

Dizertační práce

**Optimalizace zpracování klišovky pro proces
přípravy výroby kolagenní fólie**

Autor: Jaroslav Šolc
Studijní obor: Technologie makromolekulárních látek
Školitel: prof. Ing. Karel Kolomazník, DrSc.
Rok: 2013

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat všem, kteří přispěli k vytvoření této práce. Nejprve bych chtěl poděkovat svému školiteli prof. Karlu Kolomazníkovi za jeho odborné vedení v průběhu celé práce. Jeho trpělivost a porozumění byly velmi cenné.

Také bych vyjádřit poděkování panu Michalu Štočkovi a Juraji Kasalovi za jejich podporu, bez níž by tato práce nemohla vzniknout.

ABSTRAKT

Dizertační práce se zabývá optimalizací procesu odvápnování při výrobě kolagenní fólie. Tento proces je nejdůležitějším krokem z hlediska chemického inženýrství i ochrany životního prostředí v průběhu výroby kolagenní fólie. Cíle práce spočívají v návržení vhodného matematického modelu pro nechemické i chemické odvápnování. Na základě změřených fyzikálně chemických vlastností holiny budou následně navrženy optimální podmínky, které povedou ke snížení provozních nákladů a zátěže životního prostředí.

ABSTRACT

The doctoral thesis submitted deals with the optimization of the deliming process during the production of collagen film. As regards chemical engineering and environmental protection, this process is the most important step in the collagen film production process. The aim of this thesis is to propose a suitable mathematical model for non-chemical and chemical deliming. On the basis of the experimentally determined physical and chemical parameters of white hide, optimum conditions will be suggested in order to minimize operational costs and environmental burden.

OBSAH

| | |
|--|-----------|
| ABSTRAKT | 3 |
| ABSTRACT..... | 3 |
| OBSAH | 4 |
| SEZNAM OBRÁZKŮ | 6 |
| SEZNAM TABULEK..... | 7 |
| SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ | 8 |
| 1 ÚVOD..... | 11 |
| 2 LITERÁRNÍ STUDIE | 12 |
| 2.1 BEZAMONIOVÉ ODVÁPŇOVÁNÍ..... | 15 |
| 2.2 ZHODNOCENÍ LITERÁRNÍ STUDIE | 34 |
| 3 CÍLE PRÁCE:..... | 36 |
| 4 MATEMATICKÝ MODEL | 37 |
| 4.1 MODEL ODSOLOVÁNÍ | 37 |
| 4.1.1 Odsolování povrchové soli..... | 37 |
| 4.1.2 Odsolování kličovky - vnitřní sůl..... | 41 |
| 4.2 PRÁNÍ ČISTOU VODOU – NECHEMICKÉ ODVÁPŇOVÁNÍ..... | 42 |
| 4.3 EXTRAKCE VÁZANÉHO HYDROXIDU VÁPENATÉHO Z VNITŘNÍHO OBJEMU HOLINY | 45 |
| 4.4 MATEMATICKÝ MODEL KYSELENÍ..... | 50 |
| 4.4.1 Kvizistacionární model kyselení..... | 53 |
| 4.5 SIMULAČNÍ VÝPOČTY | 56 |
| 4.5.1 Praní před kyselením | 56 |
| 4.5.2 Průtočné prání před kyselením | 57 |
| 4.5.3 Optimalizace prostého a chemického odvápňování..... | 59 |
| 5 EXPERIMENTÁLNÍ DATA..... | 62 |
| 5.1 STANOVENÍ VÁPŇÍKU | 62 |
| 5.2 STANOVENÍ CHLORIDU SODNÉHO..... | 63 |
| 5.3 STANOVENÍ AMIDICKÉHO DUSÍKU | 63 |
| 5.4 ZRÁNÍ KLIHOVKY | 63 |
| 5.5 STANOVENÍ KOLAGENNÍ SUŠINY | 65 |
| 5.6 PRÁNÍ KLIHOVKY..... | 65 |
| 5.7 STANOVENÍ ADSORPČNÍCH KONSTANT HYDROXIDU VÁPENATÉHO V KLIHOVCE | 66 |
| 5.7.1 Stanovení z námokového kriteria..... | 69 |
| 5.7.2 Stanovení přímo z naměřených experimentálních dat..... | 72 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5.8 | STANOVENÍ EFEKTIVNÍCH DIFUZNÍCH KOEFICIENTŮ | 74 |
| 5.8.1 | <i>Stanovení efektivního difuzního koeficientu síranu vápenatého při odvápnování roztokem síranu amonného</i> | 75 |
| 5.9 | EXPERIMENTÁLNÍ MĚŘENÍ KYSELICÍHO PROCESU | 77 |
| 5.10 | MĚŘENÍ ČASOVÉ ZÁVISLOSTI ACIDOBAZICKÉHO ROZHŘANÍ V KLIHOVCE PŘI ODVÁPŇOVÁNÍ KYSELINOU SOLNOU | 80 |
| 5.10.1 | <i>Pracovní postup</i> | 80 |
| 5.10.2 | <i>Výpočet difuzního koeficientu</i> | 84 |
| 5.11 | MĚŘENÍ ČASOVÉ ZÁVISLOSTI ACIDOBAZICKÉHO ROZHŘANÍ V KLIHOVCE PŘI ODVÁPŇOVÁNÍ KYSELINOU SOLNOU – SIMULACE PROVOZNÍCH PODMÍNEK..... | 85 |
| 5.11.1 | <i>Pracovní postup</i> | 85 |
| 5.12 | ODVÁPŇOVÁNÍ SÍRANEM AMONNÝM | 89 |
| 5.13 | ODVÁPŇOVÁNÍ KYSELINOU MLÉČNOU..... | 93 |
| 5.14 | ODVÁPŇOVÁNÍ KYSELINOU OCTOVOU..... | 95 |
| 5.15 | ODVÁPŇOVÁNÍ KYSELINOU SÍROVOU | 97 |
| 5.16 | ODVÁPŇOVÁNÍ OCTANEM ETHYLNATÝM..... | 99 |
| 6 | DISKUZE | 101 |
| 7 | SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 107 |
| 8 | SEZNAM PUBLIKACÍ | 110 |
| 9 | CURRICULUM VITAE | 111 |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|---|-----|
| OBR. 2-I: KŘIVKA VYLUHOVÁNÍ HYDROXIDU VÁPENATÉHO | 12 |
| OBR. 2-II: MECHANISMUS ÚČINKU ODVÁPŇOVACÍHO ČINIDLA | 13 |
| OBR. 4-I: CÍLOVÁ FUNKCE PRO RYCHLOSTNÍ KONSTANTU 1 | 39 |
| OBR. 4-II: CÍLOVÁ FUNKCE PRO RYCHLOSTNÍ KONSTANTU 3 | 40 |
| OBR. 4-III: CÍLOVÁ FUNKCE PRO RYCHLOSTNÍ KONSTANTU 6 | 40 |
| OBR. 4-IV: CÍLOVÁ FUNKCE PRO RYCHLOSTNÍ KONSTANTU 1-6 | 41 |
| OBR. 4-V: CÍLOVÁ FUNKCE ODSOLOVÁNÍ KLIHOVKY | 42 |
| OBR. 4-VI: MODEL NEZREAGOVANÉHO JÁDRA | 50 |
| OBR. 4-VII: KONCENTRAČNÍ POLE VYPÍRÁNÍ VÁPENATÉ SOLI Z TUHÉ FÁZE | 51 |
| OBR. 4-VIII: KONCENTRAČNÍ POLE ODVÁPŇOVACÍHO PROSTŘEDKU V TUHÉ FÁZI | 51 |
| OBR. 4-IX: KVAZISTACIONÁRNÍ MODEL KYSELENÍ | 53 |
| OBR. 4-X: DEKANTAČNÍ PRANÍ | 58 |
| OBR. 4-XI: PRŮTOČNÉ PRANÍ | 58 |
| OBR. 4-XII: ZÁVISLOST BEZROZMĚRNÉ KONCENTRACE CHLORIDU VÁPENATÉHO C_{ov} NA FO PŘI $Na = 0,4$ | 59 |
| OBR. 4-XIII: CÍLOVÁ FUNKCE ODVÁPŇOVÁNÍ PRO SÍLU VAZBY $A=50$ | 60 |
| OBR. 4-XIV: CÍLOVÁ FUNKCE ODVÁPŇOVÁNÍ PRO SÍLU VAZBY $A=150$ | 61 |
| OBR. 5-I: KALIBRAČNÍ KŘIVKA PRO STANOVENÉ OBSAHU VÁPNIKU | 62 |
| OBR. 5-II: KONCENTRACE $Ca(OH)_2$ V PRŮBĚHU PRANÍ V KLIHOVCE A VE VODĚ | 66 |
| OBR. 5-III: SORPČNÍ IZOTERMA | 67 |
| OBR. 5-IV: LINEARIZOVANÁ ADSORPČNÍ IZOTERMA | 70 |
| OBR. 5-V: LINEARIZOVANÁ ADSORPČNÍ IZOTERMA | 71 |
| OBR. 5-VI: LINEARIZOVANÁ ADSORPČNÍ IZOTERMA PRO PRANÍ VODOU PO MOŘENÍ | 72 |
| OBR. 5-VII: ADSORPČNÍ IZOTERMA HYDROXIDU VÁPENATÉHO | 73 |
| OBR. 5-VIII: STANOVENÍ EFEKTIVNÍHO DIFUZNÍHO KOEFICIENTU SÍRANU VÁPENATÉHO PŘI ODVÁPŇOVÁNÍ POMOCÍ SÍRANU AMONNÉHO | 76 |
| OBR. 5-IX: ZMĚNA KONCENTRACE KYSELINY SOLNÉ V LÁZNI V ČASE PRO POKUS 1 | 79 |
| OBR. 5-X: ZMĚNA KONCENTRACE KYSELINY SOLNÉ V LÁZNI V ČASE PRO POKUS 2 | 80 |
| OBR. 5-XI: ZMĚNA VZDÁLENOSTI ROZHRAŇÍ OD OKRAJE KLIHOVKY V ČASE | 83 |
| OBR. 5-XII: ZMĚNA VZDÁLENOSTI ROZHRAŇÍ OD OKRAJE KLIHOVKY V DRUHÉ ODMOCNINĚ ČASU | 84 |
| OBR. 5-XIII ZMĚNA VZDÁLENOSTI ROZHRAŇÍ OD OKRAJE KLIHOVKY V ČASE | 88 |
| OBR. 5-XIV ZMĚNA VZDÁLENOSTI ROZHRAŇÍ OD OKRAJE KLIHOVKY V DRUHÉ ODMOCNINĚ ČASU | 89 |
| OBR. 5-XV ZMĚNA KONCENTRACE AMONNÝCH IONTŮ V ODVÁPŇOVACÍ LÁZNI V ČASE | 91 |
| OBR. 5-XVI KONCENTRACE SÍRANU VÁPENATÉHO V ODVÁPŇOVACÍ LÁZNI V ČASE | 93 |
| OBR. 5-XVII ZMĚNA KONCENTRACE MLÉČNANU VÁPENATÉHO V ODVÁPŇOVACÍ LÁZNI V ČASE | 95 |
| OBR. 5-XVIII ZMĚNA KONCENTRACE MLÉČNANU VÁPENATÉHO V ODVÁPŇOVACÍ LÁZNI V ČASE | 97 |
| OBR. 5-XIX KONCENTRACE SÍRANU VÁPENATÉHO V ODVÁPŇOVACÍ LÁZNI V ČASE | 99 |
| OBR. 5-XX KONCENTRACE OCTANU VÁPENATÉHO V ODVÁPŇOVACÍ LÁZNI V ČASE | 100 |
| OBR. 6-I ANALÝZA VÁPNA | 105 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|---|-----|
| TABULKA 5-1: OBSAH VÁPŇÍKU V KŮŽI PO CHEMICKÉM ODVÁPŇENÍ | 62 |
| TABULKA 5-2: SLOŽENÍ AMINOKYSELIN V KLIHOVCE - ANALÝZA PROVEDENA V US DEPARTMENT OF AGRICULTURE EASTERN REGIONAL RESEARCH CENTER, WINDMOOR PENNSYLVANIA | 64 |
| TABULKA 5-3: PRŮBĚH ZRÁNÍ KLIHOVKY | 65 |
| TABULKA 5-4: KONCENTRACE $Ca(OH)_2$ V PRŮBĚHU PRANÍ V KLIHOVCE A VE VODĚ | 65 |
| TABULKA 5-5: NAMĚŘENÉ HODNOTY C_0 (CAO) PO DOBU 24 HODIN V DUSÍKOVÉ ATMOSFĚŘE | 69 |
| TABULKA 5-6: NAMĚŘENÉ HODNOTY C_0 (CAO) PO DOBU 40 HODIN DUSÍKOVÉ ATMOSFĚŘE | 70 |
| TABULKA 5-7: NAMĚŘENÉ HODNOTY C_0 (CAO) PO MOŘENÍ | 71 |
| TABULKA 5-8: NAMĚŘENÁ EXPERIMENTÁLNÍ DATA SORPCE HYDROXIDU VÁPENATÉHO NA HOLINU | 73 |
| TABULKA 5-9: VÝSLEDKY MĚŘENÍ PRO ODVÁPŇOVÁNÍ VE VODNÉM ROZTOKU SÍRANU AMONNÉHO | 76 |
| TABULKA 5-10: NAMĚŘENÉ HODNOTY V ZÁVISLOSTI NA ČASE ODBĚRU PRO POKUS 1 | 78 |
| TABULKA 5-11: NAMĚŘENÉ HODNOTY V ZÁVISLOSTI NA ČASE PRO POKUS 2 | 79 |
| TABULKA 5-12: ZMĚNA VZDÁLENOSTI ACIDOBAZICKÉHO ROZHRAŇÍ OD OKRAJE KLIHOVKY V ČASE | 82 |
| TABULKA 5-13: ZMĚNA VZDÁLENOSTI ACIDOBAZICKÉHO ROZHRAŇÍ OD OKRAJE KLIHOVKY V DRUHÉ ODMOCNINĚ ČASU | 83 |
| TABULKA 5-14: ZMĚNA VZDÁLENOSTI ROZHRAŇÍ OD OKRAJE KLIHOVKY V ČASE | 87 |
| TABULKA 5-15: ZMĚNA VZDÁLENOSTI ROZHRAŇÍ OD OKRAJE KLIHOVKY V DRUHÉ ODMOCNINĚ ČASU | 88 |
| TABULKA 5-16: ANALÝZA KLIHOVKY | 89 |
| TABULKA 5-17: NAMĚŘENÉ HODNOTY KONCENTRACE SÍRANU AMONNÉHO V LÁZNI V ČASE | 90 |
| TABULKA 5-18: ANALÝZA KLIHOVKY | 91 |
| TABULKA 5-19: NAMĚŘENÉ HODNOTY KONCENTRACE VÁPŇÍKU V LÁZNI | 92 |
| TABULKA 5-20: ANALÝZA HOLINY | 93 |
| TABULKA 5-21: NAMĚŘENÉ HODNOTY KONCENTRACE VÁPŇÍKU V LÁZNI | 94 |
| TABULKA 5-22: ANALÝZA KLIHOVKY | 95 |
| TABULKA 5-23: NAMĚŘENÉ HODNOTY KONCENTRACE VÁPŇÍKU V LÁZNI | 96 |
| TABULKA 5-24: ANALÝZA KLIHOVKY | 97 |
| TABULKA 5-25: NAMĚŘENÉ HODNOTY KONCENTRACE VÁPŇÍKU V LÁZNI | 98 |
| TABULKA 5-26: ANALÝZA KLIHOVKY | 99 |
| TABULKA 5-27: NAMĚŘENÉ HODNOTY KONCENTRACE VÁPŇÍKU V LÁZNI | 100 |

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

| Symbol | Význam symbolu | Měřicí jednotka |
|---------------------|--|-------------------------|
| \dot{V} | objemový průtok prací kapaliny | [m ³ /s] |
| l_+^0 | ekvivalentní vodivost kationtů při nekonečném zředění | [S/ ekv.] |
| l_-^0 | ekvivalentní vodivost aniontů při nekonečném zředění | [S/ ekv.] |
| A^0 | ekvivalentní vodivost elektrolytu při nekonečném zředění | [S/ ekv.] |
| ε | porozita kličovky | [1] |
| ρ_h | hustota kličovky | [kg/ m ³] |
| ρ_{HCl} | hustota kyseliny solné | [1] |
| A | sorpční konstanta (síla vazby Ca(OH) ₂ na kličovku) | [1] |
| B | sorpční koeficient | [m ³ / kg] |
| b | poloviční tloušťka kličovky | [m] |
| c | koncentrace soli v kličovce | [kg/ m ³] |
| c | objemová koncentrace Ca(OH) ₂ v kličovce (nevázaný hydroxid vápenatý) | [kg/ m ³] |
| c_0 | objemová koncentrace Ca(OH) ₂ v odcházející prací vodě | [kg/ m ³] |
| c_A | objemová koncentrace Ca(OH) ₂ v kličovce (vázaný hydroxid vápenatý) | [kg/ m ³] |
| c_i | koncentrace Ca(OH) ₂ v i-tém stupni dekantace | [kg/ m ³] |
| c_{i+1} | koncentrace Ca(OH) ₂ v (i+1)tém stupni dekantace | [kg/ m ³] |
| c_k | požadovaná konečná koncentrace soli v kličovce | [kg/ m ³] |
| c_L | objemová koncentrace Ca(OH) ₂ | [kg/ m ³] |
| c_n | nasycená koncentrace soli v odsolovací kapalině | [kg / m ³] |
| c_{NaOH} | koncentrace odměrného roztoku | [mol/ dm ³] |
| c_p | počáteční koncentrace soli v kličovce | [kg/ m ³] |
| c_p | počáteční koncentrace Ca(OH) ₂ v kličovce | [kg/ m ³] |
| c_p | počáteční objemová koncentrace nevázaného Ca(OH) ₂ v kličovce | [kg/ m ³] |
| c_{ps} | počáteční hmotnostní koncentrace Ca(OH) ₂ v kličovce | [kg/ m ³] |

| | | |
|------------|--|-----------------------|
| c_R | hmotnostní koncentrace nasyceného vodného roztoku vápenaté soli | [kg/ m ³] |
| c_s | koncentrace nasyceného roztoku soli | [kg/ m ³] |
| D | efektivní difuzní koeficient Ca(OH) ₂ v kličovce | [m ² / s] |
| D | difúzní koeficient | [m ² / s] |
| D_0 | teoretická hodnota difuzního koeficientu | [m ² / s] |
| D_e | efektivní difúzní koeficient soli | [m ² / s] |
| D_e | efektivní difuzní koeficient vápenaté soli v kličovce | [m ² / s] |
| f_{NaOH} | faktor odměrného roztoku | [1] |
| k | rychlostní konstanta kinetiky rozpouštění | [hod ⁻¹] |
| k | směrnice lineární závislosti c_0/c_p na druhé odmocnině času t | [s ^{-1/2}] |
| K_c | cena chemikálie | [€/ m ³] |
| K_E | jednotková cena elektrické energie | [Kč/ kWh] |
| K_E | cena energie | [€/ kWh] |
| K_V | jednotková cena odsolovací kapaliny | [Kč/ m ³] |
| K_v | cena vody | [€/ m ³] |
| m | hmotnost kličovky | [t] |
| M_{Ca} | relativní atomová hmotnost vápníku | [kg/ kmol] |
| M_{HCl} | relativní molekulová hmotnost kyseliny solné | [kg/ kmol] |
| m_L | hmotnost hydroxidu vápenatého | [kg] |
| m_S | hmotnost sušiny | [kg] |
| m_X | hmotnost vody v kličovce | [kg] |
| Na | námokové číslo | [1] |
| Na | námokové číslo (poměr objemu prací lázně k objemu kličovky) | [1] |
| Na_i | relativní spotřeba prací kapaliny v i-tém stupni dekantace | [1] |
| P | příkon elektromotoru pracího zařízení | [kW] |
| S | celková plocha kličovky | m ² |
| T | termodynamická teplota roztoku elektrolytu | [K] |
| V | volný objem kapalinové zadržky | [m ³] |
| V | objem kůže | [m ³] |

| | | |
|-----------|---|-----------------------|
| V | objem odměrného roztoku k dosažení ekvivalence | [ml] |
| V_0 | objem vody | [m ³] |
| V_0 | objem zádrže kapaliny v pracím sudu | [m ³] |
| V_{HCl} | objem roztoku solné odebraný pro titraci | [ml] |
| V_l | objem vzorku lázně pipetovaný pro titraci | [l] |
| V_o | objem odsolovací kapaliny | [m ³] |
| V_S | objem kličovky | [m ³] |
| V_S | objem sušiny | [m ³] |
| w_{Ca} | hmotnostní zlomek vápníku v sušině | [1] |
| w_{HCl} | hmotnostní zlomek kyseliny solné | [1] |
| w_s | hmotnostní zlomek sušiny v kličovce | [1] |
| x | souřadnice (poloha místa v kličovce od jejího středu) | [m] |
| X_L | relativní hmotnostní zlomek hydroxidu vápenatého v kličovce | [1] |
| X_W | relativní zlomek vody v kličovce | [1] |
| z_- | mocenství aniontu | [1] |
| z_+ | mocenství kationtu | [1] |
| N | poměr stechiometrických koeficientů v probíhající reakci | [1] |
| ρ_S | hustota sušiny | [kg/ m ³] |
| ρ_X | hustota vody | [kg/ m ³] |
| τ | čas | [hod] |
| τ | čas | [s] |

1 ÚVOD

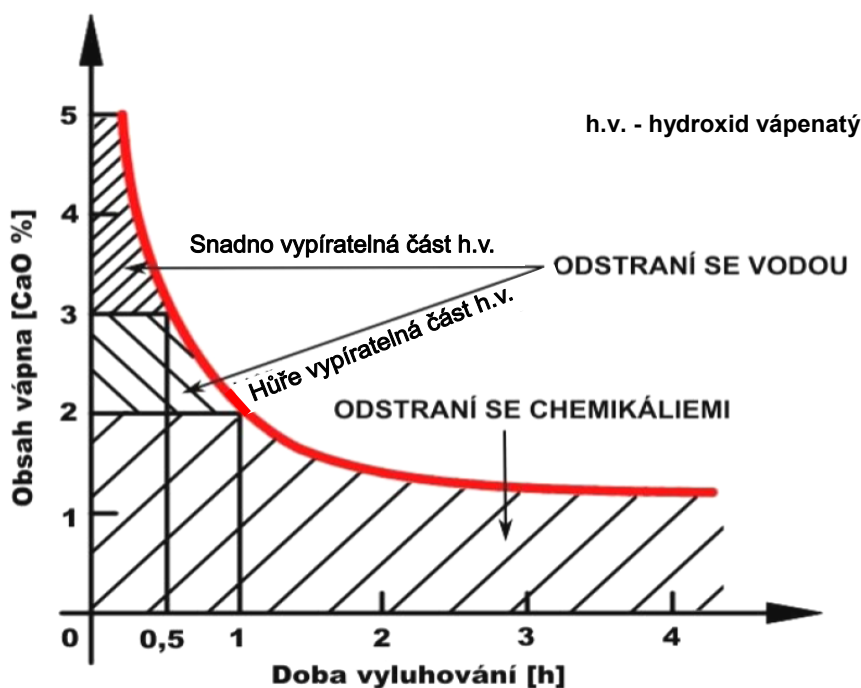
Hlavní surovinou pro výrobu kolagenní fólie je klišovka, která odpadá jako vedlejší produkt po loužení kůží v koželužském průmyslu. Klišovka se zbavuje přebytečného sulfidu sodného a jako taková se dodává do zpracovatelského potravinářského závodu, kde se znovu podrobuje procesu vápnění. Účelem vápnění je dokončení zmýdelnění tuků, odstranění nevláknitých bílkovin a snížení molární hmotnosti. Vápnění trvá v betonových jamách po dobu 2 – 6 týdnů podle druhu suroviny a okolní teploty. Jakmile je proces vápnění ukončen, což se hlavně kontroluje obsahem amidického dusíku, je nutné prakticky veškerý hydroxid, případně uhličitán vápenatý odstranit, což se děje následným praním vodou a chemickým odvápněním. Při praní klišovky čistou vodou dochází k rozpouštění nevázaného a částečně desorpci vázaného hydroxidu vápenatého. Tímto praním je možné odstranit pouze snadno odstranitelný podíl hydroxidu vápenatého. Zbývající hydroxid vápenatý, který je vázán na kolagen ve formě kolagenátu vápenatého je možné odstranit pouze chemickým odvápněním. Chemické odvápnění probíhá praním klišovky roztokem odvápněvacího prostředku. Z hlediska použitého prostředku je možné chemické odvápnění rozdělit na odvápnění vhodnými kyselými solemi a roztoky kyselin. Při chemickém odvápnění dochází k reakci nerozpustného kolagenátu vápenatého s odvápněvacím činidlem, jejímž výsledkem je vznik rozpustné vápenaté soli, která se následně odstraní praním vodou. Takto je možné odstranit téměř veškerý hydroxid vápenatý. Protože odvápnění klišovky je důležitým procesem v průběhu přípravy výroby kolagenní fólie, tato práce je věnována právě tomuto procesu.

2 LITERÁRNÍ STUDIE

Cílem literární studie bylo posoudit současný stav odvápnování kličovky. Vzhledem k tomu, že většina procesů odvápnování je soustředěna na koželužský průmysl, jehož hlavním produktem je vyčíněná useň, bude se odvápnovací proces týkat důležitých fyzikálně-chemických reakcí, jimiž se surová kůže mění na useň. Zákonitosti odvápnování holiny se dají plně transformovat na odvápnování kličovky, která je částí holinových plošných kusů.

Odvápnování se provádí ve dvou na sebe navazujících stupních. Nejdříve se provede praní kličovky vodou a poté se použije přísada odvápnující chemikálie (obr. 2-I).

Prostým praním lze z kličovky odstranit volně uložený hydroxid vápenatý. Praním kličovky vodou je možné vyplavit převážnou část hydroxidu vápenatého z povrchu kličovky a z mezivláknitých prostorů. Množství hydroxidu vápenatého, které lze prostým praním odstranit závisí na tloušťce použité kličovky, na vlastnostech použité vody, na její teplotě a na době praní. Protože se však nedá pouhým praním odstranit veškerý hydroxid vápenatý, bylo by zbytečné dobu praní prodlužovat.



OBR. 2-I: KŘIVKA VYLUHOVÁNÍ HYDROXIDU VÁPENATÉHO

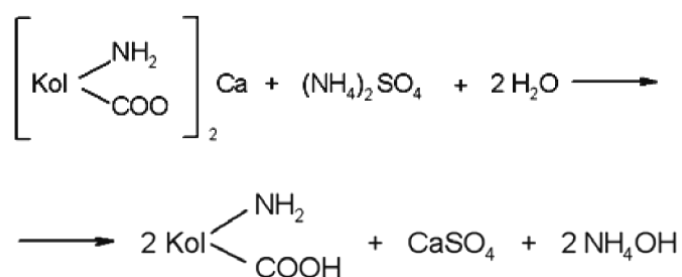
Ačkoliv se hydroxid vápenatý lépe rozpouští ve studené vodě, je vhodná teplota pro praní kličovky vyšší. Ve studené vodě je vápněná kličovka tuhá a zbotnalá tak, že uzavírá hydroxid vápenatý mezi vlákny. Z tohoto důvodu je lépe k praní použít vlažnou vodu. V té kličovka opadne, mezivláknité prostory se zvětší a hydroxid vápenatý se dá vyplavit. Vhodná teplota prací vody je 25°C [1].

Účelem chemického odvápnování je odstranění hydroxidu vápenatého chemicky vázaného na kolagenní vlákna. Odvápnování chemikáliemi spočívá v neutralizaci hydroxidu vápenatého kyselinami, některými kyselými solemi [1] a odvápnovacími přípravky, které musí tvořit s vápenatými ionty dostatečně rozpustné soli, aby nedocházelo k jejich usazování v kožní hmotě [2]. Obecně lze tyto chemické přípravky rozdělit na přípravky obsahující amonné soli (chlorid amonný či síran amonný) a přípravky bezamoniové.

Z hlediska odvápnovacího efektu jsou za ideální přípravky považovány amonné soli silných kyselin, neboť mají tyto výhody [3]:

- rychle chemicky reagují s hydroxidem vápenatým
- tlumí hodnoty pH v mírně alkalické oblasti
- způsobují vysoké a stejnoměrné botnění kolagenních vláken

Mechanismus jejich účinku lze popsat následovně:



OBR. 2-II: MECHANISMUS ÚČINKU ODVÁPŇOVACÍHO ČINIDLA

Vázaný hydroxid vápenatý se převádí z nerozpustné formy na rozpustnou vápenatou sůl, která se z kličovky snadno vyplaví. Alkalita kličovky při tomto procesu klesá z původní hodnoty pH asi 12,0 na hodnotu 7,5 až 8,5. Snížením pH dojde k odbotnění kožního vlákna [4].

V minulosti byly v koželužském průmyslu jako odvápnovací prostředky používány amonné soli silných kyselin (chlorid amonný a síran amonný). Při jejich použití však vzniká velké množství dusíkatých látek, zejména amoniaku, což je z ekologického hlediska naprosto nevyhovující [5, 6]. Proto by tyto prostředky měly být nahrazeny prostředky bezamoniovými.

Jako odvápnovací prostředky jsou už dlouho známé slabé organické kyseliny, které mají pufrační účinek při pH 4 – 6 [7]. Pro tento účel je možné použít kyselinu mravenčí, která klišovku odvápnuje po vrstvách a působí značné zbotnění, může se proto přidávat jen v malých dávkách. Obvykle se dává 0,5 % na klišovkovou hmotnost [8].

Další použitelnou kyselinou je kyselina octová. Její účinky jsou mírnější než účinky kyseliny mravenčí. Používá se 0,5 – 1 % technické kyseliny octové, počítáno na klišovkovou hmotnost [8].

Velmi často používanou kyselinou je kyselina mléčná [7]. Technická kyselina mléčná se získává zkvašováním mléčného cukru, nebo se vyrábí synteticky. Na kůži působí velmi mírně. Odvápnuje pomalu a stejnoměrně [8].

Při použití slabých organických kyselin se obsah amonných iontů v odpadních vodách sníží, ale zvýší se zatížení dle ChSK. Tyto organické kyseliny jsou 5 až 7 krát dražší než amonné soli. Vhodnost jejich použití se proto musí pečlivě analyzovat pro každý specifický případ [9 - 12].

Podle Koopmanna [13, 15] lze síran amonný nahradit při odvápnování síranem hořečnatým buď samotným, nebo v kombinaci s kyselinami. Znečištění odpadních vod amoniakálním dusíkem kleslo při použití síranu hořečnatého na 8 % původního znečištění.

Porovnávací studii odvápnování síranem amonným a síranem hořečnatým provedl také Constantin [4]. Došel však k jiným výsledkům než Koopmann, zejména pokud se týká potřebného množství a technologické doby, které jsou u síranu amonného mnohem výhodnější.

Hodnocením alternativních odvápnovacích přípravků jako náhrady amonných solí se zabývala Taylorová a spol. [14]. Pozornost zaměřili na síran hořečnatý, doporučený Koopmannem [15] v kombinaci s kyselinou sírovou. Stanovení vápníku v klišovce pak ukázalo, že síranem hořečnatým v kombinaci s kyselinou sírovou lze dosáhnout stejně úspěšného odvápnění jako se síranem amonným, ná sada síranu hořečnatého se však pohybuje v rozmezí 3 – 7 %, zatímco u síranu amonného postačují 1 – 2 %.

Možností nahrazení síranu amonného jiným odvápnovacím prostředkem s cílem snížení koncentrace dusíku v technologických odpadních vodách se zabývá práce [16, 18]. Jako odvápnovací prostředek zde byl použit laktát hořečnatý vyrobený z odpadní syrovátky z mlékárenské technologie. Výsledky zkoušek jednoznačně prokázaly, že laktát hořečnatý připravený výše uvedeným postupem je z ekologického hlediska vhodným odvápnovacím prostředkem. Navíc je jeho použití nadějně, neboť je relativně levný a zlepšuje konečné jakostní znaky produktu.

Zkoušena byla i možnost použití aromatických kyselin při odvápnování [19]. Pro naftalensulfokyselinu bylo zjištěno, že proniká do klišovky velmi pomalu a odvápněnou klišovku převádí do kyselé oblasti, i když nezpůsobuje její zbotnění.

Účinnost síranu amonného, kombinovaného odvápnovacího přípravku a aromatické sulfokyseliny sledoval Dederle a spol. [18]. V práci prokázali, že nejúčinnější je kombinovaný přípravek připravený z amonných solí anorganických kyselin a organických aromatických kyselin, dále následuje aromatická sulfokyselina a až na třetím místě je síran amonný. Aromatická sulfokyselina však při samostatné aplikaci dávala nevyhovující hodnotu pH. Kombinovaný přípravek musel být dávkován postupně a v omezeném množství.

Dederle a kol. zkoušeli [19] účinek směsi složené z různých kombinací síranu hořečnatého, hydrogensíranu sodného, siřičitanu sodného, hydrogenuhličitanu sodného a octanu sodného. Nejvhodnější průběh pH byl zaznamenán u síranu hořečnatého, hydrogensíranu sodného a hydrogenuhličitanu sodného. Rychlost penetrace však nebyla dostatečná.

Amonné odvápnovací přípravky mohou být zcela nebo částečně nahrazeny oxidem uhličitým (tzv. AGA deliming) [20, 22]. Tato technologie je výhodná především z následujících důvodů [5, 23]:

- produkty vyrobené touto technologií jsou vysoké kvality
- je snadno kontrolovatelná a automatizovatelná

2.1 Bezamoniové odvápnování

Bezamoniové odvápnování holiny je jeden ze způsobů jak snížit obsah dusíkatých látek v odpadních vodách ze zpracování kůží na useň, resp. ze zpracování nečiněných koželužských odpadů. Použití amoniových přípravků je však dnes stále ještě většinovým způsobem odvápnování holiny, které významně přispívá k vysokým koncentracím dusíkatých látek v odpadních vodách. V důsledku toho se pak musí při čištění odpadních vod aplikovat extenzivní, z hlediska provozních nákladů náročné, nitrifikačně-denitrifikační způsoby biologického čištění. Nelze opomenout ani hygienicky problémové úniky amoniaku z koželužských nádob do pracovního ovzduší dílen v průběhu odvápnovacího procesu. Z těchto důvodů patří odvápnování amoniovými přípravky mezi technologické způsoby zpracování holiny mající tzv. nepříznivý environmentální dopad (environmental impact).

Cílem této kapitoly je proto kriticky zhodnotit současný stav aplikace amoniových a dosud známých bezamoniových způsobů odvápnování holiny a navrhnout prakticky dostupné a

využitelné způsoby bezamoniového odvápnování jako tzv. čistší technologie, které vylučují nebo významně omezují výše uvedené nepříznivé environmentální dopady.

Chemická podstata a účel odvápnování po vápnění jsou výstižně popsány v pracích [22 - 24]. Holina po vápnění obsahuje značné množství hydroxidu vápenatého a v důsledku toho je silně alkalicky zbotnalá. Obsah oxidu vápenatého ve štípané holině se pohybuje v rozmezí 1,0 - 1,2% na sušinu holiny. Hydroxid vápenatý je jednak vázán iontově na karboxylovou skupinu kolagenu, a to poměrně pevně vzhledem k tomu, že se jedná o dvojmocný kation, jednak je rozptýlen v mezivláknitých prostorách. Před dalším zpracováním se musí snížit alkalita holiny odstraněním hydroxidu vápenatého. Tato skutečnost má velký význam pro vlastnosti hotových produktů.

Při odvápnování se odstraňují jak volné, tak vázané alkálie. Hydroxid vápenatý obsažený v mezivláknitých prostorách je možno z holiny odstranit praním ve vodě nebo účinněji působením slabých kyselin nebo kyselých solí. K odstranění hydroxidu, který je vázán na kožní hmotu, je nutné použít kyseliny v obecném slova smyslu, jejichž disociační konstanta je vyšší než disociační konstanta karboxylových skupin přítomných v bílkovinách kožní hmoty. Obsah volně přítomných alkálií bývá větší, obvykle 2-3 mmol/g sušiny kolagenu, podíl vázaných alkálií pak menší (kolem 0,5 mmol/g sušiny kolagenu).

