

Matematické modelování vypírání vázané složky v holině

Mathematical modeling of bound component washing in the pelt

Bc. Jan Šebestík

Diplomová práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta aplikované informatiky

akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan ŠEBESTÍK**

Osobní číslo: **A09343**

Studijní program: **N 3902 Inženýrská informatika**

Studijní obor: **Automatické řízení a informatika**

Téma práce: **Matematické modelování vypírání vázané složky v holině**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte podrobnou studii současných v praxi používaných technologických postupů vypírání vázané složky v holině v průběhu jejího zpracování.
2. Popište matematický model vypírání vázané složky v holině pro případ lázněho praní a proveďte posouzení vlivu parametrů charakterizujících sílu vazby vypírané složky na tuhou fázi za použití Vámi zvoleného matematického softwaru.
3. Provedte experimentální stanovení parametrů charakterizujících sílu vazby vypírané složky na tuhou fázi.
4. Pro naměřená data proveďte ekonomickou bilanci procesu vypírání vázané složky v holině a navrhněte možnosti snížení ekonomických nákladů na proces vypírání vázané složky v holině.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Crank, J. The mathematics of diffusion. 2nd ed. New York : Oxford University Press Inc., 1979. 414 p.
2. Charvátová, H. Modelování chemického odvěpňování holiny. Disertační práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2007.
3. Sharpouse, J. H. Leather technician's handbook. Northampton: Leather Producers' Association, 1983.
4. Blažej, A. a kol. Technologie kůže a kožešin. Praha: SNTL, 1984.
5. Kolomazník, K. Modelování zpracovatelských procesů. Skriptum VUT v Brně, FT ve Zlíně, 1990.
6. Horák, J. Modelování a optimalizace. Praha : MON, 1988. 181 s.
7. Bird, R. B.; et al. Transport phenomena, 2nd ed.; John Wiley and Sons, Inc.: New York, 2007.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Hana Charvátová, Ph.D.

Ústav automatizace a řídicí techniky

Datum zadání diplomové práce:

25. února 2011

Termín odevzdání diplomové práce:

3. června 2011

Ve Zlíně dne 25. února 2011

prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
děkan



prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Práce je zaměřena na proces vypírání vázané složky v holině, jakožto součást procesu zpracování přírodních kůží. Cílem je navrhnout možnosti snížení ekonomických nákladů na proces odvápnování holiny. V teoretické části práce je popsáno několik v praxi používaných způsobů odvápnování kůží za pomoci odvápnovacích prostředků. V další části je popsán matematický model vypírání vázané složky v holině. Pro jeho sestavení je nutné znát odpovídající parametry, které ovlivňují průběh daného procesu. V práci jsem se zaměřil na způsob stanovení síly vazby hydroxidu vápenatého v holině za pomoci experimentálních metod.

Součástí práce je také softwarová aplikace, kterou je vytvořil v programu Matlab. Na základě zadaných parametrů umožňuje vykreslit 2D a 3D grafy bezrozměrného koncentračního pole vypírání vápenatých iontů z tuhé fáze a dále nákladovou funkci, z níž lze určit optimální průběh procesu.

Klíčová slova: odvápnování, holina, matematický model, titrace, Matlab, nákladová funkce

ABSTRACT

This thesis is focused on the process of bound component washing in the pelt, as part of the process of natural leather. Objective is to propose options to reduce the economic cost of the process of deliming pelt. In theoretical part are described some practical options of deliming pelt by using deliming means. In next section is described mathematical model of bound component washing in the pelt. For its creation is necessary to know the parameters that influence course of the process. The work is focused on the experimental method of determining the bond strength of calcium hydroxide in pelt.

Part of the work is a software application that is created in program Matlab. According of specified parameters, program allows create 2D and 3D graph of dimensionless concentration field of calcium ions washing from the solid phase and also allows create cost function from which can be determine the optimal course of the process.

Keywords: deliming, pelt, mathematical model, titration, Matlab, cost function

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucí své diplomové práce Ing. Haně Charvátové, Ph.D. za poskytnuté rady, odbornou pomoc a trpělivost při řešení práce. Také bych rád poděkoval panu Karlu Kleinovi za spolupráci při provádění některých experimentů, které jsou součástí práce. Taktéž děkuji rodičům a kamarádům za poskytnutou podporu, díky které tato práce vznikla.

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k prezenčnímu nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen v příruční knihovně Fakulty aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně

.....
podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 ZAŘAZENÍ PROCESU ODVÁPŇOVÁNÍ DO PROCESU ZPRACOVÁNÍ PŘÍRODNÍCH KŮŽÍ	10
2 REALIZACE CHEMICKÉHO ODVÁPŇOVÁNÍ V PRAXI	12
2.1 RŮZNÉ ZPŮSOBY ODVÁPŇOVÁNÍ	13
2.1.1 Odvápňování v koželužnách	13
2.1.2 Odvápňování za pomoci cyklických esterů	14
2.1.3 Odvápňování za pomoci kyseliny peroctové.....	15
2.2 DALŠÍ CHEMICKÉ PROSTŘEDKY POUŽÍVANÉ K ODVÁPŇOVÁNÍ	15
3 MODELOVÁNÍ VYPÍRÁNÍ VÁZANÉ SLOŽKY	19
3.1 TERMODYNAMIKA PRACÍHO PROCESU	19
3.2 VYPÍRÁNÍ VÁZANÉ SLOŽKY (PRO PŘÍPAD LÁZŇOVÉHO PRANÍ)	20
3.3 STANOVENÍ SORPČNÍCH KONSTANT	25
4 CHELATOMETRICKÁ TITRACE	26
5 OPTIMALIZACE PRACÍHO PROCESU	27
5.1 EKONOMICKÁ BILANCE.....	27
II PRAKTICKÁ ČÁST	29
6 URČENÍ SORPČNÍCH KONSTANT	30
6.1 STANOVENÍ SUŠINY A MNOŽSTVÍ VÁPŇÍKU V HOLINĚ	30
6.2 ODVÁPŇOVÁNÍ HOLINY	30
6.3 EXPERIMENTÁLNÍ STANOVENÍ MNOŽSTVÍ VÁPŇÍKU VE VZORKU A URČENÍ SORPČNÍCH KONSTANT	32
7 EKONOMICKÁ BILANCE	41
8 SOFTWAREVÁ APLIKACE	45
8.1 POPIS PROGRAMU MATLAB	45
8.1.1 Základní popis pracovního prostředí.....	45
8.1.2 Programové skripty a funkce (M-soubory)	46
8.2 VYTVOŘENÁ APLIKACE	47
ZÁVĚR	53
ZÁVĚR V ANGLIČTINĚ	54
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	55
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	57
SEZNAM OBRÁZKŮ	59
SEZNAM TABULEK	61

ÚVOD

Zpracování kůží a kožešin je poměrně důležitý technologický proces, který má již dlouholetou tradici. Kvalita zpracovaných kůží (usní) je stále vysoce ceněna i v dnešní době, kdy se společnost neustále snaží nahradit tyto kůže uměle vyrobenými náhražkami, jejichž kvalita však nedosahuje kvality přírodních kůží a navíc jsou často zdravotně závadné. Samotné zpracování přírodních kůží je nicméně časově a energeticky velice nákladné. Skládá se až ze čtyřiceti jednotlivých operací ať už mechanických či chemických, ve kterých se využívá řada koželužských chemikálií a obrovské množství vody, které doprovází produkce velkého množství odpadních vod, tuhých odpadů (tj. nevyužité části kůže) apod. K tomu všemu je navíc zapotřebí tvrdé fyzické práce ve zdraví škodlivém prostředí. Proto současné trendy zpracování kůží směřují ke snížení nákladů na jednotlivé kožedělné zpracovatelské operace při dodržení všech emisních limitů odpadních vod. K tomuto účelu je nezbytné znát průběh jednotlivých technologických procesů probíhajících ve zpracovávané kůži.

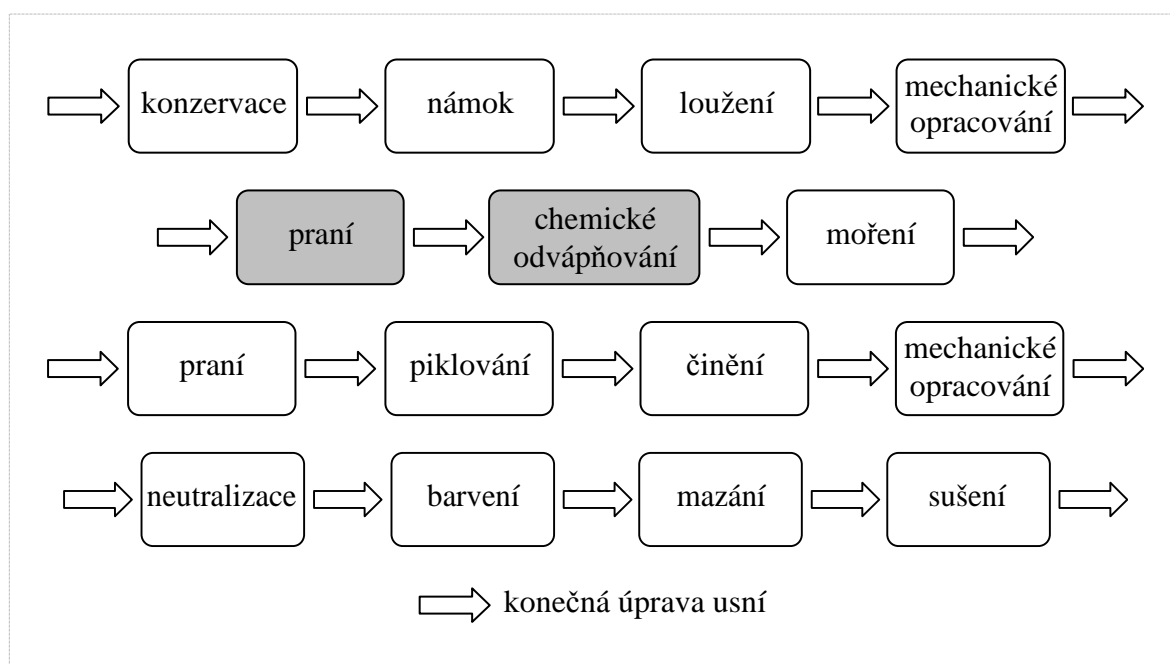
Ve své diplomové práci se budu zabývat studiem vypírání vázané složky uplatňující se v průběhu procesu odvápnování holiny (tj. odchlupené a vyloužené kůže). Účelem tohoto procesu je snižovat hodnotu pH v holině podle předem daných parametrů tak, aby bylo možné provádět následující zpracovatelské operace. Vysoká hodnota pH v holině je převážně zapříčiněna přítomností vápenatých iontů v kůži. K jejich odstranění se využívá principu difúze, tj. samovolného pohybu vápenatých iontů z oblasti vyšší koncentrace (holiny) do oblasti s nižší koncentrací (tj. do lázně vodného roztoku odvápnovacího prostředku). Cílem odvápnování je tedy odstranění vápenatých iontů z tuhé části a jejich rozpuštění v kapalné části.

Pro popis průběhu procesu odvápnování použiji matematický model vypírání vázané složky z tuhé fáze při láznovém praní, pro nějž provedu experimentální stanovení sorpčních konstant charakterizujících sílu vazby vápenatých iontů na kožní hmotu. Za použití bilance vápenatých iontů v systému pak stanovím optimální provozní náklady při daném typu technologického postupu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ZAŘAZENÍ PROCESU ODVÁPŇOVÁNÍ DO PROCESU ZPRACOVÁNÍ PŘÍRODNÍCH KŮŽÍ

Zpracování přírodních kůží se skládá až ze čtyřiceti na sebe navazujících mechanických a chemických operací. Konkrétní sled operací se může lišit podle typu zpracovávaných kůží. Zpravidla se skládá z operací uvedených na Obr. 1. Získaná surová kůže se nejprve zakonzervuje, aby bezpečně přečkala dobu než se začne provádět její zpracování. V průběhu zpracování se kůže postupně upravuje a vzniká hotová useň, ze které se pak následně vyrábí hotové výrobky pro spotřebitele. [2][3]



Obr. 1 – Technologický proces zpracování kůže [3]

Proces odvápňování navazuje na loužení a mechanické opracování kůží. Loužení je fyzikálně chemický proces, při kterém působíme na kůži vhodnými zásaditými roztoky, kterým se obecně říká luhy. Luh je směs vody, hydroxidu vápenatého $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a sulfidu sodného Na_2S . Při loužení probíhají v kůži nevratné změny, které mají vliv na další pracovní operace, jakost a charakter hotových usní. [1][2]

Loužení slouží k uvolnění pokožky a chlupů, vyloužení dalšího podílu nevláknitých bílkovin z kůže, zbobtnání škáry, rozdělení vláknité struktury škáry, dosažení chemické změny kolagenu, zmýdelnění tukovitých látek. [1][2]

Působením chemikálií na keratin nastává uvolňování chlupů a pokožky, které se pak mechanicky snadno odstraní.[2]

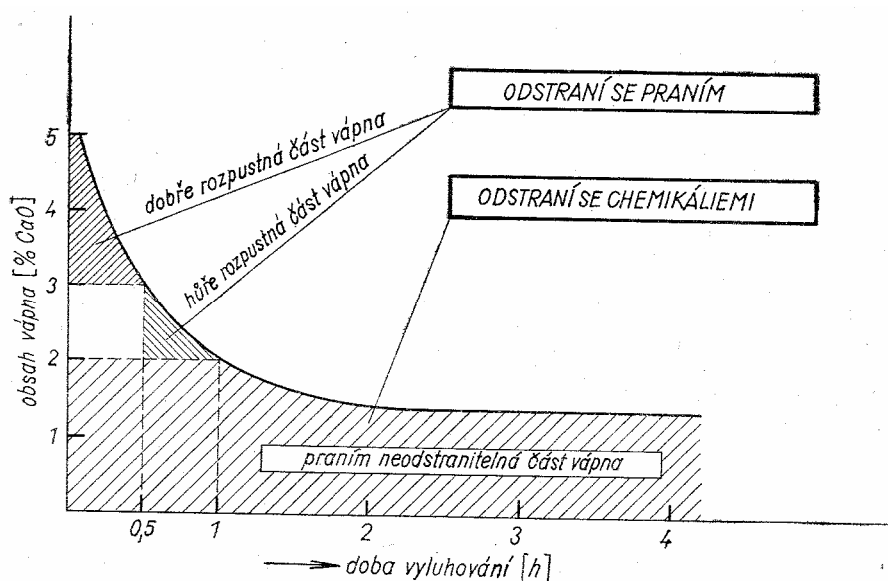
Vyloužená holina má alkalickou reakci. Kolagenová vlákna jsou nabobtnalá a obsahují vápník převážně ve formě hydroxidu vápenatého $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Mimo něj jsou přítomny také hydroxid sodný, sulfidy, zbytky vápenatých mýdel, produkty rozpadu nevláknitých bílkovin, keratinu a mnohdy i zbytky chlupových kořínků, které nebyly dostatečně odstraněny v předchozích operacích. Tyto látky jsou jednak volně rozpuštěny v mezivláknitých strukturách a také jsou chemicky vázány na kolagenová vlákna (hlavně hydroxid vápenatý). Pro další zpracování je nutné jejich odstranění, a to hlavně odvápnováním a dále mořením. Poslední zbytky se zneutralizují piklováním.[1][7]

Hydroxid vápenatý volně uložený mezi kolagenními vlákny lze odstranit pomocí praní vodou při optimální teplotě 20 až 22 °C. Při vyšší teplotě klesá rozpustnost hydroxidu vápenatého a snižuje se tak jeho vyplavené množství. Při delší době praní se odstraní převážná část hydroxidu z povrchu a až 2/3 z mezivláknitých prostor. Množství odstraněné látky závisí mimo jiné na teplotě a vlastnostech použité vody a také na délce praní. [1]

Odvápnování představuje proces chemického působení na holinu, které spočívá v neutralizaci silných zásad pomocí kyselin, některých solí a odvápnovacích prostředků. Tím se sníží zbobtnání, uvolňují se jednotlivá kolagenová vlákna a struktura se stává měkká, propustná pro vzduch a kapaliny. K odvápnování se využívají takové přípravky, které snadno reagují s hydroxidem vápenatým a tvoří dobře rozpustné vápenaté soli. Vznikající vápenaté soli nesmí nepříznivě ovlivňovat kolagenová vlákna. Chemické odvápnování většinou plynule navazuje na praní a proto se v jeho průběhu zvyšuje teplota z 20 až na 38°C. [1][7]

2 REALIZACE CHEMICKÉHO ODVÁPŇOVÁNÍ V PRAXI

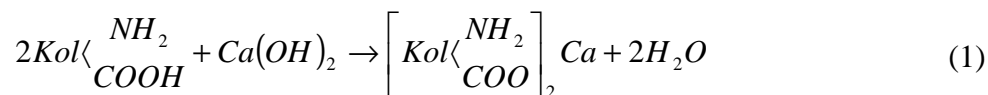
Jak již bylo řečeno, volné a vázané vápenaté ionty, který v holině zůstanou po loužení se odstraňují odvápnováním. V holině bývá kolem 0,5 až 1% vápna (CaO), což v sušině holiny odpovídá rozsahu 2 až 6% CaO. Část vápna je volně uložena mezi vlákny a je možné ji odstranit praním. Zbylé vápno je chemické vázané a k jeho odstranění se používají vhodné odvápnovací prostředky, které jsou založeny na neutralizaci kyselých reagujících látek. Průběh odstraňování vápna vodou je vidět v následujícím obrázku (viz Obr. 2). [2]



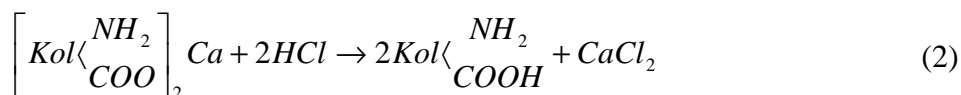
Obr. 2 – Křivka vyluhování vápna vodou [2]

Z obrázku (Obr. 2) jde také vidět, že teoreticky stačí prát 30 až 60 minut. Další praní se pak jeví jako téměř neúčinné a pouze zvyšuje celkové náklady.

