

Řešení parciální diferenciální rovnice parabolického typu v modelu zpracování přírodních polymerů

Solution of the partial differential equation parabolic type
in model of natural polymers.

Bc. Erik KOLBINGER



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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

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

Téma práce: **Řešení parciální diferenciální rovnice parabolického typu v modelu zpracování přírodních polymerů.**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární rešerši na dané téma s důrazem na technologický proces prostého odvápnování holiny.
2. Nastudujte vlastnosti řešení počáteční okrajové úlohy pro parciální diferenciální rovnici parabolického typu se základními doplňujícími podmínkami.
3. Zaměřte se na aplikaci parabolické rovnice do modelu prostého odvápnování holiny.
4. Modelujte zvoleným systémem počítačové algebry při změně vybraných parametrů výše uvedený proces odvápnování.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

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


Vedoucí diplomové práce: **RNDr. Miloslav Fialka, CSc.**

Ústav matematiky

Datum zadání diplomové práce: **13. února 2007**

Termín odevzdání diplomové práce: **24. května 2007**

Ve Zlíně dne 13. února 2007


prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
děkan

L.S.


prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Diplomová práce popisuje proces odvápnování holiny. V teoretické části je zpracována literární studie difuzního procesu v uzavřeném systému, která je doplněná o počáteční okrajové podmínky. Navazující praktická část popisuje pokus, jenž je zaměřen na odvápnování holiny. Z hodnot získaných tímto pokusem jsem sestavil Langmuirovu izoterma a provedl výpočty potřebné pro sestavení modelů koncentračního pole, pro různá námoková čísla a rovnovážné koncentrace sorpce. Závěr práce porovnává tyto modely s reálným procesem.

Klíčová slova: holina, odvápnování, okrajové podmínky, difuze, Langmuirova izoterma, sorpce.

ABSTRACT

The diploma work describes process of pelt deliming. The literary essay of diffusion process in closed system is worked out in theoretical section. The study is supplemented by outer conditions. Next practical part describes an experiment focused in deliming of pelt. Acquired values were used to compile Langmuir isotherm. Afterwards, I have made calculations, which were necessary to construct models of concentrative field with different dunk numbers and balanced concentrations of sorption. In conclusion, a comparison of those models to real process was completed.

Keywords: pelt, deliming, outer conditions, diffusion, Langmuir isotherm, sorption.

Tímto bych chtěl poděkovat své manželce a synovi za jejich trpělivost, pomoc a podporu při studiu, které bych chtěl završit touto diplomovou prací.

Své poděkování bych chtěl vyjádřit také panu RNDr. Miloslavu Fialkovi CSc. a paní Ing. Haně Charvátové za jejich čas, obětavost, připomínky, cenné rady a informace. Bez jejich pomoci bych tuto práci ztěží zvládl.

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

Ve Zlíně

.....
Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 ODVÁPŇOVÁNÍ HOLINY	10
1.1 SLOŽENÍ A VLASTNOSTI KŮŽE	10
1.2 ZPRACOVÁNÍ KŮŽE.....	10
1.3 ODVÁPŇOVÁNÍ.....	12
2 MODELOVÁNÍ PRACÍCH PROCESŮ	14
2.1 TERMODYNAMIKA PRACÍCH PROCESŮ	14
2.1.1 Vypírání nevázané složky.....	15
2.1.2 Vypírání vázané složky	16
2.2 DYNAMIKA PRACÍCH PROCESŮ	17
2.2.1 Vypírání nevázané složky.....	18
2.2.2 Vypírání vázané složky	20
3 POČÁTEČNÍ OKRAJOVÉ PODMÍNY	23
3.1 PARCIÁLNÍ DIFERENCIÁLNÍ ROVNICE DRUHÉHO ŘÁDU	23
3.2 OKRAJOVÉ PODMÍNKY	24
3.2.1 Dirichletova okrajová podmínka (stabilní okrajová podmínka, podmínka prvního typu)	24
3.2.2 Neumannova okrajová podmínka (nestabilní okrajová podmínka, podmínka druhého typu)	24
3.3 POČÁTEČNÍ PODMÍNKA	25
4 APLIKACE PARABOLICKÉ ROVNICE V MODELU PROSTÉHO ODVÁPŇOVÁNÍ HOLINY	26
II PRAKTICKÁ ČÁST	31
ANALYTICKÉ METODY	32
5 SORPČNÍ KONSTANTY	33
5.1 STANOVENÍ SORPČNÍ IZOTERMY.	33
5.2 KOŘENY TRANSCENDENTNÍ ROVNICE	38
6 MODELOVÁNÍ PROSTÉHO ODVÁPŇOVÁNÍ HOLINY	41
6.1 MODELOVÁNÍ KONCENTRAČNÍHO POLE VYMÝVANÉ LÁTKY V PEVNÉ FÁZI	41
6.2 DISKUZE.....	47
ZÁVĚR	50
ZÁVĚR V ANGLIČTINĚ	51
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	52
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	54
SEZNAM OBRÁZKŮ	56

SEZNAM TABULEK.....	58
SEZNAM PŘÍLOH.....	59

ÚVOD

Zpracování kůže je známo již po dlouhá tisíciletí. Bylo postupem doby zdokonalováno až do dnešních podob. Je to proces, při kterém se uplatňují jak chemické, tak mechanické operace. Při těchto operacích dochází u surové kůže k řadě přeměn, jejichž výsledkem je získání materiálu s novými požadovanými vlastnostmi. Výslednému materiálu se říká useň. Používané postupy závisí na druhu, a tím i vlastnostech surové kůže, a na účelu, pro který se získaný materiál následně použije. Postupným upravováním kůže vzniká tzv. holina, tj. surová kůže zbavená epidermálních vrstev a srsti.

Odvápňování holiny je proces, u kterého dochází k odstraňování hydroxidu vápenatého, jenž tento materiál obsahuje po loužení. Díky tomuto procesu dochází ke změně na hodnoty pH, která umožní další zpracování tohoto materiálu.

Pro pochopení mechanismu odvápnění je nezbytné se zabývat podstatou chemických a fyzikálních dějů, které se uplatňují při tomto procesu. V první části práce je zpracována literární rešerše na dané téma s důrazem na technologický proces prostého odvápnění holiny. V druhé části je nastíněna termodynamika a dynamika pracovního procesu u láznového praní. Další část je zaměřena na řešení počáteční okrajové úlohy parciální diferenciální rovnice. Tyto informace jsou ve čtvrté kapitole doplněny o aplikaci parabolické rovnice do modelu prostého odvápnění holiny. Pátá kapitola popisuje pokus, pomocí kterého byly získány hodnoty pro další výpočty. Z těchto hodnot jsou vypočítány sorpční konstanty a kladné kořeny transcendentní rovnice. Jejich aplikací je následně sestrojena sorpční izoterma. V poslední kapitole je rozebrána problematika vytvoření matematického modelu. Je zde přepočten bezrozměrný čas na reálný čas t , který je potřebný pro modelování koncentračního pole, a provedeno zobrazení řešení parciální diferenciální rovnice při změně vybraných parametrů.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ODVÁPŇOVÁNÍ HOLINY

1.1 Složení a vlastnosti kůže

Kůže je přirozeným obalem těla živočichů, chrání organismus před vlivy vnějšího životního prostředí, brání hlouběji uložené orgány před poraněním, hmyzem, mikrobiální infekcí a zprostředkuje styk organismu s vnějším okolím [25]. U savců je složena ze tří vrstev:

Pokožka

Obyčejně tvoří 1 % z celkové tloušťky kůže. Je tvořena souvislou vrstvou buněk různého stáří. Pokožka má zásadní vliv na vzhled a prodyšnost usně.

Škára

Tvoří 70 až 98 % z celkové tloušťky kůže. Z hlediska koželužského je nejdůležitější. Vyčiňováním se mění na useň. Škáru vytváří spleť kožních vláken. Základní složkou těchto vláken je bílkovina zvaná kolagen. Kromě kolagenu tvoří škáru ještě bílkoviny, elastin a retikulin. [9]

Podkožní vazivo

Je nejspodnější vrstva kůže. Její význam spočívá v tom, že organismus jednak energeticky zásobuje, a jednak tepelně izoluje. Při výrobě usní nemá žádný praktický význam a je odstraňována.

Každá kůže obsahuje určité množství vody, které ovlivňuje strukturní stabilitu bílkovin a ovlivňuje fyzikálně mechanické vlastnosti bílkovinných útvarů. Obsah vody v kůži má při výrobě usní velký význam.

1.2 Zpracování kůže

Při zpracování kůže jsou použity operace, u kterých dochází k mechanickým a chemickým úpravám surové kůže. Tyto procesy mají za cíl získat useň, která má požadovanou kvalitu a vlastnosti potřebné pro další zpracování. Tyto postupy závisejí na vlastnostech surové kůže a na účelu, pro který se vyrábí.

Námok

Je první operací při výrobě usní. Je to proces, při kterém se kůže přivádí do stavu, v jakém byla po stažení ze zvířete. Kůže se dodávají do koželužny v částečně odvodněném stavu nebo i zcela suché. Je zapotřebí jí dodat tolik vody, kolik jí měla před konzervováním. Musí být nejdříve rozmáčeny, aby se staly ohebné a aby jimi mohly lépe prostupovat chemické látky v dalších operacích. Kůže se rozmáčejí ponořením do vody buď v klidu, tedy tzv. lážňovým praním, nebo se proces urychluje a používají se jiné postupy jako dekantační praní, průtočné praní, či kontinuální praní. K těmto operacím se nejčastěji používá čistá studniční voda o teplotě mezi 20 až 25 °C. Teplota vody ovlivňuje dobu námoku. Použitá voda může obsahovat smáčedla či jiné látky podporující rozmáčení. Námok má také za úlohu odstranit z kůže konzervovadla a povrchové nečistoty. Při nekvalitním námoku dochází ke znehodnocení kůže. Z málo rozmáčené kůže se těžko uvolňují chlupy, příliš vymáčená kůže po vyčinění řídne.

Loužení

Rozmáčená a připravená kůže se vystavuje procesu loužení, jehož účelem je narušit spojení srsti se škárou a připravit kožní vlákna do takové podoby, aby činící látky či jiné chemikálie potřebné při výrobě, mohly lehce působit. Loužení se provádí v jámách či sudech odpovídající velikosti roztokem hydroxidu vápenatého, důsledkem čehož má vyloužená kůže alkalickou reakci. Po loužení jsou kolagenová vlákna zbotnalá a smrštěná v délce.

Mízdření

Je odstraňování podkožního vaziva tzv. mázdry, z rubové části kůže.

Odvápňování holiny

Je chemický proces, při němž dochází k neutralizaci nadbytečné zásady obsažené v holině po loužení. Odvápňuje se do vymizení alkalické reakce na řezu holiny. Kůže se dobře vyperou a následně moří.

Moření holiny

Moření se často spojuje s odvápňováním v jeden proces. Doba moření a množství mořidla jsou odlišné pro různé typy usní. Cílem této operace je celkové změkčení kůže a zlepšení jejich mechanických vlastností. Mořidla jsou enzymatické prostředky, jejichž

působením se nežádoucí bílkoviny kůže mění na rozpustné peptidy. Moření se obvykle ukončí praním holiny tekoucí vodou o teplotě kolem 20°C.

1.3 Odvápňování

Odvápňování je chemický proces, při němž dochází k neutralizaci zásady obsažené v holině po loužení na hodnotu, která umožňuje botnání a činnost mořících enzymů [11]. Při tom dochází k tomu, že odvápňovací prostředek postupuje od povrchu dále do holiny až po zreagování veškeré zásady v daném místě [9]. Díky tomu se v holině vytvoří rozhraní. Toto rozhraní je prosté kyselin i zásad, které jsou obsaženy v okolních oblastech, jenž obklopují toto rozhraní. Odvápňování je ovlivněno provozními podmínkami a je příkladem chemického procesu, u něhož je možné aplikovat tzv. model nezreagovaného jádra.

Odstraňování nadbytečného hydroxidu vápenatého se provádí ve dvou stupních. V prvním stupni se vymývá vodou nevázaný – volný hydroxid vápenatý. V druhém stupni se vázaný $\text{Ca}(\text{OH})_2$ odstraňuje chemickou reakcí s odvápňovacími prostředky za tvorby nevázané soli, která se odstraní prostým praním [27]. Samotná rychlost této reakce (tedy neutralizace) by byla při pouhém praní vodou poměrně zdlouhavá a náročná na spotřebu vody a elektrické energie. Proto se používá v současné praxi jen krátké praní a většina zásad se neutralizuje odvápňovacími prostředky, které jsou dále rozděleny na přípravky obsahující amonné soli a přípravky bezamoniové. Použití silné anorganické kyseliny není výhodné i přes to, že má velkou neutralizační schopnost a je levná. Použitím kyseliny chlorovodíkové v množství přesně určeném pro neutralizaci dojde k tomu, že na povrchu holiny bude pH příliš nízké, zatímco ve střední vrstvě zůstane naopak na původní vysoké hodnotě. Na povrchu kůže může nastat kyselé zbotnění, zatímco uvnitř je zbotnění alkalické. Díky tomuto vzniknou značné mechanické tlaky v podpovrchové vrstvě. Při správném odvápňovacím procesu musí změna hodnoty pH probíhat postupně [11].