Účinek odvápnujících přípravků je možno posoudit na základě velikosti jejich disociační konstanty. Kolagen kůže má průměrnou disociační konstantu kyselých skupin $K = 4,8 \cdot 10^{-4}$. Zatímco odvápnující látky s disociační konstantou menší než má kolagen jsou mírná činidla, látky s vyšší disociací jsou naopak silnými odvápnujícími prostředky. Slabá činidla neutralizují holinu jen k oblasti izoelektrického bodu, ať už jsou použity v jakémkoliv množství.

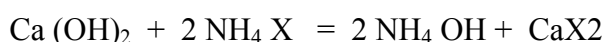
Při odvápnování musí být snižování pH holiny postupné a rovnoměrné, vedoucí k dosažení určité optimální hodnoty. Klesne-li hodnota pH v průběhu operace velmi výrazně, mohou se projevit některé potíže. Při pH nižším než 6,0 nastává dále nebezpečí kyselého zbotnání holiny. Absolutně kritickou hodnotou z tohoto hlediska je pH 4,0, kdy dochází ke značnému kyselému zbotnání. Klesne-li pH pod 5,0, a to i krátkodobě, je dosaženo izoelektrického bodu bílkovinných hydrolyzátů přítomných v holině, které jsou produktem rozkladu bílkovin při vápnění. Tyto „nečistoty“ se za daných podmínek vysráží, čímž se v holině zafixují a může tak dojít k znečištění, které se odstraňuje jen velmi obtížně.

Neutralizace při odvápnování lze obecně dosáhnout použitím kyselin nebo kyselých solí. Silně disociující anorganické kyseliny nejsou výhodné, i když mají velkou neutralizační schopnost. Příklad kyseliny chlorovodíkové v množství přesně určeném pro neutralizaci

například způsobí, že pH na povrchu holiny bude příliš nízké, zatím co ve střední vrstvě zůstane na původní vysoké hodnotě. Protože na povrchu může nastat kyselé zbotnění, zatím co uvnitř je zbotnění alkalické, budou obě vrstvy odděleny mezivrstvou, která má blízko k izoelektrickému bodu a je odbočná. Výsledkem bývá poškození fibrilární struktury. Správný odvápnovací proces musí probíhat postupně a jen po hodnoty pH, které jsou blízké izoelektrickým podmínkám. Toho se dosáhne vhodnou kombinací kyselin a solí tvořících pufrovaný systém nebo pomocí kyselých reagujících solí. Nejčastěji se proto používají amonné soli silných kyselin (sírany, chloridy).

Účelem vápnění je především maximální zbotnění, při němž se zmýdelní zbytky tuků a odstraní nižší bílkoviny. Vypráním se odstraňují látky uvolněné při vápnění. Následně se rozřezaná zbotnaná kličovka (holina) odvápnuje přebytkem zředěné kyseliny chlorovodíkové, jejíž množství dosahuje až 5% z hmotnosti suroviny. Kyselina převede podíly hydroxidu vápenatého vázaného na kolagen na rozpustné chloridy a rozloží těžko rozpustná vápenatá mýdla. Nejdůležitějším účinkem kyseliny je její vázání na kožní hmotu. Způsobuje kyselé zbotnění, při němž nastává požadované uvolnění celé struktury kolagenových vláken. Dojde takto k dokonalému rozvláknění bílkovinné hmoty na jemnou plastickou hmotu silně zbotnaných kolagenových fibril [25].

Z hlediska odvápnovacího efektu byly za ideální dosud považovány amonné soli silných kyselin, jejichž vodné roztoky vykazují slabě kyselou reakci. Mechanismus jejich účinku lze popsat obecnými rovnicemi následovně [23, 24]:



Působením amonné soli se z hydroxidu vápenatého přítomného v holině vytváří neutrální, více či méně rozpustná sůl. Schopnost vzniklého hydroxidu amonného vázat se na kolagen je velmi malá a dochází k jeho rozkladu na amoniak. V důsledku toho se pH v lázni samovolně nastaví na hodnotu kolem 8,0.

Prakticky se k odvápnování používá chlorid nebo síran amonný. Chlorid amonný dává s hydroxidem vápenatým dobře rozpustnou sůl chloridu vápenatého. Síran vápenatý je omezeně rozpustný ve vodě, ale poměrně dobře rozpustný v roztoku síranu amonného. Nejrozšířenější amonnou solí k odvápnování bývá síran amonný, který je také součástí řady komerčních odvápnovacích i mořících přípravků spolu s jinými amonnými solemi. Tyto se používají v množství 2,0 - 4,0 % na hmotnost surových kůží v závislosti na tloušťce holiny.

Odvápňování amoniiovými přípravky má nepříznivé environmentální dopady, a to na znečištění odpadních vod a pracovní ovzduší dílen.

Vyhodnocením aktualizované úrovně znečištění odpadních lázní z odvápňování s použitím amonných solí se dospělo k těmto údajům [26]:

2,6 – 3,9 kg N-NH₄⁺/t surových kůží

3,0 – 8,0 kg TKN/t surových kůží

10 – 26 kg SO₄²⁻/t surových kůží

Je zřejmé, že odvápňování s použitím amonných solí zatěžuje významně odpadní vody také sírany. Podíl odpadních vod z odvápňování na celkové produkci dusíkatých látek v odpadních vodách z koželužny je pak podle výše uvedené bilance kolem 65% v případě N-NH₄⁺ a 25 - 44% v případě TKN.

K podobným závěrům dospěl také Frendrup [27], který vyhodnotil podíl 35% TKN na celkové produkci TKN odcházející v odpadních vodách. Na doplnění lze ještě uvést, že podle komplexní materiálové bilance vyčíslil Buljan a kol. [28], že při amoniiovém odvápňování neštípané holiny odchází jen z této operace do odpadních vod 27 kg amonných solí vztaženo k 1 tuně zpracovaných surových kůží.

Pokud se týká vápněných koželužských odpadů, tyto se v průběhu dalšího zpracování sice neodvápňují amonnými solemi, nicméně toto zpracování je významným zdrojem znečištění odpadních vod dusíkatými látkami. V roce 1989 testoval VÚK Zlín [23] v bývalém závodě Svit Otrokovice celkovou produkci znečištění vznikající při vápnění a praní klihovkové štípenky hovězinové a vepřovicové zpracovávané na želatinu jakož i ruční a strojní klihovky zpracovávané na klich. Byly zjištěny následující hodnoty (vztaženo na hmotnost zpracovávaného materiálu):

- Klihovková štípenka hovězinová

N-NH₄⁺ 2,0 kg/t

N_{org} 10,2 kg/t

N_{celk} 10,2 kg/t

- Klihovková štípenka vepřovicová

N-NH₄⁺ 0,98 kg/t

N_{org} 1,7 kg/t

N_{celk} 1,8 kg/t

- Ruční a strojní klišovka

| | |
|-------------------|-----------|
| N-NH ₄ | 0,09 kg/t |
| N _{org} | 4,9 kg/t |
| N _{celk} | 4,9 kg/t |

Dá se předpokládat, že úroveň znečištění při zpracování klišovkové štípenky na párková střeva bude v hrubém přiblížení podobná. Dusíkaté znečištění koželužských odpadních vod, na němž se významně podílí operace odvápnování s amoniiovými přípravky, se převážně odstraňuje biologickým čištěním. Nutnost odstraňování dusíkatého znečištění odpadních vod je dána potřebou zamezení eutrofizace povrchové vody, do které je vypouštěno, a to stojaté či tekoucí. Eutrofizací se rozumí narůstání koncentrace biogenních prvků N a P nad rovnovážnou mez. Přísun dusíkatých a také i fosforečných živin tak porušuje přirozenou biologickou rovnováhu ve vodě a vede k intenzivnímu přírůstku zelených organismů. Dochází ke zhoršení organoleptických vlastností vody, vyšším nárokům na rozpuštěný kyslík a někdy i ke tvorbě toxických látek nepříznivě ovlivňujících vodní organizmy.

Zabránění eutrofizace recipientů koželužských odpadních vod ve vztahu k vypouštění dusíkatého znečištění zejména z operací vápnění a odvápnování se při extenzivním biologickém čištění s nitrifikací a denitrifikací zabývá řada odborníků [24, 29, 30, 31, 32]. Celý proces probíhá ve dvou krocích. Nejprve se provádí nitrifikace, tj. mikrobiologická oxidace NH₄⁺ na nitrit nebo nitrát:



Z této rovnice plyne, že na oxidaci 1g amonného dusíku je třeba 4,7g kyslíku, tedy zhruba pětinasobné množství. Jako druhý krok je pak denitrifikace za anaerobních podmínek:



Nitrát je tak redukován přes nitrit na plynný dusík, který odchází do ovzduší. Za mikrobiální oxidaci jsou zodpovědné autotrofní nitrifikační bakterie, a to nitrosomonas za oxidaci NH₄⁺ na NO₂⁻ a nitrobacter za oxidaci na NO₃⁻. Mikrobiální redukci nitrátů až na plynný dusík pak uskutečňují heterotrofní denitrifikační bakterie.

Proces nitrifikace při biologickém čištění je provozně náročný s ohledem na spotřebu kyslíku dodávaného aerací, udržování optimálního pH kolem 8,0, dostupnost anorganického uhlíku (k oxidaci 1 mg NH₄⁺ musí být dostupných 7,3 mg uhličitanu) a objem nádrží se zřetelem k potřebným dobám zdržení v čistírenských nádržích. Proces denitrifikace jako anoxické respirace je pak náročný na dodržení podmínky nepřítomnosti rozpuštěného kyslíku,

dostupnosti dusičnanů jako zdroje kyslíku a organicky vázaného uhlíku jako substrátu pro využívání kyslíku denitrifikačními bakteriemi.

Nitrifikačně-denitrifikační způsob odstraňování dusíkatých látek z odpadních vod je po všech stránkách náročným koncovým řešením. Hledají se proto způsoby provozně jednoduššího řešení přímo u zdroje těchto látek, tj. v „čistších“ výrobně-technologických procesech. Řešení celého problému je kromě toho ovlivněno podmínkami legislativně stanovených přípustných koncentrací dusíkatých látek vypouštěných v odpadních vodách do vod povrchových a zpoplatněním vypouštěného zbytkového znečištění.

Platná česká legislativní norma [33] stanovuje pro koželužny vyrábějící chromočiněné usně tyto maximálně přípustné koncentrace dusíkatých látek vypouštěné do povrchových vod:

| | |
|----------------|----------|
| $N-NH_4^+$ | 80 mg/l |
| $N-NH_4^+(Z)$ | 150 mg/l |
| N_{anorg} | 100 mg/l |
| $N_{anorg}(Z)$ | 175 mg/l |

Hodnota (Z) platí pro období, ve kterém je teplota odpadní vody na odtoku z biologického stupně nižší než 12°C. Legislativně jsou stanoveny maximálně přípustné koncentrace i pro závody zpracovávající nečinné koželužské odpady označené jako závody na výrobu želatiny a klihu:

| | |
|------------|---------|
| $N-NH_4^+$ | 10 mg/l |
| N_{celk} | 30 mg/l |

V případě, že koželužské odpadní vody nebo odpadní vody ze zpracování nečinných odpadů jsou vypouštěny do veřejné kanalizace a čištěny ve společné biologické čistírně, platí pro ně maximálně přípustné koncentrace stanovené pro městské odpadní vody:

| | |
|------------|--|
| $N-NH_4^+$ | 15 mg/l (platí jen pro kapacitu ČOV 2000-10000 ekv.obyvateľ) |
| N_{celk} | 15 mg/l (platí jen pro kapacitu ČOV 10000-100000 ekv.obyvateľ) |

Ekvivalentní obyvatel se vyznačuje produkcí znečištění 60 g BSK₅ za den. Místně příslušný vodohospodářský úřad může stanovit i nižší maximálně přípustné hodnoty, a to zejména tehdy, nejsou-li plněny imisní standardy ukazatelů přípustného znečištění povrchových vod. Podle nařízení [33] se to týká těchto standardů:

| | |
|--------------------------------|-----------|
| N-NH ₄ ⁺ | 0,5 mg/l |
| N-NO ₂ | 0,05 mg/l |
| N-NO ₃ ⁻ | 7 mg/l |
| N _{org} | 2,25 mg/l |

Vodní zákon [34] stanovuje limity zpoplatnění za znečištění vypouštěné do povrchových vod. V případě dusíkatých látek jsou limity stanoveny takto:

| | | | |
|--------------------------------|----------|--------------|---------|
| N-NH ₄ ⁺ | 40 Kč/kg | 15000 kg/rok | 15 mg/l |
| N _{anorg} | 30 Kč/kg | 20000 kg/rok | 20 mg/l |

Dopadů amoniového odvěpňování holiny při výrobě usní se týká také limit pro rozpuštěné anorganické soli (RAS):

| | | | |
|-----|-----------|--------------|-----------|
| RAS | 0,5 Kč/kg | 20000 kg/rok | 1200 mg/l |
|-----|-----------|--------------|-----------|

Platné hygienické předpisy [35] stanovují nejvýše přípustné koncentrace škodlivin v pracovním ovzduší. Pro amoniak je stanovena nejvyšší přípustná koncentrace 20 mg/m³, mezní pak 40 mg/m³. Při používání amonických solí k odvěpňování reaguje NH₄⁺ v alkalickém prostředí za vzniku plynného NH₃. V koželužnách bývají riziku vystaveni např. pracovníci obsluhy odvěpňovacích sudů. Údaje o reálně naměřených koncentracích amoniaku v českých koželužnách nejsou dostupné. Zveřejněny však byly koncentrace amoniaku v pracovním ovzduší švédské koželužny Elmo Calf AB, a to 27,5-32,8 mg NH₃/m³ [36].

Bezamoniové odvěpňování patří do kategorie nejlepších dostupných technik (dále jen BAT – best available technique) umožňujících mj. snížit nepříznivý environmentální dopad amoniového odvěpňování. Česká republika jako členský stát EU je při tom zavázána k zavádění BAT ve všech oborech průmyslové činnosti. Tyto techniky jsou založeny na účinném využívání surovin a energií, optimálním využívání chemikálií v procesu výroby, regeneraci a recyklaci odpadních látek a náhradě škodlivých látek ve výrobním procesu. V případě koželužen jde především o spotřebu vody a energie, účinné využívání a náhradu potenciálně škodlivých látek a snížení množství odpadů v rámci výrobního procesu s možností jejich zpětného využití.

Na základě směrnice Rady EU 96/61 EC o integrované prevenci a omezování znečištění (IPPC) byly pro jednotlivé obory vypracovány referenční dokumenty (BREF) hodnotící

současný stav techniky a technologie v daném oboru a doporučující nejlepší dostupné techniky pro integrovanou prevenci a omezování znečištění. Dokument BREF byl také vypracován pro koželužský průmysl [36]. Pokud se týká odvápnování, BREF přímo konkretizuje nejvhodnější BAT, a to částečnou nebo úplnou náhradu amonných solí slabými kyselinami nebo oxidem uhličitým.

Kromě těchto doporučení je v odborné literatuře zaznamenáno použití řady chemikálií a bezamoniových přípravků k odvápnování. Lze je rozdělit zhruba do těchto skupin: anorganické kyseliny a soli, organické kyseliny a jejich sloučeniny a oxid uhličitý. Požadavky na vlastnosti odvápnovacího přípravku a provozně-technologické podmínky odvápnování specifikují např. Germann a Eberle [30].

- Odvápnovací kapacita vyjádřená jako množství odvápnovadla v gramech k neutralizaci 1 g vápna, např. silné anorganické kyseliny 1,3-1,5 g, organické mono- a dikarbonové kyseliny 1,5-1,8 g, amonné soli 1,8-2,2 g.
- Pufrovací kapacita odvápnovadla v rozmezí pH 8,5-10,5.
- Rozpustnost vápenaté soli: čím rozpustnější je vápenatá sůl, tím snadněji je odstranitelná z fibrilární struktury.

Při bezamoniovém odvápnování je třeba respektovat podobné provozně-technologické podmínky jako při amoniiovém odvápnování:

- Teplota 25-35°C

Při nižších teplotách probíhá odvápnování pomaleji, při vyšších teplotách se rozpustnost vápna snižuje a vzniká riziko vápenných skvrn na povrchu materiálu.

- Doba odvápnování

U štípané holiny obvykle postačí 30-60 min. dle účinnosti odvápnovadla. U neštípané je třeba dobu prodloužit, neboť jinak zůstane střední vrstva neodvápněná. K tomu dochází zejména v tzv. delších lázních (100% vody na hmotnost holiny a více) s ohledem na kvadratický průběh difuze v závislosti na tloušťce. Tak např. k odvápnování holiny o tloušťce 6 mm oproti tloušťce 3 mm nepostačí dvojnásobná doba, nýbrž zpravidla čtyřnásobná. Čím však je lázeň kratší (nízké Na), tím rychleji odvápnování probíhá.

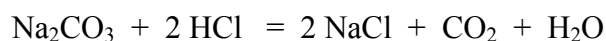
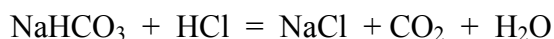
V kritické rešerši postupů bezamoniového odvápnování popsaných v odborné literatuře do r. 1990, kterou zpracoval Kořenek a kol. [23, 24] se uvádí použití kyseliny borité a chlorovodíkové k odvápnování holiny. Významnější zkušenosti s aplikací kyseliny borité však nejsou.

Známý je způsob odvápnování holiny pomocí kyseliny chlorovodíkové [23, 24], který by zřejmě bylo možno aplikovat i na použití libovolné jiné kyseliny, která dává rozpustnou vápenatou sůl. Použití kyseliny solné je však spojeno s obavou, že v průběhu operace bude docházet k prudkým poklesům pH pod kritickou hranici 6,0. Těmto nepříznivým projevům se však zabraňuje použitím NaHCO_3 , který vykazuje pufrční účinky vůči silným kyselinám uvolňujícím oxid uhličitý z NaHCO_3 . Oxid uhličitý se rozpouští v lázni nebo vytěká do okolí. Navržen byl např. postup, kdy do sudu s holinou se 100% vody na holinovou hmotnost se přidá 1% NaHCO_3 a nechá se za pohybu 10 min. působit. V té době se pH lázně zvýší na 9,4. Po té se začíná postupně přidávat koncentrovaná kyselina solná zředěná 1:5. Za těchto podmínek neklesne hodnota pH lázně bezprostředně po přidavku kyseliny solné pod pH 6,0. Po ustavení určité rovnováhy se pH lázně pohybuje v rozmezí 7,0-8,0, při čemž se stále mírně zvyšuje. Získaná holina je odboťná, při kontrole řezu fenolftaleinem není pozorováno růžové zbarvení a je možno tuto holinu dále běžným způsobem zpracovávat. Odvápnování holiny kyselinou chlorovodíkovou je zavedeno při výrobě párkových střev ze štípenkové klišovky [25].

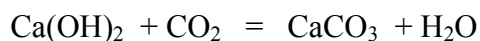
Kořenek a kol. [24] se pak tímto postupem zabývali blíže, ale označili ho jako postup odvápnování s NaHCO_3 a kyselinou solnou. Provedli také praktické zkoušky tohoto odvápnování. Rozpuštěním NaHCO_3 v daném poměru vznikne roztok o slabě alkalickém pH. NaHCO_3 nelze v pravém slova smyslu označit za kyselý, protože ve vztahu k silným alkáliím vystupuje jako neutralizující kyselina. Hydroxid vápenatý přecházející do roztoku z holiny reaguje při odvápnování s NaHCO_3 podle rovnice:



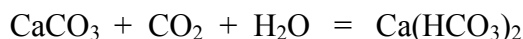
Vzniká nerozpustný uhličitan vápenatý a dále uhličitan sodný, který svou alkalitou způsobuje, že pH lázně se zvyšuje. Nerozpustný uhličitan vápenatý, který vzniká velmi rychle na začátku reakce v povrchové vrstvě holiny, znesnadňuje další průběh reakce a výrazně ji zpomaluje. Proto se po cca 10 min. přidává do lázně první podíl kyseliny solné. Uhličitan i hydrogenuhličitan mají pufrční schopnosti vůči silným kyselinám, neboť právě tyto kyseliny z nich uvolňují oxid uhličitý:



Uvolněný oxid uhličitý se z části rozpouští ve vodě, převážně však uniká do okolní atmosféry. Ke zvýšení podílu rozpuštěného oxidu uhličitého v lázni je nutno přidávat kyselinu pozvolna, čímž nedojde k prudkému poklesu pH lázně a ani k bouřlivému uvolnění oxidu z lázně. Oxid uhličitý rozpuštěný v lázni může pak reagovat s hydroxidem vápenatým z holiny:



Pokud je lázeň dostatečně nasycená oxidem uhličitým, může dále probíhat reakce, kterou se nerozpustný uhličitan vápenatý převede na rozpustnější hydrogenuhličitan vápenatý:



Probíhá také reakce NaHCO_3 s hydroxidem vápenatým, i když množství NaHCO_3 v lázni se reakcí s kyselinou dále snižuje. Výsledkem všech těchto reakcí je, že po prudkém poklesu pH lázně bezprostředně po přidavku kyseliny dochází postupně ke zvyšování podílu hydrogenuhličitanu vápenatého.

Dalším přidavkem kyseliny po určité době se uhličitan i hydrogenuhličitan vápenatý převedou na chlorid a znovu dojde k uvolnění oxidu uhličitého, který opět reaguje popsánými způsoby. Stejný průběh reakcí nastává při každém dalším přidavku kyseliny. Teoreticky bychom tímto postupem mohli dospět do stadia, kdy použitý NaHCO_3 i hydroxid vápenatý z holiny je právě kvantitativně zneutralizován, holina je zbavena hydroxidu vápenatého a lázeň obsahuje pouze NaCl a CaCl_2 . Na základě výsledků analýzy používané holiny by k dosažení tohoto extrémního stavu bylo nutno použít až 2,5% kyseliny solné na holinovou hmotnost. Na úplnou neutralizaci hydroxidu vápenatého přítomného v holině by připadlo asi 1,25% kyseliny solné, dalších 1,25% připadá na reakci s NaHCO_3 .

Výsledky provedených experimentů ukázaly, že zvyšováním množství použité kyseliny postupně přechází odvápnovací systém $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl}$ v podstatě na prosté odvápnování samotnou kyselinou chlorovodíkovou. Použití NaHCO_3 v počáteční fázi celého postupu umožňuje snížit alkalitu povrchové vrstvy holiny bez nepříznivých náhlých změn pH. Dále umožňuje v kombinaci s postupným dávkováním kyseliny pozvolné snížení úrovně pH

odvápňovací lázně. Odstranění vápenatých iontů z holiny a jejich převedení je však umožněno až působením samotné kyseliny chlorovodíkové.

V případě provedených experimentů nebylo dosaženo dostatečného odvápnění, a to i přesto, že nebyl dodržen požadavek optimálního pH (pokleslo až pod hodnotu 4,0) a celková doba odvápnění byla delší než dvě hodiny. Podle očekávání při přidavku kyseliny v závěrečné fázi experimentu docházelo v lázni k vysrážení bílkovin, které s postupným zvyšováním pH se opět rozpouštěly. Požadovaného odvápnění by bylo možno dosáhnout jen určitým dalším navýšením spotřeby kyseliny a neúnosným prodlužováním celého procesu. Uplatnění takových postupů v provozní praxi se proto zdá být nevhodné.

Z provedené rešerše dále vyplývá [23, 24], že k odvápňování byly samostatně testovány některé bezamonné soli, jako např. NaHSO_4 , Na_2SO_3 a NaHCO_3 , případně kombinace těchto solí. Praktické provedení odvápňování s NaHCO_3 je při tomto způsobu stejné jako při použití síranu amonného včetně dávky stejného hmotnostního množství. Získané výsledky ukázaly, že vzhled takto odvápňovaných holin odpovídá standardnímu postupu a také výsledky fyzikálních zkoušek usní byly obdobné. Holina odvápňovaná NaHCO_3 údajně nečiní žádné potíže při následujících operacích.

Síran amonný lze při odvápňování nahradit síranem hořečnatým, popř. chloridem hořečnatým buď samotným, nebo v kombinaci s kyselinami. Navrhuje se použití 5,8-7,0 % $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a 0,7 % HCl , resp. 0,5 % H_2SO_4 , která se přidává v 2-3 podílech po 30 minutách od začátku operace. Při odvápňování totiž vzniká v holině chemickou reakcí kromě CaSO_4 také sraženina $\text{Mg}(\text{OH})_2$, který se anorganickou kyselinou převede na rozpustnou sůl. Výsledné pH lázně se pohybuje okolo 8,5. Aby se hydroxid hořečnatý odstranil z holiny, je nutno dále přidat 0,5 % H_2SO_4 nebo ekvivalentní množství jiné kyseliny do piklovací lázně.

Podle jiných zkušeností se však při odvápňování se síranem hořečnatým došlo k odlišným výsledkům. Zjistilo se, že odvápňování se síranem hořečnatým trvá na požadované pH déle, a to až 2 hodiny. Při tom se pak dosáhne dokonalého odvápnění a opadnutí holiny, jako tomu je při použití síranu amonného.

Použití přípravků na bázi těchto kyselin k odvápňování je nově jedním ze dvou základních doporučení čistších technologií k záměně za amoniové odvápňování [14]. V kritické rešerši odborné literatury se na tento způsob odvápňování zaměřili Kořenek a kol. [23, 24]. Jako odvápňovací prostředky jsou již dlouho známé kyseliny mléčná, citrónová a adipová. Bylo zjištěno, že tyto kyseliny mají pufrční účinek při pH 4-6, tedy při poměrně nízkých hodnotách. Při praktickém použití těchto kyselin se doporučuje jejich dávkování po částech, aby se předešlo nadměrnému poklesu pH. V případě kyseliny mléčné při celkovém množství

4 % na hmotnost holiny a kyseliny citrónové při celkovém množství 2,2 % docházelo i při dávkování v pěti podílech ke kyselému zbotnání. U všech sledovaných kyselin postupovalo odvápnování i přes nízkou hodnotu pH lázně jen velmi pomalu. Slabé botnání holiny brání totiž rychlé penetraci organických kyselin. Konečné pH lázně při použití těchto kyselin je obecně velmi nízké (pohybuje se v oblasti 4,0-5,0), z čehož plynou problémy s uvolňováním sulfanu do okolí i kyselým zbotnáním holiny. Dochází se k závěru, že tyto slabé organické kyseliny při samostatném použití nemohou splnit požadavky na moderní bezamoniový odvápnovací prostředek.

Se zajímavým řešením přišel Kolomazník a kol. [43]. Navrhli aplikaci mléčnanu hořečnatého jako kombinaci předností odvápnování kyselinou mléčnou (rozpuštěné vápenaté soli) a hořečnatou solí (zlepšení kvality líce usní). Výsledné pH odvápnovací lázně s mléčnanem hořečnatým je kolem 10,0. Obvyklou kontrolu odvápnění holiny na řezu fenolftaleinem je třeba zaměnit za použití thymolftaleinu s barevným přechodem v rozmezí pH 9,3-10,5. Na základě provozních zkoušek navrhli postup odvápnování holiny o tloušťce 2,2-2,4 mm se 100 % lázně 37°C a 3 % mléčnanu hořečnatého (vztaženo na holinovou hmotnost), pohyb 30 min při 16 ot/min, pH lázně po skončení operace 9,7. Autoři současně vyřešili i technologii přípravy mléčnanu založenou na přidavku $MgCO_3$ do syrovátky během její fermentace při výrobě sýrů. $MgCO_3$ katalyzuje konverzi laktózy na kyselinu mléčnou. Roztok se pak zahustí, suší a zpráškuje.

Při řešení problému bezamoniového odvápnování bylo použito také esterů karboxylových kyselin [23, 24]. Tyto estery se v alkalickém prostředí hydrolyticky štěpí za vzniku slabé kyseliny s odvápnujícím účinkem. Průběh hydrolyzy je určován hodnotou pH, teplotou a koncentrací. Ne každý organický ester je z hlediska odvápnování vhodný, a to zejména pokud se týká hodnoty pH odvápnovací lázně. Pomocí vybraných speciálních, blíže však nedefinovaných cyklických organických esterů se podařilo stabilizovat hodnotu pH odvápnovací lázně okolo 8,0 prakticky po celou dobu odvápnování a eliminovat tak nebezpečí kyselého zbotnání. Předávkování tímto esterem není prakticky možné, protože hydrolyza se téměř zastaví v okamžiku, kdy je dosaženo pH 8,0 jak v lázni, tak i v řezu holiny.

Zkoušena byla i možnost použití aromatických kyselin k odvápnování. Pro β -naftalensulfokyselinu bylo zjištěno, že proniká do holiny velmi pomalu a odvápněnou holinu převádí do kyselé oblasti, i když nezpůsobuje její zbotnání. Doporučuje se proto aromatické kyseliny použít pouze v kombinaci s pufrujícími solemi (nejčastěji se solemi amonnými).

Bezamoniové přípravky na bázi organických kyselin karboxylových, aromatických a jejich směsí má patentované řada firem vyrábějících komerční chemické přípravky pro koželužský průmysl. Největší nabídku má firma BASF [37, 38, 39]. Dříve vyráběly tyto typy přípravků v úzkém sortimentu také firmy Henkel, Röhm a Benckiser. V České republice vyráběla firma Spolchemie přípravek Dirinal NSK. Šlo o technický produkt, jehož účinnou složkou byla β -naftalensulfonová kyselina. Nevýhodou tohoto přípravku byl obsah kyseliny sírové ze sulfonace naftalenu.

Bezamonné přípravky BASF jsou prodejně poměrně stále úspěšné:

Decaltal A

Směs slabých organických a anorganických kyselin v 10% roztoku o pH 2,5 s hydrotropními účinky. Doporučuje se použití 0,5-3,0 % na hmotnost holiny podle její tloušťky.

Decaltal ES

Směs esterů karboxylových kyselin v 10% roztoku. Dávkuje se v množství 1,5-2,0 % na hmotnost holiny podle její tloušťky

Decaltal N

Směs kyselých solí polybazických aromatických kyselin s příměsí amonné soli. Vhodný zejména k čištění vápenných skvrn a použitelný i při piklování. Nejedná se o čistě bezamoniový přípravek.

Decaltal R

Směs aromatických a anorganických kyselin s amonnou solí. Nejedná se o čistě bezamoniový přípravek. Vhodný zejména k odvápnování holiny větší tloušťky.

Kořenek a kol. [23, 24] se zajímali také o bezamoniové přípravky jiných firem. Firma Henkel nabízela odvápnovací přípravek Dirinal DP, což je směs technických nízkomolekulárních organických kyselin. Dalšími bezamoniovými přípravky této firmy jsou Rectil EKP, Coratyl A a Rectil A. Firma Röhm vyráběla bezamoniový přípravek Dermascal RB a Dermascal ASB který je směsí organických a anorganických kyselin. Firma Benckiser

vyráběla přípravky Urgon B a Urgon C II na bázi kyseliny citronové. Urgon B rychle proniká holinou a dává dobře rozpustné vápenaté soli, holina je čistě bílá. Používá se 1-2 % přípravku na holinovou hmotnost, přičemž se toto množství dávkuje ve 2-3 podílech ředěných ve vodě. Urgon C II umožňuje velmi rychlé odvápnění, je výhodný pro těžké kůže

Po výběru přípravků provedl Kořenek a kol. [23, 24] rozsáhlé laboratorní a čtvrtprovozní zkoušky bezamoniového odvápnění s použitím komerčních bezamoniových přípravků a vybraných neamoniových chemikálií v porovnání s odvápněním síranem amonným. Použita byla štípaná hovězinová holina o tloušťce cca 3,5 mm. Při všech odvápněvacích postupech byly použity stejné objemy lázně (100 % na hmotnost holiny) a doby pohybu 40 min v laboratorní valše. Odvápněvací přípravek se přidával v případě komerčních přípravků v množství doporučeném výrobcem, u ostatních odvápněvacích chemikálií v množství chemicky ekvivalentním 1,5 % síranu amonného. Sledováno bylo mj. pH na řezu holiny a v lázni, koncentrace N-NH_4^+ v lázni po skončení odvápnění a úbytek oxidu vápenatého v % sušiny na holinu při obsahu oxidu vápenatého v neodvápněné holině 1,0-1,2 % sušiny. Ze srovnání účinku odvápněvacích přípravků vyplynulo:

- Odvápněvací účinek hodnocený na základě úbytku obsahu oxidu vápenatého v holině srovnatelný s běžně používaným síranem amonným vykazuje řada testovaných přípravků. Výrazný je zejména odvápněvací účinek slabých organických kyselin (octová, mléčná, citronová), který je více jak dvojnásobný než u síranu amonného (úbytek oxidu vápenatého 0,42-0,48 % oproti 0,20 %). Výrazný je i odvápněvací účinek Dirinalu NSK, a to úbytek oxidu vápenatého 0,35 %. Z komerčních odvápněvacích přípravků vykazují vyšší odvápněvací účinek než síran amonný jen Decaltal A, Dermascal ASB a Urgon B (na bázi kyseliny citronové), částečně má účinek srovnatelný přípravek Rectil A, Dermascal RB a Urgon C II, řada přípravků však má i účinek nižší (Decaltal ES, Dirinal DP).
- Hodnoty pH řezu holiny a lázně při použití většiny komerčních přípravků jsou srovnatelné s hodnotami pro síran amonný (8,0-8,6 na řezu holiny, 7,1-8,8 v lázni). Je možno tedy tyto přípravky použít k přímé náhradě síranu amonného bez dalších zásahů do technologického postupu. Přípravky Dirinal DP, Urgon B, Dirinal NSK a kyselina octová dávají holinu s poměrně nízkým pH na řezu v rozmezí 5,0-7,0, což je nevýhodné z hlediska následného moření

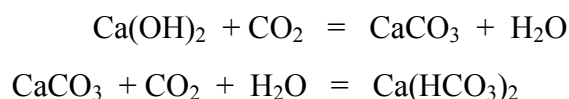
- Koncentrace amoniakálního dusíku v odpadní lázni z odvápnování dosahuje u bezamoniových odvápnovacích prostředků maximálně 40 mg/l v porovnání s hodnotami kolem 2000 mg/l při odvápnování se síranem amonným. Tento amoniakální dusík je z části přítomen již v použité technologické vodě a z části se uvolňuje při rozkladu kožní hmoty. Řádově vyšší koncentrace amoniakálního dusíku svědčí o přítomnosti NH_4^+ iontů v přípravku (Dermascal RB, Dermascal ASB, Urgan B, Urgan C II), i když jsou výrobcem deklarované jako bezamoniové. Při výběru vhodného bezamoniového přípravku je třeba proto ověřit, zda nabízený přípravek nemá ve skutečnosti jen snížený obsah amoniiových iontů (např. Dermascal RB).

Kořenek a kol. [23, 24] pak pokračovali v dalším ověřování bezamoniového odvápnování s použitím Decaltalu A, který vybrali jako nejvhodnější ze zkoušených komerčních přípravků tohoto typu. V bývalém závodě Svit Otrokovice provedli poměrně rozsáhlé provozní zkoušky odvápnování hovězin a vepřovic. Získané poznatky byly tyto:

- K odvápnování neštípané hovězinové holiny je vhodný postup se 100-120 % lázně 36-38°C, celková dávka Decaltalu A 2,5 % rozdělená do dvou dávek k zabránění prudkému snížení pH, pohyb 80 minut.
- K odvápnování štípané hovězinové holiny do tloušťky 2,2 mm je vhodný postup se 100-120 % lázně 36-38°C, Decaltal A 1,5-1,7 %, pohyb 25-30 min., pak moření.
- K odvápnování štípané vepřovicové holiny je vhodný postup se 120-150 % lázně 36-38°C, odtučňovací přípravek 0,4 %, Decaltal 1,3 %, pohyb 20 minut.
- V průměru se dosahuje 95 % snížení N-NH_4^+ v odpadních lázních bez nutnosti provádět zásah do organizace výroby nebo technického vybavení. V úvahu je třeba vzít vyšší provozní náklady související s relativně vysokou cenou Decaltalu A.

Ludvík [35, 48] vyhodnocoval znečištění odpadních lázní z odvápnování a moření. Ze série měření vyhodnotil snížení úrovně znečištění N-NH_4^+ produkovaného odpadními lázněmi z odvápnování a moření z 2,69 kg/t surových kůží při aplikaci amoniiového odvápnování na 0,07 kg/t surových kůží při aplikaci bezamoniového odvápnování s použitím přípravku Decaltal A.

