

Zpracování celulózy pro průmyslové aplikace

Bc. Alena Šustková

Bakalářská práce
2018



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Alena Šustková**
Osobní číslo: **T16282**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Zpracování celulózy pro průmyslové aplikace**

Zásady pro vypracování:

Cílem bakalářské práce bude podat ucelenou rešerši o zdrojích, vlastnostech a zpracovatelských postupech celulózy pro aplikace v průmyslu. Práce bude zaměřena zejména na zpracování celulózy a její možné další využití.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

WOODINGS, Calvin. Regenerated cellulose fibres. Boca Raton, FL: CRC Press, 2001.

ISBN 1855734591.

Odborné databáze Web Of Science, Scopus, Science Direct a Knovel.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Ondřej Krejčí, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

2. ledna 2018

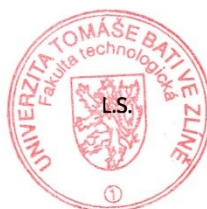
Termín odevzdání bakalářské práce:

18. května 2018

Ve Zlíně dne 1. března 2018



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 17.5.2018

.....
Šustková

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce dává ucelený přehled týkající se celulózy. V první kapitole najdeme její chemické a fyzikální vlastnosti, zdroje, ze kterých se získává a ve třetí kapitole jsou uvedeny i deriváty, které jsou z ní vyráběny. Ty se vyrábí zejména esterifikací nebo éterifikací. S estery celulózy se setkáváme častěji, jelikož jsou levnější než étery celulózy. Druhá kapitola je věnována výrobě papíru, kterého je v České republice vyrobeno přes milion tun ročně. Tato výroba je rozdělena na tři nejdůležitější části, a to výrobu vlákniny, papíroviny, a nakonec výroba samotného papíru. Poslední kapitola se zabývá výrobou viskózní buničiny ve firmě Lenzing Biocel Paskov. Tato výroba se dá rozdělit do deseti základních kroků, které se označují jako provozní soubory.

Klíčová slova: celulóza, deriváty celulózy, celuloid, celon, papír, buničina

ABSTRACT

This bachelor thesis provides a comprehensive overview of cellulose. In the first chapter we identify its chemical and physical properties, the sources from which it is obtained. The second chapter is devoted to the production of paper, which in the Czech Republic is produced over million of tonnes per year. This production is divided into three most important parts, namely the production of pulp, paper pulp, and finally the production of paper itself. The third chapter lists derivatives that are made from cellulose. Cellulose esters are more common because of their lower price than cellulose ethers. The last chapter focuses on the production of viscose pulp in Lenzing Biocel Paskov. This production can be divided into ten basic steps, which are referred to as operating compartments.

Keywords: cellulose, cellulose derivatives, celluloid, celon, paper, pulp

Ráda bych poděkovala Ing. Ondřeji Krejčímu Ph.D. za cenné rady a odborné vedení při sepisování této bakalářské práce. Zároveň bych taky chtěla poděkovat své rodině a blízkým přátelům za podporu.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
1 CELULÓZA	11
1.1 VLASTNOSTI.....	11
1.1.1 Struktura.....	12
1.1.2 Chemické vlastnosti a reaktivita	13
1.1.3 Fyzikální vlastnosti	14
1.2 SUROVINY VYUŽÍVAJÍCÍ SE K ZÍSKÁNÍ CELULÓZY	16
1.2.1 Bavlníkové vlákna.....	16
1.2.2 Lýkové vlákna.....	17
1.2.3 Dřevinné suroviny.....	19
1.3 ZÍSKÁVÁNÍ CHEMICKÉ CELULÓZY Z DŘEVINNÝCH SUROVIN.....	20
1.3.1 Sulfátový způsob.....	21
1.3.2 Sulfitový způsob.....	22
2 PAPÍR	23
2.1 VÝROBA VLÁKNINY	24
2.1.1 Chemický způsob	25
2.1.2 Mechanický způsob získávání vlákniny.....	25
2.1.3 Kombinovaný způsob.....	26
2.1.4 Recyklovaná celulóza.....	26
2.2 VÝROBA PAPIROVINY	27
2.3 VÝROBA PAPIRU	27
3 DERIVÁTY CELULÓZY	29
3.1 ESTERY CELULÓZY	29
3.1.1 Nitrát celulózy (CN) – celuloid.....	29
3.1.2 Acetát celulózy (CA) – celon.....	31
3.1.3 Propionát celulózy (CP)	33
3.2 ÉTERY CELULÓZY.....	33
3.2.1 Etylcelulóza.....	34
3.2.2 Metylcelulóza.....	34
3.2.3 Karboxymetylcelulóza (CMC).....	35
4 LENZING BIOCEL PASKOV	36
4.1 DOPRAVA ŠTĚPKŮ DO VARNY	37
4.2 VARNA	38
4.3 PRANÍ A TRÍDĚNÍ	38
4.4 KYSÍKOVÉ BĚLENÍ A PRANÍ.....	39
4.5 BĚLÍRNA.....	39
4.6 DOTŘÍDĚNÍ	41
4.7 SUŠÍCÍ STROJ	41
ZÁVĚR	43

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	44
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	48
SEZNAM OBRÁZKŮ	49
SEZNAM TABULEK.....	50

ÚVOD

V dnešní době je celulóza velmi zajímavým materiálem, který je produkován z obnovitelných zdrojů, jehož ročně vzniká několik miliard tun. Jelikož se jedná o biopolymer, tak je jeho využitelnost v průmyslu poměrně široká. S jistotou můžeme říci, že s výrobky z celulózy se každý dostal nejménou ve svém životě do styku. Mezi nejběžnější výrobky, které každý člověk zná, a běžně každodenně užívá, patří obyčejný papír, krabice, fólie, tkaniny atd.

Celková produkce celulózy v Evropě, která je vyráběná ze dřeva, se odhaduje pro rok 2020 až kolem 75 milionů tun ročně. Momentálně je již přes 40 let produkce celulózy nižší než její spotřeba, a tak se dřevo do Evropy dováží. Do roku 2000 narostl objem dováženého dřeva do Evropy přes 6 milionů tun ročně. Pro výrobu 1 tuny papíru je potřeba 2-3 tun dřeva. [1]

Za objasnění stavby vláken celulózy se zasloužilo několik vědců, příkladem jsou Mark, Meyer, Sponsler, Katz a další. To pomohlo k pochopení vlastností celulózy, a tedy i k vývoji jejího dalšího zpracování.

Cílem této bakalářské práce je shrnutí nejzákladnějších informací o celulóze, jejích vlastnostech, úpravě, modifikacích a zpracování. Práce je primárně rozdělena do čtyř kapitol. V první části jsou popsány vlastnosti celulózy, jak fyzikální, tak i chemické, a také popsána struktura tohoto biopolymeru. Dále je v části této kapitoly zmíněno, z jakých surovin se celulóza získává, jak lze chemickou celulózu získat z dřevinných surovin.

Druhá kapitola se zabývá výrobou papíru, která se skládá ze tří základních částí, a to výroba vlákniny, ze které se po mletí a přidání plniv, klíždidel a barviv stává papírovina. V poslední části je zmíněno, jak se z papíroviny stává konečný produkt, a to papír.

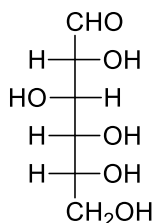
Ve třetí kapitole najdeme informace, jaké deriváty celulózy existují a že se dají rozdělit na estery a étery. V této kapitole taky najdeme průmyslové využitím výrobků z celulózy.

Poslední kapitola je zaměřená na firmu Lenzing Biocel Paskov a.s., která patří mezi největší celulózky ve střední Evropě.

1 CELULÓZA

Celulóza je na zemském povrchu nejrozšířenějším biopolymerem, kdy ročně jej vzniká až 1,5 miliard tun. Nejčastěji se vyskytuje v rostlinách, nejsou však výjimkou ani některé druhy živočichů, respektive u pláštěnců tělo dospělého jedince obklopuje plášť rosolovité konzistence tvořený tunicinem – polysacharidem podobným celulóze. V rostlinách se celulóza nachází zejména v primárních buněčných stěnách, jichž je hlavní stavební látka. V kombinaci s ligninem a hemicelulózami, rostlinnými gumami, pektiny (zpevňující celulózová vlákna), ji můžeme nalézt v sekundárních buněčných stěnách. Díky této lokalizaci má celulóza zejména ve dřevě podpůrnou funkci. [2, 3, 4]

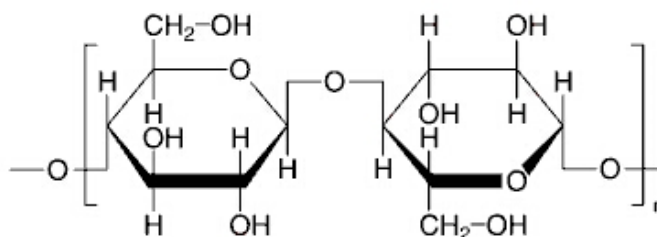
Monomerem celulózy je D-glukóza (Obr. 1), kterou potřebuje jako zdroj energie i lidské tělo. Člověk však nemá dostatek enzymů na zpracování celulózy, aby z ní glukózu získal. Tuto schopnost díky dostatku speciálních enzymů mají pouze býložravci, jako jsou krávy, koně, ovce, kozy a další. [4, 5, 6]



Obr. 1. D-glukóza ve Fisherově projekci

1.1 Vlastnosti

V čisté formě nelze celulózu (Obr. 2) rozpustit v žádném běžném rozpouštědle, nelze ji tavit, nepatří mezi termoplastické polymery. Při vyšších teplotách dochází k její degradaci. Pokud bychom na celulózu nahlíželi z nadmolekulární struktury, je nejvýhodnější ji považovat za krystalickou látku, tudíž se vyznačuje polymorfií, kdy se vyskytuje ve čtyřech krystalových modifikacích. Přehled můžeme vidět v Tab. 1. [4, 7, 8]



Obr. 2. Strukturální vzorec celulózy [9]

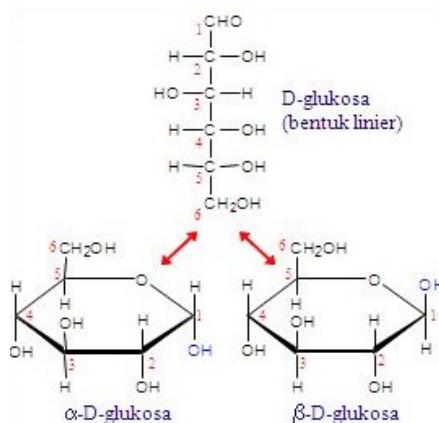
Pomocí biosyntézy vzniká v přírodě celulóza I. Pokud bychom na ni působili silnými alkáliemi, získali bychom celulózu II. Působením buď amoniaku, monoethylaminu, nebo monomethylaminu na celulózu I nebo celulózu II získáme nabobtnáním celulózu III. Poslední celulóza IV vzniká za působení tepla v prostředí glycerolu na celulózu III. Známa je ještě celulóza X vznikající působením 39% až 42% chlorovodíkové kyseliny na celulózu. [7, 10]

Tab. 1. Krystalové modifikace celulózy – parametry krystalové mřížky [7]

Název	Krystalická soustava	a [nm]	b [nm]	c [nm]
Celulóza I	jednoklonná	0,82	1,03	0,79
Celulóza II	jednoklonná	0,80	1,03	0,91
Celulóza III	jednoklonná	0,78	1,03	1,00
Celulóza IV	jednoklonná	0,81	1,03	0,79

1.1.1 Struktura

Tuto vysokomolekulární látku lze také vyjádřit pomocí sumárního vzorce $(C_6H_{10}O_5)_n$. Celulóza je lineární polysacharid tvořený monomerními jednotkami β -D-glukopyranózy (Obr.3) (Haworthovou projekcí zapsaná D-glukóza) spojené pomocí β -1,4 glykosidických vazeb. Existující anomer α -D-glukopyranóza (Obr.3) se liší pouze orientací hemiacetalo- vého hydroxyly. Její strukturu vytváří opakující se celobiózové jednotky. Celobióza se řadí mezi disacharidy, které se skládají ze dvou jednotek β -D-glukopyranózy (Obr. 3). Pokud bychom postupně prodlužovali řetězec, získali bychom oligosacharidy (celotrióza, celotetróza, celopentóza atd.) a následně polysacharidy. [7, 8, 11, 12]



Obr. 3. Vznik α -D-glukopyranózy a β -D-glukopyranózy z D-glukózy [13]

V celulóze jednotlivé makromolekuly vytvářející vlákno jsou z části pravidelné a z části volně uspořádané a vytváří tedy mikrofibrily. Mikrofibrily se nadále spojují do fibril, které tvoří buněčnou stěnu rostlin a dřevin. Pomocí elektronového mikroskopu bylo zjištěno, že mikrofibrily neboli elementární fibrily dosahují průměru 3,4 až 4,0 nm. Fibrily mají tloušťku pohybující se v několika desítkách μm , což je spodní hranice viditelnosti pod mikroskopem. Každá mikrofibrila se skládá ze svazku 42 makromolekul a fibrila zhruba z 1200 makromolekul (průřez fibrilou 20,0 nm x 20,0 nm). Mikrofibrily vytváří v uspořádaných oblastech krystalovou mřížku, která poskytuje charakteristický rentgenogram. Tuto část nazýváme krystalický podíl. Okrajové části mikrofibril a prostory mezi krystality tvoří amorfní část celulózy. [5, 10, 12]

U polysacharidů má makromolekulární řetězec $n-2$ glukózových zbytků, kdy „ n “ je polymerační stupeň udávající kolik jednotek monosacharidů je v makromolekule polysacharidu navzájem spojeno. Každý glukózový zbytek obsahuje 3 volné hydroxylové skupiny. Zároveň tyto řetězce obsahují $(n-2)/2$ celobiózových zbytků. Pokud bychom se bavili o přírodní celulóze, její stupeň polymerace by dosahoval až k 14 000. [7, 8, 12]

Nerozvětvená makromolekula skládající se zhruba z 500 jednotek β -D-glukopyranózy (jeden z enantiomerů a anomerů glukózy) obsahuje na jednom konci neredukující skupinu a na druhém konci redukující skupinu. [12].