Při použití amonných solí, které jsou účinnými odvápňujícími prostředky, dochází k rychlému a bezpečnému odvápňování, ale jejich použití je velkou ekologickou zátěží do budoucna [24]. Proto je nutné objem jejich aplikace omezit nebo nejlépe úplně zastavit jejich používání. Přes všechny negativní vlivy na životní prostředí mají amonné soli nesporné výhody v podobě:

- rychlé chemické reakce s $\text{Ca}(\text{OH})_2$,

- tlumení hodnoty pH v mírně alkalické oblasti,
- umožňuje vysoké a stejnoměrné botnění vláken.

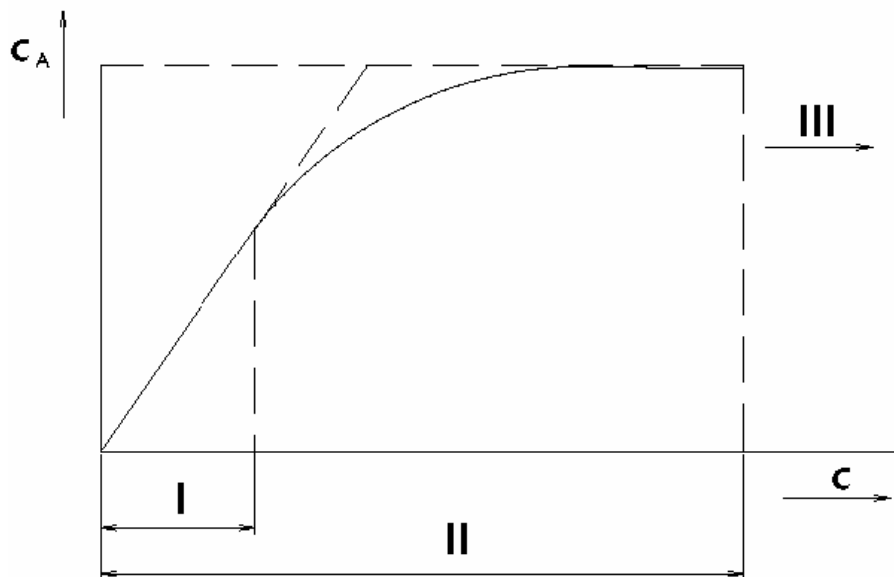
Škodlivost amonných solí ovlivnila vývoj v této oblasti a v poslední době bývají tyto soli nahrazeny novými způsoby. Příkladem je metoda označována AGA DELIMING, jenž využívá k odvápnování na místo amonných solí CO_2 . Tento chemický proces je možné jednoduše kontrolovat a následně automatizovat. V [26] je navrhována metoda odvápnování holiny mléčnanem hořečnatým s využitím mléčných odpadů z mlékáren.

2 MODELOVÁNÍ PRACÍCH PROCESŮ

2.1 Termodynamika pracích procesů

Sorpční izoterma

Její pomocí je možné stanovit, zda se vypíraná složka váže na pevnou fázi nebo ne, přičemž sorpční izoterma je závislost rovnovážné koncentrace vypírané složky v pevné fázi na rovnovážné koncentraci složky v lázni. Pojem rovnovážná koncentrace je taková koncentrace, která se nemění s časem při konstantních podmínkách experimentu, tj. nemění se vlastnosti systému jako celku (teplota, tlak, složení) [6]. Sorpční izoterma má následující základní oblasti viz Obr. 1. V tzv. oblasti III je vypíraná složka volná, tj. neváže se na pevnou část. V oblasti II, která obsahuje lineární zónu I, je vypíraná složka vázána na pevnou fázi, přičemž konstanta úměrnosti (rovnovážná konstanta sorpce) nám charakterizuje sílu vazby na pevnou fázi, tj. do značné míry nám dovoluje určit, jak dalece je praní v této oblasti účinné.



Obr. 1 Obecná sorpční izoterma

2.1.1 Vypírání nevázané složky

Lázňové praní

Vypírání nevázané složky je v grafu sorpční izotermy v oblasti III, kdy rovnovážná koncentrace je definována jako vztah:

$$c_0 = \frac{c_p}{\varepsilon + Na}, \quad (2.1)$$

c_0 objemová koncentrace $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v lázni

c_p počáteční koncentrace $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v holině

ε porozita tuhé fáze

Na námokové číslo.

Přičemž platí že:

$$c = \varepsilon \cdot c_0. \quad (2.2)$$

Pro praxi je důležité znát stupeň nebo konverzi pracího procesu. Konverze pracího procesu p je definována jako procento vyprané složky z pevné fáze v daném čase vztažené na původní obsah této složky v pevné fázi. Stupeň pracího procesu y je podíl hmotnosti vyprané složky k počáteční hmotnosti této složky v pevné fázi:

$$y = \frac{Na}{\varepsilon + Na}. \quad (2.3)$$

Odsud plyne, že:

$$p = 100 \cdot y. \quad (2.4)$$

Stupeň pracího procesu u lázněvého praní je funkcí pouze porozity ε pevné fáze a námokového čísla Na , které charakterizuje spotřebu prací kapaliny, a v tomto smyslu je možné si vyjádřit závislost Na na y . Minimální objemová bezrozměrná spotřeba prací tekutiny vztažená na objem pevné fáze potřebný pro dosažení žádaného pracího stupně, je dána vztahem:

$$Na = \frac{\varepsilon \cdot y}{1 - y}. \quad (2.5)$$

U lázněvého praní se pevná fáze ponoří do většího objemu prací kapaliny v jednom cyklu, přičemž kapalina během procesu do zařízení nepřitéká ani z něj neodtéká.

Ke zpracování usní je možno použít i jiné způsoby pro vypírání nevázané složky jsou to:

Dekantační praní

Je rozdílné od lázněvého praní tím, že používáme zpravidla menší objem prací lázně, která se po dobu trvání praní několikrát mění. To znamená, že pereme několikrát s nižším námokovým číslem. Díky tomu dochází k menší spotřebě vody při stejném stupni vypírání, nebo je možné při stejné spotřebě vody docílit vyššího stupně vypírání.

Průtočné praní

Při použití průtočného způsobu praní je použito proudu prací kapaliny, kterou kontinuálně přivádíme a odvádíme, přičemž pevná fáze zůstává během pracího procesu v pracovním zařízení.

Kontinuální praní

U tohoto způsobu praní do pracího zařízení během pracího procesu v různém uspořádání, kontinuálně přichází a odchází jak pevná fáze tak kapalina.

2.1.2 Vypírání vázané složky

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

V nejjednodušším případě je možné závislost rovnovážné koncentrace vázané složky na rovnovážné koncentraci této složky v roztoku vyjádřit tzv. Langmuirovou sorpční izotermou:

$$c_A = \frac{Kc}{Bc + 1}. \quad (2.6)$$

Pro velmi malé koncentrace, kdy můžeme napsat, že $Bc \ll 1$, lze vymezit oblast, kde sorpční izoterma má lineární tvar:

$$c_A = K c. \quad (2.7)$$

Naopak při velké koncentraci, kdy $Bc \gg 1$, dostáváme:

$$c_A = \frac{K}{B}, \quad (2.8)$$

čímž vyjádříme maximální koncentraci sorbované složky, která bývá někdy nazývána sorpční kapacita pevné fáze.

Lázňové praní

V rovnováze platí, že $\varepsilon \cdot c_0 = c$, při zjednodušujícím předpokladu, pro velmi malé koncentrace, kdy $c_A = K c$, je možné napsat vztah:

$$c_0 = \frac{c_p(1+K)}{Na + \varepsilon(1+K)}. \quad (2.9)$$

Pro stupeň pracího procesu dostaneme:

$$y = \frac{Na}{Na + \varepsilon(1+K)}. \quad (2.10)$$

Námokové číslo je vyjádřeno vztahem:

$$Na = \frac{V_0}{V}. \quad (2.11)$$

Při vypírání vázané složky je možné použít také dekantační, průtočné či kontinuální praní.

2.2 Dynamika pracích procesů

Předchozí popis pracích procesů byl v rovnovážném stavu, tedy nám nedával informaci o čase potřebném k dosažení daného stupně pracího procesu. U většiny zpracovatelských technologií je rychlost dosažení uvažovaného stupně praní dána transportním procesem. To znamená, že k popisu jednotlivých pracích procesů použijeme difuzní modely. Difuzní model je takový matematický model, u kterého předpokládáme, že transport vypírané složky uvnitř pevné fáze se dá popsat difuzní rovnicí, jejímž řešením je koncentrační pole uvnitř pevné fáze a časová závislost prané složky v okolní kapalině.

2.2.1 Vypírání nevázané složky

Model lázněvého praní je možné vyjádřit difuzní rovnicí. Rovnice popisuje jednorozměrné koncentrační pole vypírané složky v holině:

$$D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t}(x, t). \quad (2.12)$$

Pomocí vztahu (2.12) je možné matematicky vyjádřit transport vypírané složky uvnitř pevné fáze. Jejím řešením dostaneme koncentrační pole uvnitř pevné fáze a časovou závislost prané složky v okolní kapalině.

Rovnice (2.13) nám popisuje, že koncentrační pole tuhé fáze je symetrické:

$$\frac{\partial c}{\partial x}(0, t) = 0. \quad (2.13)$$

Podmínka (2.14) je okrajová podmínka prvního druhu vyjadřující dokonalé míchání lázně:

$$c(b, t) = \varepsilon \cdot c_0(t), \quad (2.14)$$

bilanční vztah (2.15), podle kterého je rychlost sdílení hmoty prané složky na povrchu tuhé fáze rovna akumulaci této složky v lázni, zní:

$$-DS \frac{\partial c}{\partial x}(b, t) = v_0 \frac{\partial c_0}{\partial t}(t). \quad (2.15)$$

Rovnice (2.16) znamená informaci o počáteční koncentraci vypírané složky v tuhé fázi:

$$c(x, 0) = c_p. \quad (2.16)$$

Vztah (2.17) nás informuje o tom, že pro lázněvé praní použijeme čistou vodu (vzhledem k prané složce):

$$c_0(0) = 0. \quad (2.17)$$

Pro obecnější vyjádření a zjednodušení výpočtu se zavedou bezrozměrné veličiny:

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

Při použití těchto zjednodušujících proměnných na rovnice (2.12 až 2.17) obdržíme matematický model pracího procesu v lázněvé uspořádání v bezrozměrném tvaru. Následně provedeme Laplaceovu transformaci. Laplaceův obraz přiřadíme podle vztahu:

$$F(p)L\{f(t)\} = \int_0^{\infty} f(t)e^{-pt} dt, \quad (2.18)$$

obdržíme obrazy příslušných proměnných:

$$C_L'' - p \cdot C_L = -1, \quad (2.19)$$

$$C_L'(0, p) = 0, \quad (2.20)$$

$$C_L(1, p) = \varepsilon \cdot C_{oL}(p), \quad (2.21)$$

$$-C_L'(1, p) = Na \cdot p \cdot C_{oL}(p), \quad (2.22)$$

symbolem ' resp. '' je označena první resp. druhá derivace Laplaceova obrazu C_L podle X . Řešením těchto rovnic a zpětnou transformací podle vztahu:

$$f(t) = L^{-1}\{F(p)\}, \quad (2.23)$$

dostaneme kořeny transcendentní rovnice, které jsou současně i jejími póly:

$$-\frac{Na}{\varepsilon}q = \tan(q). \quad (2.24)$$

Jedná se o průsečíky tangenty s přímkou vycházející z počátku osy souřadnic.

Bezrozměrné koncentrační pole v tuhé fázi:

$$C(X, F_0) = \frac{\varepsilon}{Na + \varepsilon} - 2 \cdot Na \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(X q_n) \cdot e^{-F_0 \cdot q_n^2}}{\cos(q_n) \cdot (Na + \varepsilon) - q_n \cdot Na \cdot \sin(q_n)}, \quad (2.25)$$

časový průběh koncentrace vymývané složky v prací lázni:

$$C_0(F_0) = \frac{1}{Na + \varepsilon} - \frac{2 \cdot Na}{\varepsilon} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-F_0 \cdot q_n^2}}{\varepsilon + Na + \frac{Na^2 \cdot q_n^2}{\varepsilon}}, \quad (2.26)$$

stupeň vypírání (y):

$$y = \frac{c_0 \cdot V_0}{c_p \cdot V} = C_0 \cdot Na. \quad (2.27)$$

2.2.2 Vypírání vázané složky

V této diplomové práci se řeší jen případ, ve které je vztah koncentrace vázané složky a koncentrace téže složky nevázané lineární. Dynamiku pracovního procesu je možné považovat za zvláštní případ difuze. Můžeme napsat bilanční rovnici prané složky v pevné fázi:

$$r = \frac{\partial J}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial t}. \quad (2.28)$$

Což znamená, že reakční rychlost vzniku vyvolá ekvivalentní změnu v hustotě difuzního toku J a akumulace.

