

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2019

Bc. Iveta Liskovská

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Vliv přísad aditiva na proces bělení sulfátové buničiny

Bc. Iveta Liskovská

Diplomová práce

2019

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Iveta Liskovská**  
Osobní číslo: **C14611**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Chemie a technologie papíru a celulózových materiálů**  
Název tématu: **Vliv přísad aditiva 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 aditivech ovlivňující proces bělení v kyslíkovém a peroxidovém stupni bělení sulfátové buničiny.
2. Provedte experimentální práce zaměřené na kyslíko-peroxidický bělicí stupeň.
3. Sledujte vliv přísad aditiva na vybrané vlastnosti buničiny po bělicím procesu.
4. Získané výsledky a poznatky vyhodnoťte a zpracujte do diplomové práce ( včetně ekonomických aspektů použití aditiva).
5. 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: **25. února 2019**  
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2019**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.

Ing. David Veselý, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2019

**Prohlašuji:**

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

Byla jsem seznámena 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. 2019

Bc. Iveta Liskovská

**Poděkování:**

Chtěla bych především poděkovat Ing. Janu Gojnému Ph.D. za jeho trpělivý, obětavý přístup, cenné rady a za odborné vedení při vypracování této diplomové práce. Také bych chtěla poděkovat Ing. Břetislavu Češkovi, CSc., který mi pomohl s měřeními fyzikálních vlastností vzorků. Děkuji také paní Květoslavě Mátlové za pomoc při laboratorní práci. Poděkování také patří celé mé rodině, která mě podporovala.

## ANOTACE

Cílem této diplomové práce bylo provést experimentální práce zaměřené na kyslíko-peroxidické bělicí stupně buničiny. Byly sledovány optické, mechanické a chemické vlastnosti vybělené buničiny v závislosti na dávce chemikáli. Výsledky byly porovnány mezi sebou, včetně ekonomických aspektů pro průmyslovou výrobu.

## KLÍČOVÁ SLOVA

sulfátová buničina, peroxid vodíku, alkyl fosfonát, ISO bělost, bělení, OP stupeň, fentonova reakce, kyslík,

## ANNOTATION

The aim of this thesis was to carry out experimental work on oxygen-peroxidic bleaching grades of pulp. The optical, mechanical and chemical properties of the bleached pulp were monitored as a function of the dose of chemicals. The results were compared with each other, including economic aspects for industrial production.

## TITLE

Additive effect on the sulphate pulp bleaching process

## KEYWORDS

kraft pulp, hydrogen peroxide, alkyl phosphonate, ISO whiteness, bleaching, OP grade, fenton reaction, oxygen

# OBSAH

|   |    |
|---|----|
| Obsah .....   | 8  |
| 1 Seznam tabulek, grafů a rovnic .....                  | 10 |
| 2 Seznam symbolů a zkratk .....                         | 12 |
| 3 Úvod .....  | 14 |
| 1 Teoretická část .....                                 | 15 |
| 1.1 Efektivita bělení buničiny .....                    | 15 |
| 1.2 Bělicí postup .....                                 | 15 |
| 1.3 Bělost buničiny .....                               | 16 |
| 1.4 Kyslíková delignifikace .....                       | 17 |
| 1.5 Peroxid vodíku .....                                | 18 |
| 1.6 Fentonova reakce .....                              | 20 |
| 1.6.1 Mechanismus Fentonovy reakce .....                | 20 |
| 1.7 Faktory ovlivňující Fentonovu reakci .....          | 22 |
| 1.7.1 Využití Fentonovy reakce .....                    | 22 |
| 1.7.2 Haberova - Weissova reakce .....                  | 23 |
| 1.8 Oxid chloričitý .....                               | 23 |
| 1.9 Chelatační činidla .....                            | 24 |
| 1.10 Síran hořečnatý .....                              | 25 |
| 1.11 Alkalita OP stupně .....                           | 26 |
| 1.12 Výhody a nevýhody bělicích činidel .....           | 26 |
| 1.13 Bělicí proces u společnosti Mondi Štěstí a.s. .... | 27 |
| 1.13.1 Q stupeň .....                                   | 27 |
| 1.13.2 OP stupeň .....                                  | 27 |
| 1.13.3 D stupeň .....                                   | 28 |
| 1.13.4 PO stupeň .....                                  | 28 |
| 1.14 Shrnutí teoretické části .....                     | 29 |
| 2 Experimentální část .....                             | 31 |
| 2.1 Aparatura pro bělicí sekvenci .....                 | 31 |
| 2.2 Vlastnosti použité buničiny .....                   | 32 |
| 2.3 Úprava buničiny chelatačním činidlem .....          | 33 |
| 2.3.1 Parametry buničiny na první část pokusů .....     | 33 |
| 2.3.2 Parametry buničiny na druhou část pokusů .....    | 33 |
| 2.4 Parametry bělicích cyklů .....                      | 34 |



|        |  |    |
|--------|--|----|
| 2.5    | Chemické látky použité v bělicím stupni .....                                    | 34 |
| 2.5.1  | Stabilizátor pro bělicí procesy .....  | 35 |
| 2.6    | Pracovní postup bělicího cyklu .....   | 35 |
| 2.6.1  | Příprava dávkování chemikálií pro bělicí cyklus.....                             | 36 |
| 2.6.2  | Příprava bělicího cyklu v autoklávu .....  | 36 |
| 2.6.3  | Ukončení bělicího cyklu .....  | 37 |
| 2.6.4  | Příprava vybělené buničiny pro stanovení.....                                    | 37 |
| 2.7    | Stanovení sušiny.....  | 37 |
| 2.8    | Postup stanovení čísla Kappa.....  | 38 |
| 2.9    | Příprava aršíků .....  | 39 |
| 2.10   | Klimatizované podmínky .....   | 39 |
| 2.11   | Stanovení ISO bělosti.....   | 39 |
| 2.12   | Pevnost v tahu při nulovém upnutí.....   | 40 |
| 2.13   | Tloušťka papíru .....  | 41 |
| 2.14   | Pevnost v tlaku s malou upínací délkou – SCT .....                               | 41 |
| 2.14.1 | Stanovení koncentrace peroxidu vodíku ve výluhu .....                            | 41 |
| 2.15   | Stanovení obsahu kovů v buničině.....  | 43 |
| 2.16   | Stanovení pevnosti vláken - FS.....  | 44 |
| 3      | Výsledky měření a diskuze.....   | 45 |
| 3.1    | Zanáška aditiv v kyslíkovém a peroxidovém bělicím stupni .....                   | 46 |
| 3.2    | Buničina pro bělicí stupeň.....  | 47 |
| 3.3    | Energie v bělicím stupni.....  | 48 |
| 3.4    | Dávka peroxidu vodíku do bělicího stupně.....                                    | 48 |
| 3.5    | Vliv množství Mn iontů na ISO bělost buničiny .....                              | 49 |
| 3.6    | Vliv stabilizátoru alkyl fosfonátu na ISO bělost .....                           | 50 |
| 3.7    | Vliv peroxidu vodíku a stabilizátoru na číslo Kappa .....                        | 52 |
| 3.8    | Vliv stabilizátoru a peroxidu vodíku na FS.....                                  | 54 |
| 3.9    | Porovnání naměřených hodnot ISO bělosti a pevnosti vláken FS .....               | 56 |
| 3.10   | Vliv stabilizátoru alkyl fosfonátu a peroxidu vodíku na SCT.....                 | 57 |
| 3.11   | Vliv peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu na pevnost v tahu při nulovém upnutí..... | 59 |
| 3.12   | Vliv na ekonomickou stránku výrobního procesu .....                              | 61 |
| 4      | Závěr.....   | 67 |
| 5      | Seznam použité literatury .....  | 69 |
| 6      | Přílohy .....  | 71 |

# 1 SEZNAM TABULEK, GRAFŮ A ROVNIC

|   |    |
|---|----|
| Graf 1 ISO bělost v závislosti na dávkce peroxidu vodíku při rozdílném obsahu Mn .....          | 50 |
| Graf 2 ISO bělost v závislosti na peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu při obsahu 38 ppm Mn .....  | 51 |
| Graf 3 ISO bělost v závislosti na peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu při obsahu 5,2 ppm Mn ..... | 52 |
| Graf 4 Peroxid vodíku a alkyl fosfonát vs. číslo Kappa u buničiny 5,2 ppm Mn .....              | 53 |
| Graf 5 Peroxid vodíku a alkyl fosfonát vs. číslo Kappa u buničiny 38 ppm Mn .....               | 53 |
| Graf 6 Dávky peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu vs. FS u buničiny 5,2 ppm Mn .....               | 55 |
| Graf 7 Dávky peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu vs. FS u buničiny 38 ppm Mn .....                | 55 |
| Graf 8 SCT index pro buničinu s obsahem 5,2 ppm Mn .....  | 58 |
| Graf 9 SCT index pro buničinu s obsahem 38 ppm Mn .....   | 58 |
| Graf 10 Pevnost v tahu při nulovém upnutí u buničiny 5,2 ppm Mn .....                           | 61 |
| Graf 11 Pevnost v tahu při nulovém upnutí u buničiny 38 ppm Mn .....                            | 61 |
| Graf 12 Náklady potřebné k dávkování peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu. ....                    | 62 |
| Graf 13 Náklady potřebné k dávkování peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu. ....                    | 62 |
| Graf 14 $\Delta$ ISO bělosti vs. cena peroxidu vodíku a aditiva pro 5,2 ppm Mn .....            | 64 |
| Graf 15 $\Delta$ ISO bělosti vs. cena peroxidu vodíku a aditiva pro 38 ppm Mn .....             | 65 |
| Graf 16 $\Delta$ ISO bělosti vs. cena peroxidu vodíku a aditiva pro 5,2 ppm Mn .....            | 65 |
| Graf 17 $\Delta$ ISO bělosti vs. cena peroxidu vodíku a aditiva pro 38 ppm Mn .....             | 66 |
| <br>  |    |
| Obrázek 1 Znázorňuje operaci v jednom stupni bělení buničiny (2) .....                          | 16 |
| Obrázek 2 Obecný mechanismus oxidace (6) .....  | 17 |
| Obrázek 3 Přenos kyslíku z plynné fáze do stěn vláken (6) .....                                 | 18 |
| Obrázek 4 Oxidace postranních řetězců, Oxidace kruhu, Demethoxylace (6) .....                   | 18 |
| Obrázek 5 Stabilita peroxidu vodíku v závislosti na teplotě. (8) .....                          | 20 |
| Obrázek 6 Proces bělení .....   | 29 |
| Obrázek 7 Laboratorní autokláv (12) .....   | 32 |
| <br>  |    |
| Rovnice 1 Fentonova reakce .....  | 19 |
| Rovnice 2 Vznik hydroxylových radikálů .....  | 19 |
| Rovnice 3 Iniclace .....  | 20 |
| Rovnice 4 Reakce rozkladu peroxidu vodíku za vzniku železitých iontů .....                      | 20 |
| Rovnice 5 Propagace - reakce vytvoření hydroperoxylových radikálů .....                         | 21 |
| Rovnice 6 Reakce radikálů organických látek .....   | 21 |
| Rovnice 7 Ukončení reakce - Terminace .....   | 21 |
| Rovnice 8 Vznik hydroxylového radikálu .....  | 23 |
| Rovnice 9 Výroba oxidu chloričitého .....   | 23 |
| Rovnice 10 Výroba oxidu chloričitého s kyselinou chlorovodíkovou .....                          | 23 |
| Rovnice 11 Výroba oxidu chloričitého s chloritanem sodným a hydrogensíranem sodným .....        | 23 |
| Rovnice 12 Reakce oxidu chloričitého s vodou .....  | 24 |
| Rovnice 13 Zjednodušená rovnice oxidu chloričitého s buničinou .....                            | 24 |
| Rovnice 14 Oxid chloričitý degraduje makromolekulu ligninu .....                                | 24 |
| Rovnice 15 Výpočet faktoru .....  | 38 |
| Rovnice 16: Výpočet čísla Kappa .....   | 38 |
| Rovnice 17 Pevnost v tahu při nulovém upnutí .....  | 40 |

|   |    |
|---|----|
| Rovnice 18 Pevnost v tlaku s malou upínací délkou .....                     | 41 |
| Rovnice 19 Index pevnosti v tlaku .....                                     | 41 |
| Rovnice 20 Oxidace jodidu peroxidem vodíku v kyselém prostředí .....        | 42 |
| Rovnice 21 Redukce jódu thiosíranem .....                                   | 42 |
| Rovnice 22 Výpočet hmotnostní koncentrace peroxidu vodíku ve filtrátu ..... | 43 |
| Rovnice 23 Výpočet faktoru thiosíranu sodného .....                         | 43 |

|   |    |
|---|----|
| Tabulka 1 Parametry bělicích cyklů .....  | 34 |
| Tabulka 2 Korekční faktory .....  | 39 |
| Tabulka 3 Dávky aditiv do bělicího stupně.....  | 46 |
| Tabulka 4 Sušina buničiny, pH před a po bělicím cyklu a výtěžek vybělené buničiny. ....   | 47 |
| Tabulka 5 Tlak autoklávu a dávkování peroxidu vodíku do bělicího stupně .....             | 49 |
| Tabulka 6 ISO bělost a bělitelnost .....  | 50 |
| Tabulka 7 Číslo Kappa a ISO bělost .....  | 54 |
| Tabulka 8 Tabulka hodnot FS, ISO bělosti a dávkami peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu..... | 56 |
| Tabulka 9 Naměřené hodnoty indexu SCT .....   | 59 |
| Tabulka 10 Výsledky hodnocení pevnosti v tahu při nulovém upnutí .....                    | 60 |
| Tabulka 11 Náklady peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu.....                                 | 63 |

## 2 SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

a – objem spotřebovaného odměrného roztoku thiosíranu při stanovení jeho faktoru [ml]  
(Rovnice 15)

a – spotřeba 0,1M  $\text{KMnO}_4$  na oxidaci ligninu při stanovení Kappa čísla [ml] (Rovnice 16)

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

b – šířka zkušebního proužku [mm]

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

$c_m$  – hmotnostní koncentrace [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ]

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

d – korekční faktor z tabulky

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

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

g – tíhové zrychlení [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ ]

FS – pevnost vláken (fibre strength), [N/cm]

l – délka měřeného proužku [mm]

$l_t$  – tržná délka [m]

m – navážka absolutně suché buničiny [g]

m – plošná hmotnost vzorku [ $\text{g}\cdot\text{m}^2$ ]

$m_s$  – plošná hmotnost aršíku buničiny [ $\text{g}/\text{m}^2$ ]

n – normalita thiosíranu

SCT – pevnost v tlaku s malou upínací délkou [ $\text{kN}\cdot\text{m}/\text{kg}$ ]

t – tloušťka aršíku nebo zkušebního proužku [mm]

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

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

Řecká písmena:

$\kappa$  – číslo kappa

$\sigma_t$  – pevnost v tahu při nulovém upnutí [N/mm<sup>2</sup>]

$\sigma_c^b$  – pevnost v tlaku (kN/m)

$\sigma_c^g$  – kompresní index (kNm/kg)

Zkratky:

AAS – atomová absorpční spektrometrie

ADT – (absolutely dry ton), absolutně suchá tuna buničiny

AOP – pokročilé oxidační procesy

a. s. – absolutně suchý, nebo absolutní sušina

č. – číslo

D – bělicí stupeň s oxidem chloričitým

DTPA – kyselina diethylentriaminpentaoctová

EDTA – kyselina ethylendiamintetraoctová [chelaton II]

ECF – Elemental Chlorine Free

O – kyslíkový bělicí stupeň

P – peroxidový bělicí stupeň

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

Q – chelatační stupeň

TCF – Total Chlorine Free

### 3 ÚVOD

V papírenském průmyslu je důležitým procesem výroba a zpracování buničiny. Způsob výroby buničiny je stále ve vývoji a směřuje ke zdokonalování výroby, s přihlédnutím na ekologické, ekonomické a estetické požadavky. Bělení buničiny je proces, který ovlivňuje konečnou kvalitu papíru, zejména směrem k požadovaným optickým vlastnostem, čistotě, stálosti, ale i k mechanickým vlastnostem vyrobených produktů. Proces bělení buničiny elementárním chlorem byl z ekonomického hlediska výhodnější, avšak měl negativní vliv na životní prostředí. Při bělení buničiny chlorem vznikají toxické sloučeniny, jako jsou například chlorované dioxiny nebo furany. Celulózo-papírenský průmysl se nevyhnul trendu nahrazovat neekologické procesy výroby. Nové technologické postupy bez použití chloru umožňují produkovat výrobky na bázi buničiny, používané jako hygienické papíry nebo papíry, které přijdou do kontaktu s potravinami. Proto většina společností, které vyrábějí buničinu, přešla na metody bělení buničiny ECF a TCF. Rozlišovacím faktorem mezi oběma metodami je použití oxidu chloričitého, který se používá v ECF, ale nikoliv v TCF.

Tato diplomová práce je zaměřena na vliv přídavných aditiv, která ovlivňují proces bělení v kyslíkovo-peroxidickém stupni bělení sulfátové buničiny v alkalickém prostředí. Buničina pro experimenty byla vyrobena sulfátovým způsobem a byla odebrána ve výrobě po tzv. chelatačním stupni a to od společnosti Mondi Štěstí a. s. Činidlo, které poskytla společnost Mondi Štěstí a. s, by mohlo být v budoucnu použito jako sekvestrační prostředek, použitelný jako stabilizátor pro bělicí procesy. U vzorků bělené buničiny byly testovány mechanické a optické vlastnosti a také byly stanoveny parametry vystupujícího filtrátu z bělení. Výsledky byly porovnány mezi sebou. Ekonomická výhodnost byla stanovena s ohledem na dávku chemikálií. Toto zhodnocení je přímo využitelné pro výrobní proces společnosti Mondi Štěstí a. s.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

Nebělená buničina, která je vyrobená chemickým způsobem obsahuje 3-6 % ligninu. Nebělená buničina obsahuje mnoho jiných nečistot a sloučenin. Nečistoty mohou pocházet ze dřeva, z vlastního vaření, ale i z externích zdrojů.

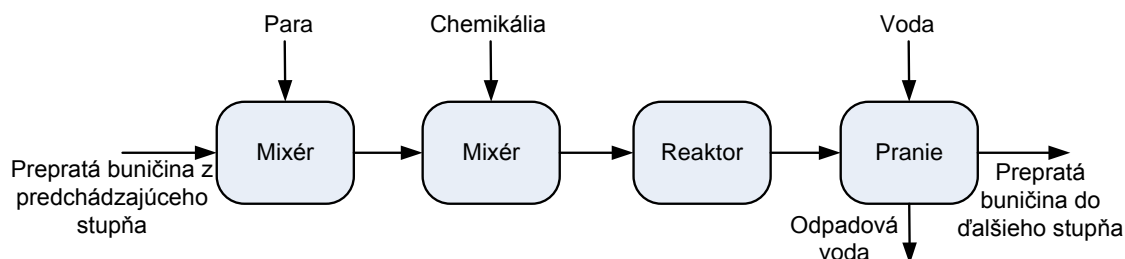
## 1.1 Efektivita bělení buničiny

V průmyslové praxi musel být vyhledán efektivní způsob bělení buničiny, který tolik neovlivní kvalitu buničiny a nebude mít vliv na nižší výtěžky buničiny. Účinnými bělicími chemikáliemi, které odstraňují chromofory, je chlor a dále samozřejmě chlorované organické sloučeniny a oxidanty na bázi kyslíku. Na konci osmdesátých let minulého století bylo bělení chlorem nahrazeno bělicím programem bez obsahu elementárního chloru (1) Dominantní technologií bělení buničiny se stala technologie ECF a TCF. TCF se provádí bez jakýchkoliv chemikálií obsahujících chlor ve struktuře, čímž se zabrání tvorbě organicky vázaného chloru v buničině a odpadních vodách. (1) Pro tyto procesy bělení buničiny se povedlo snížit emise, které mají negativní vliv na životní prostředí (22) Při bělení TCF je peroxid vodíku spolu s ozonem nebo kyselinou peroxooctovou nejčastější používanými činidly. TCF vyžaduje náročnější podmínky než ECF, vysoký tlak, pH okolo 11 a teplotu 100°C. ECF je v současnosti celosvětově využívaný proces.

## 1.2 Bělicí postup

Bělicí proces se skládá z několika bělicích stupňů. Postup bělení probíhá v kyslíkovém bělení v alkalickém prostředí (O - stupeň), dále chelatačním stupněm (Q - stupeň), v peroxidovém stupni (P - stupeň), s oxidem chloričitým (D - stupeň) a opět kyslíkovým stupni. (1)

Obrázek 1 popisuje operace v jednom stupni bělení buničiny. Každý stupeň se skládá z několika operací. Zabezpečují tak potřebné podmínky pro optimální účinek bělicího činidla.



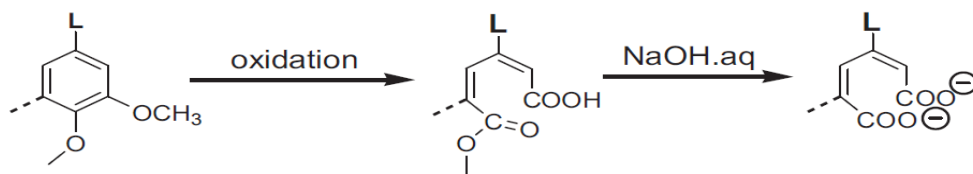
Obrázek 1 Znázorňuje operaci v jednom stupni bělení buničiny (2)

### 1.3 Bělost buničiny

Důležitým faktorem bělení buničiny je získat vysokou ISO bělost a zachovat mechanické vlastnosti buničiny. Důraz je kladen na vlastnosti bělené buničiny, jako je bělost, čistota, vysoká stálost bělosti na světle a pevnost. Bělená buničina dosahuje až 80% ISO bělosti a číslo Kappa může dosáhnout až hodnoty okolo 1. (4.)

Buničina, která je vyrobená sulfátovým způsobem, má významně nižší obsah ligninu než dřevovina vyrobená mechanickým způsobem. I tento malý obsah ligninu ovlivňuje zabarvení buničiny do světle hnědého odstínu. Sulfátová buničina se obtížněji bělí než buničina sulfitová a to proto, že obsahuje o 50 – 100 % více ligninu. (16) Sulfátová buničina je využívána např. pro obalové materiály vzhledem k jejím lepším mechanickým vlastnostem. Odstranění přebytečného ligninu se nazývá delignifikace. Lignin, který je vázaný na celulózu a hemicelulózu se nehydrolyzuje, pokud ho chemicky nepozměníme. Na chemickou modifikaci ligninu na molekuly, které obsahují kyslík se musí použít oxidačních chemických činidel. (2) Na destrukci a odstranění zbytkového ligninu z buničiny se používá oxidovadel, jako je kyslík, peroxid vodíku, ozon a oxid chloričitý. Tato delignifikace je provedená zpracováním buničiny oxidací a extrakcí, kde se jednotlivé operace střídají. Obrázek 2 ukazuje obecný mechanismus reakce při bělení, který je ve zjednodušené podobě. (6)





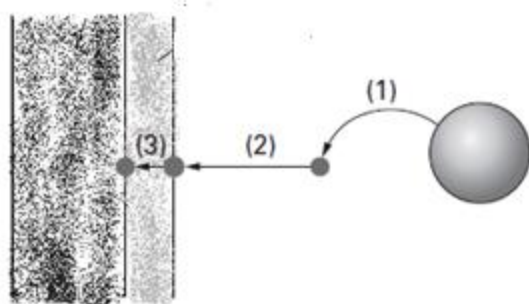
**Obrázek 2** Obecný mechanismus oxidace (6)

Nežádoucí zabarvení buničiny zapříčiní chromofory. Způsobují to chromofory přítomné na ligninu. Mezi tyto chromofory patří dvojné vazby a karbonylové skupiny, které jsou konjugované s benzenovým jádrem. Jejich účinek může být zesílen auxochromy - substituenty obsahující volný elektronový pár. (-OH, -OCH<sub>3</sub>). (2, 12) Nežádoucí zabarvení buničiny způsobují také organokovové komplexy. Bělosti buničiny je možno docílit rozrušením chromoforů a to organokovových komplexů (nedestruktivní bělení) a nebo odstraněním ligninu (delignifikační proces). Bělost buničiny je vlastnost, která není stabilní a mění se působením různých faktorů v procesu stárnutí. Tato vlastnost závisí na obsahu ligninu, karbonylových a karboxylových skupin, přechodných kovů, hemicelulózy a na množství použitých bělicích chemikálií. Stabilitu bělosti lze zajistit při bělicím procesu v kyselém prostředí. (2) Reakce při bělicím procesu můžeme rozdělit na elektrofilní, nukleofilní a radikálové. Elektrofilní (oxidační) reakce jsou charakteristické pro odstranění ligninu, které probíhají v kyselém prostředí. Nukleofilní (redukční) jsou typické pro zesvětlování buničiny, bez odstranění ligninu. Tato reakce probíhá v alkalickém prostředí a jsou spojené s anionty a v malém množství s radikály. Některé bělicí chemikálie mají zvýšenou toxicitu, korozivní účinky a jsou agresivní vůči provoznímu zařízení. (2)

## 1.4 Kyslíková delignifikace

Kyslíková delignifikace se značí jako O-stupeň. Principem je reakce mezi kyslíkem a ligninem za alkalických podmínek, během které dochází i k méně příznivé oxidaci sacharidů. (15) V současné době se kyslíková delignifikace provádí plynným kyslíkem, hydroxidem sodným za použití hořečnatých solí. Hořečnaté soli mají ochranný účinek na celulózu a chrání ji před rozkladem při kyslíkové delignifikaci. (16) Poměrně nízká rychlost oxidace, je kompenzována reakcí v alkalickém prostředí za použití intenzivního míchání a vysoké teploty. Pro rozpuštění kyslíku ve vodě je potřebný vysoký tlak kyslíku okolo

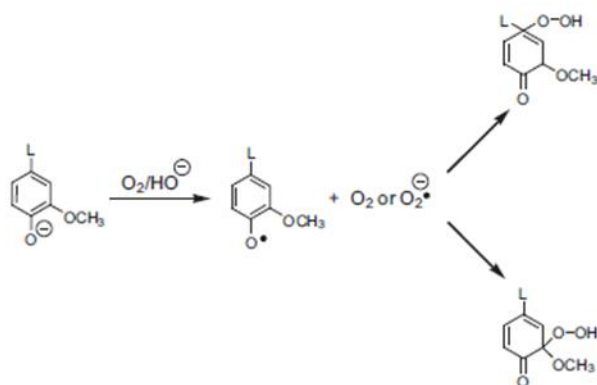
0,6 MPa. Za těchto podmínek je účinný přenos kyslíku do reagujících míst. Obrázek 3 znázorňuje průnik kyslíku do stěn vláken. (2, 6)



**Obrázek 3 Přenos kyslíku z plynné fáze do stěn vláken (6)**

1 - plynný kyslík, 2 - difuze ve vodě, 3 - difuze přes hraniční vrstvu

Plynný kyslík se přenesse do reakčních míst stěny vláken a tím dochází k jeho působení a delignifikaci kyslíkem bez velkého rozrušení sacharidů. (6.) Předpoklad pro snížení molekulové velikosti ligninu musí mít lignin schopnost difundovat pryč ze stěny vlákna. Oxidační štěpení aromatického kruhu a tvorba kyslíkatých skupin má za následek, že se lignin stane hydrofilnějším. (6) Kyslíková delignifikace stabilizuje koncové skupiny polysacharidů, to pomáhá udržet výtěžek buničiny. (2)



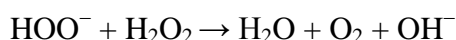
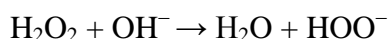
**Obrázek 4 Oxidace postranních řetězců, Oxidace kruhu, Demethoxylace (6)**

## 1.5 Peroxid vodíku

Peroxid vodíku je nestabilní látka, která má silné oxidační účinky. Používá se jako dezinfekce, ale i jako bělicí prostředek. Peroxid vodíku se rozkládá na kyslík a vodu. Rychlost rozkladu vzrůstá s koncentrací, vyšší teplotou a pH. (16) Reakcí peroxidu vodíku

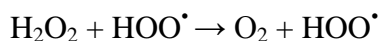
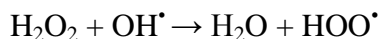
v alkalickém prostředí vznikají hydroperoxydové anionty  $\text{HOO}^-$ , hydroxylové skupiny  $\text{HO}^-$  a superoxidové anionty  $\text{O}_2^-$ . Volné hydroxylové radikály mají nežádoucí vliv na bělicí proces a degradují polymerní řetězce celulózy a hemicelulóz. Těmito nežádoucími efekty ztrácí vlákna pevnost. Působením iontů kovů, jako například  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ , nebo  $\text{Ti}^{3+}$ , je však katalyzován rozklad poněkud odlišným způsobem, jehož výsledkem je tvorba volných radikálů – jako jsou například radikál hydroxylový  $\bullet\text{OH}$  a hydroperoxylový (též perhydroxylový)  $\bullet\text{O}_2\text{H}$ . (16) Na druhé straně jiné ionty (např.  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{SiO}_3^{-2}$ ) inhibují tyto rozkladné procesy. Proto je chelatační krok v bělicím procesu nezbytný. (16) Tento krok snižuje koncentraci přechodných kovů uvnitř vláken buničiny, které stabilizují peroxid vodíku. (7) Za katalytického účinku vzniká redukčním rozkladem peroxidu vodíku a účinkem dvojmocného železa  $\text{Fe}^{2+}$  vysoce aktivní hydroxylový radikál ( $\text{OH}^\bullet$ ). Tato reakce se jmenuje Fentonova. Rozklad peroxidu vodíku vyžaduje průběh v alkalickém prostředí, jak dokládají následující rovnice. Alkálie účinkují jako aktivátor zabezpečují tvorbu žádoucí  $\text{HO}_2^-$  iontů. Rovnice 1 představuje zápis fentonovy rovnice.