Z kritické literární rešerše provedené Kořenkem a kol [23, 24] vyplynulo, že odvápnování oxidem uhličitým je také perspektivním způsobem bezamoniového odvápnování. Bylo zjištěno, že obsahuje-li odvápnovací lázeň pouze malé množství rozpuštěného oxidu uhličitého, jeho reakcí s hydroxidem vápenatým vzniká nerozpustný uhličitan vápenatý. Pokud je však lázeň přesycena oxidem uhličitým, je konečným produktem neutralizace hydrogenuhličitan vápenatý, který je ve vodě rozpustný. Celý proces odvápnování pak lze popsat rovnicemi:



pH lázně se za těchto podmínek pohybuje okolo 6,5-7,0, přičemž minimální možné pH je kolem 5,5. Nemůže tedy dojít k obávanému kyselému zbotnutí holiny. Výhodná je i ta skutečnost, že při zavádění oxidu uhličitého ve formě plynu se pH lázně mění současně v celém objemu a bez jakýchkoliv náhlých změn v čase. Z počátku se oxid uhličitý jako plyn zaváděl děrovanou trubkou do nádoby, po případě jako suchý led přímo do lázně. Odvápnování za těchto podmínek však probíhalo přes celou noc. Technologicky využitelný postup odvápnování plynným oxidem uhličitým byl v 80. letech vyvinut švédskou firmou AGA a byl označován jako AGA Deliming. Oxid uhličitý je rozváděn z tlakového zásobníku do jednotlivých sudů, kde se mísí se vzduchem a při otáčení sudu je pohlčován lázní. Doporučuje se např. postup 80 - 100 % lázně se spotřebou oxidu uhličitého 1,5 % na hmotnost štípané holiny během 90 minut. Celý postup včetně spotřeby oxidu uhličitého a doby trvání operace je však pro dokonalé odvápnění značně závislý na tloušťce holiny.

Odvápnováním oxidem uhličitým se v 90. letech důkladně zabývali Munz a Toifl [29]. Vycházeli z jeho základních fyzikálních vlastností, např. z objemové hmotnosti 1,98, je 1,5x těžší než vzduch, při tlaku 56,5 at je zkapalnitelný s měrnou hmotností kapaliny 0,766. Při poklesu tlaku dochází k intenzivnímu vypařování plynného oxidu uhličitého, přičemž se výparným „teplem“ kapalný podíl ochlazuje na -80°C za vzniku tuhé kyseliny uhličité s měrnou hmotností 1,53 g cm⁻³. Protože oxid uhličitý je těžší než vzduch, vytlačuje vzdušný kyslík a při nadýchání se absorbuje v krvi. Neškodné je pro člověka nadýchání vzduchu s obsahem do 2,5 % oxidu uhličitého během hodiny. Vzduch s obsahem 4-5 % oxidu uhličitého však již při dalším nadýchání vede k bezvědomí člověka. Obsah 8 % oxidu uhličitého ve vzduchu může být již pro člověka smrtelný. Při reakci s vápenou alkalitou během odvápnování rozpouští oxid uhličitý pouze uhličitan vápenatý na kyselý uhličitan,

který je ve vodě dobře rozpustný (1086 mg/l) na rozdíl od normálního uhličitanu (14 mg/l). Na základě vlastních zkoušek doporučují postup s 80-100 % lázni, plynný oxid uhličitý přivádět dutou osou do sudu za atmosférického tlaku. Ze sledování průběhu pH během přivádění oxidu uhličitého vyplynulo, že v prvních 10 minutách dochází ke značnému poklesu alkality, při dosažení pH kolem 8,5 nastává krátkodobá stabilizace v důsledku ustavení rovnováhy hydroxid/kyselý uhličitan. Pak snižování pH pokračuje zhruba do neutrálního bodu. Celý proces je silně závislý na tloušťce holiny. V případě odvápnování štípané holiny standardní tloušťky je proces časově srovnatelný s postupem za použití amoniových přípravků. Přednosti navrženého způsobu odvápnování hodnotí autoři takto:

- Významné je snížení znečištění odpadních vod vedoucí ke snížení nákladů na koncové jejich čištění.
- Provoz se zbavuje manipulace s pytlí a sudy s chemikáliemi, jako tomu je při amoniovém odvápnování. Zařízení na dodávku a rozvod oxidu uhličitého je stabilní, snadno kontrolovatelné a automatizovatelné.
- Co do provozních nákladů vlastní operace je odvápnování oxidem uhličitým srovnatelné s amoniovým.

Na práci Munze a Toifla [29] navázali Ludvík a kol. [40]. Prováděli poloprovozní zkoušky odvápnování holiny vyštípané pro zpracování na usně jednak do tloušťky 1,4 mm, jednak do tloušťky 2,0 mm. Oxid uhličitý se pak dával v množství 1,0-1,5 % na hmotnost holiny. Množství plynu přiváděného do sudu se během operace měnilo při změně dávkovacího tlaku. Největší množství plynu se dodávalo v úvodní fázi. Po poklesu pH lázně pod 7,0 bylo toto množství sníženo tak, aby se udržovalo zhruba konstantní pH lázně. Přibližně 15 min před ukončením operace byl přívod plynu zastaven. Proces neutralizace pak pokračoval dále využíváním nespotebovaného oxidu uhličitého nahromaděného ve volném prostoru sudu. pH lázně se vždy poměrně rychle snižovalo na hodnotu kolem 6,5 a udržovalo se až do konce operace. Zjistilo se, že v průběhu odvápnování dochází především ke snížení alkality (konečné pH na řezu holiny 7,5 - 8,0), zatím co snížení obsahu oxidu vápenatého v holině je velmi omezené. Jeho odstranění na úroveň obvyklou při amoniovém odvápnování se dosahovalo až při piklování, které bylo nutno prodloužit až dvojnásobně, a to zhruba na 120 min, jakož i zvýšit množství piklovací kyseliny sírové zředěné 1:10 z obvyklých 0,5 % na 0,7 % z hmotnosti holiny. V hotových usních pak již byl obsah popele na úrovni běžné jako při amoniovém odvápnování.

Munz a Toifl [41] se zabývali také vývojem postupu odvápnování neštípané holiny s oxidem uhličitým. Z jejich vývojových prací a provozních zkoušek vyplynulo toto:

- Podle potřeby je vhodné zahájit odvápnování oprané holiny s přídavkem 0,2 % síranu amonného na hmotnost holiny, a to v krátké lázni 30 % po dobu 30 min. Lázeň pak prodloužit na 100 % a začít přivádět oxid uhličitý.
- Přídavek 0,2 % síranu amonného na začátku odvápnování lze zaměnit stejným množstvím polyfunkční karboxylové kyseliny o průměrné molekulové hmotnosti 900.

Rovněž Hermann a Hummel [32] se snažili řešit problém odvápnování holiny větších tloušťek s oxidem uhličitým. Doporučují zahájit odvápnování holiny o tloušťce 4,5-5,0 mm s přídavkem 0,25 % síranu amonného na hmotnost holiny. Stejným problémem se zabývali také v australském výzkumném ústavu CSIRO [42]. Sledovali vliv otáček sudu na spotřebu oxidu uhličitého v lázni a doporučili pohyb sudu 6 ot/min při odvápnování holiny větších tloušťek. Na základě zkušeností z evropských koželužen doporučuje Frendrup [27] rovněž přídavek 0,1-0,2 % H_2O_2 ještě před zahájením odvápnování a pak malý přídavek síranu amonného s případnou záměnou přípravkem na bázi organických kyselin. Firma BASF [38] také doporučuje aplikaci svých přípravků řady Decaltal při odvápnování neštípané holiny s oxidem uhličitým.

Pro odvápnování oxidem uhličitým, jako reálně využitelnou technologii typu „best available technique“ (BAT), se doporučuje použít oxid uhličitý v množství 1,0-1,2 % na hmotnost holiny. Při odvápnování neštípané holiny se přípouští zahájit proces s menší dávkou amonné soli nebo organické kyseliny či přípravku na její bázi. Způsob dávkování oxidu uhličitého závisí na typu nádoby. Tak např. do sudu lze oxid uhličitý přivádět dutou osou, do mixeru přímo přívodní trubkou, do jam či hašplí děrovanou trubkou. Odvápnování s oxidem uhličitým probíhá rychleji při teplotě lázně 32-35 °C. Velkou výhodou je potřeba jen velmi omezené kontroly, neboť nehrozí překyselení. Na konci operace bývá obvykle pH 6,7-6,9. Nutná je však oxidace siričků s H_2O_2 na začátku operace k zabránění úniku sulfanu do pracovního ovzduší. Zavedení oxidu uhličitého k odvápnování vyžaduje vybavit dílnu tlakovým zásobníkem, difuzérem a ohřivačem. Z hlediska provozních nákladů je odvápnování oxidem uhličitým srovnatelné s amoniovým odvápnováním, někdy bývají náklady mírně vyšší. Levnější je však každopádně než při použití organických kyselin či přípravků na jejich

bázi. Je možno počítat s tímto snížením dusíkatého znečištění odpadních lázní z odvápňování a moření:

- N-NH_4^+
amonné soli 4,1 kg/t surových kůží
 CO_2 0,1 - 0,2 kg/t surových kůží

TKN

- amonné soli 5,0 kg/t surových kůží
 CO_2 1,5 kg/t surových kůží

Frendrup [27] vyhodnotil údaje ze skandinávských koželužen o znečištění odpadních lázní z odvápňování a moření takto:

- 2% síranu amonného 4,5 kg N-NH_4^+ /t surových kůží
- 1% CO_2 s malým přídatkem síranu 1,1 - 1,2 kg N-NH_4^+ /t surových kůží
- 1,0 - 1,5% CO_2 0,2 kg N-NH_4^+ /t surových kůží

Ludvík [48, 49] shrnul další dostupné informace o úrovni dusíkatého znečištění odpadních lázní z odvápňování a moření a uvedl tyto hodnoty:

0,2 - 0,4 kg N-NH_4^+ /t surových kůží

0,6 - 1,5 kg TKN/t surových kůží

Podle studie [31] se při použití oxidu uhličitého docílí snížení celkového dusíku o 20-30 % a BSK5 o 30-50 % v odpadních vodách z úseku činění. Úplná náhrada je možná, avšak probíhá pomalu u klišovky vyšší tloušťky [41, 42]. V práci [27] se jako odvápňovací prostředek použil oxid uhličitý v kombinaci s polykarboxylovými kyselinami nebo amoniiovými solemi. Studie potvrdila možnost použití uvedených kombinací při odvápňování.

Autoři v pracích [27, 28] zkoumali průběh pracího procesu v závislosti na jeho uspořádání, které ve zpracovatelském průmyslu může být realizováno jako:

- Lázňové praní – tuhá fáze se ponoří do většího objemu prací kapaliny a to jen v jednom cyklu, přičemž kapalina během procesu do zařízení nepřitéká ani z něho neodtéká;
- Dekantační praní – liší se od lázněvého praní tím, že se používají zpravidla menší objemy prací lázně, které se po dobu trvání praní několikrát mění;

- Průtočné praní – prací kapalina je do pracího zařízení kontinuálně přiváděna a odváděna, přičemž tuhá fáze zůstává během pracího procesu v pracím zařízení. Průtočné praní je ovlivněno hmotností náplně prací kapaliny v pracím zařízení během pracího procesu.

2.2 Zhodnocení literární studie

Tato kapitola obsahuje kritické zhodnocení současného stavu způsobů odvápnování holiny a navržení prakticky dostupných a využitelných způsobů, které naplňují znaky nejlépe dostupných technik (BAT) s omezením, příp. vyloučením negativních environmentálních dopadů. Závěry studie lze shrnout takto:

- Nejrozšířenějším způsobem odvápnování holiny při výrobě usní je stále odvápnování amonnými solemi. Podíl dusíkatého znečištění odpadních lázní z odvápnování a moření na znečištění odpadních vod ze všech operací koželužny je cca 65 % dle obsahu $N-NH_4^+$ a cca 35 % dle obsahu TKN. Ke splnění legislativních požadavků na maximálně přípustnou koncentraci dusíku v odpadních vodách z koželužny vypouštěných do povrchových vod je nutno tyto vody čistit extenzivními biologickými způsoby s nitrifikací a denitrifikací. Ke zjednodušení koncového řešení tohoto náročného problému se navrhuje způsoby bezamoniového odvápnování jako způsob řešení problému přímo na místě jeho vzniku.
- Při odvápnování nečiněných koželužských odpadů se nejčastěji používá kyselina solná. Tak tomu také je při odvápnování štípenkové klišovky zpracovávané na párková střeva.
- K bezamoniovému odvápnování holiny je zaznamenáno použití různých chemikálií a komerčních přípravků. Chemickou bází k těmto účelům lze zjednodušeně rozdělit na anorganické kyseliny, jejich směsi a přípravky a na oxid uhličitý.
- Bezamoniový prostředek k odvápnování při výrobě usní má mít potřebnou odvápnovací kapacitu k neutralizaci hydroxidu vápenatého, pufovací kapacitu ve slabě zásadité neutrální oblasti, schopnost tvorby rozpustné vápenaté soli, být účinný při době působení 30-60 min a teplotě lázně 25-35 °C.
- Z anorganických kyselin a jejich solí přichází v úvahu kyselina boritá, i když mnoho praktických zkušeností s ní není. Podobně přichází v úvahu i kyselina solná s tvorbou rozpustné vápenaté soli. Zde je však problém s poklesem pH až na 4,0 s rizikem

srážení bílkovin a nepřipravenosti systému k moření. K částečnému omezení problému dojde při použití NaHCO_3 před zahájením dávkování kyseliny solné. Dílčí praktické zkušenosti jsou s použitím samotného NaHCO_3 , dále s NaHSO_4 , MgSO_4 a MgCl_2 , příp. v kombinaci s kyselinou solnou. Nevýhodou je potřeba prodloužení odvápnovací operace.

- Z organických kyselin jsou známy provozní aplikace kyseliny mléčné a citrónové k odvápnování, nejsou praktické zkušenosti s kyselinou octovou. Nevýhodou je konečné pH lázně 4,0-5,0. Podobnou nevýhodou se vyznačuje i použití aromatických kyselin. Jiným řešením je aplikace mléčnanu hořečnatého k účinnému odvápnování, ke kterému postačí doba 30 min. Konečné pH lázně 9,7 není problémem při použití alkalických proteáz k moření. Vhodným způsobem z hlediska environmentálních dopadů je použití vybraných komerčních přípravků firmy BASF řady Decaltal na bázi směsi alifatických a aromatických kyselin a jejich esterů. Dosahuje se 95 % snížení obsahu N-NH_4^+ v odpadní lázni ve srovnání s odvápnováním amonnou solí. Nevýhodou je relativně vysoká cena těchto komerčních přípravků. V případě neštípané holiny je třeba odvápnování zahájit s malým přídatkem amonné soli.
- Rozšiřuje se praktická aplikace odvápnování s oxidem uhličitým. Aplikace je poměrně jednoduchá, obvyklá dávka je 1,0-1,5 % na hmotnost holiny, konečné pH v lázni 6,5-7,0, nemůže dojít k „překyselení“. Úroveň snížení obsahu N-NH_4^+ v odpadní lázni ve srovnání s odvápnováním amonnou solí je obdobná jako v případě aplikace komerčních přípravků na bázi organických kyselin. Z hlediska provozních nákladů je odvápnování s oxidem uhličitým zhruba srovnatelné s odvápnováním amonnou solí. V případě holiny vyšších tloušťek je však nutné na začátku operace přidat malé množství amonné soli nebo přípravku na bázi organických kyselin.
- Při zpracování štípenkové klišovky, např. při výrobě párkových střev, nejde v případě odvápnování o zabránění kyselému zbotnutí holiny. Naopak je nutno po neutralizaci vápna a rozložení vápenatých mýdel uvolnit celou strukturu kolagenních vláken a dokonale bílkovinnou hmotu rozvláknit. Současně je nutné omezit zatížení odpadních vod chloridy. Z tohoto pohledu lze k odvápnování doporučit aplikaci oxidu uhličitého v kombinaci s organickou kyselinou, příp. v omezeném rozsahu s anorganickou kyselinou poskytující rozpustnou vápenatou sůl.

3 CÍLE PRÁCE:

- Vypracovat literární studii odvápnovacího procesu a provést její zhodnocení.
- Stanovit matematický model odvápnovací operace s využitím teoretických nástrojů zpracovatelského inženýrství zejména difúze makromolekulárních látek v přírodních polymerech
 - Odsolování povrchové soli, využití modelu ke stanovení minima nákladové funkce
 - Odsolování vnitřní soli s využitím modelu kontinuální reakce a její vztah pro stanovení minima nákladové funkce
 - Matematický model nechemického odvápnování
 - Matematický model chemického odvápnování
- Vypracovat experimentální metodiku stanovení efektivních difuzních koeficientů a sorpčních parametrů.
- Zpracovat experimentální data.
- Provést diskuzi a závěr.

4 MATEMATICKÝ MODEL

Matematický model odsolování klišovky má dvě fáze. V prvním kroku se odstraní povrchová sůl, která je přítomna ve formě krystalků chloridu sodného, tj. kuchyňské soli. V druhém kroku se odstraní na požadovanou hodnotu obsah soli ve vnitřním objemu klišovky. Zatímco první fáze odsolování je popsána relativně jednoduchým matematickým modelem, odstranění soli z vnitřního objemu klišovky je poněkud složitější vzhledem k tomu, že matematický popis nestacionárního teplotního pole je popsán parciální diferenciální rovnicí s příslušnými počátečními a okrajovými podmínkami. Další model se týká vlastního odvěpňovacího procesu holiny (klišovky).

4.1 Model odsolování

Z koželužen přichází klišovka konzervována tuhým chloridem sodným. Přibližný obsah soli je 30% vztaženo na celkovou hmotu.

4.1.1 Odsolování povrchové soli

V první fázi se odstraní povrchová sůl jejím rozpuštěním v prací vodě, jejíž kinetika se dá popsat následující rovnicí

$$\frac{\delta c}{\delta \tau} = k \cdot (c_n - c) \quad (4.1)$$

Integrací (4.1) v mezích od 0 do c obdržíme rovnici:

$$\ln\left(1 - \frac{c}{c_n}\right) = -k \cdot \tau \quad (4.2)$$

Bilance soli je vyjádřena následující rovnicí.

$$V_s \cdot c_p = V_0 \cdot c + V_s \cdot c_h \quad (4.2a)$$

Využitím rovnice (4.2) a (4.2a) po úpravě dostáváme vztah

$$\tau = -\frac{1}{k} \ln \left(1 - \frac{c_p - c_h}{Na \cdot c_n} \right) \quad (4.3)$$

Pro ekonomickou optimalizaci zvolíme cílovou funkci rovnici:

$$N_S = N_E + N_V \quad (4.4)$$

kde N_S jsou celkové náklady jako součet nákladů elektrické energie pro pohon mechanického zařízení N_E a nákladů na spotřebu odsolovací kapaliny N_V , čímž rovnice (4.4) přejde na rovnici (4.5):

$$N_S = P \cdot \tau \cdot K_E + V_o \cdot K_V \quad (4.5)$$

čas v rovnici (4.5) nahradíme vztahem (4.3) a po úpravě dostaneme rovnici (4.6), kde jsme zavedli bezrozměrnou spotřebu odsolovací kapaliny N_A jako poměr objemů této kapaliny k objemu prané klišovky, čímž rovnice (4.5) přejde na (4.6), kde jsme c_h nahradili c_k jako požadovanou povrchovou koncentraci soli vztaženou na objem klišovky.

$$-\frac{P}{k} \ln \left(1 - \frac{c_p - c_k}{Na \cdot c_n} \right) \cdot K_E + N_A \cdot V_S \cdot K_V = N_S \quad (4.6)$$

Význam symbolů v rovnicích 4.1 až 4.6:

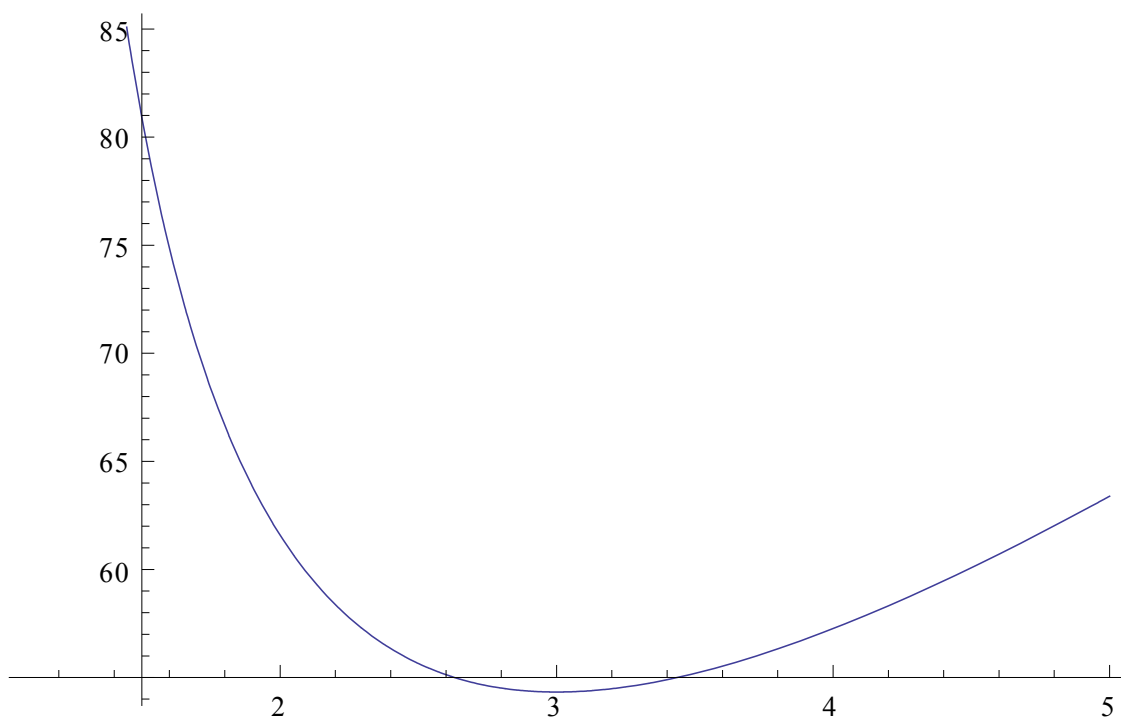
| | | | |
|-------|---|---|----------------------|
| C | - | koncentrace soli v odsolovací lázni | [kg m ³] |
| c_h | - | koncentrace soli v holině | [kg m ³] |
| T | - | čas | [hod] |
| K | - | rychlostní konstanta kinetiky rozpouštění | [hod ⁻¹] |
| c_n | - | nasyčená koncentrace soli v odsolovací kapalině | [kg m ³] |
| c_p | - | počáteční koncentrace soli v klišovce | [kg m ³] |

| | | | |
|-------|---|--|-----------------------|
| c_k | - | požadovaná konečná koncentrace soli v klišovce | [kg m ³] |
| V_o | - | objem odsolovací kapaliny | [m ³] |
| V_S | - | objem klišovky | [m ³] |
| P | - | příkon elektromotoru odsolovacího zařízení | [kW] |
| K_E | - | jednotková cena elektrické energie | [Kč/ kWh] |
| K_V | - | jednotková cena odsolovací kapaliny | [Kč/ m ³] |

Grafy cílových funkcí jsou ukázány v následujících obrázcích 3-I až 3-IV (Na ose souřadnic je vždy bezrozměrná spotřeba prací kapaliny a na ose pořadnic náklady na odsolení 1 tuny klišovky):

Vstupní data: Příkon elektromotoru 10kW, cena elektrické energie 6Kč/kWh, rychlostní konstanta 1-6 h⁻¹, počáteční koncentrace soli 30%, požadovaná koncentrace 1%, koncentrace nasyceného solného roztoku 30%, náplň pracího zařízení (holandru) 1 tuna klišovky, cena odsolovací kapaliny 60Kč/m³

$y = 10 * x - 60 * \text{Log}[1 - 1/x]$
 Plot[{y}, {x, 1.1, 5}]
 10 x - 60 Log[1 - 1/x]



OBR. 4-I: CÍLOVÁ FUNKCE PRO RYCHLOSTNÍ KONSTANTU 1

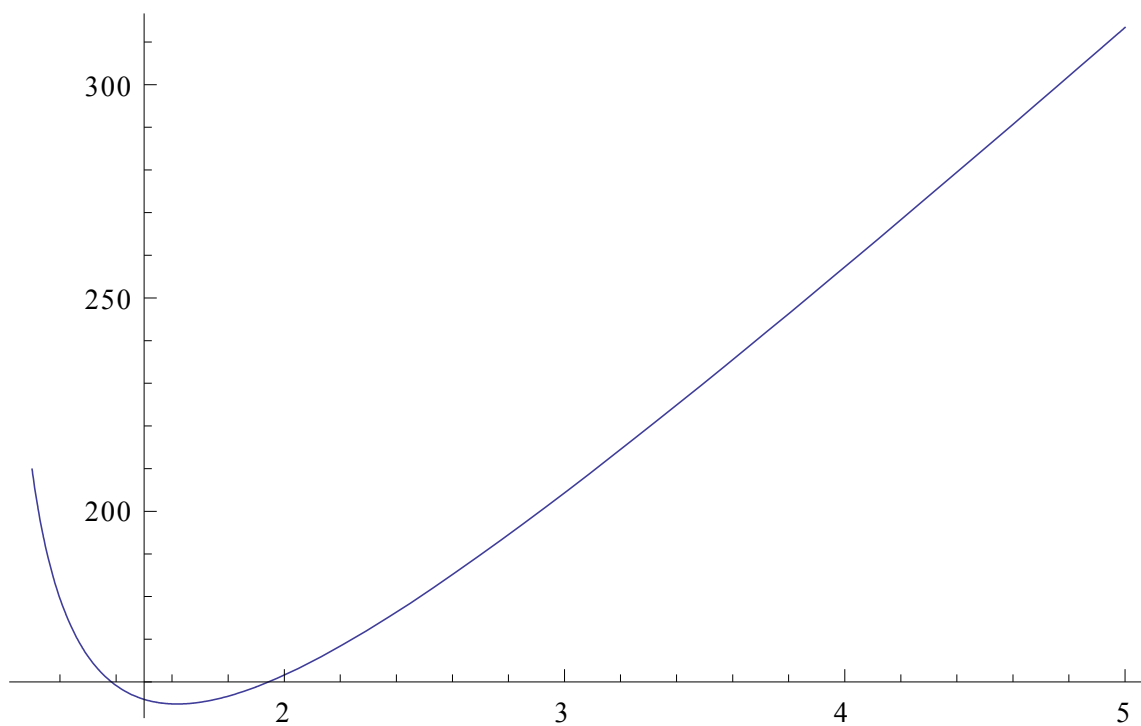
$$y = 60 \cdot x - 60 \cdot \text{Log}[1 - 1/x]$$

$$\text{Plot}[\{y\}, \{x, 1.1, 5\}]$$

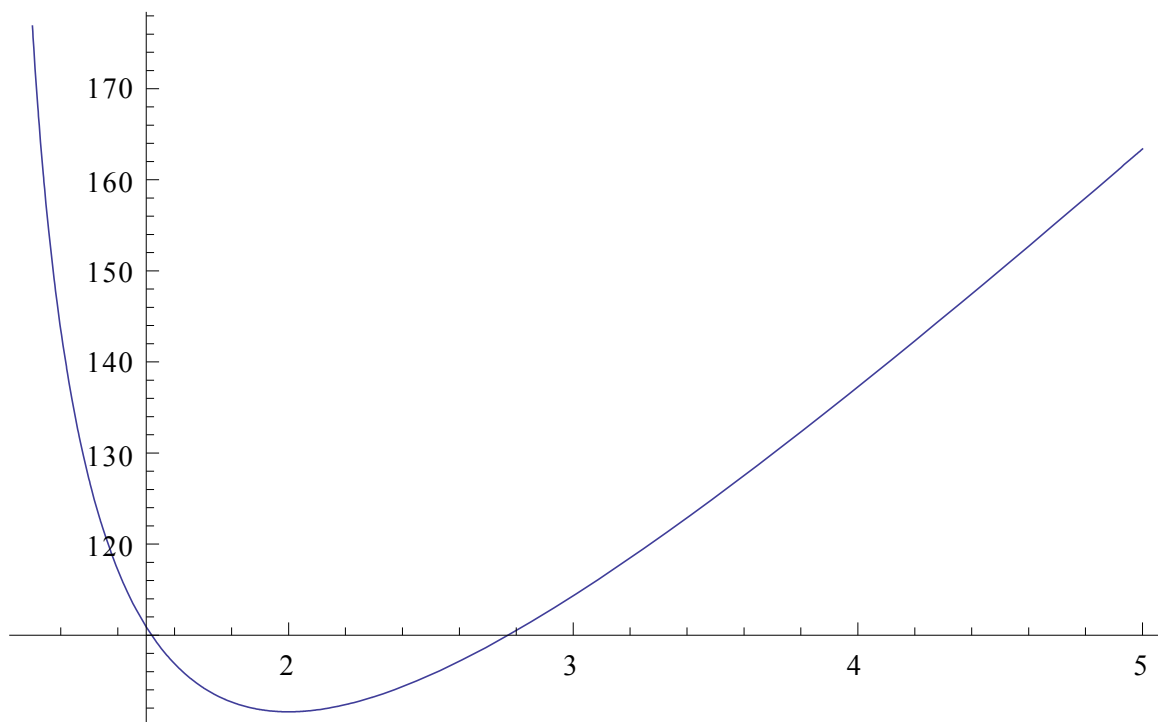
$$\text{Plot}[\{y\}, \{x, 1.1, 5\}]$$

$$30 \cdot x - 60 \cdot \text{Log}[1 - 1/x]$$

$$y = 30 \cdot x - 60 \cdot \text{Log}[1 - 1/x]$$

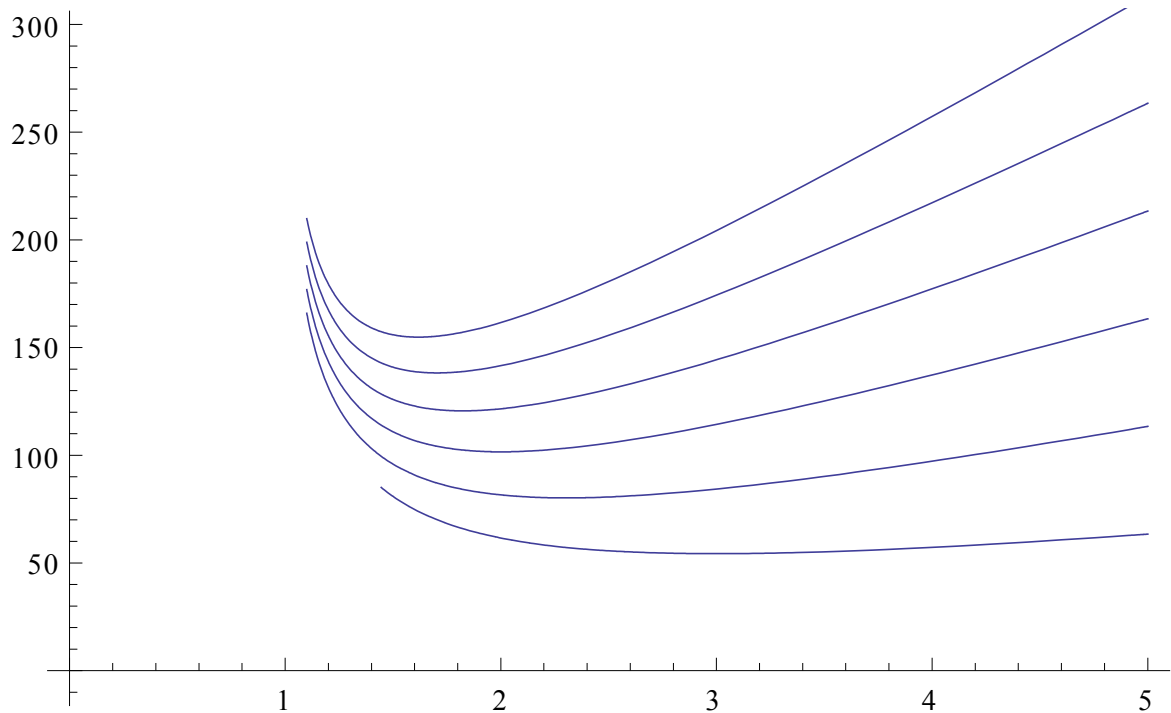


OBR. 4-II: CÍLOVÁ FUNKCE PRO RYCHLOSTNÍ KONSTANTU 3



OBR. 4-III: CÍLOVÁ FUNKCE PRO RYCHLOSTNÍ KONSTANTU 6

Show[graf,PlotRange→{{0,5},{-10,300}},AxesOrigin→{0,0}]



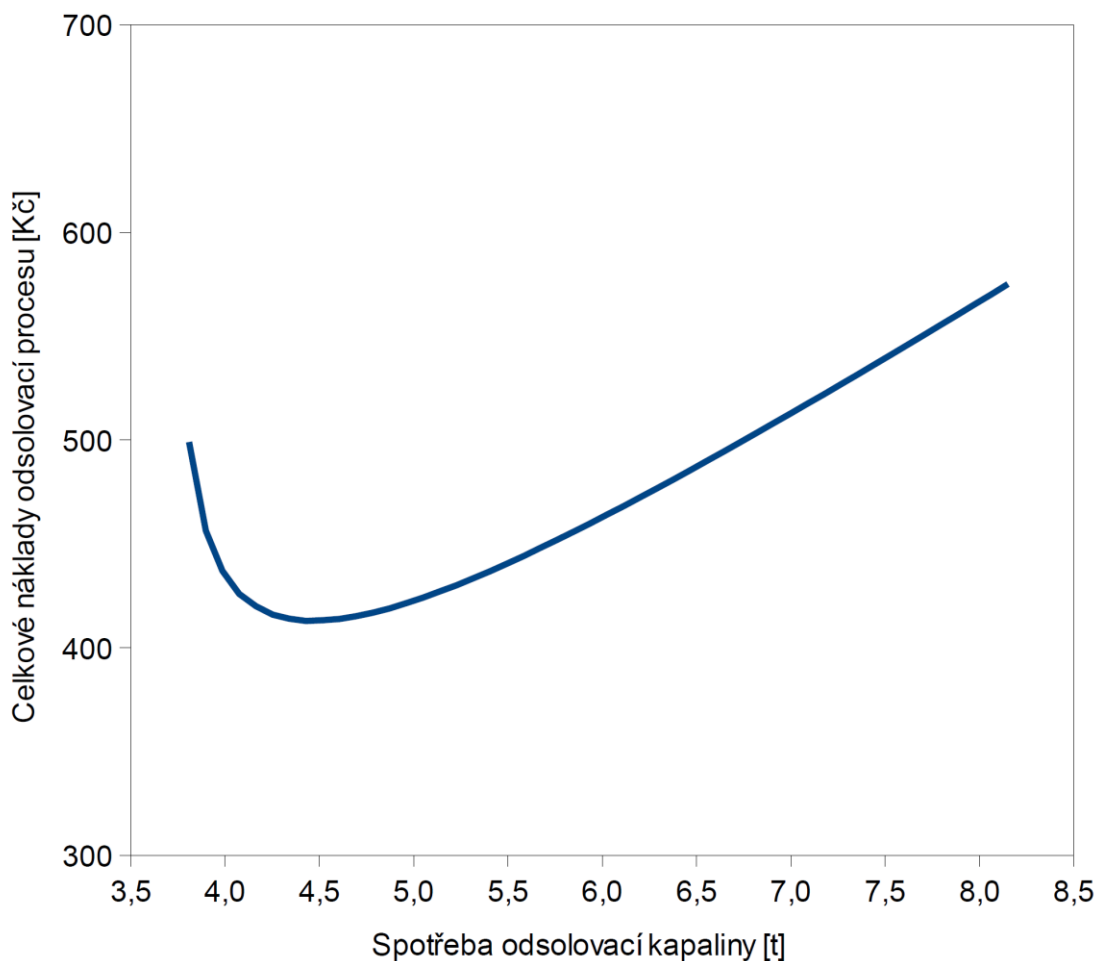
OBR. 4-IV: CÍLOVÁ FUNKCE PRO RYCHLOSTNÍ KONSTANTU 1-6

Grafická vyjádření byla provedena pomocí programu "Wolfram Mathematica 7".

