

Sveučilište u Zagrebu

Grafički fakultet

Branka Lozo

„Papir“

Preddiplomski studij Grafičke tehnologije

Nastavni tekstovi

Zagreb, 2014. godine

Sadržaj

Industrijska proizvodnja papira.....	1
Vrste vlakana za proizvodnju papira.....	1
Dodaci vlaknima u proizvodnji papira.....	6
Papir stroj s ravnim beskonačnim sitom.....	8
Proizvodnja papira na papir-stroju.....	10
Karton i ljepenka.....	16
Recikliranje papira.....	18
Promjene svojstava recikliranog lista papira.....	28
Promjene na vlaknima uslijed recikliranja.....	37
Teorija prekidne jakosti papira.....	40
Ovisnost svojstava vlakana i procesa recikliranja.....	43
Čimbenici utjecaja na uspješnost odbojavanja.....	49
Masena učinkovitost odbojavanja.....	53
Metode ispitivanja svojstava papira.....	56
Prilog: Pojmovnik.....	65
Literatura.....	67

Uvod

Nastavni tekstovi predstavljaju pregled tehnologije industrijske izrade papira i njegovih osnovnih svojstava kako je obuhvaćeno gradivom koje se predaje u okviru kolegija „Papir“ na preddiplomskom studiju Grafička tehnologija.

Nastavni tekstovi namijenjeni su studentima Sveučilišta u Zagrebu Grafičkog fakulteta.

Branka Lozo

INDUSTRIJSKA PROIZVODNJA PAPIRA

Vrste vlakana za proizvodnju papira

Papir se proizvodi na papir-stroju u kontinuiranoj traci. Osnovni sastojak papira čine celulozna vlakna, a ovisno o vrsti i načinu obrade vlakana, te o korištenim dodacima, kao što su punila, keljiva, premazi i sl., variraju i svojstva proizvedenog papira.

Višegodišnje biljke su najeksploatiraniji izvor sirovine za proizvodnju papira. Iz stabala bjelogorice i crnogorice prerađuju se drvenjača, poluceluloza i tehnička celuloza za izradu papira. Vlaknata sirovina se također dobiva od jednogodišnjih biljki, od polutvorina i iz starog papira.

Glavni sastojci drveta su celuloza, hemiceluloze i lignin. Građa drveta i drugih biljaka je tipično vlaknata zbog karakteristične strukture molekule celuloze. Više slojeva stijenki vlakna i lamele obavijaju staničnu šupljinu, lumen, zbog koje vlakno predstavlja kapilaru. Celuloza je glavni sastojak stijenki biljnih stanica. Strukturu celuloze čini niz glukoznih jedinica međusobno povezanih 1,4 glikozidnom vezom (poli 1,4- β -D-glukopiranoza). Poli β – glukozična struktura je povoljna konfiguracija, jer su sve skupine ekvatorijalne. Röntgenskom strukturnom analizom je utvrđeno da se celuloza sastoji od dugačkih paralelnih lanaca koji su međusobno povezani vodikovim vezama (Pine, H.S, 1994). Skupine celuloznih lanaca koji se nazivaju fibrili (promjer cca 20000 pm) uvjetuju vlaknatu strukturu biljnog materijala. Krutost drveta pripisuje se ligninu (polimernim fenolima) i hemicelulozama koji povezuju poliglikozidne lance poprečnim vezama.

Drvenjača se dobiva mehaničkim raščlanjivanjem drveta brušenjem, uz moguću kemijsku i termičku predobradu. Postupkom prerade iz drvenjače se ne uklanja lignin. Prisutnost lignina uzrokuje kratak period svjetlostalnosti papira zbog oksidacijskog proces koji se dodatno katalizira fotokemijski. Posljedica oksidacije lignina je njegovo tamnjenje, pa papir poprima žućkasto – smeđi ton, a sama vlakna postaju krta (Roberts, J.C, 1996). Zbog toga se vlakna drvenjače češće koriste za izradu kartona i ljepenke, nego za izradu

papira. Drvenjača je bila sirovina za izradu novinskog papira prije nego što se novinski papir počeo proizvoditi od recikliranih vlakana.

Polutvorina se dobiva preradom krpa, tj. otpada iz industrije tekstila. Duga, čvrsta i skupa tekstilna vlakna koriste se samo za izradu određenih vrsta papira kao što su papiri za novčanice, vrijednosne papire, zemljopisne i pomorske karte i slično, odnosno kada se od papira traži da bude mehanički vrlo otporan i čvrst (Romano, F.J, Romano, R.M, 1998). Poluceluloza se dobiva blagom kemijskom obradom koja ne uklanja lignin iz vlakana, pa je po sastavu slična drvenjači, iako su vlakna poluceluloze dulja.

Celuloza, kemijska celuloza ili tehnička celuloza

Tehnička celuloza, koja se često skraćeno naziva i samo "celuloza", dobiva se takvom preradom drva kojom se otapa lignin. Prerada obuhvaća postupak kuhanja koji može biti kiseo, sulfitan, danas iz ekoloških razloga sve rjeđe u upotrebi, ili lužnati, sulfatni. Sama celulozna vlakna su neutralnog karaktera i premda se nakon podvrgavanja kuhanju ispiru, upravo od ovih postupaka može zaostati kiseo ili lužnati karakter vlakana koji utječe na pH vrijednost gotovog papira. Osim lignina, kuhanjem se otapaju i hemiceluloze.

Kuhanje se provodi pod pritiskom i na povišenoj temperaturi. Vlakna se nakon kuhanja mogu podvrgnuti i bijeljenju (Golubović, A, 1973). Moguće je primijeniti reduktivno ili oksidativno bijeljenje. Agensi koji se koriste za reduktivno bijeljenje su obično bisulfiti, dok su oksidativni agensi najčešće peroksid, hipoklorit ili ozon (Roberts, J.C, 1996). Svrha kemijske obrade biljnih vlakana je razvlaknjivanje komadića drva, sječke, na individualna vlakanca i istovremeno izdvajanje lignina. Primjenjuju se dva osnovna postupka kemijske obrade sječke, a to su kiseli ili sulfitni postupak i lužnati ili sulfatni postupak. Ovisno o tome koji od ta dva postupka se primijeni u obradi, dobivena celuloza će se nazivati sulfitnom odnosno sulfatnom kemijskom celulozom.

Za dobivanje sulfitne celuloze provodi se kuhanje u kiselom mediju kojim se omogućava prevođenje lignina u topive spojeve i time omogućiti delignifikacija. Istovremeno dolazi i do otapanja hemiceluloza. Iskoristivost materijala u odnosu na ulaznu sirovinu, drvnu

sječku, iznosi 45 – 50 %, a kiseli postupak kemijske obrade se primjenjuje za oko 10 % od ukupne svjetske proizvodnje kemijske celuloze.

Iz toga proizlazi da se lužnati, sulfatni postupak prerade celuloze provodi za oko 90 % ukupne svjetske proizvodnje kemijske celuloze. Kuhanje se provodi također sa svrhom otapanja lignina, no kod ovog postupka dolazi do manjeg otapanja hemiceluloza nego kod sulfitnog postupka, a time se utječe na bolja mehanička svojstva vlakana, pa kasnije i papira proizvedenog od tih vlakana. I kod sulfatnog postupka iskorištenje celuloze iznosi do 50 % u odnosu na suhu drvenu sječku.

Bez obzira koji postupak kuhanja se primijeni za razvlaknjivanje i delignifikaciju, dobivena celuloza još nije čista, te se provode postupci čišćenja. Pri tome se iz mase izdvajaju zaostali komadići nerazvlaknjenog drva, grudice i ostala eventualna nečistoća. U toj fazi celuloza također još nije bijela, te je stoga potrebno celulozu dodatno izbjeliti i time povećati stupanj bjeline budućeg papira.

Nebijeljena sulfatna celuloza se može koristiti za izradu određenih vrsta papira i bez dodatnog bijeljenja, takva celuloza se naziva kraft celuloza, što doslovno znači čvrsta celuloza, i najčešće se koristi za izradu ambalažnih materijala kod kojih se traže dobra mehanička svojstva, a tamnija boja celuloze ne predstavlja upotrebn problem budući da primarna svrha takvih papira nije vezana uz tisak.

Budući da se danas moraju primjenjivati postupci bijeljenja sredstvima bez ili uz vrlo mali sadržaj klora i njegovih spojeva, bijeljenje se provodi oksidacijom, peroksidom ili ozonom. Na taj način se dobiva tzv. besklorna celuloza (TCF, Total chlorine free, engl.) ili celuloza bez elementarnog klora (ECF, Elementary chlorine free, engl.). Na žalost, u takvim pulpama i dalje zaostaje određeni udio lignina. Ipak, tako procesirana celuloza je najčišći oblik celuloze koji se može postići, pa se papiri koji se proizvode od takve celuloze nazivaju bezdrveni papiri (wood – free paper, engl.), a sadrže najmanju moguću količinu zaostalog lignina u vlaknima. Papiri proizvedeni od tako obrađene celuloze su najkvalitetniji tiskovni i pisaći papiri.

Celuloza iz jednogodišnjih biljki

Celuloza se za proizvodnju papira dobiva i iz jednogodišnjih biljki, a one se mogu podijeliti na slame i ostale jednogodišnje biljke. Pod pojmom slame podrazumijevaju se slame žitarica poput pšenice, raži, ječma ili riže, dok su ostale jednogodišnje biljke pamuk, lan, konoplja i druge.

Kod nekih od navedenih biljki se za celulozno iskorištenje koriste stabljike, kao kod žitarica, dok se kod drugih, kao napr. pamuka, radi o sjemenim nitima tj. dlačicama. Jednogodišnje biljke se mogu koristiti za preradu celuloze i izradu papira, no mogu se pojaviti kao sekundarna sirovina za izradu papira nakon što su vlakna već bila upotrijebljena za izradu tekstilne pređe i tkanje tekstila.

Obrada vlakana za razvlaknjivanje uključuje usitnjavanje, otkoravanje i kuhanje pod pritiskom, te potom čišćenje i eventualno bijeljenje.

Priprema vlakana

Priprema vlakana za izradu papira obuhvaća dispergiranje u vodi, mljevenje i doziranje dodataka.

Svrha dispergiranja je potpuno razvlaknjivanje na pojedinačna vlakna u vodenoj suspenziji (Roberts, J.C, 1996).

Mljevenjem se direktno utječe na svojstva budućeg papira, kao što su mehanička svojstva, svojstva površine, poroznost, gustoća i slično.

Budući da su celulozna vlakna higroskopna, u vodi dolazi do njihovog bubrenja, a u tom obliku su pogodna za mljevenje (Golubović, A, 1973). Mljevenje se provodi u refinerima koji mogu biti građeni stožasto ili sa rotirajućim diskovima. Ovisno o vrsti i stupnju mljevenja vlakna se mljevenjem mogu rezati ili gnječiti ili kao kombinacija navedenog, raslojiti, raskoliti.

Posnim mljevenjem se vlaknima skraćuje duljina, dobivaju se kratka vlakna koja će formirati voluminozan papir.

Gnječenje se postiže tzv. masnim mljevenjem kojim se ne utječe na duljinu vlakana, već dolazi do fizičkih promjena na stjenkama vlakna. Te promjene se odnose na oštećivanje primarne i sekundarnih stjenki vlakna (Carty, B, 1993). Masnim mljevenjem se vlakna fibriliraju, tj. oštećivanjem slojeva stjenki tijela vlakna povećava im se ukupna površina. Ovakvim mehaničkim djelovanjem uz prisutnost vode dolazi do kvalitetnijeg bubrenja vlakana. Vlakna su nakon ovakve pripreme fleksibilnija, njihovo međusobno vezivanje u listu je bolje, a time i papir postaje mehanički otporniji.

Ovako predobrađena vlakna miješaju se u spremnicima sa određenom količinom punila i eventualno keljiva i drugih dodataka, te se razrjeđuju na potrebnu gustoću pulpe, ovisno o željenoj gramaturi papira.

Punila su slabo topivi anorganski pigmenti bijele boje, karbonati, silikati, sulfati, oksidi i sulfidi (Golubović, A, 1973). Punila se papiru dodaju iz više razloga, kao što su povećanje gramature papira, zatim porast opaciteta i stupnja bjeline, mekoća i podatnost lista za tisak, glatkost površine, a zbog svog nehigroskopskog karaktera punila dijelom utječu i na dimenzionalnu stabilnost papira. Čestice punila u papiru, međutim, ometaju međuvlaknato vezivanje što prvenstveno utječe na smanjenje čvrstoće papira, otpornosti papira na kidanje, savijanje i cijepanje.

Prisutnost punila smanjuje i površinsku čvrstoću papira koja se manifestira čupanjem i prašenjem lista. Kod jako punjenih papira, kod kojih udio punila dostiže i do 30% ukupne mase papira, retencija punila u listu je nejednolika što se manifestira dvostranošću papira. Punila se, naime, na situ papir stroja odvodnjom dijelom ispiru se sitove strane papira, a time direktno utječu na međusobne razlike gornje, pustene, i doljnje, sitove strane papira. Ove negativne pojave se mogu gotovo u potpunosti anulirati premazivanjem papira.

Keljiva su hidrofobni dodaci papiru, najčešće prirodne ili umjetne smole, koje se dodaju u masi ili površinski u obliku premaza sa svrhom da papiru smanje upojnost i poroznost i da površinu lista učine homogenijom. Na taj način stupanj keljenja papira ima poveznicu sa smanjenjem pojave čupanja i prašenja površine lista, dimenzionalnom stabilnošću papira, te čvrstoćom papira u mokrom.

Ostali dodaci papiru mogu biti bojila, optička bjelila i neki specijalni dodaci, kao što su fungicidi, konzervansi i slično.

Dodaci vlaknima u proizvodnji papira

Dodacima papirnoj masi u tijeku proizvodnje papira utječe se na postizanje željenih svojstava budućeg papira prema njegovoj namjeni. Najvažnije skupine dodataka su punila, keljiva i bojila, premda postoje i drugi dodaci. Navedeni dodaci se mogu papiru dodavati tijekom proizvodnje papira u masi, no ponekad se nanose na gotov papir u obliku površinskog premaza.

Punila

Punila su anorganski, najčešće mineralni dodaci u proizvodnji papira koji se mogu dodavati u masi prilikom proizvodnje ili naknadno u obliku površinskog premaz i tada se dobiva premazani papir. Kada se dodaju u masu tijekom proizvodnje papira, dodaju se u pulpu u obliku praškastih bijelih pigmenata. Najčešće korištena punila su karbonati, kao kalcijev karbonat, oksidi, kao titan dioksid, ili silikati, kao magnezijev silikat, premda se koriste i drugi.

Čestice punila smještaju se između vlaknaca i djelomično popunjavaju šupljine u vlaknatoj strukturi papira. Ipak, prilikom nalijevanja pulpe na sito papir-stroja i prilikom prve odvodnje, retencija punila može izostati, odnosno dolazi do djelomičnog ispiranja punila iz papira, pa razdioba punila u presjeku papira, tj. po njegovom z- smjeru ili po debljini lista, nije ravnomjerna, te je s gornje strane lista popunjenost punilima veća nego s donje strane lista, one koja naliježe na sito.

Uloga punila u proizvodnji papira je višestruka, prije svega dodatak punila utječe na mogućnost povećanja gramature papira, a bez povećanja debljine do koje bi došlo dodavanjem vlaknaca. Povrh toga, punila doprinose optičkim svojstvima papira, povećavaju mu svjetlinu i bjelinu, a također i opacitet. Dodatkom punila pospješuju se i tiskovna svojstva papira, papiri su podatniji za tisak jer su kompaktniji i površina im je glađa.

Punila se mogu dodavati u rasponu od 5 do najviše 30 % u odnosu na suhu vlaknatu masu budući da bi veći dodatak punila mogao negativno utjecati na svojstva papira, prije svega na njegovu čvrstoću, bilo da se radi o mehaničkim svojstvima papira ili o čvrstoći površine. Naime, veći udio punila među vlaknima doveo bi do slabljenja veza među vlaknima i nemogućnosti da se vlakanca isprepletu oko punila, što bi utjecalo na smanjenje otpornosti papira prema kidanju, cijepanju i prskanju, kao što bi rezultiralo i pojavom površinskog prašenja papira.

Udio punila u papiru određuje se potpunim spaljivanjem tj. žarenjem uzoraka u Mufolnoj peći nakon čega zaostaju samo anorganski sastojci papira u obliku bijelog pepela.

Keljiva (ljepila)

Keljiva su organski dodaci papiru koji se mogu dodavati u masu prilikom proizvodnje papira ili u obliku tankog površinskog premaza. Keljiva mogu biti biljnog, životinjskog ili sintetskog porijekla, a koriste se biljne smole, škrob, parafin i sl. Keljiva se u papir dodaje 3 – 4 % u odnosu na suhu masu vlakana, a ovisno o količini korištenog keljiva papiri se dijele na nekeljena, četvrt-keljene, polu-keljene, tričetvrt-keljene i puno-keljene papire. Ako se keljiva apliciraju po površini papira, takve papire ipak ne smatramo premazanim papirima, već keljenima. Uloga keljiva je homogenizirati strukturu papira i doprinjeti smanjenju upojnosti, čime se posredno doprinosi dimenzionalnoj stabilnosti papira. Celulozna vlakna su higroskopna, što znači da u uvjetima povećane vlažnosti zraka ili u kontaktu s vodom bubre navlačeći vlagu na sebe. Bubrežje vlakana u listu papira uzrokuje povećanje dimenzije lista koje je izraženije u poprečnom smjeru tijekom vlaknanace negou u uzdužnom. Dodavanje keljiva ne može promijeniti higroskopan karakter vlakana, no može utjecati na smanjenje ili sprečavanje kontakta vlakana s vodom, napr. s tekućinom za vlaženje.

Punokeljeni papiri koriste se za višebojni tisak, zatim za izradu udžbenika, bilježnica i općenito pisaćih papira po kojima se može višekratno brisati gumicom ili pisati tintom bez razlijevanja. Keljeni papiri manje površinski praše od nekeljinih papira.

Bojila

Bojila su dodaci papiru koji se najčešće dodaju u masu prilikom izrade papira, a mogu biti topiva ili pigmentna. Bojila služe ili za povećanje stupnja bjeline kod izrade bijelih papira ili za izradu obojenih papira u bilo kojem tonu. U skupinu bojila spadaju i specijalni dodaci za izradu izrazito bijelih papira, tzv. optička bjelila. Radi se o pigmentima koji djelomično apsorbiraju ultraljubičasto zračenje, a reflektiraju zrake iz vidljivog dijela u ljubičasto plavom ili plavom dijelu spektra čime stvaraju dojam iznimno bijele površine papira anulirajući žućkasti ton celuloze.

