

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
HORNICKO – GEOLOGICKÁ FAKULTA
INSTITUT ENVIRONMENTÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Flotace tiskařských barev

Flotation deinking process

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor:

Bc. Tomáš Nováček

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Nikolas Mucha, Ph.D.

Ostrava 2012

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Hornicko-geologická fakulta
Institut environmentálního inženýrství

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Tomáš Nováček**
Studijní program: N2102 Nerostné suroviny
Studijní obor: 3904T022 Zpracování a zneškodňování odpadů
Téma: Flotace tiskařských barev
Flotation Deinking Process

Zásady pro vypracování:

1. Úvod a cíl diplomové práce
2. Popis teorie flotace
3. Popis recyklace papíru
4. Laboratorní testy flotace papíru
5. Vyhodnocení výsledků
6. Závěr

Seznam doporučené odborné literatury:

1. Asociace českého papírenského průmyslu. [online]. 2008. Dostupné na [www: <http://www.sppac.cz/>](http://www.sppac.cz/).
2. KMEŤ, S. *Flotácia*. 1. vyd., Bratislava: Alfa, 1992. 350 s. ISBN 80-05-00971-2.
3. KORDA, J. et al. *Papírenská encyklopedie*. Praha: SNTL, 1992. 469 s. ISBN 80-03-00647-3.
4. Svět tisku. *Recyklované tiskové papíry* [online]. 2005. Dostupné na [www: <http://www.svettisku.cz/buxus/generate_page.php?page_id=1078&buxus_svettisku=f69cb0c7580cd7d91839643ab3ddfc00>](http://www.svettisku.cz/buxus/generate_page.php?page_id=1078&buxus_svettisku=f69cb0c7580cd7d91839643ab3ddfc00).
5. Printing.cz. *Složení tiskové barvy* [online]. 2001. Dostupné na [www: <http://www.printing.cz/art/tisk_materialy/t_barvy_slozeni.html>](http://www.printing.cz/art/tisk_materialy/t_barvy_slozeni.html).
6. Printing.cz. *Rozdělení tiskových barev* [online]. 2001. Dostupné na [www: <http://www.printing.cz/art/tisk_materialy/barvy_deleni.html>](http://www.printing.cz/art/tisk_materialy/barvy_deleni.html).

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Nikolas Mucha, Ph.D.**

Datum zadání: 31.10.2011

Datum odevzdání: 30.04.2012

prof. Ing. Vojtech Dirner, CSc.
vedoucí institutu



prof. Ing. Vladimír Slivka, CSc., dr.h.c.
děkan fakulty

Prohlášení

- Celou diplomovou práci jsem vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.
- Byl jsem seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB – TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO.
- Souhlasím s tím, že diplomová práce je licencována pod Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 Unported licencí. Pro zobrazení kopie této licence je možno navštívit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>.
- Bylo sjednáno, že s VŠB – TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Ostravě dne 30. 4. 2012



.....
Bc. Tomáš Nováček

Chtěl bych poděkovat Ing. Nikolasi Muchovi, Ph.D. za jeho odborné vedení a cenné rady při vypracování této práce.

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá studiem flotace tiskařských barev za pomoci průmyslových flotačních činidel. V práci je popsán teoretický základ flotace minerálních surovin, aplikace flotace na odstranění tiskařských barev při recyklaci papíru, dále je popsána výroba a recyklace papíru, tiskařských barev a tisk. Pro flotaci tiskařských barev byla použita činidla Montanol 508, Montanol 800, Flotanol H53, Flotalex MR2 a depresor vodní sklo, jako vzorek byly použity noviny a voskový reklamní leták. Ke stanovení výsledků byly použity analýzy DOC a spalného tepla. Nejlepší dosažené výsledky byly s činidly Flotalex MR2 a Montanol 800, u obou bez obsahu vodního skla.

Klíčová slova:

Flotace, tiskařské barvy, odstranění tiskařských barev, tisk, papír, recyklace

Abstract

This thesis deals with flotation deinking processes using industrial flotation reagents. Thesis describes theoretical base of raw material flotation, application flotation to deinking process during paper recycling, described the production and recycling of paper, inks and printing. Reagents Montanol 508, Montanol 800, Flotanol H53, Flotalex MR2 and depressor water-glass were used for flotation deinking process, samples were newspaper paper and waxy catalogue. The evaluation was proceeded by DOC analysis and also by calorific value. The best results had Flotalex MR2 and Montanol 800, both without water-glass.

Key words:

Flotation, inks, deinking process, print, paper, recycling

Obsah

1	ÚVOD A CÍL PRÁCE	1
2	POPIS TEORIE FLOTACE	2
2.1	SMÁČITELNOST	2
2.1.1	Úhly smáčení	3
2.2	FLOTOVATELNOST MINERÁLŮ	5
2.2.1	Třídy flotovatelnosti	5
2.2.2	Ovlivnění flotovatelnosti minerálů	6
2.3	FLOTACE V PRŮMYSLU	7
2.3.1	Úprava surovin	7
2.3.2	Filmová flotace	7
2.3.3	Pěnová flotace	8
2.4	FLOTAČNÍ ČINIDLA	9
2.5	SBĚRAČE	10
2.5.1	Sběrače – charakteristika	10
2.5.2	Sběrače – rozdělení	11
2.5.3	Sběrače – xantogenany	12
2.6	PĚNIČE	13
2.6.1	Pěniče – funkce ve flotačním procesu	14
2.6.2	Pěniče – druhy	15
2.6.3	Vlastnosti mineralizované pěny	16
2.7	ŘÍDÍCÍ PŘÍSAKY	18
2.7.1	Rozdělení řídicích přísad	19
2.8	FLOTAČNÍ ZAŘÍZENÍ	20
2.8.1	Mechanické míchadlové flotátory	21
2.8.2	Pneumatické flotátory	22
2.8.3	Pneumaticko-mechanické flotátory	23
2.8.4	Speciální flotátory	23
3	POPIS RECYKLACE PAPÍRU	26
3.1	HISTORIE PAPÍRU	26
3.2	VÝROBA PAPÍRU	26
3.3	VLASTNOSTI PAPÍRU	27
3.3.1	Obecné vlastnosti	27
3.3.2	Fyzikální vlastnosti	27
3.3.3	Mechanické vlastnosti	28
3.3.4	Chemické vlastnosti	29
3.3.5	Optické vlastnosti	29

3.4	RECYKLACE PAPIÍRU	30
3.4.1	Základní předpoklady	30
3.4.2	Technologické možnosti	33
3.4.3	Mechanismus recyklace	34
3.5	BARVY A JEJICH ODSTRANĚNÍ	35
3.6	SLOŽENÍ TISKOVÝCH BAREV.....	35
3.6.1	Pigmenty a rozpustná barviva.....	36
3.6.2	Filmotvorné látky.....	37
3.6.3	Pojiva.....	37
3.6.4	Ostatní suroviny.....	37
3.7	ROZDĚLENÍ TISKOVÝCH BAREV	37
3.7.1	Cold-set barvy.....	38
3.7.2	Heat-set barvy	38
3.7.3	UV barvy.....	39
3.8	OFSETOVÝ TISK.....	39
4	FLOTACE PAPIÍRU	41
4.1	SOUČASNÝ STAV FLOTACE PAPIÍRU VE SVĚTĚ	41
4.1.1	Flotační stroje využívané k recyklaci papíru	41
4.1.2	Flotační činidla.....	43
4.1.3	Faktory ovlivňující průběh flotace papíru	44
4.2	ZPŮSOBY VYHODNOCENÍ.....	45
4.2.1	Stanovení DOC a TOC	45
4.2.2	Stanovení spalného tepla	45
4.2.3	Měření světlosti papíru	45
4.2.4	Analýza zbytkového inkoustu a znečišťujících látek	46
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	47
5.1.1	Metodika pokusu a vyhodnocení	47
6	VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ.....	51
7	DISKUZE	54
8	ZÁVĚR.....	55
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	56
	SEZNAM OBRÁZKŮ	61
	SEZNAM TABULEK.....	62
	SEZNAM GRAFŮ	62

1 Úvod a cíl práce

Spotřeba papíru celosvětově stoupá, využívá se v širokém rozmezí od hygienických potřeb, přes obalový materiál a denní tisk, až po archivaci dat. Mnoho z těchto složek je možné recyklovat s menšími náklady, než s jakou by byly vyrobeny přímo z dřevní hmoty.

Dřevo, jakožto výchozí surovina k výrobě papíru, je dokonale obnovitelný materiál. Jediným jeho problémem je čas nutný pro obnovu. Tento aspekt je hlavní hnací silou pro recyklaci papíru.

Proces sběru papíru, jeho svozu a využití při další výrobě je technologicky na vysoké úrovni. Jedním z mála stále zkoumaných aspektů je co nejdokonalejší odstranění použitých barev a získání celulózy bez příměsí. K tomuto účelu je nejpoužívanější proces flotace.

Cílem této práce je možnost využití běžně dostupných flotačních činidel, využívaných pro flotaci uhlí nebo minerálů, pro flotaci tiskařských barev. Tato práce navazuje na mou rešeršní bakalářskou práci Flotace tiskařských barev z roku 2010.

2 Popis teorie flotace

V této kapitole jsou uvedeny základní principy flotace (kapitola 2.1 – 2.3), flotační činidla (kapitola 2.4 – 2.7) a využívané flotační stroje (kapitola 2.8).

Flotace je způsob rozdělování minerálních zrn, který využívá rozdílné smáčitelnosti zrn ve vodném prostředí.

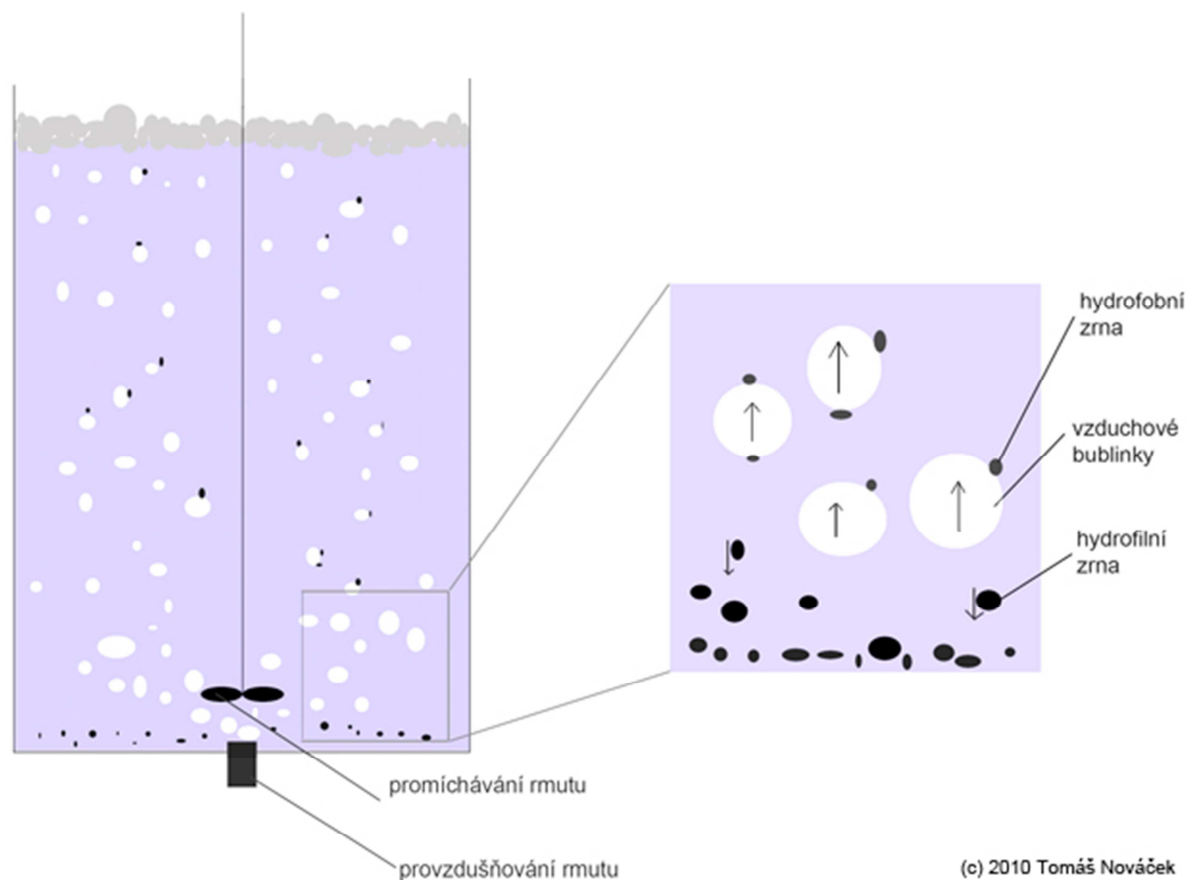
Nejpřesnější definice pochází pravděpodobně z pera prof. K. A. Razumova: „Flotace, jako proces oddělování minerálů, je založena na rozdílné schopnosti minerálních zrn přichytit a ustálit se na povrchu fázového rozhraní“. Flotace tedy probíhá na třech fázových rozhraních: tuhá – plynná fáze, tuhá – kapalná fáze, kapalná – plynná fáze.¹

2.1 Smáčitelnost

Tato vlastnost minerálních zrn je základem celé flotace. Jedná se o schopnost zrn navázat, resp. nenavázat se na vzduchovou bublinu. Díky tomuto jevu lze částice nacházející se ve rmutu rozdělit na hydrofilní a hydrofobní.¹

Hydrofilní částice se navazují na vodní molekuly a ve rmutu pak zůstávají u dna – jsou dobře smáčivá.

Hydrofobní částice se navazují na bublinky vzduchu a jsou vynášeny ke hladině rmutu. Příklad hydrofilních a hydrofobních částic je uveden na obrázku č. 1.



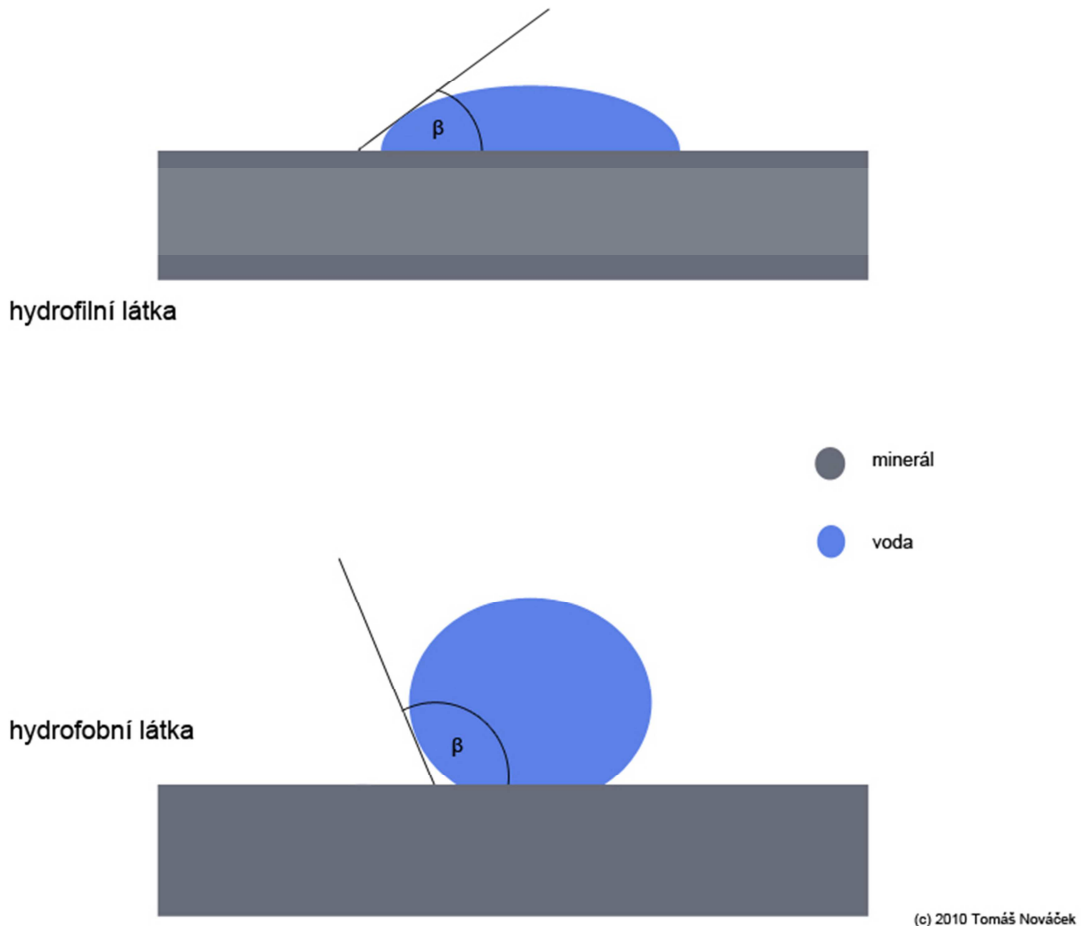
Obrázek č. 1: Schéma smáčitelnosti¹

Smáčitelnost závisí na povrchovém napětí kapaliny a na charakteru povrchu minerální částice. Ten je závislý na volné povrchové energii vazeb – atomových i molekulárních.^{1,2}

2.1.1 Úhly smáčení

Úhel smáčení neboli styčný úhel, je projevem smáčitelnosti a je jednou z charakteristik stavu hydrofobizace. Jeho výhodou je možnost měření a je většinou zkoumán již při základním flotačním výzkumu. Zde je zkoumána přilnavost vzduchové bubliny k lomové (vybroušené) ploše zkoumaného minerálu v prostředí destilované vody nebo příslušného roztoku.^{1,3}

Kapka svírá s povrchem minerálu styčný úhel, viz obrázek č. 2. Zde je uveden příklad vzájemných vztahů na modelu pevná látka – kapalina – plyn.



