

tění na sušinu 45-50 % se pás buničiny trhá na vločky a tyto padají do vysoušecího ejektoru, respektive do jeho 1. a později do 2. stupně.

Buničina vysušená ve formě pásu se balí a expeduje ve formě kotoučů nebo balíků. Plošná hmotnost buničiny bývá 500 – 700 g/m². Buničina se musí skladovat na suchém místě, jinak by její povrchové vrstvy mohly navlhnout a stát se živnou půdou pro mikroorganismy, zejména plísň.

Manipulace s kotouči či balíky buničiny se uskutečňuje převážně pomocí vysokozdvížných vozíků.

8. TECHNOLOGIE VÝROBY PAPÍRU

8.1

„Technologie“ je nauka o zpracování suroviny na výrobek. Předmětem zkoumání technologie jako vědy je tedy výrobní proces a jejím cílem je získávání podkladů pro optimální realizaci výrobních podmínek.

Papír je plošný materiál s hmotností do 150 g/m². Papír vzniká spojením původně navzájem nesouvisejících vláken vazebním systémem. Vlákna, která jsou po mechanickém zpracování ve vodní suspenzi, se odvodňují a vysuší na papírenském stroji. Tloušťka běžně používaných papírů je obvykle cca 0,1 mm. Tloušťka vysušeného vlákna jehličnanové buničiny, která je převládající vláknitou surovinou pro výrobu papíru, je cca 0,01 mm. Z tohoto vyplývá, že při vzniku papíru dojde k vytvoření vrstvy nevelkého množství nepravidelně uložených vláken. Po ochlazení, respektive balení se papír navijí do kotoučů. Vyroběný papír se dále upravuje do rozměrů podle konkrétních podmínek jeho dalšího užití.

Výroba papíru se dá rozdělit do následujících etap:

- 1)Výroba surovin (sběrový papír, dřevovina, polobuničina, buničina)
- 2)Zpracování surovin (mletí buničiny, příprava plnidel, klížidel, barviv ap)
- 3)Příprava papíroviny
- 4)Formování papírového lístu na papírenském stroji
- 5)Zpracování hotového papíru
- 6)Impregnace, napouštění, úprava povrchu apod.

vý
bu
ole
jak

vlá
kor
k z
tak
vlá
shl
jeji
sta
přil

vít
zna
vlá
mle

mo
nož
ext
z ta
vyt
niž

hm
ny
obe

8.1 PŘÍPRAVA PAPÍROVINY

Příprava papíroviny představuje soubor operací, při kterých vznikne ze základních surovin (buničiny, dřevoviny, sběrového papíru, plnidel, klížidel a dalších materiálů) suspenze připravená ke zpracování na papírenském stroji. Jednotlivé suroviny je potřeba do papírny dopravit. Z tohoto hlediska rozdělujeme výrobu kombinátní, kde se papír vyrábí z vlastních zdrojů (dřevoviny, buničiny) a papírny bez celulóz, které suroviny dovážejí. V průmyslově vyspělých zemích existuje i tzv. komerční výroba dřevoviny i závody připravující a dodávající upravený sběrový papír.

Při kombinátní výrobě jsou vláknité suroviny dodávány do papírny ve formě suspenze, v koncentraci cca 2%, následně je tato suspenze zahušťována a skladována v zásobních nádržích. V samostatné papírně se dodaná buničina skladuje ve vysušeném nebo odvodněném stavu v zásobním skladu. Je nutný systém pro vykládku vagonů ČD, nákladních automobilů ap., dále systém na transport balíků suroviny do skladu včetně uskladnění a transportní systém k rozvlákňovačům. V rozvlákňovačích se vláknité suroviny rozvlákní, čímž vznikne suspenze, která se skladuje při určité koncentraci v zásobních nádržích. Z uvedeného vyplývá, že samostatná papírna má ve srovnání s kombinátní vstup suroviny komplikovanější a dražší. Samostatná papírna má teoreticky výhodu v možnosti výběru zpracovávané buničiny, kdežto kombinátní papírna je prakticky omezena jen na zpracování vlastní buničiny.

8.1.1 Mletí buničiny

Mletí buničiny je složitá technologická operace, při které se mechanickým způsobem vyvolávají složité změny fyzikálně-chemické a morfologické změny vláken zpracovávané buničiny. Energie vkládaná do mlecího procesu vyvolává bobtnání celulózových makromolekul a uvolnění vazeb mezi fibrilárními svazky v buněčné stěně vlákna, což se projeví jako zvětšení povrchu vlákna a často vyvolá spíše nežádoucí zkrácení vlákna.

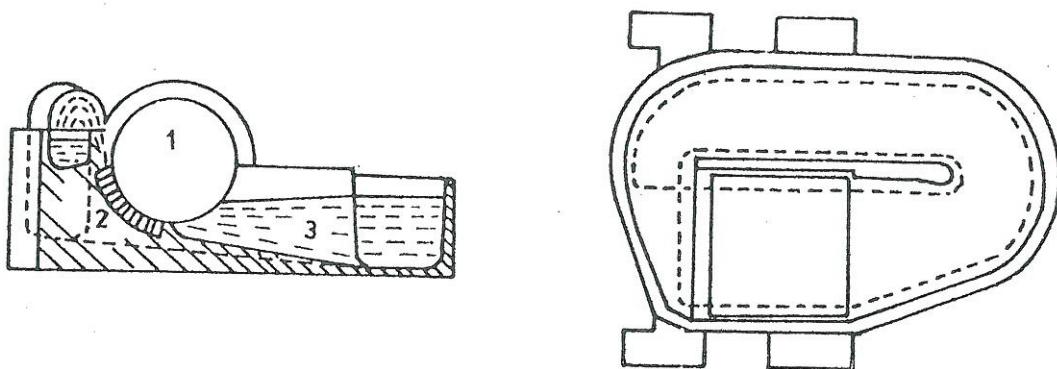
Mletí je mechanický proces, při kterém dochází k opakování stlačování vrstvy vláken mezi funkčními plochami mlecího stroje. Tento proces probíhá se suspenzí, jejíž koncentrace je 3-6%. Při stlačení chuchvalce vláken mezi funkčními plochami dochází k zahuštění na koncentraci až 50 %. Koncentraci je nutno udržovat na optimální úrovni, tak aby bylo zajištěno zachycení shluků vláken hranami mlecích nástrojů a vtažení shluku vláken mezi funkční plochy. Při snížené koncentraci hrozí totiž nebezpečí, že vytvořený shluk bude malý a že se funkční plochy mlecího stroje musí přiblížit natolik, až nastane jejich nadmerné opotřebování. V případě, že mlecí plochy nebudou přiblíženy k sobě dostatečně, bude mletí málo intenzivní. Za normálních podmínek jsou funkční plochy k sobě přiblíženy řádově na desetiny mm.

Způsobem a intenzitou mletí lze ovlivnit mnoho vlastností papíru, například: pórovitost, opacitu, propustnost, příjem tiskové barvy a tzv. nepromastitelnost. V principu rozlišujeme mletí mazlavé a ostré. Při ostrém mletí dochází převážně ke krácení (přeřezávání) vláken, které je například požadováno u papírů s tzv. klidným průhledem. Při mazlavém mletí je zvýrazněno bobtnání a fibrilační účinek mlecího procesu.

Původní mlecí stroje, tzv. holandry, byly universální (viz obr. č. 31). Bylo na nich možno mlít oběma způsoby, tj. mazlavé i ostré. Druh mletí závisel na šířce používaných nožů – pro mazlavé mletí s ocelovou garniturou byla cca 15 mm, pro ostré mletí 4 mm. Pro extrémní mazlavé mletí (kondenzátorový papír, pergamen) se používala garnitura z taveného čediče a šíře nožů 20-30 mm. Pórovitost čedičového onožení příznivě ovlivňuje vytvoření shluku vláken mezi noži. Při ostrém mletí byla koncentrace suspenze v holandru nižší, při mazlavém mletí naopak vyšší.

Charakter mletí dále ovlivňuje mlecí tlak. V případě holandru působí na mlecí tlak hmotnost válce. Pákovým systémem lze válec odlehčovat a tak mlecí tlak snižovat. U většiny holandrů se přitlačuje pákovým mechanismem k válci brdo. Zvýšení mlecího tlaku obecně za jinak stejných podmínek vede ke zvýšení ostrosti mletí, naopak snížení mlecího

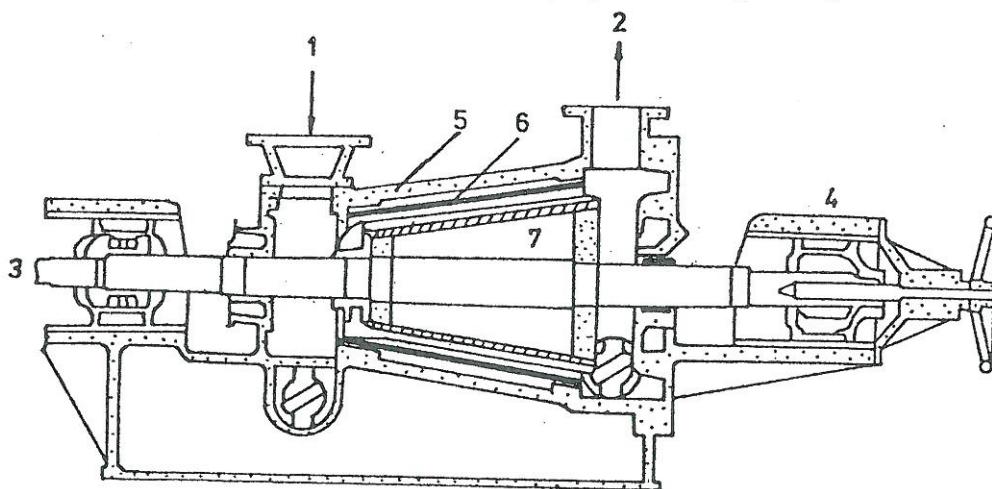
tlaku vede ke zvýšení mazlavosti mletí. V případě holandru je pracovní zóna mlecích ploch dána rozměrem brda, které přitláčí pouze na menší část obvodu válce. Moderní mlecí stroje využívají obvykle celou pracovní plochu rotoru i statoru. Následkem toho mají i vyšší výkonnost při stejných rozměrech rotoru, ale i větší příkon. Moderní mlecí stroje jsou často konstruovány jako universální s tím, že pro žádaný charakter mletí se přizpůsobují zejména volbou garnitury.