Papir stroj s ravnim beskonačnim sitom

Pripremljena pulpa dovodi se na papir stroj na kojem započinje formiranje papirne trake.

Prvi i vjerojatno najvažniji dio stroja je sito na koje se nalijeva pulpa, tj. suspenzija vlakana. Sam akt nalijevanja naziva se natok. Njegova je specifičnost u utjecaju na svojstva lista, u prvom redu na dvostranost i dvosmjernost lista.

Sito se rotirajući kreće u smjeru proizvodnje trake papira. Na situ se odvija prva odvodnja kojom započinje prelazak vlakana iz dispergiranog u vodi u gotovo potpuno suho stanje, sa svega nekoliko postotaka vlage u formiranom listu.

Kozeny – Karmen jednadžba je izraz kojim se najčešće opisuje proces filtracije suspenzije na situ (Roberts, J.C, 1996):

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{1}{K \left[\frac{1-C^3}{S^2 C^2} \right]} \cdot \frac{\Delta p}{\eta} \quad [1]$$

gdje je:

dQ/dt - stupanj drenaže po jedinici poprečnog presjeka mokre trake papira

Δp - stupanj pritiska kroz traku

C - volumen vlakana u jedinici suspenzije

S - specifična površina vlakana u jedinici volumena

η - viskoznost suspenzije

Odvodnjom se kroz okna sita mogu otplaviti i čestice punila, sitnija vlakna ili djelići vlakana, a to rezultira različitostima u izgledu i svojstvima papira sa sitove i pustene strane.

Osim dvostranosti, u natoku dolazi do pojave dvosmjernosti lista. Zbog brzine kojom se sito kreće u smjeru proizvodnje papira inercijom dolazi do orijentacije većeg dijela vlakana u tom istom smjeru. Zbog toga smjer proizvodnje papirne trake predstavlja uzdužni smjer toka vlakanaca u gotovom papiru, za razliku od onog okomitog na njega, koji je paralelan sa širinom proizvodne trake i naziva se poprečni smjer toka vlakanaca. Ovo negativno svojstvo industrijski proizvedenog papira je neizbježno, a ublažava se samo donekle poprečnim potresivanjem sita za vrijeme natoka. Papir ima različita svojstva u uzdužnom i poprečnom smjeru toka vlakanaca, a premazivanje gotovog papira ne ublažava te različitosti. One se izrazito manifestiraju u većini mehaničkih svojstava, dimenzionalnoj stabilnosti i kapilarnoj upojnosti.

Nakon sita još nedovoljno formirana papirna traka prebacuje se gornjom stranom na pustenu traku, po kojoj ta strana papira i nosi naziv. Pust upija vodu, pa na izlasku iz ove faze traka papira ima oko 40% suhe tvari i daljnje uklanjanje vode mehaničkim putem više nije moguće. (Golubović, A, 1973)

Tada slijedi sušni dio stroja. On se sastoji od više metalnih valjaka promjera većeg i od jednog metra, zagrijanih iznutra vodenom parom. Tokom ove faze regulacijom temperature valjaka papiru se uklanja sva suvišna voda, a zaostaje najčešće tek 4 – 6 % vlage koliko je u standarnim uvjetima ima gotovi papir. Suhom papiru se zaglađuje površina prolaskom između metalnih valjaka glatke površine, čime se dobivaju strojno glatki papiri. Želi li se postići veća glatkost jedne ili obje strane papira, papirna traka se dodatno satinira prolaskom između niza kalendarskih valjaka. Dodatno oplemenjivanje papira premazivanjem može se izvršiti na papir stroju za čitavu proizvodnu širinu trake ili naknadno na posebnim strojevima kada se tzv. jumbo rola izreže na uže trake. Količina

nanesenog premaza kao i broj slojeva nanosa mogu varirati, a nakon sušenja premaza površina papira se blago zagladi za mat premazane papire ili oštro za premezane papire visokog sjaja. Po potrebi se papiri iz užih rola režu u arke, sortiraju, broje, pakiraju i skladište.

Proizvodnja papira na papir-stroju

Industrijska proizvodnja papira provodi se na papir-stroju. Papir-stroj se sastoji od više velikih cjelina, a prvu cjelinu čini grupa sita koja se često naziva i natok.

Natok predstavlja prvi kontakt papirne suspenzije (pulpe) sa strojem. Pri tome se odvija prva odvodnja i formiranje mokre trake papira. Od velike je važnosti u ovoj fazi proizvodnje papira gustoća, tj. konzistencija papirne suspenzije, a ona se najčešće izražava u postotku suhe tvari koja je dispergirana u vodi. Suhu tvar čine najvećim udjelom vlakanca, ali i svi ostali dodaci koji su u doziranim omjerima dodani suspenziji radi postizanja željenih svojstava gotovog papira.

Razrijeđena papirna masa pod tlakom se nalijeva na beskonačno i napeto sito u neprekidnom kretanju u smjeru proizvodnje papirne trake. Udio suhe tvari (vlakanca i dodataka) u suspenziji iznosi od najmanje 0,3 za vrlo tanke papire (cigaretne) do oko 1, 3% za deblje papire.

Suspenziju je prije natoka potrebno neprekidno miješati da se osigura ravnomjernost vlakana i dodataka u suspenziji, odnosno da se spriječi stvaranje flokula, tj. nakupina vlakanca koje bi kasnije na papiru dovele do neravnomjerne razdjele vlakanca u listu papir i pojavu tzv. oblačnosti papira.

Prilikom nalijevanja suspenzije na sito koje se kreće u smjeru izrade papirne trake, dolazi do orijentacije većeg broja vlakanca u tom istom smjeru, te će se kod gotovog papira taj smjer nazivati uzdužni smjer tijekom vlakanca. Ta pojava je negativna, no neizbježna. Da bi se efekt orijentacije vlakanca donekle umanjio, vrši se bočno potresivanje sita u poprečnom smjeru sustavima s oprugama.

Ponekad se koriste i sustavi s dvostrukim sitima kod kojih se papirna traka tvori okomito na smjer proizvodnje. Kod tih sustava smanjena je razlika svojstava papira s jedne i druge strane papira, tj. neutralizira se svojstvo dvostranosti papira. Suprotno načinu tvorbe papirne trake na dugom situ, suspenzija mase se ne nalijeva na sito, već okruglo sito kružnim kretanjem uzima vlakanca iz korita u koje dotiče suspenzija papirne mase.

Na situ papir-stroja dolazi do prve odvodnje iz suspenzije, te se do završetka sitovog dijela papir-stroja očekuje gubitak do 20% vode. Ponekad se postupak odvodnje pospješuje ugradnjom vakuum pumpe ispod sita. Istovremeno s odvodnjom započinje proces isprepletanja vlaknaca i tvorba papirne trake.

Tijekom ove prve faze proizvodnje papira na situ papir-stroja provodi se i utiskivanje vodenog znaka (vodenog žiga) ako je predviđeno da ga papir ima. Utiskivanje vodenog znaka vrši se valjkom koji po obodu ima izbočenja u zadanim oblicima i koja u kontaktu s još vrlo mokrom trakom papira stanjuje papir na mjestima kontakta, tj. razrjeđuje vlaknatu strukturu ispod znaka.

Do kraja ovog dijela papir-stroja, papirna traka je toliko oslobođena od vode tako da se može traka prevesti u preše ili mokru grupu papir-stroja. Ovaj momenat prijenosa još relativno mokre i zato samo relativno čvrste trake je uvijek kritično mjesto rada na papir-stroju.

Oblikovana papirna traka na situ prenosi se na sustav preša pomoću pusta (filca) na kojem se vrši daljnje odvodnjavanje pod pritiskom. Proces odvodnje o ovoj fazi proizvodnje papirne trake je u cijelosti postupak mehaničke odvodnje.

Količina suhe tvari u papirnoj traci poslije izlaska iz grupe preša iznosi 35 -40 % ovisno o vrsti papira ili kartona.

Grupa sušnih valjaka papir-stroja

Proces sušenja papirne trake u sušnom dijelu papir-stroja je termički proces. Papirna traka dolazi u sušni dio papir-stroja s oko 40 % suhe tvari, a po izlasku iz sušnog dijela papir-stroja zadržavat će još oko 20% vlage.

Isparavanjem vode iz papirne trake intenziviraju se vodikove veze među vlakancima i papirnoj traci se povećava čvrstoća.

Istovremeno, isparavanje vode iz unutrašnjosti papirne trake utječe na pojavu stezanja, tj. skupljanja vlakanaca, odnosno njihovih fibrila. Stezanje fibrila je veće u poprečnom smjeru zbog orijentacije fibrila po duljoj osi vlakanaca. Vlakanca se po duljini stežu manje, a po širini se stežu znatno više, i do 20 puta. Uslijed toga se i čitava papirna traka steže, u poprečnom smjeru smanjenje dimenzije može iznositi od 5 do 10 %, dok je stezanje papirne trake zbog sušenja u uzdužnom smjeru u granicama do 3 % u odnosu na početnu mokru dimenziju papirne trake.

Sustav sušnog dijela papir-stroja sastoji se od grupa parova cilindara, a svaka grupa čini jednu tehnološko-termičku cjelinu s po 4, 6 i više valjaka. Čelični valjci visoko polirane površine i promjera oko 1,5 metara, zagrijani su na različite radne temperature površinskog dijela valjaka, od 60 do 100°C počevši od nižih prema višim temperaturama do zadnje grupe cilindara. Kod izrade kartona završne vrijednosti temperature valjaka su više i dostižu i do 130°C. Papirna traka naliježe na površine cilindra, a prolazi naizmjenično gornjom ili pustenom (filcanom) stranom, pa donjom ili sitovom stranom po zagrijanim cilindrima.

Sušenje papira i kartona se vrši kontaktno pri čemu se tijekom sušenja odvija u dvije faze: prijenosom topline s površine cilindara na papir i prelazom vode iz papirne trake u oblik vodene pare, te njeno odvođenje.

Zagrijavanje sušnih cilindara rasporedom rastuće temperature je od iznimne važnosti da se osigura postupno sušenje papira. Ako je temperatura površine cilindra previsoka na početku sušenja i papir bude presušen, onda je izražena pojava stvaranja prašine i sklonost čupanju na površini papira.

U sušnom dijelu stroja nalazi se i uređaj za površinsko keljenje papira.

Na papir-stroju se proizvode strojno glatki papiri, no oni mogu imati nešto povećanu glatkost ako papir prolazi preko uređaja za suho glačanje, koji je ugrađen u zadnju trećinu sušne grupe. Taj uređaj ima 4 - 10 valjaka poliranih površina, a papirna traka prolazi naizmjenično preko valjaka i na taj način se papirna traka glača obostrano.

Moguće je provoditi i postupke za izradu dodatno vrlo glatkih papira primjenom sustava za satiniranje koji se još naziva i superkalander. Uređaj se sastoji od parova okomito postavljenih valjaka između kojih prolazi papirna traka. Svaki par valjaka sastoji se od jednog čeličnog valjka vrlo glatke polirane površine, te drugog presvučenog papirom, vunom ili pamukom. Valjci se kreću različitim obodnim brzinama, čelični valjak manjom brzinom, a mekani valjak većom brzinom, čime se postiže efekt površinskog glađenja trake papira koja prolazi između valjaka. Obostrana glatkost se postiže tako da se nakon završetka glađenja jedne strane papira papirna traka prevede preko dva uzastopna mekana valjka i time se daljnjem postupku glađenja podvrgava druga strana papirne trake. Broj parova valjaka među kojima prolazi papirna traka ovisi o željenom stupnju glatkosti: mat satiniranje, oštro satiniranje ili satiniranje na visoki sjaj.

Učinak glađenja je djelovanje tlačenja tvrdog valjka na relativno meki valjak uz različite obodne brzine valjaka, dolazi do trenja između valjaka i površine papirne trake.

Glađenjem, tj. satiniranjem se osim gisoke glatkosti papira postiže i poravnavanje neujednačenosti na površini putem zbog smanjenja debljine lista. Satiniranjem se također papirima povećava čvrstoću.

Papir koji napušta sušni dio papir-stroja je zagrijan i ima velik elektrostatički naboj pa se hladi prelazeći preko više valjaka hlađenih vodom.

Namatanje papira za kotur vrši se na tamburu čija se brzina sinhronizira s brzinom stroja, ali tako da se s povećavanjem promjera namotane trake brzina namatanja smanjuje zadržavajući stalnu napetost trake.

Dorada u proizvodnji papira

Dorada papira tijekom proizvodnje papirne trake obuhvaća uzdužno rezanje papirne trake na uže trake i namatanje na kolute i/ili izrezivanje na listove papira, te njihovo pakiranje. Istovremeno se provodi kontrola kvalitete proizvedene trake, kao i određivanje duljine namotane uže trake odnosno brojanje araka papira u snopu.

Dorada papira se provodi nakon barem 48 sati od završetka proizvodnje papirne trake. Razlog tome je taj što vlakanca u gotovom papiru imaju još izvjesnu napetost uslijed fizikalnih utjecaja i mehaničkih naprezanja tijekom proizvodnje na papir-stroju, posebno u fazama prešanja i sušenja. Povrh toga, potrebno je vrijeme da se vlaga u papiru uravnoteži s vlagom u doradnim prostorijama.

Prematanje i uzdužno rezanje

Prilikom premotavanja papirne trake na uže kolute istovremeno se provodi i uzdužno rezanje na zadane dimenzije koluta. Noževima za uzdužno rezanje se postiže čisti rez radnom brzinom noža većom od brzine kretanja papirne trake kod prematanja. Pretpostavka za dobro i ravnomjerno namatanje je jednolična gramatura i debljina papira kroz čitavu papirnu traku, a isto tako je važna i vlaga papira. Jedan od važnih elemenata u radu odnosno po završetku rezanja i namatanja je odvajanje jednog kotura od drugog budući da može doći do oštećenja brida ili ivice koluta. Jedno od pravila namatanja prigodom rezanja strojnog koluta u kolute manje veličine i promjera je da papir mora biti čvrsto namotan na tuljac ili papirnu jezgru i da zategnutost trake papira treba opadati prema obodu role.

Za potrebe rezanja papira na listove određenog formata, papir se iz užih koluta reže na uređaju za rezanje u poprečnom smjeru, a arci se slažu u snopove.

Papiri izrezani na zadane formate, u role ili na arke, pakiraju se omatanjem papirom i sintetskim folijama, ili rjeđe samo sintetskim folijama. Na papirne omote se lijepe etikete s podacima o proizvodnji, vrsti, formatu i karakteristikama papira, a folija služi za održavanje vlage u papiru koja bi se mogla promijeniti prilikom transporta ili

skladištenja.

Neujednačena vlažnost okolišnog zraka dovodi do poteškoća u daljnjoj upotrebi papira, najčešće u tisku. U uvjetima suhog zraka područja rubova koluta ili araka papira se izjednačavaju s klimatskim uvjetima u kojima se nalaze, znatno više nego središnji dijelovi role ili araka papira. Time se rubovi stežu zbog sušenja, a sredina arka/ lista postaje valovita. Vlažna atmosfera okoliša uzrokuje valovitost papira na rubovima role ili snopa zbog pojave bubrenja vlaknaca što ima za posljedicu stvaranje nabora po rubovima role ili araka za razliku od središnjih dijelova koji ostaju ravni. Deblji arci koji su izloženi suhom zraku po cijeloj površini se ispupčuju na gore zbog jednostranog isušivanja.

Kontrola svojstava papira tijekom proizvodnje

Tijekom proizvodnje papirne trake vrši se kontinuirano praćenje svojstava papira u formi kontrole kvalitete proizvedenog papira. Kontrola se može provoditi direktno na traci uređajima koji su obično ugrađeni nakon mokrog i sušnog dijela papir-stroja. Tim uređajima se kontrolira gramatura, debljina i vlaga papirne trake, a podaci se koriste za intervencije u natoku i poboljšanje kvalitete u daljnjoj proizvodnji iste trake.

Uzroci koji dovode do oscilacija u gramaturi papirne trake uglavnom se odnose na odstupanja koncentracije ili gustoće suspenzije u natoku ili na varijacije brzine rada papir-stroja. Neujednačenost debljine papirne trake najčešće je uvjetovana nejednoličnim natokom suspenzije na situ ili nejednoličnim prešanjem papirne trake, odnosno satiniranjem. Sušna grupa papir-stroja je također često mjesto nastajanja pogrešaka na papiru, naime uslijed pregrijanih početnih sušnih cilindara površina papira postaje pahuljasta, pa papir praši.

Provode se i mjerenja izvan proizvodne linije na gotovom papiru koji se izdvaja prilikom namatanja gotovog papira na kotur, a mjerenja se provode za određivanje stupnja bjeline, opaciteta, glatkosti, mehaničkih svojstava i drugo.

Karton i ljepenka

Papir i karton međusobno se razlikuju prema debljini, odnosno gramaturi, a u određenoj mjeri i u postupku izrade. Ne postoji oštra granica koja dijeli papir, karton i ljepenku.

Jedna od predloženih podjela prema gramaturi i debljini je:

Papir: do 150 gm², debljina: do 0,3 mm;

Karton: od 150 do 450 gm², debljina: od 0,3 do 2,0 mm;

Ljepenka: iznad 450 gm², debljina: iznad 2,0 mm.

Ljepenka je višeslojni karton koji se ne može savijati a svi su slojevi iste kvalitete.

Proizvodi se od mokrih listova papira koji se slažu jedan preko drugog, prešaju i suše.

Ima vrlo dobra mehanička svojstva. Gotovo polovica cjelokupne proizvodnje ambalaže na svijetu otpada na proizvode od papira, kartona i ljepenke.

Karton

Proizvodnja se može provoditi na stroju s okruglim sitom i to s više korita za pulpu (2- 8 korita) poredani u seriji jedan iza drugog. Listovi mokrog papira prenose se beskonačnom trakom na prešanje i sušenje, te eventualno kalandriranje. Vanjske slojeve čine reciklirana vlakna proizvedena od novinskog papira ili kartonske ambalaže. Unutrašnji sloj ili filer može biti izrađen od sličnog recikliranog materijala, ali slabije kvalitete. U proizvodnji kartona se jedan vanjski sloj može razlikovati od drugoga (gornji od donjega).

Kada se za kao gornji sloj koriste bijela reciklirana vlakna bez sita (bijeli top liner), nastali karton se naziva **kromo-nadomjestak**.

Karton se nakon izrade može površinski obraditi, zagladiti kalandriranjem ili premazati jednim ili više slojeva premaza. Premaz se može aplicirati s obje strane kartona ili samo s jedne strane. Jednostavno premazani karton se naziva **kromo-karton**.