Obrázek č. 2: Úhly smáčení¹

Tvar kapky na povrchu minerálu je určen rovnováhou sil na fázovém rozhraní podle Youngovy rovnice [1]:

$$\alpha_{s-g} = \alpha_{s-l} + \alpha_{l-g} \cos \beta$$
$$\cos \beta = \frac{\alpha_{s-g} - \alpha_{s-l}}{\alpha_{l-g}} \quad [1]$$

kde:

β – styčný úhel,

α_{s-g} – povrchové napětí minerál – plyn

σ_s-l – povrchové napětí minerál – kapalina

σ_l-g – povrchové napětí kapalina – plyn

Podle této rovnice pak můžeme látky rozdělit do čtyř skupin:

- 1) Absolutně hydrofilní částice, kde je $\beta = 0^\circ$ a $\cos\beta = 1$. Zde se jedná o úplnou smáčitelnost.
- 2) Hydrofilní částice, kde je $\beta = 1^\circ - 90^\circ$, $\cos\beta = 1$ až 0.
- 3) Hydrofobní částice, kde je $\beta = 90^\circ - 180^\circ$, $\cos\beta = 0$ až -1.
- 4) Absolutně hydrofobní částice, kde $\beta = 180^\circ$, $\cos\beta = -1$.

2.2 Flotovatelnost minerálů

Flotovatelnost minerálů závisí na mnoha faktorech, díky kterým jsou minerály rozděleny do tříd flotovatelnosti.

2.2.1 Třídy flotovatelnosti

Minerály rozdělujeme podle jejich flotovatelnosti do třech tříd⁴:

- I. třída
 - jsou nejlépe flotovatelné
 - a. přirozeně hydrofobní, např. grafit, uhlí, síra
 - b. sulfidické minerály, např. galenit PbS, sfalerit ZnS
- II. třída
 - a. slabě polární povrch, např. baryt BaSO₄, sádrovec CaSO₄
 - b. středně polární povrch, např. kalcit CaCO₃, magnezit MgCO₃
 - c. silně polární povrch, např. oxidické rudy Fe a Al, korund Al₂O₃, magnetit Fe₃O₄
- III. třída
 - nejhůře flotovatelné minerály – silikáty (křemičitany, zirkon ZrSiO₄, křemen SiO₂)

2.2.2 Ovlivnění flotovatelnosti minerálů

Flotovatelnost může být ovlivněna mnoha aspekty, např.⁴

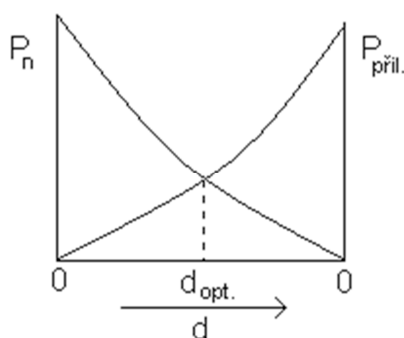
1) Obsah užitečných složek

- Vyšší obsah užitečné složky v surovině flotovatelnost zvýší – lze lépe dosáhnout požadované kvality.

2) Zrnitost výchozí suroviny

- Pravděpodobnost střetu částice s bublinou vzduchu [2]:

$$P_{\text{flot.}} = P_n \cdot P_{\text{přil.}} \quad [2]$$



- P_n – pravděpodobnost střetu vzduchové bubliny s částicí
- $P_{\text{přil.}}$ – přilnutí vzduchové částice s bublinou
- P_s – pravděpodobnost střetu zrna s bublinou
- P_E – pravděpodobnost vytvoření pevného spojení minerálů a bubliny
- P_K – pravděpodobnost zachování pevného spojení zrna a bubliny
- P_M – pravděpodobnost udržení se zrna v pěně

Obrázek č. 3: Pravděpodobnost střetu částice s bublinou vzduchu (upraveno⁴)

3) Reagenční režim

- Druh, charakter, množství a pořadí použitých reagensů.

4) Teplota rmutu

- Pouze při použití sběračů
- Sorpce sběrače
 - o Fyzikální – vyšší teplota znamená horší sorpci a flotovatelnost.
 - o Chemická – vyšší teplota zvyšuje sorpci a flotovatelnost.

5) Zahuštění rmutu

- Zahuštěný rmut poskytuje větší výkon, ale také nižší selektivitu a horší kvalitu koncentráту.

2.3 Flotace v průmyslu

Moderní průmysl využívá flotaci pro získávání různých druhů materiálů, stejně jako pro odstraňování nežádoucích látek.

2.3.1 Úprava surovin

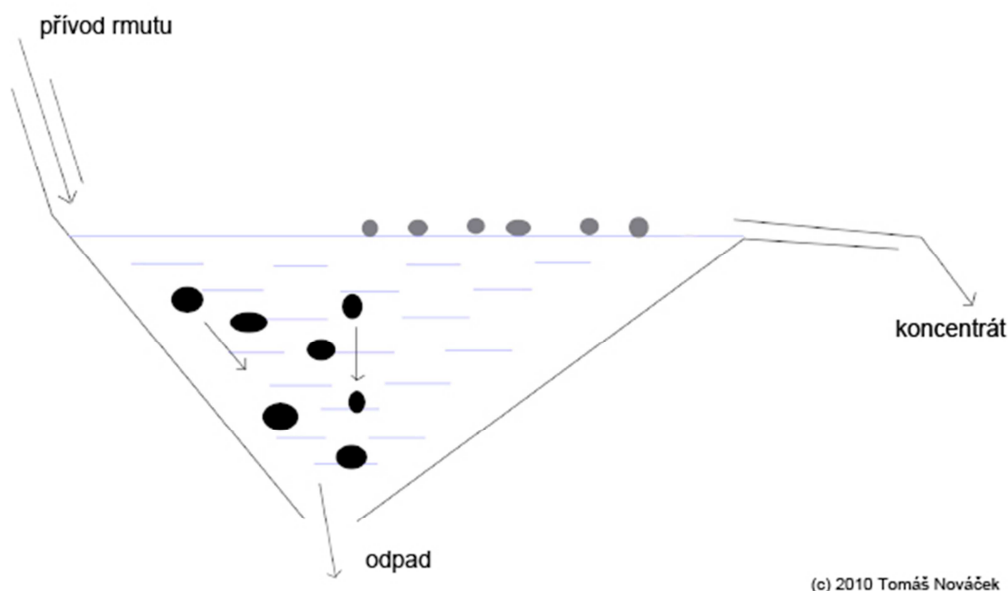
Flotace je jen jednou složkou úpravy surovin, která se rozděluje do třech základních procesů:⁵

- 1) Přípravné procesy
 - Jde o přípravu suroviny k separaci pomocí těchto procesů:
 - a. Drcení
 - b. Mletí
 - c. Třídění
- 2) Hlavní procesy
 - Oddělují užitečnou část od odpadu.
 - a. Fyzikální metody
 - Např.: gravitační metody
 - b. Fyzikálně chemické metody
 - Např.: flotace
 - c. Chemické metody
 - Např.: loužení
- 3) Pomocné procesy
 - Např.: odvodnění, úprava velikosti povrchu, sušení

2.3.2 Filmová flotace

Je jednou z původních metod flotace. Uskutečňuje se na rozhraní kapalina – plyn a vsázka je přiváděna na povrch kapaliny shora. Na hladině kapaliny se tvoří vrstva plovoucích (flotovatelných) zrn a tento produkt je pak odváděn do sběrné

nádoby. Hydrofilní zrna klesnou ke dnu a zde jsou odváděna jako odpad. Grafické znázornění je na obrázku č. 4.¹



Obrázek č. 4: Filmová flotace (upraveno^{1,4})

Ač se jedná o velmi starou a jednoduchou metodu, je dnes stále využívána při gravitačním rozduřování na splavech. Rozduřovány jsou materiály hrubozrnné, tj. o zrnitosti 3-4 mm a výsledný rmut je rozdělen na dvě frakce.^{1,4}

2.3.3 Pěnová flotace

Pěnová flotace má pro průmyslové využití největší význam. Do rmutu je přiváděn vzduch, z něj se tvoří bublinky a na ně se pojí hydrofobní zrna. Bublinky spolu se zrny vytvářejí na hladině rmutu (mineralizovanou) pěnu, která je pak mechanicky odváděna do sběrné nádoby. Podle systému nasycování rmutu vzduchem rozlišujeme několik druhů flotace:^{1,4}

1. Obyčejná pěnová flotace
 - Stejný typ jako na úpravnách uhlí nebo v laboratoři.
 - Vzduch pod tlakem.
 - Rozptyl vzduchu pomocí pórovitého dna, mechanických lopatek a jiné.²

2. Vakuová flotace
 - Rozdílný tlak ve rmutu a nad jeho hladinou.
 - Rmut je promíchán se vzduchovými bublinami a pak je umístěn do vakuové nádoby.
 - Vzduch se začne po snížení tlaku nad hladinou spojovat s hydrofobními zrny a hydrofilní zrna zůstávají na dně.
3. Chemická – plynová flotace
 - Díky chemické reakci uvnitř rmutu vznikají bublinky plynu.
4. Elektroflotace
 - Elektrolýza vody flotačního rmutu.
 - Uvolnění velmi jemných bublinek kyslíku a vodíku.
 - Flotace velmi jemných a malých zrn.
5. Iontová flotace
 - Tvorba hydrofobních sraženin (komplexů) kovových zrn s reagensy.

2.4 Flotační činidla

Flotační činidla jsou nezbytná pro selektivní flotaci, díky nim můžeme celý proces řídit. Podle funkce se flotační činidla dělí na:^{1,4}

- 1) Sběrače
- 2) Pěniče
- 3) Řídící přísady
 - a. Oživující
 - b. Potlačující
 - c. Modifikující
 - d. Flokulanty, Koagulanty, Peptizátory
 - e. Ionexy

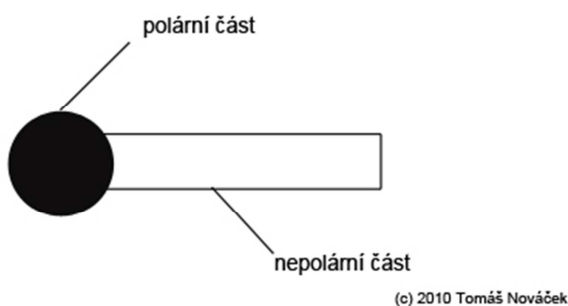
Následující kapitoly budou o jednotlivých činidlech, jejich funkci a využití.

2.5 Sběrače

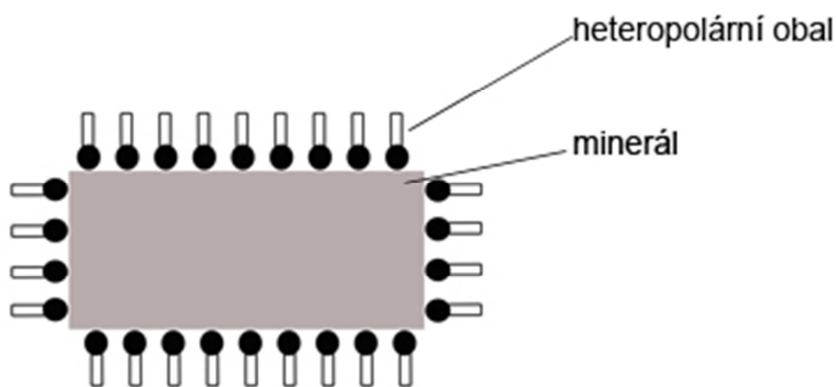
Tyto organické látky zvyšují nebo vyvolávají hydrofobnost minerálních zrn a určují tak jejich flotovatelnost. Schopnost hydrofobizace je dána přítomností nepolární skupiny v molekule sběrače, která je heteropolárního charakteru, nebo je dána celou molekulou sběrače, pokud se skládá pouze z nepolární látky.^{1,4}

2.5.1 Sběrače – charakteristika

Při flotaci se využívá dvou skupin sběračů, a to heteropolární a nepolární. V běžné praxi jsou nevíce využívány sběrače heteropolární, znázorněné na obrázku č. 5. Spojení sběrače a minerálního zrna je znázorněno na obrázku č. 6. Sběrač se na minerál naváže svou polární částí a vytvoří tak heteropolární obal.^{1,4}



Obrázek č. 5: Heteropolární molekula (upraveno^{1,4})



Obrázek č. 6: Schéma vazby sběrače na minerál (upraveno^{1,4})

Na povrchu minerálu dojde k vytvoření nepolární vrstvy a tím k hydrofobizaci povrchu tak, jak je to znázorněno na obrázku č. 6. Zvýšením koncentrace sběrače ve rmutu se obal minerálního zrna zvětšuje.^{1,4}

Výše popsaný stav je ideální, platný pouze pro statický roztok. Rmut ve flotační cele je v neustálém vířivém pohybu, je tedy dynamický. Spojení minerálního zrna a vzduchové bubliny je dlouhý pouze několik setin sekundy, kdy buď dojde k vynesení zrna na hladinu a zachycení v pěně, nebo zrno klesá zpět ke dnu flotační cely a proces se opakuje. Proto je nutné, aby spojení minerálního zrna a sběrače proběhlo co nejrychleji. Rychlost spojení je pak ovlivněna mnoha faktory, zejména druhem a povahou minerálu, velikostí minerálních zrn, velikostí vzduchových bublinek a použitými činidly.^{1,2}

2.5.2 Sběrače – rozdělení

Při flotaci minerálů se používají tyto dvě skupiny sběračů:^{1,2,4}

1) Ionogenní sběrače

a. Anioaktivní sběrače

- Sulhydrilové sběrače
 - Využití: neželezné a ušlechtilé kovy, karbonáty a sulfáty olova, karbonáty a sulfáty mědi, sulfidické minerály, silikáty mědi po úpravě (sulfitace povrchu).⁶
- Oxhydrilové sběrače
 - Využití: fluorit, baryt, uhličitanové minerály, oxidy železa, rutil, zirkon, fosfáty, ilmenit.

b. Katioaktivní sběrače

- Kation na bázi 5-ti mocného dusíku způsobuje hydrofobizaci, dalšími hydrofobizačními činidly mohou být aminy a jejich primární, sekundární, terciální a kvartérní soli.
- Využití: silikátové minerály, křemen, draselné a sodné soli.