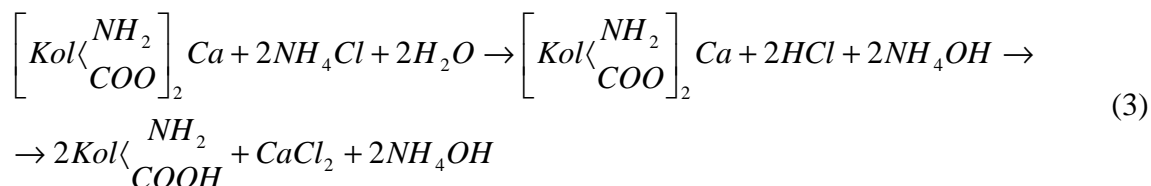
Vázání vápenatých iontů na kolagenní vlákna lze znázornit pomocí chemické rovnice



Naopak odvápnování působením kyselin lze popsat pomocí následující rovnice popisující příklad reakce s kyselinou chlorovodíkovou



Rovnice (3) znázorňuje neutralizaci vápna v holině amonnými solemi



[2]

Za účelem odstranění vápna z kůže se používají různé kyseliny a soli, např. kyselina ftalová, kyselina mravenčí, kyselina octová, kyselina boritá, směsi alifatických dikarboxylových kyselin, kyselina chlorovodíková, kyselina sírová a amonné soli uvedených kyselin. Přitom se vychází z konvenčních podmínek, kdy množství odvápnovací lázně bývá zpravidla 0 až 300%, nejčastěji však 0 až 200%, podle hmotnosti kůže. Teplota lázně se pohybuje v rozmezí od 5°C do 35°C, nejčastěji v rozmezí 25°C až 35°C. Konečné pH lázně je 6 až 8,7. Doba odvápnování pak trvá obecně 1 až 6 hodin, nejčastěji pak 1 až 3 hodiny. [19]

Velkou nevýhodou všech běžných odvápnovacích procesů je problém s dávkováním. Množství vápna, případně dalších sloučenin jako je např. sulfid sodný či hydroxid sodný, se neustále mění a proto nelze stanovit přesné dávkování odvápnujících prostředků. To má za následek časté předávkování, které pak způsobuje pokles pH na hodnotu 5. To způsobuje nežádoucí srážení bílkovin které byly rozpuštěny během vápnění. Tato sraženina se pak ukládá na povrchu kůže v těžko odstranitelné formě. Působí velice nevzhledně a navíc způsobuje problémy v dalších částech technologického procesu, zejména během barvení. [19]

2.1 Různé způsoby odvápnování

2.1.1 Odvápnování v koželužnách

Jako příklad uvádím způsob odvápnování hovězí kůže prováděné ve firmě Tarex. Samotné odvápnování předchází praní ve vodě. Nejprve se provede praní v tekoucí vodě po dobu 30 minut při teplotě 25°C. Poté se vypraná kůže nechá do rána v klidu v lázni s 200%

množstvím vody (vztaženo na hmotnost kůže). Následuje další praní v tekoucí vodě po dobu 30 minut při teplotě 37°C.

Po praní navazuje proces odvápnění. K tomu se používá 100% vody (opět vztaženo na hmotnost kůže), dále 2% síranu amonného, 0,1% dvojsířičitanu sodného a 0,1% prostředku Delip N. Doba odvápnování trvá 40 minut a provádí se při teplotě 36°C. Poté následuje moření.

Uvádím také příklad odvápnování vepřové kůže. Na rozdíl od hovězí kůže zde přibývají procesy odtučnění, které jsou rozdělené do několika odtučňovacích stupňů které se mimo jiné prolínají s procesem odvápnění.

Pro proces odvápnování tedy používají následující chemické prostředky, které jsou vyjádřeny v hmotnostních procentech. Jedná se o 100% vody (vztaženo na hmotnost kůže), dále 0,3% Conal FU (Celesal K-6) který působí hlavně jako odtučňovací prostředek, 0,2% dvojsířičitanu sodného a 1,5% síranu amonného. Poté následují další procesy odtučnění, praní a následně moření.

2.1.2 Odvápnování za pomoci cyklických esterů

Podle [19] došli ke zjištění, že odstranění výše uvedených problémů lze docílit použitím esterů. Množství použitého esteru se použije v rozmezí od 0,8 do 4% v závislosti na hmotnosti mokré kůže. Výhodou je možnost použití konvenčních způsobů odvápnování, tj. délka odvápnování od 1 do 6 hodin, při teplotě od 5 do 35°C a množství odvápnovací lázně od 0 do 300%.

Princip spočívá v hydrolyze použitého esteru s alkalickými činidly, které mají být neutralizovány a odstraněny. Zároveň jsou produkovány odpovídající soli kyselin, které ale způsobují malou nebo žádnou hydrolyzu nadbytečného esteru. Tudíž, pokud je použito nadbytečné množství esteru, tak je zajištěna neutralizace veškerého vápna a všech alkálií. Zároveň tím, že se produkují soli, tak pH nikdy neklesne ke kritické hranici kolem hodnoty 5. Uvedený způsob tedy odstraňuje problém s předávkováním odvápnovacího prostředku. Proces získává vysoký stupeň spolehlivosti, získané kožešiny jsou světlé a čisté, čímž se získávají měkké kůže, které se bez problémů rovnoměrně obarvují. [19]

Způsob odvápnění za použití esterů

Příklad odvápnění uvedeného v [19] se týká hovězí kůže tlusté 4,5 mm, která byla praná tradičním způsobem v sudech, při teplotě 30°C, v 50% množství odvápnovací lázně s 1,6% (v závislosti na hmotnosti kůže) směsi ethylenglykol monoformiát a ethylenglykolu diformiát (v poměru 1:1). Po 30 minutách praní bylo pH roztoku 6,2 a kůže byla ze 70% odvápněna. Po dalších 90 minutách se pH v lázni dostane na hodnotu 6,4. Množství odvápnovací lázně se pak zvýší na 200% a kůže v sudech setrvá ještě dalších 60 minut. Nakonec se lázeň odčerpá a provede se praní v 200% vody po dobu 20 minut. Takto získané kůže jsou pak velmi čisté a světlé.

2.1.3 Odvápnování za pomoci kyseliny peroctové

Další alternativou je použití kyseliny peroctové, jakožto náhrady za síran amonný. Na základě [21] bylo zjištěno, že při správně zvoleném množství kyseliny peroctové s odpovídajícím pH, je možné z holiny odstranit 1,5 až 3 krát víc vápna než při použití síranu amonného. Optimální množství roztoku odpovídá 40% hmotnosti kůže. Větší množství prodlužuje dobu odvápnění. Také bylo zjištěno, že proces může probíhat v širokém rozsahu teplot od 20 do 37°C. S ohledem na následující část procesu (tj. moření) se volí teplota kolem 36 až 37°C. [21]

2.2 Další chemické prostředky používané k odvápnování

V praxi obvykle používané chemické prostředky lze rozdělit na anorganické kyseliny, organické kyseliny a soli.

a) Anorganické kyseliny

Kyselina chlorovodíková (HCl)

Jedná se o jednu z nejlevnějších technických kyselin. Tvoří lehce rozpustné vápenaté soli. Způsobuje ale silné zbotnění povrchových vrstev holiny i při nízkých koncentracích. To má za následek nerovnoměrné odvápnění, které nastává pouze na povrchu holiny, protože kyselina se těžko dostává dál do středu holiny. Za dobu než se kyselina dostane do středu holiny, tak nastane na povrchu holiny příliš velké zbotnění, které je již pro další zpracování nepřijatelné, neboť způsobuje poškození vzhledu líce. Jisté omezení přebotnění lze zajistit

dávkováním kyseliny po částech tak, aby koncentrace v lázni nepřekročila stanovené maximum.

Tato kyselina se tedy používá pouze tam, kde není nutné dokonalé odvápnění, tj. např. u hověžin pro výrobu spodkových usní.

[2][6]

Kyselina sírová (H_2SO_4)

Má podobný účinek jako kyselina chlorovodíková. Reakcí s vápnem vzniká síran vápenatý $CaSO_4$, který se špatně rozpouští ve vodě. Proto je při vypírání nutné použít velké množství vody, jinak hrozí zhrubnutí líce a tvrdnutí kůže. [2]

Kyselina boritá (H_3BO_3)

Jedná se o slabou kyselina, která nezpůsobuje téměř žádné botnání holiny. Způsobuje pomalé a stejnosměrné odvápnování. Holina má pak pěkný a hladký líc. Protože i při nadbytku kyseliny nehrozí poškození kůže, lze provést neutralizaci vápna velice důkladně. Toho se využívá u kůží určených na jemné a tažné usně, u nichž nevádí zvýšená cena za kyselinu. Někdy se také používá kombinace kyseliny borité s kyselinou chlorovodíkovou, pro urychlení odvápnování.

Odvápnování se většinou provádí ve 200% vody při teplotě 20-25°C s 1-2% technické kyseliny borité.

[6]

b) Organické kyseliny

Mají na holinu mírnější účinky než kyseliny anorganické. A s výjimkou kyseliny mravenčí také nezpůsobují kyselé zbobtnání.

Kyselina methanová (mravenčí) ($HCOOH$)

Jedná se o velice silnou mastnou kyselinu, která způsobuje kyselé zbobtnání. Proto je nutné při dávkování postupovat stejně jako v případě použití silných kyselin, tj. dávkovat postupně po částech. [6]

Kyselina ethanová (octová) (CH_3COOH)

Má mírné účinky na holinu, proto odpadá přehnaná starost s dávkováním. Tato kyselina se ale příliš nepoužívá, protože silně čpí. [2]

Kyselina 2-hydroxypropanová (mléčná) ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{-COOH}$)

Má velmi mírné účinky. Odvápňování probíhá pomalu a stejnoměrně po celé tloušťce holiny. Používá se k odvápnování kůží určených pro výrobu jemných usní, např. svrškové usně, rukavičkářské usně, oděvnické usně, apod. [2]

Na odvápnování se používá roztok 0,25 až 1% technické kyseliny mléčné ve 100% vody. [6]

Kyselina butanová (máselná) ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-COOH}$)

Jedna z nejslabších technických mastných kyselin. Díky tomu se hodí k odvápnování, protože ve zředěných roztocích nezpůsobuje příliš velké botnění holiny. Má podobné odvápnovací vlastnosti jako kyselina mléčná. Nevýhodou je ale silný zápach kyseliny, která vyvolává pocit nevolnosti a bolesti hlavy. [2]

c) Soli**Amonné soli**

Při odvápnování nenastává kyselé zbobtnání holiny a navíc se uvolňuje amoniak, který s kyselinou tvoří roztok s ideální hodnotou pH (7 až 8) pro odvápnování. Vhodné amonné soli jsou chlorid a síran amonný. Síran amonný je v současné době jedním z nejužívanějších odvápnovacích prostředků, avšak z ekologického hlediska je nevhodný. [2]

Hydrogensoli (kyselé soli)

Z kyselých solí se používá hydrogensířičitan sodný NaHSO_3 , který odvápnuje stejnoměrně v celé tloušťce holiny. [2]

d) Další používané odvápnovací přípravky**Rockaltal F**

Představuje kombinaci nízkomolekulárních kyselin, organických a anorganických sloučenin.

Jedná se o speciální odvápnovací prostředek, který lze použít pro proces odvápnování jakéhokoliv typu kůže a který odvápnuje vrstvu po vrstvě.

Rockaltal F v průběhu odvápnování produkuje snadno rozpustné vápenaté soli a je schopen rozpustit již přítomné vápenaté usazeniny, které vznikají na vápněné kůži při jejím

nadměrném vystavení vzduchu. Odvápňené kůže jsou pak čisté, mají hladký povrch a jsou neprodyšné.

Doporučené dávkování pro odvápňování je 1-1,5% pro hovězí kůže, 0,5-1% pro ovčí kůže a 1-1,5% pro koží kůže.

[22]

EPIZODEL N

Opět se jedná o speciální odvápňovací prostředek určený k odvápňování všech typů kůží. Má stejné vlastnosti a použití jako Rockaltal F, tj. odvápňuje vrstvu po vrstvě a snadno rozpouští vápenaté soli.

[23]

Odvápňovací prostředky firmy BASF

Mezi další odvápňovací přípravky lze zařadit i dále uvedené, které vyrábí firma BASF.

Decaltal A-N

Dusíkatý odvápňovací prostředek, který snadno odstraňuje sulfidy pomocí katalytické oxidace. Proniká rychle tlustými kůžemi a pomáhá při procesech moření.

Decaltal ES-N tekutý

Má slabý odmašťovací efekt. Používají se pro odvápňování při $\text{pH} > 8$. Kožešiny jsou pak velmi čisté a světlé.

Decaltal N/ Decaltal N tekutý

Odvápňující prostředek s komplexotvorným efektem. Používají se k rozpouštění vápenatých usazenin a k čištění kůže. Využití nacházejí také při moření.

Decaltal R

Vyznačuje se silnou odvápňovací schopností. Obzvláště se doporučuje na odvápňování neštípaných kůží.

Bascal S

Jedná se o směs dikarboxylových kyselin. Podporuje činnost některých odvápňovacích prostředků.