1.1.2 Chemické vlastnosti a reaktivita

Na původu celulózy a její izolaci z přírodních zdrojů závisí molekulová hmotnost. Celulóza, která byla získána libovolným způsobem, je směsí celulózových vláken o různém polymeračním stupni, tedy i relativní molekulové hmotnosti. Ta se sice liší, ale pohybuje se zhruba kolem 10^6 g/cm^3 . Příkladem můžeme uvést molekulovou hmotnost celulózy získanou z bavlníku – 1,78 až $2,43 \cdot 10^6 \text{ g/cm}^3$, sulfítové buničiny $0,6 \cdot 10^6 \text{ g/cm}^3$, ale také viskózních vláken s molekulovou hmotností kolem $0,23 \cdot 10^6 \text{ g/cm}^3$. Rozdíl je také pro měrnou molekulovou hmotnost pro amorfní a krystalický podíl celulózy. Pro celulózu I byly vypočítány z rentgenografických údajů měrné molekulové hmotnosti pro amorfní část ($1,471 \text{ g/cm}^3$ až $1,489 \text{ g/cm}^3$) i pro krystalickou část ($1,590 \text{ g/cm}^3$ až $1,630 \text{ g/cm}^3$). [3, 7]

I když polysacharidový řetězec celulózy obsahuje 3 volné hydroxylové skupiny, jejich reaktivita díky jejich poloze není stejná. Jako nejreaktivnější se jeví hydroxylová skupina

v poloze 6, o něco méně reaktivní v poloze 2. Nejméně reaktivnější je hydroxylová skupina v poloze 3. [8]

Čistá celulóza se řadí mezi amorfnní látky mající vláknitou strukturu. Látka bez chuti a bez zápachu se nerozpouští ani ve vodě ani v klasických organických rozpouštědlech, avšak v koncentrovaných minerálních kyselinách ano. Je to zapříčiněno silnými intermolekulovými vodíkovými vazbami, které podmiňují nadmolekulovou strukturu celulózy. Hydrolýzou celulózy můžeme získat od celobiózy až celopentózu. [5, 7, 8]

Celulóza je rozpustná jen v omezeném množství rozpouštědel, a pokud bychom ji chtěli rozpustit, museli bychom použít např. směs kov/rozpouštědlo, jako např. hydroxid tetraamminměďnatý, etylendiamminměďnatý nebo hydroxid etylendiamminkademnatý. Se směsí se vytvoří komplex mezi hydroxylovou skupinou celulózy, rozpouštědlem a kationtem kovu. Lze také použít soli lithia, avšak v přítomnosti malého množství vody se používá i rozpouštědlo *N*-metylmorfolin-*N*-oxid. Další možností rozpouštědel, pokud bychom dělili podle chemického charakteru, jsou anorganické kyseliny, roztoky jejich solí nebo také organické amoniové zásady. [3, 14]

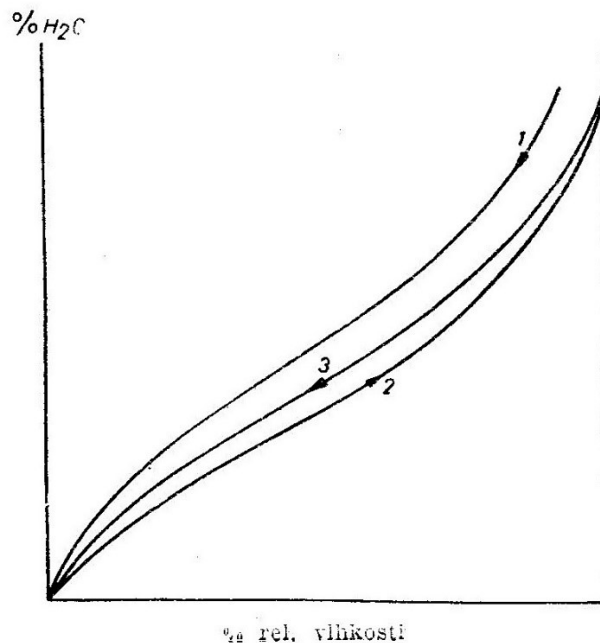
Rozpustnost závisí zejména na polymeračním stupni. Při nízkém polymeračním stupni je celulóza rozpustná v koncentrovaném roztoku chloridu zinečnatého (lze použít i cíničitý, hlinitý nebo titaničitý) za zvýšené teploty. Pokud má však celulóza vysoký polymerační stupeň, v uvedených rozpouštědlech se nerozpouští, ale jen nabobtnává. Kdybychom seřadili kationty, pro které se snižuje bobtnání, byly by v pořadí **Li > Na > K > Rb > Cs > Mg > Ca > Sr > Ba**. Pro anionty by bylo pořadí **CNS > I > Br > Cl > F**. [7]

1.1.3 Fyzikální vlastnosti

Při stanovení hustoty za použití inertních plynů se zjistilo, že čištěná bavlna má hustotu 1546 kg/m³, viskózní vlákna 1520 kg/m³ a sulfitová bělená buničina 1537 kg/m³. Jelikož celulóza je pórovitý materiál a pohlcuje vodu, tak se při stanovování hustoty pomocí vody získávaly vyšší hodnoty. Proto se pro přesnější hodnoty využívá stanovování hustoty v inertních plynech např. hélium nebo v nepolárních kapalinách jako je toluen. [3, 8, 12]

Co se týká pohlcování vlhkosti, jak přírodní, tak i regenerovanou celulózu, je tato vlhkost v rovnováze s vlhkostí okolního prostředí. Nesmíme opomenout, že vlhkost okolního prostředí je úzce spjatá s teplotou okolí. Pokud bychom měli stejné podmínky vlhkosti okolí

a teploty a chtěli bychom sestavit sorpční a desorpční izotermy, dostali bychom vyšší hodnoty pro proces desorpce než při procesu adsorpce. Tyto sorpční a desorpční izotermy jsou sestaveny pro každou teplotu zvlášť a závisí také na původu celulózy a způsobu její přípravy. Příklad sorpční a desorpční izotermy můžeme vidět na Obr. 4. [5, 7]



Obr. 4. Graf sorpce vody celulózou [12]

Křivka 1 – původní vlhké vlákno. Křivka 2 – adsorpce. Křivka 3 – desorpce po prvním sušení.

Celulóza se řadí mezi anizotropní optické látky vyznačující se různými optickými vlastnostmi v různých směrech. Tato vlastnost se projevuje hlavně dvojlomem celulózových vláken, pokud jsou orientované. Tímto způsobem se do jisté míry může použít i obyčejné světlo ke zkoumání krystalické struktury celulózy. Roztoky celulózy jsou schopné zároveň stáčet rovinu polarizovaného světla. Při odbourávání molekul na menší molekuly tato schopnost stáčení roviny stoupá. [5, 8, 12]

Hlavní nevýhodou celulózových vláken je jejich hydrofilní charakter, který způsobuje zejména to, že jsou vlákna mísitelná pouze částečně, a to s málo polárními nebo nepolárními polymery. Zároveň je ale známo, že celulózová vlákna, která jsou používána jako plnidla, mohou zvyšovat mechanické vlastnosti kompozitu stejně tak dobře, jako plnidla syntetická. [15, 16]

1.2 Suroviny využívající se k získání celulózy

V praxi se setkáváme s různými druhy celulózy. Ty se liší složením a s tím spojenými vlastnostmi. Tyto odchylky mají svůj původ nejen v surovině, ze které se celulóza připravila, ale také ve výrobním postupu, který byl použit na její přípravu. [12, 14, 17]

Nejčastěji je celulóza získávána zpracováváním dřeva či surové bavlny. Obsahují ji také i jiné rostliny (Tab. 2). Jak už bylo zmíněno v kapitole 1.1.2, způsob izolace a původ celulózy ovlivňuje molekulová hmotnost. Nejčistější celulózu lze získat z bavlníkových vláken, v nichž je celulóza obsažena z 95 % celkové hmotnosti. Podle druhu dřeva je celulóza zastoupena v podílu od 40 do 45 %. Každý strom denně vyprodukuje zhruba 10 gramů celulózy. [3, 14]

Tab. 2. Zastoupení celulózy v různých rostlinných materiálech [3]

Rostlinný materiál	Zastoupení celulózy [%]
Bavlník	95-99
Ramie (Boehmeria nivea)	80-90
Bambus	40-50
Dřevo	40-50
Kůra	20-30
Mechy	25-30
Bakterie	20-30

Obecně však můžeme **výchozí suroviny** na výrobu celulózy rozdělit do tří skupin:

- a) Vlákna semen některých rostlin (bavlník)
- b) Lýkové vlákna rostlin (konopí, len)
- c) Dřevinné suroviny (dřevo samo o sobě nebo zdřevnatělé části jednoletých rostlin)

1.2.1 Bavlníkové vlákna

Pro přečištění surové bavlny je využíváno tlakového vaření se zředěnými alkáliemi. Mírné bělení je zapříčiněno přidávkem chlornanů a okyselení celé směsi je zajištěno zředěnými minerálními kyselinami. Tímto způsobem je možné odstranit necelulóзовé složky a docílit produktů obsahující až 99,8 % celulózy v sušině. V původním stavu (pokud bychom

zastoupení přepočítali na absolutní sušinu), by vlákna bavlny měly zhruba takové složení, jaké je uvedeno v Tab. 3. [12, 17]

Tab. 3. Složení surového vlákna bavlny [12]

Látky	Zastoupení [%]
α -celulóza	95-98
Tuky a vosky	0,3-1,0
Proteiny	asi 1,6
Pentózy, pektin	asi 1,0
Popel	0,1-0,2

Protože má bavlna dlouhá vlákna, je nejvíce využívána v textilním průmyslu a jen zřídka k chemickému zpracování. Pro chemické zpracování se používají zejména tzv. „**bavlněné lintry**“ – krátká vlákna zůstávající na semenech po odzrnění. Vlákna se od semen mechanicky oddělují a následně se podrobují čištění podobnému, jako když se připravuje chemicky čistá celulóza. [12, 14, 17]

1.2.2 Lýkové vlákna

Využívá se zejména len přadný a konopí, které lze pěstovat i v České republice, ale dříve se okrajově využívaly i kopřivy či orobinec. Poté co jsou rostliny posekány, je potřeba je rosit nebo máčet. Princip zpracování spočívá v rozmnožení bakterií ve vodě umožňující hnilobný proces, který rozrušuje stonky rostlin. Dříve máčení probíhalo v potoce, dnes zajímavým způsobem je ponechání rostlin ležet na poli a v pravidelných intervalech je obracet. Tuto hnilobnou aktivitu rostlin mohou aktivovat také enzymy produkované mikroorganismy. Bylo zjištěno, že enzymy dokáží rozložit a také odstranit mezivláknenné vrstvy ligninu, pektinu, hemicelulózy, které se pojí s jednotlivými vlákny, a tak dopomoct jejich separaci a elementarizaci. Výsledkem je vyšší kvalita a výtěžnost vláken. [17, 18]

