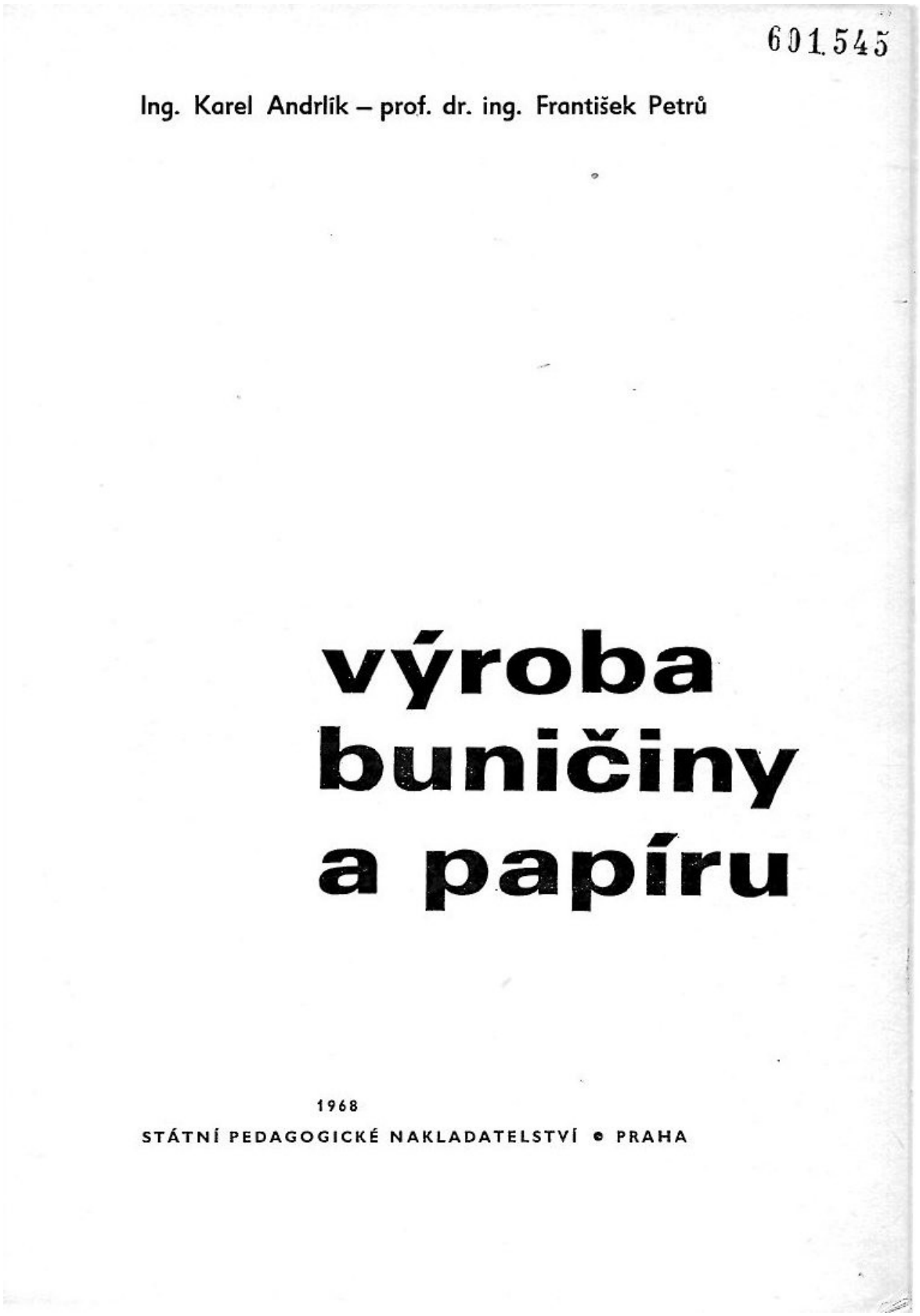
Výroba papíru a buničiny



Úvod

VÝZNAM A PODSTATA ROSTLINNÝCH VLÁKEN

Celulóza patří k nejrozšířenějším organickým sloučeninám v přírodě, neboť je *podstatnou součástí rostlinného buněčného pletiva*. Živá bílkovinná hmota každé rostlinné buňky — rosolovitá protoplazma — je obalena buněčnou blánou, která je vytvořena z celulózy (z lat. *cellula* — buňka). U mladých rostlin je buněčná blána tenká, jednoduchá a obsahuje pouze celulózu. S růstem rostliny obalová blána buňky stárne — sílí ukládáním dalších vrstviček celulózy pod povrchem buněčné blány*) — a kromě toho dřevnatí.

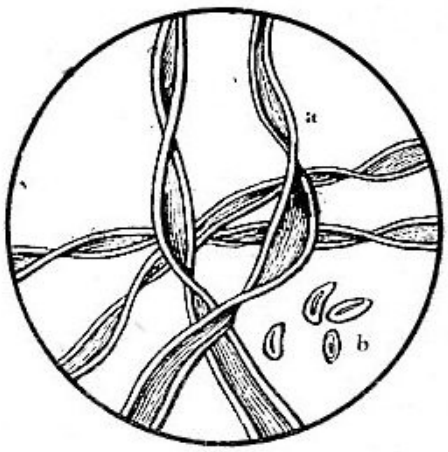
Aby totiž mohla buněčná blána plnit svou důležitou nosnou funkci kostry rostliny**) pronikají z protoplazmy do celulózové hmoty především různé necelulózové organické látky jako lignin (u dřevin), pektiny (u travin), hemicelulózy (různé cukernaté látky v dřevinách i v travinách), tuky, pryskyřice a konečně i popeloviny — anorganické látky, které zbývají po spálení rostlinné hmoty jako popel.

Proto se čistá celulóza vyskytuje v přírodě celkem zřídka.

Buňky mají v rostlinných tělech různý tvar, který je dán jejich účelem. Z technického hlediska mají význam pouze rostlinné buňky *protáhlého vřetenovitého tvaru*, protože je lze jako vlákna snadno spřádat nebo zplstovat. Obou důležitých vlastností vláknitých rostlinných buněk — *spřadnosti* a *zplstitelnosti* — využívá člověk od nepaměti.

Rostliny, z kterých lze dlouhá celulózová vlákna získávat poměrně snadno, začal člověk záměrně pěstovat a zpracovávat; nejprve domácky, později průmyslově. Tato spřadná vlákna jsou dnes základem textilního průmyslu. Nejznámější z nich jsou *bavlník*, *len* a *konopí*.

Bavlněné vlákno je téměř čistá celulóza (*obr. 1*). Vlákna narůstají na semenech bavlníku do délky 20 až 40 mm a mají tloušťku 0,01 mm. Nejsou téměř prostoupena necelulózovými látkami, protože jsou pouhým dopravním orgánem semene — mají umožnit, aby se semínko vznášelo při letu vzduchem.



1 Bavlněné vlákno pod mikroskopem

a — pohled na vlákno, b — řez vláknem

Plody bavlníku (*Gossypium herbaceum*) jsou hnědé tobolky (*obr. 2*), které v době zrání pukají. Zralé tobolky se sbírají; dříve se sbíraly ručně, dnes speciálními odsávacími stroji. Uvnitř tobolky jsou tmavá semena obalená jemným chmýřím — vlastní bavlnou. Surová bavlna — chmýří zbavené semen a oplodí — se slisovává do balíků a dopravuje do textilních závodů, kde se zpracuje na bavlněné látky. Zbaví-li se surová bavlna nepatrného množství tuku, získává se z ní po vybělení téměř chemicky čistá celulóza (vata).

2. Bavlníková tobolka v době zrání

Ve lnu a konopí tvoří celulózové vlákno již nosnou kostru rostliny. Při této funkci nestačí, aby bylo vlákno pouze pevné na tah, musí mít dostatečnou pevnost i na tlak a na ohyb. Proto jsou zde celulózová vlákna prostoupena množstvím necelulózových látek — *inkrustačních* (vrostlých) neboli *doprovodných látek* —,

*) Na příčném řezu celulózovým vláknem lze pod mikroskopem pozorovat soustředné kruhy, jejichž původ objasnili *Anderson* a *Kerr* kolem roku 1940 zajímavým pokusem. Když nechali růst bavlníkovou rostlinku za umělého světla a za stálé teploty, takže se nestřídal den s nocí, soustředné kruhy se neobjevily. Na normálně rostoucím bavlníkovém vlákně bývá asi 30 soustředných vrstviček, což odpovídá době růstu vlákna.

Tyto jemné vrstvičky (*lamely*) se z celulózového vlákna mechanicky sloupávají při mazlavém mletí v holandru (viz dále) a dělí se ještě až na *fibrily* — neobyčejně tenká mikrovlákénka složená z nitkovitých makromolekul

**) Rostlinná kostra je založena na stejném principu jako živočišná. Základem obou koster je vláknitá hmota — u živočichů bílkovina *osein*, u rostlin polysacharid *celulóza*. U mladých jedinců je kostra měkká a poddajná, během růstu jedince se kostra zpevňuje a tuhne, u živočichů provápněním, u rostlin dřevnatěním

které se musí při průmyslovém použití odstraňovat. Využívá se přitom odolnosti celulózy k chemickým činidlům.

Ze lnu a konopí a také z jiných rostlin (např. z tropické ramie) se izolují celulózová vlákna účinkem baktérií. Len se po sklizni přímo na poli rosí, konopí se moří ve stojaté vodě. Ve vodném prostředí vegetují na nežívé rostlinné hmotě hnilobné baktérie*) a jejich mírným působením se necelulózové inkrustační látky rozruší tak, že je lze po vysušení stonků mechanicky odstranit v podobě *pazdeří*.

Bavlna, len a konopí poskytují spřadná vlákna, která jsou základní surovinou pro textilní průmysl. V chemickém průmyslu se zpracovávají pouze jejich odpadky. U bavlny jsou to zbytky po odzrňování semen — krátká nespřadná vlákénka, linters a hull fibre (čti lintrs, hal fibr) —, ze lnu a z konopí jsou to odložené nepotřebné hadry a v posledních letech i méně kvalitní vlákno, koudel a výčesky s obsahem pazdeří.

Hadry z obnošeného prádla mají pro další zpracování výhodu, že se v nich slabými kyselinami obsaženými v potu rozložily zbylé inkrustační látky na jednodušší složky, které se při praní v domácnosti odstranily tím, že většinou přešly do vody**). Při chemickém zpracování stačí pak hadry pouze povařit se zředěným roztokem hydroxidu sodného v autoklávu a důkladně vyprat, aby se z nich získala téměř čistá celulóza k výrobě některých plastických hmot a také k výrobě jakostních papírů.

I. Dřevo jako průmyslová vláknitá surovina

Největší množství celulózy z hadrů se ještě v první polovině minulého století spotřebovalo ve výrobě papíru.

Papír má svůj původ v Číně. Hotovili ho zde primitivním způsobem z hadrů na začátku 2. století našeho letopočtu. V Číně se výroba papíru velmi rychle rozvíjela. Při velké vzdálenosti a špatném obchodním spojení s Čínou nemohla znalost jeho výroby dlouho proniknout do západních zemí.

Umění vyrábět papír se však přesto přeneslo hlavně čínskými zajatci nejprve do Arábie. Arabové zavedli jeho výrobu ve 12. století ve Španělsku a v Malé Asii. Ruský název „bumaga" je pravděpodobně odvozen od názvu tureckého města Mambitse, kde se soustřeďoval obchod s arabským papírem. Ve 13. století se znalost výroby papíru rozšířila do Itálie a do Francie.

U nás se pravděpodobně začal papír vyrábět po založení Karlovy university ve 14. století. První historicky doložená papírna je ve Zbraslavi z roku 1499.

Po vynalezení knihtisku (*Johann Gutenberg* kolem roku 1445) nestačily již zásoby hadrů na výrobu papíru, a proto bylo nutno za ně hledat náhradní surovinu, která by vyhovovala kvalitou i kvantitou.

O použití dřeva k výrobě papíru uvažoval již francouzský fyzik *René Antoine Réaumur* (1683—1757), kterému byla nápadná podobnost hmoty stěn vosího hnízda s hmotou papíru. Ačkoli se vědělo, že stavebním materiálem vosího hnízda je dřevo, tehdejší technika neměla zařízení pro jeho rozmělňování.

Rozdělit dřevo na vlákna se podařilo až *Friedrichu Gottliebovi Kelleravi* v roce 1840. Tohoto vyučeného tkalce přivedla k důležitému objevu zábava z dětských let. Uvědomil si, že při obrušování ovocných pecek na pískovcovém kotouči se obrušoval i dřevěný přípravek*) který měl chránit prsty před poraněním. Vznikala přitom jemná kašička z dřevní hmoty. Zkoušel brousit dřevo na bruse. Při prohlížení kašičky mu náhodou ukápla jemná dřevná suspenze na stůl pokrytý ubrusem. Po vsáknutí vody zůstala na ubruse slabá vrstvička hmoty velmi podobné hmotě vosího hnízda i papíru. Po tomto objevu bylo již snadné vyrábět dřevovinu broušením dřeva na pískovcovém kotouči.

Dřevovina však nesplnila očekávané předpoklady. Sama se k výrobě papíru nehodí, protože její vlákna jsou málo ohebná. Dřevo jako rostlinný materiál sice rovněž obsahuje celulózová vlákna, jsou to však vlákna krátká — mají délku podle druhu dřeva 0,5 až 4,5 mm — a přitom jsou prostoupena vysokým obsahem inkrustačních látek. Složení dřeva je uvedeno v *tabulce 1*. Rozměry celulózových vláken z různých druhů rostlin jsou uvedeny v *tabulce 2*.

Na uvolnění celulózových vláken ze dřeva nestačí technologické postupy používané k izolaci spřadných rostlinných vláken. Při velkém množství inkrustačních látek a při jejich vazbě na celulózu bylo nutno použít silných chemických činidel za vysokých teplot a tlaků. Protože za takových podmínek není již celulóza netečná k chemickým činidlům, spokojujeme se při izolaci dřevných celulózových vláken pouze s odstraněním většího podílu inkrustačních látek z celulózové hmoty. Vzniklý výrobek, který byl původně nazýván technická celulóza, dostal stručnější název buničina. Pro další použití lze zbylé inkrustační látky z buničiny odstranit bělením nebo zušlechťováním.

Je tedy třeba rozlišovat mezi celulózou a buničinou.

Celulózou označujeme čistý produkt — chemické individuum, které bude popsáno dále.

Buničina je název pro vláknitou surovinu vyrobenou chemicky z rostlinných surovin, která kromě celulózy obsahuje ještě zbytky inkrustačních látek.

Přestože celulózová vlákna dřevné buničiny jsou proti spřadným rostlinným vláknům velmi krátká, stala se dřevná buničina v poměrně krátké době velmi důležitou a potřebnou průmyslovou surovinou. Z původní náhražky za hadry pro výrobu papíru se vyvinula základní surovina pro průmysl umělých vláken a plastických hmot odvozených od celulózy.

---

*) Odtud staré přísloví „Okolo močidla chodě neujdeš nádšc". (nádcha — bakteriální katar sliznic)

**) Že se praním v domácnosti odstraňují inkrustační látky zbylé ještě ve vlákně, máme doklad v národní písni „Když jsem já ty koně pásal", ve které se zpívá: „Sedm let jsem u vás sloužil a nic jste mi nedali, jen jedinou košíličku a tu jste mi zas vzali". Novou košili ušitou z konopného nebo lněného plátna vyrobeného podomácku dostával u zemědělců vždy čeledín nebo mladý syn, kteří vykonávali pravidelně namáhavé práce a košili důkladně propotili. Propocené a ušpiněné prádlo se pak vyvářelo ve výluhu z dřevného popela, který obsahuje hodně potaše (uhličitan draselný K_2CO_3), a při máchání v potoce se důkladně vytloukalo plochým dřevěným „pístem". Opakovaným působením biologických a chemických činidel, vytloukáním a máchám v proudící měkké vodě a bělením na slunci se košile stala nakonec tak jemnou, že zmizela z výbavy čeledína a stala se chloubou samotného hospodáře

*) Přípravkem nazýváme v technice jednoduchou pomůcku, kterou se usnadňuje určitý technický výkon. V našem případě šlo o destičku s jamkou, do které se vložila pecka, aby ji bylo možno přitlačovat k ploše brusu

Tabulka 1

Průměrné složení dřeva středoevropských druhů

Název složky	Druh dřeva			
	jehličnaté		listnaté	
	smrk %	borovice %	topol %	bříza %
alfa-celulóza	47,0	49,2	52,1	51,3
hemicelulóza	19,2	16,8	21,8	25,9
pryskyřice a podobné látky	2,0	4,0	2,8	1,4
lignin	29,2	27,0	20,4	19,4
látky extrahovatelné vodou	2,6	3,0	2,9	2,0
Celkem	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabulka 2

Rozměry vláken hlavních papírenských surovin

Název suroviny	Délka vláken v mm	Tloušťka vláken v mm
Vlákna ze semen		
bavlna	25 až 50	0,013 až 0,024
Lýková vlákna		
len, elementární vlákno	10 až 60	0,012 až 0,040
len, technické vlákno	200 až 400	0,045 až 0,620
konopí, elementární vlákno	5 až 55	0,015 až 0,050
konopí, technické vlákno	1 000 až 3 000	hrubší než len
juta, elementární vlákno	1 až 4	0,010 až 0,023
juta, technické vlákno	1 500 až 3 000	0,030 až 0,140
ramie, elementární vlákno	60 až 200	0,015 až 0,080
Vlákna z jehličnatých dřevin		
smrk	2,6 až 3,8	0,025 až 0,069
jedle	2,6 až 3,8	0,025 až 0,069
borovice (sosna)	2,6 až 4,4	0,030 až 0,075
Vlákna z listnatých dřevin		
osika	0,8 až 1,7	0,020 až 0,046
bříza	0,8 až 1,6	0,014 až 0,046
topol	0,7 až 1,6	0,020 až 0,044

Tabulka 3

Zhodnocení dřeva při zpracování na různé výrobky

Druh výrobku	Koeficient zhodnocení
palivo	1,0
důlní dříví	2,4
železniční pražce	3,2
stavební dříví	4,8
řezivo (např. pro výrobu nábytku)	6,8
buničina na výrobu papíru	14,0
buničina na výrobu umělých vláken	16,0
umělé hedvábí z viskózové buničiny	203,0

Velkou výhodou dřevné buničiny je, že ji lze vyrábět z domácích, snadno dostupných surovin, které jsou neomezeně skladovatelné.