1-mlecí garnitura, 2-nože v tělesu holandru, 3 – mletá látka

Obr.č.31 – Schematický nákres otevřeného holandru „Voith“

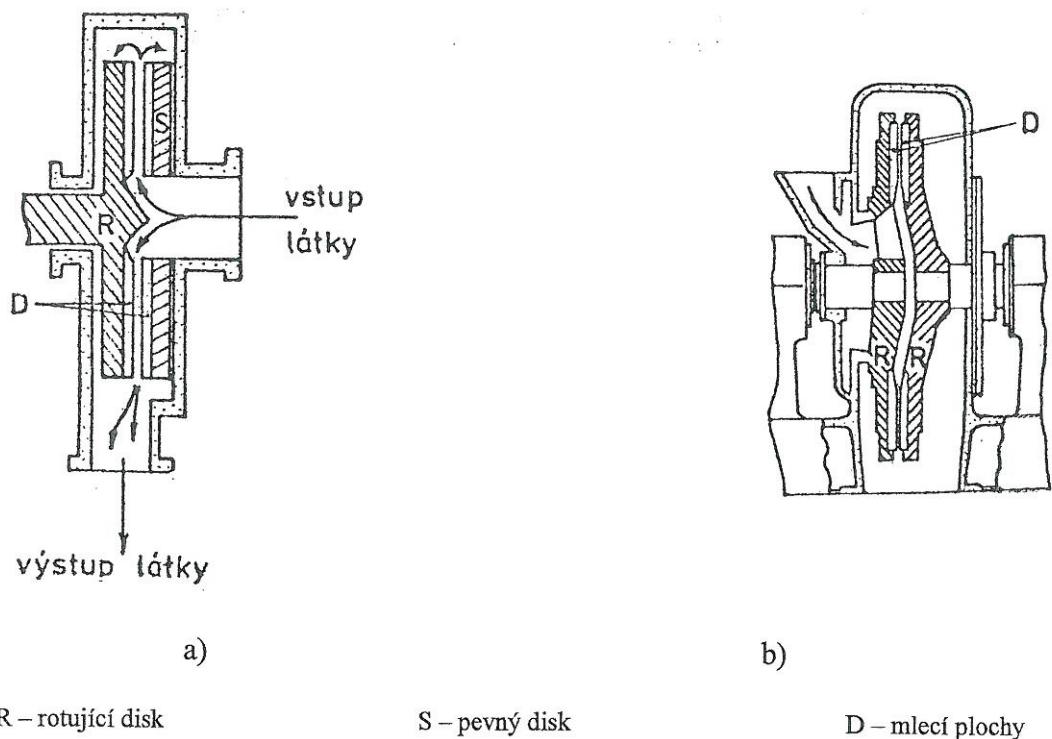
Výše uvedené poznatky lze do jisté míry aplikovat i pro kontinuálně pracující stroje. Ve srovnání s holandry dochází v kontinuálních mlecích strojích (kuželových mlýnech- obr.č.32, diskových rafinerech- obr.č.33) k odlišnému pohybu suspenze při průchodu mlecí zónou. Látka je přiváděna do určitého místa mlecí zóny a z tohoto místa se působením rotoru posune k výstupu. Obvykle se látka přivádí na místo s nižší obvodovou rychlosí (na užší konec kuželeta nebo do středu disku) a po šroubovici (u kuželového mlýnu) nebo téměř po spirále (u diskového rafineru) prochází mlecí zónou. Hustota závitů závisí na podmínkách přísnu suspenze do mlecího stroje. Pro omezení průtoku suspenze strojem je účelné škrcení látky na výstupu. Škrcení průtoku na vstupu vede mimo jiné k uvolnění vzduchu z papíroviny v mlecí zóně a vyvolává poruchy při průtoku suspenze systémem.



1-vstup látky, 2 - výstup látky, 3-pohon, 4-zasouvání rotoru, 5-stator, 6-mlecí nože, 7-rotující kužel

Obr.č.32 – Kuželový mlecí stroj

lecích
mlecí
i vyš-
e jsou
sobují



Obr.č.33 – Schema diskového mlecího stroje
a)s jedním rotujícím mlecím nástrojem
b)se dvěma protiběžnými mlecími disky

8.1.1.1 Vliv vlastností buničiny na mlecí proces

Proces mletí je výrazně ovlivněn vlastnostmi buničiny vstupující do mlecího procesu. Rozdílně se chová jinak stejná vysušená a nevysušená buničina.

Mlecí odpor se hodnotí podle vztahu mezi stupněm mletí a ukazatelem charakterizujícím intenzitu opracování. Optimálním ukazatelem je spotřeba elektrické energie vztažená na hmotnostní jednotku. Vysušení buničiny zvyšuje mlecí odpor. Mletí vysušené buničiny i v případě, že byla před mletím nasycena vodou, si vyžaduje při zpracování na stejný stupeň jemnosti mletí vyšší množství elektrické energie.

Mechanické vlastnosti byly posuzovány podle tržné délky, pevnosti v dotření a počtu dvojohybů. Z hlediska vazebného systému charakterizuje tržná délka pevnost vazebních útvarů, případně vláken. Počet dvojohybů charakterizuje odolnost vazebních útvarů a vláken při ohýbání a pevnost v dotření hodnotí schopnost vazebného systému rozložit napětí do větší plochy vzorku. Z hlediska pevnosti a houževnatosti vykazují lepsí mechanické vlastnosti nevysušené buničiny. Tržná délka nemleté nevysušené buničiny je vyšší než tržná délka nemleté vysušené buničiny a mletím se rozdíly zmenšují. V oblasti okolo 30°SR jsou rozdíly v tržných délkách papírů z nesušených a sušených buničin velké. Na cca 30°SR se domírají největší kvanta buničin pro výrobu papírů. Při výrobě papírů, u kterého nezáleží na průhledu, ale na vysoké pevnosti (obalové sáčky, pytllové papíry) je účelné používat nevysušenou buničinu. Použití též, ale vysušené, buničiny vede ke zvýšení požadavků na stupeň mletí a tím i na spotřebu elektrické energie.

Počet dvojohybů má podobný průběh jako tržná délka. Rozdíly u sulfitových buničin jsou větší než u sulfátových. Rozdíl je dán rozdílnými vlastnostmi obou typů buničin z hlediska chování se v mlecím procesu.

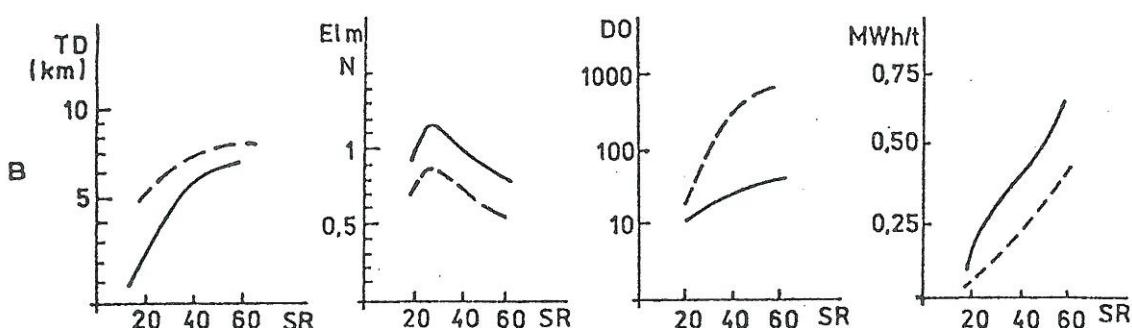
Pevnost v dotržení ukazuje obrácenou tendenci. Tato s narůstajícím stupněm mletí klesá. U nesušené buničiny je nižší než u sušené. Vysušená buničina vytváří totiž delší vazebné útvary než buničina nevysušená. Rovněž opacita papírů vyrobených ze sušené a z nevysušené buničiny se liší. Papíry z nevysušené buničiny, vyrobené za jinak stejných podmínek, mají nižší opacitu (jsou transparentnější) než papíry z téže, ale vysušené buničiny. (viz obr. č.34).

Nikdy nesušená buničina snáze fibriluje než buničina vysušená, a to i tehdy, že se nechá vysušená buničina nabobtnat. To příznivě ovlivňuje mlecí proces z hlediska základních ukazatelů. Shluky vláken nesušené buničiny se při stlačení projevují jako měkčí a voda lépe vniká do mezifibrilárních prostorů stěn vláken.

8.1.1.2 Vliv druhu zpracovávané dřeviny

Jehličnaté dřeviny se v porovnání s listnatými vyznačují větší délkou elementárního vlákna. Délka vlákna ovlivňuje v podstatě pevnost v dotržení a počet dvojohybů. Na pevnosti buničin se délka vlákna při tahovém namáhání projevuje méně. Zavedení krátkovlákkenné buničiny ovlivňuje technologii mletí. Toho se využívá například při výrobě grafických papírů, kdy opacita se dociluje přidáním „listnáčové“ buničiny, která způsobuje krácení vláken papíroviny bez zásahu mlecího zařízení. Při účelně modifikované technologii poskytují buničiny vyrobené z listnatých dřevin zajímavé možnosti zvýšení kvality papíru při snížení výrobních nákladů, zejména nákladů na mletí.

Krátká a tenká vlákna listnáčových buničin zvyšují tekutost suspenze. Na obr. č. 35 je znázorněn vliv přídavku krátkovlákkenné buničiny k dlouhovlákkenné na tekutost suspenze, měřenou jako rychlosť postupu papíroviny v holandru Valley.



Obr. č. 34 – Vliv sušení nebělěné sulfitové buničiny na mlecí proces

TD-tržná délka, Elm-pevnost v dotržení podle Elmendorfa, DO-počet dvojohybů, SR –stupeň jemnosti mletí podle Schopper-Rieglera, mlecí odpór vyjádřený spotřebou el.energie v Mwh/t na mlýnu „Sprout-Waldron“ (— sušená buničina, - - - - nesušená buničina)

uničin
uničin

mletí
ž delší
šené a
ejných
uniči-

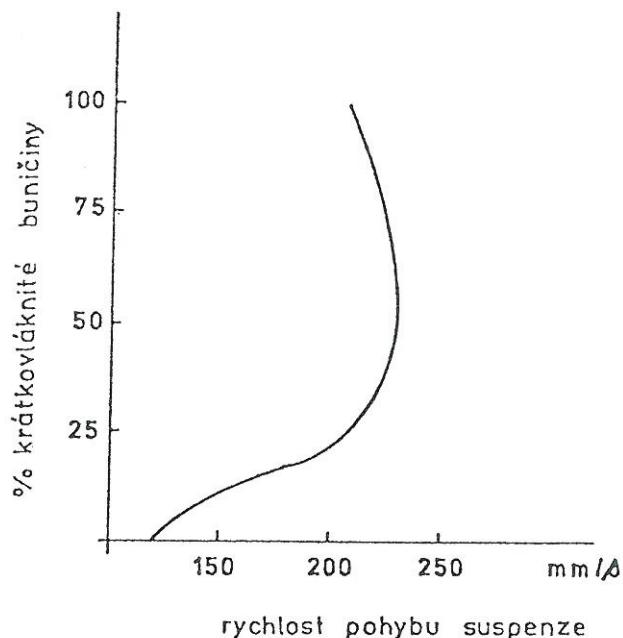
, že se
základ-
řekcí a

tárního
Ja pev-
tkovlá-
grafic-
ije krá-
nologii
papíru

r. č. 35
suspen-

60 SR

ipeň jem-
,,Sprout-



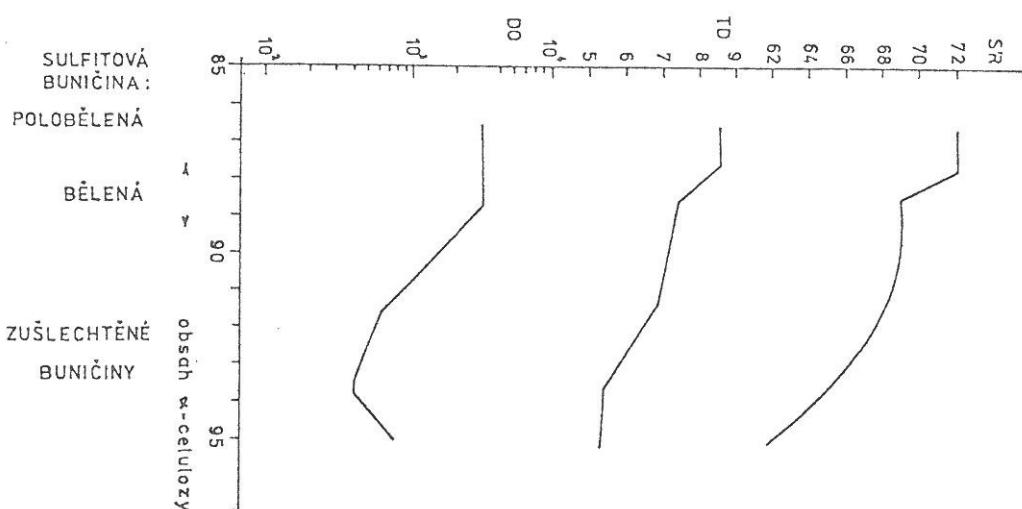
Obr.č.35 – Vliv přídavku krátkovlákenné buničiny v zanášce na rychlosť pohybu papíroviny ve vaně holandru Valley (koncentrácia 4,5-4,6%)

