

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2018

Miroslav Horváth

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Vliv přítomnosti sloučenin manganu na proces bělení sulfátové buničiny

Miroslav Horváth

Diplomová práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Miroslav Horváth**
Osobní číslo: **C16490**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie papíru a celulózových materiálů**
Název tématu: **Vliv přítomnosti sloučenin manganu na proces bělení sulfátové buničiny**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Prostudujte dostupné informace o jednotlivých chemických prvcích ovlivňující proces bělení v kyslíkovém a peroxidovém stupni.
2. Proveďte experimentální práce zaměřené na kyslíkový a peroxidový bělicí stupeň.
3. Sledujte vliv přídavku manganatých sloučenin na vlastnosti buničiny po bělicím procesu.
5. Získané výsledky a poznatky vyhodnoťte a zpracujte do diplomové práce.
6. Diplomovou práci vypracujte v souladu se směrnicí Univerzity Pardubice č.9/2012.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:


Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jan Gojný, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání diplomové práce: **23. února 2018**
Termín odevzdání diplomové práce: **25. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 23. února 2018

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 10. 5. 2018

Miroslav Horváth

Poděkování:

Na tomto místě bych chtěl poděkovat především Ing. Janu Gojnému, Ph.D., za vedení při provádění experimentů, cenné rady a trpělivost při psaní diplomové práce.

Dále bych chtěl poděkovat Ing. Břetislavu Češkovi, Csc., za pomoc při vyhodnocování experimentů, poskytnuté studijní materiály a konzultace a také paní Květoslavě Mátlové za pomoc při rutinních laboratorních analýzách.

V neposlední řadě mé poděkování patří mým rodičům a manželce za podporu nejen při psaní diplomové práce, ale i během celého studia, jelikož bez jejich pomoci bych se studiu nemohl věnovat.

ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá účinkem peroxidu vodíku a kyslíku na bělení sulfátové buničiny a vlivem přídavku iontů manganu na tento proces. Jsou studovány především pevnost v tahu při nulovém upnutí a ISO bělost v závislosti na podmínkách bělení. Bělicí stupně jsou pak prováděny při různých teplotách a dávkách peroxidu vodíku.

KLÍČOVÁ SLOVA

Sulfátová buničina, bělení peroxidové, Fentonova reakce, sloučeniny manganu.

TITLE

The effect of manganese compounds on kraft pulp bleaching process

ANNOTATION

The Master thesis deals with the effect of hydrogen peroxide and oxygen to kraft pulp bleaching and the influence of addition of manganese ions into the process. In particular, zero-span tensile strength and ISO whiteness are explored in relation with bleaching conditions. The bleaching stages are carried out under different temperature and batch of hydrogen peroxide.

KEYWORDS

Kraft pulp, Fenton's reaction, peroxide bleaching, manganese compounds.

OBSAH

Obsah	7
Seznam ilustrací, tabulek a grafů	9
Seznam symbolů a zkratk	11
Úvod.....	13
1. Teoretická část.....	14
1.1. Peroxid vodíku	15
1.2. Fentonova reakce	15
1.3. Mechanismus Fentonovy reakce	16
1.3.1. Faktory ovlivňující průběh Fentonovy reakce	17
1.4. Haberova-Weissova reakce	18
1.5. Vliv přechodných kovů na bělení sulfátové buničiny	18
1.6. Reakční pH při bělení.....	19
1.7. Konvenční bělení s použitím H ₂ O ₂	19
1.8. Shrnutí literární rešerše	20
1.8.1. Úloha Fentonovy reakce v bělení buničiny	20
2. Experimentální část	21
2.1. Reakční nádoba	21
2.2. Vlastnosti vstupující buničiny	21
2.3. Požadované parametry bělicího cyklu	22
2.4. Obecný pracovní postup provedení bělicího stupně	23
2.5. Analýza výluhu po bělení.....	24
2.5.1. Stanovení koncentrace peroxidu vodíku ve filtrátu	25
2.6. Obecný pracovní postup provedení chelatačního kroku	26
2.7. Výběr optimálních bělicích podmínek	27
2.8. Přehled a charakteristika provedených experimentů.....	27
2.8.1. Vliv vedlejších podmínek na bělení.....	27
2.8.1.1. Základní reakce v autoklávu bez buničiny	27
2.8.1.2. Vliv vody na pH – čistá Fentonova reakce	28
2.8.1.3. Vliv kyslíku na bělicí cyklus.....	28
2.8.1.4. Vliv ultrazvuku na bělicí cyklus	28
2.8.1.5. Saturace vody pro bělicí cyklus kyslíkem.....	29

2.8.2.	Vliv přídavku NaOH na vlastnosti buničiny.....	30
2.8.3.	Změna vlastností buničiny v závislosti na teplotě	31
2.8.4.	Změna vlastností buničiny v závislosti na množství H ₂ O ₂	31
2.8.5.	Vliv přídavku manganatých iontů.....	31
2.8.6.	Vliv chelatačního činidla	31
2.8.7.	Vliv přídavku vodního skla.....	32
2.9.	Sledované vlastnosti vybělené buničiny	32
2.9.1.	Příprava aršíků	33
2.9.2.	Stanovení čísla kappa.....	33
2.9.3.	Pevnosti v tahu při nulovém upnutí	35
2.9.4.	ISO bělost	35
3.	Výsledky měření a diskuze.....	37
3.1.	Dodaná energie.....	37
3.2.	Zanáška peroxidu vodíku pro bělení	38
3.1.	Vliv teploty na bělení	40
3.2.	Přídavek NaOH a vliv pH na reakci.....	43
3.3.	Várka bez buničiny	44
3.4.	Vliv vody na pH – čistá Fentonova reakce	45
3.5.	Vliv kyslíku na bělicí cyklus.....	45
3.6.	Vliv saturace vody kyslíkem	46
3.7.	Vliv ultrazvuku.....	47
3.8.	Optimální bělicí podmínky	48
3.9.	Vliv přídavku manganatých iontů.....	49
3.10.	Vliv chelatačního činidla.....	50
3.10.1.	Chelatační krok před bělením	51
3.10.2.	Zanáška chelatačního činidla do bělicího cyklu.....	53
3.11.	Vliv přídavku vodního skla	54
3.12.	Zhodnocení výsledků.....	56
4.	Závěr.....	59
5.	Použitá literatura.....	60
6.	Přílohy	62

SEZNAM ILUSTRACÍ, TABULEK A GRAFŮ

Graf 1: Příklad závislosti teploty na čase u bělení č. 12	38
Graf 2: Závislost ISO bělosti a pevnosti na zanášce H ₂ O ₂ při teplotách 85 a 95 °C	40
Graf 3: Závislost ISO bělosti a pevnosti na teplotě při zanášce 6 kg H ₂ O ₂ /t asb.	41
Graf 4: Závislost ISO bělosti a pevnosti na teplotě při dávce 12 kg H ₂ O ₂ /t asb.	42
Graf 5: Závislost ISO bělosti a pevnosti na teplotě při zanášce 6 a 12 kg H ₂ O ₂ /t asb.....	43
Graf 6: Závislost ISO bělosti a pevnosti na nasycení reakční vody kyslíkem.....	47
Graf 7: Závislost ISO bělosti a pevnosti na vlivu ultrazvuku.....	48
Graf 8: Závislost ISO bělosti a pevnosti na přidavku manganatých iontů	50
Graf 9: Závislost ISO bělosti a pevnosti na množství a způsobu přidavku EDTA	52
Graf 10: Závislost ISO bělosti a pevnosti na způsobu přidání chelatačního činidla	54
Graf 11: Závislost ISO bělosti a pevnosti na přidavku EDTA a vodního skla.....	56
Obrázek 1: Schéma poloprovodního autoklávu (20)	22
Rovnice 1: Základní Fentonova reakce	15
Rovnice 2: Obecný katalytický účinek přechodného kovu na rozklad H ₂ O ₂	15
Rovnice 3: Fenton-like reakce tvorby hydroperoxylového radikálu	16
Rovnice 4: Redukce železitých iontů na železnaté	16
Rovnice 5: Příklady rozkladu polutantů hydroxylovými radikály a jiné radikálové reakce	16
Rovnice 6: Reakce hydroxylových radikálů	17
Rovnice 7: Vznik superoxidu a jedna z jeho následných možných reakcí	18
Rovnice 8: Oxidace jodidu peroxidem vodíku v kyselém prostředí.....	25
Rovnice 9: Redukce jódu thiosíranem	25
Rovnice 10: Výpočet hmotnostní koncentrace peroxidu vodíku ve filtrátu	25
Rovnice 11: Výpočet faktoru thiosíranu	26
Rovnice 12: Reakce při jodometrické titraci	30
Rovnice 13: Výpočet koncentrace kyslíku v roztoku	30
Rovnice 14: Výpočet čísla kappa.....	34
Rovnice 15: Výpočet spotřeby manganistanu na oxidaci ligninu.....	34
Rovnice 16: Výpočet pevnosti v tahu při nulovém upnutí	35
Tabulka 1: Vlastnosti buničiny a výluhu v závislosti na zanášce H ₂ O ₂	39
Tabulka 2: Vlastnosti buničiny a výluhu v závislosti na teplotě a zanášce H ₂ O ₂	43
Tabulka 3: Vlastnosti buničiny a výluhu v závislosti na množství přidaného NaOH	44
Tabulka 4: Závislost pH na použitém typu vody	45

Tabulka 5: Vlastnosti buničiny a výluhu v závislosti na přítomnosti kyslíku	45
Tabulka 6: Vlastnosti buničiny a výluhu v závislosti na množství kyslíku ve vodě	47
Tabulka 7: Vlastnosti buničiny a výluhu v závislosti na použití ultrazvuku	48
Tabulka 8: Vlastnosti buničiny a výluhu v závislosti na přídavku manganaté soli	49
Tabulka 9: Tabulka obsahu manganatých iontů v buničinách po chelatačním stupni.....	52
Tabulka 10: Vlastnosti buničiny a výluhu v závislosti na mn. EDTA v chelatačním stupni ...	52
Tabulka 11: Vlastnosti buničiny a výluhu v závislosti na použití chelatačního stupně a vodního skla.....	55

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

a – objem spotřebovaného odměrného roztoku thiosíranu při stanovování jeho faktoru [ml]

a – spotřeba 0,1M KMnO_4 na oxidaci ligninu při stanovení kappa čísla [ml]

b – šířka zkušebního proužku [mm]

b – spotřeba 0,2M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ při slepém pokusu [ml]

c – spotřeba 0,2M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ při stanovení kappa čísla [ml]

c_m – hmotnostní koncentrace [g/dm^3]

c_{tt} – molární koncentrace titračního činidla ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) [mol/dm^3]

d – korekční faktor z tabulky

F_{\max} – maximální síla při přetrhu [N]

f – faktor titračního činidla ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

M_{pv} – molární hmotnost peroxidu vodíku [g/mol]

m – navážka absolutně suché buničiny [g]

m_{pv} – hmotnost peroxidu vodíku v roztoku [g]

m_s – plošná hmotnost aršíku buničiny [g/m^2]

n – normalita thiosíranu

t – tloušťka aršíku nebo zkušebního proužku [mm]

V_{tt} – spotřeba titračního činidla [dm^3]

V_{vz} – objem vzorku k titraci [dm^3]

Řecká písmena:

κ – číslo kappa

σ_t – pevnost v tahu [MPa]

Zkratky:

a. s. – absolutně suchý, nebo absolutní sušina

asb. – absolutně suchá buničina

AAS – atomová absorpční spektrometrie

CEDED, CHDED, OC/DED – označení sekvencí bělení

č. – číslo

DTPA – kyselina diethylentriaminpentaoctová

EDTA – kyselina ethylendiamintetraoctová (chelaton II)

FS – pevnost vláken (fibre strength)

konc. – koncentrovaný

mn. – množství

PID – spojitý regulátor dané veličiny, složený z proporcionální, integrační a derivační části

TMP – termomechanická vláknina (thermomechanical pulp)

ÚVOD

Snaha o zefektivnění procesů v bělárnách buničiny s důrazem na hospodárnost provozu a používání bělicích chemikálií vede k neustálému výzkumu a vývoji v této oblasti.

Cílem této diplomové práce je zjištění vlivu iontů manganu obsažených v buničině na proces bělení kyslíkem v přítomnosti peroxidu vodíku a alkalického prostředí za poloprovozních podmínek. Tento proces probíhá průmyslově jako tzv. OP stupeň.

Diplomová práce je členěna na 4 kapitoly: na část teoretickou a část experimentální, které jsou následovány kapitolou výsledky měření a diskuze, poslední kapitolou je závěr práce.

První kapitola je zaměřena na literární rešerši, kde jsou z dostupné literatury popsány podmínky bělení různých typů buničiny s použitím kyslíku a peroxidu vodíku a dále vliv iontů přechodných kovů na proces bělení – se zaměřením na ionty manganu a také železa, kteréžto bylo klíčové pro pochopení a popsání základní reakce, tzv. Fentonovy reakce, která objasňuje chemismus a účinnost probíhajících dějů využívaných, mimo jiné, při bělení buničin.

Ve druhé kapitole jsou popsány experimentální podmínky a používaná poloprovozní aparatura pro bělicí cykly. Jsou zde zmíněny obecné postupy prováděných experimentů bělení buničiny s důrazem na všechny proměnné podmínky a dávkování jednotlivých chemikálií.

Ve třetí kapitole jsou podrobně rozepsány výsledky jednotlivých bělicích stupňů, jsou dány navzájem do souvislostí a je diskutován jejich teoretický podklad a možné vysvětlení vzniklé změny při daných podmínkách na základě prostudovaných teoretických podkladů z literatury.

V poslední kapitole nalezneme závěrečné shrnutí získaných poznatků nejen o vlivu různých podmínek, které byly studovány při bělicích reakcích, ale také o vlivu samotných manganatých iontů na vlastnosti vybělené buničiny.

1. TEORETICKÁ ČÁST

Tato diplomová práce se zabývá účinkem peroxidu vodíku a kyslíku na bělení sulfátové buničiny, která již prošla chelatačním stupněm, a vlivem iontů manganu na tento proces.

Jedna z vlastností, které charakterizují sulfátovou buničinu, je její bělost. Ideální bělost by byla dosažena u čisté celulózy. Buničina obsahuje kromě vláken i spoustu příměsí, které ji zbarvují do stupňů žlutí a hnědí. Toto zbarvení je zapříčiněno chromofory, což je označení pro takové uskupení atomů v molekule, které absorbuje část elektromagnetického spektra v jeho viditelné oblasti (odpovídající vlnovým délkám 390–760 nm). Nezáleží přitom, jakým procesem byla buničina vyrobena. Buničiny jsou zbarveny především chromofory ligninu; mezi tyto chromofory patří zejména dvojně vazby konjugované s benzenovým jádrem, jejichž barevný účinek může být zesílen ještě tzv. auxochromy – substituenty obsahující volný elektronový pár (např. –OH, –OCH₃), dále chalkony, chinony a chinonmethidy. (1) (2)

Bělení ve věžích při vysoké konzistenci alkáliemi a peroxidem vodíku bylo zavedeno jako bělicí technologie v polovině 80. let minulého století. (3) Požadavky trhu si vyžádaly, aby chlorační stupně byly nahrazovány technologiemi nepoužívajícími elementární chlor. Pro bělení celulózy se v průmyslu proto zavedly kyslíkové a peroxidové stupně, kterými je možno dosahovat bělosti 80–85 podle druhu dřeva, ze kterého buničina pochází. (4) Sulfátová celulóza se s porovnáním se sulfitovou bělí obtížněji. Především proto, že obsahuje asi o 50–100 % více ligninu než sulfitová, dále obsahuje barevné látky, které způsobují tmavé zbarvení. Tyto sloučeniny vznikají při várce působením sulfidu sodného a tříslovin (taninů) a při procesu se odstraňují velmi těžko. Sulfátová buničina dává papír velmi pevný, proto se nedoporučuje její bělení pro některé účely. (5)

Pokud je při bělení buničiny odstraňován i zbytkový lignin, je bělicí proces považován za delignifikační proces. Reakce mezi kyslíkem a ligninem jsou velmi složité v důsledku mnoha rozmanitých souběžných reakcí. (1)

Pro bezchlorové bělení se používají např. peroxidy, a to zvláště v závěrečných bělicích krocích a na konci konvenčních bělicích sekvencí, jelikož vybělená buničina si velmi dobře udržuje jasnost a bělost, tj. papír ani po dlouhé době nezežloutne. (5) (6) Pro zpomalení rozkladu peroxidů se používá nejčastěji vodní sklo a síran hořečnatý. (5)

1.1. Peroxid vodíku

Peroxid vodíku je nestabilní látka, která se rozkládá na vodu a kyslík, rychlost rozkladu vzrůstá s teplotou, koncentrací a pH. Tento rozklad je katalyzován působením různých sloučenin (např. KI), převážná většina z nich jsou však přechodné kovy a jejich sloučeniny (např. MnO₂, stříbro, platina). (7) Působením určitých jiných iontů kovů, jako například Fe²⁺, Mn²⁺ (8), Cu⁺ (9), nebo Ti³⁺ (10), je však katalyzován rozklad poněkud odlišným způsobem, jehož výsledkem je tvorba volných radikálů – jako jsou například radikál hydroxylový •OH a hydroperoxylový (též perhydroxylový) •O₂H.

Oba tyto radikály patří mezi reaktivní formy kyslíku s vysokým elektrochemickým oxidačním potenciálem. Zatímco pro hydroperoxylový radikál má standardní redoxní potenciál $E^0 = 1,70 \text{ V}$, což je lehce méně, než má peroxid vodíku ($E^0 = 1,78 \text{ V}$), tak naopak hydroxylový radikál •OH patří mezi nejsilnější oxidační činidla (standardní redoxní potenciál $E^0 = 2,8 \text{ V}$; relativní oxidační síla ve srovnání s Cl₂ je 2,06 V), větší už má jen elementární fluor. (11) (12) Principem reaktivity hydroxylového radikálu •OH je chybějící elektron v jeho orbitalu, který se snaží nahradit elektronem z nejbližšího okolí. Pokud je nejbližším donorem uhlovodíkový řetězec, tak bude některý atom uhlíku zoxidován. (13)

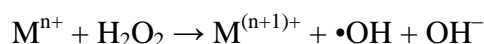
1.2. Fentonova reakce

Vysoce aktivní hydroxylový radikál vzniká redukčním rozkladem peroxidu vodíku za katalytického účinku iontů dvojmocného železa Fe²⁺. Tuto zdánlivě jednoduchou reakci sumárně popisuje Rovnice 1. (6)

Rovnice 1: Základní Fentonova reakce



Rovnice 2: Obecný katalytický účinek přechodného kovu na rozklad H₂O₂



Tato reakce je běžně v literatuře nazývána Fentonova, byla poprvé pozorována a prozkoumána koncem 19. století a pojmenována po svém objeviteli. Dnes Fentonova reakce patří mezi oxidační procesy, které se využívají při čištění odpadních vod od fenolů, formaldehydu, pesticidů a dalších organických polutantů způsobujících zápach, zbarvení, toxicitu atd. Jedním z hlavních důvodů využívání této reakce jsou nízké náklady a

neselektivnost oxidace. (11) (12) Pokud katalytický účinek na rozklad H_2O_2 má jiný přechodný kov než Fe^{2+} , používá se pro reakci označení „Fenton-like“ a její obecný zápis ukazuje Rovnice 2. (14) Zároveň se pojem „Fenton-like“ reakce používá i pro reakci Fe^{3+} iontů s H_2O_2 – viz Rovnice 3. (13)

1.3. Mechanismus Fentonovy reakce

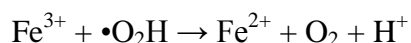
Fentonova reakce má složitý a dodnes ne zcela objasněný mechanismus, který především objasňuje vznik hydroxylového radikálu. Jelikož však jde o velmi běžný sled reakcí probíhajících jak v chemických, tak i v biologických systémech, i po mnoha letech je stále v popředí zájmu některých výzkumů. Reakční průběh mezi železnatými ionty a peroxidem vodíku je velice rychlý a hydroxylový radikál stejně jako železité ionty vznikají prakticky okamžitě. Železité ionty katalyzují další rozklad H_2O_2 a vznik hydroperoxylového radikálu – viz Rovnice 3, která je, jako většina zde uvedených rovnic, reakcí vratnou. (15)

Rovnice 3: Fenton-like reakce tvorby hydroperoxylového radikálu



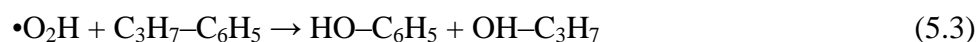
Hydroperoxylový radikál má nižší oxidační schopnosti než $\bullet\text{OH}$, ale Rovnice 4 ukazuje, že se spolupodílí na redukci Fe^{3+} iontů na Fe^{2+} , a podporuje tak tvorbu hydroxylového radikálu – viz Rovnice 1. (13)

