

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA - INŻYNIERIA MECHANICZNA

DZIEDZINA NAUK - NAUKI INŻYNIERYJNO-TECHNICZNE

Rozprawa doktorska

mgr Jacek Dańczak

**Konstrukcja i badanie nowego urządzenia
do wytwarzania mikro- i nanowłókien celulozowych
dedykowanych do zastosowań specjalistycznych**

Promotor

dr hab. inż. Piotr Przybysz

Promotor pomocniczy

dr inż. Marta Gajadhur

WARSZAWA, 2024

Podziękowania

Inspiracją tej rozprawy oraz jej genezą, były badania zrealizowane w ramach projektu POIR.01.02.00-00-0104/17 „Rozwój technologii i optymalizacja wytwarzania nanowłókien celulozowych do celów specjalistycznych” (akronim: NANOSPECIAL) realizowanego przez firmę Natural Fibers Advanced Technologies prowadzonej przez prof. Kazimierza Przybysza. Badania w ramach projektu, realizowane były pod kierownictwem dr hab. inż. Piotra Przybysza. W realizacji projektu uczestniczył również dr inż. Marcin Dubowik, który w swoim doktoracie wykorzystywał stanowisko badawcze, opracowane i zbudowane przeze mnie w 2015 roku. Wyniki i wytyczne wskazane w pracach dr hab. inż. Piotra Przybysza jak i dr inż. Marcina Dubowika były wskazówkami przy opracowywaniu stanowiska w ramach niniejszych badań. Wkład w opracowanie stanowiska włożyła również dr inż. Marta Gajadhur, której wsparcie merytoryczne i konsultacje także przyczyniły się do powstania koncepcji układu i jego realizacji. Z tego miejsca chciałbym podziękować wszystkim wyżej wymienionym oraz wszystkim biorącym udział w realizacji badań niezbędnych do powstania tej rozprawy.

Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska obejmuje zagadnienia dotyczące opracowania procesu wytwarzania mikro- i nanowłókien celulozowych w skali półtechnicznej.

W części teoretycznej przedstawiono przegląd literatury dotyczący definicji mikro- i nanomateriałów celulozowych, ich właściwości oraz zakresu potencjalnych zastosowań. Wykazano, że pomimo szerokiej możliwości wykorzystania mikro- i nanowłókien celulozowych w przemyśle i medycynie brak jest efektywnych metod wytwarzania tych cennych wytworów nawet w skali półtechnicznej.

Na podstawie analizy literatury naukowej wywnioskowano, że największe możliwości rozwoju metod otrzymywania mikro- i nanowłókien celulozowych rokuje urządzenie mielące stosowane w przemyśle papierniczym. Zbudowano w tym celu unikatowe półtechniczne stanowisko badawcze umożliwiające optymalizację procesu mielenia mas celulozowych. Po ustaleniu odpowiednich warunków procesu mielenia w tym urządzeniu (ciśnienia mielenia, szybkości obrotowej tarcz mielących, koncentracji masy papierniczej itp.) skupiono główną uwagę na kształcie i materiale tarcz. W ramach badań przeanalizowano szereg tarcz o różnej geometrii elementów mielących, jak również tarcze gładkie, określane mianem bezkanałowych, wytworzone z różnych materiałów, takich jak bazalt, granit i materiał kompozytowy. Stwierdzono, że w zakresie otrzymywania mikro- i nanowłókien celulozowych najlepsze wyniki uzyskano dla tarcz kompozytowych.

Na podstawie niniejszej pracy wskazano, w jakich warunkach należy prowadzić obróbkę masy by uzyskać mikro- i nanowłókna celulozowe, co stanowi istotny aspekt nowości naukowej. Praca przyczyniła się również do opracowania układu, w którym przeprowadzono badania i zademonstrowano w skali półtechnicznej uzyskiwanie mikro- i nanowłókien celulozowych. Opracowana metoda rokuje możliwość przeskalowania do produkcji przemysłowej.

Słowa kluczowe: nanoceluloza, mikro- i nanomateriały, celuloza, mielenie, NFDR 160, fibrylacja, nanokrystaliczna celuloza (NCC), homogenizacja, mikrofluidyzacja, obróbka enzymatyczna.