Chemickým zpracováním na buničinu se hodnota dřeva mnohonásobně zvyšuje, jak je patrno ze srovnání v *tabulce 3*.

Nejvýznamnější surovinou pro výrobu buničiny je dřevo jehličnatých stromů (smrkové, jedlové, sosnové) a dřevo z některých listnatých stromů (topolové, osikové, vrbové, březové, bukové). V zemích, které mají málo lesů, se buničina vyrábí z jednoletých rostlin — z obilné slámy, rákosu.

II. Chemie celulózy

Dříve než se budeme podrobněji zabývat výrobou buničiny, seznámíme se s nejdůležitějšími poznatky, ke kterým se dospělo chemickým a fyzikálním výzkumem celulózy, této zajímavé a technicky neobyčejně důležité látky.

Východiskem pro podrobný vědecký výzkum je celulóza z bavlny. Výzkum byl konán v mnoha výzkumných střediscích ve všech zemích světa. Aby bylo zaručeno objektivní srovnávání zjištěných výsledků, dodává se všem výzkumným ústavům, které se zabývají výzkumem celulózy, jednotná standardní celulóza, vypěstovaná za stejných půdních a klimatických podmínek.

Čistá celulóza je bílá vláknitá látka hustoty 1,52 až 1,57 g/cm³, bez chuti a bez zápachu. Je hygroskopická, ve vodě se nerozpouští, pouze v ní botná. Nerozpouští se ani v organických rozpouštědlech. Je značně odolná proti chemickým činidlům — kyselinám i zásadám. Na vzduchu hoří, zahříváním za nepřístupu vzduchu uhelnatí.

Chemické složení celulózy lze vystihnout empirickým vzorcem $C_6H_{10}O_5$ se zdánlivou molekulovou váhou 162. Výsledky podrobného studia však ukazují, že ve skutečnosti je celulóza makromolekulovou*) látkou složenou z velkého počtu základních nízkomolekulových složek, a proto její složení vyjadřujeme vzorcem $(C_6H_{10}O_5)_n$, kde n je velké číslo.

Důležitý pohled do stavby obrovských molekul (makromolekul) celulózy poskytlo štěpení celulózy např. kyselinou chlorovodíkovou. Výsledným produktem této hydrolýzy je jednoduchý cukr (monosacharid) β-D-glukóza $C_6H_{12}O_6$. Kromě ní byly však při hydrolýze zjištěny i některé složitější cukry (oligosacharidy), např. disacharid *celobióza* $C_{12}H_{22}O_{11}$, trisacharid *celotrióza* $C_{15}H_{32}O_{16}$ a tetrasacharid *celotetraóza* $C_{24}H_{42}O_{21}$. Poslední tři sacharidy lze však účinnou hydrolýzou rovněž rozštěpit v β-D-glukózu.

Číslo n ve vzorci naznačuje, že makromolekulu nemůžeme znázornit jednoznačným chemickým vzorcem, jako je tomu u nízkomolekulových látek. Makromolekulová látka je totiž směsí velkého počtu makromolekul nejrůznější velikosti; ve směsi jsou vedle zcela krátkých makromolekul s vlastnostmi kapalin postupně delší a delší makromolekuly s vlastnostmi méně pohyblivých kapalin až k obrovským makromolekulám s vlastnostmi tuhých látek.

Proto nemají makromolekulové látky určitou teplotu tání a teplotu varu a ani nepřecházejí při zahřátí do kapalného stavu. Poněvadž jsou to směsi makromolekul s vlastnostmi homologů, mají význačnou plasticitu.**)

Z těchto výsledků lze učinit závěr, že celulóza je polykondenzační produkt β-D-glukózy, neboť makromolekuly celulózy vznikají sloučením velkého počtu molekul β-D-glukózy za vystoupení vody podle rovnice:

$$\underset{\beta\text{-D-glukóza}}{n\,C_6H_{12}O_6} \rightarrow \underset{\text{celulóza}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + (n-1)\,H_2O$$

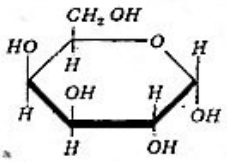
Molekula vody, kterou píšeme ve vzorci celulózy, abychom vyhověli podmínce nasycenosti všech vazeb (viz dále), se ovšem ve výsledku chemického rozboru celulózy neprojeví, je-li číslo n dostatečně velké.

Skutečnou délku jednotlivých makromolekul nemůžeme stanovit, protože je nelze ze směsi izolovat. Číslo n ve vzorci, které určuje délku řetězce celulózové molekuly (makromolekuly), a tím i její molekulovou váhu, nazýváme *polymerační stupeň*. Prakticky můžeme stanovit pouze *průměrný polymerační stupeň*, který lze vypočítat z viskozity makromolekulové látky. Roztřídit makromolekuly podle jejich velikosti se podařilo ultracentrifugou.

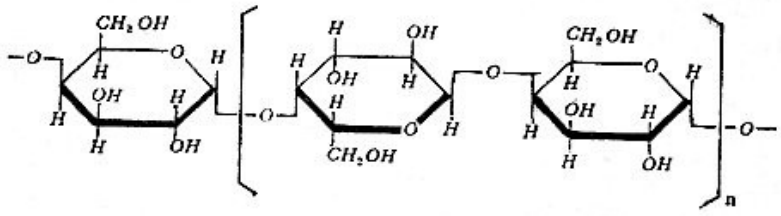
Způsob, jakým jsou molekuly β-D-glukózy pospojovány v makromolekuly celulózy, vyplynul z výsledků zkoumání celulózy fyzikálními metodami, zejména pomocí paprsků X. Tyto výzkumy, jejichž počátek sahá do dvacátých let tohoto století, ukázaly, že makromolekuly celulózy mají poměrně jednoduchou stavbu. Jsou nitkovité a skládají se z glukózových zbytků (anhydridů glukózy), vázaných v řetězce. Zcela schematicky lze stavbu těchto makromolekul vyjádřit takto:

$$\ldots[-C_6H_{10}O_4-O-C_6H_{10}O_4-O-]_n\ldots$$

Pro přesnější znázornění stavby celulózové makromolekuly však tento všeobecný vzorec nevyhovuje. Ani u základní její složky — glukózy — nepodává sumární vzorec $C_6H_{12}O_6$ názornou představu o skutečné stavbě molekuly. Z chemického chování glukózy vyšlo najevo, že má cyklickou strukturu, kterou podle *W. N. Hawortha* znázorňujeme prostorovým vzorcem:



Proto bylo nutno podobně prostorově znázornit i makromolekulu celulózy:



*) Z řeckého *makrós* — dlouhý, velký

**) Homolog (z řec. *homo* — stejný, podobný; *logos* — slovo, řeč) — látka podobných vlastností.

Organické sloučeniny tvoří homologické řady (alkany, alkeny, alkiny), jejichž členové se liší o homologický přírůstek — CH_2 (metan CH_4, etan CH_3CH_3, propan $CH_3CH_2CH_3$ atd.). Jsou si tedy chemicky podobné, avšak liší se fyzikálními vlastnostmi: první členové jsou plyny, s rostoucí molekulovou váhou stoupá jejich hustota, takže přecházejí v kapaliny až v tuhé látky, přičemž vyšší členové se rozpouštějí v nižších členech řady. Proto se směsi homologů dělí od sebe obtížně (ropa).

Polymerhomology makromolekul se rovněž liší o polymerhomologický přírůstek (u celulózy je jím $C_6H_{10}O_5$), z čehož vyplývá vzájemná podobnost jako u homologických řad.

Měřením viskozity bylo zjištěno, že přírodní celulóza z bavlny (nativní bavlněná celulóza) má n v rozmezí 6 000 až 7 700, takže její grammolekula váží 972 až 1 278 kg. Polymerační stupeň závisí jednak na druhu bavlny a jednak na způsobu, jakým byla převedena do roztoku. Jak již víme, celulóza se nerozpouští ve vodě ani v organických rozpouštědlech, rozpouštějí se až její deriváty.

Nativní dřevná celulóza má n větší než 3 000, vlákna buničiny mají n kolem 1 200, avšak také nižší podle způsobu, jakým byla buničina připravena.

V chemických činidlech se celulóza sice nerozpouští, ale jejich účinkem se makromolekuly štěpí na kratší řetězce.

Z chemické struktury β-D-glukózy vyplývá, že zbytky $C_6H_{10}O_4$, které jsou v makromolekule pospojovány kyslíkovými můstky —O—, obsahují tři volné hydroxylové skupiny, vždy jednu primární a dvě sekundární. Celulóza jako makromolekulární látka se tedy chová jako alkohol s mnoha funkčními alkoholickými skupinami. Lze ji proto esterifikovat, např. acetylovat nebo nitrovat. Tím vzniknou produkty, které mají rozmanité technické upotřebení.

Acetylcelulózy se připravují zahříváním celulózy s anhydridem octovým v přítomnosti malého množství kyseliny sírové. Protože triacetát celulózy se špatně rozpouští v běžných organických rozpouštědlech, připravuje se z celulózy pouze její diacetát. Vyrábějí se z něho laky, acetátové hedvábí a fólie pro nehořlavý film.

Nitrocelulóza je obchodní název pro ester celulózy s kyselinou dusičnou. Nitrované celulózy se připravují reakcí celulózy se směsí kyseliny dusičné a kyseliny sírové. Podle reakčních podmínek obsahují dvě až tři skupiny $—O—NO_2$ na jeden glukózový zbytek. Produkt s obsahem zhruba dvou skupin $—O—NO_2$, rozpuštěný ve směsi alkoholu a éteru, se nazývá kolódium a používá se ho k výrobě nitrolaků a celuloidu. Celuloid byl donedávna hlavní surovinou na výrobu filmů. Produkt se třemi skupinami $—O—NO_2$ na jeden glukózový zbytek se nazývá **střelná bavlna**. Je to jedna ze základních látek pro výrobu výbušnin a bezdýmného střelného prachu.

Viskóza je ester alkalizované celulózy s kyselinou dithiouhličitou neboli xantogenovou $HO—CS—SH$. Je dnes nejrozšířenější základní látkou pro výrobu umělého hedvábí z buničiny. Připravuje se reakcí alkalicelulózy (buničiny máčené v 17,5-procentním louhu sodném*) se sirouhlíkem podle rovnice:

$$CS_2 + R—OH + NaOH \rightarrow R—O—CS—SNa + H_2O$$

sirouhlík — celulóza — louh sodný — xantogenát alkalicelulózy

Xantogenát se rozpouští ve zředěném louhu sodném na zlatožlutou kapalinu — *viskózu*, ze které lze zředěnou kyselinou získat původní regenerovanou celulózu. Proto se protlačuje do srážecího roztoku buď jemnými otvory ve spřádací trysce, nebo úzkou štěrbinou: v prvním případě se získává umělé **viskózové hedvábí**, ve druhém je výrobkem průhledná fólie **celofán**.

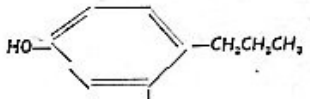
III. Inkrustační látky

K necelulózovým látkám obsaženým ve dřevě počítáme z organických látek lignin, hemicelulózy, pryskyřice, tuky a třísloviny, z anorganických popel. Pro výrobu buničiny mají význam pouze první dvě látky, ostatních je ve dřevě nepatrné množství.

*) Buničina pro výrobu viskózy musí mít proto co nejvyšší obsah alfa-celulózy, která je nerozpustná v 17,5-procentním hydroxidu sodném *NaOH*

a) Lignin

Na rozdíl od celulózy, která je typický polysacharid odvozený od jednoduchého cukru β-D-glukózy, je lignin aromatický polykondenzát, jehož základní složkou je 3,4-dihydroxy-fenylpropan. V makromolekule jsou kromě základní složky i její deriváty, v nichž je atom vodíku ve fenolové skupině nahrazen metylovou skupinou $—CH_3$ a atomy vodíku v alifatickém postranním řetězci jsou nahrazeny hydroxylovou skupinou $—OH$. Pravděpodobně jsou ligninové základní molekuly kombinovány mezi sebou a také s celulózovými řetězy tak, že prostupují velkou část celulózy a stmelují ji. Lignin je tedy vysokomolekulární látka, která se při vaření dřeva s chemickými činidly rozkládá na látky s kratším řetězcem.



3,4-dihydroxy-fenylpropan

Praktický význam má rozklad ligninu jednak roztokem louhu sodného, popř. roztokem směsi louhu sodného a sirníku sodného, jednak roztokem hydrosiřičitanu vápenatého s přebytkem kysličníku siřičitého. Těmito činidly se lignin zahorka a pod tlakem rozpouští, takže jej lze od celulózy oddělit praním. Celulóza si přitom zachovává vláknitý charakter.

Roztok ligninu — kyselina ligninsulfonová v sulfitových odpadních výluzích — se ještě dnes většinou vypouští do říčních toků. Pro sulfitové výluhy se doposud nenašlo hospodárné využití. Tím se ztrácí polovina zpracovaného dřeva v sulfitových celulózkách a také veškerá použitá síra a kromě toho se naše toky ochuzují o vodní živočichy, zejména ryby, které v nich hynou nedostatkem kyslíku.

Ke kvalitativnímu dokazování ligninu ve zdřevnatělých tkáních, jakož i v papíru s obsahem dřevoviny, používáme barevných reakcí na lignin. Nejrozšířenější z nich je purpurově červené zbarvení s floroglucinem (1, 3, 5-trihydroxybenzen) v roztoku kyseliny chlorovodíkové (Höhnelovo činidlo). S α-naftolem dává modrozelené a s anilinchlórhydrátem žluté zbarvení.

b) Hemicelulózy

Názvem hemicelulózy označujeme polysacharidy, které jsou méně odolné vůči zředěným kyselinám, a proto se jimi snáze štěpí. Řadíme k nim polysacharidy, jejichž základní složkou jsou cukry s pěti nebo šesti uhlíkovými atomy (pentozany a hexozany). Štěpením poskytují vedle β-D-glukózy ještě jiné cukry (monosacharidy), např. manózu, galaktózu, xylózu.

Dřevo obsahuje 15 až 30 % hemicelulóz, listnaté dřevo jich má víc než jehličnaté. Při výrobě buničiny zůstávají hemicelulózy zčásti v hotovém výrobku. Při výrobě papíru z buničiny je přítomnost hemicelulóz žádoucí, protože usnadňují mletí papíroviny a zvyšují pevnost papíru. Při výrobě viskózové buničiny se musí odstraňovat.

Při přípravě buničiny z listnatého dřeva se hemicelulózy před vařením převedou do roztoku hydrolýzou a zužitkovávají se na výrobu krmných kvasnic a furalu.

IV. Výroba vláknin

Názvem vláknina (starší název *pololátka*) označujeme polovýrobek, z něhož připravujeme *papírovinu* (*látku*) mechanickým zpracováním za přídavku plnidla, klížidla a barviva, popř. i některé jiné vlákniny. Papírovina se pak zpracovává na papír zplstěním na papírenském stroji.

Vedle *dřevoviny* je nejdůležitější vlákninou *buničina* a pro výrobu některých speciálních papírů *hadrovina*, např. pro výrobu cigaretového papíru.

A. VÝROBA VLÁKNIN ZE DŘEVA

1. Výroba dřevoviny

Dřevovina je dnes neobyčejně významnou vlákninou, neboť je podstatnou částí novinového papíru, obalových kartónů a lepenek.

K výrobě bílé dřevoviny se hodí zejména čerstvě poražené smrkové a jedlové dřevo. Lze ovšem k její výrobě použít i dřev jiných stromů nebo dřeva delší dobu skladovaného. Smrkové a jedlové dřevo mají výhodu, že dřevovina z nich je bílá a má delší vlákno.

Do závodu se brusné dřevo dopravuje zpravidla již zbavené kůry a nařezané na kuláče dlouhé 1 m. Před broušením se dřevo dokonale zbavuje zbytků kůry a lýka na odkorňovacích strojích.

Výroba dřevoviny je mechanický proces. Pečlivě očištěné dřevo se jen rozmělňuje broušením, aniž se zbavuje inkrustačních látek.

Kromě bílé dřevoviny se vyrábí také hnědá dřevovina broušením pařených kuláčů. U pařeného dřeva jsou vlákna pružnější a při broušení se snadněji uvolňují. Proto obsahuje hnědá dřevovina větší množství dlouhých a méně rozdrcených vláken. Takto lze na dřevovinu zpracovávat i dřevo listnatých stromů.

Při výrobě hnědé dřevoviny se brusné dřevo paří v ležatém *pařáku* (*obr. 3*). Paření ostrou párou*) při tlaku 6 až 8 at trvá asi 8 hodin. Protože při paření nastává určitý chemický rozklad dřeva, vytéká z pařáku kyselý kondenzát, který obsahuje metanol a malé množství kyseliny mravenčí a octové.

Ačkoli lze z hnědé dřevoviny vyrábět papír i bez přídavku jiných vláknin, používá se jí jen k výrobě balicího papíru, neboť pařením vlákno zhnědne. Jinak je hnědá dřevovina pevným materiálem na výrobu knihařské, kartonážní a těsnicí lepenky.

K výrobě dřevoviny byly zkonstruovány různé typy brusů, jejichž hlavní součástí je *brusný kámen*. Kámen se otáčí s obvodovou rychlostí asi 20 m/s. Brusné dřevo se ke kamenu přitlačuje buď šrouby, nebo zvláštními řetězy (*obr. 4*). Kámen je zčásti ponořen ve vodě a kromě toho se ostřikává zpětnou a čerstvou vodou.

Podle množství čerstvé vody rozeznáváme studené a horké broušení. Při studeném broušení má dřevovina teplotu 30 až 40 °C a její vlákénka jsou krátká a křehká. Při horkém broušení s menším množstvím vody dosahuje dřevovina teploty 70 až 80 °C a její vlákénka jsou delší a vhodnější k výrobě papíru.

Mnohem větší vliv na jakost dřevoviny má tlak dřeva na brusný kámen.