Ljepenka

Osnovne vrste ljepenke su puna i valovita ljepenka. Puna ljepenka je ravna, a slojevi papirnih komponenata su međusobno lijepljeni. Vlaga u ljepenci je 8 do 12%, a ovisno o korištenim sirovinama za njenu izradu razlikuju se siva, bijela i smeđa ljepenka.

Valovita ljepenka

Valovita ljepenka je sastavljena od više slojeva različitih vrsta papira koji se razlikuju po sastavu odnosno vlaknima. Ta raznolikost sastava pretežno ovisi o svojstvima koje gotov ambalažni proizvod treba posjedovati.

Ravni gornji i donji sloj čini papir veće gramature ($110 \dots 225 \text{g/m}^2$) izrađen od nebijeljene sulfatne celuloze ili recikliranog papira istog podrijetla, naziva se kraftliner ili testliner.

Valoviti sloj izrađuje se od nebijeljene poluceluloze, nebijeljene drvenjače, recikliranog papira ili nebijeljene celuloze od slame. Od poluceluloze se proizvodi vrlo čvrst i stabilan papir pod nazivom fluting.

Ravni sloj unutar višeslojne ljepenke također čini papir od nebijeljene poluceluloze, recikliranog starog papira ili nebijeljene celuloze od slame.

Postupak dobivanja valovite ljepenke:

Strojevi na kojima se izrađuje valovita ljepenka imaju naziv sloteri (slot, engl. žlijeb, prorez).

Papirna traka od flutinga ili starog papira se grije i vlaži da dobije potreban elasticitet. Tada pod pritiskom i parom grijani papir prolazi između dva užljebljena valjka čiji žljebovi ulaze jedan u drugog, a papir između njih dobiva oblik sinusoide -vala. Tako nastaju različite vrste vala.

Razlikuju se slijedeći tipovi vala:

A val: 120 valova/metru (tzv. veliki val);

B val: 167 valova/metru (tzv. mali val);

C val: 140 valova/metru (tzv. srednji val);

E val: 295 valova/metru (tzv. sitni val).

U opisu vala koristi se i parametar visina vala koji je u razmjeru s parametrom korak vala:

A val: 4,0 do 4,4 mm;

B val: 2,2 do 3,0 mm;

C val: 3,2 do 3,9 mm;

E val: 1,0 do 1,8 mm.

Slojevi ravnog i valovitog papira se međusobno lijepo čime se dodatno pospješuju mehanička svojstva valovite ljepenke. Najčešće se proizvodi dvoslojna, troslojna i peteroslojna valovita ljepenka, a moguće je proizvesti i sedmeroslojnu ljepenku. U opisu ljepenke broje se svi korišteni slojevi, ravni i valoviti.

Recikliranje papira

Industrijska reciklacija otpadnog papira obuhvaća više postupaka od kojih su najvažniji prikupljanje i sortiranje starog papira, razvlaknjivanje, grubo prosijavanje, odbojavanje (deinking flotacija), čišćenje, fino prosijavanje, ispiranje, te eventualno ugušćivanje i konzerviranje (McBride, D, 1993). Budući da su svojstva budućeg recikliranog papira ovisna o mnogim nijansama u toku postupka prerade, u pravilu se tokom čitavog postupka kontroliraju uzorci i prate svojstva kako bi se pratila i održala zadovoljavajuća kvalitata papira (Spanenberg, J.R, 1993).

Stari papir: Prikupljanje, grubo sortiranje, transport

Stari papir (recovered paper, engl.)

Sekundarna vlaknata sirovina, odnosno vlakanca dobivena iz starog papira ili kartona mogu se koristiti za izradu novog tzv. recikliranog papira tako da reciklirani papir ili karton bude proizveden u cijelosti od sekundarne sirovine ili iz mješavine recikliranih i primarnih vlakanca (tzv. virgin fibers, engl.), u različitim omjerima. Razlozi za

posezanjem za sekundarnom vlaknatom sirovinom su ekološki, premda se ta sirovina može iskoristiti i kao izvor toplinske energije, no iskoristivost je energetska niska. Prvi korak u korištenju starog papira za ponovnu upotrebu jest njegovo prikupljanje, a zatim sortiranje. U europskim zemljama postoje različiti sustavi za prikupljanje starog papira, a kod svih se nastoji da se po mogućnosti već prilikom prikupljanja vrši i određeno sortiranje.

Glavni izvori starog papira za daljnju preradu su veliki dobavljači poput trgovačkih centara kod kojih dominiraju kartonski proizvodi, hotelski kompleksi, bolnice i sl, zatim tvornice papira i tiskare kod kojih se papirni ostaci odmah razvrstavaju na potpuno čiste napr. od obrezivanja i otisnute, te domaćinstva. Svaki od spomenutih izvora starog papira je dragocjen i posvećuje mu se pažnja budući da je u Europi postignut dogovor o opredjeljenju za recikliranje papirnih i kartonskih proizvoda do najviše moguće mjere. Tako je CEPI planom (Confederation of European Paper Industries) dogovoreno da stopa iskoristivosti sekundarne vlaknate sirovine u Europi dostigne 66 % do 2012. godine, no ta razina je dostignuta već 2010!

Detaljne studije, a u nekima je sudjelovala i Hrvatska, pokazale su da je za podizanje ukupne društvene svijesti o potrebi sakupljanja starog papira i kartona potrebno istovremeno izraditi pravne okvire, tj. pravilnike, smjernice i zakone, kao i provoditi edukaciju na svima razinama, te također postići razgranatu infrastrukturu sabirnih centara. Što se tiče Hrvatske, prva dva uvjeta su relativno dobro zadovoljena, treći uvjet razgranatosti sabirne infrastrukture bi se mogao poboljšati.

Zakoni, propisi i smjernice za upravljanje starim papirom i kartonom obavezuju velike potrošače da zbrinjavaju vlaknati otpad kao i što su dužni zbrinjavati i svaki drugi otpad, pa se često mogu vidjeti kontejneri poduzeća za prikupljanje starog papira u dvorištima trgovačkih centara ili većih pogona. Transportne kutije, bez obzira dolaze li iz uvoza zajedno s robom koja se uvozi ili su domaće proizvodnje, moraju se prepustiti na daljnje upravljanje poduzećima za prikupljanje starog papira i kartona. Često, ako je to moguće, već na tom prvom koraku se vrši i sortiranje.

Mnogo je veći izazov organizirati prikupljanje starog papira iz domaćinstava budući da se radi o dispergiranim izvorima starog papira, no njihov veliki ukupni broj dovodi do iznenađujuće statistike prema kojoj je udio vlaknate sirovine iz domaćinstava u ponekim zemljama i do 30 % ukupne sekundarne vlaknate sirovine.

Neke zemlje, poput Austrije i Njemačke, ne stimuliraju odvajanje iskoristivog otpada u domaćinstvima otkupom direktno, već se odvoz kućnog smeća plaća prema masi, pa posredno, pučanstvu nije u interesu plaćati skuplji odvoz smeća ako štogod od toga mogu izdvojiti i odložiti u reciklažne kontejnera ili u sabirališta. Taj princip ne obuhvaća samo vlaknate materijale, već i limenke, plastiku, staklo i ostalo. U zemljama poput Poljske stanovnici se pozivaju na izdvajanje vlakantih materijala iz kućnog otpada stimulativnim otkupnim cijenama starog papira. U Grčkoj se princip odvajanja i prikupljanja vlaknatog materijala iz domaćinstava tek razvija. U Hrvatskoj je prikupljanje iz domaćinstava na dobrovoljnoj bazi i ovisi prije svega o lokalnoj upravi i privatnim poduzećima za prikupljanje starog papira i kartona do koje mjere će razgranati reciklažna dvorišta ili postaviti kontejnere za stari papir i karton. Tako se po Hrvatskoj može naići na općine koje sustavno i savjesno porovde prikupljanja papirne i ostale iskoristive sekundarne sirovine, a također i dijelove zemlje gdje takvih sustava nema ili su nedostatno razgranati.

Rad na razvoju svijesti o potrebi očuvanja svih resursa kao i o važnosti racionalnog postupanja s iskoristivim sirovinama donekle se provodi u okviru školskog obrazovanja, no u stvarnosti nije zadovoljavajuće zaživio.

U centrima za prikupljanje sekundarne papirne i kartonske sirovine najčešće se provodi prvo sortiranje. Prvo sortiranje odnosi se na uklanjanje nečistoća i dijelova nevlaknatih materijala, a tek potom slijedi sortiranje po vrstama vlakantog materijala. Već je spomenuto da se neotisnuti papiri odvojeno tretiraju, dok se otisnuti papiri nastoje sortirati prema vrsti papira, tj. načinu obrade primarne celulozne sirovine, na bijeljenu celulozu i na drvenjaču, koliko je to moguće. Najkvalitetnije sortiranje provodi se ručno, tj. uvježbanim osobljem, no u razvijenijim zemljama gdje je ljudski rad iznimno skup, počeli su se razvijati sustavi za poluautomatsko ili automatsko sortiranje.

Jedna skupina sortirnih uređaja radi na principu propuhivanja zraka u tzv. kolonama, tj. stupovima u koje se na vrh pomičnim trakama dovoze papiri, a s dna kolone se upuhuje struja zraka zahvaljujući kojoj će laganiji papiri biti otpuhnuti u stranu i time se svrstati u tiskovne papire, a drugi, teži će padati na dno kolone i biti odvojeni kao kartoni.

Druga skupina automatiziranih postupaka koristi FTIR (Fourier Transform Infra Red) ili NIR (Near Infra Red) spektroskopske uređaje koji na temelju reflektiranog spektra s ispitivane površine detektiraju sadržaj lignina u vlaknima i tako sortiraju papire na tiskovne i kartonske.

Rezultat sortiranja su klase papira i kartona razvrstane tako da njihova daljnja obrada bude najekonomičnija. Stoga su odvojeni potpuno čisti papiri iz prerađivačkih pogona i tvornica papira najpogodniji za daljnju preradu i nazivaju se pre-consumer recovered paper, engl.

Otisnuti i ambalažni papiri spadaju u post-consumer recovered paper, engl, te se na prethodno opisane načine razvrstavaju u klase kako je propisano standardom EN 643: European list of Standard Grades of Recovered Paper and Board, a te klase uključuju razrede i podrazrede prema vrsti papira, vrsti tiska i stupnju onečišćenja, od visokokvalitetnih do novinskih, ili posebno kartona i valovite ljepenke do miješanog razreda itd.

Nakon sortiranja koje se nastoji provesti što je moguće bliže sabirnom centru, razvrstana vlakanta sirovina se transportira u tvornice papira i kartona. Budući da je transport i skup i neekonomičan i neekološki, pokušava se istovremeno transportirati što veća količina sirovine, zbog toga se provodi tzv. baliranje, tj. vezivanje komprimiranih bala pojedine klase starog papira plastičnim trakama koje će se ukloniti tek u tvornici papira prilikom ulaznog sortiranja koje se kao dodatno sortiranje provodi u skladištima sirovina tvornica papira.

Potrebno je spomenuti i naglasiti da postoje papiri koji se ni u kojem slučaju ne smiju koristiti u postupcima recikliranja zbog prevelikog ili preopasnog zagađenja kojega su nositelji, a to su kontaminirani papiri iz ambulanti, domova i bolnica, higijenski papiri, papiri koji su bili u neposrednom kontaktu s kemikalijama ili hranom, neke vrste vrlo starog papira, arhivske građe i sl. Takav vlaknati materijal se ne koristi kao sekundarna sirovina za proizvodnju papira već se smatra otpadom i kao takav se zbrinjava, najčešće spaljivanjem.

Od ukupno prikupljene i iskoristive sekundarne vlaknate sirovine oko 2/3 se koristi za daljnju preradu u ambalažne papire i kartone, a oko 1/3 se koristi u preradi za proizvodnju tiskovnih papira te u postupcima njihovog iskorištenja treba provesti postupak odbojavanja, tzv. deinkinga.

Razvrstavanje, sortiranje

Već kod prikupljanja otpadnog papira vrši se sortiranje zbog različitih otkupnina za pojedine vrste otpadnog papira. U ovom početnom stupnju reciklacije sortiranje je relativno grubo, pa se ulaskom u tvornicu papira sirovina mora ponovno pregledati i razvrstati (Miller, B, 1993). U otkupljenom papiru često se nalaze razni neželjeni, neupotrebljivi ili čak štetni predmeti. Budući da bi oni mogli izazvati vrlo skupa oštećenja strojeva u procesu prerade starog papira, pregledavanje i razvrstavanje se vrši ručno, na pokretnoj traci. Ovisno o kapacitetima daljnjih preradnih faza tvornice, ovako pročišćeni stari papir može se ponovno balirati i uskladištiti.

Razvlaknjivanje

Svrha razvlaknjivanja (engl. pulping, repulping) je odvajanje vlakana iz isprepletene strukture papira u pojedinačna vlakna. Pri tome se očekuje također da se i tiskarska boja odvoji od vlakana u obliku sitnih čestica.

Razvlaknjivanje otpadnog papira vrši se u pulperima. Vodi koja uz rotaciju propelera razvlaknuje papir u vlakanca dodaju se kemikalije, a sam postupak se kontrolira s obzirom na konzistenciju pulpe, pH vrijednost, temperaturu, te vrijeme razvlaknjivanja.

Stari papir kao sirovina unosi u postupak prerade osim tiskarske boje i neka druga nevlaknata onečišćenja koja tvore ljepljive čestice (engl. stickes). Najneugodnija i najnepoželjnija su svakako ljepila sa etiketa, kuverti, maraka ili broširanog uveza.

Ljepljive čestice potječu od taljivih ljepila, adheziva, veziva premaza, termoplastičnih smola, UV lakova i voskova (Krueger, W.C, Bowers, D.F, 1981). Ljepljive čestice se općenito mogu klasificirati kao hidrofobni, ljepljivi, deformirajući materijali različite topljivosti i tališa (Galland,G, 1995). Razvlaknjivanje na višoj temperaturi u pravilu znači skraćenje vremena razvlaknjivanja. Na višoj temperaturi nevlaknata onečišćenja omekšavaju, pa se povećava i učinak korištenih kemikalija (Cleveland, F. C, 1993). Važno je napomenuti da se za razvlaknjivanje najčešće koristi obrađena procesna voda iz kružnog toka tvorničkog sustava (engl. white water).

Pri postupku kemijske deinking flotacije koriste se slijedeće kemikalije:

- Natrijev hidroksid utječe na alkalnost pulpe, olakšava odvajanje čestica boje sa vlakana na način da pospješuje bubrenje vlakana, a također utječe na saponifikaciju masnih kiselina
- Vodikov peroksid se koristi za bijeljenje kao i za prevenciju tamnjenja pulpe
- Vodikov sulfid se obično koristi kao sredstvo za redukcijsko bijeljenje
- Natrijev silikat se koristi kao sredstvo za vlaženje koje smanjuje površinsku napetost. To je površinski aktivna tvar, služi kao stabilizator na taj način se sprječava ponovno vezivanje već odvojenih čestica boja na vlakna u pulpi.
- Sredstva za keliranje vežu ione teških metala i sprječavaju razgradnju vodikovog peroksida i vodikovog sulfida, te smanjuje potrebne količine natrijevog silikata u procesu.
- Kolektori: deinking flotacija se razvila uz korištenje sapuna, a to su alkalne soli masnih kiselina. Da bi propisno funkcionirala, flotaciji je potrebna pjena. Sklonost sapuna pjenjenju povezana je s brojem ugljikovih atoma u lancu na način da manji broj atoma, 10 do 12, proizvodi više pjene, dok veći broj atoma smanjuje njen nastanak. Osim sapuna mogu se koristiti masne kiseline, sintetski i polusintetski

kolektori. Doziranje kolektora je vrlo delikatno zbog toga što prekomjerna količina može promijeniti hidrofoban karakter čestica u hidrofilan.

- Disperzanti služe u deinkingu ispiranjem da smanje površinsku napetost pulpe i da oforme “micelle” – odvojene čestice nečistoća obavijene hidrofilnim slojem tako da se izbjegne adhezija na površine drugih čestica u suspenziji.
- Displektori: Deinking se može provesti kombinacijom flotacije i ispiranja. Tada su potrebne nove vrste kemikalija koje se zovu displektori, a to su kombinacije disperzanata i kolektora.

Pročišćavanje

Pročišćavanje je postupak kojim se iz pulpe uklanjaju onečišćenja kao što su smole, čestice gume, pijesak, metali, glina, polietilen, polistiren, ljepljiva, pa i boje. Osim što je za efikasno pročišćavanje važna veličina ovih čestica, vrlo je važna i njihova specifična težina, budući da se postupak vrši centrifugalnim pročistačima. Veličine čestica koje se ovim postupkom mogu ukloniti iz pulpe su u granicama vidljivosti prostim okom. Najmanje vidljive čestice su veličine oko 40 μm , a najkrupnije mogu iznositi i 4000 μm , napr. polimeri. Specifična težina tih čestica je u rasponu od 0,5 do 2,0 g/cm^3 (Merriman, K.; 1993).

Prosijavanje

Prosijavanje služi za uklanjanje svih onih čestica, tj. kvržica koje su veće od vlaknaca u suspenziji. To mogu biti nerazvlaknjeni komadići papira, prisutni zbog nedostatnog razvlaknjivanja ili u slučaju kada kvalitetno razvlaknjivanje naprosto nije moguće kao kod novinskog papira predugo izloženog sunčevom svjetlu. Te čestice, nadalje, mogu biti plosnati komadići plastike od omota ili vrećica, razni adhezivi, ljepljive površine i sl. koji se ovim postupkom efikasno uklanjaju. Ako se, međutim, razgrade do formata veličine vlakna, mogu zaostati u pulpi i kasnije u recikliranom papiru.

Prosijavanje se vrši prolaskom pulpe kroz sita definiranih promjera otvora. Sita mogu imati otvore ili proreze. Postupak prosijavanja otežava ponašanje vlakana, koja su sklona

stvaranju vlaknatog sloja na situ usprkos promjera otvora sita koja su veća od vlakana (Bliss, T, 1993). Voda iz suspenzije naprosto iscuri kroz sito ostavljajući vlakna u njemu. Zbog toga je potrebno taj sloj vlakana uklanjati sa sita i vraćati u suspenziju. Budući da se time usporava postupak, sustavi za prosijavanje često rade pod pritiskom kojim se vlakna “protiskuju” kroz sito.

Deinking flotacija

Deinking flotacija je proces selektivne separacije koji koristi mjehuriće zraka da odstrani čestice boje iz razvlaknjene suspenzije. U flotacijskoj čeliji čestice boje se prihvaćaju na mjehuriće zraka koji ih nose prema površini. Flotacijske kemikalije se dodaju u pulpu da povećaju hidrofobnost čestica boje i da pospješe efikasnost flotacije. Na površini se stvara pjena koja se mora uklanjati.