Abstract

This doctoral thesis encompasses the development of a process for manufacturing micro- and nanocellulose fibers on a pilot scale. The theoretical part presents a review of the literature regarding the definitions of micro- and nanocellulose materials, their properties, and the range of potential applications. It is demonstrated that despite the broad possibilities for using micro- and nanocellulose fibers in industry and medicine, there are no effective methods for producing these valuable products even on a pilot scale.

Based on the analysis of scientific literature, it was concluded that the greatest potential for developing methods to obtain micro- and nanocellulose fibers lies in milling devices used in the paper industry. For this purpose, a unique pilot-scale research station was built to optimize the cellulose mass milling process. After determining the appropriate milling conditions in this device (milling pressure, rotational speed of the milling discs, concentration of paper mass, etc.), the main focus was on the shape and material of the discs. A series of discs with different geometries of milling elements, as well as smooth, channel-free discs made from various materials such as basalt, granite, and composite material were analyzed. It was found that the best results in obtaining micro- and nanocellulose fibers were achieved with composite discs.

Based on this work, the conditions under which cellulose mass treatment should be conducted to obtain micro- and nanofibers were indicated, representing a significant aspect of scientific novelty. The work also contributed to the development of a system in which research was conducted and demonstrated on a pilot scale the production of micro- and nanocellulose fibers. The developed method shows potential for scaling up to industrial production.

Keywords: nanocellulose, micro- and nanomaterials, cellulose, milling, NFDR 160, fibrillation, nanocrystalline cellulose (NCC), homogenization, microfluidization, enzymatic treatment

Spis treści

1	WPROWADZENIE.....	13
2	PRZEGLĄD LITERATURY.....	14
2.1	Nanomateriały	14
2.2	Nanoceluloza.....	24
2.2.1	Właściwości nanocelulozy	24
2.2.2	Rozróżnienie pomiędzy NCC a NFC.....	26
2.2.3	Znaczenie wytwarzania nanocelulozy i jej zastosowania	29
2.2.4	Podstawowe źródła surowca do pozyskiwania nanofibrylowanej celulozy (NFC)	35
2.2.5	Celuloza i jej zastosowania	40
2.2.6	Struktura i budowa morfologiczna włókien celulozowych.....	42
2.3	Przegląd obecnych metod produkcji nanocelulozy i ich ograniczeń	48
2.3.1	Porównanie mechanicznych metod wytwarzania nano–mikro celulozy NFC.....	52
2.3.2	Homogenizacja wysokociśnieniowa	53
2.3.3	Mikrofluidyzacja	54
2.3.4	Mielenie kriogeniczne.....	56
2.3.5	Fibrylacja młynem tarczowym.....	57
2.3.6	Podsumowanie metod mechanicznych	59
2.4	Opis znanych procesów mielenia masy papierniczej w kontekście wytwarzania mikro– i nanowłókien	59
2.4.1	Efekty procesu mielenia	60
2.4.2	Fibrylacja wewnętrzna	60
2.4.3	Fibrylacja zewnętrzna	63
2.4.4	Skracanie włókien	66
2.5	Zasady działania urządzeń mielących.....	67
2.6	Rodzaje młynów	68
2.6.1	Urządzenia działania ciągłego – młyny	68

2.6.2	Młyny tarczowe.....	70
2.6.3	Holendry.....	72
2.6.4	Młyny stożkowe.....	74
2.6.5	Młyny cylindryczne	75
2.6.6	Konfiguracje układów urządzeń mielących.....	76
2.6.7	Układy jednostopniowe i wielostopniowe	79
2.7	Obróbka enzymatyczna.....	80
2.7.1	Hydroliza enzymatyczna.....	81
2.7.2	Mikroorganizmy degradujące celulozę	81
2.7.3	Grzyby.....	81
2.7.4	Bakterie	81
2.7.5	Mikroorganizmy modyfikowane genetycznie	82
2.7.6	Enzymy celulolityczne	82
2.7.7	Preparaty enzymatyczne	83
2.7.8	Pomocnicze białka w hydrolizie enzymatycznej celulozy.....	83
2.7.9	Efekty zastosowania obróbki enzymatycznej	84
2.8	Podsumowanie części literaturowej.....	86
2.9	Teza robocza pracy	87
3	CEL I ZAKRES PRACY	88
4	CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	89
4.1	Kontekst badawczy	89
4.2	Koncepcja, projekt i realizacja młyna NFDR160	92
4.2.1	Wprowadzenie do koncepcji młyna tarczowego NFDR 160, jego cech i założeń	92
4.2.2	Geneza: stanowisko PSDR200.....	92
4.2.3	Młyn tarczowy NFDR.....	99
4.2.4	Budowa korpusu – obudowy młyna.....	106
4.2.5	Konstrukcja wirnika	112
4.2.6	Konstrukcja statora	116

