

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **221539**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **394947**

(22) Data zgłoszenia: **19.05.2011**

(51) Int.Cl.

D21H 11/12 (2006.01)

D21H 11/00 (2006.01)

D21H 11/02 (2006.01)

D21H 11/04 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania papierniczego półproduktu włóknistego
o zmniejszonym udziale włókien drewna**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
03.12.2012 BUP 25/12

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.04.2016 WUP 04/16

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
DARIUSZ DANIELEWICZ, Łódź, PL
BARBARA SURMA-ŚLUSARSKA, Łódź, PL

PL 221539 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania papierniczego półproduktu włóknistego charakteryzującego się zmniejszonym o 5–30% udziałem włókien drewna.

Znany sposób wytwarzania półproduktów włóknistych do produkcji papieru polega na tym, że okorowane i pocięte na zrębki drewno poddaje się roztwarzaniu chemicznemu, najczęściej metodą siarczanową uzyskując niebieloną papierniczą masę włóknistą, którą w razie potrzeby poddaje się procesowi bielenia składającego się z dwóch stopni: delignifikacji tlenowej i bielenia właściwego.

Znany jest także sposób wytwarzania półproduktu włóknistego do produkcji papieru, z konopi przemysłowych gatunku *Cannabis sativa* L., w którym postępuje się analogicznie jak w przypadku wytwarzania tego półproduktu z drewna.

Sposób wytwarzania papierniczego półproduktu włóknistego poprzez roztwarzanie surowca włóknistego metodą siarczanową, ewentualnie połączone z bieleniem uzyskanej masy włóknistej polegającym na jej delignifikacji tlenowej poprzedzonej obróbką środkiem chelatującym oraz na bieleniu właściwym, według wynalazku polega na tym, że jako surowiec włóknisty stosuje się mieszankę zrębków drewna brzoźowego lub sosnowego z pociętymi na odcinki o długości 3–6 mm łądygami konopi przemysłowych gatunku *Cannabis sativa* L., zawierającą 5–30% wagowych surowca konopnego. Proces roztwarzania metodą siarczanową, wspólnie drewna i łądyg konopnych, prowadzi się stosując łąg warzelny o siarczkowości 25%, zawierający 19% alkaliów czynnych w stosunku do bezwzględnie suchej (w stosunku do b.s.) masy mieszanki drewna brzoźowego z łądygami konopnymi oraz 22% alkaliów czynnych w stosunku do b.s. masy mieszanki drewna sosnowego z łądygami konopnymi, w temperaturze 165°C i w czasie 90 min. Środek chelatujący stosuje się w ilości 0,5% w stosunku do b.s. masy włóknistej niebielonej i obróbkę tym środkiem prowadzi się przy pH 4 w temperaturze 75°C w czasie 60 min. Delignifikację tlenową prowadzi się stosując wodorotlenek sodowy w ilości 3% w stosunku do b.s. masy włóknistej, protektor depolimeryzacji – siarczan magnezu w ilości 0,5% w stosunku do b.s. masy włóknistej, w temperaturze 100°C w łącznym czasie 60 min. Bielenie właściwe prowadzi się bez użycia chloru gazowego (technologia ECF) przy użyciu ditlenku chloru (ClO₂) według schematu trójstopniowego D₀ED₁, w którego pierwszym stopniu (D₀) masę włóknistą poddaje się działaniu ditlenku chloru stosowanego w ilości 1,6% w stosunku do b.s. masy włóknistej z mieszanki zrębków drewna brzoźowego i łądyg konopi oraz w ilości 2,3% w stosunku do b.s. masy włóknistej z mieszanki zrębków drewna sosnowego i łądyg konopi, w temperaturze 75°C w czasie 60 min, w drugim stopniu (E) masę włóknistą poddaje się działaniu wodorotlenku sodu stosowanego w ilości 1,5% w stosunku do b.s. masy celulozy w temperaturze 75°C w czasie 120 min, zaś w trzecim stopniu (D₁) masę włóknistą poddaje się działaniu ditlenku chloru stosowanego w ilości 0,9% w stosunku do b.s. masy włóknistej z mieszanki zrębków drewna brzoźowego i łądyg konopi oraz w ilości 1,2% w stosunku do b.s. masy włóknistej z mieszanki zrębków drewna sosnowego i łądyg konopi, w temperaturze 75°C w czasie 120 min.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się papierniczy półprodukt włóknisty w postaci masy włóknistej niebielonej lub bielonej (w przypadku zastosowania bielenia), wytworzony z użyciem mniejszej ilości deficytowego drewna, z wydajnością z jednostki wagowej surowca wyższą o 0,8–3,1% niż w przypadku wytwarzania go jedynie z drewna brzoźowego lub sosnowego, porównywalnej lub wyższej białości po jego ewentualnym bieleniu, porównywalnej wytrzymałości na zrywanie, wyższej o 9–27% wzgl. odporności na przedzieranie, wyższej o 2–5% wzgl. objętości właściwej, natomiast o nieco gorszej odwadnialności (wyższa o 2–5°SR smarność), w porównaniu z masą włóknistą wytwarzaną z drewna.

