

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

Ústav fyzikální a spotřební chemie

Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

TRANSPORTNÍ PROCESY V REAKTIVNÍCH SYSTÉMECH

TRANSPORT PROCESSES IN REACTIVE SYSTEMS

TEZE HABILITAČNÍ PRÁCE

obor: fyzikální chemie



BRNO 2005

Klíčová slova

Kompozitní materiály, impregnace, prekursor matrice, reologické vlastnosti, huminové látky, sorpce, komplexace, kinetika, difúze, gely, transportní procesy.

Key Words

Composite materials, impregnation, matrix precursor, rheological properties, humic substances, sorption, complexation, kinetics, diffusion, gels, transport processes.

Místo uložení práce

Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická Vysokého učení technického v Brně, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno.

OBSAH

PŘESTAVENÍ AUTORA	4
1 ÚVOD	5
2 STUDOVANÉ SYSTÉMY.....	6
2.1 C-C kompozity	6
2.2 Huminové kyseliny	17
2.3 Transportní procesy v reaktivních systémech	28
3 ZÁVĚR	32
4 LITERATURA	36
ABSTRACT	38

PŘEDSTAVENÍ AUTORA

Ing. Martina Klučáková, Ph.D.



- narozena: 19. 10. 1970 v Hodoníně
- vzdělání: 1985–1989 Střední průmyslová škola Hodonín
obor technologie keramiky
1989–1994 Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
obor technologie silikátů
1994 obhajoba diplomové práce:
Vlastnosti kaolinů a jílu při sušení – *Ing.*
1994–1997 Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
obor chemie a technologie anorganických materiálů
1998 obhajoba disertační práce:
Impregnace kompozitních materiálů
uhlík-uhlík z kapalně fáze – *Ph.D.*
- zaměstnání: 1997–1999 K+T, spol. s r. o. Hodonín – odborný poradce
od 1999 FCH VUT v Brně – akademický pracovník
- odborné zaměření: termodynamika, kinetika, transportní procesy v praktickém zaměření
na kompozitní materiály a huminové látky
- členství ve vědeckých organizacích: Česká společnost chemická
International Humic Substances Society
- publikace: 45 článků v časopisech, kapitol v knihách
a příspěvků v konferenčních sbornících
- výuka: Praktikum z fyzikální chemie I, II
Praktikum z instrumentální analýzy
Chemie pro magisterské a bakalářské studium FSI
Laboratoř oboru
Vedení diplomových a bakalářských prací
Školitel specialista PG studentů

1 ÚVOD

Kinetika jako změna vlastnosti s časem je spolu s pohybem přirozeným projevem života. Přírodní systémy, stejně jako lidé, ve zdánlivě klidovém stavu v sobě skrývají pohyb, dynamické děje. Podobně jako když spící dítě dýchá a jeho srdce tluče (tedy vykonává pohyb), fyzikální chemie učí o dynamické rovnováze chemických reakcí. Sledujeme-li koncentrace látek účastnících se reakce, která je v rovnováze, nezaznamenáme žádné jejich změny s časem. Přesto reakce běží, a to stejnou rychlostí v obou směrech, přičemž tato rychlost může být obecně vyšší než rychlost reakce před dosažením rovnováhy. V přírodě navíc je vlastní chemická reakce prakticky vždy spojena s transportem jejích reaktantů a produktů, tedy změnou polohy částic s časem.

Tato práce je zaměřena na dva různé systémy a procesy v nich probíhající. Záměrně byly vybrány příklady z oblastí spolu na první pohled nesouvisejících (C-C kompozity jako syntetické materiály pro speciální aplikace a přírodní huminové látky vyskytující se hlavně v půdách, vodě, hnědém uhlí a vodních sedimentech). Generalizující pohled na studované systémy tak přispívá k hledání vzájemných souvislostí mezi přírodními ději a procesy při přípravě moderních průmyslových materiálů, stejně jako k vyslovení obecnějších závěrů.

2 STUDOVANÉ SYSTÉMY

2.1 C-C KOMPOZITY

V současné době jsou C-C kompozity vyráběny převážně technologií prepregů. Polotovarem je plošný útvar (lamina) rovnoběžně uložených vláken (1D kompozity) opatřených vhodnou mírně lepkavou povrchovou vrstvou syntetické pryskyřice, případně tkaná dvourozměrná tkanina z takto upravených vláken (2D kompozity). Geometrické uspořádání výztuže má spolu s charakterem rozhraní vlákno-matrice zásadní vliv na tvorbu trhlin v C-C kompozitu během výrobního procesu a tím na jeho výsledné vlastnosti [1–2].

Prostor mezi vlákny není beze zbytku vyplněn, ve struktuře tak vznikají jehlovité póry, částečně propojené s povrchem. Tím se otevírá možnost pro penetraci pryskyřice do vláken, přestože zmíněné póry již mohou být částečně zaplněny během povrchové úpravy vláken, tzv. sizingu, zajišťující optimální přilnavost na mezi-fázovém rozhraní vlákno/matrice.

Jako rozpouštědlo pro převedení pryskyřice do kapalného stavu je při přípravě C-C kompozitů používán ethanol. Jinou možností, jak fenol-formaldehydovou pryskyřici zkapalnit, je tavení za zvýšených teplot. Vzhledem k rapidnímu zvýšení rychlosti síťování pryskyřice při vyšších teplotách se tento způsob jeví jako nevhodný. Nízký bod varu ethanolu ($< 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ za normálního tlaku) způsobuje jeho snadné odpařování z tenkých vrstev na povrchu prepregů. Při procesu odstraňování rozpouštědla z prepregů se tak uplatňují mechanismy: konvekce, difúze a vypařování/kondenzace. V reálných systémech, kdy póry nemají tvar odpovídající jednoduchým (a matematicky snadno zpracovatelným modelům), se mechanismus vypařování/kondenzace uplatňuje v relativně vysoké míře.

Dalším krokem při výrobě C-C kompozitů je lisování, vzhledem k podmínkám procesu nutně spojené s vytvrzením. Dochází při něm k tlakovému zpevnění jednotlivých vrstev, přičemž se uplatňují podobné mechanismy jako při odpařování rozpouštědla. Vzhledem k aplikaci vnějšího tlaku však jednotlivé děje probíhají za jiných podmínek. Z hlediska fyzikální chemie jsou to tyto transportní jevy. Předně difúze plyných produktů pyrolýzy pórovitou strukturou kompozitu, která může být v závislosti na velikosti a tvaru pórů doprovázena konvekcí a mechanismem vypařování/kondenzace. Jde tedy o stejné fyzikálně-chemické mechanismy jako v předchozím technologickém kroku. Zmíněné děje jsou nutně doprovázeny transportem tepla (energie). Nesmíme však zapomenout, že hlavním cílem lisování je spojení jednotlivých vrstev v soudržný materiál prostřednictvím vzájemného splynutí vrstev prekursoru matrice ulpívajících na povrchu vláken v jednotlivých vrstvách a celkové mechanické zpevnění kompozitu v tomto stadiu přípravy.

Soudržný několikavrstvový kompozit je následně podroben karbonizaci ($\sim 1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$), příp. grafitizaci ($< 2\ 200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Při obou těchto procesech by měla matrice být v pevném stavu, tudíž konvekce při těchto dějích již není obvykle uvažována. Ostatní jmenované děje se v tomto kroku uplatňují ve větší či menší míře podle zvolených podmínek a vlastností zúčastněných materiálů. V obou případech pak dochází k morfologickým změnám a přeuspořádání strukturních jednotek matrice kompozitu, a to především u grafitizace, kdy vzniká již relativně vysoce uspořádaná vrstevnatá struktura projevující se kvalitativně i kvantitativně zejména v mechanických vlastnostech výsledného kompozitního materiálu.

V tomto stadiu jde už vlastně o „hotový kompozit“, ovšem s poněkud nevýhodnými aplikačními vlastnostmi. Vysoký obsah pórů, trhlin a dutin značně ovlivňuje vlastnosti tohoto kompozitu a snižuje tím jeho kvalitu. Zavádí se proto další kroky směřující ke zlepšení vlastností. Jedním z nich je LIP (Liquid Impregnation Process).

LIP zahrnuje impregnaci kompozitu kapalným prekursorem matrice, opětovné vytvrzení a rekarbonizaci. Vnitřní struktura kompozitu a jeho výsledné vlastnosti závisí na druhu prekursoru.

Pokud se během LIP procesu použije stejný prekursor jako prvotních krocích přípravy, vzniká během LIP matrice strukturně podobná té původní, jestliže ovšem přijmeme předpoklad, že struktura a vlastnosti matrice již vytvrzené a karbonizované se během dodatečných zásahů nemění. V případě použití jiného typu prekursoru vzniká jakási dvoufázová matrice, jejíž struktura významným způsobem ovlivňuje zejména výsledné mechanické vlastnosti. V práci [3] byly mechanické vlastnosti C-C kompozitů modifikovány tím způsobem, že jako prekursor matrice byla použita pryskyřice obohacená o jemně mletý koks (ca 1,5 %). Tak bylo dosaženo vzniku dvoufázové matrice ještě před aplikací dodatečných technologických zásahů.

Během infiltrace kapalného prekursoru je převažujícím mechanismem jeho konvekce v pórovité struktuře kompozitu. Rozhodující roli hraje přenos hybnosti. Přesto se i zde uplatňuje v menší (nikoliv však nevýznamné) míře přenos hmoty a energie. Účelem je dopravit prekursor na určené místo v pórovité struktuře a pozdržet do té doby začátek vytvrzování (= snížit do té doby jeho rychlost na neměřitelnou míru). Naproti tomu při zvýšení rychlosti síťování pryskyřice se ve větší míře uplatňuje difúze doprovázená chemickou reakcí a částečně opět konvekce. Je také nutno zajistit soudržnost mezi jednotlivými vrstvami, proto i v této fázi výrobního procesu je nutno vyvinout externí tlak jisté limitní velikosti. Během rekarbonizace pak přichází ke slovu opět difúze s chemickou reakcí a částečně konvekce. Vedle těchto mechanismů se v místech změny průřezu póru může uplatnit také mechanismus vypařování/kondenzace.

Vlastnosti rozhraní vlákno/matrice jsou pro impregnaci velmi významným faktorem ovlivněným zejména povrchovou úpravou vláken. Silná vazba mezi vláknem a matricí není žádoucí pro zachování pseudo-plastického chování C-C kompozitů. Pokud vlákna nejsou v matrici ukotvena příliš pevně, mohou se při namáhání od matrice oddělovat, povytahovat (pull-out) a nést dále zatížení materiálu [1, 4–5]. Není-li interakce vláken a matrice příliš silná, nevyhnutelné smrštění prekursoru během karbonizace probíhá odděleně od systému vláken. Příčné smrštění kompozitu jako celku je poměrně malé a vzniklé póry v matrici obklopující vlákna lze zaplnit dodatečnou impregnací a tím zlepšit výsledné vlastnosti kompozitu. Jiným příznivým důsledkem je omezení tvorby příčných trhlin v matrici při silném ukotvení vláken popsané např. v pracích [1–2].

Dodatečné zaplnění pórů tedy zaručuje prakticky výhodné vlastnosti, což neznamená, že by „pórovitý“ kompozit byl zcela vyloučen z praktických aplikací. Naproti tomu je důležité dosáhnout nejen výhodných ale i reprodukovatelných vlastností. To znamená cíleně řídit daný úsek výrobního procesu tak, aby bylo dosaženo vždy stejných nebo maximálně podobných výsledků. Zpětná vazba na průběh daného procesu je pak zajištěna možností regulace jeho fyzikálních podmínek. Z ekonomického hlediska je důležité dosáhnout efektivního zaplnění pórů v co nejkratším čase a s co nejnižšími náklady. Průběh impregnace závisí na třech skupinách parametrů

- vlastnosti a chování C-C kompozitu,
- vlastnosti a chování prekursoru matrice,
- podmínky impregnace.

Přestože obecně lze parametry uvedeným způsobem roztrdit do skupin, nepůsobí samostatně, ale ve skutečnosti se jednotlivé skupiny vzájemně ovlivňují (např. vlastnosti a chování prekursoru se mění s teplotou a časem a závisejí tedy na podmínkách impregnace).

Vlastnosti C-C kompozitů, jež významnou měrou ovlivňují průběh impregnace, jsou zejména tyto: pórovitost, velikost a tvar otevřených pórů, vlastnosti vnějšího i vnitřního povrchu C-C kompozitu. Uvedené vlastnosti kompozit získal již během přípravy. Závisí tedy na vlastnostech výrobních materiálů, jejich struktuře, vzájemném uspořádání a na podmínkách přípravy kompozitu před impregnací, tj. na *historii materiálu*.

Na kapalný prekursor matrice jsou z hlediska procesu impregnace a efektivního zaplnění pórů po skončení celého impregnačního cyklu kladeny následující požadavky: schopnost smáčet uhlíková vlákna, schopnost pronikat do systému pórů, vysoký výtěžek uhlíku a vhodné reologické chování nejen při vlastní impregnaci, nýbrž i během vytvrzení a rekarbonizace [6–8]. Penetrační schopnosti prekursoru lze charakterizovat jeho viskozitou, povrchovým napětím a úhlem smáčení [8], přičemž skrze závislost těchto vlastností na podmínkách impregnace se uplatňuje vliv třetí skupiny výše uvedených parametrů ovlivňujících impregnaci.

Pro penetraci prekursoru do pórů jde hlavně o přenos hybnosti. Základním vztahem pro přenos hybnosti je první Cauchyho pohybová rovnice

$$\rho \frac{D\bar{v}}{Dt} = \text{div } \bar{P} + \rho \bar{E} , \quad (1)$$

kde $\rho \bar{E}$ je hustota vnějších objemových sil, přičemž \bar{E} je intenzita objemových sil (síla působící na jednotku hmotnosti), $\text{div } \bar{P}$ je hustota vnitřních povrchových sil, přičemž tenzorem napětí \bar{P} jsou popsány síly vnitřního napětí. Rovnice (1) říká, že hybnostní změna objemové jednotky materiálového elementu ($\rho D\bar{v}/Dt$ – setrvačná síla) je rovna součtu vnitřních povrchových sil a vnějších objemových sil. Odvozením lokální bilance momentu hybnosti lze získat druhou Cauchyho pohybovou rovnici ve tvaru

$$P_{ij} = P_{ji} , \quad (2)$$

kteří vyjadřuje omezující podmínku kladenou na tenzor napětí, tj. říká, že tenzor napětí je symetrický.

Chceme-li identifikovat toky a síly, musíme určit vztah pro produkci entropie.

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} + \text{div} (\rho s \bar{v} + \bar{j}_s) = \sigma \geq 0 , \quad (3)$$

kde s je entropie, \bar{j}_s je tok entropie a σ je hledaná produkce entropie.

Za předpokladu existence lokální rovnováhy v systému se viskózní tekutina chová jako ideální a matematickými úpravami dostáváme konečný vztah pro produkci entropie ve tvaru

$$\sigma = T^{-1} \tau_1 \text{div } \bar{v} - T^{-2} (\bar{j}_Q \cdot \text{grad } T) + T^{-1} (\bar{\tau}_2 : [\text{grad } \bar{v}]^d) . \quad (4)$$

U viskózní tekutiny lze rozlišit tři nevratné procesy. První člen, ve kterém vystupuje skalární tok τ_1 a skalární hnací síla $T^{-1} \text{div } \bar{v}$, odpovídá objemové viskozitě, neboť $\text{div } \bar{v}$ souvisí s časovou změnou objemu kontinua. Druhý člen, kde vystupuje vektorový tok \bar{j}_Q a vektorová síla $(-T^{-2} \text{grad } T)$, udává vedení tepla. Třetí člen obsahující tenzorový tok $\bar{\tau}_2$ a tenzorovou sílu $T^{-1} [\text{grad } \bar{v}]^d$ zobrazuje smykovou viskozitu, neboť deviator tenzoru gradientu rychlosti odpovídá deviatoru tenzoru deformace \bar{d} (tj. $[\text{grad } \bar{v}]^d = \bar{d}$). Tento popisuje změnu tvaru materiálu, což je deformace, ke které dochází při smyku (skluzu) [9–13].

Pro řešení toku kapaliny je nutné znát její konstitutivní (materiálovou) rovnici. Ta byla pro viskózní kapalinu odvozena ve tvaru:

$$\bar{P} = -\bar{\delta} p + 2\mu \bar{d} - \frac{2}{3} \mu \bar{\delta} \text{div } \bar{v} , \quad (5)$$

kde μ je koeficient dynamické viskozity.