2) Neionogenní sběrače

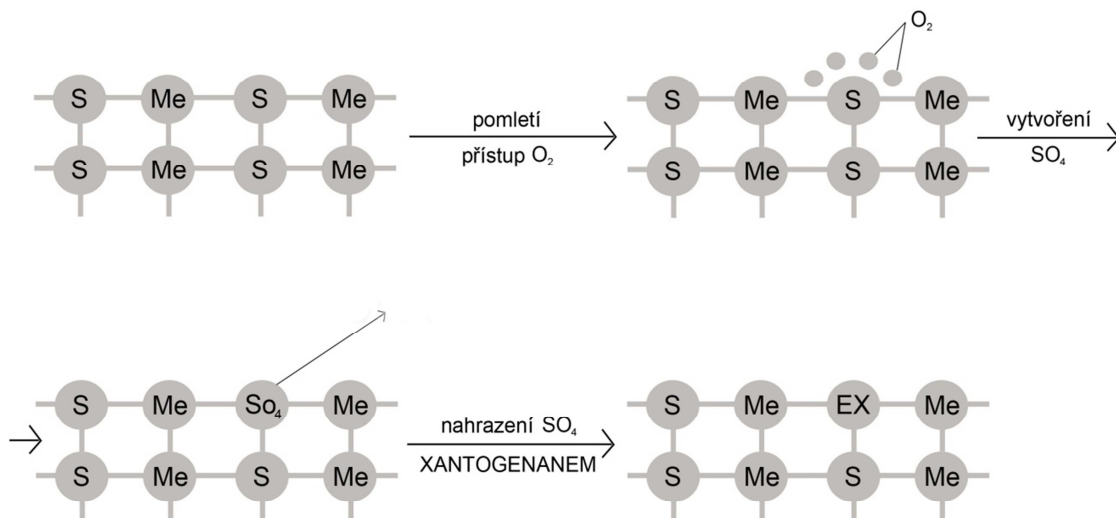
- Jedná se o nepolární kapalné uhlovodíky jako petrolej, oxidovaný petrolej, mazací oleje, transformátorové oleje, produkty spalování ropy, uhlí, dřeva a pryskyřice.
- Využití: černé uhlí, grafit, síra, siderit, molybdenit.

Organické látky vytvořené na bázi kyseliny uhličitě, sírové, fosforečné, thiokyselin a jejich solí mají největší význam pro flotaci v průmyslu. Název sulfhydrilové sběrače je odvozen od sulfhydrilové skupiny, kterou obsahují organické deriváty thiokyselin a thioalkoholů v solidofilní části.^{1,2,4}

2.5.3 Sběrače – xantogenany

Jsou základními představiteli ionogenních – anioaktivních – sulfhydrilních sběračů, které jsou využívány při flotaci sulfidických minerálů. Vyrábí se reakcí sirouhlíku hydroxidu draselného nebo sodného a příslušného alkoholu (ethanol). Takto vzniká xantogenan draselný nebo sodný a voda. Jedná se o krystalickou látku, zapáchající, žlutého zbarvení.^{4,7}

Flotace s přidavkem xantogenanů je vhodná v zásaditém nebo neutrálním prostředí, kde xantogenany disociují do iontové podoby a v této fázi splňují funkci sběrače. Sorbují se chemisorpcí na povrch flotovatelného minerálu. Na obrázku č. 7 je znázorněna sorpce na chalkopyrit za vzniku ethylxantogenanu měďnatého.⁴



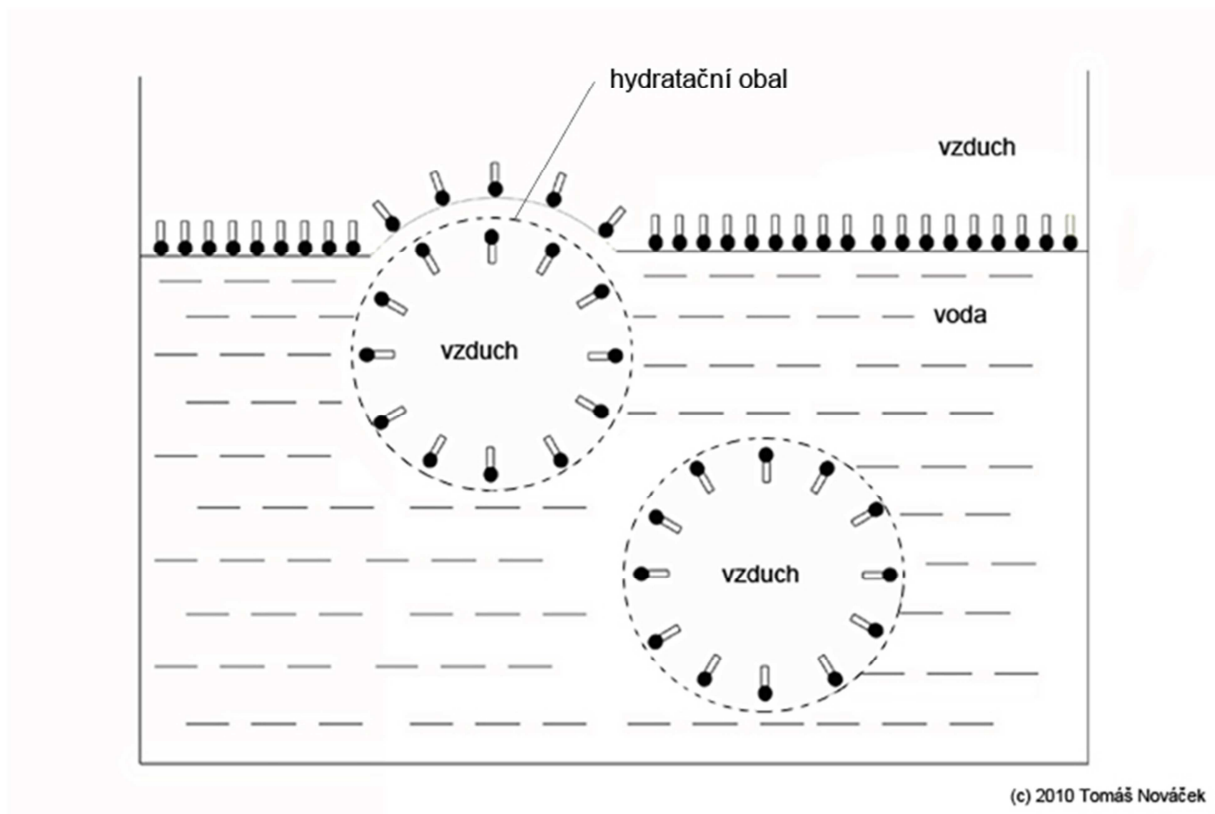
(c) 2012 Tomáš Nováček

Obrázek č. 7: Sorpce xantogenanu na chalkopyrít (upraveno⁴)

2.6 Pěniče

Pěniče jsou důležité pro tvorbu nosné, neboli mineralizované, pěny. Snižují povrchové napětí na rozhraní plyn – kapalina, tedy na hladině rmut a umožňují lepší rozptýlení vzduchových bublin ve rmutu.^{1,4}

Povrchově aktivní heteropolární látky, obsahující polární a nepolární skupinu, jsou nejpoužívanějšími průmyslovými pěniči. Mají schopnost adsorbovat se na rozhraní kapalina – plyn při orientaci polární skupiny směrem k vodě a nepolární směrem do vzduchu, jak je znázorněno na obrázku č. 8.^{1,4}



Obrázek č. 8: Orientace heteropolárního pěniče při tvorbě pěny (upraveno^{1,4})

2.6.1 Pěniče – funkce ve flotačním procesu

Adsorpce pěničů nastává na rozhraní kapalina – plyn a někdy také na rozhraní kapalina – tuhá fáze.^{1,4}

Adsorpce na rozhraní kapalina – plyn: je možné změnit koalescenční vlastnosti vzduchových bublin a jejich rozptyl ve rmutu, dále je možné změnit rychlost pohybu bublin vzhůru, jejich strukturu, mechanické vlastnosti a stabilitu pěny.^{1,4}

Adsorpce na rozhraní kapalina – tuhá fáze: je možné ovlivnit pevnost spojení mezi minerálním zrnem a vzduchovou bublinou, dále je možné ovlivnit i charakter pěny.^{1,4}

Popis změn a dějů na rozhraní kapalina – plyn, v tomto případě rmut – vzduchová bublina, nejlépe definuje A. A. Abramov:¹

- 1) Zmenšení koalescenční schopnosti a středního průměru vzduchových bublin: bez přítomnosti pěniče dochází v roztoku ke koalescenci, neboli ke vzájemnému slučování vzduchových bublin malých průměrů do větších celků. Výsledkem je zmenšení plochy vzduchových bublin schopných přilnout k hydrofobním částicím. Nejde tedy vytvořit nosnou pěnu v čisté kapalině bez přídavku pěniče. Pěniče zamezují koalescenci vzduchových bublin ve rmutu.
- 2) Zmenšení rychlosti vzestupného pohybu bublin: pěnič formuje vzduchové bubliny do kulového tvaru, který není hydrodynamicky nejvhodnějším tvarem pro pohyb ve vodném prostředí. Bez přítomnosti pěniče by se bubliny formovaly do tvaru hydrodynamicky nejvýhodnějšího a zvýšila by se jejich rychlost. Výsledkem by bylo menší provzdušnění rmutu.
- 3) Zvýšení stálosti a pevnosti pěny: v procesu flotace dochází k tvorbě trojfázové pěny, tedy pěny, která obsahuje vodu, vzduch a minerál. Pěnič zajišťuje stabilitu této mineralizované pěny.
- 4) Zvýšení pevnosti spojení bubliny a minerálního zrna: díky adsorpci na rozhraní kapalina – tuhá fáze.

2.6.2 Pěniče – druhy

Pokud má pěnič sběrací účinky, je jeho označení nečistý pěnič. Čisté pěniče mají skupinu R-OH a pěniče nečisté jsou alkylsulfonáty, karboxylové kyseliny nebo aminy. Dále jsou uvedeny nejběžnější druhy pěničů:⁴

- 1) Terpeny – aromatické alkoholy

Pine Oil (borovicový olej) – základní složkou je alfa-terpineol

$C_{10}H_{17}OH$ (aromaolej)

Cyklohexanol – $C_6H_{11}OH$

2) Fenoly

Dříve využívány pro flotaci uhlí, dnes jsou pro jejich toxické účinky zakázány.

Např.: Fenol, Kresol

3) Pěniče na bázi alifatických uhlovodíků

Pěniče začínají až od tří-uhlíkových alkoholů (C_3H_7OH), s délkou řetězce roste pěnivost

Např.: Amylalkohol $C_5H_{11}OH$

4) Pěniče na bázi polyglykolu

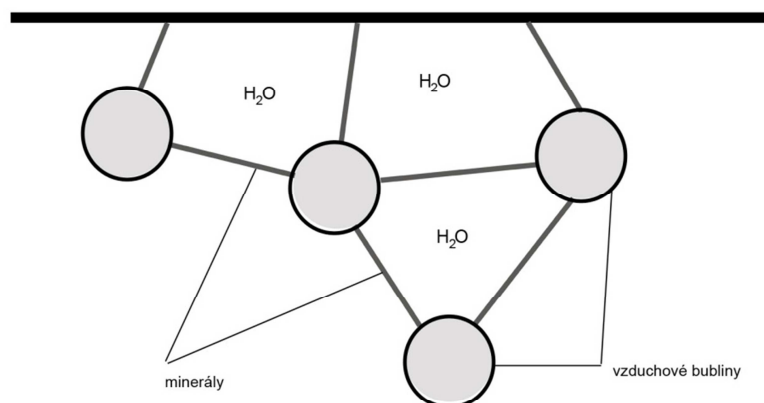
PEG – polyethylenglykol – levný, netoxický, flotace uhlí a chalkopyritu

PPG – polypropylenglykol – flotace rud a uhlí

Výzkumy ukazují, že kombinace určitých druhů pěničů přináší lepší výsledky než použití pouze jednoho pěniče. Konkrétní mix pěničů je pak specifický pouze pro konkrétní druh flotovaného materiálu.⁸

2.6.3 Vlastnosti mineralizované pěny

Pěna bez obsahu minerálů se nazývá dvoufázová. Třífázová, neboli mineralizovaná pěna se z ní stává až s obsahem minerálu. Grafické znázornění minerální pěny je na obrázku č. 9.



(c) 2010 Tomáš Nováček

Obrázek č. 9: Mineralizovaná pěna (upraveno⁴)

Hlavními kritérii jsou stabilita a obsah pouze požadovaných minerálů. Pěnič, resp. pěna musí splňovat:^{1,4}

- 1) Všechna (minerální) zrna musí zůstat v pění do doby, než jsou mechanicky odvedena z hladiny rmutu do sběrné nádoby. Během této doby, tedy od vytvoření po sebrání z ní nesmí vypadávat zrna zpět do rmutu.
- 2) V případě hlušiny je vypadávání zrn naopak velmi žádané, výsledná čistota rmutu je lepší.
- 3) Po odvedení pěny z hladiny rmutu je žádoucí co nejrychlejší rozpadnutí pěny kvůli extrakci minerálních zrn, případně kvůli dalšímu zpracování, jako jsou filtrace, doprava nebo přečistné flotace.

Pěna je ovlivněna fyzikálními a fyzikálně-chemickými činiteli. Jejich studium je nezbytné pro zvládnutí flotačního procesu bez zbytečných komplikací.^{1,4}

Fyzikálními činiteli jsou například výška vrstvy mineralizované pěny, způsob a rychlost odvádění pěny z hladiny rmutu, množství a rozptyl minerálních zrn ve rmutu, nebo intenzita proudění rmutu. Fyzikální činitelé mají rozhodující vliv na technologické vlastnosti pěny.^{1,4}

Fyzikálně-chemické činitele jsou změny v reagenčním režimu. Ovlivňují stabilitu lamel mezi bublinami, dále ovlivňují pevnost spojení minerálního zrna s bublinou.^{1,4}

2.7 Řídící přísady

Sběrače a pěniče samy o sobě většinou k úspěšné selektivní flotaci nestačí. Proto se do rmutu přidávají řídící přísady, které významným způsobem ovlivňují flotovatelnost určitých minerálních zrn. Účinky takových reagensů na průběh flotace závisí na těchto kritériích:^{1,2,4}

1) Stav povrchu minerálů

U některých minerálů je nutná úprava jejich povrchu, jinak se špatně flotují. Jako názorný příklad slouží sulfidy, pokud nedojde k oxidaci jejich povrchu za vhodných podmínek, nebo v silně oxidačním prostředí. Proto se k flotaci sulfidů přidává množství řídících oxidačních přísad tak, aby se zlepšila flotovatelnost zrn oxidujících až ve rmutu a snížila se flotovatelnost již zoxidovaných zrn.

2) Použitý typ sběrače

Při nevhodné volbě sběrače, resp. řídící přísady může docházet k vzájemnému ovlivnění. Pokud k anioaktivnímu sběrači přidáme aktivátor nebo depresor, může dojít k obrácení jejich účinku a při použití katioaktivního sběrače může dojít až k zamezení jejich funkčnosti.

3) Koncentrace flotačních činidel ve rmutu

Vzájemný poměr koncentrací jednotlivých reagensů je důležitý, například pokud je ve rmutu přílišná koncentrace sběračů, může dojít k snížení účinků depresorů. Vzájemný poměr přísad také závisí na pH rmutu.

2.7.1 Rozdělení řídicích přísad

Reagenci jsou rozděleny do skupin podle svých účinků a výsledných reakcí s minerálními zrny takto:^{1,2,3,4}

1) Aktivátory: oživující reagenty

Jejich přidáním do rmutu lze zvýšit flotovatelnost určitých minerálů. Aktivátory hydrofobizují povrch minerálu a tím napomáhají k jeho flotaci. Patří sem například chlorit barnatý (oživuje: křemen, baryt, potlačuje: fluorit, kasiterit), síran měďnatý (oživuje: sfalerit, pyrit), kyselina sírová (oživuje: pyrit) a jiné². Tyto příklady jsou pouze nejnámější, aktivátorů existuje mnohem více druhů, ale vzhledem k zaměření práce se jim nebudu dále věnovat.

2) Depresory: potlačující reagenty

Jejich přidáním do rmutu lze potlačit flotovatelnost určitých minerálů a tím dojde k jejich snadnějšímu rozdělení. Depresorů je opět velké množství, nejnámější jsou například kyanid draselný (potlačuje: pyrit, sfalerit, chalkopyrit), manganistan draselný (potlačuje: arzenopyrit, pyrhotin), oxid vápenatý (potlačuje: pyrit), fosforečnany (potlačují: kalcit, dolomit), křemičitan sodný (jinak vodní sklo, potlačuje: křemen, celulózu) a jiné³.

3) Modifikátory pH prostředí

Mění kyselost a zásaditost rmutu a tím ovlivňují reakce probíhající ve rmutu. Mohou rozpouštět minerální povrch, ovlivňují směr reakcí, působí na ionovou a molekulovou strukturu reagentů (hlavně na sběrače). Mohou mít silný aktivační nebo depresivní účinek².