4.1.2 Odsolování klišovky - vnitřní sůl.

Po odstranění povrchové soli je třeba snížit, z důvodu dalšího optimálního postupu, obsah vnitřní soli pod požadovanou mez. Matematický model a odpovídající cílová funkce je formálně stejná jako matematický model popisující odvápnování nevázaného hydroxidu vápenatého ve vnitřním objemu klišovky. Jedná se tedy o model "kontinuální reakce", reprezentovaný rovnicemi (4.17-4.23). Rovněž cílová funkce je formálně stejná, jako to bylo u cílové funkce při odsolování povrchové soli (4.1) s tím, že čas τ se nedá explicitně vyjádřit, neboť je implicitní funkcí integrace modelu "kontinuální reakce". Jako příklad je uvedena následující cílová funkce pro následující vstupní data:

| | | | |
|------------------------------|-----------|--------------------|----|
| ε [1] | 0,5 | K_E [Kč/ kWh] | 6 |
| D_e [$m^2 \cdot s^{-1}$] | 10^{-9} | K_V [Kč/ m^3] | 60 |
| $2b$ [m] | 0,005 | m [t] | 5 |
| P [kW] | 20 | | |



OBR. 4-V: CÍLOVÁ FUNKCE ODSOLOVÁNÍ KLIHOVKY

4.2 Praní čistou vodou – nechemické odvápnění.

Jakmile je snížen obsah soli v kličovce pod optimální hodnotu následuje proces odvápnění kličovky. Podle prací technologie [50] dochází k odstranění suspenze hydroxidu vápenatého, případně uhličitanu vápenatého. Vzhledem k tomu, že praní je ukončeno po odstranění emulze a dále proces nepokračuje lze předpokládat, že snížení obsahu vázaného a nevázaného hydroxidu vápenatého ve vnitřním objemu prané kličovky je zanedbatelné.

Přepočítání relativních procent na objemovou koncentraci:

$$c_L = \frac{m_L}{V_O + V_S} = \frac{X_L m_S}{V_S + V_O} = \frac{X_L}{\frac{1}{\rho_S} + \frac{m_X}{\rho_X m_S}} = \frac{X_L}{\frac{1}{\rho_S} + \frac{X_W}{\rho_X}} \quad (4.7)$$

| | | |
|----------|---|-----------------------|
| kde | | |
| c_L | - objemová koncentrace hydroxidu vápenatého | [kg m ³] |
| m_L | - hmotnost hydroxidu vápenatého | [kg] |
| m_S | - hmotnost sušiny | [kg] |
| m_X | - hmotnost vody v klišovce | [kg] |
| V_S | - objem sušiny | [m ³] |
| V_0 | - objem vody | [m ³] |
| X_L | - relativní hmotnostní zlomek hydroxidu vápenatého v klišovce | [1] |
| ρ_S | - hustota sušiny | [kg m ⁻³] |
| ρ_X | - hustota vody | [kg m ⁻³] |
| X_W | - relativní zlomek vody v klišovce | [1] |

V první fázi praní se jedná o dekantální operaci v druhém kroku pak o průtočné praní se zadržetí kapaliny. Kvantitativní modely jsou založeny na hmotové bilanci.

Model dekantálního praní:

$$c_i V = c_{i+1} V + c_{i+1} V_{0i} \quad (4.8)$$

Úpravou dostaneme:

$$c_{i+1} = \frac{c_i}{1 + Na_i}, Na_i = \frac{V_{0i}}{V} \quad (4.9)$$

Pro účinnost praní (y_i) v i -tém kroku dekantace a celkové účinnosti (y) lze psát:

$$y_i = \frac{c_i Na_i}{c_p} \quad (4.10)$$

$$y = Na_i \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{c_p} = 1 - \left(\frac{1}{1 + Na_i} \right)^n \quad (4.11)$$

neboť levá strana rovnice (4.11) je geometrickou posloupností s kvocientem $1/(1 + Na_i)$.

Kde:

| | | |
|-----------|--|-----------------------|
| c_i | - koncentrace hydroxidu vápenatého v i-tém stupni dekantace | [kg m ⁻³] |
| c_{i+1} | - koncentrace hydroxidu vápenatého v (i+1)tém stupni dekantace | [kg m ⁻³] |
| Na_i | - relativní spotřeba prací kapaliny v i-tém stupni dekantace | [1] |
| c_p | - počáteční koncentrace hydroxidu vápenatého v kličovce | [kg m ⁻³] |

Model průtočného praní se zadržímí prací vody:

$$0 = \dot{V}c + V \frac{dc}{d\tau} + V_0 \frac{dc_0}{d\tau} \quad c > 0; \tau > 0 \quad (4.12)$$

Předpokládáme, že na samém začátku průtočného praní je dosaženo rovnováhy koncentrace hydroxidu vápenatého v objemu zadržímí, tudíž platí:

$$c(0) = \frac{c_p}{1 + Na_0} \quad (4.13)$$

Význam symbolů v rovnici (4.12) je následující:

| | | |
|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| \dot{V} | - Objemový průtok prací kapaliny | [m ³ s ⁻¹] |
| τ | - Čas [s] | [s] |
| V | - Volný objem kapalinové zadržímí | [m ³] |

Řešením (4.12) za platnosti počáteční podmínky (4.13) dostaneme:

$$c(\tau) = \frac{c_p \exp\left(-\frac{\dot{V}\tau}{V_0 + V}\right)}{1 + Na_0} = \frac{c_p \exp\left(\frac{Na_0 - Na}{1 + Na_0}\right)}{1 + Na_0} \quad (4.14)$$

kde

$$Na = Na_0 + \frac{\dot{V}\tau}{V}; Na_0 = \frac{V_0}{V} \quad (4.15)$$

Účinnost průtočného praní (y) je pak dána:

$$y = \frac{\dot{V} \int_0^\tau c(\tau) d\tau}{c_p V} = 1 - \frac{1}{1 + Na_0} \exp\left(\frac{\dot{V}\tau}{V_0 + V}\right) = 1 - \frac{1}{1 + Na_0} \left(\frac{Na_0 - Na}{1 + Na_0}\right) \quad (4.16)$$

Na_0 - relativní zádrž prací kapaliny [1]

\dot{V} - objemový průtok prací kapaliny [m^3/s]

Platnost (4.16) je v případě, že $(Na_0 - Na) < 0$.

4.3 Extrakce vázaného hydroxidu vápenatého z vnitřního objemu holiny

Praní vázaného hydroxidu vápenatého je součástí technologie kyselení a spočívá vlastně v průtočném praní. Prakticky probíhá v otáčivém dřevěném sudu s náplní 5 tun klišovky. Pere se dvě hodiny při objemovém průtoku vody 300 l/min [50]. Protože v této fázi prací operace dochází k vypírání hydroxidu vápenatého z vnitřního objemu klišovky, matematický model musí zahrnovat popis difuze vápenatých iontů ve vnitřním objemu klišovky.

$$\frac{\partial c(x, \tau)}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c(x, \tau)}{\partial x^2} - \frac{\partial c_A(x, \tau)}{\partial \tau} \quad (4.17)$$

$$0 < x < b, \quad \tau > 0$$

$$c_A = \frac{Ac}{1 + Bc} \quad (4.18)$$

$$-SD \frac{\delta c(b, \tau)}{\delta x} = V_0 \frac{\partial c_0(\tau)}{\partial \tau} + \dot{V} c_0(\tau) \quad (4.19)$$

$$\frac{\partial c(0, \tau)}{\partial x} = 0 \quad (4.20)$$

$$c(b, \tau) = \varepsilon c_0(\tau) \quad (4.21)$$

$$c(0, x) = c_p \quad (4.22)$$

$$c_o(0) = \frac{c_p}{\varepsilon + Na_o} = c_{op} \quad (4.23)$$

| | | | |
|--------|---|---|------------------------------------|
| c | - | objemová koncentrace hydroxidu vápenatého v kličovce (nevázaný hydroxid vápenatý) | [kg m ⁻³] |
| c_o | - | objemová koncentrace hydroxidu vápenatého v odcházející práci vodě | [kg m ⁻³] |
| c_A | - | objemová koncentrace hydroxidu vápenatého v kličovce (vázaný hydroxid vápenatý - rovnice 8a) | [kg m ⁻³] |
| x | - | souřadnice (poloha místa v kličovce od jejího středu) | [m] |
| τ | - | čas | [s] |
| D | - | efektivní difuzní koeficient hydroxidu vápenatého v kličovce | [m ² s ⁻¹] |
| A | - | sorpční konstanta (síla vazby $Ca(OH)_2$ na kličovku) | [1] |
| B | - | sorpční koeficient | [m ³ kg ⁻¹] |
| S | - | celková plocha kličovky | [m ²] |
| V_o | - | objem zádrže kapaliny v pracím sudu | [m ³] |
| i | - | objemový průtok prací vody | [m ³ s ⁻¹] |
| b | - | poloviční tloušťka kličovky | [m] |
| c_p | - | počáteční objemová koncentrace nevázaného hydroxidu vápenatého v kličovce | [kg m ⁻³] |

Rovnice (4.17) popisuje nestacionární jednorozměrné koncentrační pole hydroxidu vápenatého v kličovce.

Vztah (4.18) vyjadřuje závislost rovnovážné vázané objemové koncentrace hydroxidu vápenatého na jeho nevázané koncentraci v rovnováze (Langmuirova adsorpční izoterma). Rovnice (4.19) je hmotová bilance vyjadřující rovnost mezi krajním difuzním tokem a součtem hmotové akumulace v pracím sudu a odcházejícím hmotovým tokem. Vztah (4.20) prezentuje izotropické difuzní vlastnosti kličovky (osová symetrie). Rovnice (4.21) je podmínka dokonalého míchání kapalné fáze v pracím sudu a konečně vztahy (4.22, 4.23) jsou počátečními podmínkami. Parciální diferenciální rovnice (4.17) spolu s okrajovými podmínkami (4.18 – 4.23) představuje nelineární systém, který může být proto řešen pouze

numericky. V případě vypírání vápenaté soli vzniklé při neutralizaci odvápnovacího prostředku s vázaným hydroxidem vápenatým je konstanta A v rovnici (4.18) rovna 0 a systém je lineární a je ho možno řešit analyticky. V tomto případě je výhodné zavést následující bezrozměrné proměnné:

$$C = \frac{c_p - c(x, \tau)}{c_p} \quad (4.24)$$

$$C_0 = \frac{[c_{op} - c_0(\tau)]\varepsilon}{c_p} \quad (4.25)$$

$$X = \frac{x}{b} \quad (4.26)$$

$$F_0 = \frac{D\tau}{b^2} \quad (4.27)$$

čímž dostaneme bezrozměrný model průtočného prání:

$$\frac{\delta C(X, F_0)}{\delta F_0} = \frac{\delta^2 C(X, F_0)}{\delta X^2} \quad 0 < x < 1, F_0 > 0 \quad (4.28)$$

$$\frac{\delta C(0, F_0)}{\delta F_0} = 0 \quad (4.29)$$

$$C(X, 0) = 0 \quad (4.30)$$

$$C_0(0) = 0 \quad (4.31)$$

$$C(1, F_0) = C_0(F_0) \quad (4.32)$$

$$\frac{\partial C(1, F_0)}{\partial X} = \frac{Na_0}{\varepsilon} \frac{\partial C_0(F_0)}{\partial F_0} + L[1 - C_0(F_0)] \quad (4.33)$$

$$L = \frac{b^2 \dot{V}}{DV_0 \varepsilon} \quad (4.34)$$

$$Na_0 = \frac{V_0}{V} \quad (4.35)$$

Řešením dostaneme:

$$C = 1 - 2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(Xq_n) e^{-Fo q_n^2}}{q_n \sin(q_n) \left(1 + L - q_n \frac{Na_0}{\varepsilon}\right) + q_n^2 \cos(q_n) \left(1 + \frac{Na_0}{\varepsilon}\right)} \quad (4.36)$$

$$C_0 = 1 - 2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-Fo q_n^2}}{q_n \operatorname{tg}(q_n) \left(1 + L - q_n \frac{Na_0}{\varepsilon}\right) + q_n^2 \left(1 + \frac{Na_0}{\varepsilon}\right)} \quad (4.37)$$

kde q_n jsou kořeny rovnice:

$$\left(L - q_n^2 \frac{Na_0}{\varepsilon}\right) \cos(q_n) - q_n \sin(q_n) = 0 \quad (4.38)$$

Význam symbolů je stejný jako v předcházejícím případě s tím, že D je difuzní koeficient chloridu vápenatého.

Případ, kdy absorpční koeficient A má nulovou hodnotu nastává, až v závěru kyselení kdy po vypuštění kyselící lázně se pere vodou o průtoku 300 l/min po dobu 6 hodin [50]. Na začátku kyselení, kdy se pere po dobu 2 hodin průtočně 300 l/min [50] lze pro závěr použít rovnice (4.36-4.37) s tím rozdílem, že Fourierovo difúzní kritérium je dáno následujícím vztahem:

$$F_0 = \frac{D\tau}{(1+A)b^2} \quad (4.39)$$

Stanovení účinnosti praní po kyselení:

Účinnost praní y si definujeme jako podíl hmotnosti vyprané neutrální vápenaté soli k počáteční hmotnosti vápenaté soli před začátkem.

$$y = \frac{m(\tau)}{m_p} = \frac{\dot{V}}{c_p V} \int_0^{\tau} c_0(\tau) d\tau + \frac{c_0(\tau) V_0}{c_p V} \quad (4.40)$$

Dosazením rovnice (4.36) s využitím (4.25) do rovnice (4.40) a provedením naznačené integrace dostaneme:

$$y = L_1 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{E_n} - \left(L_1 + \frac{Na_0 2L}{\varepsilon} \right) \frac{e^{-\frac{D\tau}{b^2}}}{E_n} \quad (4.41)$$

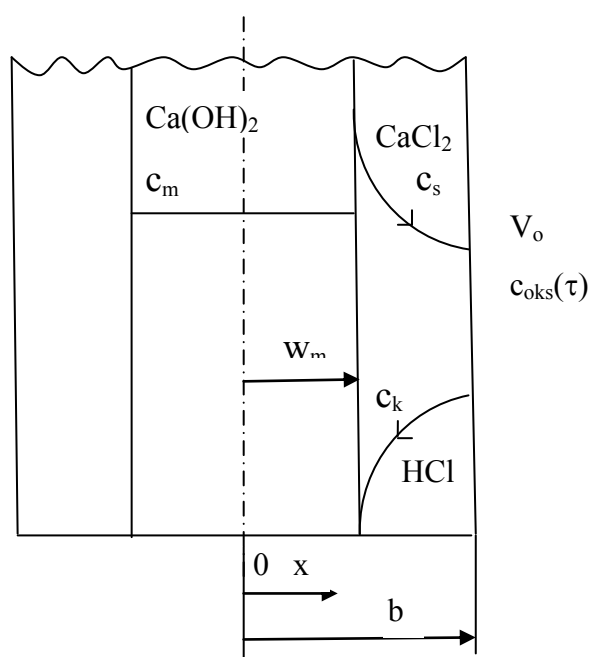
Kde

$$L_1 = \frac{L2\dot{V}b^2}{V\varepsilon D} \quad (4.42)$$

$$E_n = q_n \operatorname{tg}(q_n) \left(1 + L - q_n \frac{Na_0}{\varepsilon} \right) + q_n^2 \left(1 + \frac{Na_0}{\varepsilon} \right) \quad (4.43)$$

4.4 Matematický model kyselení

Kyselení probíhá po předeprání čistou vodou, kdy počáteční koncentrace kyseliny solné je 10% při 40% námoku. Kyselina difunduje do vnitřního objemu kličovky, neutralizuje hydroxid vápenatý na chlorid vápenatý, který není vázán a vnitřní difuzí přechází do kyselíci lázně. Jde tedy o protiproudou dvousložkovou difuzi kyseliny solné a chloridu vápenatého. Ve vnitřním objemu kličovky se tvoří časově závislé ostré rozhraní mezi alkalickou a kyselou oblastí. Kvantitativní popis vychází z modelu „nezreagovaného jádra“, který pro náš případ prezentován následujícími rovnicemi a obrázky č. 4-VI, 4-VII, 4-VIII.



OBR. 4-VI: MODEL NEZREAGOVANÉHO JÁDRA

Kde

c_m – koncentrace hydroxidu vápenatého v nezreagovaném jádru

x_m – poloviční tloušťka nezreagovaného jádra

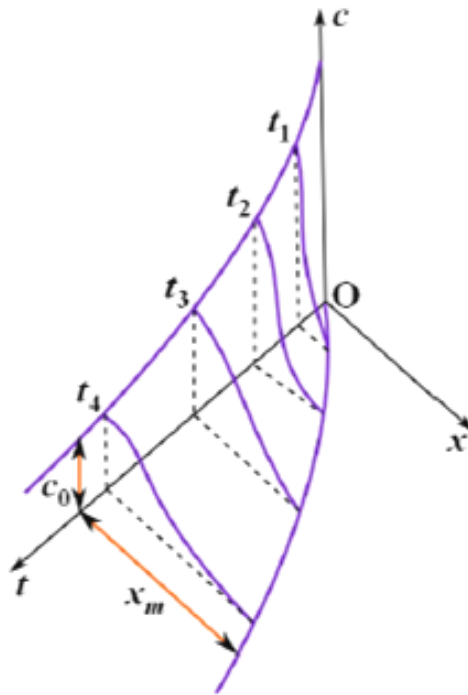
c_s – koncentrace chloridu vápenatého

c_k – koncentrace kyseliny solné

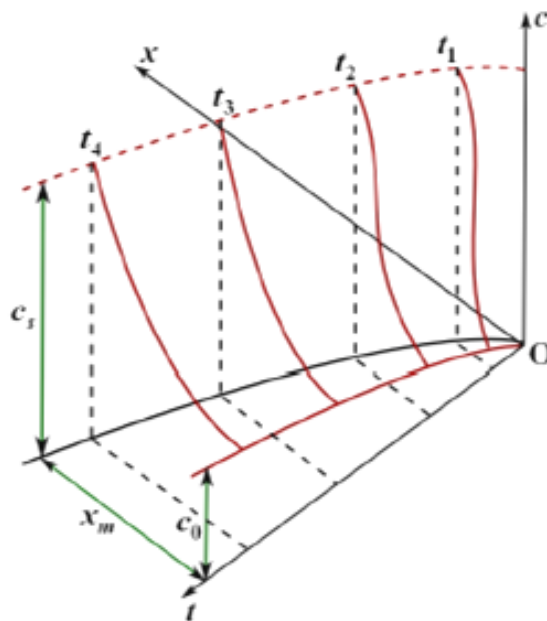
b – poloviční tloušťka kličovky

V_0 – objem kyselíci lázně

$c_{\text{oks}}(\tau)$ – koncentrace soli a kyseliny v kyselíci lázni



OBR. 4-VIII: KONCENTRAČNÍ POLE ODVÁPŇOVACÍHO PROSTŘEDKU V TUHÉ FÁZI



OBR. 4-VII: KONCENTRAČNÍ POLE VYPÍRÁNÍ VÁPENATÉ SOLI Z TUHÉ FÁZE

Obrázky 4-VII a 4-VIII byly převzaty z disertační práce Charvátová, H.: Modelování odvápňování holiny UTB, 2007, s laskavým svolením autora.

Difuze kyseliny solné (index i)

$$D_i \frac{\partial^2 c_i(x, \tau)}{\partial x^2} = \frac{\partial c_i(x, \tau)}{\partial \tau} \quad (4.44)$$
$$x_m < x < b, \quad \tau > 0$$

$$c_{pj} \frac{\partial x_m}{\partial \tau}(\tau) = \frac{1}{2} D_i S \frac{\partial c_i}{\partial x}(x_m, \tau) \quad (4.45)$$

$$V_o \frac{\partial c_o}{\partial \tau}(\tau) = -D_i S \frac{\partial c_i}{\partial x}(b, \tau) \quad (4.46)$$

$$c_i(x_m, \tau) = 0 \quad (4.47)$$

$$c_i(b, \tau) = \varepsilon c_{io}(\tau) \quad (4.48)$$

$$c_i(x, 0) = 0 \quad (4.49)$$

$$c_{io}(0) = c_{iop} \quad (4.50)$$

Difuze chloridu vápenatého (index j)

$$D_j \frac{\partial^2 c_j(x, \tau)}{\partial x^2} = \frac{\partial c_j(x, \tau)}{\partial \tau} \quad (4.51)$$
$$x_m < x < b$$

$$c_{pj} \frac{\partial x_m}{\partial \tau}(\tau) = \frac{1}{2} D_j \frac{\partial c_j}{\partial x}(x_m, \tau) \quad (4.52)$$

$$V_o \frac{\partial c_{jo}}{\partial \tau}(\tau) = -D_j S \frac{\partial c_j}{\partial x}(b, \tau) \quad (4.53)$$

$$c_j(x_m, \tau) = c_{jp} \quad (4.54)$$

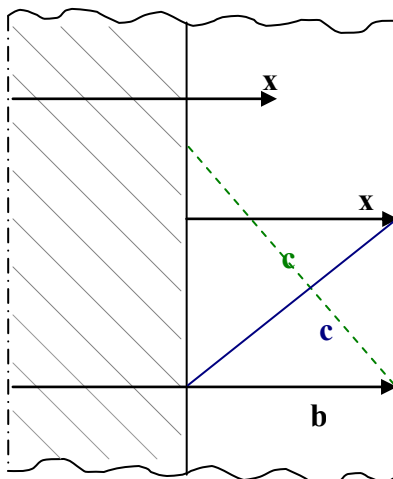
$$c_j(b, \tau) = \varepsilon c_{jo}(\tau) \quad (4.55)$$

$$c_j(x, 0) = 0 \quad (4.56)$$

$$c_{j0}(0) = 0 \quad (4.57)$$

4.4.1 Kvazistacionární model kyselení

V případě malých koncentrací a velmi malých hodnot difuzních koeficientů můžeme předpokládat, že koncentrační profil vrstvy klišovky, kde došlo k chemickému odvápnění je lineární. Situace je znázorněna na následujícím obrázku č. 4-IX.



OBR. 4-IX: KVAZISTACIONÁRNÍ MODEL KYSELENÍ

difuse kyseliny solné (*i*) pro velké Na

$$+Sc_{pj} \frac{dx_m}{d\tau} = \frac{SDc_{p0i}}{2x_m} \quad (4.58)$$

integrací dostaneme:

$$x_m = \sqrt{\frac{Dc_{p0i}\tau}{c_{pj}}} \quad (4.59)$$

Rovnice (4.59) má praktický význam pro stanovení efektivního difuzního koeficientu kyseliny solné případně jiného odvápnovacího prostředku v klišovce. Při reálném kyselení není námokové číslo Na „nekonečně“ velké a tím koncentrace kyseliny solné v kyselicí lázni

není konstantní a případ se komplikuje. Opět vycházíme z rovnice (4.58), kde ovšem c_{p0i} je nutné nahradit měnící se koncentrací c_{0i} :

$$c_{pj} \frac{dx_m}{d\tau} = \frac{Dc_{0i}}{2x_m} \quad (4.60)$$

Pro hmotovou bilanci kyselici lázně platí:

$$-V_0 \frac{dc_{0i}}{d\tau} = \frac{SDc_{0i}}{x_m} \quad (4.61)$$

$$V_0(c_{0pi} - c_{0i}) = x_m \left(2c_{pj}S + \frac{c_{0i}S}{2} \right) \quad (4.62)$$

Rovnici (4.61) upravíme s využitím vztahu (4.62) a obdržíme:

$$-V_0 \frac{dc_{0i}}{d\tau} = \frac{S^2 Dc_{0i} \left(2c_{pj} + \frac{c_{0i}}{2} \right)}{V_0(c_{0pi} - c_{0i})} \quad (4.63)$$

Zavedením bezrozměrných proměnných:

$$C_{0i} = \frac{c_{0pi} - c_{0i}}{c_{0pi}} \quad (4.64)$$

$$F_0 = \frac{D\tau}{b^2} \quad (4.65)$$

$$Na = \frac{V_0}{V} \quad (4.66)$$

$$S = \frac{V}{b} \quad (4.67)$$

$$C_{pj} = \frac{c_{pj}}{c_{0pi}} \quad (4.68)$$

obdržíme:

$$\frac{C_{0i} dC_{0i}}{(1 - C_{0i}) \left[2C_{pj} + \frac{1}{2}(1 - C_{0i}) \right]} = \frac{dF_0}{Na^2} \quad (4.69)$$

integrací (4.69) v mezích $0 - C_{0i}$ dostaneme:

$$F_0 = \frac{Na^2}{2C_{pj}} \left[(4C_{pj} + 1) \ln \left(\frac{4C_{pj} - C_{0i} + 1}{4C_{pj} + 1} \right) - \ln(1 - C_{0i}) \right] \quad (4.70)$$

difuse neutrální vápenaté soli (*j*) CaCl₂

Opět vycházíme z hmotové bilance neutrální vápenaté soli

$$V_0 \frac{dc_{0j}}{d\tau} = \frac{(c_{pj} - c_{0j})DS}{x_m} \quad (4.71)$$

$$Sc_{pj}x_m = \frac{(c_{pj} + c_{0j})x_m S}{2} + c_{0j}V_0 \quad (4.72)$$

Kombinací rovnice (4.71) a (4.72) po úpravě dostaneme:

$$V_0 \frac{dc_{0j}}{d\tau} = \frac{DS^2(c_{pj} - c_{0j})^2}{2c_{0j}V_0} \quad (4.73)$$

Zavedením bezrozměrných proměnných

$$C_{0j} = \frac{c_{pj} - c_{0j}}{c_{pj}} \quad (4.74)$$

$$F_0 = \frac{D\tau}{b^2} \quad (4.75)$$

$$Na = \frac{V_0}{V} \quad (4.76)$$

převedeme rovnici (4.73) do bezrozměrného vyjádření:

$$\frac{dF_0}{Na^2} = \frac{2(C_{0j} - 1)dC_{0j}}{C_{0j}^2} \quad (4.77)$$

Integrací (4.77) v mezích $1 - C_{0j}$ dostaneme:

$$F_0 = 2Na^2 \left(\ln C_{0j} + \frac{1}{C_{0j}} - 1 \right) \quad (4.78)$$

4.5 Simulační výpočty

Hlavní účelem simulačních výpočtů je ukázat, zda je reálná technologie optimální vzhledem k odvozeným matematickým modelům. Jako kritéria optimalizace jsme zvolili účinnost pracího procesu (y) a bezrozměrnou (měrnou) spotřebu prací vody (Na). Vypočtené teoretické účinnosti jsou maximálně možné s minimální možnou spotřebou prací vody. V reálném provozu se budou stanovené spotřeby a účinnosti lišit. Význam teoreticky vypočtených hodnot účinnosti pracího procesu a odpovídající minimální spotřeby prací vody slouží k odhadnutí účinnosti jednotlivých reálných technologií a výběru té, která je optimální tj. s maximální reálnou účinností a minimální reálnou spotřebou prací vody.

4.5.1 Praní před kyselením

Podle technologie [50], praní klišovky probíhá ve strojní pračce. Na 6000 kg klišovky se napouští 30 m^3 vody. Praní probíhá nejprve po 30 minutách stacionárně. Na konci každého 30 minutového intervalu se vypustí voda z pračky a napustí čistá. Dále se pere průtočně, dokud odtéká „bílá voda“. To trvá zhruba dalších 30 - 60 minut a tím je praní ukončeno.

Tedy se jedná v první fázi o dvojestupňové dekantační praní s měrnou spotřebou $Na=10$ (na 1 kg klišovky se spotřebuje 10 kg prací vody). Pro účinnost dekantačního praní (y) jsme odvodili rovnici (4.11) podle které:

$$y = 1 - \left(\frac{1}{1 + \frac{30\,000}{6\,000}} \right)^2 = 0,972$$

Uvedenou dekantační prací technologií se odstraní teoreticky 97,2% hydroxidu vápenatého při deseti násobné spotřebě prací vody. Pokud bychom změnili bezrozměrnou spotřebu v jednotlivém kroku z 5 na 2 a provedli šest dekantačních cyklů tj. při stejné celkové spotřebě vody, dosáhli bychom hodnoty účinnosti pracího procesu $y = 0,999$, tedy téměř 100% a vyhnuli bychom se následujícímu průtočnému praní. Konkrétní rozhodnutí samozřejmě závisí na specifických podmínkách a může být součástí pokračování dalšího výzkumu.

4.5.2 Průtočné praní před kyselením

Objemový průtok čisté je 8 - 10 l/s [50] při relativní zádrži $Na_0 = 5$. Účinnost praní je v tomto případě dána vztahem (4.16).

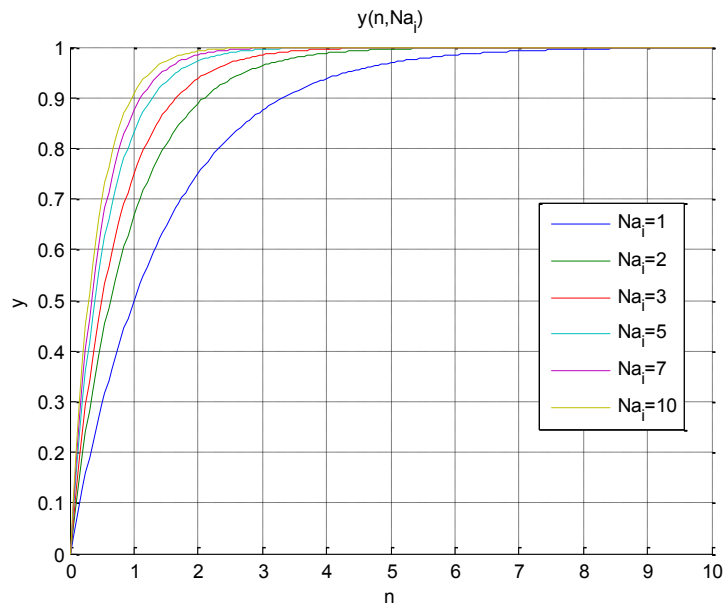
Pro čas průtočného praní 30 - 60 minut tedy plyne:

$$\frac{Na_0 - Na}{1 + Na_0} = \frac{5 - \left(5 + \frac{45 \cdot 60 \cdot 9 \cdot 10^{-3}}{5}\right)}{1 + 5} = -0,81$$

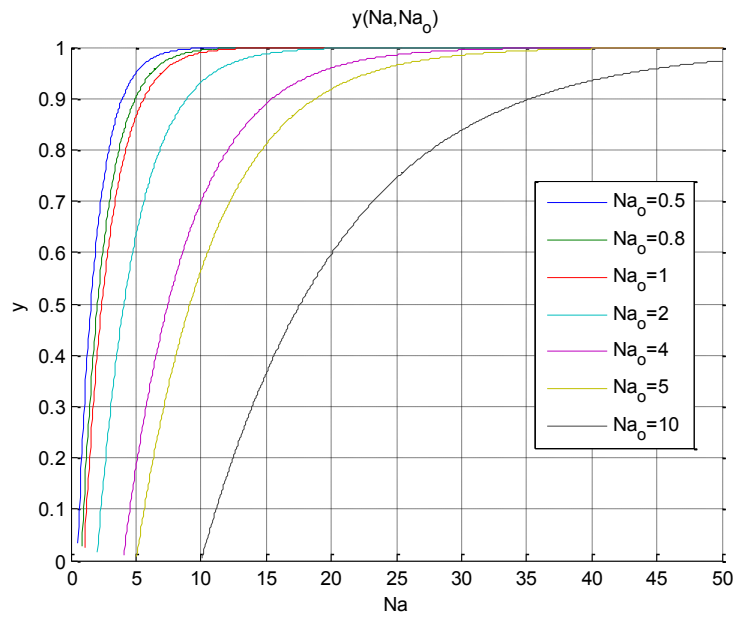
$$y = 1 - \frac{1}{1+5} \exp(-0,81) = 0,93$$

Výsledek znamená, že ze zbývajících části 2,8%, která zůstává v klišovce po dvojnásobném dekantačním praní, se odstraní 92% - tj. 2,6% volného hydroxidu vápenatého.

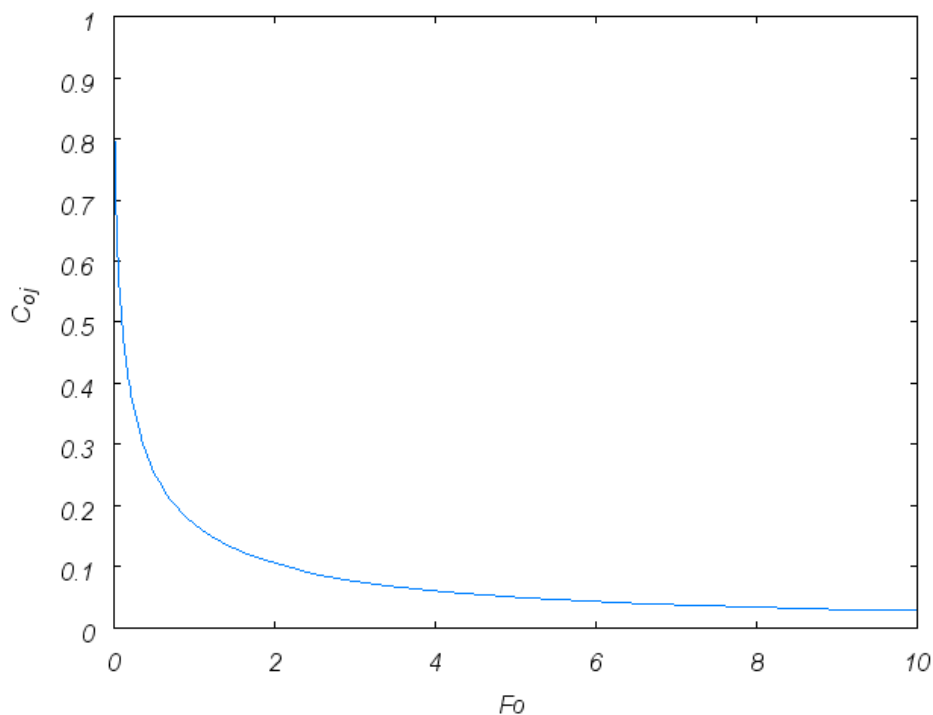
Je zřejmé, že následující průtočné praní je velmi málo účinné a vzhledem k úspoře prací vody a částečně elektrické energie je lépe zvýšit počet předcházejících dekantačních cyklů a následující průtočné praní vynechat. Následující obrázky 4-X a 4-XI slouží k odhadu účinnosti pracího procesu pro nevázaný povrchový hydroxid vápenatý v případech dekantačního a průtočného praní.