Efikasnost flotacije ovisi o vjerojatnosti da se tri uvjeta ispune za svaku česticu boje, a to su: sudar čestice i mjehurića, prihvaćanje čestice na mjehurić, i na koncu uklanjanje mjehurića sa česticom boje iz pulpe. Mnogi parametri utječu na efikasnost flotacije, a mogu se razvrstati na četiri skupine (McCool, M, 1993):

1. svojstva čestica, kao što su veličina, broj, oblik, kemizam površine itd.
2. svojstva mjehurića, također njihova veličina, broj, kemizam površine i dispergiranoost,
3. stupanj miješanja, tj. vrijeme i intenzitet flotacije,
4. procesni uvjeti, napr. vrsta otpadnog papira u postupku, količina pepela, svojstva vlakana, pH suspenzije, temperatura itd.

Svjetlina pulpe je vrlo često mjera efikasnosti deinking flotacije budući da uklanjanje tiskarske boje iz sustava samim time povećava svjetlinu. Efikasnost flotacije se određuje slikovnom analizom. Tom metodom mogu se odrediti broj i veličina prisutnih čestica boje, te veličina površine koju one pokrivaju u laboratorijskom listu poslije flotacije. Vrednovanje učinkovitosti flotacije odnosi se i na maksimalno smanjenje gubitaka vlakana tokom postupka reciklacije.

Ispiranje

Ispiranje je mehanički proces kojim se iz razvodnjene pulpe odvaja boja, punila i ostale čestice nečistoće. Efikasnost ispiranja ovisi o veličini čestica i to na način da je ispiranje kvalitetnije što su čestice sitnije (Horacek, R.G, Forester, W, 1993). Može se provoditi na različite načine, uređajima sa bočnim sitima za suspenzije niže konzistencije, do 8% suhe tvari, ekstraktorima sa konusnim sitima za suspenzije srednje konzistencije, od 8 do 15 % suhe tvari i konačno pužnim prešama za guste suspenzije, tj. pulpe visoke konzistencije, preko 15% suhe tvari.

Ugušćivanje

Uređaji za ispiranje suspenzija niskih konzistencija mogu se također koristiti za ugušćivanje na kraju deinking procesa. Ugušćivanje je nužno u slučaju skladištenja pulpe do trenutka njenog korištenja, tj. izrade papira na papir stroju.

Mljevenje

Bez obzira što se reciklirani papir proizvodi od starog papira koji je u toku svoje primarne izrade već bio podvrgnut svim potrebnim postupcima pripreme, pa i mljevenju, ipak je u svakom novom ciklusu potrebno izvršiti ponovno mljevenje vlakana u refineru. Na taj način se utječe na bolje vezivanje vlakana u recikliranom papiru. Budući da su vlakna u sekundarnom ciklusu kraća od primarnih, potrebno je provoditi mljevenje manjeg intenziteta tzv. masno mljevenje koje ne skraćuje vlakna, već ih samo gnječi i raslojava. Dobra fibrilacija je neophodna za postizanje zadovoljavajućih svojstava površine i mehaničkih svojstava recikliranog papira.

Fibriliranjem slojeva stjenki vlakana povećava se ukupna površina vlakana što ima direktnog utjecaja na kvalitetu bubrenja. Kvalitetno bubrenje je nužan preduvjet za postizanje veće fleksibilnosti vlakana kako bi se omogućilo što bolje međusobno vezivanje vlakana u budućem listu (Carty, B, 1993). To znači da površine vlakana u međusobnim kontaktima trebaju biti što veće. Što su vlakna u višem ciklusu ponovne upotrebe, to je ovaj problem naglašeniji zbog smanjene mogućnosti bubrenja takvih

vlakana uzrokovanih ireverzibilnom kornifikacijom, tj. nepovratnim orožnjavanjem dijelova stjenki vlakana.

Reciklacija punila

Punila su sve prisutnija u proizvodnji papira. I dok se približno polovina iskorištenih papira reciklira da bi se iskoristila vlaknata sirovina, ponovna upotreba punila je gotovo beznačajna (Moilanen et al, 2000). Vlaknati materijal se pročišćava deinkingom, a otpad iz tog procesa (mulj) sadrži uglavnom vlakna, punila i pigmente. Talog (mulj, pjena) nakon deinkinga se općenito karakterizira kao visoko sadržajan pepelom zbog relativno mnogo anorganskih sastojaka iz pulpe starog papira. Sadržaj pepela u pjenu varira ovisno o vrsti starog papira koji se procesirao. Može dostići i do 65%, no za deinking novina pada i ispod 20% (Miner et al, 1993). Obično se taj mulj ugušćuje te odbacuje kao kruti otpad ili se spaljuje (Turley, D, Frances, R, 1994).

U principu, punila iz pepela nakon spaljivanja otpadnog deinking mulja mogla bi se ponovno koristiti. Problem predstavlja čišćenje pepela i daljnje procesiranje, usitnjavanje, regulacija pH vrijednosti, itd. i općenito postizanje svojstava koja se od punila traže. Ta svojstva su prvenstveno zadovoljavajuća svjetlina i niska abrazivnost. Nečistoće u punilu najviše smetaju svjetlini punila.

Kod reguliranja abrazivnosti najveća smetnja su veličina čestica i njihova oštrina. Spaljivanjem mulja postiže se relativno dobro pročišćavanje punila, no tokom postupka spaljivanja može doći do povećanja dimenzija čestica punila. Na visokim temperaturama spaljivanja od cca 900°C više čestica se može stopiti u veću, "melting". U takvim slučajevima potrebno je pepeo usitniti, tj. smrviti mljevenjem.

A. Moilanen et al. (2000) su izvršili probnu reciklaciju punila. Ispitivanja provedena na papirima koji sadrže reciklirana punila pokazuju da takvi papiri ne odstupaju u mehaničkim svojstvima od istovrsnih papira sa konvencionalnim punilima, dok je svjetlina tih papira nešto manja. Razlika u svjetlini papira sa recikliranim punilima od svjetline papira sa primarnim punilima je to veća što je više punila u papiru. Autori upućuju na potrebu oplemenjivanja punila prije njihove ponovne upotrebe.

Promjene svojstava recikliranog lista papira

Papiri proizvedeni od recikliranih vlakana razlikuju se od papira iz primarnih vlakana po mnogim karakteristikama.

U gruboj podjeli te razlike se mogu svrstati u optičke i fizikalne karakteristike. Uzrok tih razlika su prije svega promjene na samim vlaknima, a zatim i prisutnost raznih nečistoća koja se tokom reciklacije nedostavno uklanjaju iz pulpe. Pojačani napori za efikasnijim uklanjanjem čestica nečistoća mogu se negativno manifestirati na gubitak mase, tj. maseno iskorištenje (engl. yield) čitavog procesa i time ga činiti manje ekonomičnim.

Promjene tiskovnih svojstava recikliranih papira u odnosu na papire iz primarnih vlakana usko su vezane za fizikalne promjene papira (Aspler, J. S, 1993). Fizikalna svojstva papira diktiraju proces neometanog tiska i, kako objašnjava J. Aspler, odnose se na sve situacije u kojima bi se mogao usporiti ili prekinuti tisak, bilo zbog kidanja trake papira, bilo zbog čupanja ili prašenja površine lista, ili nedostatne dimenzionalne stabilnosti papira.

Budući da postupci prosijavanja i čišćenja pulpe tokom reciklacije mogu ukloniti samo određeni dio nečistoća, preostale nečistoće će se zadržati u suspenziji sekundarnih vlakana. Ako se među nečistoćama nalazi mnogo ljepljivih čestica slojevi papira namotani na rolu mogu se međusobno slijepiti, uzrokujući tako cijepanje trake papira tokom tiska. Ljepljive čestice često prate i otežavaju reciklaciju. One najčešće potječu od ljepila koja u sustav ulaze sa sirovinom, starim papirom. Ljepljive čestice su često i uzrok nastanka rupa i pukotina u papiru na način da se zalijepe za sito papir stroja, pa kako se papirna traka kreće prema ostalim fazama na papir stroju, prešanju, sušenju, doradi, na mjestima na kojima su ljepljive čestice izostale ostaju pukotine na traci papira (Smith, W. E, 1993). Na taj način ova vrsta onečišćenja otežava rad na papir stroju, koji se mora često zaustavljati, čistiti i pregledavati.

Ling et al.(1994) su ispitali mehanizme efikasnog uklanjanja ljepljivih čestica tokom reciklacije uredskog otpadnog papira. Ustanovili su da je optimalna kombinacija

mehaničko uklanjanje čestica i lužnati karakter pulpe, tj. centrifugalnim pročištačima uz dodatak natrijevog hidroksida, odnosno uz pH 11.

Heise et al. (2000) za efikasnije uklanjanje ljepljivih čestica sugeriraju više stupnjeva prosijavanja prije flotacije, i samu flotaciju u posebnoj čeliji sa tri istovremena dovoda zraka. Njihova ispitivanja su pokazala uklanjanje više od 80% ljepljivih čestica.

Prisutnost onečišćenja u papiru proizvedenom od sekundarnih vlakana može također utjecati i na jakost papira, iako je u tom području daleko značajniji utjecaj promijenjenih svojstava vlakana. Čestice onečišćenja mogu svojom prisutnošću utjecati na vezivanje vlakno – vlakno. Vlakna u okolini takve čestice ne mogu se dobro međusobno povezati, pa nastaje pukotina u strukturi lista. Prilikom opterećenja papira u tisku, pogotovo tisku iz role, ovakva pukotina može utjecati na cijepanje čitave trake papira.

O utjecaju onečišćenja koja prate sekundarnu sirovinu na svojstva kao što su krutost i dvostruko savijanje, opsežnija ispitivanja se tek očekuju. No, ta svojstva odnose se prvenstveno na područje izrade kartona i ljepenke, a mnogo manje na papire.

Već je spomenuto da određena onečišćenja, kao što su preostale čestice tiskarske boje smanjuju svjetlinu recikliranog papira.

Sitne čestice

U recikliranim papirima prisutna je i određena količina sitnih čestica, (engl. fines) koje svojom prisutnošću mogu znatno utjecati na svojstva lista. Te sitne čestice definiraju se dimenzijom (Patel, M.; Trivedi, R, 1993), a moguće je odrediti njihov maseni udio u papiru po TAPPI 261; M. Patel i R. Trivedi (1993) nazivaju tako sve one čestice u pulpi koje mogu proći kroz sito od 200 žica po inču.

Tek nakon dimenzionalne klasifikacije sitne čestice se razvrstavaju po vrsti, tj. porijeklu. One tako mogu biti sama kratka vlakna nakon mljevenja, nadalje to mogu biti krhotine vlakana i dijelci stijenki vlakana, tzv. vlaknati "fines" čije su dimenzije od 1 do 100 μm ; među sitne čestice spadaju i punila jer su čestice punila obično sitnija od 0,1 mikrometar; i na koncu manjim dijelom sitne čestice mogu zalutati u reciklirani papir procesnom

vodom kojom se stari papir razvlaknuje u pulpu, a sačinjavaju je čestice tiskarske boje, polimeri i drugi aditivi iz prethodnog ciklusa.

Makroskopsko promatranje sitnih čestica pokazalo je da se vlaknate sitne čestice razlikuju po teksturi od ostalih sitnih čestica i da se u pulpi vlaknate sitne čestice mogu grupirati u flokule i nakupine. M. Ajerisch i R. Pelton (1996) su ustanovili da su stvaranju flokula u pulpi sklona upravo duga vlakna, pa je moguće da do flokuliranja dolazi u slučajevima većeg omjera duljine i širine vlakana ili vlaknatog materijala, tj. sitneži. Ta vrsta sitnih čestica, vlaknatih sitnih čestica, može doprinijeti boljem vezivanju vlakana međusobno, jer se formiranjem lista smještaju u međuvlaknate prostore i popunjavaju ih. Vlaknate sitne čestice jednakog su sastava kao i vlakna, pa se dobro vežu i isprepliću sa duljim vlaknima i time mogu, po mišljenju M. Patela i R. Trivedija, poboljšati jakost papira (1993).

Za razliku od njih, utjecaj sitnih čestica punila potpuno je drugačiji. U dijelu istraživanja koje su proveli ovi autori kontroliranim dodavanjem sitnih čestica punila pulpi, do 20%, uočili su pad mehaničkih svojstava i to najviše indeksa prskanja, pa cijepanja, te prekidne dužine. Izraženije čupanje kod recikliranih papira u odnosu na papire iz primarnih vlakana također se tumači povećanom količinom sitnih čestica na površini takvog papira (Smith, W. E, 1993).

Optička svojstva

U ispitivanjima koja su proveli Eriksson et al. (1997) vidi se utjecaj tiskarske boje na svojstva sekundarnog lista. Počevši od izrade papira od primarnih vlakana, navedeni autori proveli su pet potpunih ciklusa uključujući i tisak i deinking. Gustoća lista se recikliranjem povećava, no usprkos toga prekidna jakost (engl. tensile strength) se smanjuje i to najviše u prvom ciklusu, odnosno tokom reciklacije primarnih vlakana. To prvo sušenje vlakana smanjuje i prekidno istezanje, dok daljnji ciklusi ne utječu bitnije na promjene vrijednosti. Kod optičkih ispitivanja također se primjećuju najveće promjene u prvom ciklusu. Svjetlina se smanjuje dok opacitet raste. Objašnjenje za oboje se može

tražiti u povećanoj gustoći sekundarnog lista, ali i zbog prisutnih čestica neuklonjene tiskarske boje. Svakim ciklusom raste i sadržaj pepela u papiru.

M. S. Mahagaonkar et al. (1997) su analizirali sastav ulaznih sirovina kao faktor svojstava sekundarnog lista. Kada se postupku reciklacije podvrgavaju novine (engl. old newspaper) ONP i revije (engl. old magazines) OMG tiskane na premazanom papiru čiji je sadržaj pepela 30%, onda se variranjem njihovih omjera može proučiti i utjecaj pojedine vrste papira na dobiveni reciklirani papir.

Nakon razvlaknjivanja svjetlina značajno opada kako se povećava udio OMG u papiru. Povećana prisutnost punila do koje dolazi unošenjem OMG u pulpu možda bi trebala utjecati na porast svjetline, međutim istovremeno sa punilima u pulpi se povećava i količina tiskarske boje zbog koje se smanjuje svjetlina. To je vidljivo i u istraživanjima Lévesque-a et al. (1997). Negativan utjecaj preostalih čestica tiskarske boje nadvladava svjetlinu punila usprkos tome što se količina punila u listu povećava. Utjecaj boje na smanjenje svjetline dominira nad utjecajem punila na njeno povećanje (Mahagaonkar et al, 1997). Nakon flotacije dolazi do povećanja svjetline laboratorijskih listova zbog uklanjanja boje flotacijom s jedne strane, ali i zbog veće svjetline samih vlakana iz revija u odnosu na novine.

Prema Kubelka – Munk teoriji (Parson, S. R, 1981) opacitet određuju koeficijenti raspršenja svjetla i apsorpcije svjetla. Opacitet raste porastom bilo koje od ove dvije veličine. Porast opaciteta nakon razvlaknjivanja dodatkom revija rezultat je porasta količine punila iz revija u pulpi.

U procesu proizvodnje papira uobičajeno je dodavanje punila sa ciljem da se poboljšaju između ostalog i optička svojstva papira (Parson, S. R, 1981). Čestice punila zauzimaju praznine između vlakanaca, pa opacitet raste. Nakon flotacije dolazi do smanjenja opaciteta zbog gubitka punila flotacijom.

Prisutnost punila

Nakon razvlaknjivanja sva ispitana mehanička svojstva su u opadanju porastom udjela revija. I to je posljedica prisutnosti punila u pulpi (Mahagaonkar, M.; Banham, P, 1995). Nakon flotacije dolazi do porasta vrijednosti mehaničkih svojstava u odnosu na svojstva listova prije flotacije.

Sadržaj pepela novinskog papira iznosio je 0%, u opisanom eksperimentu se radi o australskim novinama, dok je sadržaj pepela časopisa bio 30%. Za taj isti sastav ulaznog papira, (sami časopisi) listovi načinjeni nakon dezintegracije, tj. prije flotacije imali su 20% pepela. Do gubitka od 10% pepela došlo je tokom postupka izrade lista, odvodnjom. Nakon flotacije sadržaj pepela smanjio se na 3,9%.

Mehanička svojstva ispitanih listova prije flotacije, pokazuju ispitivanja Mahagaonkara et al. (1997), opadaju za indekse cijepanja, prskanja i kidanja, kako se u pulpi povećava udio časopisa, a smanjuje udio novina. Ovaj efekt je posljedica prisutnosti punila u premazanom papiru časopisa. Na listovima nakon flotacije poboljšavaju se sva navedena mehanička svojstva, i to najviše za indeks cijepanja, a znatno manje za indekse prskanja i kidanja. Prisutnost celuloznih vlakana koja su u svom prvom ciklusu reciklacije također utječe na porast mehaničkih svojstava. Međutim, čak i kada su u listu prisutna kvalitetna, duga vlakna reciklirana prvi puta, negativan utjecaj punila dominira, što se vidi po najnižim vrijednostima indeksa cijepanja, prskanja i kidanja na listovima prije flotacije za sastav ulaznog papira sa najkvalitetnijim vlaknima, ali i sa najviše punila, kako su prikazali Mahagaonkar et al. u drugom istraživanju (1995).

Kompleksnost problematike sastava papira manifestira se i u višeznačnom utjecaju prisutnosti punila. I dok se u odnosu na mehanička svojstva nekontrolirana prisutnost punila smatra negativnom, za optička svojstva recikliranih papira punila imaju pozitivnu ulogu. Njihova prisutnost povećat će opacitet i svjetlinu (Mahagaonkar et al, 1995). Budući da nakon odbojavanja kemijskom flotacijom u pulpi zaostaje ponešto tiskarskih boja i ostalih onečišćenja koja značajno umanjuju optička svojstva recikliranih papira, utoliko je značajnija uloga punila.

Čestice tiskarske boje

J. K. Borchardt i D. W. Matalamaki (1994) su proučavali efikasnost reciklacije tokom svake pojedine faze procesa, (prosijavanje, flotacija, pranje, ponovno čišćenje i pranje) varirajući kemikalije u pojedinim fazama. Činjenična je uska povezanost između svjetline papira i prisutnih čestica tiskarske boje, jer efikasnost uklanjanja tih čestica iz pulpe tokom pojedine faze procesa ima za posljedicu postupno povećanje svjetline papira iz sekundarnih vlakana.