4) Flokulanty, koagulanty a peptizátory

Zintenzivňují flotaci velmi jemných materiálů tím, že je spojují ve větší celky (flokulanty a koagulanty) nebo naopak zabraňují jejich shlukování (peptizátory).

5) Ionexy

Používají se většinou při ionové flotaci, dále mohou být využity při pěnové flotaci k regulaci ionového složení flotačního prostředí.

2.8 Flotační zařízení

Každé flotační zařízení neboli flotátor musí splňovat čtyři základní funkce, kterými jsou:⁴

- 1) Nepřetržité promíchávání rmutu k zabezpečení dokonalé dispergace zrn.
- 2) Nepřetržité sycení rmutu vzduchem, a to v požadovaném množství a disperzi vzduchových bublin⁹.
- 3) Na hladině by se měla vytvořit relativně klidová zóna mineralizované pěny.
- 4) Nepřetržité odvádění pěnového produktu flotace (oddělování pěnového a nepěnového produktu flotace).

Flotátory se od sebe navzájem liší podle způsobu míchání a provzdušňování rmutu. Na tomto základě se rozlišují flotátory:⁴

- 1) Mechanické
- 2) Pneumatické
- 3) Pneumaticko-mechanické
- 4) Speciální

Hodnocení a vzájemné porovnání flotačních zařízení se hodnotí podle několika kritérií, kterými jsou:⁴

- 1) Výtěžnost flotované složky do pěnového produktu.
- 2) Výkon flotačního stoje vztažený na množství upravované suroviny za čas na jednotný objem flotační komory.
- 3) Spotřeba elektrické energie.
- 4) Provozní náklady + náklady na údržbu v přepočtu na výkon.

V dnešní době je kladen velký význam automatizaci celého provozu, nejen u dávkovačů činidel, ale také na automatické ovlivnění velikosti a rychlosti bublin ve flotátoru v závislosti na jeho vstupu a výstupu.¹⁰

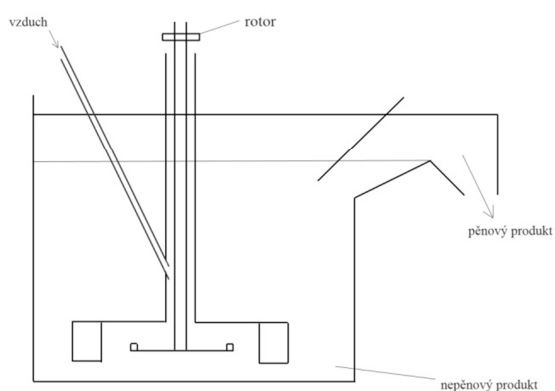
2.8.1 Mechanické míchadlové flotátory

Míchadlo, které promíchává a provzdušňuje rmut, se skládá ze statoru a rotoru, který zajišťuje nasátí a disperzi vzduchu do rmutu. Tyto flotátory se většinou řadí do propojených komor. Dle způsobu proudění rmutu z komory do komory se mechanické flotační stroje dělí na:⁴

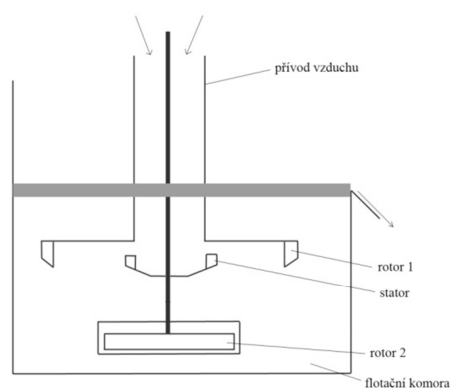
- 1) Komorové
- 2) Průtokové
- 3) Komorovo-průtokové

Příkladem mechanického míchadlového flotačního stroje je DENVER SUB-A, vyobrazený na obrázku č. 10. Pokud je přiváděný vzduch pod tlakem, stává se z mechanického flotátoru flotátor pneumaticko-mechanický.⁴

Dalším příkladem mechanického flotátoru je DENVER-M, který má na jedné hřídeli dva rotory, z nich jeden zajišťuje nasávání vzduchu a druhý jeho dispergaci a promíchávání rmutu, viz obrázek č. 11. Používá se pro flotaci uhlí a Pb-Zn rud.^{3,4}



(c) 2010 Tomáš Nováček



(c) 2010 Tomáš Nováček

Obrázek č. 10: DENVER SUB-A (upraveno⁴)

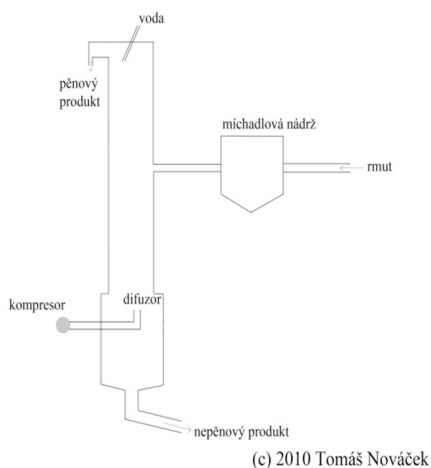
Obrázek č. 11: DENVER-M (upraveno⁴)

2.8.2 Pneumatické flotátory

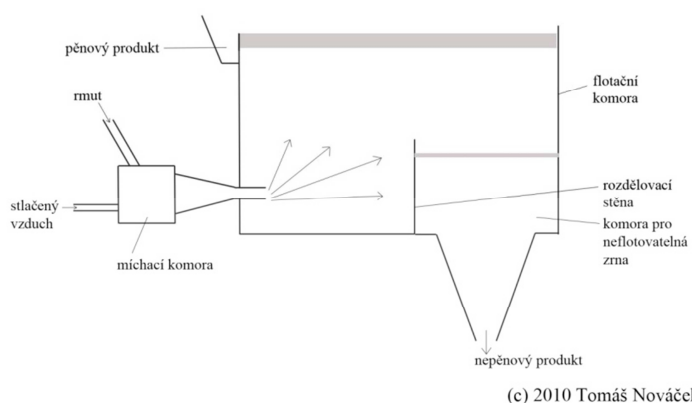
Tyto flotační stroje nemají ve své konstrukci míchadlo, promíchávání je zajištěno stlačeným vzduchem.⁴

Příkladem pneumatického flotačního zařízení je flotační kolona, viz obrázek č. 12. Flotační rmut je přiváděn do míchadlové nádrže, kde se mísí s reagensy a pak pokračuje do střední části kolony. V dolní části kolony je difuzor, zajišťující potřebný rozptyl stlačeného vzduchu ve formě bublinek. Pěnový produkt odchází horní částí kolony, nepěnový potom částí spodní. Používá se pro separaci jemných a ultra jemných zrn, minerály neželezných kovů, ušlechtilých kovů, uhlí a především papíru.^{3,4,11,12}

Dalším příkladem pneumatického flotátoru je stroj DAVCRA, viz obrázek č. 13, kde se do míchací nádrže kromě rmutu a reagensů přidává ještě stlačený vzduch a tato směs je pak vháněna do flotační cely, kde naráží na rozdělovací stěnu a tím k vytvoření vířivých podmínek. Umožňuje flotaci rmutu s více jak 45 hmotnostními procenty tuhé fáze, lze flotovat hrubozrnější surovinu. Používá se pro Pb-Zn a Cu-rudy.^{3,4}



Obrázek č. 12: Flotační kolona
(upraveno⁴)



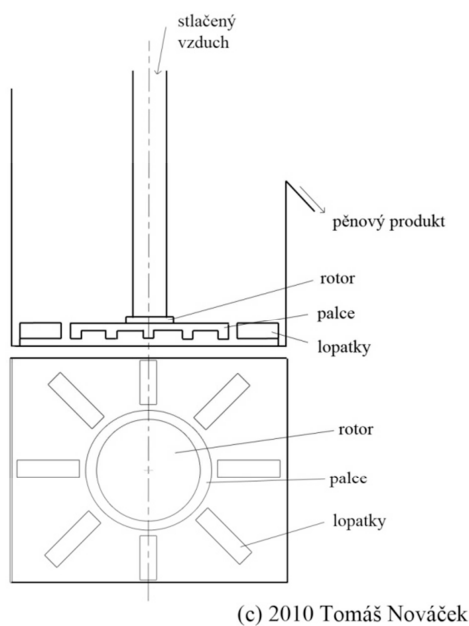
Obrázek č. 13: DAVCRA (upraveno⁴)

2.8.3 Pneumaticko-mechanické flotátory

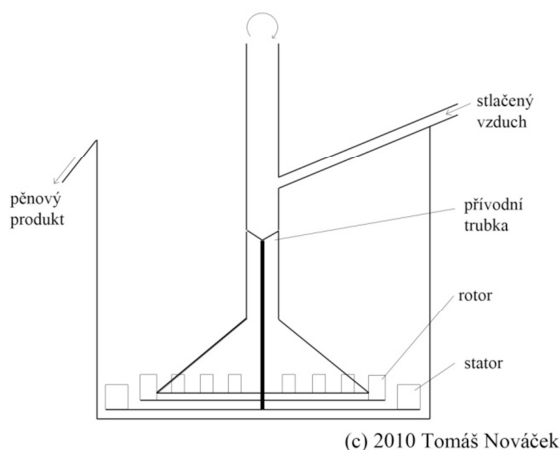
Vzduch je u těchto strojů přiváděn pod tlakem 10-30 kPa a rotor se otáčí rychlostí potřebnou pro ideální dispergaci vzduchových bublin a minerálních zrn.⁴

Stroj AGITAR, obrázek č. 14, má dutou hřídel a na ní upevněný rotor. Na rotoru jsou rozmístěné tyče, které se otáčejí proti lopatkám statoru a tím dochází k dispergaci vzduchu.⁴

Flotátor s označením DAVY-S, obrázek č. 15, je funkčně podobný stroji AGITAR, má však jiný tvar systému pro dispergaci vzduchu.⁴



Obrázek č. 14: AGITAR (upraveno⁴)



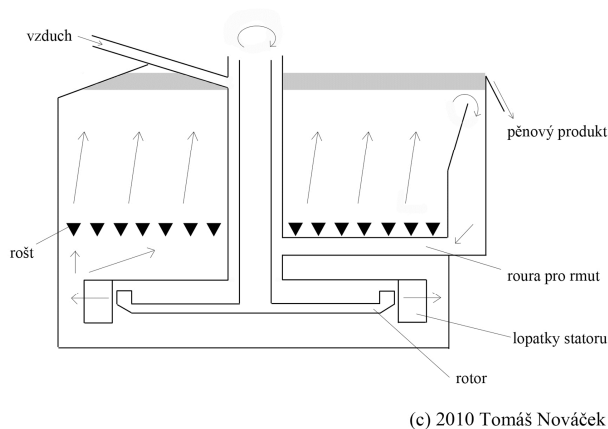
Obrázek č. 15: DAVY-S (upraveno⁴)

2.8.4 Speciální flotátory

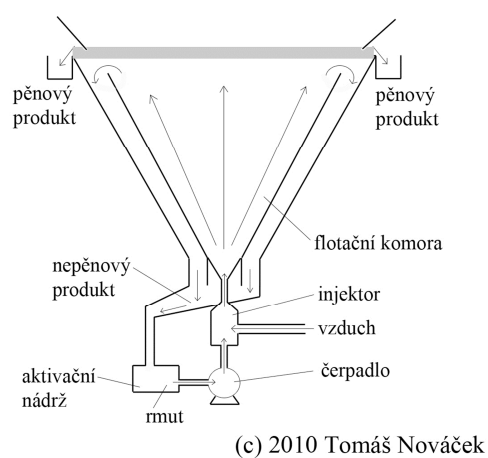
Mechanický flotační stroj s fluidní vrstvou se používá na hrubozrnné materiály s větší hustotou. Jedná se o klasický mechanický flotátor, ale flotační cela je rozdělena na dvě části. V dolní části, pod roštem, dochází pouze

k dispergaci vzduchu a nad roštem se mineralizují vzduchové bubliny. Schéma je na obrázku č. 16.^{4,13}

Injektorový flotační stroj zajišťuje vyšší účinnost rozptýlení vzduchu ve vodě. Rmut je přiváděn do injektoru, kde je provzdušněn a následně vháněn do flotační komory. Mineralizované bubliny jsou odděleny od rmutu, který proudí mezistěnou buď pryč, nebo zpět do aktivační nádrže. Schéma viz obrázek č. 17. Tento typ flotátoru je velmi účinný, ale má také velkou spotřebu elektrické energie.⁴



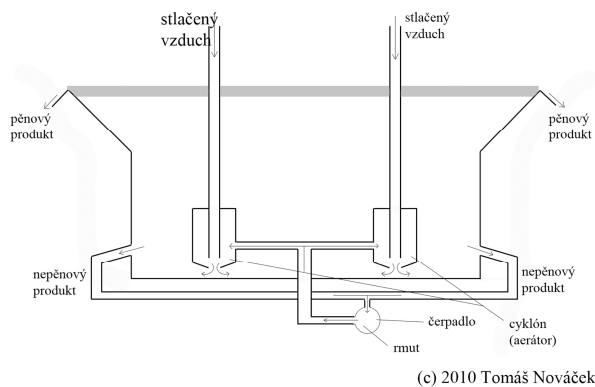
Obrázek č. 16: Mechanický flotační stroj s fluidní vrstvou (upraveno⁴)



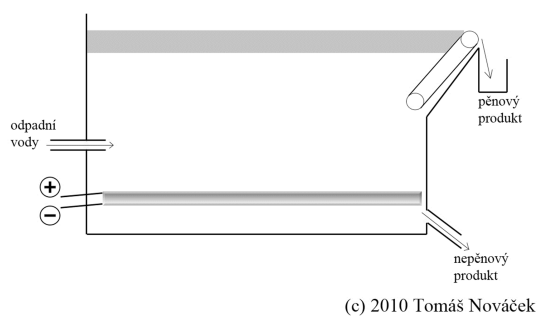
Obrázek č. 17: Injektorový flotátor (upraveno⁴)

Cyklónové flotační stroje vytváří dokonalé podmínky k provzdušnění rmutu. Do cyklónu (aerátoru) je pod tlakem přiváděn vzduch a tangenciálně také rmut. Tím dochází k dokonalému provzdušnění. V praxi se využívá pro jemnozrný rmut, náklady na údržbu a provoz jsou minimální, protože nemá žádné pohyblivé části. Využívá se pro flotaci rudných i nerudných surovin a uhlí. Schéma na obrázku č. 18.⁴

Elektroflotační stroje využívají k provzdušňování elektrolýzu vody flotačního rmutu. Při elektrolýze vznikají drobné bublinky vodíku a kyslíku, které jsou vhodné pro flotaci velmi jemných zrn. Schéma, viz obrázek č. 19. Využívá se především při čištění odpadních a průmyslových vod (chemický, potravinářský, papírenský průmysl), dále pak pro čištění pitných vod od řas.^{4,14}



Obrázek č. 18: Cyklónový flotační stroj
(upraveno⁴)



Obrázek č. 19: Elektroflotační stroj
(upraveno⁴)

3 Popis recyklace papíru

3.1 Historie papíru

Vznik papíru je historiky datován do Jižní Číny a období kolem roku 105 n. l., kdy byla vyrobena lehká náhrada dosud používaných hliněných destiček. Účel byl zřejmý: snadnější archivace dat v knihovnách a na úřadech. Za vynálezce prvního papíru složeného ze zbytků rybářských sítí, konopí a kůry stromů je považován vysoký státní úředník Tsai Lun (62-121 n. l.), který tento svůj objev předvedl císaři Han Ho Ti a tomu se myšlenka velmi zalíbila. Do Evropy se papír dostal dle záznamů až v roce 1499, pravděpodobně byl rozšířen již dříve za vlády Karla IV.^{1,15}

3.2 Výroba papíru

Papír z Jižní Číny pravděpodobně obsahoval složky jako kůra morušovníku, vlákna lýka, rýžovou slámu, bambusové výhonky a konopí. Směs byla rozmělněna a poté se nalila do rámu s rohoží, nejspíše ze zbytků rybářských sítí. Vše bylo vylisováno, vysušeno a vyklíženo. Tento princip výroby je pouze domněnkou historiků, nicméně způsob výroby přetrval dodnes.^{1,15}