OBR. 4-X: DEKANTAČNÍ PRANÍ



OBR. 4-XI: PRŮTOČNÉ PRANÍ



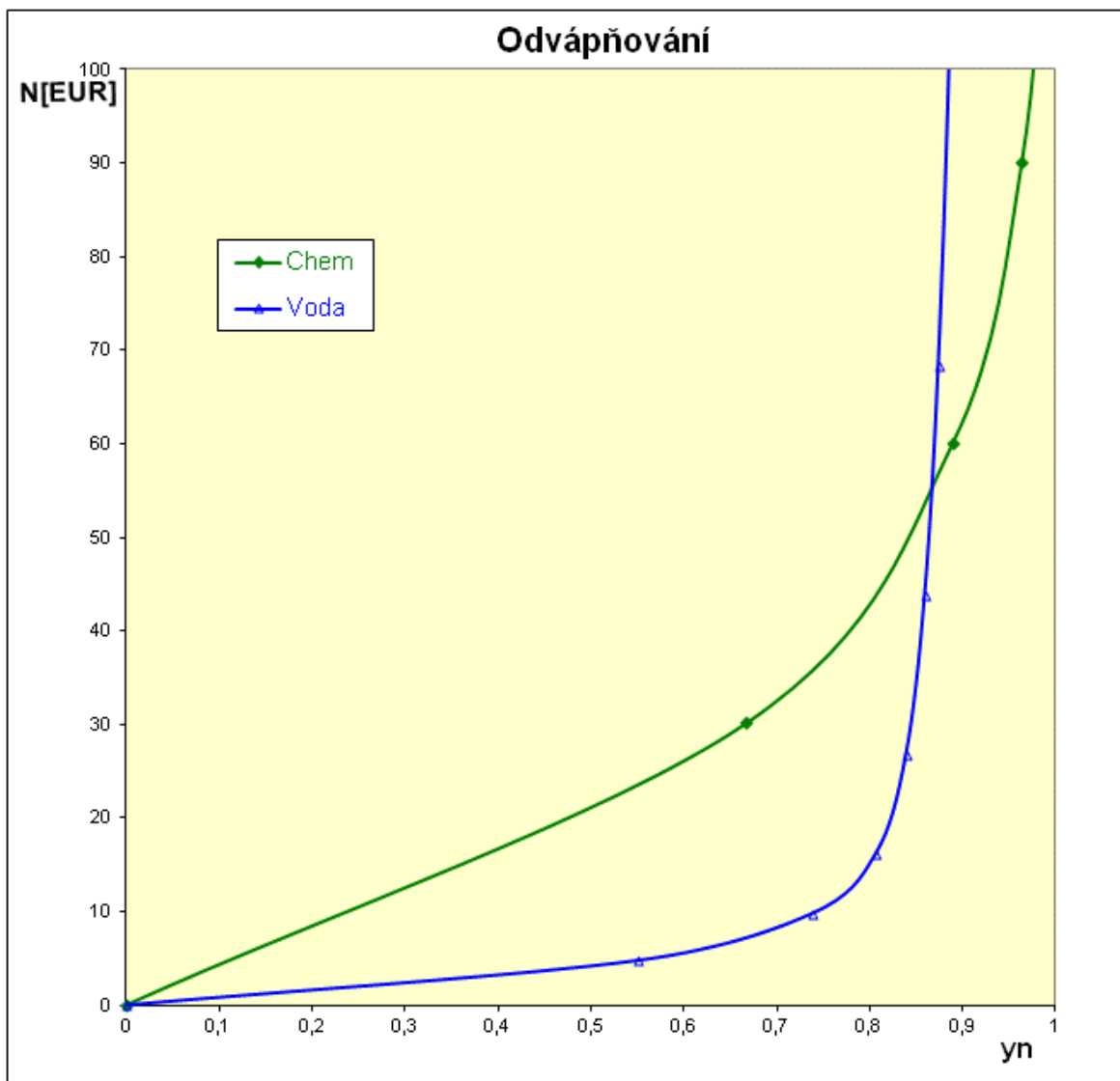
OBR. 4-XII: ZÁVISLOST BEZROZMĚRNÉ KONCENTRACE CHLORIDU VÁPENATÉHO C_{Oj} NA Fo PŘI $NA = 0,4$

4.5.3 Optimalizace prostého a chemického odvápnování

Nevázaný hydroxid vápenatý, ať již povrchový nebo ve vnitřním objemu se odstraní praním čistou vodou. Částečně se může odstranit i podíl vázaného hydroxidu, avšak dalším pokračováním se enormně zvyšují provozní náklady, neboť spotřeba prací vody extrémně roste. Optimalizace uvedené technologie pak spočívá v nalezení bodu, kdy je nutné ukončit praní čistou kapalinou a nahradit praním roztokem odvápnovací chemikálie. Odvápnovací chemikálie, jak bylo uvedeno v literární studii, neutralizuje hydroxid vápenatý vázaný na kolagenní bílkovinu ve formě kolagenátu vápenatého a vytvořená vápenatá sůl, která se na kolagenní bílkovinu neváže, se pak odstraní prostým extrakčním postupem. Využitím matematických modelů – "model nezreagovaného jádra" a modelu sorpční izotermy, která je v našem případě reprezentována Langmuirovskou adsorpční izotermou. Uvedený kritický bod stanovíme. Na následujícím obrázku (4-XIII) je ukázáno stanovení tohoto kritického bodu.

Zde jsou následující vstupní data:

| | | | |
|---|-------|--|----------|
| Síla vazby A [1] | 50 | Námokové číslo Na [1] | 1 |
| Sorpční konstanta B [1] | 57 | Difúzní koeficient D [m ² /s] | 1,00E-10 |
| Počáteční koncentrace c_s [kg/m ³] | 5 | Cena vody K_V [€/m ³] | 1 |
| Poloviční tloušťka b [m] | 0,003 | Cena energie K_E [€/kWh] | 0,1 |
| Objem kůže V [m ³] | 10 | Cena chemikálie K_C [€/m ³] | 30 |
| Porozita ε [1] | 0,5 | Příkon P [kWh] | 15 |

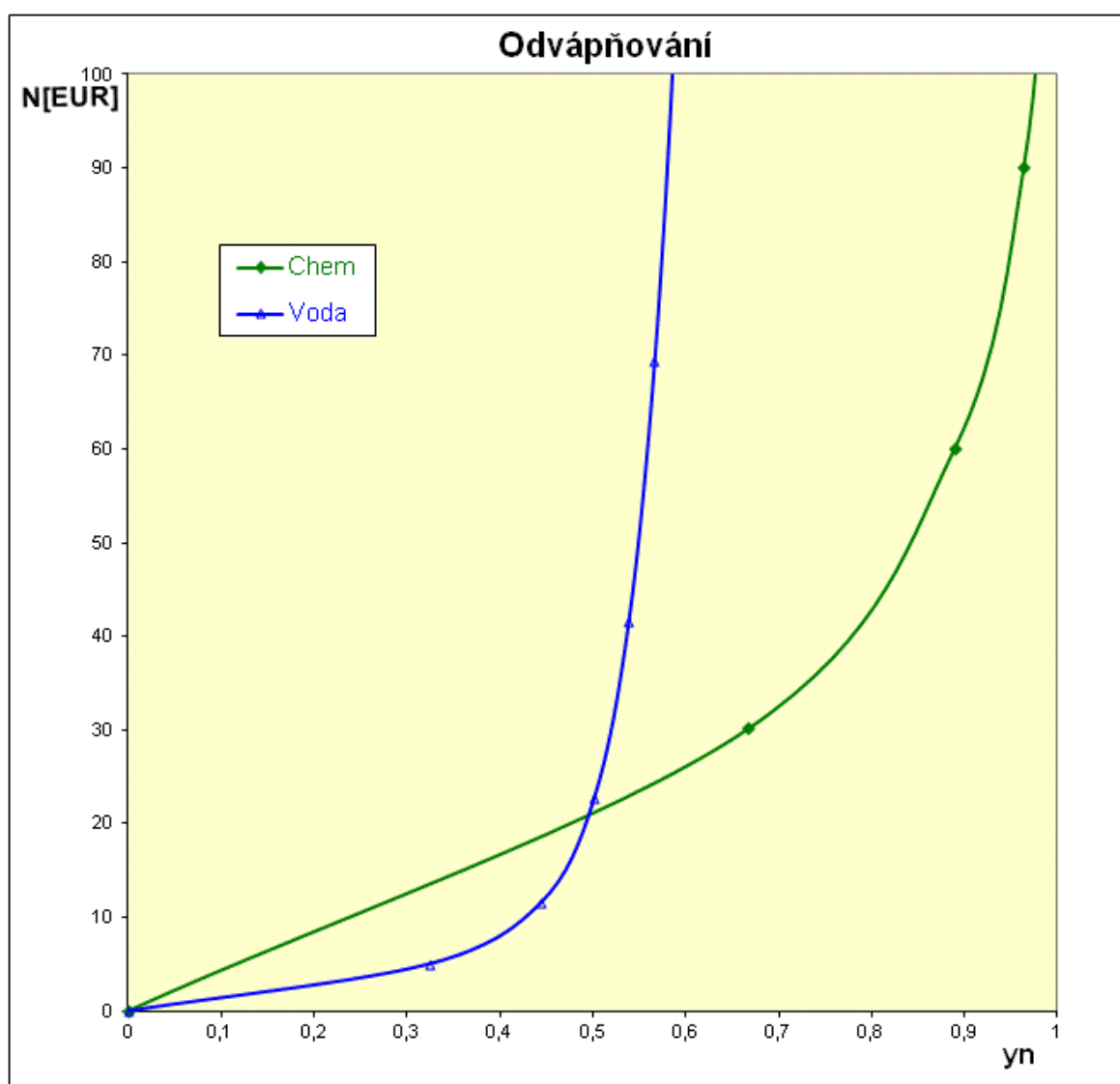


OBR. 4-XIII: CÍLOVÁ FUNKCE ODVÁPŇOVÁNÍ PRO SÍLU VAZBY $A=50$

Pokud je vazba hydroxidu vápenatého na kolagen silnější – vyšší hodnota adsorbční konstanty A – změna z 50 na 150, je nutné přerušit odvápňování prostě daleko dříve, tj. při nižším stupni odvápňovacího procesu jak je ukázáno na následujícím obrázku (4-XIV)

Zde jsou následující vstupní data:

| | | | |
|--|-------|--|----------|
| Síla vazby A [1] | 50 | Námokové číslo N_a [1] | 1 |
| Sorbční konstanta B [1] | 57 | Difúzní koeficient D [m ² /s] | 1,00E-10 |
| Počáteční koncentrace c_s [kg/m ³] | 5 | Cena vody K_V [€/m ³] | 1 |
| Poloviční tloušťka b [m] | 0,003 | Cena energie K_E [€/kWh] | 0,1 |
| Objem kůže V [m ³] | 10 | Cena chemikálie K_C [€/m ³] | 30 |
| Porozita ε [1] | 0,5 | Příkon P [kWh] | 15 |



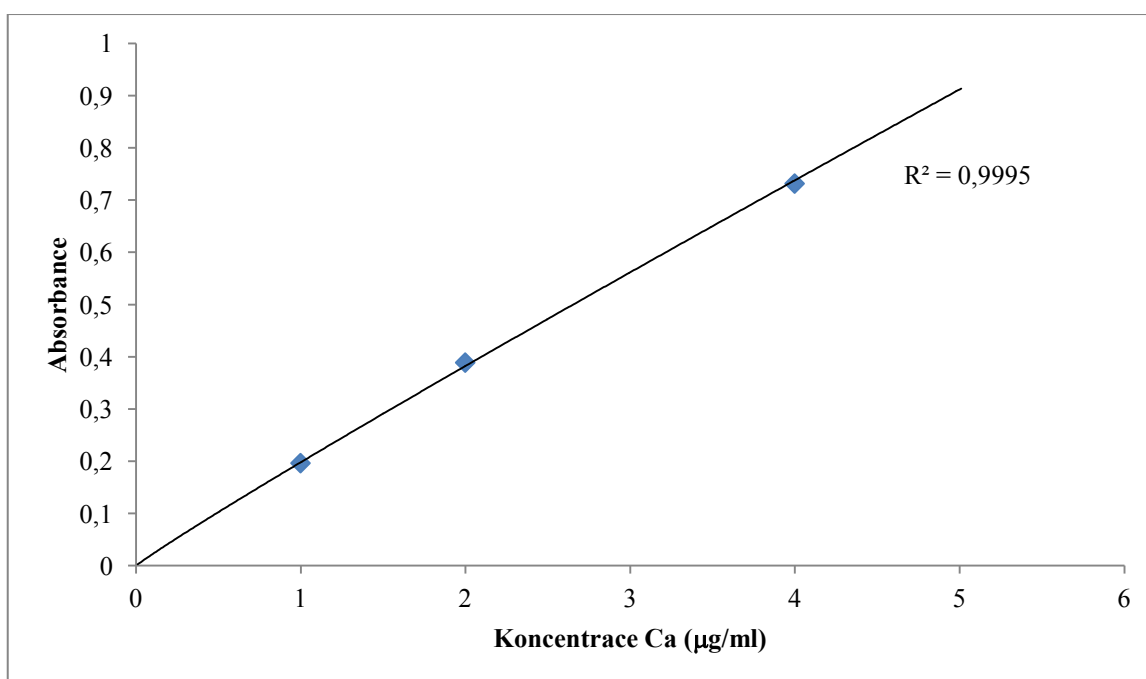
OBR. 4-XIV: CÍLOVÁ FUNKCE ODVÁPŇOVÁNÍ PRO SÍLU VAZBY $A=150$

5 EXPERIMENTÁLNÍ DATA

5.1 Stanovení vápníku

Mineralizace suchého vzorku klišovky se provede tlakovým mikrovlnným rozkladem koncentrovanou kyselinou dusičnou v mikrovlnném mineralizátoru Berghof. Rozložený vzorek se přefiltruje do odměrné baňky, přidá se chlorid draselný pro potlačení ionizační interference v takovém množství, aby jeho výsledná koncentrace po doplnění byla 2 g/l a baňka se doplní po rysku destilovanou vodou. Následně se změří koncentrace vápníku na atomovém absorpčním spektrofotometru GBC SavantAA Σ v plameni acetylen oxid dusný.

Naměřené hodnoty jsou v grafu 5-I a tabulce 5-1.



OBR. 5-I: KALIBRAČNÍ KŘIVKA PRO STANOVENÍ OBSAHU VÁPŇÍKU

TABULKA 5-1: OBSAH VÁPŇÍKU V KŮŽI PO CHEMICKÉM ODVÁPŇENÍ

| Č. vzorku | Ca (%/suš.) |
|-----------|-------------|
| 07-1003 | 0.095 |
| 07-1007 | 0.166 |
| 07-1015 | 0.203 |
| 07-1017 | 0.225 |
| 07-1006 | 0.257 |

5.2 Stanovení chloridu sodného.

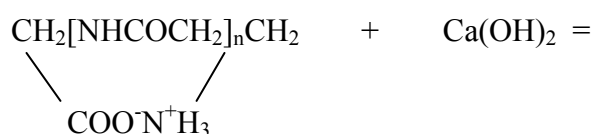
Stanovení obsahu chloridu sodného v klišovce je součástí její vstupní kontroly. Obsah NaCl v klišovce se stanovuje po vysušení a alkalické hydrolyze vzorku merkurimetrickou titrací. K určení bodu ekvivalence se jako indikátor používá nasycený roztok nitroprusidu sodného (vytvoření trvalého zákalu).

5.3 Stanovení amidického dusíku

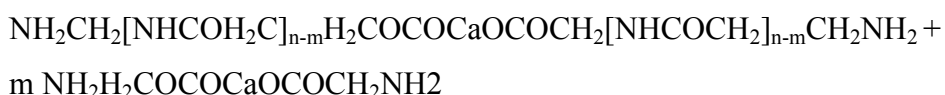
Jedná se o uzanční metodu. Kolagen se opatrně hydrolyzuje v HCl. Uvolněný amidický dusík je ve formě amoniaku po zneutralizování roztoku oddestilován s vodní parou a jímán do roztoku kyseliny borité. Zde se stanovuje titrací roztokem HCl. Zároveň se provádí slepý pokus.

5.4 Zrání klišovky

V prvním stadiu probíhá neutralizace volných karboxylových skupin kolagenní bílkoviny hydroxidem vápenatým:



V druhém kroku se uskutečňuje alkalická degradace kolagenní bílkoviny, čímž roste obsah volných aminoskupin a klesá obsah amidického dusíku:



Stanovení obsahu amidického dusíku v klišovce slouží jako metoda zkoušení při vstupní kontrole klišovky a dále při kontrole již uskladněné klišovky (stanovení stupně zralosti

klihovky). Stanovení obsahu amidického dusíku slouží k výběru hmoty pro výrobu určitého typu výrobku.

Zde jsme polymer kolagenní bílkoviny zjednodušily jako polykondenzát glycinu. Složení polymerní bílkoviny je mnohem komplikovanější, jak je ukázáno v následující tabulce 5-2.

TABULKA 5-2: SLOŽENÍ AMINOKYSELIN V KLIHOVCE - ANALÝZA PROVEDENA V US DEPARTMENT OF AGRICULTURE EASTERN REGIONAL RESEARCH CENTER, WINDMOOR PENNSYLVANIA

| Kódové označení aminokyseliny | Obsah aminokyseliny (% w/w ± S. D.) | Název aminokyseliny |
|--------------------------------------|--|----------------------------|
| Asp | 6.72±0.14 | Kyselina asparagová |
| Thr | 1.74±0.06 | Threonin |
| Ser | 3.01±0.12 | Serin |
| Glu | 8.41±0.07 | Kyselina glutamová |
| Pro | 16.47±0.22 | Prolin |
| Gly | 26.38±0.84 | Glycin |
| Ala | 10.05±0.50 | Alanin |
| Val | 2.43±0.03 | Valin |
| Ile | 1.60±0.05 | Izoleucin |
| Leu | 3.14±0.01 | Leucin |
| Tyr | 0.47±0.02 | Tyrozín |
| Phe | 2.06±0.07 | Phenylalanin |
| His | 1.67±0.07 | Histidin |
| Lys | 3.85±0.11 | Lyzin |
| Arg | 10.39±0.16 | Arginin |
| Cys | 0.23±0.01 | Cystein |
| Met | 1.37±0.03 | Methionin |

TABULKA 5-3: PRŮBĚH ZRÁNÍ KLIHOVKY

| N_A [% / suš.] | čas [hod] | Rychlost [%/ hod ⁻¹] .10 ⁶ |
|------------------|-----------|---|
| 0,56 | 0 | 0 |
| 0,45 | 144 | 763,9 |
| 0,40 | 288 | 347,2 |
| 0,39 | 336 | 208,3 |
| 0,36 | 432 | 312,5 |
| 0,34 | 504 | 277,8 |
| 0,32 | 600 | 208,3 |

Průměrná rychlost je $270,8 \cdot 10^{-6} \text{ h}^{-1}$. (První hodnota $763,9 \cdot 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ nebyla vzata do výpočtu). Jednotlivé odchylky od uvedené průměrné rychlosti jsou způsobeny nehomogenitou odebíraných vzorků v daném časovém intervalu. Je tedy možno říci, že zrání klišovky probíhá zhruba mechanismem nultého řádu.

5.5 Stanovení kolagenní sušiny

Stanovení kolagenní sušiny slouží jako metoda zkoušení při vstupní kontrole klišovky. Sušina klišovky (kolagenní) je důležitý parametr, ukazující na množství dodaného kolagenu.

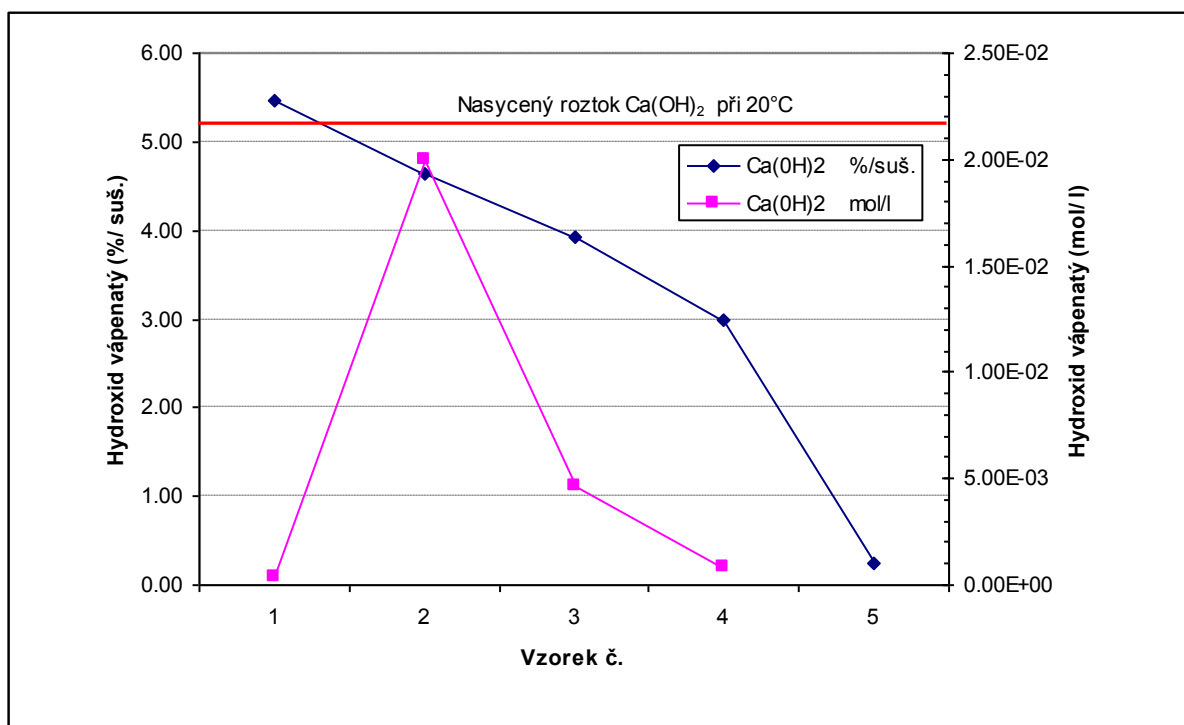
Ze zkoušeného vzorku je odstraněna voda sušením v horkovzdušné sušárně při konstantní teplotě 105°C.

5.6 Praní klišovky

Praní klišovky probíhá ve strojní pračce. Na 6000 kg klišovky se napouští 30 m³ vody. Praní probíhá nejprve dvakrát po 30 minutách stacionárně. Na konci každého 30 minutového intervalu se vypustí voda z pračky a napustí se čistá. Dále se pere průtočně, dokud odtéká „bílá voda“. To trvá zhruba dalších 30 – 60 minut. Tím je praní ukončeno.

TABULKA 5-4: KONCENTRACE Ca(OH)_2 V PRŮBĚHU PRANÍ V KLIHOVCE A VE VODĚ

| Vzorek č. | Čas praní [min.] | Sušina [%] | Ca^{2+} [%/suš.] | Ca(OH)_2 [%/suš.] | Ca(OH)_2 [mol/l] .10 ⁴ | Komentář |
|-----------|------------------|------------|---------------------------|----------------------------|--|---------------------------|
| 1 | 0 | 25.48 | 2.96 | 5.47 | 4.00 | vstup do pračky |
| 2 | 30 | 19.49 | 2.51 | 4.64 | 200.00 | při první výměně vody |
| 3 | 60 | 20.34 | 2.12 | 3.92 | 46.3 | při druhé výměně vody |
| 4 | 90 | 21.97 | 1.62 | 3.00 | 8.00 | na konci průtočného praní |
| 5 | | 25.09 | 0.13 | 0.24 | | po odvápnění HCl |



OBR. 5-II: KONCENTRACE Ca(OH)_2 V PRŮBĚHU PRANÍ V KLIHOVCE A VE VODĚ

V průběhu prvního dekantčního praní dochází k rozpouštění povrchového hydroxidu vápenatého, čímž se rychle zvýší jeho koncentrace v prací vodě. Po prvním dekantčním praní je povrchový hydroxid vápenatý téměř odstraněný a dochází k vypírání volného a slabě vázaného hydroxidu vápenatého z vnitřního objemu holiny. Zde se již uplatňuje vliv difuze a adsorpce, a proto koncentrace hydroxidu vápenatého v prací vodě je mnohem menší než při prvním dekantčním praní. Následující průtočné praní je velmi málo účinné a podstatného snížení koncentrace hydroxidu vápenatého se dosáhne až chemickým odvápněním

5.7 Stanovení adsorpčních konstant hydroxidu vápenatého v kličovce

Jak bylo ukázáno na obr. (2-I) v konečné fázi odvápnění, kdy je veškerý volný hydroxid vápenatý odstraněn, je nutné změnit prosté (nechemické) odvápnění na odvápnění pomocí chemického prostředku. Zásadní otázkou je, jak stanovit kritický bod této změny.

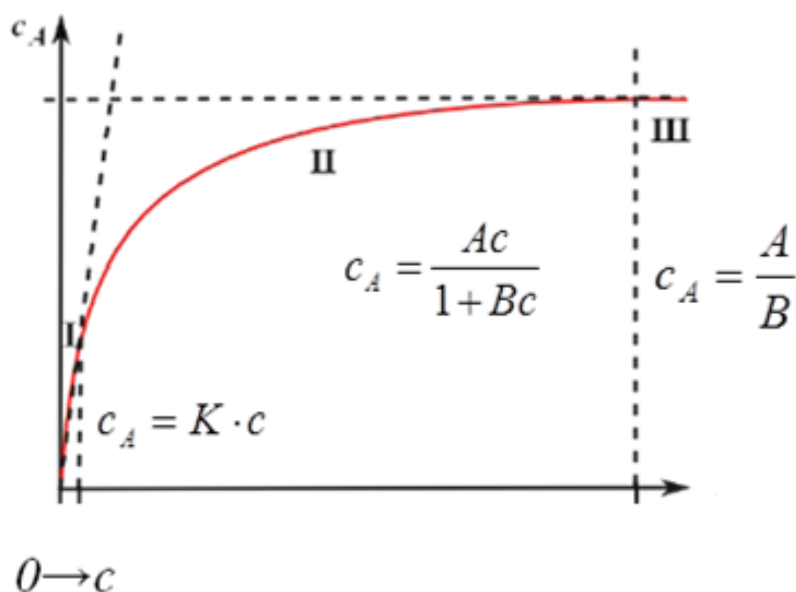
Vedle ekonomických parametrů jako je cena prací vody, odvápnovací chemikálie a cena elektrické energie hraje rozhodující roli mechanismus desorpce hydroxidu vápenatého. Ve většině případů může být tento mechanismus popsán Langmuirovou adsorpční izotermou, tj. závislostí rovnovážné koncentrace vypíraného hydroxidu vápenatého v tuhé fázi na jeho rovnovážné koncentraci v lázni. Pojem rovnovážná koncentrace označuje takovou

koncentraci, která se nemění s časem při konstantních podmínkách experimentu. Grafické znázornění sorpční izotermy je na obr. (5-III).

Jako základ pro stanovení sorpčních koeficientů Langmuirovy izotermy slouží celková bilance vápníku, jehož koncentraci analyticky sledujeme. Jestliže původní vzorek o celkové koncentraci c_s a objemu V obsahuje $c_s \cdot V$, kde $c_s = c_p + c_{Ap}$ hmotnostního podílu vápníku, příp. hydroxidu vápenatého, pak po ponoření do V_0 objemu vody a po ustálení se hmotnostní podíl vápníku v původním vzorku změní na $c_A V + cV$, když část vápníku (hydroxidu vápenatého) přejde do vodného roztoku o objemu V_0 . Vodný roztok pak bude mít koncentraci c_0 . Popsanou bilanci ukazuje rovnice (5.1).

$$(c_p + c_{Ap})V = c_A \cdot V + c \cdot V + c_0 \cdot V_0 \quad (5.1)$$

Závislost rovnovážné koncentrace adsorbovaného hydroxidu vápenatého (c_A) na jeho nevázané formě (Langmuirova izoterma) je dána následující rovnicí (5.2).



OBR. 5-III: SORPČNÍ IZOTERMA

$$c_A = \frac{Ac}{1 + Bc} \quad (5.2)$$

Při velmi nízkých koncentracích hydroxidu vápenatého ve vodní lázni můžeme závislost adsorbovaného hydroxidu vápenatého na jeho rovnovážné koncentraci považovat za lineární. Při vyšších koncentracích je nutné popsat závislost adsorbované koncentrace na koncentraci nevázaného hydroxidu vápenatého Langmuirovou adsorpční isothermou. Dále pak od jistého bodu se koncentrace adsorbovaného hydroxidu vápenatého na koncentraci volného hydroxidu vápenatého nemění. Všechny tři případy jsou pak patrné ze situace na obr. 5-III.

Rovnovážná konstanta adsorpce A charakterizuje sílu vazby. Linearizací bilanční rovnice (5.1) s využitím rovnice (5.2) obdržíme:

$$\frac{\varepsilon c_0}{c_s - c_0(\varepsilon + Na)} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A} \varepsilon c_0 \quad (5.3)$$

Vynesením levé strany rovnice (4.3) oproti koncentraci c_0 v kapalně fázi získáme přímku, z jejíž směrnice určíme sílu vazby A a z úseku na ose pořadnic určíme pro známou sílu vazby A hodnotu sorpční kapacity B . Dodejme, že lze použít také odlišný tvar linearizované bilanční rovnice (5.3), který získáme, pokud ji vydělíme εc_0

$$\frac{1}{c_s - c_0(\varepsilon + Na)} = \frac{1}{A\varepsilon c_0} + \frac{B}{A} \quad (5.4)$$

Pro stanovení adsorpčních konstant sorpční izotermy existuje několik vzájemně se lišících metod. Velký problém způsobuje značná heterogenost vzorků klišovky, kdy vedle hydroxidu vápenatého obsahuje klišovka také uhličitán vápenatý, který je nerozpustný ve vodní vymývací lázni a v případě stanovení adsorpčních koeficientů z dvojic koncentrací oxidu vápenatého a jeho nevázané formy je určení hodnot adsorpčních konstant zatíženo značnou chybou. Tuto nevýhodu odstraňuje druhý způsob stanovení adsorpčních konstant, kdy se zjišťuje závislost koncentrace hydroxidu vápenatého na její hmotnosti, případně

objemu. Tato druhá metoda však vyžaduje velmi citlivou a přesnou metodiku stanovení vápenatých iontů ve velmi malých koncentracích. Obě metody jsem použil v experimentální části ve své dizertační práci.

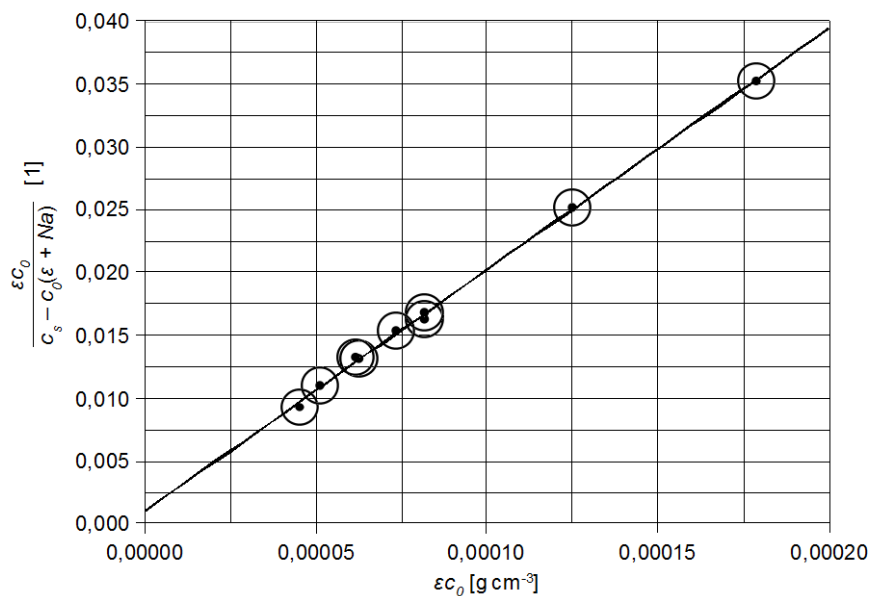
5.7.1 Stanovení z námokového kritéria.

Do souboru promývacích nádobek umístíme jednotlivé vzorky klišovky o známé hmotnosti a ponoříme je do různých objemů destilované a čerstvě převařené vody. Po uzavření jednotlivých nádobek a jejich vzájemném propojení je mírně probubláváme dusíkem nasyceným vodní parou. Tímto způsobem zajistíme míchaní směsi v jednotlivých promývacích nádobách a vyhneme se případnému zkreslení výsledku měření oxidem uhličitým, který může být přítomen v laboratorní atmosféře. Rovnováhy desorpčního procesu je dosaženo v rozmezí 30 až 40 hodin, podle velikosti částic vzorků klišovky. Rovnováha se kontroluje analýzou kapalných vzorků a je jí dosaženo, jakmile se zjištěná koncentrace oxidu vápenatého s časem nemění. Experimentálně naměřená data pak slouží k odhadu adsorpčních konstant Langmuirovy isotermy A, B.

U námokových čísel se předpokládalo, že hustota klišovky je 1000 kg/m^3 . Předpokládaná porozita vzorku byla $\varepsilon = 0,5$. Výsledky měření jsou znázorněny v Tabulkách 5-5 až 5-8 a na obr. 5-IV až 5-VI pro vázaný hydroxid vápenatý, tj. v oblasti intervalu hůře vypratelné části a části odstraňované chemickým odvápnováním. Tabulka 5-5 udává naměřené hodnoty po 24 hodinovém stání pod dusíkovou atmosférou. Tabulka 5-6 ukazuje naměřené hodnoty po 40 hodinovém stání pod dusíkovou atmosférou. Tabulka 5-7 udává naměřené hodnoty po moření. Jak je patrné z výsledků, hodnota síly vazby se v průběhu měření 1 až 3 zvyšovala, jak se snižovala koncentrace hydroxidu vápenatého v klišovce. Hodnoty síly vazby a sorpční kapacity byly vypočteny podle vztahu (5.3).