**Rovnice 1 Fentonova reakce**

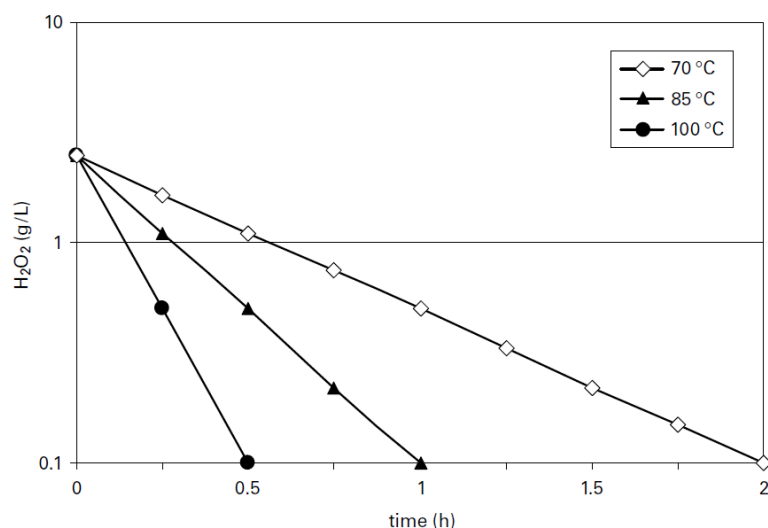


Bělení peroxidem vodíku vyžaduje pečlivou kontrolu hodnoty pH. Větší množství alkálií může způsobit tzv. alkalické ztmavnutí buničiny. Musí se proto určit správný poměr alkálií a množství peroxidu vodíku. (14, 15) Větší množství radikálů může vznikat při bělicím procesu. Rovnice 2 zobrazuje vznik hydroxylových radikálů.

**Rovnice 2 Vznik hydroxylových radikálů**



Peroxid vodíku se rozkládá rychleji při vysoké teplotě. V alkalickém prostředí při pH 10,5 a teplotě 100 °C se peroxid vodíku v destilované vodě rozloží již za půl hodiny. (8) Obrázek 5 znázorňuje stabilitu peroxidu vodíku v závislosti na teplotě. (8)

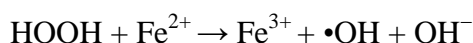


Obrázek 5 Stabilita peroxidu vodíku v závislosti na teplotě. (8)

## 1.6 Fentonova reakce

Fentonova reakce byla zaznamenána v roce 1890 britským chemickým inženýrem Henrym Johnem Horstmanem Fentonem (1854 – 1929). Jeho objev byl historicky nejstarším procesem AOP (pokročilé oxidační procesy). Rovnice 3 popisuje rozklad organických sloučenin pomocí hydroxylových radikálů za přítomnosti železnatých iontů. (10)

### Rovnice 3 Iniciace



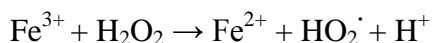
V této reakci dochází ke štěpení O-O vazby, které generují OH<sup>-</sup> skupinu a hydroxylový radikál  $\cdot\text{OH}$ , který reaguje s molekulami. Reakce probíhá velmi rychle a téměř okamžitě za vzniku hydroxylového radikálu.

### 1.6.1 Mechanismus Fentonovy reakce

Mechanismus, při kterém vznikají hydroperoxylové a hydroxylové radikály se považuje za složitý proces. Probíhají mezireakční pochody a vzájemné interakce mezi sloučeninami. Průběh Fentonovy reakce shrnují následující reakce. (10)

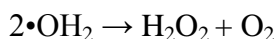
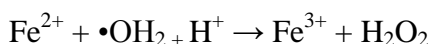
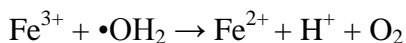
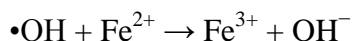
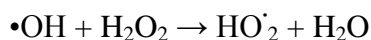
Rovnice 4 nastiňuje rozklad peroxidu vodíku, který je katalyzován železitými ionty.

### Rovnice 4 Reakce rozkladu peroxidu vodíku za vzniku železitých iontů



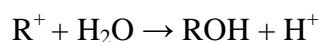
Další reakce hydroxylových radikálů probíhá vytvořením dalších radikálů, v tomto případě hydroperoxylových: Rovnice 5 shrnuje reakce vytvoření dalších radikálů.

**Rovnice 5 Propagace - reakce vytvoření hydroperoxylových radikálů**



Hydroperoxylový radikál  $\bullet\text{OH}_2$  s porovnáním s hydroxylovým radikálem, má nižší oxidační schopnosti. Hydroxylový radikál má také schopnost oxidovat organickou látku a další vzniklý radikál podléhá velice rychlé oxidaci. Tato reakce závisí na koncentraci železnatých iontů a na teplotě. Rozsah oxidace organického substrátu určuje koncentrace peroxidu vodíku a substrátu. (16) Radikály organických látek jsou schopné podléhat těmto reakcím. Rovnice 6 Reakce radikálů organických látek zobrazuje jednotlivé radikálové reakce. (11, 9)

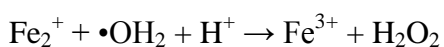
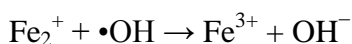
**Rovnice 6 Reakce radikálů organických látek**



Optimálními podmínky pro tyto reakce je vhodná teplota, koncentrace peroxidu vodíku a dostatečně dlouhá doba reakce, která rozkládá organický substrát. (11)

Ukončením reakce dochází v případě, když nejsou k dispozici žádné hydroxylové ani hydroperoxylové sloučeniny. (10) Rovnice 7 ukončení reakce zobrazuje zachycení železnatých iontů:

**Rovnice 7 Ukončení reakce - Terminace**



## 1.7 Faktory ovlivňující Fentonovu reakci

Faktory ovlivňující průběh Fentonovy reakce jsou koncentrace peroxidu vodíku, železnaté ionty, pH prostředí, reakční doba, reakční teplota a struktura organických látek.

Reakční rychlost Fentonovy reakce je závislá na pH. (10, 12) Pro účelné využití peroxidu vodíku je doporučováno počáteční pH 10-12,5 v závislosti na teplotě. Při nízkém pH – charakteristickém pro konvenční bělení se hydroperoxylové anionty nevytváří v dostatečném množství, jaké je pro bělení potřeba. (16) Fentonova reakce může probíhat i v neutrálním prostředí s Mohrovou solí  $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$

Mohrova sůl je stálá při oxidaci vzdušným kyslíkem, proto je možné ji použít, jako zdroj železnatých iontů v neutrální oblasti s velmi dobrými výsledky. (10)

Reakční teplota je vhodná okolo 20 až 30 °C. Nižší teplota ovlivňuje rychlost reakce, avšak vyšší teplotou než 30 °C dochází k rozkladu peroxidu vodíku na kyslík a vodu. Poměr železnatých iontů a peroxidu vodíku je optimální v molárním poměru 1:10 ( $\text{Fe}_2^+ : \text{H}_2\text{O}_2$ ). Dávka železnatých iontů musí být nižší než dávka peroxidu vodíku, jinak dochází k chemické koagulaci a to zpomalí, až zastaví proces reakce. (10)

Reakční doba, která je potřebná pro průběh Fentonovy reakce, se určuje dle struktury a koncentrace organických látek, množství katalyzátoru a stupně znečištění odpadní vody. U složitých molekulárních struktur může reakce probíhat až několik hodin.

### 1.7.1 Využití Fentonovy reakce

Fentonova reakce je významnou a často používanou modifikací ve foto-Fentonově a elektro-Fentonově reakci. (16)

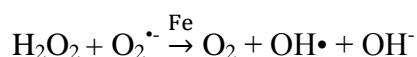
Fentonova reakce je využívána vedle jiného i na čištění odpadních vod, ale samozřejmě i v textilním, v chemickém, papírenském a farmaceutickém průmyslu. Používá se k odstranění zápachu, ale i zbarvení. Fentonovu reakci je možno použít při redukci toxicity nebo likvidaci organických polutantů. „Fenton-like reactions“ je název pro nové modifikace Fentonovy reakce. (9)

### 1.7.2 Haberova - Weissova reakce

Vznik OH• radikálu ve Fentonově reakci redukcí H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prostřednictvím O<sub>2</sub><sup>-•</sup>, s katalytickými ionty Fe a Cu vysvětluje tato reakce. V roce 1934-35 Fritz Haber-Joseph Weiss zaznamenali tuto hypotézu.

Rovnice 8 zobrazuje vznik hydroxylového radikálu.

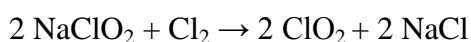
**Rovnice 8 Vznik hydroxylového radikálu**



## 1.8 Oxid chloričitý

Oxid chloričitý má silné oxidační účinky. Obecným názorem je, že ClO<sub>2</sub> svým oxidačním účinkem umožňuje ligninu důkladné chlorování. ClO<sub>2</sub> působí na polysacharidy méně destruktivně než samotný Cl<sub>2</sub>. (2) Je to plyn, oranžového zabarvení, který je rozpustný ve vodě. Patří mezi relativně nestabilní látky s volnými radikály. Pokud je oxid chloričitý zahříván, anebo je vystaven světlu, může explodovat. Proto se nemůže skladovat a vyrábí se přímo na místě výroby. Vyrábí se z chloritanu sodného, který je dodáván v roztoku o koncentraci 40 až 45 %, anebo ve stavu krystalickém. Rovnice 9 definuje výrobu oxidu chloričitého. (3, 4)

**Rovnice 9 Výroba oxidu chloričitého**



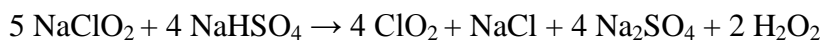
Rovnice 10 popisuje výrobu oxidu chloričitého s kyselinou chlorovodíkovou. Vzhledem k bezpečnosti provozu musí mít vstupní chemikálie nízkou koncentraci, aby koncentrace oxidu chloričitého v reaktoru nepřekročila 2 %.

**Rovnice 10 Výroba oxidu chloričitého s kyselinou chlorovodíkovou**



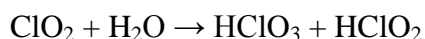
Nová technologie pro výrobu oxidu chloričitého probíhá reakcí chloritanu sodného a hydrogensíranu sodného a to ve vodném prostředí. Rovnice 11 popisuje reakci tak, aby oxid chloričitý mohl být skladovaný a to jako 3% roztok. (3)

**Rovnice 11 Výroba oxidu chloričitého s chloritanem sodným a hydrogensíranem sodným**



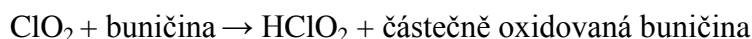
Při bělení buničiny oxidem chloričitým probíhají dvě reakce. A to reakce oxidu chloričitého s vodou a reakce oxidu chloričitého s ligninem. Rovnice 12 popisuje reakci oxidu chloričitého s vodou.

**Rovnice 12 Reakce oxidu chloričitého s vodou**



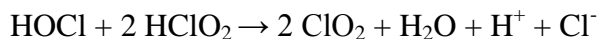
Rychlost reakce oxidu chloričitého se složkami buničiny při vyšším pH roste. Reakce s vodou je při nízkém pH pomalá a úpravou na vyšší pH reakce stoupá. Proto se pH prostředí musí upravit tak, aby reakce mezi složkami buničiny a vody byly optimální. Rovnice 13 představuje zjednodušenou rovnici reakce oxidu chloričitého s buničinou. (15)

**Rovnice 13 Zjednodušená rovnice oxidu chloričitého s buničinou**



V neutrálním prostředí probíhá reakce rychle a dochází k degradaci celulózy a ligninu. Proto se musí zvolit správné pH prostředí, v kterém se nedegraduje celulóza. (15) Rovnice 14 popisuje vznik oxidu chloričitého, který degraduje makromolekulu ligninu. (16)

**Rovnice 14 Oxid chloričitý degraduje makromolekulu ligninu**



## 1.9 Chelatační činidla

Přechodné prvky přítomné v buničině jsou důležitou součástí v OP-stupni bělicí sekvence. Optimální obsah kovů v buničině je podmínkou pro katalyzovaný rozklad peroxidu vodíku v alkalických podmínkách. Velká koncentrace  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  prvků není žádoucí, zvyšuje se tvorba hydroxylových radikálů. Ionty  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ , mají naopak stabilizující efekt na peroxid vodíku. (13) Velké množství hydroxylových radikálů způsobuje degradaci celulózy, která je nejdůležitější složkou buničiny. Dochází k nižším výtěžkům bělené buničiny, důvodem je alkalická hydrolyza celulózového řetězce. Rozkladu peroxidu vodíku je možné zabránit několika způsoby a to použitím mírných alkalických podmínek, přidávkem aditiv horečnatých solí, kremičitanů nebo odstraněním přechodných kovů praním anebo chelatací. (2) Alkálie aktivují proces bělení tím, že zabezpečují tvorbu žádoucích  $\text{HO}_2^-$  iontů. Z tohoto hlediska je potřebné zabezpečit přebytek alkálií v bělicím procesu. Koncentrace alkálií nesmí být vysoká, aby nedošlo k preaktivaci a k rozkladu peroxidu vodíku na kyslík a



vodu a tím ke snížení bělicího účinku. Tyto podmínky mohou vést k homolytickému štěpení peroxidu vodíku s důsledkem na mechanické vlastnosti buničiny (2)

V OP-stupni jsou ionty  $Mn^{2+}$  neúčinnější pro katalytický rozklad peroxidu vodíku. Kovové ionty mohou měnit oxidační stav, budou tedy účinně katalyzovat rozklad peroxidu vodíku. Kontrolovaný rozklad peroxidu vodíku vede k výskytu žádoucích radikálů, které jsou potřebné k delignifikaci a k bělení. Bez katalytického rozkladu peroxidu vodíku by byl bělicí proces omezen. (2, 13, 16) Chelatační stupeň, který je provedený před vstupem do OP-stupně, probíhá za vhodných podmínek, a to v kyselém prostředí, za určité teploty, času a dávky chelatačního činidla. Upraví koncentraci iontů kovů na optimální hodnotu. Chelataci je vhodné provádět při pH cca 5. V následném peroxidovém bělicím stupni vykazují získaná vlákna nejvyšší hodnotu ISO bělosti. Při hodnotě pH 5 se množství hořečnatých iontů zachová, ale velké množství iontů manganu zreaguje s EDTA. Při pH nižším než 3 se odstraní i ionty hořčíku a při vyšším pH okolo 8 je odstranění manganu neefektivní.

V kyselém prostředí se uvolňují ionty kovů, které se následně odstraní praním ve vodě. (17) Nejčastěji používané chelatační činidlo je EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová – Chelaton 2 nebo DTPA (diethylentriaminpentaoctová).

Široké použití chelatačních činidel je schopno vázat většinu iontů kovů v poměru 1:1. Ionty kovů jsou původně vázány např. jako nerozpustné sulfidy a hydroxidy na vláknech. Pomocí chelatačního činidla v kyselém prostředí se rozpouštějí a praním se tyto sloučeniny lehce odstraní. (13.) Metodika odstranění iontů kovů nemá standardní postup pro všechny typy buničiny, závisí také na druhu a původu dřeva. (13) Autoři uvádějí, že dosažení větší bělosti s nižší hodnotou Kappa čísla je vhodné provádět chelataci před OP-stupněm, neboť chelatace zlepšuje účinky bělicí reakce s peroxidem vodíku. (13)

## 1.10 Síran hořečnatý

Do bělicího stupně jsou přidávány hořečnaté ionty v připraveném roztoku síranu hořečnatého ( $MgSO_4$ ), který brání degradaci celulózy. Přidáním hořečnatých iontů docílíme snížení rychlosti rozkladu peroxidu vodíku železnatými ionty. Hořečnaté ionty vážou tyto ionty do komplexu, a proto snižují jejich katalytický účinek. (15)

## 1.11 Alkalita OP stupně

V bělicím OP stupni je důležité udržet pH suspenze po bělení buničiny na hodnotě cca 10,5. Upravuje se před bělením hydroxidem sodným na pH 10-12,5 dle parametrů bělicího stupně. (4, 13) Peroxid vodíku při nízkém pH nedostatečně reaguje s ligninem. Radikály se nevytvoří v dostatečném množství, jak je pro bělicí sekvenci nezbytné. Při vysokém pH se naopak může peroxid vodíku vyčerpat a tím může buničina ztmavnout. Optimální výsledky u OP stupně bělení buničiny jsou získávány, pokud na konci bělicího procesu není roztok příliš alkalický a zbytkový peroxid vodíku je stále přítomen i na konci OP bělicího stupně. (3)

## 1.12 Výhody a nevýhody bělicích činidel

Elementární chlor působí oxidačně a chloruje lignin. Jeho použití je efektivní při odstraňování ligninu. Tento proces je zvládnutý a ekonomicky výhodný. Nevýhodou je, že se částečně tvoří organochlorované sloučeniny a samotný chlor působí korozivně na výrobní zařízení. Dnes je proti bělení elementárním chlorem veden boj ekologických organizací. Pro některé typy výrob je nyní absolutně nepřijatelný.

Oxid chloričitý je oxidační činidlo, důsledkem působení na buničinu je odbarvení a rozpouštění ligninu. Výhodou je vysoká bělost získané buničiny, nízký pokles mechanických vlastností. Nevýhodou je vysoká cena výroby činidla, vysoká korozivnost a částečná tvorba organochlorovaných sloučenin. (2)

Kyslík působí oxidačně na lignin a následně zapříčiní zvýšení jeho rozpustnosti. Výhodou je nízká cena při použití kyslíku ve výrobě. Velikou výhodou je možnost použití odpadní vody na regeneraci bez přítomnosti chlorových sloučenin. Nevýhodou jsou vyšší investiční náklady a pokles pevnostních vlastností získané buničiny.

Peroxid vodíku je oxidační činidlo a v důsledku způsobí odbarvování ligninu a jeho modifikace. Technologie s peroxidem vodíku je snadná a při jeho použití jsou relativně nízké investiční náklady. Vysoká cena chemikálií, slabší účinek na odstranění ligninu a pokles pevnosti buničiny.

Využití alkálií je zejména pro hydrolýzu ligninu - rozpouštění ligninu. Tento proces je účinný a ekonomicky efektivní. Nadbytečné množství alkálií může způsobit ztmavnutí buničiny.

Chelatační činidla se používají na odstranění kovů. Zvýší se tím selektivita při procesu bělení peroxidem vodíku. Nevýhodou jsou vysoké investiční náklady. (2)

### **1.13 Bělicí proces u společnosti Mondi Štěstí a.s.**

Proces bělení ve výrobním procesu probíhá v pěti stupních, kde Q, OP, D a PO je nová sekvence bělení:

- kyslíkový O stupeň;
- chelatační Q stupeň;
- kyslíkovo-peroxidický OP stupeň;
- chlordioxidový D stupeň;
- kyslíkovo-peroxidický PO stupeň.

Po standardním kyslíkovém stupni bělení proces pokračuje novou čtyřstupňovou sekvencí.

#### **1.13.1 Q stupeň**

Podstatou tohoto stupně je ošetřit buničinu před škodlivými přechodnými kovy, které je nutné odstranit již před OP stupněm. V opačném případě by se většina přidaného peroxidu vodíku rozložila na takřka neúčinný kyslík a bělicí proces by byl velice neefektivní. Q stupeň ideálně probíhá při optimální hodnotě pH 5 – 6, upravené kyselinou sírovou. V ředicím zařízení se nejprve buničina upraví na konzistenci 11 – 12 %. Dále se přidá kyselina na úpravu pH a činidlo EDTA. Reakcí buničiny s EDTA v kyselém prostředí je zaručeno potřebné odstranění většiny přechodných kovů. Q stupněm protéká buničina při teplotě 70 °C a retenční doba je více než 30 minut. Buničina je dále čerpána do zásobní věže, kde je následně upravena filtrátem ze stupně Q na přibližnou konzistenci 6 %. Upravená buničina je poté souběžně čerpána dvěma čerpadly ze zásobní věže stupně Q do dvou lisů, kde je lisována na konzistenci přibližně 30 %. Následně je tzv. ředicím šnekem upravena konzistence na 11 % a je přečerpána do společného směšovače stupně OP.

#### **1.13.2 OP stupeň**

Stupeň OP probíhá v alkalickém prostředí a pro zjasnění buničiny a další delignifikaci se přidává kyslík (O<sub>2</sub>) a peroxid vodíku (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Optimální úprava pH na hodnotu 10,5 – 11 se zajišťuje přidáním hydroxidu sodného. Pro ochranu vláken se buničina upravuje síranem

hořečnatý ( $\text{MgSO}_4$ ). Proces bělení v OP stupni probíhá při teplotě  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . Do ředícího roztoku se postupně přidává zásada,  $\text{MgSO}_4$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Buničina je následně čerpána čerpadlem přes nový S-mixér. Do buničiny se přivádí pára i  $\text{O}_2$  a buničina je následně odvedená do věže, která je plněna ze zdola. Ve spodní části přepouštěcí nádrže se buničina ředí filtrátem (OP) na konzistenci 4–5 %.

Dalším krokem v OP stupni je praní buničiny, filtrátem ze stupně PO nebo horkou vodou. Buničina je rovnoměrně rozdělena a přivedena do lisu dvěma vstupními rotujícími zařízeními po jednom na každé straně lisu. Množství ředícího roztoku závisí na objemu zpracování lisu a na činiteli ředění. Dále je buničina lisována na hustotu přibližně 30 % a následně přechází do ředícího zařízení.

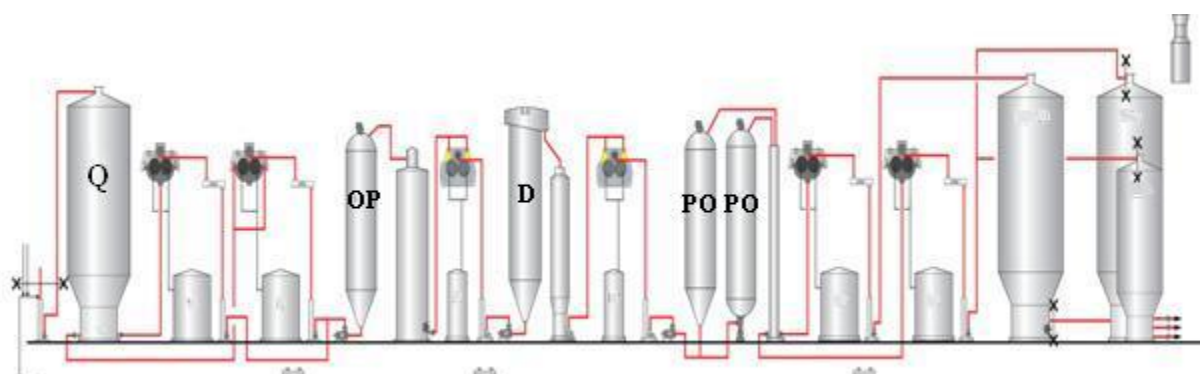
### **1.13.3 D stupeň**

V následujícím stupni D je přidáván oxid chloričitý ( $\text{ClO}_2$ ). Optimální zpracování ve stupni D vyžaduje, aby reakce oxidu chloričitého s ligninem probíhala za řízených podmínek. Pro D stupeň jsou optimální reakční podmínky při teplotě  $75\text{ }^\circ\text{C}$ , konzistenci buničiny  $\geq 11\text{ }%$  s retenčním časem 45 minut. Buničina je ředěna filtrátem z D stupně zahřátým v ohřívачi za lisem OP a padá do svislého potrubí čerpadla před věží D. Dále je buničina čerpána čerpadlem přes S-mixér stupně D, přičemž je do buničiny přidáván  $\text{ClO}_2$ . Buničina následně prochází věží D, která je plněna spodní částí. V horní části věže je buničina ředěna a odebírána věžovým shrnovačem. Poté padá do svislého potrubí, kde je dále ředěna filtrátem z věže D na konzistenci 7 %. Naředěná buničina je čerpána do lisu (D) typu TwinRoll™-E, ve kterém je propírána horkou vodou a rovnoměrně rozdělována a přiváděna do lisu dvěma vstupními rotujícími zařízeními RotoFormer. Před vstupem do ředícího zařízení je buničina upravena na konzistenci okolo 30 %.

### **1.13.4 PO stupeň**

Finálním stupněm bělicího procesu je PO stupeň, který vyžaduje optimální řízené podmínky. V PO stupni se pro vybělení buničiny přidává peroxid vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a kyslík ( $\text{O}_2$ ). Buničina je naředěna filtrátem PO na konzistenci 11 % za lisem D a takto upravená buničina padá do svislého potrubí, kde je čerpadlo před věžemi (PO). Do suspenze buničiny se přidá zásada,  $\text{MgSO}_4$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Buničina je následně čerpána čerpadlem přes nový vložený ohřívач stupně (PO), kde dochází k přidání páry, a dále přes chemický směšovač se přidává do buničiny  $\text{O}_2$ . Buničina souběžně prochází jednou a druhou věží, které jsou plněné spodem.

Z horní části nových věží se buničina přepouští do nové přepouštěcí nádrže. Ve spodní části přepouštěcí nádrže se buničina ředí filtrátem (PO) na konzistenci 6 %. Naředěná buničina je čerpána dvěma čerpadly z přepouštěcích nádrží do dvou lisů, kde je buničina lisována na hustotu přibližně 30 %. Nakonec přechází do následujícího ředicího šneku a je naředěná na konzistenci 12 % filtrátem nebo horkou vodou a přečerpána dvěma čerpadly do tří zásobních věží bělené buničiny. Obrázek 6 znázorňuje výrobní proces bělení ve společnosti Mondi Štěstí a.s.



**Obrázek 6 Proces bělení**

Q – chelatační stupeň

OP – kyslíkovo-peroxidický bělicí stupeň

D – bělicí stupeň s oxidem chlorigitým

PO – peroxy-kyslíkový bělicí stupeň

### **1.14 Shrnutí teoretické části**

Informace o bělicím procesu nastiňují, jak je teoreticky i prakticky náročné dokonale a přesně dosáhnout nejlepších výsledků při bělení buničiny. Hlavním cílem je dosáhnout požadovaných hodnot ISO bělosti a odstranit zabarvení buničiny. Během procesu bělení se kombinuje kyselé a alkalické prostředí. Správný výběr chemikálií a činidel, potřebných pro optimální bělicí proces je náročný, jak z hlediska nákladů, optimalizace dopadu na životní prostředí, ale i efektivity výrobní technologie.

Výběr stabilizátorů pro bělení buničiny je podstatný pro zvýšení účinnosti peroxidového bělení. Zařazením chelatačního stupně a přidavkem stabilizátoru do peroxidového stupně jsme schopni významně ovlivnit kvalitu výstupních produktů.

Na snížení rozkladu peroxidu vodíku se používají sloučeniny, které musí stabilizovat peroxid vodíku a potlačit tvorbu příliš aktivních hydroxylových radikálů.

Fentonova reakce má složitý mechanismus, s kterým se stále zabývají výzkumní pracovníci v chemických, papírenských i biologických procesech. (2, 10)

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

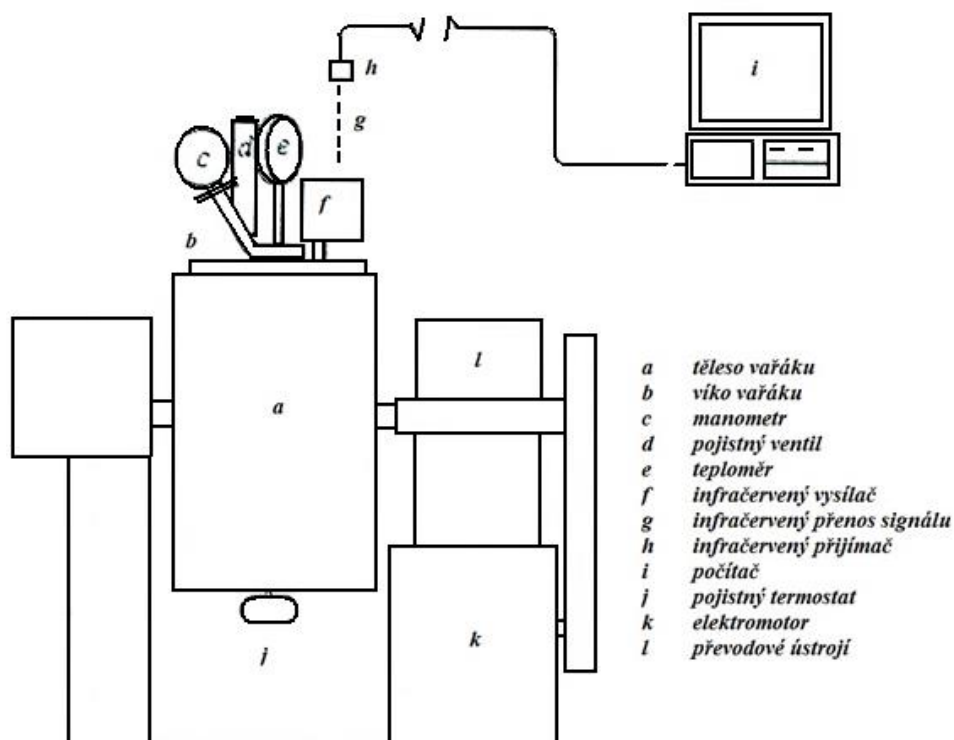
Proces bělení sulfátové buničiny byl simulován poloprovozním experimentem. Kyslíkovo-peroxidický bělicí stupeň byl nakonfigurován podle OP stupně ve společnosti Mondi Štěstí a.s.