[20]

3 MODELOVÁNÍ VYPÍRÁNÍ VÁZANÉ SLOŽKY

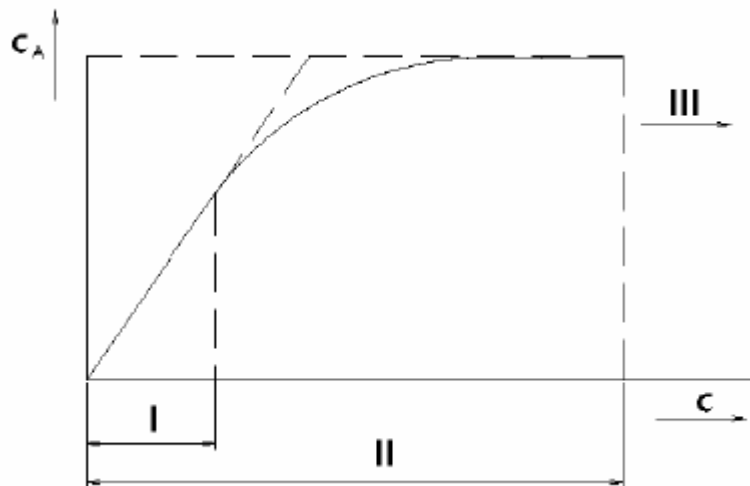
Smyslem praní je snížení množství nežádoucí složky ve zpracovávané kůži (v tomto případě se jedná o snížení množství vápníku). V reálných případech pracího procesu mohou v průběhu praní nastat změny fyzikálních a chemických vlastností kůže či usně (například může nastat zbobtnání kůže), což značně komplikuje určení matematického modelu, který by pak byl příliš komplikovaný. Z tohoto důvodu budu předpokládat, že v průběhu praní je pro mě rozhodující pouze snížení obsahu vypírané složky a jakékoliv změny (ať už po stránce strukturní či změny transportních vlastností) během praní budu považovat za zanedbatelné. [5]

3.1 Termodynamika pracího procesu

Pro optimalizaci pracího procesu je nutné stanovit, jak moc se vypíraná složka váže na pevnou hmotu. Tímto určujícím parametrem je síla vazby hydroxidu vápenatého na kolagenní vlákna holiny. Lze jej určit z obecné Langmuirovy sorpční izotermy (Obr. 3), tj. ze závislosti rovnovážné koncentrace vypíraného hydroxidu vápenatého vázaného v tuhé fázi holiny c_A na rovnovážné koncentraci hydroxidu vápenatého volně uloženého v holině c . Tuto závislost lze vyjádřit vztahem

$$c_A = \frac{Ac}{Bc + 1} \quad (4)$$

Rovnovážná koncentrace je taková, kdy se koncentrace nemění s časem při konstantních podmínkách (tj. teplota, tlak, složení). [4][5]



Obr. 3 – Langmuirova sorpční izoterma [5]

Langmuirovu sorpční izotermu lze rozdělit do několik úseků. V oblasti „III“ je vypíraná složka volná (tj. neváže se), v oblasti „II“ je vypíraná složka vázána na pevnou fázi. V tomto úseku lze navíc vymezit oblast „I“, ve kterém je sorpční závislost prakticky lineární. [5]

3.2 Vypírání vázané složky (pro případ lázněového praní)

Lázněové praní je prací proces, kdy pevnou fázi ponoříme zpravidla do většího objemu prací kapaliny a poté v průběhu jednoho pracího cyklu do zařízení nepřitéká voda ani z něj neodtéká. [5]

Praní je v podstatě transportní proces, kdy se praná látka transportuje z holiny do lázně. Proto se k popisu prací procesů používají difúzní modely. Pak základní matematický model pro případ lázněového praní lze popsat následujícími rovnicemi. [4][5]

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad (5)$$

$$c_A = \frac{Ac}{Bc + 1} \quad (6)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x}(0, t) = 0 \quad (7)$$

$$V_0 \frac{\partial c_0}{\partial t}(t) = -DS \frac{\partial c}{\partial x}(b, t) \quad (8)$$

$$c(b, t) = \varepsilon \cdot c_0(t) \quad (9)$$

$$c(x, 0) = c_p \quad (10)$$

$$c_0(0) = 0 \quad (11)$$

Rovnice (5) popisuje jednorozměrné koncentrační pole vypírané složky v tuhé fázi (předpokládáme zanedbatelný vliv okrajů tuhé fáze). Rovnice (7) značí symetrii koncentračního pole. Rovnice (8) představuje bilanční vztah, kdy rychlost sdílení hmoty prané složky na povrchu tuhé fáze je rovna akumulaci této složky v lázni. Rovnice (9) zaručuje předpoklad dokonalého míchání lázně. Rovnice (10) udává, že na začátku praní je konstantní rozdělení koncentrace v tuhé fázi. Rovnice (11) pak udává, že budeme používat čistou kapalinu (destilovanou vodu). [5]

Aplikací rovnice (24) na rovnici (5) po úpravě lze získat

$$D^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (12)$$

$$\text{Kde } D^* = \frac{D}{(K+1)}$$

[3][5]

Pro další výpočet se zavádí následující bezrozměrné proměnné

$$C = \frac{c}{c_p}, \quad C_0 = \frac{c_0}{c_p}, \quad F_0 = \frac{D \cdot t}{(K+1) \cdot b^2}, \quad X = \frac{x}{b}, \quad Na = \frac{V_0}{V}, \quad (13)$$

Odtud lze získat bezrozměrný matematický model

$$\frac{\partial^2 C}{\partial X^2}(X, F_0) = \frac{\partial C}{\partial F_0}(X, F_0) \quad (14)$$

$$\frac{\partial C}{\partial X}(0) = 0 \quad (15)$$

$$-\frac{Na}{K+1} \cdot \frac{\partial C_0}{\partial F_0}(F_0) = \frac{\partial C}{\partial X}(1, F_0) \quad (16)$$

$$C(1, F_0) = \varepsilon \cdot C_0(F_0) \quad (17)$$

$$C(X,0) = 1 \quad (18)$$

$$C_0(0) = 0 \quad (19)$$

Pomocí Laplaceovy transformace a následným řešením lze získat výsledné řešení koncentračního pole v tuhé fázi zapsané v bezrozměrném tvaru [4][5]

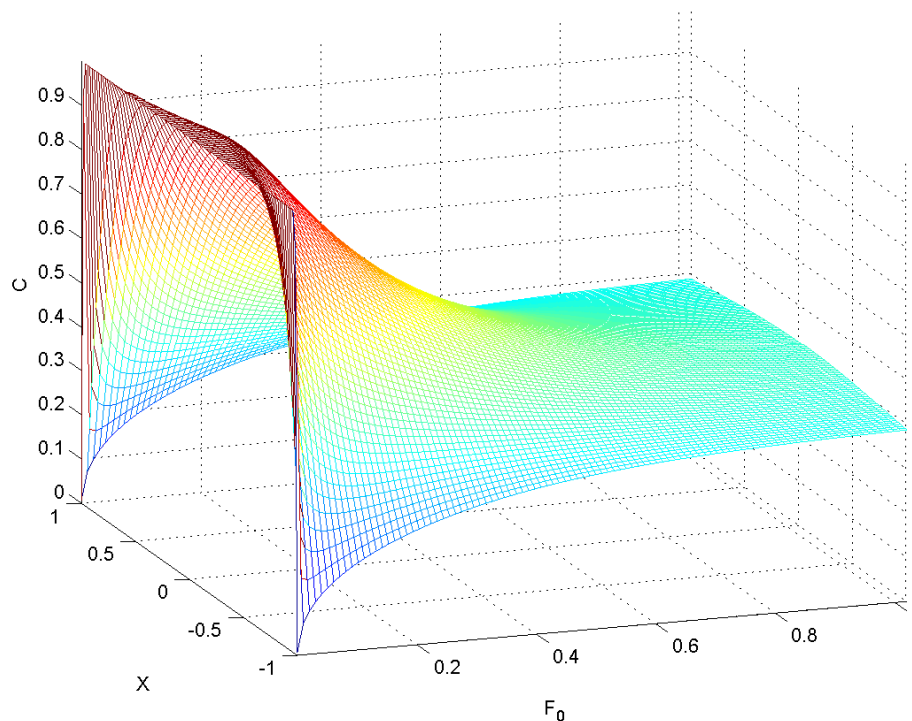
$$C(X, F_0) = \frac{\varepsilon(K+1)}{\varepsilon(K+1) + Na} - 2Na \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(X \cdot q_n) \cdot \exp(-F_0 \cdot q_n^2)}{\varepsilon(K+1)\cos(q_n) - \frac{\varepsilon(K+1)}{q_n} \sin(q_n) - Na \cdot q_n \cdot \sin(q_n)} \quad (20)$$

Kde q_n získáme jako řešení kladných kořenů následující transcendentní rovnice (21), kde kořeny rovnice jsou průsečíky přímky s tangentoidou.

$$-\frac{Na \cdot q}{\varepsilon \cdot (K+1)} = \tan(q) \quad (21)$$

[5]

Koncentrační pole v tuhé fázi jsem znázornil v následujícím grafu (Obr. 4)

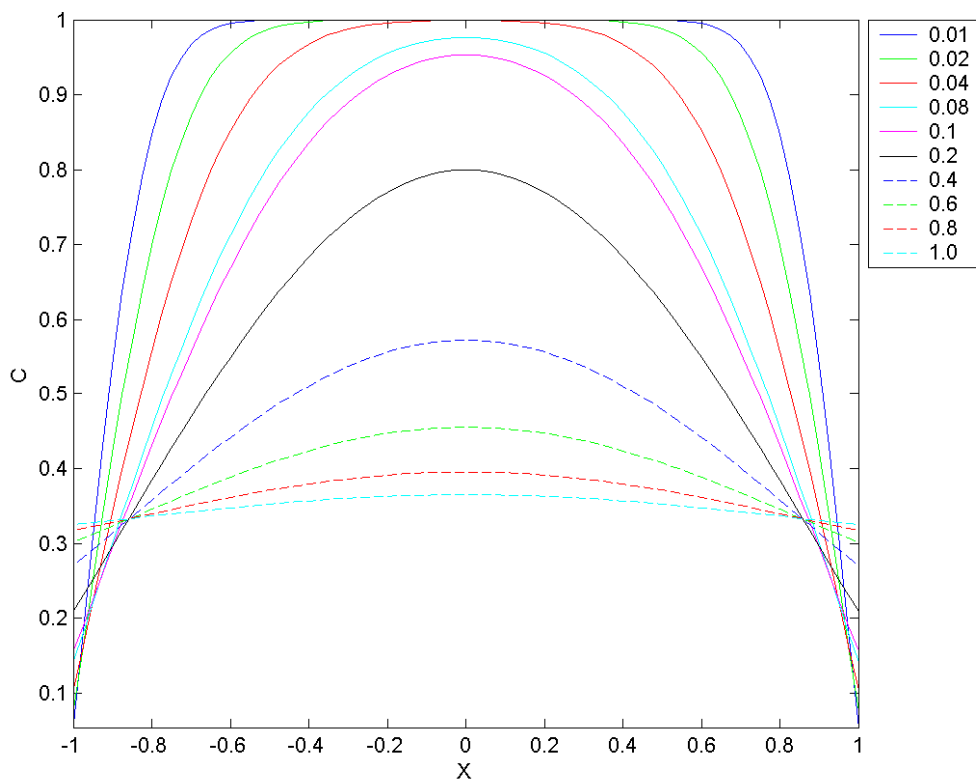


Obr. 4 – 3D graf bezrozměrného koncentračního pole pro případ lázněho praní holiny

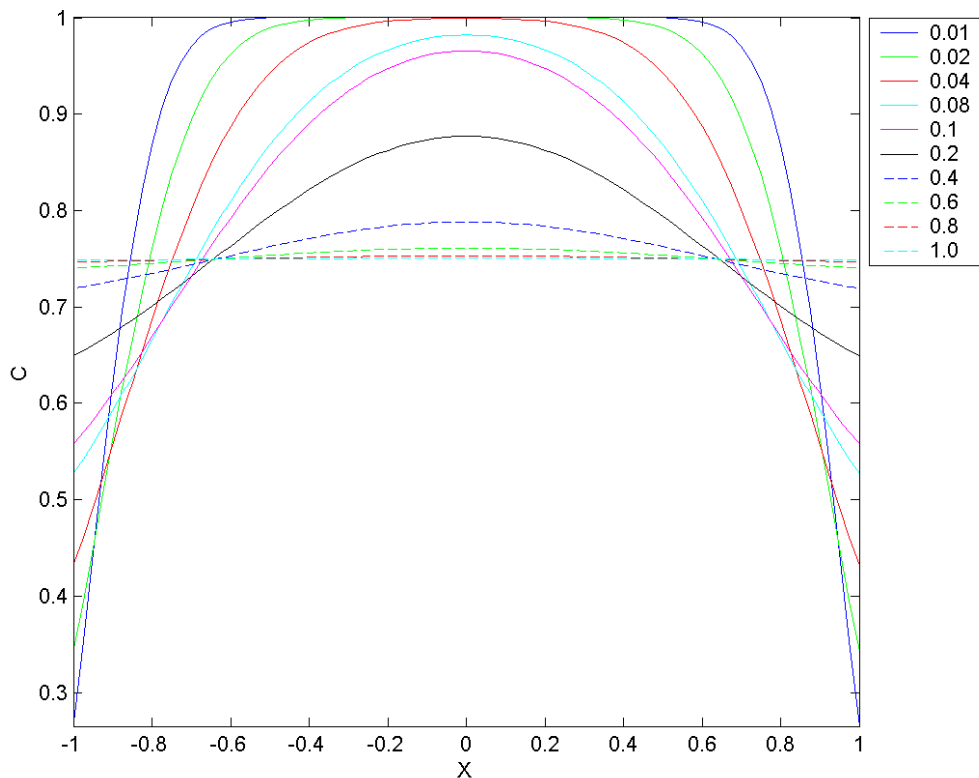
Z grafu je patrné, že koncentrace uprostřed dosahuje nejvyšší hodnoty a postupně klesá. Oproti tomu koncentrace na okraji se v prvním okamžiku razantně sníží a teprve v průběhu praní se zvyšuje. Rychlost pracího procesu se v průběhu praní taktéž zpomaluje až do bodu, kdy se koncentrace v tuhé fázi vyrovná koncentraci v okolní kapalině.

Jedním z parametrů, který výrazně ovlivňuje celkový průběh je sorpční konstanta K , což představuje sílu vazby vypírané složky na kolagenová vlákna tuhé fáze. Provedením limitace vztahů (21), (22), (23) pro $K=0$ lze tedy získat rovnice pro praní nevázané složky.[3]

Pro srovnání a ukázky vlivu síly vazby jsem použil dva následující grafy. V obou případech se jedná o proces vypírání vodou při stejných parametrech kromě sorpční konstanty K . V obrázku (5) je několik průběhů pro $K=0$, tedy případ kdy se jedná o vypírání volného hydroxidu vápenatého. V druhém obrázku (6) jsem pouze změnil parametr $K=5$ a získal průběhy pro případ vypírání vázané složky hydroxidu vápenatého. Je zřejmé, že se vzrůstající silou vazby se účinnost praní vodou snižuje.



Obr. 5 – 2D graf bezrozměrného koncentračního pole pro proces vypírání volného hydroxidu vápenatého (pro $K=0$)



Obr. 6 – 2D graf bezrozměrného koncentračního pole pro proces vypírání vázaného hydroxidu vápenatého (pro $K=5$)

Pro koncentraci vymývané látky v lázni pak platí vztah (22), kde dosazením za $X=1$ do vztahu (20) a následnou úpravou získáme

$$C_0(F_0) = \frac{(K+1)}{\varepsilon(K+1) + Na} - 2 \frac{Na}{\varepsilon} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-F_0 \cdot q_n^2)}{\varepsilon(K+1) + Na + \frac{Na^2 \cdot q_n^2}{\varepsilon(K+1)}} \quad (22)$$

[5]

Pro reálné praní je dostačí, když dosáhneme určitou koncentraci, která je dostačující pro další operace a nezpůsobuje zhoršení finálních vlastností výrobku. Pro tento účel se využívá tzv. stupeň odvápnování y (viz rovnice (23)), který je určen jako podíl hmotnosti vypírané složky k počáteční hmotnosti této složky v pevné fázi. [3][5]

$$y = \frac{C_0 \cdot Na}{K+1} = \frac{Na}{\varepsilon(K+1) + Na} - 2 \frac{Na^2}{\varepsilon(K+1)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-F_0 \cdot q_n^2)}{\varepsilon(K+1) + Na + \frac{Na^2 \cdot q_n^2}{\varepsilon(K+1)}} \quad (23)$$

3.3 Stanovení sorpčních konstant

Pro určení sorpčních konstant vycházím z Langmuirovy sorpční izotermy (viz Obr. 1)

určenou pomocí vztahu $c_A = \frac{Ac}{Bc+1}$ (viz vztah (4)). Pro velmi malé hodnoty c , kdy platí

$B \cdot c \ll 1$ lze vztah zjednodušit na tvar

$$c_A = K \cdot c \quad (24)$$

Kde K představuje aproximovanou sorpční konstantu, pro kterou platí $K \approx A$.

[3][5]

Pro určení parametrů budu vycházet z celkové hmotnostní bilance vápenatých iontů v systému

$$c_S V = c_A V + cV + c_0 V_0 \quad (25)$$

Kde celková hmotnost oxidu vápenatého $c_S V$ se po dosažení rovnovážného stavu rozloží na hmotnost vázaného vápníku ve vzorku $c_A V$, hmotnost volného vápníku ve vzorku cV a hmotnost vápníku v odvápnovacím prostředí $c_0 V_0$. [3]

Dosažením rovnice (24) do bilanční rovnice (25) a následnou úpravou lze získat výsledný vztah

$$\frac{1}{c_0} = \frac{\varepsilon(K+1)}{c_S} + \frac{Na}{c_S} \quad (26)$$

Vykreslením grafu závislosti koncentrace $\frac{1}{c_0}$ na námokovém čísle Na lze získat regresní

přímku, z jejíž rovnice pak vypočítám sorpční konstantu K .