8.1.1.3 Vliv várky na vlastnosti buničin z hlediska mletí

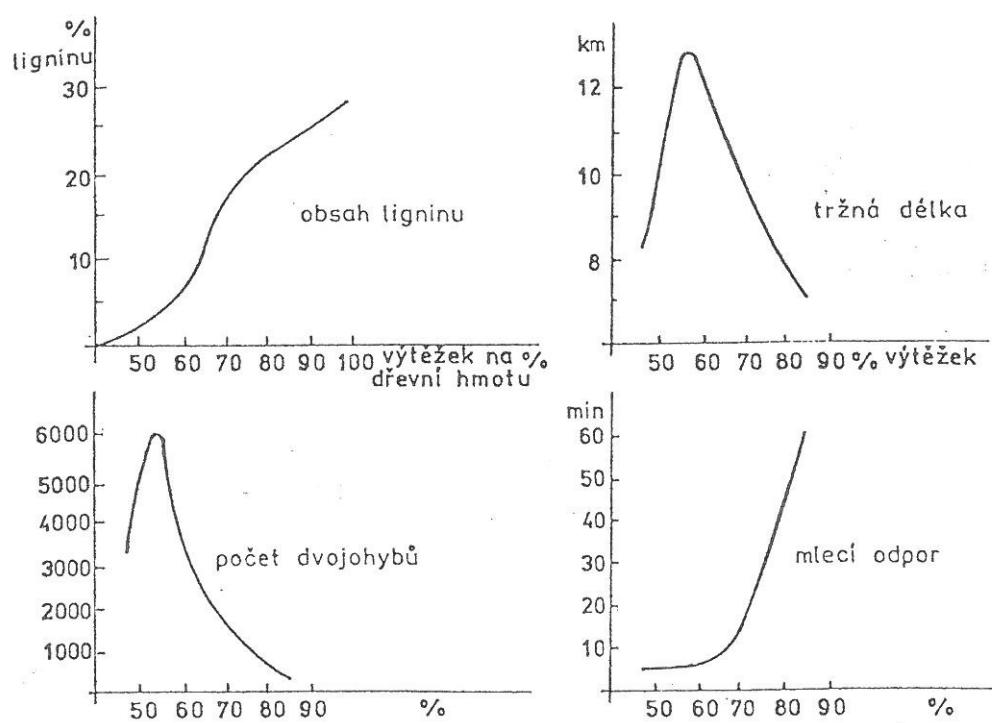
Mlecí proces je významně ovlivněn vlastnostmi buničiny, které vznikly při várce. Na obr.č.36 jsou srovnány literární údaje pro sulfitové buničiny polobělené, bělené a zušlechtěné, uspořádané podle obsahu α celulózy. Je zřejmé, že se stupněm zušlechtění klesají maximální hodnoty jednotlivých mechanických vlastností i stupeň mletí, při kterém jsou dosahovány. Na obr.č.37 jsou pak znázorněny závislosti mezi výtěžkem a vlastnostmi buničiny z hlediska mletí. Z grafů je zřejmé, že pro dosažení maximální pevnosti je možno výtěžek zvyšovat až na 60 % (vysoký obsah ligninu, nákladné bělení), pro maximální hodnotu počtu dvojohybů vychází výtěžek okolo 55 %. Mlecí odpor je nízký v oblasti do 60%, po překročení této hodnoty se prudce zvyšuje.

Uvedené údaje je nutno považovat za relativní ukazatel. Lze provádět úpravy várky, které uvedené závislosti mohou měnit a polohy maxim posunout. Je třeba si však uvědomit, že výtěžek buničiny vztažený na dřevní hmotu, výrazně ovlivňuje vlastnosti buničiny a tím i výsledky mlecího procesu.

Zvýšení koncentrace suspenze při mletí vede ke zvýšení hodnot mechanických vlastností. Zvýšení je tím vyšší, čím nižší je výtěžek. Z uvedeného lze vyvodit, že mletí při nízké koncentraci se z hlediska mechanických vlastností projevuje zvláště u buničin, které byly při várce více delignifikovány a tím i více chemicky narušeny.



Obr.č.36 – Srovnání mechanických vlastností buničin



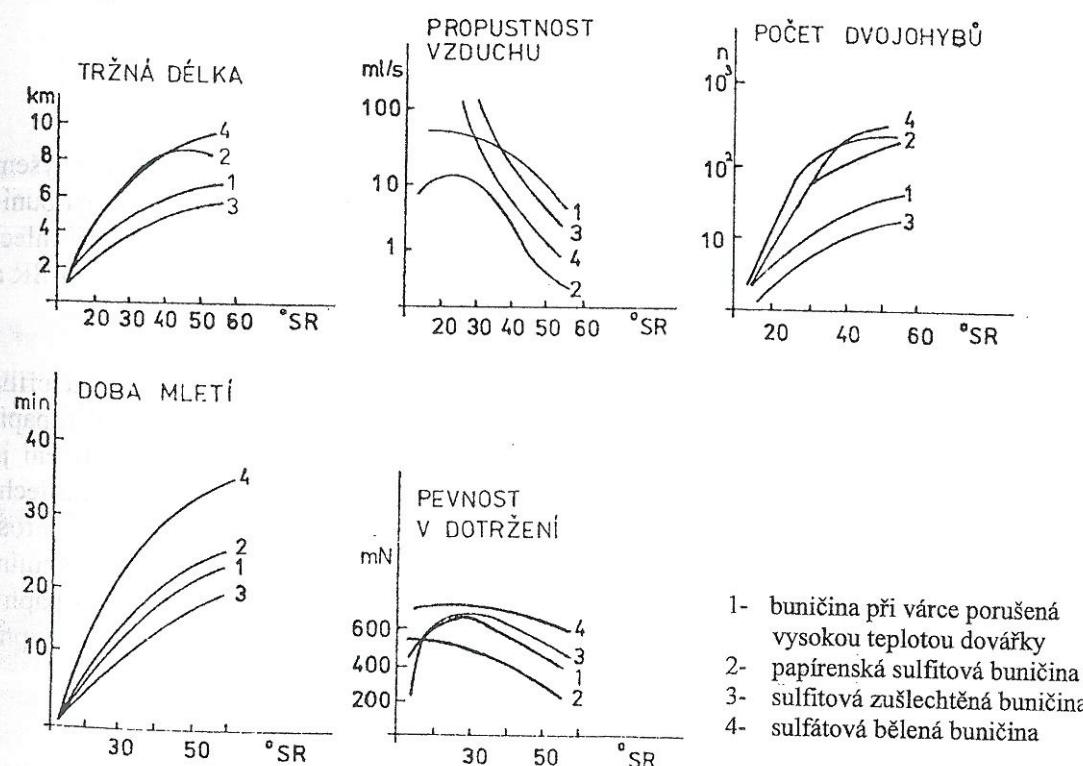
Obr.č.37 – Závislost mezi výtěžkem a vlastnostmi buničiny z hlediska mletí

Buničiny, u kterých se zachovaly zbytky primární stěny (zejména sulfitové buničiny vařené na vysoký výtěžek) poskytují možnost dosahovat i při nízkém stupni mletí vysokou pevnost. Avšak zbytkový lignin a hemicelulózy způsobují křehkost papíru. Tyto buničiny rovněž vytvářejí krátké vazebné útvary. Papír vyrobený z vysokovýtěžkové buničiny má následkem toho nízkou pevnost v dotržení. Tyto buničiny vytvářejí papír nepropustný pro vzduch a nepromastitelný.

Buničiny, u nichž se při várce primární stěna rozpustila, ale u kterých nedošlo k chemickému narušení celulózy, je nutné intenzivnější mletí, protože orientované fibrilární svazky celulózy ve vrstvě S₂ jsou vzájemně pevně spojeny a uvolnění fibril je nesnadné. Mechanické vlastnosti papírů vyrobených z těchto buničin jsou vysoké. Vazebné útvary jsou dlouhé, proto papír z takových buničin vykazuje vysokou opacitu. Papíry tohoto typu jsou póravité.

8.1.1.4 Vliv intenzity mletí

Intenzitu mletí určuje zejména množství elektrické energie vložené do procesu. Intenzita mletí buničiny způsobuje výrazné změny vlastností papírů. Na obr. č. 38 je znázorněn vztah mezi vlastnostmi sušených dlouhovlákenných buničin a stupněm jemnosti mletí, vyjádřeným ve °SR.



Obr. č. 38 – Vliv intenzity mletí na mechanické vlastnosti buničin různého typu (mlecí tlak 160 kPa, holandr Valley)

Z grafů je zřejmé, že při standardním mletí klade největší odpor sulfátová buničina. Ostatní sulfitové buničiny se melou snáze, což je způsobeno chemickým narušením celulózy.

Dále je zřejmé, že tržná délka bělených papírenských buničin se příliš neliší. Sulfátová buničina si zachovává vysoké hodnoty tržné délky i při vyšších hodnotách stupně mletí. Zušlechtěná nebo chemicky narušená buničina nedosahuje vysokých hodnot tržné délky. Podobný je i vztah mezi stupněm mletí a počtem dvojohybů. Vysokou pevnost v dotržení si zachovává sulfátová bělená buničina, a to v širokém rozsahu stupně mletí. Sulfitová papírenská buničina se v této kategorii jeví jako nejhorší. To spočívá v odlišnosti makromolekulární struktury sulfitové a sulfátové buničiny. U sulfátové buničiny dochází k rovnoměrnému snižování polymerizačního stupně v tloušťce vlákna, u sulfitové buničiny se více odbourávají povrchové oblasti vlákna. Nízkomolekulární celulózové složky v povrchové oblasti vlákna vedou k vytváření krátkých, i když pevných vazebních útvarů. Hydrolýza, která proběhla u vzorků 1 a 3, vedla k rozpuštění nízkomolekulárních podílů a tím ke změně charakteru vazebních útvarů. Vytvořily se dlouhé vazebné útvary, které nemají vysokou pevnost při namáhání v tahu, ale které kladou odpor proti dotržení ve velkém objemu vzorku.

Vliv intenzity mletí se výrazně projevuje na pórovitosti papíru. Papír vyrobený z buničiny mleté na vyšší stupeň jemnosti má nižší propustnost pro vzduch a tím i nižší pórovitost než papír vyrobený z méně mleté buničiny.