Středověk znamenal malou revoluci ve výrobě papíru. Rostlinná vlákna se začala nahrazovat odpadem z textilií, který se nechal ve vlhkém prostředí rozložit hnilobou na vláknitou hmotu. Ta se pak mechanicky rozpojovala. Zbytek postupu se neodlišoval od původní čínské receptury, pouze hotové listy byly namáčeny do živočišného klišu, sušeny a vyhlazovány.^{1,16}

Dřevo se jako primární surovina pro výrobu papíru stalo v 19. století. Zdrojem byly jehličnany, jejichž dřevo je měkké a tudíž vhodné k rozmělnění za pomoci mechanických strojů, zejména brusných kamenů (dřevobrus). K mechanickým způsobům rozvláknění se později přidal způsob chemický, s pomocí kyselin a louhů – termomechanický a chemotermomechanický.^{1,17}

S postupem doby se měnily pouze zdroje vlákniny, princip výroby však zůstal téměř nezměněn od dob prvního vynálezu papíru v Jižní Číně. V dnešní době je celý systém výroby papíru automatizován, s výjimkou výroby ručního papíru, např. v dílně ve Velkých Losinách.¹

3.3 Vlastnosti papíru

Vlastnosti papíru jsou spjaty s druhem použitých surovin, jejich zpracováním a požadovaným koncovým využitím. Rozlišujeme pět podskupin vlastností papíru, a to vlastnosti obecné, fyzikální, mechanické, chemické a optické.¹

3.3.1 Obecné vlastnosti

- 1) Plošná hmotnost [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$] neboli gramáž^{1,18}
 - Charakteristická vlastnost papíru, která rozděluje papír do několika skupin:
 - a. Papír (do $150 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$)
 - b. Karton ($150 - 250 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$)
 - c. Lepenka (nad $250 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$)
 - d. Průklepový papír ($20 - 30 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$)
- 2) Směr výroby^{1,19}
 - Směr pohybu síta.
 - Rozděluje se na příčný a podélný směr.
- 3) Tloušťka papíru (mm nebo μm)¹
- 4) Objemová hmotnost [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]¹

3.3.2 Fyzikální vlastnosti

Fyzikální vlastnosti jsou závislé na složení vstupních surovin, dále pak na morfologii, molekulární a nadmolekulární struktuře. Jsou jimi:^{1,18}

1) Vlhkost

- Obsah vody v papíru po vysušení do konstantní hmotnosti za teploty 103 °C. Papír může přijmout i odvést vodu z a do okolního prostředí v závislosti na vlastní vlhkosti.

2) Stupeň zaklížení

- Omezení smáčivosti povrchu papíru za pomoci činidel.

3) Rozměrová stálost

- Hydrostabilita
- Jedná se o schopnost papíru neměnit své rozměry po namočení a následném vysušení.

3.3.3 Mechanické vlastnosti

Papír jako celek je složen z vláknité struktury, tedy jednotlivých vláken. Mechanické vlastnosti papíru jako celku jsou závislé na vlastnostech jednotlivých vláken. Obecně lze říci, že se papír chová jako pružné těleso do dosažení mezní velikosti působící síly. Poté nastávají různé deformace, jako např. roztržení, trvalá změna tvaru aj. Zkoušky mechanických vlastností papíru jsou prováděny v mezinárodně standardizovaném prostředí o stálé teplotě a vlhkosti.^{1,18}

1) Tržné zatížení (F_{\max}) [$\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$]

- Stanovuje se takovou zkouškou.
- Přetržen je zkušební papír o daných rozměrech.

2) Pevnost v tahu (σ_t) [MPa]

- Nejvyšší dosažené zatížení vzorku papíru, kdy ještě nedojde k jeho přetržení.

3) Tržná délka (l_t) [m]

- Jedná se o míru pevnosti papíru.
- „Je vyjádřena pomyslnou délkou zkušebního vzoru, při které by se volně zavěšený vzorek přetrhl vlastní hmotností v místě závěsu.“¹⁸

- 4) Tažnost (δ) [%]
 - Změna délky při tahu.
 - Měřena ve chvíli přetržení.
- 5) Práce potřebná k přetržení tahem (A) [mJ]
 - Práce, kterou je nutné dodat k přetržení zkušebnímu vzorku.
- 6) Odolnost v přehýbání
 - Počet ohybů nebo dvojohybů za působení tahu, než dojde k přetržení.

3.3.4 Chemické vlastnosti

Chemické vlastnosti papíru jsou kyselost a alkalita, které se vyjadřují:^{1,18}

- 1) Celková kyselost nebo alkalita výluhu, která je stanovena acidobazickou titrací hydroxidem draselným (NaOH) nebo kyselinou chlorovodíkovou (HCl) s přítomností činidla fenoftalein (FFT).
- 2) Hodnota pH výluhu.
- 3) Hodnota pH povrchových vrstev papíru.

3.3.5 Optické vlastnosti

Lidské oko vnímá a vyhodnocuje barvu, lesk, bělost a jiné vlastnosti papíru. Tyto vlastnosti vznikají dopadem světla na plochu papíru, kdy dojde k částečnému pohlcení, odrazu a absorpci. Jako definice těchto jevů slouží číselná stupnice vznikající za stanovených podmínek, nejsledovanějšími hodnotami pak jsou:^{1,18,19}

- 1) Bělost
 - *„Bělost papíru a vláknitých materiálů je definována jako reflektivita (R^∞) povrchu měřeného vzorku, vyjádřená v procentech reflektivity základního normálu bělosti oxidu hořečnatého měřeného při vlnové délce 457 ± 5 nm. Reflektivita základního normálu bělosti (oxidu hořečnatého) je rovna 100 %.“¹⁸*

2) Opacita

- Neprůsvitnost papíru neboli schopnost nepropouštět dopadající světlo.
- Ideální hodnota je rovna 100%, kdy je papír neprostupný světlem.

3) Barva

- Psychofyzikální podstata jevu.
- Lidské oko rozdílně vnímá oblasti vlnových délek viditelného světla (500 – 780 nm).

4) Barevnost

- *„Pohlcuje-li těleso veškeré dopadající paprsky denního světla, jeví se jako černé. Naopak - jestliže povrch tělesa dopadající paprsky (všechny vlnové délky) odráží, jeví se jako bílé. Má-li těleso schopnost selektivně pohlcovat paprsky některých vlnových délek a ostatní odráží, vzniká v lidském oku vjem barvy.“¹⁸*

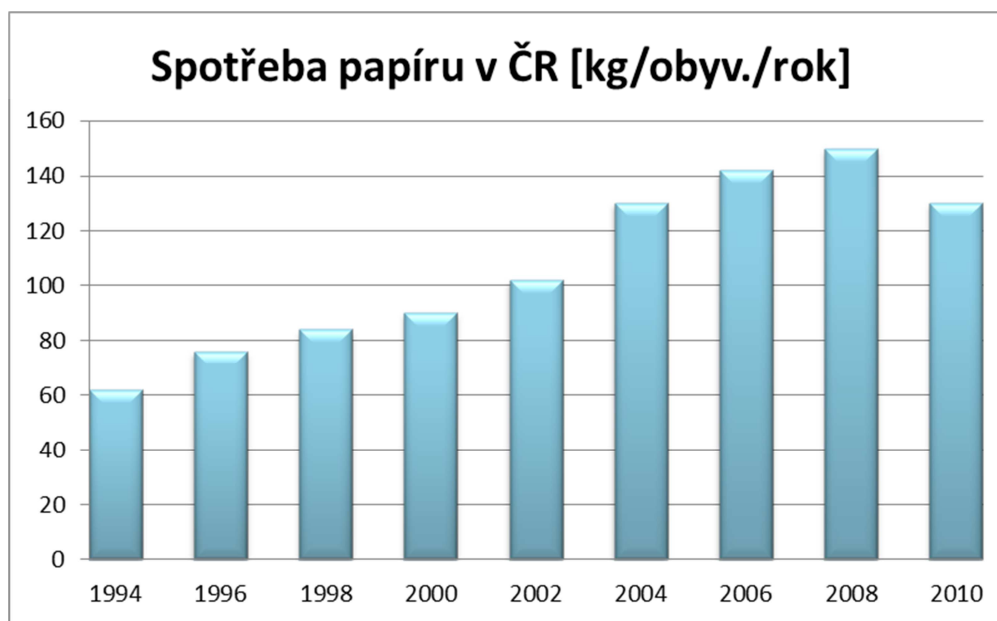
3.4 Recyklace papíru

Recyklace materiálů není jen módním trendem poslední doby. Jedná se o naprosto nezbytnou součást hospodaření s materiály. Jako názorná a zároveň historická ukázka může sloužit právě recyklace papíru, kdy už původní papír z Číny byl v podstatě recyklát. Recyklovány byly zbytky sítí a konopí, později textilní odpad. Dnes se recykluje přímo papírový produkt a tato činnost je výhodná jak ekonomicky (buničina byla již jednou zpracována), tak ekologicky (šetří se primární surovina – dřevo).^{1,20}

3.4.1 Základní předpoklady

V současné době došlo k zastavení a dokonce k poklesu spotřeby papíru, alespoň v rámci České republiky. Z dlouhodobějšího hlediska však spotřeba enormně narůstala po mnoho let a současný pokles je tak pouze minimální.

Spotřebu papíru udává graf č. 1. V tabulce č. 1 je uvedeno konkrétní množství papíru dle jeho využití.



Graf č. 1: Vývoj spotřeby papíru v ČR²¹

Tabulka č. 1: Údaje o výrobě, exportu, importu a spotřebě papíru v ČR za rok 2008.²¹

	Výroba [t]	Export [t]	Import [t]	Spotřeba [t]
Papíry grafické	220 186	192 324	707 658	735 520
Papíry hygienické	19 666	9 997	41 602	51 271
Ostatní papíry a lepenka	684 171	537 541	616 616	763 246
Celkem	924 023	739 862	1 365 876	1 550 037

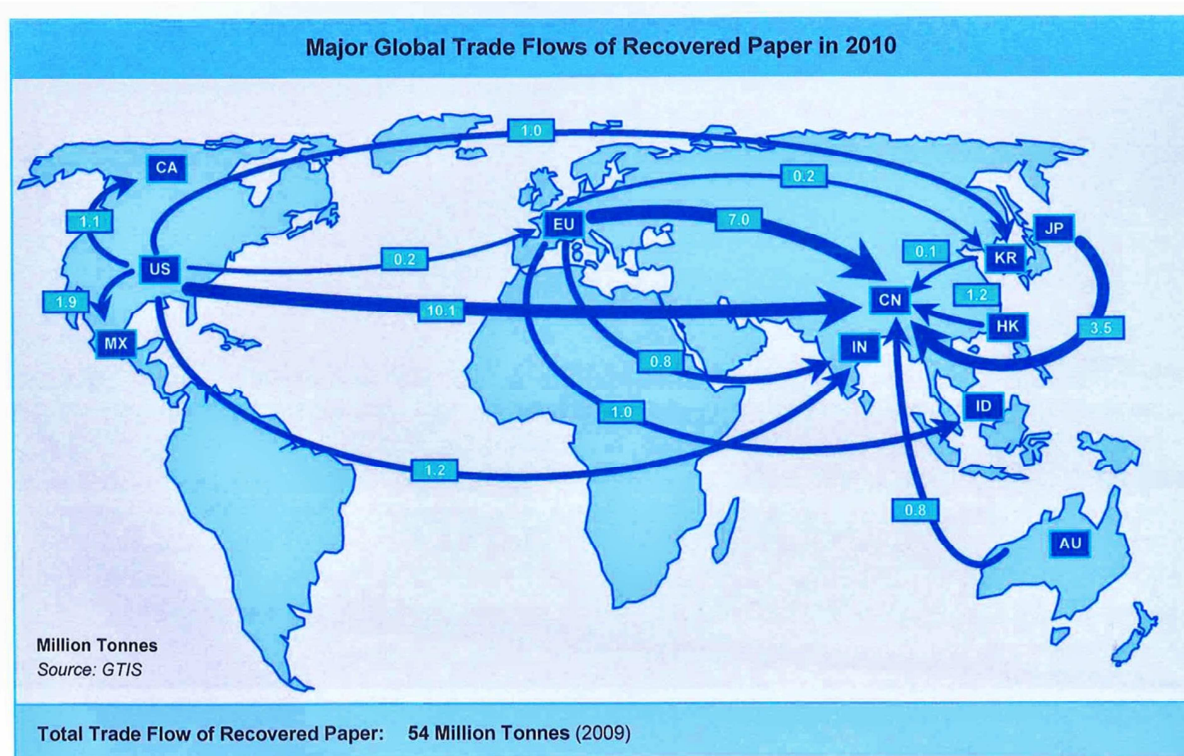
V následujících tabulkách a grafech jsou uvedeny spotřeby papíru v zemích sdružených do CEPI (Confederation of European Paper Industries). Jsou jimi tyto země: Belgie, Česká republika, Finsko, Francie, Itálie, Maďarsko, Německo, Nizozemí, Norsko, Polsko, Portugalsko, Rakousko, Rumunsko, Slovenská republika, Slovinsko, Španělsko, Švédsko, Švýcarsko a Velká Británie.

Tabulka č. 2 udává množství vstupujících primárních surovin pro výrobu papíru v zemích CEPI mezi lety 1991 – 2010. Je zřejmé, že spotřeba dřeva kolísá nezávisle na celkové spotřebě papíru, ale uvedené množství je alarmující.

Tabulka č. 2: Množství surovin použitých v papírnictví v letech 1991 – 2010.²²

	Dřevní buničina [tis. t]	Nedřevní buničina [tis. t]	Sběrný papír [tis. t]	Nevláknité materiály [tis. t]	Celkem [tis. t]
1991	37 799	653	25 942	9 655	74 049
2000	46 200	796	42 068	15 867	104 931
2005	48 208	1 114	47 684	16 930	113 936
2009	41 106	1 211	45 369	14 677	102 363
2010	45 060	1 193	48 972	16 288	111 514
podíl na celkové sumě [%]	40,4	1,1	43,9	14,6	100,0
rozdíl 2010/2009 [%]	9,6	-1,5	7,9	11,0	8,9
rozdíl 2010/2000 [%]	-2,5	49,9	16,4	2,7	6,3

K zamyšlení je pak obrázek č. 20, kde jsou znázorněny cesty již recyklovaného papíru. Je otázkou, proč je vyvážen v takovém množství do Číny a není raději využíván právě v zemích CEPI, kde by tak byla snížena spotřeba primárního dřeva.