Byl sledován vliv přítomných manganatých iontů v buničině na parametry vystupující látky. Mezi proměnné bylo vybráno množství peroxidu vodíku, přídavek alkylfosfonátu jako stabilizátoru. Experimenty byly provedeny z dodané buničiny, která obsahovala 53 ppm manganatých iontů. Stejná základní buničina byla použita u všech 24 experimentů, při kterých se dávkovalo určené množství peroxidu vodíku, alkylfosfonátu, síranu hořečnatého a hydroxidu sodného. Na 12 experimentů byl u buničiny proveden navíc jeden simulovaný dodatečný chelatační stupeň. V tomto stupni bylo zpracováno najednou 27,6 kg buničiny o sušině 29 %. Tímto postupem byla získána buničina s obsahem 8 ppm manganatých iontů. Získaná buničina po bělicích OP stupních byla detailně charakterizována a výsledky jsou porovnané a prodiskutované v kapitole výsledky a diskuze.

### 2.1 Aparatura pro bělicí sekvenci

Na bělicí sekvenci byla použita poloprovozní aparatura, nerezový autokláv o objemu 15 litrů válcového tvaru s topným tělesem. Výkon topného tělesa byl  $2 \times 1500$  W. Autokláv byl určen k laboratorním várkám vláknovinové suroviny – Obrázek 7 znázorňuje použité zařízení.

Nádoba v provozním režimu rotovala okolo své horizontální osy při frekvenci přibližně  $2 \text{ min}^{-1}$ . V nádobě bylo umístěné teplotní čidlo a ve víku autoklávu byl infračervený vysílač, jehož signál byl přenášen bezdrátově a zaznamenáván počítačem asi jednou za půl minuty. Regulace ohřevu byla řízena počítačem pomocí nastavení procentuálního výkonu topného tělesa programem na řízení vařáku (verze červen 2001, FD 27. 3. 2002, vyvinut na KŘPVT, FCHT, Univerzity Pardubice). Regulace teploty bylo možno nastavit ručně, nebo automaticky pomocí nastavení parametrů PID regulátoru. (16)



Obrázek 7 Laboratorní autokláv (12)

## 2.2 Vlastnosti použité buničiny

Buničina, která byla poskytnutá od společnosti Mondí Štěstí a.s. prošla ve výrobním procesu kyslíkovým stupněm a po té stupněm Q (chelatačním stupněm). Ve společnosti Mondí Štěstí a.s. došlo k rekonstrukci bělicí technologie a po kyslíkovém stupni bylo nedostačující praní buničiny. Proto množství manganatých iontů neodpovídalo předpokládanému množství, cca 10 ppm. Hodnota pH v Q stupni z technologických důvodů nedosahovala potřebných cca 5, ale byla o něco vyšší, a proto chelatace nemohla probíhat optimálně. První část pokusů proběhla s množstvím manganatých iontů 38 ppm, Buničina použitá na druhou část pokusů byla upravená chelatačním činidlem EDTA tak, aby množství manganatých iontů odpovídalo optimálnímu výrobnímu procesu, a to 10 ppm Mn. Simulovaný Q stupeň v laboratorních podmínkách byl velice složitý, z důvodu velkého množství 27,6 kg 30% buničiny. Přesto celá druhá polovina pokusů byla provedena pouze s buničinou po jednom jediném simulovaném přidaném Q stupni. Buničina měla nakonec obsah manganatých iontů 5,2 ppm.



## 2.3 Úprava buničiny chelatačním činidlem

Simulace úpravy buničiny v laboratorních podmínkách probíhal v míchané strojní kádì laboratorního papírenského stroje o objemu cca 500 l. Buničina ze společnosti Mondi Štěstí měla konzistenci 29 % a požadované množství bylo 8 kg a. s. buničiny. Potřebné množství buničiny pro chelatační stupeň bylo 27,5 kg. Toto množství se umístilo do míchané kádě a naředilo se na 4% suspenzi, přídavkem odpovídajícího množství vody. Teplota suspenze byla nastavena na 70°C. Ohřev suspenze se provedl tak, že se vložily 4 infrazářiče pod nerezovou kád'. Za stálého míchání se upravilo pH na hodnotu 5,06. Po dosažení požadované teploty byly do míchané kádě přidány 3 litry naředěného činidla s obsahem 0,07675 g EDTA. Výše uvedený přídavek EDTA byl vypočítán na předpokládanou hodnotu 10 ppm manganatých iontů po úpravě.

### 2.3.1 Parametry buničiny na první část pokusů

- konzistence 29 %
- číslo kappa 8,57
- ISO bělost 40,44
- pevnost v tahu při nulovém upnutí 27,40 N/mm<sup>2</sup>
- index SCT 18,10 kNm/kg
- obsah manganu 38 mg/kg
- FS 108,55 N/cm

### 2.3.2 Parametry buničiny na druhou část pokusů

- konzistence 29 %
- číslo kappa 7,83
- ISO bělost 41,14
- pevnost v tahu při nulovém upnutí 27,15 N/mm<sup>2</sup>
- index SCT 17,47 kNm/kg
- obsah manganu 5,2 mg/kg
- FS 107,35 N/cm

## 2.4 Parametry bělicích cyklů

Tabulka 1 znázorňuje parametry jednotlivých bělicích pokusů. Tyto hodnoty byly předem určené a pro přehlednost vypracované do tabulky. Pro jednoduchost a přehlednost byla buničina po chelatačním stupni označena číslem 27 a buničina přímo z Mondi Štětí měla číslo 26.

Tabulka 1 Parametry bělicích cyklů

| <i>č. pokusu</i> | $H_2O_2$ | <i>Alkyl fosfonát</i> | <i>Mn</i> | <i>31,5% <math>H_2O_2</math></i> | <i>Alkyl fosfonát</i> | <i>13% <math>MgSO_4</math></i> |
|------------------|----------|-----------------------|-----------|----------------------------------|-----------------------|--------------------------------|
|                  | kg/ADT   | kg/ADT                | ppm       | ml                               | g                     | ml                             |
| 27               |          |                       | 5,2       |                                  |                       |                                |
| 14               | 8        | 0                     | 5,2       | 11,17                            | 0,00                  | 5,08                           |
| 15               | 10       | 0                     | 5,2       | 13,97                            | 0,00                  | 5,08                           |
| 16               | 15       | 0                     | 5,2       | 20,95                            | 0,00                  | 5,08                           |
| 17               | 8        | 1                     | 5,2       | 11,17                            | 0,44                  | 5,08                           |
| 18               | 8        | 2                     | 5,2       | 11,17                            | 0,88                  | 5,08                           |
| 19               | 8        | 3                     | 5,2       | 11,17                            | 1,32                  | 5,08                           |
| 20               | 10       | 1                     | 5,2       | 13,97                            | 0,44                  | 5,08                           |
| 21               | 10       | 2                     | 5,2       | 13,97                            | 0,88                  | 5,08                           |
| 22               | 10       | 3                     | 5,2       | 13,97                            | 1,32                  | 5,08                           |
| 23               | 15       | 1                     | 5,2       | 20,95                            | 0,44                  | 5,08                           |
| 24               | 15       | 2                     | 5,2       | 20,95                            | 0,88                  | 5,08                           |
| 25               | 15       | 3                     | 5,2       | 20,95                            | 1,32                  | 5,08                           |
| 26               |          |                       | 38,0      |                                  |                       |                                |
| 4                | 8        | 0                     | 38,0      | 11,17                            | 0,00                  | 5,08                           |
| 3                | 10       | 0                     | 38,0      | 13,97                            | 0,00                  | 5,08                           |
| 2                | 15       | 0                     | 38,0      | 20,95                            | 0,00                  | 5,08                           |
| 13               | 8        | 1                     | 38,0      | 11,17                            | 0,44                  | 5,08                           |
| 12               | 8        | 2                     | 38,0      | 11,17                            | 0,88                  | 5,08                           |
| 11               | 8        | 3                     | 38,0      | 11,17                            | 1,32                  | 5,08                           |
| 10               | 10       | 1                     | 38,0      | 13,97                            | 0,44                  | 5,08                           |
| 9                | 10       | 2                     | 38,0      | 13,97                            | 0,88                  | 5,08                           |
| 8                | 10       | 3                     | 38,0      | 13,97                            | 1,32                  | 5,08                           |
| 7                | 15       | 1                     | 38,0      | 20,95                            | 0,44                  | 5,08                           |
| 6                | 15       | 2                     | 38,0      | 20,95                            | 0,88                  | 5,08                           |
| 5                | 15       | 3                     | 38,0      | 20,95                            | 1,32                  | 5,08                           |

## 2.5 Chemické látky použité v bělicím stupni

Mimo použitých základních látek k bělení byl k úpravě hodnoty pH použitý roztok 1M NaOH a 2M  $H_2SO_4$ . Na úpravu množství kovů v buničině bylo použité chelatační činidlo

EDTA. K doplnění hořečnatých kationtů v bělicím stupni byl dávkován roztok síranu hořečnatého. Pro bělení byl k dispozici peroxid vodíku  $H_2O_2$ , který byl dovezený ze společnosti Synthesia a. s. Na stanovení koncentrace peroxidu vodíku bylo použito manganometrické stanovení. Stanovená koncentrace roztoku peroxidu vodíku byla 31,42 %.

### 2.5.1 Stabilizátor pro bělicí procesy

Každá přísada byla vždy důkladně hnětením zapracovaná do buničiny po dobu cca 3 minut. Nakonec bylo upraveno pH na 11,5 – 12, tak, aby pH po bělicím cyklu bylo 10,5 – 11. Použitý pH metr byl od značky WTW pH 3110.

Pro bělicí peroxidový proces bylo společností Mondi Štětí a.s. doporučené činidlo s názvem <sup>®</sup>RUCO-STAB OKM německé společnosti Rudolf GmbH. Toto činidlo má stabilizující účinky pro všechny běžné diskontinuální, semi-kontinuální a kontinuální peroxidové bělicí procesy např. i textilií a jejich směsí.

Tento roztok je složený z alkylfosfonátu, dalších organických a anorganických sloučenin, má žluto hnědou barvu o hustotě  $1,1 \text{ g/cm}^3$  a pH dle dodavatele 4,5 – 7,5.

Podle technického listu jsou stabilizační účinky velice vhodné pro peroxidové bělení s vysokým účinkem vázat železnaté a další ionty. Tvrdá voda neovlivňuje působení činidla, které málo pění a je lehce vymývateľné z vláken. Neobsahuje silikony a při teplotě 30 °C je lehce rozpustné. Výrobce však upozorňuje na možné nerozpustné sraženiny činidla v případě, že dojde ke kontaktu jeho nerozpuštěných částí s koncentrovanou zásadou.

Bělicí proces s činidlem <sup>®</sup>RUCO-STAB OKM je možné, dle výrobce, použít v mnoha technologických postupech a to například při bělení za použití páry, za studena, bělení ponorem nebo nanášením válcem.

Bezpečnost práce a ochrana zdraví při práci s roztokem je zajištěna v případě, že je vyloučen kontakt obsluhy se vznikajícími aerosoly.

Výrobce doporučuje skladovat činidlo <sup>®</sup>RUCO-STAB OKM při teplotě 20 – 25 °C. Při nízkých teplotách okolo 0 °C může činidlo změnit strukturu. Při zpětném ohřátí se roztok vrátí do původního stavu a může se používat bez změny na jeho kvalitě. (24)

## 2.6 Pracovní postup bělicího cyklu

Dodaná buničina z Mondi Štětí a. s. byla vyrobena sulfátovým způsobem a prošla chelatačním stupněm s dočasně nižší účinností (Q stupeň). Buničina byla uschovaná v lednici ve čtyřech pytlích z PE po 10 kg a.s. buničiny.

Na stanovení obsahu sušiny a na experimentální pokusy byla odebraná buničina do plastové nádoby a byla vždy promíchána pro přesné stanovení obsahu sušiny. Obsah sušiny byl stanoven v rychlosušící sušárně Lorentzen & Wettre Rapid Dryer o konstantní hmotnosti. Pro bělicí cyklus bylo použito množství buničiny podle velikosti pracovního autoklávu. Hmotnost suspenze buničiny pro bělicí cyklus byla stanovena na 4000 g o konzistenci 11 %, což odpovídalo 440 g a.s. buničiny. Zbytek buničiny byl vrácen do PE pytle. Na 10 pokusů byl spotřebován téměř celý první PE pytel.

Na bělicí cyklus byla buničina navážena do čtyř nádob a naředěná na objem 1,5 l v pitné vodě. Buničina byla před rozvlákněním ponechána 10 minut v klidu. Tato buničina byla dále rozvlákněna po dobu 2 minut při 3000 otáčkách za minutu v laboratorním rozvlákňovači. Poté byla suspenze vymačkaná a doplněna do dvou dvoulitrových kádinek. Toto množství odpovídá 4 kg 11 % suspenze. V tento moment byl stanoven obsah Mn ve vzorku a odpovídal hodnotě 38 ppm.

### **2.6.1 Příprava dávkování chemikálií pro bělicí cyklus**

Rozvlákněná buničina byla vložena do nerezové hnětací nádoby a za stálého hnětení bylo nejprve upraveno pH pomocí 1M NaOH na pH odpovídající hodnotě 11 – 12. Přidané chemikálie se dávkovaly v tomto pořadí:

- a) stabilizátoru;
- b)  $\text{MgSO}_4$ ;
- c)  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### **2.6.2 Příprava bělicího cyklu v autoklávu**

Přípravená buničina dle postupu v předcházející kapitole byla vložena do laboratorního autoklávu. Víko autoklávu bylo po vložení těsnění důkladně zajištěno šrouby. Pro vytěsnění vzduchu byl autokláv 2 krát natlakován kyslíkem na tlak 450 kPa a kyslík byl vždy odpuštěn. Před bělicím cyklem byl autokláv natlakován na 750 kPa. Dávka plynného kyslíku odpovídá dle teoretického výpočtu přibližně 320 kg /ADT. Tato dávka je záměrně mnohonásobně daleko větší než v reálném provozu. Při zapracování kyslíku do buničiny nejsme schopni dosáhnout stejných parametrů jako při použití chemického mixéru v průmyslovém měřítku. Dnešní obvyklá dávka kyslíku v průmyslové praxi je od 10 do 4 kg/ADT.

Bělicí cyklus probíhal při teplotě 96 °C (náběh z počáteční teploty teploty trval 30 minut) a dále udržováním této teploty po dobu 80 minut, za neustálého automatického otáčení autoklávu. Průběh ohřevu byl řízen, sledován a zaznamenáván, prostřednictvím ovládacího programu v PC. Viz. Příloha A

### **2.6.3 Ukončení bělicího cyklu**

Po uplynutí stanovené doby byl bělicí cyklus ukončen vypnutím ohřevu a otáčení. Autokláv byl následně odplyněn. Hodnota tlaku na konci cyklu byla 1200 – 1300 kPa. Vybělená buničina byla vyjmuta z autoklávu. Filtrát z bělené buničiny byl vymačkán do nádoby a byl ponechán na další stanovení obsahu zbytkového H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a stanovení pH. Vybělená buničina byla vyprána v 3×10 l pitné vody a nakonec byla odvodněna v centrifuze v plátěných pytlících při téměř 1400 otáčkách za minutu. Vlhká buničina byla zvážena a uložena do chladicího boxu v PE sáčku.

### **2.6.4 Příprava vybělené buničiny pro stanovení**

Část buničiny byla následně rozdrobena a byla ponechána na vzduchu, kde byla volně sušena. Tento vzduchosuchý vzorek byl připraven pro stanovení čísla Kappa. Současně byla stanovena sušina, která byla potřebná na výpočet výtěžku vybělené buničiny. Druhá část vybělené buničiny byla připravena ke stanovení obsahu Mn a pevnostních vlastností (FS-fibre strength), kterou provedla společnost Mondi Štětí a. s. Z další části vybělené buničiny byly připraveny aršíky na laboratorním archovači o plošné hmotnosti 100 g/m<sup>2</sup>. U těchto aršíků byla změřena ISO bělost, dále SCT a pevnost v tahu při nulovém upnutí.

## **2.7 Stanovení sušiny**

Sušina je neodpařitelný zbytek pevné látky, který při zahřívání dále již nemění svou hmotnost. Látka je sušená do konstantní hmotnosti. Stanovení sušiny je podíl hmotnosti vysušeného vzorku při 105 °C s hmotností původního vlhkého vzorku, vyjádřený v procentech.

Bylo odebrané větší množství buničiny z jednoho PE pytle a ta byla zhomogenizována. Vzorky o hmotnosti cca 2-3 g byly sušeny v sušárně ve skleněných váženkách cca 4 hodiny při 105 °C, do konstantní hmotnosti a vážené na analytických vahách s přesností na 4 desetinná místa.

## 2.8 Postup stanovení čísla Kappa

Číslo Kappa charakterizuje obsah ligninu v buničině. Toto hodnocení souvisí s bělostí. Čím je číslo Kappa nižší, tím buničina obsahuje méně ligninu a je více vybělená. Číslo Kappa bylo stanoveno podle normy ISO 302:2015(en). (16)

### Stanovení faktoru 0,2N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Byl připravený roztok 25 ml 0,1N K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, který byl okyselený 6 ml 25 % HCl a dále bylo přidáno 5 ml 1N KI. Takto připravený roztok byl titrován roztokem 0,2N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do změny zabarvení. Poté byl přidán škrobový maz jako indikátor a byl titrován do zeleného zabarvení. Rovnice 15 byla použita na výpočet faktoru Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### Rovnice 15 Výpočet faktoru

$$f = (25 \cdot 0,1) / (a \cdot 0,2)$$

$$a - \text{spotřeba } 0,2\text{N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (ml)}$$

#### Slepý pokus:

Do 2 l kádinky bylo nalito 790 ml destilované vody. V 250 ml kádince byli smíchané 100 ml 0,1N KMnO<sub>4</sub> a 100 ml 4N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tato směs byla přilita k 790 ml destilované vody a kádinka se směsí byla ještě vypláchnutá 10 ml destilované vody. Dále bylo přilito 20 ml KI a bylo titrováno 0,2N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do částečného odbarvení, ke konci titrace byl přidán škrobový maz a vzorek byl titrován do úplného odbarvení. Toto bylo opakované 2x.

#### Vlastní stanovení čísla Kappa

Byl navážen vzorek buničiny, u kterého byla stanovena sušina. Výpočet čísla Kappa se stanovil z absolutně suché buničiny. Navážený vzorek byl vložen do kádinky, do které bylo přilito 25 ml destilované vody. Skleněnou tyčinkou byly vymačkané bublinky z vláken buničiny. Potom bylo přilito 200 ml destilované vody a mixérem byla buničina rozvlákněná po dobu 2 minut. V jiné kádince bylo připraveno 100 ml 0,1N KMnO<sub>4</sub> a 100 ml 4N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tato směs byla nalita do 2 l kádinky a byla vypláchnutá 10 ml destilované vody. Směs byla míchaná míchadlem po dobu 10 minut. Množství reakční směsi bylo 1 l. Po 10 minutách bylo přilito 20 ml KI a ihned bylo titrováno roztokem 0,2 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do odbarvení a po přidání indikátoru škrobového mazu bylo titrováno do úplného odbarvení. Rovnice 16 popisuje výpočet čísla Kappa.

#### Rovnice 16: Výpočet čísla Kappa

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

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

$\kappa$  – číslo Kappa

a - spotřeba manganistanu na oxidaci ligninu v ml

b – spotřeba 0,2N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> při slepém pokusu v ml

c – spotřeba 0,2N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> při stanovení v ml

d – korekční faktor z tabulky (Tabulka 2)

n – normalita 0,2N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vypočítaný faktor

m – navážka absolutně suché buničiny v g

**Tabulka 2 Korekční faktory**

| 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 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |

## 2.9 Příprava aršíků

Aršíky byly připravené z bělené buničiny na laboratorním archovači Rapid\_ Köthen od firmy Frank - PTI postupem dle ČSN ISO 5269. Tyto aršíky byly kruhového tvaru o průměru 20 cm. Připravené aršíky byly o plošné hmotnosti cca 100 g/m<sup>2</sup>. Tyto aršíky byly použity ke stanovení vybraných vlastností.

## 2.10 Klimatizované podmínky

Všechny vzorky, v této diplomové práci, které byly použity na stanovení vybraných mechanických vlastností, byly uloženy v klimatizované místnosti za standardních podmínek teplota vzduchu 23 ± 1°C a relativní vlhkost 50 ± 3 %.

## 2.11 Stanovení ISO bělosti

Bělost papíru je jeden z důležitých faktorů pro estetické vlastnosti a kvalitní zpracování papíru. Bělost papíru je daná odrazivostí, tedy reflektivitou povrchu papíru. Reflektance je schopnost odrážet světlo, které dopadá na měřenou látku. Reflektance je daná poměrem odraženého světelného toku od měřené látky k odraženému světelnému toku ideálním rozptylovým povrchem. Tento ideální povrch je oxid hořečnatý, který má 100 % odrazivost.

Jedna z metod pro stanovení bělosti je ISO bělost, při které se používá standardizovaný zdroj D65 a odražené světlo je snímáno přes modrý filtr při vlnové délce  $457 \pm 5$  nm. Tato metoda byla měřena podle normy ISO 2470 na spektrofotometru Elrepho od firmy Lorentzen & Wettre. Spektrofotometr byl kalibrován podle předepsaného návodu. V PC programu Lorentzen & Wettre Elrepho Colour Brightness 2.10 byla provedena kalibrace spektrofotometru na 3 standardy, bílý standard, fluorescenční a tzv. černé pozadí.

Do přístroje pod měřící otvor byla vložena vrstva připravených aršíků tak velká, aby nepropouštěla žádné světlo. Tímto způsobem se zjistí tzv. mezní vrstva papíru. Bylo použito min. 5 měřených aršíků. Aršíky byly přitlačeny držákem vzorku a přes okulár bylo zkontrolováno, že se v apertuře nenachází nějaká viditelná nečistota. Dále bylo v programu spuštěno měření a po výzvě programu byl vrchní aršík umístěn dospod, a tak se postupně naměřily všechny vzorky. Z těchto naměřených hodnot byl vypočten aritmetický průměr.

## 2.12 Pevnost v tahu při nulovém upnutí

Tato metoda určuje mechanické vlastnosti papíru. Spočívá v určení pevnosti papíru. Jako index přetržení je brána pevnost v tahu vztažená na klimatizovanou plošnou hmotnost tohoto vzorku. Před touto metodou byla stanovena tloušťka připraveného aršíku o plošné hmotnosti  $100 \pm 3$  g/m<sup>2</sup>. Na stanovení pevnosti v tahu při nulovém upnutí byly připraveny proužky z aršíků papíru o šířce 1,5 cm.

Rovnice 17 znázorňuje výpočet pevnost v tahu  $\sigma_t$  (N/mm<sup>2</sup>) při nulovém upnutí. Příloha B zaznamenává hodnoty pevnosti v tahu při nulovém upnutí.

### Rovnice 17 Pevnost v tahu při nulovém upnutí

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

$F_{max}$  – maximální tahová síla (N)

b – šířka proužku papíru (15 mm)

t – tloušťka papíru (mm)



## 2.13 Tloušťka papíru

Tato metoda vyjadřuje vzdálenost od vrchní ke spodní části papíru. Nejdříve se ploška na tloušťkoměru vynulovala na skleněnou nerezovou podložku přístroje. Poté byl vložen vzorek papíru mezi plošku a podložku tloušťkoměru. Na displeji byla zobrazena hodnota tloušťky v mm. Toto měření bylo provedeno na několika místech a byl vypočítán aritmetický průměr z naměřených hodnot.

## 2.14 Pevnost v tlaku s malou upínací délkou – SCT

Touto metodou byly zjištěné mechanické vlastnosti papíru. Tento postup byl vypracovaný podle ISO 9895:2008(E). Odolnost papíru, při které dochází k deformaci vnější silou, ukazuje jak je papír nepoddajný. Tuhost papíru je ovlivněný způsobem výroby papíru, dávkou a druhem přidaných látek, na velikosti vláken a opracování vláken. Rovnice 18 popisuje pevnost v tlaku a Rovnice 19 index pevnosti v tlaku.

**Rovnice 18 Pevnost v tlaku s malou upínací délkou**

$$\sigma_C^b = \frac{\bar{F}_c}{b}$$

$\bar{F}_c$  – maximální tlaková síla (N)

b – šířka proužku papíru (mm)

$\sigma_C^b$  – pevnost v tlaku (kN/m)

**Rovnice 19 Index pevnosti v tlaku**

$$\sigma_C^g = \frac{1000 \cdot \sigma_C^b}{g}$$

$\sigma_C^g$  – kompresní index (kNm/kg)

g – plošná hmotnost vzorku ( $\text{g/m}^2$ )

### 2.14.1 Stanovení koncentrace peroxidu vodíku ve výluhu

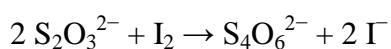
Volumetrické stanovení koncentrace peroxidu vodíku v roztoku bylo provedeno s přebytkem jodidu draselného v silně kyselém prostředí. Jodid draselný byl oxidován na jód, který byl kvantitativně stanoven následnou titrací odměrným roztokem thiosíranem sodným. Jako katalyzátor reakce byl použit 3% roztok molybdenanu amonného  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ .

Rovnice 20 ukazuje reakci oxidace jodidu na jód. Rovnice 21 popisuje reakci probíhající při titraci.

**Rovnice 20 Oxidace jodidu peroxidem vodíku v kyselém prostředí**



**Rovnice 21 Redukce jódu thiosíranem**



Poměr látkových množství  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  je v bodě ekvivalence 1:2, jako indikátor je používán škrobový maz. (3)

Stanovení probíhalo tak, že do odměrné baňky bylo odpipetováno 25 ml vzorku filtrátu, k němu bylo přidáno 50 ml destilované vody, 10 ml 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10 ml 10% roztoku KI a pár kapek 3% roztoku  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . Takto připravený roztok byl zamíchán a titrační baňka byla uzavřena gumovou zátkou a uložena ve tmě po dobu 5 minut. Po té bylo do směsi přidáno přibližně 5 ml škrobového mazu a tmavě zabarvený roztok byl titrován roztokem 0,1M thiosíranu sodného do odbarvení, kdy nastal bod ekvivalence. Každé stanovení bylo provedeno třikrát a byl použit aritmetický průměr spotřeby titračního činidla. Molalita peroxidu vodíku byla vypočítána z Rovnice 22, která byla po dosazení konstantních hodnot upravena na výraz s 2 proměnnými.

#### Rovnice 22 Výpočet hmotnostní koncentrace peroxidu vodíku ve filtrátu

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

$c_m$  – hmotnostní koncentrace  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve vzorku ( $\text{g}/\text{dm}^3$ );

$m_{\text{pv}}$  – hmotnost  $\text{H}_2\text{O}_2$  v gramech;

$V_{\text{vz}}$  – objem vzorku ( $0,025 \text{ dm}^3$ );

$c_{\text{tt}}$  – molární koncentrace titračního činidla ( $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ );

$V_{\text{tt}}$  – spotřeba titračního činidla v  $\text{dm}^3$ ;

$M_{\text{pv}}$  – molární hmotnost peroxidu vodíku ( $34,016 \text{ g}/\text{mol}$ );

$f$  – faktor titračního činidla.

Stanovení probíhalo zpětnou titrací roztoku, který mohl obsahovat různé organické látky, proto mohl být výsledek do jisté míry ovlivněn.

#### Stanovení faktoru thiosíranu

Do baňky se zábrusem bylo nalito 100 ml destilované vody, 10 ml 15% roztoku KI, 5 ml 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a odpipetováno 10 ml 0,00333M standardního roztoku  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ . Baňka byla uzavřena zátkou a ponechána 10 minut v temnu. Po přidání škrobu byla směs titrována roztokem 0,1M thiosíranu sodného do odbarvení. Ze tří stanovení byl vypočítán aritmetický průměr a podle Rovnice 23 kde byl vypočítán faktor thiosíranu sodného. (16)

#### Rovnice 23 Výpočet faktoru thiosíranu sodného

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

$f$  – faktor titračního činidla;

$V_{\text{tt}}$  – spotřeba titračního činidla (v  $\text{dm}^3$ ).

## 2.15 Stanovení obsahu kovů v buničině

Toto stanovení hodnotili v laboratoři ve společnosti Mondi Štěstí a.s. Stanovení koncentrace kovů v buničině probíhalo rozložením vzorku buničiny v mikrovlnném zařízení MLS - 1200 MEGA pomocí kyseliny dusičné, tzv. mokrý rozklad. Koncentrace jednotlivých kovů byla stanovena pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS). Bylo provedeno stanovení sušiny vzorku, podle které se vypočítala navážka vlhkého vzorku, tak aby se do mikrovlnného zařízení vkládal 1 g a.s. buničiny. Bylo přidáno 7ml koncentrované  $\text{HNO}_3$

a 3 ml destilované vody, 5 minut se počkalo. Dále byl sestaven rozkladný segment, ve kterém byla již zreagována kyselina dusičná se vzorkem buničiny a byl vložen do mikrovlnného systému MLS - 1200 MEGA. Příslušným programem se následně stanovila koncentrace Mn v jednotkách mg/l za použití AAS.