8.1.1.5 Vliv mlecího tlaku

Vliv mlecího tlaku úzce souvisí s vlastnostmi buničiny a s intenzitou mletí. Zvýšení mlecího tlaku vede k urychlení mlecího procesu. Při stejném mlecím tlaku může být buničina, která klade vysoký mlecí odpor, mleta mazlavě a buničina, která klade menší mlecí odpor, ostře. Na obr.č.39 je znázorněn vztah mezi vlastnostmi buničin mletých na 45°SR a mlecím tlakem (označení buničin dtto obr.č.38).

Z grafů je zřejmé, že tržná délka není mlecím tlakem v uvedeném rozsahu příliš ovlivněna. Počet dvojohybů klesá s rostoucím tlakem u všech buničin. Houževnatosti papíru se dociluje mletím vhodné buničiny při nízkém mlecím tlaku. Pevnost v dotržení je nepříznivě mlecím tlakem ovlivněna u buničin, které byly při várce narušeny a u zušlechtěných buničin. Propustnost pro vzduch poněkud roste s mlecím tlakem, což svědčí o rostoucí pórovitosti papíru. Střední délka vlákna klesá s rostoucím tlakem při konstantním stupni mletí. Tato okolnost je s ohledem na průhled papíru žádoucí, u obalových papírů však nikoliv. Mlecí tlak ovlivňuje mechanické vlastnosti při dosažení dostatečného stupně mletí poměrně málo, velmi výrazně ovlivňuje však ekonomii mletí.

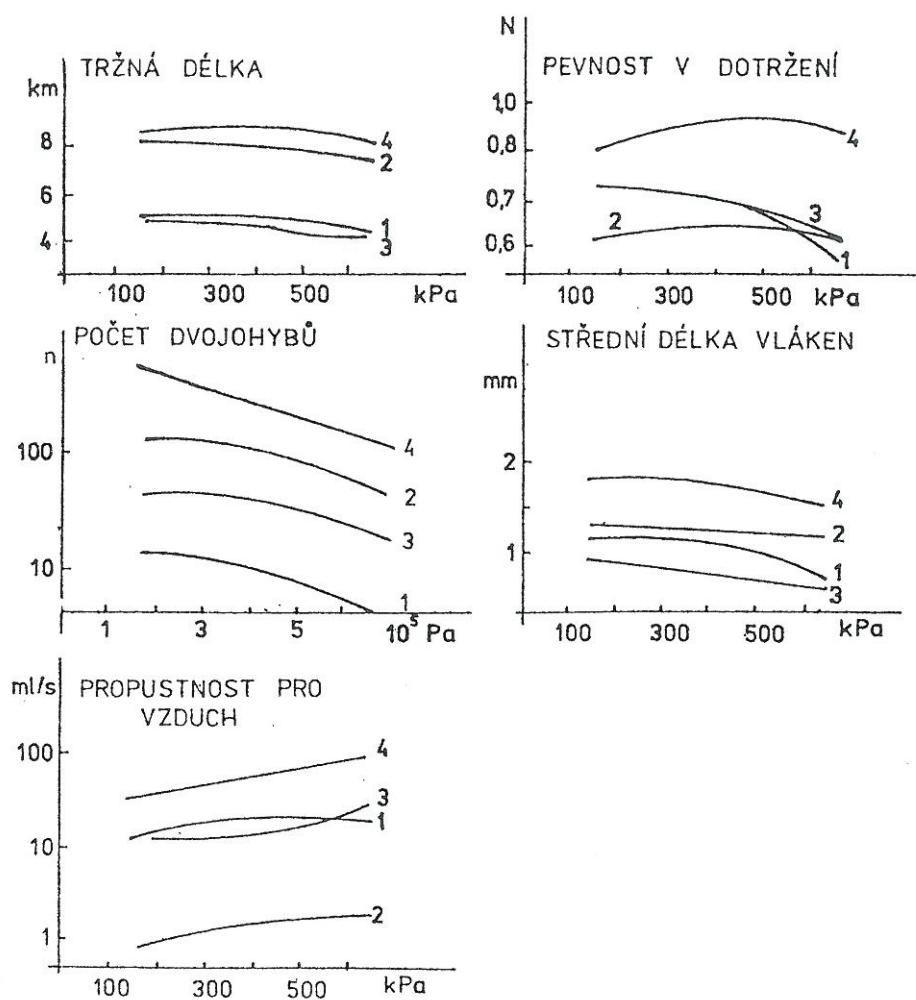
iničina.
celuló-

Sulfá-
stupně
st tržné
pevnost
š mletí.
lišnosti
dochází
uničiny
složky
útváru.
odilů a
teré ne-
ve vel-

yrobený
i i nižší

Zvýšení
ýt buni-
ší mlecí
45°SR a

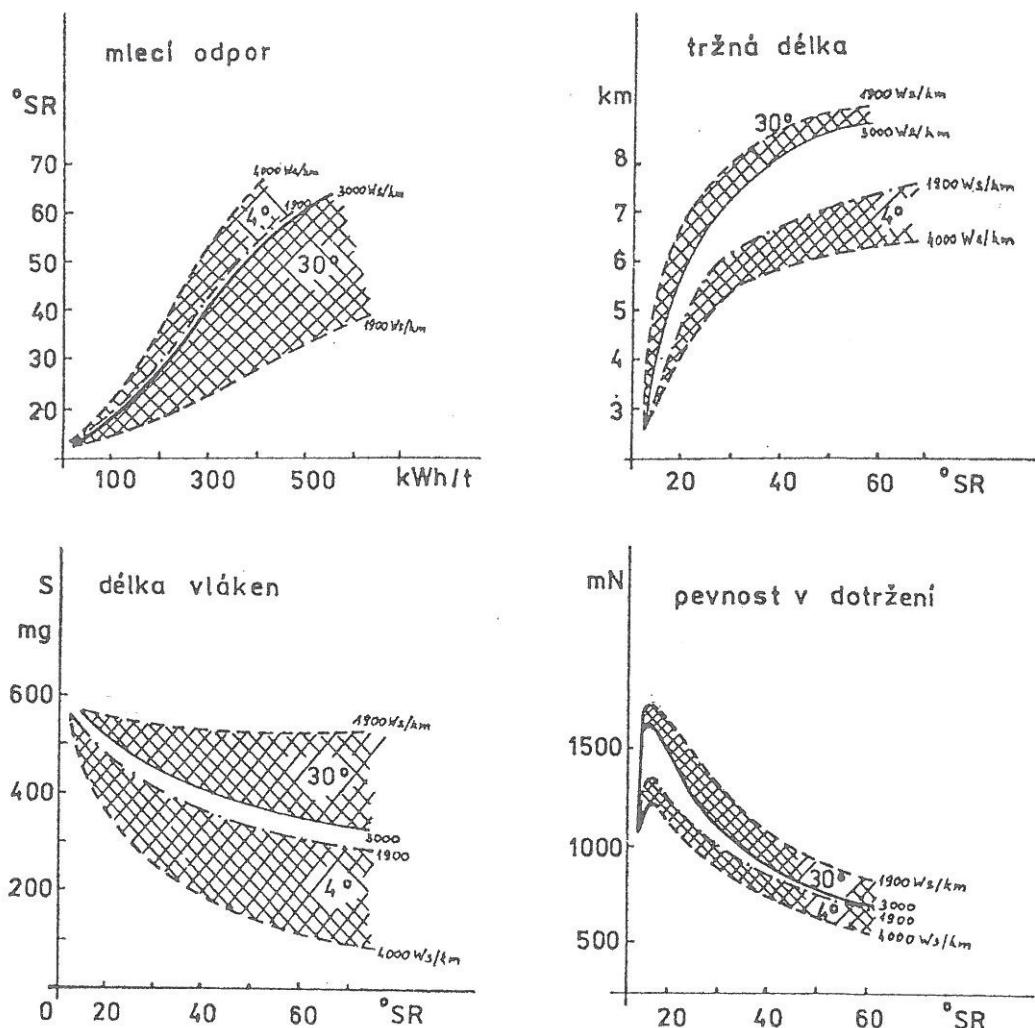
hu příliš
sti papí-
tržení je
zušlech-
čí o ros-
stantním
h papíru
o stupně



Obr. č.39 – Vztah mezi vlastnostmi buničin mletých na 45°SR a mlecím tlakem (holandr Valley)

8.1.1.6 Ostatní technologické vlivy na proces mletí

Kromě základních vlivů (například obvodové rychlosti mlecích nástrojů, koncentrace suspenze, tlaku mezi funkčními plochami), z hlediska ovlivnění tvorby shluků vláken mezi mlecími plochami má významný vliv i tvar a položení nožů. Svírá-li nůž statoru s nožem rotoru malý úhel, zvyšuje se krátká schopnost tohoto mlecího systému, zvyšuje se též intenzita opracování vlákna ($^{\circ}$ SR rostou rychleji v závislosti na množství vložené energie) a mechanické vlastnosti se zpravidla zhoršují. Na obr. č. 40 jsou znázorněny výsledky hodnocení mletí bělené sulfátové buničiny v kuželovém rafineru se stejnými mlecími orgány, ale při různém úhlu nožů.



Obr.č.40 – Hodnocení bělené sulfátové buničiny mleté v kuželovém mlýnu Escher-Wyss R-2, šířka nožů 6 mm, řezné úhly 4 a 30°.

U diskových mlečích strojů se vliv řezného úhlu projevuje obdobně. Do 15° se dosahuje krácení, oblastí 15-30° se využívá pro standardní mletí bez výrazného krácení nebo fibrilace a řezné úhly nad 30° jsou určeny pro fibrilační mletí.

8.1.1.7 Hodnocení mlečího procesu

Při hodnocení mlečího procesu jde o charakterizaci vlivů účinku mletí na zpracovávaná vlákna. Základní možností charakterizovat vliv účinků mletí je stanovení mechanických vlastností mleté buničiny ve vztahu ke stupni mletí a spotřebě energie. Druhou možností je hodnocení struktury suspenze vláken ovlivněných mletím. V tomto případě se hodnotí struktura buničiny podle její propustnosti pro vodu při standardním odvodnění. Pro hodnocení mletí tímto způsobem se dají metody rozdělit do dvou skupin:

1) Stanovení stupně mletí spočívající v určení propustnosti suspenze pro vodu dle rychlosti protékání vody vrstvou.

2) Stanovení odvodňovací doby spočívající ve stanovení doby, za kterou proteče suspenzí za daných podmínek předepsané množství vody.

První metoda do určité míry charakterizuje chování se suspenze na síťe papírenského stroje při jejím odvodňování. Podle propustnosti pro vodu se však neurčí, zda při mletí převládala fibrilace či krácení. Tuto důležitou okolnost zjistíme metodami, které využívají schopnosti buničiny zadržovat vodu. S rostoucí intenzitou mletí množství zadržované vody roste. Kombinací metod využívajících propustnosti a zadržování vody lze dobře a výstižně charakterizovat účinky mletí. Komplikujícím vlivem je v tomto případě chování se nikdy nesušené buničiny, která za jinak stejných okolností má vyšší stupeň zadržení vody než odpovídající vysušená buničina. Schopnost zadržení vody souvisí s koloidními vlastnostmi buničiny.