J. M. Scheldorf i B. C. Strand (1996) se slažu da svjetlina papira iz sekundarnih vlakana ovisi o efikasnosti uklanjanja čestica tiskarske boje postupkom kemijske deinking flotacije novinskog papira. M. A. McCool i L. Silveri (1987) su prikazali karakterističnu distribuciju veličine čestica boje otpuštenih sa vlakana u reciklaciji, gdje se vidi da je najveći broj čestica manji od 1 mikrometra, i da je vrlo velik broj čestica od 10 do 30 mikrometara. Čestica ostalih veličina je manje.

Čestice boje se najčešće sortiraju po svom najvećem promjeru (Zabala, J. M.; McCool, M.A, 1988). Efikasnost uklanjanja čestica boje sa vlakana u pulpi različita je u svakoj fazi postupka, tako da se ispiranjem najbolje uklanjaju čestice do 10 mikrometara, flotacijom one od 50 do 150 mikrometara, a čišćenjem veće čestice od preko 1000 mikrometara (Harrison, A, 1989).

J. M. Scheldorf i B. C. Strand (1996) su konstruirali tri kompjutorska modela kojima se može simulirati uklanjanje boje sa vlakana tokom deinkinga i predvidjeti svjetlina papira iz sekundarnih vlakana. To su SPECSEP, CONINK i BRIGHT. Teorijska podloga za proračun svjetline pulpe su Kubelka – Munk formule (Parson, S. R, 1981). Provjeru i potvrdu svog modela su Scheldorf i Strand izvršili komparacijom rezultata ispitivanja koja su proveli Borchardt i Matalamaki (1994), a postignuta podudarnost dala je kredibilitet ovim kompjutorskim modelima. Podudarnost se očitovala u području efikasnosti uklanjanja čestica boje, u području masenog iskorištenja postupka i za porast svjetline primijenjujući metodu flotacije i metodu ispiranja.

Jakost lista

Wuu Fuushern (1993) je izvršio ispitivanja jakosti vlakana izdvojenih iz listova papira koji su bili podvrgnuti učestalim reciklacijama. Utvrdio je da se takva pojedinačna vlakna svakim daljnjim ciklusom neznatno slabije istežu i da istovremeno postaju čvršća, jača. Ti rezultati su u skladu sa činjenicom da recikliranjem vlakna doživljavaju oštećenja poput mikrokompresija i orožnjavanja. Istovremeno, laboratorijski listovi izrađeni od tih istih vlakana pokazuju pad jakosti svakim slijedećim ciklusom reciklacije. Takva ispitivanja potvrđuju presudnu važnost veze vlakno – vlakno za ukupnu jakost papira.

Čvrstoća samog vlakna nedostatna je za jakost papira ako vlakna u listu nisu međusobno dovoljno povezana i isprepletena.

Ovdje treba napomenuti da se u području recikliranih vlakana pojmom "papir" doslovno opisuje samo na papir, a ne kao pars pro toto misleći istovremeno i na kartone i na ljepenke (većina standarada odnosi se izrijeком na sve tri grupacije). Razlog tome je taj što je način ispreplitanja vlakana u kartonu i u ljepenci do neke mjere različit od onoga u papiru, više zalazi u treću dimenziju. Upravo se krutost recikliranih vlakana uzrokovana njihovim orožnjanjem koristi kao prednost pred primarnim vlaknima kod izrade kartona (Dillon et al, 1999). Pri izradi kartona od recikliranih vlakana treba spomenuti još jednu razliku u odnosu na izradu recikliranih papira. Budući da svjetlina kod kartona nije toliko traženo svojstvo kao kod tiskovnih papira, može se za njegovu izradu koristiti dio vlakana koja nisu podvrgnuta postupku deinkinga, kako predlažu T. Blain i J. Grant (1994).

R. C. McKee (1971) je proveo ispitivanja brojnih svojstava recikliranih laboratorijskih listova i usporedio ih sa svojstvima papira iz primarnih vlakana od nebijeljene celuloze. Provodio je učestalo laboratorijsko recikliranje i pratio promjene koje uzrokuje svaki novi ciklus na vlakna u procesu. Na svim uzorcima izvršeno je mljevenje do istog stupnja otjecanja, (engl. freeness). Tim pojmom opisuje se lakoća kojom voda otječe iz pulpe kroz sito ili žičanu mrežu opisano metodom po TAPPI 227. U Americi i Kanadi otjecanje se izražava u ml CSF (Canadian Standard Freeness). U Europi se češće mjeri kvašenje, (engl. wetness) kao veličina suprotna otjecanju, a izražava se u °SR (Schopper Riegler stupnjevi). Kvašenje opisuje teškoću kojom voda otječe iz pulpe. Pojam sličan kvašenju

je vrijeme otjecanja (engl. drainage time) opisano metodom TAPPI 221. Na stupanj otjecanja pulpe utječe stanje vlakana nakon mljevenja. Kratka vlakna i cjevčasti elementi kao i fibrili blokiraju odvodnju više nego duga vlakna (Jeyasingam, J. T, 1984).

Reciklirani listovi, izmjerio je R. C. McKee (1971), pokazali su sve manju otpornost prema prskanju, kidanju, istezanju i čupanju, imali su manju poroznost, gustoću i jakost kod nultog raspona (engl. zero-span) (HRN ISO 15361:2001 en). Ispitivanje je provedeno kroz šest ciklusa tokom kojih su sva ova svojstva kontinuirano slabila. Suprotno od njih, otpornost prema cijepanju i krutost po Taberu su porasle. Općenito, otpornost prema cijepanju obrnuto je proporcionalna vezivanju vlakana iz čega se zaključuje da međusobno povezivanje vlakana u listu slabi svakim ponovljenim recikliranjem.

W. Van Wyk i G. Gerischer (1982) su ispitali laboratorijske papire dugih vlakana sulfite celuloze, također učestalim recikliranjem. Ustanovili su da je svakim daljnjim ciklusom došlo do smanjenja otpornosti prema čupanju (IGT test), kidanju, prskanju, a smanjivao se i broj dvostrukih savijanja. Otpornost prema cijepanju rasla je do četvrtog ciklusa, a nakon toga se smanjivala. Jakost kod nultog razmaka se nije značajnije mijenjala recikliranjem.

R. Lundberg i A. de Ruvo (1978) smatraju da na mehanička svojstva recikliranog papira u čitavom postupku prerade presudno utječu uvjeti sušenja papira tj. vlakana u prethodnom ciklusu. Utvrdili su da kada je temperatura sušenja u prethodnom ciklusu visoka, novim razvlaknjivanjem papira u pulpu nastaje više sitnih čestica, sitneži, i da su dobiveni papiri općenito mehanički slabiji.

Mljevenje recikliranih vlakana

Bhat et al. (1991) su se bavili mogućnostima da se već dokazano mehanički slabom recikliranom papiru na neki način poboljšaju svojstva. Mehanička svojstva papira kao i sposobnost bubrenja vlakana smanjuju se tokom postupaka razvlaknjivanja i sušenja.

Papiri proizvedeni od primarnih i sekundarnih vlakana, usprkos istim vremenima mljevenja, razlikovat će se po gustoći i upojnosti – reciklirani papir će biti manje gust i

više upojan. Mljevenjem sekundarnih vlakana stvaraju se sitne čestice koje se većinom sastoje od mikrofibrila. Ti mikrofibrili su bili međusobno čvrsto povezani postupkom sušenja na papir stroju. Odvajanjem tokom mljevenja mokrofibrili utječu na povećanje specifične površine vlakana, (engl. specific surface area), više nego na potencijal bubrenja. Smanjenje mehaničkih svojstava recikliranog papira povezano je s gubitkom potencijala vezivanja, bilo da se radi o smanjenju jakosti međuvlaknatog povezivanja ili o smanjenju broja tih veza.

Gubitak čvrstoće papira iz sekundarnih vlakana može se donekle nadoknaditi mljevenjem. No, postoje određeni limiti, prvenstveno u odnosu na daljnje reciklacije kod kojih ovaj postupak više nema utjecaja, zbog trajnih oštećenja na vlaknima.

Alternativnu metodu za poboljšanje čvrstoće papira može predstavljati dodavanje kemikalija. Priprema pulpe lužnatog karaktera pomaže bubrenje vlakana. Time se povećava površina mogućeg vezivanja, jer vlakna bubrenjem postaju fleksibilnija. Bhat et al. (1991) su ustanovili da se neka mehanička svojstva kao što su prskanje, prekidna dužina ili broj dvostrukih savijanja mogu poboljšati mljevenjem, a druga, kao cijepanje i gnječenje (engl. crush test za kartone) lužnatim dodacima pulpi (najčešće 3% NaOH).

U novije vrijeme razvija se način odbojavanja pulpe upotrebom enzima. P. Bajpai i P. K. Bajpai (1998) su uspoređivali raznovrstan uredski otpad (engl. mixed office waste) MOW, što ga najčešće čine fotokopije i ispisi laserskih printera, recikliran na tri načina: prvo odvodnjom, zatim kemijskom flotacijom, i na koncu enzimatskim deinkingom. Istim redosljedom rastle su vrijednosti za svjetlinu pulpe, a drastično je padalo broj zaostalih čestica boje. Ispitivanja mehaničkih svojstava pokazala su da su najslabiji papiri nakon deinking flotacije. Enzimatski deinking omogućio je najveće vrijednosti za prekidnu dužinu i indeks prskanja. Indeks cijepanja najveći je za neodbojene listove.

Promjene na vlaknima uslijed reciklacije

Papiri iz recikliranih vlakana razlikuju se od papira iz primarnih vlakana između ostalog i po tome što imaju slabija mehanička svojstva (Ellis, R. L.; Sedlachek, K. M, 1993).

Sušenje vlakana u primarnoj proizvodnji papira je upravo ona faza procesa koja za to snosi najveću odgovornost. Još je McKee (1971) prikazao utjecaj uzastopnih sušenja vlakana na prekidnu jakost papira iz recikliranih vlakana i ustanovio da uzastopna sušenja vlakana, prilikom svake reciklacije utječu na progresivno slabljenje prekidne jakosti recikliranog papira. Ellis i Sedlachek (1993) tvrde da su za proučavanje jakosti papira iz recikliranih vlakana važna svojstva samih vlakana, i to:

- A. – jakost vlakana,
- B. – duljina vlakana,
- C. – bubrenje vlakana ili njihova plastičnost,
- D. – potencijal vezivanja vlakana.

Ad A) Jakost samog vlakna obično se mjeri kao nulti raspon prekidne dužine na listu papira, premda još nije sasvim jasno do kojeg stupnja na jakost vlakna utječe proces sušenja.

Ad B) Duljina vlakna ima važnu ulogu za jakost papira. Postupkom reciklacije vlakna postaju kruta, pa zbog toga i krta, te se lome u refineru, usprkos toga što se ne provodi posno mljevenje.

Ad C i D) Na vezu vlakno – vlakno utječu dva parametra: prvi, koji se može pripisati i bubrenju vlakna ili njegovoj plastičnosti, određuje kako vlakna prijanjaju jedno na drugo, dakle odnosi se na površinu vlakna koja se veže sa drugim vlaknima. Poznato je da su reciklirana vlakna manje podatna od primarnih vlakana. Drugi parametar je specifična jakost vezivanja. Mehanizam vezivanja vlakno – vlakno uključuje utjecaj vodikovih veza, a kod vlakana nakon sušenja potencijal vodikovih veza može biti smanjen.

Promatranje ovih četiriju parametara presudno je za proučavanje jakosti papira iz recikliranih vlakana. Empirijska metoda koju je razvio Derek Page (1969) tumači utjecaj sušenja vlakana na svojstva papira.

Općeniti utjecaj recikliranja

Mnogi istraživači su ispitivali što bi se moglo smatrati fundamentalnim problemima u reciklaciji, odnosno kako na vlakna utječe postupak reciklacije i kakav je utjecaj takvih vlakana na novonastali papir.

Van Wyk i Gerischer (1982) su proučavali utjecaj reciklacije na jakost papira u laboratorijskim uvjetima. Koristeći bijeljenu sulfitnu pulpu uz stupanj otjecanja od 38°SR, otkrili su da kod gotovo svih papira jakost opada do četvrtog ciklusa, nakon čega se stopa slabljenja mehaničkih svojstava znatno usporava do desetog ciklusa.

Konkretno, njihova ispitivanja pokazuju jakost kidanja, prskanja i jakost kidanja kod nultog razmaka nakon deset ciklusa. Uočava se da jakost kidanja kod nultog razmaka ostaje gotovo konstantna tokom reciklacija. Također se uočava da je slabljenje veza među vlaknima od presudnog utjecaja na gubitak svojstava papira, za razliku od slabljenja samih vlakana. Osnova za ovakav zaključak je upravo jakost kidanja kod nultog razmaka na koju recikliranje gotovo i nema utjecaja. Prema tome, zaključuju Van Wyk i Gerischer (1982), uzrok gubitka jakosti papira recikliranjem leži u slabljenju veza među vlaknima. Ispitivanja koja su proveli J. F. Bobalek i M. Chaturvedi (1989) potvrđuju ovu tezu zadržavanjem jakosti kidanja kod nultog razmaka konstantnom tokom tri ciklusa u svojim ispitivanjima.

Y. Yamagishi i R. Oye (1981) su ispitivali laboratorijski izrađene listove izrađene od recikliranih vlakana bjelogorične i crnogorične bijeljene pulpe međusobno jednakog stupnja otjecanja. Slično kao i kod Van Wyk-a i Gerischera uočili su pad dužine kidanja i gustoće lista. Indeks cijepanja je porastao za bjelogorična, a smanjio se za crnogorična vlakna.

R. C. McKee (1971) je otkrio da ona svojstva papira koja su, kao cijepanje, obrnuto proporcionalna vezivanju vlakana, rastu usporedno broju recikliranja. Istovremeno

rastu i vrijednosti za svjetlinu i opacitet. Općenito, sva svojstva doživljavaju najveću promjenu u prvom ciklusu, bez obzira radi li se o rastu ili padu vrijednosti u odnosu na papir iz primarnih vlakana.

Pokazalo se da je glavni uzrok svih promjena svojstava papira upravo smanjena sposobnost vezivanja vlakanaca.

Smanjena sposobnost vezivanja se objašnjava ireverzibilnom kornifikacijom vlakna, što podrazumijeva krutost ili tvrdoću vlakna (Ellis, R. L.; Sedlachek, K. M, 1993).

Pretpostavlja se da je gubitak fleksibilnosti i plastičnosti vlakna povezan sa smanjenom sposobnošću bubrenja vlakna nakon što je ono jednom korišteno za izradu papira.

Koristeći vrijednost zadržavanja vode (engl. water retention value) WRV, kao mjeru za kapacitet unutarnjeg bubrenja vlakna, McKee (1971) je potvrdio sličan trend za recikliranje, uz napomenu da je najveći pad vrijednosti kod prva dva ciklusa. WRV je omjer zadržavanja vode u pulpi i suhe tvari nakon centrifugiranja. To je mjera sposobnosti bubrenja vlakana u pulpi, tj. mjera sposobnosti zadržavanja vode među porama stijenci vlakana.

R. Lundberg i A. deRuvo (1978) su otkrili da sušenje laboratorijskih listova na višoj temperaturi ima za posljedicu manje bubrenje vlakanaca. Oni tvrde da pulpa priređena od papira koji se sušio na višoj temperaturi ne može postići omjer zadržavanja vode, WRV inicijalne pulpe, čak ni nakon produljenog mljevenja. Stone i Scallan smatraju da se veće pore na vlaknima zatvaraju tokom sušenja i da proces sušenja može uzrokovati plastične promjene duž pukotine koje dovode do stvrdnjavanja vlakana.

R. Lundberg i A. deRuvo (1978) objašnjavaju da na vlaknu dolazi do orijentacije mikrofibrila i boljeg povezivanja lanaca ugljikohidrata, što ima za posljedicu intenzivnije povezanu strukturu kojom se eliminiraju pukotine u stijenci vlakna. Učestalim mljevenjem ti dijelovi vlakana postaju još krući i vjerojatno još lomljiviji.

Ova razmatranja odgovaraju proučavanjima koja je proveo S. Bugajer (1976), da višekratna reciklacija dovodi do povećanja kristaliničnosti celuloze zbog čega se smanjuje bubrenje i slabi međusobno povezivanje vlakana.

R. L. Ellis i K. M. Sedlachek (1993) smatraju da se ireverzibilno orožnjavanje može razlučiti na dva efekta: prvo, promjene koje se dešavaju većinom na površini vlakna i drugo, promjene do kojih dolazi pretežno u njegovoj unutrašnjosti.

F. G. Eastwood i B. Clark (1978) koriste izraze mokra plastičnost i stanje površine da bi opisali ta dva efekta. Uvode i izraz savitljivost ili podatnost vlakna te naglašavaju važnost potencijala vezivanja površine vlakna. Moguće je također da recikliranje mijenja savijanje vlakana i sadržaj sitnih vlaknatih djelića, sitneži, što u tom slučaju znači da je pulpa recikliranih vlakana zaista različita od primarne pulpe.

Recikliranje znatno smanjuje sposobnost vlakana za formiranje novog papira, premda uzroci ove pojave nisu u potpunosti razjašnjeni. U svakom slučaju, najveća je uloga gubitka sposobnosti vezivanja vlakana što je sigurno povezano sa smanjenim bubrenjem, a važnost bi mogla imati i svojstva površine vlakna.

Teorija prekidne jakosti papira

Papir je splet nepravilno povezanih celuloznih vlakana, a njegova prekidna jakost ovisi i o čvrstoći vlakana i o čvrstoći vezivanja tih vlakana u papiru (Ellis, R. L.; Sedlachek, K. M., 1993).

Derek Page (1969) je opisao mehanizam kidanja trake papira s obzirom na ova dva parametra. Kvalitativno, razmjer utvrđuje da je čvrstoća slabije vezanih, rahlih papira faktor pridružen čvrstoći vezivanja, dok je kod čvršćih, kompaktnijih papira važnija jakost samih vlakana.

Prva pretpostavka Page-ove teorije

Prva pretpostavka Page-ove teorije odnosi se na distribuciju sila u ispitivanoj traci papira u trenutku kidanja. Tokom istezanja opterećenje se raspoređuje na nekolicinu vlakana duž linije mogućeg puknuća trake papira i to zbog slabijeg međusobnog vezivanja na krajevima vlakana. Nastavlja se kidanje veza među vlaknima u zoni puknuća. Preostala vlakna preuzimaju opterećenje sve dok ne dostignu napetost pucanja. U tom trenutku dolazi do potpunog kidanja trake papira. To se izražava slijedećom formulom:

$$T = \frac{n_f \cdot Z_c}{n_f + n_p} \quad [2]$$

gdje je:

- n_f - broj vlakana u zoni kidanja koja preuzimaju opterećenje i na kraju pucaju,
- n_p - broj vlakana u zoni kidanja koja se izvlače neoštećena i ne nose teret kidanja,
- T - prekidna jakost izražena kao prekidna duljina,
- Z_c - "zero-span", nulti raspon uzorka izražen kao prekidna duljina.