Modernějším a časově rychlejším pojetím je také máčení rostlin v různých kádích se studenou či ohřívanou vodou. Zhruba po 30-40 dnech, kdy jsou stonky rostlin dostatečně rozvolněné, se musí vyprat, a tak zbavit všech zbytků, které hnijí. Následuje sušení a lámání stonků, aby se uvolnily poslední pevné zbytky stonků. Lámání probíhá na ruční lámačce nebo přes tyč. Poté dochází na česání na tzv. vochli – dřevěná nebo ocelová deska s jehlami či ostrými hroty (Obr. 5). Při česání dochází k odstraňování nečistot, neforemných vláken částí stonků

a zároveň k uhlazování a narovnání zbylých vláken. Získáváme tak polotovar, který v minulosti putoval k přadlenám a provazníkům na další zpracování. [12, 17]



Obr. 5. Vochle v Městském muzeu Skuteč [19]

Lněná vlákna mají mnoho využití jak v textilním průmyslu, kde se z něj vyrábí utěrky, prostěradla, z dlouhých vláken textilie na výrobu oblečení nebo na upomínkové předměty. Vlákna druhé jakosti jsou zase využívána na výrobu pytlů, lan, čalounických plniv, textilních tapet, a také na výrobu speciálního papíru, ze kterého se vyrábí bankovky. Zejména krátká vlákna jsou využívána ve stavebnictví (izolanty, pokrývací materiál, cemento-vláknité desky atd.) a dalším průmyslu (výplně dveří v automobilovém průmyslu, materiál pro filtraci, obklady, motouzy atd.) [17, 18]

Vlákna konopí mají spoustu výhod. Nejen že jsou vlákna dlouhá až 4,5 metru, ale jejich pevnost v tahu je osminásobně vyšší a trvanlivost čtyřnásobně vyšší v porovnání s vlákny bavlny. Zadržují až 95 % UV záření, jsou antistatické a vysoce odolné vůči atmosférickým podmínkám a teplu – možnost prát textilie v automatické pračce a sušit v sušičce. Díky větší vstřebatelnosti se dají vlákna konopí dobře barvit, jsou zároveň teplejší a mají

přirozený lesk. Obsah kyslíku znemožňuje množení anaerobních bakterií a nepřítomnost bílkovin zase zajišťuje přirozenou ochranu proti molům. Utkat je lze jak na drsné vlákno, používané se pro výrobu pytloviny, tak na jemné vlákno, zvané košilovina, pro výrobu textilií jako je spodní prádlo. Přidává se také do směsí s dalšími textiliemi – hedvábí, len, bavlna. Tkaniny konopí se uplatňují i při výrobě obuvi. [17, 18]

Trvanlivá a pevná tkanina vyrobená z kopřiv byla používána zejména v 15. – 17. století, poté ji nahradila tkanina hlavně ze lnu, případně z bavlny a konopí. Až za 1. Světové války se technologie začala znovu používat a z kopřivoviny se začaly šít uniformy tzv. kopřiváky. Výhodou těchto vláken jsou izolační schopnosti, kdy látka v létě chladí a v zimě zahřívá, zároveň se dobře barví a saje vodu. Velkou nevýhodou bylo to, že látka byla škrabavá. Patent na zpracování kopřiv pro získání neškrabavých měkkých textilií získal Němec Heinrich Kranz. Teprve v nedávné době byly vyrobeny první pánské košile a ložní prádlo z tohoto materiálu a během několika dalších let se dá předpokládat, že dojde k rozšíření kopřivových plantáží – nyní se nachází v údolí Rýna. [20]

1.2.3 Dřevinné suroviny

V dřevinných surovinách je celulóza přítomna pouze z 40–60 %, jež je pevně spojená s necelulóзовými látkami, jako například ligninem. Abychom celulózu získali z těchto surovin, je třeba použít metody, které jsou vysoce energeticky náročné. Z dřevin se vyrábí zejména technická celulóza, jejíž vlastnosti se liší podle druhu dřevinné suroviny a použitými výrobními metodami na přípravu. Vlákna celulózy neboli vláknina, se liší svojí délkou, kterou předurčuje dřevinná surovina. Lze tak rozpoznat, zda k výrobě celulózy byly použité jehličnaté, listnaté nebo například jednoleté rostliny. I tak jsou vlákna v porovnání s lýkovými či bavlníkovými vlákny celulózy velmi krátké. Vlákna, která se získává ze dřevinných surovin, se dá rozdělit na **vlákninu**:

1. Chemickou (CV)

Na dřevinnou surovinu působí chemikálie, které odstraňují většinu doprovodných látek. Tím pádem dostaneme vlákna pouze mírně znečištěná.

2. Mechanickou (MV)

K uvolňování vláken ze dřeva dochází mechanicky. Získává se tedy tzv. dřevovina, která má stejné složení jako dřevinná surovina.

3. Chemomechanickou (CMV)

Nejprve se nechá roztok NaOH působit na dřevinnou surovinu. Dochází ke snadnějšímu uvolňování vláken, zároveň ale většina složek, které doprovází celulózu, je zachována ve vláknech.

4. Termomechanickou (TMV)

Ve vláknech opět zůstávají doprovázející složky zachovány. Zahříváním dochází u ligninu k plastifikaci, což způsobí snazší uvolňování vláken při mechanickém namáhání.

5. Chemotermomechanickou (CTMV)

Tento postup je spojením CMV a TMV. Dochází ještě k lepšímu uvolňování vláken díky působení tepla a chemikálií.

Jako pojem **vláknina**, označujeme vláknité materiály. Ty získáváme, jak už je psané výše, mechanickými, chemickými či jejich kombinovanými způsoby z vláknovin, což jsou vláknité suroviny. Pro výrobu papíru jsou nejvýznamnější dřevovina, chemická celulóza (buničina) a recyklovaná vláknina. [21]

1.3 Získávání chemické celulózy z dřevinných surovin

Abychom z rostlin mohli získat celulózu, je nejdůležitější se zbavit necelulóзовých částí rostlin. Tyto části tvoří látky jako např. lignin, hemicelulóza, terpeny a další. Princip získávání chemické celulózy tzv. **buničiny** je v rozpuštění zejména ligninu a další doprovodných látek ze surovin do směsí rozpouštědel. Toto rozpuštění může probíhat v jednom kroku, kdy je lignin převeden na rozpustnou formu a zároveň je rozpuštěn, nebo postupně ve dvou krocích. [12, 17, 21]

Za buničinu považujeme vlákninu, která je získávána z rostlinných materiálů pomocí chemických činidel. Nemůže ji považovat za chemické individuum, ovšem obsahuje celulózu, která už chemickým individuem je. [12, 17]

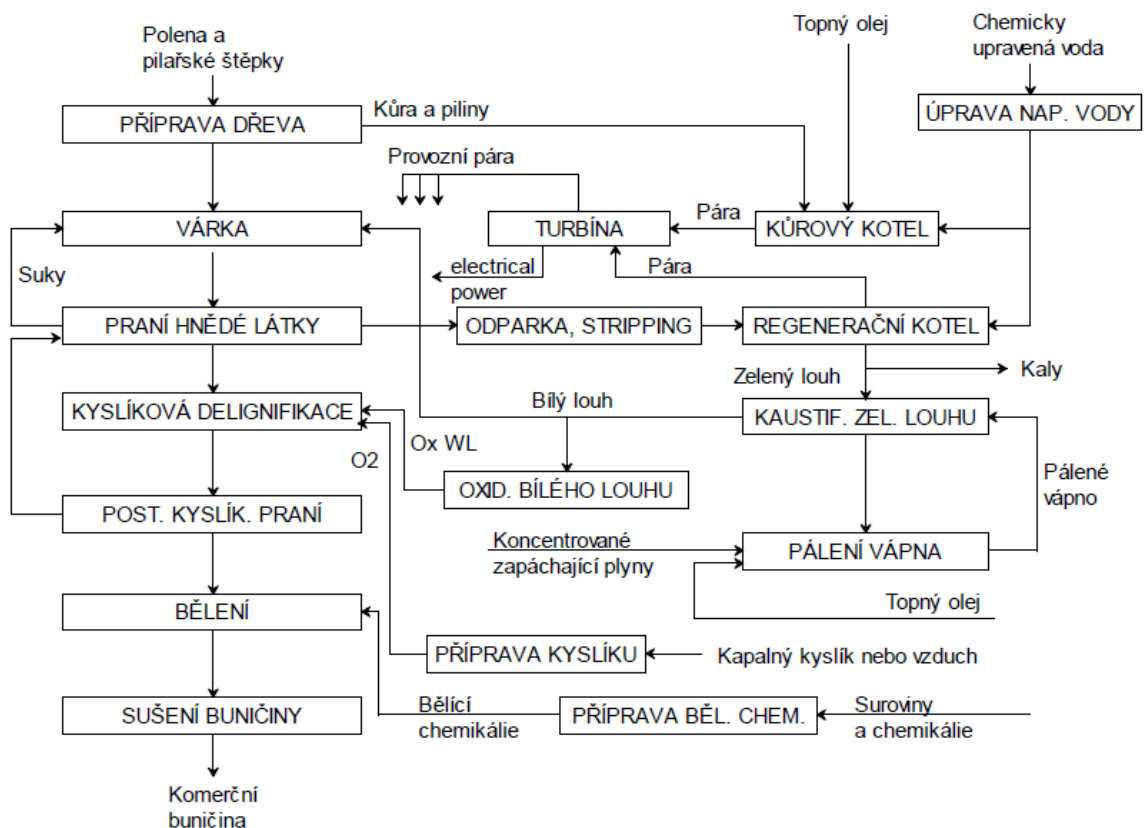
Máme několik způsobů, jako např. způsob sulfitový, sulfátový (natronový), způsob s použitím neutrálního siřičitanu sodného, chlóru, kyseliny dusičné a s použitím dalších činidel, které mají však využití pouze v laboratorním měřítku. Níže v podkapitolách jsou popsány dva nejpoužívanější způsoby výroby. [12, 17, 21]

1.3.1 Sulfátový způsob

Tímto zásaditým způsobem výroby je vyráběno zhruba 80 % veškeré buničiny v České republice, jelikož je to metoda poměrně šetrná k životnímu prostředí. Směsí chemikálií, ve kterých se dřevinná surovina vaří, je 70 % hydroxidu (nejčastěji sodného) a 30 % sulfidu (také nejčastěji sodného). Ve výsledku se vytvářejí chromoforní skupiny ligninu, který zbyl, a díky tomu vzniklá buničina má tmavší barvu, než byla původní surovina. [22]

Takto vyrobená buničina je pevnější než buničina vyrobená sulfitovým způsobem. Ovšem co se týká bělení, je buničina vyrobená sulfátovým způsobem mnohem obtížnější na vybělení oproti sulfitové. Kladem této technologie zůstává dobrá potiskovatelnost a energeticky soběstačná výroba. [22, 23]

Schéma, jaké procesy jsou ve výrobě sulfátové celulózy, můžeme vidět na Obr. 5. Nejdůležitější části tohoto postupu můžeme rozdělit na tři klíčové oblasti, a to na linku vláken, dále regenerační systém a jako poslední část koncovou čistírnu odpadních vod. [24]



Obr. 6. Sulfátová celulóza – přehled procesů [24]

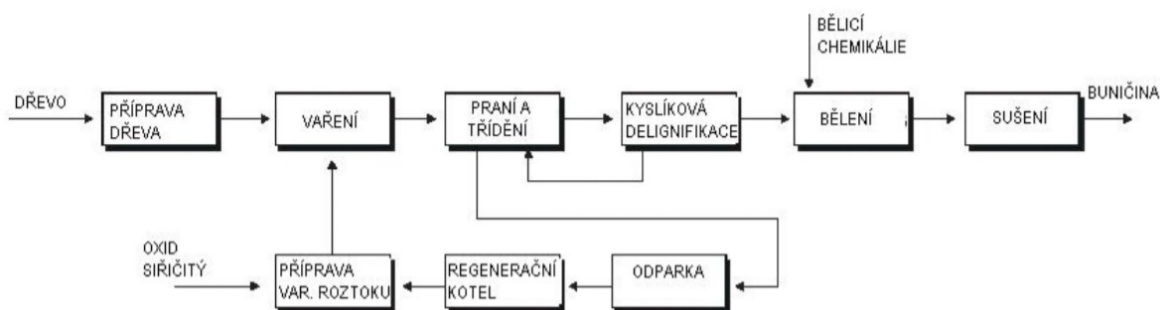
1.3.2 Sulfitový způsob

Sulfitový proces se řadí mezi kyselé způsoby výroby. V celosvětovém měřítku je tímto způsobem vyráběno zhruba 10 % celkové produkce buničiny, tiskových, ale také hygienických papírů. Nevýhodou je, že pevnostní vlastnosti sulfitové buničiny nejsou tak dobré, jako u buničiny sulfátové. [21, 24, 25, 26]

