, TOBOLOVÁ, Marie, KŘESÁLEK, Vojtěch. Spectroscopic screening of degradation process in edible oils and its mathematical evaluation. *International Journal of Mathematical Models and Methods in Applied Sciences*, 2014, roč. 8, č. 1, s. 319-328. ISSN 1998-0140.
- [5] VAŠKOVÁ, Hana, Karel KOLOMAZNÍK. Mathematical models of enzymatic hydrolysis of amaranth grain, flour and stem. *International Journal of Mathematical Models and Methods in Applied Sciences* [online]. 2014, vol. 8, s. 29-37. [cit. 2014-02-10]. ISSN: 1998-0140.
- [6] TOBOLOVÁ, Marie, KŘESÁLEK, Vojtěch, VAŠKOVÁ, Hana, BUČKOVÁ, Martina. Investigation of thermal degradation of vegetable oils by spectroscopic methods and its mathematical analysis. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulations*, 2014, roč. 2014, 8, č. 1, s. 213-219. ISSN 1998-0159.
- [7] VAŠKOVÁ, Hana, Karel KOLOMAZNÍK and Vladimír VAŠEK. Hydrolysis process of collagen protein from tannery waste materials for production of biostimulator and its mathematical model. *International Journal of Mathematical Models and Methods in Applied Sciences* [online]. 2013, vol. 7, iss. 5, s. 568-575. [cit. 2014-02-10]. ISSN 1998-0140.
- [8] VAŠKOVÁ, Hana. Impact of hexavalent chromium in leather goods and chrome-tanned waste on human health and to the environment.

International Journal of Mathematical Models and Methods in Applied Sciences [online]. 2013, vol. 7, iss. 5, s. 576-583. [cit. 2014-02-10]. ISSN 1998-0140.

- [9] VAŠKOVÁ, Hana, David MAŇAS, Martin OVSÍK, Miroslav MAŇAS and Michal STANĚK. Microhardness of polyamide 12 after crosslinking due to beta radiation. *International Journal of Mathematical Models and Methods in Applied Sciences* [online]. 2013, vol. 7, iss. 1, s. 83-90. [cit. 2014-02-14]. ISSN 1998-0140.
- [10] KOLOMAZNÍK, Karel, Michaela BAŘINOVÁ and Hana VAŠKOVÁ. Chromium VI issue in leather waste - A technology for the processing of used leather goods and potential of raman spectroscopy in chromium traces detection. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulation* [online]. 2012, vol. 6, iss. 5, s. 447-455. [cit. 2014-02-10]. ISSN 1998-0159.
- [11] VAŠKOVÁ, Hana. A powerful tool for material identification: Raman spectroscopy. *International journal of mathematical models and methods in applied sciences*, [online]. 2011, vol. 5, iss. 7, s. 1205-1212. [cit. 2014-02-10]. ISSN: 1998-0140.
- [12] VAŠKOVÁ, Hana, Vojtěch KŘESÁLEK. Quasi real-time monitoring of epoxy resin crosslinking via Raman microscopy. *International journal of mathematical models and methods in applied sciences*, [online]. 2011, vol. 5, iss. 7, s. 29-37. [cit. 2014-02-10]. ISSN: 1998-0140.

Články ve sbornících - Thomson Reuters:

- [13] VAŠKOVÁ, Hana, KOLOMAZNÍK, Karel. Modeling and Optimization of Hydrolysate Yields in Leather Waste Processing. In *Latest Trends on Systems. Volume I*. Rhodes : Europment, 2014, s. 363-366. ISSN 1790-5117. ISBN 978-1-61804-243-9.
- [14] VAŠKOVÁ, Hana, BUČKOVÁ, Martina. Measuring and Identification of Oils. In *Latest Trends on Systems. Volume I*. Rhodes : Europment, 2014, s. 211-215. ISSN 1790-5117. ISBN 978-1-61804-243-9.
- [15] VASKOVA, Hana, Karel KOLOMAZNIK. Negative Effect of the Use of Disinfectants on Shoes Containing Oxidizers. In: XXXII Congress of IULTCS, 2013, Istanbul, Turkey. ISBN:978-605-64023-0-2.
- [16] VASKOVA, Hana, Karel KOLOMAZNIK. Mathematical model of amaranth raw material enzymatic hydrolysis for the purpose of its enrichment. In: *Proceedings of the 14th International Conference on Mathematics and Computers in Biology & Chemistry (MCBC'13). Baltimore, MD, USA*. 2013, s. 77-80. ISBN: 978-960-474-333-9.