Sposób według wynalazku ilustruje poniższy przykład.

P r z y k ł a d

Przygotowano mieszaninę zrębków przemysłowych brzoźowych z pociętymi na odcinki o długości 3–6 mm łądygami konopnymi oraz mieszankę zrębków sosnowych z pociętymi w ten sam sposób łądygami konopnymi. W obydwu mieszkankach udział wagowy pociętych łądyg konopnych wynosił 20% wagowych. Przygotowano także próbki zrębków brzoźowych oraz sosnowych bez dodatku surowca konopnego. Przygotowane próbki poddano procesowi roztwarzania siarczanowego w wurniku laboratoryjnym w następujących warunkach:

- ilość dozowanych alkaliów czynnych w stos. do b.s. masy surowca: w przypadku mieszaniny zrębków brzoźowych z łądygami konopnymi – 19%, w przypadku mieszaniny zrębków

sosnowych z łądygami konopnymi – 22%, w przypadku zrębków brzożowych lub sosnowych bez dodatku surowca konopnego, odpowiednio 19 i 22%,

- siarczkowość łągu – 25%,
- ilość cieczy w stos. do b.s. surowca – 4,
- czas podgrzewania warknika do temperatury 165°C – 90 min,
- czas ogrzewania warknika w temperaturze 165°C – 90 min.

Po roztwarzaniu każdą z otrzymanych mas celulozowych wstępnie przemyto wodą na sicie, a następnie myto dyfuzyjnie w ciągu 24 godz., po czym rozwłókniano i suszono. Następnie oznaczono wydajność każdej z mas z jednostki wagowej surowca oraz zawartości ligniny w tych masach. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 1, w której B oznacza drewno brzożowe, S drewno sosnowe, Łdk łądygi konopne, zaś zawartość ligniny w masie = liczba kappa masy · 0,152.

T a b e l a 1

	B	B+Łdk	S	S+Łdk
Liczba kappa	20,1	19,3	38,3	33,0
Zawartość ligniny, %	3,05	2,93	5,82	5,02
Wydajność, %	50,7	53,8	46,0	46,8

Jak wynika z danych tabeli 1, niebielona masa celulozowa B+Łdk, w porównaniu z masą B wytworzoną w 100% z drewna brzożowego, charakteryzowała się niższą o 0,12% zawartością ligniny oraz wyższą o 3,1% wydajnością z jednostki wagowej surowca. Z kolei masa S+Łdk, w porównaniu z masą S wytworzoną w 100% z drewna sosnowego, charakteryzowała się niższą o 0,8% zawartością ligniny oraz wyższą o 0,8% wydajnością z jednostki wagowej surowca.

Następnie niebielone masy celulozowe B+Łdk i S+Łdk, wytworzone z mieszanek drewna i łądyg konopnych, a także masy B i S wytworzone całkowicie z drewna poddano bieleniu składającemu się z dwóch stopni: delignifikacji tlenowej poprzedzonej obróbką środkiem chelatującym i bielenia właściwego wg technologii ECF bez użycia gazowego chloru.

Warunki obróbki mas środkiem chelatującym były następujące:

- ilość dozowanego kwasu wersenowego (EDTA) – 0,5% w stos. do b.s. masy,
- pH 4 (ustalone dodatkiem rozcieńczonego H₂SO₄),
- stężenie masy – 8%,
- temperatura procesu – 75°C,
- czas trwania obróbki – 60 min.
- Warunki procesu delignifikacji tlenowej były następujące:
- ilość dozowanego wodorotlenku sodowego (NaOH) – 3% w stos. do b.s. masy,
- ilość protektora depolimeryzacji celulozy, tj. siarczanu magnezu (MgSO₄) – 0,5% w stos. do b.s. masy,
- stężenie masy – 8%,
- temperatura procesu – 100°C,
- czas podgrzewania do temperatury procesu – 30 min
- czas ogrzewania w temperaturze procesu – 30 min.