Pro bilanci hmotnosti platí rovnice kontinuity

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \rho \bar{v} = 0 . \quad (6)$$

Protože rovnice (2) zůstává v platnosti, pohybovou rovnici (1) pro izotropní vazkou tekutinu odvodíme ve tvaru

$$\rho \frac{D\bar{v}}{Dt} = \rho \bar{E} - \text{grad } p + \mu \text{div grad } \bar{v} + \frac{1}{3} \mu \text{grad div } \bar{v} , \quad (7)$$

což je Navier-Stokesova rovnice, která popisuje dynamické chování newtonské tekutiny s konstantní viskozitou μ při laminárním proudění. Podle této rovnice závisí zrychlení tekutiny na intenzitě objemových sil \vec{E} , na gradientu tlaku p , na prostorovém rozložení rychlosti \vec{v} , na hustotě ρ a na koeficientu dynamické viskozity μ . Známe-li tedy u tekutiny její viskozitu, hustotu, tlak a intenzitu objemových sil, můžeme z rovnice (7) vypočítat rychlostní pole toku tekutiny $\vec{v} = \vec{v}(\vec{r}, t)$. Pokud je tekutina nestlačitelná, tj.

$$\rho(\vec{r}, t) = \text{konst.} \quad (8)$$

rovnice kontinuity (6) přechází na tvar $\text{div } \vec{v} = 0$.

Materiálovou rovnici pro ik-tou složku tenzoru celkového napětí \vec{P} izotropní viskózní nestlačitelné tekutiny lze psát ve tvaru

$$P_{ik} = -\delta_{ik} p + \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right). \quad (10)$$

Tenzor dynamických napětí $\vec{\tau}$ je tedy ve složkách dán výrazem

$$\tau_{ik} = \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right), \quad (11)$$

resp.

$$\vec{\tau} = 2\mu \vec{d} = 2\mu [\text{grad } \vec{v}]^d. \quad (12)$$

Pro případ proudění mezi dvěma rovinnými deskami, z nichž jedna setrvává v klidu a druhá se posouvá ve své rovině rovnoměrnou rychlostí, přechází rovnice (11) na tvar

$$\tau_{xy} = \mu \frac{dv_x}{dy}, \quad (13)$$

kde τ_{xy} je vazkové napětí působící na plochu s normálou ve směru y , probíhá-li proudění ve směru x . Jestliže $x = i \neq k = y$, je τ_{xy} tzv. tečné napětí. Rovnice (13) vyjadřuje známý Newtonův zákon pro jednosměrné proudění (tečné napětí je přímo úměrné rychlosti deformace) [9–17].

Nejčastějším případem je proudění tekutin v gravitačním poli, tzn. hustotu vnějších objemových sil můžeme vyjádřit jako $\rho \vec{E} = \rho \vec{g}$. Rovnice (7) pak přejde na tvar

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = \rho \vec{g} - \text{grad } p + \mu \text{div grad } \vec{v}, \quad (14)$$

což je Navier-Stokesova rovnice pro nestlačitelnou newtonskou kapalinu.

Dále lze na základě první Cauchyho pohybové rovnice (1) a vztahu (13) odvodit lokální bilanci hmotnosti nestlačitelné newtonské kapaliny

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + [\vec{v} \cdot \text{grad } \vec{v}] \right] = -\text{grad } p + \mu \text{div grad } \vec{v} + \rho \vec{g}, \quad (15)$$

která spolu s bilancí hmotnosti (9) tvoří ucelený systém čtyř skalárních rovnic k výpočtu tří složek rychlosti a tlaku p . Např. v kartézských souřadnicích x, y, z získáme přepisem do složkového tvaru následující skalární rovnice. Rovnice kontinuity (9) je ve složkách:

$$\text{div } \vec{v} = \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0. \quad (16)$$

Bilance hybnosti (15) má ve složkách tvar:

$$\rho \left[\frac{\partial v_k}{\partial t} + v_i \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right] = -\frac{\partial p}{\partial x_k} + \mu \frac{\partial^2 v_k}{\partial x_i^2} + \rho g_k, \quad (17)$$

resp.

$$\rho \left[\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right] = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left[\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right] + \rho g_x , \quad (18)$$

$$\rho \left[\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right] = -\frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left[\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right] + \rho g_y , \quad (19)$$

$$\rho \left[\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right] = -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left[\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right] + \rho g_z . \quad (20)$$

Pro případ izotropní nestlačitelné vazké kapaliny jsme pro tenzor napětí získali relaci (15), která říká, že tenzor dynamických napětí je při laminárním proudění lineární funkcí tenzoru rychlosti deformace. Kapaliny splňující tuto relaci jsou označovány jako newtonské a platí pro ně vztah (13). Vyjádříme-li posuvnou rychlost ve směru x jako $v_x = dx/dt$, deformaci $\eta = dx/dy$ a rychlost deformace $D_\eta = d\eta/dt$, pak Newtonův zákon (13) lze zapsat ve tvaru:

$$\tau_{xy} = \mu \frac{dv_x}{dy} = \mu \frac{d}{dy} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \mu \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dy} \right) = \mu \frac{d\eta}{dt} = \mu D_\eta . \quad (21)$$

Rovnice (21) vyjadřuje skutečnost, že působí-li tečné napětí v newtonské kapalině, dochází k toku, resp. posuvu (deformaci) vrstev a odpovídající gradient rychlosti deformace je přímo úměrný působícímu napětí [9].

Jedním z konkrétních příkladů je laminární tok newtonské kapaliny trubkou s konstantním poloměrem R a délkou L . Jak bylo uvedeno výše, pro newtonskou kapalinu platí, že dynamická viskozita μ je za daných podmínek konstantou. Při ustáleném proudění (= stacionární tok) viskozita není funkcí času a rovnice kontinuity (6) pro nestlačitelnou kapalinu má tvar rovnice (13). Pro smykové napětí platí vztah:

$$\tau(r) = \frac{r\Delta p}{2L} . \quad (22)$$

V případě smykového napětí u stěny trubky je $r = R$, čili platí

$$\tau_s = \frac{R\Delta p}{2L} . \quad (23)$$

Vztah mezi oběma napětími je:

$$\tau(r) = \tau_s \frac{r}{R} , \quad (24)$$

tzn., že smykové napětí je lineární funkcí poloměru a nabývá hodnot $\tau \in \langle 0; \tau_s \rangle$.

Rychlostní profil newtonské kapaliny při laminárním toku trubkou je vyjádřen vztahem:

$$v = \frac{\Delta p}{4\mu L} (R^2 - r^2) . \quad (25)$$

Ze vztahu pro objemový průtok (26):

$$\dot{V} = \int_0^R 2\pi r v dr \quad (26)$$

a rychlostní profil (25) se získá tzv. Poisseuilleova rovnice:

$$\dot{V} = \frac{\pi \Delta p R^4}{8\mu L} , \quad (27)$$

která vyjadřuje vztah mezi objemovým průtokem a tlakovou ztrátou [9]. Upravením této rovnice na tvar (28):

$$\frac{\Delta \pi R}{2L} = \mu \frac{4\dot{V}}{\pi R^3} \quad (28)$$

a jejich porovnáním s rovnicemi (13) a (27) plyne, že levá strana rovnice (28) je smykové napětí u stěny trubky a pravá strana rovnice pak představuje gradient rychlosti smykové deformace rovněž u stěny trubky $(dv_x/dy)_s$.

Jiným případem je proudění mezi dvěma pevnými deskami (jejich vzdálenost je H) vyvolané tlakovým spádem $\Delta p/L$, tzn. $v_0 = 0$. Rychlostní profil v dané situaci má tvar

$$v_x = -\frac{\Delta p}{2\mu L} (Hy - y^2) \quad (29)$$

a vztah pro objemový průtok \dot{V} na jednotkovou šířku ve směru z má tvar

$$\dot{V} = -\frac{\Delta p H^3}{12\mu L} \quad (30)$$

Prekursory matrice používané pro impregnaci C-C kompozitů obecně nejsou newtonskými kapalinami. Pro tyto tzv. neneutonské kapaliny závislost mezi tenzorem dynamických napětí a tenzorem rychlosti deformace při laminárním toku kapaliny není lineární, nýbrž pro ně obecně platí relace:

$$\vec{\tau} = \vec{\tau}(\vec{d}) = \vec{\tau}([\text{grad } \vec{v}]^d) \quad (31)$$

Zavedme pojem zdánlivá viskozita jako poměr okamžité hodnoty napětí a gradientu rychlosti. Pro tzv. pseudoplastické kapaliny, ke kterým obecně prekursory matrice pro C-C kompozity patří, je typické, že zdánlivá viskozita klesá s rostoucím napětím. Chování těchto kapalin při laminárním izotermním toku bývá nejčastěji popisováno konstitutivní rovnicí Ostwalda a de Waeleho

$$\tau_{xy} = K \left(\frac{dv_x}{dy} \right)^n = K \cdot D_\eta^n, \quad (32)$$

kde K a n jsou reologické parametry kapaliny, přičemž K je nazýván jako koeficient konzistence a $n \in \langle 0; 1 \rangle$ je index toku [9–15].

Pro laminární tok libovolné časově nezávislé neneutonské kapaliny trubkou Rabinovicz a Mooney [4, 9, 14, 18] odvodili obecný vztah mezi objemovým průtokem \dot{V} a smykovým napětím τ_s

$$\frac{\dot{V}}{\pi R^3} = \frac{v_x}{R} = \frac{1}{\tau_s^3} \int_0^{\tau_s} \tau_{rx}^2 f(\tau_{rx}) d\tau_{rx} \quad (33)$$

Tato rovnice umožňuje vyhodnotit vztah mezi objemovým průtokem a tlakovou ztrátou, vyjádříme-li funkci $f(\tau_{rx})$ příslušnou konstitutivní rovnicí (31), která pro jednosměrný tok kapaliny trubkou přechází na tvar:

$$dv_x = -f(\tau_{rx}) dr \quad (34)$$

Dosazením obecné konstitutivní rovnice (izotropní nestlačitelné) pseudoplastické kapaliny (32) do rovnice (34) získáme vztah její pro (jednosměrný) objemový průtok trubkou

$$\frac{\dot{V}}{\pi R^3} = \frac{n}{3n+1} \left(\frac{\tau_s}{K} \right)^{\frac{1}{n}}, \quad (35)$$

přičemž pro τ_s platí vztah (22). Spojením rovnic (22) a (35) získáme vztah pro výpočet tlakové ztráty Δp ve tvaru

$$\Delta p = 2K \left(\frac{3n+1}{n} \right)^n \frac{v_{sx}^n L}{R^{n+1}}, \quad (36)$$

přičemž v_{sx} je střední rychlost lineárního toku ve směru x [9]. Rychlostní profil při laminárním proudění trubkou získáme ve tvaru

$$v_x = \bar{v}_{sx} \left(\frac{3n+1}{n+1} \right) \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right]. \quad (37)$$

Obdobně lze řešit i ustálený laminární tok pseudoplastické kapaliny mezi dvěma paralelními deskami o šířce \check{s} , délce L a vzdálenosti H . Pro objemový průtok tak získáme rovnici

$$\frac{\dot{V}}{\check{s}H^2} = \frac{n}{2(2n+1)} \left(\frac{\tau_s}{K} \right)^{\frac{1}{n}}, \quad (38)$$

resp. po vyjádření τ_s z rovnice (39)

$$\tau_s = \frac{H\Delta p}{2L} \quad (39)$$

můžeme objemový průtok vyjádřit jako

$$\frac{\dot{V}}{\check{s}H^2} = \frac{n}{2(2n+1)} \left(\frac{H\Delta p}{2LK} \right)^{\frac{1}{n}}. \quad (40)$$

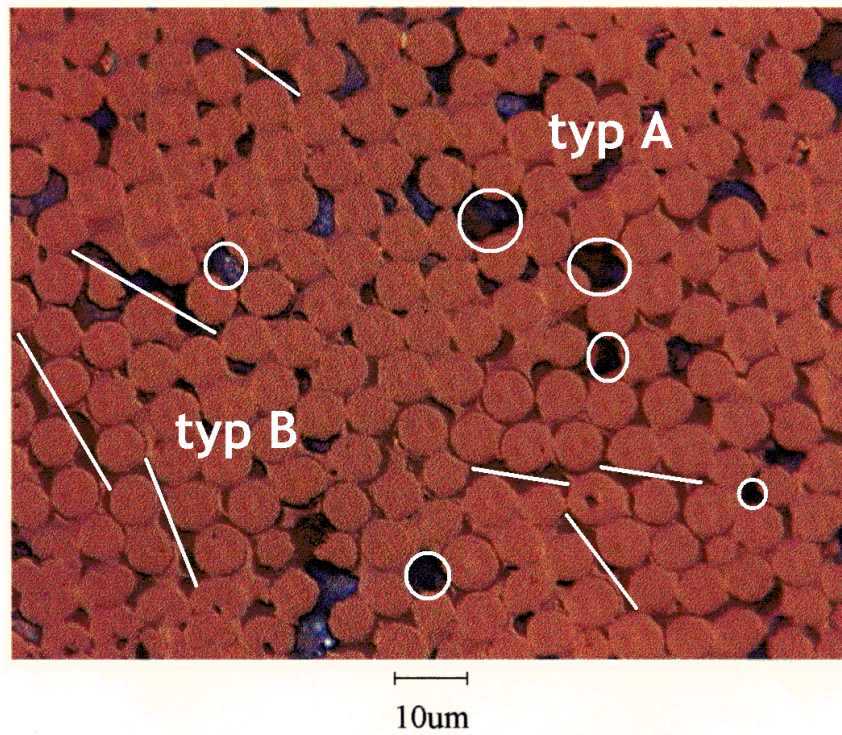
Rychlostní profil lze vypočítat ze vztahu

$$v_x = \left(\frac{\Delta p}{KL} \right)^{\frac{1}{n}} \frac{n}{n+1} \left[\left(\frac{H}{2} \right)^{\frac{n+1}{n}} - h^{\frac{n+1}{n}} \right]. \quad (41)$$

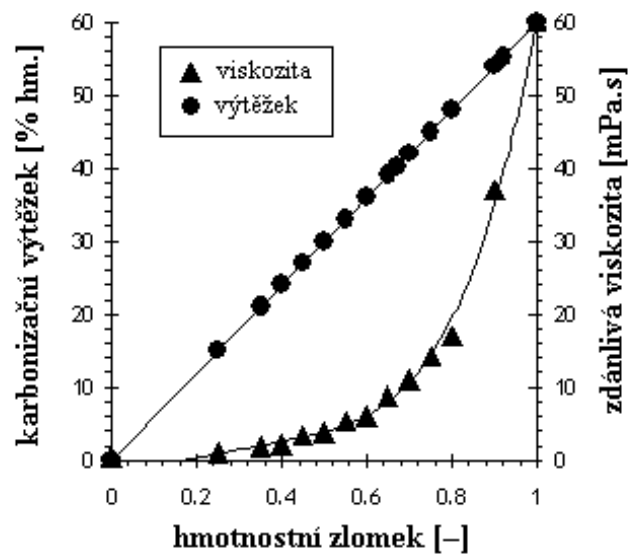
Pro C-C kompozity jsou typické dvě hlavní skupiny pórů (viz obr. 1). První skupinu (typ A) tvoří válcovité póry rovnoběžné se směrem vláken, přičemž průměr těchto pórů je obvykle menší než průměr vlákna ($\sim 5 \mu\text{m}$). Do druhé skupiny (typ B) náleží trhliny různých rozměrů, rovnoběžné se směrem vláken. Některé mají ve svém průřezu tvar podobný protáhlé vlnovce způsobený kopírováním půlkruhových obvodů vláken. U tkaninových (2D) kompozitů se navíc v místech křížení vláken vyskytují relativně velké dutiny nepravidelných tvarů [6, 19–20].

Pro typ A je možné použít rovnice odvozené pro tok kapaliny trubkou, tj. vztahy (25) až (30), resp. (35) až (37). Pro typ B jsou pak vhodné rovnice odvozené pro tok kapaliny mezi dvěma pevnými deskami, čili vztahy (29) a (30), resp. (38) až (41). Pokud tedy máme definovanou pórovou strukturu C-C kompozitu, čili známe velikost a tvar pórů, je možné na základě uvedených vztahů usuzovat na rychlost a průběh impregnace. Samotná znalost struktury pórů ovšem nestačí, je nutno brát v úvahu také reologické vlastnosti daného konkrétního prekursoru. Účinnost celého cyklu impregnace-vytvrzení-rekarbonizace pak závisí také na materiálové bilanci prekursorů během všech částí procesu (např. snížením koncentrace prekursoru se zpravidla zlepší jeho reologické vlastnosti na úkor zaplnění pórů po skončení cyklu).