- [17] VASKOVA, Hana. Quantitative Evaluation of Methanol Content in Beverages Based on Raman Spectral Data In: *Proceedings of the 14th International Conference on Mathematics and Computers in Biology & Chemistry (MCBC'13)*. Baltimore, MD, USA. 2013, s. 81-85. ISBN: 978-960-474-333-9.
- [18] VASKOVA, Hana, Pavel VALASEK. Database of Raman Spectra of Inks Used on Banknotes. In: *Proceedings of the 17th WSEAS International Conference on SYSTEMS (part of CSCC '13)*, Rhodes Island, Greece. WSEAS press, 2013, s. 243-247. ISBN: 978-960-474-314-8.
- [19] VAŠKOVÁ, Hana, David MAŇAS, Martin OVSÍK, Miroslav MAŇAS and Michal STANĚK. Instrumented Microhardness Test and Raman Spectroscopy Analyses of Beta-Irradiated Polyamide 12. In: *16th WSEAS International Conference on SYSTEMS (part of CSCC '12)*, Kos, Greece. WSEAS press, 2012. s. 329-332. ISBN: 978-1-61804-108-1.
- [20] KOLOMAZNIK, Karel, Michaela BARINOVA and Hana VASKOVA. Processing of Used Leather Goods Containing Chromium VI and the Possibility of Detection of Chromium Traces by Raman Spectroscopy. In: *14th WSEAS International Conference on Mathematical Methods, Computational Techniques and Intelligent Systems (MAMECTIS'12)*, Porto, Portugal. WSEAS press, 2012, s. 260-264. ISSN: 2227-4588.
- [21] VAŠKOVÁ, Hana. MicroRaman analyses of epoxy cross-linking reaction. In: *Proceedings of the 23rd International DAAAM Symposium, Zadar, Croatia*. DAAAM International, Vienna, Austria, 2012, s. 667- 670. ISBN 978-3-901509-91-9.
- [22] VAŠKOVÁ, Hana. Raman spectroscopy as an innovative method for material identification. In: *Proceedings of the 13th WSEAS international conference on Automatic control, modelling & simulation*, Lanzarote, Spain. World Scientific and Engineering Academy and Society (WSEAS), 2011. s. 292-295. ISBN 978-1-61804-004-6.
- [23] VAŠKOVÁ, Hana; KŘESÁLEK, Vojtěch. Raman spectroscopy of epoxy resin crosslinking. In: *Proceedings of the 13th WSEAS international conference on Automatic control, modelling & simulation*, Lanzarote, Spain. World Scientific and Engineering Academy and Society (WSEAS), 2011. s. 357-361. ISBN 978-1-61804-004-6.
- [24] VAŠKOVÁ, H. Raman spectroscopy: a modern technique for material properties identification. In: *Proceedings of the 21st International DAAAM Symposium 2010 Zadar, Croatia*. Vienna: DAAAM International Vienna, 2010, s. 1321-1322. ISBN 978-3-901509-73-5

Články ve sbornících - Thomson Reuters – potvrzená akceptace:

- [25] VAŠKOVÁ, Hana, KOLOMAZNÍK, Karel, MATUŠŮ R. Modeling and Simulation of Collagen Protein Hydrolysis Reactor. 19th International Conference on Circuits, Systems, Communications and Computers (CSCC 2015). 16. 7. - 20. 7. 2015, Řecko.
- [26] VAŠKOVÁ, Hana, BUČKOVÁ, Martina. Spectroscopic Measuring of Milk Fat. 19th International Conference on Circuits, Systems, Communications and Computers (CSCC 2015). 16. 7. - 20. 7. 2015, Řecko.

Kapitola v knize:

- [27] LUKÁŠ, Luděk a kolektiv. *Bezpečnostní technologie, systémy a management III*. 2013. vyd. Zlín: VeRBuM, 2013, s. 282-293. ISBN 978-80-87500-35-4.
- [28] LUKÁŠ, Luděk a kolektiv. *Bezpečnostní technologie, systémy a management III*. 2013. vyd. Zlín: VeRBuM, 2013, s. 308-326. ISBN 978-80-87500-35-4.

Recenzované časopisy:

- [29] VAŠKOVÁ, Hana, Pavel VALÁŠEK. Hodnocení pravosti českých bankovek pomocí Ramanovy spektroskopie. *Jemná mechanika a optika*. 2012, vol. 7-8, s. 229 - 230. ISSN: 0447-6441.
- [30] VAŠKOVÁ, Hana, Pavel VALÁŠEK. Hodnocení pravosti českých bankovek pomocí Ramanovy spektroskopie. *Jemná mechanika a optika*. 2012, vol. 9, s. 254 - 255. ISSN: 0447-6441.

Další publikace:

- [31] VAŠKOVÁ, Hana. Spectroscopic Determination of Methanol Content in Alcoholic Drinks. *International Journal of Biology and Biomedical Engineering* [online]. 2014, vol. 8, s. 27-34. ISSN: 1998-4510.
- [32] VASKOVA Hana, Karel KOLOMAZNIK. Determination of trivalent and hexavalent chromium by Raman spectroscopy. In: *Conference on Raman and Luminescence Spectroscopy in the Earth Sciences(CORALS 2013), book of abstracts*. Vienna, Austria. 2013, s. 105-106.