## **2.16 Stanovení pevnosti vláken - FS**

Při stanovení FS (fibre strength) byla hodnocena pevnost vláken podle normy ISO 15361. Pro toto hodnocení nemusely být vzorky klimatizované a gramáž byla stanovena pomocí hydroskopického standardu. Aršíky se připravily na sheet formeru speciálně zkonstruovaném pro Z-Span Tester 3000 a zakládaly se do testeru celé. Měření bylo provedené na nemleté buničině. Měření probíhalo pouze na mokřích vzorcích. Přístroj automaticky přepočítal naměřené hodnoty přetržení při nulové a 0,4 mm vzdálenosti čelistí za mokra a zaznamenal pevnost vlákna v parametrech FS (N/cm). (22)

### 3 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE

V rámci diplomové práce byly provedeny kyslíkovo–peroxidický (Q a OP) bělicí stupně buničiny. K bělení byla použita buničina po kyslíkovém a chelatačním stupni dodaná společností Mondi Štěstí a.s. Vstupní parametry této buničiny byly zaznamenány v experimentální části na straně 33. Tato buničina obsahovala 53 ppm Mn. Příprava na bělicí cyklus začínala rozvlákněním a následně částečným odvodněním buničiny, podle postupu popsaného v experimentální části. Před dalším zpracováním byl vzorek vstupní buničiny pro kontrolu opět stanoven ve společnosti Mondi Štěstí a.s. Množství obsaženého kovu Mn odpovídalo hodnotě 38 ppm. Tato hodnota byla v diplomové práci brána jako výchozí pro první část experimentálních pokusů.

Pro druhou část experimentálních pokusů byla upravena hodnota Mn dodatečným chelatačním stupněm. Cílem bylo dosáhnout hodnoty 10 ppm Mn, která byla předpokládána jako ideální hodnota ve výrobním procesu. Této hodnoty se nepodařilo v laboratorních podmínkách přesně dosáhnout, po chelatačním stupni se přiblížila koncentrace manganatých iontů k hodnotě 8 ppm Mn. Stejně, jako v předcházející části pokusů se buničina s obsahem 8 ppm Mn před kyslíkovo-peroxidickým stupněm nejdříve rozvláknila a částečně odvodnila. U takto připraveného vzorku buničiny pro bělicí cyklus se opět nechal pro kontrolu stanovit obsah kovu Mn ve společnosti Mondi Štěstí a.s. Hodnota Mn klesla na hodnotu 5,2 ppm a tato hodnota se použila jako výchozí pro druhou experimentální část diplomové práce. V celé experimentální části proběhlo 24 pokusů, polovina s buničinou obsahující Mn 38 ppm a polovina s buničinou obsahující Mn 5,2 ppm.

Další proměnnou veličinou byla dávka peroxidu vodíku, která byla přidávána postupně po sekvencích v množství 8, 10 a 15 kg/ADT a to pro oba vzorky buničiny s rozdílným obsahem Mn.

Třetí proměnnou v této diplomové práci bylo aditivum alkyl fosfonát, které bylo doporučeno společností Mondi Štěstí a.s. Způsob dávkování tohoto aditiva byl předem domluven a to s postupným dávkováním 1, 2 a 3 kg/ADT, pro oba připravené vzorky buničiny (Mn 5,5 a 38 ppm). Do každé bělicí sekvence se kombinovaly jednotlivé dávky peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu. Výsledky experimentální části byly následně vyhodnoceny a porovnány mezi sebou z hlediska mechanických, optických a chemických vlastností. Nakonec bylo provedeno zhodnocení z hlediska nákladovosti pro nejvýhodnější varianty dávkování aditiv.

### 3.1 Zanáška aditiv v kyslíkovém a peroxidovém bělicím stupni

Bělicí stupeň byl provedený podle postupu, který je popsán v experimentální části. Tabulka 3 popisuje zanášky aditiv, které se použily v bělicích stupních, v obou vstupních buničinách. Další část tabulky zobrazuje dávkování peroxidu vodíku, alkyl fosfonátu se stabilním přidáním síranu hořečnatého. V tabulce jsou zaznamenány dávky pro jednotlivé bělicí cykly v kg/ADT a přepočítané množství potřebné k dávkování.

**Tabulka 3 Dávky aditiv do bělicího stupně**

| <i>č. pokusu</i> | <i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> | <i>Alkyl fosfonát</i> | <i>Mn</i> | <i>31,5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> | <i>Alkyl fosonát</i> | <i>13% MgSO<sub>4</sub></i> | <i>dávka NaOH</i> | <i>dávka NaOH 1M</i> |
|------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------|---|----------------------|-----------------------------|-------------------|----------------------|
|                  | kg/ADT                            | kg/ADT                | ppm       | ml                                      | g                    | ml                          | kg/ADT            | ml                   |
| 27               |                                   |                       | 5,2       |   |                      |                             |                   |                      |
| 14               | 8                                 | 0                     | 5,2       | 11,17                                   | 0,00                 | 5,08                        | 1,27              | 14,0                 |
| 15               | 10                                | 0                     | 5,2       | 13,97                                   | 0,00                 | 5,08                        | 1,18              | 13,0                 |
| 16               | 15                                | 0                     | 5,2       | 20,95                                   | 0,00                 | 5,08                        | 1,27              | 14,0                 |
| 17               | 8                                 | 1                     | 5,2       | 11,17                                   | 0,44                 | 5,08                        | 1,27              | 14,0                 |
| 18               | 8                                 | 2                     | 5,2       | 11,17                                   | 0,88                 | 5,08                        | 1,18              | 13,0                 |
| 19               | 8                                 | 3                     | 5,2       | 11,17                                   | 1,32                 | 5,08                        | 1,27              | 14,0                 |
| 20               | 10                                | 1                     | 5,2       | 13,97                                   | 0,44                 | 5,08                        | 1,18              | 13,0                 |
| 21               | 10                                | 2                     | 5,2       | 13,97                                   | 0,88                 | 5,08                        | 1,09              | 12,0                 |
| 22               | 10                                | 3                     | 5,2       | 13,97                                   | 1,32                 | 5,08                        | 1,27              | 14,0                 |
| 23               | 15                                | 1                     | 5,2       | 20,95                                   | 0,44                 | 5,08                        | 1,36              | 15,0                 |
| 24               | 15                                | 2                     | 5,2       | 20,95                                   | 0,88                 | 5,08                        | 1,45              | 16,0                 |
| 25               | 15                                | 3                     | 5,2       | 20,95                                   | 1,32                 | 5,08                        | 1,64              | 18,0                 |
| 26               |                                   |                       | 38,0      |   |                      |                             |                   |                      |
| 4                | 8                                 | 0                     | 38,0      | 11,17                                   | 0,00                 | 5,08                        | 1,09              | 12,0                 |
| 3                | 10                                | 0                     | 38,0      | 13,97                                   | 0,00                 | 5,08                        | 1,09              | 12,0                 |
| 2                | 15                                | 0                     | 38,0      | 20,95                                   | 0,00                 | 5,08                        | 1,09              | 12,0                 |
| 13               | 8                                 | 1                     | 38,0      | 11,17                                   | 0,44                 | 5,08                        | 1,23              | 13,5                 |
| 12               | 8                                 | 2                     | 38,0      | 11,17                                   | 0,88                 | 5,08                        | 1,18              | 13,0                 |
| 11               | 8                                 | 3                     | 38,0      | 11,17                                   | 1,32                 | 5,08                        | 1,27              | 14,0                 |
| 10               | 10                                | 1                     | 38,0      | 13,97                                   | 0,44                 | 5,08                        | 1,41              | 15,5                 |
| 9                | 10                                | 2                     | 38,0      | 13,97                                   | 0,88                 | 5,08                        | 1,09              | 12,0                 |
| 8                | 10                                | 3                     | 38,0      | 13,97                                   | 1,32                 | 5,08                        | 1,09              | 12,0                 |
| 7                | 15                                | 1                     | 38,0      | 20,95                                   | 0,44                 | 5,08                        | 1,14              | 12,5                 |
| 6                | 15                                | 2                     | 38,0      | 20,95                                   | 0,88                 | 5,08                        | 1,09              | 12,0                 |
| 5                | 15                                | 3                     | 38,0      | 20,95                                   | 1,32                 | 5,08                        | 1,09              | 12,0                 |

### 3.2 Buničina pro bělicí stupeň

U buničiny, která byla použita pro experimentální část, se před a po bělicím stupni stanovil obsah sušiny. Před bělicím procesem byla hodnota sušiny potřebná k navážce buničiny a po bělicím cyklu k vypočtu výtěžku a.s.b. Před bělicím cyklem byla upravena hodnota pH buničiny 1M NaOH na 11 – 12. Hodnota pH byla rovněž sledována na konci bělicího procesu, kde se měla hodnota pohybovat cca na úrovni 10,5. Ve dvou případech se hodnota pH od této úrovně mírně posunula, konkrétně u pokusu 2 byla konečná hodnota pH 9,7 a u pokusu 9 byla hodnota pH 9,9. Tabulka 4 ukazuje naměřené hodnoty sušiny před a po bělicím stupni s výtěžkem buničiny po bělicím stupni. Výtěžek přesáhl u několika bělicích procesů nedosažitelných 100 %. Chyba byla způsobena pravděpodobně z důvodu malé homogenity buničiny, ze které byly brány vzorky na stanovení sušiny.

**Tabulka 4 Sušina buničiny, pH před a po bělicím cyklu a výtěžek vybělené buničiny.**

| <i>č. pokusu</i> | <i>sušina buničiny před bělením</i> | <i>buničina z pytle (440 g a.s. )</i> | <i>pH před bělením</i> | <i>pH na konci bělení</i> | <i>hm. po bělení</i> | <i>sušina buňičiny po bělení</i> | <i>výtěžek a.s.b.</i> | <i>výtěžek</i> |
|------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|------------------------|---------------------------|----------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------|
|                  | %                                   | g                                     |                        |                           | g                    | %                                | g                     | %              |
| 27               |                                     |                                       |                        |                           |                      |                                  |                       |                |
| 14               | 28,10                               | 1478,99                               | 11,84                  | 10,63                     | 1558,13              | 27,98                            | 436,02                | 99,09          |
| 15               | 29,75                               | 1478,99                               | 11,80                  | 10,53                     | 1428,52              | 30,76                            | 439,45                | 99,88          |
| 16               | 28,10                               | 1478,99                               | 11,80                  | 10,71                     | 1473,95              | 29,46                            | 434,23                | 98,69          |
| 17               | 29,75                               | 1478,99                               | 11,88                  | 10,44                     | 1467,03              | 30,05                            | 440,88                | 100,20         |
| 18               | 29,69                               | 1481,98                               | 11,92                  | 10,79                     | 1409,08              | 30,41                            | 428,49                | 97,38          |
| 19               | 28,73                               | 1531,50                               | 11,84                  | 10,69                     | 1428,95              | 30,00                            | 428,64                | 97,42          |
| 20               | 29,50                               | 1491,53                               | 11,87                  | 10,99                     | 1471,90              | 29,35                            | 431,99                | 98,18          |
| 21               | 28,65                               | 1535,78                               | 11,79                  | 10,52                     | 1432,89              | 30,63                            | 438,87                | 99,74          |
| 22               | 28,94                               | 1520,39                               | 11,87                  | 10,96                     | 1441,00              | 30,51                            | 439,66                | 99,92          |
| 23               | 29,23                               | 1505,30                               | 11,83                  | 10,44                     | 1521,13              | 29,31                            | 445,85                | 101,33         |
| 24               | 29,51                               | 1491,02                               | 11,81                  | 10,54                     | 1523,90              | 28,97                            | 441,45                | 100,33         |
| 25               | 29,03                               | 1515,67                               | 11,79                  | 10,91                     | 1409,68              | 31,15                            | 439,14                | 99,81          |
| 26               |                                     |                                       |                        |                           |                      |                                  |                       |                |
| 4                | 30,40                               | 1447,37                               | 11,50                  | 10,40                     | 1337,50              | 31,23                            | 417,69                | 94,93          |
| 3                | 30,40                               | 1447,37                               | 11,50                  | 10,50                     | 1415,75              | 30,08                            | 425,85                | 96,79          |
| 2                | 30,40                               | 1447,37                               | 11,00                  | 9,70                      | 1377,70              | 31,00                            | 427,10                | 97,07          |
| 13               | 28,10                               | 1478,99                               | 11,88                  | 11,31                     | 1442,33              | 30,64                            | 441,91                | 100,43         |
| 12               | 29,75                               | 1478,99                               | 11,81                  | 11,06                     | 1434,45              | 30,40                            | 436,01                | 99,09          |
| 11               | 29,75                               | 1478,99                               | 11,84                  | 11,27                     | 1465,55              | 29,94                            | 438,80                | 99,73          |
| 10               | 28,07                               | 1567,51                               | 12,00                  | 11,28                     | 1379,65              | 31,80                            | 438,76                | 99,72          |
| 9                | 28,07                               | 1567,51                               | 11,50                  | 9,90                      | 1386,48              | 31,78                            | 440,62                | 100,14         |
| 8                | 28,29                               | 1555,32                               | 11,50                  | 10,28                     | 1388,49              | 32,04                            | 444,81                | 101,09         |
| 7                | 28,29                               | 1555,32                               | 11,46                  | 10,76                     | 1471,98              | 30,26                            | 445,39                | 101,23         |
| 6                | 28,69                               | 1533,64                               | 11,51                  | 10,77                     | 1304,27              | 31,55                            | 411,47                | 93,52          |
| 5                | 28,78                               | 1528,84                               | 11,52                  | 11,07                     | 1365,42              | 30,36                            | 414,60                | 94,23          |

### **3.3 Energie v bělicím stupni**

Laboratorní autokláv byl před bělicím stupněm zbaven přítomností dusíku, a to tak, že byl dvakrát natlakován kyslíkem na tlak 450 kPa a následně odpuštěn. Před bělicím cyklem byl autokláv opět natlakován kyslíkem, tentokrát na tlak 750 kPa. Na tlakoměru autoklávu byla hodnota 9 kg/cm<sup>2</sup>. Na konci bělicího stupně ukazoval tlakoměr při 96 °C vyšší hodnotu tlaku.

Tabulka 5 popisuje hodnoty tlaku v autoklávu před a po bělicím stupni. Energie, která se dodávala do autoklávu v bělicím stupni odpovídá ploše pod křivkou. Teplotní křivka zobrazuje závislost teploty na čase při bělení s jednotkou °C a min. Z této křivky byla integrací získána plocha, která odpovídá vložené energii do bělicího stupně. Vybrané teplotní křivky s dodanou energií jsou zaznamenány v příloze.

### **3.4 Dávka peroxidu vodíku do bělicího stupně**

Tabulka 5 ukazuje množství peroxidu vodíku, které bylo dávkované do bělicích stupňů. Na konci bělicího stupně byl odebraný výluh, ze kterého byl stanovený zbytkový obsah peroxidu vodíku a přepočítaný na množství kg/ADT.



**Tabulka 5 Tlak autoklávu a dávkování peroxidu vodíku do bělicího stupně**

| <i>č. pokusu</i> | <i>tlak v autokl. na začátku běl.</i> | <i>tlak v autokl. na konci běl.</i> | <i>peroxid před bělením dávka</i> | <i>zbytkový peroxid ve filtátu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> | <i>zbytkový peroxid ve filtátu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> |
|------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---|---|
|                  | kg/cm <sup>2</sup>                    | kg/cm <sup>2</sup>                  | mg/l                              | mg/l  | kg/ADT  |
| 27               |                                       |                                     |                                   |   |   |
| 14               | 9                                     | 12                                  | 1000                              | 41,0  | 0,33  |
| 15               | 9                                     | 13                                  | 1240                              | 75,1  | 0,61  |
| 16               | 9                                     | 14                                  | 1850                              | 78,5  | 0,64  |
| 17               | 9                                     | 14                                  | 1000                              | 75,1  | 0,61  |
| 18               | 9                                     | 14                                  | 1000                              | 75,1  | 0,61  |
| 19               | 9                                     | 14                                  | 1000                              | 47,8  | 0,39  |
| 20               | 9                                     | 13                                  | 1240                              | 61,5  | 0,50  |
| 21               | 9                                     | 13                                  | 1240                              | 143,4   | 1,16  |
| 22               | 9                                     | 13                                  | 1240                              | 95,6  | 0,77  |
| 23               | 9                                     | 14                                  | 1850                              | 109,3   | 0,88  |
| 24               | 9                                     | 13                                  | 1850                              | 170,8   | 1,38  |
| 25               | 9                                     | 13                                  | 1850                              | 116,1   | 0,94  |
| 26               |                                       |                                     |                                   |   |   |
| 4                | 9                                     | 13                                  | 1000                              | 10,2  | 0,08  |
| 3                | 9                                     | 12                                  | 1240                              | 11,0  | 0,09  |
| 2                | 9                                     | 12                                  | 1850                              | 12,0  | 0,10  |
| 13               | 9                                     | 13                                  | 1000                              | 6,8   | 0,06  |
| 12               | 9                                     | 13                                  | 1000                              | 6,8   | 0,06  |
| 11               | 9                                     | 13                                  | 1000                              | 6,8   | 0,06  |
| 10               | 9                                     | 13                                  | 1240                              | 6,8   | 0,06  |
| 9                | 9                                     | 13                                  | 1240                              | 6,8   | 0,06  |
| 8                | 9                                     | 13                                  | 1240                              | 13,7  | 0,11  |
| 7                | 9                                     | 13                                  | 1850                              | 3,4   | 0,03  |
| 6                | 9                                     | 13                                  | 1850                              | 1,7   | 0,01  |
| 5                | 9                                     | 13                                  | 1850                              | 6,8   | 0,06  |

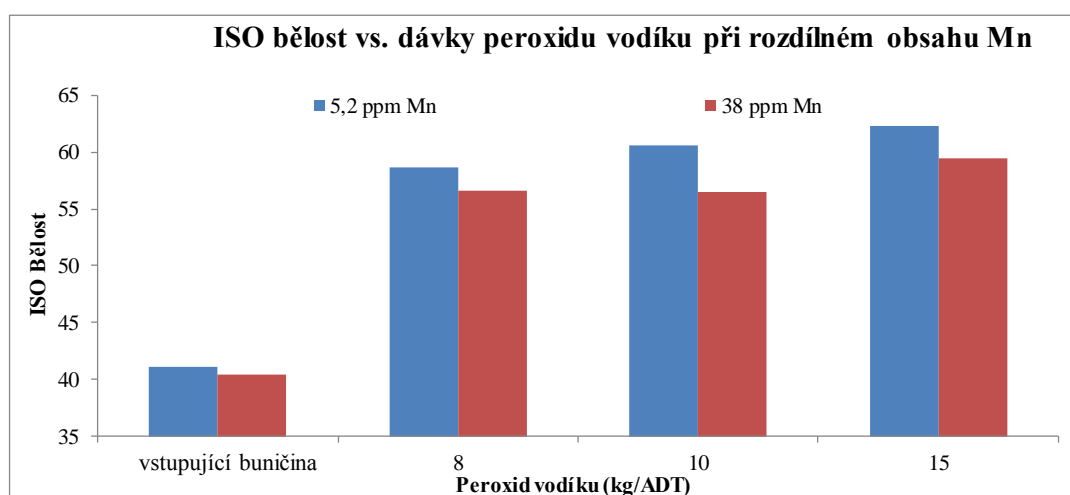
### 3.5 Vliv množství Mn iontů na ISO bělost buničiny

Předpoklad vyšší ISO bělosti u větší dávky peroxidu vodíku v bělicím cyklu byl potvrzen. U buničiny s obsahem Mn 38 ppm byla naměřena nižší ISO bělost než u buničiny, která obsahovala Mn 5,2 ppm. Větší množství manganatých iontů způsobilo urychlení katalytického rozkladu hydroxylových radikálů, a tím došlo k rychlejšímu rozkladu peroxidu vodíku a nemohlo se dosáhnout lepších hodnot ISO bělosti v buničině. Graf 1. tuto skutečnost pěkně ilustruje. Tabulka 6 popisuje hodnoty ISO bělosti a bělitelnosti. Bělitelnost ukazuje, jak účinné je bělení v závislosti na množství peroxidu vodíku. Zjistí se rozdílem ISO bělosti vybělené buničiny od původní s podílem dodaného množství peroxidu. Proměnlivá bělitelnost v závislosti na dávce peroxidu vodíku ukázala, že při nižší dávce je bělitelnost vyšší, ale získaná buničina měla samozřejmě nižší ISO bělost.

**Tabulka 6 ISO bělost a bělitelnost**

| č. pokusu | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>kg/ADT | Alkyl fosfonát<br>kg/ADT | Mn<br>ppm | ISO bělost | Bělitelnost |
|-----------|---|--------------------------|-----------|------------|-------------|
| 27        |   |                          |           | 41,14      | 0           |
| 14        | 8                                       | 0                        | 5,2       | 58,68      | 2,19        |
| 15        | 10                                      | 0                        | 5,2       | 60,63      | 1,95        |
| 16        | 15                                      | 0                        | 5,2       | 62,26      | 1,41        |
| 17        | 8                                       | 1                        | 5,2       | 59,46      | 2,29        |
| 18        | 8                                       | 2                        | 5,2       | 61,21      | 2,51        |
| 19        | 8                                       | 3                        | 5,2       | 59,74      | 2,33        |
| 20        | 10                                      | 1                        | 5,2       | 60,62      | 1,95        |
| 21        | 10                                      | 2                        | 5,2       | 61,22      | 2,01        |
| 22        | 10                                      | 3                        | 5,2       | 62,10      | 2,10        |
| 23        | 15                                      | 1                        | 5,2       | 63,34      | 1,48        |
| 24        | 15                                      | 2                        | 5,2       | 64,87      | 1,58        |
| 25        | 15                                      | 3                        | 5,2       | 64,89      | 1,58        |
| 26        |   |                          | 38,0      | 40,44      |             |
| 4         | 8                                       | 0                        | 38,0      | 56,60      | 2,02        |
| 3         | 10                                      | 0                        | 38,0      | 56,48      | 1,60        |
| 2         | 15                                      | 0                        | 38,0      | 59,46      | 1,27        |
| 13        | 8                                       | 1                        | 38,0      | 51,27      | 1,35        |
| 12        | 8                                       | 2                        | 38,0      | 55,32      | 1,86        |
| 11        | 8                                       | 3                        | 38,0      | 56,78      | 2,04        |
| 10        | 10                                      | 1                        | 38,0      | 54,21      | 1,38        |
| 9         | 10                                      | 2                        | 38,0      | 52,95      | 1,75        |
| 8         | 10                                      | 3                        | 38,0      | 58,44      | 1,80        |
| 7         | 15                                      | 1                        | 38,0      | 59,40      | 1,26        |
| 6         | 15                                      | 2                        | 38,0      | 61,09      | 1,38        |
| 5         | 15                                      | 3                        | 38,0      | 61,16      | 1,38        |

**Graf 1 ISO bělost v závislosti na dávce peroxidu vodíku při rozdílném obsahu Mn**

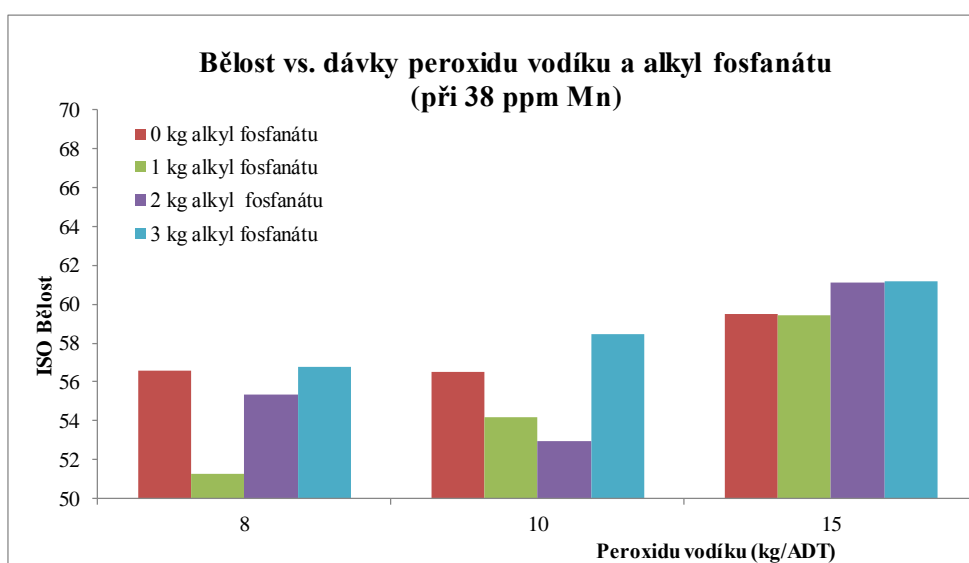


### 3.6 Vliv stabilizátoru alkyl fosfonátu na ISO bělost

Účinek stabilizátoru alkylfosfonátu na ISO bělost byl poznatelně lepší při nižším obsahu Mn a vyšším obsahu peroxidu vodíku. Buničina s vyšším obsahem Mn,

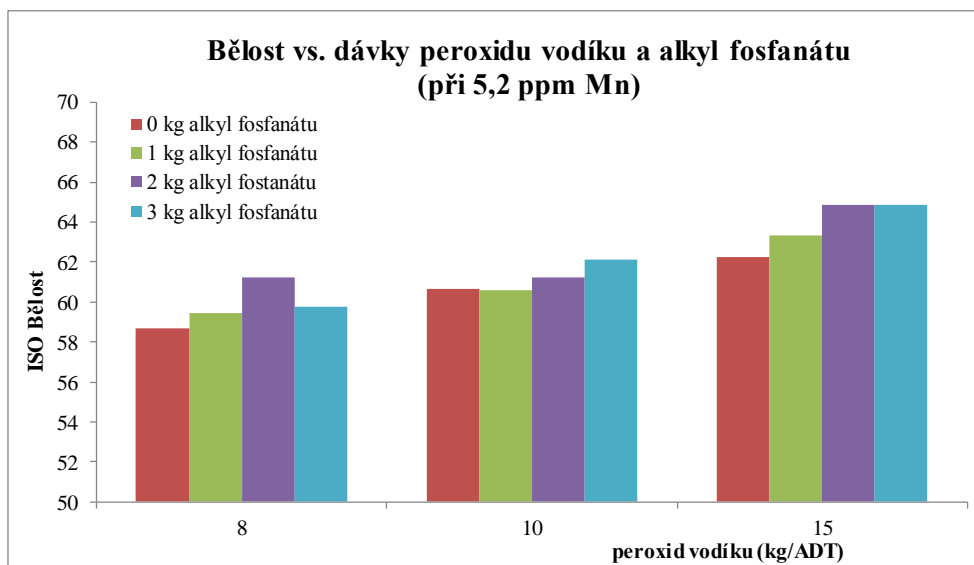
s dávkou 15 kg/ADT peroxidu vodíku a bez dávky alkylfosfonátu, měla nejvyšší bělost v porovnání u experimentu s přidavkem aditiv. Graf 2 znázorňuje závislost ISO bělosti na dávce peroxidu vodíku a alkylfosfonátu při obsahu Mn v buničině 38 ppm. Buničina s nižším obsahem Mn a dávce 3 kg/ADT alkylfosfonátu měla na ISO bělost větší vliv, téměř stejná ISO bělost byla dosažena i s dávkou 2 kg/ADT stabilizátoru. U buničiny s vyšším obsahem Mn byl účinek bělitelnosti alkyl fosfonátu celkově nižší. Zajímavé bylo, že dávka 2 kg/ADT alkyl fosfonátu s dávkou 15 kg/ADT peroxidu vodíku, měla srovnatelný účinek ISO bělosti, jako při nulové dávce alkyl fosfonátu.

**Graf 2 ISO bělost v závislosti na peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu při obsahu 38 ppm Mn**



U bělené buničiny s obsahem Mn 5,2 ppm byl zaznamenán největší přírůstek ISO bělosti u dávkování 8 kg/ADT peroxidu vodíku s přidavkem 2 kg/ADT alkyl fosfonátu. Dávkováním 10 kg/ADT peroxidu vodíku neměl velký vliv na ISO bělost při současném dávkování alkyl fosfonátu.

**Graf 3 ISO bělost v závislosti na peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu při obsahu 5,2 ppm Mn**

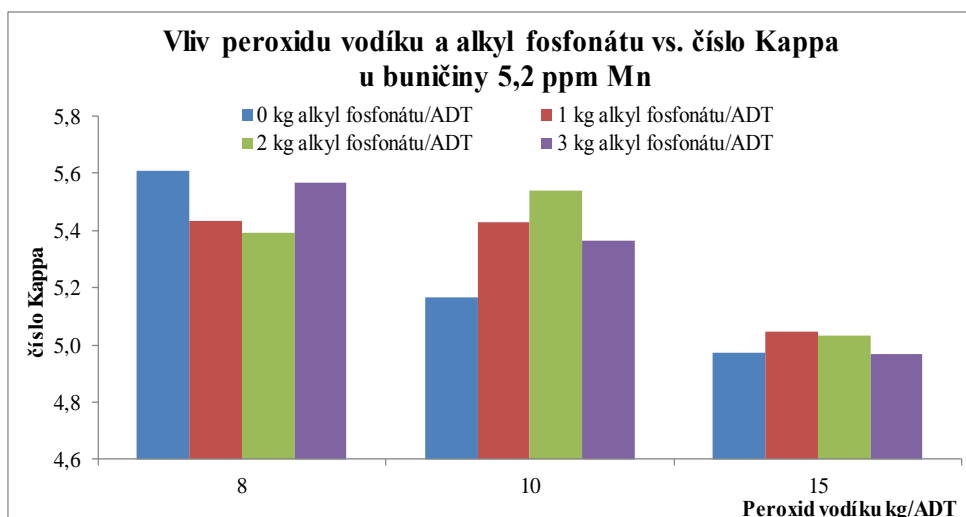


Z porovnání výsledků ISO bělosti obou testovaných buničin je zřejmé, že výrazně lepších hodnot ISO bělosti bylo dosahováno u buničiny s nižším obsahem Mn. Tento rozdíl se výrazněji projevil u dávek s nižším obsahem peroxidu vodíku.