Koncentrace tuhé fáze:

$$K = A = \frac{c_A}{c}. \quad (2.29)$$

Základní matematický model lázněvého praní je difuzní model:

$$\frac{\partial c}{\partial t}(x, t) = k \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}(x, t), \quad (2.30)$$

při podmínkách $t > 0$, $0 \leq x \leq b$

$$\frac{\partial c}{\partial x}(0, t) = 0, \quad (2.31)$$

rovnice (2.31) je podmínka druhého typu.

$$V_0 \cdot \frac{\partial c_0}{\partial t}(t) = -DS \frac{\partial c}{\partial x}(b, t) \quad (2.32)$$

V rovnici (2.32) je dána do vztahu rychlost vypírání $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ku koncentraci v prostoru.

$$c(b, t) = \varepsilon \cdot c_0(t), \quad (2.33)$$

rovnice (2.33) je předpoklad dokonalého míchání.

$$c(x, 0) = c_p, \quad (2.34)$$

je počáteční podmínka koncentrace vypírané složky v libovolném místě tuhé fáze.

$$c_0(0) = 0, \quad (2.35)$$

je počáteční podmínka, která předpokládá, že se pro lázněvé praní použije čistá voda (vzhledem k prané složce).

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

$$F_0 = \frac{k \cdot t}{b^2}. \quad (2.36)$$

Dostaneme bezrozměrný matematický model lázněvého praní vázané složky. Řešení je provedeno Laplaceovou transformací [6] pomocí obrazu difuzní rovnice.

Po vyřešení obdržíme kořeny transcendentní rovnice:

$$-\frac{Na \cdot q}{\varepsilon(1+A)} = \tan(q). \quad (2.37)$$

Bezrozměrné koncentrační pole v tuhé fázi:

$$C(X, F_0) = \frac{\varepsilon \cdot (1+A)}{\varepsilon \cdot (1+A) + Na} - 2 \cdot Na \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(X \cdot q_n) \cdot \exp(-F_0 \cdot q_n^2)}{\varepsilon(1+A) \cdot \cos(q_n) - \frac{\varepsilon(1+A)}{q_n} \sin q_n - Na \cdot q_n \cdot \sin(q_n)}. \quad (2.38)$$

Časový průběh koncentrace vymývané složky v prací lázni:

$$C_0(F_0) = \frac{1+A}{\varepsilon(1+A) + Na} - 2 \cdot \frac{Na}{\varepsilon} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-F_0 \cdot q_n^2)}{\varepsilon(1+A) + Na + \frac{q_n^2 \cdot Na^2}{\varepsilon(1+A)}}. \quad (2.39)$$

Koncentrace vymývané látky v lázni:

$$y = \frac{Na}{\varepsilon \cdot (1+A) + Na} - 2 \cdot \frac{Na^2}{\varepsilon \cdot (1+A)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-F_0 \cdot q_n^2)}{\varepsilon(1+A) + Na + \frac{q_n^2 \cdot Na^2}{\varepsilon(1+A)} + Na}, \quad (2.40)$$

kde q_n jsou kladné kořeny rovnice (2.37).

Vztahy týkající se odvápnování předpokládají dokonalý styk kapalné a pevné fáze. Pokud tato podmínka není splněna, dochází ke změně okrajové podmínky, která popisuje

nedostatečný přestup $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mezi pevnou a kapalnou fází. V praxi to znamená, že pro dosažení stejné jakosti praní je nutné použít při láznovém praní delší čas.

3 POČÁTEČNÍ OKRAJOVÉ PODMÍNY

3.1 Parciální diferenciální rovnice druhého řádu

Lineární rovnicí druhého řádu pro funkci $z(x, y)$ rozumíme rovnici ve tvaru:

$$A_{11}(x, y) \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + 2A_{12}(x, y) \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} + A_{22}(x, y) \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} + B_1(x, y) \frac{\partial z}{\partial x} + B_2(x, y) \frac{\partial z}{\partial y} + C(x, y)z + D(x, y) = 0. \quad (3.1)$$

O koeficientech A_{11}, \dots, D předpokládáme, že jsou spojité (jako funkce proměnných x, y) v uvažovaném intervalu O .

Je-li v O stále

$A_{11} A_{22} - A_{12}^2 > 0$ nazývá se rovnice eliptická v O .

$A_{11} A_{22} - A_{12}^2 < 0$ nazývá se rovnice hyperbolická v O .

$A_{11} A_{22} - A_{12}^2 = 0$ nazývá se rovnice parabolická v O .

Rovnice parabolického typu se v praxi uplatňují při řešení nestacionárních problémů sdílení tepla vedením či difuzní sdílení hmoty.

U chemických reakcí řešíme úlohy s pevnou či volnou hranicí. Problémy s volnou hranicí se ve fyzice a technice vyskytují stále častěji. Lze je nalézt i u difuzního sdílení hmoty s chemickou reakcí v místě rozhraní, v kůžích a usních, v koželužských procesech. Tyto úlohy vedou na parciální diferenciální rovnice parabolického typu, u nichž se mění s časem geometrický rozměr nebo i tvar oblasti. Někdy se také označují jako úlohy s pohyblivým rozhraním.

Transportní úloha je vždy nestacionární (hledaná koncentrace je funkcí času). Proto je potřeba zadat počáteční podmínky, což je pro tuto úlohu rozložení koncentrace látky na počátku řešení časového intervalu. V případě nekonzervativního transportu (vliv chemické reakce či nerovnovážná sorpce) je třeba obdobným způsobem zadat rovněž koncentrace látek reagujících se sledovanou látkou.

Pro řešení parciálních diferenciálních rovnic je možno použít například Laplaceovu transformaci nebo Fourierovu transformaci. Při použití numerické matematiky lze použít

tzv. metodu sítí, metodu neurčitých koeficientů nebo speciálně pro tento účel vytvořené programy MATLAB, MATHEMATICA či jiné.

3.2 Okrajové podmínky

Okrajové podmínky jsou takové podmínky, které musí funkce popřípadě její derivace splňovat v určitých bodech. Tyto body obvykle leží na okraji oblasti, na níž diferenciální rovnici řešíme.

Pro popis obecného matematického tvaru počátečních a okrajových podmínek je použito následující označení veličin:

u ... závisle proměnná

t ... čas

x, y, z ... souřadnice

f ... funkční předpis, jehož hodnotu známe

3.2.1 Dirichletova okrajová podmínka (stabilní okrajová podmínka, podmínka prvního typu)

Dirichletovým problémem pro Laplaceovu rovnici nazýváme úlohu najít řešení této rovnice nabývající na hranici dané oblasti předepsaných hodnot.

Přesně: Necht' je dána oblast O s hranicí Γ . Označme $\bar{O} = O + \Gamma$. Necht' na Γ je dána spojitá funkce f . Hledáme funkci u , která je spojitá v \bar{O} , nabývá na Γ hodnot předepsané funkce f a vyhovuje v O Laplaceově rovnici (tj. má v každém vnitřním bodě P oblasti O spojitě druhé derivace a splňuje v P danou rovnici) [4].

3.2.2 Neumannova okrajová podmínka (nestabilní okrajová podmínka, podmínka druhého typu)

Neumannovým problémem nazýváme úlohu najít řešení dané rovnice, spojitě včetně prvních derivací v \bar{O} , a takové, že na Γ nabývá derivace podle vnější normály $\partial u / \partial n$ předepsaných hodnot daných spojitou funkcí g [4].

Lze napsat:

$$\frac{\partial u}{\partial \vec{n}} = \nabla u \cdot \vec{n}, \quad (3.2)$$

kde:

\vec{n} je jednotkový vnější normálový vektor (kolmý na uvažovanou hranici oblasti),

∇u je gradient (skalární) funkce, $\nabla = \left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z} \right)$ je Hamiltonův nabra operátor.

3.3 Počáteční podmínka

Při neustálených dějích je nutné zadat počáteční podmínky. Tyto popisují stavy ve sledované oblasti v počátku řešení. Okrajové podmínky jsou funkcemi času. Jsou-li okrajové podmínky konstantní, je předmětem řešení přechodový děj, tzn. přechod od počátečního stavu ke stavu ustálenému.

Pro ustálené děje (stacionární) mají smysl pouze okrajové podmínky, a ty je nutno zadat v celé hranici.

4 APLIKACE PARABOLICKÉ ROVNICE V MODELU PROSTÉHO ODVÁPŇOVÁNÍ HOLINY

Technologie odvápnování holiny je možné brát jako transport již nepotřebného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z holiny do odvápnovacího média. Tento odvápnovací prostředek je dán použitou technologií odvápnování. Od studniční vody přes různé přípravky obsahující amonné soli až k využití již zmíněného CO_2 .

Obecně je možné transportní proces definovat jako děj, u kterého se přesouvají a transformují některé veličiny v prostoru a čase.

Při odvápnování dochází k šíření rozpuštěné látky (difuze, konvekce). Zde je transportovanou veličinou koncentrace látky v kapalině. U tohoto procesu dochází k bilanci transportované veličiny v určitém místě prostoru.

Tento transport bývá popsán pomocí parabolické diferenciální rovnice, která tvoří zvláštní skupinu mezi parciálními diferenciálními rovnicemi. Touto rovnicí lze popsat mimo jiné difuzi a konvekci. Difuze je funkce popisující rozložení látky v prostoru, tedy přenos látky z míst s vyšší koncentrací do míst s nižší koncentrací, přičemž je to proces nevratný. Difuzní koeficient D je konstanta úměrnosti mezi difuzním tokem a koncentračním gradientem, číselně rovna látkovému množství difundující složky, které projde jednotkovou plochou za jednotku času při jednotkovém koncentračním gradientu. Zjednodušeně je mírou rychlosti.

Je popsána vztahem:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{f}, \quad (4.1)$$

kde: k_B je Boltzmannova konstanta

T absolutní teplota

f koeficient tření, jenž je funkcí velikosti disperzních částic a vlastností disperzního prostředí.

Rozdíl v mechanismu transportu u konvekce a difuze je dán rozdílem jejich charakteru:

- pro konvekci, kdy dochází k přenosu veličiny spolu s nosným médiem, platí:

$$\Phi_X^{konv} = v \cdot c, \quad (4.2)$$

- pro difuzi, u které dochází k rozptylu, zde je přenos ve směru gradientu hustoty:

$$\Phi_X^{dif} = \nabla c. \quad (4.3)$$

Po dosazení do rovnice bilance, u níž je celkový tok součet difuzního a konvekčního toku, dostaneme konvektivně-difuzní rovnici:

$$\frac{\partial X_V}{\partial t} + \nabla \cdot (c v) - \nabla \cdot (D \nabla c) = 0. \quad (4.4)$$

Tato rovnice je parabolického typu (obsahuje první derivaci podle času a druhou derivaci podle prostoru). První derivace (konvektivní člen $\nabla \cdot (c v)$), pokud je difuzní člen s druhou derivací $\nabla \cdot (D \nabla c)$ malý, rovnice se vlastnostmi blíží k hyperbolickému typu (pouze první derivace). Tato vlastnost má vliv na formulaci okrajových podmínek a současně nám to tvoří komplikace při numerickém řešení rovnice [12].

Provedeme úpravou rovnice (4.4) do tvaru:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla(c \cdot v) - \nabla(D \cdot \nabla c) = 0. \quad (4.5)$$

Kde $c(x, t)$ je neznámá, D a v jsou parametry, ∇ je gradient (gradient je diferenciální operátor, jehož výsledkem je vektorové pole vyjadřující směr a velikost největší změny skalárního pole).

Každému z procesu odpovídá jeden ze členů rovnice (4.5). Samostatná konvekce je popsána hyperbolickou rovnicí 1. řádu:

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \nabla(v \cdot c) = 0. \quad (4.6)$$

Samostatná difuze je popsána parabolickou rovnicí 2. řádu

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \nabla(D \cdot \nabla c) = 0. \quad (4.7)$$

Pro jednorozměrný prostor, tzn. pro gradient v jednom směru, řešíme difuzní rovnici ve tvaru (4.8) pro neznámou funkci $u(x, t)$ pro každé $(x, t) \in [-1, 1] \times (0, +\infty)$.