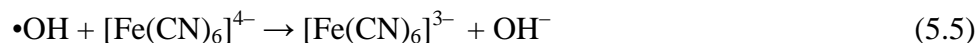
Rovnice 4: Redukce železitých iontů na železnaté



Hydroxylový radikál po svém vzniku může reagovat s organickými polutanty – oxidovat je a rozkládat, což je podstatou jeho vysokého účinku, jak na příkladech ukazují následující Rovnice 5, reakce jsou celkem 4 typů – adiční, abstrakce vodíku, radikálová interakce, a elektronový transfer. Tyto oxidace probíhají velmi rychle, jsou závislé na teplotě a koncentraci jak H_2O_2 , tak i Fe^{2+} . (11) (13)

Rovnice 5: Příklady rozkladu polutantů hydroxylovými radikály a jiné radikálové reakce





Složitost Fentonovy reakce je dána množstvím mezireakčních kroků a interakcí vznikajících radikálů a sloučenin mezi sebou. Hydroxylové radikály dále reagují a vytvářejí další radikály, například hydroperoxylové – viz Rovnice 4 a Rovnice 6. (11)

Rovnice 6: Reakce hydroxylových radikálů



Pokud již volné kyslíkové radikály nemají ve svém okolí další oxidovatelné sloučeniny, jejich existence končí zachytáváním železnatými ionty, jak ukazuje Rovnice 3 v reverzním směru, nebo Rovnice 6.2 anebo mohou zaniknou i mezi sebou (viz Rovnice 5.6, 5.7 a 5.8 – radikálové interakce). (15)

1.3.1. Faktory ovlivňující průběh Fentonovy reakce

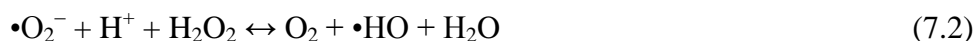
Během Fentonovy reakce bývají podmínky upraveny tak, aby nejvíce byly podpořeny první dva příklady reakcí – viz Rovnice 5.1 a 5.2. Jelikož se jedná o reakce, které jsou vratné a probíhající v roztoku, tak z rovnic vyplývá, že rekombinační procesy volných radikálů jsou potlačovány se zvyšující se koncentrací rozpuštěných molekul kyslíku. Alkalické prostředí potlačuje vznik hydroxylového radikálu, jelikož jsou ionty Fe^{2+} a Fe^{3+} málo rozpustné, naopak ale stabilizuje existenci hydroperoxidového aniontu. (6)

Pokud je jako katalyzátoru rozkladu H_2O_2 používáno Fe^{2+} iontů, tak pro efektivnost reakce je doporučováno udržovat pH v rozmezí 3–5, při vyšších hodnotách by vznikala sraženina $\text{Fe}(\text{OH})_3$, která by peroxid rychleji rozkládala na kyslík. (11)

1.4. Haberova-Weissova reakce

Označení pro řetězové reakce vedoucí k jinému vzniku hydroxylového radikálu $\bullet\text{OH}$ a superoxidu $\text{O}_2^{\bullet-}$, jak znázorňuje Rovnice 7, jsou běžně známy pod názvem Haberův-Weissův cyklus a byly poprvé zveřejněny v roce 1931. (16)

Rovnice 7: Vznik superoxidu a jedna z jeho následných možných reakcí



Původní hydroxylový radikál vzniká při Fentonově reakci. Vzhledem k rychlé dismutaci superoxidového radikálu je druhá část Rovnice 7 v porovnání s první celkem zanedbatelná. Superoxid se stává zdrojem peroxidu vodíku, který opět vede ke tvorbě hydroxylového radikálu. (16)

1.5. Vliv přechodných kovů na bělení sulfátové buničiny

Při bělení TMP byly nalezeny ionty Mn^{2+} jako nejúčinnější přechodné kovy, které katalyzují rozklad peroxidu vodíku. (17) V jiném článku byla označena měď za nejefektivnější přechodný kov katalyzující rozklad peroxidu vodíku. (6) I když přechodné kovy rozkládají H_2O_2 , kontrolovaný rozklad vede k výskytu žádoucích radikálů, které vedou k delignifikaci a tedy bělení. Bez jejich katalytického účinku by delignifikační efekt peroxidu vodíku byl značně limitován. (6)

K odstranění nadměrného množství kovových iontů, které se v buničině vyskytují přirozeně, nebo jsou v ní zachytávány ze zařízení a použité vody, se využívá chelatační stupeň. Ten se provádí za různě kyselého pH. (4)

Použití EDTA, nebo DTPA v chelatačním stupni v rozmezí pH 5–7 bylo zjištěno jako nejvhodnější kombinace pro odstranění nežádoucího manganu a zároveň zachování pro bělení prospěšných iontů hořečnatých. (4)

Všeobecně byl prokázán prospěšný vliv hořečnatých iontů, které mají protektivní vliv na celulózu a chrání ji proti rozkladu při kyslíkové delignifikaci. (4) Z několika úhlů pohledu byla snaha vysvětlit jeho působení – např. že spoluutváří komplexy s celulózou, která je tak chráněna před atakem hydroxylového radikálu, nebo že deaktivace přechodných kovů je způsobena spolu vysrážením s hydroxidem hořečnatým. Účinek hořečnatých iontů je zesílen, pakliže jsou dávkovány uvnitř speciálního chelatačního činidla. (6)

Naproti tomu podle práce Browna a Dawea (18), kde byl sledován přirozený obsah kovových iontů v buničinách z různých světových destinací, nebyl nalezen žádný vztah mezi množstvím přechodných kovů a jejich chováním během kyslíkové delignifikace. Bylo zjištěno, že přidavek hořečnatých iontů je prospěšný pro proces delignifikace pouze tehdy, pokud bylo jeho množství v nativní buničině nízké. Dále autoři ukázali, že vápník (zprvu pokládáný za nevýznamný prvek) by mohl být hlavním faktorem ovlivňujícím vlastnosti buničiny při kyslíkové delignifikaci, jelikož množství vápenatých iontů výrazně ovlivňovalo ztráty viskozity buničiny po delignifikaci. Nepodařilo se však už zjistit, jestli byl vápník škodlivý pro celulózové řetězce sám o sobě, nebo jeho role spočívala ve vytěšňování prospěšného hořčíku, protože snížení hladiny vápníku a současného zachování původního množství hořčíku, se ukázalo jako ne jednoduše dosažitelný cíl.

1.6. Reakční pH při bělení

Pro účelné využití peroxidu vodíku je doporučováno počáteční pH 11,2–11,7 v závislosti na teplotě. (3) Při nízkém pH – charakteristickém pro konvenční bělení – se hydroperoxylové anionty nevytváří v dostatečném množství, jaké je pro bělení potřeba. (19) (cit. podle (3)) Navíc peroxid vodíku reaguje s organickými látkami značně pomaleji. Při příliš vysokém pH může buničina ztmavnout a zbytkový peroxid vodíku je vyčerpáván, proto je dávkování alkálií pro každý proces nutno optimalizovat. (4) Jako potřebný zdroj alkálií se tradičně používá NaOH. V poslední době vzrůstá i používání hydroxidu hořečnatého, který nepotřebuje ustalovače, má vyšší koeficient rozptylu světla, ale hůře se rozpouští. Úlohou alkálií při bělení je ionizovat organické kyseliny a hydrolyticky rozkládat esterifikované acetylové skupiny vyskytující se v hemicelulózách a demethylace pektinů. (3) (6)

1.7. Konvenční bělení s použitím H₂O₂

Bělení peroxidem vodíku je spojeno se ztrátou výtěžku. Peroxid vodíku má především konzervační účinek na lignin, ale také je schopen oxidací vytvářet v ligninu nové karboxylové skupiny a patrně i částečně narušovat jeho strukturu, což vede k jeho nižšímu stupni zesíťování, a tak i k rozpouštění nízkomolekulárních sloučenin ligninu. Bělící efekt má především po rozkladu na hydroperoxylové radikály, které jsou schopny eliminovat

chromofory ligninu. Vznik hydroperoxylových radikálů je zesílen při vyšších teplotách, stejně jako generace hydroxidových iontů. (3) Kromě vyššího pH se jako prevence předčasného rozkladu hydroperoxylového radikálu používá do peroxidového stupně menší množství (okolo 0,05 % vztaženo na a.s. buničinu) síranu hořečnatého.

1.8. Shrnutí literární rešerše

Z informací nalezených v literatuře vyplývá, že při použití kyslíku a peroxidu vodíku v bělicím procesu je potřeba maximalizovat koncentraci hydroperoxylového radikálu v alkalické vsázce bělicího stupně. Toho může být dosaženo například těmito způsoby:

- zvýšením koncentrace kyslíku ve vsázce vody s peroxidem vodíku
- snížením koncentrace hydroxylových radikálů – například použitím hořečnatých iontů k jejich účinnému zachytávání
- použitím látky s chelatačním účinkem k zoxidovaným iontům kovům $M^{(n+1)+}$ (např. Fe^{3+}) bez redoxní aktivity, jako jsou například EDTA a DTPA
- použitím křemičitanů sodných jako účinných zhášečů účinku $\bullet OH$ radikálů za účelem ochránit hypermolekulární strukturu celulózového skeletu vláken buničiny

1.8.1. Úloha Fentonovy reakce v bělení buničiny

Chromofory způsobující zbarvení buničiny jsou součástí ligninu a jsou to organické látky, které jsou oxidovatelné hydroxylovými radikály. Hydroxylový radikál je neselektivní oxidační činidlo vznikající přímo v místě působení a krátkou dobou existence v důsledku své vysoké reaktivity. Může poškozovat i řetězce celulózy. Hydroperoxylový je o něco mírnější při oxidacích, jeho role při procesu delignifikace je proto klíčová. Při vyšším pH je jeho existence stabilizována. Kyslík snáze oxiduje organické hydroxylové deriváty na karboxylové kyseliny, které se z buničiny lépe odstraňují.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci této diplomové práce bylo v poloprovozním autoklávu provedeno celkem 28 bělicích experimentů včetně následného zpracování a vyhodnocení vlastností vybělené buničiny. U buničiny byly sledovány změny vlastností v závislosti na změnách podmínek bělení. Během prvních 8 experimentů byl nakonfigurován poloprovozní diskontinuální autokláv, aby byly při provádění bělicích cyklů simulovány podmínky podobné, jaké jsou nyní provozovány v kontinuálním systému v Mondí Štětí a.s. Dalších 20 experimentů bylo provedeno za srovnatelných podmínek, které budou popsány a diskutovány v následujících podkapitolách.

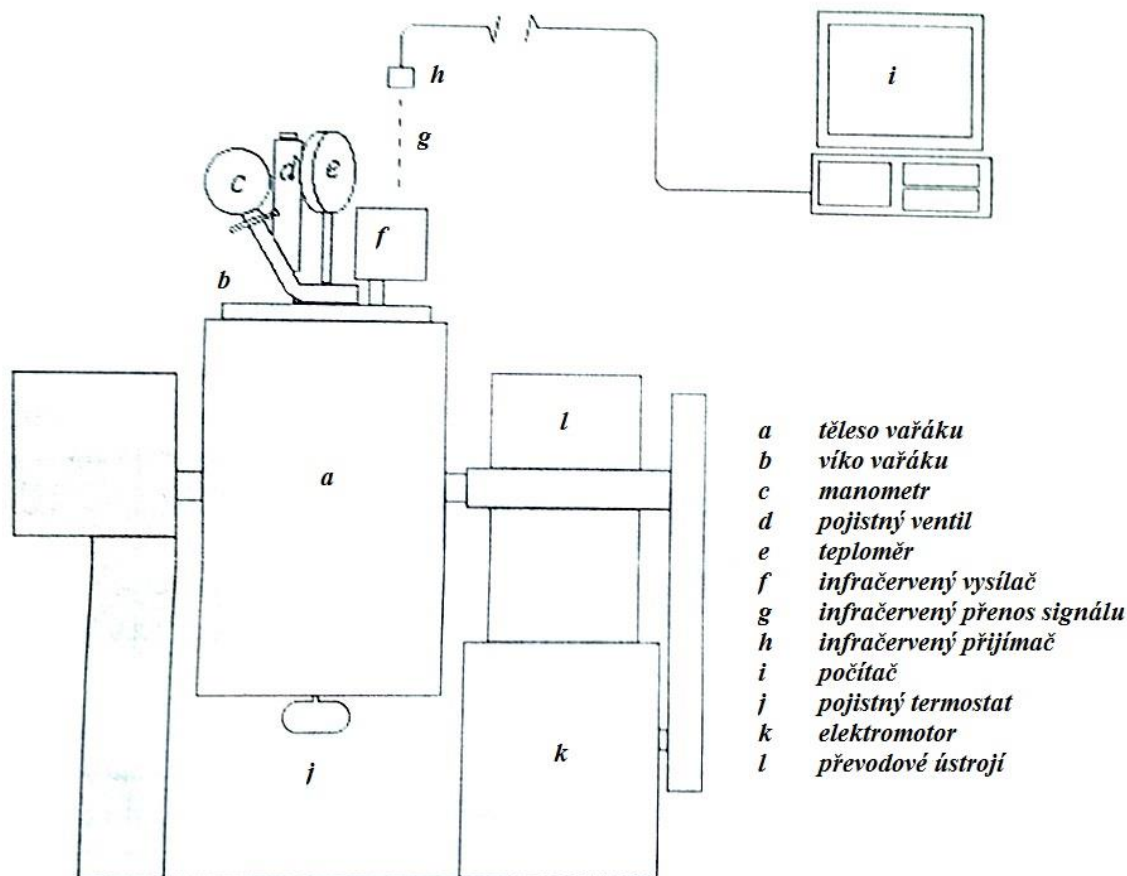
2.1. Reakční nádoba

K bělicím reakcím bylo použito 15litrového nerezového poloprovozního autoklávu válcového tvaru s výkonem topných těles 2×1500 W, který je původně určen k várkám vláknovinové suroviny – schéma viz Obrázek 1. Nádoba v zapnutém režimu rotovala okolo své horizontální osy při frekvenci přibližně 2 min^{-1} . V nádobě umístěné teplotní čidlo mělo ve víku autoklávu infračervený vysílač, jehož signál byl snímán bezdrátově a zaznamenáván počítačem asi jednou za půl minuty. Ohřev byl řízen přes počítač pomocí nastavení procentuálního výkonu v „programu pro sledování a řízení vařáku buničiny“ (verze červen 2001, FD 27.3.2002, vyvinut na KŘPVT, FCHT, Univerzity Pardubice) – a to ručně, nebo automaticky pomocí výpočtu PID regulátoru.

2.2. Vlastnosti vstupující buničiny

Poskytnutá buničina firmou Mondí Štětí a.s. prošla chelatačním stupněm bělicí sekvence, tzv. Q stupněm, byla pro všechny experimenty stejná s následujícími parametry:

- konzistence: 33,40 %
- číslo kappa: 10,03
- ISO bělost: 39,80
- pevnost v tahu při nulovém upnutí (FS, fibre strength): 30,29 MPa
- obsah manganu: 11,12 ppm



Obrázek 1: Schéma poloprovozního autoklávu (20)

2.3. Požadované parametry bělicího cyklu

- konzistence 11 %
- 6 nebo 12 kg H₂O₂ na t asb.
- pH nastaveno na 10,5
- tlak O₂ nastaven na 750 kPa
- teplota bělicího cyklu 85, 90, 95, 105 °C
- obsah manganatých sloučenin: 1, 11, 21, 31, 51 ppm

Vzhledem k velikosti autoklávu bylo zvoleno použití 4 litrů suspenze, aby byly zachovány poloprovozní podmínky, mohlo docházet k volnému mísení buničiny během otáčení nádoby, zůstal dostatečný prostor pro nadávkování kyslíku a bylo připraveno i dostatečné množství buničiny pro zpracování na aršíky. Zároveň také bylo zapotřebí, aby buničina byla ještě relativně snadno za poloprovozních podmínek zpracovatelná.

2.4. Obecný pracovní postup provedení bělicího stupně

Nejprve bylo naváženo z dodané buničiny o konzistenci 33,40 % množství, které odpovídalo 440 g a. s. buničiny. Toto množství bylo zvoleno proto, aby výsledná reakční směs měla 4 kg a konzistenci 11 %. Dále byla buničina zředěna zbývajícím vypočteným množstvím vody a kvůli kapacitě používaného hnětače byla rozvážena na 3 stejné podíly. Poté byl každý vložen do nerezové mísy hnětače a postupným přikapáváním 1M roztoku NaOH (případně roztoku Na_2SiO_3 – vodního skla) bylo pH směsi upraveno na hodnotu 10,5. Jelikož byl přírůstek roztoku hydroxidu u většiny reakcí víceméně podobný, u pozdějších experimentů byl přidán rovnou celý objem alkalického roztoku a suspenze byla hnětena po 10 minut, poté bylo pH zkontrolováno a případně doupraveno. Měření pH probíhalo tak, že po přerušení hnětení byla část kapaliny ze suspenze rukama vymačkána do malé kádinky, aby bylo možné do ní vložit sondu pH-metru. Takto změřená kapalina byla nalita zpátky do suspenze, aby se neměnila její konzistence.

Po dosažení požadovaného pH bylo ke každému dílu přidáno alikvotní množství koncentrovaného roztoku peroxidu vodíku a směs byla hnětena další 3 minuty. Pak byly všechny 3 části spojeny v plastové nádobě, celá reakční směs byla promíchána rukou a orientačně bylo ještě změřeno pH. Hmotnost směsi byla následně převážena a směs byla vložena do nádoby autoklávu, který byl uzavřen víkem a utěsněn utáhnutím všech šroubů. Nádoba byla odplyňovacím ventilem připojena tlakovou hadicí přes redukční ventil k tlakové láhvi s kyslíkem (případně dusíkem) a dvakrát napuštěna tímto plynem na tlak 450 kPa s následným odpuštěním do okolní atmosféry, kvůli snížení podílu dusíku (respektive kyslíku) v reakční nádobě. Napotřetí byl do autoklávu napuštěn kyslík (případně dusík) pod tlakem 750 kPa.

Následně bylo zapnuto čidlo snímání teploty a samotné otáčení autoklávu a v programu byl zapnut ohřev podle požadovaného teplotního profilu bělení. V tomto okamžiku bylo zahájeno i měření času reakce. Jelikož však ohřev autoklávu měl značné (asi 10 až 15minutové) zpoždění kvůli vysoké konzistenci suspenze buničiny a následné značné překračování určené teploty, tak se použití PID regulátoru neosvědčilo, bylo zapnuto jen ze začátku pro dosažení požadované teploty a následně vypnuto. Ohřev byl dále řízen ručním nastavováním počtu procent příkonu topného tělesa, aby byla optimálně udržována teplota při bělení.

Po dosažení 150 minut od počátku ohřevu byl reaktor zastaven, byla odečtena hodnota tlaku v autoklávu a reakce byla ihned ukončena „odplynem reakční atmosféry“ hadicí

do prostoru ven mimo budovu poloprovozní haly. Dále bylo odšroubováno víko autoklávu a v silných gumových rukavicích byla veškerá horká suspenze převedena do nádoby. Z části suspenze bylo stlačením získáno asi 0,5 litru výluhu, který byl dále filtrací zbaven vláken buničiny, vychlazen a použit k další analýze po bělení.

Zbývající suspenze byla také co nejvíce vymačkána od reakčního roztoku a rozpuštěných barevných látek. Tímto způsobem bylo získáno celkem asi 1,5 kg suspenze, která obsahovala většinu původních vláken. Následné promývání bylo prováděno naředěním suspenze vlákniny do 10 litrové plastové nádoby vodou a odvodněno na sítu se současným vymačkáváním vody a rozpuštěných sloučenin (roztoku) rukama. Tento postup byl proveden celkem čtyřikrát. Asi v polovině celkového počtu bělení začala být používána k odstraňování vodného roztoku odstředivka – částečně odvodněná suspenze byla po 3 zhruba stejných částech vložena do plátěných pytlíků, které byly zavázány a vloženy do odstředivky, která je při téměř 1400 otáčkách za minutu odvodnila lépe a rychleji, než bylo možné stlačením. Získaná vybělená, vypraná a odvodněná buničina o konzistenci přes 30 % byla vložena do 2 polypropylenových sáčků a uskladněna v lednici.

Následující den bylo na laboratorním archovači z vybělené buničiny připraveno asi 20 aršíků o plošné hmotnosti asi 80 g/m². Připravené aršíky byly označeny a uloženy na alespoň 24 hodin do klimatizované místnosti. Následně byla u nich změřena hmotnost a u 4 nejbliže k dané plošné hmotnosti i průměrná tloušťka. Tyto aršíky byly rozřezány na proužky, které sloužily pro měření pevnosti v tahu při nulovém upnutí. U zbývajících aršíků z daného bělení byla na spektrofotometru Elrepho změřena jejich tzv. ISO bělost a další optické vlastnosti, poté byly opět vráceny do klimatizované místnosti k uskladnění.