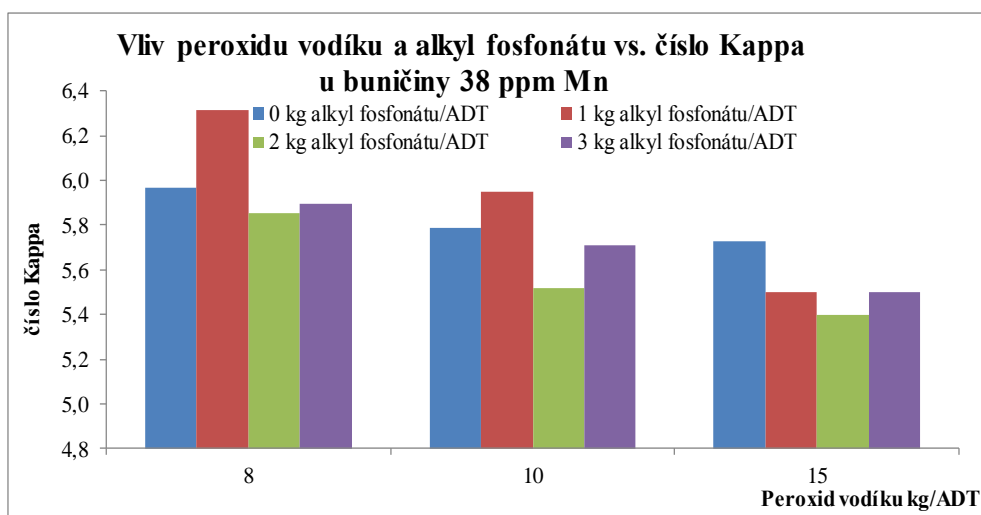
### **3.7 Vliv peroxidu vodíku a stabilizátoru na číslo Kappa**

Dávkování peroxidu vodíku i stabilizátoru mělo pozitivní vliv na hodnocení čísla Kappa. Graf 4 a Graf 5 ukazuje hodnoty čísla Kappa v závislosti na dávkách peroxidu vodíku a stabilizátoru alkyl fosfonátu. Stejně jako u ISO bělosti byly zjištěny nižší hodnoty čísla Kappa u buničiny s nižším obsahem Mn. Nejnížší hodnota Kappa 4,97 byla u dávek 15 kg/ADT peroxidu vodíku a 3 kg/ADT alkyl fosfonátu. Buničina s vyšším obsahem Mn vykazovala nejnížší hodnoty čísla Kappa jen 5,4. Tabulka 7 ukazuje naměřené hodnoty čísla Kappa a ISO bělosti. Porovnání hodnot čísla Kappa a ISO bělosti je nepřímou závislé, tedy při vyšší ISO bělosti je nižší číslo Kappa.

**Graf 4 Peroxid vodíku a alkyl fosfonát vs. číslo Kappa u buničiny 5,2 ppm Mn**



**Graf 5 Peroxid vodíku a alkyl fosfonát vs. číslo Kappa u buničiny 38 ppm Mn**



**Tabulka 7 Číslo Kappa a ISO bělost**

| č. pokusu | Mn<br>ppm | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>kg/ADT | Alkyl fosfonát<br>kg/ADT | Mg<br>kg/ADT | Kappa | ISO bělost |
|-----------|-----------|---|--------------------------|--------------|-------|------------|
| 27        | 5,2       | vstupující buničina (po Q st.)          |                          |              | 7,83  | 41,14      |
| 14        | 5,2       | 8                                       | 0                        | 1,5          | 5,61  | 58,68      |
| 15        | 5,2       | 10                                      | 0                        | 1,5          | 5,17  | 60,63      |
| 16        | 5,2       | 15                                      | 0                        | 1,5          | 4,97  | 62,26      |
| 17        | 5,2       | 8                                       | 1                        | 1,5          | 5,43  | 59,46      |
| 18        | 5,2       | 8                                       | 2                        | 1,5          | 5,39  | 61,21      |
| 19        | 5,2       | 8                                       | 3                        | 1,5          | 5,57  | 59,74      |
| 20        | 5,2       | 10                                      | 1                        | 1,5          | 5,43  | 60,62      |
| 21        | 5,2       | 10                                      | 2                        | 1,5          | 5,54  | 61,22      |
| 22        | 5,2       | 10                                      | 3                        | 1,5          | 5,37  | 62,10      |
| 23        | 5,2       | 15                                      | 1                        | 1,5          | 5,05  | 63,34      |
| 24        | 5,2       | 15                                      | 2                        | 1,5          | 5,03  | 64,87      |
| 25        | 5,2       | 15                                      | 3                        | 1,5          | 4,97  | 64,89      |
| 26        | 38,0      | vstupující buničina                     |                          |              | 8,57  | 40,44      |
| 4         | 38,0      | 8                                       | 0                        | 1,5          | 5,97  | 56,60      |
| 3         | 38,0      | 10                                      | 0                        | 1,5          | 5,79  | 56,48      |
| 2         | 38,0      | 15                                      | 0                        | 1,5          | 5,73  | 59,46      |
| 13        | 38,0      | 8                                       | 1                        | 1,5          | 6,32  | 51,27      |
| 12        | 38,0      | 8                                       | 2                        | 1,5          | 5,86  | 55,32      |
| 11        | 38,0      | 8                                       | 3                        | 1,5          | 5,89  | 56,78      |
| 10        | 38,0      | 10                                      | 1                        | 1,5          | 5,95  | 54,21      |
| 9         | 38,0      | 10                                      | 2                        | 1,5          | 5,52  | 57,97      |
| 8         | 38,0      | 10                                      | 3                        | 1,5          | 5,71  | 58,44      |
| 7         | 38,0      | 15                                      | 1                        | 1,5          | 5,50  | 59,40      |
| 6         | 38,0      | 15                                      | 2                        | 1,5          | 5,40  | 61,09      |
| 5         | 38,0      | 15                                      | 3                        | 1,5          | 5,50  | 61,16      |

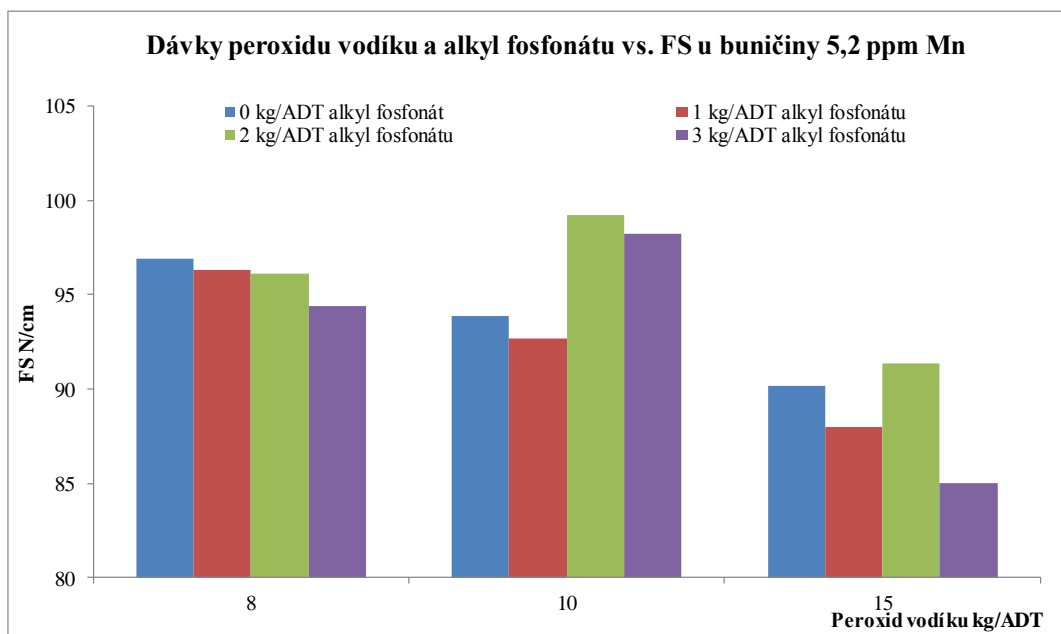
### 3.8 Vliv stabilizátoru a peroxidu vodíku na FS

Stanovením FS v závislosti na dávkách peroxidu vodíku a stabilizátoru bylo zjištěno, že u buničiny Mn 38 ppm mělo FS obecně vyšší hodnoty než buničina s Mn 5,2 ppm. Vyšší hodnoty u FS ukazují, že vybělená buničina s vyšším obsahem Mn má mechanické vlastnosti lepší než buničina s nižším obsahem Mn. Graf 7 znázorňuje hodnocení buničiny s obsahem Mn 38 ppm. Stanovení vykazovalo lepší hodnoty FS u všech dávek peroxidu vodíku bez přidaného stabilizátoru, při čemž stanovení s přídavkem 8, 10 a 15 kg/ADT s přídavkem alkyl fosfonátu nevykázaly vyšší hodnoty FS.

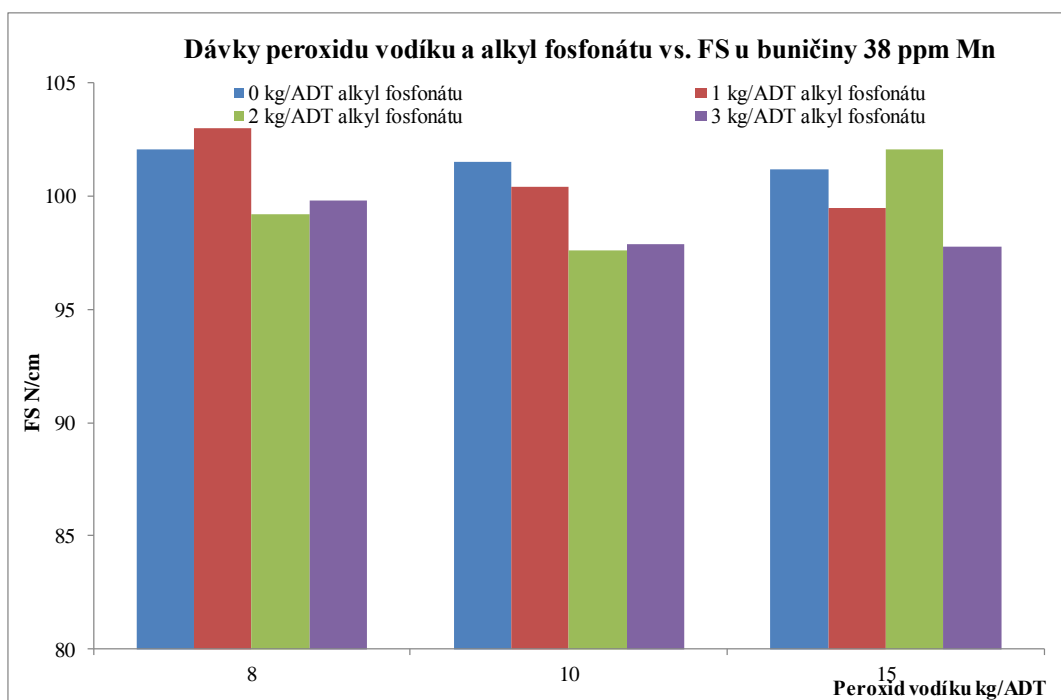
Graf 6 znázorňuje hodnoty FS u buničiny s obsahem Mn 5,2 ppm. Hodnocení ukázalo stoupající tendenci pouze u dávkování peroxidu vodíku 10 kg/ADT a s přidaným stabilizátorem. Nikdy však nedosáhly hodnoty 100 N/cm, oproti buničině s vyšším obsahem Mn. Z toho vyplývá, že bělení při nižším obsahu Mn více zhoršuje hodnotu FS. Úprava

buničiny chelatací s následným dávkováním peroxidu vodíku a stabilizátoru více poškodila vlákna buničiny. Tabulka 8 vykazuje hodnoty stanovení FS, pro jednotlivé varianty dávkování peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu. Zvýšení dosahovaných hodnot ISO bělosti má tedy bohužel za následek snížení pevných parametrů vláken.

**Graf 6 Dávky peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu vs. FS u buničiny 5,2 ppm Mn**



**Graf 7 Dávky peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu vs. FS u buničiny 38 ppm Mn**



**Tabulka 8 Tabulka hodnot FS, ISO bělosti a dávkami peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu.**

| č.<br>pokusu | $H_2O_2$ | Alkyl<br>fosfonát | Mn   | ISO bělost | FS     |
|--------------|----------|-------------------|------|------------|--------|
|              | kg/ADT   | kg/ADT            | ppm  |            | N/cm   |
| 27           |          |                   | 5,2  | 41,14      | 107,35 |
| 14           | 8        | 0                 | 5,2  | 58,68      | 96,90  |
| 15           | 10       | 0                 | 5,2  | 60,63      | 93,85  |
| 16           | 15       | 0                 | 5,2  | 62,26      | 90,20  |
| 17           | 8        | 1                 | 5,2  | 59,46      | 96,30  |
| 18           | 8        | 2                 | 5,2  | 61,21      | 96,15  |
| 19           | 8        | 3                 | 5,2  | 59,74      | 94,40  |
| 20           | 10       | 1                 | 5,2  | 60,62      | 92,70  |
| 21           | 10       | 2                 | 5,2  | 61,22      | 99,25  |
| 22           | 10       | 3                 | 5,2  | 62,10      | 98,25  |
| 23           | 15       | 1                 | 5,2  | 63,34      | 88,00  |
| 24           | 15       | 2                 | 5,2  | 64,87      | 91,35  |
| 25           | 15       | 3                 | 5,2  | 64,89      | 85,00  |
| 26           |          |                   | 38,0 | 40,44      | 108,55 |
| 4            | 8        | 0                 | 38,0 | 56,60      | 102,10 |
| 3            | 10       | 0                 | 38,0 | 56,48      | 101,50 |
| 2            | 15       | 0                 | 38,0 | 59,46      | 101,20 |
| 13           | 8        | 1                 | 38,0 | 51,27      | 103,00 |
| 12           | 8        | 2                 | 38,0 | 55,32      | 100,40 |
| 11           | 8        | 3                 | 38,0 | 56,78      | 99,50  |
| 10           | 10       | 1                 | 38,0 | 54,21      | 99,20  |
| 9            | 10       | 2                 | 38,0 | 57,97      | 97,60  |
| 8            | 10       | 3                 | 38,0 | 58,44      | 102,10 |
| 7            | 15       | 1                 | 38,0 | 59,40      | 99,80  |
| 6            | 15       | 2                 | 38,0 | 61,09      | 97,90  |
| 5            | 15       | 3                 | 38,0 | 61,16      | 97,80  |

### 3.9 Porovnání naměřených hodnot ISO bělosti a pevnosti vláken FS

Mezi důležité sledované parametry buničiny v bělicím procesu je vzájemná závislost optických vlastností (ISO bělosti) a mechanických vlastností (pevnost vláken FS).

Buničina, která je ve společnosti Mondi Štěstí a.s. připravována je výchozím produktem pro výrobu běleného pytlového papíru. Pro tento výrobek jsou důležité oba výše uvedené parametry. Pro určení optimální hodnoty těchto v podstatě protichůdných kritérií je třeba volit určitý kompromis, podle výrobcem preferovaných vlastností, které jsou při výrobě upřednostněny. Zpravidla platí, že vyšší ISO bělost způsobuje horší pevnost vláken FS



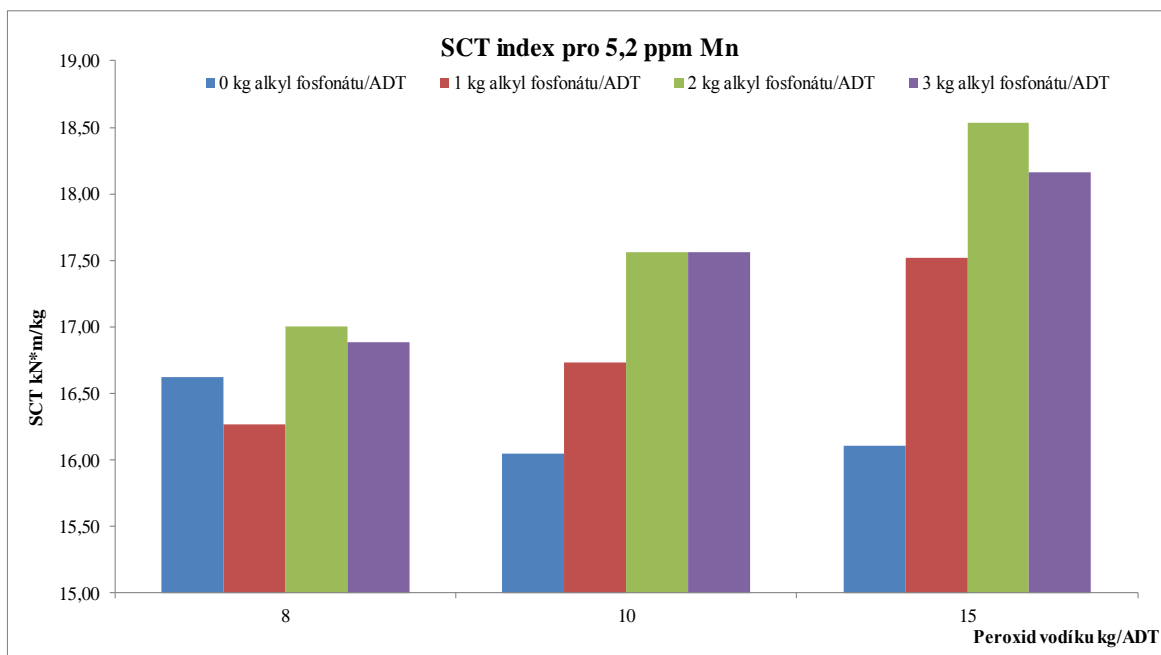
u hodnocené buničiny. To dokládá Tabulka 8 naměřených hodnot ISO bělosti a FS. Stejný vzájemný vliv sledovaných vlastností se projevil u obou testovaných buničin s různým obsahem Mn. Při stejném dávkování aditiv bylo u buničiny s vyšším obsahem Mn 38 ppm dosahováno nižších hodnot ISO bělosti, ale s lepšími hodnotami FS.

### **3.10 Vliv stabilizátoru alkyl fosfonátu a peroxidu vodíku na SCT**

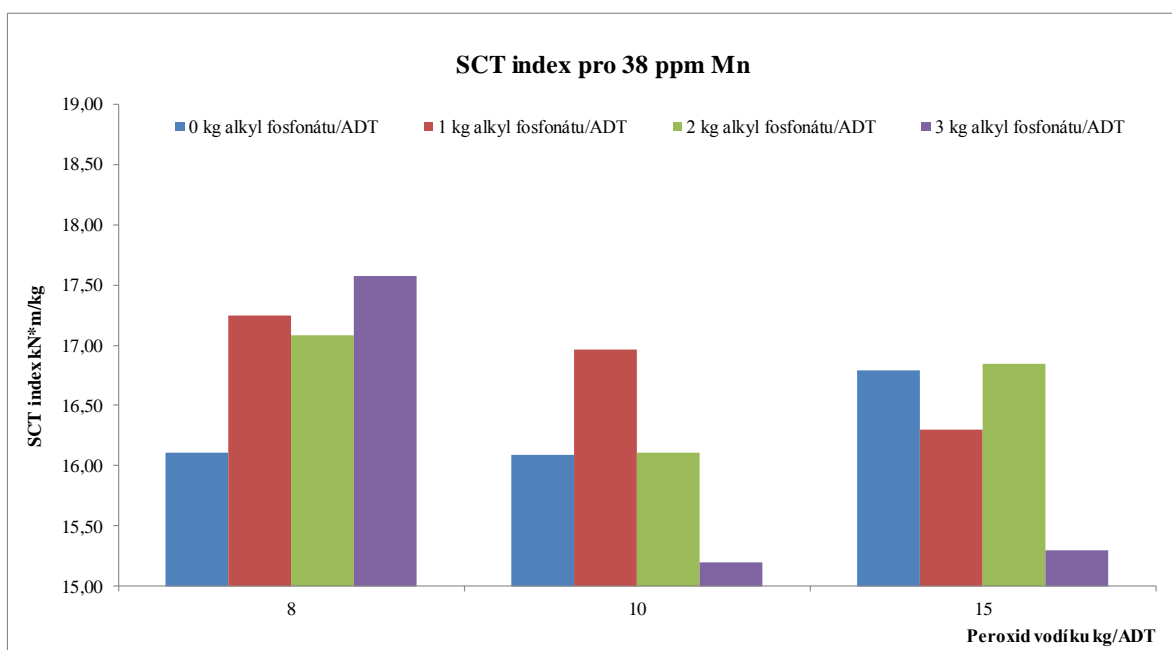
Pro určení pevnosti v tlaku SCT bylo naměřeno cca 60 hodnot z jednoho bělicího cyklu. Hodnoty měření nepřesáhly 5 % variačního koeficientu. Hodnoty jsou zaznamenány v příloze.

Přidávané dávky stabilizátoru a peroxidu vodíku měly na hodnocení SCT pozitivní vliv. Buničina s nižším obsahem Mn 5,2 ppm dosahovala lepších hodnot indexu SCT. Výjimkou byly výsledky při dávce peroxidu vodíku 8 kg/ADT, kdy byly zaznamenány lepší výsledky u buničiny s obsahem Mn 38 ppm, jak ukazuje Graf 9. Buničina s obsahem Mn 5,2 ppm vykazovala u všech dávek peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu nárůst indexu SCT. Výjimkou byl experiment s dávkou 8 kg/ADT peroxidu vodíku, kdy při dávce 1 kg/ADT alkyl fosfonátu bylo dosaženo nižšího indexu SCT, než bez použití stabilizátoru (Graf 8). Tabulka 9 vyjadřuje naměřené hodnoty pevnosti v tlaku u metody SCT v závislosti na použitých dávkách aditiv pro obě buničiny s rozdílným obsahem Mn.

**Graf 8 SCT index pro buničinu s obsahem 5,2 ppm Mn**



**Graf 9 SCT index pro buničinu s obsahem 38 ppm Mn**



**Tabulka 9 Naměřené hodnoty indexu SCT**

| <i>č. pokusu</i> | <i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> | <i>Alkyl fosfonát</i> | <i>Mn</i> | <i>SCT index</i> |
|------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------|------------------|
|                  | kg/ADT                            | kg/ADT                | ppm       | kN*m/kg          |
| 27               |                                   |                       | 5,2       | 17,47            |
| 14               | 8                                 | 0                     | 5,2       | 16,62            |
| 15               | 10                                | 0                     | 5,2       | 16,05            |
| 16               | 15                                | 0                     | 5,2       | 16,11            |
| 17               | 8                                 | 1                     | 5,2       | 16,26            |
| 18               | 8                                 | 2                     | 5,2       | 17,00            |
| 19               | 8                                 | 3                     | 5,2       | 16,89            |
| 20               | 10                                | 1                     | 5,2       | 16,73            |
| 21               | 10                                | 2                     | 5,2       | 17,56            |
| 22               | 10                                | 3                     | 5,2       | 17,56            |
| 23               | 15                                | 1                     | 5,2       | 17,52            |
| 24               | 15                                | 2                     | 5,2       | 18,53            |
| 25               | 15                                | 3                     | 5,2       | 18,16            |
| 26               |                                   |                       | 38,0      | 18,10            |
| 4                | 8                                 | 0                     | 38,0      | 16,10            |
| 3                | 10                                | 0                     | 38,0      | 16,09            |
| 2                | 15                                | 0                     | 38,0      | 16,79            |
| 13               | 8                                 | 1                     | 38,0      | 17,24            |
| 12               | 8                                 | 2                     | 38,0      | 17,08            |
| 11               | 8                                 | 3                     | 38,0      | 17,58            |
| 10               | 10                                | 1                     | 38,0      | 16,96            |
| 9                | 10                                | 2                     | 38,0      | 16,11            |
| 8                | 10                                | 3                     | 38,0      | 15,20            |
| 7                | 15                                | 1                     | 38,0      | 16,30            |
| 6                | 15                                | 2                     | 38,0      | 16,84            |
| 5                | 15                                | 3                     | 38,0      | 15,29            |

### **3.11 Vliv peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu na pevnost v tahu při nulovém upnutí**

Pro stanovení pevnosti v tahu při nulovém upnutí bylo naměřeno cca 60 hodnot síly při přetrhu z jednoho bělicího cyklu, variační koeficient naměřených hodnot nepřesáhl 5 %. Hodnoty jsou zaznamenány v elektronické příloze.

Pevnost v tahu při nulovém upnutí opět ukázalo, že nižším obsahem Mn negativně ovlivňuje pevnost vláken. Vyšších hodnot pevnosti v tahu při nulovém upnutí bylo dosaženo

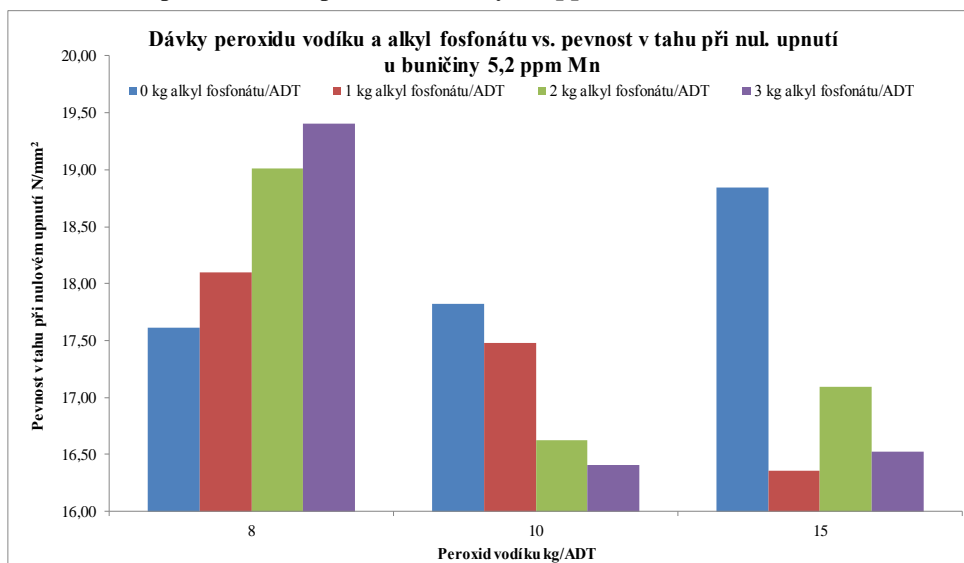
u buničiny s vyšším obsahem Mn, a to zejména u všech dávek peroxidu vodíku bez použití stabilizátoru (Graf 11).

U buničiny s nižším obsahem Mn byly celkově hodnoty pevnosti v tahu při nulovém upnutí nižší, jen u dávky 8 kg/ADT peroxidu vodíku a při všech dávkách stabilizátoru alkyl fosfonátu mělo stoupající tendenci (Graf 10). Nejvyšší hodnotu pevnosti v tahu při nulovém upnutí měla pouze původní buničina s obsahem Mn 38 ppm (Graf 11).