Platí:

$$c_t = D \cdot c_{xx}, \quad (4.8)$$

kde:

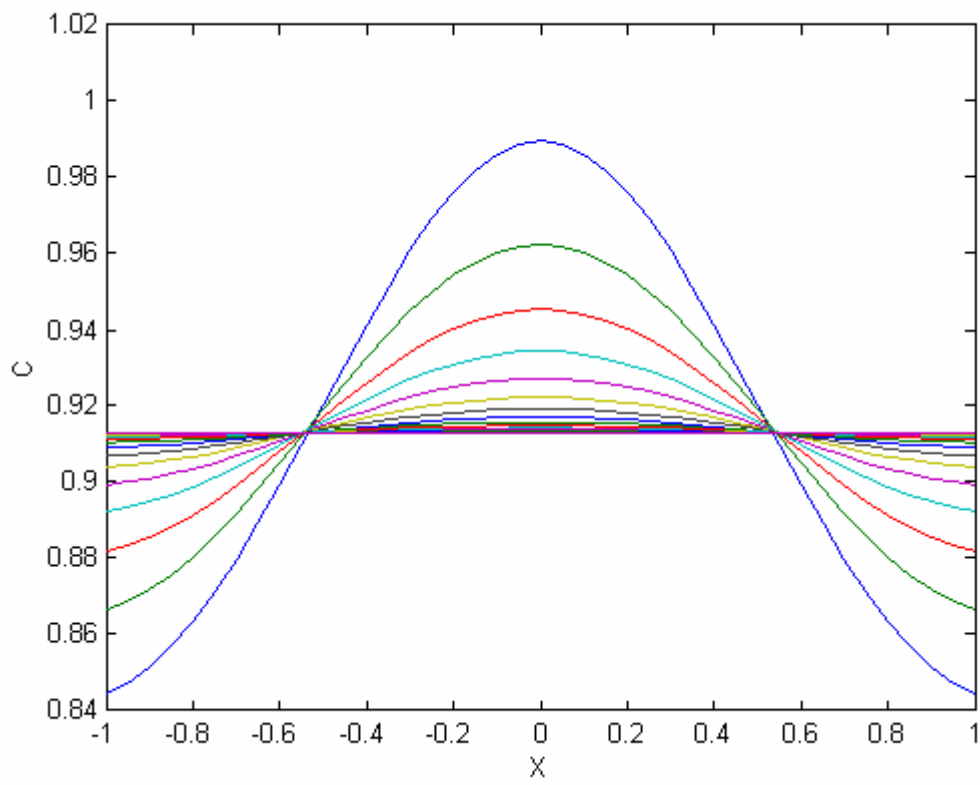
$$c_t = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (4.9)$$

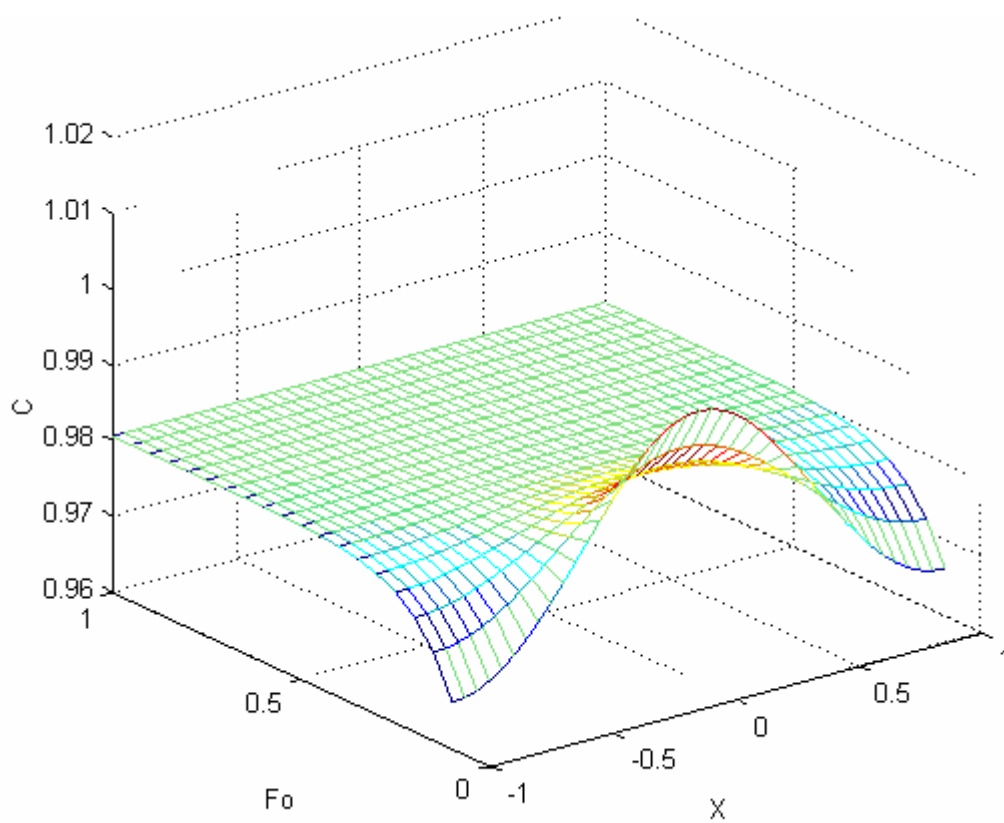
$$c_{xx} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (4.10)$$

Po dosazení c_t a c_{xx} do rovnice (4.8) dostaneme difuzní rovnici, jejímž řešením je jednorozměrné koncentrační pole vypírané složky v tuhé fázi:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (4.11)$$

Zobrazení řešení parciální diferenciální rovnice (4.11) je na Obr. 2, 3.

Obr. 2 $C(X)$ při $F_0 \in [0.1; 1]$



Obr. 3 Prostorový model koncentračního pole, $C(X, F_0)$ určené Laplaceovou transformací

II. PRAKTICKÁ ČÁST

Analytické metody

Stanovení sušiny

Vzorek byl odvážen s přesností na 0,01 g a sušen v sušárně při teplotě 103 °C do dosažení konstantní hmotnosti a po vychladnutí v exsikátoru zvážen.

Stanovení vápníku ve vodných roztocích

Stanovení bylo provedeno atomovou absorpční spektroskopií ve vodných roztocích po mineralizaci v HNO₃.

Přístroje a zařízení

Atomový absorber GBC 933 AA (GBS, Austrálie),

Analytické váhy KERN 770, SRN,

Běžné laboratorní sklo a vybavení.

Použité chemikálie

hydroxid vápenatý - Ca (OH)₂

kyselina dusičná - HNO₃

Dodavatelem uvedených chemikálií byla firma Lachema, a. s., Brno.

Použitý materiál

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

5 SORPČNÍ KONSTANTY

Prací proces ovlivňují provozní parametry, tj. objem lázně, objem pevné fáze, případně objemový průtok pevné a kapalné fáze, teplota praní apod. Druhým parametrem jsou fyzikálně chemické vlastnosti pevné a prací fáze, tj. porozita, rozpustnost prané složky a její počáteční obsah v pevné fázi, tloušťka a plošná hmotnost prané fáze, síla vazby prané složky na pevnou fázi apod. Rozhodujícími vstupními parametry pevné fáze jsou difuzní koeficienty prané složky a síla její vazby na pevnou fázi v prostředí prací tekutiny. Sílu vazby prané složky na pevnou fázi můžeme kvantitativně odhadnout z její sorpční izotermy. Na základě velikosti sorpční izotermy a požadovaného stupně pracího procesu můžeme stanovit optimální kombinaci prostého a chemického odvápnování. Z praktického hlediska je toto praní účinné v případě před chemickým odvápnováním nebo před neutralizačním praním, kdy účinkem neutralizačního činidla rušíme vazbu mezi vypíranou látkou a pevnou fází. Díky tomu podstatně snížíme množství prací vody.

5.1 Stanovení sorpční izotermy.

Je podmíněno použitím analytické metody pro stanovení prané složky jak v kapalné, tak v pevné fázi s podmínkou, že se nemění vlastnosti sorpce během ustálení.

Samotné stanovení sorpční izotermy je provedeno na základě naměřených hodnot, které získáme provedením pokusu.

Při tomto pokusu se provádí vypírání pevné fáze. Bylo použito vzorků hovězí kůže, které byly připraveny do požadovaného rozměru nakrájením z původního velkého kusu, který je pro náš účel nevyhovující. Vzniklé malé kousky se umístily do deseti nádob s prací kapalinou, kterou v tomto případě tvořila destilovaná voda o objemu 200 ml. Testované vzorky holiny byly dodány firmou Cutisin, a.s., Jíleznice. Hmotnost jednotlivých vzorků byla odměřena použitím analytické váhy KERN 770 (produkce SRN). Jejich přesná hodnota je uvedena v tabulce Tab. 1. Odměření vody jsem provedl pomocí odměrného válce a následně jsem požadovaný objem vody a naváženou holinu umístil do promíchávacích nádob. Zkoumané vzorky byly vypírány po dobu 47 hodin. Po této době se z roztoků odstranila nepotřebná holina. V laboratoři Ústavu inženýrství polymerů bylo provedeno stanovení koncentrace $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v roztoku atomovou absorpční spektroskopií.

Číslo vzorku	$Na_{teoret.}$	$V_0[ml]$	$V_{vz.te.}[ml]$	$m_{vzorku} [g]$	$Na_{skuteč.}$	$c_0 [kg/m^3]$
1	50	200	4,00	4,02	49,75	0,042575
2	100	200	2,00	2,03	98,52	0,024030
3	150	200	1,33	1,32	151,52	0,011300
4	200	200	1,00	1,02	196,08	0,014470
5	250	200	0,80	0,76	263,16	0,017790
6	300	200	0,67	0,64	312,50	0,007770
7	350	200	0,57	0,55	363,64	0,014470
8	400	200	0,50	0,49	408,16	0,010045
9	450	200	0,44	0,44	454,55	0,006350
10	500	200	0,40	0,41	487,81	0,009285

Tab. 1 Naměřené a vypočtené hodnoty

Při výpočtu sorpčních konstanty vyjdeme z následující bilanční rovnice:

$$V \cdot c_p + V \cdot c_{Ap} = c_s \cdot V. \quad (5.1)$$

Levá strana vyjadřuje celkový obsah pevné složky, pravá strana celkovou (sumární) koncentraci vypírané složky na počátku měření.

Pro počáteční koncentraci $Ca(OH)_2$ v lázni pak plyne:

$$c_p = c_0 \cdot V \cdot \varepsilon \cdot (1 + A) + c_0 \cdot V_0. \quad (5.2)$$

Úpravou obdržíme vztah:

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

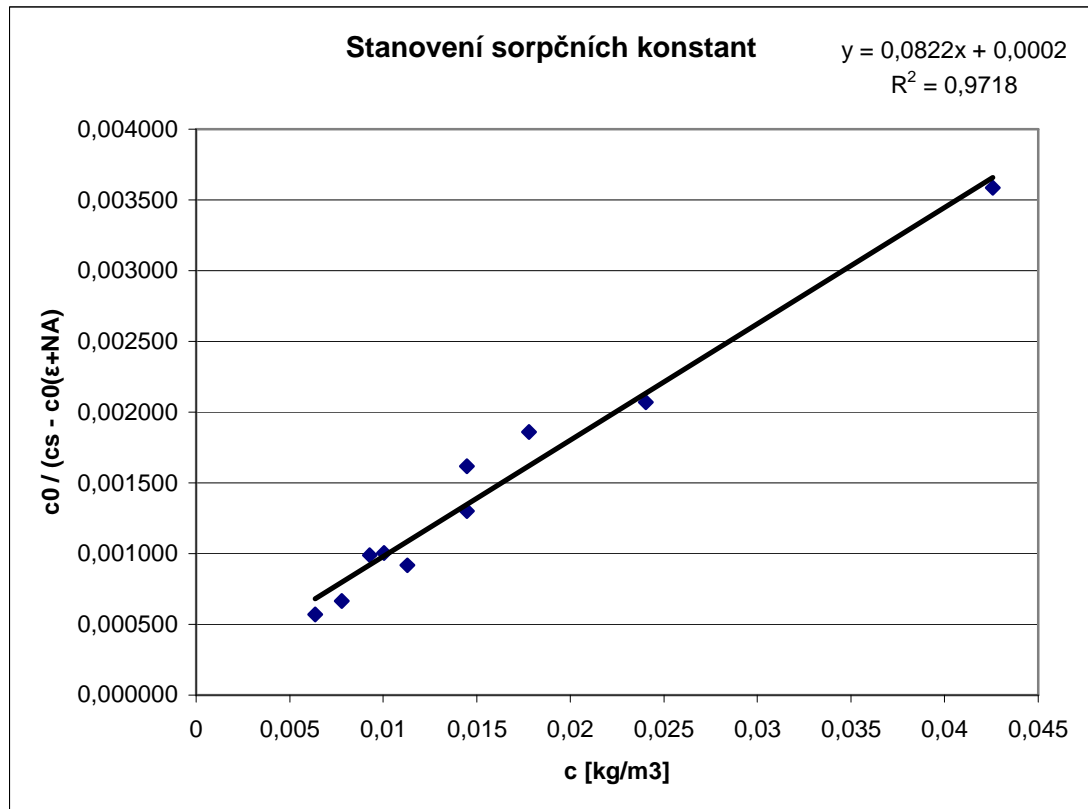
Tento vztah je nelineární, proto je nutné jej upravit do podoby, kdy dostaneme lineární závislost na Na :

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

Tento vztah je možné dále upravit do podoby:

$$\frac{c_0}{c_s - c_0(\varepsilon + Na)} = \frac{B}{A} \cdot c_0 + \frac{1}{A \cdot \varepsilon}, \quad (5.5)$$

pravá strana je rovnice přímky $y = kx + q$.