Výroba sulfitové buničiny probíhá za varu při cca 145 °C ve směsi různých chemikálií. Klíčovým pro tento způsob je směs vodného roztoku oxidu siřičitého s příslušnou bází. Tyto báze můžou být hydrogensiřičitany např. vápenatých, hořečnatých či sodných iontů. Používají se i báze amonia. Použitá báze ve výrobě ovlivňuje hlavně technologie. Ty mají účinek na systémy, které ovlivňují zejména regeneraci chemikálií, energie, ale také použité vody. Použité báze taky mají vliv na měkkost buničiny. Při horní hranici výtěžku je buničina s použitou sodnou bází měkčí než např. buničina s vápenatou bází. [12, 24, 25]

Jak už bylo zmíněno v předchozí kapitole, způsob bělení je jednoduchý a zároveň je buničina velmi dobře bělitelná. Tímto způsobem dostáváme buničinu, která je složením bližší chemicky čisté celulóze, proto je také tento způsob používán na výrobu celulózy pro chemické zpracování. [12, 25]

Schéma, jaké procesy jsou ve výrobě sulfitové buničiny, můžeme vidět na Obr. 7. Opět má tato výroba základní části, bez kterých by se neobešla. Jak tomu bylo už u sulfátové celulózky, najdeme zde linku vláken, další částí regenerace chemikálií a také energie. Poslední částí je opět koncová čistírna odpadních vod, která je ale externí. Výrobou buničiny sulfitovým způsobem se zabývá také firma Lenzing Biocel v Paskově, o které je celá poslední kapitola. [24]



Obr. 7. Sulfitová celulózka – výroba magnesiumsulfitové buničiny [26]

2 PAPÍR

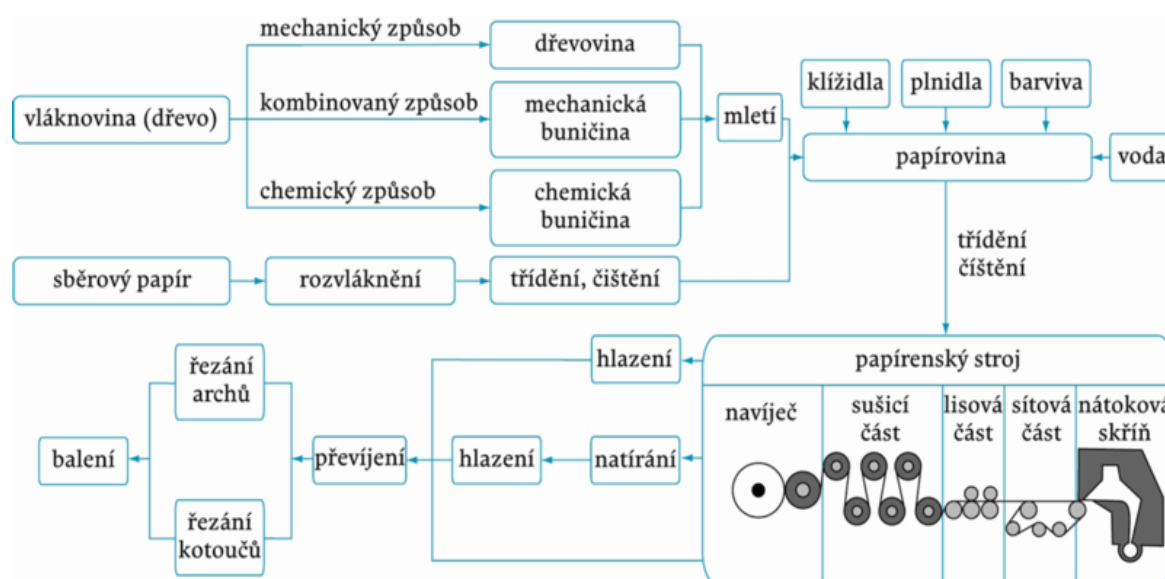
Mezi nejznámější průmyslové využití celulózy patří zejména výroba papíru, na kterou se bude tato práce nejvíce zaměřovat. Další využitím celulózy v průmyslu můžeme jmenovat např. výroba viskózního hedvábí a celofánu, ale také nitrátů celulózy, které se používají jako např. nátěrové hmoty, fotografický film, ale také obroučky brýlí nebo laky na nehty. V textilní průmyslu se také používá acetátové hedvábí a v kosmetickém a potravinářském průmyslu najdeme využití i pro jiné deriváty celulózy. [27]

Abychom získali papír, jak jej známe z běžného života, potřebujeme nejdříve získat vlákninu, která je v následujícím kroku podrobena mletí. Do takto rozmělněné vlákniny se přidávají plnidla, klíždla, barviva a vzniká nám papírovina. Samotný proces výroby papíru pak probíhá na papírenském stroji. [25, 26, 28]

Technologický postup výroby papíru můžeme tedy shrnout do tří bodů:

- výrobu vlákniny (dřevoviny a buničiny),
- výrobu papíroviny,
- vlastní výrobu papíru.

Celé schéma, jakým způsobem se ze dřeva stává papírenský výrobek, který najdeme v regálech v obchodech, můžeme vidět na Obr. 8. [28]



Obr. 8. Schéma výroby papíru [28]

Papír a jeho výroba je nejznámější využití celulózy. V České republice existuje několik firem, tzv. papírny, které se zabývají produkcí papíru. Nejznámější v České republice jsou uvedeny v Tabulce 4.

Tab. 4. Papírny v České republice [26]

Závod	Místo	Buničina	Výroba papíru
Mondi Štětí a.s., Mondi Bags a Coating Štětí a.s.	Štětí	Sulfátová	Pytlové a balicí papíry, karton
JIP – Jihočeské papírny Větřní	Větřní		Balicí papíry
Duropack Bupak Obaly, s.r.o.	České Budějovice		Vlnitá lepenka
Huhtamaki, a.s.	Přibyslavice		Nasávaná kartonáž
Smurfit Kappa Czech s.r.o.	Žimrovice, Brno, Žebrák, Olomouc		Karton, vlnitá lepenka
Krpa Paper, a.s.	Hostinné		Balicí papíry
Olšanské papírny, a.s.	Lukavice, Jindřichov		Balicí papíry
OP papírna, s.r.o.	Olšany		Cigaretový a „bible“ papír
Cerepa, a.s.	Červená Řečice		Hygienické papíry
Neograph, a.s.	Štětí		Ceninové papíry, vodoznaky

2.1 Výroba vlákniny

Pro výrobu papíru je nezbytné získat vlákna celulózy – **vlákninu**. Získáváním z rostlin a její úpravou jsme se zabývali v kapitole 1.2.

Jednotlivé typy vlákniny, dřevovina, polobuničina, buničina, se liší způsobem výroby a také svými vlastnostmi. V následujících podkapitolách jsou sepsány způsoby, jakými můžeme vlákninu získat. Sběrový papír je druhotnou surovinou využívanou při výrobě papíru.

Vlákniny vyrobené jedním z níže uvedených způsobů se suší, lisují a řežou na archy. Poté se převáží do papírny k výrobě papíroviny. [23, 24, 28]

2.1.1 Chemický způsob

Chemickým zpracováním jsme se zabývali v této práci v kapitole 1.3, kde jsou více popsány způsoby výroby celulózy sulfátové i sulfitové. Tímto způsobem výroby získáváme tzv. **buničinu**. Jejich hlavní výhody a nevýhody jsou popsány níže v odrážkách.

Celulóza sulfátová:

- nižší výnos než v případě mechanické celulózy
- obtížnější bělení
- velmi dobrá pevnost
- dobré vlastnosti k archivaci
- k výrobě možno použít všechny druhy dřeva
- dobrá potiskovatelnost

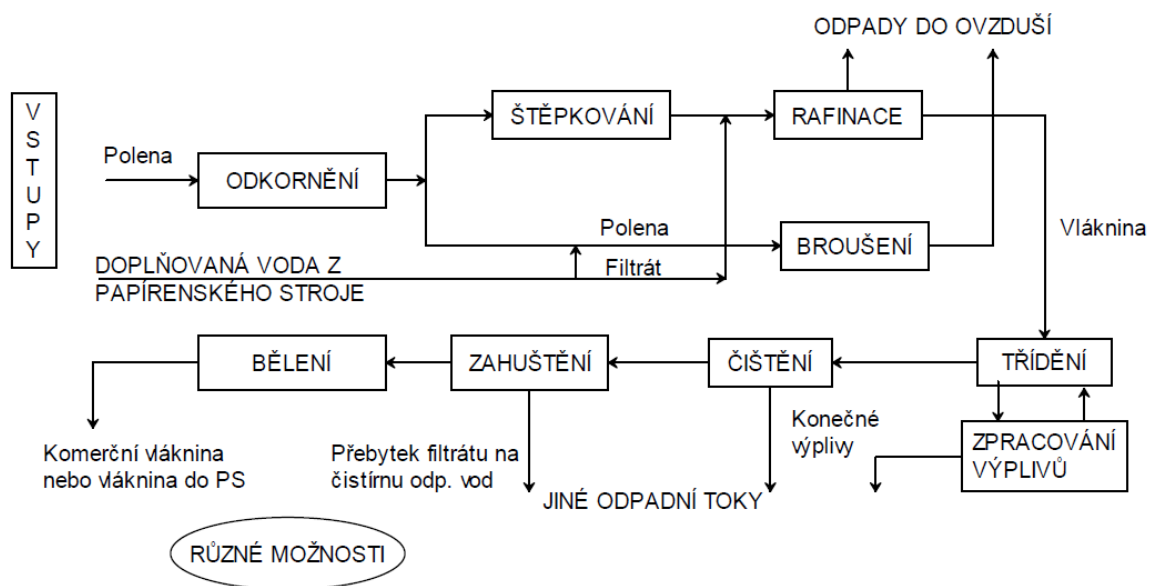
Celulóza sulfitová:

- atmosférické emise, znečišťování vodních toků
- nelze k výrobě použít borovice
- nižší pevnost
- nižší výnos než v případě mechanické celulózy
- dobré vlastnosti k archivaci

2.1.2 Mechanický způsob získávání vlákniny

Mechanickou cestou získáváme vlákninu broušením. To, jaké by měly být hlavní stupně používané při výrobě mechanické vlákniny, je znázorněno na Obr. 9. Takto vzniklá vláknina obsahuje všechny složky dřeva: celulózu, hemicelulózu, lignin a ostatní. Nazýváme ji **dřevovina**. [21, 24, 28]

Dřevovina je složena z velice jemných „třísek“ nebo také shluků vláken o složení stejném, jaké má původní dřevo. Tyto shluky jsou relativně pevné, ale zároveň málo roztřepené. Jelikož nejsou vhodné k dalšímu rozvláknování např. mletím, tak se obtížně zplstňují, na rozdíl od vláken buničiny, které jsou poměrně dost pružné. V důsledku obsahu ligninu v dřevovině dochází ke žloutnutí takto vyrobeného papíru. Papír je méně kvalitní, ale velmi pevný. Ze dřevoviny se vyrábí lepenky, kartony a balicí papíry. [21, 28]



Obr. 9. Mechanická celulóza – hlavní stupně výroby [24]

2.1.3 Kombinovaný způsob

Vlákninu získáme ze štěpků dřeva. Nejvhodnější a používané je dřevo z listnatých stromů, které vystavíme chemickému působení a následně se zpracovává méně náročnou mechanickou cestou). Takto získané vlákniny nazýváme **polobuničina**. [28]

2.1.4 Recyklovaná celulóza

Neméně důležitá je i recyklovaná celulóza. Ta se vyrábí ze sběrového papíru jeho rozvlákněním a zbavením nečistot. Po ukončení varu se buničina dále ještě zpracovává. Postupně se pere, třídí, čistí a bělí odvodňuje a ve finální fázi suší. Část nečistot v surovině však zůstává, proto není zcela bílá. Vhodná k použití je zejména k výrobě papíru novinového, balícího a tam, kde nezáleží na vzhledu a vysoké kvalitě. Bělení buničiny je nutné pro výrobu klasického bílého papíru. Dříve se k bělení používaly sloučeniny chlóru, ale z důvodu vzniku fosgeny se změnil technologický postup bělení bez použití chlóru. Pak mluvíme o ekologické buničině, či ekologických papírech. [28]

2.2 Výroba papíroviny

Vláknina získaná jedním z výše uvedených způsobů ještě není vhodná pro výrobu papíru. Je nutné další její zpracování, a to na papírovinu. **Výroba papíroviny** probíhá v několika fázích:

- mletí
- plnění
- klížení
- barvení.