Účinky mletí na délku vlákna lze stanovit dále přímým a nepřímým měřením délky vlákna. Při přímém stanovení délky vlákna se stanoví délka dostatečného počtu vláken (min.300) na zvětšenině a vypočítá se průměrná hodnota. Nepřímé stanovení vychází z předpokladu, že čím jsou vlákna delší nebo čím mají větší sklon ke spřádání, tím delší a proto též těžší bude shluk vláken, který se zachytí na hraně nože nebo na drátku. Takto se stanoví délka vláken na „Schuteho“ noži umožňujícím s přesností 0,05-0,1 mm stanovit délku svazků vláken zachycených při přelití suspenze buničiny přes hranu nože.

Poslední způsob hodnocení účinku mletí spočívá v mikroskopickém vyhodnocení vláken. Tento způsob je zdánlivě nejexaktnější, ale výsledky nelze kvantifikovat. Kromě toho při procesu mletí vznikají útvary v optickém mikroskopu neviditelné a které se při obvyklé přípravě vzorku pro elektronový mikroskop ztrácejí.

8.1.2 Třídící a čistící zařízení

Vláknité suroviny – buničina, dřevovina, sběrový papír, ale i papírovina připravená před papírenským strojem – obsahuje různé nečistoty a složky, které, pokud by nebyly odstraněny, by zabránily vyrobit papír s požadovanými vlastnostmi. U buničiny jde o neprovary, zbytky kůry, u dřevoviny zejména o třísky vznikající při broušení dřeva na brusném kameni a dále o materiál, který se uvolňuje z brusného kamene při jeho ostření . U sběrového papíru se pak vyskytují nejrůznější látky nevláknitého charakteru.

8.1.2.1 Třídiče papíroviny a papírenských surovin

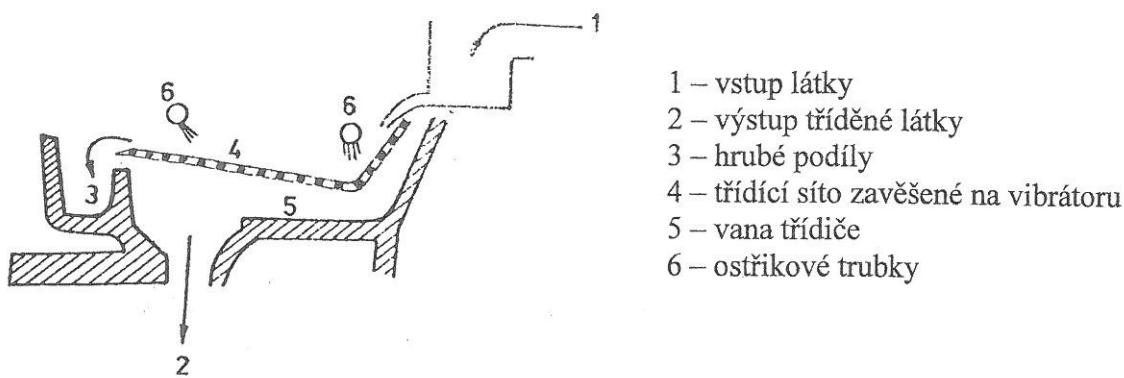
Třídiče pracují v linkách na přípravu surovin a před nátokem na papírenský stroj (pod jménem uzelníky).

Při třídění je suspenze papíroviny vrhána proti sítu. Hrubá vlákna má sítu zadržovat, akceptovatelná vlákna má propustit do proudu vytříděných vláken. Koncentrace tříděné suspenze leží obvykle pod 1 %. Jednotlivé dílkí fáze třídění jsou:

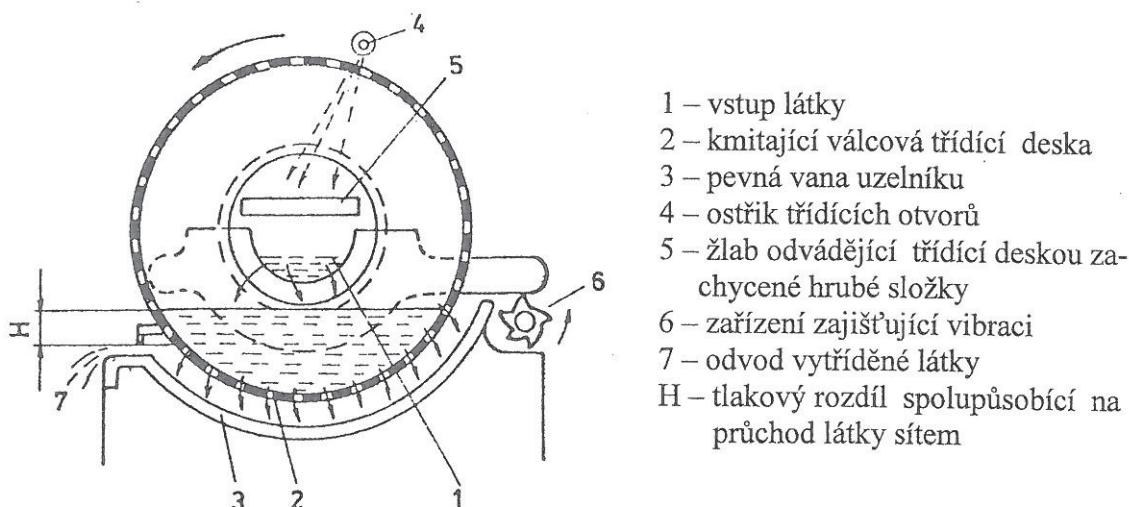
- 1.Přívod suspenze proti čistému sítu
- 2.a) Průnik vlákkenných shluků neobsahujících třísky otvory v síťe
b) zachycení shluků obsahujících třísky na síti a vytvoření vrstvy uzavírající sítu
3. Obnovení čistého povrchu síta.

Při třídění přivádíme plynule nad síto (respektive do prostoru síta) netříděnou suspenzi, z téhož prostoru odvádíme papírovinu, ve které byly tříděním zkonzentrovány hrubé podíly. Z prostoru pod sítem se odvádí tříděná papírovina. Třídič pracuje jako dělič, rozdělující nátok na tříděnou látku a tzv. výpliv.

Realizace popsaného mechanismu může probíhat několika základními principy. Na obr.č.41 je schematicky znázorněn tzv. otevřený vibrační třídič. Síto kmitá, papírovina se posuneje s hojným přídavkem ostříkové ředící vody. Papírovina vstupuje na tento vibrační třídič v poměrně vysoké koncentraci (2%), za třídičem je silně zředěna (pod 1%). Obr.č.42 schematicky znázorňuje tzv. uzelník s kmitajícím válcovým, děrovanou třídící deskou a na obr.č. 43 je znázorněno schema třídiče s kmitající vanou.



Obr.č.41 – Schema otevřeného vibračního třídiče



Obr.č.42 – Schema uzelníku s kmitajícím válcovým sítěm

ou sus-
/ hrubé
ič, roz-

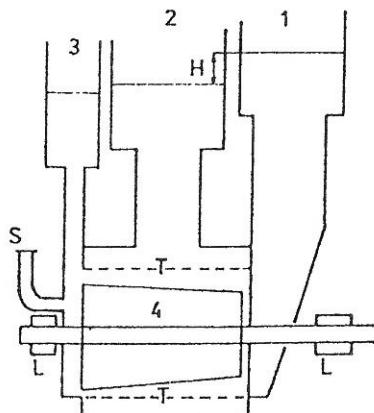
py. Na
vina se
říbrační
br.č.42
eskou a

Obr.č.43 – Schema třídiče s kmitající vanou

- 1 – vstup látky
- 2 – pevná třídící deska
- 3 – hrubé složky zadržené sítem
- 4 – tříděná látka

K – zařízení na zabezpečení kmitání
D – kmitající deska pružně uchycená na kostře stroje

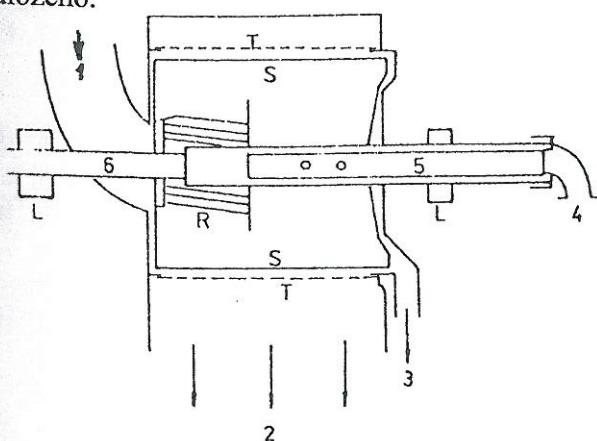
Druhou skupinu třídiců představují stroje, kde je suspenze přiváděna na síto pomocí lopatkovitých ramen, která vrhají jednak suspenzi na síto, ale společně s působením ostříkové vody rozrušují odvodněnou vrstvu a znova připraví suspenzi k opakování styku s třídícími otvory. Na obr. č.44 je znázorněno schema průtokového třídiče.



Obr.č.44 – Schema průtokového třídiče

- 1 – vstup netříděné látky
- 2 – výstup tříděná látky
- 3 - výstup hrubých podílů
- 4 - lopatky
- T – děrovaná třídící deska
- L – ložiska nesoucí hřídel
- H – tlakový rozdíl spolupůsobící na průchod látky třídící deskou

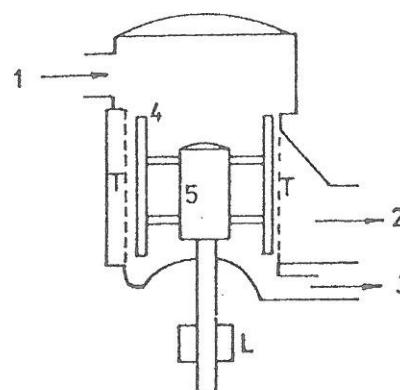
Obr.č.45 znázorňuje schematicky odstředivý trídič. Rotor na hřídeli uložené v ložiskách nese lopatky. Látka je žlábkovým rozdělovačem rozdělena v rotoru a vrhána proti sítu. Ostřiková voda zřeďuje látku hlavně ve druhé polovině trídiče. Sítě jsou pevně uloženy.



Obr.č.45 – Schema odstředivého trídiče typu COWAN

- 1 – vstup látky na třídění
- 2 – odvod tříděné látky
- 3 – odvod zadržených hrubých složek
- 4 – vstup ostříkové vody
- 5 - stříčka
- 6 – hřídel rotoru
- S – lopatky
- T – třídící síto
- R – žlábkový rozdělovač
- L – ložiska

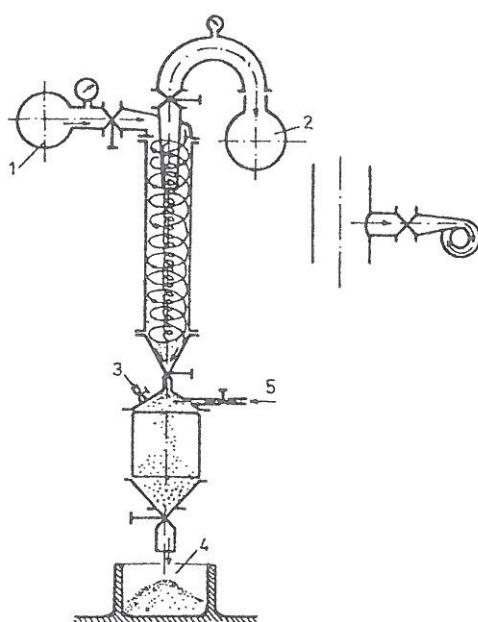
V současné době se používají tlakové třídiče. Pracují se suspenzí pod tlakem. Třídiče bývají vertikální, rotor nese lopatky, třídící válec má kruhové síto nebo štěrbinovité otvory a je uchycen na kostře stroje. Nepracují obvykle s ostříkovou vodou.