Obr. 4 Stanovení sorpčních konstant

Z naměřených hodnot vypočítáme pomocí lineární regrese koeficienty k, q a dosadíme do rovnice přímky $y = 0,0822x + 0,0002$

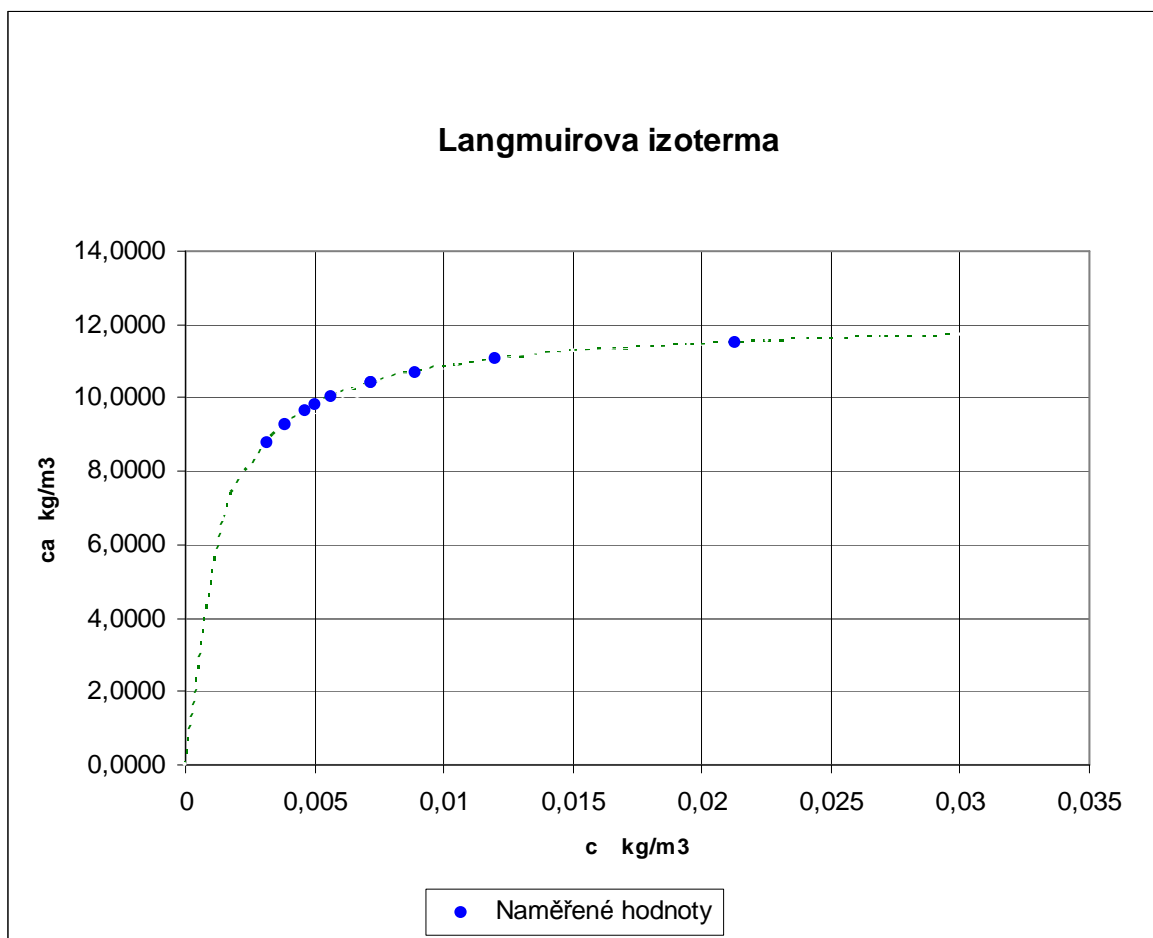
$$0,0002 = \frac{1}{A \cdot \varepsilon} \Rightarrow A = \frac{1}{0,0002 \cdot \varepsilon}$$

$$\text{při } \varepsilon = 0,5 \Rightarrow A = \frac{1}{0,0002 \cdot 0,5} = 10000$$

$$0,822 = \frac{B}{A} \text{ pro } A = 10000 \Rightarrow B = 0,822 \cdot 10000 = 822 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}.$$

Z naměřených a vypočítaných dat lze sestavit Langmuirovu izotermu: závislost rovnovážné koncentrace vypírané složky v pevné fázi c_A na rovnovážné koncentraci c_0 této složky v lázni. Pro sestavování závislosti koncentrací je použit vztah (2.6).

Do této rovnice dosadíme hodnoty sorpčních konstant A , B . Pro obecnou izotermu jsem použil hodnoty c na intervalu $[0; 0,03]$. Dále je v grafu vykreslena oblast hodnot c_A získaných měřeními.



Obr. 5 Langmuirova izoterma s vloženými naměřenými hodnotami

Z grafu na Obr. 5 je zřejmé, že hodnoty koncentrace vypírané složky jsou v oblasti II, kde se vypíraná složka váže na pevnou fázi. Závislost mezi koncentracemi vypírané složky v pevné fázi c_A a koncentrací c této složky v lázni není lineární. Po proložení naměřených hodnot koncentrací logaritmickou regresí je vidět, že průběh těchto hodnot odpovídá hodnotám sorpční izotermu.

Hodnoty pro obecnou izotermu		
c_0 [kg/m ³]	c [kg/m ³]	c_A [kg/m ³]
0,000	0,0000	0,0000
0,003	0,0015	6,7174
0,006	0,0030	8,6555
0,009	0,0045	9,5765
0,012	0,0060	10,1146
0,015	0,0075	10,4676
0,018	0,0090	10,7168
0,021	0,0105	10,9023
0,024	0,0120	11,0457
0,027	0,0135	11,1598
0,030	0,0150	11,2528
0,033	0,0165	11,3301
0,036	0,0180	11,3953
0,039	0,0195	11,4511
0,042	0,0210	11,4993
0,045	0,0225	11,5414
0,048	0,0240	11,5785
0,051	0,0255	11,6115
0,054	0,0270	11,6409
0,057	0,0285	11,6674
0,060	0,0300	11,6913

Tab. 2 Hodnoty pro sestavení Langmuirovy izotermu

Naměřené hodnoty		
c_0 měř [kg/m ³]	c [kg/m ³]	c_A [kg/m ³]
0,042575	0,0213	11,5078
0,024030	0,0120	11,0469
0,011300	0,0057	10,0101
0,014470	0,0072	10,4143
0,017790	0,0089	10,7018
0,007770	0,0039	9,26440
0,014470	0,0072	10,4143
0,010045	0,0050	9,79330
0,006350	0,0032	8,79540
0,009285	0,0046	9,63950

Tab. 3 Hodnoty koncentrací získaných měření a výpočtem

5.2 Kořeny transcendentní rovnice

Výpočet těchto rovnic sloužící k určení pólů koncentračního pole vymývané složky při odvápnování holiny, konkrétně vypírání vázané složky.

Pro výpočet kořenů rovnice (2.37) je použito prostředí MATLAB, kde je proveden výpočet kořenů transcendentní rovnice, a současně je možno provést jejich grafické zobrazení jako průnik přímky tangentoidou.

Následně použité hodnoty jsou voleny s přihlédnutím k hodnotám získaným z měření vzorků.

$$Na = 200$$

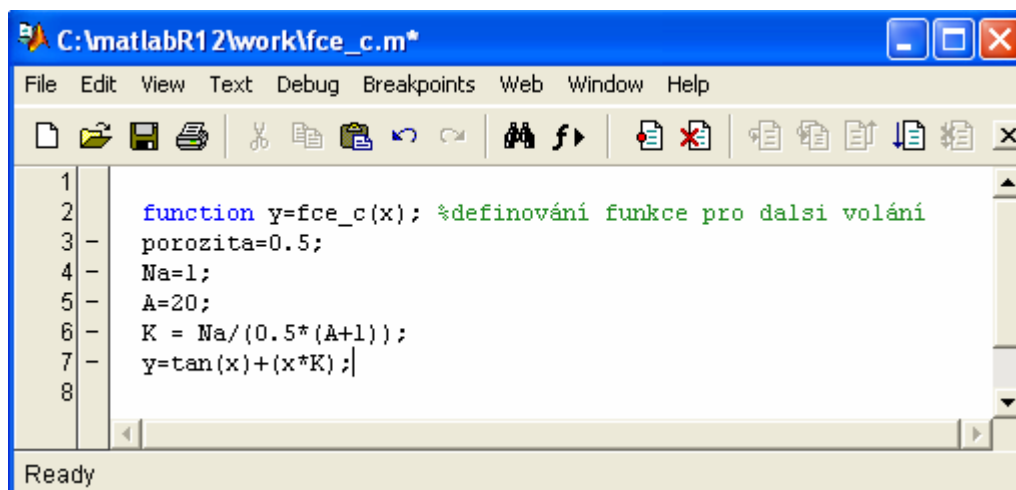
$$A = 10000$$

po dosazení do rovnice (2.37) dostaneme:

$$-\frac{200 \cdot q}{0.5 \cdot (1 + 10000)} = \tan(q)$$

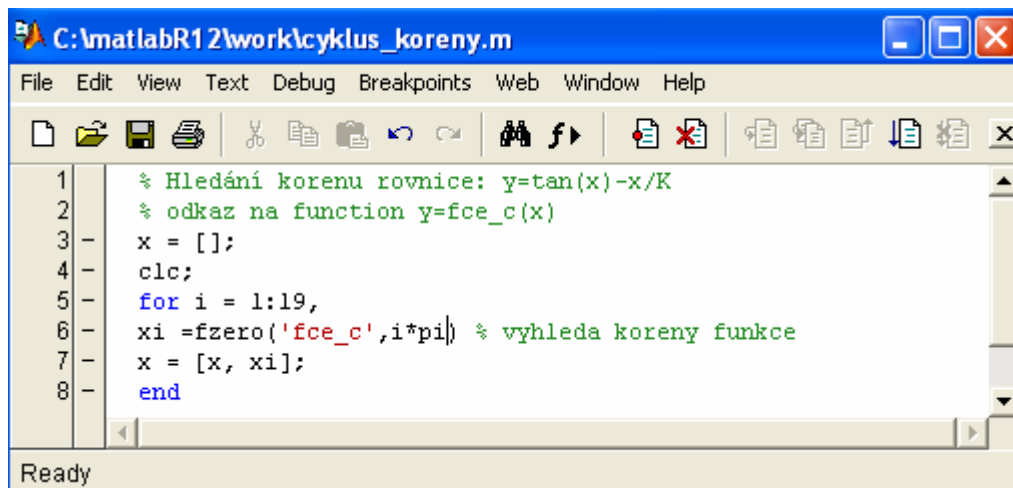
$$0 = \tan(q) + 0,039996 q.$$

Celkový počet kořenů je 19.



```
C:\matlabR12\worklfce_c.m*
File Edit View Text Debug Breakpoints Web Window Help
[Icons]
1
2 function y=fce_c(x); %definování funkce pro dalsi volání
3 - porozita=0.5;
4 - Na=1;
5 - A=20;
6 - K = Na/(0.5*(A+1));
7 - y=tan(x)+(x*K);
8
Ready
```

Obr. 6 Výpočet kořenů jisté transcendentní rovnice



```

C:\matlabR12\work\cyklus_koreny.m
File Edit View Text Debug Breakpoints Web Window Help
[Icons]
1 % Hledání kořenu rovnice: y=tan(x)-x/K
2 % odkaz na function y=fce_c(x)
3 x = [];
4 clc;
5 for i = 1:19,
6 xi =fzero('fce_c',i*pi) % vyhleda kořeny funkce
7 x = [x, xi];
8 end
Ready

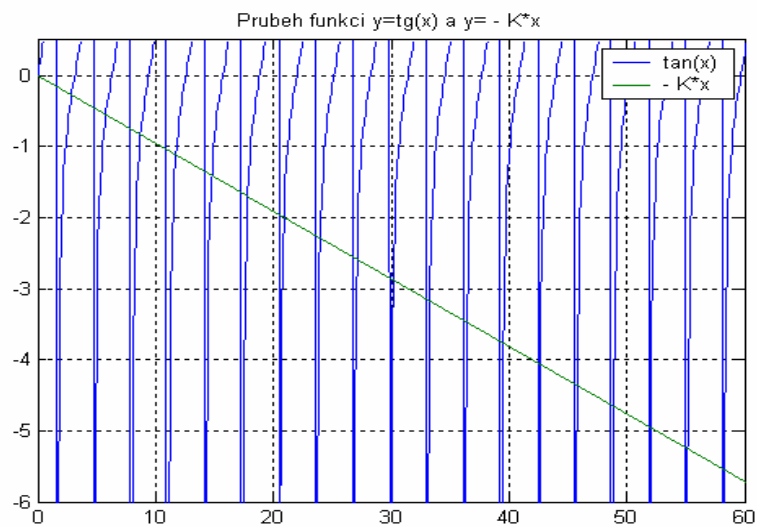
```

Obr. 7 Program pro výpočet kořenů

Vypočtené hodnoty pro $A = 20$; $A = 10000$ jsou uvedeny v tabulce Tab. 4.

Kořen	$A=20$	$A=10000$
q1	2,8744	3,1385
q2	5,78	6,2769
q3	8,7311	9,4154
q4	11,7259	12,5538
q5	147556	15,6923
q6	17,8114	18,8307
q7	20,8862	21,9692
q8	23,9747	25,1077
q9	29,8451	28,2461
q10	30,1799	31,3846
q11	33,2922	34,523
q12	36,4091	37,6615
q13	42,4115	40,8
q14	45,5531	43,9384
q15	48,9062	47,0767
q16	52,0354	50,2154
q17	58,1195	53,3538
q18	61,2611	58,1195
q19	76,969	64,4026

Tab. 4 Kořeny transcendentní rovnice pro $A = 20$; $A = 10000$



Obr. 8 Zobrazení průniku přímky tangentoidou při $A = 20, Na = 1$

Pro každou změnu hodnoty A nebo Na je nutné vypočítat nové kořeny. Při stanovení počtu kořenů je nutné brát v úvahu, že při použití nízkého počtu kořenů je výsledek nepřesný. U každého z vytvořených modelů bylo použito devatenácti kořenů.