Obrázek č. 20: Cesty papíru²²

3.4.2 Technologické možnosti

Největším omezením recyklace papíru je počet cyklů, kdy papír neztrácí požadované vlastnosti. V literatuře lze najít údaje mezi 4 – 6-ti využitími, přičemž nejde jen o teorii, tyto hodnoty jsou dosahovány i v praxi. Takto je udržována rovnováha mezi nově vyrobeným a recyklovaným papírem, což v praxi znamená ušetření nákladů na zpracování dřeva.^{1,17}

Dalším omezením se vztahuje na papíry používané k hygienickým účelům. Papír z jednorázových kapesníků, utěrek, papír toaletní aj. se recyklovat nesmí.^{1,17}

Archivace můžeme také považovat za technologické omezení recyklace. Dnes se téměř každé vydání novin, časopisu a knih archivuje v knihovnách (vědeckých, městských, soukromých) a při počtu knihoven se jedná o značnou

část celkové produkce těchto tiskovin. Knihy jako takové jsou pak značně specifické, asi málokdo si je kupuje s tím, že budou vyhozeny.¹

3.4.3 Mechanismus recyklace

Vstupní papír k recyklaci pochází z mnoha různých zdrojů, v mnoha podobách a také nestálé čistotě. Odpad z papíren je čistý, obsahující maximálně standartní barviva a prach. Naopak papír ze sběrných dvorů nebo kontejnerů bývá znečištěn neznámými látkami, které musí být před dalším využíváním bezpodmínečně odstraněny.¹

Papír je nejprve namáčen v nádržích, kde dochází k rozvolnění vlákniny. Nádrže mohou být z důvodu urychlení rozvolňovacího procesu vybaveny mechanickým míchadlem. K urychlení se používají i chemické přísady, nejvíce hydroxid sodný (NaOH). V nádrži je umístěn také zachytávač spřádelnatých nečistot, kterými mohou být nitě, lepící fólie, obalový materiál aj. Tento zachytávač se slangově označuje jako „cop“.^{1,23}

Dále se na soustavě obloukových sít zachycují vlákna a příměsi větší velikosti, než jakou má mít požadovaná vláknina. Oblouková síta jsou šikmo postavená a obloukovitě prohnutá síta využívaná k zahušťování vláknitých suspenzí.^{1,19}

Následující děj, který může být zařazen i na začátek celého procesu, je mechanické odstraňování smotků vláken, neboli dovlákňování. K tomuto procesu se používají nejčastěji drtiče a mlýny. Suspenze je pak tříděna dle hustoty podle požadavků na vlákninu a její další využití buď do papíru, nebo do lepenky.¹

Dalším stupněm, využívaným pouze při výrobě papíru, nikoliv lepenky, je odstraňování jemných příměsí. Jedná se o kombinaci mechanických a chemických metod, souhrnně označovaných jako „deinking process“. Technologie spočívá ve flotaci, praní nebo odstředivém odstranění. Flotace je podrobně rozebrána v kapitole č. 1 a další údaje konkrétně k flotaci papíru budou uvedeny i dále. Praní

vláken je náročné na energii a není jí tedy příliš využíváno. Jak při flotaci, tak i při praní jsou využívány chemické látky, které nezatěžují životní prostředí. Jedinou výjimkou je hydroxid sodný (NaOH), který je zvláště ve vyšších koncentracích velmi nebezpečný. Dále se využívají např. tyto chemikálie: vodní sklo (směs oxidů křemíku a sodíku), mýdlo, siřičitan sodný (Na₂SO₃) nebo komplexon DTPA (látko tvořící komplexy s metalickými kationty).^{1,19,20,23}

V určitých případech se odstraňují i velmi jemné příměsi, tzv. „stickies“, které svou hustotou téměř odpovídají hustotě celulózy a díky tomu je jejich odstranění velmi náročné. Postupů je mnoho, obecně se používají chemické, termické a termochemické metody.^{1,23}

Celulóza může být chemicky zesvětlena a dále se s ní zachází jako s primární surovinou.^{1,23}

3.5 Barvy a jejich odstranění

Obrazy a písmo provázejí lidstvo od počátků věků. Už pralidé zaznamenávali výjevy ze svých životů na stěny jeskynní nejen rytinami, ale i barvivy. S papírem se lidé snažili vymyslet barvu, která by byla stálá, věrná, kontrastní a později i levná na výrobu. Takovéto požadavky se nemění ani v dnešní době, především při výrobě denního tisku.

3.6 Složení tiskových barev

První tiskové barvy byly velmi jednoduché, šlo pouze o barvivo a jeho nosič. S postupem doby narůstaly i nároky na vzhled, barvu a výdrž. Složení barvy se tak vyvinulo až do dnešní podoby.¹

„Složením jsou tiskové barvy disperzí pigmentů v pojivu. V některých případech se jako tiskové barvy používají roztoky barviv v pojivech (například flexotiskové barvy). Konkrétní složení tiskových barev, a tím i jejich vlastnosti, se přizpůsobují charakteru tiskové techniky, ve které se barvy používají“²⁴

Barvy k tisku se skládají ze čtyř základních složek: pigmenty a rozpustná barviva (kapitola 3.6.1), filmotvorné látky (kapitola 3.6.2), pojiva (kapitola 3.6.3) a ostatní suroviny (kapitola 3.6.4).

3.6.1 Pigmenty a rozpustná barviva

Pigmenty a rozpustná barviva zajišťují výslednou barvu natisknutého textu nebo grafiky, a proto jsou nejdůležitější součástí tiskové barvy. Jejich dalšími, neméně důležitými funkcemi jsou světlostálost potištěného povrchu a chemická odolnost. Při jejich výrobě je nutné hledět na cenu, ekologickou zátěž a snadnou likvidaci při recyklaci.¹

Pigmenty jsou tuhé, ve vodě nerozpustné látky, při tisku se využívají jako barviva. Jedná se o organické nebo anorganické látky, které nejsou rozpustné v organických rozpouštědlech. Mohou být bílé nebo barevné.^{1,19}

Lesk a sytost výsledné barvy závisí na velikosti pigmentu. Čím je pigment menší, tím je barva lesklejší a sytější. Dnešní technologie dosáhla pravděpodobnou hranici zmenšování pigmentů, protože dalšímu zmenšování brání problémy se stabilitou natisknutého úseku a viskozita výsledné barvy.¹

Pigmenty lze rozdělit do tří skupin podle vlastností na amorfnní, krystalické a smíšené. Na toto rozdělení se váže tvrdost tiskové barvy, která je nepřímo úměrná hloubce tisku.^{1,19}

Organické pigmenty můžeme dále rozdělit na podskupiny neiontové (neutrální), aniontové (kyselé) a kationtové (zásadité). „*Neiontové pigmenty jsou nerozpustné ve vodě a v běžných organických rozpouštědlech. Ostatní pigmenty se získávají vytvořením nerozpustných solí. Kyselé pigmenty se syntetizují ve formě vodorozpustných sodných solí, sulfokyselin nebo karboxylových kyselin. Zásadité pigmenty se syntetizují jako vodorozpustná sůl běžné anorganické kyseliny.*“²⁴

Moderní organické pigmenty jsou sice kvalitnější, ale původní anorganické pigmenty jsou levnější a mnohdy vhodnější, například pro černobílý tisk.¹

Barviva jsou složité látky organického původu určité barvy a po nanesení na povrchu (papíru nebo jiné látky) mu dodávají barevný odstín (pohlcují určité spektrum viditelného spektra). Jsou rozpustné v Organických rozpouštědlech.^{1,24}

3.6.2 Filmotvorné látky

Filmotvorné látky zajišťují viskozitu a lepivost barvy. Jsou schopny vytvořit souvislou, mechanicky odolnou vrstvu (film) barvy. Tyto schopnosti má například přírodní i syntetický pryskyřice, asfalt, kliš, disperze plastů aj.^{1,19}

3.6.3 Pojiva

Pojiva umožňují vznik kompaktní vrstvy barviva po nanesení na papír. Po vysušení nebo vsáknutí vznikne pevný lak. Nejznámějšími pojivy jsou škrob, kasein a speciální druhy hydrofilních a hydrofobních pojiv.^{1,19}

3.6.4 Ostatní suroviny

Ostatní suroviny neboli aditiva mají za úkol upravovat konkrétní vlastnosti barev. Do této skupiny patří protiobtahovací přísady, vosky, zvláčňovadla a nejvýznamnější sušidla, která urychlují proces schnutí barvy. Používají se sušidla na bázi kobaltu, manganu a olova.^{1,24}

3.7 Rozdělení tiskových barev

Rozdělení tiskových barev je možné z mnoha hledisek, například podle druhu použitého tiskařského stroje, způsobu tisku, určení výsledného materiálu aj. Komerčně nejpoužívanějším způsobem tisku je systém ofset, a to jak kotoučový, tak i archový.¹ Podrobnostmi ofsetového tisku se zabývá kapitola 3.8.

Barvy pro kotoučový ofsetový tisk se dělí dle způsobu zasychání na tři základní skupiny: cold-set (kapitola 3.7.1.), heat-set (kapitola 3.7.2) a UV barvy (kapitola 3.7.3).

Archový ofset je pouze méně používaný způsob a barvy pro něj mají své vlastní dělení a specifika, nebude se jimi tato práce dále zabývat.

3.7.1 Cold-set barvy

Cold-set barvy jsou schopny zaschnout bez dalšího prvku stroje, který urychluje schnutí. Jde především o černá a barevná barviva využívaná k výrobě denního tisku, kde by se další energeticky náročný prvek neúměrně prodražil. Výhodou je především nízká cena jak samotné barvy, tak i stroje a energie potřebné k tisku. Nevýhodou pak nepříliš kvalitní tisk a nemožnost jakkoliv urychlit schnutí pomocí aditiv.^{1,25}

3.7.2 Heat-set barvy

Heat-set potřebují před další manipulací s natisknutou barvou její tepelné vysušení. Využívají se pro tisk kvalitních materiálů jako katalogy, měsíčníky, časopisy aj. Popis jejich složení je lepší přímo ocitovat: „*Podobně jako u všech tiskových barev jsou nejdůležitější součástí barvy pigmenty, které jsou v barvě zastoupeny asi z 15 %. Druhou složkou heatsetových barev jsou pryskyřičná pojiva, zastoupená asi ze 40 %. Pojiva slouží k připojení pigmentu k papíru po zaschnutí. Roztoky těchto pryskyřic vykazují vysokou elastickou pružnost. Další složkou heatsetové barvy jsou rostlinné nebo minerální oleje, jejichž obsah v barvě je asi 40 %. Oleje v barvě slouží jako rozpouštědlo pryskyřic a jejich odpařením v sušicím tunelu dojde k zaschnutí vytisknutého filmu. Hlavním aditivem heatsetových barev je poměrně velký podíl vosků (asi 5 %). Jejich základním úkolem v barvě je snížení lepivosti, působení proti oděru a snižování prášení barev. Poslední složkou heatsetových barev jsou další aditiva, např. dispergační, obsažená v barvě ve velmi malém množství.*“²⁵

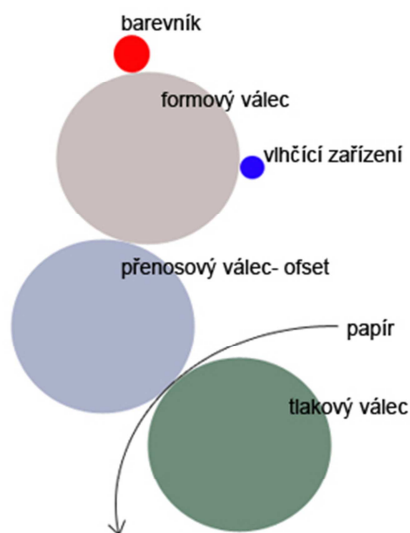
3.7.3 UV barvy

Nejdůležitější složkou UV barev je fotoiniciátor, který po dopadu UV záření vyvolá chemickou reakci a tím dojde k vytvrzení barvy. Oproti heat-set tisku je zaschnutí mnohem rychlejší, ale také mnohem nákladnější. Proto se využívá pouze pro velmi kvalitní tiskový materiál.¹

3.8 Ofsetový tisk

Pro úplné pochopení problematiky tiskařských barev je nutné znát alespoň základ kotoučového ofsetového tisku. Byl vynalezen roku 1904 a pro tiskařský průmysl znamenal revoluci. Český polygrafický průmysl patřil a stále patří mezi světovou špičku jak kvalitou strojů, tak kvalitou tisku.^{1,26}

Ofset, kotoučový i archový, je analogová tiskařská metoda. Kotoučový ofset využívá zásobník papíru (rolí, kotouč), archový ofset stoh papíru (arch). Princip obou je stejný, patrnější je však v grafické podobě na obrázku č. 21.¹



Obrázek č. 21: Jednotka kotoučového ofsetového tisku¹

Text nebo grafika určená k tisku je vytvořena na tiskovou formu, která je umístěna na tiskový válec. *„Přenosný (ofsetový) válec přenáší obraz z tiskové formy na potiskovaný materiál. Na kvalitě gumového potahu přenosného válce velmi závisí kvalita výsledného tisku, neboť přijímá-li válec špatně barvu, málo ji přenesse na papír.“²⁷*

Nanášení barvy na plochy formového válce, které mají být otištěny, zajišťuje barevník a vlhčící zařízení zvlhčuje místa, která nemají být otištěna.¹

Obrázek č. 23 je velmi zjednodušen, ve skutečnosti jsou všechna zařízení podstatně složitějšími sestavami válců s různou specifickou funkcí.¹

Na tisk vícebarevných materiálů se používá několik jednotek zařazených za sebou do série, kdy každá jednotka tiskne jen určitou barvu. Někdy se využívá jedné tiskové jednotky a více barevníků, tento postup je však náročnější na techniku.¹

4 Flotace papíru

Flotace je stále nejpoužívanějším způsobem odstranění tiskařských barev z papíru při jeho recyklaci. V této kapitole je popsán současný stav flotace papíru ve světě a postup při samotné praktické části diplomové práce.

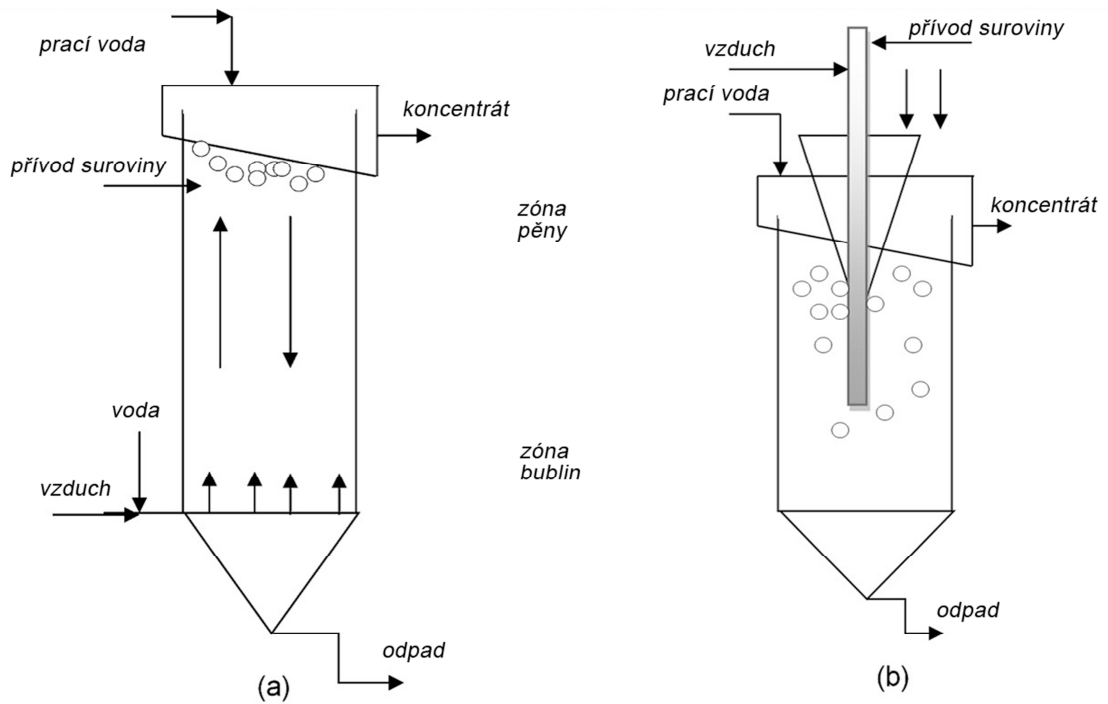
4.1 Současný stav flotace papíru ve světě

Jelikož je recyklace papíru nezbytná při jeho výrobě, je vývoji technik, strojů i činidel nezbytný pro co nejdokonalejší odstranění barev z recyklátu.