2.5. Analýza výluhu po bělení

Asi 0,5 litru výluhu z buničiny po bělení bylo získáno stlačením horké suspenze buničiny nad polypropylenovým sítem. Jelikož výluh obsahoval stále menší množství vláken, byl následně zfiltrován na Büchnerově nálevce přes papírový filtr do odsávací baňky, poté byl převeden do polypropylenové nádoby s uzávěrem a vložen do studené vody k ochlazení. U získaného filtrátu byla změřena hodnota pH a jodometrickou titrací stanovena koncentrace nezreagovaného peroxidu vodíku. Asi 3 decilitry zbývajícího filtrátu byly uloženy do lednice. Výsledky všech měření jsou sepsány v tabulce v příloze D, rozsáhlejší tabulka s přehledně seřazenými daty je uložena na přiloženém disku.

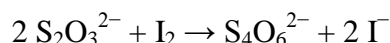
2.5.1. Stanovení koncentrace peroxidu vodíku ve filtrátu

Volumetrické stanovení koncentrace peroxidu vodíku v roztoku probíhá tak, že přítomný peroxid vodíku se nejprve ponechá reagovat s přebytkem jodidu v silně kyselém prostředí, čímž je jodid zoxidován na jód, který je kvantitativně stanoven následnou titrací odměrným roztokem thiosíranu sodného. Jako katalyzátor reakce se používá 3% roztok molybdenanu amonného $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Rovnice 8 postihuje reakci oxidace jodidu na jód. Rovnice 9 popisuje sumárně reakci probíhající při titraci.

Rovnice 8: Oxidace jodidu peroxidem vodíku v kyselém prostředí



Rovnice 9: Redukce jódu thiosíranem



Poměr látkových množství H_2O_2 a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ je v bodě ekvivalence 1:2, jako indikátor je používán škrobový maz. (21)

Samotné stanovení probíhalo tak, že bylo odpipetováno 25 ml vzorku filtrátu do titrační baňky, k němu bylo přidáno 50 ml destilované vody, 10 ml 20% H_2SO_4 , 10 ml 10% roztoku KI a pár kapek 3% roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Směs byla zamíchána, titrační baňka byla uzavřena gumovou zátkou a uložena ve tmě. Po 5 minutách bylo do směsi přidáno asi 5 ml škrobového mazu a tmavě zbarvený roztok byl titrován 0,1M roztokem thiosíranu sodného do odbarvení, kdy nastává bod ekvivalence. Z celkem tří provedených titrací byl použit aritmetický průměr spotřeby titračního činidla. Molalita peroxidu vodíku byla vypočítána z Rovnice 10, která je po dosazení konstantních hodnot upravena na výraz s 2 proměnnými.

Rovnice 10: Výpočet hmotnostní koncentrace peroxidu vodíku ve filtrátu

$$c_m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m_{pv}}{V_{vz}} = \frac{c_{tt} \cdot V_{tt} \cdot M_{pv} \cdot f}{2 \cdot V_{vz}} = 68,032 \cdot V_{tt} \cdot f$$

kde: c_m – hmotnostní koncentrace H_2O_2 ve vzorku (g/dm^3), m_{pv} – hmotnost H_2O_2 v gramech, V_{vz} – objem vzorku ($0,025 \text{ dm}^3$), c_{tt} – molární koncentrace titračního činidla ($0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$), V_{tt} – spotřeba titračního činidla v dm^3 , M_{pv} – molární hmotnost peroxidu vodíku ($34,016 \text{ g}/\text{mol}$), f – faktor titračního činidla.

Vzhledem k tomu, že se jedná o zpětnou titraci roztoku obsahujícího velké množství různých organických látek, je výsledek stanovení zatížen jistou mírou nejistoty.

Odměrný roztok thiosíranu sodného je po několik týdnů poměrně stálý, takže nebylo potřeba připravovat stále čerstvý roztok. Přesto byl pravidelně stanovován jeho faktor, kterým byla násobena spotřeba při titraci. Faktor thiosíranu se časem výrazněji neměnil.

Stanovení faktoru thiosíranu probíhalo následovně: do baňky se zábrusem bylo nalito 100 ml destilované vody, 10 ml 15% roztoku KI, 5 ml 20% H₂SO₄ a odpipetováno 10 ml 0,00333M standardního roztoku K₂Cr₂O₄. Baňka byla zazátkována a ponechána 10 minut ve stole v temnu. Pak po přidání škrobu byla směs titrována stanovovaným roztokem 0,1M thiosíranu do odbarvení. Z tří stanovení byl určen aritmetický průměr a podle Rovnice 11 byl vypočítán faktor thiosíranu. (22)

Rovnice 11: Výpočet faktoru thiosíranu

$$f = \frac{10 \cdot 6 \cdot 0,00333}{V_{tt} \cdot 0,1}$$

kde: f – faktor titračního činidla, V_{tt} – spotřeba titračního činidla (v dm³)

2.6. Obecný pracovní postup provedení chelatačního kroku

Chelatační stupeň, který předcházela 4 experimentům bělení, byl proveden v kyselém prostředí s použitím kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA, chelaton II), a to s následujícím postupem: Odvážená buničina (500 g a. s.) byla zředěna vodou do objemu asi 12 litrů – pro lepší manipulaci byla suspenze rozdělena na 2krát 6 kg do dvou plastových nádob. Pomocí 10% kyseliny sírové bylo upraveno pH na asi 5,9. Poté bylo ke každé části přidáno množství EDTA navážené na a. s. hmotnost buničiny (0,1, 0,25 a 0,5 %), rozdispergované v 50 ml vody. Obě části suspenze byly spojeny v autoklávu, proběhl 30minutový ohřev na teplotu cca 60 °C, při které byla směs dále udržována 1 hodinu. Poté byla buničina vyjmuta z nádoby a promyta několikrát na síti. Z vyprané a na ždímačce odvodněné buničiny byly odebrány vzorky, u nichž bylo stanoveno zastoupení manganu pomocí metody AAS v laboratoři firmy Mondi Štětí a.s. Z další části buničiny byla zjištěna sušina, aby mohlo být odváženo 440 g a. s. k bělicímu stupni.

2.7. Výběr optimálních bělicích podmínek

Pro zjištění, které podmínky jsou pro bělení nejvhodnější v důsledku toho, jak moc ovlivňují buničinu, byly za jinak srovnatelných podmínek měněny:

- teplota při bělení
- přídavek peroxidu vodíku před bělením

Zatímco pH před bělením, tlak nadávkovaného kyslíku a celková doba reakce byly ponechány beze změny. Dále byl ověřen i vliv ultrazvukové lázně na pronikání peroxidu vodíku do vláken v suspenzi, vliv použitého reakčního plynu (záměna kyslíku za dusík), způsob přidavku roztoku NaOH, vliv použité vody a buničiny na pH při reakci a vliv použití vodního skla v procesu bělení. V neposlední řadě byl studován i vliv přidavku chelatonu II v chelatačním stupni.

Za zjištěných nejvhodnějších podmínek byl sledován vliv různého přidavku manganatých iontů.

2.8. Přehled a charakteristika provedených experimentů

Následuje výčet a stručná charakteristika experimentů provedených v rámci této diplomové práce společně s popisem proměnných specifických parametrů.

2.8.1. Vliv vedlejších podmínek na bělení

V této podkapitole je jako první popsáno pět postupů, které byly zamýšleny za účelem ověřit některé probíhající reakce v autoklávu a dále jako snaha o zvýšení účinnosti při bělicím procesu.

2.8.1.1. Základní reakce v autoklávu bez buničiny

Aby bylo zjištěno, jak se mění reakční prostředí bez vlivu buničiny, byla provedena reakce v autoklávu srovnatelná s bělením č. 12 s tím rozdílem, že nebyla vložena buničina o 33,4% konzistenci. Tedy: teplota pro reakci byla 95 °C, přetlak O₂ 750 kPa, reakční doba 2,5 hodiny. Výstupními údaji po vychladnutí tohoto roztoku bylo pH a koncentrace H₂O₂.

2.8.1.2. Vliv vody na pH – čistá Fentonova reakce

Pro zjištění vlivu použité vody na reakci rozkladu peroxidu vodíku a změnu pH byly provedeny 2 experimenty bez přítomnosti buničiny. U bělení, kdy bylo použito 12 kg H₂O₂/t asb., což odpovídalo 16,00 g koncentrovaného H₂O₂, bylo množství přidané vody 2650 ml. Pro zachování stejného poměru přidaná voda–peroxid vodíku bylo k 0,5 l vody přidáno alikvotní množství 3,02 g konc. H₂O₂.

Pracovní postup:

U 0,5 litru vodovodní, respektive destilované vody, bylo postupným přikapáváním 1M roztoku NaOH dosaženo pH 10,5, poté byly přidány 3,02 g 33% H₂O₂ a vzniklý roztok byl převeden do varné baňky, kde byl udržován při varu pod zpětným chladičem 2 hodiny. Poté byl ohřev ukončen a baňka byla ponechána k volnému chladnutí. Za laboratorní teploty bylo u roztoku změřeno pH.

Podle analýzy vypracované dle normy ČSN 757385/A společností Vodohospodářské laboratoře, s.r.o. užívaná voda z řádu měla obsah železa $0,05 \pm 12$ % mg/l. Co se týče obsahu dalších iontů, tak vápníku bylo zjištěno 101 ± 4 % mg/l (ČSN ISO 6058/A) a hořčíku $9,48 \pm 6$ % mg/l (ČSN ISO 6059/A).

2.8.1.3. Vliv kyslíku na bělicí cyklus

Tímto experimentem měl být porovnán vliv prostředí na bělost a pevnost vláken, kdy místo reaktivního kyslíku byl použit inertní dusík. Jelikož bělení by bylo dosaženo pouze reakcí peroxidu vodíku s chromofory a bez přítomnosti kyslíku, měla být výrazně posunuta rovnováha u Rovnice 4 ve prospěch tvorby oxidovaných kovů M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺ (především manganu) a tedy i zvýšeného rozkladu H₂O₂. V důsledku sníženého parciálního tlaku kyslíku byly předpokládány i zvýšené vzájemné rekombinace radikálových částic, jak ukazují Rovnice 5.7 a 5.8. Při tomto experimentu byl místo kyslíku v autoklávu použit dusík o stejném tlaku, při současné dávce H₂O₂ 12 kg/t asb. a teplotě 95°C.

2.8.1.4. Vliv ultrazvuku na bělicí cyklus

Pronikání peroxidu vodíku mezi vlákna a přes buněčnou stěnu byla snaha podpořit, kromě zvýšeného tlaku kyslíku v reakční nádobě, také použitím ultrazvuku před vlastním bělením. Po smíchání buničiny, hydroxidu a peroxidu (v množství 12 kg H₂O₂/t asb.) podle

obecného postupu byla suspenze vložena (namísto vodní lázně) do otevřené nádoby přístroje generujícího ultrazvuk. Menší plastovou odměrkou s plochým dnem byla rovnoměrně stlačena, aby bylo vytěsněno co nejvíce vzduchu, a po dobu 10 minut byl zapnut ultrazvuk, během celé doby byla suspenze střídavě na různých místech přitlačována ke dnu. Poté byla suspenze vložena do vařáku a klasicky byl zahájen bělicí cyklus.

2.8.1.5. Saturace vody pro bělicí cyklus kyslíkem

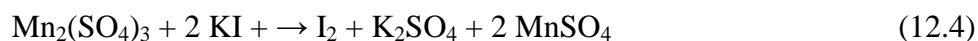
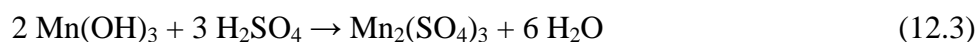
Aby byla podpořena reakce tvorby hydroxidového radikálu (respektive potlačena rekombinace radikálů – viz Rovnice 5.6, 5.7 a 5.8), a tedy účinnost bělení, byla učiněna snaha o zvýšení koncentrace rozpuštěného kyslíku ve vodě, který by tak snadněji dostal k vláknům. Do nádoby autoklávu byla vložena směs ledu a studené vody odpovídající množství, které by bylo potřeba přidat k buničině, navýšené o 200 ml kvůli pozdějšímu odběru vzorku. Autokláv byl uzavřen a dvakrát napuštěn kyslíkem na tlak 450 kPa a vypuštěn, poté byl autokláv natlakován kyslíkem na standardní přetlak 750 kPa, byl uzavřen ventil a zapnuto otáčení autoklávu na dobu jedné hodiny. Poté byl kyslík ventilem odpuštěn, po otevření autoklávu se v nádobě nacházely ještě menší kousky nerozpuštěného ledu. Byl odebrán vzorek 200 ml do uzavíratelné plastové nádobky a uložen do chladničky.

Do ledové vody v autoklávu bylo vloženo 28 ml 1M roztoku NaOH (což je objem, který průměrně odpovídal běžnému přídatku pro dosažení pH 10,5) a buničina, suspenze byla rychle zamíchána a po zanášce 8 g konc. H_2O_2 (odpovídá 6 kg/t asb. – stejně jako u bělení č. 9) a uzavření autoklávu bylo zahájeno při teplotě 95 °C bělení č. 11.

Po zahájení bělení bylo přistoupeno k analýze vzorku vody nasycené kyslíkem za snížené teploty.

Jodometrické stanovení koncentrace rozpuštěného kyslíku ve vodě:

Používá se k tomu stanovení Winklerovou metodou. To spočívá v reakci kyslíku a hydroxidu manganatého za vzniku hnědého hydroxidu manganitého, který je schopen v kyselém prostředí oxidovat jodid na jód, který je následně stanoven titrací thiosíranem na indikátor škrobový maz. Probíhající děje přehledně shrnuje Rovnice 12. (22)

Rovnice 12: Reakce při jodometrické titraci

U odměrného roztoku 0,02M thiosíranu sodného byl stanoven faktor obdobně jako u výše uvedené titrace. Na odběr vzorku sloužily speciální zábrusové lahve – kyslíkovky – s přesným objemem. Ke stanovovanému vzorku v kyslíkovce byl přidán 1 ml srážecího roztoku síranu manganatého, poté 1 ml druhého srážecího činidla roztoku se směsí hydroxidu sodného a jodidu draselného. Poté byla láhev uzavřena, párkrát otočena a vznikající sraženina se nechala usadit u dna. Část roztoku nad sraženinou byla odsáta, ke sraženině bylo přidáno 5 ml konc. kyseliny sírové, aby se sraženina rozpustila. Poté byl celý obsah převeden do titrační baňky a titrován 0,02M thiosíranem sodným do žlutého zabarvení, poté k roztoku bylo přidáno pár kapek škrobového mazu a směs byla titrována do odbarvení. Koncentrace kyslíku c_m byla vypočítána z následující Rovnice 13. (22)

Rovnice 13: Výpočet koncentrace kyslíku v roztoku

$$c_m(O_2) = \frac{f \cdot V_{tt} \cdot 0,16}{V_{vz} - 0,002}$$

kde: $c_m(O_2)$ – koncentrace kyslíku (g/dm^3), V_{vz} – objem vzorku (dm^3), V_{tt} – spotřeba titračního činidla v dm^3 , f – faktor titračního činidla.

Stejným postupem byla stanovena i koncentrace kyslíku ve vodovodní vodě, převařené destilované vodě a destilované vodě za chlazení nasycené kyslíkem přes fritu.

2.8.2. Vliv přídatku NaOH na vlastnosti buničiny

Z důvodů postupného snižování pH po přídatku roztoku NaOH do buničiny a nejistoty při určení okamžiku měření pH (před či po zanášce H_2O_2) byl proveden experiment, který měl tento vliv objasnit. U bělení č. 14 bylo nejprve postupováno podle obecného postupu, a pak bylo po zanášce 12 kg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{t}$ asb. a těsně před zahájením bělení pH opět doupraveno na 10,5. Toto bělení bylo prováděno při teplotě 95 °C a srovnáno s bělením č. 12.

2.8.3. Změna vlastností buničiny v závislosti na teplotě

Bylo provedeno 6 stupňů bělení podle obecného postupu (viz podkapitola 2.4) s tím rozdílem, že při samotném bělení byla suspenze udržována při různé teplotě. Zvolené teploty byly: 85, 95 a 105 °C při dávce 12 kg H₂O₂/t asb. a 85, 90 a 95 °C při dávce 6 kg H₂O₂/t asb.

2.8.4. Změna vlastností buničiny v závislosti na množství H₂O₂

Pro ověření vlivu množství peroxidu vodíku na bělení buničiny jej do bělicího cyklu bylo dávkováno 6 anebo 12 kg/t asb., zároveň pro tyto dvě velikosti zanášky byl sledován i vliv teploty, takže vznikly dvě vzájemně srovnatelné závislosti.

2.8.5. Vliv přídavku manganatých iontů

Za nejvhodnější podmínky byly zvoleny teplota reakce 95 °C a dávka peroxidu vodíku 12 kg H₂O₂/t asb. Při nich bylo provedeno 5 bělicích cyklů podle obecného postupu za účelem zjištění vlivu množství, respektive přídavku, manganatých iontů na bělicí cyklus. Původní buničina obsahovala 11 ppm Mn²⁺ iontů, a množství přidaných Mn²⁺ iontů bylo: 10, 20 a 40 ppm, což odpovídalo přídavkům 8, 16 a 32 ml 0,01M roztoku chlorid manganatého do buničiny. K tomuto přídavku byl použit čerstvě připravený roztok. Roztok s manganatou solí byl rovnoměrně rozptýlen do navážené buničiny. Po chvíli byla buničina naředěna na patřičnou konzistenci a dále upravována hydroxidem sodným. Naproti tomu pro snížení množství Mn²⁺ iontů byl použit chelatační stupeň. Jeho vliv, respektive množství použitého chelatonu II, byl později také ověřován – viz podkapitola 3.10.

2.8.6. Vliv chelatačního činidla

Pro snížení koncentrace iontů přechodných kovů obsažených v buničině byl použit přídavek běžně používaného chelatonu II (EDTA) podle výše uvedeného „obecného postupu provedení chelatačního kroku“. Použité množství chelatonu II bylo 0,1, 0,25 a 0,5 % na hmotnost a. s. buničiny, což odpovídalo 0,50, 1,25 a 2,50 g EDTA na 0,5 kg a. s. buničiny. Upravená a propraná buničina po tomto kroku byla použita pro bělení s dávkou 12 kg H₂O₂/t asb. a při teplotě 95 °C. Dalším experimentem bylo vynechání chelatačního kroku a nadávkování chelatonu II (o hmotnosti 1,25 g na 0,5 kg a. s. buničiny, tedy 0,25 % na asb.)

přímo do bělicího stupně se stejnými parametry – pH, množstvím H_2O_2 , tlakem kyslíku i teplotou.

Obsah manganu v buničině:

Pro zjištění celkového obsahu manganu v buničině po všech chelatačních stupních (včetně původní nebělené buničiny) byly odebrány vzorky (asi 30 g a.s.) a odeslány na analýzu pomocí AAS do laboratoře v MONDI Štětí, a.s.

2.8.7. Vliv přídavku vodního skla

Použití 34% technického roztoku vodního skla při bělení mělo ověřit vliv na „chránění vláken“ a snížení jejich poškození během bělicího procesu. U prvního ze dvou experimentů bylo do suspenze buničiny zamícháno množství vodního skla odpovídající 10 kg/t asb., následně bylo pH doupraveno na 10,5 přidáním roztoku NaOH a dále se postupovalo podle obecného postupu pro bělicí cyklus. Peroxidu vodíku bylo použito 12 kg/t asb., teplota bělení byla 95 °C.

Druhý experiment se od prvního lišil v tom, že použitá buničina prošla chelatačním krokem s chelatonem II o množství 0,25 % hmotnosti asb. (bělení č. 28).

2.9. Sledované vlastnosti vybělené buničiny

Bělicí cyklus je charakterizován vstupním materiálem, zanáškou chemikálií, podmínkami, při kterých byl proveden, a hlavně vlastnostmi buničiny, která byla po vyprání získána.

Během celé bělicí reakce byla zaznamenávána teplota v asi půlminutových intervalech pomocí výše zmíněného PC programu pro sledování a řízení vařáku buničiny. Ze získané závislosti teploty na čase byl vypočten odhad množství potřebné energie pro srovnání mezi jednotlivými bělicími stupni ve formě teplota \times čas.

Po vyjmutí suspenze buničiny z vařáku, jejím vymačkání a zfiltrování získaného výluhu bylo dále měřeno jeho pH a byla u něj volumetricky stanovena koncentrace nezreagovaného peroxidu vodíku. U vyprané, vyždímané a vzduchosuché buničiny bylo stanoveno kappa číslo a u připravených aršíků ze získané buničiny byla měřena pevnost

v tahu při minimálním (nulovém) upnutí (na trhacím stroji TIRAtest) a ISO bělost (na spektrofotometru Elrepho).