TABULKA 5-5: NAMĚŘENÉ HODNOTY c_0 (CAO) PO DOBU 24 HODIN V DUSÍKOVÉ ATMOSFÉŘE

| N_a [1] | $c_0 \cdot 10^4$ [g cm ⁻³] | [1] | εc_0 [cm ³ g ⁻¹] |
|--------------|---|-------|---|
| 1 | 3,571 | 0,035 | 0,000179 |
| 2 | 2,500 | 0,025 | 0,000125 |
| 3 | 1,639 | 0,016 | 0,000082 |
| 4 | 1,639 | 0,017 | 0,000082 |
| 5 | 1,471 | 0,015 | 0,000074 |
| 6 | 1,250 | 0,013 | 0,000063 |
| 7 | 1,235 | 0,013 | 0,000062 |
| 8 | 0,901 | 0,009 | 0,000045 |
| 9 | 1,020 | 0,011 | 0,000051 |



OBR. 5-IV: LINEARIZOVANÁ ADSORPČNÍ IZOTERMA

Směrnice přímky lineární regrese z obr. 5-IV:

$$\frac{\epsilon c_0}{c_s - c_0(\epsilon + Na)} = 191,95 \cdot \epsilon c_0 + 0,00105$$

Výpočet síly vazby A :

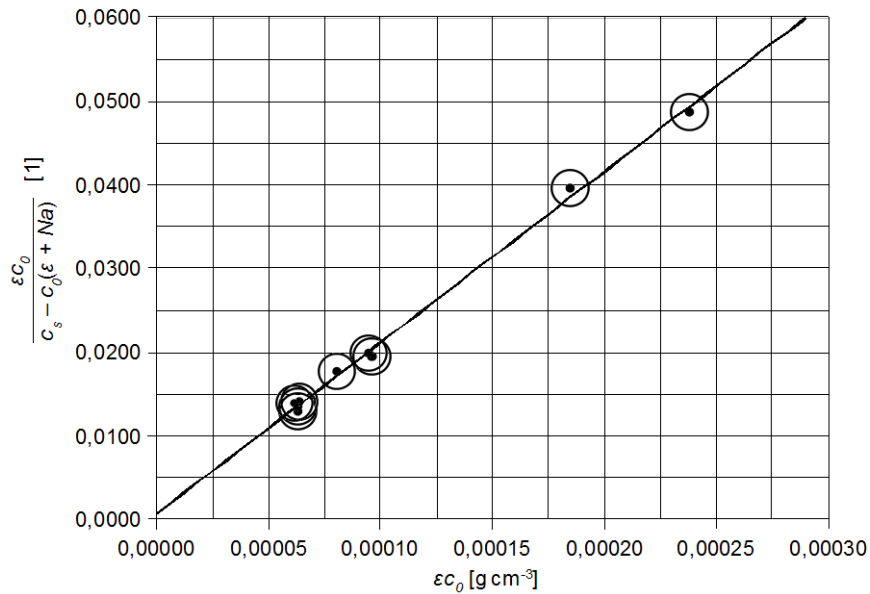
$$A = \frac{1}{q} = \frac{1}{0,00105} = 952, \text{ kde: } k = \text{směrnice přímky linearizované adsorpční izotermy}$$

Výpočet sorpční kapacity B (pro CaO):

$$B = k \cdot A = 191,95 \cdot 952 \cdot 10^{-3} = 183 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

TABULKA 5-6: NAMĚŘENÉ HODNOTY c_0 (CaO) PO DOBU 40 HODIN DUSÍKOVÉ ATMOSFÉŘE

| Na [1] | $c_0 \cdot 10^4$ [g cm ⁻³] | $\frac{\epsilon c_0}{c_s - c_0(\epsilon + Na)}$ [1] | ϵc_0 [cm ³ g ⁻¹] |
|-------------|---|--|--|
| 1 | 4,762 | 0,0488 | 0,000238 |
| 2 | 3,704 | 0,0397 | 0,000185 |
| 3 | 1,923 | 0,0195 | 0,000096 |
| 4 | 1,887 | 0,0199 | 0,000094 |
| 5 | 1,266 | 0,0129 | 0,000063 |
| 6 | 1,613 | 0,0177 | 0,000081 |
| 7 | 1,266 | 0,0136 | 0,000063 |
| 8 | 1,282 | 0,0142 | 0,000064 |
| 9 | 1,235 | 0,0140 | 0,000062 |



OBR. 5-V: LINEARIZOVANÁ ADSORPČNÍ IZOTERMA

Směrnice přímky lineární regrese z obr. 5-V:

$$\frac{\epsilon c_0}{c_s - c_0(\epsilon + Na)} = 204,08 \cdot \epsilon c_0 + 0,00078$$

Výpočet síly vazby A :

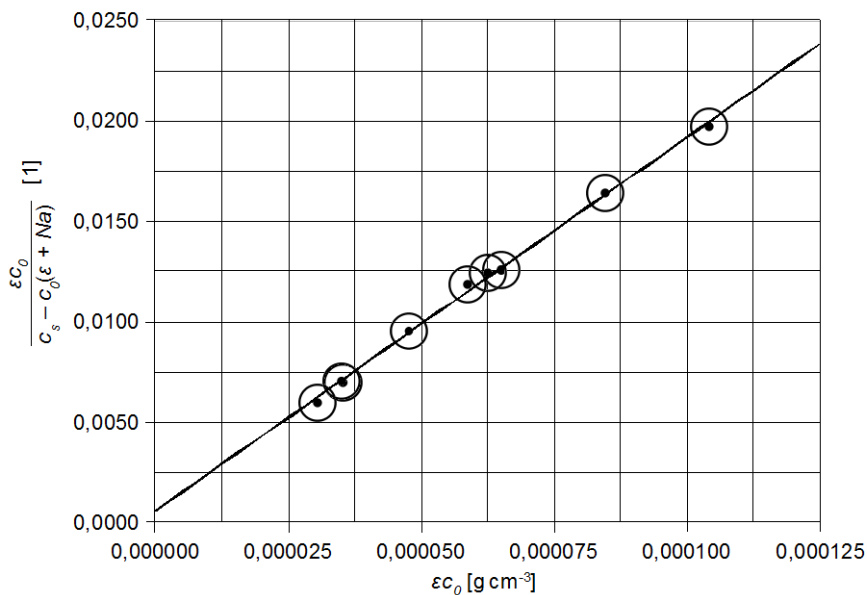
$$A = \frac{1}{q} = \frac{1}{0,00078} = 1282$$

Výpočet sorpční kapacity B (pro CaO):

$$B = k \cdot A = 204,08 \cdot 1282 \cdot 10^{-3} = 262 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

TABULKA 5-7: NAMĚŘENÉ HODNOTY c_0 (CaO) PO MOŘENÍ

| Na [1] | $c_0 \cdot 10^4$ [g cm ⁻³] | $\frac{\epsilon c_0}{c_s - c_0(\epsilon + Na)}$ [1] | ϵc_0 [cm ³ g ⁻¹] |
|-------------|---|--|--|
| 1 | 2.083 | 0.0197 | 0.000104 |
| 2 | 1.695 | 0.0164 | 0.000085 |
| 3 | 1.299 | 0.0126 | 0.000065 |
| 4 | 1.250 | 0.0124 | 0.000063 |
| 5 | 1.176 | 0.0119 | 0.000059 |
| 6 | 0.952 | 0.0096 | 0.000048 |
| 7 | 0.709 | 0.0070 | 0.000035 |
| 8 | 0.610 | 0.0060 | 0.000031 |
| 9 | 0.699 | 0.0071 | 0.000035 |



OBR. 5-VI: LINEARIZOVANÁ ADSORPČNÍ IZOTERMA PRO PRÁNÍ VODOU PO MOŘENÍ

Směrnice přímky lineární regrese z obr. 5-VI:

$$\frac{\epsilon c_0}{c_s - c_0(\epsilon + Na)} = 186,05 \cdot \epsilon c_0 + 0,00058$$

Výpočet síly vazby A :

$$A = \frac{1}{q} = \frac{1}{0,00058} = 1724$$

Výpočet sorpční kapacity B (pro CaO):

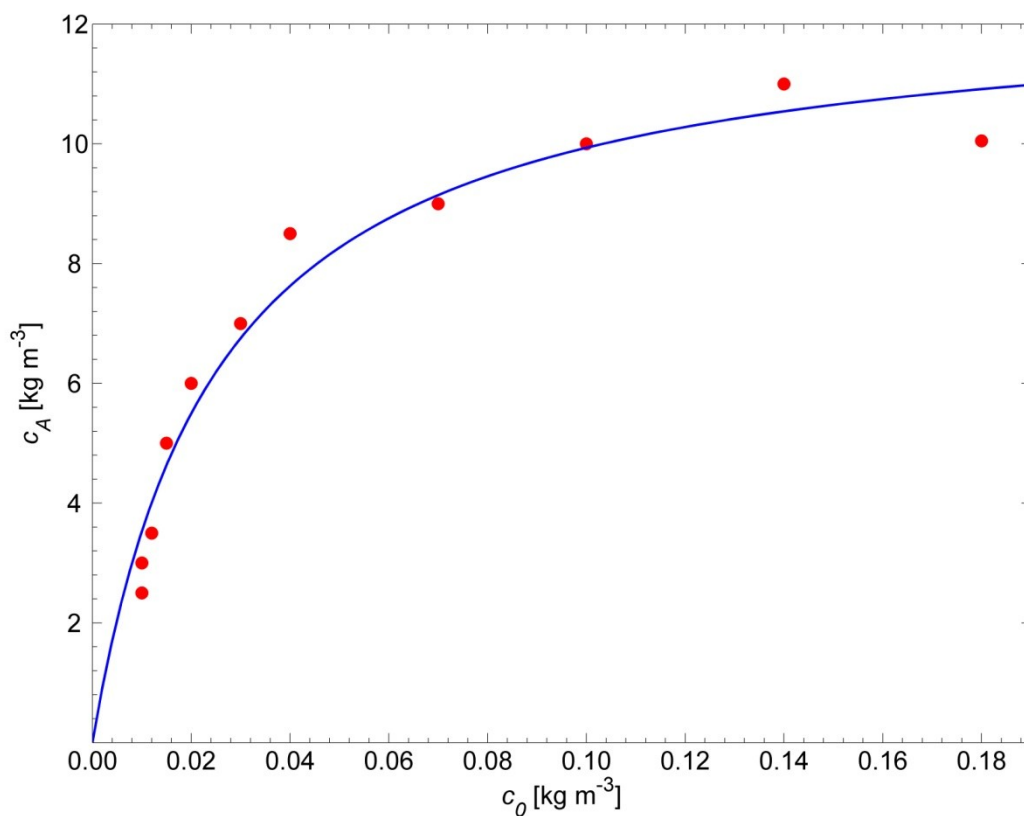
$$B = k \cdot A = 186,05 \cdot 1724 \cdot 10^{-3} = 321 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

5.7.2 Stanovení přímo z naměřených experimentálních dat

Pro vázaný hydroxid vápenatý, byly stanoveny adsorpční koeficienty A , B Langmuirovy isotermy nelineární regresní analýzou experimentálně naměřených rovnovážných koncentrací vázaného a nevázaného hydroxidu vápenatého na holinu s využitím rovnice (5.2). Výsledky jsou ukázány na následujícím obrázku (5-VII).

TABULKA 5-8: NAMĚŘENÁ EXPERIMENTÁLNÍ DATA SORPCE HYDROXIDU VÁPENATÉHO NA HOLINU

| c_0 [kg m ⁻³] | c_A [kg m ⁻³] |
|-----------------------------|-----------------------------|
| 0,01 | 2,5 |
| 0,01 | 3 |
| 0,012 | 3,5 |
| 0,015 | 5 |
| 0,02 | 6 |
| 0,03 | 7 |
| 0,04 | 8,5 |
| 0,07 | 9 |
| 0,1 | 10 |
| 0,14 | 11 |
| 0,18 | 10,05 |



OBR. 5-VII: ADSORPČNÍ IZOTERMA HYDROXIDU VÁPENATÉHO

Vypočítané hodnoty sorpčních konstant z výše uvedených dat jsou:

$A = 492,3$ a $B = 39,6 \text{ m}^3/\text{kg}$.

5.8 Stanovení efektivních difuzních koeficientů

Stanovení efektivních difuzních koeficientů vychází ze zpracování experimentálně naměřených dat. Za předpokladu velmi malé hodnoty efektivního difuzního koeficientu je bezrozměrná koncentrace sledované látky v závislosti na druhé odmocnině času lineární. V následující části je ukázáno stanovení efektivních difuzních koeficientů pro různé vápenaté soli vzniklé chemickým odvápnováním – neutralizací hydroxidu vápenatého příslušným odvápnovacím prostředkem.

Praktické měření probíhalo tak, že se vzorek tuhé fáze (klihovky) o známé tloušťce a objemu upevnil v odvápnovací lázni, která se intenzivně míchala. V daných časových intervalech jsme odebírali vzorky pro stanovení koncentrace oxidu vápenatého atomovou absorpcí. Předpokládali jsme hustotu klihovky rovnou hustotě odvápnovacího roztoku. Pro konkrétní stanovení efektivních difuzních koeficientů jsme použili následující vztah:

$$D_e = \frac{k^2 Na^2 c_{ps} b^2}{2c_R} \quad (5.5)$$

kde:

| | | | |
|----------|---|---|-----------------|
| k | - | směrnice lineární závislosti c_θ/c_p na druhé odmocnině času t | $[s^{-1/2}]$ |
| Na | - | námokové číslo (poměr objemu prací lázně ku objemu klihovky) | [1] |
| c_{ps} | - | počáteční hmotnostní koncentrace hydroxidu vápenatého v klihovce | $[kg\ m^{-3}]$ |
| D_e | - | efektivní difuzní koeficient vápenaté soli v klihovce | $[m^2\ s^{-1}]$ |
| b | - | poloviční tloušťka klihovky | [m] |
| c_R | - | hmotnostní koncentrace nasyceného vodného roztoku vápenaté soli | $[kg\ m^{-3}]$ |

Teoretická hodnota difuzního koeficientu dané vápenaté soli byla odhadnuta pomocí Nernstova vztahu platného pro elektrolyty při nekonečném zředění (5.6):

$$D_0 = 8,931 \cdot 10^{-10} T \left(\frac{l_+^0 \cdot l_-^0}{\Lambda^0} \right) \left(\frac{z_+ + z_-}{z_+ \cdot z_-} \right) \quad (5.6)$$

kde:

| | | |
|-------------|--|------------------------------|
| D_0 | teoretická hodnota difuzního koeficientu | $[\text{cm}^2\text{s}^{-1}]$ |
| T | termodynamická teplota roztoku elektrolytu | [K] |
| l_+^0 | ekvivalentní vodivost aniontů při nekonečném zředění | [S/ekv.] |
| l_-^0 | ekvivalentní vodivost kationtů při nekonečném zředění | [S/ekv.] |
| Λ^0 | ekvivalentní vodivost elektrolytu při nekonečném zředění | [S/ekv.] |
| z_+ | mocenství kationtu | [1] |
| z_- | mocenství aniontu | [1] |

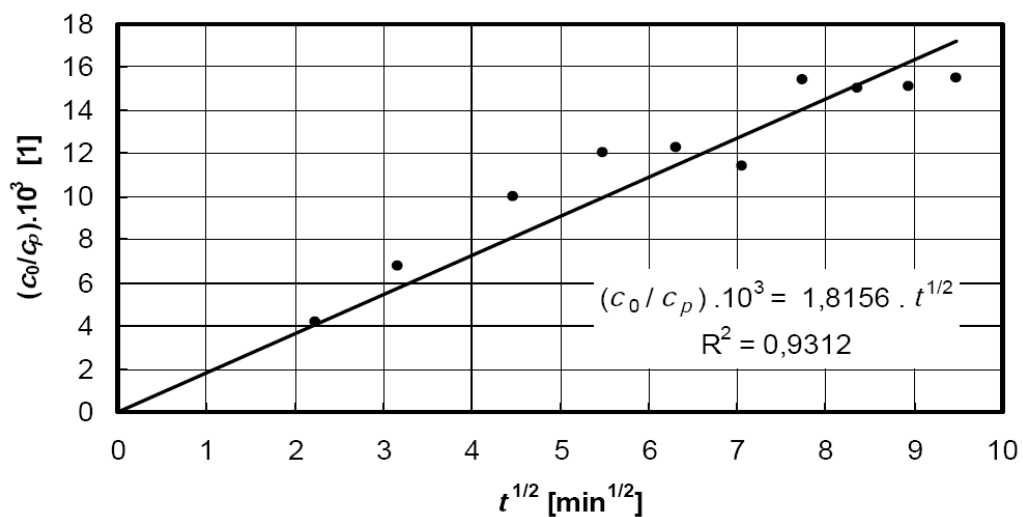
5.8.1 Stanovení efektivního difuzního koeficientu síranu vápenatého při odvápňování roztokem síranu amonného

Vstupní experimentální data kapalně a tuhé fáze:

| | | |
|--|----------------------|--------------------|
| Hmotnost klišovky m: | 15,047 | g |
| Hustota klišovky: | 1000 | kg m^{-3} |
| Průměrná poloviční tloušťka klišovky b: | 3,5 | mm |
| Teplota odvápňovací lázně T: | 26 | $^{\circ}\text{C}$ |
| Objem odvápňovací lázně V_0 : (360 ml H_2O + 60 ml 5%-ního roztoku síranu amonného) | 420 | cm^3 |
| Koncentrace oxidu vápenatého v klišovce na počátku měření c_p : | $5,11 \cdot 10^{-3}$ | g cm^{-3} |
| Koncentrace síranu vápenatého v klišovce na počátku měření c_{ps} : | $12,4 \cdot 10^{-3}$ | g cm^{-3} |
| Rozpustnost síranu vápenatého c_R [51] : | $2,97 \cdot 10^{-3}$ | g cm^{-3} |

TABULKA 5-9: VÝSLEDKY MĚŘENÍ PRO ODVÁPŇOVÁNÍ VE VODNÉM ROZTOKU SÍRANU AMONNÉHO

| Číslo měření | \sqrt{t} [$\sqrt{\text{min}}$] | $c_0 \cdot 10^6$ [g cm^{-3}] | $\frac{c_0}{c_p} \cdot 10^3$ [1] |
|--------------|---------------------------------------|--|-------------------------------------|
| 1 | 2,24 | 21,34 | 4,18 |
| 2 | 3,16 | 34,63 | 6,78 |
| 3 | 4,47 | 51,07 | 9,99 |
| 4 | 5,49 | 61,56 | 12,05 |
| 5 | 6,32 | 62,61 | 12,25 |
| 6 | 7,07 | 58,07 | 11,36 |
| 7 | 7,75 | 78,71 | 15,40 |
| 8 | 8,37 | 76,61 | 14,99 |
| 9 | 8,94 | 77,31 | 15,13 |
| 10 | 9,49 | 79,05 | 15,47 |



OBR. 5-VIII: STANOVENÍ EFEKTIVNÍHO DIFUZNÍHO KOEFICIENTU SÍRANU VÁPENATÉHO PŘI ODVÁPŇOVÁNÍ POMOCÍ SÍRANU AMONNÉHO

Hodnota efektivního difuzního koeficientu síranu vápenatého (CaSO_4) byla vypočítána ze směrnice grafické závislosti bezrozměrné koncentrace vápníku na druhé odmocnině času podle vztahu (5.5). Dosazením vstupních experimentálních dat a vypočtené směrnice závislosti bezrozměrné koncentrace vápníku na druhé odmocnině času jsme obdrželi hodnotu efektivního difuzního koeficientu síranu vápenatého $1,10 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

$$D_e = \frac{k^2 N a^2 c_{ps} b^2}{2c_R} = \frac{(1,8156 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 27,91^2 \cdot 12,4 \cdot (3,5 \cdot 10^{-3})^2}{2 \cdot 2,97 \cdot 60} = 1,10 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Teoretický difuzní koeficient vypočtený dle vztahu (4.6) je roven $9,11 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

$$D_0 = 8,931 \cdot 10^{-10} \cdot 299 \cdot \left(\frac{59,5 \cdot 80}{59,5 + 80} \right) \left(\frac{2+2}{2 \cdot 2} \right) \cdot 10^{-4} = 9,11 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

5.9 Experimentální měření kyselicího procesu

Pro měření byla použita alkalická (pH=12) klišovka Španělská. Klišovka byla nakrájena na pásy tak, aby byly co největší, ale bylo, je možné vložit do kádinky objemu 25 ml.

POKUS 1 – PRACOVNÍ POSTUP A VSTUPNÍ EXPERIMENTÁLNÍ DATA

Pro odvápnění byl použit roztok kyseliny solné o koncentraci 10% hm. V množství 40% na hmotnost kůže. Pro navážku 10 g klišovky je tedy třeba 4 g 10% kyseliny solné. Roztok byl dále zředěn destilovanou vodou, aby se zvětšil jeho objem, ovšem nezměnilo se celkové množství čisté kyseliny připadající na 1 g klišovky. Pro titraci bylo odebíráno 1,5 ml odvápnovací lázně mikropipetou. Lázeň byla vždy odebírána mírně pod její hladinou, s výjimkou posledního odběru v čase 01:45:00.

Vstupní experimentální data kapalné a tuhé fáze:

Hmotnost klišovky: 10 g

Hmotnost 10% kyseliny solné: 4,13 g

Hmotnost destilované vody: 15,10 g

Koncentrace kyseliny solné po ředění: 2,15 %

POKUS 2 – PRACOVNÍ POSTUP A VSTUPNÍ EXPERIMENTÁLNÍ DATA

Shodný s Pokusem 1, jen použitá kyselina nebyla zředěna, v důsledku jejího malého objemu bylo s kádinkou otáčeno, čímž byly simulovány reálné podmínky procesu. Pro titraci bylo odebíráno 0,2 ml odvápnovací lázně mikropipetou.

Vstupní experimentální data kapalné a tuhé fáze:

Hmotnost klišovky: 10,76 g

Hmotnost 10% kyseliny solné: 4,31 g

POSTUP TITRACE

Odebrané množství odvápnovací lázně bylo smícháno s 50 ml destilované vody a ztitrováno 0,1 N roztokem hydroxidu sodného, faktor roztoku = 1,004. Byla změřena počáteční koncentrace kyseliny solné v odvápnovací lázni, která je uvedena pod časem odběru 00:00:00.

VÝSLEDKY MĚŘENÍ

TABULKA 5-10: NAMĚŘENÉ HODNOTY V ZÁVISLOSTI NA ČASE ODBĚRU PRO POKUS 1

| čas [h:min:s] | V [ml] | c [mol/l] | Poznámka |
|---------------|--------|-----------|--|
| 00:00:00 | 8.4 | 0.56 | |
| 00:02:30 | 6.1 | 0.41 | |
| 00:05:00 | 5.7 | 0.38 | |
| 00:10:00 | 4.6 | 0.31 | |
| 00:20:00 | 3.6 | 0.24 | |
| 00:30:00 | 3.0 | 0.20 | |
| 00:40:00 | 2.4 | 0.16 | |
| 00:50:00 | 2.0 | 0.13 | |
| 01:00:00 | 1.8 | 0.12 | |
| 01:20:00 | 1.7 | 0.11 | |
| 01:45:00 | 0.9 | 0.06 | <i>Odběr proveden přímo u klišovky</i> |

V – objem odměrného roztoku 0,1 N hydroxidu sodného

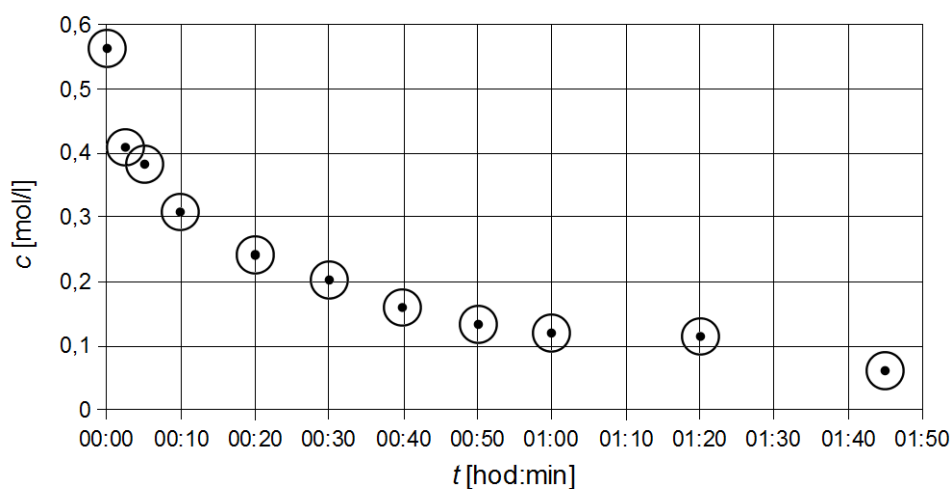
c – koncentrace roztoku kyseliny solné

Výpočet koncentrace kyseliny solné v čase 00:05:00:

$$c = \frac{c_{\text{NaOH}} f_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{0,1 \cdot 1,004 \cdot 5,7}{1,5} = 0,382 \text{ mol/l}$$

kde:

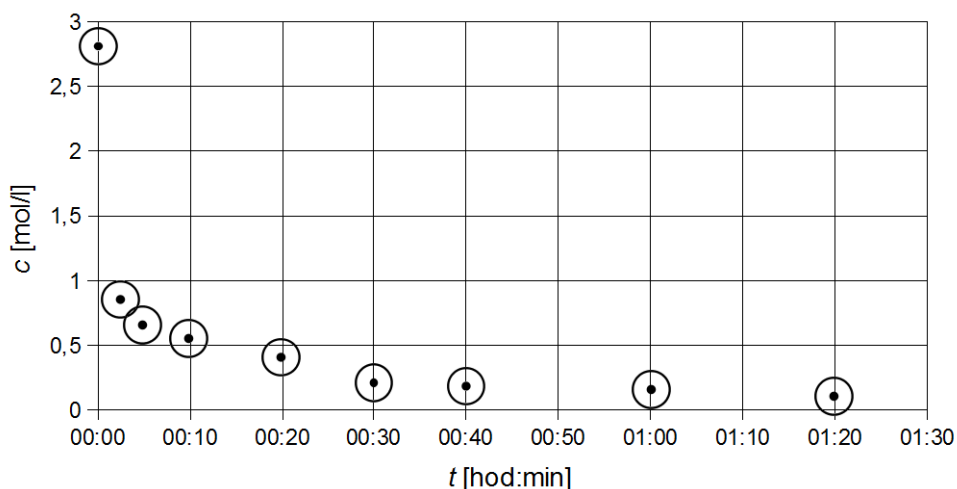
| | | | |
|-------------------|---|--|-------------------------|
| c_{NaOH} | - | Koncentrace odměrného roztoku | [mol.dm ⁻³] |
| f_{NaOH} | - | Faktor odměrného roztoku | [1] |
| V | - | Objem odměrného roztoku k dosažení ekvivalence | [ml] |
| V_{HCl} | - | Objem roztoku solné odebraný pro titraci | [ml] |



OBR. 5-IX: ZMĚNA KONCENTRACE KYSELINY SOLNÉ V LÁZNI V ČASE PRO POKUS 1

TABULKA 5-11: NAMĚŘENÉ HODNOTY V ZÁVISLOSTI NA ČASE PRO POKUS 2

| čas [h:min:s] | V [ml] | c [mol/l] |
|---------------|--------|-----------|
| 00:00:00 | 5,60 | 2,81 |
| 00:02:30 | 1,70 | 0,85 |
| 00:05:00 | 1,30 | 0,65 |
| 00:10:00 | 1,10 | 0,55 |
| 00:20:00 | 0,80 | 0,40 |
| 00:30:00 | 0,40 | 0,20 |
| 00:40:00 | 0,35 | 0,18 |
| 01:00:00 | 0,30 | 0,15 |
| 01:20:00 | 0,20 | 0,10 |



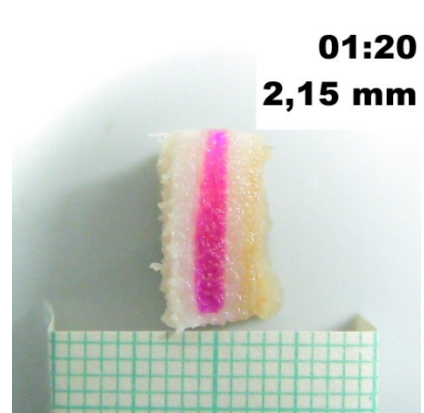
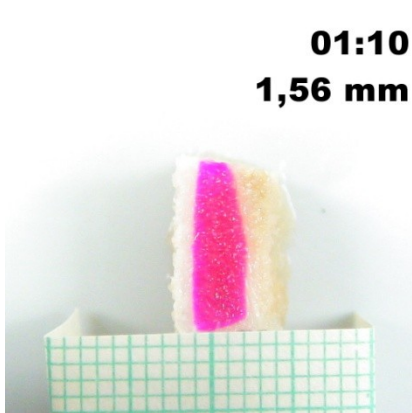
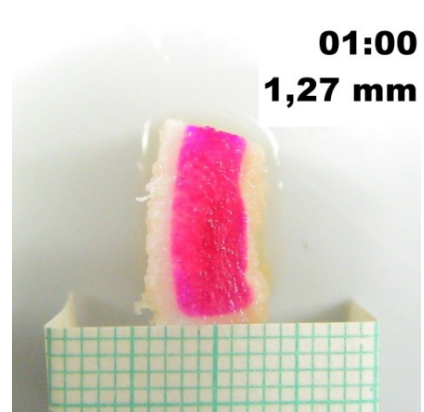
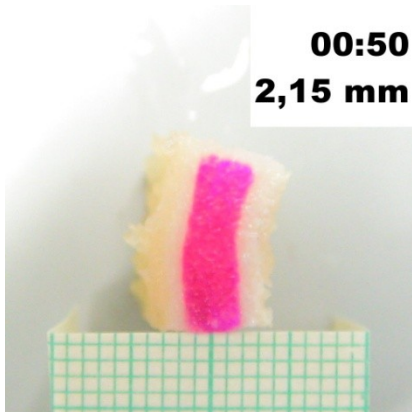
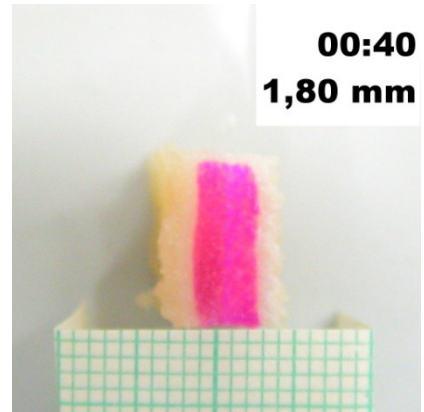
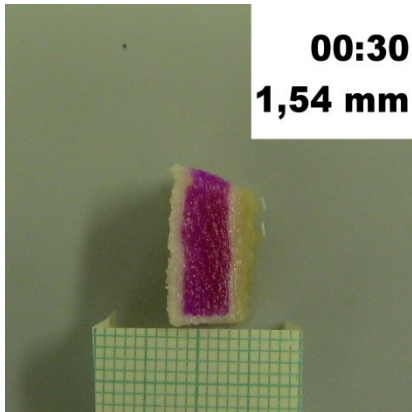
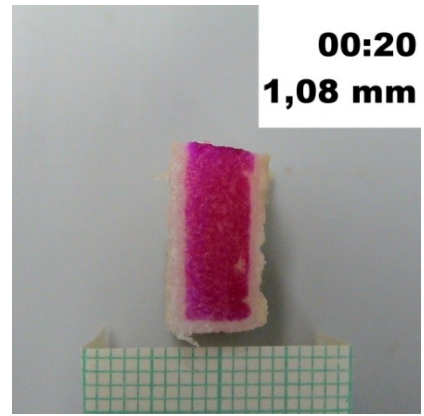
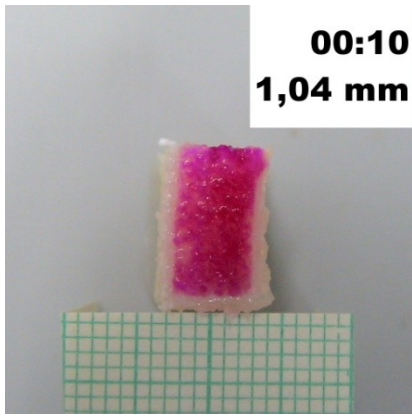
OBR. 5-X: ZMĚNA KONCENTRACE KYSELINY SOLNÉ V LÁZNI V ČASE PRO POKUS 2

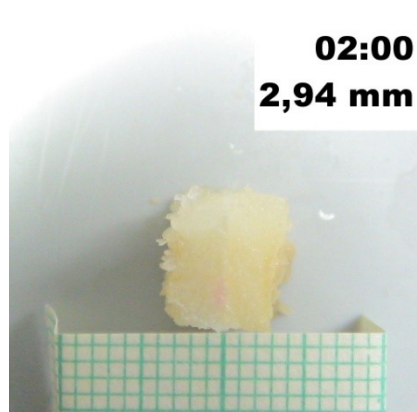
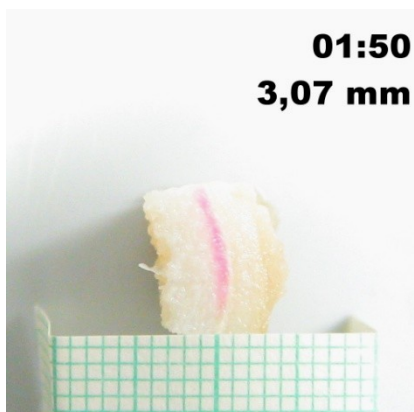
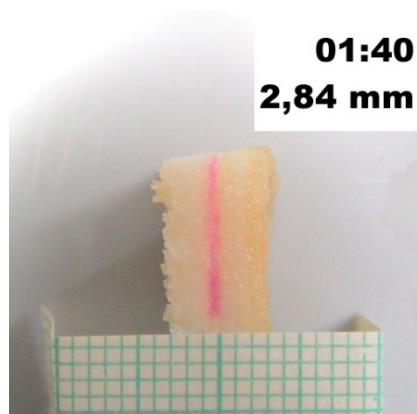
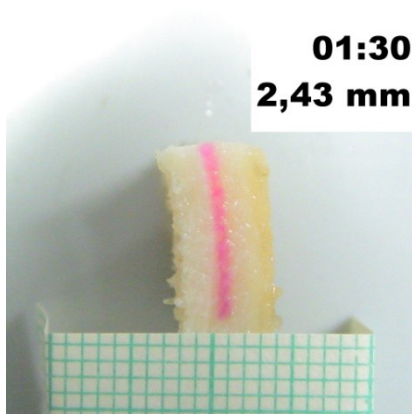
5.10 Měření časové závislosti acidobazického rozhraní v klišovce při odvádění kyselinou solnou

5.10.1 Pracovní postup

Pro sledování posunu rozhraní byla použita klišovka Španělská, alkalická (pH 12), ve které je koncentrace hydroxidu vápenatého dostatečná pro viditelnou reakci s fenolftaleinem. Odváděcí lázeň byla tvořena 0,7% roztoku kyseliny solné v takovém objemu, aby klišovka byla celá ponořena. V požadovaných časových intervalech (viz. tabulka 5-12) byla klišovka vyjmuta z kádinky a uřezal se 1 cm široký pásek (pokaždé na shodné straně klišovky). Klišovka se znovu vrátila do kádinky. Z pásku se uřezal ještě malý vzorek 1x1 cm, který se rychle opláchl v destilované vodě a na místě čerstvého řezu se potřel roztokem fenolftaleinu v lihu. Následně byl takto upravený vzorek vyfotografován.

Časový posun acidobazického rozhraní je vidět na následujících fotografiích:



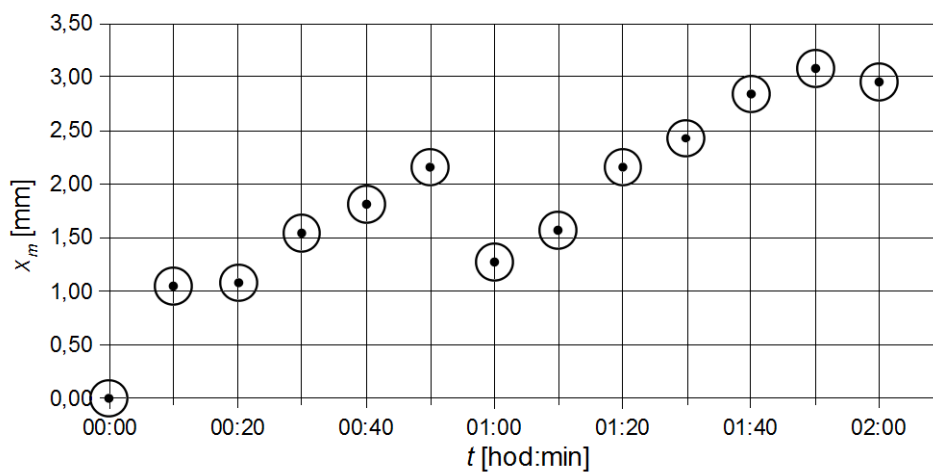


Posun rozhraní byl zpracován následujícím postupem. Byl určen rozdíl průměrné šířky, kterou zaujímá alkalická část a průměrné šířky celého vzorku. Výsledná hodnota byla vydělena dvěma. Získali jsme tedy vzdálenost rozhraní, kde probíhá reakce, od okraje klišovky. Tento údaj je průměrný a platí pro obě strany klišovky.