- 1 – vstup látky
- 2 – výstup tříděně látky
- 3 – hrubé podíly
- 4 - lopatky
- 5 - rotor
- T – třídící deska
- L – ložiska

Obr.č.46 – Schema tlakového třídiče (uzelníku)

Třídění husté látky o sušině 3-6 % zabezpečují zpravidla odstředivé vířivé třídiče. Tangenciální přívod suspenze a tlakový spád 147-166 kPa udělují papírovině krouživý pohyb. Odstředivá síla vynáší těžší částice suspenze na stěny třídiče. Vyhovující látka se o v oddělovacím kónusu otáčí a středem třídiče stoupá nahoru do výstupního otvoru. Nečistoty sklouzavají do sběrače nečistot, odkud se nárazově vypouštějí.



- 1 – přívod látky
- 2 – odvod vytříděné vlákniny
- 3 – odvzdušňovací ventil
- 4 - nečistoty
- 5- přívod vody

Obr.č.47 – Třídič husté látky

8.1.3 Plnění papíroviny

Vedle vláknitých surovin obsahuje papírovina pro výrobu tiskových papírů značné množství plnidel. Úkolem plnidel je zajistit potřebnou pórositost papíru. Plněním lze zvýšit hladkosť papíru, lesk, bělost, opacitu (neprůhlednost), tiskovou měkkost, stejnorodost listu, zmenšit hygroskopickost a regulovat hořlavost u cigaretových papírů nebo vodivost u speciálních technických papírů pro elektrotechnický průmysl.

Zároveň však použití plnidel má na některé vlastnosti nepříznivý vliv. Plnidla zhorší mechanické vlastnosti papíru (pevnost) a stupeň proklízení. Je proto zapotřebí nalezení určitého kompromisu mezi pevnostními vlastnostmi a zlepšením hladkosti, tiskové měkkosti a opacity papíru a tak získat výrobek vhodný pro tisk, psaní perem a jiné účely.

O množství plnidel obsažených v papíru se přesvědčujeme podle obsahu popela. Známe-li množství popela vláknin a ztráty žíháním u použitého plnidla, lze vypočítat množství plnidla v papíru. Podle obsahu plnidla se papíry rozdělují do čtyř skupin:

- a) Papíry neplněné (elektroizolační, filtrační, surovina vulkanfibr, pergamen, pauzovací papír a jiné),
- b) Papíry s malým obsahem plnidel – do 5% (novinový papír, některé druhy psacích papírů, fotokarton a jiné),
- c) Papíry se středním obsahem plnidel – do 15% (papíry pro ofsetový tisk, psací papír, litografický papír a jiné),
- d) Papíry s vysokým obsahem plnidel - nad 15% (papíry pro hlubotisk, na slovníky, speciální vzorový papír pro laminátové desky a jiné).

Výtěžnost (retenci) plnidel posuzujeme podle toho, jaká část z celkem naneseného množství se udrží na papírovém listě a jaké množství odejde během technologického procesu do odpadních vod. Jednou z hlavních možností, jak zlepšit využití plnidel, je co nejvyšší využití zpátečních vod od papírenského stroje a z výroby papíru vůbec. Při dobré organizaci výrobního procesu lze dosáhnout výtěžnosti 70-80%.

Použití minerálních plnidel má vliv na všechny vlastnosti vyráběných papírů, zejména na:

- 1) Formování papírového listu na papírenském stroji. Drobné a hrubší částice plnidla snižují povrchovou aktivitu, zmenšují počet vazbových spojení vodíkovými můstky mezi vlákny.
- 2) Tloušťku a hustotu. Všechna používaná plnidla mají vyšší hustotu než vláknité suroviny pro výrobu papíru, proto vždy zvyšují hustotu a při stejně plošné hmotnosti je docíleno menší tloušťky papíru.
- 3) Nasáklivost. Přídavkem plnidel se zvětšuje počet mikrokapilárních prostorů v listě papíru a mění se povrchová energie, čímž se nasáklivost zvyšuje.
- 4) Propustnost vzduchu. Zmenšením počtu vodíkových vazeb přídavkem plnidla se propustnost zvyšuje. Přidají-li se jemně dispergovaná plnidla ve větším množství (TiO_2 , $BaSO_4$), póry se zaplní a schopnost papíru propouštět vzduch se zmenší.
- 5) Deformaci a hladkosť. Plnidla nemají schopnost vratné deformace a jejich přídavek do papíroviny zvětšuje sklon papíru k nevratným deformacím. Je plastičtější a tvárnější, což je důležité pro hlubotiskové papíry. Hladkosť nehlazených papírů se přídavkem plnidel zpravidla nezvyšuje. Podstatně zvýšené hladkosť se dociluje kalandrováním.

- Velmi hladký papír je možno vyrobit přidáním vysoce dispergovaných plnidel, například blanc-fixu.
- 6) Potiskovatelnost. Plnidlo vyplňuje prostor mezi vlákny, čímž se papír stává kompaktnějším a rovnějším, což je důležité při jeho potiskování. V hlubotiskových papírech zabraňují plnidla vniknutí barvy do hloubky, barva vysychá vypařováním prchavých rozpouštědel z povrchu papíru.
 - 7) Rozměrovou stálost. Plnidla jsou méně hygroskopická než lignocelulózové materiály a proto jejich obsah v papíru zlepšuje při zvýšené vlhkosti rozměrovou stálost vyráběného papíru.
 - 8) Bělost. Všeobecně platí, že chemicky připravená plnidla jsou bělejší a mají lepší světlostálost než přírodní plnidla. Čím jsou částice plnidel jemnější, tím více částic, které odrážejí světelné paprsky, připadá na jednotku plochy a plocha se zdá být bělejší.
 - 9) Neprůsvitnost (opacita). Vliv plnidla na neprůsvitnost závisí na stupni jeho disperzity a na jeho indexu lomu. Čím je tento index větší a částečky plnidla jemnější, tím se dosahuje lepšího výsledku při výrobě neprůsvitných papírů. Přídavkem například titanové běloby je možno dosáhnout o 5 až 10 % větší neprůsvitnosti než přídavkem kaolínu.

- 10) Mechanické vlastnosti. Tržná délka a pevnost v prohybu se přídavkem plnidel zhoršují. U papírů s obsahem plnidel nad 5% se pevnost zmenšuje téměř lineárně se zvyšujícím se obsahem plnidel.
- 11) Odlonost papíru vůči stárnutí. Plnidla jsou chemicky stálejší než lignocelulózové materiály a mimo to zabraňují pronikání světelných paprsků přes papírový list k vláknům a tak prodlužují životnost papíru.
- 12) Klížení. Plnidla v papíru snižují proklížení. Proto se při výrobě papíru plně klíženého nedoporučuje vyšší obsah popela než 6-8%.
- 13) Dvojstrannost. Při zpracování papíroviny, obsahující plnidla, na papírenském stroji část plnidla při odvodňování odchází přes síto spolu s odtékající vodou. Vrchní strana papíru obsahuje více plnidla než spodní a papír má na obou stranách rozdílné vlastnosti – odstín, hladkost, pórositost, rozměrovou stálost a stupeň proklížení. Tento rozdíl ve vlastnostech se nazývá dvoustrannost.

Dávkování plnidel do vlákniny se uskutečňuje různými způsoby – buď do mlecích holandrů v suchém stavu či ve formě suspenze nebo přes dávkovací centrálu. Do vlákniny se přidávají vždy před dávkováním síranu hlinitého $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

8.1.3.1 Charakteristika plnidel pro papírenský průmysl

Plnidla se rozdělují podle:

- 1) Chemického složení - na křemičitany, sírany, uhličitany a ostatní.
- 2) Původu - na přírodní a uměle připravená.

Z křemičitanů se nejčastěji používají kaolín, mastek, infuzoriová hlinka. Ze síranů jsou nejznámější tzv. sulfátová plnidla, přírodní sádrové sírany, síran barnatý, blanc-fix, saténová běloba. Mezi uhličitany patří karbonátová plnidla, uhličitanová běloba, titanová běloba, vláknitá běloba (jemně dispergovaný hydratovaný křemičitan vápenatý fixovaný na vlákna v poměru cca 4:1), saze (pro karbonové papíry a papíry pro balení fotografických papírů a rentgenových filmů).

Kaolín, hydratovaný křemičitan hlinitý, vzniká větráním živců. Základní a žádoucí jeho složkou jsou destičkovité útvary kaolinitu. Nežádoucí složky pak představují trubičkovité útvary haloysitu. Kaolín dále obsahuje různé jiné příměsi, jako částečky křemene a slídy, jejichž vliv je ještě závadnější než obsah haloysitu. Průměrná velikost částeček kaolinu má být mezi 1,5 – 5 µm. Kaolini s hrubšími částicemi způsobují při použití jako plnida pro grafických papírů rychlé opotřebení tiskových forem a horsí kvalitu tisku.

Titanová běloba – Kaolín nelze požít jako plnidla u papírů, kde se kladou vysoké nároky na bělost nebo tam, kde má být zajištěna opacita papíru. Tehdy je nutno použít plnidla s vysokým indexem lomu. Takovým plnidlem je titanová běloba. Pro fotopapíry, kde se požaduje vysoký stupeň inertnosti z hlediska fotochemického procesu, se pro plnění používá *síran barnatý*. Při výrobě cigaretových papírů se tradičně používá uhličitan vápenatý.

Pro plnění papírů s vysokou bělostí se zavádějí syntetická bělidla na bázi *křemičitanu vápenatého* nebo *hlinitého*. Tyto produkty se připravují srážením vodního skla příslušnou rozpustnou solí. Křemičitan vápenatý získáme srážením pomocí chloridu vápenatého v papírovině. Plnidlo srážené v papírovině je velmi vydatné z hlediska působení na vazební systém. Pro dosažení potřebných účinků stačí aplikovat 0,5-1,5 % křemičitanu na sušinu papíroviny, což odpovídá asi desetičetině potřebné dávky kaolínu.

8.1.4 Klížení papíru

Klížení papíru je nejdéle používanějším způsobem zušlechťování papíru, jehož cílem je hydrofobizovat povrch jednotlivých vláken nebo papírového listu do té míry, aby byl odolný vůči vsakování vody či vodného roztoku barev. Podle stupně klížení dělíme papíry na plně klížené, poloklížené a neklížené.

Do skupiny *plně klížených papírů* patří například papíry dopisní, sešitové, psací a i část papírů tiskových – litografický, světlotiskový, offsetový.

Do skupiny *poloklížených papírů* zahrnujeme papíry hlubotiskové, papíry pro obaly sešitů, balicí papíry a papíry pro obchodní sáčky.

K *papírům neklíženým* patří papíry cigaretové, papíry pro elektrolytické kondenzátory, novinové papíry, surové papíry pro výrobu vulkanfíbru filtrační papíry a surovina na pergamen.