2.9.1. Příprava aršíků

Podle normy ČSN ISO 5269-2 bylo na laboratorním archovači Rapid-Köthen firmy Frank-PTI připraveno cca 20 aršíků o plošné hmotnosti asi 80 g/m^2 . Aršíky byly uloženy na alespoň 24 hodin do klimatizované místnosti, kde byly poté na analytických vahách zváženy, aby u každého z nich mohla být vypočtena plošná hmotnost. Všechny zhotovené aršíky na laboratorním archovači byly kruhového tvaru a měly průměr 20,0 cm. Dále byla u aršíků podle normy ČSN ISO 534 změřena tloušťka na normovaném tloušťkoměru.

2.9.2. Stanovení čísla kappa

Kappa číslo nám charakterizuje odvaření buničiny – a indikuje obsah ligninu čili i látek způsobujících její zbarvení. (1) Souvisí tedy i s bělostí, k jejímuž hodnocení se také používá. Čím je hodnota kappa čísla nižší, tím je buničina více provařená a obsahuje méně ligninu. Kappa číslo bylo stanoveno podle normy ISO 302:2015(en).

Pracovní postup:

Sestával ze dvou částí: vlastního stanovení a slepého pokusu.

Vlastní stanovení:

Část vzduchosuchého vzorku byla odebrána ke stanovení sušiny. Z druhé části bylo naváženo do vhodné kádinky přesně asi 5 g buničiny, které byly zality 25 ml destilované vody a promačkány skleněnou tyčinkou, aby vlákna nabotnala. Po 5 minutách bylo přidáno 200 ml destilované vody a mixerem s metlami byla vlákna rozvláknována po dobu 1 minuty. Dále byl rozvlákněný vzorek převeden do 2litrové kádinky a objem byl doplněn destilovanou vodou na 790 ml. Do kádinky byla vložena skleněná kotva upnutá do hřídelového míchadla, které bylo nastaveno na vhodné otáčky.

Do jiné 250 ml kádinky bylo odpipetováno 100 ml 0,02M roztoku KMnO_4 a 100 ml 2M H_2SO_4 a tato směs byla přilita do kádinky s připraveným vzorkem. Od tohoto okamžiku bylo stopováno 10 minut. Kádinka byla vzápětí ještě vypláchnuta 10 ml destilované vody, která byla rovněž přilita do reakční směsi.

Po 10 minutách byla reakce přerušena přidáním 20 ml 1M roztoku KI a vylučující se jód byl ihned titrován 0,2M roztokem Na₂S₂O₃ do odbarvení, kdy byl chvíli před dosažením bodu ekvivalence přidán škrobový maz jako indikátor. Výsledná spotřeba byla označena *c*. Kappa číslo bylo spočítáno z Rovnice 14. (23)

Faktor *f* 0,2M roztoku Na₂S₂O₃ byl před vlastním měřením stanoven obdobným způsobem jako u výše uvedených jodometrických titrací.

Rovnice 14: Výpočet čísla kappa

$$\kappa = \frac{a \cdot d}{m}$$

kde: κ – kappa číslo, *a* – spotřeba manganistanu na oxidaci ligninu v (ml), *d* – korekční faktor z tabulky, *m* – navážka absolutně suché buničiny (g)

Tabulka korekčních faktorů *d* je uvedena v Příloze A. (23)

Slepý pokus:

Do 2litrové kádinky bylo nalito 790 ml destilované vody. Do jiné 250 ml kádinky bylo odpipetováno 100 ml 0,02M roztoku KMnO₄ a 100 ml 2M H₂SO₄ a tato směs byla přilita do kádinky s destilovanou vodou. Menší kádinka byla ještě vypláchnuta 10 ml destilované vody, která byla přelita do směsi. Bez nějaké prodlevy, která byla potřeba pro předchozí reakci, bylo do míchané směsi přilito 20 ml roztoku KI a vznikající jód byl ihned titrován odměrným roztokem 0,2M Na₂S₂O₃ na indikátor škrobový maz. Výsledná spotřeba byla označena *b*. Z Rovnice 15 byla vypočtena spotřeba manganistanu potřebného na oxidaci ligninu. (23)

Rovnice 15: Výpočet spotřeby manganistanu na oxidaci ligninu

$$a = \frac{(b - c) \cdot n}{0,1} = \frac{(b - c) \cdot 0,2 \cdot f}{0,1}$$

kde: *a* – spotřeba manganistanu na oxidaci ligninu (ml), *b* – spotřeba thiosíranu při slepém pokusu (ml), *c* – spotřeba thiosíranu při stanovení (ml), *f* – zjištěný faktor 0,2M Na₂S₂O₃, *n* – normalita thiosíranu, kdy: $n = 0,2 \cdot f$ (23)

Pro nebělenou buničinu bylo stanoveno číslo kappa 10,03.

2.9.3. Pevnosti v tahu při nulovém upnutí

Pevnost v tahu slouží jako ukazatel mechanických vlastností papíru. Zvláštním případem stanovení pevnosti v tahu je zkouška při nulové měřené délce proužku (též: pevnost v tahu při nulovém upnutí). Upínací čelisti přitom k sobě těsně přiléhají a jde tedy vlastně o stanovení tržného zatížení jednotlivých různě orientovaných vláken. (24)

Při takto krátkém upnutí mají na pevnost menší vliv mezivláknenné vazby, kterými jsou poutána v papíru k sobě vlákna buničiny. Zde jsou naopak nejvíce namáhána v tahu samotná vlákna buničiny. Se vzrůstajícím poškozením vláken tato pevnost klesá. Pevnost vláken (pevnost v tahu při nulovém upnutí) se označuje FS a má jednotku N/m. Podle normy ISO 5269 je to síla potřebná k přetržení zkušební vzorku vtažená na šířku tohoto vzorku o plošné hmotnosti $60 \pm 3 \text{ g/m}^2$. Jako index přetržení je brána pevnost v tahu vztažená na (a. s., nebo klimatizovanou) plošnou hmotnost tohoto vzorku. V této práci je použita pro charakterizaci buničiny pevnost v tahu σ_t při nulovém upnutí. Jde o maximální sílu F_{max} naměřenou při oddalování čelistí s upnutým proužkem vzorku vztaženou na průřez proužku $b \times t$, kdy b je šířka proužku – 15 mm – a t je průměrná tloušťka aršíku (v mm), ze kterého byly proužky nastříhány.

Pro měření byl použit „zkušební trhačí stroj TIRAtest 27025“. Před měřením samotné pevnosti byly čelisti trhačky (pro přetřh proužků šířky 1,5 cm) k sobě přiblíženy na nejkratší možnou vzdálenost tak, aby na sebe nepůsobily žádný tlak – aby nebyla na přístroji měřena žádná síla. Po správném nastavení byl mezi čelisti upnut zkušební proužek buničiny, v programu byla nastavena jeho tloušťka a šířka, vynulována vzdálenost mezi čelistmi a vzniklá síla po upnutí proužku a bylo zahájeno měření. Hodnota největší síly (F_{max}) vztažená na průřez původního nepřetrženého proužku byla zaznamenána jako pevnost v tahu σ_t , její výpočet viz Rovnice 16.

Rovnice 16: Výpočet pevnosti v tahu při nulovém upnutí

$$\sigma_t = \frac{F_{max}}{b \cdot t}$$

2.9.4. ISO bělost

Bělost patří mezi základní vlastnosti papírů a buničin. Bělostí ISO se rozumí množství světla charakteru zdroje C (představující umělé denní světlo), které papír vyzářuje po průchodu selektivním monochromatickým filtrem a propouští maximum světla o vlnové délce 457 nm v intervalu $\pm 44 \text{ nm}$. Výsledek je označován jako činitel difuzního odrazu

v modré oblasti R457. (25) Pro měření difuzního činitele odrazu byla pro naši potřebu použita norma ISO 2470 a spektrofotometr Elrepho firmy Lorentzen & Wettre.

Kalibrace přístroje:

Napřed bylo potřeba spektrofotometr zkalibrovat. Přístroj Elrepho byl zapnut a ponechán v klidu alespoň 10 minut, aby dosáhl vhodné provozní teploty. Poté byl zapnut program L&W Elrepho Colour Brightness 2.10, kde byla zapnuta automatická kalibrace přístroje, a program si vyžádal postupné vložení 3 standardu – černé dutiny, bílého standardu a fluorescenčního standardu. Poté po schválení kalibrace mohlo být přikročeno k vlastnímu měření.

Vlastní měření:

Do přístroje pod měřicí otvor bylo navrstveno na sebe takové množství aršíků (minimálně 5), aby měřený povrch vykazoval naprostou opacitu, tedy aby jím neprostoupilo žádné světlo, což představuje tzv. mezní vrstvu papíru. (24) Aršíky byly přitlačeny držákem vzorku a přes okulár bylo zkontrolováno, že se v apertuře nenachází nějaká viditelná nečistota, poté bylo v programu spuštěno měření. Po výzvě programu byl svrchní aršík umístěn dospod, a tak se do měřicího otvoru dostal další vzorek. Takto bylo postupně proměřeno 5 aršíků a ze zjištěných hodnot ISO bělosti byl vypočten aritmetický průměr a variační koeficient. Výsledky všech měření jsou sepsány v příloze B a graficky srovnány v příloze C, podrobnější výstupy ze spektrofotometru jsou uloženy na příloženém disku.

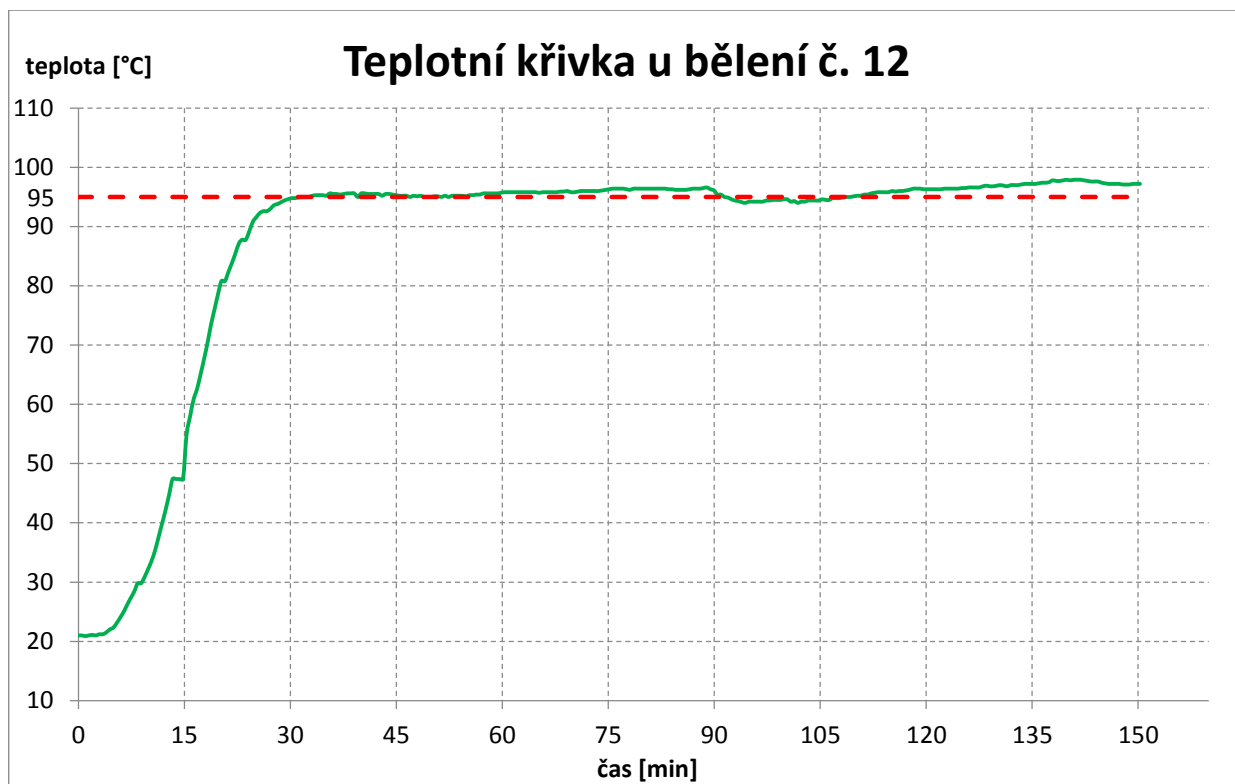
3. VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE

Výsledky získané měřením ISO bělosti a pevnosti v tahu při nulovém upnutí pro každou připravenou buničinu jsou shrnuty v tabulkách a grafu v přílohách B, C a D.

V následujících podkapitolách jsou srovnávány a diskutovány změny, ke kterým došlo po provedení jednotlivých bělicích stupňů, v závislosti na předem nastavených proměnných veličinách. Jsou srovnávány hodnoty ISO bělosti, pevnosti v tahu při nulovém upnutí, kappa čísla, množství zbytkového peroxidu ve výluhu, pH výluhu a případně dodané množství „energie“ do bělicího stupně.

3.1. Dodaná energie

Zdálo by se být výhodné vztahovat získané přírůstky bělosti na množství dodané energie do bělicího cyklu, aby se jednotlivá bělení mohla mezi sebou srovnávat i z hlediska energetického. Z tohoto důvodu byla zavedena veličina „energie dodaná do bělení“ jako plocha pod křivkou závislosti teploty na čase při bělení s jednotkou °C·min. Graf 1 zobrazuje jako příklad jedné z těchto křivek závislost teploty na čase u bělení č. 12, které bylo prováděno při teplotě 95 °C. Integrací této křivky v čase od 0 do 150 min byla získána plocha v tomto případě rovna 13213 °C·min. Tyto plochy jsou zřejmě úměrné množství dodané energie suspenzi topnými tělesy.



Graf 1: Příklad závislosti teploty na čase u bělení č. 12

3.2. Zanáška peroxidu vodíku pro bělení

Zanáška peroxidu vodíku byla sledována u bělení č. 9 a 12, kdy bylo bělení provedeno při teplotě 95 °C a u bělení č. 16 a 19, kdy bělení probíhalo při teplotě 85 °C. Při dávce 6 kg H₂O₂ klesalo poškození vláken – charakterizované nárůstem pevnosti v tahu při nulovém upnutí – způsobené bělením s rostoucí teplotou (viz Graf 3). Naopak při dávce 12 kg/t asb. poškození vláken s vyšší teplotou vzrůstalo – viz Graf 4.

Jak bylo předpokládáno, pro danou teplotu s použitím dvojnásobného množství H₂O₂ došlo u dané buničiny ke zvýšení ISO bělosti – o 7,3 % při teplotě 85 °C a 10,5 % u teploty 95 °C oproti bělení s dávkou 6 kg H₂O₂/t asb.

Ke snížení pevnosti vláken došlo jen u teploty 95 °C – při dvojnásobné dávce H₂O₂ byl o 11,1 % větší pokles oproti nebělené buničině. Při teplotě 85 °C došlo překvapivě k opačnému trendu – pokles pevnosti vláken byl mnohem nižší (o 8,7 %) při dvojnásobné zanášce H₂O₂ při současném dosažení vyšší ISO bělosti.

Při srovnání kappa čísla pro jednotlivé zanášky je vidět, že při zvýšení teploty jeho hodnota poklesla a bylo odstraněno více ligninu. Ale při srovnání bělení č. 9 a 16 byl pokles

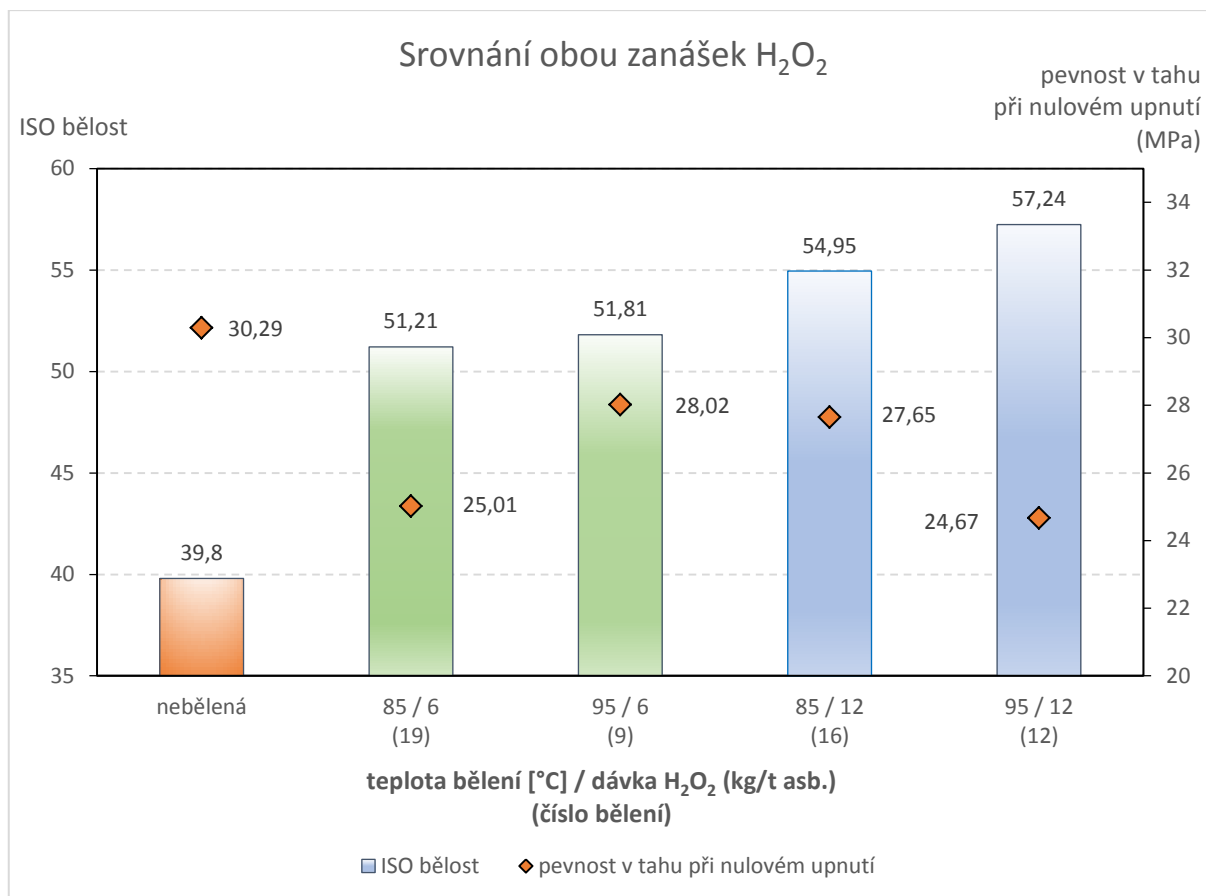
téměř stejný – zatímco při vyšší teplotě postačila spotřeba 4,26 kg H₂O₂/t asb., tak při nižší teplotě se peroxidu vodíku spotřebovalo 6 kg/t asb. Všechny zjištěné hodnoty – viz Tabulka 1.

Podle srovnání výsledků vyplývá, že někde mezi teplotami 85 a 95 °C se mění účinnost bělení v závislosti na dávce peroxidu vodíku. Se vzrůstající teplotou při zanášce 6 kg H₂O₂/t asb. dochází ke snížení vlivu agresivnějších radikálů •OH snižujících výrazněji pevnost buničiny, i když je spotřebováno o 13 % H₂O₂ více, přičemž vliv na zvýšení bělosti není tak zásadní (viz další kapitola týkající se změny teploty potvrzující tento předpoklad). Zatímco s vyšší zanáškou H₂O₂ překročí jeho koncentrace pomyslnou hranici, kdy přestává být katalytický vliv kovových iontů (Mⁿ⁺) kontrolovatelný a převažuje nadměrná tvorba hydroxylového radikálu •OH, který má jak vyšší účinek při bělení a delignifikaci, tak zároveň i negativní účinek na mechanické vlastnosti buničiny.

Bělení č. 9 a 12 se stala v rámci této práce srovnávací bělicími cykly s ostatními.