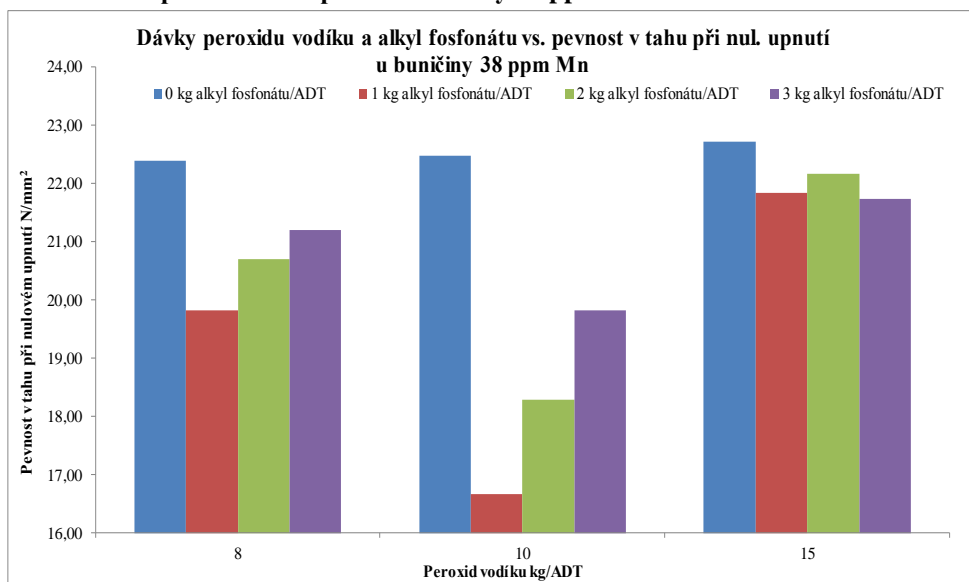
**Tabulka 10 Výsledky hodnocení pevnosti v tahu při nulovém upnutí**

| č. pokusu | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Alkyl fosfonát | Mn   | ISO bělost | Pevnost v tahu při nulovém upnutí |
|-----------|-------------------------------|----------------|------|------------|-----------------------------------|
|           | kg/ADT                        | kg/ADT         | ppm  |            | N/mm <sup>2</sup>                 |
| 27        |                               |                | 5,2  | 41,14      | 27,15                             |
| 14        | 8                             | 0              | 5,2  | 58,68      | 17,62                             |
| 15        | 10                            | 0              | 5,2  | 60,63      | 17,83                             |
| 16        | 15                            | 0              | 5,2  | 62,26      | 18,84                             |
| 17        | 8                             | 1              | 5,2  | 59,46      | 18,09                             |
| 18        | 8                             | 2              | 5,2  | 61,21      | 19,01                             |
| 19        | 8                             | 3              | 5,2  | 59,74      | 19,41                             |
| 20        | 10                            | 1              | 5,2  | 60,62      | 17,48                             |
| 21        | 10                            | 2              | 5,2  | 61,22      | 16,63                             |
| 22        | 10                            | 3              | 5,2  | 62,10      | 16,41                             |
| 23        | 15                            | 1              | 5,2  | 63,34      | 16,36                             |
| 24        | 15                            | 2              | 5,2  | 64,87      | 17,10                             |
| 25        | 15                            | 3              | 5,2  | 64,89      | 16,53                             |
| 26        |                               |                | 38,0 | 40,44      | 27,40                             |
| 4         | 8                             | 0              | 38,0 | 56,60      | 22,38                             |
| 3         | 10                            | 0              | 38,0 | 56,48      | 22,48                             |
| 2         | 15                            | 0              | 38,0 | 59,46      | 22,71                             |
| 13        | 8                             | 1              | 38,0 | 51,27      | 19,81                             |
| 12        | 8                             | 2              | 38,0 | 55,32      | 20,70                             |
| 11        | 8                             | 3              | 38,0 | 56,78      | 21,20                             |
| 10        | 10                            | 1              | 38,0 | 54,21      | 16,67                             |
| 9         | 10                            | 2              | 38,0 | 57,97      | 18,28                             |
| 8         | 10                            | 3              | 38,0 | 58,44      | 19,82                             |
| 7         | 15                            | 1              | 38,0 | 59,40      | 21,83                             |
| 6         | 15                            | 2              | 38,0 | 61,09      | 22,16                             |
| 5         | 15                            | 3              | 38,0 | 61,16      | 21,72                             |

**Graf 10 Pevnost v tahu při nulovém upnutí u buničiny 5,2 ppm Mn**



**Graf 11 Pevnost v tahu při nulovém upnutí u buničiny 38 ppm Mn**

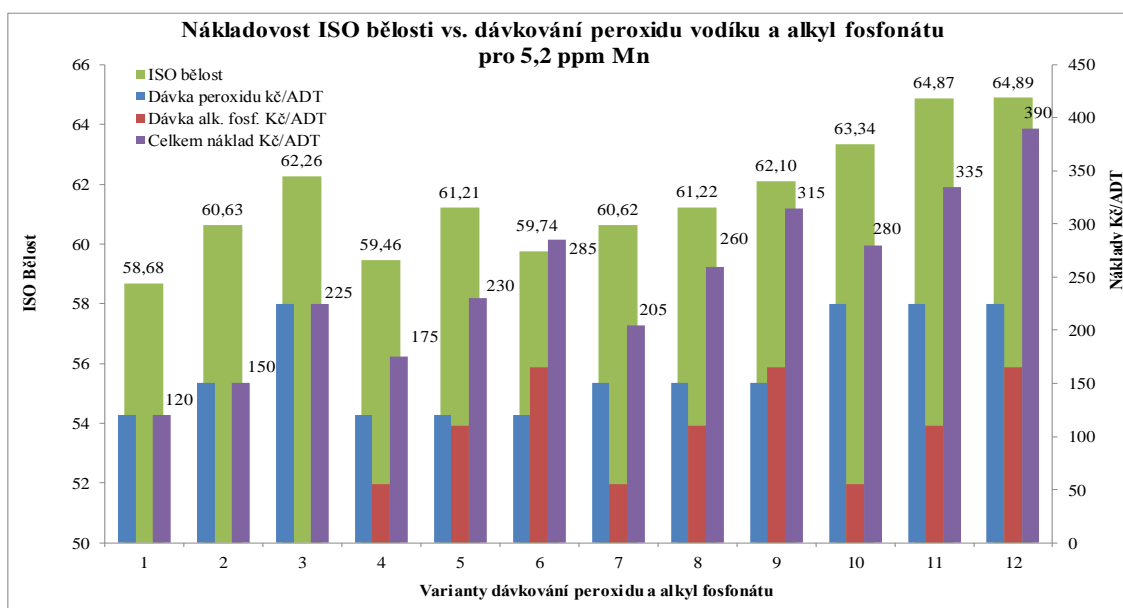


### 3.12 Vliv na ekonomickou stránku výrobního procesu

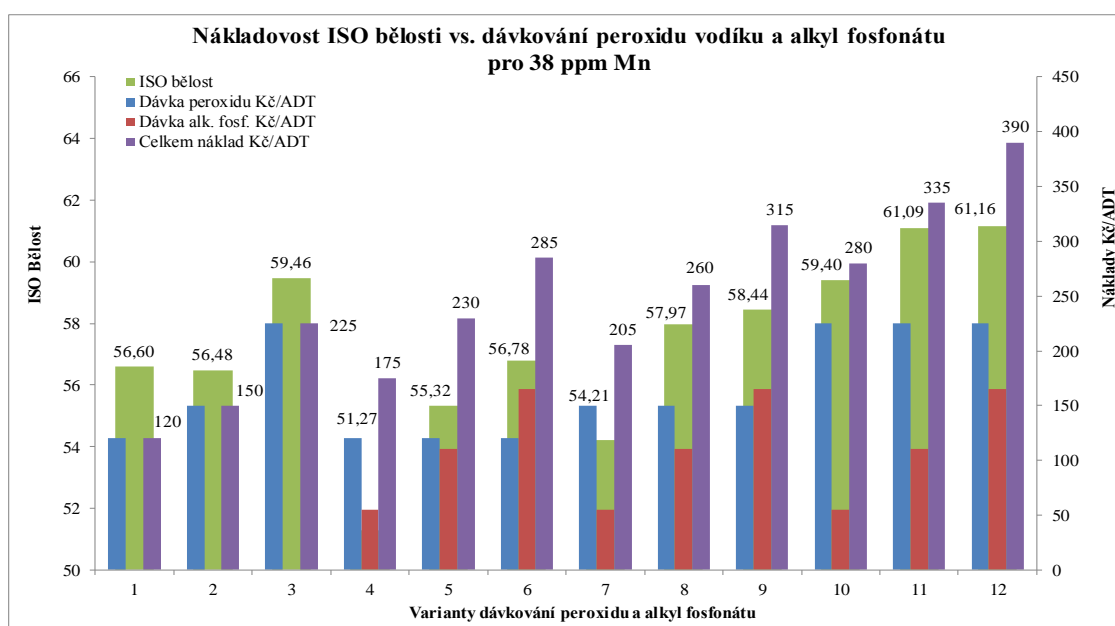
Graf 12 a Graf 13 zobrazují dosaženou ISO bělost v závoslosti na jednotlivých variantách dávkování peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu. K jednotlivým výsledkům je graficky přiřazena finanční nákladovost pro jednotlivé kombinace dávkování. Grafy jsou zpracovány zvlášť pro obě testované buničiny s obsahem Mn 5,2 a 38 ppm. Při stejném dávkování a tedy při stejných nákladech, je při porovnání grafů zřejmé, že u buničiny s obsahem Mn 38 ppm bylo dosahováno významně nižší ISO bělosti. Z grafu 12 dále vyplývá, že stejné ISO bělosti lze dosáhnout s různou kombinací dávkování peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu, tedy při rozdílné nákladovosti. Konkrétně varianty dávkování 2 a 7 vykazují

stejnou ISO bělost při nákladech 150,- Kč/ADT u varianty 2 a 205,- Kč/ADT u varianty 7. Pro dosažení vyšší ISO bělosti (nad hodnotu 60), je třeba zvýšit dávku aditiv, a tím výrazně rostou výrobní náklady. Nárůst ISO bělosti se však při zvyšování dávek zpomaluje, tak jak klesá účinnost bělení. Například ISO bělost 64,87 u varianty 11 je více než dvakrát dražší, než ISO bělost 60,63 u varianty 2. Zejména ve variantách dávkování s 15 kg peroxidu vodíku se zvyšování dávky alkyl fosfonátu 1, 2 a 3 kg na nárůstu ISO bělosti téměř neprojevuje, ale nákladovost stoupá z 280,- Kč/ADT na 335,- Kč/ADT a 390,- Kč/ADT.

**Graf 12 Náklady potřebné k dávkování peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu.**



**Graf 13 Náklady potřebné k dávkování peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu.**



Tabulka 11 zobrazuje vyhodnocení bělitelnosti vztažené na dávky peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu a náklady pro jednotlivé bělicí stupně. Odstín podbarvení opticky znázorňuje hodnotu bělitelnosti s danými přísadkami aditiv. Nejlepší bělitelnost vykazuje buničina s nižším obsahem Mn 5,2 ppm, při dávkování 8 kg/ADT peroxidu vodíku a s přísadkou alkyl fosfonátu. Tato nejvyšší bělitelnost je současně získána za cca dvoutřetinové náklady oproti vyšším dávkám peroxidu vodíku, kdy je navíc bělitelnost výrazně nižší.

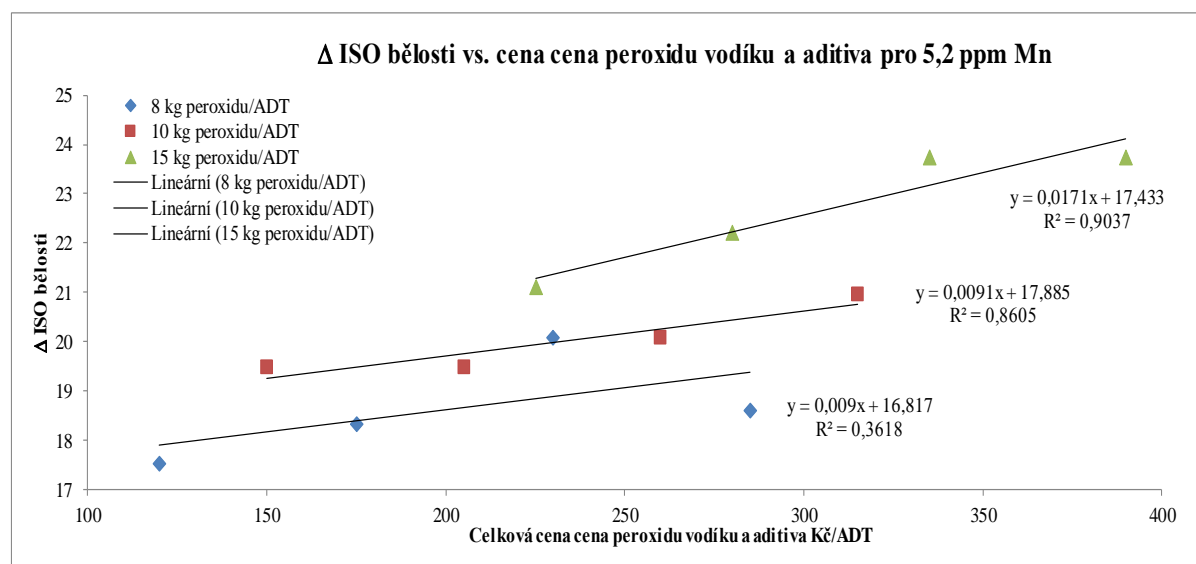
**Tabulka 11 Náklady peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu**

| č. pokusu | $H_2O_2$ | Alkyl fosfonát | Mn   | ISO bělost | $\Delta$ ISO bělosti | Bělitelnost ( $\Delta$ bělosti/dávka $H_2O_2$ ) | Bělitelnost ( $\Delta$ bělosti/dávka $H_2O_2$ a al.fosfon.) | cena $H_2O_2$ | cena alk.fosfon. | Celková cena $H_2O_2$ a al.fosfonátu |
|-----------|----------|----------------|------|------------|----------------------|---|---|---------------|------------------|--------------------------------------|
|           | kg/ADT   | kg/ADT         | ppm  |            |                      | $\Delta$ ISO/ kg $H_2O_2$                       | $\Delta$ ISO/ (kg $H_2O_2$ + kg fosf.)                      | Kč/ADT        | Kč/ADT           | Kč/ADT                               |
| 27        |          |                | 5,2  | 41,14      |                      |   |   |               |                  |                                      |
| 14        | 8        | 0              | 5,2  | 58,68      | 17,54                | 2,19  | 2,19  | 120           | -                | 120                                  |
| 15        | 10       | 0              | 5,2  | 60,63      | 19,49                | 1,95  | 1,95  | 150           | -                | 150                                  |
| 16        | 15       | 0              | 5,2  | 62,26      | 21,12                | 1,41  | 1,41  | 225           | -                | 225                                  |
| 17        | 8        | 1              | 5,2  | 59,46      | 18,32                | 2,29  | 2,04  | 120           | 55               | 175                                  |
| 18        | 8        | 2              | 5,2  | 61,21      | 20,07                | 2,51  | 2,01  | 120           | 110              | 230                                  |
| 19        | 8        | 3              | 5,2  | 59,74      | 18,60                | 2,33  | 1,69  | 120           | 165              | 285                                  |
| 20        | 10       | 1              | 5,2  | 60,62      | 19,48                | 1,95  | 1,77  | 150           | 55               | 205                                  |
| 21        | 10       | 2              | 5,2  | 61,22      | 20,08                | 2,01  | 1,67  | 150           | 110              | 260                                  |
| 22        | 10       | 3              | 5,2  | 62,10      | 20,96                | 2,10  | 1,61  | 150           | 165              | 315                                  |
| 23        | 15       | 1              | 5,2  | 63,34      | 22,20                | 1,48  | 1,39  | 225           | 55               | 280                                  |
| 24        | 15       | 2              | 5,2  | 64,87      | 23,73                | 1,58  | 1,40  | 225           | 110              | 335                                  |
| 25        | 15       | 3              | 5,2  | 64,89      | 23,75                | 1,58  | 1,32  | 225           | 165              | 390                                  |
| 26        |          |                | 38,0 | 40,44      |                      |   |   |               |                  |                                      |
| 4         | 8        | 0              | 38,0 | 56,60      | 16,16                | 2,02  | 2,02  | 120           | -                | 120                                  |
| 3         | 10       | 0              | 38,0 | 56,48      | 16,04                | 1,60  | 1,60  | 150           | -                | 150                                  |
| 2         | 15       | 0              | 38,0 | 59,46      | 19,02                | 1,27  | 1,27  | 225           | -                | 225                                  |
| 13        | 8        | 1              | 38,0 | 51,27      | 10,83                | 1,35  | 1,20  | 120           | 55               | 175                                  |
| 12        | 8        | 2              | 38,0 | 55,32      | 14,88                | 1,86  | 1,49  | 120           | 110              | 230                                  |
| 11        | 8        | 3              | 38,0 | 56,78      | 16,34                | 2,04  | 1,49  | 120           | 165              | 285                                  |
| 10        | 10       | 1              | 38,0 | 54,21      | 13,77                | 1,38  | 1,25  | 150           | 55               | 205                                  |
| 9         | 10       | 2              | 38,0 | 57,97      | 17,53                | 1,75  | 1,46  | 150           | 110              | 260                                  |
| 8         | 10       | 3              | 38,0 | 58,44      | 18,00                | 1,80  | 1,38  | 150           | 165              | 315                                  |
| 7         | 15       | 1              | 38,0 | 59,40      | 18,96                | 1,26  | 1,19  | 225           | 55               | 280                                  |
| 6         | 15       | 2              | 38,0 | 61,09      | 20,65                | 1,38  | 1,21  | 225           | 110              | 335                                  |
| 5         | 15       | 3              | 38,0 | 61,16      | 20,72                | 1,38  | 1,15  | 225           | 165              | 390                                  |

Finanční náklady přírůstku ISO bělosti s dávkami 8, 10 a 15 kg/ADT peroxidu vodíku a s dávkami 1, 2, 3 kg/ADT alkyl fosfonátu, znázorňuje u buničiny s obsahem Mn 5,2 ppm Graf 14 a Graf 16 a u buničiny s obsahem Mn 38 ppm Graf 15 a Graf 17. Pro lepší znázornění byly bodové symboly v grafech pro jednotlivé dávky aditiv proloženy přímkou. Toto lineární grafické zobrazení ukazuje sklonem jednotlivých křivek nárůst bělosti a lze z grafu vyčíst přímé náklady pro jednotlivé dávky aditiv. Přímkou u grafu 14 ukázaly mírně stoupající tendenci nákladů. Nejvyšší přírůstky  $\Delta$  ISO bělosti zobrazuje varianta s 15 kg/ADT peroxidu vodíku. Z grafu 14 a na základě provedených experimentů lze vyhodnotit optimální dávky aditiv pro dosažení nejvyššího přírůstku bělosti za přijatelné náklady. Takovou optimální variantou dávkování se jeví dávka 15 kg/ADT peroxidu vodíku a 2 kg/ADT alkyl fosfonátu, při které je dosažena  $\Delta$  ISO bělost 23,73, tedy srovnatelná s dávkou 3 kg/ADT alkyl fosfonátu, ale s náklady významně nižšími. Přírůstky bělosti u buničiny s obsahem 38 ppm Mn byly významně menší než u buničiny s obsahem 5,2 ppm Mn. Zde je velice pěkně vidět nemožnost dosahování vyšších výstupních hodnot ISO bělosti, v případě, že do reakce vstupuje buničina se zvýšeným obsahem manganatých iontů. Ani zvýšená dávka peroxidu vodíku nezabezpečí požadované zvýšení bělosti a jen prodražuje ekonomiku procesu bělení.

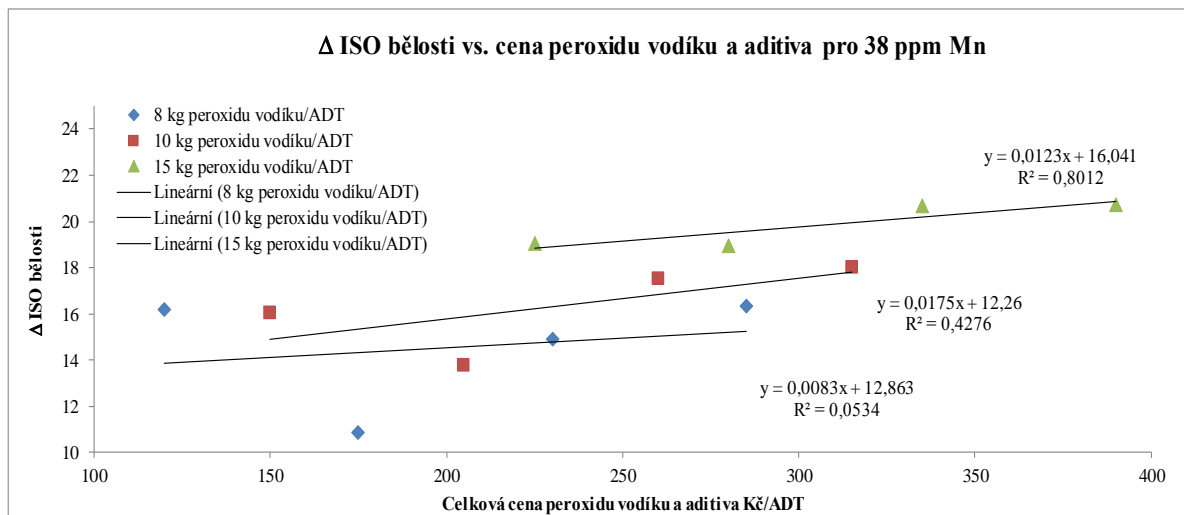
Ekonomicky výhodná varianta interpretovaná z grafu 15 je stejná jako u předešlého grafu 14, s tím rozdílem, že přírůstek bělosti nedosáhl tak vysokých hodnot, jako u buničiny s obsahem Mn 5,2 ppm.

**Graf 14  $\Delta$  ISO bělosti vs. cena peroxidu vodíku a aditiva pro 5,2 ppm Mn**



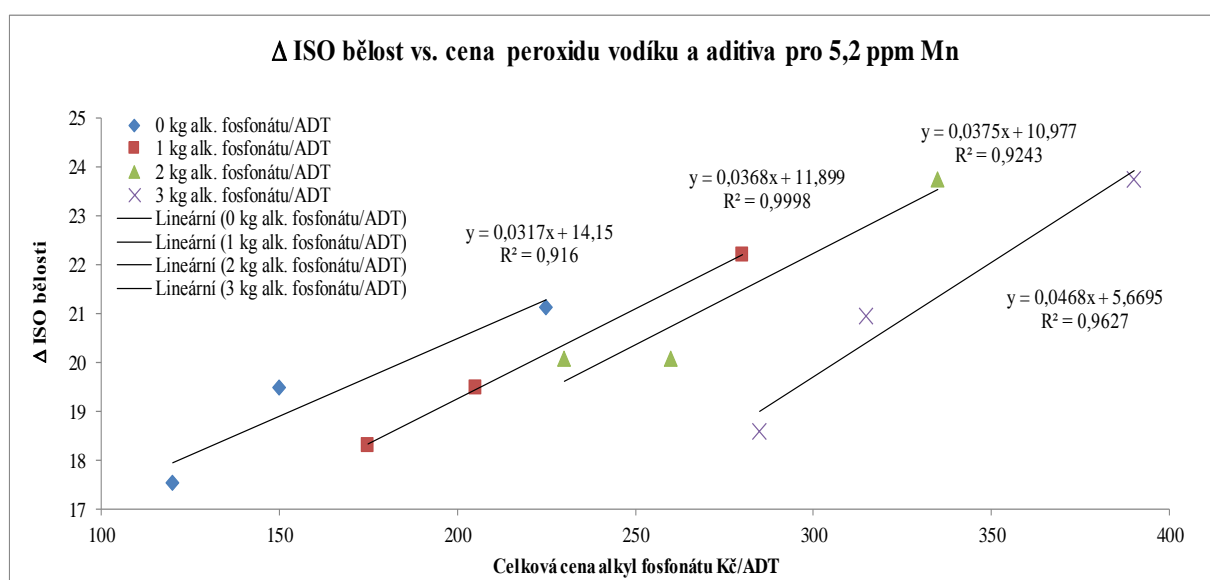


**Graf 15 Δ ISO bělosti vs. cena peroxidu vodíku a aditiva pro 38 ppm Mn**



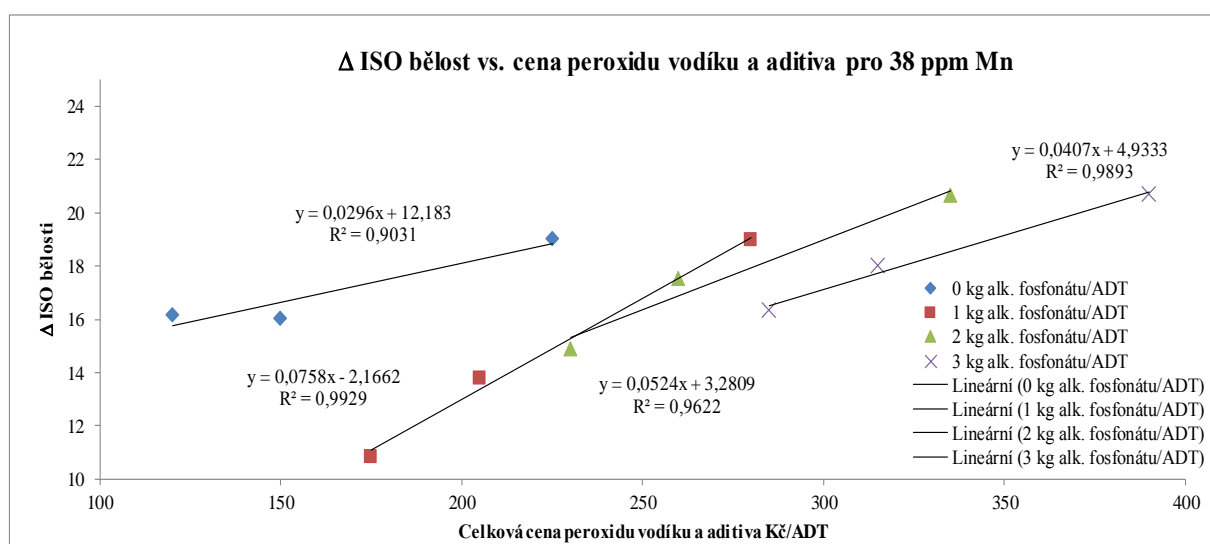
Graf 16 vykazuje nejstrmější přímky přírůstku bělosti, a to ve všech variantách dávkování alkyl fosfonátu. Sklon těchto naměřených křivek je dán vysokými přírůstky bělosti, způsobených přidáváním peroxidu vodíku. Ten má tedy samozřejmě významně větší vliv na samotný proces bělení než druhé aditivum. Ekonomicky výhodnou dávkou se jeví opět použití 2 kg alkyl fosfonátu (při 15 kg/ADT peroxidu vodíku), kdy je dosaženo vysoké ISO bělosti 64,87 při nákladech ve výši 335,- Kč/ADT. Přidání dalšího kilogramu alkyl fosfonátu se ISO bělost zvýší pouze na 64,89, ale náklady narostou na 390,- Kč/ADT.

**Graf 16 Δ ISO bělosti vs. cena peroxidu vodíku a aditiva pro 5,2 ppm Mn**



Graf 17 zobrazuje nejpříznivější (nejstrmější) průběh přírůstku bělosti při dávce 1 kg alkyl fosfonátu, současné přidávání peroxidu vodíku, ve všech použitých dávkách, vede k nejvyšší účinnosti bělicího procesu u buničiny s obsahem Mn 38 ppm. Při 15 kg peroxidu vodíku byla změřena nejvyšší účinnost bělení s konečnou hodnotou ISO bělosti 59,40, při nákladech 280,-Kč/ADT. Tyto výrobní náklady jsou tak poměrně vysoké, vzhledem k tomu, že byla naměřena bělost na úrovni nejhorších výsledků bělosti u buničiny s obsahem Mn 5,2 ppm. Stejně bělosti lze dosáhnout u buničiny s obsahem Mn 5,2 ppm s finančními náklady 175,- Kč/ADT. Tyto výrobní náklady jsou tak poměrně vysoké, vzhledem k tomu, že byla naměřena bělost na úrovni nejhorších výsledků bělosti u buničiny s obsahem Mn 5,2 ppm. Stejně bělosti lze dosáhnout u buničiny s obsahem Mn 5,2 ppm s finančními náklady 175,- Kč/ADT.

**Graf 17Δ ISO bělosti vs. cena peroxidu vodíku a aditiva pro 38 ppm Mn**



## 4 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo provést experimentální práce na kyslíkovo-peroxidickém bělicím stupni a vyhodnotit efekty při proměnlivých vsádkách chemikálií na rozdílné buničiny. Výchozí surovinou byla buničina vyrobená sulfátovým způsobem po kyslíkovém a chelatačním stupni. Provedené experimenty sloužily ke sledování vlivu přídatku aditiv na vybrané vlastnosti buničiny po bělicím procesu.

Bělicí stupeň byl simulován na laboratorním autoklávu podle domluveného postupu používaného při výrobě. Buničina byla poskytnuta společností Mondi Štěstí a.s., která ji používá pro výrobu bělených pytlových papírů. Pro tuto buničinu je důležitým parametrem bělost a odpovídající požadované mechanické vlastnosti. Ve výchozí dodané buničině byl obsah Mn 53 ppm a po laboratorní úpravě chelatačním stupněm byla hodnota obsahu Mn snížena na 8 ppm. Po rozvláknění buničiny před bělicím cyklem byly získány dvě výchozí buničiny s obsahem Mn 5,2 a 38 ppm, se kterými byly provedeny experimenty. Proměnným faktorem byly zvoleny dávky aditiv, kterými byly peroxid vodíku v zanášce do bělicího stupně v množství 8, 10 a 15 kg/ADT, a dále stabilizátor alkylfosfonát ®RUCO-STAB OKM o zanášce v množství 1, 2 a 3 kg/ADT. Bylo provedeno celkem 24 poloprovozních cyklů s různými parametry a následně byly vyhodnoceny optické, mechanické a chemické vlastnosti získaných buničin.

U těchto bělicích cyklů bylo u filtrátů změřeno výstupní pH. Získané hodnoty pH se pohybovaly okolo 10,5. Z výluhu byl dále stanoven obsah zbytkového peroxidu vodíku, který byl minimální a u buničiny s vyšším obsahem Mn byl téměř nulový. Z toho vyplývá, že u bělicích reakcí s buničinou s vyšším obsahem manganatých iontů došlo k urychlení rozkladu peroxidových iontů a bělicí proces vedl k buničině s nižšími hodnotami ISO bělosti.

Provedenými experimenty byla dosažena nejvyšší hodnota ISO bělosti 64,89 u buničiny s nižším obsahem Mn a vysokým dávkováním peroxidu a aditiva. U buničiny s vyšším obsahem Mn byla nejvyšší ISO bělost 61,16. Tyto hodnoty ISO bělosti měly určitou návaznost na stanovené číslo Kappa. U vyššího obsahu Mn byly nejnižší hodnoty Kappa na úrovni 5,4 a u buničiny s nižším obsahem Mn byla nejnižší hodnota čísla Kappa 4,97.

Bělicí proces měl dle předpokladů vliv na mechanické vlastnosti vláken, které se použitím peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu očekávaně mírně zhoršily. Dodatečná úprava buničiny chelatačním stupněm měla vliv na snadnější poškození vláken při následném bělícím stupni. Při lepším vybělení tedy obecně dochází i k větší degradaci vláken. Toto se potvrdilo nejvýrazněji na hodnotách FS pro buničiny s nízkým obsahem Mn. Pozitivní vliv však měla

na pevnost v tlaku u měření SCT. Naměřené hodnoty SCT vykazaly větší tuhost vzorku při stlačení.

Pro správnou interpretaci získaných výsledků hodnotících jednotlivé optické a mechanické vlastnosti, je důležité stanovit prioritní požadované parametry výsledné buničiny.