6 MODELOVÁNÍ PROSTÉHO ODVÁPŇOVÁNÍ HOLINY

6.1 Modelování koncentračního pole vymývané látky v pevné fázi

Pro přepočet reálného doby vypírání na odpovídající bezrozměrný čas F_0 použijeme vztah (2.37). K převodu bezrozměrného času na reálný čas t upravíme tento vztah do podoby:

$$t = F_0 \cdot b^2 \cdot \frac{1+A}{D}. \quad (5.6)$$

V tabulce Tab. 4. proveden přepočet vybraných hodnot bezrozměrného času F_0 na reálný čas t pro různé hodnoty A . Přičemž jsem k výpočtu použil hodnotu difuzního koeficientu $D = 1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Z experimentu vyplývá, že D je voleno vysoké a může nabývat i nižších hodnot. Jeho výpočet je uveden v práci [27].

	A					
	A=0	A=10	A=50	A=200	A=500	A=10000
$F_0 = 0,02$	8	88	408	1608	4008	80008
$F_0 = 0,04$	16	176	816	3216	8016	160016
$F_0 = 0,06$	24	264	1224	4824	12024	240024
$F_0 = 0,08$	32	352	1632	6432	16032	320032
$F_0 = 0,1$	40	440	2040	8040	20040	400040
$F_0 = 0,15$	60	660	3060	12060	30060	600060
$F_0 = 0,2$	80	880	4080	16080	40080	800080
$F_0 = 0,3$	120	1320	6120	24120	60120	1200120
$F_0 = 0,4$	160	1760	8160	32160	80160	1600160
$F_0 = 0,5$	200	2200	10200	40200	100200	2000200
$F_0 = 0,6$	240	2640	12240	48240	120240	2400240
$F_0 = 0,7$	280	3080	14280	56280	140280	2800280
$F_0 = 0,8$	320	3520	16320	64320	160320	3200320
$F_0 = 0,9$	360	3960	18360	72360	180360	3600360
$F_0 = 1$	400	4400	20400	80400	200400	4000400

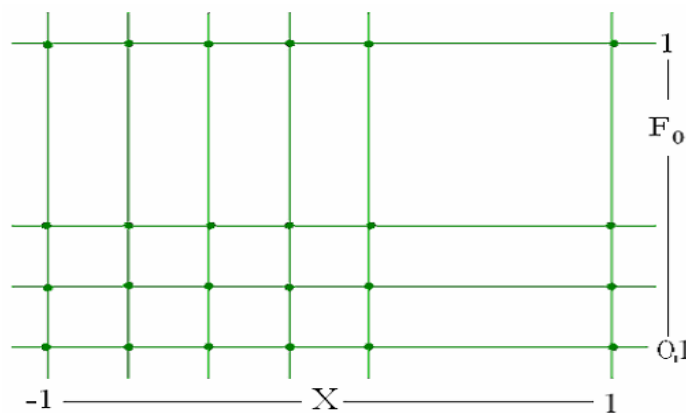
Tab. 5 Přepočet bezrozměrného času F_0 na reálný čas t pro různé hodnoty A při

$$D = 1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, b = 0.002 \text{ m}$$

Při použití jiné hodnoty difuzního koeficientu D je nutné tabulku přepočítat.

Samotné modelování je prováděno pomocí programu MATLAB. Vycházíme ze vztahu pro výpočet koncentračního pole vymývané látky v pevné fázi (2.39). Modely jsou sestaveny tak, že se vytvořily vektory:

- bezrozměrného času F_0 v intervalu $[0.1; 1]$,
- souřadnice X leží v intervalu $[-1; 1]$ a jejich distanci volíme libovolně.

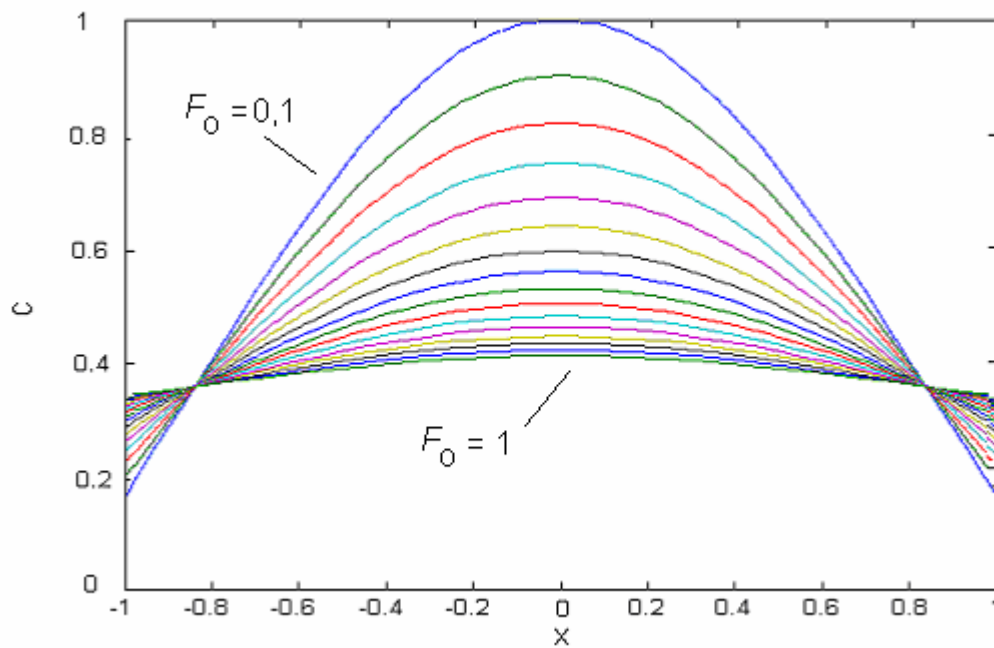


Obr. 9 Součin vektorů použitých pro modelování koncentračního pole

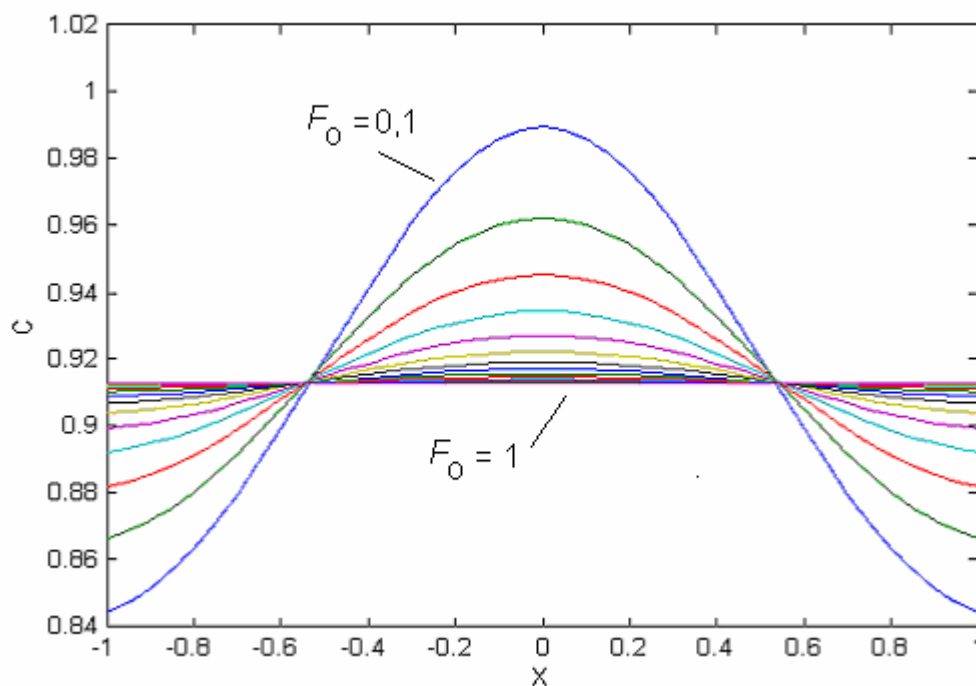
Součin vektorů F_0 a x vytvořil matici, u které se postupně pro každý bod vypočítala hodnota koncentračního pole v tuhé fázi, kdy za kořeny q_n se dosadily hodnoty získané předchozím výpočtem. Všechny hodnoty nakonec vytvořily prostorový model koncentračního pole, který byl následně pomocí příkazu:

- `mesh(X, F_0, C)` vykreslen jako prostorový model koncentračního pole v tuhé fázi,
- `plot(X, C)` vykreslen jako dvourozměrný model koncentrační pole v holině.

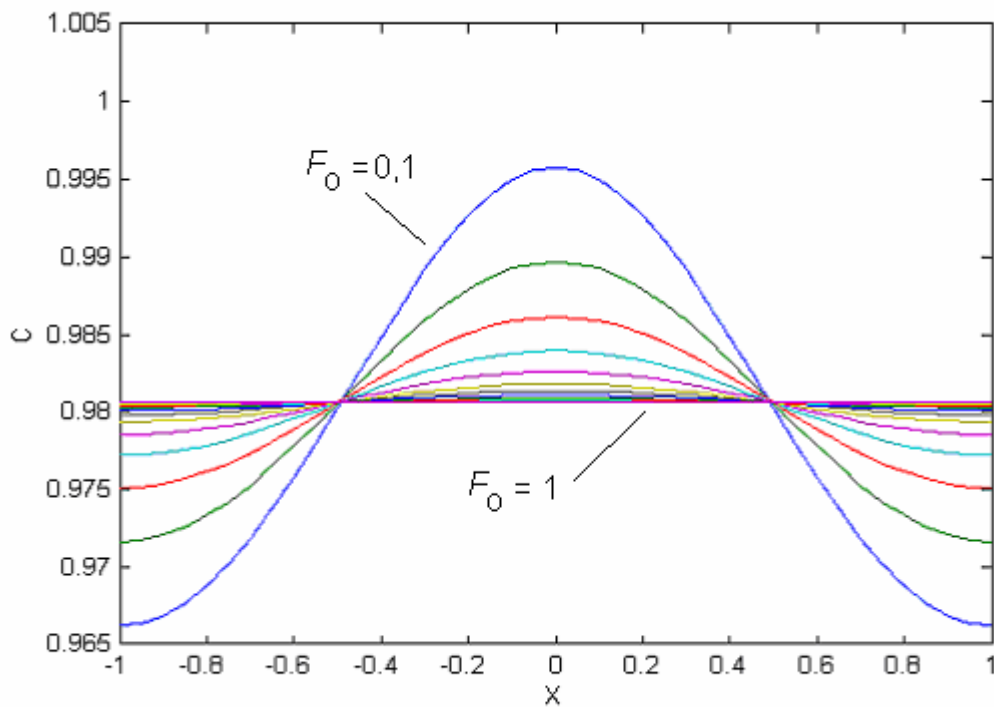
U všech modelů koncentračního pole bylo použito těchto hodnot: $F_0 \in [0.1; 1]$ s krokem 0.05, při $\varepsilon = 0.5$ a $Na = 1$.