Tabulka 1: Vlastnosti buničiny a výluhu v závislosti na zanášce H₂O₂

<i>Buničina/ č. bělení</i>	<i>teplota bělení (°C)</i>	<i>zanáška H₂O₂ (kg/t asb.)</i>	<i>ISO bělost</i>	<i>pevnost v tahu při nulovém upnutí (MPa)</i>	<i>kappa číslo</i>	<i>pH výluhu</i>	<i>spotřeba H₂O₂ (%)</i>	<i>dodaná „energie“ (°C·min)</i>
nebělená	-	-	39,80	30,29	10,03	-	-	-
19	85	6	51,21	25,01	7,77	9,05	58	11741
9	95	6	51,81	28,02	7,26	8,30	71	13243
16	85	12	54,95	27,65	7,29	8,70	50	12302
12	95	12	57,24	24,67	7,07	8,73	50	13213

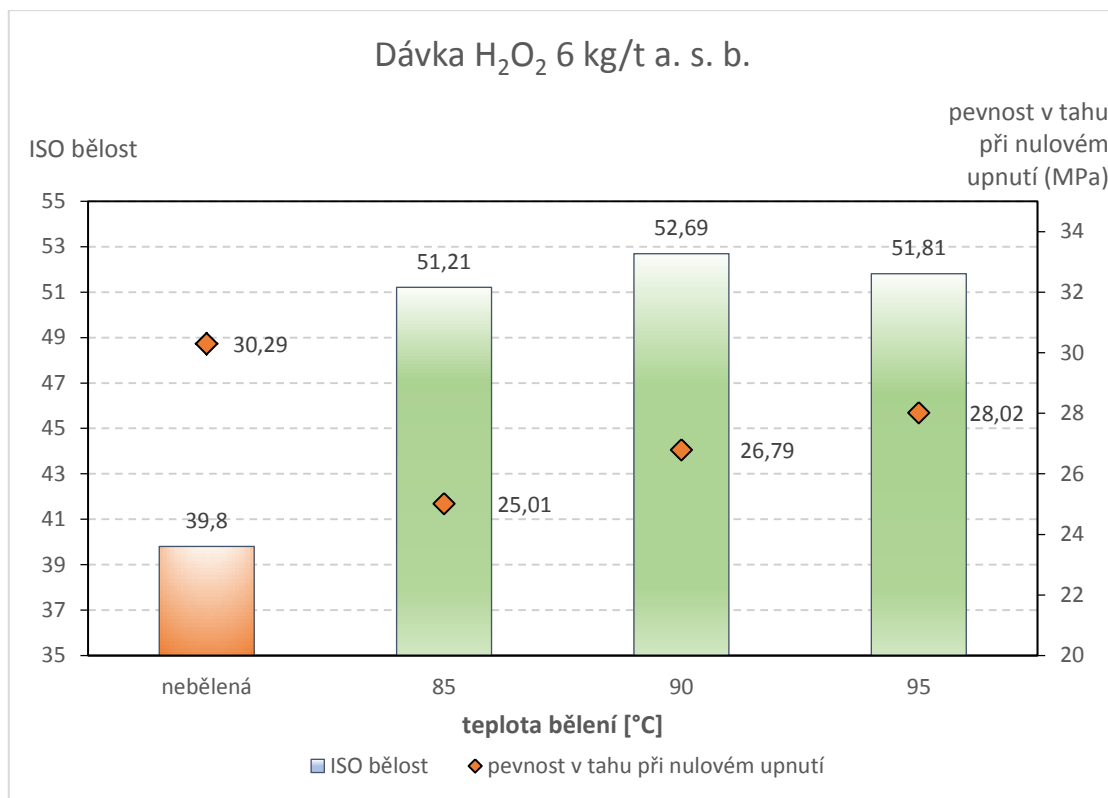


Graf 2: Závislost ISO bělosti a pevnosti na zanášce H₂O₂ při teplotách 85 a 95 °C

3.1. Vliv teploty na bělení

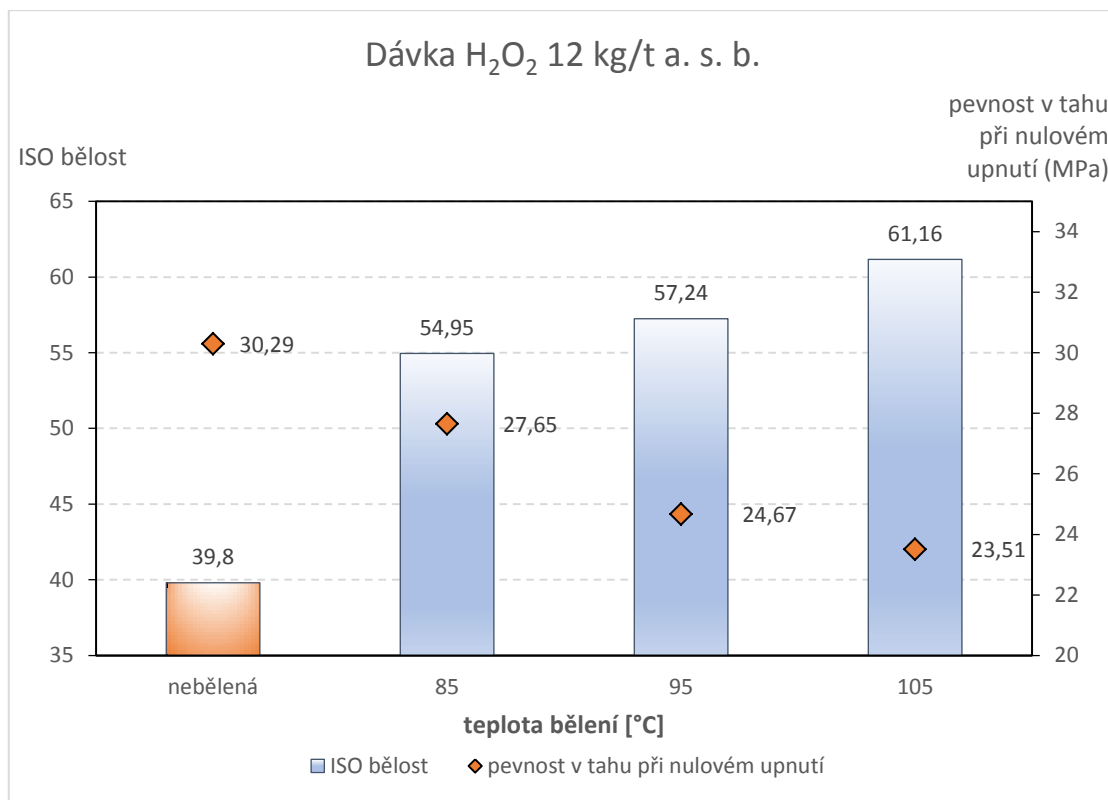
Teplota v závislosti na zanášce H₂O₂ byla sledována u bělení č. 9, 12, 16, 18, 19 a 27.

Při zanášce 6 kg H₂O₂/t asb. byly získány poněkud neočekávané výsledky – se zvyšující se teplotou klesalo poškození vláken bělením, zatímco bělost buničiny byla o 2,9 % zvýšena se vzrůstem teploty z 80 na 90 °C, ale při zvýšení o dalších 5 °C se dosáhlo bělosti o 1,7 % nižší než u teploty 90 °C – spíše srovnatelné s bělením při 80 °C. Graf 3 a dále Tabulka 2 přehledně zachycují tyto výsledky ve srovnání s nebělenou buničinou. Je také patrné, že s rostoucí teplotou docházelo k menšímu snižování kappa čísla a ke zvyšování množství dodané „energie“. Co se týče reakčního tlaku, pH výluhu a spotřeby H₂O₂ byly reakce při 85 a 90 °C téměř totožné (přetlak byl 1050 kPa); ke zvýšené spotřebě (o 13 %) H₂O₂ došlo při teplotě 95 °C, což se vůbec neprojeвило na bělosti buničiny, ani na větším poškození vláken, ale pouze při snížení čísla kappa o 0,4 a snížení pH o 0,7. Zároveň tlak ve vařáku byl o asi 100 kPa vyšší.



Graf 3: Závislost ISO bělosti a pevnosti na teplotě při zanášce 6 kg H₂O₂/t asb.

Naopak při zanášce peroxidu 12 kg/t asb. byla získána téměř lineární závislost snižující se pevnosti v tahu při nulovém upnutí a zvyšující se ISO bělosti – viz Graf 4. Kappa číslo se se zvyšující teplotou také snižovalo, pH výluhu mírně s teplotou bělení rostlo. Spotřeba peroxidu vodíku byla při teplotách 85 a 95 °C stejná, 50 %, při teplotě 105 °C však bylo spotřebováno ještě téměř o čtvrtinu původního množství H₂O₂ více.



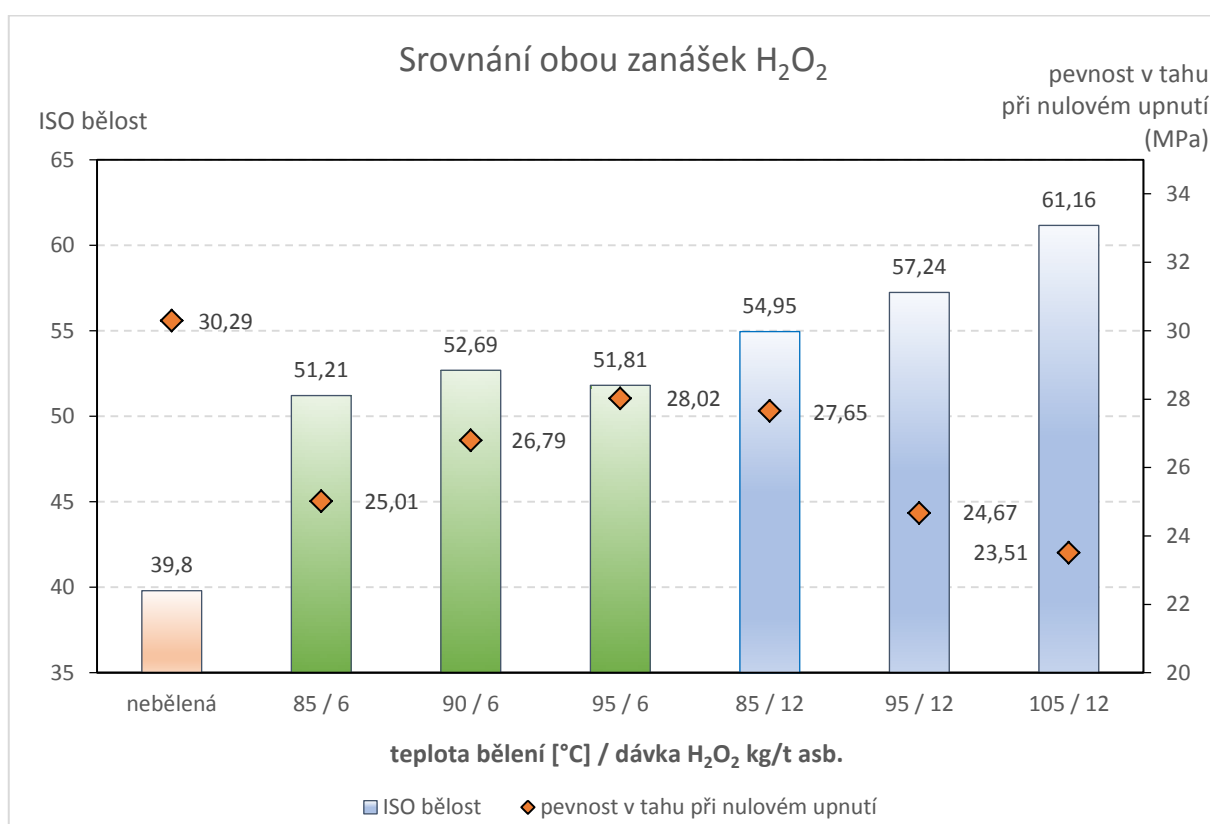
Graf 4: Závislost ISO bělosti a pevnosti na teplotě při dávce 12 kg H₂O₂/t asb.

Jak zobrazují Graf 5 a Tabulka 2, při teplotě 85 °C se s dvojnásobnou zanáškou H₂O₂ dosáhlo jak vyšší bělosti (o 7 %), tak i o 9 % menšího poškození vláken oproti původní buničině, přičemž bělení č. 16 bylo dodáno téměř o 5 % více „energie“. Naproti tomu při srovnání bělení proběhlých při teplotě 95 °C došlo při dvojnásobné zanášce ke zvýšení ISO bělosti o 10 %, avšak pevnost vláken měla opačný trend – pro nižší zanášku H₂O₂ došlo k poškození o 8 % a pro vyšší o 19 % oproti pevnosti původních vláken. Spotřebovaná „energie“ byla téměř stejná. Při obou teplotách došlo shodně k o 21 % nižší spotřebě původního množství H₂O₂ při jeho poloviční zanášce.

Se zvyšující se teplotou se samozřejmě zvyšoval i tlak v aparatuře – přibližně o 100 kPa při každém zvýšení o 10 °C, což mohlo přispět k posunutí rovnováhy reakce (viz Rovnice 4) směrem k reaktantům a omezování rozkladu hydroperoxylových radikálů železitými ionty, a naopak využití Fe³⁺ ke generaci •O₂H (Rovnice 3). To mohlo podpořit zvýšení bělosti u bělení č. 12 – teplota 95 °C (při stejné spotřebě H₂O₂ jako u teploty 85 °C). U bělení č. 27, kdy teplota 105 °C a zvýšený tlak podpořily nejen větší bělost, se zvýšenou spotřebou H₂O₂ vznikalo i více radikálu •OH a tím utrpěla zase pevnost vláken. V tomto rozpětí zvolených teplot má její zvyšování jak pozitivní, tak i negativní vliv na bělení.

Tabulka 2: Vlastnosti buničiny a výluhu v závislosti na teplotě a zanášce H₂O₂

Buničina/ č. bělení	teplota bělení (°C)	zanáška H ₂ O ₂ (kg/t asb.)	ISO bělost	pevnost v tahu při nulovém upnutí (MPa)	kappa číslo	pH výluhu	spotřeba H ₂ O ₂ (%)	dodaná „energie“ (°C·min)
nebělená	-	-	39,8	30,29	10,03	-	-	-
19	85	6	51,21	25,01	7,77	9,05	58	11741
18	90	6	52,69	26,79	7,64	9,02	58	12417
9	95	6	51,81	28,02	7,26	8,30	71	13243
16	85	12	54,95	27,65	7,29	8,7	50	12302
12	95	12	57,24	24,67	7,07	8,73	50	13213
27	105	12	61,16	23,51	6,17	8,89	73	14671



Graf 5: Závislost ISO bělosti a pevnosti na teplotě při zanášce 6 a 12 kg H₂O₂/t asb.

3.2. Přídavek NaOH a vliv pH na reakci

Při přidavku 1M roztoku NaOH do suspenze buničiny se pH časem postupně měnilo – klesalo s dobou hnětení, zřejmě v důsledku degračních hydrolytických reakcí s ligninem nebo hemicelulózami a tvorbou organických kyselin, které pH snižovaly.

Okamžik přidavku roztoku NaOH byl sledován u bělení č. 14, kde bylo přidáno 3,52 g NaOH (8 kg NaOH/t asb.), ve srovnání s bělením č. 12, kde přidavek činil 1,04 g NaOH (2,36 kg NaOH/t asb.). Tabulka 3 uvádí zjištěné údaje. Bělost byla nižší jen asi o 0,4 (1,0 %), došlo k lehce většímu poklesu o 0,3 MPa (větší pokles o 1,2 % oproti původní pevnosti) u pevnosti vláken. Největší vliv měl zvýšený přidavek NaOH na spotřebu peroxidu vodíku – ubylo jej 98 % zanášky, což je téměř dvojnásobná spotřeba ve srovnání s bělením č. 12. Nelze s jistotou říci, jestli se tak stalo brzy po smíchání chemikálií, nebo až při samotném bělení. Vyšší pH sice podporuje stabilitu a vznik hydroperoxylového radikálu, ale zároveň rovnováhu Fentonovy reakce posouvá v protisměru tvorby radikálů – dle Rovnice 2. Proto je zřejmě průběh této katalyzované reakce tlumen a dochází více k obyčejnému a neefektivnímu rozkladu H₂O₂ na kyslík. Není překvapivé, že pH výluhu bylo poněkud vyšší – o hodnotu 0,6. I přes větší pokles kappa čísla na 6,55, bylo rozhodnuto, že pH se bude upravovat před zanáškou H₂O₂, a tento postup byl opuštěn.

Tabulka 3: Vlastnosti buničiny a výluhu v závislosti na množství přidaného NaOH

<i>Buničina/ č. bělení</i>	<i>přídavek NaOH (kg/t asb.)</i>	<i>ISO bělost</i>	<i>pevnost v tahu při nulovém upnutí (MPa)</i>	<i>kappa číslo</i>	<i>pH výluhu</i>	<i>spotřeba H₂O₂ (%)</i>	<i>dodaná „energie“ (°C·min)</i>
nebělená	-	39,8	30,29	10,03	-	-	-
12	2,36	57,24	24,67	7,07	8,73	50,0	13213
14	8,00	56,68	24,31	6,55	9,36	97,7	13166

3.3. Várka bez buničiny

Podobně jako u experimentu popsaném v následující podkapitole, i zde byl sledován význam prostředí – použité vody – a navíc i tlaku kyslíku, aby reakce probíhala při srovnatelných podmínkách s bělením č. 12, pouze bez ovlivnění buničinou.

Alkalický roztok (pH = 10,5, zanáška H₂O₂ 5,28 g, celkový objem 2680 ml) byl po 2,5hodinové reakci při teplotě 95 °C ochlazen a změřené pH se zvýšilo na 11,15. Stanovená koncentrace H₂O₂ byla 55,5 mg/dm³ roztoku, což odpovídá 2,8 % původní zanášky. Oproti bělení č. 12 (výluh: pH = 8,73, zbytkový H₂O₂ 50 %) je evidentní opačný směr změny pH. Rozklad peroxidu vodíku bez přítomnosti buničiny probíhal za zvýšení pH – tedy tvorbou hydroxidových aniontů – dokud nebylo dosaženo rovnováhy. Tuto reakci obecně popisuje Rovnice 2. Tento proces mohl být zahájen reakcí, jež popisuje Rovnice 3, po níž následuje reakce zániku hydroxylového radikálu s iontem přechodného

kovu (především zřejmě s ionty železa – uvedená jako Rovnice 6.2) a samozřejmě rozklad H_2O_2 na kyslík a vodu.

3.4. Vliv vody na pH – čistá Fentonova reakce

Voda použitá na reakci za 2hodinového varu měla při rozkladu H_2O_2 vliv na změnu pH. U destilované vody došlo ke zvýšení pH a u vodovodní vody k lehkému snížení. Bylo to způsobeno patrně reakcí s rozpuštěnými ionty kovů přítomných ve vodě z vodovodního řádu, které katalyzovaly rozklad H_2O_2 a vznik hydroxylových radikálů. Tento výsledek je na první pohled v rozporu s předchozím experimentem. Svoji nezanedbatelnou úlohu při reakci má tedy reakční prostředí kyslíku a jeho tlak. Proto tam, kde byl nedostatečný parciální tlak kyslíku, byla rovnováha, např. u Rovnice 3 a Rovnice 4, posunuta mnohem více ve směru jeho tvorby, což zároveň i okyselovalo okolní prostředí.

Tabulka 4: Závislost pH na použitém typu vody

<i>použitá kapalina</i>	<i>množství kapaliny (dm^3)</i>	<i>doba varu (h)</i>	<i>dávka H_2O_2 (g)</i>	<i>pH (před reakcí)</i>	<i>pH (po reakci)</i>
voda z vodovodu	0,5	2	1,00	10,5	10,15
destilovaná voda	0,5	2	1,00	10,5	11,10

3.5. Vliv kyslíku na bělicí cyklus

Při bělení s použitím dusíku vystoupal reakční tlak asi o 100 kPa výše. Celková dodaná „energie“ byla o 1,5 % nižší než u srovnatelného bělení č. 12. U bělení s použitím dusíku měla výsledná buničina o 4,7 % vyšší číslo kappa, pevnost v tahu však při nulovém upnutí byla o 4 % nižší a zároveň i ISO bělost byla o 3,7 % nižší. Přesné hodnoty ukazuje Tabulka 5. Ze zjištěné koncentrace H_2O_2 ve výluhu překvapivě vyplynulo, že u obou bělicích reakcí bylo spotřebováno právě 50 % vsázky peroxidu.

Tabulka 5: Vlastností buničiny a výluhu v závislosti na přítomnosti kyslíku

<i>Buničina/ č. bělení</i>	<i>prostředí</i>	<i>reakční tlak (kPa)</i>	<i>ISO bělost</i>	<i>pevnost v tahu při nulovém upnutí (MPa)</i>	<i>kappa číslo</i>	<i>pH výluhu</i>	<i>spotřeba H_2O_2 (%)</i>	<i>dodaná „energie“ ($^{\circ}C \cdot min$)</i>
nebělená	-	-	39,8	30,29	10,03	-	-	-
12	kyslík	1250	57,24	24,67	7,07	8,73	50,00	13213
15	dusík	1350	55,13	23,66	7,41	8,95	50,00	13019

3.6. Vliv saturace vody kyslíkem

V roztoku probíhající rekombinační procesy volných hydroxylových a hydroperoxylových radikálů $\bullet\text{OH}$ a $\bullet\text{O}_2\text{H}$ by měly být potlačovány se zvyšující se koncentrací rozpuštěných molekul kyslíku – viz Rovnice 5.7 a 5.8. (13) Okyselování roztoku spojené s reakcí, kterou znázorňuje Rovnice 4, by mělo být potlačeno zvýšeným množstvím kyslíku, stejně ovšem tak i zpětná redukce železitých iontů. Kyslík by měl také potlačovat rozklad peroxidu superoxidem – uváděné jako část Haberoва-Weissova cyklu – viz Rovnice 7Rovnice 8.