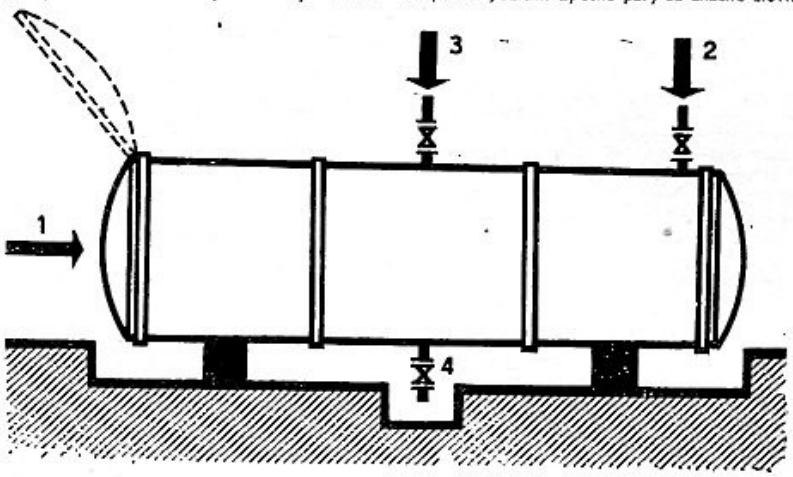
Brusný tlak se pohybuje mezi 1,0 až 2,5 kp/cm². Čím větší je tlak dřeva na brusný kámen, tím se dosahuje vyšší teploty na styčné ploše dřeva a kamene. Teplem se část vstřikované vody a vody ve dřevě mění v páru, která změkčuje zbrušovanou vrstvičku dřeva, a tím napomáhá snadnějšímu rozmělňování.

Dřevovina připravovaná horkým broušením je nejvhodnější vlákninou pro výrobu novinového papíru.

Na jakost dřevoviny má také velký vliv zrnitost a naostření brusného kamene.

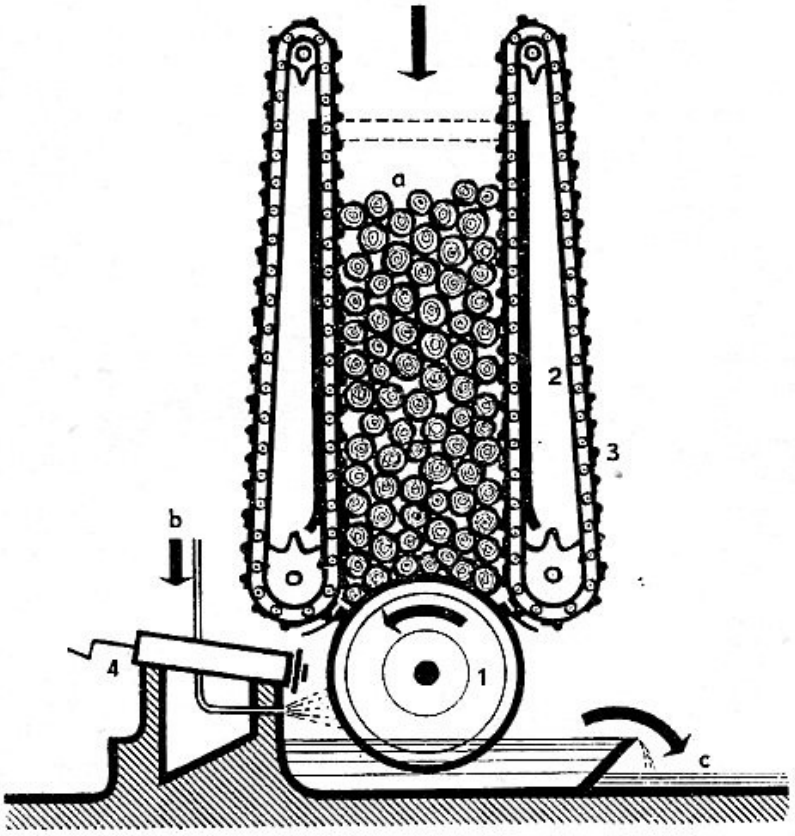
Původně se jako brusných kamenů používalo přirozených pískovců. Dnes jsou běžné keramické brusy; jejich jednotlivé díly (segmenty) se formují z hrubého smirkového nebo karborundového písku a keramického pojidla — hlíny a živce. Po vysušení se segmenty vypalují při značné teplotě. Vypálené segmenty se připevňují na železobetonové jádro kotevními šrouby. Brusný kámen o průměru 1 500 mm a šířce 1 250 mm je obvykle složen z 90 segmentů a v bruse koná asi 240 ot/min. Po určité době chodu se výkon brusu zřetelně snižuje. Proto se musí brusný kámen pravidelně ostřit zvláštní ostřicí kladkou.

*) Rozeznáváme *ostrou* a *zpětnou páru*. *Ostrou páru* odebíráme přímo z parního kotle, kdežto *zpětná pára* již prošla hnacím strojem (parním strojem, turbínou), takže je to vlastně odpadní pára. Využitím zpětné páry se značně zlevňuje výroba.



3. Pařák na dřevo k výrobě hnědé dřevoviny

1 — plnění dřeva, 2 — přívod vody, 3 — přívod páry, 4 — odtok vody



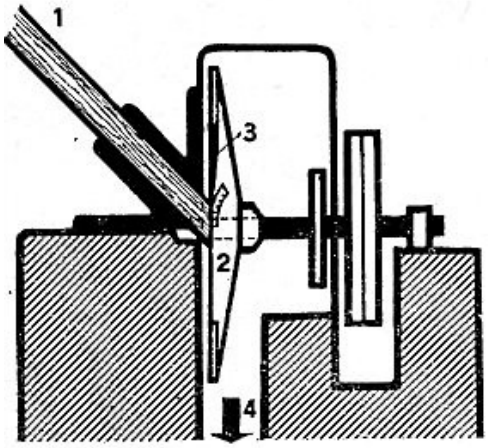
4. Řetězový brus k výrobě dřevoviny

1 — brusný kámen, 2 — nekonečný řetěz, 3 — ozubené články řetězu, 4 — ostřicí kladka; a — brusné dřevo (kulatina), b — ostřiková voda, c — zbroušené dřevo

Tabulka 4

Spotřeba vody při výrobě bílé dřevoviny

Dodáno			Spotřebováno		
Označení úkonu	Sušina vlákna kg	Voda m³	Označení úkonu	Sušina vlákna kg	Voda m³
1. brusné dřevo dodané k brusu	301,0	0,2			
2. dodáno se zpětnou vodou ostřikové vody	2,8	5,6			
3. dodáno se zpětnou vodou na třísečník	11,9	23,8	1. odešlo s třískami na třísečníku	5,8	—
4. dodáno se zpětnou vodou na třídič	10,8	21,7	2. odešlo s odpadem na rafinaci	16,7	0,8
5. přítok čerstvé vody do trysek třídiče	—	4,1			
6. přítok čerstvé vody na odvodňovací stroj	—	5,8	3. vyrobeno na odvodňovacím stroji	273,0	1,1
			4. zachytilo se se zpětnou vodou při rozředění dřevoviny	25,5	51,0
			5. odteklo do stoky	5,5	8,3
Celkem	326,5	61,2	Celkem	326,5	61,2



6. Sekačka na dřevo

1 — dřevná kulatina, 2 — nožový kotouč, 3 — rotační nůž, 4 — rozsekané dřevo (surové štěpky)

nad vařákem, v novějších závodech se zásobníky staví na zem nebo se štěpky skladují volně na haldách. Je-li zásobník nad vařákem, sypou se štěpky z něho přímo do vařáku. Jinak se štěpky dopravují *pásovým dopravníkem* do vařáku. Aby byla náplň vařáku stejnoměrná, používá se při plnění štěpků zvláštního *pěchovacího zařízení*, které pěchuje štěpky párou. Zařízení je namontováno na vařáku.

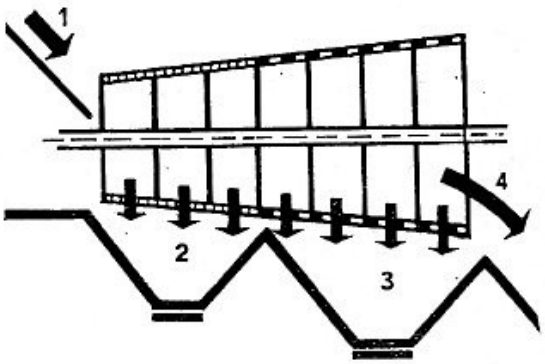
*) Sulfátový způsob vaření (zásaditá metoda)

Podstatou výroby sulfátové buničiny je vaření dřeva pod tlakem s „bílým louhem". Je to vodný roztok směsi hydroxidu sodného a sirníku sodného ($NaOH + Na_2S$). Při vaření se v něm inkrustační látky dřeva z velké části rozpustí, takže je lze odstranit praním. Název „sulfátová" pochází od toho, že se potřebný sirník sodný Na_2S získává redukcí síranu (sulfátu) sodného Na_2SO_4, poměrně levné a snadno dostupné chemikálie.

Vařák na sulfátovou buničinu (*obr. 8*) je stojatá nádoba z nýtovaných nebo svařovaných plechů na objem 60 až 100 m³. Menší vařáky bývají otočné. Poněvadž zásadité chemikálie téměř nepůsobí na železo korozivně, není nutno vařák vykládat zvláštní vyzdívkou, jako je tomu u sulfitového způsobu. Dříve se vařák vytápěl přímou nebo nepřímou párou, tj. buď se pára vpouštěla přímo do vařáku, nebo procházela topnými hady ve vařáku; dnes se varný louh zahřívá mimo vařák v *trubkovém ohřívači* (*obr. 8*). Takto se varný louh párou nezřeďuje a vaření má rychlejší průběh. Varný louh neustále cirkuluje. Odsává se obvykle ve střední části vařáků a přes ohřívač se čerpá zpět; větší díl do hořejší, menší do spodní části vařáku.

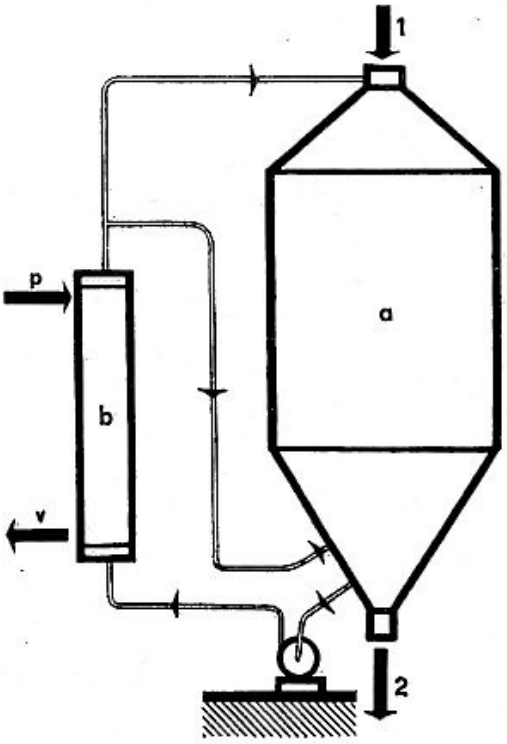
Jedna várka trvá 4 až 7 hodin. Zpočátku se teplota postupně zvyšuje tak, aby při zpracování dřeva listnatých stromů vystoupila během 2 hodin na 165 °C, při zpracování dřeva jehličnatých stromů na 175 °C; tlak v uzavřeném vařáku je 8 až 10 at.

Během vaření je nutno neustále kontrolovat teplotu



7. Bubnový třídič na štěpky

1 — rozsekané dřevo ze sekačky (surové štěpky), 2 — piliny, 3 — vytříděné štěpky, 4 — suky a velké kusy



8. Schéma vařáku na sulfátovou buničinu s cirkulací varného louhu

a — vařák (stojatý), b — ohřívač varného louhu; 1 — plnění štěpků, 2 — výpust do difuzéru, p — pára, v — voda (kondenzát)

a tlak; podle potřeby se z vařáku vypouštějí plyny a páry (*odplynování*) do kondenzačního zařízení. Z kondenzátu se oddělí surová terpentýnová silice a zbývá vodná vrstva, z níž se získává metanol.

Po ukončení várky je nutno vláknitou buničinu dokonale zbavit upotřebeného reakčního činidla s rozpuštěnými inkrustačními látkami — *černého louhu.*

Alkalita reakčního činidla, která nedovoluje, aby výluhy byly vypouštěny do říčního toku, umožňuje také jednoduchou *regeneraci*) odpařováním* a *spalováním*, neboť alkalické výluhy nekorodují železné zařízení regenerační stanice. Proto byl hned při zavádění sulfátového vaření buničiny vypracován způsob regenerace alkálií z výluhů, který neobyčejně zlevňuje výrobu a zároveň napomáhá k udržování čistoty říčních toků (viz dále).

Podmínkou hospodárné regenerace alkálií je získávat při praní buničiny co nejkoncentrovanější výluhy, aby se na odpařování vody spotřebovalo co nejméně kalorií.

Protože roztok inkrustačních látek je třeba po uvaření buničiny odstraňovat z prostoru uvnitř celulózových buněk, používá se k praní sulfátové buničiny stejného způsobu, jakým se vyslazují řepné řízky při výrobě cukru v našich cukrovarech — *difúze**).*

Sulfátová bunična se vypírá v *baterii difuzérů.* Difuzéry jsou stojaté válcovité nádoby z kotlového plechu se sítovým roštem; každý difuzér pojme celou várku buničiny i s varným louhem. V baterii bývají obvykle tři difuzéry, které jsou spojeny potrubím, takže roztok z jednoho difuzéru lze přepouštět do dalšího difuzéru. Difuzéry mají přípojku pro tlakovou vodu, kterou se vypírá buničina a uvádí do pohybu kapalný obsah difuzéru, potrubí, jímž se vypouští černý louh do zásobní nádrže v regenerační stanici, a konečně průlez nad roštem, kterým se vypouští vypraná buničina.

Abychom si znázornili praní v difuzérech, předpokládejme, že zahajujeme výrobu v nově postavené sulfátové celulózce.

Po ukončení *první várky* vypustíme obsah vařáku do difuzéru *I.* Víko difuzéru uzavřeme, otevřeme kohout na vypouštění černého louhu spodem a otevřeme kohout na připouštění tlakové vody ve víku difuzéru. Horká voda vytlačí černý louh, který se odvádí do zásobní nádrže k regeneraci. Protože je velký rozdíl v hustotě vody a černého louhu, kapaliny se navzájem nemísí, pouze nastává difúze na jejich rozhraní. Napouštíme tolik tlakové vody, kolik odpovídá objemu černého louhu v difuzéru, načež ponecháme difuzér v klidu.

Difúzí přechází voda do černého louhu v rozvařeném dřevě — ve vláknech buničiny—a černého louhu do vody***). Po dosažení rovnovážného stavu měříme hustotu výluhu v difuzéru. Pokud má výluh hustotu vyšší než 12 °Bé, vypouštíme ho do zásobní nádrže na černý louh k regeneraci. Jakmile klesne pod 12 °Bé, zastavíme vypouštění výluhu a počkáme, až bude hotova druhá várka buničiny.

Druhou várku buničiny napustíme do difuzéru II. Čer z difuzéru II už nevytlačujeme čistou tlakovou vodou, ale roztokem z difuzéru I, který je ještě napojen na tlakovo Koncentrovaný černý louh z difuzéru II zase odvádíme do na černý louh k regeneraci. Praní řídíme tak, aby hust těkajícího výluhu klesla na 12 °Bé v době, kdy je uzavře várka buničiny.

Třetí várku buničiny napustíme do difuzéru III a kon vaný černý louh z něho vytlačíme pracím roztokem z difu Zatím je již první várka v difuzéru I vypraná a praci voda má hustotu 0 °Bé. Proto tlakovou vodu přepojíme na di a pokračujeme v praní buničiny v difuzérech II a III stejný sobem, jak bylo uvedeno. Difuzér I vyprázdníme, napust ného *čtvrtou várku* buničiny a další cyklus praní zahájíme roztokem z difuzéru III.

Z popisu je patrno, že praní je mnohem zdlouhavější než vaření buničiny. Je to tím, že se musí čekat, až se v rech vylouží vodou veškeré alkálie z celulózových buněk.

Vypraná buničina se třídí, bělí a nakonec odvo Výtěžek surové sulfátové buničiny se pohybuj lem 45 % váhy suchého dřeva.

Při výrobě 1 t buničiny vznikne asi 13 kg *metanolu* metylsulfidu a něco *acetonu.* Výroba těchto vedlejších pro není rentabilní. Většinou se spalují v černém louhu.

Při zpracování samotného sosnového (borového) dřeva 1 t sulfátové buničiny získá 7 až 8 kg *terpentýnové silice* denzačních vod. Na hladině černého louhu se usazuje *pryskyřičné mýdlo*, z něhož se kyselinou sírovou uvolní *olej* (asi 30 kg na 1 t buničiny). Destilací s vodní párou se olej rozdělí asi na 60 % mastných kyselin (hlavně kyselir jová) a asi na 30 % talové pryskyřice; zbytek je nezm telný podíl. Talový olej je surovinou pro výrobu mýdla a

Sulfátová buničina je nahnědlá, má však velmi p vlákno. Proto se jí používá k výrobě obalových a p vých papírů a zejména na pevné lepenky pro ele technické účely.

Odpadní výluh — černý louh — se regene Koncentrovaný černý louh o hustotě 12 až 16 vytlačený z difuzéru po jeho naplnění, se zahu na hustotu 35 °Bé (tj. na hustotu 1,320) v *odpař stanici*, která se podobá cukrovarské odparce. Zah ný louh se vstřikuje stlačeným vzduchem do *spal pece*, do níž se přidává také síran sodný. Levnýr ranem sodným se nahrazuje při regeneraci úb alkálií (*Na*), který nastal provozními ztrátami.

Ve spalovací peci shoří organický podíl černého louh kysličník uhličitý, který se s přítomným sodíkem váže na Na_2CO_3. Žhavým uhlíkem se přidávaný síran sodný redu na sirník:

$$Na_2SO_4 + 2\,C \rightarrow Na_2S + 2\,CO_2$$

síran sodný + uhlík → sirník sodný + kysličník uhličitý

Tavenina, která vytéká z pece, obsahuje průměrně 7 sody a 20 % sirníku sodného; zbytek je slřičitan, síran a kř čitan sodný.