Velmi důležitým faktorem je teplota. Volba optimálních podmínek impregnace je také v tomto případě hledání kompromisu. Zahřívání snižuje zdánlivou viskozitu prekursoru, na druhé straně však zvyšuje rychlost kondenzačních reakcí (síťování), což v konečném důsledku viskozitu zvyšuje. Čas hraje pro lepší zaplnění pórů, ale s postupem času i při nízkých teplotách stupeň konverze dosahuje takových hodnot, že negativně ovlivňuje viskozitu, a tudíž tokové vlastnosti prekursoru. Vysoká koncentrace prekursoru predikuje vysoký podíl matrice dodané stejným objemem prekursoru o koncentraci nižší, ovšem vysoce koncentrované roztoky resolu mají vyšší viskozitu již samy o sobě (viz obr. 2) a ta se dále zvyšuje exponenciálně s teplotou i časem [4].



Obr. 1: Snímek nábrusu 2D kompozitu [20]



Obr. 2: Závislost výtěžku a zdánlivé viskozity prekursoru na hmotnostním zlomku ($90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 243 s^{-1}) [4]

Za vhodných podmínek pak tyto kapalné prekursory matrice pro C-C kompozity lze považovat za newtonské kapaliny. To je zcela logické. Cílem impregnace je totiž rychlé a zaplnění pórů v materiálu tak, aby póry zůstaly efektivně zaplněny i po následném vytvrzení a rekarbonizaci nutně spojené s úbytkem hmotnosti nově vznikající matrice. Proto koncentrace prekursoru musí být taková, aby zajišťovala vysoký výtěžek uhlíku při výhodných reologických vlastnostech. Podle experimentálních výsledků uvedených na obr. 2 tento požadavek splňuje hmotnostní podíl polymeru v roztoku $w_R \in \langle 0,6; 0,7 \rangle$. Experimentálně bylo potvrzeno, že prekursor s $w_R = 0,65$ lze až do 90 °C považovat za newtonskou kapalinu [4]. Přitom teplota impregnace musí být zvolena tak, aby během procesu nedocházelo ke zvyšování viskozity s časem v důsledku vytvrzování. Účelem je tedy reakci potlačit při co nejvýhodnějších tokových podmínkách prekursoru, což jeho reologické chování přibližuje newtonskému. Viskozita prekursoru se pak s časem nemění a závisí na teplotě impregnace podle známého Arrheniova vztahu:

$$\mu = \mu_\infty e^{\frac{E_\mu}{R_m T}}, \quad (42)$$

kde μ_∞ má význam viskozity pro $T \rightarrow \infty$, E_μ je aktivační energie viskózního toku a R_m je univerzální plynová konstanta [14–15]. Dosadíme-li vztah (42) do konstitutivní rovnice newtonské kapaliny (13), získáme rovnici:

$$\tau_{xy} = \mu_\infty \left(-\frac{dv_x}{dy} \right) e^{\frac{E_\mu}{R_m T}}. \quad (43)$$

Analogicky lze pochopitelně upravit i konstitutivní rovnici pseudoplastické kapaliny (23) na tvar:

$$\tau_{xy} = K_T \left(-\frac{dv_x}{dy} \right) e^{\left(\frac{E_\mu}{R_m T} \right)^{n_T}} = K_T S_y^{n_T}, \quad (44)$$

kde S_y je gradient rychlosti smykové deformace zahrnující vliv teploty a K_T a n_T jsou konzistenční proměnné závislé na teplotě. Pomocí takto upravených konstitutivních rovnic lze pak počítat příslušné objemové průtoky a rychlostní profily [9].

Hnací silou penetrace je tedy gradient tlaku. Tento gradient může být zapříčiněn kapilárními, gravitačními i externími silami. Pro velikost kapilárního tlaku je rozhodující velikost a tvar póru. Pro válcové póry platí následující relace:

$$\Delta p_{\text{kap}} = \frac{2\varepsilon \cos(\phi)}{R}. \quad (45)$$

Kapilární tlak Δp_{kap} je tedy nepřímo úměrný poloměru válcového póru R (ε je povrchové napětí a ϕ je úhel smáčení). Pro kónicky se zužující pór pak platí

$$\Delta p_{\text{kap}} = \frac{2\varepsilon \cos(\phi - \psi)}{R}, \quad (46)$$

kde ψ je úhel sklonu pórů. Podle této rovnice impregnant tedy proniká do tím užších pórů, čím je větší ψ .

Jestliže veličina Δp v rovnici (27) zahrnuje v procesu impregnace tlak, pod kterým je kapalina nasávána do pórů vlivem kapilární elevace Δp_{kap} a vnější tlak Δp_{ext} , lze ji přepsat na tvar

$$\dot{V} = \frac{\pi R^4 t}{8\mu L} (\Delta p_{\text{kap}} + \Delta p_{\text{ext}}), \quad (47)$$

přičemž hodnota Δp_{kap} je podle

$$2\pi R\varepsilon \cos(\phi) = \Delta p_{\text{kap}} \pi R^2 \quad (48)$$

přímo úměrná povrchovému napětí ε . Integrací Poiseuillovy rovnice (27) získáme celkový objem prekursoru v póru, a tím objem dodané matrice po vytvrzení ΔV_v a rekarbonizaci ΔV_c podle

$$\Delta V_{v(c)} = y_{v(c)} w_R V_{\text{prek}} \frac{\rho_{\text{prek}}}{\rho_{z,v(c)}}, \quad (49)$$

kde $y_{v(c)}$ je výtěžek vytvrzování, resp. rekarbonizace, w_R je hmotnostní zlomek prekursoru v roztoku, V_{prek} je celkový objem prekursoru nateklého do systému pórů během impregnace, ρ_{prek} je jeho hustota a $\rho_{z,v(c)}$ jsou zdánlivé hustoty dodané matrice po vytvrzení, resp. rekarbonizaci. S ohledem na rovnici (49) lze při konstantní koncentraci prekursoru a uniformním zastoupení pórů ve struktuře C-Cs vztah (48) zjednodušit na

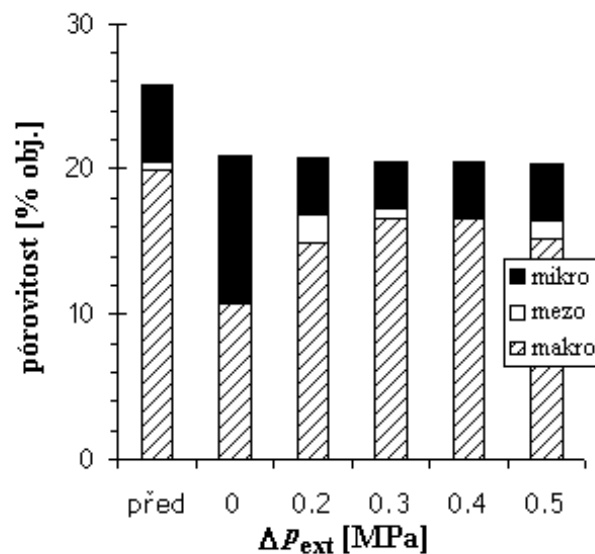
$$\Delta V_{v(c)} = K_{v(c)} (\Delta p_{\text{kap}} + \Delta p_{\text{ext}}), \quad (50)$$

kde $K_{v(c)}$ jsou konstanty úměrnosti platné pro materiál po vytvrzení, rep. rekarbonizaci. Na základě rovnice (50) byly stanoveny hodnoty Δp_{kap} pro jednotlivé skupiny pórů daného tvaru. Příklad hodnot získaných pro model válcových pórů (typ A) je uveden v tab. 1. Vypočtené hodnoty Δp_{kap} jsou pro 1D kompozity řádově stejné jako skutečné hodnoty Δp_{ext} , pro 2D kompozity vyšší.

Tab. 1: Stanovené střední hodnoty Δp_{ext} v C-Cs (typ A) [20]

	1D po vytvrzení	1D po rekarbonizaci	2D po vytvrzení	2D po rekarbonizaci
Δp_{kap} [MPa]	4,58	4,61	0,65	0,76

Skutečné hodnoty Δp_{ext} se v pracích [19–20] pohybují v intervalu $\Delta p_{\text{ext}} \in \langle 0,2; 0,5 \rangle$ MPa a pro srovnání byly experimentu podrobeny také vzorky C-Cs bez aplikace externího tlaku. Pomocí rtuťové porozimetrie byla v pracích [20–21] studována struktura pórů v C-Cs. Na obr. 3 je znázorněno rozdělení pórů ve 2D kompozitu před impregnací a po dodatečném LIP procesu v závislosti na velikosti externího impregnačního tlaku. V souladu s výsledky uvedenými v tab. 1 nebyla prokázána závislost rozdělení pórů na velikosti Δp_{ext} , pouze rozdíl mezi vzorky impregnovanými pod tlakem a bez aplikace vnějšího tlaku.



Obr. 3: Výsledky rtuťové porozimetrie pro 2D kompozity (90 °C, 65 % resol, 60 min) [20]

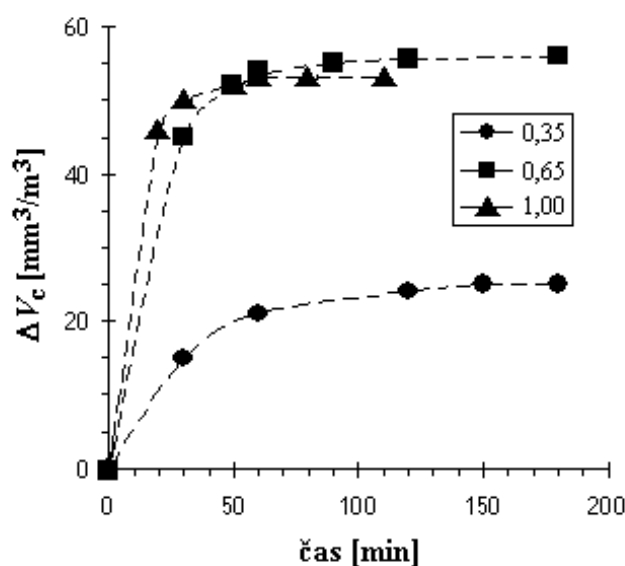
Obsah pórů s poloměrem $R \in \langle 3,7; 30 \rangle$ nm (tzv. mezopórů) je v C-C kompozitech velmi nízký jak před, tak po impregnaci. Největší podíl na snížení pórovitosti aplikací LIP procesu pod tlakem má snížení podílu makropórů. Použijeme-li rovnici (45) pro výpočet kapilárního tlaku ve válcových pórech, zjistíme, že pro makropóry s $R > 7.5$ mm, které tvoří největší podíl, je kapilární tlak $\Delta p_{\text{kap}} < 8.5$ kPa, proto zde převládá vliv externího tlaku, který je řádově vyšší. Pro makropóry s R mezi 500 a 7 500 nm vychází hodnota kapilárního tlaku cca 0,1–2 MPa. V této skupině pórů, která má oproti předešlé asi poloviční zastoupení, se tedy uplatňují kapilární tlaky podobné tlaku externímu. Pro mikropóry s $R < 3.7$ nm je $\Delta p_{\text{kap}} > 17$ MPa a vliv kapilárního tlaku je rozhodující. Při impregnaci je podle (27) čas nepřímo úměrný R^4 , tudíž rychlost impregnace se výrazně snižuje v pořadí: makro-, mezo- a mikropóry, přestože kapilární tlak způsobený silou povrchového napětí je u mikropórů největší. Ještě markantněji je tento efekt patrný ze vztahu odvozeného z kombinace rovnic (27) a (45) za předpokladu, že impregnant vniká do póru pouze vlivem kapilárního tlaku:

$$H^2 = \frac{R \varepsilon t \cos(\phi)}{4\mu} \quad (51)$$

Je tedy třeba, aby úhel smáčení a viskozita prekursoru byly co nejmenší a povrchové napětí prekursoru a průměr póru co největší. Rychlost dosažení rovnovážného stavu pro $\phi \rightarrow 90^\circ$, $\mu \rightarrow \infty$ a $R \rightarrow 0$ vyžaduje velmi dlouhé časy [22]. Smáčení lze urychlit aplikací vnějšího tlaku v případě, že jeho hodnota je alespoň srovnatelná s hodnotou kapilárního tlaku, resp. $2\varepsilon \cos(\phi) \leq R \Delta p_{\text{ext}}$, jak vyplývá ze spojení rovnic (45) a (47):

$$H^2 = Rt \frac{2\varepsilon \cos(\phi) + R \Delta p_{\text{ext}}}{8\mu} \quad (52)$$

Nesmíme však zapomenout, že uvedené rovnice byly odvozeny pro jeden typ póru (ve tvaru válce) s konstantním průřezem. V reálném materiálu však existují póry různých velikostí (a často i tvarů). Objem dodané matrice pak již není přímo úměrný času, protože střední hodnota velikosti (poloměru) póru se časem zmenšuje, a tím roste střední hodnota kapilárního tlaku v (do té doby) nezaplňném volném objemu. Příklad experimentální závislosti objemu dodané matrice na čase je uveden na obr. 4.



Obr. 4: Závislost objemu dodané matrice na čase pro různé koncentrované prekursoru (90 °C, 60 min, 400 kPa)

Jak vyplývá z výsledků rtuťové porozimetrie, největší podíl zaujímají makropóry s $R \geq 7,5 \mu\text{m}$. Tento objem se zaplní velmi rychle a dále pokračuje zaplňování pórů se stále menším poloměrem, což má za následek postupné snižování objemového průtoku. Při vysokých koncentracích prekursoru je rychlost infiltrace navíc ovlivněna časovou závislostí reologických parametrů [4].

2.2 HUMINOVÉ KYSELINY

Tradiční rozdělení huminových látek (HL) je založeno na jejich rozpustnosti. Huminové kyseliny (HK) jsou frakcí HL nerozpustnou v kyselém prostředí, ale rozpustnou v alkalických roztocích [23–24]. Nabízí se tedy možnost využít tohoto tradičního přístupu a rozdělit HK na užší frakce podle rozpustnosti v prostředí s různým pH. V práci [25] byl k frakcionaci použit univerzální tlumivý roztok $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH}$. Získané frakce byly studovány pomocí UV/VIS a FT-IR spektroskopie a termických metod (DTA/TG, DSC). Podle předpokladu celková rozpustnost HK stoupala s rostoucí hodnotou pH. Nicméně při postupné frakcionaci, kdy frakce HK nerozpustná v pufru o daném pH byla dále (částečně) rozpuštěna v pufru s nejbližší vyšší hodnotou pH, bylo zjištěno, že v kyselé oblasti se HK rozpouští nejvíce při $\text{pH} = 5$ a 8 , zatímco při $\text{pH} = 4$ a 6 byla rozpustnost HK minimální ($< 1,5 \%$). Všechna UV/VIS spektra vykazovala „hlavní“ maximum kolem 210 nm , přičemž vlnová délka tohoto maxima se s rostoucím pH mírně posunovala směrem k vyšším vlnovým délkám ($207\text{--}212 \text{ nm}$), což svědčí o vyšším stupni kondenzace aromatických cyklů. U UV/VIS spekter frakce HK získané při $\text{pH} = 8$ byla navíc zjištěna lokální maxima při 494 a 660 nm . Získané výsledky jsou cenným materiálem pro porozumění spleťtých vlastností těchto fascinujících látek [25].

HK jsou hlavní součástí terestriálních sedimentů (hnědého uhlí, rašeliny a v menší míře černého uhlí). Jsou mimořádně aktivní při interakcích anorganických i organických kontaminantů v půdě. Díky nim a jejich specifické reaktivitě má půda schopnost eliminovat tyto kontaminanty a tím snížit jejich horizontální i vertikální pohyb a zamezit tak kontaminaci spodních vod i průniku do potravinového řetězce. Schopnost půdy plnit si tuto vlastní hygienickou funkci má však svoje hranice dané např. sorpční kapacitou a obsahem HK. Jednou z alternativních metod remediace půdy je zvýšení této přirozené tlumící schopnosti půdy dodáním látek s vysokou sorpční schopností na bázi HK [26–27].

Na základě definice HK jsme oprávněni předpokládat, že HK jsou ve vodě za běžných podmínek rozpustné pouze ve velmi malé míře. Přesto HK v přírodě mohou interagovat s okolím ve formě pevných nerozpustných částic i rozpuštěných (makro)molekul (s různým chemickým složením, strukturou i molární hmotností). Bylo navrženo a experimentálně prověřeno reakční schéma částečné rozpustnosti HK a určeny dílčí rovnovážné konstanty uvedeného schématu. Experimentální výsledky potvrdily, že disociace koncových skupin částic HK v pevném stavu je řádově nižší než rozpustnost HK za vzniku koloidních roztoků částečně disociovaných (makro)molekul HK [28–29].