Druga pretpostavka Page-ove teorije

Page-ova druga pretpostavka dovodi u vezu broj vlakana koja pucaju u trenutku kidanja trake papira i broj vlakana koja se izvuku iz trake papira neoštećena. To se izražava formulom:

$$\frac{n_p}{n_f} = \text{funkcija}(f, B) \quad [3]$$

gdje je:

- f - srednja čvrstoća vlakna,
- B - srednja sila primijenjena duž osi vlakna i duž linije kidanja potrebna da izvuče vlakno iz lista papira.

Veličina B ovisi o relativnoj površini vezivanja (engl. relative bonded area) RBA, dakle o relativnoj površini vlakna koja je u kontaktu s drugim vlaknima; o snazi vezivanja po jedinici površine i dužini vlakna.

Prema Van der Akkeru čvrstoća vlakna za prosječan list papira izražava se jednadžbom:

$$f = \frac{8}{3} \cdot A \cdot \rho \cdot g \cdot Z \quad [4]$$

gdje je:

- A - prosječni poprečni presjek vlakna,
- ρ - gustoća vlaknatog materijala,

g - gravitacijska konstanta.

Pretpostavljajući da sve veze vlakno – vlakno djeluju zajedno po čitavoj duljini vlakna, veličina B je izražena jednadžbom:

$$B = b \cdot P \cdot 9 \cdot \left(\frac{L}{4}\right) \cdot RBA \quad [5]$$

gdje je:

B - srednja sila primijenjena duž osi vlakna i duž linije kidanja potrebna da izvuče vlakno iz lista papira.

b - snaga vezivanja po jedinici površine,

P - opseg poprečnog presjeka vlakna,

L - duljina vlakna,

$(L/4)$ - duljina vlakna izvučena iz papira,

RBA - relativna površina vezivanja među vlaknima.

Navedene jednadžbe se mogu upotrijebiti da se dobije Page-ova jednadžba za prekidnu čvrstoću papira:

$$\frac{1}{T} = \frac{9}{8} \cdot Z + \frac{12 \cdot A \cdot \rho \cdot g}{b \cdot P \cdot L \cdot (RBA)} \quad [6]$$

gdje je:

T - prekidna jakost izražena kao prekidna duljina,

Z - "zero-span", nulti raspon uzorka izražen kao prekidna duljina.

A - prosječni poprečni presjek vlakna,

ρ - gustoća vlaknatog materijala,

g - gravitacijska konstanta.

b - snaga vezivanja po jedinici površine,

P - opseg poprečnog presjeka vlakna,
 L - duljina vlakna,
 RBA - relativna površina vezivanja među vlaknima.

Potvrda Page-ove teorije

Mnogi istraživači su testirali Page-ovu teoriju zadržavajući neke veličine konstantnima, a varirajući i mjereći ostale.

A. P. Arlov (1958) je koristio bijeljenu sulfitnu pulpu u kojoj je održavao konstantnu duljinu vlakana, dok je mjerio silu naprezanja za svaki uzorak. Rezultati istraživanja pokazuju da, kao što je Page i predvidio, postoji linearna ovisnost sa pozitivnim trendom između $1/T$ i $1/L$.

Linearni pad je iznosio 0,991. Slične dobre linearne ovisnosti dobio je i J. A. Clark (1962) sa vrijednostima 0,922 i 0,968.

Ovisnost svojstava vlakana i procesa reciklacije

Celulozna vlakna koja ponovno ulaze u postupak izrade papira podvrgavaju se mnogim postupcima koji mijenjaju njihova svojstva. Najvažniji postupci procesa reciklacije mogu se grupirati po vrsti utjecaja na promjene svojstava vlakana:

- A - promjene dimenzija vlakana,
- B - promjene na površini vlakana,
- C - promjene u razdiobi svojstava vlakana,
- D - promjene morfologije vlakna.

Ad A) Promjene u dimenzijama vlakana odnose se i na duljinu vlakna, ali i na površinu poprečnog presjeka vlakna. Do takvih promjena dolazi u pulperima, i jedinicama za dispergiranje i u refinerima. Duljina vlakana smanjuje se mljevenjem, a poprečni presjek vlakna stanjuje se ljuštenjem djelića površinskog sloja vlakna.

Ad B) Druga grupa interakcija između vlakna i postupka kojem je ono podvrgnuto odnosi se na površinska svojstva. Budući da je bijeljenje kemijski postupak, ima za posljedicu kemijske promjene na površini vlakna. Isti učinak imaju i kemijski aditivi.

Ad C) Razdioba svojstava vlakana posljedica je frakcioniranja vlakana. Sita i pročištači uklanjaju kvržice, u flotacijskim ćelijama može doći do uklanjanja sitnih čestica, sitneži, a papir stroj frakcionira vlakna na sitnež i čitava vlakna. Svaki od ovih postupaka utječe na svojstva vlakna u gotovom papiru, ovisno o broju i vrsti primijenjenih postupaka.

Ad D) Morfologija vlakna je izraz koji se odnosi na građu pojedinog vlakna. Ovisno o procesnim varijablama, mijenjat će se i karakteristike vlakna kao što su postojanje ili nepostojanje primarne stijenke vlakna, vrsta fibrilacije ili povezanost lanaca mikrofibrila sa stjenkom stanice. Morfologija vlakna može se promijeniti mehaničkim djelovanjem, u pulperu ili refineru, ili kemijskim djelovanjem kao što je bijeljenje. No, postupak koji najviše mijenja morfologiju vlakna je svakako proces sušenja, jer on uzrokuje ireverzibilno uništenje stanične stijenke i deformira njegovu strukturu. Posljedica sušenja je lomljenje vlakana u procesima kao što su dispergiranje ili razvlaknjivanje i obrada u refinerima.

Prilikom bilo kakvog predviđanja kvalitete papira proizvedenog od recikliranih vlakana, mora se računati na interakcije između vlakana i procesnih varijabli, tj. postupaka. Budući da dolazi do ireverzibilnih promjena tokom sušenja, potrebno je odrediti utjecaj tih promjena na ona vlakna koje su već bila jednom ili više puta podvrgnuta sušenju.

Reformulacija Page-ove jednadžbe

Page-ova jednadžba zadovoljavajuće opisuje papire kod kojih su veze vlakno – vlakno dobre, kao što su standardni ambalažni papiri ili tiskovni i pisaći papiri. Ta jednadžba je baza simuliranog kompjutorskog programa MAPPS koji predviđa svojstva papira ovisno o vlaknima i procesnim varijablama, odnosno postupcima. Osnovna kvalitativna baza podataka ovog programa bazira se na podacima o svojstvima primarnog vlakna.

Korištenje već jednom upotrebljenih vlakana uvjetuje da se Page-ova jednadžba reformulira:

$$\frac{1}{T} = \frac{9}{8} \cdot Z + \frac{12 \cdot C \cdot g}{b \cdot P \cdot L \cdot (RBA)} \quad [7]$$

gdje je:

T - prekidna duljina

Z - "zero-span", nulti raspon izražen kao prekidna duljina

C - grubost vlakna, hrapavost površine vlakna (engl. coarseness)

P - opseg vlakna

L - duljina vlakna

b - sila vezivanja vlakno – vlakno

RBA - relativna površina vezivanja

g - konstanta gravitacije

U radovima koje su prezentirali D. Clark (1962) i A. Jones (1972) vidi se da je najbolje izraziti duljinu vlakna preko prosječne mase što je kompatibilno sa mjerenjem grubosti vlakna. Grubost vlakna i njegov opseg mogu se izmjeriti uz pomoć mikroskopiranja. Relativna površina vezivanja, RBA, se može izračunati iz koeficijenta raspršenja vlakana u papiru:

$$RBA = \frac{S_0 - S}{S_0} \quad [8]$$

gdje je:

S_0 - koeficijent raspršenja u nevezanom listu papira

S - koeficijent raspršenja u papiru.

Uvrštavanjem prethodne jednadžbe u reformuliranu Page-ovu jednadžbu i skraćivanjem dobiva se izraz:

$$\left(\frac{1}{T} - \frac{9}{8} \cdot Z\right)^{-1} = \frac{b}{\gamma} - \left(\frac{b}{\gamma \cdot S_0}\right) \cdot S \quad [9]$$

gdje je:

T - prekidna duljina

Z - "zero-span", nulti razmak izražen kao prekidna duljina

b - sila vezivanja vlakno – vlakno

S_0 - koeficijent raspršenja u nevezanom listu papira

S - koeficijent raspršenja u papiru.

$$\gamma = \frac{12 \cdot g \cdot C}{P \cdot L} \quad [10]$$

gdje je:

g - konstanta gravitacije

C - grubost vlakna, hrapavost površine vlakna (engl. coarseness)

P - opseg vlakna

L - duljina vlakna

Lijevu stranu jednadžbe smatramo Page-ovom konstantom. Sila vezivanja vlakno – vlakno i vrijednost S_0 može se izračunati iz krivulje ovisnosti Page-ovog parametra i koeficijenta raspršenja.

U svakom slučaju, dosadašnji rezultati upućuju na to da je za čvrstoću papira iz recikliranih vlakana mnogo važniji gubitak sile vezivanja vlakno – vlakno nego gubitak relativne površine vezivanja (RBA).

I laboratorijska ispitivanja i industrijska proizvodnja pokazali su da papirni proizvodi od učestalo recikliranih i sušenih vlakana imaju slabija mehanička svojstva. Do toga dolazi zbog toga što stanična stjenka vlakna gubi vodu kod prvog sušenja i lamele se skupljaju. Na nekim dijelovima vlakna lamele se priljube jedna uz drugu u tako uske plohe da čak ni molekule vode ne mogu prodrijeti između njih kad se vlakno ponovno uroni u vodu (Smith, W. E, 1993).

Makroskopska posljedica ove pojave je ta da vlakno više nikad ne može zadobiti svoj primarni promjer bubrenja, što opet ima za posljedicu smanjenu fleksibilnost i podatnost u odnosu na svojstva vlakna prije sušenja. Osnovno ograničenje za bolja mehanička svojstva recikliranog papira je upravo nedostatak sposobnosti potpunog bubrenja i kvalitetnog prijanjanja na susjedna vlakna.

Važan utjecaj pripisuje se također i skraćivanju vlakana, a određeni upliv na svojstva budućeg papira iz recikliranih vlakana imaju i okolnosti kojima je bio podvrgnut papir iz primarnih vlakana tokom svoje upotrebe, kao što je izlaganje toplini ili svjetlu, pa gubitak vlage i ostalo.

Budući da se papir definira kao vlaknata tvorevina u kojoj su vlakna međusobno povezana brojnim isprepletanjima u listu, ta struktura povezane papirne tvorevine može se opisati vjerojatnošću distribucije orijentacije vlakna, duljine vlakna, širine i debljine vlakna (Fuushern, W, 1993). U većini papira vlakna nemaju više svoj početni cilindrični oblik zbog proizvodnih postupaka. Zbog toga se vlakno opisuje kao trakasti element sa širinom W_f i debljinom t_f , gdje je t_f najmanje dvostruka debljina stijenke vlakna, duljinom vlakna λ i kutem orijentacije Θ u odnosu na uzdužni smjer toka vlakanaca (MD, machine direction) u listu papira.

Tipično vlakno se obično veže s brojnim drugim vlaknima koja ga okružuju. Veza vlakno – vlakno ima kompleksnu fizikalnu strukturu.

Ploha površine vlakna koja je vezana na druga vlakna izražava se omjerom:

$$\frac{l_b(\Theta)}{l(\Theta)} \quad [11]$$

gdje su:

$l_b(\Theta)$ i $l(\Theta)$ - funkcije orijentacijskog kuta vlakna u papiru.

$l(\Theta)$ je polovina udaljenosti između centara veznih ploha, a $l_b(\Theta)$ je duljina vezne plohe.

R. W. Perkins je postavio omjer:

$$\frac{l_b(\Theta)}{l(\Theta)} = \frac{\rho_f}{2 \cdot \rho_s} \quad [12]$$

gdje je:

ρ_f = gustoća vlakana

ρ_s = gustoća papira

Kada je omjer $\frac{l_b(\Theta)}{l(\Theta)} = 1$, na vlaknu nema nevezanih dijelova površine, odnosno vlakno

je čitavom površinom vezano na druga vlakna.

Čimbenici utjecaja na uspješnost odbojavanja

Uspješnost deinking flotacije može se očekivati samo kod pulpe u kojoj su čestice boje kvalitetno odvojene od vlakana.

Mehanizmi odvajanja boje sa vlakana su kemijski ili mehanički (Borchardt, J. K, 1997): površinski aktivnim tvarima potiče se odvajanje boje u vodenom mediju pulpe kvašenjem površine vlakana. Celulozna vlakna bubre, a time adhezija boje na vlakno postaje sve slabija. Bubljenje se može poboljšati povećanjem pH vrijednosti do lužnatog karaktera pulpe. Mehaničkim miješanjem potiče se razvlaknjivanje, ali i međuvlaknata abrazija koja također doprinosi odvajanju čestica boje sa vlakana.

J. K. Borchardt (1997) smatra da je prihvaćanje čestice boje na mjehurić zraka djelomično funkcija kemizma površinski aktivnih tvari. Površinski aktivne tvari trebaju osigurati kontrolirano pjenjenje na površini suspenzije, tako da sloj pjene bude dovoljno stabilan, te da "zarobi" čestice boje i da također ta pjena potraje dovoljno dugo da se stigne ukloniti prikupljanjem sa površine.

B. Carré et al. (2001) su u svojim istraživanjima uvidjeli da se površinski aktivne tvari samom flotacijom uklanjaju iz pulpe i koncentriraju u pjenu, utječući pri tome na stabilnost pjene. Ustanovili su da stupanj izdvajanja površinski aktivnih tvari ovisi o vrsti vlakana, tj. o vrsti papira koji se reciklira. Također su utvrdili da površinski aktivne tvari prisutne u pulpi utječu na povećano uklanjanje punila iz pulpe, ali i na povećan gubitak vlakana. U svakom slučaju zaostajanje površinski aktivnih tvari u pulpi može imati negativan utjecaj na tok proizvodnje recikliranog papira, uzrokujući između ostalog i pjenjenje pulpe u natoku.

Na važnost stabilnosti mjehurića u pjenu upozoravaju i R. Rao i P. Stenius (1998); niska stabilnost pjene uzrokuje vraćanje čestica boje nazad u pulpu prije nego što se stigne prikupiti i odvojiti pjena sa površine.

R. Pan et al. (1996) ispitivali su čimbenike utjecaja na efikasnost flotacije. Osnovni uzrok prihvaćanja čestica boje na mjehuriće zraka bazira se na hidrofobnosti čestica. Sam mehanizam prihvaćanja se može opisati slijedom podmehanizama:

1. prvo: približavanjem para čestica – mjehurić u tekućoj fazi i njihov sudar;
2. nadalje: puknuće taknog sloja tekućine između čestice i mjehurića, te njihovo povezivanje;
3. i konačno: stabiliziranje povezanog para čestica – mjehurić i njegovo uspješno transportiranje u pjenu na površini vodene faze.

Općenito, vjerojatnost, P , da se čestica boje ukloni iz pulpe je funkcija vjerojatnosti svakog od ovih triju podmehanizama:

P_c – vjerojatnost sudara čestice i mjehurića, (engl. probability of collision);

P_a – vjerojatnost povezivanja, (engl. probability of attachment);

P_s – vjerojatnost stabiliziranja, (engl. probability of stabilisation);

dakle:

$$P = P_c \cdot P_a \cdot P_s \quad [13]$$

Sasvim konkretno, vjerojatnost sudara čestice i mjehurića posljedica je, između ostalog, i približavanja jednoga drugome u pulpi.

Postoji kritična udaljenost između oboda mjehurića i čestice, g_c , za koju se smatra da će je jake privlačne sile nadvladati i privući međusobno. Pri tome se definira promjer prihvaćanja, R_{cap} , (engl. capture radius), a to je udaljenost središta mjehurića od središta čestice kada su one na kritičnoj udaljenosti, dakle kada je kolizija čestice boje i mjehurića neizbježna.

R. Pan et al. (1996) su prikazali da je efikasnost flotacije to veća što je promjer prihvaćanja, R_{cap} , veći i što je vrijeme trajanja flotacije dulje (mjerena su izvršila u rasponu od 0 do 20 minuta).

Nadalje, efikasnost flotacije se smanjuje porastom veličine čestica boje, odnosno za čestice iznad 200 mikrometara sve do 600 mikrometara efikasnost flotacije se smanjuje na polovicu. Ovi rezultati poklapaju se sa onima J. K. Borchardta koji kaže da je najveća efikasnost flotacije za čestice u rasponu od 20 do 200 mikrometara, a unutar tog raspona postiže se maksimalna efikasnost za čestice od 30 do 80 mikrometara.

Theodore Heindel (1998) je detaljno opisao i matematički obradio mikroprocesse sudaranja čestica boje i mjehurića zraka, te njihovog prihvaćanja kao preduvjeta izdvajanja u pjenu. On smatra da je najkritičniji trenutak za stabilnost veze čestica – mjehurić samo prihvaćanje, kada se u jednoj točki na obodu mjehurića susreću tri faze: kruta – čestica boje; tekuća – obod mjehurića i okruženje tj. pulpa; te zrak unutar mjehurića.

J. J. Magda i J. Y. Lee (1998) su opisali utjecaj kolektora tokom flotacije. Oni smatraju optimalnom za uklanjanje flotacijom veličinu čestica boje od 40 do 250 mikrometara. No, u pulpi se nalaze dispergirane i sitnije čestice. J. K. Borchardt (1997) upućuje da su naročito sitne čestice boja za fleksotisak, čak manje od jednog mikrometra u promjeru. Zbog toga se u proces često dodaju kemikalije koje se nazivaju kolektori. Njihova je uloga prikupljanje tih sitnijih čestica boje u veće aglomerate i istovremeno povećavanje hidrofobnosti površine čestica sa ciljem što kvalitetnijeg uklanjanja iz pulpe.

Budući da je efikasnost odbojavanja ključan uvjet proizvodnje kvalitetnih tiskovnih recikliranih papira, ne čude brojni pokušaji poboljšanja te efikasnosti.

Fabry et al. (2001) su proučavali i termodinamičkim modelima opisali sudaranje vlakana za vrijeme razvlaknjivanja. Mjerili su efikasnost odbojavanja u ovisnosti o uvjetima razvlaknjivanja: u lužnatom mediju su vlakna fleksibilnija nego u neutralnom, bubrenje je

izraženije, stoga se boja lakše odvaja od vlakana u sitnim česticama, pa je i njihovo uklanjanje efikasnije.