Pod pojmem *klížení* však kromě hydrofobizace povrchu vláken nebo papírového listu rozumíme i zušlechťování papíru ve hmotě, kterým se zvyšuje počet vazeb v listu papíru a tedy i pevnost papíru za sucha i za mokra a též se zlepšuje rozměrová stálost. Podle těchto hledisek rozdělujeme látky používané pro klížení na:

a) *Látky s účinkem hydrofobizačním* (přírodní pryskyřice, parafín, montánní vosk, silikonové oleje, talová pryskyřice, chromité komplexy kyseliny stearové).

b) *Látky mající schopnost vytvářet vazby* (živočišný klíč, kasein, škrob, latexy, vodní sklo, syntetické pryskyřice UF, MEF, polyamidové, epoxidové).

Podle způsobu nanášení klížící látky dělíme klížení na *klížení ve hmotě* a *klížení povrchové*. Povrchové klížení je takové, kdy se na již hotový list papíru nanáší roztoky nebo disperze klížících láték, a to buď přímo na papírenském stroji nebo dodatečně na zvláštním zařízení. Při klížení ve hmotě se klížící látka dávkuje zpravidla do vlákniny po skončení mletí. V praxi se klížení realizuje v mlecích holandrech anebo pomocí dávkovací centrály na přívodním vedení papíroviny k papírenskému stroji.

8.1.4.1 Klížení papíru látkami s účinkem hydrofobizačním

a) *Klížení papíru přírodní pryskyřicí*

Účelem pryskyřičného klížení je zmenšení nasáklivosti papíru, tj. částečná hydrofobizace povrchu jednotlivých vláken do té míry, aby se papír dal popisovat inkoustem. Základním materiálem pro toto klížení je přírodní pryskyřice – kalafuna. Přírodní pryskyřice se získává jako zbytek po destilaci balzamu z borovice sosny. Je to křehká látka s lasturovým lomem, průzračná, žlutě až oranžově zabarvená. Je zcela rozpustná v lihu, eteru, benzenu, acetonu. Neúplně se rozpouští v petroleteru. Je nerozpustná ve vodě. Bod měknutí leží mezi 68 - 70°C, teplota tavení mezi 120-125°C. Při působení alkálií na pryskyřici se tvoří zásadité soli pryskyřičných kyselin, které jsou nerozpustné ve vodě – tzv. pryskyřičná mýdla. Množství hydroxidu draselného KOH (v mg) potřebné k neutralizaci 1 g pryskyřice při zahřívání udává tzv. číslo zmydelnění. Množství KOH potřebného za studena se nazývá číslo kyselosti. Rozdíl mezi číslem zmydelnění a číslem kyselosti se nazývá číslo esterové. V papírenském průmyslu se obvykle pro přípravu pryskyřičných klížidel používá sody nebo hydroxid sodného NaOH a proto se stanovuje číslo zmydelnění hydroxidem sodným.

Pryskyřice vhodná pro klížení má mít tyto vlastnosti:

Vlastnost	KOH	NaOH
Číslo kyselosti	146 - 179	104 - 127
Číslo zmydelnění	106 - 196	118 - 139
Esterové číslo	5 - 23	3,6 - 16,3
Teoretické číslo zmydelnění	185,4	138,4
Obsah alkálií	0,3 - 0,5 %	
Obsah nezmýdelnitelných láttek	6,0 - 8,0 % max.	

Vhodnost pryskyřice pro klížení je dále určena její barvou. Podle barvy rozdělujeme pryskyřice na světlé, žluté, oranžové a tmavé. Tmavé druhy, přestože dobře klíží snižují bělost papíru. Používá se jich proto pouze při výrobě tmavších druhů papírů (např. balících).

Možnost klížení papíru přírodní pryskyřicí je založena na tom, že pryskyřice, respektive směs pryskyřičných kyselin, se neutralizuje hydroxidem sodným a získaný produkt je rozpustný ve vodě. Sumární vzorec pryskyřičných kyselin je $C_{20}H_{30}O_2$. Podle způsobu neutralizace a množství použité zásady se získávají různé druhy klížících roztoků nebo emulsí. Při neutralizaci všech pryskyřičných kyselin obsažených v pryskyřici se získá tzv. neutrální, nebo-li plně zmýdelněný klíh. Při použití menšího množství zásady se získají klíhy s obsahem volné pryskyřice, která je ve vodné fázi dispergována solemi pryskyřičných kyselin. Všechny druhy klíhů se do papíroviny dávkují v průběhu mletí.

ení po-
y nebo
áštním
ončení
entrály

ydrofo-
m. Zá-
skyřice
á látka
v lihu,
l. Bod
a prys-
vodě –
otřebné
í KOH
číslem
u prys-
je číslo

b) Klížení papíru tálovou pryskyřicí

Svým složením i původem se nejvíce blíží přírodní balsámové pryskyřici. Získává se jako vedlejší produkt při výrobě sulfátové buničiny.

Charakteristické hodnoty:

Číslo kyselosti (mg KOH)	cca 150
Číslo zmýdelnění	cca 170
Nezmýdelnitelný podíl	2 – 7 %
Bod měknutí	60-70°C
Obsah mastných kyselin	cca 3 %

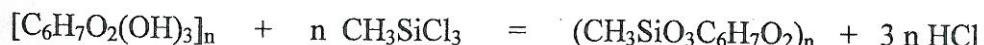
Z talové pryskyřice lze vyrábět všechny druhy pryskyřičných klížidel, jež se vyrábí z pryskyřice balsámové. Technologie přípravy klížidel je stejná.

c) Klížení papíru parafinovou disperzí

Parafin, směs vyšších parafinických uhlovodíků, získávaný při destilaci ropy, je značně hydrofobní, a je-li vhodně dispergován ve vodě, může se ho použít ke klížení papíroviny. Vodné suspenze parafinu bez ochranného koloidu a vhodného emulgátoru nejsou stabilní. Při přípravě parafinového klížidla se musí jako emulgátor přidávat taková látka, kterou lze v papírovině převést na látku hydrofobní (například stearan sodný). Stearan sodný po přídavku síranu hlinitého k zaklížené papírovině konverguje v nerozpustný a hydrofobní stearan hlinitý, který sám má klížící schopnost. Jako ochranného koloidu lze použít želatinu nebo kaseinu. Získá se stabilní suspenze, která je však poměrně viskozní a musí se před použitím zahřívat.

d) Klížení papírů silikony

Klížit lze buď emulsemi silikonů ve hmotě (asi 0,5% na hmotnost vláken) nebo ve speciální komoře, kdy je papír veden přes tuto komoru a na celulózu působí páry metylsilantrichloridu



Reakce probíhá rychle – 0,2 s. Blokováním hydroxylových skupin celulózy organokřemičitou sloučeninou se povrch vláken stává hydrofobním. Nevýhoda tohoto způsobu je v tom, že papír obsahuje NH₄Cl a značně koroduje kovové materiály.

e) Klížení papírů montánním voskem

Montánní vosk se získává z hnědého bituminozního uhlí extrakcí benzínem. Klíž se připravuje stejným způsobem jako parafinové klížidlo ve stejném emulgačním zařízení s oběhovým čerpadlem. Ke zmýdelnění se používá přídavku 1-5% NaOH na hmotnost montánního vosku. Montánní vosk má stejně jako parafin zhoršující vliv na mechanické vlastnosti papíru, zejména jeho pevnost. Klíž připravený z nerafinovaných druhů pronika většinou do papíru a proto se přidává pouze k podřadnějším druhům papírů.

f) Klížení papíru syntetickými klížidly

Pro papírenský průmysl je vyvinuta, např. firmou BASF, speciální kation-aktivní disperse syntetické pryskyřice na bázi směsných polymerů esterů kyseliny akrylové, která je vhodná jak pro klížení ve hmotě, tak i v klížících lisech. Je poměrně drahá a proto se jí používá v klížících lisech, kde dochází k hydrofobizaci povrchu těch látek, které tvoří pouze povrch papírového listu. Pro praktické použití se řídí na koncentraci 20-50 g/l a kombinuje se se škrobem o koncentraci 30g/l. Dokonalého klížícího efektu se dosahuje bez přídavku síranu hlinitého.

8.1.4.2 Klížení papíru klížidly bez hydrofobizačních účinků

a) Klížení živočišným klihem – želatinou

Klížení tímto klihem je nejdéle známým způsobem klížení papíru. Protažením papíru roztokem živočišného klihu nebo želatiny se vytvoří souvislá vrstvička pokrývající povrch a uzavírající kapiláry mezi jednotlivými vlákny. Přídavek živočišného klihu do papíroviny sám o sobě nevyvolává klížící efekt, avšak klíh působí jako ochranný nebo flokulační koloid a výrazně zlepšuje podmínky dobrého klížení.

Želatiny se nepoužívá pro klížení papíru ve hmotě, nýbrž pro povrchové klížení fotografických papírů nebo jako ochranného koloidu pro přípravu parafínových emulsí nebo emulsí montánního vosku.

b) Klížení škrobem

Chemickým složením se škrob blíží celulóze, má dokonce stejný sumární vzorec ($C_6H_{10}O_5)_n$. Na rozdíl od celulózy nejsou jeho makromolekuly rozvětvené a proto škrob více bobtná a snadněji se hydrofobizuje. Při přípravě škrobového mazu pro klížení papíru se používá bramborového škrobu, který má oproti ostatním druhům (rýžovému, kukuřičnému) výraznější účinky a je levnější. Zmazovatění škrobu se dociluje v emulgátorech s míchadlem, do nichž se napouští studená voda, vysypává škrob a poté se 10 minut vše intenzivně míchá za stálého ohřevu na teplotu 85-95°C. Koncentrace škrobu se pohybuje od 2 do 4%. Škrobový maz se dávkuje přímo do holandru v množství 1-5% podle druhu vyráběného papíru. Dávkuje-li se škrob spolu s pryskyřičným klížidlem, značně se zlepší proklížení papíru.

8.1.4.3 Zhodnocení procesu klížení

Klížením se poněkud snižují mechanické vlastnosti papíru. Pryskyřičné klížení je snižuje méně, klížidla na bázi parafínů, vosků apod. více. Parafínové klížení ale zlepšuje *hladitelnost* papíru. Hydrofobitu zvyšuje pryskyřičné klížení pouze do dávky 3-6%, vyšší dávky již další odolnost proti vodě papíru neudělají. Parafínové, asfaltové a podobné klížení zvyšuje vodoodpudivost papíru úměrně s dávkou klížidla, a to až do množství 30% (vodězdržující lepenky). Papír impregnovaný vysokým podílem pryskyřičného klížidla vzdoruje vodě řádově desítky minut. Papír impregnovaný dostatečným množstvím voskové emulze (parafínové či asfaltové klížidlo) propouští pouze vodní páru, pro kapalnou vodu je nepropustný. Klížení zvyšuje odolnost papíru proti působení vody a vodních roztoků.

Prakticky však neovlivní chování se papíru proti nepolárním kapalinám, například proti tiskové barvě. Klížení proto neovlivní tiskové vlastnosti papíru, ani povrchovou pevnost papíru. Do určité míry může klížení ovlivnit chování se papíru při tisku, zejména však může závadu v technologii, která vyvolala změnu (pokles), klížení současně vyvolat i jinou závadu papíru, která se při tiskovém procesu může projevit nepříznivě.