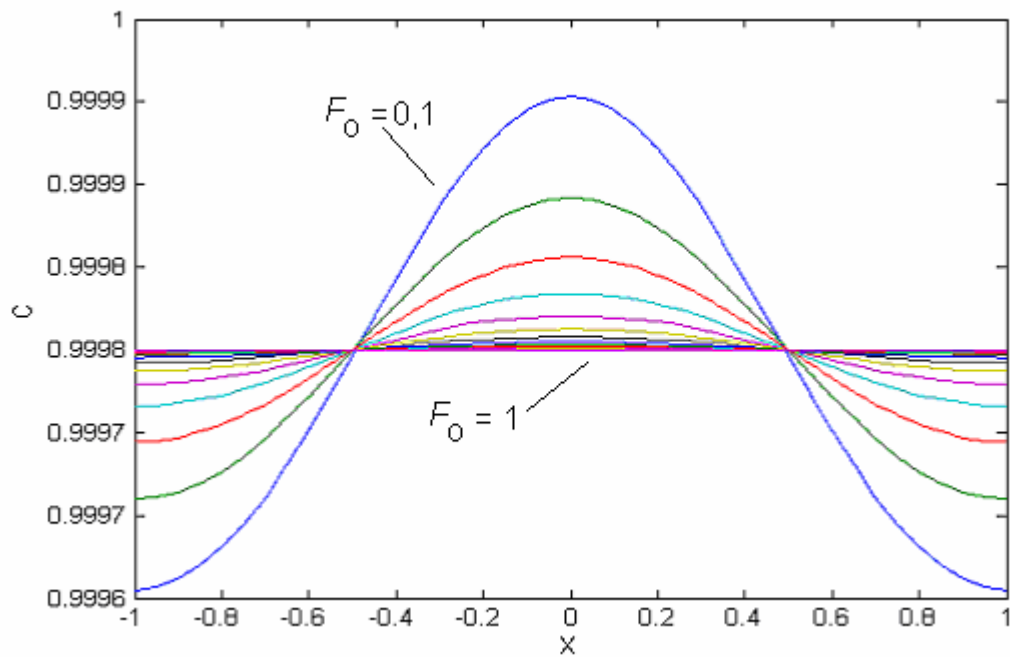
Obr. 10 Koncentrační pole v holině pro proces vypírání volného hydroxidu vápenatého z holiny vodou



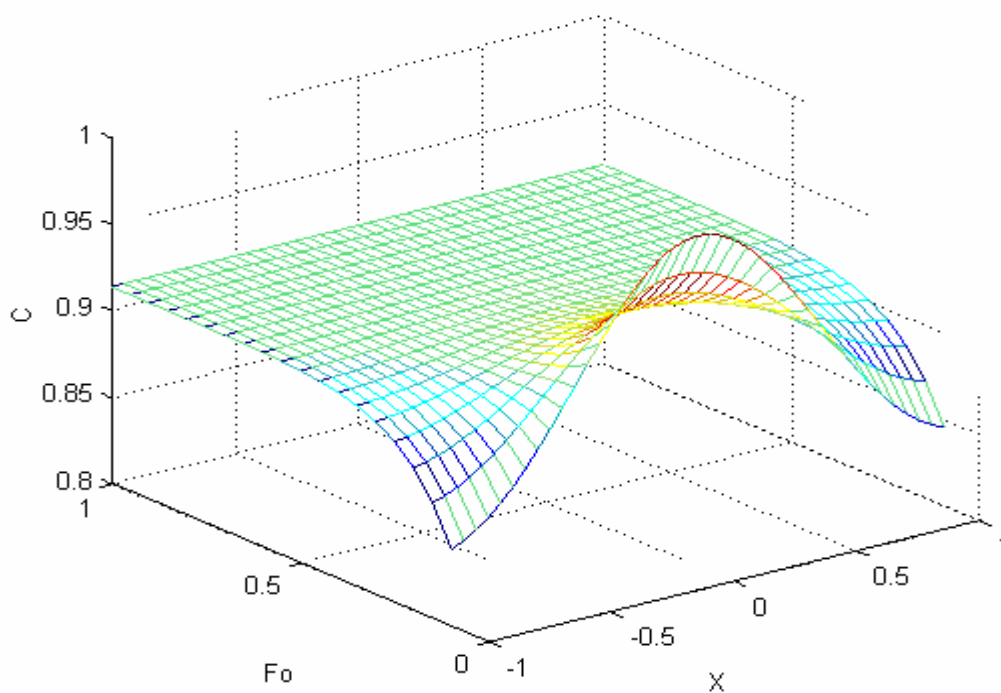
Obr. 11 Koncentrační pole v holině pro proces vypírání vázaného hydroxidu vápenatého z holiny vodou při $A = 20$



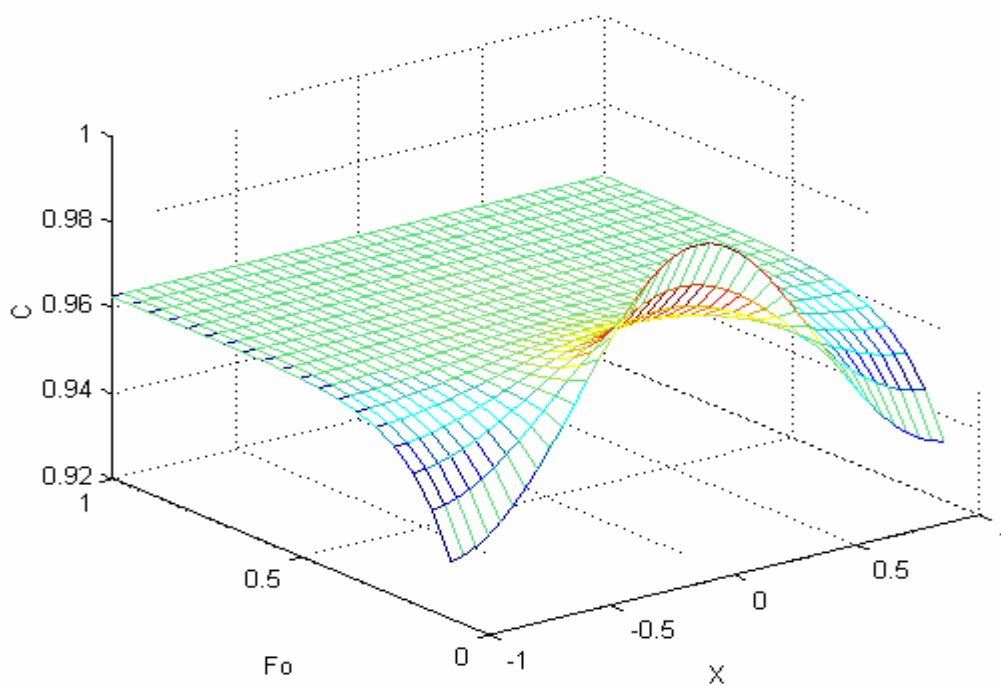
Obr. 12 Koncentrační pole v holině pro proces vypírání vázaného hydroxidu vápenatého z holiny vodou při $A = 100$



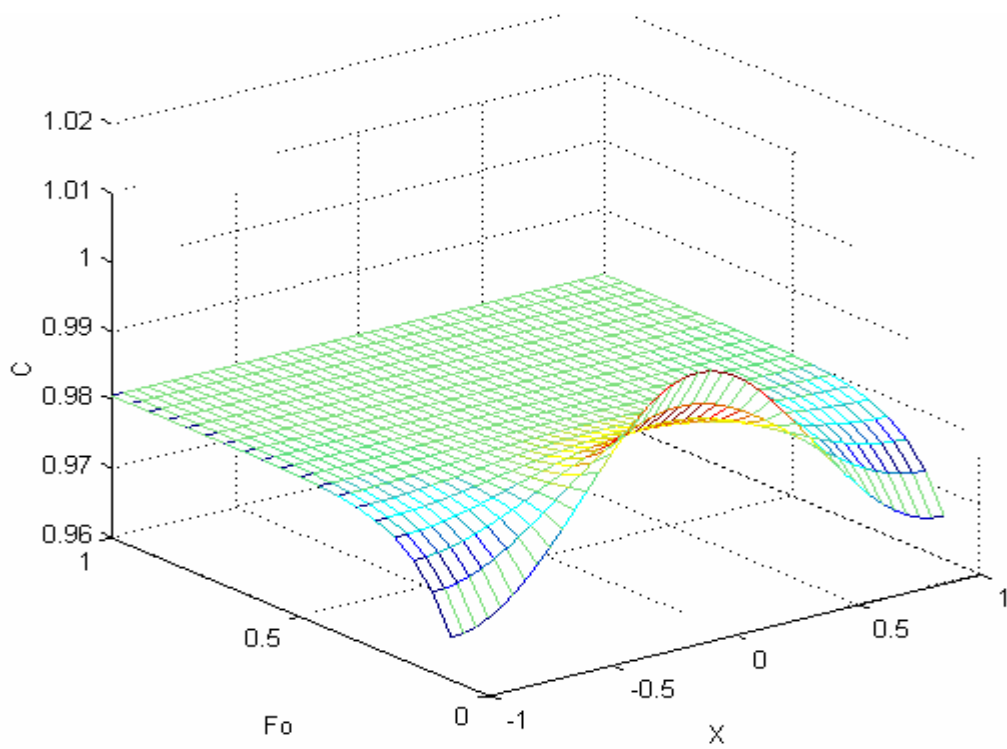
Obr. 13 Koncentrační pole v holině pro proces vypírání vázaného hydroxidu vápenatého z holiny vodou při $A = 10000$



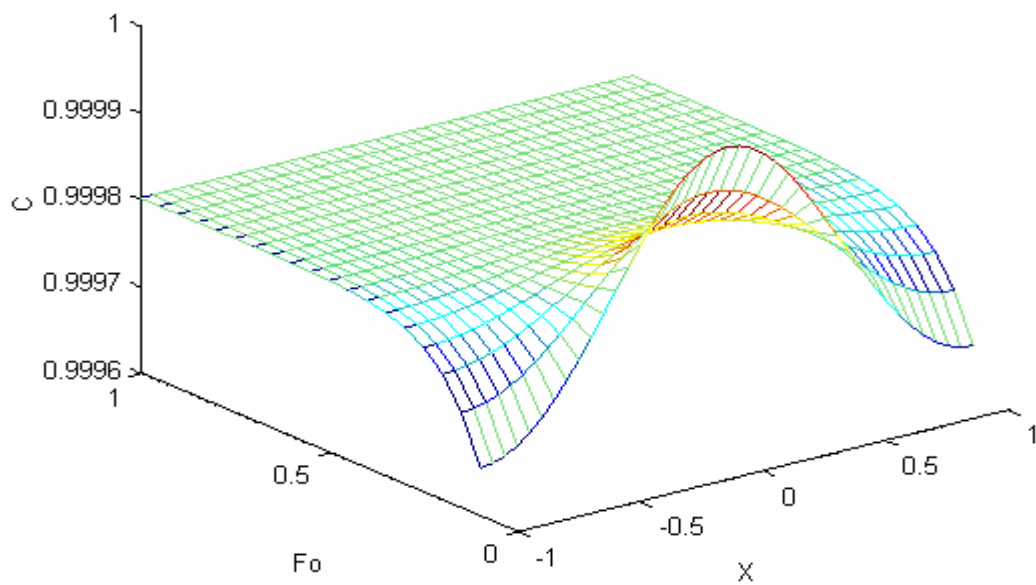
Obr. 14 Prostorový model koncentračního pole v tuhé fázi pro případ lázněvého praní při $A = 20$



Obr. 15 Prostorový model koncentračního pole v tuhé fázi pro případ lázněvého praní při $A = 50$



Obr. 16 Prostorový model koncentračního pole v tuhé fázi pro případ lázněvého praní při $A = 100$



Obr. 17 Prostorový model koncentračního pole v tuhé fázi pro případ lázněového praní při $A = 10000$

V grafech na obrázcích 14 až 17 dostáváme představu o koncentraci vypírané složky v pevné fázi v závislosti na době vypírání při změně parametru A . Koncentrace C se mění v závislosti na bezrozměrném čase. Z grafů je patrné, že se vypíraná složka z holiny snadněji uvolňuje především na počátku. V blízkosti času $F_0=1$ se koncentrace C mění minimálně.

Program MATLAB umožňuje nejen grafický výstup, ale je možné uložit graf jako obrázek a dále s ním pracovat. Existuje rovněž možnost upravit program tak, aby výsledné hodnoty koncentračního pole zapsal pro jednotlivé body do souboru s příponou *.txt, a jejich následné zpracování záleží již jen na požadavku řešitele.

6.2 Diskuze

Na základě analytického řešení matematického modelu lázněového praní holiny byl vytvořen model, který umožňuje posoudit vliv vstupních parametrů na časový průběh odvěpňovacího procesu. Model je vytvořen na základě následujících předpokladů: koncentrační pole tuhé fáze je symetrické, dochází k dokonalému míchání, pro lázněové praní použijeme čistou vodu (vzhledem k prané složce), rychlost sdílení hmoty prané složky na povrchu tuhé fáze je rovna akumulaci této složky v lázni, počáteční koncentrace vypírané složky v tuhé fázi je všude stejná.

U modelu koncentračního pole je závislost c na F_0 ovlivněna velikostí hodnoty A . Další faktory ovlivňující hodnotu koncentrace jsou hodnoty Na , ε . Všechny tyto proměnné mohou u modelu nabývat různých hodnot, dle požadavku obsluhy. Při změně parametrů A , ε nebo Na je nutné vypočítat nové kořeny, které jsou použity u modelování. Počet kořenů ovlivňuje přesnost modelování.

Vypírání volného hydroxidu vápenatého vodou.

Při vypírání volného hydroxidu vápenatého z holiny vodou ($A = 0$) má na počátku v čase $F_0 = 0$ hodnota objemové koncentrace u holiny hodnotu $c = 1$. Při procesu odvěpňování tato hodnota klesá. U středu holiny postupně v závislosti na čase k ustálení

dojde v čase $F_0 = 1$ na hodnotě kolem $c = 0,4$. Na okraji holiny mají změny jiný charakter. V čase $F_0 = 0$ je koncentrace volného hydroxidu vápenatého v holině $c = 1$. Tato má však v čase $F_0 = 0,1$ hodnotu jen $c = 0,2$. Hodnota koncentrace c však začne s časem postupně narůstat, až v čase $F_0 = 1$ dosáhne hodnoty $c = 0,35$. Hodnoty výše uvedené jsou odečteny z vytvořeného modelu při hodnotě $Na = 1$. Se stoupající velikostí námokového čísla Na bude koncentrace c v čase $F_0 = 1$ klesat a naopak. Naznačený mechanismu odvápnování zůstane zachován. Na počátku odvápnování je objemová koncentrace hydroxidu vápenatého v lázni $c_0(0) = 0$. Hydroxid vápenatý z holiny může snadno přestupovat do vypírací vody. S postupem času jeho koncentrace ve vypírací vodě stoupá, a tím dochází ke zpomalení rychlosti reakce. Současně dochází k zvyšování koncentrace c na okraji holiny, až se úroveň koncentrace c na okraji a ve středu kůže vyrovná. Hodnota koncentrace c v čase $F_0 = 1$ je ovlivněna hodnotou námokového čísla. Bude-li holina v lázni po dostatečně dlouhou dobu, dojde k nasycení roztoku a vyrovnání koncentrací c a c_0 .