V roztoku, který byl ochlazen a saturován kyslíkem pro bělení č. 11, byla stanovena koncentrace rozpuštěného kyslíku $10,42 \text{ mg/dm}^3$. Při následném bělení tlak v reakční nádobě dosáhl hodnoty 1350 kPa. Získaná buničina byla srovnána s buničinou po bělení č. 9.

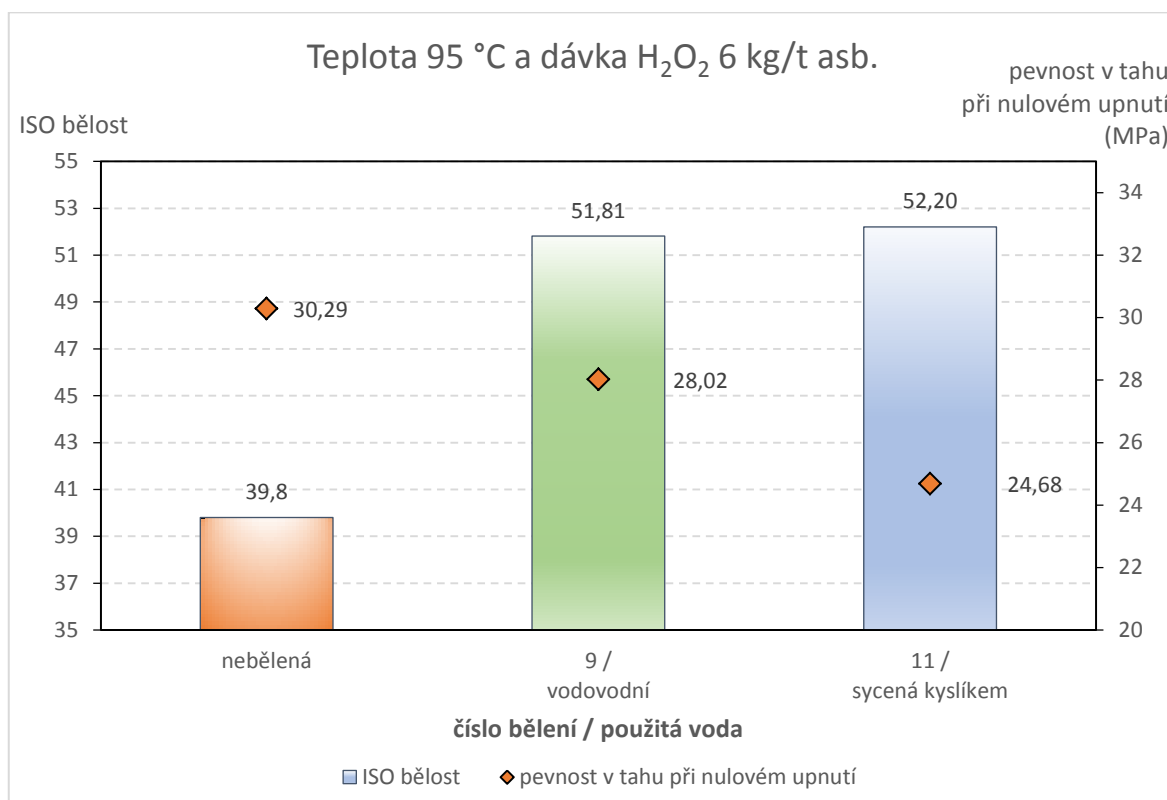
U čerstvě napuštěné vodovodní vody bylo zjištěno $7,93 \text{ mg O}_2/\text{l}$ a u převařené destilované vody $1,41 \text{ mg O}_2/\text{l}$. U destilované vody, která byla ve válci za atmosférického tlaku a za chlazení (okolní teplota $-2 \text{ }^\circ\text{C}$) přes fritu sycena kyslíkem po dobu 30 minut, bylo stanoveno $38,70 \text{ mg O}_2/\text{l}$. Je proto zvláštní, že se koncentrace kyslíku z autoklávu nelišila příliš od čerstvé vodovodní vody. Zřejmě při pomalých otáčkách autoklávu (při frekvenci asi 2 min^{-1}) se nestíhala hladina vody čeřit a dosažení rovnováhy by potřebovalo mnohem více času, než je 1 hodina.

Bělení č. 11 bylo srovnáno s bělením č. 9, naměřené hodnoty zobrazuje Tabulka 6. U pevnosti v tahu při nulovém upnutí bylo dosaženo o 11 % většího poklesu než při bělení s neupravenou vodou. Naopak u ISO bělosti bylo dosaženo nepatrně vyšší hodnoty – 0,39, což představuje nárůst o 0,75 %. Dodaná „energie“ suspenzi byla o 1,1 % nižší. Srovnání zobrazuje Graf 6.

Zdánlivě zanedbatelný rozdíl počátečních podmínek přesto poskytl určité rozdíly ve vlastnostech buničiny. Je to, spíše než saturovaným kyslíkem ve vodě, způsobeno nárůstem tlaku v reakční aparatuře. Pevnost v tahu při nulovém upnutí byla u buničiny z bělení č. 11 snížena na téměř stejnou hodnotu jako u bělení č. 12, kde bylo použito dvojnásobné množství H_2O_2 , ale tlak byl během bělení (zpočátku byl stejný) „jen“ 1250 kPa.

Tabulka 6: Vlastnosti buničiny a výluhu v závislosti na množství kyslíku ve vodě

Buničina/ č. bělení	použitá voda	ISO bělost	pevnost v tahu při nulovém upnutí (MPa)	kappa číslo	pH výluhu	spotřeba H ₂ O ₂ (%)	dodaná „energie“ (°C·min)
nebělená	-	39,8	30,29	10,03	-	-	-
9	vodovodní	51,81	28,02	7,26	8,30	70,89	13243,5
11	chlazená a nasyčená kyslíkem	52,20	24,68	7,44	8,79	84,35	13095,4



Graf 6: Závislost ISO bělosti a pevnosti na nasycení reakční vody kyslíkem

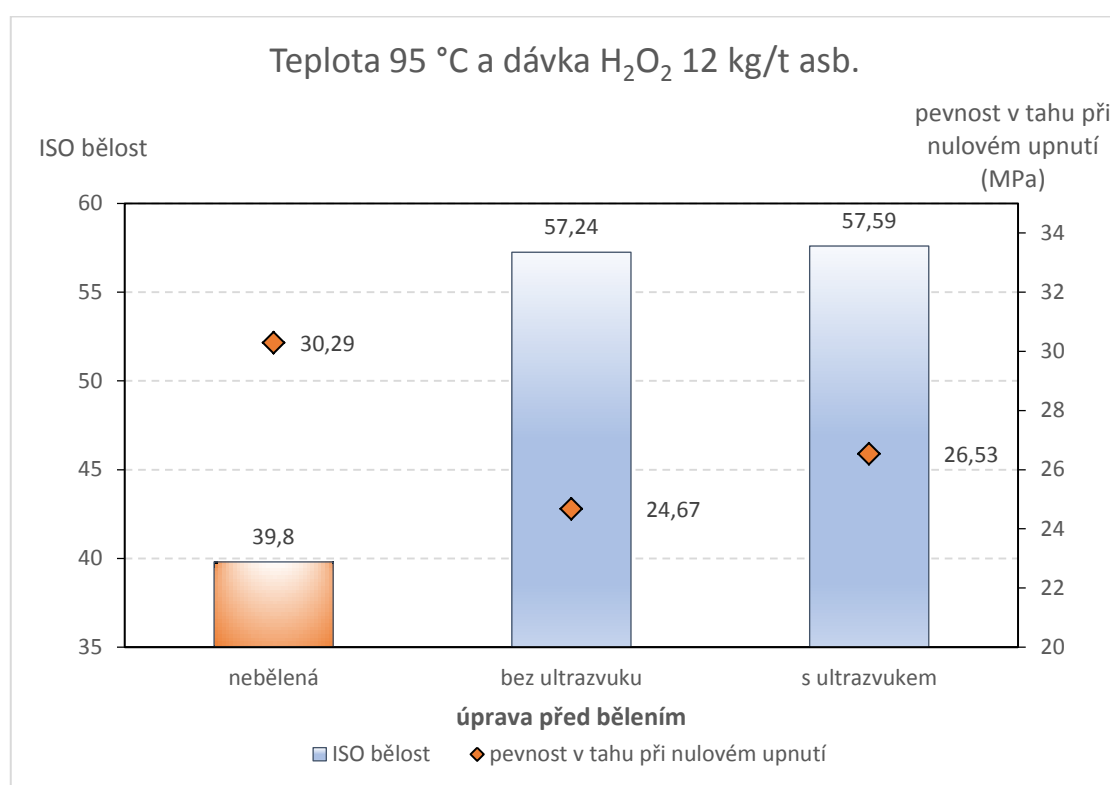
3.7. Vliv ultrazvuku

Během působení ultrazvuku na suspenzi buničiny po zanášce všech chemikálií se teplota 4litrové suspenze zvýšila asi o 10 °C. Při bělení č. 13 však mělo podpoření penetrace chemikálií do buničiny na bělení jen nepatrný vliv – jak znázorňuje Graf 7. Zatímco pokles pevnosti vláken ve srovnání s původní buničinou byl snížen o téměř 2 MPa, zvýšení o 0,3 ISO bělosti oproti bělení č. 12, kde nebyl použit ultrazvuk, bylo jen nepatrné. Množství spotřebovaného peroxidu vodíku u těchto dvou bělení vzrostlo o 5 %, hodnota kappa čísla se

nezměnila vůbec, dodaná „energie“ byla přibližně shodná a pH výluhu byly také téměř beze změny, viz Tabulka 7. Z těchto důvodů, a navíc pro komplikovanost provedení ultrazvukové penetrace chemikálií do buničiny, bylo od tohoto kroku dále upuštěno.

Tabulka 7: Vlastností buničiny a výluhu v závislosti na použití ultrazvuku

<i>Buničina/ č. bělení</i>	<i>ultrazvuk</i>	<i>ISO bělost</i>	<i>pevnost v tahu při nulovém upnutí (MPa)</i>	<i>kappa číslo</i>	<i>pH výluhu</i>	<i>spotřeba H₂O₂ (%)</i>	<i>dodaná „energie“ (°C·min)</i>
nebělená	-	39,8	30,29	10,03	-	-	-
12	ne	57,24	24,67	7,07	8,73	50,00	13213
13	ano	57,59	26,53	7,01	8,86	55,00	13198



Graf 7: Závislost ISO bělosti a pevnosti na vlivu ultrazvuku

3.8. Optimální bělicí podmínky

Na základě zjištěných závislostí bylo rozhodnuto, že další bělení se bude provádět při teplotě 95 °C, při dávce peroxidu vodíku 12 kg/t asb., s úpravou pH na 10,5 a dávkováním roztoku NaOH před zanáškou H₂O₂. Vynechá se předchozí saturace vody kyslíkem za chlazení a použití ultrazvukové lázně k podpoře penetrace chemikálií do buničiny.

3.9. Vliv přídavku manganatých iontů

Týká se bělení č. 21, 22 a 23, která byla porovnána s bělením č. 12. Počáteční tlak kyslíku (přetlak 750 kPa) a tlak během bělení (přetlak 1150 kPa) byl u všech 4 bělení stejný. Mírně se lišilo množství NaOH potřebné k dosažení pH 10,5, které klesalo se zvýšeným přídavkem Mn^{2+} soli. Podrobnější údaje – viz Tabulka 8.

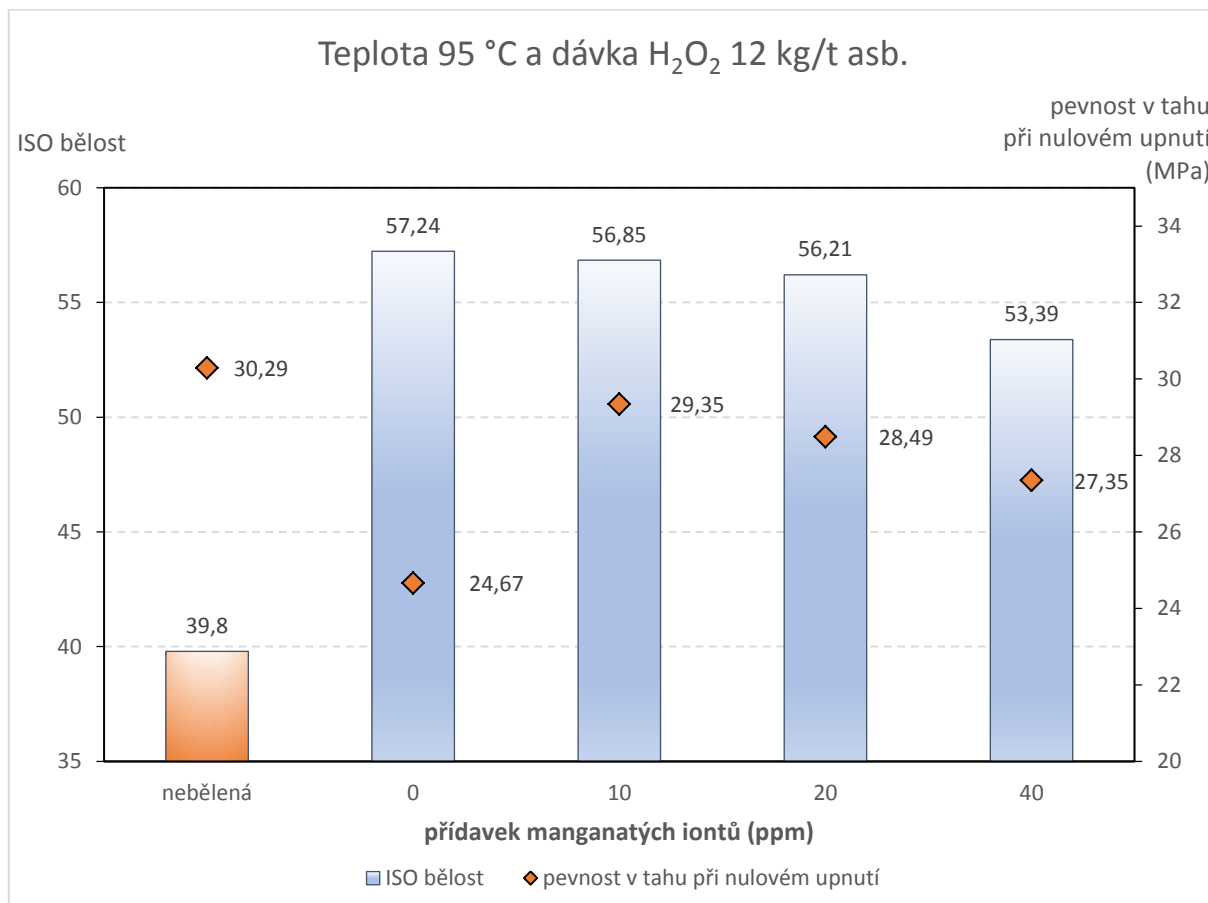
Tabulka 8: Vlastnosti buničiny a výluhu v závislosti na přídavku manganaté soli

<i>Buničina/ č. bělení</i>	<i>přídavek/ obsah manganu (ppm)</i>	<i>zanáška NaOH (kg/t asb.)</i>	<i>ISO bělost</i>	<i>pevnost v tahu při nulovém upnutí (MPa)</i>	<i>kappa číslo</i>	<i>pH výluhu</i>	<i>spotřeba H₂O₂ (%)</i>	<i>dodaná „energie“ (°C·min)</i>
nebělená	- / 11	-	39,8	30,29	10,03	-	-	-
12	- / 11	2,36	57,24	24,67	7,07	8,73	50	13213
21	10 / 21	3,00	56,85	29,35	7,00	8,99	71	13076
22	20 / 31	2,45	56,21	28,49	7,02	8,98	78	13154
23	40 / 51	2,09	53,39	27,35	7,35	9,02	95	13276

Při prvním pohledu na Graf 8 je zřejmé, že přídavek Mn^{2+} iontů ovlivňuje především pevnost vláken, která jsou nejméně poškozována při přídavku 10 ppm Mn^{2+} . Rovněž se zvyšujícím se přídavkem Mn^{2+} iontů dochází k poklesu bělosti buničiny, což má souvislost se zvyšováním spotřeby (rozkladu) H_2O_2 – následkem toho jsou vlákna méně poškozována. Zvýšením obsahu manganu v buničině na dvojnásobek původního množství vede sice k bělosti o 0,4 (tj. 0,7 %) nižší, ale zároveň je u vláken snížena pevnost jen o 3,1 % namísto 18,6 % při původním množství manganu v buničině. Spotřeba H_2O_2 je v tomto případě však také o 41 % vyšší, než u bělení bez přidání Mn^{2+} soli.

Větší spotřeba H_2O_2 při reakci má za následek vzrůstající tvorbu hydroxidových aniontů podle Rovnice 2 Rovnice 1 a tedy i mírné zvyšování pH. Protože však nedocházelo ke zvýšenému poškozování vláken (neboli ztrátě pevnosti v tahu), a přesto bylo dosaženo podobné bělosti, musela být potlačena existence hydroxylových radikálů $\bullet OH$ ve prospěch tvorby radikálů hydroperoxylových $\bullet O_2H$ (Rovnice 6.1), které jsou při bělení mírnější. Pokud by ale zároveň probíhala redukce kovových iontů podle reakce obdobné Rovnici 3, nemělo by se pH příliš změnit, což se stalo jen u dvou nižších přídavků Mn^{2+} iontů, v případě vyššího množství Mn^{2+} iontů u bělení č. 23 byla rovnováha u reakce posunuta ve směru tvorby oxidovaného kovu Mn^{3+} – obdobě reverzní Rovnice 3. Proto bylo při bělení nedostatek reaktivních radikálů a účinnost bělení s přídavkem Mn^{2+} iontů se snížila. Hodnota kappa čísla

byla ovlivněna menším poklesem až při nejvyšším zkoušeném přídavku Mn^{2+} iontů, jinak bylo při přídavcích 0, 10 a 20 ppm Mn^{2+} její snížení prakticky konstantní.



Graf 8: Závislost ISO bělosti a pevnosti na přídavku manganatých iontů

3.10. Vliv chelatačního činidla

Cílem použití chelatačního činidla bylo další snížení množství iontů v buničině a dosáhnout tak lepšího bělení. Zároveň bylo otázkou, jestli další snížení (buničina z výroby již byla po průmyslovém chelatačním stupni) nepřinese omezení při tvorbě reaktivních bělicích radikálů vznikajících při Fentonově a Fenton-like reakcích a tím ke snížení účinků bělení – proto bylo použité množství chelatačního činidla postupně navyšováno. Chelaton II byl použit u bělení č. 17, 20, 24, 25. S výjimkou bělení č. 20, bylo postupováno podle obecného postupu pro chelatační krok a následným bělením. Srovnávat bělení bylo možno s bělením č. 12.

3.10.1. Chelatační krok před bělením

Tabulka 9 ukazuje, že pro snížení obsahu manganu mělo vzrůstající množství přidaného chelatačního činidla jen velmi malý vliv. Oproti původní buničině jeho množství po chelatačním stupni bylo se vzrůstajícím přídatkem chelatonu II: 8,7 %, 8,4 %, respektive 8,3 % pro nejvyšší přídavek. Změny vlastností buničiny byly ovšem výrazné nejen ve srovnání s bělenou buničinou bez přídatku chelatačního činidla, ale zajímavé i pro navyšující se dávky chelatonu II. Tyto rozdíly dobře zobrazuje Graf 9.

Největšího rozdílu bylo dosaženo při dávce 2,5 kg EDTA/t asb. – nárůst ISO bělosti byl 51 % oproti 43,8 % u bělení bez upravené buničiny, naopak pokles pevnosti vláken byl 29,9 % oproti původní buničině ve srovnání s poklesem 18,6 %, když chelatonu II použito nebylo. Zároveň bylo během reakce spotřebováno i o 46 % více H_2O_2 . Tato spotřeba se projevila i na největším snížení kappa čísla v této sérii bělení a také nejmenší dosažené hodnoty pH směrem k neutrálnímu.

Při použití 2,5krát menší dávky EDTA do buničiny v chelatačním kroku byla po bělení získána buničina také se zvýšenou bělostí (rozdíl 5,7 %) a sníženou pevností (rozdíl poklesu 10,3 %) oproti bělení č. 12 bez předupravené buničiny.

Až při dávce 5 kg EDTA/t asb. byla u bělené buničiny kromě poklesu pevnosti vláken (větší pokles o 4,6 %) dosažena i menší ISO bělost (nižší o 1,5 %), takže se tato předúprava projevila jako zcela neefektivní. Zároveň i spotřeba H_2O_2 byla vyšší o 10 %.