4 CHELATOMETRICKÁ TITRACE

Chelatometrická titrace využívá schopnosti některých aminopolykarboxylových kyselin tvořit s některými kationty komplexy. Ty jsou sice ve vodě nerozpustné, ale jsou velmi málo disociované (tzn. že jsou špatně detekovatelné pomocí metod kvalitativní chemické analýzy). K chelatometrickým stanovením se proto využívají dvojsodné soli kyseliny ethylendiaminotetraoctové, která se zkráceně nazývá komplexon III nebo chelaton III.

Stálost komplexů chelatonu s ionty závisí na hodnotě pH, proto je nutné používat tlumivé roztoky (pufty), které během titrace udržují požadovanou hodnotu kyselosti roztoku.

Principem chelatometrické titrace je přidávání roztoku Chelatonu III (pomocí byrety) o známé koncentraci k měřenému vzorku. Okamžik, kdy jsou všechny kationty převedeny do komplexu s Chelatonem, se určuje za pomoci indikátoru. V mém případě bylo za úkol stanovit množství vápníku, pro něhož se jako indikátor používá murexid (jedná se o amonnou sůl kyseliny purpurové). Zbarvení látky pak závisí na kyselosti prostředí, kde pro pH menší než 6 je barva červenofialová a při pH větší než 6 je modrofialová.

[13]

Pro výpočet obsahu Ca^{2+} v zadaném vzorku platí následující vztah [13]

$$m_{\text{Ca}} = M_{\text{Ca}} \cdot c_R \cdot (V_{T1} - V_{T0}) \quad (27)$$

Kde:

m_{Ca} je hmotnost vápníku obsažená v měřeném vzorku vody [kg]

M_{Ca} je molární hmotnost vápníku $\left[\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right]$

c_R je molarita připraveného roztoku komplexonu III $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$

V_{T1} je spotřeba komplexonu III při titrování $[\text{m}^3]$

V_{T0} je spotřeba komplexonu III při titrování slepého vzorku (tj. čisté destilované vody) $[\text{m}^3]$

5 OPTIMALIZACE PRACÍHO PROCESU

5.1 Ekonomická bilance

Jak jsem již naznačoval, tak se vyvíjí snaha o stále se zmenšující náklady při zachování ekologických norem. Pro tento účel se používá tzv. ekonomická bilance, která na základě parametrů zjištěných pomocí experimentální metody určí optimální způsob praní.

Celkové náklady lze rozdělit na dvě hlavní části, na část energetickou N_E a část určující spotřebu vody N_V .

Celkové náklady N_C lze pak zapsat pomocí následujícího tvaru [3]

$$N_C = N_E + N_V \quad (28)$$

Kde energetická část je závislá na ceně energie K_E , požadovaném výkonu P a celkové době potřebné k praní t , což lze zapsat pomocí vztahu

$$N_E = K_E \cdot P \cdot t \quad (29)$$

Náklady na spotřebu vody lze jednoduše popsat jako součin ceny vody K_V a množství vody V_0 potřebné k dosažení požadované koncentrace hydroxidu vápenatého

$$N_V = K_V \cdot V_0 \quad (30)$$

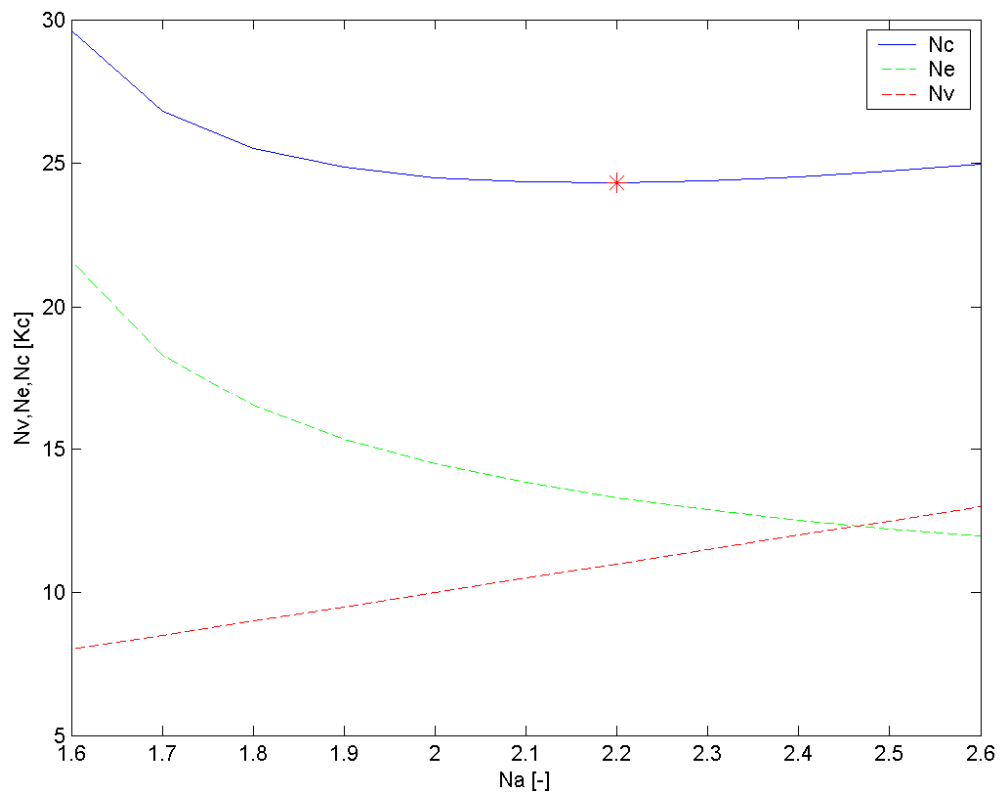
Po dosazení platí pro celkové náklady vztah

$$N_C = K_E \cdot P \cdot t + K_V \cdot V_0 \quad (31)$$

Využitím a úpravou bezrozměrného času ve vztahu (13), lze provést dosazení za čas t a vztah (31) zapsat ve tvaru [3]

$$N_C = K_E \cdot P \cdot \frac{F_0 \cdot b^2 \cdot (1 + K)}{D} + K_V \cdot Na \cdot V \quad (32)$$

Ze zmíněných rovnic jsem sestavil graf nákladové funkce (Obr. 7). Ze závislostí lze vidět průběh ceny vody a ceny energie, jejichž součtem získáme celkové náklady.



Obr. 7 – Nákladová funkce

Nejdůležitější bodem nákladové křivky je minimální hodnota celkových nákladů (v grafu označena hvězdičkou). Na základě znalosti objemu pevné fáze lze určit optimální množství prací vody podle vztahu $V_0 = Na \cdot V$. Toto množství vody (při požadovaném stupni praní) nám pak poskytuje nejlepší výsledky při nejmenší ceně.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 URČENÍ SORPČNÍCH KONSTANT

6.1 Stanovení sušiny a množství vápníku v holině

Stanovení množství sušiny v holině bylo provedeno ve spolupráci s Ústavem inženýrství polymerů Fakulty technologické, Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Odebraný vzorek holiny byl zvážen a poté sušen v sušárně při teplotě $103\pm 2^\circ\text{C}$.

Stanovení množství vápníku v sušině bylo také provedeno na Fakultě technologické. Vzorek holiny byl nejprve mineralizován a poté byl určen obsah vápníku pomocí atomové absorpční spektroskopie.

Tabulka 1 – Výsledky analýzy

	vzorek odpovídající 1.sadě měření	vzorek odpovídající 2. a 3.sadě měření
Sušina vzorku	26,45%	25,53%
Obsah vápníku v sušině	9,76%	12,83%

6.2 Odvápňování holiny

Pro experiment jsem si připravil kus hovězí kůže (viz Obr. 8) dodané koželužnami Tarex Otrokovice. Kůži jsem si nakrájel na přibližně stejně malé kousky, tak aby prošli hrdlem vymývací nádoby (Obr. 8). Takto připravenou kůži jsem si pak rozdělil na jednotlivé vzorky o různých hmotnostech a poté je umístil do promývacích nádob s konstantním objemem destilované vody tak, aby námoková čísla odpovídaly rozsahu 1 až 10 (viz Obr. 9). V průběhu celého měření byly vzorky v dusíkové atmosféře která zajistila, aby nedošlo k chemické reakci vypraného vápníku s okolním vzduchem. Doba praní každé sady pak byla 48 hodin.



Obr. 8 – Hovězí kůže nachystaná k praní v promývacích nádobách



Obr. 9 – Použitá aparatura pro stanovení sorpčních konstant



Obr. 10 – Destilovaná voda s obsahem vápníku po skončení praní vzorků

6.3 Experimentální stanovení množství vápníku ve vzorku a určení sorpčních konstant

Mým cílem bylo stanovit množství vápníku, které se v průběhu praní jednotlivých vzorků dostalo do vody. K tomu jsem využil chelatometrickou titraci popsanou v kapitole 4.

Při stanovení pomocí chelatometrické titrace jsem použil následující chemikálie s odpovídajícími koncentracemi:

- 2M NaOH
- Metalochromní indikátor Murexid (0,1g + 10g NaCl)
- Komplexon III (chelaton 3) - $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a.

Pracovní postup

Na začátku každé sady měření jsem nejprve provedl otestování slepého vzorku, kdy jsem stanovil množství vápenatých iontů v čistě destilované vodě. Po přidání NaOH a indikátoru nastala okamžitá změna barvy na modrofialovou, což svědčí o dobré kvalitě destilované

vody. Žádná titrace se v tomto případě už neprovádí a spotřeba $V_{T0}=0\text{ml}$ (viz proměnná ve vztahu (27)).

Samotnou titraci každého reálného vzorku jsem provedl podle následujícího postupu. Do kádinky jsem si odpipetoval 25ml vzorku, přidal jsem 2ml 2M NaOH a špetku směsi indikátoru murexid s NaCl. Obsah kádinky jsem promíchal a začal jsem titrovat 0,02M Komplexon III. V průběhu titrování jsem pozorně sledoval barevnou změnu roztoku, která se postupně měnila z původní růžovo-červené (Obr. 12) až na konečnou fialovou barvu (Obr. 13). [14]

Pro každý vzorek odpovídající námokovému číslo jsem po několika měřeních získal průměrný objem použitého chelatonu. Na základě vztahu (33) jsem provedl dosazení a vypočítal množství oxidu vápenatého v odpipetovaném vzorku.



Obr. 11 – Ukázka pracovního prostředí při titrování chelatonu



Obr. 12 – Barva roztoku před titrací



Obr. 13 – Barva roztoku po titraci

Pro stanovování a následný výpočet jsem předpokládal následující parametry:

$$\text{Hustota holiny } \rho = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\text{Porozita } \varepsilon = 0,5$$

$$\text{Difúzní koeficient } D = 1.10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

Měření 1.sady vzorků

V následující části uvedu ukázkou výpočtu jednotlivých parametrů vedoucích k určení koncentrace vápníku ve vzorku a následně určení sorpční konstanty.

Pro námokové číslo $Na=1$ a úpravou vztahu (27) platí výpočet

$$m_{CaO} = M_{CaO} \cdot c_R \cdot (V_{T1} - V_{T0}) \quad (33)$$

$$m_{CaO} = \frac{56,08}{1000} \cdot 0,019976 \cdot (0,875 - 0) = 0,98 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

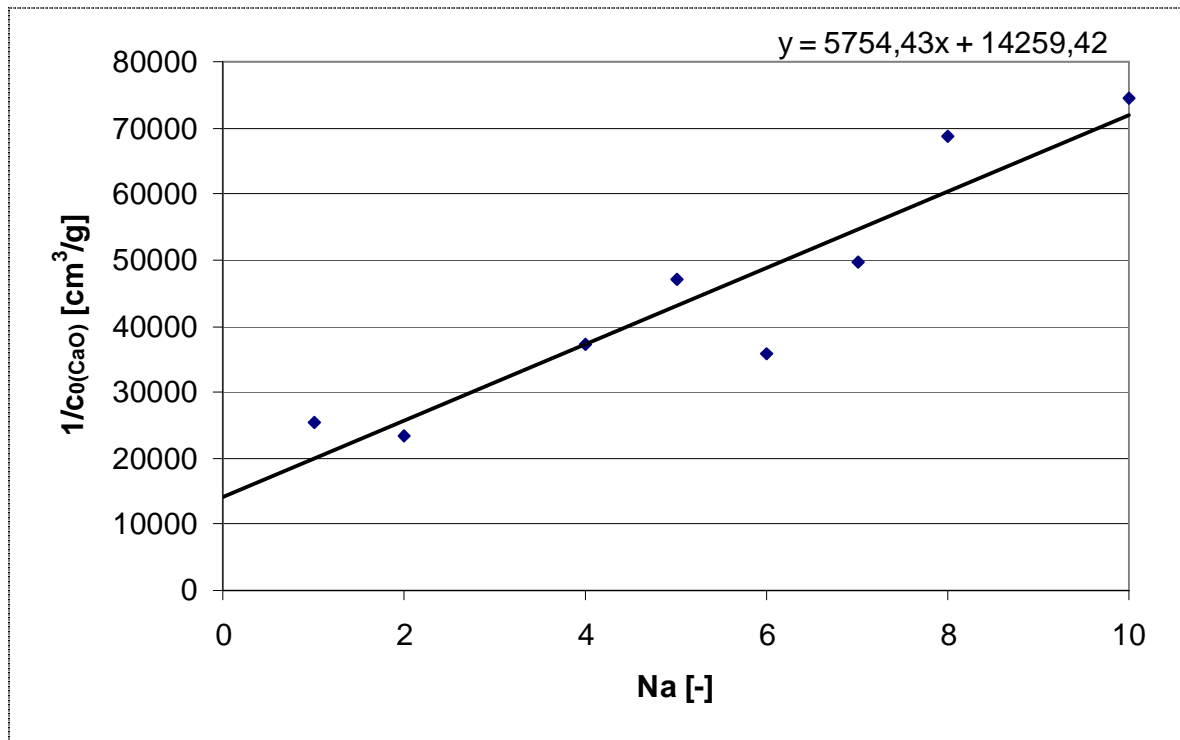
Jedná se o hmotnost oxidu vápenatého v pipetovaném množství vzorku 25ml. Za předpokladu dokonalého rozložení oxidu vápenatého v kapalině lze získat koncentraci v jednotkách g/cm^3 .

$$c_{CaO} = \frac{m_{CaO}}{V_x} = \frac{0,98 \cdot 10^{-3}}{25} = 3,921 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Zprůměrované naměřené výsledky včetně vypočteného množství oxidu vápenatého a koncentrace jsou uvedeny v následující tabulce (Tabulka 2)

Tabulka 2 – Naměřené a vypočítané hodnoty z 1.sady měření prováděné chelatometrickou titrací

Na	V_{T1} [ml]	$m_{CaO} \cdot 10^3$ [g]	$c_0(CaO) \cdot 10^5$ [g/cm ³]	$1/c_0(CaO)$ [cm ³ /g]
1	0,875	0,980241509	3,920966035	25503,919
2	0,95	1,06426221	4,257048838	23490,4517
4	0,6	0,672165606	2,688662424	37193,2151
5	0,475	0,532131105	2,128524419	46980,9033
6	0,625	0,700172506	2,800690025	35705,4865
7	0,45	0,504124205	2,016496818	49590,9535
8	0,325	0,364089703	1,456358813	68664,3972
10	0,3	0,336082803	1,344331212	74386,4303



Obr. 14 – Průběh závislosti získané z 1.sady měření

Z vypočítaných hodnot jsem vykreslil graf závislosti $1/c_{0(CaO)}$ na námokovém čísle Na (Obr. 14). Získané body závislosti jsem poté proložil regresní přímkou, z jejíž rovnice jsem provedl výpočet sorpčních konstant.