Ze získaných výsledků a jejich vyhodnocením lze částečně sledovat ekonomickou stránku bělicího procesu. Obecně lze konstatovat, že vyšší dosažená ISO bělost má přímou souvislost s vyššími vynaloženými náklady. Pro buničinu, která má vyšší obsah Mn, je ale používání vysokých přídatků aditiva a peroxidu vodíku velice nerentabilní a nedosahuje se potřebných hodnot ISO bělosti. Zvyšující se bělost znamená použití většího množství bělicího činidla a aditiva, to vede k většímu chemickému zatížení buničiny, což má za následek zhoršení mechanických vlastností, při nárůstu nákladovosti. Výroba buničiny z materiálu s nižším obsahem manganatých iontů může dosahovat lepších pevnostních vlastností a je i současně ekonomicky výhodnější. Optimální kombinace optických a mechanických vlastností je do jisté míry kompromisem mezi protichůdnými požadavky parametry, kdy jedna zlepšující vlastnost současně zhoršuje druhou. Někdy může být prioritou i nejvyšší možná výrobní kapacita daného stupně. Konečnou nákladovost výroby buničiny ovlivňuje spíše požadavek na ISO bělost, která je přímo uměrná s množstvím použitého peroxidu vodíku a alkyl fosfonátu.

## 5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

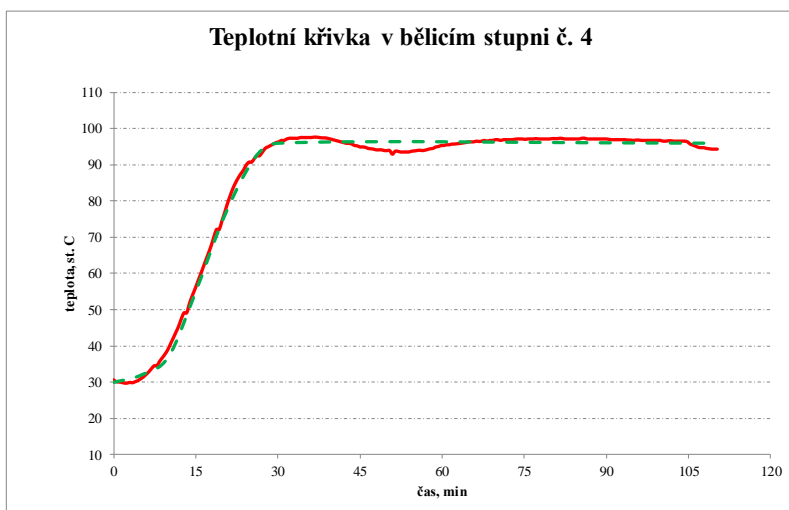
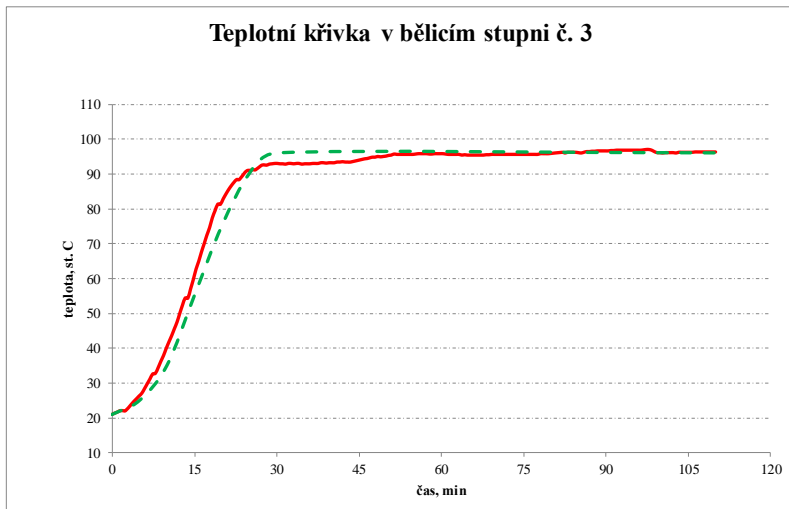
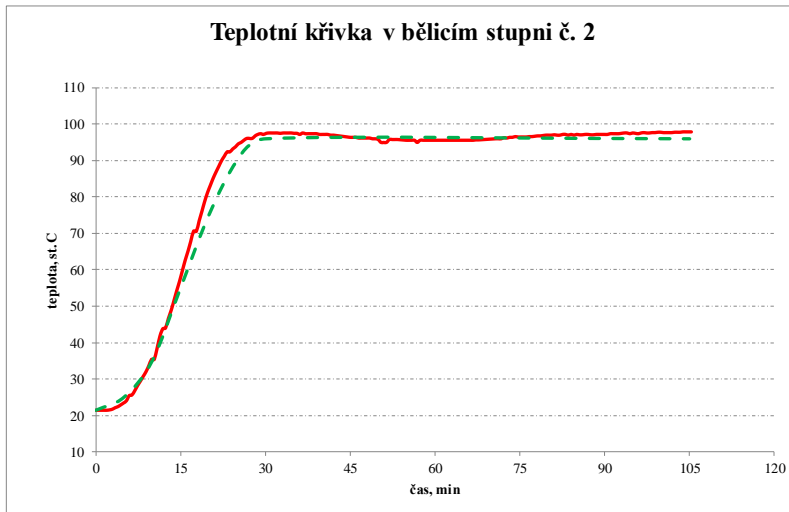
- (1) SIXTA, Herbert, 2006. *Handbook of pulp*. Chichester: John Wiley. p. 1352. ISBN 35-273-0999-3.
- (2) VRŠKA, Milan, *Technológia výroby buničín: Lignocelulózové materiály multimediálna učebnica*. 2011. Bratislava, 280 s. Riešené v rámci projektu KEGA č. 3/7222/09. ISBN 978-80-227-36.
- (3) ŠUTÝ, Ladislav, 1982. *Výroba a vlastnosti buničín. 1 vyd.* Bratislava: s. 488
- (4) MERGL, Václav, Tomáš KARÁSEK a Luboš MAZEL, *Využití oxidu chloričitého při dezinfekci pitné vody skupinového vodovodu* [online]. [cit. 2019-05-10]. Dostupné z: <http://doczz.cz/doc/298543/vyu%C5%BEit%C3%AD-oxidu-chlori%C4%8Dit%C3%A9ho-p%C5%99i-dezinfekci-pitn%C3%A9-vody-skup>
- (5) SUHR, Michael, 2015. *Nejlepší dostupné techniky (BAT: Referenční dokument pro výrobu buničiny, papíru a lepenky.)*. Lucemburk: Úřad pro publikace Evropské unie. ISBN 978-92-79-48167-3.
- (6) EK Monica, Göran GELLERSTEDT, Gunnar HENRIKSSON, *Pulping Chemistry and Technology: Pulp and Paper Chemistry and Technology*. Berlin ISBN 978-3-11-021341-6.
- (7) MILICHOVSKÝ, Miloslav, František, POTŮČEK, 2016. *Kraft pulp bleaching with hydrogen peroxide and peracetic acid: Pulp and Paper*. Univerzita Pardubice,
- (8) SUESS, Hans Ulrich. 2010. *Pulp bleaching today*. New York: De Gruyter, ISBN 978-3-11-020737-8
- (9) VYSKOČILOVÁ, Jindřiška, 2008. *Katalytická oxidace DEHP peroxidem vodíku*. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně Fakulta technologická., 75 s. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10563/7200>. Vedoucí práce Ing. Dvořáčková, Marie. Ph.D.
- (10) TOMEŠOVÁ, Lenka, 2011. *Využití Fentonovy reakce pro rozklad farmak v ekosystému*. Bakalářská práce. Praha. Univerzita Karlova v Praze. Vedoucí práce Doc. Ing. Stanislav Smrček, CSc.
- (11) THOMAS, M.. Grace and Earl W. Malcolm. *Pulp and Paper manufacture Volume 5, Alkaline Pulping*. Tappi Press, 1989. p. 410
- (12). *Návod k laboratornímu vařáku*. Pardubice : autor neznámý, 2001.
- (12) ČULÍK, Pavel, 1998. *Bělení sulfátové buničiny*. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce prof. Ing. František Potůček, CSc.
- (13) ZEINALY, Farhad, KARIMI, Mehran, SHAKHES. Jalal a MOHAMMADI, Hosein, 2016. *Improving the bleaching proces of hardwood chemi-mechanical pulp, Cellulose Chemistry Technology*, vol. 50, no. 2, p. 285 – 292. ISSN 0576-9787.

- (14) ŘÍHOVÁ, Martina, 2018. *Bělení natronové buničiny ze slámy řepky olejky*. Disertační práce. Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko-technologická.. Vedoucí práce prof. Ing. František Potůček, CSc.
- (15) HORVÁTH, Miroslav, 2018. *Vliv přítomnosti sloučenin manganu na proces bělení sulfátové buničiny*. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Ing. Jan Gojný, Ph.D.
- (16) NIVELBRANT, Nils-Olof a Mariane Björklund JANSSON. 2011. *Hydroxyl radical formation during hydrogen peroxide bleaching* [online]. No. 197. Stockholm. [cit. 2019-04-28].
- (20). BÍLEK, Martin, Výroba papíru z chemického hlediska. *Biologie-chemie.cz*. [online]. [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: <https://biologie-chemie.cz/vyroba-papiru-z-chemickeho-hlediska-seminarka/>
- (21). KAPLANOVÁ, Marie, 2009. *Moderní polygrafie*. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů. ISBN 978-80-254-4230-2.
- (22). MONDI GROUP, <https://www.mondigroup.com/en/products-and-solutions/green-range/tcf-totally-chlorine-free/> [online]. c2019 [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: Domovská stránka: <https://www.mondigroup.com/en/home/>
- (23). Pracovní postup, Mondi Štětí a.s. 2019. Stanovení mechanických vlastností bělené buničiny na Z-Span Tester 3000 (PULMAC)
- (24) RADDE, Martina: *Rudolf Group*. Germany, 2019. Dostupné také z: [www.rudolf.de](http://www.rudolf.de)

## 6 PŘÍLOHY

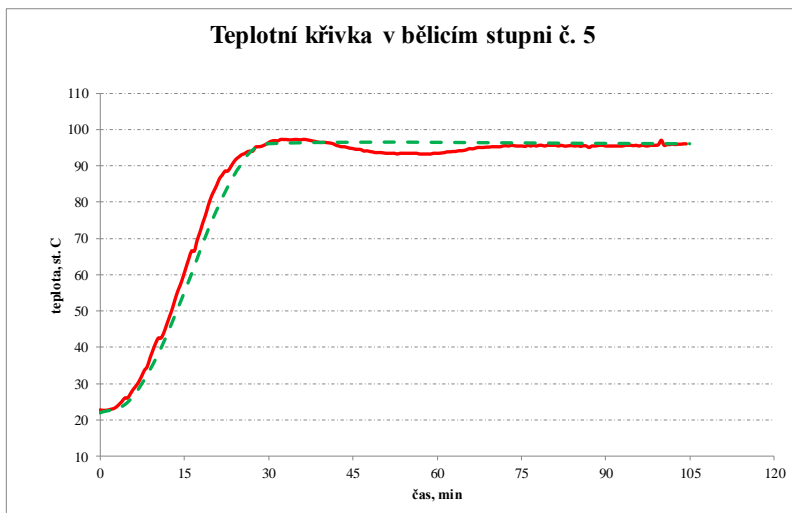
|  |    |
|--|----|
| Příloha A: Teplotní křivky .....                   | 72 |
| Příloha B: Pevnost v tahu při nulovém upnutí ..... | 80 |
| Příloha C: Hodnocení SCT .....                     | 81 |

## Příloha A: Teplotní křivky



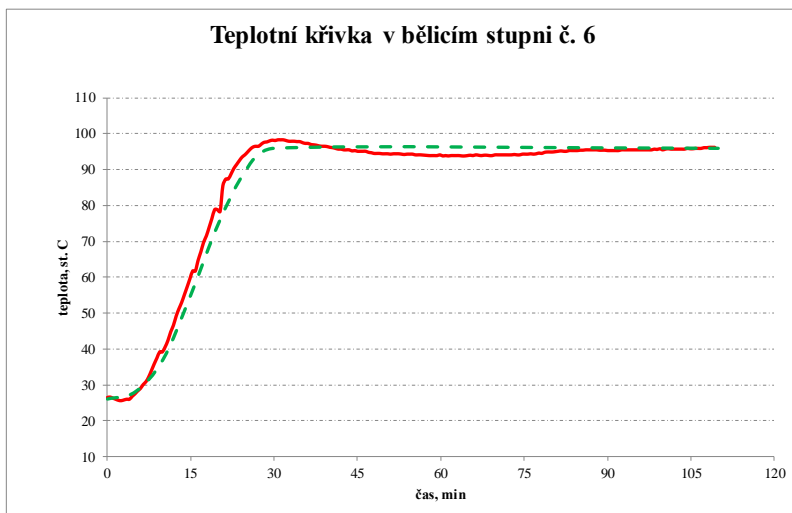


**Teplotní křivka v bělicím stupni č. 5**



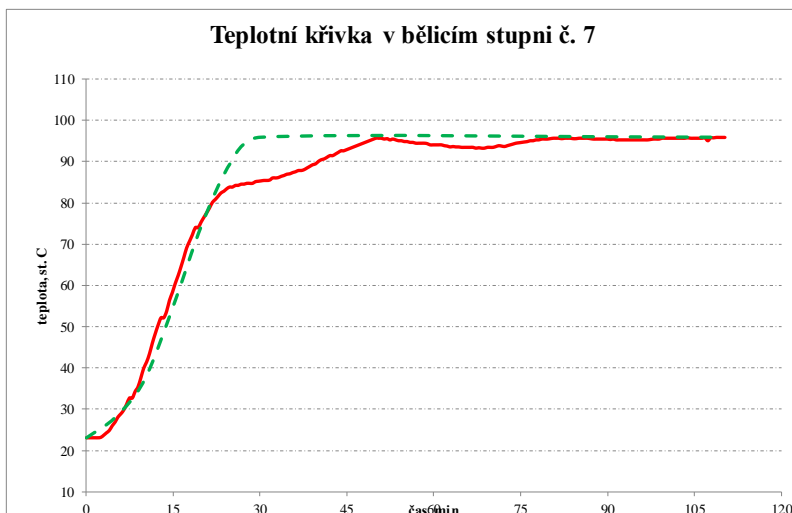
| Čas (min)                       | Teplota (°C) |          |
|---------------------------------|--------------|----------|
|                                 | žádaná       | skutečná |
| 0,0                             | 32,0         | 22,7     |
| 5,0                             | 33,0         | 26,0     |
| 10,0                            | 42,0         | 41,0     |
| 15,0                            | 65,0         | 59,6     |
| 20,0                            | 85,0         | 81,3     |
| 25,0                            | 92,0         | 93,0     |
| 30,0                            | 96,0         | 96,5     |
| 110,0                           | 96,0         | 96,0     |
| <i>Vložená energie (°C*min)</i> |              |          |
| teoretická                      | skutečná     | rozdíl   |
| 8905,00                         | 8870,09      | -34,92   |

**Teplotní křivka v bělicím stupni č. 6**

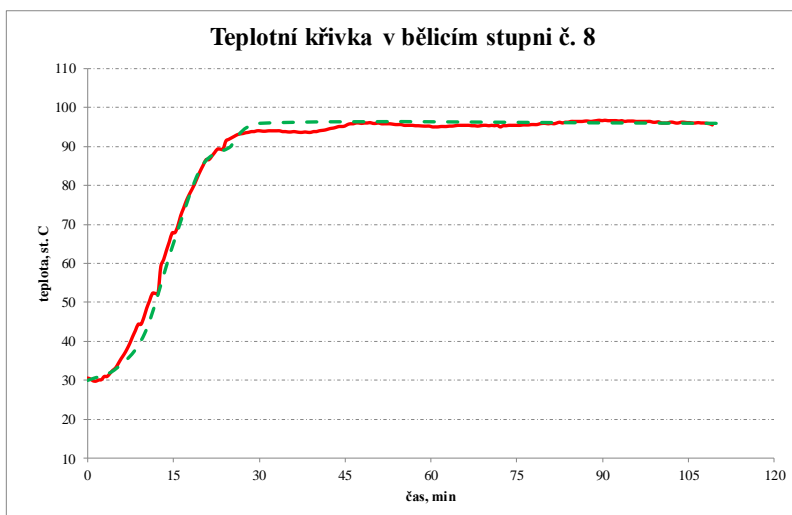


| Čas (min)                       | Teplota (°C) |          |
|---------------------------------|--------------|----------|
|                                 | žádaná       | skutečná |
| 0,0                             | 32,0         | 26,5     |
| 5,0                             | 33,0         | 27,5     |
| 10,0                            | 42,0         | 39,2     |
| 15,0                            | 65,0         | 59,6     |
| 20,0                            | 85,0         | 78,9     |
| 25,0                            | 92,0         | 95,0     |
| 30,0                            | 96,0         | 98,2     |
| 110,0                           | 96,0         | 96,3     |
| <i>Vložená energie (°C*min)</i> |              |          |
| teoretická                      | skutečná     | rozdíl   |
| 9410,00                         | 9383,51      | -26,50   |

**Teplotní křivka v bělicím stupni č. 7**

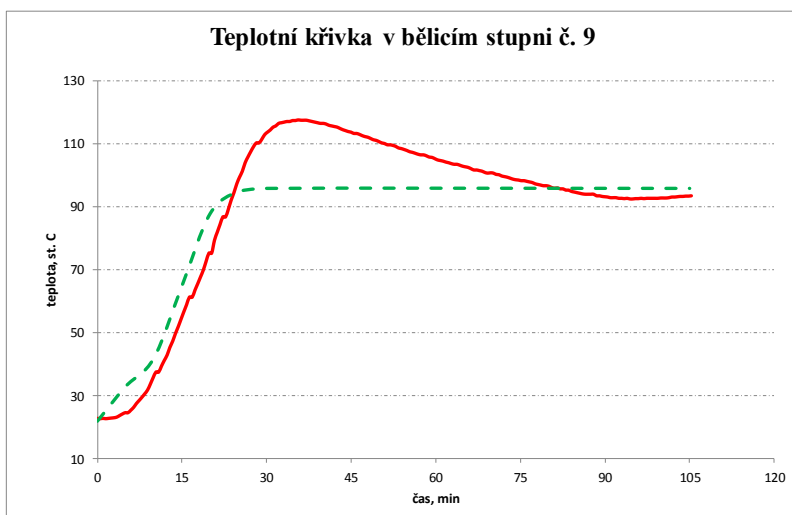


| Čas (min)                       | Teplota (°C) |          |
|---------------------------------|--------------|----------|
|                                 | žádaná       | skutečná |
| 0,0                             | 32,0         | 23,2     |
| 5,0                             | 33,0         | 27,0     |
| 10,0                            | 42,0         | 40,0     |
| 15,0                            | 65,0         | 58,3     |
| 20,0                            | 85,0         | 75,3     |
| 25,0                            | 92,0         | 83,8     |
| 30,0                            | 96,0         | 85,3     |
| 110,0                           | 96,0         | 95,8     |
| <i>Vložená energie (°C*min)</i> |              |          |
| teoretická                      | skutečná     | rozdíl   |
| 9402,50                         | 9215,69      | -186,82  |



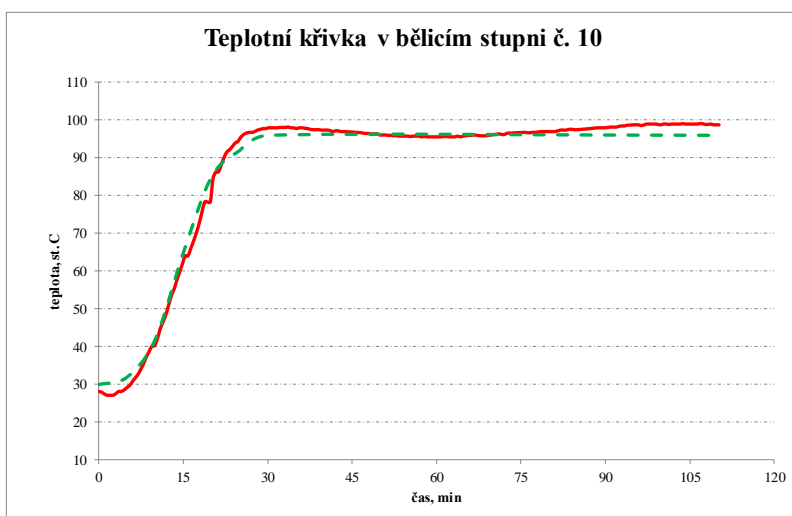
| Čas (min) | Teplota (°C) |          |
|-----------|--------------|----------|
|           | žádaná       | skutečná |
| 0,0       | 32,0         | 30,6     |
| 5,0       | 33,0         | 33,2     |
| 10,0      | 42,0         | 46,2     |
| 15,0      | 65,0         | 67,8     |
| 20,0      | 85,0         | 83,8     |
| 25,0      | 92,0         | 92,2     |
| 30,0      | 96,0         | 94,0     |
| 110,0     | 96,0         | 95,5     |

| Vložená energie (°C*min) |          |        |
|--------------------------|----------|--------|
| teoretická               | skutečná | rozdíl |
| 9570,00                  | 9500,13  | -69,87 |



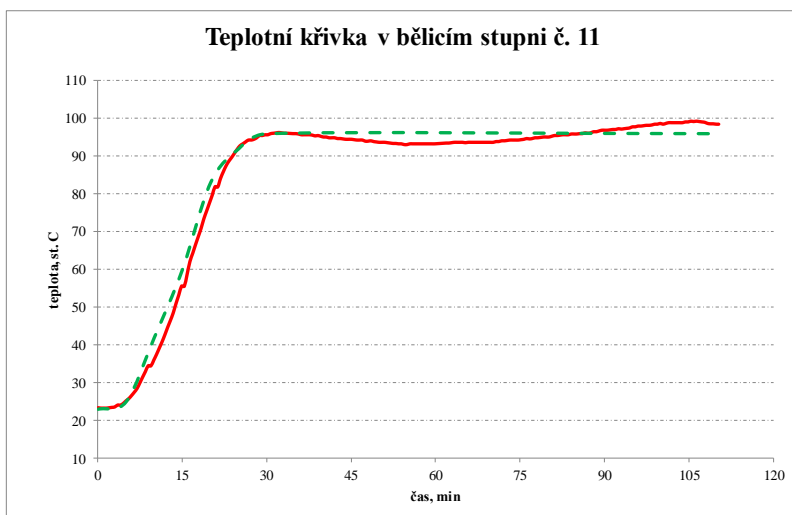
| Čas (min) | Teplota (°C) |          |
|-----------|--------------|----------|
|           | žádaná       | skutečná |
| 0,0       | 32,0         | 22,7     |
| 5,0       | 33,0         | 24,5     |
| 10,0      | 42,0         | 35,6     |
| 15,0      | 65,0         | 54,2     |
| 20,0      | 85,0         | 75,2     |
| 25,0      | 92,0         | 99,3     |
| 30,0      | 96,0         | 113,6    |
| 110,0     | 96,0         | 93,4     |

| Vložená energie (°C*min) |          |        |
|--------------------------|----------|--------|
| teoretická               | skutečná | rozdíl |
| 9110,00                  | 9530,38  | 420,38 |

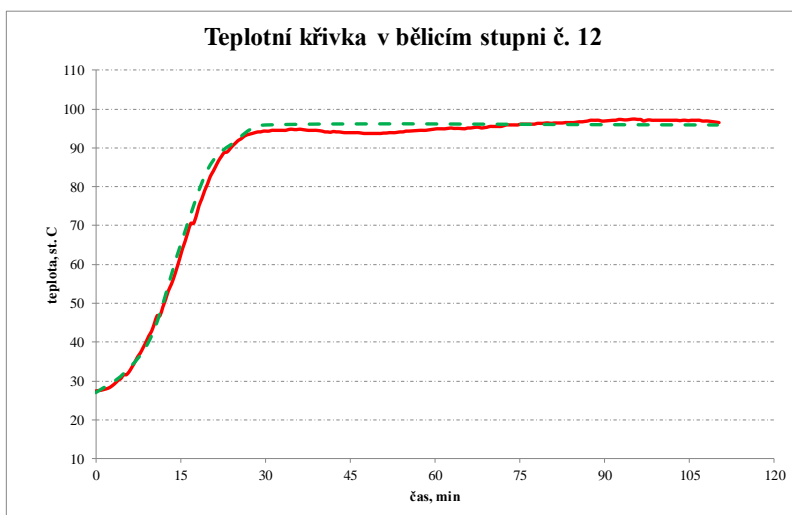


| Čas (min) | Teplota (°C) |          |
|-----------|--------------|----------|
|           | žádaná       | skutečná |
| 0,0       | 32,0         | 28,0     |
| 5,0       | 33,0         | 29,0     |
| 10,0      | 42,0         | 40,2     |
| 15,0      | 65,0         | 61,9     |
| 20,0      | 85,0         | 78,3     |
| 25,0      | 92,0         | 95,5     |
| 30,0      | 96,0         | 98,0     |
| 110,0     | 96,0         | 98,8     |

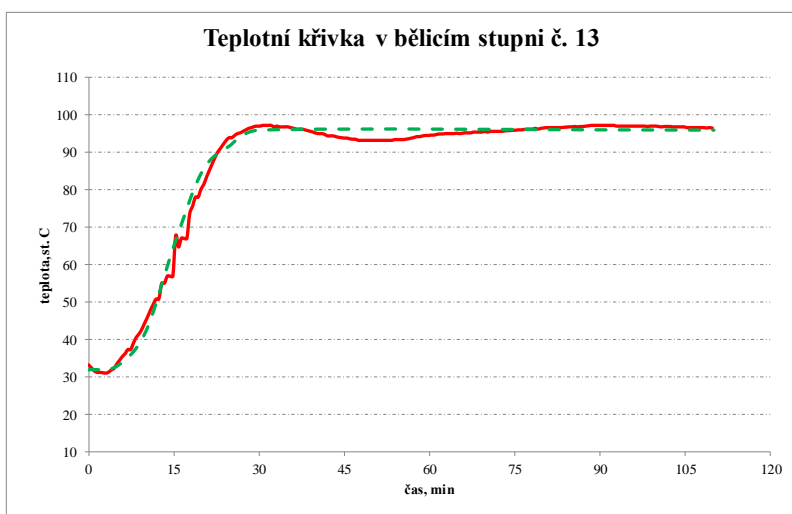
| Vložená energie (°C*min) |          |        |
|--------------------------|----------|--------|
| teoretická               | skutečná | rozdíl |
| 9575,00                  | 9661,65  | 86,65  |



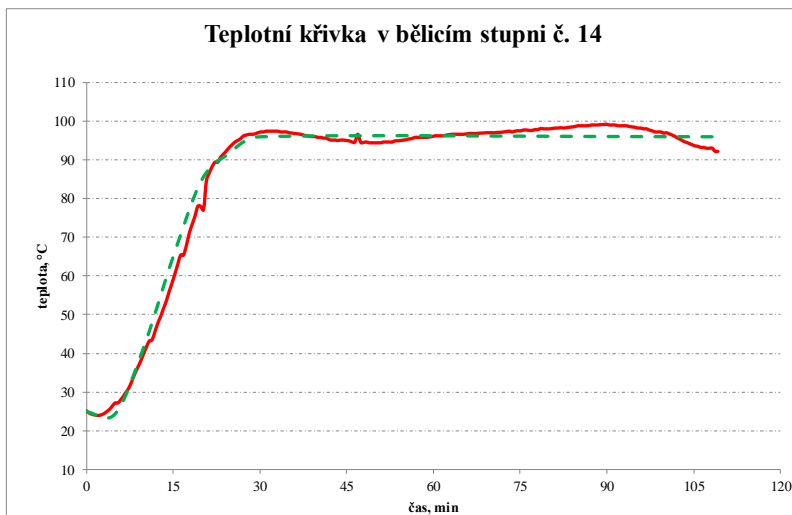
| Čas (min)                       | Teplota (°C) |          |
|---------------------------------|--------------|----------|
|                                 | žádaná       | skutečná |
| 0,0                             | 32,0         | 23,3     |
| 5,0                             | 33,0         | 25,1     |
| 10,0                            | 42,0         | 35,9     |
| 15,0                            | 65,0         | 55,5     |
| 20,0                            | 85,0         | 77,5     |
| 25,0                            | 92,0         | 92,7     |
| 30,0                            | 96,0         | 95,6     |
| 110,0                           | 96,0         | 98,4     |
| <i>Vložená energie (°C*min)</i> |              |          |
| teoretická                      | skutečná     | rozdíl   |
| 9487,50                         | 9398,82      | -88,68   |



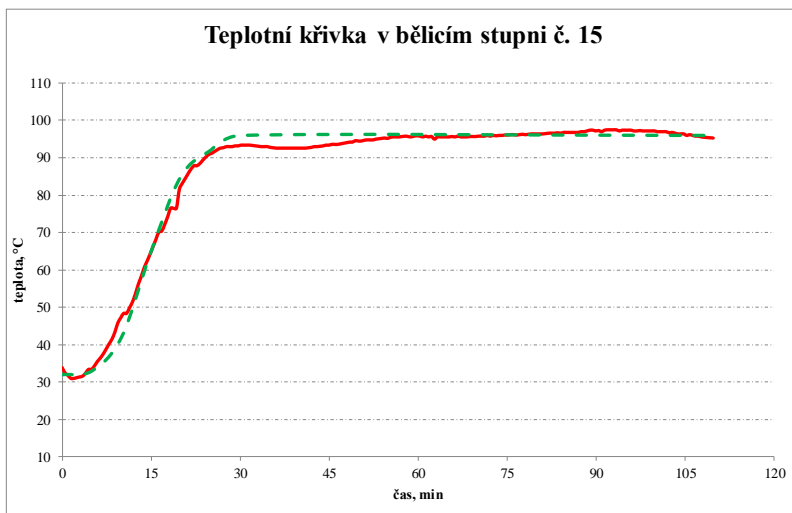
| Čas (min)                       | Teplota (°C) |          |
|---------------------------------|--------------|----------|
|                                 | žádaná       | skutečná |
| 0,0                             | 32,0         | 27,4     |
| 5,0                             | 33,0         | 31,6     |
| 10,0                            | 42,0         | 42,8     |
| 15,0                            | 65,0         | 61,4     |
| 20,0                            | 85,0         | 80,8     |
| 25,0                            | 92,0         | 92,0     |
| 30,0                            | 96,0         | 94,4     |
| 110,0                           | 96,0         | 96,6     |
| <i>Vložená energie (°C*min)</i> |              |          |
| teoretická                      | skutečná     | rozdíl   |
| 9567,50                         | 9525,77      | -41,73   |