4.1.1 Flotační stroje využívané k recyklaci papíru

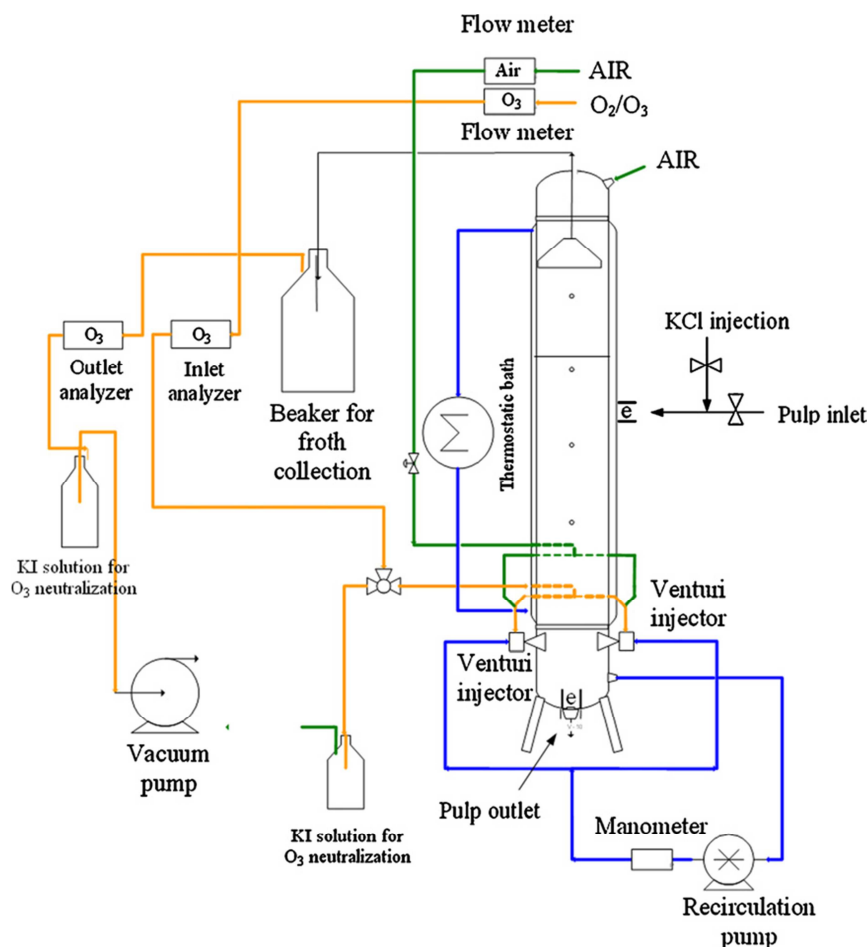
Při výzkumech v posledním desetiletí (2000 – 2010) se ukázalo, že nejdokonalejším systémem pro odstranění tiskařských barev z papírového recyklátu je flotační kolona. Flotace je s úspěchem používána na odstranění jemných a velmi jemných příměsí o rozměrech od 10 do 230 μm , ve flotačních kolonách pak někdy i na nejjemnější „stickies“ o rozměrech až 500 μm .^{20,28}

V devadesátých letech se kolonová flotace stala velmi používanou pro své unikátní vlastnosti při odstraňování jemných příměsí a odsunula do pozadí většinu klasických flotačních strojů, které se k tomu účely používaly. Flotační princip zachytávání hydrofobních částic na bubliny vzduchu zůstal stejný, ale fyzikální aspekty jako vlastnosti bublin, jejich kinetika nebo stabilita pěny jsou při kolonové flotaci unikátní. Na obrázku č. 22 jsou zobrazeny nejpoužívanější typy kolonových flotátorů Counter-current (a) a co-counter operation (b).²⁰



Obrázek č. 22: Systémy counter-current (a) a co-current operation (b)¹⁹

Další nově vyvíjenou technikou je flotace ozónem. Jedná se o inovovanou technologii kolonové flotace, v kombinaci normálního vzduchu a ozónu, kterou znázorňuje obrázek č. 23. Tento systém se stále ve výzkumu, protože při dosavadních pokusech bylo dosaženo podobné účinnosti jako při flotaci za použití vzduchu.¹¹



Obrázek č. 23: Flotace ozonem¹⁰

Jak stroj pro ozonovou flotaci, tak i klasické kolonové flotátory pro odstraňování tiskařských barev využívají aerátory firmy Venturi. Venturi je jednou z vůdčích firem se vzduchovou technikou, zaměřující se především na provzdušňovací techniku pro laboratorní i průmyslové flotátory, bioreaktory, laguny aj.^{11,12,29}

4.1.2 Flotační činidla

Vývoj flotačních činidel je neméně důležitý. Základ činidel jsou stále průmyslově vyráběná činidla pro flotaci uhlí, protože nejpoužívanější tiskařské barvy pro denní tisk jsou na stejném uhlíkovém základu. Proto se vývojové trendy

flotačních činidel určených pro uhlí promítají i do flotace papíru. Nejnovějšími činidly jsou alkoholy, enzymy, mýdlové preparáty aj.^{1,30}

Alkoholy, které se v procesu minerální flotace normálně využívají jako pěniče, se při flotaci papíru osvědčili v kombinaci s mýdlovým preparátem namísto dosud využívané kombinaci mýdlového preparátu a peroxidu. Efekt odstranění barvy a jeho světlosti je závislý na počtu uhlíků v alkylovém řetězci. Pěna zůstávající v odpadní vodě může být nevýhodná z hlediska odpadní vody a jejího čištění, ale kalkulace zisku z čistějšího papíru versus ztráty z čištění odpadní vody jsou čistě na každém provozu, který by tento postup chtěl využívat.³⁰

4.1.3 Faktory ovlivňující průběh flotace papíru

Při flotaci jako takové dochází ke styku všech typů prostředí, tedy pevného, kapalného i plynného a jejich vzájemné interakci. Je tedy zřejmé, že se tyto prostředí navzájem ovlivňují a vzniká tak mnoho faktorů, které flotaci tiskařských barev ovlivňují. Mezi nejvýznamnější patří:^{31,32}

- 1) pH
- 2) Teplota
- 3) Vlákna papíru
- 4) Tvrdost vody použité na flotaci
- 5) Druh použitého plynu
- 6) Tvar bublin
- 7) Velikost částic barvy
- 8) Hydrodynamika flotační cely

Těmto a dalším faktorům by měla být věnována pozornost při výzkumech, neboť jejich plné pochopení může ovlivnit další vývoj flotace papíru.^{31,32}

4.2 Způsoby vyhodnocení

Stanovení výsledků by mělo být objektivní a metody stanovení by měly být vždy jednotné. Bohužel tato teorie se značně liší od praxe, kdy se mnohé metody liší jak technologicky, tak i kritérii úspěšnosti. Dále jsou uvedeny nejběžnější metody vyhodnocení flotace tiskařských barev.

4.2.1 Stanovení DOC a TOC

Jelikož jsou průmyslová barviva a pojiva používaná na papír organického původu, lze pro vyhodnocení úspěšnosti využít stanovení DOC - Dissolved Organic Carbon (rozpuštěný organický uhlík) a poté je stanoven TOC – Total Organic Carbon (celkový organický uhlík).^{1,33}

Toto stanovení je prováděno na pěnovém produktu i odpadu a z výsledků lze vyčíst množství organického barviva odstraněného, resp. neodstraněného z papíru flotací.

4.2.2 Stanovení spalného tepla

„Je množství tepla, uvolněné úplným spálením paliva v kalorimetrické tlakové nádobě v prostředí stlačeného kyslíku při teplotě 25 °C, vztažené na jednotku jeho hmotnosti.“³⁴ Tato veličina se dá využít pro vyhodnocení flotace tiskařských barev tak, že čím větší je spalné teplo vzorku, tím v něm bylo obsaženo více uhlíku, a tedy i tiskařské barvy.

4.2.3 Měření světlosti papíru

Praktičtější metodou je měření světlosti produktu flotace, tedy recyklovaného papíru. Tato metoda je založena na vlastnosti papíru zvané bělost (viz kapitola 3.3.5). Světlost se měří vlnovou délkou 457 ± 0.5 nm kalibrovaným přístrojem firmy Zeiss. Čím je finální papír světlejší, tím z něj bylo flotací odstraněno více barev a příměsí a tím je recyklát kvalitnější.^{1,30}

4.2.4 Analýza zbytkového inkoustu a znečišťujících látek

Analýza zbytkového inkoustu je prováděna jako doplňující test k měření světlosti, viz výše. Flotace, ani jiné způsoby odstranění barev nejsou úspěšné na 100%, proto je třeba stanovit zbývající množství barvy obsažené v recyklátu. Více než 90% těchto látek je však pro člověka nezaznamenané.^{1,30}

5 Experimentální část

Kapitola 5 se věnuje praktickému pokusu provedenému v rámci této diplomové práce.

Cílem mé diplomové práce bylo vyzkoušet účinnost procesu flotace při odstraňování tiskařské barvy pomocí různých nepolárních flotačních činidel. Proces flotace je neúčinnější technologie právě pro odstraňování tiskařské barvy z recyklované vlákniny. Jako vstup jsem vybral dva typy papíru – novinový a voskovaný papír (letáky). Využitím různých druhů flotačních činidel jsem zjišťoval, které činidlo je schopno nejlépe barvu odstranit.

Jak již bylo uvedeno, papír se vyrábí z dřevní hmoty (obsahuje uhlíkové řetězce) a také pigment tiskařské černi obsahuje saze (čili uhlík), proto jsem pro vyhodnocení použil metodu stanovení DOC a spalného tepla.

5.1.1 Metodika pokusu a vyhodnocení

Pro pokus bylo nutné zakoupit noviny o stejném datu vydání a stejném výrobci, čímž bylo zajištěno vzájemné porovnání použitých flotačních činidel.

Vzorek novin, konkrétně Moravskoslezský deník ze dne 9. ledna 2012 byl rozstříhán na kousky o velikosti cca 1x0,5 cm, viz obrázek č. 24. Kromě barevných a černobílých stran byly připraveny vzorky voskovaného papíru z přiloženého reklamního letáku Alza. Ukázalo se, že v dnešní době nelze koupit vydání novin, které by bylo v černobílém provedení, tedy pouze s černým barvivem. Proto byla flotována směs barevného a černobílého papíru.



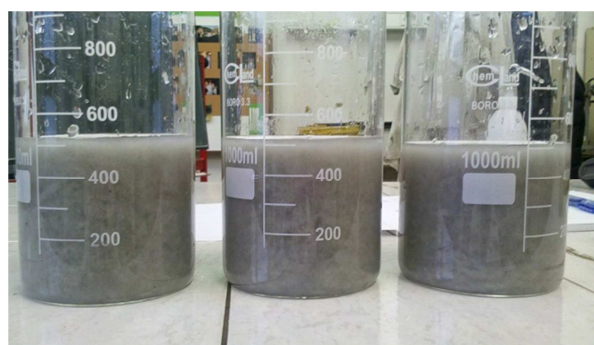
Obrázek č. 24: Ústřížky papíru

Obrázek č. 25: Ústřížky za působení vody

Ústřížky papíru o celkové hmotnosti cca 77 g (hmotnost jednoho vydání novin) byly umístěny do kádinky o objemu 2 l a zality 500 ml vodou, viz obrázek č. 25. Již v této chvíli bylo patrné oddělení části barvy od papírového podkladu, kdy se na hladině vody objevily černé tečky. Tato směs byla ručním mixérem zhomogenizována, viz obrázek č. 26 a č. 27. Takto připravená zhomogenizovaná směs byla dále doplněna vodou na objem 2 l.



Obrázek č. 26: Homogenizace mixérem

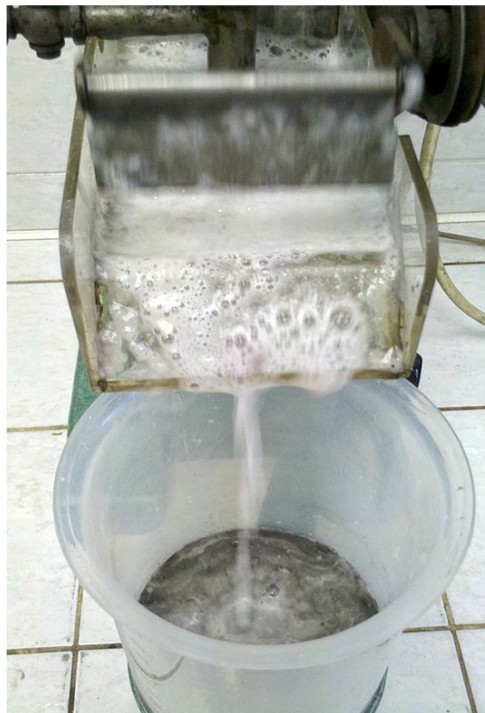


Obrázek č. 27: Homogenizovaná směs

Vlastní flotace byla provedena v poměru 0,5 l směsi : 0,5 l H₂O. Směs určená k flotaci byla umístěna do flotační cely stroje Denver SUB-A, bylo do ní přidáno konkrétní činidlo v dávce 500 g·t⁻¹ a bylo zapnuto promíchávání (1 min.). Po této době následovala flotace, viz obrázky č. 28 a 29.



Obrázek č. 28: Použitý flotátor



Obrázek č. 29: Průběh flotace

Po samotné flotaci byl jak z odpadu, tak i z produktu odebráno 50 ml vzorku ke stanovení DOC – Dissolved Organic Carbon – rozpuštěný organický uhlík.

Zbytek byl přefiltrován, filtrační koláč byl následně usušen a předán ke stanovení spalného tepla. Vzorky jsou na obrázku č. 30 a 31.



Obrázek č. 30: Vzorky před filtrací



Obrázek č. 31: Připravené vzorky

Použitá činidla, jejich množství, časy promíchávání a způsob označení jsou uvedeny v tabulce č. 3.

Tabulka č 3: Použitá činidla, časy promíchávání a flotace.

	počet kapek činidla	VS* [ml]	čas promíchávání s činidlem [min]	čas promíchávání s VS* [min]	čas flotace [min]	označení
Montanol 508	5	/	5	/	5	M508
Montanol 800	5	/	5	/	5	M800
Flotanol H53	5	/	5	/	5	FH53
Flotalex MR2	5	/	5	/	5	FMR2
Montanol 508 + VS*	5	1	5	2	5	M508+VS
Montanol 800 +VS*	5	1	5	2	5	M800+VS
Flotanol H53 + VS*	5	1	5	2	5	FH53+VS
Flotalex MR2 + VS*	5	1	5	2	5	FMR2+VS
V** - Montanol 508	5	/	2	/	4	VM508
V** - Flotanol H53	5	/	2	/	4	VFH53
V** - Flotalex MR2	5	/	2	/	4	VFMR2

Vysvětlivky: VS* vodní sklo, V** voskovaný papír

6 Vyhodnocení výsledků

Vyhodnocení výsledků probíhalo v externí laboratoři Institutu environmentálních technologií a Centru nanotechnologií VŠB-TU Ostrava. Laboratoři byla zadána analýza DOC a spalného tepla.

Z tabulky č. 4 vyplývá, že nejvyšší účinky na flotaci novinového papíru jsou při použití činidla Montanol 800, druhým nejúčinnějším činidlem byl Flotalex MR2. Přidání vodního skla jako depresoru celulózy mělo pozitivní vliv na výsledek flotace pouze při použití činidla Montanol 508, u ostatních činidel byl vliv negativní.

Tabulka č. 4: Hodnoty spalného tepla pro novinový papír.

Činidlo	Koncentrát - spalné teplo [J.g ⁻¹]	Odpad - spalné teplo [J.g ⁻¹]
Montanol 508	13 456,00	12 576,00
Montanol 800	13 755,00	12 021,00
Flotanol H53	13 391,00	12 630,00
Flotalex MR2	13 723,00	11 473,00
Montanol 508 + vodní sklo	13 458,00	12 388,00
Montanol 800 + vodní sklo	13 541,00	11 932,00
Flotanol H53 + vodní sklo	13 315,00	12 587,00
Flotalex MR2 + vodní sklo	13 528,00	12 182,00

Z tabulky č. 5 je patrné, že nejvyšší účinky na flotaci voskovaného papíru jsou při použití činidla Flotalex MR2, druhým nejúčinnějším bylo činidlo Montanol 800. Přidání vodního skla jako depresoru celulózy mělo pozitivní vliv na výsledek flotace pouze při použití činidla Montanol 508, u ostatních činidel byl vliv negativní.

Tabulka č. 5: Hodnoty spalného tepla pro voskovaný papír.

Činidlo	Koncentrát – spalné teplo [J.g ⁻¹]	Odpad – spalné teplo [J.g ⁻¹]
Montanol 508	11 232,00	10 722,00
Montanol 800	11 673,00	10 915,00
Flotanol H53	11 170,00	10 731,00
Flotalex MR2	11 872,00	11 104,00
Montanol 508 + vodní sklo	11 388,00	10 842,00
Montanol 800 + vodní sklo	11 556,00	10 832,00
Flotanol H53 + vodní sklo	11 001,00	10 571,00
Flotalex MR2 + vodní sklo	11 421,00	10 771,00

Analýzou bylo stanoveno, že celkový obsah DOC neupraveného novinového papíru je 903,28 mg·m⁻³. Z tabulky č. 6 tak vyplývá, že nejúčinnějším činidlem je pro flotaci novinového papíru je Flotalex MR2, kde koncentrát obsahuje 87,37 % DOC neupraveného novinového papíru. Druhým nejvhodnějším činidlem je Montanol 800, u kterého obsahuje koncentrát 85,46 % DOC. Přidání vodního skla jako depresoru celulózy mělo pozitivní vliv na výsledek flotace pouze při použití činidla Montanol 508, u ostatních činidel byl vliv negativní.

Tabulka č. 6: Hodnoty DOC pro novinový papír.