Sorpce iontů přechodných kovů Co^{2+} , Cu^{2+} a Ni^{2+} na lignit a HK byla studována v pracích [30–32]. Experimentální data získaná pro rovnovážnou sorpci spektrofotometricky lze ve všech studovaných případech s velkou přesností popsat pomocí Langmuirovy adsorpční izotermy. Bylo též zjištěno, že zatímco sorpční kapacita se s teplotou příliš nemění, teplotní závislost adsorpčního koeficientu, který je roven poměru rychlostních konstant adsorpce a desorpce, odpovídá Arrheniově rovnici, což je typické pro rychlostní konstanty chemických reakcí [32]. Lze tedy usuzovat na vznik chemických vazeb mezi HK a kovovými ionty. Na druhé straně byla experimentálně prokázána relativně silná závislost sorpčního koeficientu, a tím rychlostních konstant adsorpce

a desorpce Cu^{2+} iontů na pH [30]. To znamená, že jejich hodnota závisí na koncentraci H^+ (a OH^-) iontů v systému. Proč?

Langmuirův model předpokládá, že rychlost adsorpce je rovna součinu rychlostní konstanty adsorpce, koncentrace adsorbované látky v roztoku a podílu volných (neobsazených) vazebných míst. Rychlost desorpce je pak přímo úměrná podílu vazebných míst obsazených adsorbovanou látkou. V rovnováze jsou si rychlosti adsorpce a desorpce rovny. Model lze vyjádřit jednoduchým reakčním schématem



kde A je adsorbent a B je adsorbát. Pro rovnovážný stav pak byla na základě Langmuirových představ odvozena známá adsorpční izoterma

$$a_{\text{eq}} = a_{\text{max}} \frac{bc_{\text{eq}}}{1 + bc_{\text{eq}}}, \quad (54)$$

kde a_{eq} je adsorbované množství, a_{max} je maximální adsorbovatelné množství (tj. sorpční kapacita), c_{eq} je rovnovážná koncentrace a b je poměr rychlostních konstant adsorpce a desorpce ($b = k_{\text{ads}}/k_{\text{des}}$) [15–16]. Protože uvedený model je odvozen z kinetických představ, lze na jeho základě sestavit též kinetickou rovnici procesu. Rychlost sorpce r_s je rovna rozdílu rychlostí adsorpce r_{ads} a desorpce r_{des} .

$$r_s = r_{\text{ads}} - r_{\text{des}} = \frac{dc_t}{dt} = k_{\text{ads}} c_t \left(1 - \frac{a_t}{a_{\text{max}}}\right) - k_{\text{des}} \frac{a_t}{a_{\text{max}}}, \quad (55)$$

kde c_t a a_t jsou koncentrace a adsorbované množství v čase t . Adsorpce je tedy považována za chemickou reakci druhého řádu, zatímco desorpce je řádu prvního. V pracích [30–31] jsme ukázali, že pokud počáteční koncentrace produktu $A-B$ je nulová, rovnici (55) je možno převést na tvar

$$-\frac{dc_t}{k_{\text{ads}} dt} = c_t^2 + c_t \left(y_0 - x_0 + \frac{1}{b}\right) - \frac{1}{bx_0}, \quad (56)$$

kde x_0 a y_0 jsou počáteční koncentrace adsorbovaného kovového iontu a aktivních (vazebných) center B , t je opět čas. V rovnováze pak vztah (56) přechází na kvadratickou rovnici s koeficienty $\alpha = 1$, $\beta = c_t + c_{\text{eq}} + 1/b$ a $\gamma = -1/(bx_0)$. Jestliže vyneseme závislost $\ln[(c_t + c_{\text{eq}} + \beta/\alpha)/(c_t - c_{\text{eq}})]$ proti času, získáme přímkou se směrnici $S = k_{\text{ads}} \sqrt{\beta^2 + 4\alpha\gamma}$ [33]. V práci [30] bylo ukázáno, že použitelnost vztahu (56) pro experimentální data platná pro sorpci Cu^{2+} iontů na HK je podmíněna hodnotou pH systému. V silně kyselém prostředí je aproximace experimentálních dat rovnicí (56) velmi přesná, se stoupajícím pH se pak na získaných grafech objevuje zřetelný zlom a získaná závislost $\ln[(c_t + c_{\text{eq}} + \beta/\alpha)/(c_t - c_{\text{eq}})]$ na čase má dvě lineární větve. Bylo též experimentálně potvrzeno, že hodnoty rychlostních konstant adsorpce a desorpce závisejí na pH, což odpovídá závislosti adsorpčního koeficientu $b (= k_{\text{ads}}/k_{\text{des}})$ na pH experimentálně stanovené při studiu rovnovážné sorpce v naší práci [30] (viz též obr. 8 na str. 21). Opět vyvstává otázka: proč?

Schopnost HK tvořit stabilní komplexy s ionty kovů je podle [34–36] dána vysokým obsahem funkčních skupin, zejména karboxylových a fenolických (v mnohem menší míře se projevuje vliv enolických struktur a aminoskupin). Jestliže se tedy kovové ionty vážou k HK prostřednictvím karboxylových a fenolických skupin, musí nutně docházet k uvolnění H^+ iontů a tím zvýšení jeho koncentrace v systému. Pro adsorpci dvoumocného kovového iontu Me^{2+} na HK předpokládejme sumární rovnici



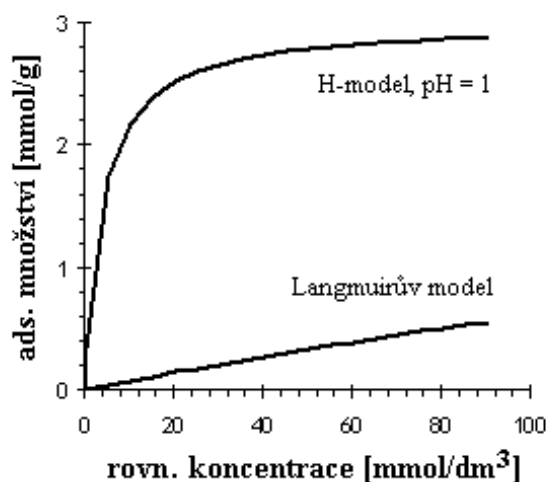
kde H_2R představuje jedno vazebné místo pro dvoumocný kationt a MeR je vzniklý komplex HK-kov. Vazebné místo H_2R pak představuje dvě karboxylové skupiny, dvě fenolické skupiny nebo kombinaci karboxylu s fenolem. Jestliže počet obsazených vazebných míst (karboxylových a fenolických OH skupin) definujeme analogicky s Langmuirovým modelem, tj. $\Theta = a/a_{\max}$, pro rychlost chemisorpce Me^{2+} iontů na HK prostřednictvím vazby s funkčními skupinami schopnými odštěpit vodík (převážně karboxyly a fenoly) platí

$$r_s = r_{\text{ads}} - r_{\text{des}} = k_{\text{ads}} c_t \left(1 - \frac{a_t}{a_{\max}}\right) - k_{\text{des}} \frac{a_t}{a_{\max}} h_t^2, \quad (58)$$

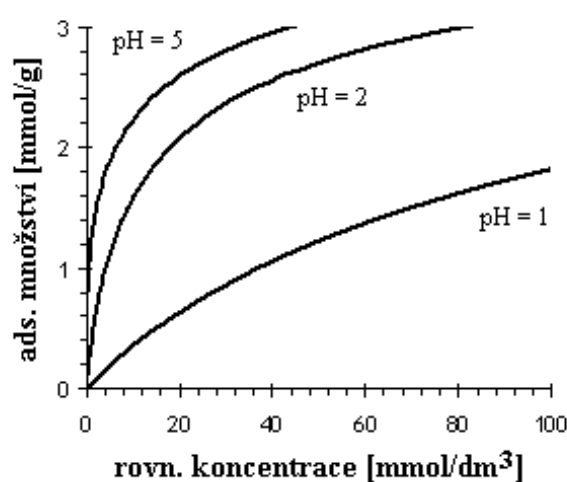
kde h_t představuje koncentraci H^+ iontů v systému. V rovnováze pak rychlost adsorpce musí být rovna rychlosti desorpce, tudíž $r_s = 0$ a pro chemisorpci Me^{2+} na HK prostřednictvím karboxylů a fenolů odvodíme adsorpční izotermu ve tvaru [37]

$$a_{\text{eq}} = a_{\max} \frac{bc_{\text{eq}}}{h_{\text{eq}}^2 + bc_{\text{eq}}}. \quad (59)$$

Srovnáme-li získaný vztah s Langmuirovou adsorpční izotermou (54), zjistíme, že oba modely se liší pouze jedním členem ve jmenovateli. Jak se tato skutečnost projeví ve tvaru grafických závislostí $a_{\text{eq}} = f(c_{\text{eq}})$, ukazuje obr. 5. Vidíme, že při stejných parametrech a_{\max} a b je u H-modelu i při velmi nízkém pH (kdy je rovnováha chemické reakce silně tlačena doleva) *teoreticky* dosaženo nasycení vazebných míst při mnohem nižších koncentracích. Na tomto místě je vhodné uvést, že adsorpční izotermy na obr. 5 jsou modelovány s použitím hodnot a_{\max} a b uvedených v práci [30].



Obr. 5: Srovnání Langmuirova a H-modelu pro stejné hodnoty a_{\max} i b



Obr. 6: Srovnání H-modelu pro různé hodnoty pH a stejné hodnoty a_{\max} i b

Jak se tvar modelových křivek H-modelu mění s rovnovážnou hodnotou pH, ukazuje obr. 6. Podle předpokladu rostoucí kyselost systému posouvá rovnováhu chemické reakce směrem k reaktantům, a tudíž adsorpci potlačuje. Vidíme tak názorně, jak lze při stejných hodnotách a_{\max} a b modelovat vliv pH na sorpci, což u Langmuirova modelu není možné. Jestliže jsou tedy Cu^{2+} ionty k HK při sorpci vázány pomocí karboxylů a fenolů, lze experimentálně stanovenou závislost ad-

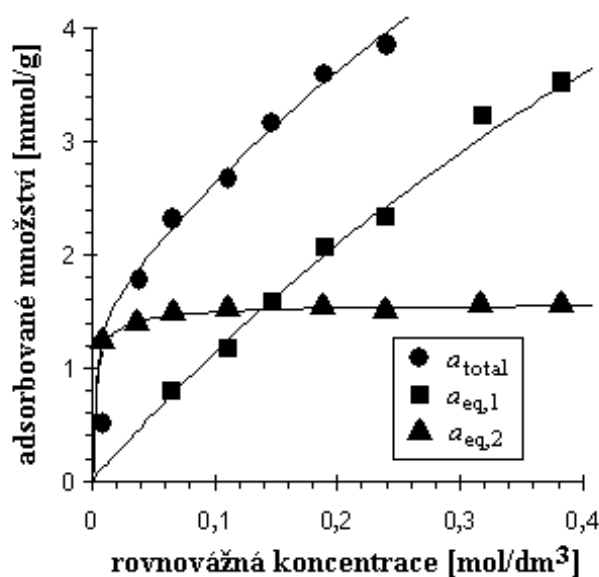
sorpčního koeficientu b i rychlostních konstant adsorpce k_{ads} a desorpce k_{des} na hodnotě pH [30] vysvětlit s použitím námi odvozeného H-modelu [37].

V práci [30] bylo pro sorpci měďnatých iontů na HK na základě Langmuirovy adsorpční izotermu stanoveno maximální adsorbovatelné množství (sorpční kapacita) v rozmezí 2,44–2,93 mol(Cu²⁺)/kg(HK) (v závislosti na pH prostředí). Sorpční kapacita HK je tedy podle těchto výsledků vyšší než hodnota odpovídající experimentálně stanovené celkové kyselosti HK. Podobných výsledků bylo dosaženo také pro sorpci kobaltnatých a nikelnatých iontů na HK [31]. Pro ověření skutečnosti, že sorpční kapacita lignitických HK je vyšší než obsah karboxylových a fenolických OH skupin (nebo příp. jiných funkčních skupin schopných vazbou s kovovým iontem odštěpit H⁺ ion), byla rovnovážná sorpce kovových iontů prostudována také potenciometricky [37]. Srovnáním výsledků dosažených v práci [31] s výsledky potenciometrie zjistíme, že množství uvolněných H⁺ iontů je nižší, než by odpovídalo adsorbovanému množství Cu²⁺. S touto skutečností plně korespondují též experimentálně stanovené hodnoty a_{max} , které jsou vždy vyšší, než by odpovídalo celkové kyselosti HK.

Protože výsledky získané pomocí spektrofotometrie a potenciometrie spolu nekorespondují, byla v práci [37] vyslovena hypotéza, že kromě karboxylových a fenolických skupin existují ve struktuře HK vazebná místa, která při sorpci kovového iontu neodštěpují vodíkový ion. Může jít o nenasycené vazby např. v aromatických částech struktury, příp. o sorpci fyzikální. Odečtením adsorbovaných množství získaných pomocí potenciometrie a spektrofotometrie byly získány závislosti množství adsorbované jinak než prostřednictvím karboxylů nebo fenolů na rovnovážné koncentraci. Na obr. 7 je uveden příklad experimentálních dat získaných pro sorpci Cu²⁺ iontů na HK. Potenciometrická data jsou proložena H-modelem. Data získaná z rozdílu mezi potenciometrií a spektrofotometrií jsou proložena Langmuirovou izotermou, vysoký korelační koeficient (> 0,99) napovídá, že tyto Cu²⁺ ionty jsou k HK vázány chemicky. Data získaná spektrofotometricky jsou proložena spojením obou modelů, tj.

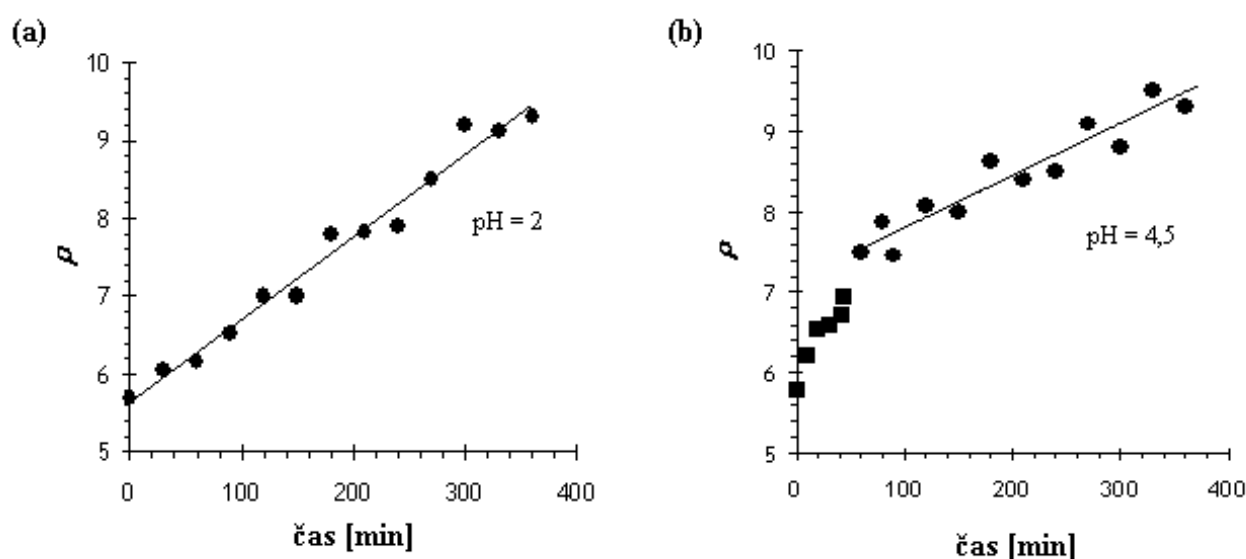
$$a_{\text{total}} = a_{\text{eq},1} + a_{\text{eq},2} = a_{\text{max},1} \frac{b_1 c_{\text{eq}}}{1 + b_1 c_{\text{eq}}} + a_{\text{max},2} \frac{b_2 c_{\text{eq}}}{h_{\text{eq}}^2 + b_2 c_{\text{eq}}}, \quad (60)$$

kde indexy 1 platí pro Langmuirovu izotermu a indexy 2 pro H-model. Hodnota c_{eq} nezávisí na použitém modelu a uplatňuje se u obou uvažovaných rovnováhách.