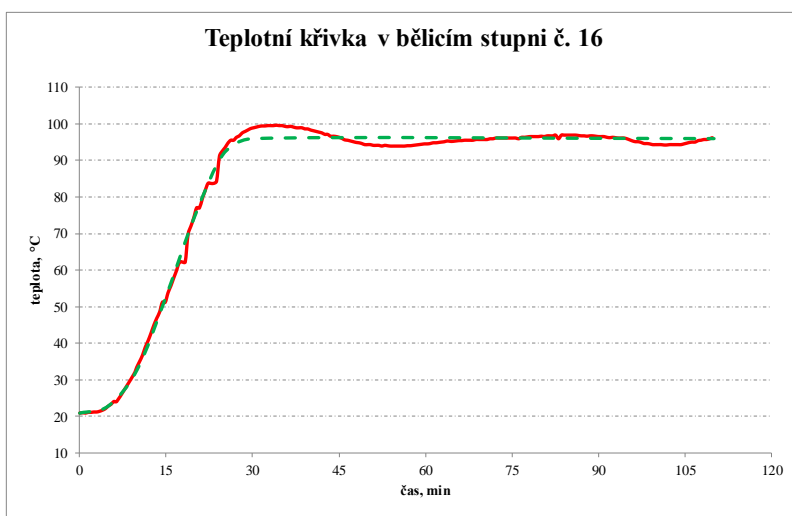
| Čas (min)                       | Teplota (°C) |          |
|---------------------------------|--------------|----------|
|                                 | žádaná       | skutečná |
| 0,0                             | 32,0         | 33,2     |
| 5,0                             | 33,0         | 33,4     |
| 10,0                            | 42,0         | 44,4     |
| 15,0                            | 65,0         | 56,9     |
| 20,0                            | 85,0         | 80,1     |
| 25,0                            | 92,0         | 93,9     |
| 30,0                            | 96,0         | 97,0     |
| 110,0                           | 96,0         | 96,5     |
| <i>Vložená energie (°C*min)</i> |              |          |
| teoretická                      | skutečná     | rozdíl   |
| 9585,00                         | 9529,77      | -55,23   |



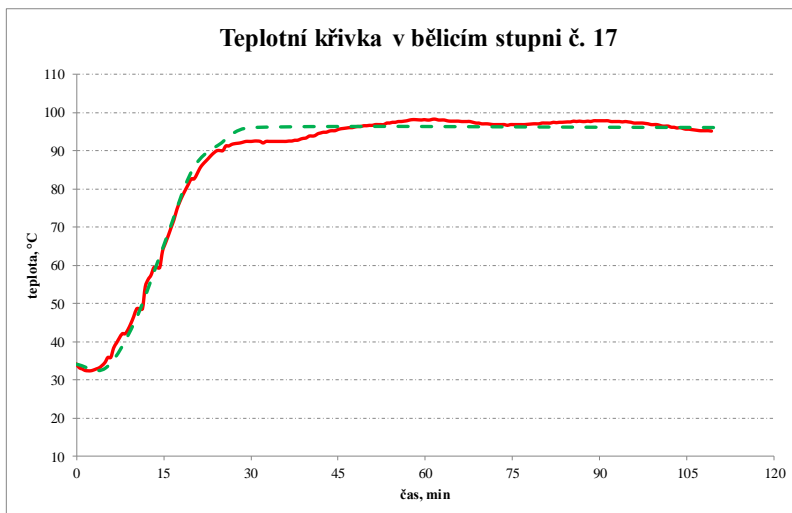
| Čas (min)                       | Teplota (°C) |          |
|---------------------------------|--------------|----------|
|                                 | žádaná       | skutečná |
| 0,0                             | 32,0         | 25,2     |
| 5,0                             | 33,0         | 27,2     |
| 10,0                            | 42,0         | 39,9     |
| 15,0                            | 65,0         | 58,2     |
| 20,0                            | 85,0         | 78,0     |
| 25,0                            | 92,0         | 93,9     |
| 30,0                            | 96,0         | 97,2     |
| 110,0                           | 96,0         | 92,2     |
| <i>Vložená energie (°C*min)</i> |              |          |
| teoretická                      | skutečná     | rozdíl   |
| 9525,00                         | 9455,91      | -69,09   |



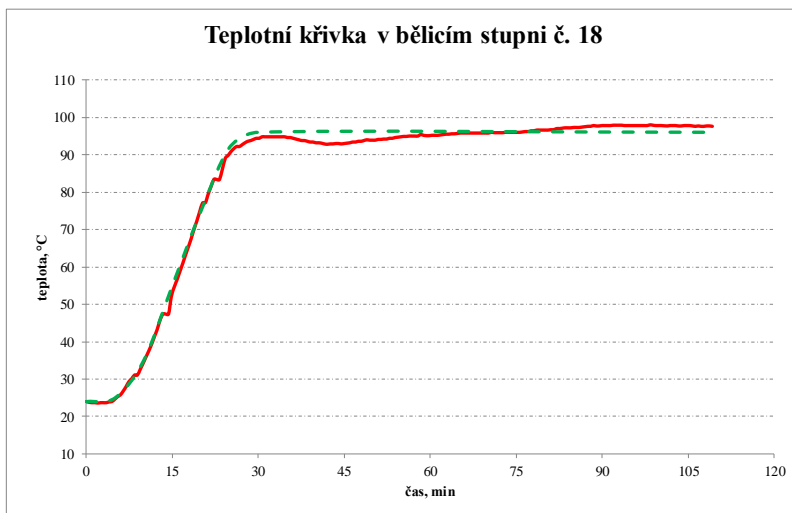
| Čas (min)                       | Teplota (°C) |          |
|---------------------------------|--------------|----------|
|                                 | žádaná       | skutečná |
| 0,0                             | 32,0         | 33,9     |
| 5,0                             | 33,0         | 33,4     |
| 10,0                            | 42,0         | 47,2     |
| 15,0                            | 65,0         | 64,2     |
| 20,0                            | 85,0         | 81,6     |
| 25,0                            | 92,0         | 91,2     |
| 30,0                            | 96,0         | 93,4     |
| 110,0                           | 96,0         | 95,3     |
| <i>Vložená energie (°C*min)</i> |              |          |
| teoretická                      | skutečná     | rozdíl   |
| 9585,00                         | 9517,43      | -67,57   |



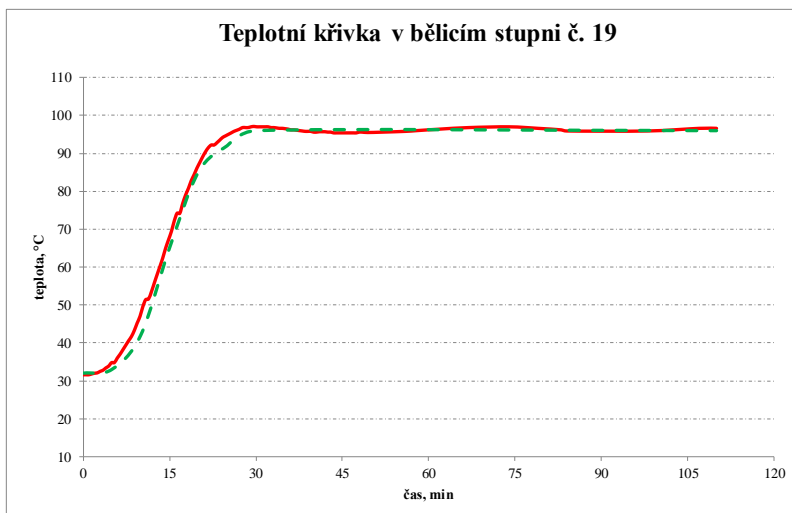
| Čas (min)                       | Teplota (°C) |          |
|---------------------------------|--------------|----------|
|                                 | žádaná       | skutečná |
| 0,0                             | 32,0         | 21,0     |
| 5,0                             | 33,0         | 22,9     |
| 10,0                            | 42,0         | 33,5     |
| 15,0                            | 65,0         | 51,3     |
| 20,0                            | 85,0         | 74,3     |
| 25,0                            | 92,0         | 93,6     |
| 30,0                            | 96,0         | 99,0     |
| 110,0                           | 96,0         | 96,3     |
| <i>Vložená energie (°C*min)</i> |              |          |
| teoretická                      | skutečná     | rozdíl   |
| 9352,50                         | 9333,60      | -18,90   |



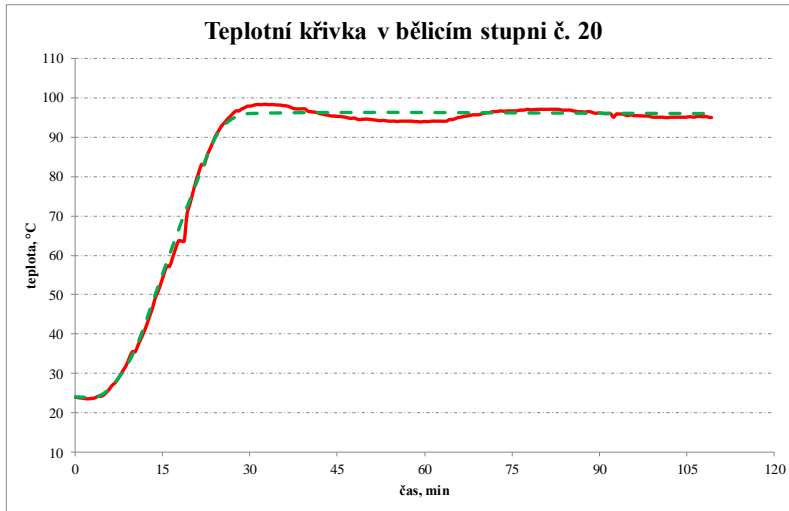
| Čas (min)                       | Teplota (°C) |          |
|---------------------------------|--------------|----------|
|                                 | žádaná       | skutečná |
| 0,0                             | 32,0         | 34,2     |
| 5,0                             | 33,0         | 34,6     |
| 10,0                            | 42,0         | 46,6     |
| 15,0                            | 65,0         | 63,7     |
| 20,0                            | 85,0         | 82,6     |
| 25,0                            | 92,0         | 90,0     |
| 30,0                            | 96,0         | 92,4     |
| 110,0                           | 96,0         | 95,1     |
| <i>Vložená energie (°C*min)</i> |              |          |
| teoretická                      | skutečná     | rozdíl   |
| 9605,00                         | 9541,08      | -63,92   |



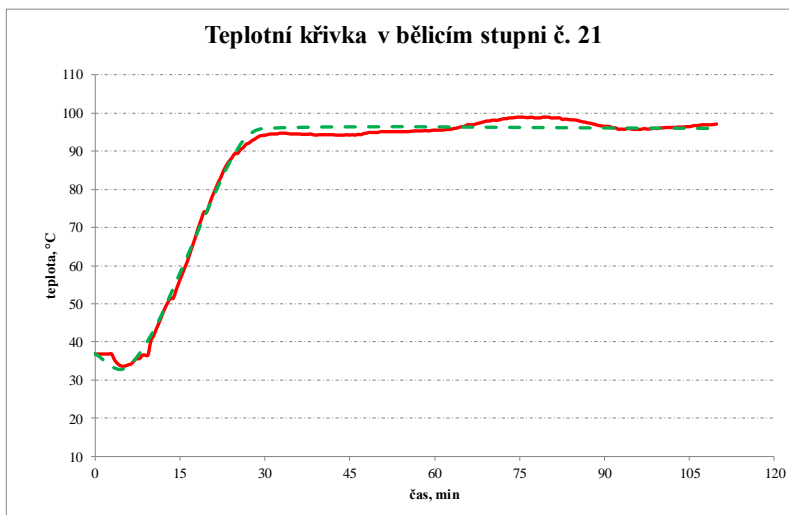
| Čas (min)                       | Teplota (°C) |          |
|---------------------------------|--------------|----------|
|                                 | žádaná       | skutečná |
| 0,0                             | 32,0         | 24,0     |
| 5,0                             | 33,0         | 24,6     |
| 10,0                            | 42,0         | 34,2     |
| 15,0                            | 65,0         | 52,1     |
| 20,0                            | 85,0         | 74,8     |
| 25,0                            | 92,0         | 90,8     |
| 30,0                            | 96,0         | 94,4     |
| 110,0                           | 96,0         | 97,6     |
| <i>Vložená energie (°C*min)</i> |              |          |
| teoretická                      | skutečná     | rozdíl   |
| 9390,00                         | 9272,34      | -117,66  |



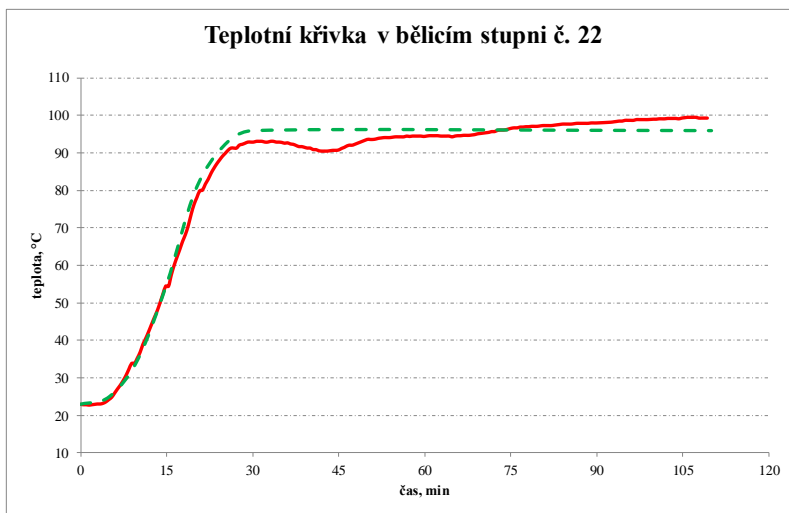
| Čas (min)                       | Teplota (°C) |          |
|---------------------------------|--------------|----------|
|                                 | žádaná       | skutečná |
| 0,0                             | 32,0         | 31,6     |
| 5,0                             | 33,0         | 34,8     |
| 10,0                            | 42,0         | 47,0     |
| 15,0                            | 65,0         | 67,2     |
| 20,0                            | 85,0         | 86,1     |
| 25,0                            | 92,0         | 95,0     |
| 30,0                            | 96,0         | 97,0     |
| 110,0                           | 96,0         | 96,6     |
| <i>Vložená energie (°C*min)</i> |              |          |
| teoretická                      | skutečná     | rozdíl   |
| 9585,00                         | 9672,30      | 87,30    |



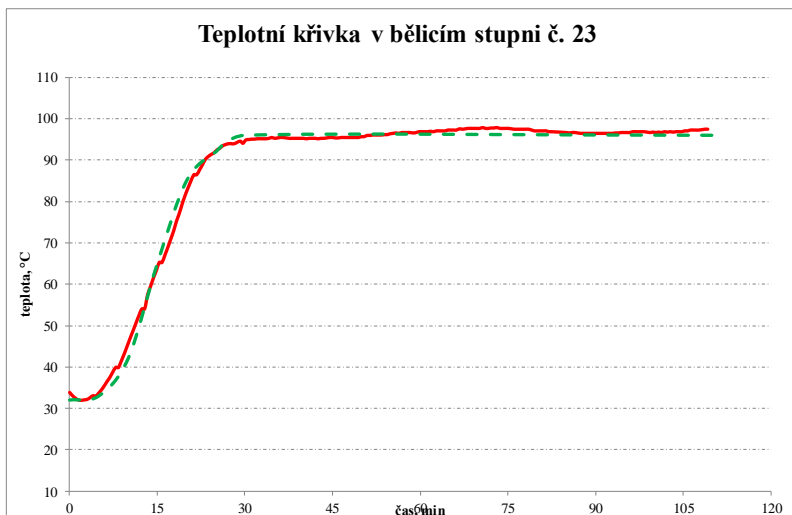
| Čas (min)                       | Teplota (°C) |          |
|---------------------------------|--------------|----------|
|                                 | žádaná       | skutečná |
| 0,0                             | 32,0         | 24,0     |
| 5,0                             | 33,0         | 24,5     |
| 10,0                            | 42,0         | 35,5     |
| 15,0                            | 65,0         | 53,0     |
| 20,0                            | 85,0         | 73,0     |
| 25,0                            | 92,0         | 92,8     |
| 30,0                            | 96,0         | 97,8     |
| 110,0                           | 96,0         | 94,9     |
| <i>Vložená energie (°C*min)</i> |              |          |
| teoretická                      | skutečná     | rozdíl   |
| 9390,00                         | 9286,06      | -103,94  |



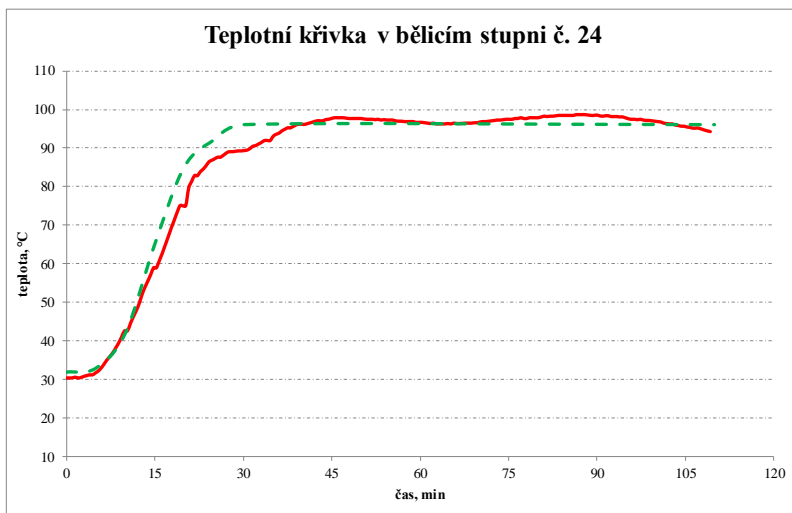
| Čas (min)                       | Teplota (°C) |          |
|---------------------------------|--------------|----------|
|                                 | žádaná       | skutečná |
| 0,0                             | 32,0         | 36,8     |
| 5,0                             | 33,0         | 33,6     |
| 10,0                            | 42,0         | 40,2     |
| 15,0                            | 65,0         | 55,5     |
| 20,0                            | 85,0         | 74,0     |
| 25,0                            | 92,0         | 89,3     |
| 30,0                            | 96,0         | 94,1     |
| 110,0                           | 96,0         | 97,0     |
| <i>Vložená energie (°C*min)</i> |              |          |
| teoretická                      | skutečná     | rozdíl   |
| 9502,50                         | 9467,37      | -35,14   |



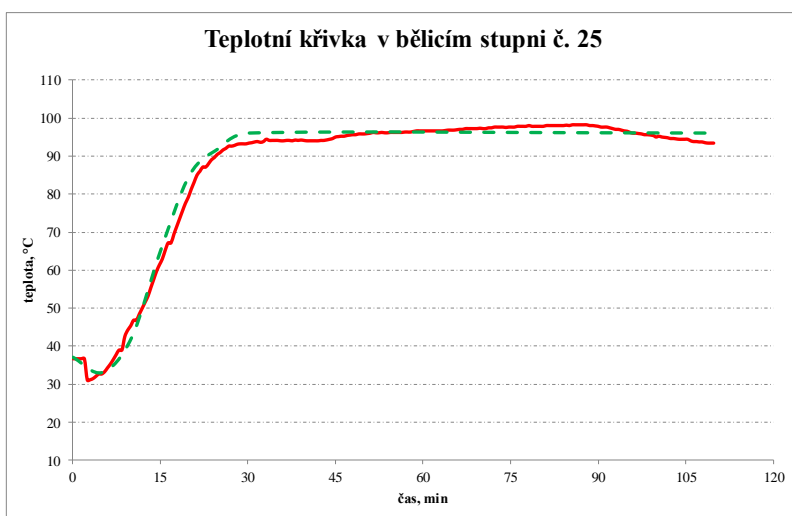
| Čas (min)                       | Teplota (°C) |          |
|---------------------------------|--------------|----------|
|                                 | žádaná       | skutečná |
| 0,0                             | 32,0         | 22,9     |
| 5,0                             | 33,0         | 24,2     |
| 10,0                            | 42,0         | 35,2     |
| 15,0                            | 65,0         | 54,4     |
| 20,0                            | 85,0         | 76,8     |
| 25,0                            | 92,0         | 89,8     |
| 30,0                            | 96,0         | 92,8     |
| 110,0                           | 96,0         | 99,2     |
| <i>Vložená energie (°C*min)</i> |              |          |
| teoretická                      | skutečná     | rozdíl   |
| 9412,50                         | 9260,13      | -152,37  |



| Čas (min)                       | Teplota (°C) |          |
|---------------------------------|--------------|----------|
|                                 | žádaná       | skutečná |
| 0,0                             | 32,0         | 33,8     |
| 5,0                             | 33,0         | 33,6     |
| 10,0                            | 42,0         | 47,0     |
| 15,0                            | 65,0         | 63,2     |
| 20,0                            | 85,0         | 81,4     |
| 25,0                            | 92,0         | 92,4     |
| 30,0                            | 96,0         | 94,8     |
| 110,0                           | 96,0         | 97,4     |
| <i>Vložená energie (°C*min)</i> |              |          |
| teoretická                      | skutečná     | rozdíl   |
| 9585,00                         | 9546,73      | -38,27   |



| Čas (min)                       | Teplota (°C) |          |
|---------------------------------|--------------|----------|
|                                 | žádaná       | skutečná |
| 0,0                             | 32,0         | 30,4     |
| 5,0                             | 33,0         | 31,7     |
| 10,0                            | 42,0         | 42,6     |
| 15,0                            | 65,0         | 59,0     |
| 20,0                            | 85,0         | 75,0     |
| 25,0                            | 92,0         | 87,2     |
| 30,0                            | 96,0         | 89,3     |
| 110,0                           | 96,0         | 94,2     |
| <i>Vložená energie (°C*min)</i> |              |          |
| teoretická                      | skutečná     | rozdíl   |
| 9585,00                         | 9442,98      | -142,03  |



| Čas (min)                       | Teplota (°C) |          |
|---------------------------------|--------------|----------|
|                                 | žádaná       | skutečná |
| 0,0                             | 32,0         | 36,8     |
| 5,0                             | 33,0         | 32,8     |
| 10,0                            | 42,0         | 45,4     |
| 15,0                            | 65,0         | 61,5     |
| 20,0                            | 85,0         | 79,2     |
| 25,0                            | 92,0         | 90,9     |
| 30,0                            | 96,0         | 93,4     |
| 110,0                           | 96,0         | 93,4     |
| <i>Vložená energie (°C*min)</i> |              |          |
| teoretická                      | skutečná     | rozdíl   |
| 9597,50                         | 9531,71      | -65,80   |

**Příloha B: Pevnost v tahu při nulovém upnutí**

| <i>Číslo pokusu</i> | <i>Penv. v tahu při 0 upn. průměr</i> | <i>Var. koef., vyb.</i> | <i>95% IS dolní mez</i> | <i>95% IS horní mez</i> |
|---------------------|---------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                     | N/mm <sup>2</sup>                     | %                       | N/mm <sup>2</sup>       | N/mm <sup>2</sup>       |
| 27                  | 27,15                                 | 6,93                    | 26,46                   | 27,84                   |
| 14                  | 17,62                                 | 5,15                    | 17,33                   | 17,91                   |
| 15                  | 17,83                                 | 4,96                    | 17,56                   | 18,09                   |
| 16                  | 18,54                                 | 5,09                    | 18,55                   | 19,14                   |
| 17                  | 18,09                                 | 4,73                    | 17,83                   | 18,36                   |
| 18                  | 19,01                                 | 5,60                    | 18,63                   | 19,39                   |
| 19                  | 19,41                                 | 4,50                    | 19,08                   | 19,73                   |
| 20                  | 17,48                                 | 6,50                    | 17,07                   | 17,90                   |
| 21                  | 16,63                                 | 5,61                    | 16,29                   | 16,97                   |
| 22                  | 16,41                                 | 6,19                    | 16,03                   | 19,79                   |
| 23                  | 16,36                                 | 5,28                    | 16,04                   | 16,68                   |
| 24                  | 17,10                                 | 4,99                    | 16,81                   | 17,38                   |
| 25                  | 16,53                                 | 5,24                    | 16,20                   | 16,85                   |
| 26                  | 27,40                                 | 4,93                    | 26,46                   | 27,80                   |
| 4                   | 22,38                                 | 4,80                    | 22,11                   | 22,66                   |
| 3                   | 22,48                                 | 4,94                    | 22,12                   | 22,83                   |
| 2                   | 22,71                                 | 4,76                    | 22,29                   | 23,14                   |
| 13                  | 19,81                                 | 4,94                    | 19,54                   | 20,08                   |
| 12                  | 20,70                                 | 4,70                    | 20,34                   | 21,07                   |
| 11                  | 21,20                                 | 4,93                    | 20,83                   | 21,56                   |
| 10                  | 16,67                                 | 4,86                    | 16,35                   | 16,98                   |
| 9                   | 18,28                                 | 4,79                    | 18,02                   | 18,54                   |
| 8                   | 19,82                                 | 4,82                    | 19,54                   | 20,11                   |
| 7                   | 21,83                                 | 4,74                    | 21,53                   | 22,13                   |
| 6                   | 22,16                                 | 4,79                    | 21,82                   | 22,50                   |
| 5                   | 21,72                                 | 5,00                    | 21,40                   | 22,05                   |



**Příloha C: Hodnocení SCT**

| č. vz. | tloušťka | pl.hm            | Síla<br>průměr | Var.<br>koef.,vyb. | 95% IS<br>dolní mez | 95% IS<br>horní mez | pevnost v<br>tlaku | index<br>SCT |
|--------|----------|------------------|----------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------|
|        | mm       | g/m <sup>2</sup> | N              | %                  | N                   | N                   | kN/m               | kN*m/kg      |
| 2      | 0,20     | 107,30           | 27,02          | 4,02               | 26,68               | 27,36               | 1,80               | 16,79        |
| 3      | 0,19     | 103,82           | 25,06          | 4,05               | 24,71               | 25,41               | 1,67               | 16,09        |
| 4      | 0,19     | 103,50           | 25,00          | 4,99               | 24,60               | 25,41               | 1,67               | 16,10        |
| 5      | 0,19     | 99,20            | 22,76          | 5,48               | 22,36               | 23,16               | 1,52               | 15,29        |
| 6      | 0,19     | 102,40           | 25,87          | 5,00               | 25,42               | 26,32               | 1,72               | 16,84        |
| 7      | 0,19     | 103,00           | 25,18          | 4,24               | 24,82               | 25,55               | 1,68               | 16,30        |
| 8      | 0,20     | 100,60           | 22,94          | 4,74               | 22,58               | 23,30               | 1,53               | 15,20        |
| 9      | 0,19     | 100,00           | 24,16          | 4,35               | 23,84               | 24,49               | 1,61               | 16,11        |
| 10     | 0,19     | 100,30           | 25,52          | 4,86               | 25,12               | 25,91               | 1,70               | 16,96        |
| 11     | 0,19     | 103,50           | 27,29          | 4,65               | 26,86               | 27,71               | 1,82               | 17,58        |
| 12     | 0,20     | 106,30           | 27,23          | 4,76               | 26,81               | 27,65               | 1,82               | 17,08        |
| 13     | 0,19     | 103,20           | 26,69          | 3,67               | 26,38               | 27,01               | 1,78               | 17,24        |
| 14     | 0,19     | 100,90           | 25,16          | 5,02               | 24,76               | 25,56               | 1,68               | 16,62        |
| 15     | 0,19     | 100,30           | 24,14          | 4,58               | 23,78               | 24,50               | 1,61               | 16,05        |
| 16     | 0,19     | 102,90           | 24,86          | 4,77               | 24,49               | 25,23               | 1,66               | 16,11        |
| 17     | 0,19     | 102,90           | 25,10          | 4,95               | 24,70               | 25,51               | 1,67               | 16,26        |
| 18     | 0,19     | 100,60           | 25,66          | 4,79               | 25,29               | 26,03               | 1,71               | 17,00        |
| 19     | 0,19     | 105,10           | 26,62          | 4,58               | 26,23               | 27,02               | 1,77               | 16,89        |
| 20     | 0,19     | 102,50           | 25,72          | 3,99               | 25,38               | 26,06               | 1,71               | 16,73        |
| 21     | 0,19     | 98,70            | 26,00          | 5,39               | 25,54               | 26,46               | 1,73               | 17,56        |
| 22     | 0,19     | 100,90           | 26,58          | 4,72               | 26,18               | 26,97               | 1,77               | 17,56        |
| 23     | 0,19     | 102,20           | 26,86          | 4,64               | 26,45               | 27,27               | 1,79               | 17,52        |
| 24     | 0,18     | 100,30           | 27,88          | 4,73               | 27,46               | 28,31               | 1,86               | 18,53        |
| 25     | 0,19     | 99,70            | 27,16          | 4,65               | 26,73               | 27,59               | 1,81               | 18,16        |
| 26     | 0,19     | 100,60           | 27,31          | 4,77               | 26,93               | 27,70               | 1,82               | 18,10        |
| 27     | 0,18     | 99,40            | 26,05          | 4,42               | 25,66               | 26,43               | 1,74               | 17,47        |