- [33] VASKOVA, Hana. Innovative Method of Measuring the Methanol Content in Alcoholic Beverages. *Mezinárodní bezpečnostní konference Bezpečnostní technologie, Systémy a management 2013*, Zlín, Česká republika. ISBN: 978-80-7454-289-3.
- [34] VASKOVA, Hana, Karel KOLOMAZNIK and Vladimir VASEK. Mathematical Model of Collagen Protein Hydrolysis for Producing Inducers of Resistance. In: *Proceedings of the 3rd International conference on Circuits, Systems, Control, Signals (CSCS '12), Barcelona, Spain*. WSEAS press, 2012, s. 105 – 109. ISBN: 978-1-61804-131-9.
- [35] VASKOVA, Hana. Hexavalent Chromium the Threat to the Environment and Human Health. In: *3rd International Conference on Urban Sustainability, Cultural Sustainability, Green Developnemt, Green Structures and CleanCars (USCUDAR'12), Barcelona, Spain*. WSEAS press, 2012, p. 82 – 86. ISBN: 978-1-61804-132-6.
- [36] VAŠKOVÁ, Hana, Pavel VALÁŠEK. Využití Ramanovy spektroskopie pro identifikaci látek a bezpečnostní účely. In: *Mezinárodní bezpečnostní konference Bezpečnostní technologie, Systémy a Management*. Zlín, 2011. ISBN: 978-80-7454-111-7.

Kvalifikační práce:

- [37] VAŠKOVÁ, H. *Aplikace polarimetrie pro stanovení fermentačního procesu opticky aktivních látek*. Brno, 2005. Bakalářská práce. Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita v Brně. Vedoucí bakalářské práce Karel Kolomazník.
- [38] VAŠKOVÁ, H. *Využití polarimetrie a fotometrie pro výzkum a optimalizaci zpracovatelských procesů přírodních polymerů*. Brno, 2008. Diplomová práce. Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita v Brně. Vedoucí diplomové práce Karel Kolomazník.

CURRICULUM VITAE AUTORKY

Osobní údaje

Jméno: **Mgr. Hana Vašková**
Datum narození: 13. listopad 1982
Adresa: Obeciny 3600, Zlín 760 01, ČR
E – mail: vaskova@fai.utb.cz
Národnost: česká

Vzdělání

2008 – nyní Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně,
Fakulta aplikované informatiky,
Obor: Inženýrská informatika (doktorské studium)
2002 – 2008 Masarykova univerzita v Brně,
Přírodovědecká fakulta,
Obor: Fyzika a matematika se zaměřením na
vzdělávání (bakalářské a magisterské studium)
1997 – 2002 Gymnázium Lesní čtvrť, Zlín

Průběh zaměstnání

2009 – nyní Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně,
Fakulta aplikované informatiky,
Ústav elektroniky a měření, asistent
2008 – 2009 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně,
Fakulta aplikované informatiky,
Ústav elektrotechniky a měření,
externí vyučující fyzikálních předmětů

Výzkumné aktivity

2014 – nyní Národní program udržitelnosti No. 1.05/2.1.00/03.0089
2011 – nyní Regionální výzkumné centrum CEBIA-Tech, Centrum
bezpečnostních, informačních a pokročilých
technologií, No. CZ.1.05/2.1.00/03.0089
2013 IGA/FAI/2013/010: Matematické modelování procesu
hydrolýzy kolagenových materiálů,
hodnocení: výborně

2012	IGA/FAI/2012/034: Návrh algoritmu řízení dechromace kožedělných odpadů, hodnocení: výborně
2010 – 2011	IGA/38/FAI/10/D: Experimentální identifikace karcinogenního chromu v koženém zboží, hodnocení: výborně
2009 – 2012	Výzkumný záměr MSM 7088352102 Modelování a řízení zpracovatelských procesů přírodních a syntetických polymerů
2009 – 2012	Projekt GAČR, 202/09/1206, Nanokrystalické heterogenní sluneční články
2009 – 2006	Projekt FI-IM/101, Získávání bílkovin z netradičních zdrojů

Pedagogická činnost na UTB ve Zlíně

Přednášky	Fyzika v bezpečnostních technologiích
Cvičení	Fyzika v bezpečnostních technologiích; Fyzikální seminář; Elektřina, magnetismus, vlnění; Základní principy prvků informatiky; Moderní tanec

Další znalosti a dovednosti:

Jazyky	Anglický – aktivní
PC	MC Office, Adobe Photoshop, Wolfram Mathematica
Řidičský průkaz	Skupina B

Odborné zájmy	Fyzika, Ramanova spektroskopie, popularizace vědy
Osobní zájmy	Moderní a výrazový tanec, choreografie, deskové hry, literatura

Mgr. Hana Vašková

**Modelování chemického reaktoru pro dechromaci kožedělných
odpadů**

Modeling of Chemical Reactor for Leather Waste Dechromation

Disertační práce

Vydala Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín.

Náklad: 10 výtisků

Sazba: autor

Publikace neprošla jazykovou ani redakční úpravou.

Rok vydání 2015