Rozpuštěním taveniny ve vodě se získá *zelený louh.*

Protože by soda v zeleném louhu nerozkládala inkrust látky, přemění se kaustifikací na hydroxid sodný:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2\,NaOH$$

uhličitan sodný + hydroxid vápenatý → uhličitan vápenatý + hydroxid sodný

Zelený louh se důkladně promíchá s hašeným vápnem, n se ustát, aby se usadil nerozpustný $CaCO_3$, načež se čirý ro sirníku a hydroxidu sodného odtáhne do nádrže na bílý lou

c) Sulfitový způsob vaření (kyselá metoda)

Pro sulfitovou výrobu, při níž se zpracovává smrk a jedlové dřevo s dlouhým a bílým vláknem, se

---

*) Regenerace je název pro opětné získávání použitého chemického činidla, v našem případě alkálií ($NaOH$, Na_2S, Na_2CO_3). Pro jednoduchost uvažujme, že na 1 kg zpracovávaného dřeva dáváme do vařáku 200 g $NaOH$. U vařáku na 100 m³ činí náplň dřeva (štěpků) přibližně 20 000 kg, proto musíme ve varném louhu dodat 4 000 kg $NaOH$ pro jedinou várku. Toto množství alkálií vypuštěné do říčního toku by úplně zničilo všechny vodní organismy (živočichy i rostliny) a voda by se stala naprosto nepoužitelnou. Dobře vyřešenou regenerací získáváme zpět drahé alkálie, z rozpuštěné dřevné hmoty (inkrustačních látek) získáváme spálením kalorie (v sulfátové celulózce stačí pro celý provoz) a odpařenou čistou vodu zapojujeme zase do provozního koloběhu

**) Difúzí označujeme samovolné pronikání rozpuštěné látky z roztoku o vyšší koncentraci do roztoku o nižší koncentraci, které postupuje tak dlouho, až se koncentrace rozpuštěné látky vyrovná v celém roztoku.

Difúzní vyslazování řízků v cukrovarství objevil *Julius Robert*, ředitel cukrovaru v Židlochovicích na Moravě v roce 1864; výroba sulfátové buničiny byla technicky vyřešena v roce 1884

***) Pouze u této první várky vytlačujeme černý louh z difuzéru čistou vodou (hypotonickým—podtlakovým roztokem). U všech ostatních várek používáme k tomuto účelu prací kapaliny z předešlého difuzéru, což má pravděpodobně i vliv na jakost buničiny. Působíme-li na rostlinnou buňku téměř izotonickým (stejnotlakým) roztokem, působí vnější i vnitřní roztok na buněčnou blánu téměř stejným tlakem, čímž netrpí její jemná fibrilová stavba

žaduje pečlivé odstranění kůry, lýka a suků, aby vyrobená buničina měla co nejméně tmavě zbarvených nečistot. Chemickým činidlem je varná kyselina, roztok hydrosiřičitanu vápenatého $Ca(HSO_3)_2$ s přebytkem kysličníku siřičitého SO_2. Varná kyselina se připravuje v *kyselárně celulózky*. Kysličník siřičitý se získává buď pražením kyzu železného (pyritu) v *rotačních*, popř. v *rozprašovacích pecích*:

$$\underset{\text{pyrit kyz železný}}{4\,FeS_2} + \underset{\text{kyslík ze vzduchu}}{11\,O_2} \rightarrow \underset{\text{výpalky}}{2\,Fe_2O_3} + \underset{\text{kysličník siřičitý}}{8\,SO_2}$$

nebo spalováním síry v jednoduchých pecích na spalování síry:

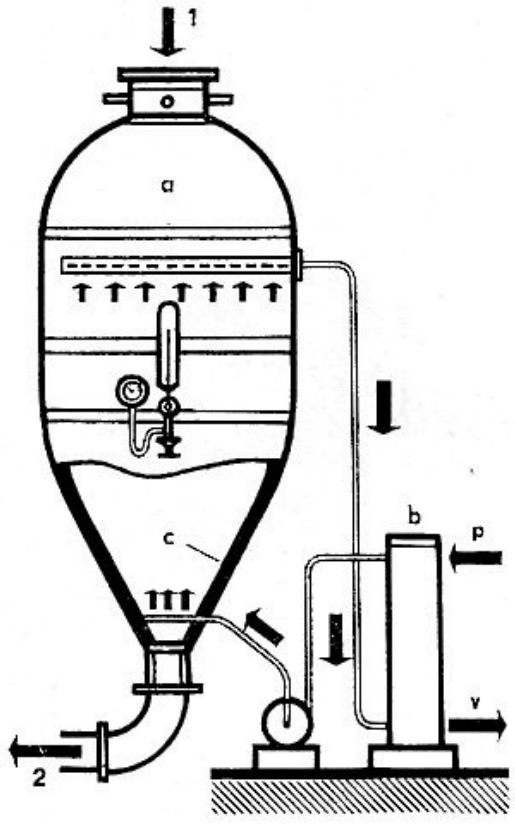
$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

Prvním způsobem připravený siřičitý plyn obsahuje 10 až 12 % SO_2, u druhého způsobu má 14 až 18 % SO_2.

Varná kyselina se připravuje ve věži vysoké asi 40 m. Věž je vyplněna kusovým vápencem. Shora stéká do věže studená voda a spodem se do ní vhání ochlazený a vyčištěný siřičitý plyn. SO_2 se ve vodě rozpouští na H_2SO_3, která reaguje s vápencem:

$$CaCO_3 + 2\,H_2SO_3 \rightarrow Ca(HSO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Čerstvý roztok hydrosiřičitanu vápenatého nasycený kysličníkem siřičitým, tzv. *věžová kyselina*, stéká do nádrže, odkud se po dalším obohacení SO_2 z odplynů*) čerpá do vařáku jako *varná kyselina*.



9. Schéma vařáku na sulfitovou buničinu s nepřímým topením (s cirkulací varné kyseliny)

a — vařák, b — ohřívač varné kyseliny, c — kyselinovzdorná vyzdívka, p — pára, v — voda (kondenzát); 1 — plnění vařáku, 2 — výpust do látkové jámy

K výrobě sulfitové buničiny se dnes používá stojatých vařáků (obraz na vnitřku obálky). Jsou zhotoveny z nýtovaných nebo svařovaných plechů a uvnitř mají kyselinovzdornou vyzdívku, aby varná kyselina nepoškozovala kotlový plech. Zpravidla mívají objem 150 až 300 m³. Vytápějí se přímo nebo nepřímo. Novější vařáky jsou zařízeny jako vařáky na sulfátovou buničinu s cirkulací varné kyseliny, která se ohřívá mimo vařák v ohřívači (*obr. 9*).

Inkrustační látky se odstraňují ze dřeva vařením pouze zčásti, aby se nepoškodilo celulózové vlákno. Doba várky se řídí podle množství rozpuštěných inkrustačních látek. Např. buničina obsahuje po 10 hodinách várky ještě asi 5 % ligninu, po 12 hodinách už jen asi 2 % ligninu. Nejvyšší teploty 150 °C se má dosáhnout za 4 hodiny. Když tlak ve vařáku dostoupí 5 až 6 at, otevře se odplynovací kohout a unikající plyny a páry s volným SO_2 se po ochlazení vedou do studené čerstvé (věžové) kyseliny. Tím se věžová kyselina zesílí na provozní „varnou" kyselinu.

Během várky se odebírají vzorky varné kyseliny, popř. štěpků. Ve varné kyselině se zjišťuje obsah SO_2 a CaO, který klesá až k určité hranici. U štěpků se posuzuje jejich měkkost. Po ukončení várky se odpadní varná kyselina (sulfitový výluh) shromažďuje ve *sběrné nádrži* a buď se po neutralizaci vápnem vypouští do říčního toku, nebo se aspoň částečně zpracuje, např. na alkohol nebo na droždí, a zbytek se zase vypouští do řeky. Buničina se po propláchnutí vodou vyplavuje do *látkové jámy* s děrovaným dnem. Zde se důkladně propírá vodou.

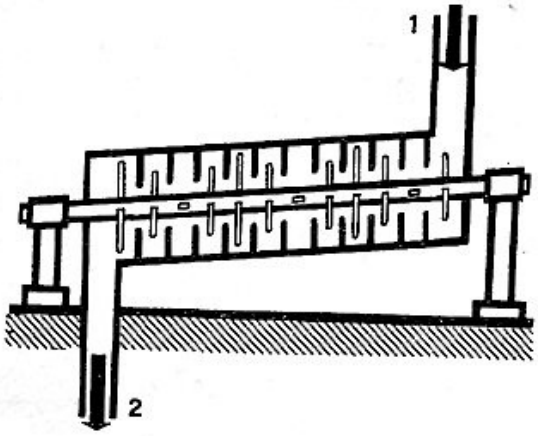
Odpadní varná kyselina — sulfitový výluh — obsahuje v 1 l asi 80 g sušiny; z toho je asi 80 % organických a 20 % anorganických látek. Z organických látek je to především lignin (jako kyselina ligninsulfonová nebo její soli), cukry (hexózy a pentózy), pryskyřice atd.

S rostoucí výrobě buničiny vzniká obrovské množství sulfitových výluhů a jejich vypouštěním do říčních toků se voda v nich nebezpečně znečišťuje. Proto bylo podáno již mnoho návrhů na jejich zužitkování nebo aspoň na částečné využití. Protože obsahují 1,6 až 2,6 % zkvasitelných cukrů, ujalo se v praxi jejich zkvašování na etanol, popř. na krmné kvasnice (droždí). Kromě toho se z nich dnes vyrábí vanilín, organické kyseliny, nebo se zahušťují na lepidla, na pomocné látky při vyčiňování kůží, na pojidla do slévárenského písku, na plnidla do plastických hmot, do gumařských směsí apod. Jejich komplexní zpracování činí zatím ještě potíže.

d) Třídění a úprava buničiny

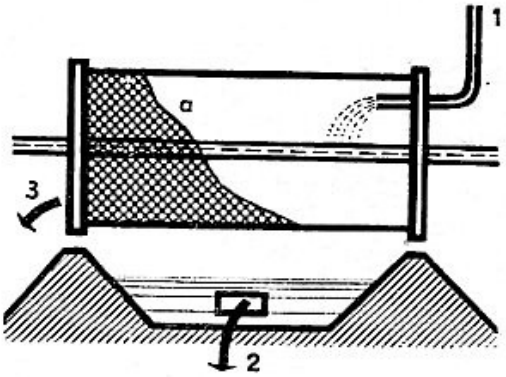
Po vypuštění z vařáku si buničina podržuje tvar štěpků; je však tak měkká, že ji lze mezi prsty rozmělnit na vláknitou hmotu.

*) Při vaření buničiny se uvolňuje z varné kyseliny kysličník siřičitý a různé jiné plyny, které zvyšují tlak nad předepsanou výši. Proto se podle potřeby tyto odplyny z vařáku vypouštějí (vařák se „odplynuje")



10. Opener (separátor)

Dřevěnými kolíky na hřídeli, které procházejí mezi trny na bubnu, se surová buničina roztírá na jednotlivá vlákna; 1 — přívod surové buničiny, 2 — výpust pro vyseparovanou buničinu



11. Lapáč suků (odsukovač)

Na jemném sítě se zachytí nerozvařené kousky dřeva, suky a jiná hrubší nečistoty; a — sítový buben; 1 — přívod surové buničiny, 2 — odtok vytříděné buničiny, 3 — odpad sukoviny

12. Lapáč písku (písečník)

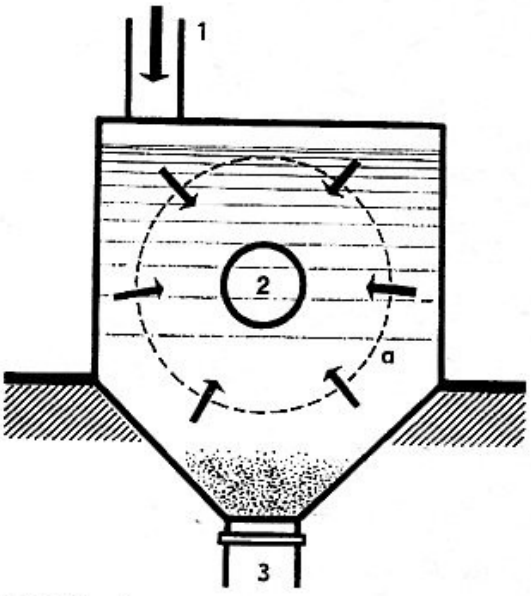
V dřevěném nebo betonovém korytě s řadou příčných latí na dně se zachytí písek, částečky vyzdívky vařáku, uzlíky, částečky vápna a jiné specifický těžké nečistoty

Podle starší technologie se buničina dopravuje z *látkové jámy do openeru* (*obr. 10*), v němž se mezi otáčivými rameny rozvlákní. Poněvadž vždy obsahuje nejen nerozvařené kousky dřeva, ale i písek a suky, odvádí se nejprve do *odsukovače* (*obr. 11*), v němž se zachytí hrubé nečistoty (nerozvařené kousky dřeva), a potom projde *písečníkem* (*obr. 12*), aby se v něm pak zachytil písek a hrubší nečistoty. Zhruba vytříděná buničina se pak na *třídiči* (*obr. 13*) zbaví i menších nečistot, které neprojdou otvory třídiče.

Podle novější technologie se z látkové jámy čerpá buničina na *komorový filtr*, kde se z ní odstraní poslední zbytky výluhu. Potom se po zředění zbaví na *vibračních odsukovačích* suků a neprovařených svazků vláken. Na *virových čističích* (*centricleanery* čti centriklínery) se odstraní písek a nečistoty a nakonec se buničina ještě vytřídí na *jemných třídičích*.

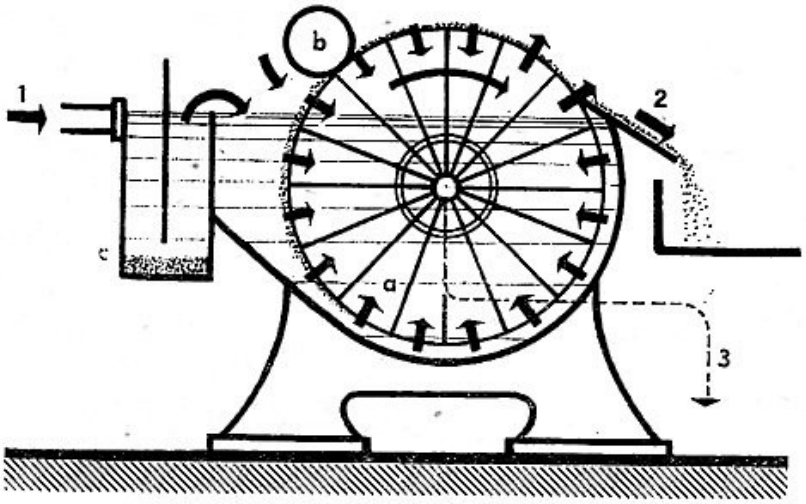
V obou případech se zachycené suky a neprovařené kousky dřeva rozemílají na *rafinéru* a zužitkují na výrobu podřadnějších druhů papíru nebo lepenky.

Po vytřídění se buničina odvodňuje na *vakuovém filtru* (*obr. 14*). Je to litinový buben, jehož plášť je zhotoven ze síta s jemnými otvory. Buben, který se zvolna otáčí v suspenzi buničiny, je rozdělen na samostatná oddělení zapojená na vakuové čerpadlo. Jakmile se některé oddělení ponoří do kašovité suspenze, vytvoří



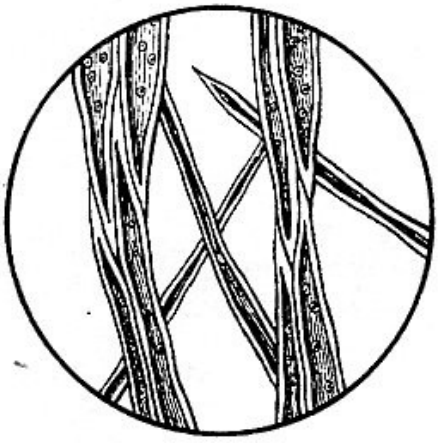
13. Třídič na buničinu

a — sítový buben; 1 — přívod surové buničiny, 2 — odtok vytříděné buničiny, 3 — odpad nečistot



4. Vakuový filtr k zahušťování vláknin (buničiny)

a — sítový buben, b — přítlačný válec, c — zachycovač těžších nečistot; 1 — přívod buničiny, 2 — odvod zahuštěné buničiny, 3 — odtok vody



15. Dřevná vlákna pod mikroskopem (zvětšeno 250 krát)

Vlákna jehličnatého dřeva mají charakteristické komůrky v podobě kroužků s tečkou („dvojtečky")

v něm samočinně vakuum a vlákna buničiny se přisají
a síto. Vrstva zahuštěné buničiny na sítě se ještě zbaví
ody přítlačným válcem a působením stlačeného vzdu-
nu se odděli od síta v souvislém pásu. Odvodněná
uničina má asi 40 % sušiny. Pro dopravu na větší
zdálenosti se nekonečný pás ještě suší v komorové
šárně, řeže na archy a balí do balíků po 200 kg.

Buničina se podobá hrubé vatě. Dřevné celulózové
ákno z jehličnanů má pod mikroskopem zřetelné
vojtečky (*obr. 15*).

Odvodněná sulfitová buničina je šedožlutá, sulfátová má nahnědlou barvu. Obou surových buničin lze používat k výrobě pouze takových papírů, u kterých se nevyžaduje bílá barva. Pro výrobu bílého papíru a k chemickému zpracování je nutno buničinu bělit, popř. zušlechťovat.

Jednoduchým zařízením na bělení buničiny je *bělicí holandr* (obraz na vnitřku obálky). Bělicím činidlem je nejčastěji chlornan vápenatý $Ca(ClO)_2$, který se připravuje přímo v papírně ze zkapalněného chlóru a vápenného mléka.