TABULKA 5-12: ZMĚNA VZDÁLENOSTI ACIDOBAZICKÉHO ROZHRAŇÍ OD OKRAJE KLIHOVKY V ČASE

| t [hod:min] | x_m [mm] |
|---------------------------------|------------------------------|
| 00:00 | 0.00 |
| 00:10 | 1.04 |
| 00:20 | 1.08 |
| 00:30 | 1.54 |
| 00:40 | 1.80 |
| 00:50 | 2.15 |
| 01:00 | 1.27 |
| 01:10 | 1.56 |
| 01:20 | 2.15 |
| 01:30 | 2.43 |
| 01:40 | 2.84 |
| 01:50 | 3.07 |
| 02:00 | 2.94 |

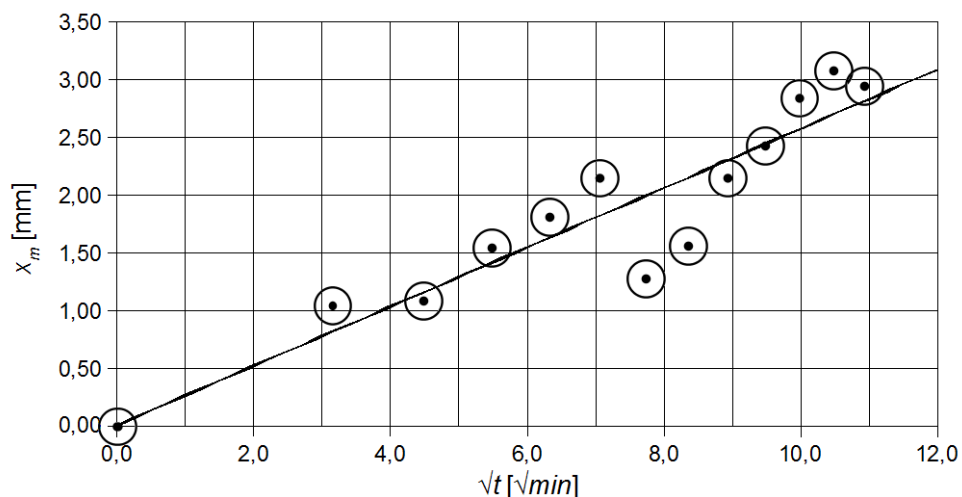
x_m – vzdálenost rozhraní od
 t – čas



Obr. 5-XI: ZMĚNA VZDÁLENOSTI ROZHRAŇÍ OD OKRAJE KLIHOVKY V ČASE

TABULKA 5-13: ZMĚNA VZDÁLENOSTI ACIDOBAZICKÉHO ROZHRAŇÍ OD OKRAJE KLIHOVKY V DRUHÉ ODMOCNINĚ ČASU

| $t^{1/2}$ [min ^{1/2}] | x_m [mm] |
|---------------------------------|------------|
| 0.0 | 0.00 |
| 3.2 | 1.04 |
| 4.5 | 1.08 |
| 5.5 | 1.54 |
| 6.3 | 1.80 |
| 7.1 | 2.15 |
| 7.7 | 1.27 |
| 8.4 | 1.56 |
| 8.9 | 2.15 |
| 9.5 | 2.43 |
| 10.0 | 2.84 |
| 10.5 | 3.07 |
| 11.0 | 2.94 |



OBR. 5-XII: ZMĚNA VZDÁLENOSTI ROZHŘANÍ OD OKRAJE KLIHOVKY V DRUHÉ ODMOCNINĚ ČASU

Rovnice přímky lineární regrese z obr. 5-XII: $x_m = 0,26\sqrt{t} + 0,01$

5.10.2 Výpočet difuzního koeficientu

Difuzní koeficient můžeme přibližně odhadnout ze vztahu (4.59) platného pro odvápňování pomocí kyseliny solné. Ze směrnice k vypočtené ze závislosti x_m na \sqrt{t} můžeme tedy získat hodnotu efektivního difuzního koeficientu.

$$D = \frac{k^2 c_{pj}}{c_{poi}} \quad (5.7)$$

Výpočet počáteční koncentrace vápníku v klišovce:

$$c_{pi} = \frac{\rho_h w_s w_{Ca}}{M_{Ca}} = \frac{1000 \cdot 0,2 \cdot 0,05}{40,08} = 0,250 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$$

| | | | |
|----------|---|--|--------------------------|
| w_s | - | <i>hmotnostní zlomek sušiny v klišovce</i> | [1] |
| w_{Ca} | - | <i>hmotnostní zlomek vápníku v sušině</i> | [1] |
| ρ_h | - | <i>hustota klišovky</i> | [kg.m ⁻³] |
| M_{Ca} | - | <i>relativní atomová hmotnost vápníku</i> | [kg.kmol ⁻¹] |

Výpočet počáteční koncentrace kyseliny solné v odvápňovací lázni:

$$c_{poi} = \frac{\rho_{HCl} w_{HCl}}{M_{HCl}} = \frac{1000 \cdot 0,007}{36,47} = 0,192 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$$

| | | | |
|--------------|---|--|--------------------------|
| w_{HCl} | - | Hmotnostní zlomek kyseliny solné | [1] |
| ρ_{HCl} | - | Hustota kyseliny solné | [1] |
| M_{HCl} | - | Relativní molekulová hmotnost kyseliny solné | [kg.kmol ⁻¹] |

Výpočet efektivního difuzního koeficientu kyseliny solné v kličovce:

$$D_e = \frac{k^2 c_{pj}}{c_{poi}} = \frac{0,26^2 \cdot 0,250}{0,192} = 0,088 \text{ mm}^2 \cdot \text{min}^{-1} = 1,47 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Výpočet pro nekonečné ředění (vztah 4.5) udává hodnotu $3,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

5.11 Měření časové závislosti acidobazického rozhraní v kličovce při odvápňování kyselinou solnou – simulace provozních podmínek

5.11.1 Pracovní postup

Pro sledování posunu rozhraní byla použita kličovka Španělská, alkalická (pH 12), ve které je koncentrace hydroxidu vápenatého dostatečná pro viditelnou reakci s fenolftaleinem. Odvápňovací lázeň byla tvořena 40% (hmot.) 10% roztoku kyseliny solné, kličovka do něj byla vložena v celku. Kádinka s lázní a kličovkou se uzavřela, vložila na třepačku a nechala se protřepávat. V daných intervalech byla kádinka vyjmuta a protřepána ručně a postupně otáčena. Tak byly simulovány reálné podmínky procesu. V požadovaných časových intervalech (viz. tabulka 5-14) byla kličovka vyjmuta z kádinky a uřezal se 1 cm široký pásek (pokaždé na shodné straně kličovky). Kličovka se znovu vrátila do kádinky a nechala se protřepávat. Z pásku se uřezal ještě malý vzorek 1x1 cm, který se rychle opláchl v destilované vodě a na místě čerstvého řezu se potřel fenolftaleinem v lihu. Následně byl takto upravený

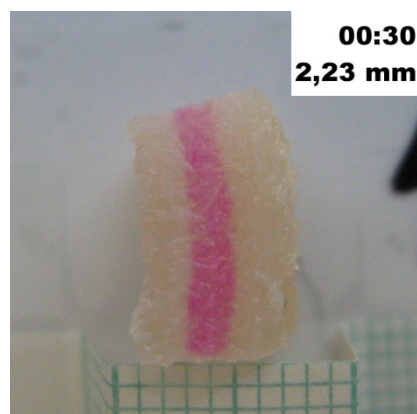
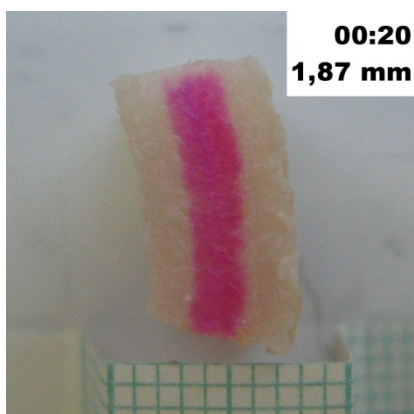
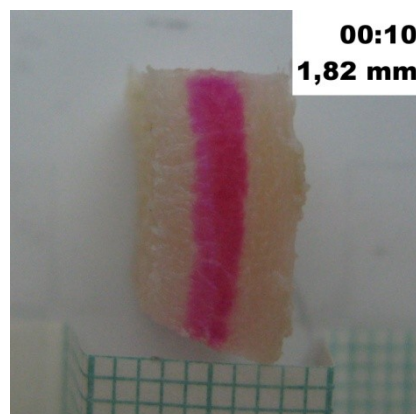
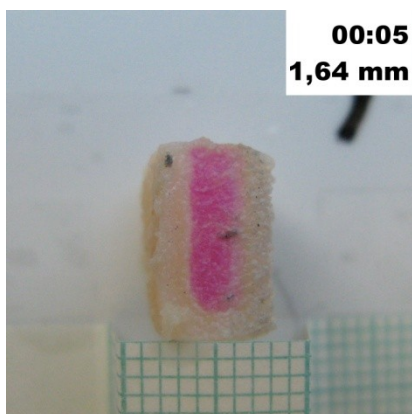
vzorek nafocen. V průběhu pokusu byl řezán 1 cm pásek o poloviční délce, aby nedocházelo k příliš rychlému úbytku klišovky v lázni a tak výrazné změně poměru hmotnosti klišovky ku lázni.

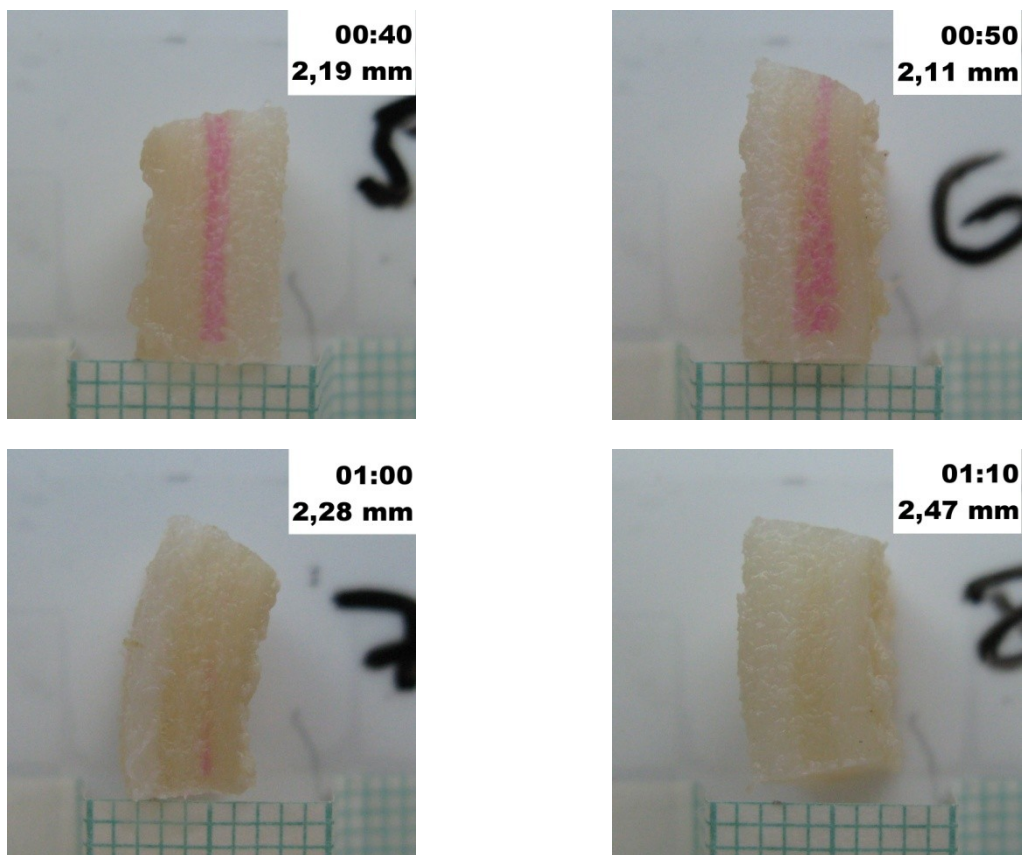
Vstupní experimentální data kapalné a tuhé fáze:

Hmotnost klišovky: 67,53 g

Hmotnost 10% roztoku kyseliny solné: 27,012 g

Výsledky měření jsou ukázány na následujících obrázcích viz. str. 61:





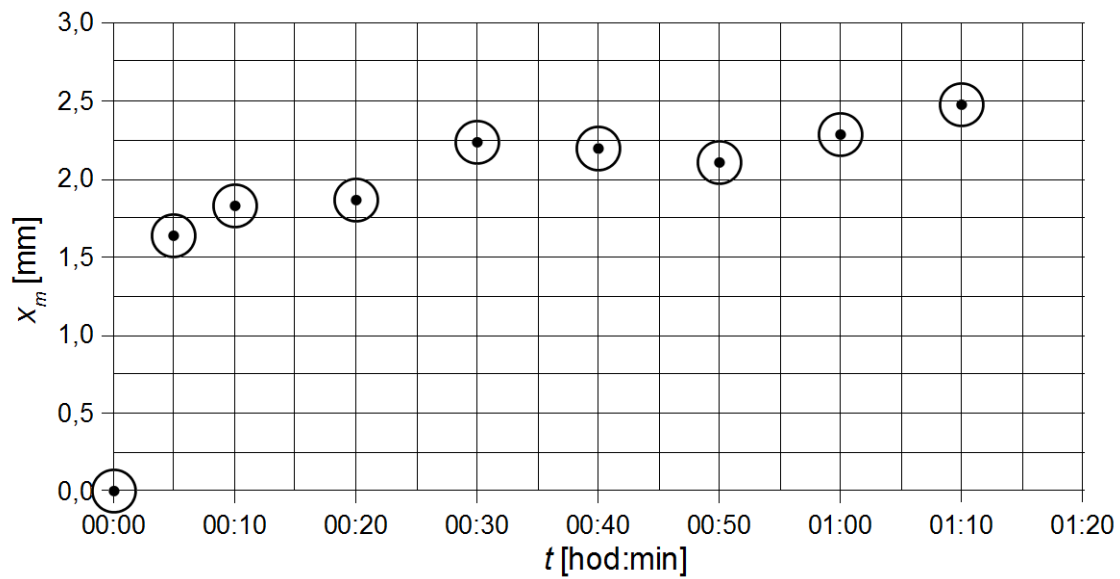
Posun rozhraní byl zpracován následujícím postupem. Byl určen rozdíl průměrné šířky, kterou zaujímá alkalická část a průměrné šířky celého vzorku. Výsledná hodnota byla vydělena dvěma, získali jsme tedy vzdálenost rozhraní, kde probíhá reakce, od okraje klišovky. Tento údaj je průměrný a platí pro obě strany klišovky.

TABULKA 5-14: ZMĚNA VZDÁLENOSTI ROZHRAŇÍ OD OKRAJE KLIHOVKY V ČASE

| t [hod:min] | x_m [mm] |
|---------------|------------|
| 00:00 | 0,00 |
| 00:05 | 1,64 |
| 00:10 | 1,82 |
| 00:20 | 1,87 |
| 00:30 | 2,23 |
| 00:40 | 2,19 |
| 00:50 | 2,11 |
| 01:00 | 2,28 |
| 01:10 | 2,47 |

x_m – vzdálenost rozhraní od okraje klišovky

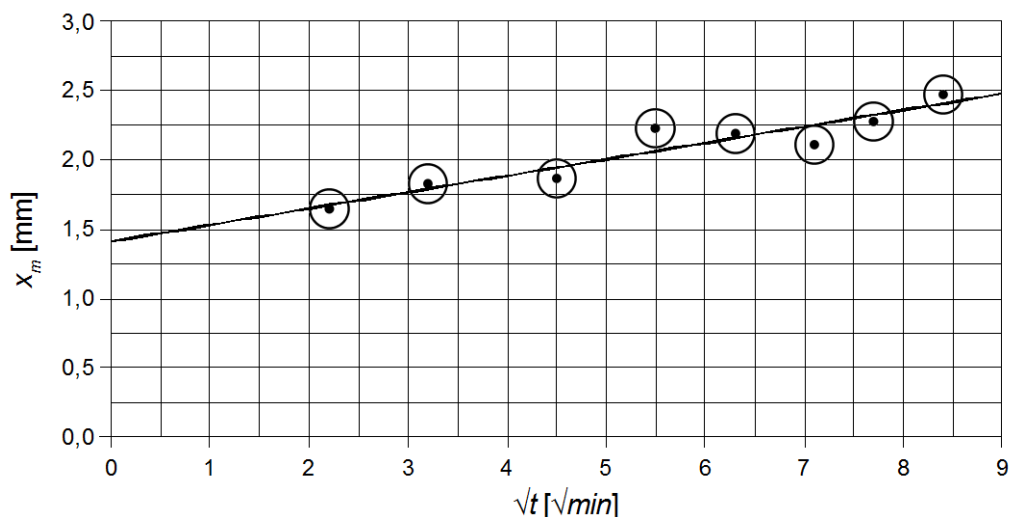
t – čas



OBR. 5-XIII ZMĚNA VZDÁLENOSTI ROZHŘANÍ OD OKRAJE KLIHOVKY V ČASE

TABULKA 5-15: ZMĚNA VZDÁLENOSTI ROZHŘANÍ OD OKRAJE KLIHOVKY V DRUHÉ ODMOCNINĚ ČASU

| $t^{1/2}$ [min ^{1/2}] | x_m [mm] |
|---------------------------------|------------|
| 0 | 0,00 |
| 2,2 | 1,64 |
| 3,2 | 1,82 |
| 4,5 | 1,87 |
| 5,5 | 2,23 |
| 6,3 | 2,19 |
| 7,1 | 2,11 |
| 7,7 | 2,28 |
| 8,4 | 2,47 |



OBR. 5-XIV ZMĚNA VZDÁLENOSTI ROZHRANÍ OD OKRAJE KLIHOVKY V DRUHÉ ODMOCNINĚ ČASU

Rovnice přímky lineární regrese z obr. 5-XIV: $x_m = 0,118\sqrt{t} + 1,41$

5.12 Odvápňování síranem amonným

POKUS 1

PŘÍPRAVA VZORKŮ

Pro měření byla použita mírně alkalická (pH=9) kličovka Španělská. Kličovka byla vložena vcelku do kádinky. Analýza kličovky viz. tabulka 5-16.

TABULKA 5-16: ANALÝZA KLIHOVKY

| Látka | % (hmot.) |
|---------------------|-----------|
| sušina | 19,34 |
| vápník ^a | 7,22 |
| dusík ^a | 11,48 |
| popel ^a | 17,98 |

^a – vztaženo na sušinu

Pro odvápňení byl použit 2% roztok síranu amonného, tak aby námokové číslo odvápňovací lázně bylo rovno 1. Z bilance přítomného vápníku v kličovce pak plyne, že síranu amonného bylo použito 43% (molových na vápník). Kličovka byla vložena do

kádinky, přidáním lázně začalo odpočítávání času, pro homogenizaci lázně a simulaci provozních podmínek byla kádinka vložena na třepačku. V určených časových intervalech byl pro titraci odebrán 1 ml odvápnovací lázně mikropipetou do 10 ml odměrné baňky. Vzorek lázně byl doplněn destilovanou vodou na 10 ml.

Pro analýzu volných amonných iontů byl použit Hanušův postup [52]. Nejprve se připravil neutralizovaný formaldehyd. Formaldehyd se neutralizoval na indikátor fenolftalein odměrným roztokem hydroxidu sodného. K vzorku se přidaly 4 ml neutralizovaného formaldehydu, 3 kapky fenolftaleinu a vzorek se titroval odměrným roztokem cca 0,01 N hydroxidu sodného o známém faktoru.

VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Vstupní experimentální data kapalné a tuhé fáze:

Hmotnost klišovky: 158,3 g

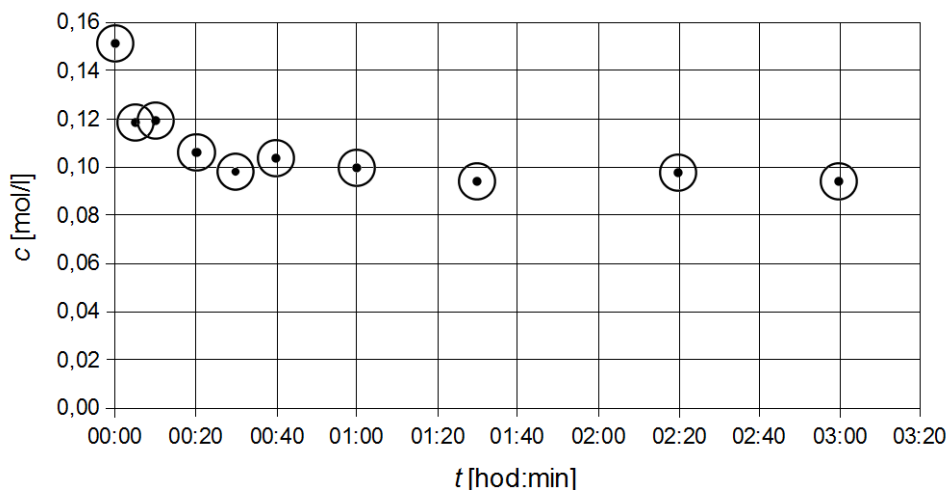
Hmotnost odvápnovací lázně: 158,5 g

TABULKA 5-17: NAMĚŘENÉ HODNOTY KONCENTRACE SÍRANU AMONNÉHO V LÁZNI V ČASE

| čas [h:min:s] | V [ml] | c [mol/l] |
|----------------------|---------------|------------------|
| 00:00:00 | 30.10 | 0.15 |
| 00:05:00 | 23.60 | 0.12 |
| 00:10:00 | 23.70 | 0.12 |
| 00:20:00 | 21.15 | 0.11 |
| 00:30:00 | 19.60 | 0.10 |
| 00:40:00 | 20.60 | 0.10 |
| 01:00:00 | 19.85 | 0.10 |
| 01:30:00 | 18.70 | 0.09 |
| 02:20:00 | 19.40 | 0.10 |
| 03:00:00 | 18.70 | 0.09 |

V – objem odměrného roztoku cca 0,01 N

c – koncentrace amonných iontů v odvápnovací lázni



OBR. 5-XV ZMĚNA KONCENTRACE AMONNÝCH IONTŮ V ODVÁPŇOVACÍ LÁZNI V ČASE

Výpočet koncentrace odvápnovací lázně v čase 00:05:00:

$$c = \frac{c_{NaOH} \cdot f_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_l \cdot N} = \frac{0,01 \cdot 1,004 \cdot 23,6}{1 \cdot 2} = 0,119 \text{ mol/l}$$

kde:

c_{NaOH} - koncentrace odměrného roztoku [mol.l⁻¹]

f_{NaOH} - faktor odměrného roztoku [1]

V_l - objem vzorku lázně pipetovaný pro titraci [1]

N - poměr stechiometrických koeficientů v probíhající reakci [1]

POKUS 2

PŘÍPRAVA VZORKŮ

Pro měření byla použita mírně alkalická (pH=9) klišovka Španělská. Klišovka byla vložena vcelku do kádinky. Chemická analýza klišovky viz. tabulka 5-18.

TABULKA 5-18: ANALÝZA KLIHOVKY

| Látka | % (hmot.) |
|---------------------|-----------|
| sušina | 19,34 |
| vápník ^a | 7,22 |
| dusík ^a | 11,48 |
| popel ^a | 17,98 |

^a – vztaženo na sušinu

Pro odvápnění byl použit 2% roztok síranu amonného, tak aby námokové číslo odvápnovací lázně bylo rovno 1. Z bilance přítomného vápníku v holině pak plyne, že síranu amonného bylo použito 43% (molových na vápník). Klihovka byla vložena do kádinky a přidáním lázně začalo odpočítávání času. Pro homogenizaci lázně a simulaci provozních podmínek byla kádinka vložena na třepačku. V určených časových intervalech byl pro titraci odebrán 1 ml odvápnovací lázně mikropipetou do 10 ml odměrné baňky. Vzorek lázně byl doplněn destilovanou vodou na 10 ml.

Pro analýzu koncentrace vápníku v odvápnovací lázni byla použita atomová absorpční spektrometrie.

VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Vstupní experimentální data kapalné a tuhé fáze:

Hmotnost klihovky: 158,3 g

Hmotnost odvápnovací lázně: 158,5 g

TABULKA 5-19: NAMĚŘENÉ HODNOTY KONCENTRACE VÁPŇÍKU V LÁZNI

| Vzorek | Ředění | c_{AAS} [µg/ml] | c [mol/l] | t [min] |
|--------|--------|-------------------|-------------|-----------|
| SA1 | 25 | 2.083 | 0.0130 | 00:05 |
| SA2 | 25 | 2.208 | 0.0138 | 00:10 |
| SA3 | 25 | 2.300 | 0.0143 | 00:20 |
| SA4 | 25 | 2.111 | 0.0132 | 00:30 |
| SA5 | 25 | 2.044 | 0.0127 | 00:40 |
| SA6 | 25 | 2.026 | 0.0126 | 01:00 |
| SA7 | 25 | 2.103 | 0.0131 | 01:30 |
| SA8 | 25 | 2.130 | 0.0133 | 02:20 |
| SA9 | 25 | 2.216 | 0.0138 | 03:00 |

c_{AAS} – koncentrace vápníku z atomového absorpčního spektrometru

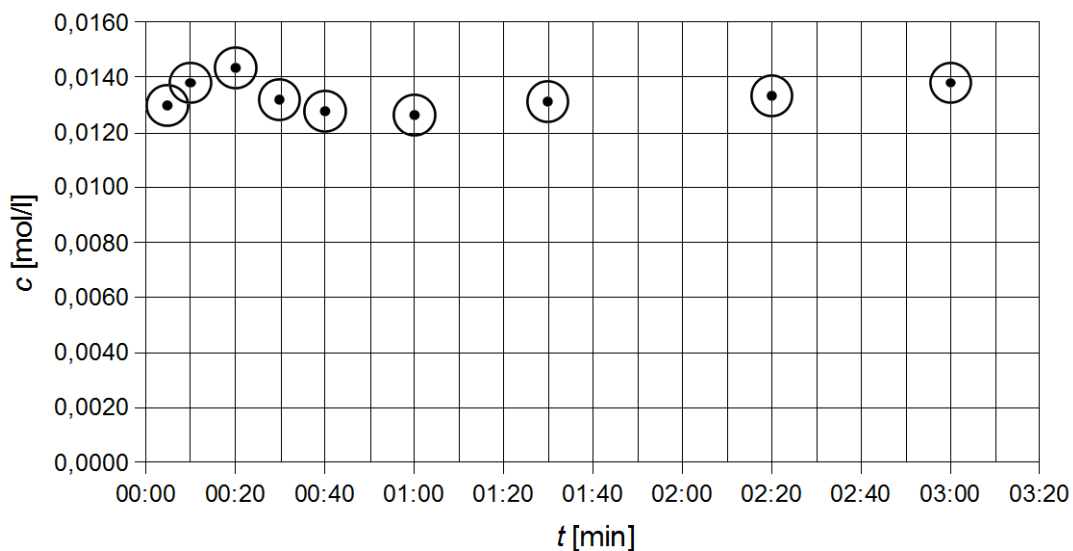
c – koncentrace vápníku v lázni

t – čas

Výpočet koncentrace vápníku v lázni pro vzorek SA7:

$$c = \frac{c_{AAS} \cdot 10 \cdot \text{ředění}}{M_{Ca} \cdot 1000} = \frac{2,103 \cdot 10 \cdot 25}{40,08 \cdot 1000} = 0,013 \text{ mol/l}$$

kde: M_{Ca} – relativní atomová hmotnost vápníku



OBR. 5-XVI KONCENTRACE SÍRANU VÁPENATÉHO V ODVÁPŇOVACÍ LÁZNI V ČASE

5.13 Odvápňování kyselinou mléčnou

PŘÍPRAVA VZORKŮ

Pro měření byla použita mírně alkalická (pH=9) klišovka Španělská. Klišovka byla vložena vcelku do kádinky. Chemická analýza klišovky viz. tabulka 5-20.

TABULKA 5-20: ANALÝZA HOLINY

| Látka | % (hmot.) |
|---------------------|-----------|
| sušina | 19.34 |
| vápník ^a | 7.22 |
| dusík ^a | 11.48 |
| popel ^a | 17.98 |

^a – vztaženo na sušinu

Pro odvápnění byl použit 7% roztok kyseliny mléčné, tak aby námokové číslo odvápňovací lázně bylo rovno 1. Z bilance přítomného vápníku v klišovce pak plyne, že kyseliny mléčné bylo použito 111% (molových na vápník). Klišovka byla vložena do kádinky a přidáním lázně začalo odpočítávání času. Pro homogenizaci lázně a simulaci provozních podmínek byla kádinka vložena na třepačku. V určených časových intervalech byl pro titraci odebírán 1 ml

odvápňovací lázně mikropipetou do 10 ml odměrné baňky. Vzorek lázně byl doplněn destilovanou vodou na 10 ml.

Pro analýzu koncentrace vápníku v odvápňovací lázni byla použita atomová absorpční spektrometrie.

VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Vstupní experimentální data kapalné a tuhé fáze:

Hmotnost klišovky: 89,2 g

Hmotnost odvápňovací lázně: 93,6 g

TABULKA 5-21: NAMĚŘENÉ HODNOTY KONCENTRACE VÁPŇÍKU V LÁZNI

| Vzorek | Ředění | c_{AAS} [$\mu\text{g/ml}$] | c [mol/l] | t [min] |
|--------|--------|--------------------------------|------------------------|-----------|
| KM1 | 250 | 2,273 | 0,142 | 0:05 |
| KM2 | 250 | 2,585 | 0,161 | 0:10 |
| KM3 | 250 | 2,796 | 0,174 | 0:20 |
| KM4 | 250 | 2,986 | 0,186 | 0:30 |
| KM5 | 250 | 3,045 | 0,190 | 0:40 |
| KM6 | 250 | 2,976 | 0,186 | 1:00 |
| KM7 | 250 | 2,741 | 0,171 | 1:30 |
| KM8 | 250 | 2,697 | 0,168 | 2:20 |
| KM9 | 250 | 2,584 | 0,161 | 3:00 |

c_{AAS} – koncentrace vápníku z atomového absorpčního spektrometru

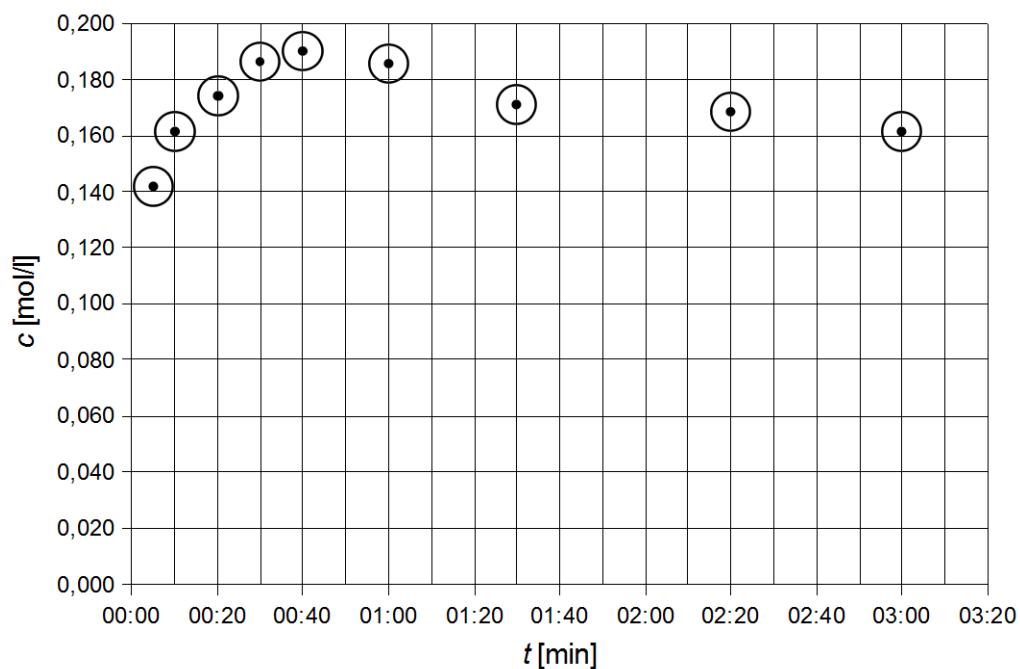
c – koncentrace vápníku v lázni

t – čas

Výpočet koncentrace vápníku v lázni pro vzorek KM1:

$$c = \frac{c_{AAS} \cdot 10 \cdot \text{ředění}}{M_{Ca} \cdot 1000} = \frac{2,273 \cdot 10 \cdot 250}{40,08 \cdot 1000} = 0,142 \text{ mol/l}$$

kde: M_{Ca} – relativní atomová hmotnost vápníku



OBR. 5-XVII ZMĚNA KONCENTRACE MLÉČNANU VÁPENATÉHO V ODVÁPŇOVACÍ LÁZNI V ČASE

5.14 Odvápňování kyselinou octovou

PŘÍPRAVA VZORKŮ

Pro měření byla použita mírně alkalická (pH=9) klišovka Španělská. Klišovka byla vložena vcelku do kádinky. Chemická analýza klišovky viz. tabulka 5-22.

TABULKA 5-22: ANALÝZA KLIHOVKY

| Látka | % (hmot.) |
|---------------------|-----------|
| sušina | 19,34 |
| vápník ^a | 7,22 |
| dusík ^a | 11,48 |
| popel ^a | 17,98 |

^a – vztaženo na sušinu

Pro odvápnění byl použit 5% roztok kyseliny octové, tak aby námokové číslo odvápnovací lázně bylo rovno 1. Z bilance přítomného vápníku v klišovce pak plyne, že kyseliny octové bylo použito 119% (molových na vápník). Klišovka byla vložena do kádinky. Po přidání lázně začalo odpočítávání času. Pro homogenizaci lázně a simulaci provozních podmínek byla

kádinka vložena na třepačku. V určených časových intervalech byl pro titraci odebrán 1 ml odvápnovací lázně mikropipetou do 10 ml odměrné baňky. Vzorek lázně byl doplněn destilovanou vodou na 10 ml.

Pro analýzu koncentrace vápníku v odvápnovací lázni byla použita atomová absorpční spektrometrie.

VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Vstupní experimentální data kapalné a tuhé fáze:

Hmotnost klišovky: 147 g

Hmotnost odvápnovací lázně: 156,2 g

TABULKA 5-23: NAMĚŘENÉ HODNOTY KONCENTRACE VÁPŇÍKU V LÁZNI

| Vzorek | Ředění | c_{AAS} [$\mu\text{g/ml}$] | c [mol/l] | t [min] |
|--------|--------|--------------------------------|------------------------|----------------------|
| O1 | 250 | 1,785 | 0,111 | 00:05 |
| O2 | 250 | 2,055 | 0,128 | 00:10 |
| O3 | 250 | 2,294 | 0,143 | 00:20 |
| O4 | 250 | 2,206 | 0,138 | 00:30 |
| O5 | 250 | 2,152 | 0,134 | 00:40 |
| O6 | 250 | 2,103 | 0,131 | 01:00 |
| O7 | 250 | 2,118 | 0,132 | 01:30 |
| O8 | 250 | 2,143 | 0,134 | 02:20 |
| O9 | 250 | 2,122 | 0,132 | 03:00 |

c_{AAS} – koncentrace vápníku z atomového absorpčního spektrometru

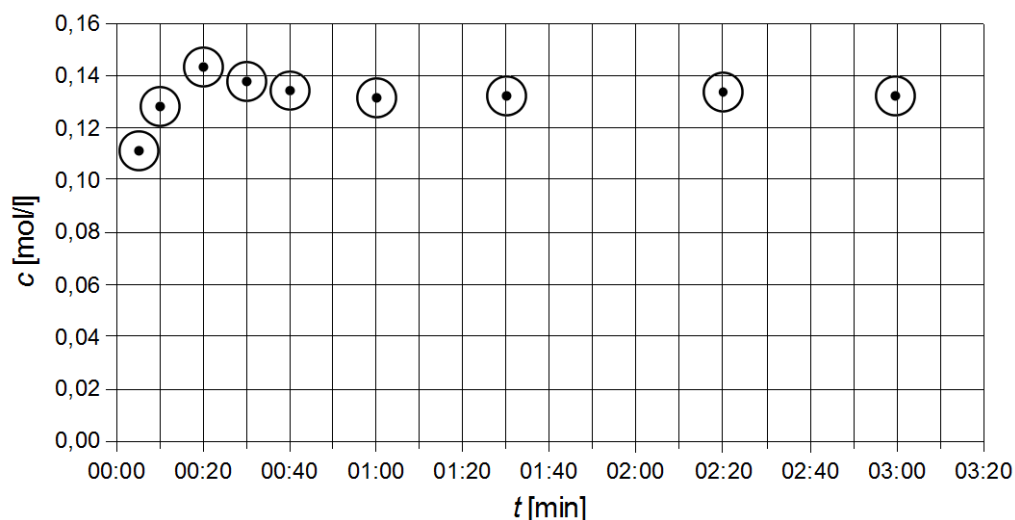
c – koncentrace vápníku v lázni

t – čas

Výpočet koncentrace vápníku v lázni pro vzorek O4:

$$c = \frac{c_{AAS} \cdot 10 \cdot \text{ředění}}{M_{Ca} \cdot 1000} = \frac{2,206 \cdot 10 \cdot 250}{40,08 \cdot 1000} = 0,138 \text{ mol/l}$$

kde: M_{Ca} – relativní atomová hmotnost vápníku



OBR. 5-XVIII ZMĚNA KONCENTRACE MLÉČNANU VÁPENATÉHO V ODVÁPŇOVACÍ LÁZNI V ČASE

5.15 Odvápňování kyselinou sírovou

PŘÍPRAVA VZORKŮ

Pro měření byla použita mírně alkalická (pH=9) klišovka Španělská. Klišovka byla vložena vcelku do kádinky. Vybrané chemické vlastnosti klišovky viz. tabulka 5-24.

TABULKA 5-24: ANALÝZA KLIHOVKY

| Látka | % (hmot.) |
|---------------------|-----------|
| sušina | 19,34 |
| vápník ^a | 7,22 |
| dusík ^a | 11,48 |
| popel ^a | 17,98 |

^a – vztaženo na sušinu

Pro odvápnění byl použit 4% roztok kyseliny sírové, tak aby námokové číslo odvápňovací lázně bylo rovno 1. Z bilance přítomného vápníku v klišovce pak plyne, že kyseliny sírové bylo použito 118% (molových. na vápník). Klišovka byla vložena do kádinky a po přidání lázně začalo odpočítávání času. Pro homogenizaci lázně a simulaci provozních podmínek byla kádinka vložena na třepačku. V určených časových intervalech byl pro titraci odebírán 1 ml odvápňovací lázně mikropipetou do 10 ml odměrné baňky. Vzorek lázně byl doplněn destilovanou vodou na 10 ml.

Pro analýzu koncentrace vápníku v odvápňovací lázni byla použita atomová absorpční spektrometrie.

VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Vstupní experimentální data kapalné a tuhé fáze:

Hmotnost klišovky: 148 g

Hmotnost odvápňovací lázně: 148 g

TABULKA 5-25: NAMĚŘENÉ HODNOTY KONCENTRACE VÁPŇÍKU V LÁZNI

| Vzorek | Ředění | c_{AAS} [$\mu\text{g/ml}$] | c [mol/l] | t [min] |
|--------|--------|--------------------------------|------------------------|-----------|
| KS0 | 50 | 2,487 | 0,031 | 00:01 |
| KS1 | 125 | 2,169 | 0,068 | 00:05 |
| KS2 | 125 | 2,334 | 0,073 | 00:10 |
| KS3 | 250 | 1,751 | 0,109 | 00:20 |
| KS4 | 250 | 1,877 | 0,117 | 00:30 |
| KS5 | 250 | 1,893 | 0,118 | 00:40 |
| KS6 | 250 | 1,791 | 0,112 | 01:00 |
| KS7 | 250 | 1,727 | 0,108 | 01:30 |
| KS8 | 250 | 1,881 | 0,117 | 02:20 |
| KS9 | 250 | 1,909 | 0,119 | 03:00 |

c_{AAS} – koncentrace vápníku z atomového absorpčního spektrometru

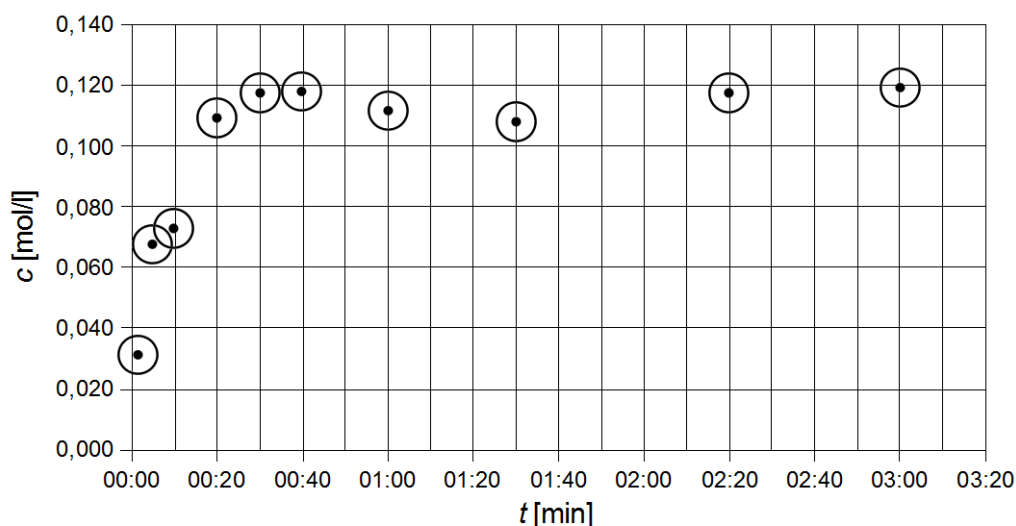
c – koncentrace vápníku v lázni

t – čas

Výpočet koncentrace vápníku v lázni pro vzorek KS5:

$$c = \frac{c_{AAS} \cdot 10 \cdot \text{ředění}}{M_{Ca} \cdot 1000} = \frac{1,893 \cdot 10 \cdot 250}{40,08 \cdot 1000} = 0,118 \text{ mol/l}$$

kde: M_{Ca} – relativní atomová hmotnost vápníku



OBR. 5-XIX KONCENTRACE SÍRANU VÁPENATÉHO V ODVÁPŇOVACÍ LÁZNI V ČASE

5.16 Odvápňování octanem ethylnatým

PŘÍPRAVA VZORKŮ

Pro měření byla použita mírně alkalická (pH=9) klišovka Španělská. Klišovka byla vložena vcelku do kádinky. Chemická analýza klišovky viz. tabulka 5-26.

TABULKA 5-26: ANALÝZA KLIHOVKY

| Látka | % (hmot.) |
|---------------------|-----------|
| sušina | 19,34 |
| vápník ^a | 7,22 |
| dusík ^a | 11,48 |
| popel ^a | 17,98 |

^a – vztaženo na sušinu

Pro odvápňení byl použit 7% roztok octanu ethylnatého, tak aby námokové číslo odvápňovací lázně bylo rovno 1. Z bilance přítomného vápníku v klišovce pak plyne, že octanu ethylnatého bylo použito 113% (molových na vápník). Klišovka byla vložena do kádinky a po přidání lázně začalo odpočítávání času, pro homogenizaci lázně a simulaci provozních podmínek byla kádinka vložena na třepačku. V určených časových intervalech byl pro titraci odebrán 1 ml odvápňovací lázně mikropipetou do 10 ml odměrné baňky. Vzorek lázně byl doplněn destilovanou vodou na 10 ml.

Pro analýzu koncentrace vápníku v odvápňovací lázni byla použita atomová absorpční spektrometrie.

VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Vstupní experimentální data kapalné a tuhé fáze:

Hmotnost klišovky: 124,5 g

Hmotnost odvápňovací lázně: 126,3 g

TABULKA 5-27: NAMĚŘENÉ HODNOTY KONCENTRACE VÁPŇÍKU V LÁZNI

| Vzorek | Ředění | c_{AAS} [µg/ml] | c [mol/l] | t [min] |
|--------|--------|-------------------|-------------|-----------|
| OE1 | 10 | 2,611 | 0,0065 | 00:05 |
| OE2 | 25 | 1,385 | 0,0086 | 00:10 |
| OE3 | 25 | 1,896 | 0,0118 | 00:20 |
| OE4 | 25 | 2,131 | 0,0133 | 00:30 |
| OE5 | 25 | 2,140 | 0,0133 | 00:40 |
| OE6 | 25 | 2,026 | 0,0126 | 01:00 |
| OE7 | 25 | 2,059 | 0,0128 | 01:30 |
| OE8 | 25 | 2,093 | 0,0131 | 02:20 |
| OE9 | 25 | 1,807 | 0,0113 | 03:00 |

c_{AAS} – koncentrace vápníku z atomového absorpčního spektrometru

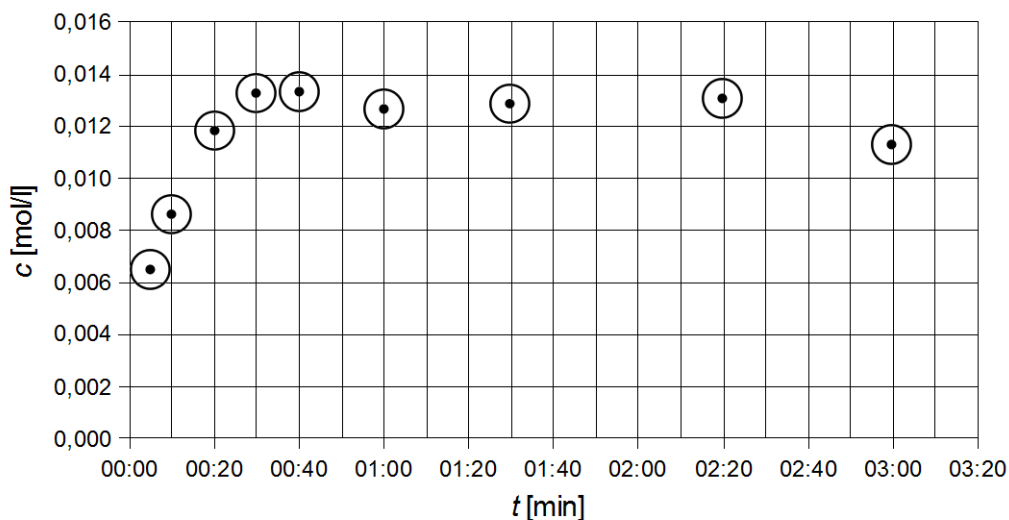
c – koncentrace vápníku v lázni

t – čas

Výpočet koncentrace vápníku v lázni pro vzorek OE1:

$$c = \frac{c_{AAS} \cdot 10 \cdot \text{ředění}}{M_{Ca} \cdot 1000} = \frac{2,611 \cdot 10 \cdot 10}{40,08 \cdot 1000} = 0,0065 \text{ mol/l}$$

kde: M_{Ca} – relativní atomová hmotnost vápník



OBR. 5-XX KONCENTRACE OCTANU VÁPENATÉHO V ODVÁPŇOVACÍ LÁZNI V ČASE

6 DISKUZE

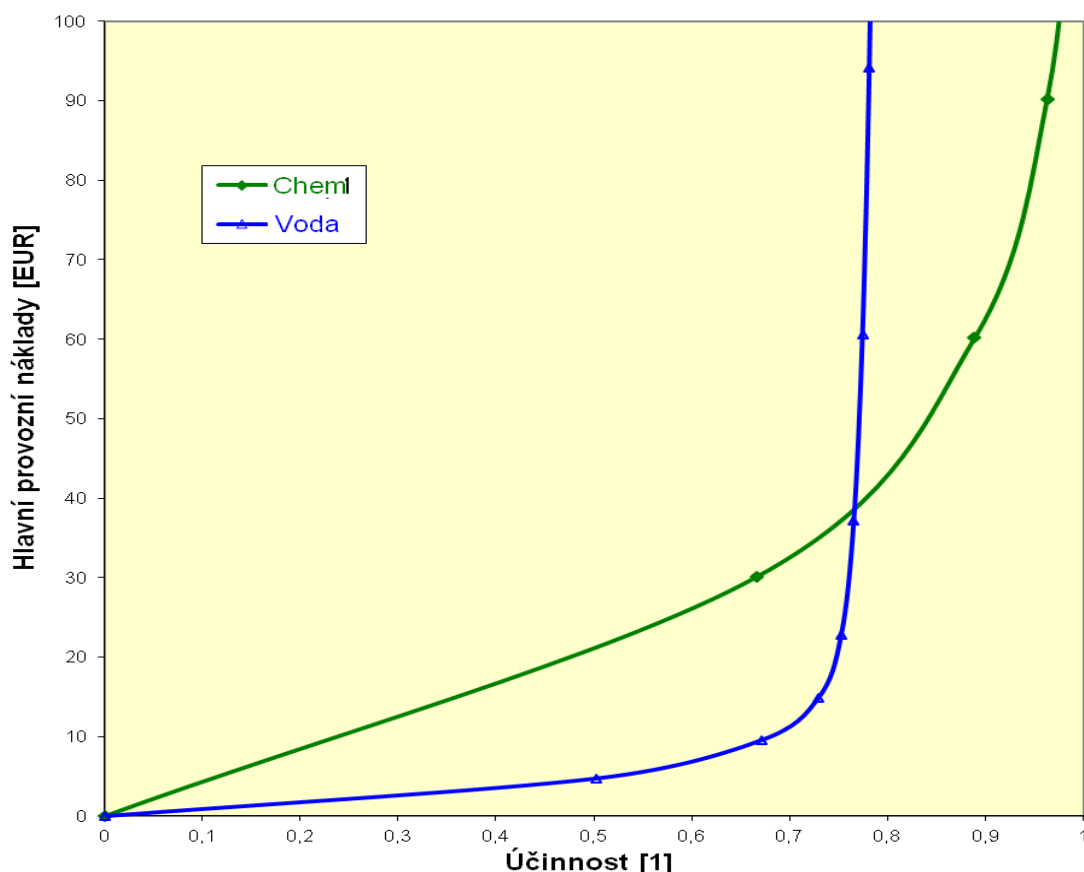
Z výsledků literární rešerše vyplývá, že hlavním problémem, kterému je věnována největší pozornost, je ekologická zátěž vznikající při výrobě usní. Hlavním zdrojem této zátěže je proces odvápnování. Při tomto procesu, jehož cílem je odstranit téměř veškerý hydroxid vápenatý z kůže, se hojně využívají amonné soli anorganických kyselin, zejména síran amonný. Odpadní vody odcházející z kožedělného průmyslu obsahují velké množství amoniakálního dusíku, který musí být na čistírně odpadních vod odstraňován denitrifikačním procesem. Velká pozornost byla proto věnována nalezení náhrady amonných odvápnovacích činidel. Jako náhrada může být použit např. síran hořečnatý nebo mléčnan hořečnatý. Použití těchto činidel naráží na ekonomické problémy, protože jsou dražší než síran amonný, i když poskytují stejnou kvalitu odvápnění. Jako mírné prostředky k odvápnění jsou známe organické kyseliny, např. kyselina octová a mléčná. I zde je hlavním problémem jejich cena, která brání většímu rozšíření jejich používání místo síranu amonného. Z anorganických kyselin se používá kyselina sírová a chlorovodíková. Zejména kyselina chlorovodíková se používá při výrobě kolagenních obalů.

Mnohem méně informací lze v literatuře nalézt o optimalizaci procesu odvápnování s využitím teoretických nástrojů zpracovatelského inženýrství založených na metodách nepřímého modelování (Horák, J.: Oblasti přímého a nepřímého modelování při návrhu chemického reaktoru, CHISA`76, Mariánské Lázně, 1976) [53]. Vzhledem k tomu, že nepřímé modelování přináší významnou úsporu vody, pomocných přípravků, technologického času a energií jsem se ve své dizertaci zabýval jejím použitím pro racionalizaci předúpravy klišovky pro finální zpracování t.j. extruzi a vytvrzování kolagenního střívka. Část klišovky je dodávána v konzervované formě, kdy hlavním konzervačním činidlem je chlorid sodný čili kuchyňská sůl. Před vlastním odvápnováním je třeba konzervační sůl odstranit a tak připravit klišovku na vápnění. Konzervační sůl je jednak v povrchové formě jako drobné krystalky a jednak ve formě nasyceného roztoku ve vnitřním objemu klišovky. Pro racionalizaci odsolovacího procesu, který se provádí praním čistou vodou, je použit kinetický model rozpouštění tuhé povrchové soli a pro nasycený roztok uvnitř klišovky byl použit matematický model, jehož základem je druhý Fickův zákon. Integrací obou uvedených modelů jsou časové závislosti koncentrace soli v pracích lázních a v případě vnitřního roztoku soli navíc popis nestacionárního koncentračního pole v tuhé fázi klišovky. Uvedené integrály jsou pak základem stanovení cílových ekonomicko-ekologických funkcí popisujících hlavní podíl provozních nákladů, které umožňují racionalizaci specifických operací. Pro požadovanou

zpracovatelskou účinnost, v našem případě odsolování klišovky, má uvedená cílová funkce pro oba případy povrchového a vnitřního odsolování minimum provozních nákladů v závislosti na spotřebě prací vody. Účelem racionalizace je pak vést danou operaci odsolování právě v minimu cílové funkce. Po odsolení a následujícím vápnění je třeba snížit obsah hydroxidu vápenatého-vápna pod žádanou mez. I zde jako tomu bylo v odsolovacím procesu existují dvě odlišné formy přítomnosti hydroxidu vápenatého v holině a to povrchová a vnitřní koncentrace a navíc na rozdíl od chloridu sodného je část vápna silně vázána na kolagenní bílkovinu převážně jako kolagenát vápenatý, který je prakticky nerozpustný. Pro kvantifikaci síly vazby hydroxidu vápenatého na klišovku jsem navrhl Langmuirovu adsorpční izotermu, což je závislost rovnovážné koncentrace adsorbovaného vápna na jeho volné, nevázané formě v okolní kapalinové lázni. Racionalizace odstranění nevázaného povrchového hydroxidu vápenatého je prakticky analogická, jako tomu bylo v případě odsolování povrchové soli z konzervované klišovky. Rovněž racionalizační postup odvápnování vnitřního nevázaného hydroxidu vápenatého se analogicky shoduje s odsolovacím procesem odstranění soli z vnitřního objemu klišovky. Liší se jen ve vstupních transportních parametrech a počátečních koncentracích aktivních složek. K odstranění silně vázaného hydroxidu vápenatého je třeba chemické reakce, která spočívá v neutralizaci vápenaté kolagenní soli kyselinami nebo kyselé reagujícími solemi. Neutralizace probíhá s velkou rychlostí a to prakticky okamžitě, takže její vliv na transportní proces je zanedbatelný. Mechanismus odvápnování probíhá nejprve difuzí odvápnovací chemikálie - kyseliny do vnitřního objemu klišovky a vytváří se ostré rozhraní mezi alkalickou a kyselou oblastí, které se v prodlužujícím se čase posunuje ke středu klišovky, až úplně vymizí. Vzniklá neutrální sůl, která se na kolagenní bílkovinu neváže, zpětně difunduje k povrchu tuhé fáze a odtud do okolní lázně. Z teoretického hlediska matematický model představuje dvousložkovou protiproudni difuzi jejíž popis sice existuje, ale řešení je mnohem komplikovanější než je tomu u jednosložkové difuze při odsolovacím procesu. Nicméně koncentrace obou difundujících složek je velmi nízká a z tohoto důvodu můžeme nestacionární koncentrační pole řešit odděleně tedy mnohem jednodušeji, kdy předpokládáme malé vzájemné ovlivnění difuzních toků obou složek. V tomto případě matematický model chemického odvápnování reprezentuje model "nezreagovaného jádra" (LEVENSPIEL, O. Chemical Reaction Engineering, 3rd Ed., John Wiley & Inc., New York, 1999. 578 pp. ISBN 978-0-4712-5424-9.) [54] tj. model kdy okrajová podmínka se časově mění v závislosti na difuzi odvápnovacího prostředku. Další komplikace je v tom, že se jedná o uzavřený systém, kdy okrajová podmínka na povrchu holiny a v lázni také je časově závislá. Matematický popis je

představován systémem parciálních diferenciálních rovnic značně nelineárních a navíc implicitně spojených, takže je pouze možné přibližné numerické řešení. Pro hrubý odhad kinetiky odvápnovací operace je možné považovat koncentrační profily ve vnitřním objemu klišovky za lineární a aplikovat kvazistacionární řešení uvedeného problému, jehož hlavní význam je, že umožňuje relativně přesný odhad hodnoty efektivních difuzních koeficientů aktivních složek odvápnovací operace z časové závislosti posunu alkalicko-kyselé hranice uvnitř klišovky. Kvazistacionární řešení má však také velký význam pro racionalizaci celkového odvápnovacího procesu v určení kritického bodu, kdy je nutné změnit, z ekonomicko-ekologického hlediska, odvápnování praní čistou vodou a nahradit ho práním roztokem odvápnovací chemikálie.

Značné úsilí bylo věnováno experimentální části dizertace. Vedle běžných analýz jako je stanovení sušiny, popele, celkového obsahu dusíku (TNK-Total Kjehdal Nitrogen), amidického dusíku konzervantů v roztoku a klišovce a také koncentrace vápna v klišovce a lázni, bylo třeba navrhnout a ověřit procedury pro stanovení transportních a adsorpčních parametrů aktivních složek. Poměrně nekomplikované bylo stanovení hodnot efektivních difuzních koeficientů, jejichž hodnoty se daly kontrolovat Nernstovou rovnicí. Na rozdíl od uvedeného stanovení bylo stanovení sorpčních konstant pro hydroxid vápenatý na klišovku mnohem obtížnější. Po vyzkoušení několika postupů byly použité výsledky získány ze závislosti rovnovážných koncentrací hydroxidu vápenatého na námokovém kritériu, což je poměr objemu kapalné fáze k objemu klišovky. Vzhledem k relativně dlouhé době ustalovacího procesu bylo třeba stanovení provádět v atmosféře dusíku, abychom se vyhnuli možné reakci hydroxidu vápenatého se vzdušným oxidem uhličitým, což by vedlo ke znehodnocení celého experimentálního měření. Jak bylo řečeno v úvodu odvápnovací proces je nejen ekonomicky náročný na velkou spotřebou vody, odvápnovací chemikálie a elektrické energie ale značně zatěžuje životní prostředí tvorbou odpadních vod. Obsah dusičnanových a chloridových iontů značně komplikuje procesy probíhající v čistírnách. Proto racionalizace odvápnovací operace má zde klíčový význam a z tohoto důvodu prezentuji na závěr této kapitoly stanovení kritického bodu kdy prosté odvápnování je nahrazeno odvápnováním chemickým. Jako vstupní parametry jsou data naměřená v mé dizertaci včetně reálných provozních a ekonomických ukazatelů.

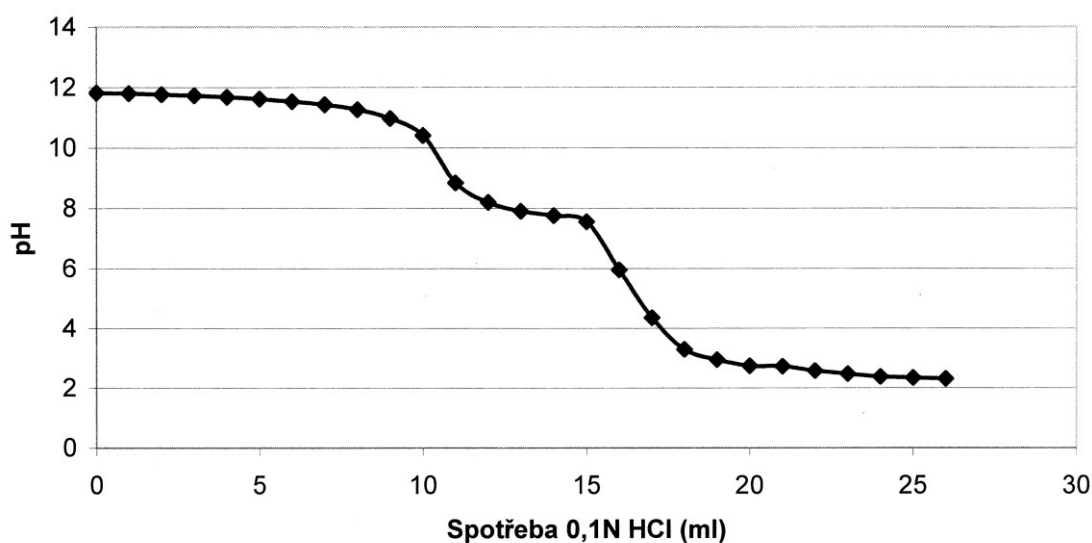


Uvedený obrázek představuje cílovou ekonomickou funkci tj. závislost hlavních provozních nákladů vztažených na 10 m³ klišovky cca 10 tun na účinnost odvápnovací operace. Až do přibližně 75% odvápnovací účinnosti je výhodnější vést odvápnování práním čistou vodou. Jestliže však je požadovaná účinnost vyšší např. 90% je nutné po pěti dekantačních cyklech prání čistou vodou nasadit dekantační cykly práním vodným roztokem odvápnovací chemikálie. Při požadavku nižších odvápnovacích efektů se lze samozřejmě chemickému odvápnování úplně vyhnout a tím nejen značně snížit provozní náklady, ale také velmi ochránit životní prostředí. Uvedené je jedním z několika příkladů jak nepřímé modelování může přispět v průmyslové praxi při racionalizaci zpracování přírodních polymerů.

Přínos pro průmyslovou praxi.

Největším přínos pro průmyslovou praxi spočívá v racionalizaci stávajících procesů použitím metod nepřímého modelování procesů předúpravy kolagenního materiálu pro extruzi a následném vytvrzování kolagenního střívka. Uvedené metody nejen snižují náklady na dodatečný výzkum a počet nutných experimentů, ale hlavně umožňují přímou extrapolaci experimentálně naměřených dat pomocí verifikovaných modelů na provozní podmínky bez

zařazení čtvrt, případně poloprovozních pokusů, což obvykle vyžadují metody přímého modelování. Ověřené kvantitativní vztahy obsahují parametry, které je možno poměrně snadno experimentálně stanovit použitím limitních řešení matematických modelů kopírujících mechanismus zpracovatelských operací. V konkrétním případě mé dizertační práce je kladen důraz na přesnou analýzu nejen hlavní kolagenové suroviny, ale i pomocných přípravků použitých v průběhu zpracovatelského procesu. Jako konkrétní případ uvádím sledování složení vápna použitého pro počáteční operaci vápnění klišovky. Potenciometrická analýza ukázala přítomnost uhličitanu vápenatého ve vstupní surovině, jehož množství se během vápnění zvyšovalo. Vysvětlení uvedeného nežádoucího jevu je v reakci vzdušného oxidu uhličitého s hydroxidem vápenatým za tvorby uhličitanu vápenatého, který je nejen inertní ale v důsledku jeho praktické nerozpustnosti ve vodě se dá odstranit pouze chemickou cestou. Následující obrázek ukazuje výsledek potenciometrické titrace odebraného vzorku z průmyslového zařízení.



OBR. 6-I ANALÝZA VÁPNA

Podle analýzy potenciometrické titrace je zřejmé, že 70% v odebraném "čistém" vzorku je neúčinných a tak zbytečně komplikuje jak samotný proces vápnění, tak pozdější chemické odvápnění. Pro serióznost je třeba dodat, že uvedený příklad představuje extrémní případ, kdy vzorek vápněné směsi byl odebrán z povrchové vrstvy, kde styk s atmosférickým oxidem uhličitým je dokonalý. Při větší hloubce odebrané vzorky ze zrací jámy nevykazovaly tak

kritické hodnoty. Racionalizační opatření v tomto případě je jednoduché a spočívá v zamezení přístupu atmosférického oxidu uhličitého např. zakrytím pro CO₂ nepropustnou fólií.

Přínos pro vědu

Velmi důležitým přínosem je poznání, že kvantitativní transportní procesy, které popisují difúzi nízkomolekulárních látek v syntetických polymerech se dají aplikovat i pro popis difúze nízkomolekulárních substancí v případě přírodních, tj. "živých" polymerů. Tento poznatek je o to cennější, že v dostupné literatuře zabývající se problematikou zpracování přírodních polymerů, je minimum prací pojednávajících o aplikaci nepřímého modelování pro racionalizaci a optimalizaci zpracovatelských procesů přírodních polymerů. Zejména využití poznatků plynoucích z teorie transportních procesů v průmyslové praxi přírodních polymerů prakticky neexistuje. Dalším velmi důležitým výsledkem pro teoretický přínos je experimentální potvrzení modelu "nezreagovaného" jádra, který je znám z matematické analýzy jako problém s volnou hranicí (Stefanův problém), při kvantitativním popisu chemického odvápňování holiny. Z historického hlediska byly uvedené systémy parciálních diferenciálních rovnic řešeny pro otevřený systém, kdy okrajové podmínky nejsou časově závislé. Jako příklad mohu uvést kvantitativní popis rozmrzání půdy, tavení rud apod. U odvápňovacího procesu klišovky jde o uzavřený systém, kdy hraniční podmínka na povrchu tuhé fáze je proměnná s časem, což značně komplikuje numerickou integraci, ale zároveň to představuje možnost aplikací problému s volnou hranicí na procesy probíhající při zpracování surové kůže na useň. Velmi cenným příspěvkem bylo poznání, že za podmínek chemického odvápňování lze aplikovat relativně jednoduché kvazistacionární řešení umožňující přesnější odhad difúzních koeficientů zúčastněných složek z experimentálně naměřeného pohybu alkalicko-acidického rozhraní.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MRAZÍK, M.: *Koželužská technologie*. Praha: SNTL, 1989
- [2] BLAŽEJ, A. a kol.: *Technologie kůže a kožešin*. Praha: SNTL, 1984
- [3] MRAZÍK, M. a kol.: *Koželužství*. Praha: SNTL, 1976
- [4] CONSTANTIN, J. M.: *Jalca*, 76, 1981, s. 40
- [5] MUNZ, K. H.; TOIFL, G.: *Cuoio Pelli mater. Concianti*, 95(5), 1989, p. 400
- [6] ROSSIN, A. C.; PERRY, R.; LESTER, J. N.: *Watter Res.* 16, (1982), p. 1223
- [7] KOOPMAN, R. C.: *Jalca*, 77, 1982, s. 358
- [8] MASNER, L. a spol.: *Příručka koželuha. Díl 1. Suroviny a pomocné látky*. Praha: SNTL, 1961
- [9] CUONG, PHAM PHU: *Návrh řízení odvápnování holiny*. Dizertační práce, VUT v Brně, Zlín, 1995
- [10] *Studie k referenčnímu dokumentu BAT pro koželužský průmysl*. Html dokument.
Dostupný z:
http://textil.stfi.de/download/sites/download_script.asp?filename=507_51.htm.
20. 4. 2007
- [11] KOLOMAZNÍK, K., BLAHA, A.: *Ecological Deliming with Magnesium Lactate*. In the International Workshop on The Topical Questions of the Environment Protection in Leather Manufacturing, VIPO, Partizánské, 1996, pp. 7-11.
- [12] KOLOMAZNÍK, K., BLAHA, A., DEDERLE, T. et al.: *Non-amonía deliming of cattle hides with magnesium lactate*. Journal of the American Leathers Chemists Association, 91(1), Jan. 1996, pp. 18 – 20
- [13] KOOPMANN, R., C.: *Leder und Hautemarkt*, 27, 1975, s. 145
- [14] TAYLOR, M. M. a kol.: *Jalca*, 83, 1988, s. 35
- [15] KOOPMANN, R., C.: *Leder und Hautemarkt*, 29, 1977, s. 190
- [16] SÁHA, L., SAHA, N., KOLOMAZNÍK, K., BŘEZINA, P.: *Syrovátka z mlékárenské technologie – eventuelní vstupní surovina k ekologizaci výroby usní*. Sborník VVŠ PV, č. 2, 2003
- [17] KOLOMAZNÍK, K. a kol.: *Aplikace nepřímého modelování při racionalizaci procesu odvápnování holiny*. Závěrečná zpráva VHČ HS 7/89.VUT v Brně, FT ve Zlíně, 1989
- [18] DEDERLE, T. a kol.: *Kožařství*, 34, 1984, s. 45
- [19] DEDERLE, T. a kol.: *Nepublikovaná práce*
- [20] Patent USA 2 556 649
- [21] BIRD, R. B., TEWART, W. E., LIGHFOOT, E. N.: *Přenosové jevy*. Praha Academia, 1968
- [22] BLAŽEJ, A. a kol.: *Technologie kůže a kožešin*. SNTL Praha, 1984
- [23] LUDVÍK, J., ORLITA, A., KOŘENEK, Z.: *Snížení obsahu amonných iontů v odpadních vodách opatřeními ve výrobě a předčištěním odpadních lázní*. Výzkumná zpráva VÚK Zlín, ZZ 1555/1990

- [24] KOŘENEK, Z., LUDVÍK, J.: *Bezamonné odvápnování. I. Současný stav. Kožařství* 42, 1992,11
- [25] MLÁDEK, M. a kol.: *Zpracování odpadů kožedělného průmyslu*. SNTL Praha, 1971
- [26] LUDVÍK, J.: *Practical experience with implementation of cleaner technologies*. Seminar on cleaner technologies. Gabrovo, 1998
- [27] FRENDRUP, W.: *Cleaner production in the tanning industry*. Seminar on cleaner technologies, Gabrovo 1998
- [28] BULJAN, J., REICH, G., LUDVÍK, J.: *Mass balance in leather processing*. World Leather 12, 1999, 34
- [29] MUNZ, K. H., TOIFL, G.: *Entkälken mit Kohlendioxid (Teil 1)*. Das Leder 40, 1989, 251
- [30] GERMANN, B., EBERLE, B.: *Nitrogen-free deliming and its effect on tannery effluent*. World Leather 14, 2001, 71
- [31] HARRIS, T.: *Reducing ammonia levels in waste water*. World Leather 15, 2002, 41
- [32] HERMANN, H. P., HUMMEL, A.: *Untersuchungen zur Entkalkung mit Kohlendioxid*. Das Leder 44, 1993, 269
- [33] Nařízení vlády č. 61/2003 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových a odpadních vod
- [34] Zákon č. 254/2001 Sb. o vodách (v platném znění)
- [35] Hygienické předpisy o požadavcích na pracovní prostředí. Hygienické předpisy sv.66/1990
- [36] European Commission. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Dokument on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins. May 2001
- [37] The ecological aspects of leather manufacturer. BASF Ludwigshafen, 1997
- [38] Responsible Care. BASF Leder. Ludwigshafen, 1998
- [39] Prospektová literatura . BASF Ludwigshafen
- [40] LUDVÍK, J., ORLITA, A., KOŘENEK, Z.: *Nový postup odvápnování*. Výzkumná zpráva VUK Zlín. ZZ 16/1992
- [41] MUNZ, K.,H., TOIFL, G.: *Entkälken mit Kohlendioxid. (Teil 2)*. Das Leder 41, 1990, 103
- [42] WHITE, H. F., MONEY, C. A., POOLE, J. M., KARAMOSHOS, D.: *Carbon dioxide deliming of thick hides*. XXII. IULTCS Congress. Porto Alegre, 1993
- [43] KOLOMAZNÍK, K., BLAHA, A., DEDERLE, T.: *Non-amonia deliming of cattle hides with magnesium lactate*. JALCA 91, 1996, 18
- [44] SÁRA, A., DOLNÍK, L., KOLOMAZNÍK, K.: *Vliv uspořádání pracích procesů na kvalitu praní*. Kožařství, 11, 1980, s. 314 – 316
- [45] CRANK, J.: *Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford, 2nd ed., 1975
- [46] NERNST, Z. *Physik. Chem.* 2, 1888, p. 613
- [47] CHARVÁTOVÁ, H.: *Modelování chemického odvápnování holiny*. Dizertační práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2007

- [48] LUDVÍK, J.: *Studie k referenčnímu dokumentu BAT pro koželužský průmysl*. MP Praha, 2001
- [49] LUDVÍK, J.: *The scope for decreasing the pollution load in leather processing*. UNIDO Vienna, 2000
- [50] ŠOLC, J.: *Nepublikované výsledky*
- [51] PERRY, H. R.: *Chemical Engineers' handbook*. 5th Ed., McGraw-Hill, N.Y., 1973
- [52] MLÁDEK, M.: *Analytická chemie II*. Skriptum Fakulty technologické, VUT Brno
- [53] HORÁK, J.: *Oblasti přímého a nepřímého modelování při návrhu chemického reaktoru*, CHISA '76, Mariánské Lázně, 1976
- [54] LEVENSPIEL, O. *Chemical Reaction Engineering*, 3rd Ed., John Wiley & Inc., New York, 1999. 578 pp. ISBN 978-0-4712-5424-9

8 SEZNAM PUBLIKACÍ

Příspěvky v mezinárodních časopisech s impakt faktorem

- JAROSLAV SOLC, HANA CHARVATOVA, MICHAELA BARINOVA, KAREL KOLOMAZNIK, Mathematical Modeling of Chemical Deliming and Simulation of Economical Parameters in Gelatin Production. *International Journal of Mathematical Models and Methods in Applied Sciences* – v recenzním řízení

Příspěvky ve sbornících z konferencí ve světovém jazyce

- ŠOLC, J., KOLOMAZNÍK, K., PECHA, J., JANACOVA, D. Optimization of deliming process during production of food grade gelatine. *20th International congress of chemical and process engineering CHISA 2012*, Prague, Czech republic, August 25-29, 2012.
- ŠOLC, J., BAŘINOVÁ, M., CHARVÁTOVÁ, H., KOLOMAZNÍK, K. Mathematical Model of the Transport of Reacting Components in Gelatin Production. In: Liu, G., Zabala, D. (eds.): *Recent Researches in Mechanical Engineering*, Milan, Italy, January 9-11, 2013, p. 178-181. WSEAS Press, ISBN 978-1-61804-153-1.

Nepublikované interní zprávy:

ŠOLC, J. Porovnání měření 24 hodinové sušiny a měření na sušinových vahách

ŠOLC, J. Ověření možnosti síťování kolagenu genipenem

ŠOLC, J. Ověření možnosti síťování kolagenu enzymem transglutaminázou

ŠOLC, J. Testování bisfenol A diglycidyl ether na síťování nejedlých střev

ŠOLC, J. Nová metoda k ověření zápachu při hydrolýze rostlinných olejů

ŠOLC, J. Enzymatické odtučňování klijovky

ŠOLC, J. Test kyselého botnění klijovky s kyselinou mléčnou

9 CURRICULUM VITAE

OSOBNÍ ÚDAJE

Jméno a příjmení, titul: Jaroslav Šolc, Ing.
Datum narození: 20. 1. 1975
Adresa: Jana Weisse 998, Jilemnice 514 01

VZDĚLÁNÍ

2006 až současnost Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta Technologická
Doktorské studium, obor: Technologie makromolekulárních látek

1993 - 1998 Univerzita Pardubice, Fakulta Chemickotechnologická
Inženýrské studium, obor: Organická chemie

Diplomová práce na téma: Studium tvorby 3,4-dihydro-benz[e]oxazin-2-onu a 3H-benzoxazol-2-onu z karbamátů

1989 - 1993 Gymnázium Jilemnice

JAZYKOVÉ ZNALOSTI

Angličtina Středně pokročilá znalost – aktivně

OSTATNÍ DOVEDNOSTI

Práce s PC MS Windows, MS Office, Minitab, Photoshop
Řidičský průkaz Skupina B