Obr. 7: Adsorpční izotermu pro dva základní typy vazebných míst [37]

Bylo zjištěno, že při nízkých počátečních hodnotách pH je majoritní část adsorbovaného množství vázána k HK jinak než karboxyly a fenoly, neboť pH se v průběhu sorpce nemění. Uvedené výsledky jsou také v souladu s měřením kinetiky sorpce Cu^{2+} na HK v práci [30]. Vraťme se nyní k výše uvedené kinetické rovnici (56) odvozené na základě Langmuirova modelu. Zatímco kinetická data získaná pro silně kyselé systémy vyhovují modelu založenému na Langmuirových předpokladech, pro vyšší hodnoty pH se na experimentálních závislostech objevuje zřetelný zlom svědčící o změně mechanismu sorpce. Při nízkém pH je rovnováha disociace karboxylů a fenolů posunuta zcela vlevo a kovové ionty jsou přednostně vázány na taková aktivní centra, která vazbou neodštěpují vodík a pH systému se během sorpce nemění. Pro dostatečně nízké hodnoty pH lze tedy rovnici (56) použít pro popis kinetiky sorpce od počátku až po dosažení rovnováhy. Při vyšších počátečních hodnotách pH tato rovnice platí až po jeho ustálení, a tím ukončení vývinu H^+ iontů ze struktury HK. Příklady proložení rovnice (56) experimentálními daty jsou uvedeny na obr. 8.



Obr. 8: Příklady proložení experimentálních dat rovnici (56) pro počáteční hodnoty $\text{pH} = 2$ (a) a $4,5$ (b)

Podívejme se nyní, jak je otázka kinetiky sorpce řešena v literatuře. Pro popis kinetiky sorpce je používáno několik typů (převážně empirických) rovnic [38–48]. Přestože pro rovnovážnou sorpci autoři používají nejvíce Langmuirův model či jeho různé modifikace, kinetická data již s tímto modelem spojována nejsou, ačkoliv právě tento model je založen na kinetických představách. Výjimkou je práce [38], v níž je pro kinetiku sorpce použita následující rovnice

$$r_s = -\frac{dc_t}{dt} = \frac{k_1 c_t}{1 + k_0 c_t}, \quad (61)$$

jejíž pravá strana je podobná Langmuirově izotermě. k_1 a k_0 jsou zde rychlostní konstanty prvního a nultého řádu, autoři však tyto konstanty nespojují s chemismem reakce na povrchu sorbentu a podobnost je tedy čistě formální. Model se jmenuje Langmuir-Hinshelwoodův (tzv. L-H model) právě díky formální podobnosti se známou adsorpční izotermou. Výhodou této rovnice je její relativně snadné analytické řešení [38].

Pravděpodobně nejčastěji je pro kinetiku sorpce využívána Lagergrenova rovnice [39, 42–43]:

$$\log(a_{\text{eq}} - a_t) = \log(a_{\text{eq}}) - \frac{kt}{2,303}, \quad (62)$$

kde a_{eq} a a_t jsou opět adsorbovaná množství v rovnováze a v čase t a k je rychlostní konstanta adsorpce. Její tvar je opět čistě empirický a tento vztah dokonce zcela úplně opomíjí desorpci jako vratnou reakci chemické adsorpce. Lagergrenův vztah je vlastně kinetickou rovnicí 1. řádu vyjádřenou pomocí adsorbovaných množství (hodnota 2,303 je přepočítání přirozeného logaritmu na dekadický).

Také autoři práce [45] z roku 1932 používají kinetickou rovnici 1. řádu

$$\frac{dc_t}{dt} = k(c_0 - c_t), \quad (63)$$

kde c_0 je počáteční koncentrace sorbované látky, c_t je koncentrace již nasorbované látky a k je rychlostní konstanta. Rovnice byla použita pro popis kinetiky sorpce chlorovaných octových kyselin na různé typy sorbentů. Protože však nevyhovovala experimentálním datům, autoři ji modifikovali na tvar

$$\frac{dc_t}{dt} = k(c_0 - c_t) - Kc_t^n, \quad (64)$$

přičemž použili tvar podobný Freundlichově adsorpční izotermě ($a_{\text{eq}} = Kc_{\text{eq}}^n$) jako okrajovou podmínku:

$$\frac{dc_t}{dt} = 0 \Rightarrow k(c_0 - c_t) = Kc_t^n. \quad (65)$$

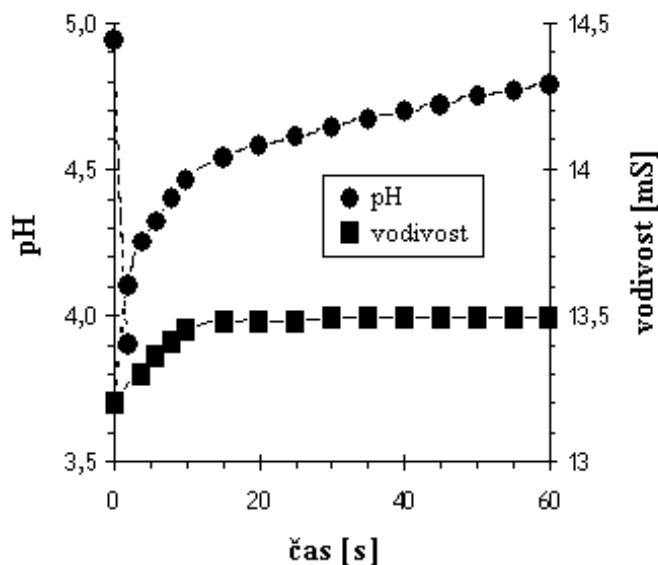
Rozdíl mezi touto podmínkou (65) a Freundlichovou izotermou spočívá v tom, že autoři práce [45] zavádějí veličinu c_t jako koncentrace již nasorbované látky, zatímco ve Freundlichově vztahu vystupuje c_{eq} jako rovnovážná koncentrace rozpuštěného adsorbátu zůstávajícího v roztoku. V pracích [46–47] stejných autorů je sice uvedena kinetická rovnice shodná s Langmuirovým vztahem (55), konkrétní integrovaný tvar však autoři neuvádí a kinetika sorpce je v těchto pracích řešena jen okrajově.

Práce [48] se zabývá adsorpcí polymerů na komerčně vyráběné kovové podložky. Autoři vycházejí opět z Langmuirova modelu (55) a uvádí její integrovaný tvar

$$-\ln \left[1 - \left(1 + \frac{k_{\text{des}}}{k_{\text{ads}} c_t} \right) \frac{a_t}{a_{\text{max}}} \right] = k_{\text{ads}} c_t t, \quad (66)$$

Vlastní odvození není v práci uvedeno, ani se autoři neodkazují na žádný jiný zdroj. Vztah (66) by tak měl být jiným vyjádřením vztahu (56) a získané hodnoty rychlostních konstant k_{ads} a k_{des} by si měly vzájemně odpovídat, protože oba vztahy (56) a (66) vycházejí ze stejné rovnice (55). Při bližším zkoumání ale zjistíme, že autoři práce [48] pravděpodobně provedli integraci za předpokladu, že koncentrace c_t je v průběhu adsorpce konstantní. Koncentrace ale v průběhu adsorpce musí klesat právě tím, jak množství adsorbované látky z roztoku ubývá. Přibližně konstantní je pouze v případě velmi slabé sorpce z vysoce koncentrovaných roztoků, kdy pokles koncentrace adsorbující se látky může být zanedbán.

Existuje tedy celá řada matematických modelů pro popis kinetiky sorpce, ať už obecně nebo přímo na HK. Žádný z nich však nebere přílišný ohled na mechanismus povrchové reakce a žádná z dostupných publikovaných studií v oblasti HK neřeší problém uvolňování H^+ iontů během povrchové reakce, a tím výraznou závislost rychlosti procesu na pH prostředí.



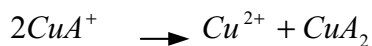
Obr. 9: Výsledky měření kinetiky interakce Cu^{2+} iontů s HK v solech [51]

Proto jsme se rozhodli podrobněji prostudovat interakce kovovými ionty a HK ve formě koloidních roztoků (solů) [49–51]. Nejprve jsme předpokládali jednoduché schéma výměny kového iontu za dva H^+ ionty ve dvou funkčních skupinách HK, které tvoří jedno vazebné místo označené H_2R :



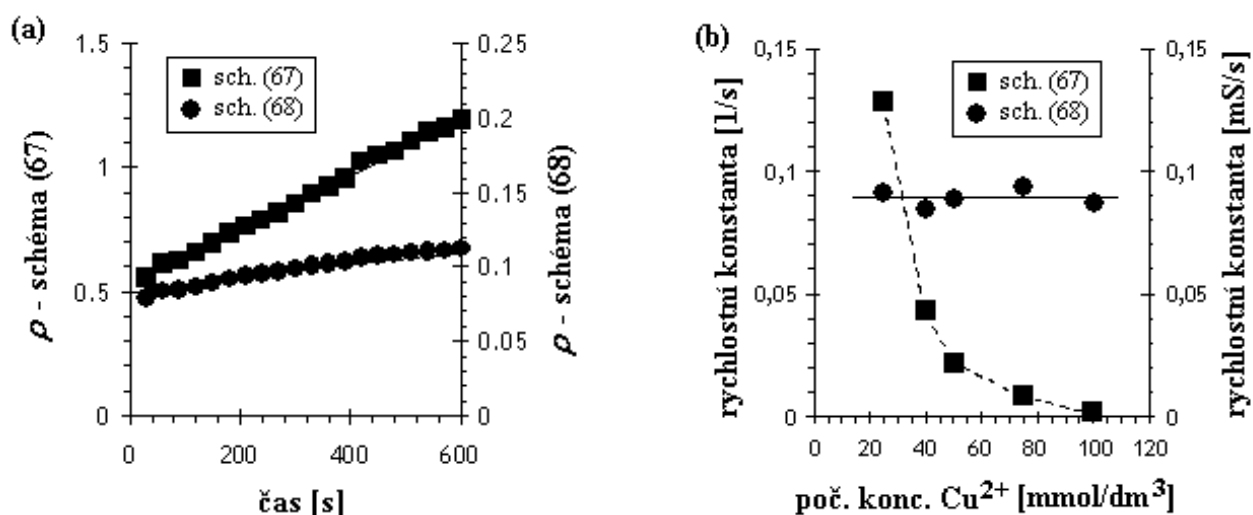
Podle tohoto schématu (67) by sledované časové závislosti pH měly být výhradně klesající a časové závislosti vodivosti výhradně rostoucí. Na vodivosti systému se kromě zvýšení kyselosti podílí i pokles koncentrace kovových iontů. Protože však pohyblivost H^+ iontů je mnohem vyšší a na jeden Cu^{2+} iont připadají dva ionty H^+ , vodivost by měla v průběhu koncentrace stoupat. Experimentální měření však ukázala řadu zajímavých skutečností (viz obr. 9). Vodivost systému s časem stoupá až od jisté počáteční koncentrace roztoku CuSO_4 ($c_0 = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), a to tím víc, čím koncentrovanější byl roztok. Kinetické závislosti pH pro určité rozmezí počáteční koncentrace Cu^{2+} iontů vykazovaly extrém podobně jako koncentrace meziproductu u následných reakcí. Na druhé straně vodivost systému stoupala i za tímto extrémem při rostoucím nebo konstantním pH. Co tedy působí růst vodivosti, pokud to nejsou H^+ ionty (pH systému roste nebo se nemění)?

Na základě experimentálních dat bylo navrženo schéma interakce HK s Cu^{2+} ionty:



Předpokládáme, že měďnaté ionty díky své vysoké afinitě k HK nejprve rychle obsadí všechny přístupné funkční skupiny, což způsobí pokles pH v důsledku vytěsnění H^+ iontů. Teprve potom dochází k přeuspořádání, v jehož důsledku je každý Cu^{2+} iont (jako dvoumocný kationt) vázán na dvě funkční skupiny [49–51].

Podobně jako u sorpce kovových iontů na HK byly odvozeny kinetické rovnice pro oba mechanismy. Z linearizovaných tvarů byly pak za použití experimentálních kinetických dat stanoveny rychlostní konstanty interakce solů HK s ionty přechodných kovů Co^{2+} , Cu^{2+} a Ni^{2+} pro jednoduchou sumární reakci (67) i nově navržené schéma (68).



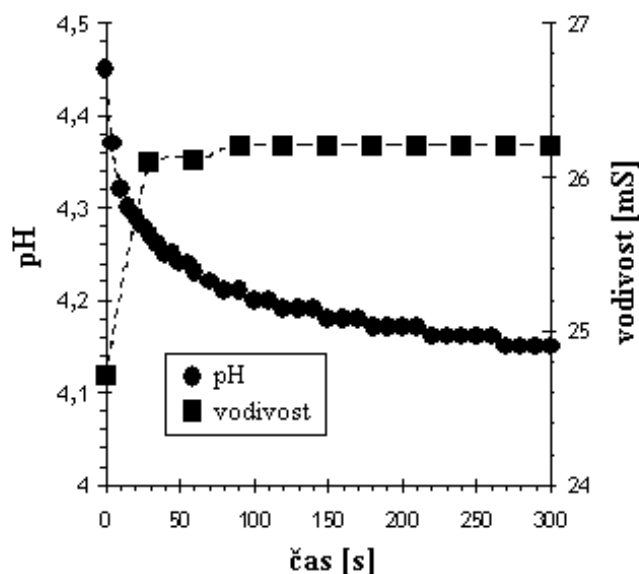
Obr. 10: Příklady proložení experimentálních dat kinetickými rovnicemi pro reakční schémata (67) a (68) (a) a závislost experimentálně stanovených rychlostních konstant na počáteční koncentraci Cu^{2+} iontů (b) [51]

Jak je vidět z obr. 10a, oba linearizované tvary kinetických rovnic jsou ve velmi dobré shodě s experimentálními daty. Zdánlivě lze tedy oba využít pro matematický popis reaktivity HK v solech. Ovšem hodnota rychlostní konstanty vypočtená ze směrnice přímky pro sumární reakci (67) je závislá na koncentraci kovových iontů, což pro pravou rychlostní konstantu není možné. Na druhé straně rychlostní konstanta pro nově navržené schématu je na koncentraci nezávislá (obr. 12b). Získané výsledky tedy potvrdily, že interakce mezi HK a Cu^{2+} probíhá ve více krocích a navrhovaný mechanismus je vysoce pravděpodobný.

Obdobné reakční schéma předpokládali také autoři práce [40]. V prvním kroku podle nich vzniká kladně nabitý RCOOCu^+ , který pak rekombinací s fenolickou skupinou vytváří stabilní komplex za vzniku H^+ iontu. Tento mechanismus v našem případě ovšem není možný, protože hodnota pH je v druhé fázi reakce konstantní a vzrůst vodivosti v tomto kroku je nutně způsoben zvýšením koncentrace jiných než H^+ iontů (v námi navrženém schématu Cu^{2+}). Je také diskutabilní, zda Cu^{2+} ionty v první fázi obsadí pouze všechny karboxylové skupiny a teprve potom probíhá rekombinace se skupinami fenolickými. Autoři zřejmě vycházejí z obecně uznávaného faktu, že karboxylové skupiny disociují snadněji než aromatické či alifatické alkoholy a fenoly jsou silnějšími kyselinami než voda nebo enoly, ale slabšími než většina karboxylových kyselin [24]. Na druhé straně ovšem jsou disociace funkčních skupin HK a jejich schopnost vázat kovové ionty silně závislé na podmínkách prostředí (pH, iontová síla) a také na poměru koncentrací Cu^{2+}/HK . Navíc i při takových hodnotách pH, kdy fenolické skupiny „samovolně“ nedisociují, jsou schopny iontové výměny H^+ za kovový ion [24]. Proto zejména při přebytku Cu^{2+} iontů v systému dochází již v první fázi procesu k vazbě mezi měďnatými ionty i oběma základními typy OH skupin ve struktuře HK, která je následována přeuspořádáním vnitřní struktury za vzniku stabilních komplexů bez dalšího uvolňování H^+ iontů. Vícemocné kovy tak mohou být vázány na různé typy funkčních skupin, které mohou být součástí jak jedné, tak více (makro)molekul HK. Vazba vícemocného iontu na funkční skupiny dvou různých částic je ale kineticky málo stabilní. Síla vazby je navíc ovlivňována také okolní strukturou funkčních skupin a sterickými efekty. Proto ve struktuře huminových kyselin existuje vždy řada vazebných míst s různou stabilitou vzniklých komplexů.

Podobným způsobem jsme studovali také kinetiku a mechanismus interakcí solů HK s Co^{2+} a Ni^{2+} ionty. Zdánlivé rychlostní konstanty pro reakční schéma obdobné rovnici (67) jsou také pro tyto dva kovové ionty silně závislé na koncentraci, zatímco rychlostní konstanty pro reakční schéma (68) jsou na počáteční koncentraci nezávislé. Na druhou stranu je nutné poznamenat, že závislosti odpovídající schématu (68) v práci [52] již nejsou striktně lineární. To naznačuje, že mechanismus interakce solů HK s Co^{2+} a Ni^{2+} ionty může být poněkud odlišný. Jedním z důvodů je zřejmě nižší afinita HK k těmto iontům. Kinetika a mechanismus interakcí HK s ionty přechodných kovů jsou v současné době na našem pracovišti podrobně studovány. Celá problematika je značně složitá také díky heterogennímu charakteru HK. Nabízí se tedy možnost studovat kinetiku interakcí kovových iontů se soly užších frakcí HK získaných např. sekvenčním dělením podle pH [25].