Rovnici regresní přímky lze zapsat ve tvaru

$$\frac{1}{c_0} = 5754,43 \cdot Na + 14259$$

Ze směrnice nejprve vypočítám celkovou počáteční koncentraci c_s

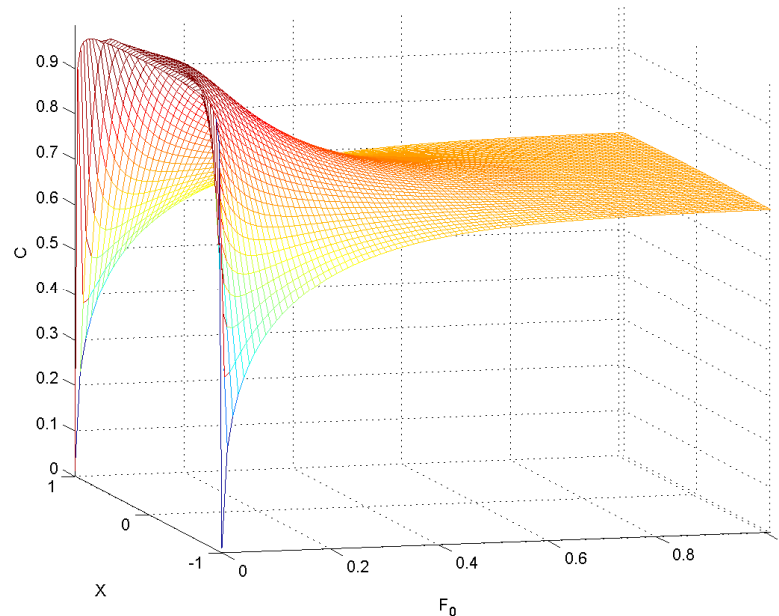
$$\begin{aligned} \frac{1}{c_s} &= 5754,43 \frac{cm^3}{g} \\ \Rightarrow c_s &= \frac{1}{5754,43} \doteq 0,1738 \cdot 10^{-3} \frac{g}{cm^3} = 0,1738 \frac{kg}{m^3} \end{aligned}$$

Z druhé části regresní rovnice jsem pak po dosazení za c_s získal hodnotu sorpční konstanty K následovně

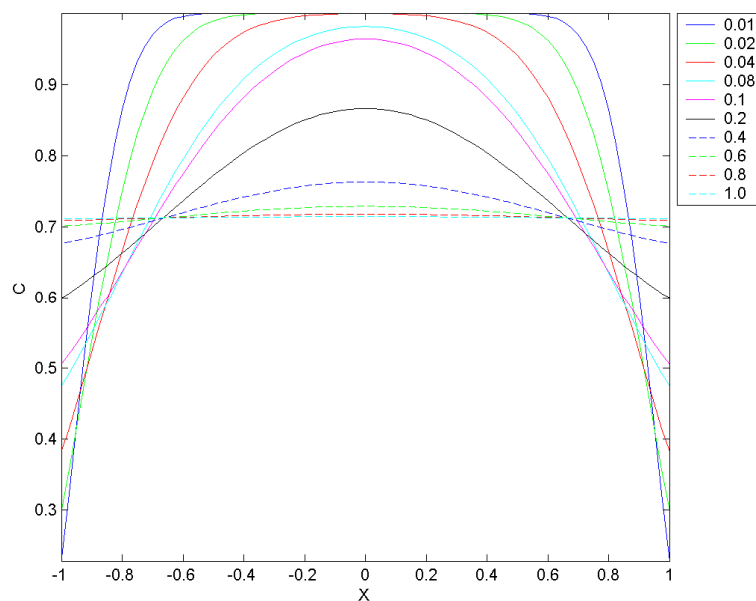
$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon \cdot (K + 1)}{c_s} &= 14259 \frac{cm^3}{g} = 14,259 \frac{m^3}{kg} \\ \Rightarrow K &= \frac{14,259 \cdot c_s}{\varepsilon} - 1 = \frac{14,259 \cdot 0,1738}{0,5} - 1 \doteq 3,956 \end{aligned}$$

Sorpční konstanta pro 1. sadu měření je $K=3,956$.

Na základě získané hodnoty sorpční konstanty jsem vypočítal a vykreslil koncentrační pole pro $Na=1$ (Obr. 15 a Obr. 16). Využil jsem k tomu vytvořenou softwarovou aplikaci.



Obr. 15 – 3D graf bezrozměrného koncentračního pole vypírání vázané složky v tuhé fázi (pro $K=3,956$ a $Na=1$)



Obr. 16 – 2D graf bezrozměrného koncentračního pole vypírání vázané složky v tuhé fázi (pro $K=3,956$ a $Na=1$)

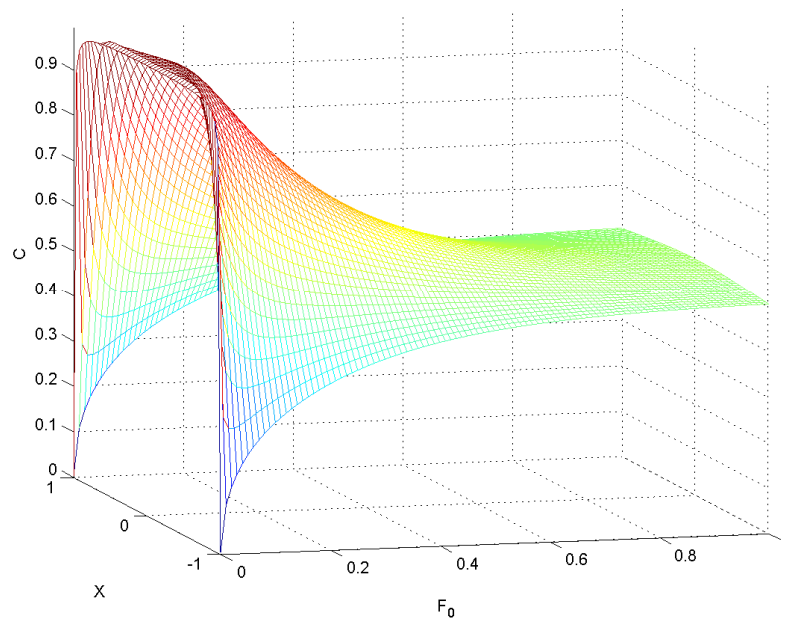
Měření 2.sada

Pro další měření jsem zvolil stejný postup jako v předchozí sadě.

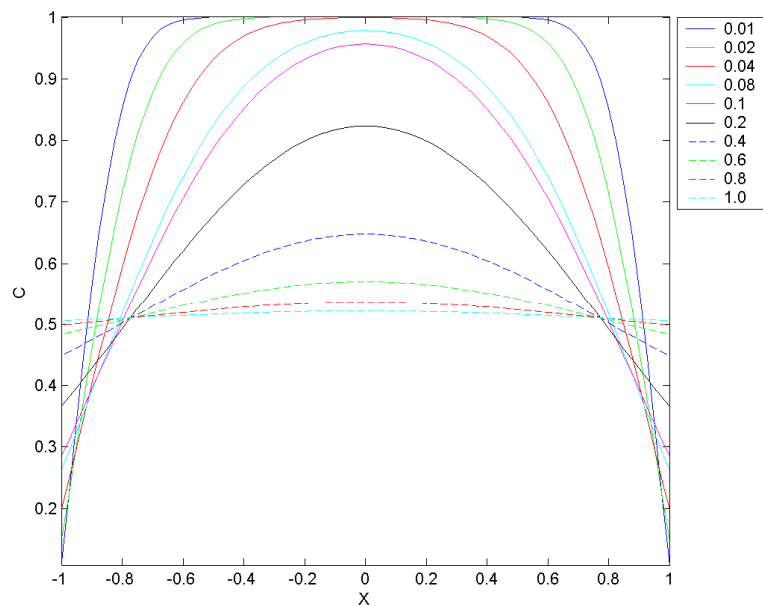
Tabulka 3 – Naměřené a vypočítané hodnoty z 2.sady měření prováděné chelatometrickou titrací

Na	V_{T1} [ml]	$m_{CaO} \cdot 10^3$ [g]	$c_{0(CaO)} \cdot 10^5$ [g/cm ³]	$1/c_{0(CaO)}$ [cm ³ /g]
1	6,55	7,346677	29,38671	3402,899
2	4,05	4,542602	18,17041	5503,454
4	1,95	2,187179	8,748715	11430,25
5	1,6	1,794608	7,178433	13930,62
6	1,95	2,187179	8,748715	11430,25
7	1,8	2,018934	8,075737	12382,77
8	0,6	0,672978	2,691912	37148,31
10	0,45	0,504734	2,018934	49531,09

Sorpční konstanta pro 2.sadu měření vyšla $K=1,087$.



Obr. 17 – 3D graf bezrozměrného koncentračního pole vypírání vázané složky v tuhé fázi (pro $K=1,087$ a $Na=1$)



Obr. 18 – 2D graf bezrozměrného koncentračního pole
vypírání vázané složky v tuhé fázi (pro $K=1,087$ a $Na=1$)

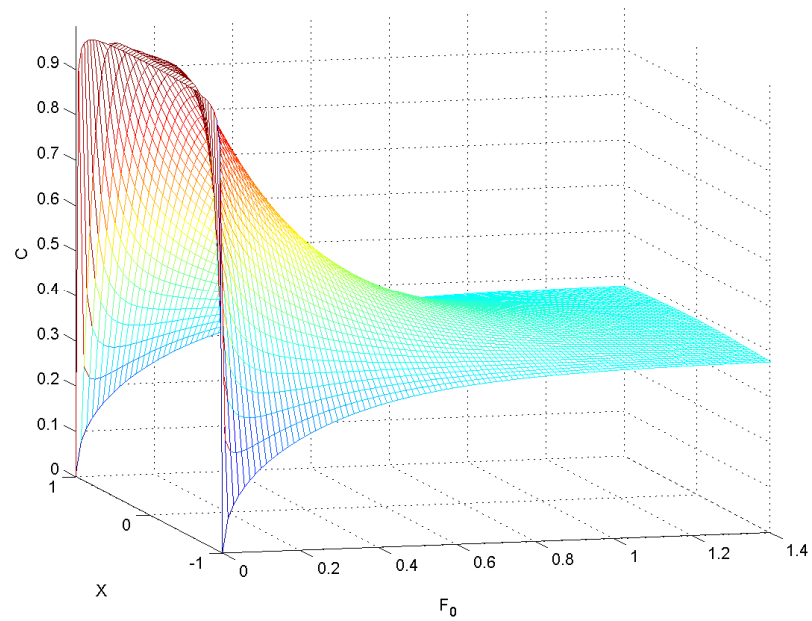
Měření 3.sada

I pro toto měření jsem zvolil stejný postup jako v předchozích sadách.

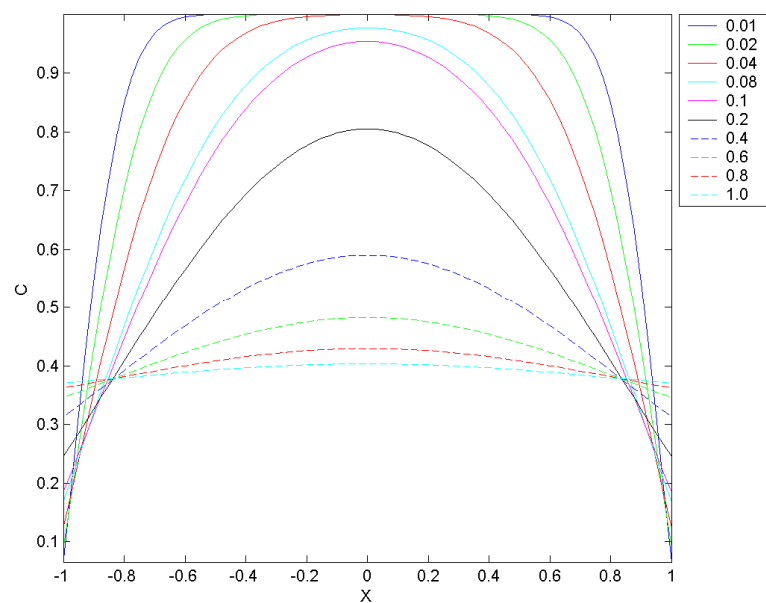
Tabulka 4 – Naměřené a vypočítané hodnoty z 3.sady měření
prováděné chelatometrickou titrací

Na	V_{T1} [ml]	$m_{CaO} \cdot 10^3$ [g]	$c_{O(CaO)} \cdot 10^5$ [g/cm ³]	$1/c_{O(CaO)}$ [cm ³ /g]
1	5,3	5,944639	23,77856	4205,469
2	3,3	3,701379	14,80552	6754,239
4	2,05	2,299342	9,197367	10872,68
5	1,5	1,682445	6,729781	14859,33
6	0,85	0,953386	3,813542	26222,34
7	0,6	0,672978	2,691912	37148,31
8	0,7	0,785141	3,140564	31841,41
10	0,45	0,504734	2,018934	49531,09

Sorpční konstanta pro 3.sadu měření vyšla $K=0,215$.



Obr. 19 – 3D graf bezrozměrného koncentrační pole vypírání vázané složky v tuhé fázi (pro $K=0,215$ a $Na=1$)



Obr. 20 – 2D graf bezrozměrného koncentrační pole vypírání vázané složky v tuhé fázi (pro $K=0,215$ a $Na=1$)

7 EKONOMICKÁ BILANCE

Na základě měření vzorků holiny, pro které jsem určil odpovídající sorpční konstanty jsem následně sestavil příslušné nákladové funkce. K tomu jsem využil mnou vytvořenou softwarovou aplikaci.

Pro výpočet nákladové křivky jsem použil následující parametry:

Objem tuhé fáze $V = 0,1 \text{ m}^3$

Difúzní koeficient $D = 1.10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$

Polovina tloušťky tuhé fáze $b = 0,0035 \text{ m}$

Porozita $\varepsilon = 0,5$

Počet kořenů transcendentní rovnice $n = 10$

Cena elektrické energie $K_E = 5 \frac{\text{Kč}}{\text{kWh}}$

Cena vody $K_V = 50 \frac{\text{Kč}}{\text{m}^3}$

Potřebný příkon $P = 1 \text{ kW}$

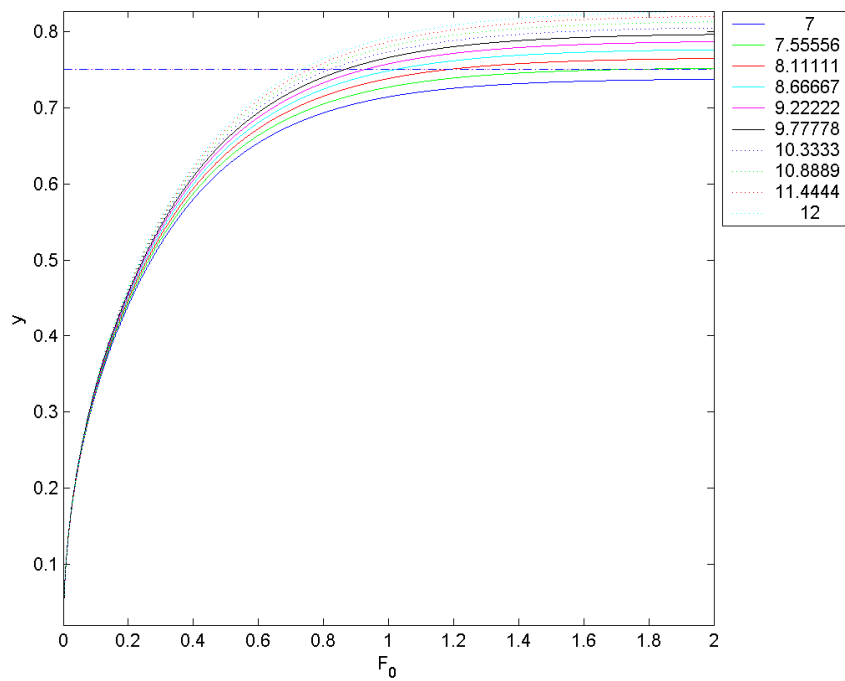
Požadovaný stupeň praní $y_z = 0,75$

Na základě uvedených parametrů jsem pak určil nákladové křivky pro jednotlivé sorpční konstanty, které odpovídají naměřeným sadám vzorků.