Prvním procesem zpracování papíroviny je mletí, při kterém v mlecích zařízeních dochází ke strukturální a také rozměrové změně vláken. [21, 25, 28]

V následném procesu se do rozmělněných vláken přidávají látky minerálního původu, pro zaplnění mezer mezi vlákny a výsledný produkt (papír) pak má rovnoměrnější a hladší povrch. Důvodem plnění papíroviny je tedy zlepšení vlastností papíru jako jsou hladkost, bělost, opacita a také schopnost přijmout tiskovou barvu. Nevýhodou je snížení pevnosti papíru, proto je množství plnidel omezeno. Nejčastěji používaná plnidla jsou kaolín ($\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$), mastek (MgSiO_3), křída (CaCO_3), baryt (BaSO_4) či titanová běloba (TiO_2).

Klížením získá papír na odolnosti proti pronikání barvy (vody) a jejímu rozpíjení. Neklížené papíry – filtrační papír – naopak vodu vsakují a propouští. Klížení může probíhat povrchově (listy papíru se namáčí v roztoku klíždla), nebo ve hmotě (klíždla se přidávají přímo do papíroviny). Na zaklížení se používají přírodní pryskyřice (kalafuna), případně škrob nebo vosky. [21, 25, 28]

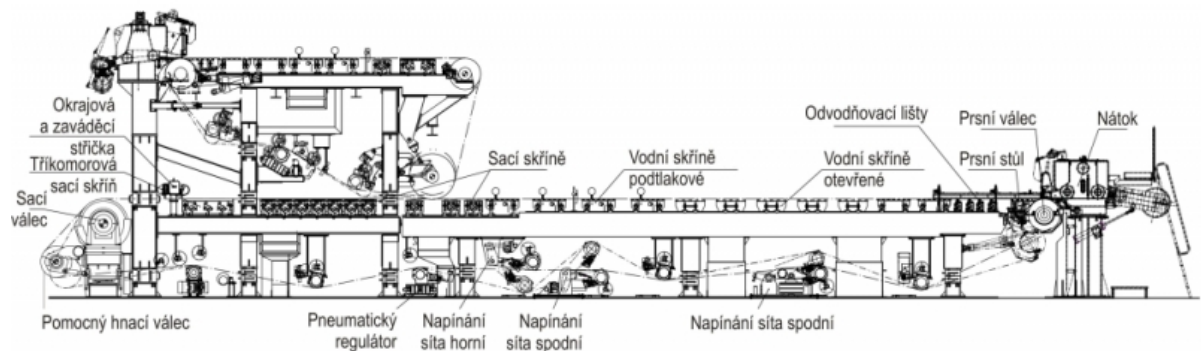
Poslední fází přípravy papíroviny je barvení. Tento proces, během kterého se papíry sytě zabarvují nebo jen lehce tónují, může opět probíhat buď povrchově (papír je protahován barvicím roztokem), nebo barvením ve hmotě (přidání barviv do papíroviny). Pro barvení se používají taková barviva, která jsou rozpustná ve vodě. Lze použít i optická bělidla.

Spojením a promícháním všech složek (vláknina, plnidla, klíždla, barviva) s velkým objemem vody vzniká papírovina. Papírovina je látka, která obsahuje až 99 % vody. Další zpracování probíhá na papírenských strojích. [3, 12, 25, 28, 29]

2.3 Výroba papíru

Vlastní výroba probíhá na papírenském stroji (Obr. 10) z předem připravené papíroviny. Papírovina se zde nepřetržitě rozlévá na ubíhající jemné kovové síto, kde se natřásáním odvodňuje a vlákna vzájemným propojováním zplstňují. Voda z natřásající se vrstvy je odsávána

vývĕvami, a tak vzniká pás vlhkého papírového listu, který dále prochází ždímácím lisem, soustavou sušících válců a po ochlazení (případně vyhlazení na kalandrech) se pás papíru navíjí na kotouče. Povrch neupraveného papíru je drsný a nerovnoměrný. Z hlediska dosažení potřebné kvality tisku je vhodné povrch papíru upravit hlazením nebo natíráním, a to ještě před navinutím na kotouče. [21, 25, 28, 29]



Obr. 10. Náskres papírenského stroje [30] (viz Příloha PI)

Hlazení (kalandrování) je vyrovnávání povrchových nerovností papíru. Účinkem tlaku, tepla a vlhkosti papíru dochází ke ztuhnutí struktury papíru, vyrovnání povrchových nerovností, snížení a vyrovnání tloušťky papíru. Kombinací různých typů válců, volbou počtu válců, rychlostí jejich otáčení, tlaku a teploty lze dosáhnout různé povrchové úpravy papíru (od matného přes polomatný, lesklý až po vysoce lesklý). [21, 29]

Natírání je úprava papíru spočívající ve vytvoření kvalitativně odlišného povrchu papíru. Nátěrová směs může být jedno či vícevrstvá, stejně tak jednostranná nebo oboustranná. Papíry opatřené nátěrem se vyznačují hladkým uzavřeným povrchem s vysokou bělostí a opacitou a lépe přijímají tiskovou barvu. Vrstva nátěru redukuje savost tiskové barvy do papíru. Nátěrová směs je tvořena pigmenty (bílý kaolín a běloby, které jsou zároveň i plnidlem, uhličitan vápenatý, síran barnatý), pojidly (škrob, latexy, akryláty) a jinými aditivami (vosky, odpěňovače, dispergátory). [12, 25, 28, 29]

3 DERIVÁTY CELULÓZY

Dostatečné množství základní suroviny, ale komplikovaná a tím nákladná výroba a tím pádem vyšší cena v porovnání s velkotonážními polymery (např. PVC) je jednou z největších nevýhod všech derivátů celulózy. Mezi ostatními polymery zaujímají důležité místo, z technicky používaných polymerů mají nejdelší historii, jejich rozvoj v posledních letech není oproti ostatním plastům nijak rychlý, a co se týká objemu výroby, tak můžeme říci, že stagnují. Deriváty celulózy mají řadu výhodných vlastností, a i přes výše uvedené si udržují svůj význam. Rozlišujeme je podle typu reakce na hydroxylové skupině. [5]

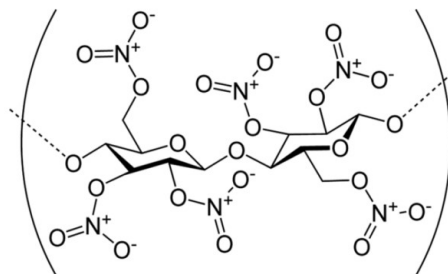
3.1 Estery celulózy

Jako plastické hmoty jsou estery celulózy rozhodně nejvýznamnější a nejpoužívanější deriváty celulózy, a proto byla věnována značná pozornost jejich výzkumu. Připraveno bylo značné množství esterů, ať už s kyselinami anorganickými nebo organickými, či zkoumané směsné estery celulózy, kdy hydroxyly celulózy byly esterifikovány dvěma organickými kyselinami v lišících se poměrech. Estery celulózy jsou ve svém užití v mnoha oblastech obtížně zastupitelné pro své charakteristické vlastnosti: příjemný omak, transparence, rázová houževnatost, odolnost při vzniku trhlin, rychlá ztráta elektrostatického náboje, snadná kombinace s různými přísadami. V podkapitolách jsou vybrané tři příklady esterů celulózy, které jsou obecně dobře známé, a to nitrát celulózy, acetát celulózy a propionát celulózy. [4, 5, 8]

3.1.1 Nitrát celulózy (CN) – celuloid

Ester celulózy a kyseliny dusičné – nitrát celulózy (Obr. 11), v praxi běžně užívaný název nitrocelulóza, případně celuloid je vysoce hořlavá látka. Dříve celuloid nahrazoval drahé přírodní materiály jako slonovinu, rohovinu, perleť, či želvovinu. Bez přidání barevných pigmentů byl vyráběn také v čírem provedení, které stářím žloutne. Využíván byl nejen v optikách jako materiál pro výrobu obrub na brýle, ale také se z něj vyrábí toaletní potřeby, hřebeny, míčky na stolní tenis atd. Klíčovými výhodami tohoto termoplastu je pevnost, chemická stálost a houževnatost. Výhodou celuloиду byla také dobrá barvitelnost, snadná opracovatelnost a tvarovatelnost. Je rozpustný v acetonu a až po zahřátí jej lze dobře tvarovat, avšak stárnutím celuloid křehne a stává se snadněji zápalným, tedy při nahřátí tenké vrstvy se připaluje – škvaří. Při zahřátí zhruba na 100 °C vznikají v celuloиду bublinky plynů

z odpařujících se změkčovadel. Po zahřátí nad 140 °C hoří explozivně i za nepřístupu vzduchu a vznikají jedovaté plyny. [31]



Obr. 11. Strukturní vzorec nitrátu celulózy [27]

Nitrát celulózy vzniká nitrací (esterifikací) pomocí nitrační směsi – směs kyseliny dusičné a sírové. Pokud bychom úplně esterifikovali všechny hydroxylové skupiny, nitrocelulóza by obsahovala 14,14 % dusíku. V obsahu 10,5 - 12,5 % dusíku jsou používané běžné nitráty celulózy, avšak pro výrobu výbušnin je obsah dusíku až 13,5 %. Lze však regulovat stupeň nitrace, a to složením nitrační směsi, kdy musí být zachovány ostatní podmínky, jako doba či teplota nitrace. Stupně nitrace v závislosti na složení směsi kyselina sírová – kyselina dusičná – voda jsou uvedeny v Tab. 5. [32]

Tab. 5. Stupeň nitrace v závislosti na složení nitrační směsi [31]

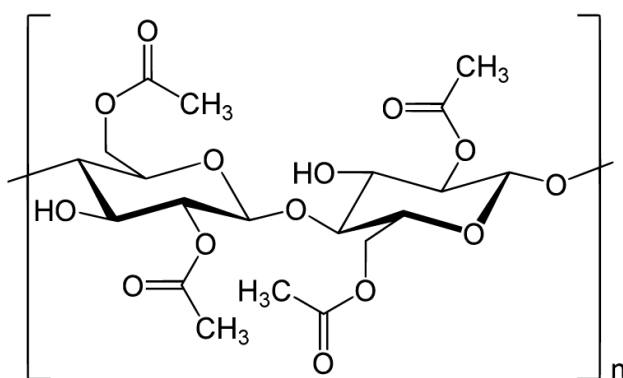
Složení nitrační směsi [%]			Nitrocelulóza	
Kyselina sírová	Kyselina dusičná	Voda	Obsah dusíku [%]	Stupeň nitrace [%]
34,41	37,17	28,42	6,50	0,95
35,87	38,83	25,30	8,40	1,33
37,20	40,30	22,50	9,76	1,64
38,43	41,31	20,26	10,93	1,95
38,95	42,15	18,90	11,59	2,14
40,14	43,25	16,61	12,31	2,36
41,03	44,45	14,52	12,76	2,50
45,31	49,07	5,62	13,65	2,82

Vlastnosti nitrocelulózy jsou dány především obsahem dusíku a molární hmotností. Čím vyšší obsah dusíku nitrát celulózy má, tím méně je rozpustný v etanolu. Pro výrobu laků se používají nitrocelulózy s nižší molekulovou hmotností a viskozitou, naopak pro výrobu fólií se používají zejména vysoko viskózní typy nitrátů. [8]

Výroba nitrocelulózy je poměrně jednoduchá, základní surovinou je přírodní celulóza – buničina, na kterou se působí nitrační směsí. Vzniká vločkovitá hmota – nitrát celulózy. Nitrát se musí dobře vyprat a pomocí alkoholu se zbavuje vody. Následné hnětení s kafrem a alkoholem má při vyšší teplotě za následek vznik čiré plastické hmoty. Hmota se nadále válcuje, kdy dochází k odstranění z větší části přebytečného alkoholu. Poté probíhá lisování do bloků, které jsou rozřezávány na desky. Ty se nadále opracovávají různými technikami jako je frézování, řezání, leštění atd. [31]

3.1.2 Acetát celulózy (CA) – celon

Pro výrobu acetátu celulózy neboli celonu (Obr. 12), je nutné zajistit vysokou čistotu výchozí suroviny. Ta musí být dokonale homogenní, mít vysokou bělost a zároveň až 98% obsah α -celulózy. Ještě, než se přejde k samotné esterifikaci, je důležité celulózu tzv. zaktivovat, a to namočením celulózy na 1 - 2 hodiny do kyseliny octové při 30-50°C. Občas se do směsi přidává i kyselina sírová napomáhající k částečnému odbourávání makromolekul na menší molární hmotnost. Jako acetylační činidlo se používá metylchlorid, acetanhydrid nebo metylketen. [5, 31]



Obr. 12. Strukturální vzorec acetátu celulózy [31]