Po procesie obróbki mas środkiem chelatującym oraz po delignifikacji tlenowej, próbki mas przemyto trzykrotnie 1 dm³ wody destylowanej na sicie, odciskano, po czym suszono. Następnie oznaczono wydajność każdej z mas z jednostki wagowej surowca oraz zawartość ligniny w tych masach. Wyniki tych oznaczeń przedstawiono w tabeli 2, w której oznaczenia skrótowe B, S i Łdk oraz definicja zawartości ligniny w masie mają znaczenie analogiczne jak w tabeli 1.

T a b e l a 2

	B	B+Łdk	S	S+Łdk
Liczba kappa	9,0	9,0	16,0	14,0
Zawartość ligniny, %	1,37	1,37	2,43	2,13
Wydajność, %	49,5	51,5	44,2	45,2

Jak wynika z danych tabeli 2, masa celulozowa B+Łdk, po procesie delignifikacji tlenowej, w porównaniu z masą B wytworzoną w 100% z drewna brzoźowego, charakteryzowała się porównywalną zawartością ligniny oraz wyższą o 2% wydajnością z jednostki wagowej surowca. Z kolei masa S+Łdk charakteryzowała się, w porównaniu z masą S wytworzoną w 100% z drewna sosnowego, niższą o 0,3% zawartością ligniny oraz wyższą o 1% wydajnością z jednostki wagowej surowca.

Podzielone w procesie delignifikacji tlenowej masy celulozowe B+Łdk i S+Łdk, wytworzone z mieszanek drewna i łydy konopnych oraz masy B i S wytworzone całkowicie z drewna, poddano następnie bieleniu właściwemu ditlenkiem chloru, tj. zgodnie z technologią ECF wg schematu D₀ED₁. Warunki procesu bielenia były następujące:

- stopień D₀:
ilość dozowanego ClO₂: dla mas B+Łdk i B – 1,6% w stos. do b.s. masy,
dla mas S+Łdk i S – 2,3% w stos. do b.s. masy,
stężenie masy – 10%,
temperatura procesu – 75°C,
czas trwania procesu – 60 min.
- stopień E:
ilość dozowanego NaOH – 1,5% w stos. do b.s. masy,
stężenie masy – 10%,
temperatura procesu – 75°C,
czas trwania procesu – 120 min.
- stopień D₁:
ilość dozowanego ClO₂: dla mas B+Łdk i B 0,9% w stos. do b.s. masy,
dla mas S+Łdk i S 1,2% w stos. do b.s. masy,
stężenie masy – 10%,
temperatura procesu – 75°C,
czas trwania procesu – 120 min.

Po każdym ze stopni bielenia próbki mas przemywano trzykrotnie 1 dm³ wody destylowanej na sicie oraz odciskano. Po ostatnim stopniu bielenia oznaczono wydajność końcową półproduktów oraz ich białość R457 w aparacie Soectrocolor. Wyniki oznaczeń tych wskaźników przedstawiono w tabeli 3, w której oznaczenia B, S i Łdk mają znaczenie analogiczne jak w tabeli 1.

Tabela 3

	B	B+Łdk	S	S+Łdk
Białość R457 nm masy po bieleniu, %	91,2	91,1	89,2	92,4
Wydajność masy w procesie bielenia, %	96,5	96,1	95,3	95,9
Wydajność końcowa masy, %	47,8	49,5	42,1	43,3

Jak wynika z danych tabeli 3, masa celulozowa B+Łdk po bieleniu ditlenkiem chloru, w porównaniu z masą B wytworzoną w 100% z drewna brzoźowego, charakteryzowała się porównywalną białością oraz wyższą o 1,7% końcową wydajnością z jednostki wagowej surowca. Z kolei masa S+Łdk, w porównaniu z masą S wytworzoną w 100% z drewna sosnowego, charakteryzowała się wyższą o 3,2% białością i wyższą o 1,2% końcową wydajnością z jednostki wagowej surowca.

Oznaczono również najważniejsze właściwości bielonych półproduktów włóknistych, uzyskanych z mieszanek B+Łdk i S+Łdk. Właściwości te porównano z właściwościami bielonych półproduktów wytworzonych w 100% z drewna brzoźowego i sosnowego.

Wyniki oznaczeń tych właściwości przedstawiono w tabeli 4. Oznaczenia B, S i Łdk mają znaczenie analogiczne jak w tabeli 1.