Spotřeba H_2O_2 u bělení s upravenou buničinou byla vždy vyšší než u bělení č. 12, ale nerostla lineárně s množstvím použitého chelatonu II, pouze korelovala se zvyšujícím se poškozením vláken. Stejně tak i pH této série reakcí bylo posunuto blíže neutrálnímu.

Jelikož ionty manganu nejsou jediné přechodné kovy přítomné v buničině, tak chelatací byly odstraňovány i jiné, nejen přechodné: železité, hořečnaté, vápenaté apod. Dále se také mohl projevit vyšší vliv železitých (a jiných kovových) iontů, které byly do reakce přivedeny vodovodní vodou. Zajímavé je i srovnání, že přídavek menšího množství manganatých iontů, popisovaný v předchozí podkapitole, částečně bránil poškozování vláken a způsobil tedy menší pokles pevnosti v tahu při nulovém upnutí, naopak při odstranění většiny manganatých iontů (společně s dalšími prvky) docházelo k většímu poklesu pevnosti buničiny.

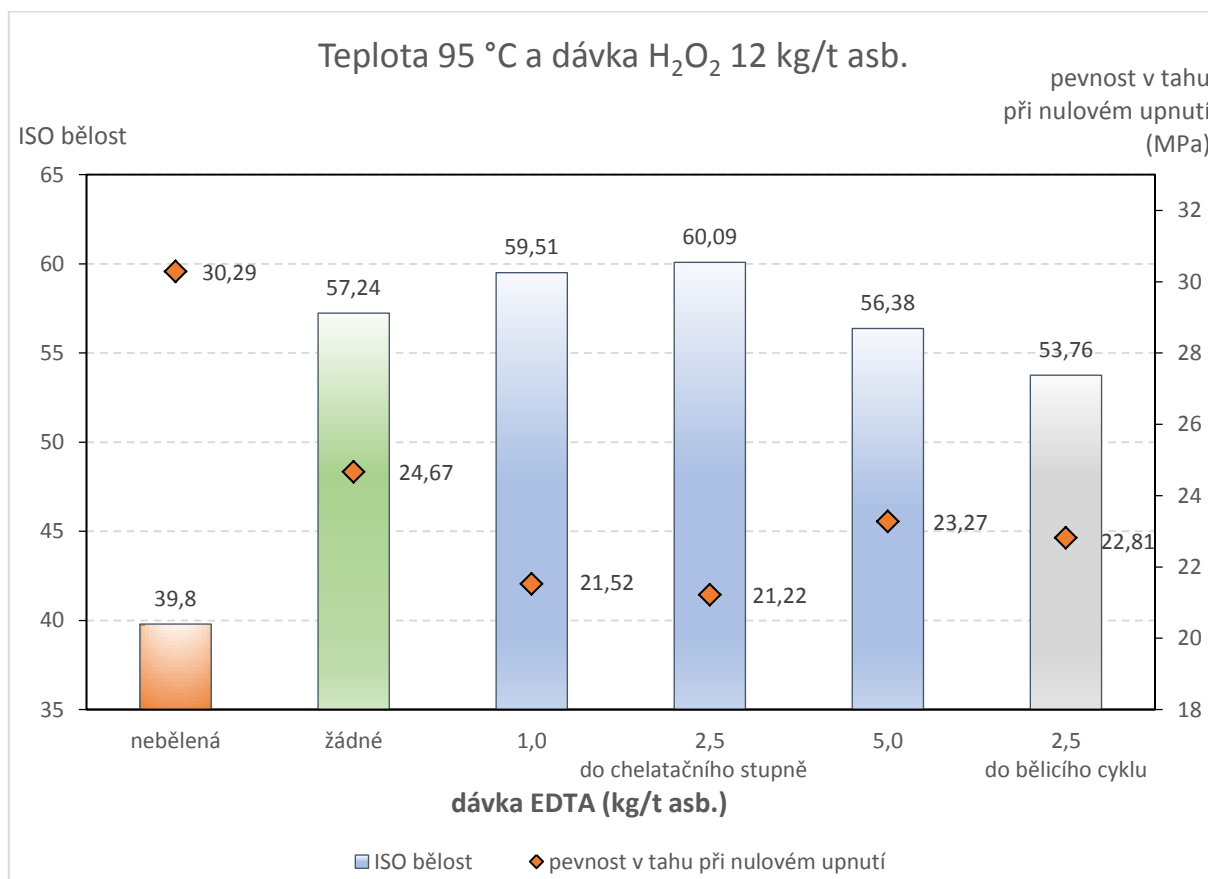
Tabulka 9: Tabulka obsahu manganatých iontů v buničinách po chelatačním stupni

	<i>Původní buničina z Mondi</i>	<i>EDTA 0,1 %</i>	<i>EDTA 0,25 %</i>	<i>EDTA 0,5 %</i>
množství Mn (mg/kg asb.)	11,12	0,97	0,93	0,92

Tabulka 10: Vlastnosti buničiny a výluhu v závislosti na mn. EDTA v chelatačním stupni

<i>Buničina/ č. bělení</i>	<i>přídavek EDTA (kg/t asb.)</i>	<i>zanáška NaOH (kg/t asb.)</i>	<i>ISO bělost</i>	<i>pevnost v tahu při nulovém upnutí (MPa)</i>	<i>kappa číslo</i>	<i>pH výluhu</i>	<i>spotřeba H₂O₂ (%)</i>	<i>dodaná „energie“ (°C·min)</i>
nebělená	-	-	39,8	30,29	10,03	-	-	-
12	-	2,36	57,24	24,67	7,07	8,73	50	13213
24	1,0	2,55	59,51	21,52	6,38	7,78	62	13037
17	2,5	2,73	60,09	21,22	6,11	7,65	73	13381
25	5,0	2,45	56,38	23,27	6,62	7,99	55	13276
20	2,5*	2,73	53,76	22,81	7,52	8,62	40	13071

* - EDTA přímo do bělicího procesu



Graf 9: Závislost ISO bělosti a pevnosti na množství a způsobu přídavku EDTA

3.10.2. Zanáška chelatačního činidla do bělicího cyklu

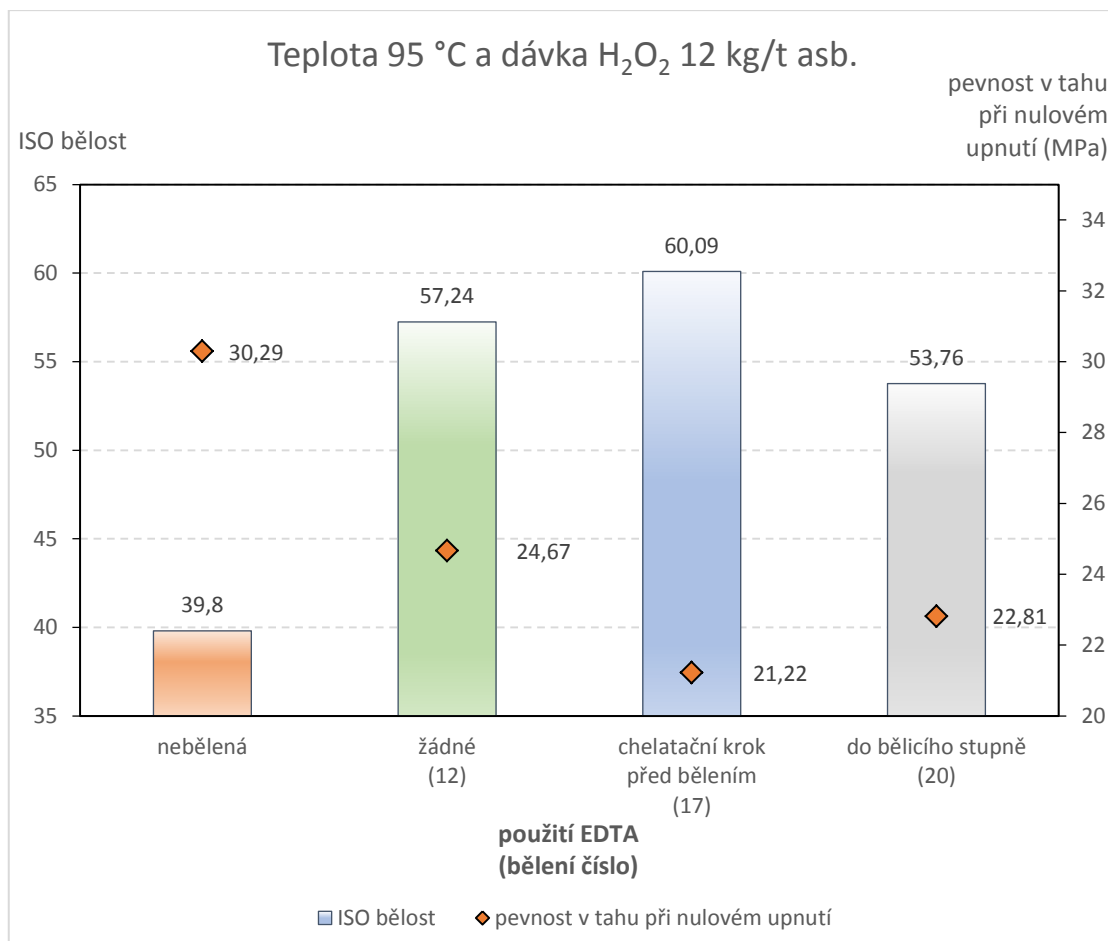
I přesto, že podle literatury (6) chelatační krok potřebuje prostředí při pH v kyselé oblasti, byl vyzkoušen experiment se zanáškou chelatonu II do reakční směsi. Tato bělicí reakce je srovnatelná s bělením č. 17, kdy bylo použito stejné množství chelatonu II, ale v chelatačním kroku před bělením, a s bělením č. 12, kdy zanáška neobsahovala chelaton II. Přídavkem chelatonu II do reakční směsi bylo dosaženo většího poklesu (o 6,1 %) pevnosti v tahu při nulovém upnutí oproti bělení č. 12, ale nižšího (o 5,3 %) než u bělení č. 17, a nižší ISO bělosti ve srovnání s oběma běleními (o 10,5 %, respektive o 6,1 %). Grafické srovnání pevnosti v tahu při nulovém upnutí a ISO bělosti pro bělení č. 12, 17 a 20 – viz Graf 10.

Co se týče kappa čísla, i hodnota jeho snížení byla nepříznivá pro tento experiment – zjištěné kappa číslo 7,52 bylo vyšší o 0,44 oproti buničině z bělení č. 12, respektive o 1,41 ve srovnání s bělením č. 17.

Ve výluhu bylo naměřeno prakticky stejné pH (8,62) jako u bělení č. 12., oproti bělení č. 17 bylo o 1,0 vyšší. Spotřeba H_2O_2 při reakci byla pouze 40 % původního množství, což je o 19,8 % méně než u bělení č. 12 a o 45,8 % méně oproti bělení č. 17. Zde je vhodné podotknout, že bělení č. 20 mělo ze všech experimentů procentuálně nejmenší spotřebu peroxidu vodíku, čili chelatace obsažených iontů kovů přímo během reakce je účinná pro částečné zabránění rozkladu H_2O_2 .

Dodaná „energie“ při bělení byla menší o 1,1 % ve srovnání s bělením č. 12 a o 2,3 % menší ve srovnání s bělením č. 17.

Na základě srovnání výsledků z tohoto experimentu vyplývá, že takovéto provedení je velmi neefektivní – zanáška H_2O_2 není dostatečně využita a tohle bělení mělo procentuálně její nejmenší využití ze všech provedených experimentů. I když přídavek chelatonu II potlačuje původně probíhající oxidační bělicí reakce, tak dochází k větší ztrátě pevnosti vláken – tedy tvorba radikálů $\bullet OH$ není příliš ovlivněna.



Graf 10: Závislost ISO bělosti a pevnosti na způsobu přidání chelatačního činidla

3.11. Vliv přídavku vodního skla

Zanáška vodního skla byla uskutečněna do bělicích cyklů č. 26 a 28, srovnání s běleními č. 12 a 17. Bělení č. 17 a 28 navíc předcházel chelatační krok s použitím 2,5 kg chelatonu II/t asb. Množství použitých chemikálií a naměřené hodnoty přehledně uvádí Tabulka 11, která je kvůli své šířce rozdělena na 2 části. Důvodem použití vodního skla je jeho schopnost „ochránit“ vlákna před poškozením, jelikož vytěsňuje a inaktivuje ionty přechodných kovů, které rozkládají peroxid (26), což při srovnání bělení č. 12 a 26 a bělení č. 17 a 28 plní velmi dobře, jak zobrazuje Graf 11. Bez použití chelatačního kroku došlo k o 11,6 % menšímu snížení pevnosti vláken při nulovém upnutí než u bělení bez použití vodního skla. Zároveň byla u bělení č. 26 dosažena bělost o 7,6 % větší než u bělení č. 12. Přitom dodaná „energie“ do systému byla menší – o 1,7 %, dále bylo potřeba méně NaOH k dosažení požadovaného pH 10,5. Se zvýšenou bělostí bylo sníženo i číslo kappa o dalších 6,7 % původní hodnoty nebělené buničiny. To vše si ovšem vyžádalo také o 83 % větší

spotřebu H₂O₂ než bělení bez použití vodního skla, což tvoří 91 % původní zanášky. Vyšší spotřeba H₂O₂ a také vyšší zanáška alkálií se mohly podílet na vyšším pH výluhu než u obdobného bělení č. 12.

Tabulka 11: Vlastnosti buničiny a výluhu v závislosti na použití chelatačního stupně a vodního skla

<i>Buničina/ č. bělení</i>	<i>přídavek EDTA (kg/t asb.)</i>	<i>přídavek vodního skla (kg/t asb.)</i>	<i>zanáška NaOH (kg/t asb.)</i>	<i>dodaná „energie“ (°C·min)</i>
nebělená	-	-	-	-
12	-	-	2,36	13213
26	-	10	1,55	13045
28	2,5	10	2,64	13623
17	2,5	-	2,73	13381

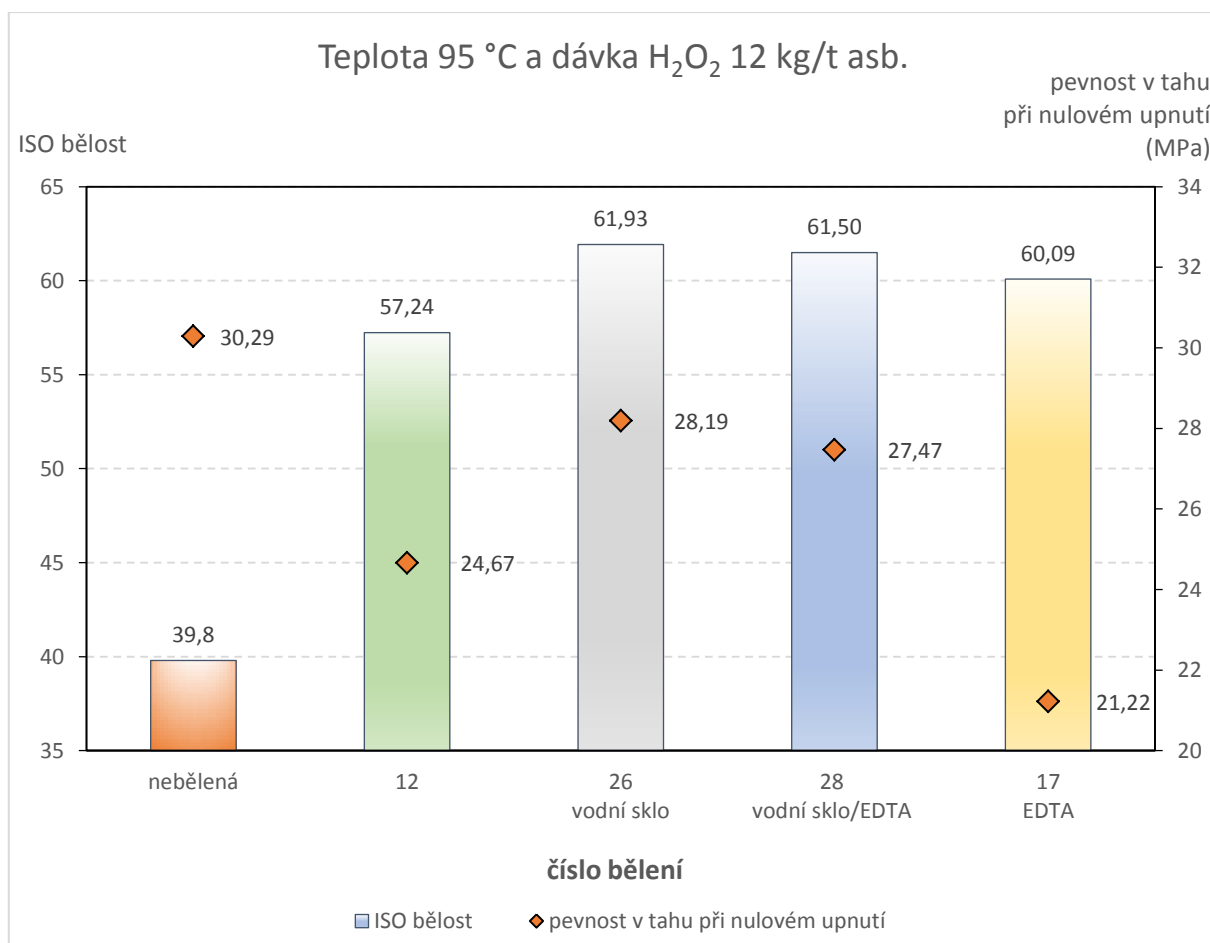
Tabulka 11 – pokračování

<i>Buničina/ č. bělení</i>	<i>ISO bělost</i>	<i>pevnost v tahu při nulovém upnutí (MPa)</i>	<i>kappa číslo</i>	<i>pH výluhu</i>	<i>spotřeba H₂O₂ (%)</i>
nebělená	39,8	30,29	10,03	-	-
12	57,24	24,67	7,07	8,73	50
26	61,93	28,19	6,40	9,34	91
28	61,50	27,47	6,67	9,31	41
17	60,09	21,22	6,11	7,65	73

Pakliže byla pro bělení s použitím vodního skla použita buničina, která prošla chelatačním krokem a obsah manganu byl u ní snížen na méně než 1 ppm, došlo dokonce o snížení 20,6 % poškození pevnosti vláken vztažené na původní buničinu ve srovnání s poškozením, ke kterému došlo bez použití vodního skla. V absolutních hodnotách však bylo poškození celulózového skeletu buničiny o 2,6 % větší než u buničiny bělené s vodním sklem bez chelatačního kroku. U bělosti bylo také dosaženo větší hodnoty díky použití vodního skla – o 2,3 %, ovšem i zde v absolutních hodnotách byla dosažená bělost o 0,7 % menší, než když chelatační krok před bělením použit nebyl. Energie dodaná suspenzi při bělení byla o 1,8 % vyšší, avšak hlavní rozdíl tkví v mnohem menší spotřebě H₂O₂ při bělení – o 32 % menší spotřeba původní zanášky, než když vodní sklo použito nebylo – což je ve srovnání s tímto bělením o 44 % menší spotřeba – to je zřejmě důvodem i lehce vyššího kappa čísla u tohoto bělení. Ve srovnání s bělením buničiny bez předchozího chelatačního kroku mělo bělení č. 28 jen 45% spotřebu H₂O₂ – jinými slovy: pakliže bylo při bělení použito vodní sklo, tak chelatačním předstupněm byla dosažená bělost snížena o 0,7 % a pevnost vláken snížena

o 2,6 % (snížení o 2,4 % pevnosti vláken původní buničiny) za ušetření 55 % hmotnosti spotřebovaného peroxidu vodíku.

Vyšší pH výluhu ve srovnání s reakcí, kde bylo spotřebováno více H_2O_2 , avšak dodáno srovnatelné množství NaOH, nejeví známky nějaké závislosti ve srovnání s jinými experimenty. Pouze vyšší spotřeba H_2O_2 koreluje s menším snížením pH a menším poškozováním vláken (reaktivnější radikál $\bullet OH$ byl spotřebováván na reakci s ligninem a ionty kovů – podle Rovnice 6.1 – podporoval alkalické prostředí a vznik perhydroxylového aniontu, který zase podporoval vyšší vybělení, zatímco vlákna byla před radikálem $\bullet OH$ „chráněna“ vodním sklem).



Graf 11: Závislost ISO bělosti a pevnosti na přidávku EDTA a vodního skla

3.12. Zhodnocení výsledků

Na základě srovnání pevností v tahu a bělostí u získaných buničín po různých bělicích stupních byly srovnány změny, které se při běleních odehrávaly, a odhadnuta míra vlivu na vybělenou buničinu.