Esterifikaci lze provést dvěma způsoby, a to roztokovým neboli homogenním způsobem nebo heterogenním způsobem. Pro první způsob použijeme aktivovanou celulózu, ke které přidáme acetanhydrid a jen malé množství kyseliny sírové, která tvoří směs s kyselinou octovou. V této směsi chemikálií se celulóza míchá při teplotě 15–20 °C, kdy dochází

k esterifikaci a veškerá celulóza se rozpouští a přechází tak do roztoku. Esterifikace se musí v pravý okamžik zastavit, aby nedošlo ke zgelovatění směsi, a následuje hydrolýza zředěnou kyselinou octovou. Tento způsob umožňuje vyrobit acetát celulózy, který obsahuje pouze 45 % vázané kyseliny octové. Pokud bychom dále prováděli hydrolýzu, došlo by ke gelování a následně ke srážení. Jakmile je hydrolýza ukončena, dochází k izolaci produktu nalitím směsi do roztoku obsahující zředěnou kyselinou octovou, ke které je současně přidávána voda. Získáme tak produkt vločkovité struktury, který se musí promýt a následně vysušit. Podle různého stupně substituce jsou určeny výrobky pro různé použití. Přehled použití vybraných výrobků acetát celulózy je uveden v Tab. 6. [5, 7]

Tab. 6. Využití acetát celulózy podle stupně substituce [7]

Stupeň substituce	Rozpouštědla	Využití
1,8 – 1,9	Chloroform – propanol – voda	Fólie
2,2 – 2,3	Aceton	Látky
2,3 – 2,4	Aceton	Acetátové hedvábí
2,5 – 2,6	Aceton	Plastické hmoty, filmy
2,8 – 2,9	Metylchlorid – etanol	Plastické hmoty
2,9 – 3,0	Metylchlorid	Elektroizolace, kinofilm

Při heterogenním způsobu nedochází k rozpouštění celulózy, a tak je celulóza při esterifikaci zachovávána v původní formě. Esterifikace je prováděna v kapalinách, jako jsou např. étery, benzen, alifatické uhlovodíky nebo jiné kapaliny. Tímto způsobem se vyrábí jen plně substituované acetáty, jelikož se zatím nenašel vhodný způsob pro hydrolýzu. Velkou výhodou však zůstává to, že po esterifikaci výsledný produkt pouze odfiltrujeme, a tak se vyhneme použití srážecích činidel. Heterogenní způsob esterifikace se příliš nepoužívá. Nejčastějším využitím tohoto způsobu je u výroby vysokoviskózního triacetátu. [5, 31]

Bez jakýchkoliv příměsí je acetát průhledný, čirý a také stálý na světle. Jeho vlastnosti jsou pevnost, stabilita, extrémní lehkost, lze jej snadno zpracovávat, je pružný a poměrně inertní. I tak má ale horší mechanické vlastnosti, než má celuloid. Tvarovat jej lze již při 80 °C, ale teplota, při které se roztaví je 200 °C. To můžeme považovat za výhodu v porovnání s celu-

loidem. Pokud by došlo k překročení tavicí teploty, může CA začít hořet čadivým plamenem. Rozpustit acetát lze v organických rozpouštědlech jako např. THF, dioxan nebo aceton. Použití acetátu celulózy je časté v optice, kdy se z něj vyrábí brýlové obruby, a také se z něj vyrábí např. desky. [5, 31, 33, 34]

3.1.3 Propionát celulózy (CP)

Příprava propionátu je prakticky stejná, jako kdybychom připravovali acetát celulózy. K esterifikaci se však používá kyselina propionová, což má za následek vznik esteru, u kterého jsou vzdálenosti mezi řetězci celulózy větší. Tato esterifikace byla navržena v USA, kde byla od klasické přípravy acetátu celulózy nahrazena kyselina octová s acetanhydridem za kyselinu propionovou v kombinaci se směsí jejího anhydridu. Nejdůležitějším přínosem nově vzniklé hmoty je měkkost. Tato hmota nevyžaduje použití velkého množství změkčovadel, jak je tomu u acetátu, a tudíž stačí jen asi 10–20 %. Propionát celulózy je tedy nejen měkčí, ale také má nižší teplotu měknutí a je lépe rozpustnější. [35]

3.2 Étery celulózy

Nejdůležitější průmyslově vyráběné étery celulózy, se vyznačují velkou chemickou stálostí. I v tak kyselém prostředí, kdy dochází k rozštěpení základního řetězce celulózy, nedochází k hydrolyze na éterové vazbě. Většina éterů je vodorozpustná, a proto nachází uplatnění zejména jako zahušťovadla, lepidla či ochranné koloidy aj. Jediné etyl a benzyl celulóza se zpracovávají na plastické hmoty. [4, 5, 7, 8]

Příprava éterů probíhá pomocí reakce alkaliceleulózy s alkylačním činidlem, kterým může být např. alkylenoxid, alkylhalogenid atd. Pokud bychom éter celulózy chtěli vyrobit pomocí příslušného alkoholu reakcí celulózy za přítomnosti silné minerální kyseliny, reakce by musela probíhat za velice obtížných podmínek. Potřebovali bychom silně kyselé prostředí, a tak vysoké teploty, že než by proběhla éterifikace, celý řetězec celulózy by hydrolyzoval. Záleží ovšem taky na stupni substituce již u vzniklých éterů. Podle tohoto stupně můžeme étery rozdělit pomocí schopnosti rozpouštět se v rozpouštědlech polárních či nepolárních. I když v laboratorním měřítku bylo vyrobeno nespočet éterů celulózy, uplatnění v praxi našlo jen několik z těchto éterů. Jejich nevýhodou je však vysoká cena. Přehled některých vyrobených éterů celulózy a jejich stupeň substituce a rozpouštědla jsou uvedeny v Tab. 7. [5, 7, 8, 32]

Tab. 7. Charakteristika vybraných éterů [7]

Éter celulózy	Reakční činidlo	Rozpustnost	Stupeň substituce
Karboxymethylcelulóza	Kyselina chloroctová	Voda	0,5 až 1,2
Methylcelulóza	Metylchlorid	Voda	1,5 až 2,4
(Hydroxypropyl) (metyl) celulóza	Metylchlorid a propylenoxid	Voda	1,5 až 2,0
(Hydroxyetyl) (metyl) celulóza	Metylchlorid a etylénoxid	Voda	1,5 až 2,0
Hydroxyetyl celulóza	Etylenoxid	Voda	1,3 až 3,0
Etylcelulóza	Etylchlorid	Organické rozpouštědlo	2,3 až 2,6
(Etyl) (metyl) celulóza	Etylchlorid a metylchlorid	Voda	1,0 až 1,3
(Kvanoetyl) celulóza	Akrylonitril	Organické rozpouštědlo	2,0

3.2.1 Etylcelulóza

Jeden z derivátů celulózy je i etylcelulóza, kdy atom vodíku je nahrazen etylovou skupinou. Podle způsobu výroby se počty nahrazených hydroxylových skupin mohou lišit. Stupeň substituce určuje vlastnosti etylcelulózy, jako např. rozpustnost v organických rozpouštědlech, vodovzdornost. Etylcelulóza je chemicky odolná, zejména vůči louhům. Kyselinám také odolává, ale jen do jisté míry, poté začíná celulózový řetězec hydrolyzovat. Využití nachází jako emulgátor a při tvorbě tenkých vrstev na materiálech. Tato vrstva slouží jako ochranný povlak, který má dobrou adhezi k podkladu, je chemicky odolný a antikorozivní. [3, 5]

3.2.2 Methylcelulóza

Není přírodní produkt, vyrábí se synteticky zahříváním celulózy se zásaditým roztokem (např. hydroxidem sodným) a působením reakčního činidla metylchloridu. Výsledný derivát methylcelulóza je v čisté formě bílý hydrofilní prášek, rozpustný v chladné vodě

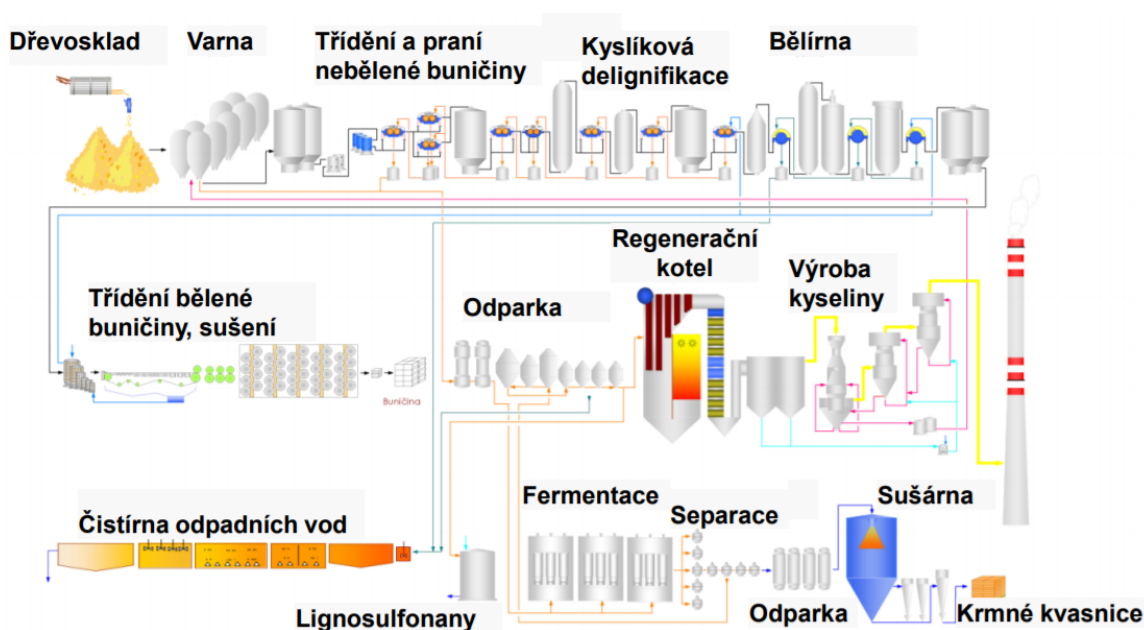
(v horké vodě je nerozpustný). Uplatňuje se v kosmetickém a potravinářském průmyslu, kde je přidáván jako emulgátor a zahušťovadlo. Prodává se pod různými obchodními značkami. Metylcelulóza je netoxická, nealergenní a nestravitelná stejně jako celulóza. [3]

3.2.3 Karboxymetylcelulóza (CMC)

Na hydroxylové skupiny celulózy jsou navázány polární karboxymetylové skupiny, díky nimž je karboxymetylcelulóza ve vodě rozpustná a chemicky reaktivní. Funkční vlastnosti CMC se odvíjí od stupně substituce v celulózové struktuře a shlukování karboxymetylových substituentů a délce polymerních řetězců. Jako modifikátor viskozity se karboxymetylcelulóza používá k zadržování vody a ke stabilizaci emulzí v celé řadě výrobků. V potravinářském průmyslu je označován jako E 466. Toto označení najedeme také v nepotravinářských výrobcích jako v zubních pastách, dietních přípravcích, lubrikantech, čisticích prostředcích, vodou ředitelných nátěrových hmotách. Pro netoxicitu a hypoalergennost nachází uplatnění i v pracích prostředcích, a i v některých farmaceutických výrobcích, např. oční kapky, umělé slzy. Při těžbě ropy je součástí vrtných směsí. CMC se také používá jako náplň chladících vložek, kde pro své vlastnosti dosahuje nižší teploty tání a je tedy lepší pro chlazení než led připravovaný z vody. [4, 14]

4 LENZING BIOCEL PASKOV

Biocel Paskov je od roku 2010 součástí akciové společnosti Lenzing Biocel Paskov. Do roku 2012 vyráběli sulfitovou buničinu pro papírenský průmysl, převážně pro export na světové trhy (90 % produkce). Změna technologie z papírenské výroby na viskóзовou buničinu pro textilní průmysl umožnila společnosti dokonalejší využití dřevní hmoty, zvýšit ekonomické zisky a zlepšit ochranu životního prostředí. Lenzing Biocel Paskov získal mnoho certifikátů z odvětví: jakosti, kvality, environmentálního programu, bezpečnosti a zdraví při práci, ochrany životního prostředí aj. [36]



Obr. 13. Schéma výroby sulfitové buničiny, lignosulfonanů a krmných kvasnic ve firmě Biocel Paskov [26]

Celou podstatu a zároveň základní schéma technologického postupu výroby bělené sulfitové buničiny ve firmě (Obr. 13), můžeme rozdělit do deseti kroků.