Činidlo	Koncentrát [mg·m ⁻³]	Odpad [mg·m ⁻³]	Koncentrát [%]	Odpad [%]
Montanol 508	738,11	165,17	81,71	18,29
Montanol 800	771,96	131,32	85,46	14,54
Flotanol H53	723,90	179,38	80,14	19,86
Flotalex MR2	789,21	114,07	87,37	12,63
Montanol 508 + vodní sklo	744,22	159,06	82,39	17,61
Montanol 800 + vodní sklo	768,58	134,70	85,09	14,91
Flotanol H53 + vodní sklo	710,02	193,26	78,60	21,40
Flotalex MR2 + vodní sklo	756,93	146,35	83,80	16,20

Analýzou bylo stanoveno, že celkový obsah DOC neupraveného voskovaného papíru je 483,01 mg·m⁻³. Z tabulky č. 7 tedy vyplývá, že nejúčinnějším činidlem pro flotaci voskovaného papíru je Flotalex MR2 s obsahem DOC v koncentrátu 64,22 %. Druhým nejúčinnějším činidlem je pak Montanol 800

s obsahem DOC 60,45 %. Přidání vodního skla jako depresoru celulózy mělo pozitivní vliv na výsledek flotace pouze při použití činidla Montanol 508, u ostatních činidel byl vliv negativní.

Tabulka č. 7: Hodnoty DOC pro voskovaný papír.

Činidlo	Koncentrát [mg·m⁻³]	Odpad [mg·m⁻³]	Koncentrát [%]	Odpad [%]
Montanol 508	241,99	241,02	50,10	49,90
Montanol 800	291,96	191,05	60,45	39,55
Flotanol H53	230,57	252,44	47,74	52,26
Flotalex MR2	310,21	172,80	64,22	35,78
Montanol 508 + vodní sklo	263,55	219,46	54,56	45,44
Montanol 800 + vodní sklo	286,70	196,31	59,36	40,64
Flotanol H53 + vodní sklo	222,13	260,88	45,99	54,01
Flotalex MR2 + vodní sklo	271,22	211,79	56,15	43,85

7 Diskuze

Z výsledků pro novinový papír vyplývá, že nejvhodnějším ze zvolených činidel jsou Flotalex MR2 a Montanol 800. Analýza spalného tepla označila jako lepší Flotalex MR2, avšak analýza DOC Montanol 800. Tato skutečnost je dána rozdílnou metodikou provedení hodnocení, z výsledků je však patrné, že rozdíly jsou minimální a můžeme obě činidla považovat za rovnocenné.

Flotace při použití činidel Montanol 508 a Flotanol H53 nedosahuje takových výsledků jako s přídavkem Flotalex MR2 a Montanol 800, jak potvrzuje analýza spalného tepla i DOC. Není však možné bez dalšího výzkumu tvrdit, že jsou tato činidla přímo nevhodná.

Vodní sklo jako depresor celulózy se dle výsledků jeví jako naprosto nevhodný. Nepatrný kladný vliv má při flotaci s činidlem Montanol 508, nárůst DOC je o 0,68 %, což můžeme považovat za neefektivní. Při flotaci s ostatními činidly má přidání vodního skla na výsledek vliv pouze záporný.

Součástí experimentální části bylo vyzkoušení flotačních činidel na voskovaném papíru. Jelikož se jednalo o převážně barevný leták, natištěný jinou technikou než klasické noviny, dal se předpokládat nižší vliv činidel. Analýza spalného tepla pro voskovaný papír potvrdila účinky činidel Flotalex MR2 a Montanol 800, ale nižší účinky činidel nebyly průkazné. Až analýza DOC potvrdila sníženou účinnost všech činidel na tento druh voskovaného papíru o cca 30 % oproti papíru novinovému.

V papírenském průmyslu je nejčastěji využívána metoda měření světlosti, která se zabývá pouze požadovaným výsledkem – co nejlépejší papír. Tato metoda je však také velmi nákladná a proto byly pro tuto diplomovou práci zvoleny odlišné, méně nákladné metody. Analýzy spalného tepla a DOC se pro stanovení účinnosti flotace tiskařských barev ukázaly metodami použitelnými, nikoliv však ideálními.

8 Závěr

V této diplomové práci jsem se věnoval studiu účinků běžně dostupných průmyslových flotačních činidel na flotaci tiskařských barev z novinového a voskovaného papíru. Z výsledků vyplývá, že nejvhodnějšími z vyzkoušených činidel jsou Flotalex MR2 a Montanol 800. Jejich použití je vhodné pro odstranění barev z papíru denního tisku, na flotaci voskovaného papíru není vhodné ani jedno ze zkoušených činidel.

Z hlediska dalších výzkumů by bylo vhodné se věnovat odstraňování barev z voskovaného papíru, hledáním vhodných aditiv a technik flotace. Za úvahu stojí využití mikroorganismů pro úpravu vzorků a jako flotačních činidel.

Dále by bylo vhodné najít alternativní způsob vyhodnocení účinnosti flotace k analýze světlosti papíru. Zde se metody spalného tepla a DOC ukázaly jako použitelné, v žádném případě však metodu měření světlosti nahradit nemohou.

Seznam použité literatury

- 1 NOVÁČEK, T. Flotace tiskařských barev. Ostrava, 2010. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/82920>. Bakalářská práce. Vysoká škola Báňská - TU Ostrava. Vedoucí práce Janáková, I.
- 2 8. Flotácia. *Úpravnictvo* [online]. 2005, č. 1 [cit. 2010-01-13]. Dostupné z: http://web.tuke.sk/hf-knkaso/slovak/U-text/UPR/7_flotacia.pdf
- 3 WILSON, I. D. Encyclopedia of Separation Science. New York: Academic Press, 2000. ISBN 978-0-12-226770-3.
- 4 KMEŤ, S. Flotácia. Bratislava: Alfa, 1992. ISBN 80-05-00971-2.
- 5 VIDLÁŘ, J. a O. HODEK. Základy úpravy užitečných surovin. 1. vydání. Ostrava: Vysoká škola Báňská, 1985.
- 6 LIU, R, SUN, W., HU, Y., WANG, D. New collectors for the flotation of unactivated marmatite. Minerals Engineering [online]. 2010, roč. 23, č. 2, s. 99-103 [cit. 2012-01-12]. ISSN 0892-6875. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687509002763>
- 7 HAO, F., DAVEY, J. K., BRUCKARD, W. J., WOODCOCK, J. T. Online analysis for xanthate in laboratory flotation pulps with a UV monitor. International Journal of Mineral Processing [online]. 2008, roč. 89, 1-4, s. 71-75 [cit. 2012-01-12]. ISSN 0301-7516. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751608001075>
- 8 TARKAN, H. M., BAYLISS, D. K., FINCH, J. A. Investigation on foaming properties of some organics for oily bubble bitumen flotation. International Journal of Mineral Processing [online]. 2009, roč. 90, 1-4, s. 90-96 [cit. 2012-01-12]. ISSN 0301-7516. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751608001476>
- 9 YIANATOS, J. B., HENRÍQUEZ, F. Boundary conditions for gas rate and bubble size at the pulp–froth interface in flotation equipment. Minerals Engineering [online]. 2007, roč. 20, č. 6, s. 625-628 [cit. 2012-01-12]. ISSN 0892-6875. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687506003232>

- 10** ALDRICH, C., MARAIS C., CILLIERS, J. J. Online monitoring and control of froth flotation systems with machine vision: A review. *International Journal of Mineral Processing* [online]. 2010, roč. 96, 1-4, s. 1-13 [cit. 2012-01-12]. ISSN 0301-7516. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751610000633>
- 11** BENEVENTI, D., ALMEIDA, F., MARLIN, N., CURTIL, D., SALGUEIRO L., AUROUSSEAU, M. Hydrodynamics and recovered papers deinking in an ozone flotation column. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* [online]. roč. 48, 11-12 [cit. 2012-02-05]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270109002074>
- 12** BENEVENTI, D., ALLIX, J., ZENO, E., NORTIER, P. Influence of surfactant concentration on the ink removal selectivity in a laboratory flotation column. *International Journal of Mineral Processing* [online]. 2008, roč. 87, 3-4 [cit. 2012-03-05]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030175160800046X>
- 13** JAMESON, G. J. METHOD AND APPARATUS FOR FLOTATION IN A FLUIDIZED BED [patent]. USA. 12/528,531, US 2010/0193408 A1. Uděleno 26.2.2008. Dostupné z: <http://www.google.com/patents/US20100193408>
- 14** GAO, S., YANG, J., TIAN, J., MA, F., TU, G., DU, M. Electro-coagulation–flotation process for algae removal. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2010, roč. 177, 1-3, s. 336-343 [cit. 2012-01-12]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409020081>
- 15** Historie papíru. KOCIÁN, K. Ruční papírna Velké Losiny [online]. 2007 [cit. 2012-01-24]. Dostupné z: <http://www.rucni-papir.cz/historie-papiru.asp>
- 16** Technologie výroby papíru. Dílna ručního papíru [online]. 2007 [cit. 2012-01-24]. Dostupné z: <http://www.rucnipapir.com/rucni-papir/technologie-vyroby/>

- 17** LEŠIKAR, M. Recyklované tiskové papíry. Svět tisku. 2005, č. 1. Dostupné z:
http://www.svettisku.cz/buxus/generate_page.php?page_id=1078&buxus_s_vettisku=f69cb0c7580cd7d91839643ab3ddfc00
- 18** Vlastnosti papíru a jeho degradace: Teoretická část. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze [online]. 2008, č. 1 [cit. 2012-01-24]. Dostupné z:
http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/res_vlastnosti_papiru/index.htm
- 19** KORDA, J. Papírenská encyklopedie. Praha: Polygrafia, 1991. ISBN 80-03-00647-3.
- 20** VASHISTH, S., BENNINGTON, C. P. J., GRACE, J. R. Column Flotation Deinking: State-of-the-art and opportunities. Resources, Conservation and Recycling [online]. 2010, roč. 55, č. 12 [cit. 2012-02-05]. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092134491100139X>
- 21** Spotřeba papíru. Arnika [online]. 2011, [cit. 2012-03-01]. Dostupné z:
<http://arnika.org/spotreba-papiru>
- 22** CEPI annualstatistics 2010. European Recovered Paper Association [online]. 2011, [cit. 2012-03-01]. Dostupné z:
http://www.erna.info/download/CEPI_annual_statistics_2010.pdf
- 23** POLÍVKA, J. Nástin technologie recyklace papíru. Arnika [online]. 2004, č. 1 [cit. 2012-04-24]. Dostupné z: <http://www.arnika.org/clanky/nastin-technologie-recyklace-papiru>
- 24** THOMA, P. Složení tiskové barvy. Printing.cz [online]. 2001, č. 1 [cit. 2010-03-23]. Dostupné z:
http://www.printing.cz/art/tisk_materialy/t_barvy_slozeni.html
- 25** THOMA, P. Rozdělení tiskových barev. Printing.cz [online]. 2001, č. 1 [cit. 2010-03-23]. Dostupné z:
http://www.printing.cz/art/tisk_materialy/barvy_deleni.html
- ..

- 26** Ofsetové minimum. Adlast: Skyepress. 2008, č. 1 [cit. 2012-04-24].
Dostupné z: http://www.skyepress.cz/Skyepress/%C3%9AVOD_files/Ofsetove%CC%81%20minimum.pdf
- 27** Ofsetový tisk. Printing.cz [online]. 2001, č. 1 [cit. 2010-03-23]. Dostupné z: <http://www.printing.cz/art/tisktechnologie/ofset.html>
- 28** JAMESON, G. J. New directions in flotation machine design. Minerals Engineering [online]. 2010, roč. 23, 11-13, s. 835-841 [cit. 2012-03-12]. ISSN 0892-6875. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687510001093>
- 29** VENTURI AERATION. Venturi aeration [online]. 2011 [cit. 2012-03-05]. Dostupné z: <http://www.venturi-aeration.com>
- 30** BEHIN, J., VAHED, S. Effect of alkyl chain in alcohol deinking of recycled fibers by flotation process. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects [online]. 2007, roč. 297 [cit. 2012-04-24]. ISSN 0927-7757. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775706007916>
- 31** THEANDER, K., PUGH, R. J. Surface chemicals concepts of flotation de-inking. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects [online]. 2004, roč. 240, 1-3 [cit. 2012-01-12]. ISSN 0927-7757. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775703006873>
- 32** BENEVENTI, D., ROUSSET, X., ZENO, E. Modelling transport phenomena in a flotation de-inking column: Focus on gas flow, pulp and froth retention time. International Journal of Mineral Processing [online]. 2006, roč. 80, č. 1, s. 43-57 [cit. 2012-01-12]. ISSN 0301-7516. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751606000159>
- 33** SLÍVOVÁ, M. Flotace papíru. Ostrava, 2009. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/74506>. Diplomová práce. Vysoká škola Báňská – TU Ostrava.

**34 STANOVENÍ SPALNÉHO TEPLA A VÝPOČET VÝHŘEVNOSTI
MATERIÁLŮ PODLE ČSN 44 1352, ČSN EN ISO 1716. [online]. 2010, č. 1
[cit. 2012-04-23]. Dostupné z:
http://prometheus.vsb.cz/materialy/NM/pdf/spalene_teplo.pdf**

Seznam obrázků

Obrázek č. 1: Schéma smáčitelnosti ¹	3
Obrázek č. 2: Úhly smáčení ¹	4
Obrázek č. 3: Pravděpodobnost střetu částice s bublinou vzduchu (upraveno ⁴).....	6
Obrázek č. 4: Filmová flotace (upraveno ^{1,4})	8
Obrázek č. 5: Heteropolární molekula (upraveno ^{1,4})	10
Obrázek č. 6: Schéma vazby sběrače na minerál (upraveno ^{1,4})	10
Obrázek č. 7: Sorpce xantogenanu na chalkopyrít (upraveno ⁴)	13
Obrázek č. 8: Orientace heteropolárního pěniče při tvorbě pěny (upraveno ^{1,4}).....	14
Obrázek č. 9: Mineralizovaná pěna (upraveno ⁴)	17
Obrázek č. 10: DENVER SUB-A (upraveno ⁴)	21
Obrázek č. 11: DENVER-M (upraveno ⁴)	21
Obrázek č. 12: Flotační kolona (upraveno ⁴)	22
Obrázek č. 13: DAVCRA (upraveno ⁴)	22
Obrázek č. 14: AGITAR (upraveno ⁴)	23
Obrázek č. 15: DAVY-S (upraveno ⁴)	23
Obrázek č. 16: Mechanický flotační stroj s fluidní vrstvou (upraveno ⁴)	24
Obrázek č. 17: Injektorový flotátor (upraveno ⁴)	24
Obrázek č. 18: Cyklónový flotační stroj (upraveno ⁴)	25
Obrázek č. 19: Elektroflotační stroj (upraveno ⁴)	25
Obrázek č. 20: Cesty papíru ²²	33
Obrázek č. 21: Jednotka kotoučového ofsetového tisku ¹	39
Obrázek č. 22: Systémy counter-current (a) a co-current operation (b) ¹⁹	42
Obrázek č. 23: Flotace ozonem ¹⁰	43
Obrázek č. 24: Ústřížky papíru	48
Obrázek č. 25: Ústřížky za působení vody	48
Obrázek č. 26: Homogenizace mixérem	48
Obrázek č. 27: Homogenizovaná směs	48
Obrázek č. 28: Použitý flotátor	49
Obrázek č. 29: Průběh flotace	49
Obrázek č. 30: Vzorky před filtrací	49
Obrázek č. 31: Připravené vzorky	49

Seznam tabulek

Tabulka č. 1: Údaje o výrobě, exportu, importu a spotřebě papíru v ČR za rok 2008. ²¹	31
Tabulka č. 2: Množství surovin použitých v papírnictví v letech 1991 – 2010. ²²	32
Tabulka č. 3: Použitá činidla, časy promíchávání a flotace.	50
Tabulka č. 4: Hodnoty spalného tepla pro novinový papír.....	51
Tabulka č. 5: Hodnoty spalného tepla pro voskovaný papír.....	52
Tabulka č. 6: Hodnoty DOC pro novinový papír.....	52
Tabulka č. 7: Hodnoty DOC pro voskovaný papír.	53

Seznam grafů

<i>Graf č. 1: Vývoj spotřeby papíru v ČR</i> ²¹	31
--	----