Veličina mjehurića

Na efikasnost odbojavanja određeni utjecaj imaju i drugi čimbenici, kao što je veličina mjehurića ili vrsta vlakana u postupku. J. K. Borchardt smatra da je minimalna veličina promjera mjehurića 0,3 mm da bi mjehurić neoštećen odplutao do površine. No, optimalna veličina mjehurića bi trebala biti oko pet puta veća od čestice koju treba transportirati u pjenu.

R. Rao i P. Stenius (1998) naglašavaju da je za uspješnost uklanjanja čestica važan i broj mjehurića po jedinici volumena pulpe.

A. E. Garner i T. Heindel (2000) su istraživali da li na formaciju mjehurića zraka u flotaciji ima utjecaja vrsta vlakana u procesu. Ispitali su tri različite vrste vlakana dispergirane u pulpama jednake konzistencije i jednakog dotoka zraka u flotacijskoj ćeliji. Što su vlakna u pulpi bila dulja to se formirao veći broj velikih mjehurića, većih od 12 mm, a istovremeno se smanjio broj manjih mjehurića, manjih od 12 mm u promjeru.

Autori su već ranije utvrdili da je formiranje većeg broja velikih mjehurića proporcionalno konzistenciji pulpe.

T. G. M. van de Ven et al. (2001) su u svom istraživanju utvrdili da se povećanjem brzine upuhivanja mjehurića zraka tokom flotacije smanjuje veličina mjehurića na oko 1 do 3 mm. Pri tome raste efikasnost odbojavanja jer se time povećava broj sudara čestica boje – mjehurić. Veliki mjehurići općenito imaju tendenciju prskanja čime su potpuno neiskorišteni u odbojavanju.

C. O. Gomez et al. (2001) su dodavali silikonsko ulje u pulpu prije flotacije. To ulje stvara tanki hidrofobni sloj na opni mjehurića zraka tokom flotacije. Takvi mjehurići, obloženi silikonskim uljem povećavaju sposobnost flotacije u odnosu na "čiste" mjehuriće, što su autori potkrijepili povećanjem vrijednosti i prosječne i maksimalne svjetline pulpe nakon flotacije. Mjehurići zraka u pulpi kojoj je dodano ulje su sitniji i

sporije se kreću prema površini, a to je, po mišljenju autora, osnovni uzok efikasnijeg odbojavanja pulpe.

Y. Ben i G. M. Dorris (2000) su proveli istraživanja sa ciljem da objasne pojavu uočenu u proizvodnji novinskog papira, da su ofsetni otisci izloženi starenju i fleksografski otisci, tokom reciklacije davali pulpu manje svjetline. Sa istim problemom bavili su se i L. Sjöström i A. Calmell (1997). Oni su konstatairali da se tiskarske boje teže uklanjaju sa otisaka izloženih starenju tj. da reciklacijom takvih otisaka može u pulpi zaotstati čak i do 30% početne količine boje. Smatrali su, dapače, da se nedostatna svjetlina pulpe ne može otkloniti mehanički, odbojavanjem te da je uzrok toj pojavi slaba efikasnost flotacije.

Y. Ben i G. M. Dorris (2000) su ustanovili da uzrok treba tražiti u procesu dezintegracije, u prvom stupnju čitavog postupka reciklacije. Potpomognuto miješanjem, tu dolazi do nepovratnog premiještanja dijela sitnih čestica boje u unutrašnjost samih vlakana, na površinu lumena. Faktori utjecaja na ovaj fenomen su svakako vrijeme razvlaknjivanja, prisutnost vrlo sitnih čestica boje, velika koncentracija boje i izraženije miješanje. Da bi se spriječila ova pojava, autori sugeriraju izmjenjivanje uvjeta dezintegracije: kraće vrijeme sa jačim miješanjem, potrebno za razvlaknjivanje i odvajanje boje od vlakana, a nakon toga slabije miješanje. Produljeno vrijeme razvlaknjivanja dodatno usitnjava čestice boje što im omogućava uvlačenje u lumen vlakana.

Z. Bolanča et al. (2003), te P. Bajpai i P.K. Bajpai (1998) upućuju na prednosti odbojavanja enzimima kojima se postiže veća svjetlina pulpe u odnosu na kemijsku flotaciju.

Masena učinkovitost odbojavanja

Iako je osnovna uloga protoka mjehurića zraka flotacijskom ćelijom uklanjanje odvojenih čestica boje iz razvlaknjene pulpe, nedvojbeno je prisutno i uklanjanje sitnih čestica, sitneži, među koje spadaju i punila, ali i samih vlakana. Uklanjanje vlakana iz pulpe je, dakako, neželjeno i predstavlja gubitak u procesu reciklacije. Još, naime, nije poznat mehanizam kojim bi se vlakna prikupljena u pjenu iz nje izdvojila ili na bilo koji drugi način iskoristila.

Zbog toga je nedostatno valoriziranje uspješnosti odbojavanja isključivo sa stajališta optičkih kvaliteta pulpe, tj. recikliranog lista. Ekonomski balans postupka nameće potrebu praćenja masenog iskorištenja procesa reciklacije.

Maseno iskorištenje deinking flotacije i svjetlina lista u pravilu su obrnuto proporcionalne (Hunold et al, 1997).

M. Ajerisch i R. Pelton (1996) su izvršili detaljna ispitivanja kako na gubitak vlakana i sitnih čestica iz pulpe tokom deinking flotacije utječe, između ostalog, konzistencija pulpe i veličina mjehurića. Gubitak vlakana je općenito veći što su mjehurići manji i što je veća konzistencija pulpe. Vlakna i sitne čestice se ukrcavaju na mjehuriće (engl. entrainment) i hidraulično se transportiraju u pjenu na površini suspenzije čime su trajno izgubljeni iz pulpe.

Drugi način izdvajanja vlakana iz pulpe dešava se kod pojave flokulacije vlakana i vlaknate sitneži u pulpi. Tada mjehurići zraka zaobilaze flokule i prikupe manja vlakna i vlaknatu sitnež u okolini ili između flokula. Ako koji mjehurić ostane "zarobljen" u flokuli, vrlo vjerojatno će čitavu flokulu transportirati u pjenu. Za sitne čestice moguć je i klasični način izdvajanja iz pulpe, poput čestica boje, sudarom sa mjehurićem.

Maseno iskorištenje je statistički parametar koji općenito predstavlja omjer iskorištenog dijela u odnosu na ukupni ulaz. U reciklaciji papira maseno iskorištenje predstavlja postotni omjer masa iskorištenih vlakana u odnosu na masu sirovine koja se reciklira, odnosno masu iskorištenog udjela vlakanaca poslije deinking flotacije u odnosu na masu ulaznog starog papira u postupku, izraženu postotno.

L. Götsching i H. Pakarinen (2000) prikazuju masene efikasnosti postupka reciklacije za nekoliko vrsta papirnih proizvoda. Tako za izradu ambalažnih papira i kartona masena efikasnost iznosi od 90 do 95%, dok se za tiskovne papire kreće u širem rasponu od 65 do 85%.

Velika masena efikasnost ambalažnih papira i kartona tumači se proizvodnjom pretežno "smeđih" pulpi koje se ne podvrgavaju postupku odbojavanja, ne metodom deinking flotacije. Za razliku od njih, tiskovni papiri se proizvode nakon odbojavanja da bi se osigurala što bolja optička svojstva papira, a podvrgavaju se i dodatnom izbijeljivanju. No, i unutar ove grupacije postoje razlike. Kvalitetnii reciklirani papiri, proizvedeni iz temeljito odbojene pulpe (engl. deinked pulp) DIP, postižu manje maseno iskorištenje, tek oko 65%. Veće iskorištenje, od 80 do 90% bilježi se u reciklaciji novina kod reciklacije kojih se tolerira veći zaostatak sitnih čestica tiskarske boje nakon odbojavanja, što je i uzrok tonu boje novinskog papira.

P. Bajpai i P. K. Bajpai (1998), predstavljajući svoje rezultate enzimatskog odbojavanja, u ispitivanjima masenog iskorištenja postižu bolje rezultate nego što je to slučaj sa, kako ga autori nazivaju, konvencionalnim kemijskim deinkingom.

Metode ispitivanja svojstava papira

Mjerenja prekidne sile, sile cijepanja i tlaka prskanja izvršena su u laboratoriju Zagrebačke tvornice papira. Sva ostala mjerenja provedena su na Grafičkom fakultetu u laboratoriju katedre za Materijale u grafičkoj proizvodnji.

Gramatura

Gramatura, površinska masa ili masa jedinične površine je masa jednog kvadratnog metra papira, kartona ili ljepenke izražena u gramima. U SI sustavu jedinica za gramaturu g/m^2 . Gramatura se najpreciznije određuje gravimetrijski, kao aritmetička sredina mjerenja mase na preciznoj vagi više uzoraka izrezanih na dimezije 10 x 10 cm (HRN ISO 536; T 410):

$$g = \frac{m}{A} \cdot 10000 \quad [14]$$

gdje je:

g – gramatura papira, g/m^2

m – masa uzoka, g

A – površina uzorka, cm^2

Debljina

Debljina papira, kartona ili ljepenke je udaljenost između dviju paralelnih strana ispitivanog lista. Određuje se mjerenjem na mikrometru, ulaganjem uzorka između dviju paralelnih metalnih mjernih ploha, a izražava se u milimetrima sa preciznošću od 0,001 mm (T 411).

Prostorna masa

Prostorna masa ili gustoća papira, kartona ili ljepenke je masa jednog kubičnog centimetra ispitivanog uzorka. Određuje se iz omjera gramature i debljine papira, a izražava se u g/cm^3 .

$$\gamma = \frac{g}{d \cdot 1000} \quad [15]$$

gdje je:

$$\gamma - \text{prostorna masa, } \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

$$g - \text{gramatura, } \left[\frac{g}{m^2} \right]$$

$$d - \text{debljina, } [mm]$$

Specifični volumen

Specifični volumen je volumen što ga u prostoru zauzima jedan gram ispitivanog papira, kartona ili ljepenke. Određuje se kao omjer debljine i gramature papira, a izražava se u cm^3/g .

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{d}{g} \cdot 1000 \quad [16]$$

gdje je:

$$\frac{1}{\gamma} - \text{specifični volumen (engl. bulk), } \left[\frac{cm^3}{g} \right]$$

$$d - \text{debljina, } [mm]$$

$$g - \text{gramatura, } \left[\frac{g}{m^2} \right]$$

Prekidna svojstva papira

Prekidna svojstva papira, kartona ili ljepenke obuhvaćaju nekoliko veličina, a to su otpornost papira prema kidanju ili prekidna sila, zatim prekidno istezanje, pa prekidna jakost papira, prekidna dužina i indeks kidanja (HRN ISO 1924-1; ISO 1924-2; T 404; T

494). Otpornost prema kidanju, tj. prekidna sila i prekidno istezanje se mjere na uređaju, dok se ostale veličine iz izmjerenih određuju računski.

Test se provodi na uređaju koji se zove kidalica. Mjerenja su izvršena na kidalici Frank. Uzorci za ispitivanje se izrezuju u trake širine 15 mm i duljine 180 mm. Pričvršćuju se na dvije hvataljke koje se uključivanjem uređaja počinju udaljavati jedna od druge sve do momenta kidanja ispitivanog uzorka.

Otpornost prema kidanju, prekidna sila

Kidalica registrira silu na vlak potrebnu da dođe do kidanja ispitivane trake papira. Ta sila se naziva prekidna sila i izražava se u N. Od početka ispitivanja do trenutka kidanja trake papira, otpornost papira prema kidanju je veća od vlačne sile koja djeluje na uzorak. Nakon kidanja trake papira vlačna sila je veća od otpornosti papira prema kidanju. Samo u trenutku kidanja ispitivane trake papira vlačna sila i otpornost prema kidanju su jednake, pa se mjerenjem jedne, sile, može odrediti i druga, otpornost prema kidanju. Zato se i otpornost prema kidanju izražava se N. Prekidna sila djeluje na uzorak jednodimenzionalno.

Prekidno istezanje

Osim otpornosti prema kidanju na kidalici se mjeri i prekidno istezanje papira. To je postotno povećanje dimenzije papira od početne, u stanju mirovanja uređaja, do one u trenutku kidanja trake.

Prekidna jakost

Prekidna jakost papira je maksimalna prekidna sila po jedinici širine ispitivanog uzorka koju papir izdrži do trenutka kidanja. Određuje se kao omjer prekidna sile i širine uzorka, a izražava se u kN/m.

$$S = \frac{F}{w} \quad [17]$$

gdje je:

S – prekidna jakost, $\left[\frac{kN}{m} \right]$

F – prekidna sila, $[N]$

w – širina trake, $[mm]$

Prekidna dužina

Prekidna dužina je zamišljena dužina trake ispitivanog papira koja bi, obješena za jedan kraj, pukla u objesištu pod vlastitom težinom. Određuje se kao omjer prekidne sile i umnoška širine trake i gramature, a izražava u kilometrima. Prekidne dužine uzoraka papira različitih gramatura moguće je međusobno uspoređivati.

$$L = \left(\frac{F}{9,81 \cdot w \cdot g} \right) \cdot 1000 \quad [18]$$

gdje je:

L – prekidna dužina, $[m]$

F – prekidna sila, $[N]$

w – širina trake, $[mm]$

g – gramatura, $\left[\frac{g}{m^2} \right]$

Indeks kidanja

Indeks kidanja se određuje kao omjer prekidne jakosti i gramature i izražava se u Nm/g. Na taj način indeks kidanja omogućava međusobno uspoređivanje rezultata izmjerenih na uzorcima papira različitih gramatura.

$$I = \frac{S}{g} \cdot 1000 \quad [19]$$

gdje je:

$$I - \text{indeks kidanja, } \left[\frac{Nm}{g} \right]$$

$$S - \text{prekidna jakost, } [Nm]$$

$$g - \text{gramatura, } \left[\frac{g}{m^2} \right]$$

Otpornost prema prskanju

Otpornost prema prskanju ispitivanog papira, kartona ili ljepenke jednaka je tlaku potrebnom da uzorak prsne. Mjerenja su izvršena na uređaju Mullen. List uzorka papira hermetički se pričvrsti metalnim zvonom na gumenu podlogu na koju sa doljnje strane djeluje komprimirani zrak. Pod utjecajem komprimiranog zraka i gumena podloga i ispitivani uzorak papira se deformiraju ispupčenjem sve dok uzorak ne prsne. Registrira se tlak u kPa u trenutku prskanja uzorka (HRN ISO 2758; T 807). Tlak na površinu papira djeluje dvodimenzionalno u svim smjerovima. Moguće je mjeriti i visinu deformacije papira ispupčenjem do momenta prskanja u milimetrima.

Indeks prskanja

Indeks prskanja se izračunava kao omjer otpornosti prema prskanju i gramature ispitivanog papira, a izražava se u kPam²/g. Koristeći se ovom veličinom moguće je uspoređivati otpornosti prema prskanju papira različitih gramatura.

$$x = \frac{p}{g} \quad [20]$$

gdje je:

x – indeks prskanja, $\left[\frac{kPa \cdot m^2}{g} \right]$

p – otpornost prema prskanju, $[Pa]$

g – gramatura, $\left[\frac{g}{m^2} \right]$

Otpornost prema cijepanju

Otpornost prema cijepanju jednaka je sili potrebnoj da se pocijepa ispitivani uzorak papira, kartona ili ljepenke koji je prethodno zarezan. Mjerenja su izvršena na uređaju Elmendorf. Otpornost prema cijepanju se izražava u mN (HRN ISO 1974; T 494).

Elmendorf metoda

Metodom po Elmendorfu test se provodi na način da se više uzoraka ispitivanog papira pričvrsti na hvataljke, od kojih je jedna sastvni dio stativa, a druga je sastavni dio klatna. Prije nego što se odпусти klatno, izvrši se na uzorcima definirano zarezivanje nožem. Definirano zarezivanje znači jednaku dubinu reza svaki puta za sve uzorke, kao jedan od uvjeta ponovljivosti testa. Odpušteno klatno izvrši njihaj tokom kojeg se uzorci papira pocijepaju u nastavku reza. Mjeri se sila potrebna za cijepanje uzoraka i poistovjećuje se sa otpornošću papira prema cijepanju.

$$F = \frac{F_p}{n} \quad [21]$$

gdje je:

F – otpornost prema cijepanju, $[mN]$

F_p – izmjerena sila cijepanja, $[mN]$

n – broj istovremeno pocijepanih uzoraka (najčešće 4)

Indeks cijepanja

Indeks cijepanja određuje se kao omjer otpornosti papira prema cijepanju i gramature papira. Izražava se u mNm^2/g . Izražavajući izmjerene vrijednosti otpornosti prema cijepanju u formi indeksa cijepanja omogućuje se uspoređivanje rezultata uzoraka papira različitih gramatura.

$$X = \frac{F}{g} \quad [22]$$

gdje je:

$$X - \text{indeks cijepanja, } \left[\frac{\text{mNm}^2}{\text{g}} \right]$$

$$F - \text{otpornost prema cijepanju, } [\text{mN}]$$

$$g - \text{gramatura, } \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right]$$

Vlaga u papiru, kartonu ili ljepenki

Pojam vlage u papiru, kartonu ili ljepenki nije jednoznačan, već može označavati apsolutni sadržaj vlage u papiru kao i relativnu ili ravnotežnu vlažnost papira. Relativna ili ravnotežna vlaga se odnosi na relativnu vlažnost zraka u neposrednoj blizini papira, na njegovoj površini.

Apsolutni sadržaj vlage u papiru određuje se gravimetrijski nakon potpunog sušenja uzoraka papira u sušioniku na temperaturi višoj od 100°C . Izražava se kao postotni udio u masi uzorka prije sušenja (T 412). Apsolutni sadržaj vlage u papiru determinira se tokom proizvodnje papirne trake, u procesu primarnog sušenja. Promjenama vlažnosti zraka ili temperature u okolini papira mijenja se i sadržaj vlage u papiru budući da su celulozna vlakna higroskopna. Variranje vlage u papiru značajno se manifestira na mnoga svojstva papira, pogotovo na mehanička.

$$\text{postotak vlage} = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \cdot 100 \quad [\%] \quad [23]$$

gdje je:

w_1 – masa klimatiziranog uzorka, [g]

w_2 - masa suhog uzorka, [g]

Sadržaj pepela

Sadržaj pepela u papiru, kartonu ili ljepenki je postotno izražen zaostatak nakon žarenja suhog uzorka na 900°C. Žarenje se provodi u mufolnoj peći tokom dva sata. Žarenjem sva organska materija u papiru sagorijeva, pa se pepeo zaostao nakon žarenja sastoji od isključivo anorganskih tvari (HRN ISO 2144; T 413).