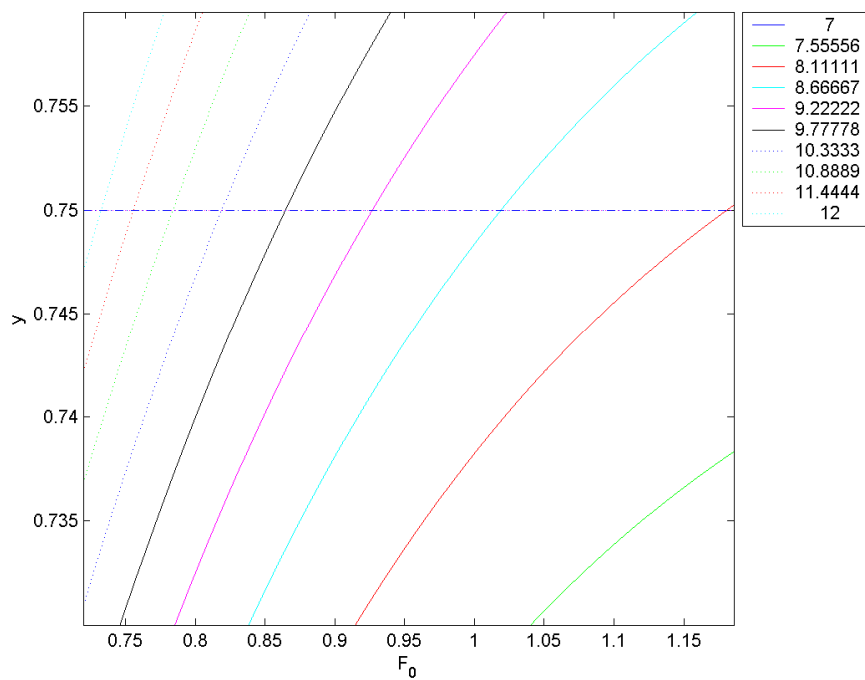
Pro 1.sadu vzorků

Výsledné námokové číslo $K = 3,956$.

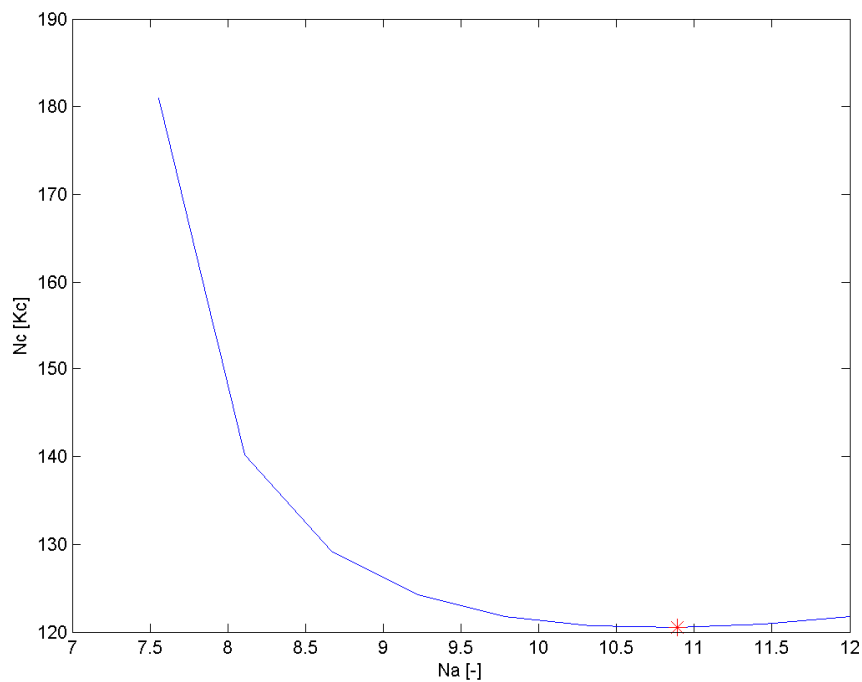
Nejprve jsem provedl vykreslení závislosti stupně praní na bezrozměrném čase, kde zvoleným parametrem bylo námokové číslo Na . Do tohoto grafu jsem pak vynesl přímku odpovídající požadovanému stupni praní y_z . Průběh je zobrazený v grafu (Obr. 21) a detail průsečíků pak v grafu (Obr. 22). Z průsečíků závislostí a přímkou y_z jsem získal hodnoty bezrozměrného času F_0 , které jsem spolu s odpovídajícími hodnotami námokových čísel Na dosadil do vztahu (32). Nakonec jsem vykreslil závislost celkových nákladů N_C na námokovém čísle Na (viz Obr. 23). [3]



Obr. 21 – Závislost stupně závislosti praní na bezrozměrném čase pro různé hodnoty Na



Obr. 22 – Detail grafu závislosti uvedené v Obr. 21

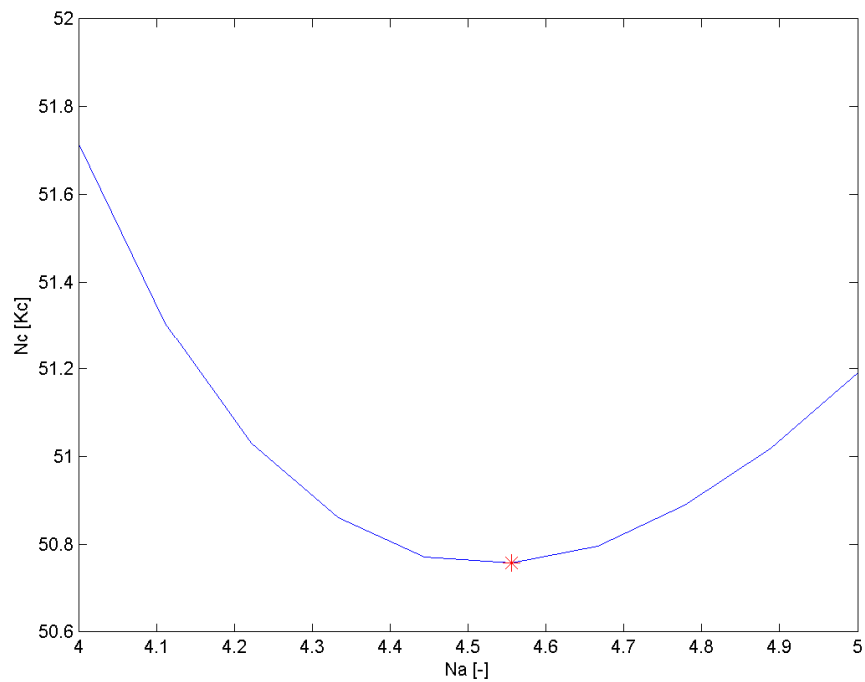


Obr. 23 – Nákladová křivka pro 1.sadu měření, kde $K = 3,956$

Z grafu (Obr. 23) je pak patrné, že pro praní při zadaných parametrech je optimální volbou námokové číslo $Na = 10,9$ (v grafu vyznačeno hvězdičkou). Pro menší námoková čísla se negativně projevuje cena energie K_E . Naopak při vyšším námokovém čísle pak roste cena vody K_V .

Pro 2.sadu vzorků

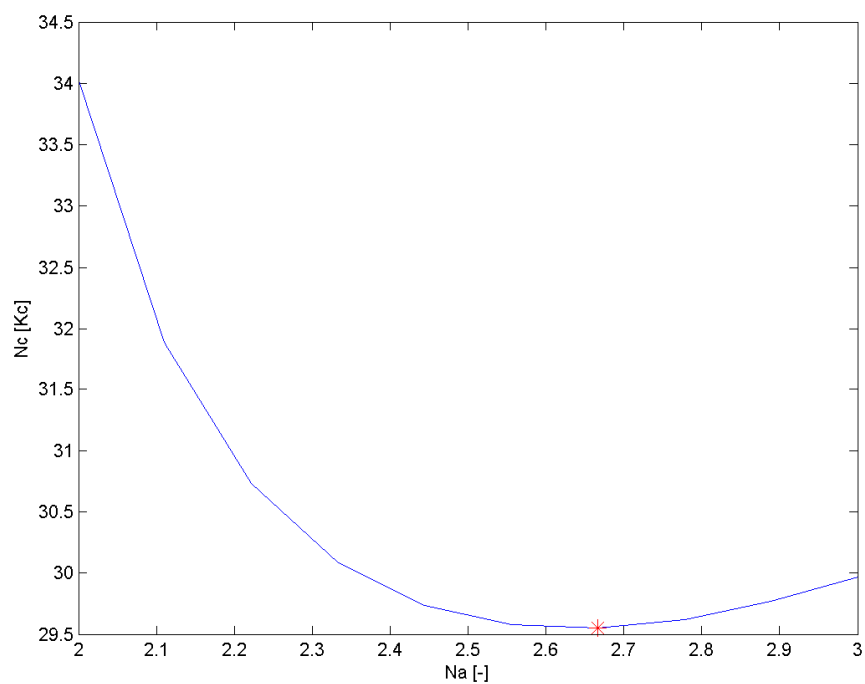
Výsledné námokové číslo $K = 1,087$. Optimální hodnota námokového čísla je $Na = 4,55$.



Obr. 24 – Nákladová křivka pro 2.sadu měření, kde $K = 1,087$

Pro 3.sadu vzorků

Výsledné námokové číslo $K = 0,215$. Optimální hodnota námokového čísla je $Na = 2,67$.



Obr. 25 – Nákladová křivka pro 3.sadu měření, kde $K = 0,215$

8 SOFTWAREVÁ APLIKACE

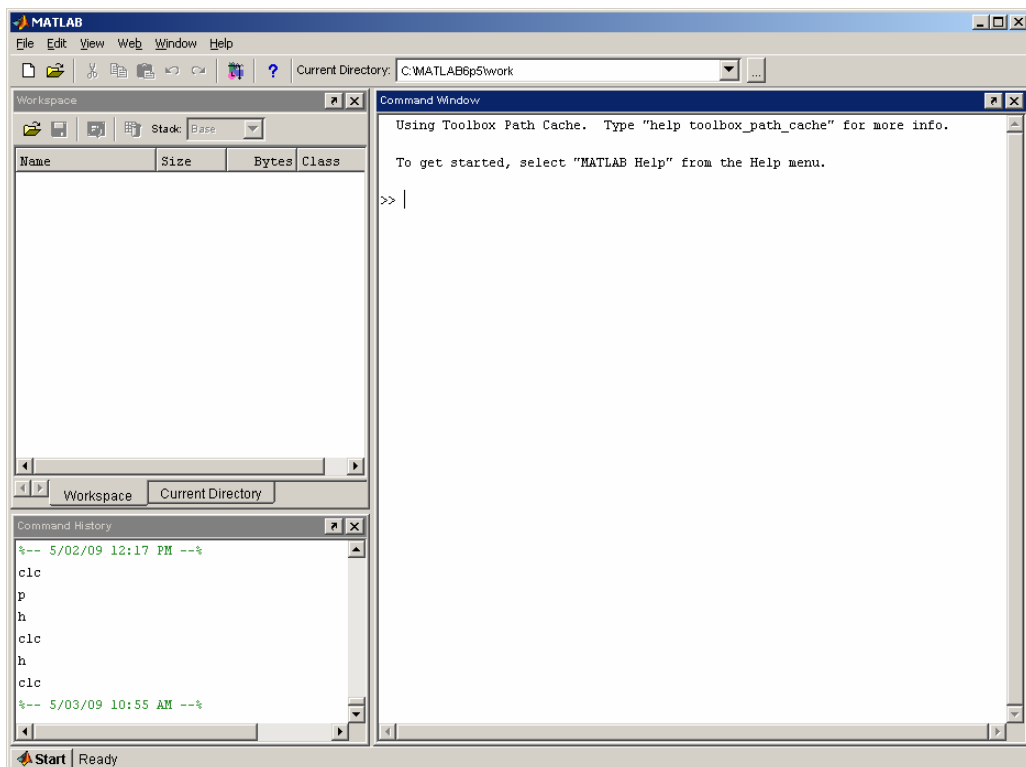
Pro potřeby matematického modelování jsem vytvořil softwarovou aplikaci v programu Matlab 6.5, která umožňuje zobrazit průběhy pracího procesu pro zadané parametry, které lze snadno měnit. Jedním z měnitelných parametrů je také síla vazby K (sorpční konstanta), kterou jsem experimentálně stanovil v předcházející kapitole a proto lze snadno zobrazit odpovídající průběh.

8.1 Popis programu Matlab

Matlab je integrované prostředí pro vědeckotechnické výpočty, modelování, návrhy algoritmů, simulace, analýzu a prezentaci dat, měření a zpracování signálů, návrhy řídicích komunikačních systémů apod. [15][18]

8.1.1 Základní popis pracovního prostředí

Základní prostředí Matlabu (Obr. 26), které se zobrazí po spuštění programu, lze rozdělit na několik základních částí (oken).



Obr. 26 – Ukázky pracovní plochy programu Matlab

Okno Command Windows je nejdůležitějším, které slouží pro zadávání příkazů a sledování všech odezev a hlášení Matlabu.

Okno Workspace pak obsahuje seznam všech právě používaných proměnných s možností zjistit typ proměnné a její obsah.

Okno Command History obsahuje historii příkazů, které uživatel použil.

A nakonec okno Current Directory představuje pracovní složku, tj. cestu kam se budou ukládat a také implicitně číst pracovní soubory. V případě použití mé aplikace je nutné mít správně nastavenou cestu vedoucí ke spouštěcímu skriptu „*program.m*“.

[16][18]

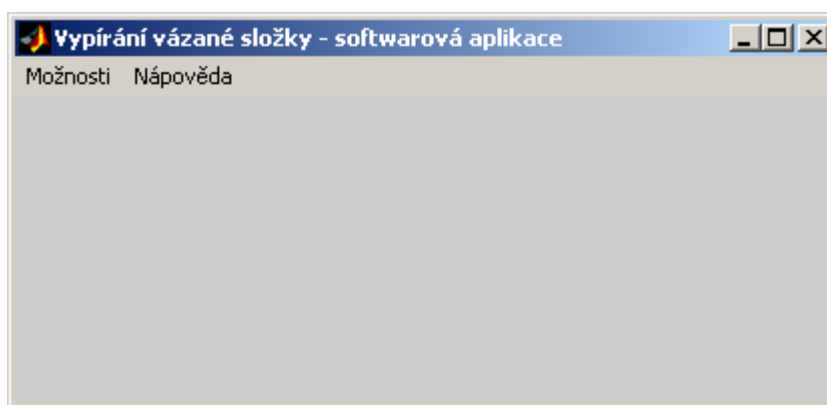
8.1.2 Programové skripty a funkce (M-soubory)

Jedná se o textové soubory, které mají příponu *.m. Slouží k zápisu posloupnosti příkazů, které lze tímto způsobem uložit a máme tak možnost provádět jejich opakované spouštění přímo z disku. Dle formy zápisu je lze rozdělit na skripty a funkce. Skript je sled příkazů, který se nijak neliší od způsobu zadávání v *Command Windows*. Oproti tomu funkce je v podstatě rozšířený skript, který začíná slovem *function* a obsahuje vstupní a výstupní parametry. V průběhu funkce navíc pracujeme s lokálními proměnnými, které jsou tak chráněny před zásahem z jiných funkcí či skriptů. [15][16][18]

8.2 Vytvořená aplikace

Jak jsem již zmínil, vytvořil jsem aplikaci která ze zadaných parametrů vypočítá předpokládané rozložení koncentračního pole v tuhé fázi.

Po spuštění aplikace je k dispozici základní okno (Obr. 27), které slouží jako takový rozcestník. V menu *Možnosti* je k dispozici na výběr 3D nebo 2D koncentrační pole a nákladová křivka.