Se vzrůstající teplotou a velikostí zanášky peroxidu vodíku bylo dosahováno vyšší ISO bělosti, ovšem bývalo to na úkor pevnosti vláken. Proto bylo potřeba najít vhodný kompromis mezi teplotou a zanáškou chemikálií. Bělení je samozřejmě ovlivňováno i řadou jiných faktorů, a proto je nutno je vzít také v potaz. Původně nastavená hodnota pH se ukázala jako ideální, při jejím zvýšení přidavkem NaOH bylo dosaženo pouze větší spotřeby peroxidu vodíku bez zjevného využití. Z tohoto pohledu by mohlo být zajímavé provést experiment kombinace chelatačního kroku a následné zvýšené zanášky NaOH, jestli by snížený obsah iontů kovů v oxidovaném stavu měl menší vliv na rozklad peroxidu vodíku.

Množství spotřeby peroxidu vodíku při bělení značně kolísalo. Při orientačních stanoveních mezi zanáškou a okamžikem těsně před zahájením bělicího cyklu docházelo ke „ztrátě“ přibližně od 7 do 25 % původního množství H_2O_2 (kvůli reakcím za laboratorní teploty).

Zprvu to vypadalo, že zajímavým indikátorem kyslíkem ovlivňovaných reakcí byla kontrola pH vodní vsázky. Při průběhu čisté Fentonovy reakce ve vsázce pH dosahovalo nižších hodnot po vyčerpání potenciálně celého množství H_2O_2 , takže bylo dosaženo rovnováhy dané koncentrací rozpuštěného kyslíku podle Rovnice 4. Nicméně v bělicím cyklu, kde jsou hydroperoxylové radikály soustavně eliminovány delignifikačními reakcemi, byla tato okyselující reakce částečně potlačena. To vedlo k tomu, že pH bělicího cyklu bylo vyšší v porovnání s pH vsázky bez buničiny, kde probíhala čistá Fentonova reakce.

Avšak během pravidelných měření pH výluhu se ukázalo, že jeho výše nezávisí asi ani na spotřebě H_2O_2 , ale je ovlivněna synergií všech faktorů bělení.

Jako mnohem účinnější byla zvolena zanáška 12 kg H_2O_2 /t asb. Příliš velké poškození vláken je potřeba chránit vhodným protektivním činidlem. U prováděných experimentů se osvědčil vodný roztok křemičitanu sodného – vodního skla. Pro účinnější bělení byla zvolena teplota 95 °C. Bylo by zajímavé u dalších experimentů zjistit, zdali by bělení s poloviční zanáškou H_2O_2 při dalším zvyšování teploty pokračovalo v trendu poklesu poškozování vláken za současného dosažení podobné (či vyšší) bělosti.

Kyslík při bělení sice byl důležitý pro zvýšení ISO bělosti, ale na spotřebu peroxidu vodíku pravděpodobně neměl zásadní vliv. Sycení vsázkové vody kyslíkem dopředu nemělo většího významu, saturaci kyslíku ve vodě to podpořilo jen nevýznamně a při bělení byl efekt pouze zvýšení tlaku v reakční nádobě, což mělo na vlastnosti buničiny negativní vliv. Využití ultrazvuku za účelem zvýšení penetrace chemikálií do buničiny bylo velice málo účinné

Při přidavku 1M roztoku NaOH během přípravy buničiny k bělení se pH časem postupně měnilo – klesalo s délkou hnětení, zřejmě v důsledku reakce s ligninem a

hemicelulózami za tvorby organických kyselin. Proto bylo později dávkováno vždy stejné množství roztoku 1M NaOH a případná odchylka po stanovené době hnětení byla doupravena drobným přídatkem alkalického roztoku.

Je evidentní, že v chelatačním stupni docházelo ke snižování koncentrace nejen manganu, ale i dalších přítomných kovů, což je v souladu s výsledky práce (18), a proto byla zřejmě ovlivněna rovnováha katalyzované Fentonovy reakce a zvýšena míra nežádoucího rozkladu peroxidu vodíku na kyslík.

Co se týče obsahu iontů kovů v používané vodě, zajímavý experiment by také mohl být vyzkoušet buničinu promývat destilovanou vodou a ověřit tutéž reakci s chelatonem II a použitím destilované vody, kde by bylo ještě méně iontů kovů, a proto by Fentonova reakce měla být úplně minimalizována – což by mělo buničinu poškodit jen velice málo.

Vyšší přídatek Mn^{2+} iontů než 10 ppm neměl smysl, jelikož pak docházelo k většímu poškození vláken, větší spotřebě H_2O_2 a tím pádem i nižšímu vybělení. Pokud by úloha Mn^{2+} iontů byla u bělení spíše protektivní pro vlákna, bylo by výhodnější použít činidlo, které by nesnižovalo množství H_2O_2 .

V závěru prováděné experimenty s použitím vodního skla přinesly očekávané výsledky: nízké poškození vláken a dosažení vysoké ISO bělosti. Za účelem spojení efektivních činitelů při bělení by mohl být zajímavý přídatek vodního skla a manganatých iontů bez předchozí úpravy chelatačním krokem.

Buničina po provedeném chelatačním stupni s proměnným množstvím EDTA sice vykazuje velmi podobné a nízké hodnoty obsahu manganu, ale její vlastnosti po bělení jsou velmi rozdílné v závislosti na množství použitého chelatačního činidla. Zároveň s ionty manganu jsou totiž odstraňovány i železité, hořečnaté, vápenaté a další přirozeně se vyskytující ionty kovů, které ovlivňují průběh bělení. (18) Některé z nich (ve větším zastoupení jen železité, vápenaté a hořečnaté) byly přidávány s použitou vodou. Proto by bylo zajímavé měřit i u každé buničiny výstupní obsah kovů po bělení. Použitím chelatačního kroku se obsah Mn^{2+} sice snížil, ale s použitou vodou bylo přidáno do reakce neurčené množství dalších iontů.

Opačným případem byl přídatek manganatých iontů do buničiny, kdy byl především vidět protektivní vliv na bělenou buničinu, která sice nedosáhla takové bělosti, jak bez přídatku manganatých iontů, ale pokles pevnosti jejích vláken byl znatelně menší. Čím vyšší přídatek, tím více bylo spotřebováno peroxidu vodíku a vlastnosti byly zhoršovány.

Vliv Mn^{2+} se proto nedá posuzovat sám o sobě, ale měl by se vztahovat i na závislosti s ostatními ionty kovů, které jsou v buničině – nebo spíše při bělení – také přítomny.

4. ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byl zkoumán vliv účinků různých faktorů na peroxidové bělení sulfátové buničiny po chelatačním stupni. Pozornost byla přitom zaměřena nejvíce na ovlivnění reakce manganatými ionty za účelem dosažení co nejvyšší ISO bělosti a zároveň co nejmenšího poškození vláken. Poškození vláken bylo charakterizováno poklesem pevnosti v tahu při nulovém upnutí ve srovnání s původní nebělenou buničinou.

Na základě literární rešerše byly porovnáním s výsledky teoreticky vyhodnoceny možné průběhy bělení a způsob jejich ovlivnění.

Jako výsledky této práce je možno uvést několik různých závislostí zobrazených v několika grafech.

Jako nejzajímavější výsledky je možno zmínit především zjištění, že za daných podmínek bylo při bělení nejprospěšnější použití vodního skla – dosáhlo se nejvyšší ISO bělosti a zároveň pevnost vláken nebyla tolik snížena. Předúprava chelatačním krokem prospěšný vliv vodního skla mírně zhoršila. Drobný přídavek manganatých iontů (10 ppm) do bělicí reakce má podobnou protektivní schopnost na pevnost vláken jako přídavek vodního skla, i když jím není dosaženo takové zvýšení ISO bělosti jako právě s vodním sklem nebo bez něj. Je to ovšem na úkor větší spotřeby H_2O_2 . Použití chelatačního činidla a tedy snížení koncentrace Mn^{2+} iontů v buničině má efekt úplně opačný – ISO bělost získá vyšší hodnotu a pevnost vláken významněji poklesne.

Bělení buničiny je velice složitý děj, který je v této práci ovlivňován: zanáškou hydroxidu sodného, peroxidu vodíku, vodního skla, přídavkem manganatých iontů, použitou buničinou s množstvím obsažených iontů kovů a její případnou předúpravou, tlakem kyslíku a teplotou reakce.

Prakticky jde o velmi aktuální technologický proces, který je neustále studován a vylepšován pro zvýšení efektivity a hospodárnosti provozů.

Nabízí se několik dalších experimentů, které by mohly ověřit nevyjasněné otázky vlivu na tuto konkrétní buničinu.

Jeden příklad za všechny – zajímavé by mohlo být při praktikovaném bělicím postupu souběžné použití vodního skla a přidání Mn^{2+} iontů, v další pokusu doplněné o chelatační předstupeň a sledovat, jestli se budou skládat pozitivní anebo negativní efekty jednotlivých faktorů na buničinu.

5. POUŽITÁ LITERATURA

- (1) ŠUTÝ, L. *Výroba a vlastnosti buničín*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1982.
- (2) FALKEHAG, I., J. MARTON a E. ADLER. Chromophores in Kraft Lignin. *Lignin Structure and Reactions*. WASHINGTON, D.C: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1966, , 75-89. Advances in Chemistry. DOI: 10.1021/ba-1966-0059.ch007. ISBN 0-8412-0060-2. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ba-1966-0059.ch007>
- (3) GORSKI, D., K. MÖRSEBURG, P. AXELSSON a P. ENGSTRAND. Peroxide-based ATMP refining of spruce: energy efficiency, fibre properties and pulp quality. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 2011, **26**(01), 47-63. DOI: 10.3183/NPPRJ-2011-26-01-p047-063. ISSN 0283-2631.
- (4) VAN LIEROP, B., N. LIEBERGOTT a M. FAUBERT. Using Oxygen and Peroxide to Bleach Kraft Pulps. *Journal of Pulp and Paper Science*. 1994, **20**(7), 193.
- (5) SLÁVIK, I. a E. OLTUS. *Bielenie celulózy*. Bratislava: Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, 1959.
- (6) SIXTA, H. *Handbook of pulp*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. ISBN 35-273-0999-3.
- (7) PETRUCCI, R. *General chemistry: principles and modern applications*. 9th ed. Upper Saddle River, N.J.: Pearson/Prentice Hall, 2007. ISBN 0-13-149330-2.
- (8) WATTS, R., J. SARASA, F. LOGE a A. TEEL. Oxidative and Reductive Pathways in Manganese-Catalyzed Fenton's Reactions. *Journal of Environmental Engineering*. 2005, **131**(1), 158-164. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2005)131:1(158). ISSN 0733-9372.
- (9) VALENZUELA, R. Copper catechol-driven Fenton reactions and their potential role in wood degradation. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2008, **61**(4), 345-350.
- (10) GOLDSTEIN, S., D. MEYERSTEIN a G. CZAPSKI. The Fenton reagents. *Free Radical Biology and Medicine*. 1993, **15**(4), 435-445. DOI: 10.1016/0891-5849(93)90043-T. ISSN 08915849.
- (11) BISHOP, D.F. Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organics in Municipal Waste Waters. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design & Development*. 1968, **7**(1), 110-117.
- (12) WALLING, C. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*. 1975, **8**(4), 125-131. DOI: 10.1021/ar50088a003. ISSN 0001-4842.

- (13) SALGADO, P., V. MELIN, D. CONTRERAS, Y. MORENO a H. MANSILLA. Fenton reaction driven by iron ligands. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2013, **58**(4), 2096-2101.
- (14) BOKARE, A., W. CHOI. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*. 2014, **275**, 121-135. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.04.054. ISSN 03043894.
- (15) BARBUSIŃSKI, K. Fenton reaction - controversy concerning the chemistry. *Ecological Chemistry and Engineerings*. 2009, **16**(3), 347-357.
- (16) KOPPENOL, W.H. The Haber-Weiss cycle – 70 years later. *Redox Report*. 2013, **6**(4), 229-234. DOI: 10.1179/135100001101536373. ISSN 1351-0002.
- (17) ALLISON, R. Peroxide Bleaching of Mechanical Pulp from Pinus Radiata. *Appita Journal*. 1983, **36**, 362-370.
- (18) BROWN, G., R. DAWE. Effects of metal ions on oxygen delignification of kraft pulp. In: *1996 International Pulp Bleaching Conference: Sheraton Washington, Washington, D.C., April 14-18*. Atlanta, GA: TAPPI Press, 1996, s. 383-390. ISBN 0-89852-661-2. ISSN 1076-2043.
- (19) AGNEMO, R. *Reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide (in swedish)*. Umeå, Sweden, 1981. PhD thesis. Umeå University.
- (20) *Návod k laboratornímu vařáku*. Pardubice, 2001.
- (21) GEHEROVÁ, I. *Učební texty pro předmět „Laboratorní kontrola“*. Brno, 2007. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Fakulta přírodovědecká.
- (22) *Návody pro laboratorní cvičení ze Syntézy a charakterizace materiálů*. Univerzita Pardubice, 2014.
- (23) MILICHOVSKÝ, M. *Návody pro laboratorní cvičení z chemické technologie papíru a celulózy, I. část*. Vyd. 1. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1979.
- (24) SOUČEK, M. *Zkoušení papíru*. První vydání. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1977.
- (25) LEŠIKAR, M. Optické vlastnosti tiskových papírů. *Svět tisku* [online]. Úvaly: Svět tisku, 2012 [cit. 2018-05-06]. Dostupné z: http://www.svettisku.cz/buxus/generate_page.php?page_id=6964
- (26) DENCE, C., S. OMORI. A survey of hydrogen peroxide bleaching of mechanical and chemimechanical pulp - factors affecting brightness. *Tappi*. 1986, **69**(10), 120-125.

6. PŘÍLOHY

Příloha A: Tabulka korekčních faktorů d	63
Příloha B: Tabulka vlastností buničiny po jednotlivých bělicích cyklech.....	64
Příloha C: Graf průměrných hodnot ISO bělostí a pevností v tahu pro nulové upnutí po jednotlivých bělicích cyklech	65
Příloha D: Tabulka vlastností výluhů po bělení.....	66

Příloha A: Tabulka korekčních faktorů d

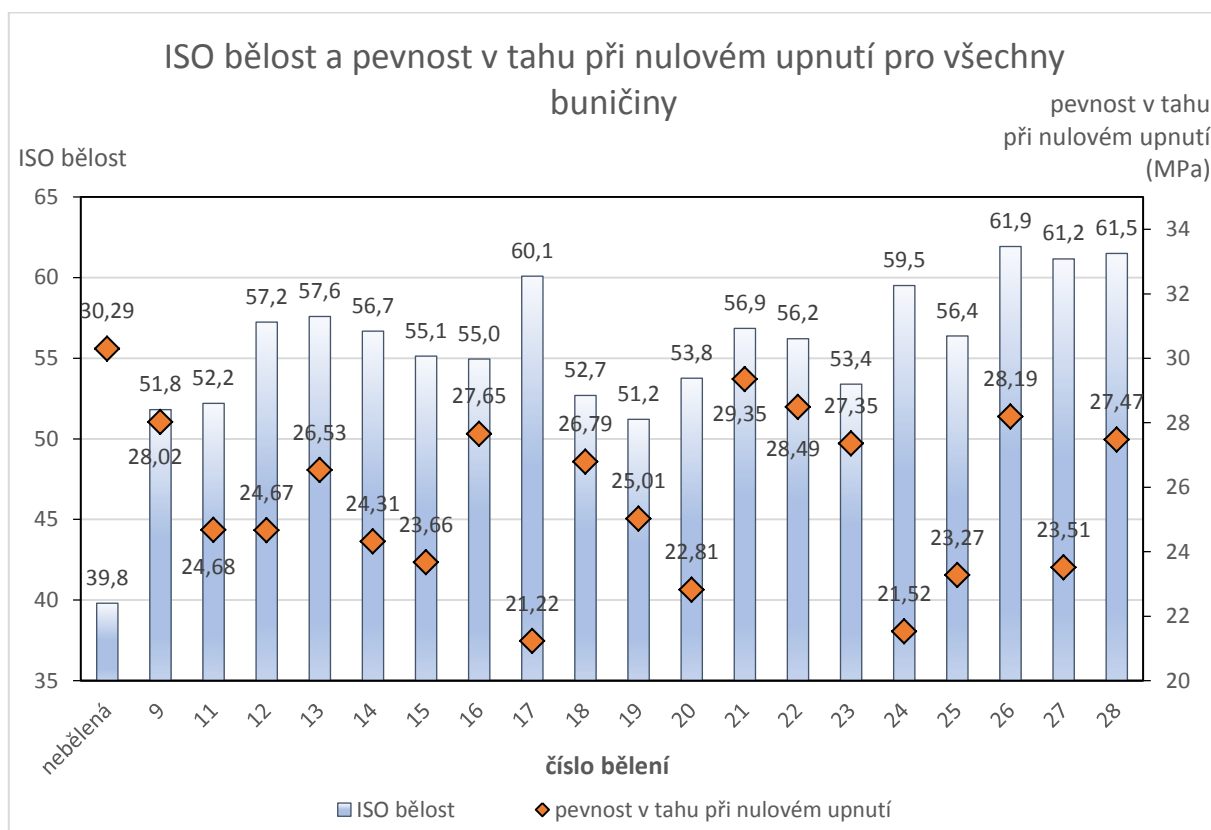
a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	0,958	0,960	0,962	0,964	0,966	0,968	0,970	0,973	0,975	0,977
40	0,979	0,981	0,983	0,985	0,987	0,989	0,991	0,994	0,996	0,998
50	1,000	1,002	1,004	1,006	1,009	1,011	1,013	1,015	1,017	1,019
60	1,022	1,024	1,026	1,028	1,030	1,033	1,035	1,037	1,039	1,042
70	1,044									

kde: a – spotřeba manganistanu na oxidaci ligninu vypočtená dle Rovnice 15 [ml]

Příloha B: Tabulka vlastností buničiny po jednotlivých bělicích cyklech

číslo bělení	ISO bělost R457 C		pevnost v tahu při nulovém upnutí		číslo kappa
	průměrná hodnota	variační koeficient (%)	průměrná hodnota (MPa)	variační koeficient (%)	
nebělená	39,80	0,45	30,29	5,85	10,03
9	51,81	0,46	28,02	5,24	7,26
11	52,20	0,21	24,68	5,59	7,44
12	57,24	0,50	24,67	5,45	7,07
13	57,59	0,50	26,53	5,77	7,01
14	56,68	0,26	24,31	5,63	6,55
15	55,13	0,56	23,66	5,78	7,41
16	54,95	0,41	27,65	5,58	7,29
17	60,09	0,60	21,22	6,26	6,11
18	52,69	0,26	26,79	5,99	7,64
19	51,21	0,34	25,01	5,83	7,77
20	53,76	0,49	22,81	5,33	7,52
21	56,85	0,18	29,35	6,50	7,00
22	56,21	0,70	28,49	5,50	7,02
23	53,39	0,27	27,35	5,91	7,35
24	59,51	0,22	21,52	5,97	6,38
25	56,38	0,13	23,27	5,76	6,62
26	61,93	0,19	28,19	5,64	6,40
27	61,16	0,33	23,51	5,76	6,17
28	61,50	0,38	27,47	5,44	6,67

Příloha C: Graf průměrných hodnot ISO bělostí a pevností v tahu pro nulové upnutí po jednotlivých bělicích cyklech



Příloha D: Tabulka vlastností výluhů po bělení

<i>číslo bělení</i>	<i>zanáška H₂O₂ (g)</i>	<i>H₂O₂ (kg/t a.s. vláken)</i>	<i>pH filtrátu</i>	<i>nezreagovaný H₂O₂ (g)</i>	<i>spotřeba H₂O₂ (%)</i>	<i>spotřeba H₂O₂ (kg/t a.s. vláken)</i>
9	2,64	6	8,30	0,77	70,9	4,25
11	2,64	6	8,79	0,41	84,4	5,06
12	5,28	12	8,73	2,67	49,5	5,94
13	5,28	12	8,86	2,35	55,4	6,65
14	5,28	12	9,36	0,12	97,7	11,73
15	5,28	12	8,92	2,64	50,0	6,00
16	5,28	12	8,70	2,62	50,3	6,03
17	5,28	12	7,65	1,41	73,3	8,80
18	2,64	6	9,02	1,12	57,7	3,46
19	2,64	6	9,05	1,12	57,7	3,46
20	5,28	12	8,62	3,18	39,7	4,76
21	5,28	12	8,99	1,51	71,5	8,58
22	5,28	12	8,98	1,17	77,9	9,35
23	5,28	12	9,02	0,24	95,4	11,45
24	5,28	12	7,78	2,00	62,0	7,44
25	5,28	12	7,99	2,38	54,9	6,59
26	5,28	12	9,34	1,94	63,2	7,58
27	5,28	12	8,89	1,41	73,3	8,80
28	5,28	12	9,31	3,11	41,1	4,93