Bělení chlornany je v podstatě bělení kyslíkem, neboť chlornany se ve vodném roztoku rozkládají:

$$\underset{\text{chlornan vápenatý}}{Ca(ClO)_2} + \underset{\text{voda}}{2\,H_2O} \rightarrow \underset{\text{hydroxid vápenatý}}{Ca(OH)_2} + \underset{\text{kyselina chlorná}}{2\,HClO}$$

Kyselina chlorná je však také nestálá sloučenina a snadno se rozkládá:

$$\underset{\text{kyselina chlorná}}{HClO} \rightarrow \underset{\text{chlorovodík}}{HCl} + \underset{\text{kyslík}}{O}$$

Při rozkladu kyseliny chlorné se uvolňuje kyslík ve stavu zrodu (atomový kyslík), který velmi energicky okysličuje barevné organické látky v buničině a mění je na bezbarvé, popř. rozpustné látky.

Pro bělení v holandru se buničina ředí na 8 % sušiny. Bělicí holandr nemá mlecí válce, má jen zařízení na poháněni suspenze a prací síta. Při bělení se suspenze zahřívá přímou párou tak, aby teplota nepřestoupila 40 °C. Spotřeba chlóru dosahuje až 10 % na sušinu buničiny. Bělení trvá 6 až 8 hodin.

Přebytek bělicího roztoku se musí po bělení odstranit, neboť by působil nepříznivě na pevnost celulózového vlákna. Děje se tak *antichlórem*, zpravidla siřičitanem sodným nebo hydrosiřičitanem vápenatým (varnou kyselinou). Antichlór reaguje se zbytky chlóru ve vlákně:

$$Na_2SO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,HCl$$

siřičitan sodný — chlór — voda — síran sodný — chlorovodík

Teprve teď se buničina vypírá důkladně vodou, aby se odstranil přebytečný chlorovodík. Bělením se ztrácí 6 až 8 % buničiny (převedením na rozpustné sloučeniny).

Pro buničinu k chemickému zpracování na umělé hedvábí a na plastické hmoty se vyžaduje vysoký obsah celulózy nerozpustné v 17,5-procentním roztoku *NaOH*, tj. má mít 95 až 97 % vysokomolekulární alfa-celulózy. Pro tyto účely se buničina zušlechťuje slabým roztokem louhu sodného. Nízkomolekulární celulóza se v něm rozpustí a buničina se čistotou přiblíží bavlněné celulóze.

V moderních závodech se k bělení a zušlechťování buničiny používá *věžového zařízení*, v němž se bělí elementárním chlórem.

Vybělená buničina se rovněž odvodňuje na vakuovém filtru a v tomto stavu se zužitkovává ve vlastní papírně k výrobě kvalitních papírů — psacího, tiskového, kresliciho. Jsou to papíry jiskřivě bílé barvy, které ani po delší době na světle nežloutnou.

Buničina, která se dodává do jiných papíren nebo do chemických továren na výrobu plastických hmot, umělého hedvábí nebo nitrovaných celulóz, se zbavuje vody na *odvodňovacím stroji*. Nařezané listy se podobají listům silného filtračního papíru a mají standardní rozměr 60 × 80 cm. V balících stažených ocelovými pásky se dodávají k dalšímu zpracování.

e) *Vlákniny s vyššími výtěžky*

Při vaření dřeva kyselým i zásaditým způsobem se prakticky získává pouze asi 45 % sušiny buničiny na váhu suchého dřeva. Tím odchází z celulózek více než polovina dřevní hmoty nevyužita v podobě sulfitových výluhů, popř. se v závodech na sulfátovou buničinu spaluje pod kotly.

Proto se již dlouho konají pokusy s výrobou *vláknin s vyššími výtěžky*. Při jejich výrobě se lépe využije hmota dřeva tím, že se v nich ponechává část inkrustačních látek.

Tak např. použije-li se místo varné kyseliny roztoku siřičitanu sodného Na_2SO_3, odstraní se převážně lignin, kdežto pentozany (hemicelulózy) v buničině zůstávají. Podle jiného způsobu se kuláče dřeva provařují v roztoku siřičitanu sodného a sody a pak se broušením zpracují na chemickou dřevovinu.

Vlákniny s vyššími výtěžky lze připravovat i sulfitovým nebo sulfátovým způsobem, děje-li se vaření s chemickým činidlem kratší dobu.

Podobnými způsoby lze získat vlákniny s výtěžkem až 90 %, které jsou vhodnou pololátkou k výrobě některých druhů papíru (*tabulka 5*).

B. VÝROBA VLÁKNIN ZE SLÁMY

Sláma (*tabulka 6*) obsahuje mnohem méně celulózy než dřevo a přitom má mnohem více hemicelulóz a popela. Přesto se však zužitkovává k výrobě vláknin, i když má četné nevýhody; např. je to sezónní surovina, má malou objemovou váhu, která zdražuje dopravu, je nebezpečná ke skladování.

Před zpracováním na vlákninu se sláma rozřeže na řezanku délky 2 až 4 cm. Na otřásacích sítech se řezanka zbaví prachu, písku a plevelových semen.

1. Výroba slámoviny

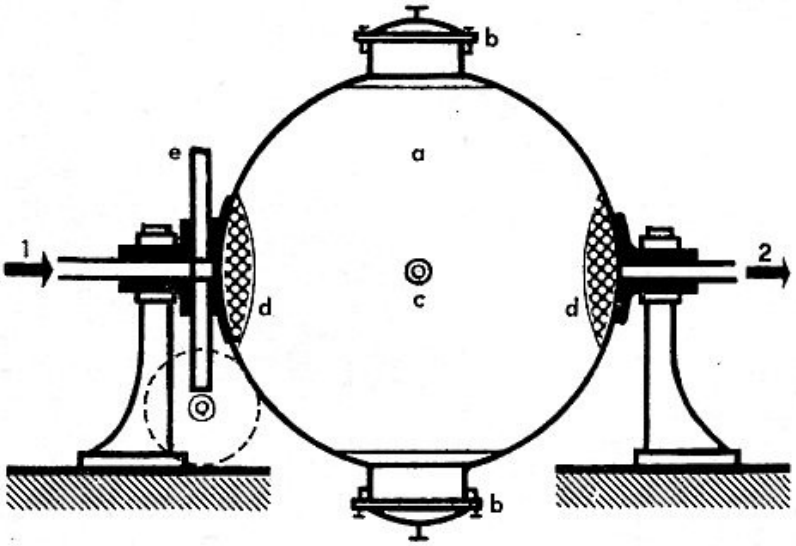
Podle starší technologie se při výrobě slámoviny plní vytříděná řezanka do *kulového vařáku* (*obr. 16*) a v něm se vaří přímou párou s vápenným mlékem (10 % *CaO* na sušinu slámy). Při tlaku 3 až 5 at trvá várka 3 až 5 hodin. Vařením změkne sláma tak, že ji lze snadno rozetřít mezi prsty. Po uvaření se slámovina vypustí do *betonové nádrže* pod vařákem a důkladně

Tabulka 5 **Srovnání výtěžků při výrobě různých druhů vláknin**

Název vlákniny	Výtěžek v % dřevné hmoty	Předchozí zpracování
dřevovina	98	bez předchozího zpracování
dřevolátka	90	pařením ve vodě
chemická dřevovina	80—95	mírné chemické působení
polobuničina	70—80	mírné vaření
vysokovýtěžková buničina	55—70	silné provaření
buničina	45—55	dokonalé provaření
zušlechtěná buničina	35—45	dokonalé provaření s dodatečným zušlechtěním

Tabulka 6 **Chemické složení slámy**

Název složky	Obsah v %	Název složky	Obsah v %
celulóza	35	dusíkaté látky	1,5—3,0
lignin	23—25	popel	5,0—8,0
hemicelulózy	27—28		



16. Kulový vařák na hadry

a — těleso vařáku, b — víko (hrdlo), c — odvzdušňovací ventil, d — síto, e — ozubené kolo; 1 — přívod páry a louhu, 2 — výpust páry a louhu

se vypere vodou. Pak se rozmělňuje v *kolovém mlýně* (*obr. 17*) a rozemílá v *holandru* (*obr. 18*).

V dnešní době se k vaření slámy používá kontinuálních zařízení, do kterých se na jedné straně přivádějí řezanka, chemikálie a pára, a na druhé straně z nich vychází vařená a částečně defibrovaná (rozvlákněná) slámovina.

Slámovina je nažloutlé barvy a zužitkuje se přímo bez sušení na výrobu podřadnějších druhů papíru.

2. Výroba slámové buničiny

Použitím účinnějších chemikálií — např. sulfátového varného louhu —, vyšších tlaků a teploty (4 až 5 kp/cm², 150 až 160 °C) lze získat slámovou buničinu. Várka trvá 3 až 5 hodin.

Buničina se pak propírá vodou, třídí se podobně jako sulfátová buničina a stejným způsobem se také bělí. Zužitkuje se přímo v závodě na výrobu papíru.

Slámová buničina je dobrou náhradou za hadrovinu a lze jí použít i k výrobě jakostních papírů. Sušená se nevyrábí, protože se těžko rozvlákňuje.

C. VÝROBA HADROVINY

Hadrovina se vyrábí hlavně z bavlněných, lněných a konopných, popř. jutových odpadů, které se získávají jednak sběrem obnošených starých hadrů z domácností, jednak je papírnám dodávají textilní závody jako odpady z výroby.

Kdysi byly hadry jedinou surovinou k výrobě papíru. Dnes jejich význam jako papírenské suroviny poklesl do té míry, že se hadroviny používá jen k výrobě kvalitních papírů (cigaretového, bankovkového a filtračního) a potom k výrobě zvlášť pevné lepenky.

Hadry, které přicházejí do závodu již zhruba roztříděné, se nejprve dezinfikují jednu hodinu párou o tlaku 1,5 at ve *válcovitém pařáku*. Hadry se do pařáku zavážejí na vozíkách. Potom se hadry v sušárně vysuší, zbaví prachu vymlácením ve *vících* a ručně se vytřídí tak, aby se najednou mohl zpracovávat pouze jediný druh hadrů.

Tříděné hadry se na *sekačce* rozsekávají na kousky velikosti 5 × 5 cm. Sekačka má několik ocelových nožů, které se zvedají klikovým mechanismem; při zpětném chodu mechanismu dopadají nože na olověnou desku, po níž se hadry posunují.

Rozsekané hadry se pak vyvářejí v zásaditých roztocích ze sody Na_2CO_3, hydroxidu sodného $NaOH$ nebo vápna $Ca(OH)_2$, jednak aby se z nich odstranily nečistoty (tuky, škrob, klih z apretury), jednak aby se rozrušila barviva a uvolnila se celulózová vlákna.

Hadry se vaří v *kulovém vařáku* (*obr. 16*); je to kulovitá nádoba o průměru 2 až 3 m z nýtovaného plechu, která je uložena dvěma dutými čepy v ložiskách tak, že se převodem na ozubené kolo otáčí. Vařák se plní a vyprazdňuje dvěma kruhovými průlezy (hrdly), které jsou uzavřeny dobře přiléhajícími víky. Jedním čepem se přivádí pára, druhým se po skončení várky vypouští pára a louh.

Při plnění je vařák natočen jedním hrdlem vzhůru. Do vařáku naplněného hadry se napustí varný roztok a hrdlo vařáku se uzavře víkem. Do uzavřeného vařáku se vpustí pára a vařák se uvede ozubeným soukolím do pomalého otáčivého pohybu.

Po skončení várky se jedním čepem vypustí pára a odpadní louh, zbytek odpadního louhu se vypouští odvzdušňovacím ventilem. Přitom se vařák natočí tak, aby roztok mohl ventilem vytékat. Po vypuštění louhu se vařák natočí jedním hrdlem vzhůru, sejme se z něho víko a vařákem se pomalu otáčí. Uvařená hadrovina přitom vypadává do nádrže pod vařákem. V nádrži se na sítě promývá hadrovina vodou.

...ERSITNÍ ...PNO ...OVNA

Vypraná hadrovina se rozemílá v *pololátkovém (mlecím) holandru* (*obr. 18*), aby se uvolnila vlákna ze svazečků. Potom se v *bělicím holandru* hadrovina vybělí chlornanem, odvodní a přímo zpracovává na papír. Má-li se hadrovina dodávat do jiné papírny, musí se zbavit vody na *odvodňovacím stroji*.

Hadrová vlákna jsou v podstatě téměř čistou celulózou z textilních surovin (bavlny, lnu, konopí atd., popř. z krátkých bavlněných vláken — linteru), a proto jsou velmi pevná. Papíry vyrobené z hadroviny se vyznačují vynikající pevností (papír na bankovky, na mapy, na karty, kreslicí papír).

D. ZPRACOVÁNÍ SBĚROVÉHO PAPÍRU

Velmi důležitou surovinou papírenského průmyslu je sběrový papír.

Podle původu rozeznáváme tyto druhy sběrového papíru:

a) **průmyslový odpad** (sběr), tj. papírový odpad ze závodů, které papír zpracovávají (odřezky z tiskáren, z kniháren, od výroby krabic, odpadky od řezaček při řezání papíru na formáty);

b) **sběrový papír** z domácností, škol atd., v němž se nejvíce vyskytují staré noviny, knihy, obalové materiály, vyřazené úřední doklady.

Průmyslový odpad z tiskáren a ze zpracovatelských závodů se uskladňuje podle druhů (bezdřevý, dřevitý — bílý, barevný — potištěný, nepotištěný) a zpracovává se odděleně i do lepších druhů papírů.

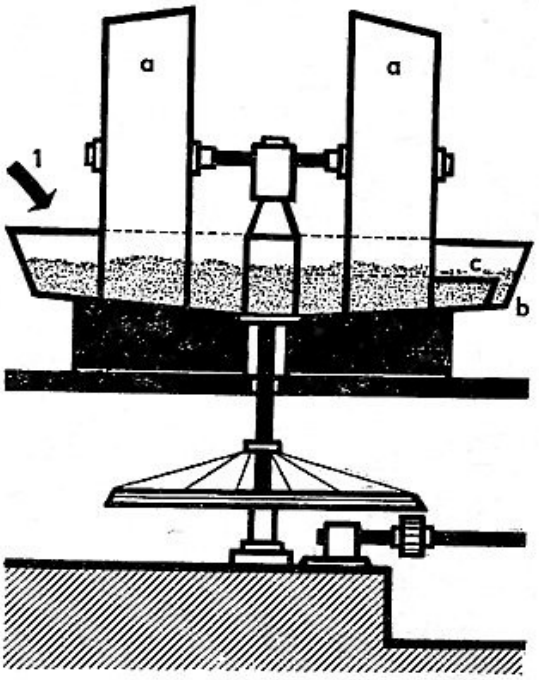
Sběrový papír z domácností bývá silně znečištěn a obsahuje mnoho příměsí, které znehodnocují vlákna. Proto ho lze použít většinou jen na nejpodřadnější druhy papíru, např. na šedý balicí papír nebo na šedou lepenku.

Třídění sběrového papíru v papírnách je při obrovských zpracovávaných množstvích neproveditelné. Je proto důležité, aby se do sběru nedostaly nerozvláknitelné materiály (plastické hmoty, pryžové předměty, karbonové papíry, dehtová lepenka, barviva), které často znehodnocují jinak dobrou vlákninu.

Vytříděný papír se rozvlákňuje. Dnes se už jen málokde používá k rozvlákňování *kolových mlýnů* (*obr. 17*). Jsou to dva válcovité nebo mírně kuželovité kameny z pískovce nebo ze žuly, které se otáčejí kolem svých os a také kolem hlavního hřídele na třetím kamenu. Tento horizontální kámen je dnem litinové mísy, v níž se pohybují oba vertikální kameny. Kameny se rýhují, aby lépe mlely.

Do mísy se dává vlhčený papír, popř. se kropí při mletí. Rozemílá se nejen tlakem válců, ale také třením mezi kotouči a dnem mísy. Kolový mlýn pracuje přetržitě, proto se dnes nahrazuje stroji na plynulou (nepřetržitou) práci.

Vířivý rozvlákňovač (*hydrapulper*) je válcovitá nádoba s rotorem u dna. Uspořádáním se podobá pračce, rotor se otáčí 200 až 400 krát za minutu. Nádoba se naplní vodou a pak se do ní vnáší rozvlákňovaný materiál, např. sběrový papír. Protože se prudkým otáčením rotoru vytvoří v nádobě silný vír, materiál se třením otáčivých nožů o pevné nože velmi rychle



17. Kolový mlýn na rozmělňování starého papíru

a — běhouny, b — mísa s vodorovným kamenem, c — škrabák; 1 — plnění

rozvláknění. Výkon hydrapulperu je 5 až 10 t suroviny za hodinu.

Potištěný papír se zužitkovává k výrobě baliciho papíru nebo lepenky. Jeho použití k výrobě lepších papírů naráží na obtíže, protože odstraňování tiskařské černi není snadné. Tak např. se potištěný papír zahřívá na 50 °C v kulovém vařáku se zředěným roztokem *NaOH* a mýdla. Vařením se olej z tiskařské černi rozemulguje, částice tiskařské černi se tím uvolní a odtekou s emulzí. Nebo se k němu přidává kaolín, který zachytí tiskařskou čerň na svém povrchu.

Pro řadu technických potiží se většinou tiskařská čerň ze sběrového papíru neodstraňuje.

Vláknina získaná ze sběrového papíru v kolovém mlýně nebo v hydrapulperu se může zužitkovat jen jako přídavek při výrobě lepenky nebo horších druhů papíru (obalového, novinového).

V. Výroba papíru

Výroba papíru se zakládá na význačné vlastnosti téměř čisté celulózy připravené z rostlinných vláken — *zplstitelnosti*.

Aby se celulózová vlákna mohla zplstovat, musejí být neobyčejně jemná. Tak jemná, že jejich molekuly na obvodu vlákna jsou již s to vyvinovat velké povrchové napětí, kterým se mohou vázat navzájem, a tím vytvořit souvislý celek — papírový list — o větší nebo menší pevnosti.

Potřebné jemnosti ke zplsťování se celulózovému vláknu dostane při mechanickém zpracování v nabotnalém stavu — *mletím ve vodném prostředí*. Vlastní zplsťování mechanicky zpracovaných vláken se děje opět ve vodném prostředí na sítu papírenského stroje.

Zhruba lze výrobu papíru rozdělit takto:

1. Příprava papíroviny
   a) mletí vláknin
   b) klížení papíroviny
   c) plnění papíroviny
   d) barvení (tónování) papíroviny
2. Tvorba papírového listu
3. Úprava papíru

1. Příprava papíroviny

Vyrábějí-li se vlákniny v závodě, který má vlastní papírnu, používá se jich přímo v mokrém stavu, ve kterém byly zhotoveny. Pokud jsou vlákniny vlhké, rozvlákňují se snadno pouhým rozmícháním.