Vypírání vázaného hydroxidu vápenatého vodou.

Při vypírání vázaného hydroxidu vápenatého vodou ($A > 0$) dochází u nízkých hodnot A , kde není síla vazby vypírané složky na pevnou fázi tak velká, ke snadnějšímu uvolňování vázaného hydroxidu vápenatého. Naopak při vysokých hodnotách A se vázaný hydroxid vápenatý uvolňuje hůře. Mechanismus vymívání vázaného hydroxidu vápenatého vodou je podobný jako u vymívání volného $Ca(OH)_2$. I zde hodnota Na ovlivňuje hodnotu koncentrace c v čase $F_0 = 1$. Při $Na = 1$, $A = 20$ bude koncentrace c v čase $F_0 = 1$ rovna hodnotě $c = 0,915$. Použijeme-li stejné námokové číslo, bude koncentrace c v čase $F_0 = 1$ pro $A = 100$ nabývat hodnoty $c = 0,98$; pro $A = 10000$ již bude hodnota $c = 0,99995$. Je zřejmé, že síla vazby vypírané složky na pevnou fázi je velká a lázněvé praní vodou pro vyšší hodnoty A není účinné.

Při provedeném pokusu, jehož popis byl v kapitole 5, mělo námokové číslo hodnotu $Na = 200$ a A dosahovalo velikosti $A = 10000$. Výsledná koncentrace byla $c = 0,99$, což proti koncentraci při $Na = 1$ a $A = 10000$, kde je hodnota $c = 0,99995$, znamená nepatrný

pokles. U takto vysoké hodnoty A je z předchozího textu patrné, že lážňové praní vodou pro testovaný vzorek není účinné.

ZÁVĚR

Literární rešerše v první části práce popisuje základní technologické operace procesu zpracování surové kůže. Je zde probrán postup odvápnování holiny nejen z hlediska technologického, ale i ekologického.

V druhé části jsou zjednodušené matematické modely prostého odvápnování pro vypírání vázané i nevázané složky hydroxidu vápenatého z holiny. Použitý matematický model vycházel z řešení parciální diferenciální rovnice parabolického typu při zadaných počátečních okrajových podmínkách. Při řešení tohoto modelu byla využita Laplaceova transformace. Na základě analytického řešení koncentračního pole vycházejícího ze zmíněného modelu jsem vytvořil v systému MATLAB program, který umožnil posoudit vliv studovaných parametrů na průběh lázněvého praní holiny vodou.

V praktické části je popsáno měření odvápnování vzorků holiny pro různá námoková čísla Na . Na základě výsledků měření a pomocí matematických vztahů, odvozených v teoretické části, je proveden výpočet sorpčních konstant A a B . Ty byly dosazeny do vztahu pro výpočet Langmuirovy izotermy, která byla jejich užitím následně sestrojena. Po dosazení naměřených hodnot bylo zjištěno, že se vypíraná složka silně váže na pevnou fázi. Modely jsou sestrojeny při změně parametru A . Z tvaru koncentračního pole lze zjistit, že hodnota sorpční konstanty A výrazně ovlivňuje z hlediska časového průběhu odvápnovací proces. Modelováním jsem zjistil, že stanovená hodnota sorpční konstanty A odpovídá velmi silné vazbě hydroxidu vápenatého na holinu. Lázněvé praní vodou pro testovaný vzorek by nebylo neúčinné.

Je zřejmé, že stanovení síly vazby a znalost dalších parametrů ovlivňujících proces odvápnování holiny umožňuje optimalizovat uvedený technologický proces.

ZÁVĚR V ANGLIČTINĚ

The first part of diploma work contains literary essay, which describes basic technological operations of raw leather. Author deals with procedure of pelt delimiting not only as to technological, but also ecological point of view.

Next part of work brings out simplified mathematic models of common and chemical delimiting, it means washing out of bound and unbound component. Mathematic models are based on solution of the partial differential equation (parabolic type) using Laplace transformation. Those models enable to compare influence of individual parameters to time development of washing process during bath washing.

Practical section describes measuring method of delimiting of pelt samples for different dunk numbers N_a . Calculation of sorption constant A and B is made on base of measured results and by means of mathematic relations derived in theoretical section of this diploma work. Acquired results were substituted for construction of Langmuir isotherm. Herein, it was elicited the washed component binds to solid state.

The model subserves to find out concentrations of washed component from pelt in time dependency. Models are constructed at change of parameter A. There, from shape of concentrating field it is possible to elicit, that value of sorption constant A noticeably affects washing process from the time progress point of view. At high values of constant A, a strong chemical attraction of washed component to solid state rises. The bath washing is not effectively for this attempt.

Possibility of bond strength assignment and knowledge of other parameters influencing pelt delimiting process make optimizing of these technological processes possible.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] FRANCU, J.: Parciální diferenciální rovnice. Skriptum, Brno: VUT v Brně FS, 2003
- [2] VITÁSEK, E.: Numerické metody. Praha: SNTL, 1987
- [3] KUBÍČEK, M.: Numerické algoritmy řešení chemicko-inženýrských úloh. Praha: SNTL/Alfa, 1983
- [4] REKTORYS, K.: Přehled užití matematiky I, II. Praha: Prométheus, 2003,1995
- [5] KOLOMAZNÍK, K.: Analýza dynamických systémů. Skriptum, Brno: VUT v Brně, určeno pro FT ve Zlíně, 1988
- [6] KOLOMAZNÍK, K.: Modelování zpracovatelských procesů. Skriptum, Brno: VUT v Brně, určeno pro FT ve Zlíně, 1990
- [7] KOLOMAZNÍK, K.; SCHMIDT, O.; BLAHA, A.: Matematika pro ASŘ TP ve spotřebním průmyslu. Skriptum, Brno: VUT v Brně, 1988
- [8] DENIŠ, O.: Nauka o materiálu. Praha: SNTL, 1976
- [9] ADAMCOVÁ, H.: Příprava surové kůže. Html dokument. Dostupný z: <http://www.cuero.cz/cz/detail/detail.php?ID=40&TYPE=7>
- [10] KURZWEIL, J.: Obyčejné diferenciální rovnice. Praha: SNTL, 1978
- [11] BLAŽEJ, A. a kol.: Technologie kůže a kožešin. Praha: SNTL, 1984
- [12] HOKR, M.: Transportní procesy. Učební text, Technická univerzita v Liberci: 2005
- [13] JUVA, B.: Brašnářské, sedlářské a rukavičkářské materiály. Praha: SNTL, 1983
- [14] MRAZÍK, M. a kol.: Koželužství. Praha: SNTL, 1976
- [15] ZAPLATÍLEK, K.; DOŇAR, B.: MATLAB tvorba uživatelských aplikací. Praha: BEN, 2004
- [16] ZAPLATÍLEK, K.; DOŇAR, B.: MATLAB pro začátečníky. Praha: BEN, 2003
- [17] KLUVÁNEK, I. A kol.: MATEMATIKA pre štúdium technických vied, II.diel, Bratislava: SVTL, 1961
- [18] REKTORIS, K.: Variační metody v inženýrských problémech a v problémech matematické fyziky. Praha: Academia 1999

- [19] KOLMOGOROV, A. N.; FOMIN, S. V.: Základy teorie funkcí a funkcionální analýzy. Praha: SNTL, 1975
- [20] RALSTON, A.: Základy numerické matematiky. Praha: Academia, 1973
- [21] DUŠEK, F.: Úvod do používání MATLABU. Učební text, Fakulta chemicko-technologická. Pardubice: 1999
- [22] BOYD, S.; VANDENBERGHE, L.: Convex Optimization. Cambridge University Press, 2004
- [23] ŠTĚCHA, J.: Optimální rozhodování a řízení. Skriptum, ČVUT v Praze, Elektrotechnická Fakulta, Praha: 1999
- [24] LUDVÍK, J.: Studie k referenčnímu dokumentu BAT pro koželužský průmysl. Otrokovice: 2001 Html dokument. Dostupný z:
http://textil.stfi.de/download/sites/download_script.asp?filename=507_51.htm.
- [25] LANGMAIER, F.: Nauka o zboží. Skriptum, VUT v Brně, Fakulta managementu a ekonomiky ve Zlíně, Zlín: 1999
- [26] KOLOMAZNÍK, K. a kolektiv: Závěrečné zprávy. Zlín 1993
- [27] PHAM PHU CUONG: Návrh řízení odvápnování holiny, kandidátská disertační práce (1995)
- [28] CHARVÁTOVÁ, H.: Teze disertační práce. (in print) 2007
- [29] FIALKA, M.; CHARVÁTOVÁ, H.; JANÁČOVÁ, D. Animace matematického modelu difuzního procesu při odvápnování holiny vytvořená systémem Maple. Mutěnice: In 29. konference o matematice na VŠTEZ – Matematika v inženýrském vzdělávání, JČMF–FAI UTB–FSv ČVUT v Praze, 4. – 8. 9. 2006, 51-56.
- [30] CHARVÁTOVÁ, H.; JANÁČOVÁ, D.; FIALKA, M. Matematický model lázněvého praní holiny a komplexní zpracování jeho charakteristik systémem počítačové algebry. Mutěnice: In 29. konference o matematice na VŠTEZ – Matematika v inženýrském vzdělávání, JČMF–FAI UTB–FSv ČVUT v Praze, 4. – 8. 9. 2006, 101-106.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

V	Objem tuhé fáze, tj. vzorku holiny	m^3
V_0	Objem prací vody – odvápňovacího činidla	m^3
t	Čas	s
F_0	Fourierovo kritérium, bezrozměrný čas	1
c	Objemová koncentrace $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v holině	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
c_A	Koncentrace vázaného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v holině	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
c_0	Objemová koncentrace $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v lázni	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
c_p	Počáteční koncentrace $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v holině	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ε	porozita tuhé fáze (je poměr objemů pórů k objemu vzorku holiny)	1
Na	námokové číslo (podíl V_0/V)	1
y	Stupeň odvápňování holiny	1
x	Souřadnice polohy	m

b	Poloviční tloušťka odvápnované holiny	m
D	Efektivní difuzní koeficient	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
q_n	n-tý kořen jisté transcendentní rovnice	1
X	Bezrozměrná prostorová souřadnice	1
C	Bezrozměrná objemová koncentrace $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v holině	1
C_0	Bezrozměrná objemová koncentrace $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v lázni	1
p	Konverze pracího procesu	1
A	Rovnovážná koncentrace sorpce (z Langmuirovy izotermy)	1
B	Sorpční konstanta z Langmuirovy izotermy	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Obecná sorpční izoterma

Obr. 2 $C(X)$ při $F_0 \in [0.1;1]$

Obr. 3 Prostorový model koncentrační pole, $C(X, F_0)$ určené Laplaceovou transformací

Obr. 4 Stanování sorpčních konstant

Obr. 5 Langmuirova izoterma s vloženými naměřenými hodnotami

Obr. 6 Pomocná funkce pro výpočet kořenů

Obr. 7 Program pro výpočet kořenů

Obr. 8 Zobrazení průniku přímky tangentoidou při $A = 20, Na = 1$

Obr. 9 Součin vektorů, použitých pro modelování koncentračního pole

Obr. 10 Koncentrační pole v holině pro proces vypírání volného hydroxidu vápenatého z holiny vodou

Obr. 11 Koncentrační pole v holině pro proces vypírání vázaného hydroxidu vápenatého z holiny vodou při $A = 20$

Obr. 12 Koncentrační pole v holině pro proces vypírání vázaného hydroxidu vápenatého z holiny vodou při $A = 100$

Obr. 13 Koncentrační pole v holině pro proces vypírání vázaného hydroxidu vápenatého z holiny vodou při $A = 10000$

Obr. 14 Prostorový model koncentračního pole v tuhé fázi pro případ lázněvého praní při $A = 20$

Obr. 15 Prostorový model koncentračního pole v tuhé fázi pro případ lázněvého praní při $A = 50$

Obr. 16 Prostorový model koncentračního pole v tuhé fázi pro případ lázněvého praní při

$$A = 100$$

Obr. 17 Prostorový model koncentračního pole v tuhé fázi pro případ lázněvého praní při

$$A = 10000$$

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Naměřené hodnoty

Tab. 2 Hodnoty pro sestrojení Langmuirovy izotermy

Tab. 3 Hodnoty koncentrací získaných měření a výpočtem

Tab. 4 Kořeny transcendentní rovnice pro $A = 20$; $A = 10000$

Tab. 5 Přepočet bezrozměrného času Fo , na čas vyjádřený v [s] pro různé hodnoty A
při $D = 1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $b = 0.002 \text{ m}$

SEZNAM PŘÍLOH