Naše experimentální výsledky dále potvrdily, že kinetika interakcí Co^{2+} , Cu^{2+} a Ni^{2+} iontů je silně ovlivněna podmínkami prostředí. Např. desetinásobné zvýšení iontové síly způsobilo změnu pH-křivek v tom smyslu, že žádný extrém na kinetických závislostech nebyl pozorován. Také růst vodivosti s časem byl mnohem pomalejší (viz obr. 11). Silná závislost reaktivity HK na podmínkách prostředí je obecně dobře známá (např. [23–24]).

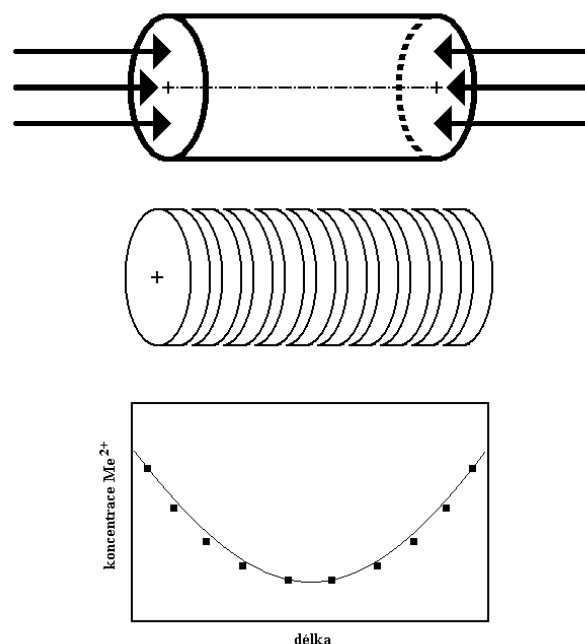


Obr. 11: Výsledky měření kinetiky interakce Cu^{2+} iontů s HK v solu s $I = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$

Z výše uvedených výsledků vyplývá, že rychlost interakcí solů HK s těžkými kovy je mnohem vyšší než chemisorpce. Jedním z důvodů je povrch částic HK, který se rozpuštěním značně zvětší, a tedy zpřístupní pro interakce s kovovými ionty. Dalším důvodem je nutnost transportu kovových iontů skrz pevné částice HK k jejich funkčním skupinám (vazebným místům). Studium difúze v pevných částicích HK je ovšem spojeno s řadou obtíží. Proto byl pro toto studium vybrán jako modelový systém huminový gel, ze kterého lze připravit zkušební tělíska definovaného tvaru a rozměrů. Stejně jako u nerozpustné HK v pevné fázi je zde transport hmoty (difúze) spojen s chemickou reakcí, což dává jedinečnou možnost tyto dva děje v huminovém gelu souběžně experimentálně sledovat.

Ze silikátového inženýrství [9–10, 53] byla převzata metoda stanovení difúzních koeficientů metodou difúze z konstantního zdroje. Huminový gel byl upraven do tvaru válce, jehož povrch byl

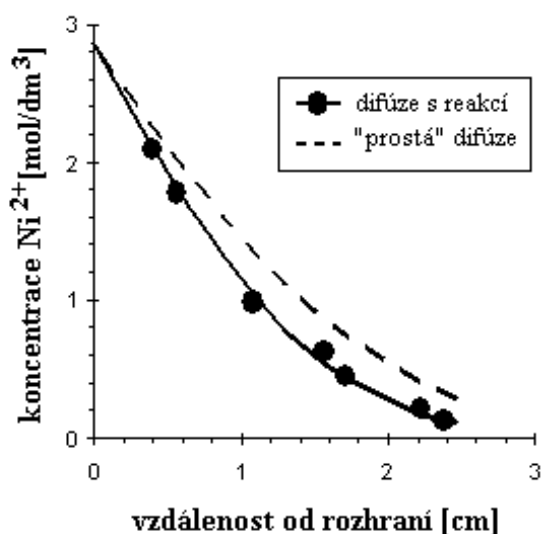
mimo čelní kruhové plochy izolován od okolí. Skrz tyto kruhové plochy pak mohla probíhat výměna hmoty s okolním roztokem (difúze kovových iontů do gelu). Po určité době byl stanoven koncentrační profil ve zkušebním tělísku a celkový tok sledovaných iontů do huminového gelu (viz obr. 12). Použitá metodika, experimentální uspořádání a matematické odvození rovnic použitých pro výpočet difúzních koeficientů jsou uvedeny v pracích [50–51] a [54–58]. Z obou měření byly stanoveny difúzní koeficienty Co^{2+} , Cu^{2+} a Ni^{2+} iontů v gelu. Hodnoty vypočtené z koncentračních profilů a celkového toku si vzájemně odpovídaly a byly řádově stejné jako hodnoty tabulované pro difúzi těchto kationtů ve vodě [59]. To je logické, neboť připravený huminový gel obsahoval asi 80 % vody a 20 % HK. Stanovené hodnoty difúzních koeficientů je však nutno brát pouze jako efektivní, zahrnující vliv případné baro-difúze a chemické reakce kovového iontu s HK odpovědné za jejich imobilizaci. V práci [55] je odvozen vztah pro popis jednosměrné nestacionární difúze s nevratnou reakcí 1. řádu. Jedná se tedy o tu nejjednodušší kombinaci nestacionární difúze s chemickou reakcí, přesto neexistuje její analytické řešení a je nutno použít některou z numerických metod, např. metodu sítí [9]. Jak bylo uvedeno v minulé kapitole, mechanismus interakce kovových iontů s HK je mnohem složitější než reakce 1. řádu, což značně komplikuje matematický popis celého procesu.



Obr. 12: Schéma experimentálního měření difúze kovových iontů v gelech HK

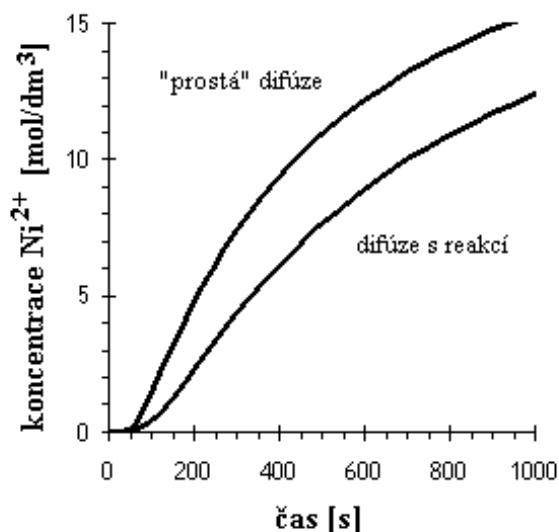
Ovšem pokud můžeme předpokládat rychlé ustavení lokální rovnováhy mezi volnými ionty a ionty vázanými komplexací s HA, lze relativně jednoduchou úpravou 2. Fickova zákona do matematického popisu jednosměrné difúze zakomponovat vliv chemické reakce a počítat dále s tzv. efektivními difúzními koeficienty. Matematické odvození je uvedeno v našich pracích [54–55] a původní práci [60]. Naše dosavadní výsledky potvrdily, že stanovené koncentrační profily jsou ve velmi dobré shodě s navrženým modelem a takto stanovený efektivní difúzní koeficient v sobě zahrnuje vliv chemické reakce mezi HK a kovovými ionty. Na obr. 13 je znázorněn příklad srovnání experimentálních dat pro difúzi Ni^{2+} iontů s modelem kombinujícím difúzi s „rychlou“ chemickou reakcí podle původní práce [60]. Je jasně patrné, že tento model velmi přesně popisuje experimentální výsledky a také, že difúze iontů přechodných kovů gelem HK je spojena s imobilizací těchto iontů, což výrazně snižuje koncentraci „volných“ iontů schopných další difúze (další

křivka v obr. 13 představuje vypočtený koncentrační profil Ni^{2+} iontů v gelu za stejných podmínek ale bez chemické reakce). Na druhou stranu je nutné si uvědomit, že efektivní difúzní koeficient může zahrnovat také vliv barodifúze v gelových pórech s proměnlivým průměrem.



Obr. 13: Experimentální a vypočtené koncentrační profily Ni^{2+} iontů v gelu HK

Jak se liší časový vývoj koncentrace ve vzdálenosti 1 mm od okraje zkušebního tělíska gelu HK při difúzi bez chemické reakce (tabelovaná hodnota difúzního koeficientu [59]) a difúze spojené s imobilizací těžkých kovů tvorbou (difúzní koeficient vypočtený na základě experimentálních měření s gely HK), je ukázáno na příkladu nikelnatých iontů (obr. 14). Experimentálně byla prokázána imobilizace nejen nikelnatých, ale i měďnatých [54] a kobaltnatých iontů [56] v gelech HK. Koncentrace volně mobilních difúzeschopných iontů je výrazně nižší již při obsahu cca 20 % HK v gelu HK [55]. S postupující vzdáleností od rozhraní HK/roztok se rozdíl mezi koncentracemi iontů při „prosté“ difúzi a difúzi spojené s imobilizací zvětšuje.



Obr. 14: Srovnání časového vývoje koncentrace Ni^{2+} v gelu HK pro $x = 1$ mm

Relativně nízký obsah HK v gelu je zřejmě také příčinou jistých rozdílů v experimentálních výsledcích kinetiky interakcí vybraných kovových iontů se soly a gely HK. Dalším rozdílem je iontová síla. Protože soly HK jsou připravovány z roztoků HK v NaOH dotitrováním ekvivalentního množství stejně koncentrovaného roztoku HCl, jedná se v ideálním případě vlastně o roztok HK v roztoku NaCl, jehož koncentrace odpovídá koncentraci použitých roztoků NaOH a HCl. Na druhou stranu lze pečlivou přípravou dosáhnout toho, že huminový gel obsahuje pouze HK a vodu. Ke zjištění těchto rozdílů byla prostudována kinetika interakce roztoků vybraných přechodných kovů s gelem HK. Oproti solům nebyly zjištěny žádné anomálie na pH-křivkách. Kyselost roztoku, stejně jako vodivost, stoupaly v průběhu interakce až do dosažení rovnováhy. Ovšem pH roztoku nad gelem dosáhlo své konstantní hodnoty mnohem dříve než vodivost (viz např. práce [54–58]). Co tedy způsobuje nárůst vodivosti, když koncentrace H^+ iontů se nemění? Samozřejmě vzrůst vodivosti v roztocích může být za jinak stejných podmínek způsoben pouze zvýšením koncentrace iontů. Nabízí se tedy možnost, že reakce kovových iontů s HK ve formě gelu probíhá stejným mechanismem jako u solů, pouze minima na křivkách pH jsou natolik malá, že je nebylo možno detekovat. Vzrůst vodivosti ve druhé fázi reakce je pak stejně jako u solů způsoben uvolňováním iontů Cu^{2+} při přeuspořádávání ve struktuře komplexu – viz schéma (68). To, že nárůst vodivosti je mnohem menší než v případě solů, je zřejmě způsobeno rozdílností struktur obou disperzních soustav. Pro naše studium byly použity dvojmocné kovy, které k vytvoření stabilního komplexu s HK potřebují dvě funkční skupiny, přičemž obecně se dvojmocný kovový iont může navázat na dvě skupiny jedné (makro)molekuly HK nebo dvou různých makromolekul. V solech je stabilita takto vytvořených vazeb nízká vzhledem k relativně vysoké mobilitě (makro)molekul v kapalném prostředí. Naproti tomu v gelech je pohyblivost jednotlivých částic HK výrazně omezena, což zvyšuje pravděpodobnost spojení dvou makro(molekul) HK prostřednictvím Me^{2+} iontu. Takže v gelech se při přeuspořádávání vzniklých komplexů uvolňuje mnohem méně iontů než v případě solů a vazba HK-kov navíc přispívá k vyšší hustotě gelové sítě.

Interakcím kovových iontů s gely HK se v dostupné literatuře věnuje jen velmi málo autorů. V práci [61] autoři srovnávají afinitu pevných HK a HK ve formě gelu k iontům kovů Cu, Co, Ni, Zn, Mn a Pb. Jejich výsledky (stejně jako naše) jednoznačně potvrdily vyšší reaktivitu huminových gelů, což zřejmě souvisí s velikostí povrchů částic HK v obou typech disperzí, a tím přístupností jednotlivých funkčních skupin. Na základě výsledků IR spektrometrie autoři konstatují, že vazba HK-kov je ve všech případech zprostředkována převážně karboxylovými skupinami.

2.3 TRANSPORTNÍ PROCESY V REAKTIVNÍCH SYSTÉMECH

V předcházejících kapitolách jsme se seznámili s problematikou přípravy uhlíkových kompozitních materiálů a chováním přírodních huminových látek v různých disperzních formách. Na jedné straně tu tedy máme technologii přípravy materiálů pro speciální aplikace, na druhé straně přírodní látky a děje v přírodě probíhající (byť ovlivněné lidskou aktivitou a s ní spojeným znečišťováním životního prostředí). Tyto dva relativně vzdálené obory spojuje oblast fyzikální chemie zaměřená na transportní procesy v reaktivních systémech. Bylo ukázáno, že v jednotlivých fázích přípravy C-C kompozitů probíhá přenos hybnosti, hmoty i energie. Podrobně je rozebrán LIP proces jako proudění kapalného prekursoru systémem pórů v kompozitu. Na druhé straně jsme poznali, že děje probíhající v přírodních systémech za účasti huminových látek jsou také tvořeny chemickými a transportními procesy. V předešlé kapitole jsme se zabývali difúzí kovových iontů v huminových gelech, která je díky komplexačním schopnostem HK prakticky vždy spojena

s imobilizací, tj. chemickou reakcí. Stejný problém difúze s chemickou reakcí je řešen při karbonizaci C-C kompozitů, kdy probíhá chemická přeměna prekursoru matrice (např. fenolické pryskyřice) na skelný uhlík a zároveň produkty reakce difundují materiálem. Při karbonizaci se navíc mohou uplatňovat i jiné typy transportu plynných produktů, např. vypařování a kondenzace. Ale hlavně je tato část výrobního procesu spojena se sdílením tepla.

Analogie mezi difúzí a vedením tepla je poměrně dobře známá. Pro jednosměrnou difúzi s koncentračně nezávislým difúzním koeficientem platí [9, 60]:

$$\bar{h} = -D \frac{\partial c_t}{\partial x} \quad (69)$$

a

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_t}{\partial x^2}, \quad (70)$$

zatímco pro jednosměrné vedení tepla byly odvozeny zákony:

$$\bar{j}_Q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (71)$$

a

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (72)$$

kde \bar{h} a \bar{j}_Q jsou difúzní tok, resp. tok tepla a λ , resp. a jsou koeficient tepelné vodivosti, resp. teplotní vodivost a c_p je tepelná kapacita při $p = \text{konst.}$ [10–14]. Formální podobnost matematických popisů obou procesů je z rovnic (69)–(72) na první pohled zřejmá a často využívaná při řešení konkrétních úloh obou typů transportu. Tak např. analytické řešení odvozené pro vedení tepla v případě konstantní povrchové teploty je při záměně příslušných symbolů pro analogické počáteční a okrajové podmínky platné pro difúzi z konstantního zdroje apod. [9].

Přes zdánlivou nesourodost s přenosem hybnosti existuje analogie mezi všemi těmito třemi procesy. Odlišnost „konečných“ vztahů je dána faktem, že teplota a koncentrace jsou uvažovány jako skalární veličiny, kdežto hybnost je třeba považovat za vektor. Analogie mezi těmito třemi transportními procesy, tj. přenosem hybnosti, hmoty a energie, je dána již definicí jejich příslušných koeficientů:

- koeficient viskozity = konstanta úměrnosti mezi hustotou toku hybnosti a gradientem rychlosti,
- difúzní koeficient = konstanta úměrnosti mezi hustotou difúzního toku a gradientem koncentrace,
- koeficient tepelné vodivosti = konstanta úměrnosti mezi hustotou tepelného toku a gradientem teploty [9, 53].

Obecná bilanční rovnice nějaké vlastnosti (veličiny) A systému má tvar:

rychlost akumulace = výsledná rychlost konvektivního přenosu A + výsledná rychlost molekulárního přenosu A + rychlost produkce A .