Vlákniny, které byly dopraveny do papírny vysušené, musejí se nejprve ve *vířivých rozvlákňovačích* (*hydrapulperech*) rozvláknit.

a) *Mletí vláknin*

Názvem papírovina (celolátka, látka) označujeme produkt z vlákniny nebo ze směsi vláken, která byla vhodným způsobem — *mletím ve vodném prostředí* — zpracována na tak jemnou suspenzi, jak to vyžaduje druh vyráběného papíru.

Vlákniny, ať byly získány přímou výrobou (dřevovina, dřevné buničiny), nebo nákupem u dodavatelských firem (bavlněné, lněné, konopné hadry, jutová nebo ramiová surovina), nejsou ještě způsobilé pro výrobu papíru. Jak je patrno z *tabulky 2*, jejich vlákna jsou příliš dlouhá, takže by se z nich na sítu papírenského stroje tvořily smotky a uzliky (vlákna ze semen a lýková vlákna), nebo se vyskytují v hrubých svazcích (technická vlákna lnu, konopí, juty).

Ale ani elementární vlákna při své nepatrné tloušťce nejsou pro výrobu papíru dostatečně jemná, aby se mohla na sítu papírenského stroje zplsťovat na papír požadované jakosti.

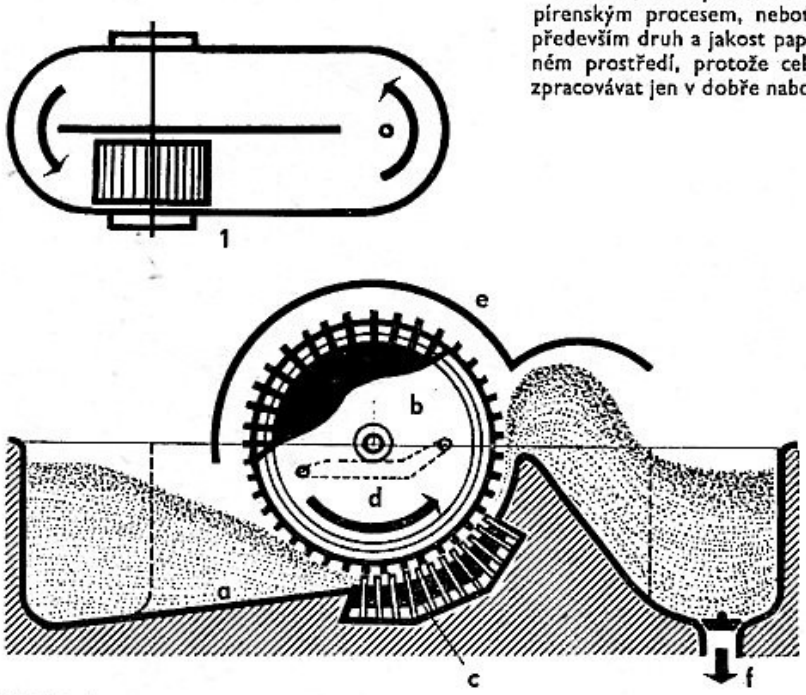
Vynález papíru byl založen na mechanickém roztloukání nabotnalých hadrů. Zpočátku se hadry roztloukaly dřevěnými palicemi na tvrdé podložce, později okovaným tloukem ve hmoždíři. Až ve 13. století bylo roztloukání vláknin na papírovinu poprvé zmechanizováno vynálezem *stoupy* poháněné vodním kolem.

Výkonným strojem k zpracování hadrových vláknin na papírovinu se stal holandr, rotační mlecí stroj, který byl vynalezen v Holandsku v druhé polovině 17. století.

Holandr je ještě stále hojně používaným mlecím zařízením (*obr. 18*). Je to vana rozdělená po délce na dva navzájem spojené kanály. V jednom kanálu, v místě, kde jeho dno prudce stoupá a vytváří *sedlo*, má holandr mlecí soupravu — *mlecí válec* a *brdo*. Mlecí válec, v jehož plášti jsou upevněny nože, se otáčí nad brdem s pevnými noži; při otáčení uvádí suspenzi vlákniny do postupného pohybu a přehazuje ji přes sedlo do druhého holandrového kanálu. Ložiska mlecího válce jsou v posuvném stojanu, který lze zvedat a spouštět, aby se mohla měnit vzdálenost mezi pohyblivými a pevnými noži. Nože mají obdélníkový průřez a podle účelu se hotoví z oceli, bronzu, nerezu nebo z čediče.

Holandry mívají objem 3,5 m³ a na jednu náplň pojmou asi 150 kg vlákniny; mlecí válec koná 120 až 150 ot/min.

Mletí neboli *rafinace vláknin* je nejdůležitějším papírenským procesem, neboť mletím jsou podmíněny především druh a jakost papíru. Mletí se koná ve vodném prostředí, protože celulózové vlákno lze takto zpracovávat jen v dobře nabotnalém stavu.



18. Mlecí holandr

a — betonová vana, b — mlecí válec s noži, c — brdo, d — zvedací a vyvažovací zařízení, e — kryt mlecího válce, f — výpust papíroviny; 1 — půdorys holandru

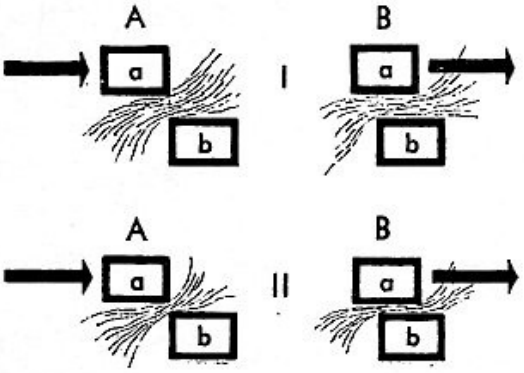
Podle druhu vyráběného papíru rozeznáváme:

a) *mazlavé (podélné) mletí (obr. 19, I)*, při kterém se vlákna nekrátí, nýbrž obrušují po délce (štěpí se na fibrily); při mazlavém mletí jsou nože široké, popř. čedičové, s tupými hřranami a jsou od sebe více vzdáleny;

b) *ostré (příčné) mletí (obr. 19 II)*, při kterém se vlákna rozřezávají napříč — krátí se — a neštěpí se podélně; při ostrém mletí jsou nože úzké a mají ostré hrany.

Obě označení vystihují pouze krajní způsoby mletí. Provozní mletí má vždy několik stupňů; např. rozeznáváme látku ostrou dlouhou, ostrou střední a ostrou krátkou a naproti tomu mazlavou dlouhou, mazlavou střední a mazlavou krátkou. Pro každý druh papíru je předepsán příslušný druh mletí.

Všeobecně se ostré látky používá k výrobě řídkého objemného papíru (pijavého, filtračního), kdežto z mazlavé látky se vyrábějí husté a pevné papíry (bankovkový, psací apod.).



19. Holandrové nože při mazlavém a ostrém mletí

I — mletí na dlouhé vlákno (mazlavé mletí), II — mletí na krátké vlákno (ostré mletí)
A — nože před záběrem, B — nože při záběru, a — nůž mlecího válce, b — nůž brda

Místo holandrů se v novější době používá kuželových mlecích strojů. Patří k nim *kuželové rafinéry* a rychloběžné nebo pomaluběžné *kuželové mlýny (obr. 20)*.

Podstatou těchto strojů je kuželovitý stator, v němž se velkou rychlostí otáčí kuželovitý rotor. Na kuželovitých plochách obou součástí jsou nože, jejichž vzdálenost lze měnit podle požadovaného druhu mletí.

Výhodou kuželových mlecích strojů je, že pracují nepřetržitě, zabírají poměrně málo místa, jsou velmi výkonné a spotřebují méně energie než holandry.

b) Klížení papíroviny

Po dokonalém rozemletí vlákniny na požadovaný stupeň se papírovina *klíží, plní a barví*.

Klížením se má dosáhnout, aby byl papír do jisté míry vzdorný vůči vodě a vodným roztokům.

Na klíženém papíru se inkoust nerozpíjí, dobře klížené fotografické papíry se při vyvolávání, ustalování a praní nerozmáčejí, balicí papíry se deštěm neporušují apod.

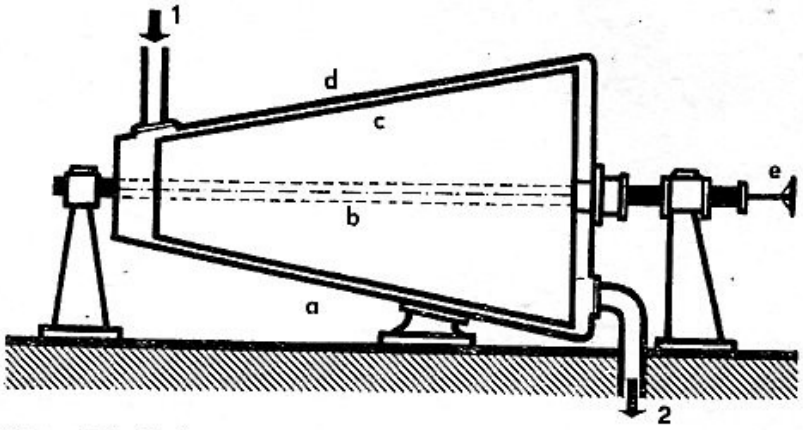
Neklížené papíry naopak vsakují vodu a roztoky (inkoust) nebo rychle propouštějí kapaliny (pijavý a filtrační papír).

Polokližený papír přijímá dobře tiskové barvy, které se na jeho povrchu nerozpíjejí a neprorážejí na druhou stranu.

Stupeň klížení tedy závisí na účelu, k jakému se bude papíru používat.

Při ruční výrobě se papír klížil pouze na povrchu. Při *povrchovém klížení* se hotový papírový list namáčel do řídkého roztoku živočišného klihu, načež se list pomalu vysušil. Při strojové výrobě se však povrchového klížení živočišným klihem nadalo použít, protože by narušovalo plynulost výroby. Dnes se papír klíží pryskyřičným klihem, který se přidává při mletí do holandru (*klížení ve hmotě*).

Základní surovinou pro přípravu pryskyřičného klihu je přírodní pryskyřice — *kalafuna* —, která se získává ze smoly (balzámu) jehličnatých stromů, hlavně borovice, oddestilováním těkavého podílu (terpentýnu). Podstatnou složkou kalafuny je *kyselina abietová* $C_{19}H_{29}COOH$.



20. Kuželový mlýn na mletí vlákniny

a — stator, b — rotor (posuvný kužel), c — nože vně rotaru, d — nože uvnitř statoru, e — regulační šroub; 1 — přívod vlákniny, 2 — odvod vlákniny

Pryskyřičný klih je v podstatě volná kyselina abietová rozemulgovaná v sodném pryskyřičném mýdle. Připravuje se vařením kalafuny s roztokem alkálií (sody nebo louhu sodného), např.:

$$C_{19}H_{29}COOH + NaOH \rightarrow C_{19}H_{29}COONa + H_2O$$

Použije-li se při vaření klihu stechiometrického množství alkálie, zneutralizuje se veškerá kyselina abietová a výsledkem je pryskyřičné mýdlo — hnědý klih.

Při použití menšího množství alkálie se získává emulze volné kyseliny abietové v pryskyřičném mýdle — bílý klih. Protože klížení vyžaduje, aby částečky volné kyseliny byly dokonale rozptýleny, rozemulgovává se uvařený bílý klih parním injektorem do nádoby se studenou vodou.

Hnědým klihem se klíží papíry z dřevoviny a z nebělené buničiny. Ostatní druhy papíru z hadroviny a z bělené buničiny se klíží jenom bílým klihem.

Pryskyřičný klih se přidává do holandru před koncem mletí. Po rozmíchání se naleje do holandru roztok síranu hlinitého (kamence), aby proběhla reakce:

$$\underset{\text{abietan sodný}}{6\,C_{19}H_{29}COONa} + \underset{\text{síran hlinitý}}{2\,Al(SO_4)_3} \rightarrow \underset{\text{abietan hlinitý}}{2\,(C_{19}H_{29}COO)_3Al_2} + \underset{\text{síran sodný}}{3\,Na_2SO_4}$$

V holandru se na vláknech usazují jemná zrnéčka volné kyseliny abietové i abietanu hlinitého, který rovněž odpuzuje vodu — je hydrofobní.

Klížení se dokončuje v sušicí části papírenského stroje tím, že se po odpaření vody zrnéčka rovnoměrně roztečou po papíru a vytvoří sítovitou strukturu, která je pro vodu nepropustná.

Klížení má probíhat v slabě kyselém prostředí. Spotřeba pryskyřice bývá 1,5 až 4 % na váhu suché vlákniny.

Dnes se někdy kombinuje klížení pryskyřičnou emulzí s přídavkem škrobu, dextrinu, parafínu nebo kazeinu, popř. se ke klížení používá i syntetických pryskyřic.

c) *Plnění papíroviny*

Při plnění se dodávají do papíroviny látky minerálního původu, jejichž obsahem získává papír určité požadované vlastnosti: hladkost, měkkost, bělost, neprůsvitnost, váhu apod.

Plnidla ovšem snižují pevnost i stupeň zaklížení papíru, neboť jemná zrníčka plnidel, která proniknou mezi vlákénka, zeslabují jejich soudržnost. Přídavkem plnidel se ovšem také papír zlevňuje.

Stupeň plnění se zpravidla udává jako obsah popela v procentech.

Některé papíry se vůbec neplní (např. pijavý a filtrační, proto mají nepatrný obsah popela), jiné se plní málo (např. kreslicí papír musí být pevný a dobře klížený, proto obsahuje nejvýš 8 % popela), některé papíry se plní mnoho (tiskový mívá 10 až 20 % popela, aby byl hladký, neprůsvitný a přitom dobře přijímal barvy; biblový papír obsahuje až 25 % popela).

Nejčastějším a také nejlevnějším plnidlem je *kaolin* (křemičitan hlinitý $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$), méně používanými plnidly jsou *mastek* (křemičitan hořečnatý $2\,MgO \cdot 4\,SiO_2 \cdot H_2O$) do nešustivých papírů, např. na divadelní a koncertní programy, *křída* (uhličitan vápenatý $CaCO_3$) do cigaretových papírů, *sádrovec* (síran vápenatý $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$). Do kvalitních papírů se přidává *litopon* ($ZnS + ZnO$), *baryt* (síran barnatý $BaSO_4$), *titanová běloba* (kysličník titaničitý TiO_2).

Plnidla musejí být dokonale bílá, nesmějí obsahovat sloučeniny, které by později mohly dodat papíru nažloutlou barvu (železité a různé organické sloučeniny), a vyžaduje se u nich dokonalá jemnost. Průměr jejich zrn musí být menší než tloušťka celulózových vláken po mletí, aby se jimi vyhladily nerovnosti mezi zplstěnými vlákénky. Proto se nejdříve rozmíchávají s vodou na suspenzi, v které se ponechají hrubší částice usadit, a teprve potom se rozmíchají s klíženou papírovinou v holandru.

d) *Barvení (tónování) papíroviny*

Papírovinu lze barvit přídavkem *minerálních barev**) (berlínskou modří, ultramarínem, chrómovou žlutí, okrem, barevnými hlinkami), čímž se papír současně i plní. Hlavně se však k barvení papíru používá *syntetických barviv***).

Zpravidla se i při výrobě bílého papíru přidává tolik modrého barviva, aby se zakryl nažloutlý odstín papíroviny — *tónování, nyansování****) — a vynikla bělost hotového papíru. Tónujeme nejčastěji ultramarínem nebo indantrénovou modří.

Minerálních barev se používá jen k barvení levných druhů papírů, neboť se jimi zvyšuje obsah popela. Mnohem více se dnes používá organických barviv.

2. Tvorba papírového listu

Aby po ukončeném klížení, plnění a barvení mohla papírovina přijít na síto papírenského stroje, musí se dokonale zbavit všech hrubších nečistot, které by mohly poškodit síto nebo znehodnotit povrch vyráběného papíru — písku, železných pilin, uzlíků.

Z holandrů se papírovina přečerpává do *míchací kádě*; v ní je papírovina v neustálém pohybu, aby se neusazovala a uchovala si stejnoměrnost. Odtud vtéká jako jemná řídká suspenze přes *uzelníky* nebo jiné čisticí zařízení do *nátokové skříně* a z ní na *síto papírenského stroje* (obraz na vnitřku obálky dole).

Síto, kterým začíná mokrá část papírenského stroje, je nekonečný pás fosforbronzového pletiva, natažený na soustavu válečků. Síto se pohybuje směrem od nátokové skříně (ve směru šipek) a přitom dostává od zvláštního strojního zařízení rychlý třasavý pohyb do stran, kterým se usnadňuje zplstování vlákének papíroviny.

Voda papíroviny protéká sítem a vlákénka se přitom zplstují — ukládají se podélně a příčně ve vrstvu, jejíž šířka je vymezena hradítky nebo okrajovými pryžovými pásy vedenými po obou stranách válečky (na obraze papírenského stroje nejsou zakresleny).

Samovolným odtokem vody na sítu vznikne souvislý papírový pás, který se dále zbavuje vody odsáváním nad *sacími skříněmi*. Po odsátí vody se papírový pás urovná *egutérem*. Je to sítový válec, kterým se také může do mokrého pásu tisknout průsvitka (filigrán).

---

*) Barvami se zde označují anorganické sloučeniny s výraznou barvou (pigmenty), které jsou stálé na světle a nerozpustné ve vodě. Mají-li splnit úlohu barviva, musí se na barvený předmět fixovat, např. klihem, fermeží, vápnem

**) Barvivy rozumíme organické sloučeniny většinou rozpustné ve vodě, které se zpravidla vyznačují mohutnou vybarvovací schopností. Při vybarvování stačí namočit barvený předmět do roztoku barviva

***) Nyansování (z franc. *nuancer* - čti nyansé - odstiňovat, odlišovat) - tónování, přibarvování

Nyní je již papírový pás tak pevný, že se z něho další podíl vody může odstranit *ždímacím (gaučovým) lisem.* Ždímací lis je na konci síta a skládá se ze dvou válců. Spodní válec, který má menší průměr a je obložen pryží, je nosným a tažným válcem síta.