Tabela 4

	B	B+Łdk	S	S+Łdk
Właściwości półproduktów włóknistych (bielone masy włókniste) wytworzonych z drewna (B, S) oraz mieszanek z pociętymi łądygami konopnymi (B+Łdk, S+Łdk, udział wagowy łądyg konopnych 20%)				
Lepkość istotna, cm ³ /g	934	912	739	717
Zawartość popiołu, % wag.	0,09	0,13	0,05	0,05
Zawartość frakcji drobnej % wag.	1,8	2,7	1,6	1,9
Właściwości fizyczne arkusików półproduktów włóknistych (bielone masy włókniste) wytworzonych z drewna (B, S) oraz mieszanek drewna z pociętymi łądygami konopnymi (B+Łdk, S+Łdk, udział wagowy łądyg konopnych 20%) zmielonych w młynku Jokro w ciągu 12 min (masy B i B+Łdk) oraz 18 min (masy S i S+Łdk)				
Smarność, °SR	18	20	18	23
Samozerwalność, km	9,54	9,62	9,63	9,60
Wskaźnik oporu przedarcia, mN·m ² /g	7,9	10	11	12
Objętość właściwa, cm ³ /g	1,403	1,438	1,432	1,504
Współczynnik rozproszenia światła, cm ² /g	293	268	297	288

Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 4, masy celulozowe B+Łdk i S+Łdk, charakteryzowały się, w porównaniu z masami otrzymanymi w 100% z drewna, nieco niższą (o ok. 20 cm³/g) lepkością istotną, porównywalnie niską zawartością popiołu, porównywalną wytrzymałością na zrywanie, lepszą (o 9–27% wzgl.) odpornością na przedzieranie, wyższą (o 2–5% wzgl.) objętością właściwą, natomiast nieco gorszą zdolnością do odwadniania (wyższa o 2–5° SR smarność), wynikającą z większej zawartości frakcji drobnej w tych masach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania papierniczego półproduktu włóknistego, poprzez roztwarzanie surowca włóknistego metodą siarczanową, ewentualnie połączone z bieleniem uzyskanej masy włóknistej polegającym na jej delignifikacji tlenowej poprzedzonej obróbką środkiem chelatującym oraz na bieleniu właściwym, **znamienny tym**, że jako surowiec włóknisty stosuje się mieszankę zrębków drewna brzoźowego lub sosnowego z pociętymi na odcinki o długości 3–6 mm łądygami konopi przemysłowych gatunku *Cannabis sativa* L., zawierającą 5–30% wagowych surowca konopnego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces roztwarzania metodą siarczanową prowadzi się wspólnie dla drewna i łądyg konopnych stosując ług warzelny o siarczkowości 25%, zawierający 19% alkaliów czynnych w stosunku do b.s. masy mieszanki drewna brzoźowego z łądygami konopnymi oraz 22% alkaliów czynnych w stosunku do b.s. masy mieszanki drewna sosnowego z łądygami konopnymi, w temperaturze 165°C i w czasie 90 min.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że środek chelatujący stosuje się w ilości 0,5% w stosunku do b.s. masy włóknistej niebielonej i obróbkę tym środkiem prowadzi się przy pH 4 w temperaturze 75°C w czasie 60 min.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że delignifikację tlenową prowadzi się stosując wodorotlenek sodowy w ilości 3% w stosunku do b.s. masy włóknistej, protektor depolimeryzacji – siarczan magnezu w ilości 0,5% w stosunku do b.s. masy włóknistej, w temperaturze 100°C w łącznym czasie 60 min.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że bielenie właściwe prowadzi się przy użyciu ditlenku chloru według schematu trójstopniowego, w którego pierwszym stopniu masę włóknistą poddaje się działaniu ditlenku chloru stosowanego w ilości 1,6% w stosunku do b.s. masy włóknistej z mieszanki zrębków drewna brzoźowego i łądyg konopi oraz w ilości 2,3% w stosunku do b.s. masy włóknistej z mieszanki zrębków drewna sosnowego i łądyg konopi, w temperaturze 75°C w czasie 60 min, w drugim stopniu masę włóknistą poddaje się działaniu wodorotlenku sodu

stosowanego w ilości 1,5% w stosunku do b.s. masy włóknistej, w temperaturze 75°C w czasie 120 min, zaś w trzecim stopniu masę włóknistą poddaje się działaniu ditlenku chloru stosowanego w ilości 0,9% w stosunku do b.s. masy włóknistej z mieszanki zrębków drewna brzoźowego i łodyg konopi oraz w ilości 1,2% w stosunku do b.s. masy włóknistej z mieszanki zrębków drewna sosnowego i łodyg konopi, w temperaturze 75°C w czasie 120 min.