Proces klížení ovlivňuje do určité míry i ekonomii papírenského průmyslu. Snížení spotřeby klížidel lze dosáhnout hlavně zvýšením vydatnosti klížidla. Tomu napomáhá přechod na používání klížidel ze zušlechtěných pryskyřic. Důležité je správné provádění klížení počínaje vyloučením klížidla v papírovině a konče zpracováním papíru na sušící části papírenského stroje. Při kontinuálním způsobu práce se klížidlo dávkuje jako první a bezprostředně za ním síran hlinitý. Druhý způsob je tzv. obrácené klížení. Nejprve se dávkuje síran hlinitý na pH=4,5 tak, aby po dávkování klížidla bylo pH pod hodnotu 5. Tento způsob je výhodný při práci s tvrdou vodou, kdy při obvyklém klížení by došlo ke vzniku vápenatých solí pryskyřičných kyselin, které nejsou žádoucí, nebo při práci s příliš měkkou vodou, kdy by se klížidlo předčasně hydrolyzovalo.

Klížení, jakož i používání dalších chemických prostředků, je výrazně ovlivňováno zokruhováním vody. Vrací-li se vysoký podíl vody na papírenský stroj, roste koncentrace rozpustných látek v okruhové vodě. Do spotřeby 20-30 l/kg papíru je akumulace rozpustných látek malá (3-5 %). Uzavřením okruhu koncentrace rozpustných látek v okruhové vodě roste, například při spotřebě 10 l/kg papíru činí cca 9%, při spotřebě 5 l/kg činí cca 18 %. Rovněž dochází ke zvyšování kyselosti okruhové vody. V jejím důsledku se zvyšují korozivní účinky na strojní zařízení.

Další operace, která ovlivňuje výsledky klížení, je režim vyhřívání papíru na sušící partii papírenského stroje. Dojde-li k zahřátí papíroviny, obsahující volně pohyblivou vodu v mezivlákenném prostoru na bod měknutí pryskyřice v pryskyřičných částicích, slepují se tyto částice při náhodném setkání. Tím klesá počet častic a zároveň roste jejich velikost. Klížidlo pak vykazuje nižší výtěžnost. Předsoušení papíru na sušinu 60% má probíhat při teplotách 60-70°C, podle typu klížidla.

8.1.5 Barvení papíru

Barvením vlákniny se dodává papíru požadovaná barva. Kromě barvení se používá též tónování pomocí nepatrného množství modré, fialové či červené barvy, které potlačují nežádoucí nažloutlý odstín papíru a dodávají mu svěží nádech. Papír má takovou barvu, jaká odpovídá vlnovým délkám světla, které z dopadajícího světla jeho povrch odráží.

V současnosti se rozlišují tyto postupy barvení papíru

- 1)Barvení ve hmotě (papírovině)
- 2)Barvení povrchové
- 3)Barvení ponorným způsobem

1)Barvení papíru ve hmotě je nejrozšířenějším způsobem barvení v ČR. Při tomto způsobu barvení je barvivo zanášeno do suspenze papíroviny zpravidla ve formě vodného roztoku diskontinuálně do holandru nebo do rozvláčňovače, respektive kontinuálně do proudu papíroviny před formováním papírového listu. Intenzita zbarvení závisí na poměru

dávek barviva a vláknin. Barviva se obvykle lépe váží na vlákna než kaolín. Proto u barevných plněných papírů dochází ke zřetelné dvojstrannosti. Na sítové straně, která je chudší na plnídla, je papír více vybarven. Při intenzivním odsávání papíru, zejména na sacím válci, dochází při výrobě barevného papíru nad otvory sacího válce ke značným změnám jeho skladby, vedoucím ke zřetelné ostře ohrazené změně zabarvení. Dávka barviva závisí na jeho vydatnosti. Tato se liší podle druhů, případně typů barviv. Obecně platí, že pro sytá vybarvení je nutno barviva zanášet v množstvích odpovídajících procentum množství vlákniny, pro slabá vybarvení se jedná o desetiny procent a pro tónování o množství řádově menší. S barvením papírů vznikají typické vážné provozní problémy, například zbarvené okruhové vody, zbarvené plstěnce, zejména na prvním lisu.

Průběh procesu barvení se dá teoreticky rozložit do tří fází:

- difuze barviva z roztoku k vláknu
- adsorpce barviva vláknem
- difuze barviva od povrchu dovnitř vláknna.

V první fázi barvení se částice barviva v důsledku affinity hromadí na povrchu vláken, dále probíhá adsorpce. Její průběh se zpomaluje elektrickou odpudivostí, protože celulózová vlákna získávají v barevné lázni záporný náboj a dispergované barevné částice jsou rovněž záporně nabité. Nad elektrickou odpudivostí však brzy převládnou síly, které podporují adsorpci barviva v přítomnosti fixačních činidel. Z povrchu vláken difundují částečky barviva dovnitř vláken pomaleji, proto se barvivo hromadí převážně na povrchu, dokud nenastane adsorpční rovnováha, tj. určitý poměr mezi množstvím barviva na vlánech a barvivem, které zůstalo v lázni. Rovnováha se naruší, když určitá část barviva difunduje z povrchu dovnitř vláken. Po narušení rovnováhy může přejít příslušný podíl barviva z lázně opět na vlákna.

2) Povrchové barvení. Roztoky barviv anebo jejich disperse je možné nanést na povrch papíru pomocí jednoho anebo vícerých pryzových válců, v klížicím lisu, potiskováním pomocí plstěných či gumových válců, které mohou být hladké nebo vzorované, natíráním na natíracích strojích a tiskem. Při povrchovém barvení je zpravidla zbarvena pouze povrchová vrstva vláken, spodní vrstvy si zachovávají původní zbarvení suroviny. Kolísání zbarvení při povrchovém barvení může způsobit změna složení barevné lázně anebo vlhkost papíru, který prochází klížicím lisem. Papír se zvýšeným obsahem vlhkosti totiž přijímá více barviva a je proto intenzivněji vybarven. Barvení papíru v klížicím lisu umožňuje snížení spotřeby barviva. Povrchové barvení se obvykle spojuje s aplikací dalšího prostředku, například škrobové disperze.

3) Barvení ponorným způsobem. Povrchové barvení lze provádět i na hotovém papíru mimo papírenský stroj. U nás se provádí povrchové barvení papíru mimo stroj při výrobě barevných krepovaných papírů, kdy kotouče papíru se odvíjejí, protahují barevnou lázni s obsahem škrobové disperze a po průchodu krepovacím škrabákom se dosouší na sušící partii krepovacího zařízení. Též se tato technologie používá pro barvení hedvábných papírů. Koncentrace barviva v lázni bývá 2-6%, teplota lázně 60-70°C. Ponorným způsobem se získávají sytá vybarvení, jakých nelze docílit vybarvením ve hmotě. Musí se však důsledně dbát, aby nebyla překročena mez rozpustnosti a nedošlo k nestejnoměrnému vybarvení.

8.1.5.1 Barviva v papírenském průmyslu

Barviva používaná v papírenském průmyslu se rozdělují zejména podle dvou hledisek, a to podle seskupení atomů a podle chování se barviv k vláknitým materiálům.

Podle seskupení atomů, které způsobují barevnost organických sloučenin (chromoforů), se barviva dělí na:

- | | |
|---------------------------|-------------------------|
| 1.Nitrozobarviva | 8.Oxazinová barviva |
| 2.Nitrobarviva | 9.Thiazinová barviva |
| 3.Azobarviva | 10.Indigoidní barviva |
| 4.Triarylmetanová barviva | 11.Antrachinová barviva |
| 5.Xantenová barviva | 12.Antrachinová barviva |
| 6.Akridinová barviva | 13.Ftalocyaniny |
| 7.Azinová barviva | |

Z hlediska barvířského se rozlišují:

- | | | |
|-------------------------------|---|----------------------|
| 1)Barviva rozpustná ve vodě | - | a)Přímá |
| | | b)Přímá světlostálá |
| | | c)Kyselá |
| | | d)Zásaditá |
| | | e)Sirná |
| 2)Barviva ve vodě nerozpustná | - | a)Kypová |
| | | b)Vyvíjená na vlákně |
| | | c)Pigmenty |

Přímá barviva

Tato barviva mají schopnost vybarvovat bez jakýchkoliv přísad celulózová vlákna libovolného původu, bělená i nebělená. Nedoporučuje se jimi barvit vlákniny obsahující dřevovinu, protože barvivo v důsledku prostoupení celulózových vláken inkrustačními látkami nemůže snadno pronikat dovnitř vláken a stejnoučně je probarvit. Hodí se k barvení klížené i neklížené papíroviny.

Přímá světlostálá barviva

Oproti přímým barvivům se vyznačují zvýšenou světlostálostí. Velmi dobré stálosti na světle lze však dosáhnout pouze při používání bělené buničiny. Nebělená buničina vlivem přítomnosti necelulózových podílů není na světle stálá.

Kyselá barviva

Pro barvení papírů se jich používá v případech, kdy je afinita k celulózovým vlákňům na závadu, tj. pro vybarvení různorodé vlákniny, kdy se má dosáhnout klidného vybarvení. V papírovině se však musí kyselé barvivo určitým způsobem fixovat. To se provádí vysrážením na tzv.lak-nerozpustnou sraženinu, jež se v papírovině zachycuje tím lépe, čím více je látka umleta.

Zásaditá barviva

Barviva této skupiny se vyznačují velkou brilancí odstínu a vydatností. Jsou však velmi málo stálá na světle. Mají velmi dobrou afinitu k vlákninám, které obsahují inkrustační látky. Při barvení bělené vlákniny se musí fixovat klížením anebo přidáním roztoku síranu hlinitého. Zásaditá barviva se mohou používat v kombinaci s barvivy kyselými. Každé barvivo se však musí rozpustit samostatně a také jejich roztoky je třeba do holandru přivádět odděleně, aby nedošlo k předčasnemu vysrážení.

Sirná barviva

Vybarvení sirnými barvivy jsou velmi stálá na světle, ve vodě v páře a v alkáliích. Umožňují dosažení klidných ne příliš jasných odstínů. Afinitu k vlákninám mají stejnou jako přímá barviva. Jsou nerozpustná ve vodě a do roztoků se převádějí pomocí sulfidu sodného a vody. Při barvení, po dosažení požadovaného odstínu, je zapotřebí odstranit sulfid sodný vypráním nebo neutralizací hydrosíranem sodným. Teprve po odstranění přebytku Na_2S se látka kliží.

Kypová barviva

Tato barviva se hodí hlavně pro vybarvování světlých odstínů při použití bělené buničiny. Používají se barviva typu submikron, protože vybarvení papíroviny je závislé na velikosti částic pigmentu.

Pigmenty

Pigmenty se používají jako velmi jemně dispergované organické nebo anorganické stabilní vodné disperze. Jsou velmi stálé na světle i v chemikáliích a jsou odolné vůči zvýšeným teplotám. Těchto barviv se používá pro barvení speciálních papírů vyráběných ze zvláště zušlechtěné buničiny (vzorované papíry pro umakartové desky).

Barviva vyvíjená na vlákně

Při aplikaci těchto barviv se postupuje tak, že holandr se nejdříve zanáší vlákninami, vymílá se na požadovaný stupeň a přidává se roztok pasivního komponentu (barviva), který obsahuje buď OH^- nebo aminoskupiny. Poté se přidává stabilizovaný roztok diazomiové soli, klič a síran hlinitý, pH se upraví na 4,5-5,0. Barvotvorná reakce probíhá přímo na vláknech buničiny. Vybarvení jsou vysoce stálá.