Pro skalární vlastnost A lze odvodit, že platí:

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \text{div}(A\bar{v}) + \text{div}(\bar{j}_A) - P_A = 0, \quad (73)$$

pro vektorovou vlastnost \bar{A} pak platí

$$\frac{\partial \bar{A}}{\partial t} + \text{div}(\bar{A} \otimes \bar{v}) + \text{div}(\bar{j}_A) - \bar{P}_A = 0. \quad (74)$$

První člen v rovnicích (73) a (74) představuje změnu vlastnosti A (\bar{A}) v nehybném (Eulerově) jednotkovém objemu za jednotku času. Druhý a třetí člen představují přítok vlastnosti do objemu

V v důsledku konvekce a kondukce (molekulární tok). Čtvrtý člen na levé straně obou rovnic pak je produkce vlastnosti $A(\bar{A})$ v objemu V za jednotku času. Obecný tvar bilančních rovnic se týká obecného modelu kontinua a zahrnuje proto všechna skupenství a všechny typy procesů. V případě, kdy vlastnost $A(\bar{A})$ v objemu V nevzniká ani nezaniká ($P_A = 0$, resp. $\vec{P}_A = 0$), přechází bilanční rovnice (73) a (74) v zákony zachování dané vlastnosti. Bilanční rovnice konkrétních fyzikálních vlastností kontinua pak lze ze vztahů (73) a (74) odvodit pomocí tab. 2.

Tab. 2: Přehled bilancovaných veličin [9]

bilancovaná veličina A_0	hustota veličina A	specifická veličina A_1	molekulární tok \vec{j}_A	produkce P_A
hmotnost	ρ	1	0	0
hybnost	$\rho \bar{v}$	\bar{v}	$-\vec{P}$	$\rho \vec{E}$
celková energie	$\rho (u + \bar{v}^2 / 2)$	$u + \bar{v}^2 / 2$	$-\vec{P} \cdot \bar{v} + \vec{j}_Q$	$\rho \vec{E} \bar{v}$
vnitřní energie	ρu	u	\vec{j}_Q	$\vec{P} : \text{grad}(\bar{v})$
kinetická energie	$\rho \bar{v}^2 / 2$	$\bar{v}^2 / 2$	$-\vec{P} \cdot \bar{v}$	$\rho \bar{v} \vec{E} - [\vec{P} : \text{grad}(\bar{v})]$
potenciální energie	$\rho \varphi$	φ	0	$-(\rho \bar{v} \vec{E})$
mechanická energie	$\rho (\varphi + \bar{v}^2 / 2)$	$\varphi + \bar{v}^2 / 2$	$-\vec{P} \cdot \bar{v}$	$-\vec{P} : \text{grad}(\bar{v})$
entropie	ρs	s	\vec{j}_s	σ

Na základě rovnice (74) a tab. 2 tak obdržíme lokální bilanci hybnosti:

$$\frac{\partial \rho \bar{v}}{\partial t} + \text{div}(\rho \bar{v} \otimes \bar{v}) - \text{div}(\vec{P}) - \rho \vec{E} = 0 \quad (75)$$

a podobně lokální bilanci hmotnosti. Protože specifická veličina hmotnost $A_1 = 1$ a molekulární tok stejně jako produkce hmotnosti v objemu V je nulová, platí pro bilanci hmotnosti rovnice kontinuity (6). Ovšem pokud budeme uvažovat směs reagujících látek a její libovolnou složku k , platí pro toto tzv. parciální kontinuum

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \text{div}(\rho_k \bar{v}_k) - \sum_{j=1}^r \nu_{kj} \vec{j}_j = 0, \quad (76)$$

kde poslední člen představuje produkci složky k v objemu V vlivem chemické reakce. Sumací přes všechny složky je tento člen díky zákonu zachování hmotnosti roven nule. Rovnici (76) lze také psát ve tvaru

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \text{div}(\rho_k \bar{v}) + \text{div}(\vec{j}_k) - \sum_{j=1}^r \nu_{kj} \vec{j}_j = 0, \quad (77)$$

čímž jsme od sebe odlišili konvektivní $\text{div}(\rho_k \bar{v})$ a molekulární $\text{div}(\vec{j}_k)$ tok hmotnosti. Analogie s rovnicí (73) je teď již zřejmá.

Pro převod mezi Eulerovými a Lagrangeovými souřadnicemi platí následující relace pro skalární vlastnost A

$$\frac{DA}{Dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \vec{v} \cdot \text{grad}(A) \quad (78)$$

a pro vektorovou vlastnost \vec{A}

$$\frac{D\vec{A}}{Dt} = \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \text{grad}(\vec{A}) . \quad (79)$$

Tak podle (79) můžeme pro rychlost \vec{v} psát

$$\frac{D\vec{v}}{Dt} = \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \text{grad}(\vec{v}) . \quad (80)$$

Po vynásobení obou stran rovnice (80) hustotou ρ a spojením s rovnicí kontinuity (6) dostaneme vztah

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = \frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v} \otimes \vec{v}) . \quad (81)$$

Dosazením této rovnice do lokální bilance hybnosti (75) dostaneme vztah pro bilanci přenosu hybnosti v materiálovém pohyblivém objemu (82)

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} \left(= \frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v} \otimes \vec{v}) \right) = \text{div} \vec{P} + \rho \vec{E} , \quad (82)$$

který je totožný s Cauchyho pohybovou rovnicí (1).

Podobně můžeme podle (78) psát

$$\frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \text{grad}(\rho) \quad (83)$$

a po spojení s rovnicí kontinuity (6):

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho \text{div}(\vec{v}) . \quad (84)$$

Pro složku k reagující směsi pak rovnice (78), resp. bilance hybnosti (83) přechází na tvar (85)

$$\frac{D\rho_k}{Dt} = \frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \vec{v} \cdot \text{grad}(\rho_k) . \quad (85)$$

Spojením rovnic (77) a (85) získáme bilanci přenosu hmotnosti v pohyblivém (materiálním) objemu ve tvaru

$$\frac{D\rho_k}{Dt} = -\rho_k \text{div}(\vec{v}) - \text{div}(\vec{j}_k) + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} \vec{j}_j . \quad (86)$$

Rovnice (75) a (86) vyjadřují, že mechanismy přenosu hmotnosti jsou difúze a konvekce. Difúzní (molekulární) přenos je podmíněn přítomností gradientu např. koncentrace, který je hnací silou tohoto děje. Připomeňme ještě, že difúzní tok \vec{j}_k lze v případě jednorozměrné koncentrační difúze vyjádřit 1. Fickovým zákonem (69). Pro nestlačitelnou směs totiž platí jednoduchý převod mezi hmotnostním difúzním tokem \vec{j}_k (složení směsi je vyjádřeno pomocí hmotnostních zlomků) a objemovým difúzním tokem \vec{h}_k (složení směsi je vyjádřeno pomocí molárních koncentrací): $\vec{j}_k = \rho \vec{h}_k$. Na druhé straně konvektivní přenos hmotnosti souvisí s pohybem směsi jako celku, tj. objemovým tokem. Probíhá v rychlostním poli, které je určeno vektorem rychlosti směsi v [9].

Souvislost mezi tokem a přenosem hmotnosti je tedy naprosto zřejmá. Jak ale spolu souvisí C-C kompozity a huminové látky? Předně: huminové látky jsou v současné době chápány jako materiál (blízké) budoucnosti zejména pro zemědělské a environmentální aplikace. Protože se jedná o ryze přírodní materiál, jeho používání nejenže nezatěžuje životní prostředí, ale naopak jsou tak do přírodních systémů dodávány substance jim vlastní. To je důležité např. v půdách, které jsou díky intenzivní zemědělské výrobě přetěžovány a stále více ochuzovány o organický uhlík, který je

v půdách z velké části tvořen právě huminovými látkami. Podobně výhodné je použití C-C kompozitů jako kostních a kloubních náhrad. V tomto případě sice nevracíme do těla přímo materiál jemu vlastní, přesto je organismus v naprosté většině případů schopen uhlíkovou náhradu přijmout. Díky řízené hustotě a pórovitosti lze uhlíkové kompozity připravit tak, aby např. mechanickými vlastnosti odpovídaly zdravému kostnímu či kloubnímu aparátu. Zvláště řízená pórovitost je velmi důležitá pro přijetí náhrady organismem, který je pak schopen náhradu „přijmout za vlastní“ tím, že dochází k prorůstání tkáně kompozitem. Nedochozí tedy k tzv. zapouzdření náhrady, jako je tomu velmi často u jiných materiálů, a tudíž lze C-C kompozity používat bez nutnosti re-operace [62].

Další podobností jsou transportní procesy. Např. difúze spojená s chemickou reakcí probíhá při komplexaci přírodních huminových látek stejně jako při karbonizaci C-C kompozitů. Při srovnání těchto dvou příkladů přece jenom najdeme rozdíl v tom, že při karbonizaci jde o spíše o produktů rozkladu prekursoru matrice, zatímco v huminových látkách difundují kovové ionty k vazebným místům, aby vytvořily stabilní komplexy. Ovšem může jít i o opačný případ, kdy huminový gel je „nasyčen“ prvky pro výživu rostlin, které pak postupně uvolňuje, a tak zásobuje kořenový systém mnohem rovnoměrněji a po mnohem delší čas než klasická hnojiva. Také při LIP procesu je transport spojen s chemickou reakcí. Konkrétně se jedná o polykondenzaci pryskyřice použité jako prekursor matrice, kdy za určitých podmínek (teplota, tlak, koncentrace...) může docházet k vytvrzování již během vlastní impregnace. Protože však tento jev nepříznivě ovlivňuje tokové vlastnosti prekursoru, je nežádoucí a řízením impregnačních podmínek se jej snažíme maximálně potlačit. Rychlost reakce musí být dostatečně pomalá ve srovnání s rychlostí toku, aby neznemožnila zaplnění porézní struktury kompozitního prekursoru. U C-C kompozitů se tak kinetika řekněme molekulární zajímavě kombinuje s kinetikou makroskopickou. Naproti tomu v huminových gelech je chemická reakce žádoucí jak pro zachytávání toxických kovů ze životního prostředí, tak při postupném uvolňování výživových prvků do půdy.

Mluvíme-li ve stejné práci o půdě, resp. huminových látkách a C-C kompozitech, neměli bychom zapomenout, že půda je vlastně také takový kompozit. Podobnost je minimálně v jisté heterogenitě a vyvinuté struktuře pórů. Samočisticí schopnost půdy je založena na synergickém účinku její anorganické a organické složky. Půda (na rozdíl od vody nebo vzduchu) má schopnost částečně regulovat znečištění interakcemi některých svých složek s polutanty a omezit tak jejich mobilitu. Některé znečišťující látky jsou schopné vytvářet více či méně stálé vazby s organickými i anorganickými půdními složkami, čímž se snižuje množství polutantů přecházejících do podzemních vod a následně přijímaných rostlinami. Obě půdní složky se vzájemně doplňují a znásobují své schopnosti. Této unikátní vlastnosti půdy jsme využili při přípravě tzv. organo-minerálního komplexu (OMK) [63–64]. Adsorpcí lignitických HK na kaolín a zeolit jsme připravili OMK s různým obsahem HK a testovali jeho sorpční schopnosti pro Cu^{2+} , Cd^{2+} a PCB. Ve všech případech se synergický účinek OMK potvrdil pouze u OMK připravený z minerálu zeolitu [64]. Na základě dosavadních výsledků tak byla optimalizována příprava OMK (HK-zeolit), jehož vlastnosti jsou dále podrobně studovány. Již první výsledky získané pro OMK připravený optimalizovaným postupem naznačují, že se jedná o materiál účinně využitelný při remediaci půd „in situ“ [63–64].

3. ZÁVĚR

Vraťme se znovu k předchozím částem této práce. Již v úvodním citátu bylo zmíněno slovo „kinetika“. Jak tento pojem spojuje či rozděluje vybrané dva typy zdánlivě naprosto odlišných

materiálů? Jak se projevuje v jejich struktuře a vlastnostech? Jak ovlivňuje funkci těchto materiálů?

Ukázali jsme si, že pro popis dějů probíhajících při přípravě těchto materiálů nebo jejich interakci s okolím lze využít univerzální matematický aparát vycházející z obecných bilančních rovnic (73) a (74). Máme tedy dva materiály, jejichž chování jsme charakterizovali na stejném matematickém základě. Ale jejich funkce a podstata aplikací se liší. Všechny děje popisované u C-C kompozitů se týkaly jejich přípravy, ať už to byla vlastní výroba kompozitu či dodatečné technologické zásahy pro zlepšení finálních vlastností. Všechny tyto operace a děje s nimi spojené tak směřují k hotovému (jistým způsobem statickému) výrobku. Vyroběný kompozit má fungovat takový, jaký je. Nemá se při aplikaci měnit, jen vydržet zátěž, odolávat korozi... Nesmí degradovat ani strukturně, ani svými vlastnostmi. Všechny popsání děje by se měly týkat jen historie materiálu jako jeho vlastního zrodu.

Na druhé straně přírodní huminové látky jsou systémem dynamickým. V půdě se účastní celé řady dějů nezbytných k výživě rostlin. Jsou zdrojem organického uhlíku i transportním médiem pro nutriční prvky, kterými jsou schopny postupně zásobovat kořenový systém. Ve „zdravé“ půdě jsou huminové látky neustále spotřebovávány pro stavbu rostlin a zároveň doplňovány paralelně probíhající humifikací odumřelých rostlinných zbytků. Jejich posláním je fungovat v přírodě právě tímto dynamickým způsobem a být tak přímo součástí života na zemi. Probrané děje se tak týkaly přímo funkčních vlastností tohoto materiálu.

Podstata vlastností obou vybraných materiálů je tedy stejná. Je založená na transportních dějích spojených s chemickými reakcemi. Pro popis dějů u obou materiálů je využit ten samý systém matematických rovnic. Odlišnost je v jejich projevech, v samotném fungování na daném místě. U C-C kompozitů zmíněné děje určují především fyzikální a mechanické vlastnosti, jakousi „neživou“ funkčnost materiálu. Všechny popisované a rovnicemi vystižené změny struktury a vlastností se týkají jeho přípravy pro použití v již zmíněné statické formě. Jde o historii materiálu, který se má ve svých aplikacích chovat jako neměnný, tj. „neživý“. U huminových látek je naopak vyžadována dynamičnost, schopnost neustále reagovat na podněty okolí. Popisované děje se tak týkají fungování tohoto materiálu v „přítomném čase“, jehož podstatou jsou aktuální chemické a fyzikálně-chemické vlastnosti a reakce na podněty z okolí. Projevují se jako jeho současnost v koloběhu života např. v půdě.

Oba vybrané materiály jsou reaktivními systémy, ale u C-C kompozitů reakce proběhly v jejich materiálové historii, kdežto huminové kyseliny reagují právě teď a neustále.

C-C kompozity tak představují souhrn transportních a reakčních dějů v jejich aktuálním stavu a vlastnostech. Kompozitní materiál je tak jakýmsi integrálem historie, součtem výsledků reakčních a transportních dějů:

$$\int_0^{t_{C-C}} \dots dt ,$$

kde t_{C-C} představuje čas, kdy je C-C kompozit vyroben a všechny jeho vlastnosti jsou hotové a tedy neměnné. Časový interval $t \in \langle 0; t_{C-C} \rangle$ je tak historií materiálu, ve které jsou formovány vlastnosti a struktura kompozitu pro jeho pozdější použití v již zmíněné statické formě. Z hlediska LIP procesu se jako nejdůležitější jeví množství a kvalita dodané matrice. Celkový objem dodané matrice je pro případ válcových pórů a platnosti Newtonova zákona (21) dán rovnicí (49). Tato rovnice je vlastně spojením materiálové bilance prekursoru během LIP procesu a Poisseuilleova zákona (27). Z objemového průtoku a doby impregnace lze vypočítat celkový objem kapalného prekursoru v pórech, který pomocí bilance hmotnosti a objemu prekursoru přepočteme na objem dodané matrice. Kvalita dodané matrice (hlavně hustota pevné fáze a obsah uzavřených pórů, které

již nemohou být dodatečně zaplněny) je stejně jako její množství dána tokovými vlastnostmi prekursoru [4], které aktivně působí v historii a projevují se v současnosti jako užité vlastnosti výsledného materiálu.