- Doprava štěpků do varny
- Varna a primární regenerace
- Praní a třídění nebělené buničiny
- Kyslíkové bělení a praní buničiny
- Bělení buničiny
- Dotřídění buničiny
- Sušící stroj a balicí linka
- Příprava bělicích chemikálií

- Sklad peroxidu vodíku
- Odvodňovací stroje

Tyto body jsou označovány jako provozní soubory (PS) a některé z nich jsou rozepsány v následujících podkapitolách. [37]

4.1 Doprava štěpků do varny

Vytříděné štěrky, které jsou skladovány na hromadách, jsou odebírány mobilními mechanismy a přihrnovány k odběrovým místům, která jsou ve středu hromad nebo k pomocnému odběrovému místu. Z podzemních odběrových míst jsou pásovými dopravníky vedeny do varny. Odběr štěpek je dán systémem first in – first out (první na sklad – první do spotřeby). Pro várku buničiny jsou vhodné štěrky jen o určitých rozměrech. Pokud jsou štěrky větší, zvyšují počet neprovarů, ze kterých nelze vyrobit finální buničinu, a tím pádem se snižuje výtěžek. Také příliš jemné štěrky nejsou pro várku vhodné. Při várci se jemné části rozvaňují a jsou tedy zbytečně vynakládány chemikálie. Zároveň se snižují pevnostní vlastnosti buničiny. Rozvařením se zvyšuje sušina matečného výluhu a tím i roste zatížení regeneračního kotle. [37]



Obr. 14. Hromada vytříděných štěpků [38]

4.2 Varna

V tomto provozním souboru je provedena hlavní chemická reakce při výrobě buničiny, a to delignifikace dřevní hmoty díky účinku varné kyseliny. Jako varná kyselina se používá roztok hydrogensířičitanu hořečnatého a oxidu siřičitého, který vniká do dřevních štěpků při teplotách nad 100 °C, kde reaguje s ligninem. Nejdříve dochází k nasulfonování ligninu, poté se makromolekula ligninu štěpí, až dojde k hydrofilizaci jeho fragmentů a následně k jejich extrakci do varného roztoku. Kromě ligninu přechází do varného roztoku také určitá část polysacharidů z hemicelulóz a celulózy. [37]

Vaření štěpků se realizuje v 9 varnách, každý o objemu 360 m³. Proces probíhá diskontinuálně pomocí nepřímého ohřevu párou. Varny se uvádějí do varného cyklu postupně, přičemž každá varná perioda se skládá z následujících procesů – plnění štěpkami, paření, plnění varnou kyselinou, impregnace, zavárka, přelouhování, vaření na konečnou teplotu, dovaření, vysokotlaké odplynění, nízkotlaké odplynění, odtah matečného výluhu a vyprázdnění varny.

Buničina je při prázdnění ředěna ve varně pracím výluhem, odchází do vyprazdňovacích nádrží a odtud je vedena k praní a třídění. Výluh odtažený po ukončení várky je veden k expanzi, kde uvolněný SO₂ je veden do primární regenerace – nízkotlakého zásobníku a výluh odchází na odparku. [37]

Plyny při vysokotlakém a nízkotlakém odplynění, tak jako plyny z pravidelného odplynění, jsou vedeny do systému primární regenerace, kde se vysokotlaký a pravidelný plyn z odplynění sbírá ve vysokotlakém zásobníku, nízkotlaký plyn z odplynění zase ve středotlakém zásobníku. Do primární regenerace vstupuje protiproudem věžová kyselina, která se postupně obohacuje cirkulujícím SO₂ a vystupuje z ní již hotová varná kyselina. [37]

4.3 Praní a třídění

Z vyprazdňovacích nádrží je buničina čerpána na prací lisy přes hrubé odsukování a následně třídění nebělené buničiny. Takhle přečerpávaná je ta buničina, která obsahuje suky, neprovary, jiné dřevní nečistoty s nečistotami doprovázející dřevné štěrky, které se na ni dostaly při manipulaci (písek, nemagnetické kovy apod.), a rozpuštěné anorganické látky. [37]

Praním nebělené buničiny se odstraňují rozpustné látky organického a anorganického původu ze suspenze buničiny účelně pro nejlepší regeneraci varných chemikálií. Praní je prováděno na prací lince, přičemž buničina je vedena protiproudem k toku pracích filtrátů.

Jako vstupující prací kapalina je využíván prací filtrát získaný z kyslíkového bělení, který odchází z prací linky buničiny po a před bělením v kyslíkovém stupni. [37]

Vystupující prací kapalina je vedena zčásti přes výměníky tepla a je použita pro chlazení a ředění buničiny ve varně před prázdňením a také je zčásti čerpána po odfiltrování vláken spolu a matečným výluhem na odparku. [37]

Buničina je nejdříve vytríděna od suků a neprovarů, které jsou po oddělení drobných vláken zpracovány zahuštěním a dopraveny ke spálení v kúrovém kotli. Dobrá látka zbavená suků postupuje na 1. stupeň třídění – tlakové třídiče, odkud je dobrá látka vedena na vytěšňovací lis, který zároveň pracuje jako zahušťovač a dále na dva prací lisy. Z posledního lisu látka odchází do skladovacího zásobníku. Buničina je pak v několika stupních třížena pomocí tlakových čističů a vířivých třídičů. Poté je zahuštěna na šikmém sítu a na lisu. [37]

4.4 Kyslíkové bělení a praní

Vytríděná a vypraná buničina je skladována ve velkokapacitním zásobníku. Po naředění je čerpána do pracího lisu, kde dochází k zahuštění na koncentraci asi 30 %. Přitom je proprána pracím výluhem. Po zahuštění se opět rozředí, smíchá se ve šneku s roztokem hydroxidu sodného (technologie je uzpůsobena i pro použití $Mg(OH)_2$), aby se upravilo pH. Ve směšovači je buničina smíchána se středotlakou párou a kyslíkem, kdy dochází k ohřátí a následnému spuštění extrakční reakce, a poté buničina vstupuje do kyslíkového reaktoru. V kyslíkovém reaktoru dochází k částečné delignifikaci. Následně se buničina vystřeluje do ředící nádrže a po dalším naředění postupuje na prací linku přes tři dvoustupňové prací filtry. Jako prací výluh je protiproudem veden výluh z oblasti praní za stupeň označovaný jako EOP. [37]

Vypraná buničina se za posledním filtrem míchá s roztokem NaOH, poté s roztokem peroxidu a následně se směsí kyslíku a středotlaké páry. Pak je zavedena do tlakového alkalizačního stupně. Ten pracuje jako středokonzistenční kyslíkový a peroxidový stupeň a slouží k dalšímu odbourávání ligninu a předbělení. Tím se snižuje znečištění odpadních vod z následující bělírny. [37]

4.5 Bělírna

Buničina po kyslíkovém bělení v kyslíkovém reaktoru a bělení v EOP stupni přichází na dobělení do třístupňové bělírny. Bělírna může pracovat i dvoustupňově.

A/ Při výrobě VIAN PASKOV ECO je vodolátka před velkoobjemovým zásobníkem okyselená SO_2 vodou. Nebo se může používat koncentrovaná kyselina sírová, která je čerpána z vodního hospodářství. To je počátek odkyselovacího stupně, který pokračuje plynule až do stupně označovaného AQ. Z velkoobjemového zásobníku do AQ stupně je buničina přečerpávána při 3–4 % koncentraci za přídavku malého množství chlordioxidu (synergický efekt bělení) a suspenze mastku (absorbent pryskyřic). Za AQ stupněm následuje vakuový prací filtr, na kterém se vypírají rozpuštěné zplodiny chelatační kyselé reakce. [37]

Za filtrem se buničina mírně zředí, smíchá s NaOH a předeheje nízkotlakou párou. Dále se smíchá s peroxidem ve statickém směšovači se směsí kyslíku a středotlaké páry a po zamíchání vstupuje do PO reaktoru. Při průchodu reaktorem dochází k dalšímu bělicímu efektu. Buničina vystupuje z PO reaktoru vrchem a přechází do beztlakové dobělovací věže. V této věži pokračuje reakce peroxidu. Ze spodní části věže je možno buničinu čerpat podle volené technologie do dalšího stupně, označovaného jako E stupeň, zpravidla bez přídavku chemikálií (NaOH, peroxid). Za věží je zředěna a vyprána na vakuovém filtru. Za filtrem je buničina zředěna, následně se smíchá s NaOH, roztokem peroxidu, ohřeje se nízkotlakou párou a je spodem čerpána do stupně označeného P2. Druhou možností je přímé čerpání buničiny z dobělovací věže do P2 stupně s možností přídavku NaOH a peroxidu pro potřebnou úpravu reakčních podmínek. Další postup P2 stupněm je již shodný pro obě varianty. [37]

Za P2 stupněm je buničina zředěna a následně vyprána na vakuovém filtru. Za pracím filtrem je buničina mírně zředěna a čerpána do velkoobjemových zásobníků před dotříděním. Pomocí přídavku SO_2 vody lze upravovat pH do kyselé oblasti před nátokem na prací filtr nebo před zadávkováním do čerpadla po vyprání. [37]

B/ Při výrobě VIAN PASKOV ECF buničiny je vodolátka čerpána z vysokoobjemového zásobníku s přídavkem suspenze mastku a s přídavkem chlordioxidu po smíchání do stupně označovaného D1. V D1 stupni probíhají oxidační, substituční a adiční reakce ligninu s chlordioxidem. ZA D1 stupněm následuje vakuový prací filtr, na kterém se vypírají rozpuštění zplodiny reakce. [37]

Za filtrem se buničina mírně zředí, smíchá s NaOH, předeheje nízkotlakou párou, smíchá s roztokem peroxidu, ve směšovači se smíchá s kyslíkem a středotlakou párou a po zamíchání vstupuje do stupně, který je označen jako PO. Při průchodu reaktorem dochází k extrakci nachlorovaných nerozpuštěných molekul ligninu do roztoku. Průchod reaktorem s dobělovací věží je shodný s výrobou VIAN PASKOV ECO. Za dobělovací věží je buničina

čerpána do věže označené písmenem E. V její spodní části je zředěna a čerpána na vakuový prací filtr. [37]

Za filtrem je buničina mírně zředěna, ohřátá nízkotlakou párou, smíchána s peroxidem a vstupuje do P2 stupně. Další postup je shodný s postupem buničiny P2 stupně při výrobě VIAN PASKOV ECO. [37]

Rovněž další postup je shodný s výrobou VIAN PASKOV ECO. Buničina se zředí a pomocí SO₂ vody se neutralizují nezreagované zbytky chloridových iontů. Buničina je následně vyprána ve vakuovém filtru a po mírném rozředění čerpána do velkoobjemových zásobníků před dotříděním. [37]

Prací vody v bělárně jsou používány podle druhu vyráběné buničiny. Je možno použít čistou horkou vodu – WZH, studenou čistou vodu – WZP a zpětnou vodu od sušicího stroje – WRF. Tyto vody je možno různě kombinovat a rovněž lze kombinovat protiproudé praní s paralelním nátokem na jednotlivé filtry. Použité vody, anebo filtráty po praní lze čerpat do oblasti dalšího stupně jako protiproudé prací výluhy, převážně však odchází po ochlazení na čistírnu odpadních vod. [37]

4.6 Dotřídění

Po nařazení cirkulačními vodami je buničina z jedné ze dvou velkoobjemových nádrží čerpána na třídící linku. Linka se skládá z tlakového čističe a šesti stupňů vířivých třídíčů. V nich dochází k oddělování drobných, specificky těžších, nečistot buničiny. Výpliv (látka s nečistotami) z 6. stupně vířivek lze vypouštět na čistírnu odpadních vod pro zlepšení odvodnitelnosti biologického kalu. Nebo se může pustit do zásobníku látky před odvodňovacím strojem a vyrábět odvodněný technologický výpliv určený k prodeji. Dobrá látka je zahuštěna na bubnovém zahušťovači a vedena do nádrže před sušícím strojem, případně před odvodňovacími stroji. [37]

Nebělená buničina, která je čerpána mimo bělárnu, je zavedena do potrubí před třídící linkou a prochází rovněž celým systémem třídění. [37]

4.7 Sušící stroj

Vytříděná buničina je čerpána po nařazení do nátoky sušicího stroje. Zde se buničina odvodní na síť pomocí registračních válečků a sacích elementů. Ve třech lisech se zbaví další vody a v sušící partii se pomocí parou vyhříváných válců vysuší. Za sušící částí je

zařazena řezačka, která nekonečný pás buničiny nařeže na archy. Ty jsou pak stohovány a po lisování zabaleny na balicí lince. Tím je výroba u konce, finální produkt je připraven k distribuci. [37]

ZÁVĚR

V této bakalářské práci jsem popsala celulózu jako takovou, zabývala jsem se jejími chemickými, fyzikálními vlastnostmi a reaktivitou. Popsala jsem, z jakých surovin celulózu můžeme získat, ať už ze semen, lýkových rostlin či dřevinných surovin. Z nich pak můžeme získat chemickou celulózu, tzv. buničinu, která je svými vlastnostmi blízká čisté celulóze. Ta se pak dále zpracovává pro další aplikace.