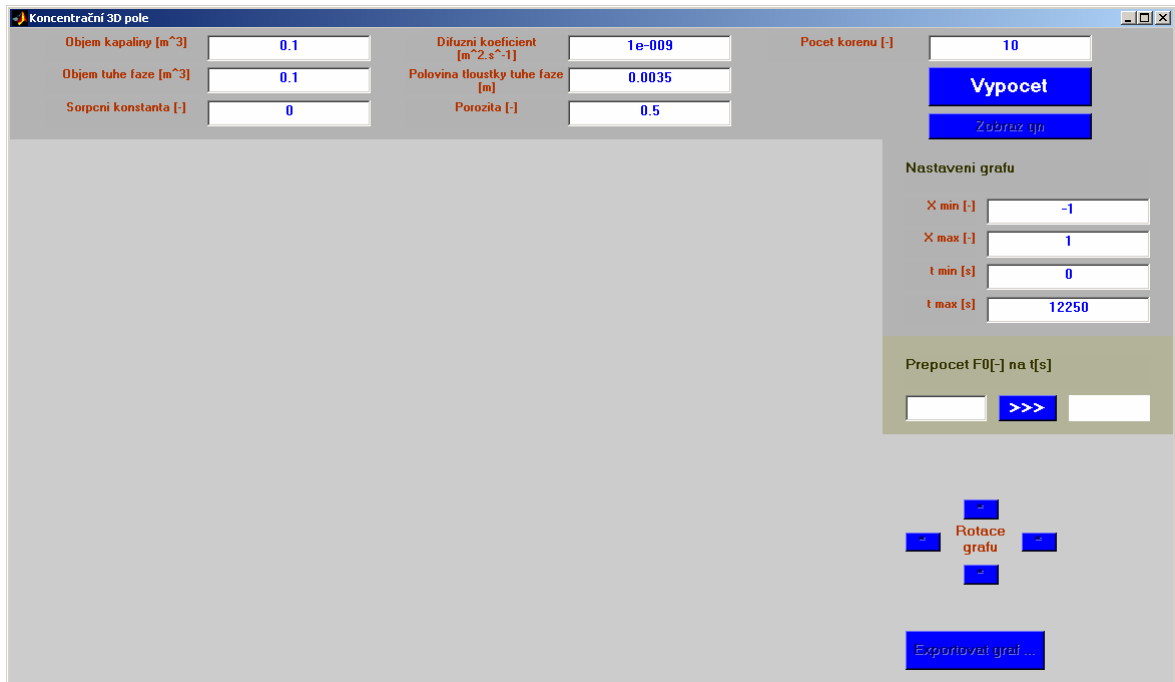
Obr. 27 – Základní okno aplikace

Při výběru možnosti *Vykreslení 3D konc.pole* se otevře nové okno (Obr. 28), kde jsou přednastavené orientační hodnoty parametrů. Po správném nastavení všech parametrů stačí kliknout na výpočet a zobrazí se graf a zpřístupní další ovládací tlačítka. Okno s vypočteným koncentračním polem lze vidět na obrázku (Obr. 29). Součástí okna je také nastavení grafu, tj. rozsah bezrozměrné vzdálenosti od středu tuhé fáze (v intervalu od -1 do 1) a časový interval doby praní. Při změně jakéhokoliv parametrů je nutné tyto změny potvrdit opětovným kliknutím na *Výpočet*.

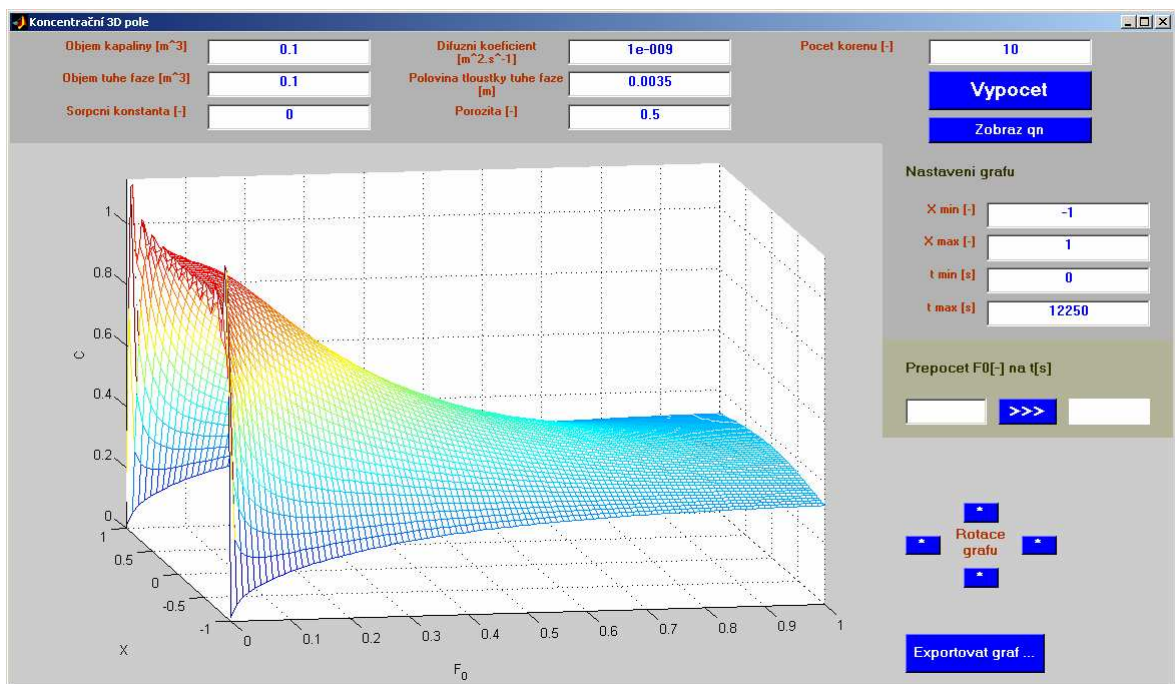
Parametr *Pocet korenu* vychází z transcendentní rovnice (21) a udává počet průsečíků přímky s tangentoidou, který se bude uvažovat při výpočtu. Vyšší množství kořenu dává lepší výsledek grafu, který je ale doprovázen delší dobou výpočtu.

Graf je možné otáčet pomocí tlačítek *Rotace grafu*. Součástí okna je také volba *Exportovat graf..*, který provede export grafu do formátu *.png.

Součástí je také možnost orientačního přepočtu bezrozměrného času $FO[-]$ na čas $t[s]$.



Obr. 28 – Okno pro vykreslování 3D koncentračního pole hned po spuštění



Obr. 29 – Okno pro modelování 3D koncentračního pole po provedení výpočtu

Pokud v menu hlavního okna zvolíme možnost *Vykreslení 2D konc.pole*, tak se objeví okno (Obr. 30). Opět jsou zde některé parametry totožné s předchozím oknem pro 3D koncentrační pole. Parametr času je zde v bezrozměrném stavu F_0 a slouží jako parametr pro vykreslení. Vytvořil jsem dva způsoby volby tohoto parametru, a to buď automaticky

přednastavené hodnoty anebo výběrem manuální volby, kdy se zpřístupní odpovídající buňka a uživatel si zvolí vlastní hodnotu F_0 .

Koncentrační 2D pole

Objem kapaliny [m ³]	0.1	Difúzní koeficient [m ² .s ⁻¹]	1e-009	Počet korenu [-]	10
Objem tuhé fáze [m ³]	0.1	Polovina tloušťky tuhé fáze [m]	0.0035		
Sorpční konstanta [-]	0	Porozita [-]	0.5		

Vypočet

Zobrazit

Nastavení grafu

X min [-] -1

X max [-] 1

Nastavení bezrozměrného času F0

Automatické

Manuální

Konkretní výpočet koncentrace

X [-] 0

F0 [-] 1

Učení C(X,F0)

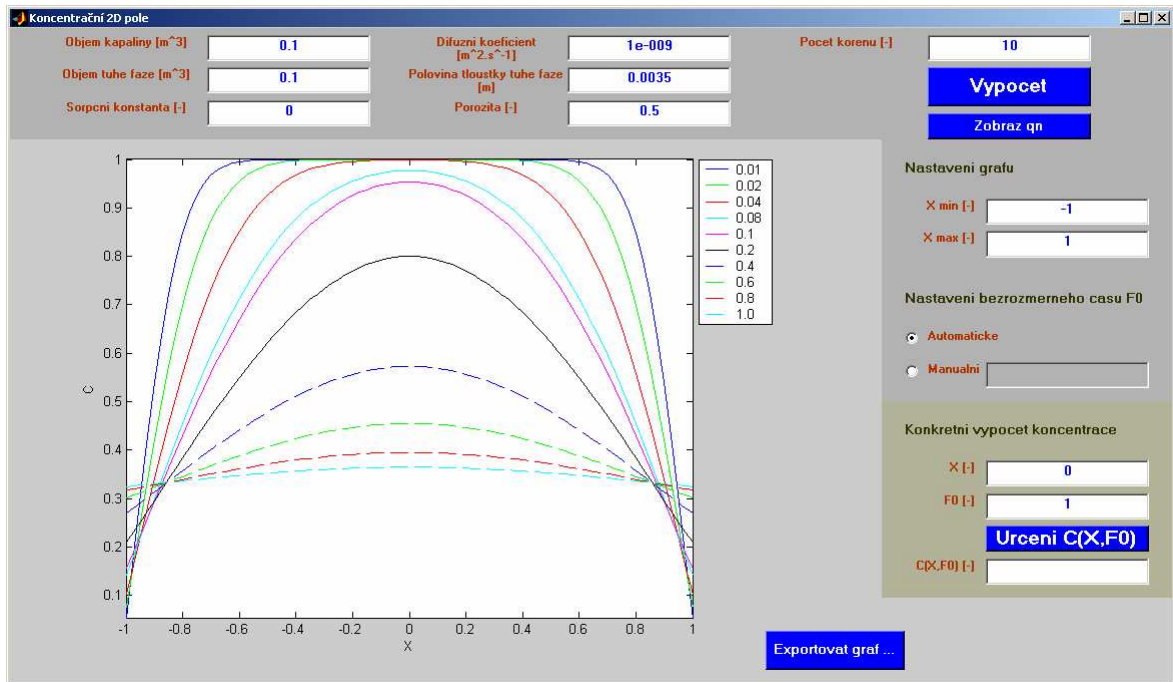
C(X,F0) [-]

Exportovat graf...

Obr. 30 – Okno pro vykreslení 2D koncentračního pole hned po spuštění

Součástí tohoto okna je také možnost zjistit přesnou hodnotu bezrozměrné koncentrace v zadaných souřadnicích (X, F_0) . Jeho určení je řešeno na základě parametrů zadaných v tomto okně. Odezva po výpočtu pro automatické hodnoty F_0 je vidět na následujícím obrázku (Obr. 31).

Součástí okna je opět možnost exportovat graf ve formátu *.png.

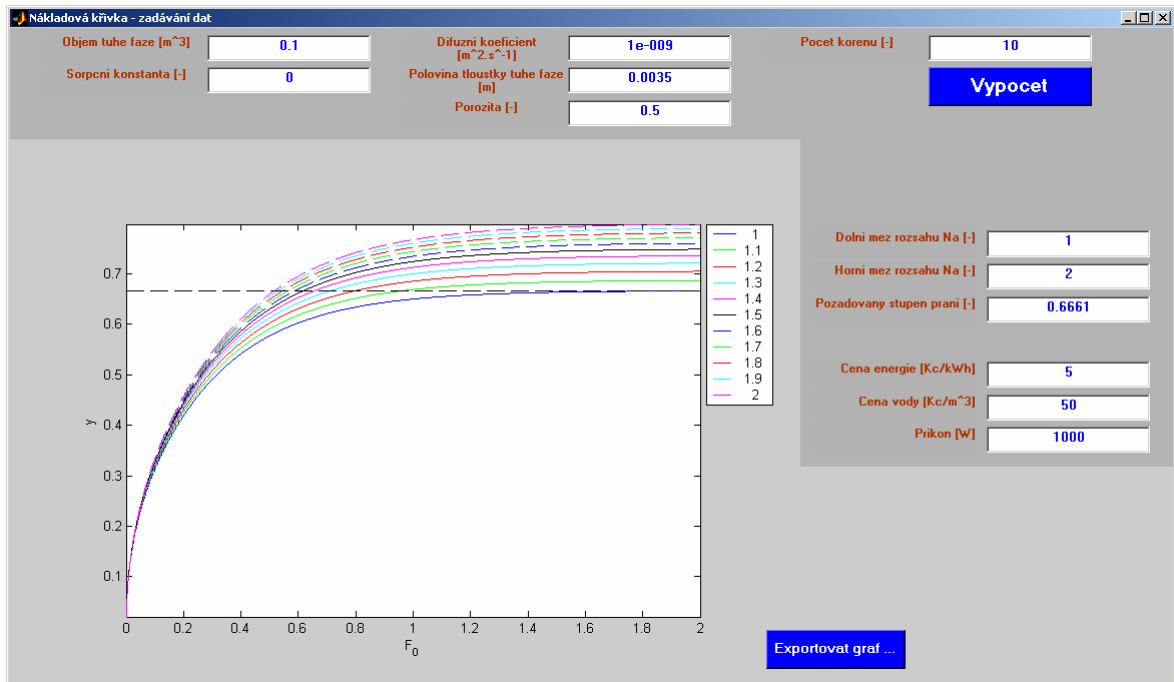


Obr. 31 – Okno pro modelování 2D koncentračního pole (pro zadané F_0) po provedeném výpočtu

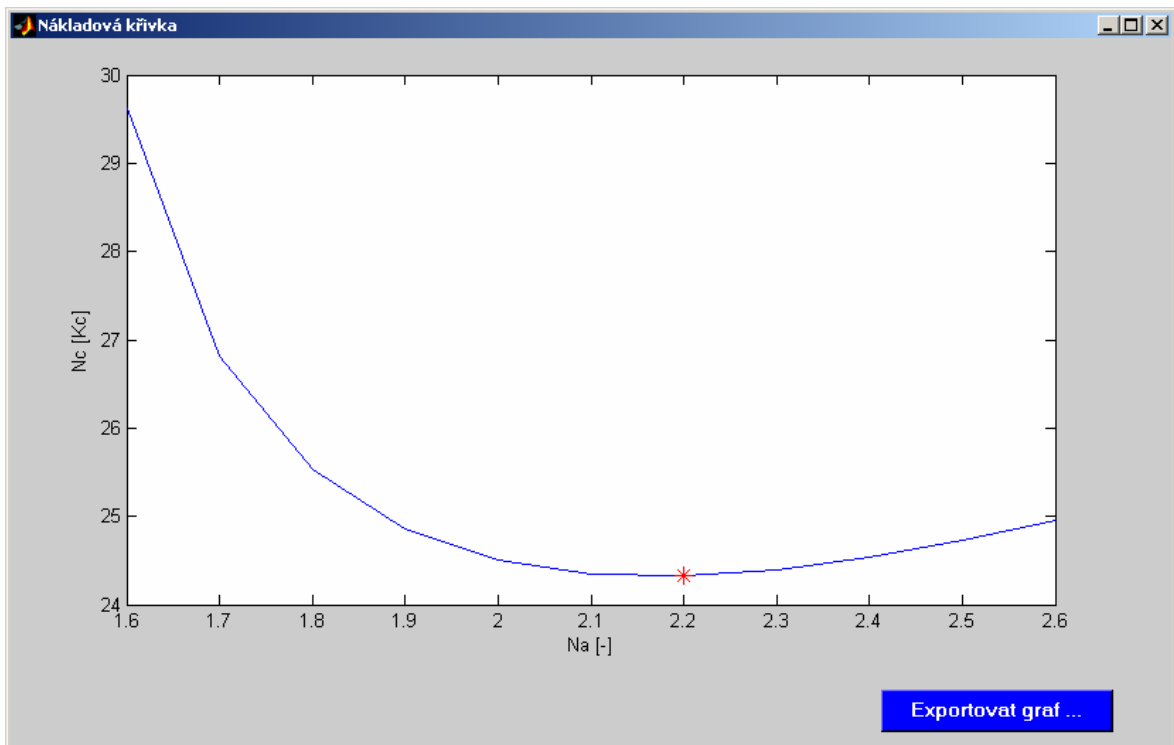
Poslední volbou v menu hlavního okna je možnost *Nákladová funkce*. Po jejím výběru se objeví okno (Obr. 32). V tomto okně se zadávají parametry potřebné pro výpočet nákladové křivky. Mimo jiné jsou zde parametry určující dolní a horní mez rozsahu N_a , z nichž je pak dopočítán vektor parametrů N_a s rovnoměrným rozložením.

Obr. 32 – Okno k zadávání parametrů pro výpočet nákladové křivky, stav hned po spuštění

Po spuštění tlačítkem *Vypocet* se provede výpočet a vykreslení závislostí stupně praní na bezrozměrném čase (Obr. 33). V grafu je také zobrazena přímka představující požadovanou hodnotu praní. Podle kapitoly 7 se provede příslušný výpočet, jehož výsledkem je graf nákladové křivky zobrazený v obrázku (Obr. 34).



Obr. 33 – Okno pro výpočet nákladové křivky s vykreslenou závislostí $y(F_0)$



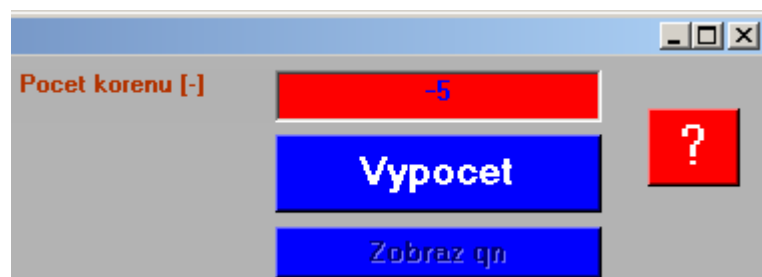
Obr. 34 – Okno zobrazené nákladové křivky

Chybová hlášení

Do jednotlivých editačních polí je nutné zadávat reálná čísla. V případě chybného zadání, tj. při zadání nečíselné hodnoty nebo hodnoty mimo rozsah, se barva pozadí editačního pole změní na červenou.