Sadržaj pepela nepunjenih i nepremazanih, naravnih papira može iznositi do 3%, a čine ga kalijeve ili magnezijeve soli kojih se u manjoj količini može naći u stijenkama vlakana. Unutar navedenih 3% može se nalaziti i aluminijev sulfat ako ga se koristi u postupku keljenja papira.

Sadržaj pepela iznad ovih vrijednosti čine punila kojima se u masi ili u premazu oplemenjuje papir. Kod punjenih papira sadržaj pepela može iznositi i do 30%. Neka punila žerenjem gube na težini (redukcija sulfata u sulfide, kalcijevog karbonata u kalcijev oksid i sl.), no taj gubitak se kompenzira sadržajem pepela vlaknatih sirovina, dakle unutar opisanih 3%. Zbog toga se sadržaj pepela poistovjećuje sa sadržajem punila u papiru.

$$A = \frac{A_w}{B_w} \cdot 100 \quad [\%] \quad [24]$$

gdje je:

A – sadržaj pepela, [%]

A_w - masa pepela, [g]

B_w – masa suhog uzorka, [g]

Maseno iskorištenje

Maseno iskorištenje (engl. yield), čitavog postupka reciklacije određuje se kao postotni omjer mase matrijala izdvojenog pjennom i mase ulaznih otisaka.

$$y = \left(1 - \frac{w_p}{w_A}\right) \cdot 100 \text{ [%]} \quad [25]$$

gdje je:

y – maseno iskorištenje, [%]

w_p – masa pjene, [g]

w_A – ulazna masa otisaka, [g]

Prilog: Pojmovnik

Pojmovnik predstavlja samo sugestiju za pojmove, izraze i kratice koji se još nisu adekvatno udomačili u hrvatskom prijevodu:

- Coarseness* – grubost, hrapavost (površine vlakna)
- CPO* – computer printout – otpadni kompjuterski ispisi
- Deinking* – deinking - odbojavanje
- DIP* – deinked pulp – odbojena pulpa
- Dirt count* – broj nečistoća (zaostalih u recikliranom listu)
- Drainage time* – vrijeme otjecanja (vode iz pulpe)
- Entrainment* – ukrcavanje (čestica boje na mjehurić zraka)
- Fiber bonding potential* – potencijal vezivanja vlakana (međusobno)
- Fines* – sitne čestice (u pulpi), (definirane dimenzijom);
- fiber fines* - vlaknati sitnež (sama kratka vlakna i dijelići vlakana)
- filler fines* - punila
- white water fines* - ostala onečišćenja (unesena u pulpu procesnom vodom)
- Flotation* – flotacija
- Freeness* – stupanj odvodnje, lakoća otjecanja (vode iz pulpe)
- Hardwood* – bjelogorična celulozna vlakna
 - aspen* – jaska
 - bass wood* – vrsta lipe
 - beech* – bukva
 - birch* – breza
 - maple* – javor
 - oak* – hrast
- Hornification* – kornifikacija, orožnjavanje, orožnjenje
- Micelles* – odvojene čestice nečistoća u pulpi obavijene hidrofilnim slojem
- MOW* – mixed office waste – raznovrstan (papirni) uredski otpad
- NIP* – non impact printing – tisak bez pritiska

OMG – old magazines – otpadne revije
ONP – old newspaper – otpadne novine
ORP – office recovered paper – reciklirani uredski papir
OWP – office waste paper – uredski otpadni papir
Printability – tiskovna svojstva (papira koja se odnose na kvalitetu otiska)
RBA – relative bonded area – relativna površina vlakna (u kontaktu s drugim vlaknima)
Repulping – ponovno razvlaknjivanje
Runnability – prolaznost kroz stroj, (svojstva papira koja omogućavaju neometani tisak)
Softwood – crnogorična celulozna vlakna
fir – jela
pine – bor
spruce – smreka, omorika
Specific surface area – specifična površina vlakna (u kontaktu s drugim vlaknima)
Stickies – ljepljive čestice
Sunbaked – izložen starenju sunčevom svjetlošću
Tensile strength – prekidna jakost (papira)
Water retention value – omjer zadržavanja vode (mjera za kapacitet bubrenja vlakana u pulpi)
Wetness – stupanj zadržavanja vode (u pulpi)
White water – pročišćena procesna voda, voda zatvorenog industrijskog sustava
WRV – water retention value
Yield – maseno iskorištenje (reciklacije); masena učinkovitost
Zero-span – nulti raspon

LITERATURA

1. Ajersch,M.; Pelton,R.: Mechanisms of pulp loss in flotation deinking, *Journal of Pulp and Paper Science*, **22** (9) (1996) 338 – 345
2. Arlov,A.P.: Norsk Skogind, **13** (10) (1958) 342
3. Aspler,J.S.: Print quality of recycled-fiber papers, in A secondary fiber recycling, Ed. Spanenberg, R.J., TAPPI Press, Atlanta 1993, 21 – 27
4. Bajpai,P.; Bajpai, P.K.: Deinking with enzymes: a review, *TAPPI Journal*, **81** (12) (1998) 111 – 117
5. Ben,Y.; Dorris,G.M.: Irreversible ink redeposition during repulping, Part II: ONP/OMG Furnishes, *Journal of Pulp and Paper Science*, **26** (8) (2000) 289 - 293
6. Bhat,G.R.; Heitmann,J.A.; Joyce,T.W.: Novel techniques for enhancing the strenght of secondary fiber, A TAPPI Press Anthology of Published Papers, Atlanta 1991, 156 – 162
7. Blain,T.; Grant,J.: ONP re-use without deinking: short sequence recycling, *Pulp &Paper Canada*, **95** (5) (1994) 43 – 46
8. Bliss,T.: Screening, in A secondary fiber recycling, Ed. Spanenberg, R.J., TAPPI Press, Atlanta 1993, 125 – 140
9. Bobalek,J.F.; Chaturvedi,M.: *TAPPI Journal* **72** (6) (1989) 123
10. Bolanča,S.: Glavne tehnike tiska, Ed.Acta Graphica, Zagreb, 1997
11. Bolanča,Z.; Agić,D.; Bauer,K.: Recycling possibilities of digital prints, *Advantages in printing science and technology*, Ed. Bristow, A, PIRA International **24** Surrey,1998.
12. Bolanča,Z.; Agić,D.; Bauer,K.: Recycling possibility of digital impressions, *Conference Proceedings*, IARIGAI, München, (1999).
13. Bolanča,Z; Agić.D; Bolanča,I.: Influence of the Offset Ink Formulation on the Paper Recycling Efficiency, *Conference Proceedings*, 11th DAAAM Symposium, Opatija, (2000) 37
14. Bolanča,Z.; Bolanča,I.; Barbarić,Ž.: Annals of DAAAM, *Proceedings* **55** (2002)
15. Bolanča,Z.; Bolanča,I.; Hladnik,A.: 28th *Eucepa proceedings*, Lisabon, (2003)
16. Bolanča,Z.; Bolanča,I.; Hladnik,A.: The influence od digital printing techniques on the print recycling efficiency, *Conference Proceedings*, ICIS 02, Tokio (2002)

17. Bolanča,Z.; Hladnik,A.: The Characteristic of Recycled Fiber from Digital Prints, *Conference Proceedings*, 8th European Conference for Non Destructive Testing, Barcelona, (2002), 343
18. Borchardt,J.K.: The use of surfactants in de-inking paper for paper recycling, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2** (1997) 402 - 408
19. Borchardt,J.K.; Matalamaki,D.W.: Newsprint deinking: unit operation studies of flotation – wash deinking, *Pulp & Paper Canada*, 95 (10) (1994) 374 – 380
20. Bugajer,S.: *Papel* **37** (12) (1976) 108
21. Carré,B.; Vernac,Y.; Beneventi,D.: Reduction of flotation losses, Part 2: Detrimental effect of released surfactants on flotation efficiency, *Pulp & Paper Canada*, 102 (7) (2001) III, 26 – 29 (T198 – T192)
22. Carty,B.: Conditioning of secondary fiber, in A secondary fiber recycling, Ed. Spanenberg, R.J., TAPPI Press, Atlanta 1993, 185 – 196
23. Clark,J.A.: *TAPPI Journal* **45** (8) (1962) 628
24. Cleveland,F.C.: Pulping of secondary fiber, in A secondary fiber recycling, Ed. Spanenberg, R.J., TAPPI Press, Atlanta 1993, 91 – 100
25. Crouse,D.B.: Web Offset Press Operating, *Graphic Arts Technical Foundation*, Pittsburg, (1989) 1
26. Dillon,S.; Jones,R.; Buzzi,V.: On the mechanical behavior of aging and recycled paper structures under cyclic humidity, *Composite structures*, **47** (1999) 727 - 736
27. Eastwood,F.G.; Clark,B.: Fibre-Water interactions in papermaking, *BPBIF* London, 2 (1978) 835 – 848
28. Ellis,R.L.; Sedlachek,K.M.: Recycled vs. virgin fiber characteristics – a comparison, in A secondary fiber recycling, Ed. Spanenberg, R.J., TAPPI Press, Atlanta 1993, 1993, 7 – 19
29. Eriksson,I.; Lunabba,P.; Petterson,A.; Carlsson,G.: Recycling potential of printed thermomechanical fibers for newsprint, *TAPPI Journal* **80** (7) (1997) 151 - 158
30. Fabry,B.; Roux,J-C.; Carré,B.: Characterisation of friction during pulping: An interesting tool to achieve good deinking, *Journal of Pulp and Paper Science*, **27** (8) (2001) 284 – 288

31. Fumanelli,L.: Il carattere nella storia e nell'arte della stampa, Ed. Fondazione Giorgio Cini, Venezia 1965, 39
32. Fuushern,W.: Mechanical properties and structural changes in recycled paper, *Ph.D.Thesis*, University of New York, 1993
33. Galland,G.: Stickies: Origins and Solutions, 2nd Advance Training Course on Deinking Technology, France 1995
34. Garner,A.E.; Heindel,T.J.: The effect of fibre type on bubble size, *Journal of pulp and paper science*, **26** (7) (2000) 266 – 269
35. Golubović,A.: Svojstva i ispitivanje papira, Ed. GF, Zagreb, 1993.
36. Golubović,A.: Tehnologija izrade i svojstva papira, Ed. VGŠ. Zagreb, 1973
37. Gomez,C.O.; Acuna,C.; Finch,J.A.; Pelton,R.: Aerosol – enhanced flotation deinking of recycled paper, *Pulp & Paper Canada*, **102** (10) (2001) III 28 – 30 (T279 281)
38. Götsching,L.; Pakarinen,H.: Recycled fiber and deinking, Ed. FPEA and TAPPI, Jyväskylä, (2000), 15
39. Harrison,A.: *Pulp & Paper* **63** (3) (1989) 60
40. Heindel,T.J.: Fundamentals of flotation deinking, *TAPPI Journal*, **82** (3) (1998) 115 – 124
41. Heise,O.U.; Kemper,M.; Wiese,H.; Krauthauf,E.A.: Removal of residual stickies at Haindl paper using new flotation technology, *TAPPI J.*, 83 (3) (2000) 73 - 79
42. Horacek,R.G.; Forester,W.: Washing, in A secondary fiber recycling, Ed. Spanenberg, R.J., TAPPI Press, Atlanta 1993, 163 – 184
43. Hunold,M.; Krauthauf,T.; Müller,J.; Putz,J.: Effect of air volume and air bubble size distribution on flotation in injector – aerated deinking cells, *Journal of pulp and paper science*, **23** (12) (1997) 555 – 560
44. Jeyasingam,J.T.: The need for improving the efficiency of brown stock washers used for agricultural residue pulp. Nonwood plant fiber pulping, Progress report, *TAPPI Press*, **15** (1984) 71
45. Jones,A.R.: *TAPPI Journal* **55** (10) (1972) 1522
46. Kärmä,A.; Engström,J.; Kutinlahti,T.; Pajula,T.: Life cycle analysis of newsprint: European scenarios, *Paperi ja puu – paper and timber*, **76** (4) (1994) 232 - 237

47. Kipphan,H.: Technologies and Production Methods, Ed. Springer, Berlin, 2001
48. Krueger,W.C.; Bowers,D.F.: Removing stickies from recycled fiber, *TAPPI Journal*, **64** (7) (1981) 39 - 41
49. Lévesque,M.; Dessureault,S.; Barbe,M.C.: Determination of recycled pulp optical properties from sheet inked area, *Journal of pulp and paper science*, **23** (6) (1997) 254 – 262
50. Ling,T.F.; Sutman,F.J.; Richmann,S.K.; Letscher,M.K.: Effect of pulping conditions on stickies behavior in office waste deinking systems, *TAPPI J.*, **77** (7) (1994)
51. Lisac,A.Lj.: Razvoj industrije papira u Zagrebu, Ed. Zagrebačka tvornica papira, Zagreb, 1961, 13
52. Lozo,B.; Vujnivić,M.; Bertić,I.: Proizvodnja papira – crtice iz prošlosti, *Zbornik radova "Blaž Baromić"*, Senj (2001), 28 – 32
53. Lundberg,R.; deRuvo,A.: The influence of drying conditions on the recovery of swelling and strength of recycled fibers, *Svensk Papperstidning*, **11** (1978), 355-358
54. Magda,J.J.; Lee,J.Y.: A critical examination of the role of ink surface hydrophobicity in flotation deinking, *TAPPI Journal*, **82** (3) (1998) 139 - 145
55. Mahagaonkar,M.; Banham,P.: Effects on deinking on optical and psysical properties of secondary fiber after pulping and flotation, *APPITA*, **48** (6) (1995)
56. Mahagaonkar,M.; Stack,R.K.; Banham,W.P.: The effects of coated magazines on deinking of newsprint after pulping and flotation, *TAPPI Journal* **81** (12)(1997)
57. McBride,D.: Rejects Handeling and Sludge Pressing in recycling and deinking systems, in A secondary fiber recycling, Ed. Spanenberg, R.J., TAPPI Press, Atlanta 1993, 249 – 259
58. McCool,M.: Flotation deinking, in A secondary fiber recycling, Ed. Spanenberg, R.J., TAPPI Press, Atlanta 1993, 141 - 162
59. McCool,M.A.; Silveri,L.: *TAPPI Press*, Atlanta, Pulping Conference Proc. (1987) 33
60. McKee,R.C.: Effect of repulping on sheet properties and fiber characterisation, *Paper Trade Journal* **5** (1971) 34 – 40
61. Merriman,K.: Cleaning for contaminant removal in recycling – fiber systems, in A secondary fiber recycling, Ed. Spanenberg, R.J., TAPPI Press, Atlanta 1993, 101 – 122

62. Mikac – Dadić, V.; Džimbeg – Malčić, V.; Bolanča, I.; Hladnik, A.: Optičke karakteristike recikliranih vlakana, *Zb. rad. «Blaž Baromić»*, Senj 2003, 21 - 26
63. Miller, B.: Receiving, inspection and Storage of secondary fiber, in *A secondary fiber recycling*, Ed. Spanenberg, R.J., TAPPI Press, Atlanta 1993, 87 – 90
64. Miner, R.; Someshwar, A.; Wiegand, P.; Fisher, R.; Berger, H.; Borton, D.; Unwin, J.: Characterisation of wastes and emissions from mills using recovered fiber, in *A secondary fiber recycling*, Ed. Spanenberg, R.J., TAPPI Press, Atlanta 1993, 41 – 67
65. Moilanen, A.; Mörsky, P.; Knuutinen, T.; Krogerus, B.; Ranta, J.; Sipila, K.; Johansson, A.: Recycling and processing of Ash from incineration of waste paper and deinking sludge for paper filler, *Paperi ja Puu, Paper and Timber*, **82** (2) (2000), 546 – 552
66. Page, D.H.: *TAPPI Journal* **52** (4) (1969) 674
67. Pan, R.; Paulsen, F.; Johnson, D.A.; Bousfield, D.W.; Thompson, E.V.: A global model for predicting flotation efficiency, *TAPPI Journal*, **79** (4) (1996)
68. Parson, S.R.: Pulp and paper chemistry and chemical technology, Casey, J.P. Ed. Wiley – Interscience, New York, 1981, 238 – 240
69. Patel, M.; Trivedi, R.: Variations in strength and bonding properties of fines from filler, fiber and their aggregates, *TAPPI Press, Anthology of Published Papers*, 1993
70. Pine, H.S.: Organic Chemistry, Ed. McGraw – Hill, 1994, 793
71. Rao, R.; Stenius, P.: The effect of flotation deinking chemicals on bubble formation, *Journal of pulp and paper science*, **24** (5) (1998) 156 – 160
72. Roberts, J.C.: The Chemistry of paper, Ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1996
73. Romano, F.J., Romano, R.M.: The GATF Encyclopedia of Graphic Communications, Ed. Romano, R.M., Romano, F.J. GATF Press, Pittsburgh, 1998.
74. Scheldorf, J.M.; Strand, B.C.: Simulation of ink removal at a newsprint deinking facility, *TAPPI Journal*, **79** (12) (1996) 135 - 141
75. Sjöström, L.; Calmell, A.: Detachment of printing ink from different types of fibers, *Journal of pulp and paper science*, **32** (2) (1997) 67 – 72

76. Smith,W.E.; Brookes Bunker,L.: The impact of secondary fiber on the paper machine, in A Secondary fiber recycling, Ed. Spanenberg, R.J., TAPPI Press, Atlanta 1993, 29 – 36
77. Spanenberg,J.R.: Introduction to secondary – fiber processing, in A secondary fiber recycling, Ed. Spanenberg, R.J., TAPPI Press, Atlanta 1993, 85
78. Stipčević,A.: Povijest knjige, Ed. N.Z. Matice hrvatske, Zagreb, 1985,262
79. Thompson,B.: Printing Materials, Science and Technology, Pira International, Surrey,1998.
80. Turley,D.; Frances,R.: Design of a modern waste paper deinking process, *APPITA*, **48** (2) (1994) 125 – 128
81. van de Ven,T.G.M.; Sauvé,C.P.; Garnier,G.: Deinking of recycled fibers in a flotation flow loop, *Colloids and surfaces A* (192) (2001) 53 – 60
82. Van Wyk,W.; Gerischer,G.: The influence of recycling on the strength properties of machine made paper, *Paperi ja Puu*, **9** (1982) 526-533
83. Yamagashi,Y.; Oye,R.: *Japaan TAPPI* **35** (9) (1981) 33
84. Zabala,J.M.; McCool,M.A.: *TAPPI Journal* **71** (8) (1988) 62