Na začátku tedy stojí bilance hybnosti jako vektorové veličiny (75), kterou jsme odvodili pomocí obecné rovnice (74) a tab. 2. Jejím převodem na materiálovou (Lagergrenovu) derivaci a spojením s rovnicí kontinuity (6) získáme Cauchyho pohybovou rovnici (1). Uvažujeme-li pouze laminární proudění a newtonské chování prekursoru (13), odvodíme z pohybové rovnice (1), Navier-Stokesovu rovnici (7), která pro proudění v gravitačním poli přechází na vztah (14), resp. (15). V případě ustáleného proudění kapaliny trubkou odvodíme z rovnice (15) vztah pro rychlostní profil (25), jehož integrací získáme zmíněný Poisseuilleův zákon (27). Z tohoto zákona lze určit objem kapalného prekursoru nateklého do pórů kompozitu během impregnace... Zajímá nás tedy konečný integrovaný vztah (27), z něhož dokážeme vypočítat množství dodané matrice (49) a pomocí bilance hmotnosti a objemu prekursoru během LIP procesu [4] i odhadnout její pórovitost. Podobným způsobem lze postupovat i v případě štěrbinových pórů, pak dostaneme konečný integrovaný vztah (30), ze kterého lze opět určit objem prekursoru v pórech a přepočítat na objem dodané matrice podle rovnice (49). Pokud prekursor nelze považovat za newtonskou kapalinu (např. při změně impregnačních podmínek) a platí konstitutivní rovnice (32), získáme pro válcové póry vztah pro výpočet objemového průtoku (40) a dál postupujeme jako v předcházejícím případě... Výsledkem je vždy konečný integrovaný vztah pro výpočet objemového průtoku, pomocí kterého dokážeme vypočítat množství dodané matrice pro různé tvary pórů a různé typy prekursorů. Vlastní reologické chování prekursoru se ale projevuje v historii materiálu, která předurčuje jeho konečné užité vlastnosti, např. jako rovnice (25), (29) a (41) pro výpočet rychlostních profilů během impregnace. Při použití hotových C-C kompozitů nás už jen zajímá, jestli má vlastnosti vhodné pro tu určitou aplikaci (např. pórovitost) a ne jakým způsobem jsme této vlastnosti dosáhli (rychlost a účinnost impregnace daná reologickým chováním prekursoru a impregnačními podmínkami).

Naopak u huminových kyselin nás zajímají jejich aktuální reakce a odezvy teď v tomto čase jejich fungování. Dynamika jejich projevů tak může být chápána jako aktuální časová derivace vyjadřující např. rychlost jejich reakce s kovovými ionty nebo difúze těchto iontů v huminových částicích či gelech. Jejich funkce je tedy spíše otázkou diferenciálních tvarů základních bilančních rovnic (73) a (74), které pomocí tab. 2, konstitutivních rovnic a počátečních a okrajových podmínek převedeme na popis konkrétního transportního děje:

$$\frac{d}{dt} \dots \dots \dots ,$$

případně jejich integrály pro relativně krátké časové úseky. Tyto konkrétní děje jsou součástí fungování huminových kyselin v jejich každodenním životě, např. v půdě. V běžných přírodních podmínkách jde především o chemické interakce s okolím, ať už rozpuštěných huminových kyselin nebo na povrchu pevných huminových částic, fyzikální adsorpce na těchto částicích a transport prostřednictvím konvekce nebo difúze.

Z obecné bilanční rovnice pro skalární vlastnost A (73) jsme pomocí tab. 2 odvodili bilanci složky k směsi reagujících látek ve tvarech vyjádřených rovnicemi (77) pro Eulerovy nebo (86) pro Lagergrenovy souřadnice. Protože konvektivnímu toku jsme se podrobněji věnovali u C-C kompozitů, zaměříme se na „nepromíchávané“ reakční směsi, kde probíhají jen chemické reakce a přítomné složky jsou transportovány pouze difúzí. Takovým systémem je např. huminový gel. Časová změna koncentrace sledované složky (v našem případě kovového iontu) tak může být způsobena pouze chemickou reakcí nebo difúzním tokem, který lze pro jednosměrnou difúzi a koncentračně nezávislý difúzní koeficient vyjádřit pomocí 1. Fickova zákona (69). Pro jednosměrnou

nestacionární difúzi v nereaktivním systému bez konvekce pak bilanční rovnice (77) postupnými úpravami přejde až na 2. Fickův zákon (70). Protože huminové kyseliny jsou reaktivní systémy, je nutno vedle „prosté“ difúze uvažovat také chemické reakce, kterými jsou kovové ionty zabudovávány do struktury huminových kyselin za vzniku více či méně stabilních komplexů. Kinetika komplexace huminových kyselin s ionty přechodných kovů je podrobně popsána [30–32] a [49]. Spojením difúze s chemickou reakcí v huminových gelech se zabývají konkrétněji [50–51] a [54–55]. Ve všech případech se ale na rozdíl od C-C kompozitů jedná o fungování huminových kyselin v aktuálním čase a místě jejich aplikace, ať už se jedná o půdní huminové kyseliny využívající popsané děje při výživě rostlin nebo přirozené regeneraci půd vázáním toxických polutantů nebo o huminové kyseliny izolované z lignitu a „uměle nasazené“ do přírody, kde částečně přebírají funkci svých půdních protějšků, jejichž obsah v přírodě díky intenzivní zemědělské výrobě neustále klesá. Zajímá nás tedy aktuální působení teď a tady, konkrétně např. časový vývoj koncentračního profilu v huminovém gelu [55]. Zatímco u C-C kompozitů nás zajímal finální výrobek se svými užitnými vlastnostmi a rychlostní profily prekursoru v pórech při impregnaci patřily do historie tohoto materiálu, která tyto vlastnosti formovala jako v přítomném čase při jejich aplikacích neměnné.

Na závěr bych měla ještě poznamenat, že toto časové rozdělení obou vybraných materiálů je relativní. I huminové kyseliny dynamicky působící v přírodě v naší lidské přítomnosti mají svou minulost, ve které se formovala jejich struktura a vlastnosti, díky kterým jsou schopné takto aktivně pracovat. Význam těchto procesů, např. při vzniku lignitu a huminových kyselin v něm obsažených, stojí v tomto případě z hlediska lidského pohledu v pozadí podobně jako procesy probíhající při výrobě C-C kompozitů. Časové intervaly obou těchto historií jsou však nesrovnatelné. Nacházíme tak stejné obecné zákonitosti v konkrétních dvou popsaných materiálech i odlišnost fungování v jednotném koloběhu života na zemi.

4. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Balík K., Glogar P., Hájek M.: *Ceramics-Silikáty* 36, 163 (1992).
- [2] Fitzer E.: *Carbon* 25, 163 (1987).
- [3] Balík K., Gregor J., Černý M., Klučáková M., v knize: *Carbon and Carbonaceous Composite Materials: Structure-Properties Relationships* (Palmer K. R., Marx D. T., Wright, M. A., ed.), kap. 33. World Scientific, Singapore 1996.
- [4] Klučáková M.: *Compos. Sci. Technol.* 64, 1041 (2004).
- [5] Hüttner W.: *Z. f. Werkstofftechnik* 16, 430 (1985).
- [6] Klučáková M.: *Ceramics-Silikáty* 40, 77 (1996).
- [7] Fitzer E.: *Carbon Fibres and Their Composites*. Springer-Verlag, Berlin 1985.
- [8] Savage G.: *Carbon-Carbon Composites*. Chapman and Hall, London 1993.
- [9] Havrda J.: *Silikátové inženýrství I*. SNTL, Praha 1987.
- [10] Bennet C. O., Myers J. E.: *Momentum, Heat and Mass Transfer*. Mc. Graw-Hill, Inc., New York 1974.
- [11] Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N.: *Přenosové jevy*. Academia, Praha 1968.
- [12] Seidel H., Neužil L., Fořt I., Vlček J.: *Úvod do proudění tekutin a sdílení tepla*. Academia, Praha 1975.
- [13] Skelland A. H. P.: *Non-newtonian Flow and Heat Transfer*. John Wiley, Inc., New York 1967.
- [14] Knudsen J. G., Katz D. L.: *Fluid Dynamics and Heat Transfer*. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (Toronto, London) 1958.
- [15] Moore W. J.: *Fyzikální chemie*. SNTL, Praha 1984.
- [16] Atkins P. W.: *Physical Chemistry*, 5th edition. Oxford University Press, Oxford 1995.
- [17] Barnes H. A., Hutton J. F., Walters K.: *An Introduction to Rheology*. Elsevier, Amsterdam 1989.
- [18] Macosko Ch.W.: *Rheology: Principles, Measurements and Applications*. VCH Publishers, Inc., New York. 1994.
- [19] Klučáková M.: *Mater. Lett.* – in review
- [20] Klučáková M.: *Acta Mater.* – in review
- [21] Weishauptová Z., Balík K., Medek J.: *Carbon and Carbonaceous Composite Materials: Structure-Properties Relationships* (Palmer K. R., Marx D. T., Wright, M. A., ed.), kap. 32. World Scientific, Singapore 1996.
- [22] Bareš R.: *Kompozitní materiály*. SNTL, Praha 1988.
- [23] Schnitzer, M., Khan, S. U.: *Humic Substances in the Environment*, 1st ed. Marcel Dekker, Inc., New York 1972.
- [24] Stevenson, F. J.: *Humus Chemistry. Genesis, Composition and Reactions*, 1st ed. J. Wiley, New York 1982.
- [25] Klučáková M.: *International Scientific Conference Humic Substances in Ecosystems 5, Duszyniki Zdroj, 25–29 Aug. 2003* (Gonet S. S., Zaujec A., Debska B., ed.), str. 39
- [26] Klučáková M., Pekař M.: *Proc. 8th International Conference on Environment and Mineral Processing, Part I, Ostrava, 24–26 June 2004* (Fečko P., ed.), str. 273
- [27] Makovnicková J., Barančíková G., Madaras M., Klučáková M., Pekař M.: *Naše pole* – accepted
- [28] Klučáková M., Pekař M.: *Proc. 20th Anniversary Conference IHSS, Boston, 21–26 July 2002* (Ghabbour E. A., Davies G., ed.), str. 104
- [29] Klučáková M., Pekař M.: *Colloid. Surface. A* 252, 157 (2005).
- [30] Klučáková M., Kaláb M., Pekař M., Lapčík L.: *J. Polym. Mater.* 19, 287 (2002).

- [31] Klučáková M., Omelka L.: Chem. Pap. – Chem. zvesti 58, 170 (2004).
- [32] Klučáková M. Chem. listy 97, 687 (2003).
- [33] Tockstein A.: *Vyšetřování a řešení kinetických schémat homogenních reakcí*. Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, Pardubice 1992.
- [34] Stevenson F. J., Fitch A.: SSSA Special Publication 17, 29 (1986).
- [35] Martyniuk H., Wieckowska J.: Fuel Process. Technol. 84, 23 (2003).
- [36] Seki H., Suzuki A.: J. Colloid Inter. Sci. 171, 490 (1995).
- [37] Klučáková M.: *Humic Substances and Soil and Water Environment, São Pedro, 25–30 July 2004*, Proc. XII International Meeting of IHSS (Martin-Neto L., Milori D. M. B. P., da Silva W. T. L., ed.), str. 377
- [38] Jin X., Bailey G. W., Yu Y. S., Lynch A. T.: Soil Sci. 161, 509 (1996).
- [39] Vinod V. P., Varghese S., Anirudhan T. S.: Indian J. Chem. Techn. 10, 201 (2003).
- [40] Marinsky J. A., Gupta S., Schindler P.: J. Colloid Inter. Sci. 89, 401 (1982).
- [41] Lindstrom F. T., Haque R., Coshov W. R.: J. Phys. Chem. 74, 495 (1970).
- [42] Manju G. N., Raji C., Anirudhan T. S.: Water Res. 32, 3062 (1998).
- [43] Wasay S. A., Haron M. J., Uchiumi A., Tokunaga S.: Water Res. 30, 1143 (1996).
- [44] Valenzuela-Calahorro C., Cuerda-Correa E., Navarrete-Guijosa A., Gonzalez-Pradas E.: J. Colloid Inter. Sci. 248, 33 (2002).
- [45] Swearingen L. E., Dickinson B. N.: J. Phys. Chem. 36, 534 (1932).
- [46] Alvarez-Puebla R. A., Valenzuela-Calahorro C., Garrido J. J.: J. Colloid Inter. Sci. 270, 47 (2004).
- [47] Alvarez-Puebla R. A., Valenzuela-Calahorro C., Garrido J. J.: Langmuir 20, 3657 (2004).
- [48] Peterson C., Kwei T. K.: J. Phys. Chem. 65, 1330 (1961).
- [49] Klučáková M., Pekař M.: J. Polym. Mater. 20, 145 (2003).
- [50] Klučáková M., Pekař M.: *Humic Substances Seminar VII, Boston, 17–19 March 2004* (Ghabbour E. A., Davies G., ed.), str. 49
- [51] Klučáková M., Pekař M., v knize: *Humic Substances: Molecular Details and Applications in Land and Water Conservation* (Ghabbour E. A., Davies G., ed.). Taylor & Francis, New York 2005 – in press
- [52] Žbánková P., Klučáková M.: *Proc. 8th International Conference on Environment and Mineral Processing, Part I, Ostrava, 24–26 June 2004* (Fečko P., ed.), str. 263
- [53] Hlaváč J.: *Základy technologie silikátů*. SNTL, Praha 1988.
- [54] Klučáková M., Pekař M.: J. Polym. Mater. 20, 155 (2003).
- [55] Klučáková M., Pekař M., v knize: *Humic Substances: Nature's Most Versatile Materials* (Ghabbour E. A., Davies G., ed.), kap. 18. Francis & Taylor, New York 2004.
- [56] Burian M., Klučáková M., Pekař M.: Humic Substances in the Environment 3, 9 (2004).
- [57] Burian M., Klučáková M., Pekař M.: Chem. listy 97, 685 (2003).
- [58] Klučáková M.: CHEMagazín 14, 8 (2004).
- [59] Lide D. R.: *Handbook of Chemistry and Physics*, 76th ed. CRC Press, Inc., New York 1995.
- [60] Crank J. *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford 1956.
- [61] Martyniuk H., Wieckowska J. Fuel Process. Technol. 84, 23 (2003).
- [62] Balík K., Weisshauptová Z., Glogar P., Klučáková M.: *CARBON'96 European Carbon Conference, Newcastle upon Tyne, 7–12 July 1996*, Extended Abstracts, Vol. 2, (Patrick J. W., ed.), str. 584
- [63] Pekař M., Klučáková M., Barančíková G., Madaras M., Makovníková J.: *Humic Substances and Soil and Water Environment, São Pedro, 25–30 July 2004*, Proc. XII

International Meeting of IHSS (Martin-Neto L., Milori D. M. B. P., da Silva W. T. L., ed.), str. 530

- [64] Barančíková G., Madaras M., Makovníková J., Klučáková M., Pekař M., Dercová K.: Tretie pôdoznalecké dni v SR. *Mojmírovce pri Nitre, 22.–24.června 2004*, Sborník referátů z vědecké konference – in press

ABSTRACT

This work deals with reaction and transport processes in two various reactive systems: carbon-carbon composites and humic acids. Carbon-carbon composites are progressive synthetic materials for special applications. Humic acids are nature substances, which occur in soils, coals, peat and water sediments. Although these two systems are really different, the processes in their preparation or function can be characterized generally as a chemical reaction coupled with transport phenomena.

In first part the liquid impregnation of carbon-carbon composites is studied in detail. The most important process in liquid impregnation is momentum transfer. Its velocity and efficiency is dependent on precursor and composite properties and impregnation conditions. This process is very sensitive to concentration and temperature. Viscosity of heated precursor is generally low but high temperature causes its cross-linking and viscosity can increase. Low concentrated precursor flows well but the amount of added matrix after following re-curing and re-carbonization is not sufficient. To decrease precursor cross-linking rate during infiltration and fill effectively composite porous structure the optimal impregnation conditions are proposed on the basis of viscosity measurement. The influence of impregnation conditions on rheological behavior of polymer precursor and impregnation efficiency is discussed. Porous structure of carbon-carbon composite is analyzed by means of optical microscopy. Pores, voids and cracks are divided into three groups according their size and shape and described using simple models.

Humic acids and their interactions with metal ions are studied in three various colloidal systems: suspensions, sols and gels. Diffusion is main transport process in mixing systems. In contrast to polymer precursor high chemical affinity is one of the most important properties of humic acids. They play the significant role in natural systems where they can immobilize toxic heavy metals. New model which includes production of hydrogen ions from carboxylic and phenolic groups is derived for mathematical description of adsorption of metal ions on solid humic acids. Probable mechanism of interactions of metal ions with humic sols is proposed and discussed. Humic gel is used as model system for study of diffusion because it can be prepared with defined size and shape. This fact is very important for choice of initial and boundary conditions and mathematical description of whole process.

Final part of habilitation thesis takes heed of similarities between both studied systems. Transport processes in both systems can be described using similar mathematical equations. But requirements for their applications are different. While polymer precursor infiltrates in composite porous structure and then it converts to carbon matrix during composite preparation, the final product should be inert in its applications. All these processes proceed in material history. On the other hand humic acids can function in nature because of their unique chemical structure, conformation variability and chemical reactivity. But also humic acids have their own history which they were formed during...