Jednou z těchto aplikací může být i výroba papíru, které je věnována celá kapitola. Nejdříve je zapotřebí získat vlákninu. Máme celkem čtyři způsoby, kterými můžeme dosáhnout požadovaného výsledku, a to mechanickým, chemickým či kombinovaným způsobem a v neposlední řadě je využívána i recyklovaná celulóza. Jakmile byla vláknina získána, je podrobena mletí za přídavku klíždidel, barviv a plniv. Získáme tak papírovinu, ze které se papír vyrábí. Samotná výroba papíru pak probíhá na papírenských strojích, kde se papírovina odvodňuje, vlákna spojují, zplstňují, a tím získáváme papír. Ten má nerovnoměrný povrch, a tak se upravuje např. natíráním ještě před samotným navíjením na kotouč.

Z celulózy lze také připravovat deriváty, a tak můžeme získat materiály s úplně odlišnými chemickými i fyzikálními vlastnostmi, než má čistá celulóza. Změna těchto vlastností celulózy nám umožňuje použití těchto derivátů v mnoha odvětvích průmyslu, jak už automobilovém či textilním. Nejčastějším způsobem výroby je esterifikace, ale část výrobků se vyrábí také éterifikací.

Zvláštní kapitola byla věnována firmě Lenzing Biocel Paskov a.s. a podrobnějšímu popisu jeho technologického postupu při výrobě sulfitové buničiny, přestože se od roku 2012 firma přeorientovala spíše na výrobu buničiny viskóзовé pro textilní průmysl. Tato výroba byla v kapitole rozdělena na deset základních částí, kdy některé z nich byly blíže popsány v podkapitolách.

Denně se setkáváme a používáme výrobky, jejichž součástí, pokud ne základním prvkem, je právě celulóza. Produkce se stále zvyšuje, stejně tak nároky na kvalitu, aniž by všichni řešili, jaký dopad na životní prostředí mají tyto produkty. I když část výrobků obsahuje celulózu získanou z přírodních zdrojů, není to záruka toho, že tyto výrobky jsou biodegradabilní. V nejbližší budoucnosti je nutné se zaměřit nejen na zkvalitnění této látky pro rozšiřující se využití, zkvalitňování jejích vlastností, ale také možností a způsobů, jak dosáhnout maximální recyklovatelnosti a zajištění výroby tak, aby měly tyto aspekty co nejmenší negativní dopad na životní prostředí.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SIMANOV, Vladimír. LESNICKÉ PRÁCE.: *Produkce a spotřeba celulózy, papíru a kartónu* [online]. Brno: Časopis pro lesnickou vědu a praxi, 2006 [cit. 2018-05-06]. Dostupné z: <http://www.lesprace.cz/casopis-lesnicka-prace-archiv/rocnik-85-2006/lesnicka-prace-c-07-06/produkce-a-spotreba-celulozy-papiru-a-kartonu>
- [2] KIM, Jaehwan, Sungryul YUN a Zoubeida OUNAIES. Discovery of Cellulose as a Smart Material. *Macromolecules*. 2006, **39**(12), 4202-4206. DOI: 10.1021/ma060261e. ISSN 0024-9297. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma060261e>
- [3] NOVOTNÝ, Vladimír. *Chemie dřeva a pomocné papírenské přípravky pro 2.ročník SPŠ papírenských*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1974.
- [4] TESLÍKOVÁ, Ivana. *Acidobazické chování roztoků karboxymethylcelulózy*. Brno, 2010, 37 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce RNDr. Jiří Janeček, Ph.D.
- [5] KOMÁREK, Jaroslav, Miroslav ŠRÁMEK a Jaroslav MRÁZEK. *Deriváty celulózy*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1966. Řada chemické literatury.
- [6] Polymer science learning centre. *Cellulose* [online]. [cit. 2018-04-12]. Dostupné z: <http://pslc.ws/mactest/cell.htm4>
- [7] VACKOVÁ, Kateřina. *Úprava povrchových vlastností celulóзовých derivátů fyzikálními a chemickými postupy*. Zlín, 2008, 48 s. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce prof. Ing. Lubomír Lapčík Dr.Sc, Dr.h.c.
- [8] ŠNÉVAJSOVÁ, Erika. *Chemické úpravy celulózy pro použití v polymerních kompozitech*. Zlín, 2012, 53 s. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Miroslav Janíček.
- [9] *Leporelo.info: Celulosa*[online]. [cit. 2018-05-03]. Dostupné z: <https://leporelo.info/celulosa>
- [10] LAPČÍK, Lubomír, Michal ČEPPAN a Peter PELIKÁN. *Fotochemické procesy*. Bratislava: Alfa, 1989. Edícia literatury pre spotrebný priemysel (Alfa).
- [11] T.N. Klaynert: Holzforgh. 18–24 (1964). (Studoval EPR spektra celulózy ozářené UV zářením na vzduchu, v dusíku, v kyslíku a ve vákuu)

- [12] SLÁVIK, Ivan. *Celulóza a jej chemické spracovanie*. Bratislava: Slovenská akadémia vied, 1953.
- [13] Agus Nurul Komarudin: *Struktur Konformasi Glukosa* [online]. [cit. 2018-05-03]. Dostupné z: <http://agusnurul.blogspot.cz/2011/02/struktur-konformasi-glukosa.html>
- [14] HASÍK, Petr. *Reologie gelových a solových soustav přírodních polymerů a jejich modifikantů*. Zlín, 2007. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Alena Macháčková, CSc.
- [15] MUTJE, P., J. GIRONES a A. LOPEZ. Hemp strands: PP composites by injection molding: Effect of low cost physico-chemical treatments. *Journal Reinforced Plastics Composites*. 2006, **25**(3), 313-327.
- [16] NABI SAHED, D. a J. P. JOG. Natural fiber polymer composites: A review. *Advances in Polymer Technology*. 1999, **18**, 351.
- [17] HLADÍK, Vladimír, Zdeněk MIKLAS a Tomáš KOZEL. *Textilní materiály: učebnice pro 1. ročník středních průmyslových škol textilních, studijní obory 31-21-6 Přádělnictví, 31-22-6 Tkalcovství, 31-23-6 Pletářství a 31-24-6 Chemická technologie textilu*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1977. Řada textilní literatury.
- [18] AGRITEC: *Biotechnologie pro zpracování přírodních vláken* [online]. [cit. 2017-10-21]. Dostupné z: <http://www.agritec.cz/cs/biotechnologie-pro-zpracovani-prirodnich-vlaken>
- [19] *Městské muzeum Skuteč: Dřevěné nářadí* [online]. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z: <http://muzeum.skutec.cz/m/sluzby/pro-badatele/digitalni-prezentace-sbirek/drevene-naradi/>
- [20] *Vlákno* [online]. [cit. 2017-10-22]. Dostupné z: <http://www2.zf.jcu.cz/~moudry/databaze/Vlakno.htm>
- [21] KOČMAN, Jiří Hynek. *Médium papír. 2. vyd.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, nakladatelství VUTIUM, 2004. ISBN 80-214-2626-8.
- [22] *Celulóza: Buničina* [online]. [cit. 2017-12-01]. Dostupné z: <http://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/Celuloza.pdf>
- [23] *Výroba celulózy* [online]. [cit. 2017-12-01]. Dostupné z: http://geo3.fsv.cvut.cz/vyuka/kapr/SP/2008_2009/busta_fiedlerova/vyroba.html
- [24] ZEMANOVÁ, Kateřina. *Možnosti zpracování kalu z výroby papíru a celulózy*. Brno, 2008. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Možnosti zpracování kalu z výroby papíru a celulózy.

- [25] MORYS, Emil. *Suroviny pro výrobu papíru pro 2. ročník středních odborných učilišť: učební text*. Praha: SNTL, 1984.
- [26] BUK, Vladimír. OPERAČNÍ PROGRAM LIDSKÉ ZDROJE A ZAMĚSTNANOST. *Výroba buničiny, papíru a lepenky* [online]. [cit. 2018-05-03]. Dostupné z: http://www.ekomonitor.cz/sites/default/files/obrazky/seminare/ovzdusi/seminar3/10_buk.pdf. Odborné vzdělávání úředníků pro výkon státní správy ochrany ovzduší v České republice.
- [27] FOJTLOVÁ, Lucie. *Použití siloxanů k ochraně povrchů laků na bázi celulózy a jiných polymerních materiálů*. Brno, 2010. Bakalářská práce. Masarykova univerzita v Brně. Vedoucí práce RNDr. Milan Albertim, CSc.
- [28] ELUC: *Výroba papíru* [online]. [cit. 2018-01-02]. Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2541>
- [29] *Papírenská příručka*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1983.
- [30] PAPCEL: *Sítový stůl a odvodňovací prvky* [online]. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z: <http://www.papcel.cz/produkty-pripravna-latky-stroje/papirenske-stroje/stroje/odvodnovaci-prvky-saci-skrine-odvodnovaci-skrine/>
- [31] ZAVŘELOVÁ, Lenka. *Novinky v materiálech brýlových obrub*. Brno, 2013, 61 s. Bakalářská práce. Lékařská fakulta Masarykovy Univerzity v Brně. Vedoucí práce Mgr. Petr Veselý, DiS., Ph.D.
- [32] MLEZIVA, Josef. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.
- [33] VOHLÍDAL, Jiří a Karel ŠTULÍK. *Chemické a analytické tabulky*. Praha: Grada, 1999. ISBN 80-716-9855-5.
- [34] NAJMAN, Ladislav a Karel ŠTULÍK. *Dílenská praxe očního optika*. Vyd. 2., přeprac. Brno: Národní centrum ošetřovatelství a nelékařských zdravotnických oborů, 2010. ISBN 978-807-0135-297.
- [35] JANKOVSKÝ, Miroslav, Jaromír LACHMAN a Ludmila STASZKOVÁ. *Chemie dřeva*. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, 1999.
- [36] *Lenzing Biocel Paskov a.s.* [online]. [cit. 2018-05-01]. Dostupné z: <http://www.biocel.cz/cs/o-nas/>
- [37] *Interní zdroje z firmy Lenzing Biocel Paskov a.s.*

[38] *Lenzing Biocel Paskov a.s.* [online]. [cit. 2018-05-01]. Dostupné z: <http://www.biocel.cz/cs/o-nas/ke-stazeni/foto/>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CA	Acetát celulózy
CMC	Karboxymetylcelulóza
CMV	Chemomechanická vláknina
CN	Celuloid – nitrát celulózy
CP	Propionát celulózy
CTMV	Chemotermomechanická vláknina
CV	Mechanická vláknina
ECF	Elementar Chlorine Free – bělení bez použití chlóru
NaOH	Hydroxid sodný
Mg(OH) ₂	Hydroxid hořečnatý
MV	Mechanická vláknina
SO ₂	Oxid siřičitý
THF	Tetrahydrofuran
TMV	Termomechanická vláknina
WRF	Zpětná voda od sušícího stroje
WZH	Čistá horká voda
WZP	Studená čistá voda

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. D-glukóza ve Fisherově projekci.....	11
Obr. 2. Strukturní vzorec celulózy [9]	11
Obr. 3. Vznik α -D-glukopyranózy a β -D-glukopyranózy z D-glukózy [13].....	12
Obr. 4. Graf sorpce vody celulórou [12]	15
Obr. 5. Vochle v Městském muzeu Skuteč [19].....	18
Obr. 6. Sulfátová celulóza – přehled procesů [24]	21
Obr. 7. Sulfitová celulóza – výroba magnesiumsulfitové buničiny [26]	22
Obr. 8. Schéma výroby papíru [28]	23
Obr. 9. Mechanická celulóza – hlavní stupně výroby [24].....	26
Obr. 10. Nákres papírenského stroje [30] (viz Příloha PI)	28
Obr. 11. Strukturní vzorec nitrátu celulózy [27].....	30
Obr. 12. Strukturní vzorec acetátu celulózy [31].....	31
Obr. 13. Schéma výroby sulfitové buničiny, lignosulfonanů a krmných kvasnic ve firmě Biocel Paskov [26].....	36
Obr. 14. Hromada vytríděných štěpků [38].....	37

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Krystalové modifikace celulózy – parametry krystalové mřížky [7]	12
Tab. 2. Zastoupení celulózy v různých rostlinných materiálech [3].....	16
Tab. 3. Složení surového vlákna bavlny [12]	17
Tab. 4. Papírny v České republice [26]	24
Tab. 5. Stupeň nitrace v závislosti na složení nitrační směsi [31]	30
Tab. 6. Využití acetát celulózy podle stupně substituce [7]	32
Tab. 7. Charakteristika vybraných éterů [7]	34

PŘÍLOHA P I: PAPIRENSKÝ STROJ