Ze síta se papírový pás přenáší na nekonečný plstěný pás — *plstěnec*—, který ho dopraví do *lisové části papírenského stroje.* V lisové části mokrý pás obvykle prochází třemi *lisy.* Válce lisů bývají bronzové nebo žulové (pogumované).

Z lisů se papírový pás dostává do *sušicí části papírenského stroje,* v níž se vede po plstěncích přes soustavu *sušicích válců* vytápěných párou. Na prvních válcích se papír předsušuje při teplotě 70 až 80 °C, ve střední části se suší při 105 °C, v zadní části prochází papír *hladicími stolicemi* a konečně se chladí na válcích, jimiž protéká studená voda.

Hotový papír se navíjí do kotoučů.

Papírenský stroj je vynálezem Francouze *N. L. Roberta* z roku 1799. Je to stroj, který zpracovává papírovinu plynulým způsobem až na hotový papír, aniž by se ho dotkla lidská ruka. Máme dnes stroje s různou výkonností. Papírenský stroj na výrobu novinového papíru ve Štětí vyrábí papír šířky 6 500 mm rychlostí 600 m/min. V provozu jsou i stroje na výrobu novinového papíru, z nichž vychází za minutu pás papíru dlouhý až 900 m a široký až 8 500 mm, takže mají výkon 20 t/hod.

Stroje na jakostní a speciální papíry běží daleko pomaleji, často jen rychlostí 20 m/min a jejich pracovní šíře bývá 1 m.

3. Úprava papíru

Papírový pás, který byl navinut do kotouče na papírenském stroji, potřebuje konečnou úpravu. Především je třeba odstranit vadná místa a upravit z něho souvislý pás. To se děje při převinování kotouče na nový tambor*). Při dalším převinování se papír řeže na *podélné řezačce* na požadované šířky kotouče. Takto se již může dodávat *strojně hlazený papír.*

Má-li mít papír větší hladkost a lesk, hladí se na *hladicím (satinovacím**) kalandru.* Kalandr má až 16 válců umístěných nad sebou, přičemž vždy jeden válec je z tvrdé litiny a druhý ze slisovaných papírových kotoučů. Tlakem a třením mezi válci se papír vyhladí na obou stranách. Před hlazením se papír vlhčí vodou.

Na vhodných kalandrech s dvěma až pěti válci se mohou na papíru vytvářet nepravé průsvitky, popř. se mu v nich dodává různá povrchová struktura, např. tkanin.

Na listy normalizovaných formátů se papírový pás dělí *v příčné řezačce.* Do řezačky se papír zavádí až ze 12 kotoučů najednou a řezačka ukládá oddělené listy přímo na sebe. Nařezané listy se balí po tisíci kusech (= 1 rys) do balíků k expedici.

4. Druhy papírenských výrobků

Výrobky papírenského průmyslu se v podstatě dělí na tři druhy: *papíry, kartóny a lepenky.* Rozhodujícím činitelem při dělení je plošná váha, tj. váha 1 m² v gramech.

Papír, jehož tloušťka je v rozmezí od 0,006 do 0,3 mm,

má plošnou váhu	od 7,5	do	150 g/m²
kartón	od 150	do	400 g/m²
lepenka	od 400	do	1 200 g/m²

Rozdělení papírů
- tiskové papíry
- psací a kreslicí papíry
- potahové a předsádkové papíry
- balicí papíry
- papíry pro elektrotechniku
- technické a průmyslové papíry
- filtrační papíry
- sací papíry
- surové papíry pro zušlechtění (zušlechťují se např. natíráním na křídové nebo pestré papíry)
- ostatní papíry

Rozdělení kartónů
- tiskové kartóny
- psací, kreslicí a rýsovací kartóny
- technické a průmyslové kartóny
- ostatní kartóny

Rozdělení lepenek
- kartonážní a knihařské lepenky
- technické a průmyslové lepenky
- ostatní lepenky

5. Hodnocení papíru

Každý výrobek papírenského průmyslu se hodnotí podle zjištěných charakteristik, které jsou pro jednotlivé výrobky předem stanoveny.

Hlavní charakteristiky papíru jsou:

1. *Plošná váha (plošná hmotnost);* je to váha 1 m² papíru v gramech.
2. *Tržná délka;* je to míra pevnosti papírů různých plošných vah, vyjádřená pomyslnou délkou pásu papíru, při níž by se volně zavěšený pás přetrhl vlastní váhou. Udává se v metrech a vypočítává se z pevnosti v tahu, která se zkouší v trhačce na proužcích širokých 15 mm.
3. *Odolnost proti přehýbání;* je to vlastnost papíru snášet opakované přehýbání až do přetržení. Měří se a vyjadřuje počtem dvojohybů vykonaných za stanovených podmínek.
4. *Stupeň zaklížení;* je to míra odolnosti papíru proti vodným roztokům. Vyjadřuje se největší šířkou narýsovaných inkoustových čar v milimetrech, při které se čáry ještě nerozpíjejí a neprorážejí na druhou stranu papíru.
5. *Obsah plnidel;* je to míra anorganického (nevláknitého) podílu ve výrobku papírenského průmyslu, který po spálení a vyžíhání tvoří obvykle převážnou část popela. Plnidla mohou do určité míry zlepšovat vlastnosti papíru.
6. *Vlákninové složení* vyjadřuje poměr váhového množství jednotlivých vláken (bez plnidel) obsažených v papíru a udává se v procentech.
7. *Povrchová úprava.* Rozeznávají se papíry nehlazené, jednostranně hlazené, strojně hladké (hlazené pouze zařízením zamontovaným v papírenském stroji), hlazené (s hladkým až lesklým povrchem, kterého se dosáhne na kalandru), rýhované (se vzorkem vtlačeným značkovacím plstěncem), žebrované (s pra-

*) Tambor (z franc. *tambour* - čti tambur - buben, bubínek) - válec nebo buben, na který se navíjí papírový pás

**) Satinovací (z franc. *satiné* - atlasový, hebký, jemný)

videlnou mřížkovitou pravou průsvitkou, která byla vytvořena egutérem na sítu papírenského stroje).

6. Normalizované formáty papíru

Výrobní šířka *kotoučů papíru* je dána šířkou síta papírenského stroje a při výrobě se této šířky plně využívá. Vyrobené kotouče papíru se podélně rozřezávají tak, aby šířky nařezaných kotoučů odpovídaly požadavkům strojů na jejich další zpracování (např. rotačkám v tiskárnách). Nepatrný odpad při odřezávání se vrací zpět do výroby.

Rozměry *listového papíru* jsou normalizovány do čtyř řad formátů: A, B, C, D. Rozměry formátů jsou uvedeny v *tabulce 7*.

Příklad označení

Čtvrtarch řady A se nazývá formát A4. Poměr stran všech formátů je $1 : \sqrt{2}$; je tedy roven poměru stran čtverce k jeho úhlopříčkám.

Přednost má řada A, jejíž čtyřarch A0 má plochu 1 m². Formátem A4 je udána jednotná velikost dopisních papírů, formátem A6 velikost dopisnic a kapesní formát.

Tabulka 7

Normalizované formáty papíru

Formát		Označení řady			
třída	pojmenování	A mm	B mm	C mm	D mm
0	čtyřnásobný arch	841 × 1189	1000 × 1414	917 × 1297	771 × 1090
1	dvojnásobný arch	594 × 841	707 × 1000	648 × 917	545 × 771
2	arch	420 × 594	500 × 707	458 × 648	385 × 545
3	půlarch	297 × 420	353 × 500	324 × 458	272 × 385
4	čtvrtarch	210 × 297	250 × 353	229 × 324	192 × 272
5	list	148 × 210	176 × 250	162 × 229	136 × 192
6	půllist	105 × 148	125 × 176	114 × 162	96 × 136
7	čtvrtlist	74 × 105	88 × 125	81 × 114	68 × 96
8	osmina listu	52 × 74	62 × 88	57 × 81	48 × 68
9	—	37 × 52	44 × 62		
10	—	26 × 37	31 × 44		
11	—	18 × 26	22 × 31		
12	—	13 × 18	15 × 22		
13	—	9 × 13	11 × 15		

DOPORUČENÁ LITERATURA

Baranov N. A., Dobrovolskij D. S.: Technologie papíru. Překlad z ruštiny. SNTL, Praha 1955

Borišek R. a kolektiv: Technická kontrola pri výrobe buničiny, I. díl. SVTL, Bratislava 1957

Haasz Vl.: Mechanické zpracování dřeva v celulózkách a papírnách. Průmyslové vydavatelství, Praha 1952

Hnětkovský V.: Výroba sulfátové buničiny. SNTL, Praha 1959

Korda J., Libnar Z., Prokop J.: Mletí papíroviny. SNTL, Praha 1963

Kozmál F.: Výroba papiera v teórii a praxi, I. díl. SVTL, Bratislava 1958

Kürschner K.: Chemia dreva. ROH, Práca, Bratislava 1952

Nikitin N. L.: Chemie dřeva. Překlad z ruštiny. SNTL, Praha 1956

Pdč J.: Chemická technologie papírenských pololátek. Průmyslové vydavatelství, Praha 1952

Sádvik I.: Celulóza a jej chemické spracovanie. SAV, Bratislava 1953

Sádvik I., Rubeš V., Cigoj: Výroba polobuničin. SNTL, Praha 1955

Topinka V., Rubeš V.: Výroba sulfátové buničiny. SNTL, Praha 1954

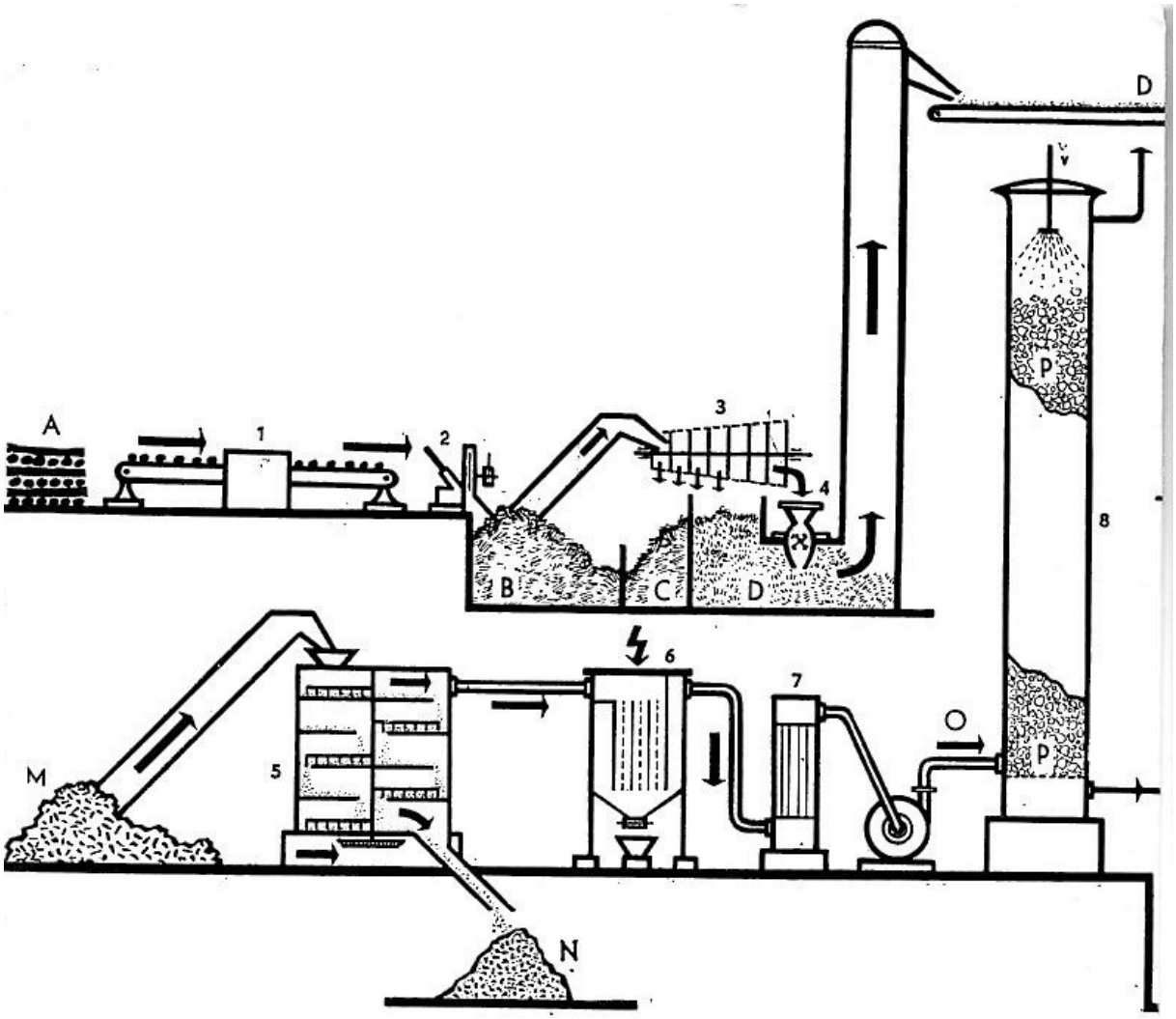

A
1
2
3
4
B
C
D
D
P
8
P
O
6
7
M
5
N

Schéma výroby sulfitové buničiny

A — dřevo (kulatina), *B* — surové štěpky, *C* — piliny, *D* — vytříděné štěpky, *E* — uvařená buničina po vyfouknutí z vařáku, *F* — vytříděná a vypraná buničina, *M* — kyz železný (pyrit), *N* — kyzové výpalky, *O* — kyzový (siřičitý) plyn, *P* — vápenec, *Q* — varná kyselina, *R* — odpadní varná kyselina, *v* — voda, *p* — pára

1 — odkorňovač, *2* — sekačka, *3* — třídič štěpků, *4* — drtič velkých štěpků, *5* — etážová kyzová pec, *6* — elektrický odprašovač, *7* — sprchový chladič, *8* — věž na výrobu varné kyseliny, *9* — nádrž na varnou kyselinu, *10* — ohřívač varné kyseliny, *11* — zásobník na štěpky, *12* — vařák (stojatý), *13* — látková jáma, *14* — opener, *15* — uzelník, *16* — písečník, *17* — odvodňovač, *18* — bělicí holandr, *19* — potrubí k papírenskému stroji

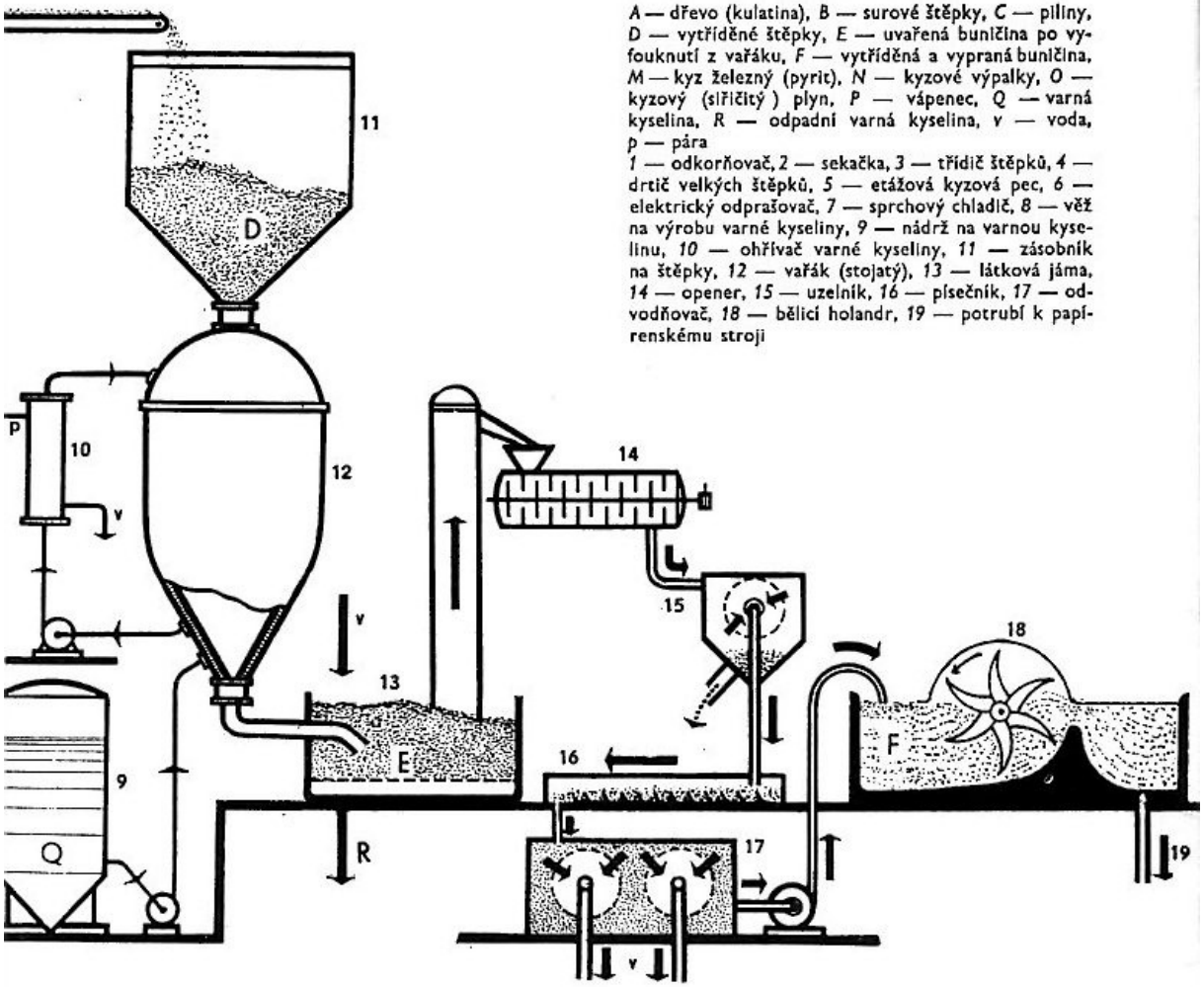
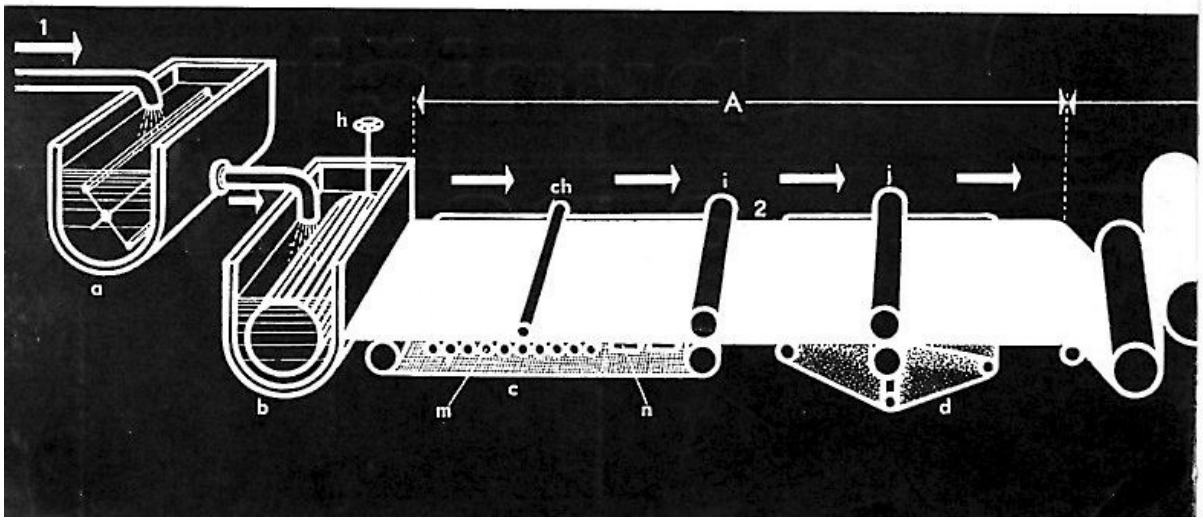
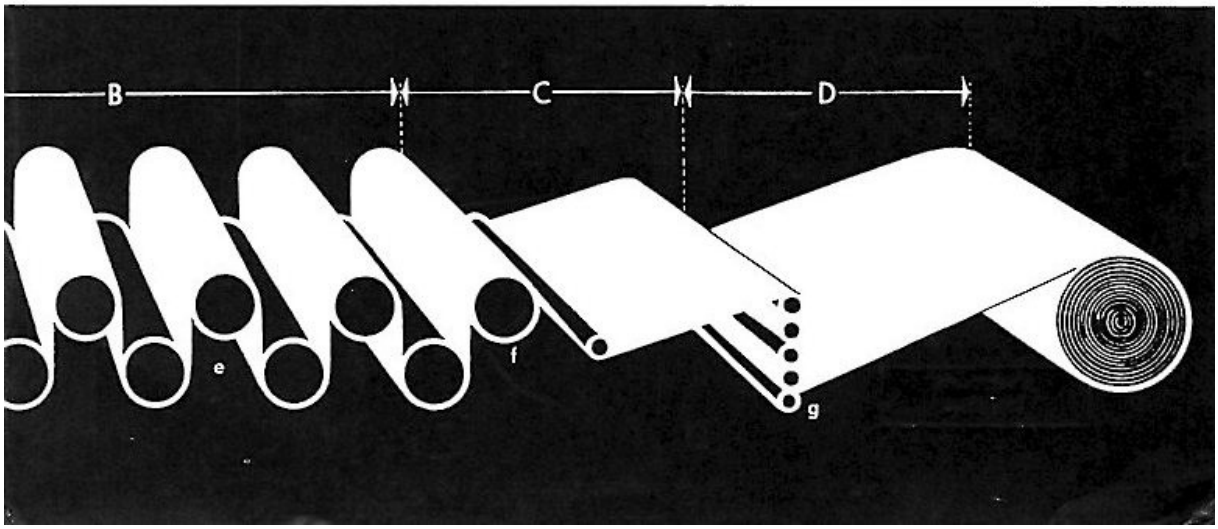