Součástí aplikace je také okno, ve kterém se vypisují případné chyby. Toto okno se zpřístupní při chybném zadání některého parametru. Okno lze pak zobrazit pomocí otazníku s červeným pozadím.

Ukázka chybného zadání počtu kořenu transcendentní rovnice a tlačítka pro otevření okna s popisem chyby je zobrazen v následujícím obrázku (Obr. 35).



Obr. 35 – Ukázka části okna při chybném zadání



Obr. 36 – Okno ve kterém se vypisují všechny chyby způsobené špatným zadáním dat

ZÁVĚR

Diplomová práce se zaměřuje na modelování vypírání vázané složky v holině. V teoretické části jsem se nejprve zaměřil na popis odvápnovacího procesu a jeho zařazení v průběhu zpracování holiny. Dále jsem sepsal způsoby odstraňování vázané složky v holině, a to za pomoci různých chemických prostředků. Zaměřil jsem na nejčastější v praxi používané technologické postupy a uvedl jsem i další možné alternativy, které odstraňují některé z nevýhod běžně používaných odvápnovacích prostředků.

V další části jsem podrobně popsal výše zmíněný matematický model. Při jeho popisu jsem vycházel z obecné Langmuirovy sorpční izotermy, kde jsem se omezil na případy, kdy je koncentrace volně uloženého hydroxidu vápenatého nízká. Pro tento případ jsem pak využil lineární aproximace a byl jsem schopný matematický model zjednodušit do lépe použitelné formy. Výsledkem je koncentrační pole, které znázorňuje předpokládaný průběh snižování koncentrace v průběhu praní. Pro ukázkou a lepší vizualizaci jsem zmíněné pole vykreslil a to pomocí programu Matlab.

K tomuto účelu jsem v prostředí Matlab vytvořil interaktivní aplikaci, která pro zadané parametry vypočítá příslušné koncentrační pole a provede jeho vykreslení. Součástí je také možnost vykreslit si tzv. 2d graf, který představuje pohled na holinu v řezu. Lze pak detailně vidět koncentrační rozložení pro zadaný bezrozměrný čas.

Součástí práce bylo také určení síly vazby, kterou lze určit experimentálním stanovením sorpčních konstant. Pro stanovování konstant jsem používal vzorek hovězí kůže, který byl získán přímo z koželuženy a byl připraven na praní před odvápnováním. Sestavil jsem aparaturu, kde jsem provedl lázněvé praní vodou. Po 48hodinách praní jsem odebral vzorky vody, ve kterých jsem poté stanovil množství oxidu vápenatého.

Pro stanovení oxidu vápenatého v získaných vodných výluzích jsem zvolil chelatometrickou titraci používanou v praxi pro stanovení vápníku ve vodě. Z linearizovaného tvaru Langmuirovy sorpční izotermy jsem určil odpovídající sorpční konstantu, která se pohybovala v rozmezí od 0,219 až 3,956 v závislosti na typu testované holiny. Na základě změřených parametrů jsem pak vypočítal nákladovou křivku a z ní definoval optimální spotřebu prací vody.

ZÁVĚR V ANGLIČTINĚ

This thesis is focused on modeling of bound component washing in the pelt. Firstly, in the theoretical part I focused on describing the process of delimiting process and its classification in the process of leather processing. Next, I wrote some options for removing bound component in pelt by using various chemical agents. I focused on the most used technological processes and I also wrote the other possible alternatives which eliminate some disadvantages of commonly used delimiting agents.

In the next section, I wrote in detail the aforementioned mathematical model. Its description based on the Langmuir sorption isotherms, where I was limited to cases where the concentration of calcium hydroxide is low. For these cases I used the linear approximation and I was able to simplify the mathematical model to a more usable form. From these I created concentration field that shows presume path of reducing the concentration in the pelt during washing. For example and better visualization of that field, I painted it by using program Matlab.

For this reason I created interactive software application in program Matlab that calculate concentration field and draw it for specified parameters. Application also included the opportunity to create 2D chart which represent a view of pelt in the cut. You can see the detailed concentration distribution for specific dimensionless time.

In thesis I also determine the bond strength which can be determined by the experimental determination of sorption constants. For determination of the constants I used a sample of cow hide which was obtained directly from the tannery and was prepared for washing before delimiting. I prepared the apparatus where I made liquor wash water. After 48 hours of washing, I collected samples of water. And then I determined the amount of calcium from them.

For the determination of calcium in collected samples, I chose chelatometric titration which is practically used for determination of calcium in the water. From linearized form of Langmuir sorption isotherm I determined the corresponding sorption constant which ranged from 0,219 to 3,956 depending on the type of test pelt. On the base of the measured parameters I calculated cost function and I defined the optimal consumption of wash water from the cost function.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MRAZÍK, Milan. *Koželužská technologie*. Praha, 1986. 182 s. ISBN 04-814-86.
- [2] MRAZÍK, Milan a kol., *Koželužství*. Praha, 1976. 815 s. ISBN 04-825-76.
- [3] CHARVÁTOVÁ, Hana. *Modelování chemického odvápňování holiny*. Dizertační práce. UTB ve Zlíně, 2007. 100 s.
- [4] CHARVÁTOVÁ, H., JANAČOVÁ, D., FIALKA, M., KOLOMAZNÍK, K. *Matematické modely odvápňování holiny*. UTB Zlín. 2007.
- [5] KOLOMAZNÍK, Karel. *Modelování zpracovatelských procesů*. 1. vyd. Brno : Vysoké učení technické v Brně, 1990. 191 s. ISBN 80-214-0114-1
- [6] KUBELKA, Václav. *Koželužství - Výroba holiny ze surové kůže*. Brno, 1940. 266 s.
- [7] BLAŽEJ, A. a kol. *Technologie kůže a kožešin*. Praha: SNTL, 1984.
- [8] SHARPHOUSE, J. H. *Leather technician's handbook*. Northampton: Leather Producers' Association, 1983.
- [9] CRANK, J. *The mathematics of diffusion*. 2nd ed. New York : Oxford University Press Inc., 1979. 414 p.
- [10] HORÁK, J. *Modelování a optimalizace*. Praha : MON, 1988. 181 s.
- [11] BIRD, R. B.; et al. *Transport phenomena*, 2nd ed.; John Wiley and Sons, Inc.: New York, 2007.
- [12] KOLOMAZNÍK, K., FÜRST, T., BAŘINOVÁ, M. Non-linear diffusion model for optimization of leather manufacturing: Lime extraction from calcimine. *Chemical Engineering Science* 65. 2010. s 780-785
- [13] *Chelatometrické (komplexometrické) titrace*. URL: < <http://ach.upol.cz/user-files/files/acc-chelatometrie.pdf> >. [cit. 2011-05-08].
- [14] *Komplexometrie* URL: <http://uiozp.ft.utb.cz/studmat/20106713570/uloha_12.doc >. [cit. 2011-05-08].
- [15] PERŮTKA, Karel. *MATLAB – Základy pro studenty automatizace a informačních technologií*. 1.vyd. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005. 303 s. ISBN 80-7318-355-2.
- [16] ZAPLATÍLEK, Karel, DOŇAR, Bohuslav. *MATLAB pro začátečníky*. 1.vyd. Praha: BEN – technická literatura, 2003. 144 s. ISBN 80-7300-095-4.

- [17] ZAPLATÍLEK, Karel, DOŇAR, Bohuslav. *MATLAB – tvorba uživatelských aplikací*. 1.vyd. Praha: BEN – technická literatura, 2004. 215 s. ISBN 80-7300-133-0.
- [18] ŠEBESTÍK, Jan. *Tvorba interaktivního programu pro entalpickou bilanci trubkových výměníků*. Bakalářská práce. UTB ve Zlíně, 2009. 56 s.
- [19] HAHN, Erwin, MAGERKURTH, Bernhard, LACH, Dietrich, WUERTELE, Lothar. *Deliming of hides*. Dostupné z URL <http://www.sk-banjaluckapivara.com/invent/concrete_form_structure/deliming_hides.html> [cit. 2011-05-19].
- [20] *Deliming*. Dostupné z URL <<http://www.edym.com/en/leather/ch04/40400.html>> [cit. 2011-05-19].
- [21] ŠIRVAITYTE, Justa. *Leather processing technology deliming with peracetic acid*. Summary of doctoral dissertation. Kaunas University of Technology, 2009. 37 s.
- [22] *Rockaltal F*. Dostupné z URL <<http://www.rockchemie.com/leather/F.htm>> [cit. 2011-05-19].
- [23] *Epizodel N*. Dostupné z URL <[http://www.fa-ks.com/Leather Chemicals Manufacturers/N.htm](http://www.fa-ks.com/Leather_Chemicals_Manufacturers/N.htm)> [cit. 2011-05-19].
- [24] *Deliming of hides and use of cyclic esters of sulfurous acid as deliming agents*. Dostupné z URL <<http://www.patentstorm.us/patents/4729768/description.html>> [cit. 2011-05-19].

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symbol	Měřicí jednotka	Význam symbolu
ε	m^2	porozita (vyjádřená jako objem pórů k objemu holiny)
ρ	$\frac{kg}{m^3}$	hustota holiny
A	1	rovnovážná sorpční konstanta (z Langmuirovy izotermy)
B	1	rovnovážná sorpční konstanta (z Langmuirovy izotermy)
b	m	polovina tloušťky holiny
c	$\frac{kg}{m^3}$	objemová koncentrace hydroxidu vápenatého volně uloženého v holině
C	1	bezrozměrná objemová koncentrace hydroxidu vápenatého v holině
c_0	$\frac{kg}{m^3}$	objemová koncentrace hydroxidu vápenatého v lázni
C_0	1	bezrozměrná koncentrace hydroxidu vápenatého v lázni
c_A	$\frac{kg}{m^3}$	objemová koncentrace hydroxidu vápenatého vázaná v holině
$c_{0(CaO)}$	$\frac{kg}{m^3}$	objemová koncentrace oxidu vápenatého zjištěná pomocí chelatometrické titrace
c_P	$\frac{kg}{m^3}$	počáteční objemová koncentrace hydroxidu vápenatého v holině
c_R	$\frac{mol}{m^3}$	molarita připraveného roztoku
c_S	$\frac{kg}{m^3}$	celková počáteční objemová koncentrace vypírané složky v systému
D	$\frac{m^2}{s}$	efektivní difuzní koeficient vypírané složky v tuhé fázi
D^*	$\frac{m^2}{s}$	modifikovaný difuzní koeficient (pro lážňové praní)
F_0	1	Fourierovo kritérium bezrozměrného času
K	1	přibližná hodnota rovnovážné sorpční konstanty (z Langmuirovy izotermy)
K_E	$\frac{Kč}{kWh}$	cena za jednotku elektrické energie

K_V	$\frac{K\check{c}}{m^3}$	cena za jednotku prací vody
m_{Ca}	kg	hmotnost vápníku obsaženého v měřeném vzorku vody
M_{Ca}	$\frac{kg}{mol}$	molární hmotnost vápníku
m_{CaO}	kg	hmotnost oxidu vápníku obsaženého v měřeném vzorku vody
M_{CaO}	$\frac{kg}{mol}$	molární hmotnost oxidu vápníku
n	1	požadovaný počet kořenů transcendentní rovnice
Na	1	námokové číslo (vyjádřené jako podíl objemů V_0 / V)
N_C	$K\check{c}$	celkové provozní náklady
N_E	$K\check{c}$	náklady na spotřebu elektrické energie
N_V	$K\check{c}$	náklady na spotřebu prací vody
P	W	příkon pro zařízení (např. pohon pracího zařízení)
q	1	množina kořenů transcendentní rovnice
q_n	1	n-tý kladný kořen transcendentní rovnice
S	m^2	plocha vzorku holiny
t	s	čas
V	m^3	objem tuhé fáze
V_0	m^3	objem odvápnovacího činidla (respektive objem prací vody)
V_{T0}	m^3	spotřeba komplexonu III při titrování slepého vzorku (metoda chelatometrické titrace)
V_{T1}	m^3	spotřeba komplexonu III při titrování (metoda chelatometrické titrace)
V_x	m^3	objem vzorku použitého pro chelatometrickou titraci
x	m	souřadnice polohy
X	1	bezrozměrná souřadnice polohy
y	1	stupeň odvápnění holiny
$y_{\check{z}}$	1	požadovaný stupeň odvápnění holiny

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 – Technologický proces zpracování kůže [3]	10
Obr. 2 – Křivka vyluhování vápna vodou [2]	12
Obr. 3 – Langmuirova sorpční izoterma [5]	20
Obr. 4 – 3D graf bezrozměrného koncentrační pole pro případ lázněového praní holiny.....	22
Obr. 5 – 2D graf bezrozměrného koncentračního pole pro proces vypírání volného hydroxidu vápenatého (pro $K=0$)	23
Obr. 6 – 2D graf bezrozměrného koncentrační pole pro proces vypírání vázaného hydroxidu vápenatého (pro $K=5$)	24
Obr. 7 – Nákladová funkce	28
Obr. 8 – Hovězí kůže nachystaná k praní v promývacích nádobách	31
Obr. 9 – Použitá aparatura pro stanovení sorpčních konstant.....	31
Obr. 10 – Destilovaná voda s obsahem vápníku po skončení praní vzorků	32
Obr. 11 – Ukázka pracovního prostředí při titrování chelatonu	33
Obr. 12 – Barva roztoku před titrací	34
Obr. 13 – Barva roztoku po titraci	34
Obr. 14 – Průběh závislosti získané z 1.sady měření.....	36
Obr. 15 – 3D graf bezrozměrného koncentrační pole vypírání vázané složky v tuhé fázi (pro $K=3,956$ a $Na=1$)	37
Obr. 16 – 2D graf bezrozměrného koncentrační pole vypírání vázané složky v tuhé fázi (pro $K=3,956$ a $Na=1$)	37
Obr. 17 – 3D graf bezrozměrného koncentrační pole vypírání vázané složky v tuhé fázi (pro $K=1,087$ a $Na=1$)	38
Obr. 18 – 2D graf bezrozměrného koncentrační pole vypírání vázané složky v tuhé fázi (pro $K=1,087$ a $Na=1$)	39
Obr. 19 – 3D graf bezrozměrného koncentrační pole vypírání vázané složky v tuhé fázi (pro $K=0,215$ a $Na=1$)	40
Obr. 20 – 2D graf bezrozměrného koncentrační pole vypírání vázané složky v tuhé fázi (pro $K=0,215$ a $Na=1$)	40
Obr. 21 – Závislost stupně závislosti praní na bezrozměrném čase pro různé hodnoty Na	42

Obr. 22 – Detail grafu závislosti uvedené v Obr. 21	42
Obr. 23 – Nákladová křivka pro 1.sadu měření, kde $K = 3,956$	43
Obr. 24 – Nákladová křivka pro 2.sadu měření, kde $K = 1,087$	44
Obr. 25 – Nákladová křivka pro 3.sadu měření, kde $K = 0,215$	44
Obr. 26 – Ukázky pracovní plochy programu Matlab	45
Obr. 27 – Základní okno aplikace.....	47
Obr. 28 – Okno pro vykreslování 3D koncentračního pole hned po spuštění	48
Obr. 29 – Okno pro modelování 3D koncentračního pole po provedení výpočtu	48
Obr. 30 – Okno pro vykreslení 2D koncentračního pole hned po spuštění	49
Obr. 31 – Okno pro modelování 2D koncentračního pole (pro zadané F_0) po provedeném výpočtu.....	50
Obr. 32 – Okno k zadávání parametrů pro výpočet nákladové křivky, stav hned po spuštění.....	50
Obr. 33 – Okno pro výpočet nákladové křivky s vykreslenou závislostí $y(F_0)$	51
Obr. 34 – Okno zobrazené nákladové křivky	51
Obr. 35 – Ukázka části okna při chybném zadání.....	52
Obr. 36 – Okno ve kterém se vypisují všechny chyby způsobené špatným zadáním dat	52

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Výsledky analýzy	30
Tabulka 2 – Naměřené a vypočítané hodnoty z 1.sady měření prováděné chelatomrickou titrací	35
Tabulka 3 – Naměřené a vypočítané hodnoty z 2.sady měření prováděné chelatomrickou titrací	38
Tabulka 4 – Naměřené a vypočítané hodnoty z 3.sady měření prováděné chelatomrickou titrací	39