Schéma papírenského stroje

A — mokrá část papírenského stroje, *B* — suchá část papírenského stroje, *C* — hlazení papíru, *D* — navíjení hotového papír válce vytápěné párou, *f* — chladicí válec, *g* — kalandr na hlazení papíru, *h* — výtokové zařízení, *ch* — egutér s průsvitkou, *i*



kotoučů *a* — míchací káď, *b* — nátoková skříň, *c* — nekonečné kovové síto, *d* — nekonečný plstěný pás (plstěnec), *e* — mací (gaučový) lis, *j* — lisovací válce, *m* — registrové válečky, *n* — odsávací skříně; *1* — přítok papíroviny, *2* — papírový pás



VÝVOJ PSACÍCH PROSTŘEDKŮ A CESTA PAPÍRU DO EVROPY

Vyznačení doby	Charakteristika vývojového stupně
Před naším letopočtem	
4000	hliněná destička v Mezopotámii
3000	papyrus v Egyptě
300	zplstěná destička Mayů a Toltéků
	zplstěná destička v Číně
280	pergamen v Malé Asii
Náš letopočet	
105	Cchaj-Lun vynalezl papír
610	papír v Japonsku
751	Arabové poznávají papír
900	papírny v Damašku, v Tiberiasu a Tripolisu
1000	papír v Egyptě, v Maroku, ve Valencii
1145	papírna ve městě Fás
1150	výroba papíru v Játivě
	výroba papíru ve městech Gerona a Manresa
1200	výroba papíru v okolí Ancony v Itálii
1276	papírny ve Fabrianu

VÝVOJ VÝROBY PAPÍRU V EVROPĚ A V OSTATNÍM SVĚTĚ

Vyznačení doby	Charakteristika vývojového stupně
Náš letopočet	
1260	nejstarší doklad na italském papíru ve Francii
1282	nejstarší doklad s průsvitkou
1293	první průsvitka papírny ve Fabrianu
1300	(možná i dříve) zavedeno klížení papíru živočišným klihem
1310	založena pražská městská kniha (italský papír)
1338	založena první francouzská papírna v Troyes
1370	nedoložené zprávy o papírně v Chebu
1390	založena papírna v Norimberku
1469	pracoval „hadermul" u St. Pölten v Rakousku
1488	7 papírníků dostává akademické občanství pražské university
1498	založena papírna ve Vídeňském Novém Městě
1499	založena papírna na Zbraslavi
1516	založena papírna ve Velkých Losinách, která ještě pracuje (historicky nedoloženo)
1575	Španělé zakládají první papírnu v Mexiku
1576	založena papírna na řece Uče u Moskvy
1598	první písemný doklad o papírně ve Velkých Losinách
1690	první papírna ve Spojených státech amerických

UDÁLOSTI KOLEM BĚLENÍ PAPÍRENSKÝCH VLÁKNITÝCH SUROVIN

Vyznačení doby	Charakteristika významné události
1756	Francis Home vydává první knihu o bělení
1762	Francis Home používá k bělení kyseliny sírové
1774	Karl Wilhelm Scheele objevil chlór
1785	Claude-Louis Berthollet zjišťuje u chlóru bělicí účinek
1785	Berthollet připravil javelskou vodu
1786	poprvé byla vybělena hadrovina
1789	ve Francii vypukla revoluce
1795	Pavel Kitaibel připravil laboratorně chlórové vápno
1798	Tennant získal patent na výrobu chlornanu vápenatého
1799	Tennant získal patent na výrobu chlórového vápna
1799	v St. Rollex zahájena výroba chlórového vápna
1803	Davy a Simon získávají chlór elektrolyticky
1810	chlór určen jako prvek
1835	Louis Piette běli vlákniny ze slámy
1851	Charles Watt získal patent na elektrolytickou výrobu chlóru
1878	Max Sembritzki běli natronovou buničinu
1890	zahájena výroba chlóru elektrolýzou
1898	zahájena výroba zkapalněného chlóru
1906	zkapalněného chlóru se začíná používat v papírnách
1912	de Vanis a Petersen patentují bělení elementárním chlórem

UDÁLOSTI KOLEM VÝVOJE PAPÍRENSKÉHO STROJE

Vyznačení doby	Charakteristika významné události
1750	začíná se výroba kovových sít
1761	2. 12. se narodil Nicolas-Louis Robert, vynálezce papírenského stroje
1769	Angličan James Watt vynalezl parní stroj
1780	J. G. Pachner, šlechtic z Eggenstorfu se v Českém Krumlově pokouší sestrojit papírenský stroj
1789	vypukla francouzská buržoazní revoluce
1789	N. L. Robert vstupuje do služeb firmy Didot
1799	Robert získává francouzský patent na papírenský stro
1800	Robert prodává patentová práva Didotovi
1803	Didotův švagr John Gamble patentuje papírenský stroj v Anglii
1803	anglický patent na papírenský stroj kupují bratří Henry a Sealy Fourdrinierové
1803	Bryan Donkin zkouší v papírně v Dartfordu první model papírenského stroje
1804	Bryan Donkin zkouší v papírně Two Waters druhý model papírenského stroje
1808	v papírně St. Neots byl dán do trvalého provozu první papírenský stroj
1816	postaven první papírenský stroj ve Francii
1819	zahájena výroba strojního papíru v Německu
1820	Crompton získává anglický patent na sušicí válce
1826	vynalezeny sací skříně
1826	začíná pracovat jednoduchý papírenský stroj v Císařském mlýně, Praha-Bubeneč, první v c. k. mocnářství
1827	zahájena výroba strojního papíru v Americe
1830	zahájena výroba strojního papíru ve Švýcarsku
1833	v papírně Praha-Bubeneč postaven stroj Donkin
1835	zahájena výroba strojního papíru v Moskvě
1836	zahájena výroba strojního papíru v Hostinném
1837	postaveny dva papírenské stroje ve Vraném n. Vlt.
1838	zahájena výroba strojního papíru v Dlouhé Loučce u Olomouce
1840	postaveny papírenské stroje v Harmanci a v Kremnici na Slovensku

Vyznačení doby	Charakteristika významné události
1880	papírenské stroje mají pracovní šířku 1,8 m a běží rychlostí 30 m/min.
1900	pracovní šířka papírenského stroje dosáhla 2,5 m a rychlost 120 m/min.
1919	rychlost papírenského stroje dosáhla 300 m/min.
1934	pracovní šířka papírenského stroje dosáhla 8,13 m
1937	rychlost papírenského stroje dosáhla 500 m/min.
1964	pracovní šířka stroje na novinový papír dosáhla 8,8 m a rychlost 920 m/min.
1966	rychlost papírenského stroje dosáhla 1 300 m/min.

UDÁLOSTI KOLEM VYNÁLEZU A VÝROBY DŘEVOVINY

Vyznačení doby	Charakteristika významné události
1760	Jacob Christian Schäffer hledá náhražku za hadry
1800	Matthias Koops vyrobil papír ze slámy
1816	v Heinichen se narodil Friedrich-Gottlob Keller
1817	v Heidenheimu se narodil Heinrich Voelter
1833	Louis Plette starší zahajuje pokusy s vařením slámy
1843	Keller zahajuje pokusy s broušením dřeva
1845	vychází Frankenberger Kreisblatt na dřevitém papíru
1846	Keller spolupracuje s Voelterem
1848	Voelter zahajuje v Heidenheimu pokusy s broušením dřeva
1852	postavena první provozní brusírna dřeva
1854	postavena první brusírna dřeva ve Švýcarsku
1856	postaveny brusírny dřeva v Kriebsteinu a v Sandow v Německu
1856	postavena brusírna dřeva v Pitten v Rakousku
1857	zřízeny brusírny dřeva ve Švédsku a v Dánsku
1858	zřízena brusírna dřeva v Rusku
1860	postavena brusírna dřeva v Klášterské Lhotě u Hostinného
1862	zahájeno broušení dřeva v Černém Dole a v Jindřichově u Šumperku
1862	zahájeno broušení dřeva v Rohovcích u Slavošovců
1866	první brusírna dřeva v Kanadě
1867	první brusírna dřeva ve Spojených státech (USA)
1870	brusy na dřevo mají šířku 45 cm a příkon až 80 kW
1873	zavedeno hydraulické přitlačování dřeva
1887	zavedeno horké broušení dřeva — Olin Scott
1900	brusy na dřevo s příkonem 220 kW
1908	patentován zásobníkový brus na dřevo
1922	vynalezen řetězový brus na dřevo
1924	postaven první vřetenový brus na dřevo — příkon 1 000 kW
1928	vyvinuty keramické brusné kameny
1929	postaven brus na dřevo Great Northern s příkonem 3 500 kW
1939	vynalezen prstencový brus na dřevo

UDÁLOSTI KOLEM VYNÁLEZU NATRONOVÉ A SULFÁTOVÉ BUNIČINY

Vyznačení doby	Charakteristika význačné události
1853	Charles Watt a Hugh Burgess získali anglický patent na výrobu natronové buničiny
1854	Watt a Burgess získali i americký patent na výrobu natronové buničiny
1858	v Royersfordu v Pennsylvánii (USA) zahájena výroba natronové buničiny
1865	výroba natronové buničiny v Manayunk dosáhla 14 t za den
1866	zahájena výroba natronové buničiny v Conemill v Anglii
1872	založena první švédská natronová celulózka v Delary
1872	Max Dresel zahajuje výrobu natronové buničiny v Dalbke v Německu
1872	zahájena výroba natronové buničiny v Cöslin v Německu
1872	Albert Ungerer získává anglický patent na „protiproudové vaření dřeva"
1873	postavena celulózka v Leopoldsteinu v Rakousku
1873	L. Piette staví v Chomutově továrnu na výrobu natronové buničiny ze slámy
1874	postavena první natronová celulózka v Hafslundu (Norsko)
1882	Helbig získává patent na vaření dřeva se sirníkem sodným
1884	Dahl získává rakouský patent na sulfátové vaření dřeva
1907	zahájena výroba sulfátové buničiny v Kanadě
1927	zahájena výroba sulfátové buničiny ve Větřní u Českého Krumlova

UDÁLOSTI KOLEM VYNÁLEZU SULFITOVÉ BUNIČINY

Vyznačení doby	Charakteristika významné události
1857	B. C. Tilghman zjišťuje, že kysličník siřičitý působí na dřevo
1866	B. C. Tilghman získal anglický patent na sulfitové vaření dřeva
1867	bratři Tilghmanové zahajují poloprovozní zkoušky se sulfitovým vařením dřeva
1869	bratři Tilghmanové zanechali po finančním vyčerpání dalších zkoušek se sulfitovým vařením dřeva
1871	dr. C. Kellner zjistil náhodou možnost vaření dřeva se siřičitanem sodným
1872	Ekman zahajuje poloprovozní výrobu sulfitové buničiny
1872	dr. A. Mitscherlich začíná své pokusy s vařením dřeva se siřičitany za malého přetlaku
1874	v Bergvíku byla zahájena výroba Ekmanovy sulfitové buničiny
1875	Mitscherlich získal patent na výrobu třísla a buničiny sulfitovým způsobem
1876	Ekman vydal brožuru o výhodách sulfitové buničiny
1876	Eugen Ritter zkouší v Podgoře vaření dřeva se siřičitany
1878	C. Kellner začal spolupracovat s papírnou v Podgoře
1880	Mitscherlich vyrábí poloprovozně buničinu v Münden
1880	zahájena výroba podle Mitscherlichova způsobu
1881	O. Vogel vyrobil Mitscherlichovu sulfitovou buničinu v dobré jakosti
1881	stavba první sulfitové celulózky na čs. území v Neštědicích
1881	C. D. Ekman získal anglický patent na svůj způsob vaření dřeva
1881	anglický patent na výrobu sulfitové buničiny získává také D. O. Franke
1882	Ritter a Kellner patentovali v Rakousku sulfitové vaření dřeva přímou párou
1883	Mitscherlich získal americký patent na svůj způsob sulfitového vaření dřeva

Vyznačení doby	Charakteristika významné události
1883	Vogel dostal nabídky na zavedení výroby sulfitové buničiny v Americe
1883	postavena sulfitová celulózka podle Mitscherlichova systému ve Větřní
1884	postavena sulfitová celulózka podle Ritterova a Kellnerova systému ve Vratimově
1885	postavena sulfitová celulózka v Hostinném
1885	postavena první kanadská sulfitová celulózka podle Ritterova a Kellnerova systému
1885	postavena první sulfitová celulózka podle Mitscherlichova systému v USA
1894	C. Kellner získává patent na pomocná zařízení k výrobě sulfitové buničiny (chladič na SO_2)
1897	v USA se vyrábí již 332 000 t sulfitové buničiny ročně
1905	v Rakousko-Uhersku se vyrobilo za rok 330 000 t sulfitové buničiny
1920	výroba sulfitové buničiny v Československu dosáhla 92 000 t ročně
1927	výroba sulfitové buničiny v Československu dosáhla 200 000 t ročně

UDÁLOSTI KOLEM DROBNÝCH VYNÁLEZŮ PRO VÝROBU PAPÍRU

Vyznačení doby	Charakteristika významné události
Klížení papíru	
1300	počátek klížení papíru živočišným klihem
1806	M. F. Illig vynalezl klížení pryskyřicí ve hmotě
Stroje pro nepřetržité mletí	
1856	T. Kingsland vynalezl diskový mlýn na domílání vláknin
1858	J. Jordan a T. Eustice vynalezli kuželový mlýn na domílání vláknin
Domácí vynálezci	
1541	Hanuš Frey zavedl k hlazení papíru hamr
1812	Vojtěch Kablík propracoval novou metodu k bělení vláknin
1814	Vojtěch Kablík propracoval novou metodu na barvení papíru
1864	Julius Robert vypracoval v Židlichovicích způsob difúzního vyslazování řízků, který Švéd Muntzing zavedl pro praní sulfátové buničiny
1870	L. Piette zavedl ve Svobodě n. Ú. povrchové barvení papíru
1884	Robert Fritsch vynalezl pergamentovací stroj
1885	založena Pergamentka v Praze-Holešovicích
1887	J. Karabáček zveřejňuje výsledky svých bádání o historii papíru v arabských zemích
Složení dřeva	
1833	H. Branconnot působí na dřevo kyselinou dusičnou
1838	A. Payen izoloval ze dřeva celulózu
1860	F. Schulze zavedl pojmenování lignin
Zpracování sulfitových výluhů	
1930	zahájena výroba krmných kvasnic ze sulfitových výluhů