4.2.7 Konstrukcja głowicy pozycjonującej	119
4.2.8 Wybór materiału	124
4.2.9 Wybór metody obróbki	124
4.2.10 Dobór łożyskowania wirnika.....	126
4.2.11 Napęd młyna.....	129
4.2.12 Silnik.....	130
4.2.13 Przeniesienie mocy	131
4.2.14 Dobór uszczelniaczy.....	132
4.3 Założenia projektowe stacji badawczej młyna NFDR 160	134
4.3.1 Projekt i budowa stanowiska.....	134
4.3.2 Rama	135
4.3.3 Błat.....	136
4.3.4 Pulpit sterujący.....	137
4.3.5 Przyłącza mediów	138
4.4 Projekt układu cyrkulacji masy.....	139
4.4.1 Komponenty i parametry układu cyrkulacji masy	139
4.4.2 Zbiornik zasilający	141
4.4.3 Pompa.....	143
4.4.4 Chłodnica	146
4.4.5 Zawór dławiący.....	148
4.4.6 Wizjer optyczny	148
4.4.7 Układ mieszający	149
4.4.8 Wyzwania wykonawcze.....	152
4.5 Układ docisku tarcz	153
4.5.1 Układ pneumatyczny.....	153
4.6 Systemy pomocnicze.....	154
4.7 Układ sterowania, parametryzacji i agregacji danych	155
4.7.1 Schemat przyrządów pomiarowych stacji.....	156
4.7.2 Tabele danych	157
4.7.3 Zabezpieczenia.....	158

4.8 Materiały i metody	159
4.8.1 Tarcze	159
4.8.2 Tarcze metalowe z unożowieniem łukowym MT1	160
4.8.3 Tarcze metalowe z unożowieniem prostym MT2	161
4.8.4 Tarcze Kamienne	163
4.8.5 Tarcze bazaltowe wersja BZ1	163
4.8.6 Tarcze bazaltowe BZ2	166
4.8.7 Tarcze granitowe	167
4.8.8 Tarcze z kompozytu kamiennego	168
4.8.9 Masa celulozowa	170
4.8.10 Przygotowanie masy do badań	171
4.8.11 Namoczenie masy	172
4.8.12 Rozwłóknienie	172
4.8.13 Obróbka enzymatyczna	173
4.8.14 Analityczne metody pomiaru wielkości cząstek, morfologii i innych właściwości próbek nanocelulozy	175
4.8.15	WRV
.....	176
4.8.16 Metoda Schoppera Rieglera	176
4.8.17. Ocena właściwości wymiarowych elementów mas włóknistych i frakcji drobnej – aparat MorFi	176
4.8.18 Techniki charakteryzacji stosowane do analizy próbek nanocelulozy, SEM, XRF	178
4.9 Część badawcza	179
4.9.1 Określenie warunków granicznych procesu	183
4.9.2 Określenie zmiennych i stałych procesowych	183
4.9.3 Założenia przebiegu procesu oraz określenie relacji pomiędzy wybranymi zmiennymi	184
5 WYNIKI I DYSKUSJA	185
5.1 Przebieg i wyniki badań	185
5.1.1 Materiał tarcz	185
5.1.2 Koncentracja	194

5.1.3	Prędkości obrotowe.....	204
5.1.4	Obróbka enzymatyczna.....	214
5.2	Otrzymane materiały	221
5.3	Dyskusja wyników.....	226
6	WNIOSKI.....	228
6.1	Wnioski konstrukcyjne.....	229
6.2	Kierunki dalszych badań w celu optymalizacji wydajności NFDR i dalszej poprawy jakości produktu	229
7	BIBLIOGRAFIA	231

1 Wprowadzenie

Na przestrzeni dziejów cywilizacji, zdolność do opracowywania i wykorzystywania nowych materiałów była kluczowa dla postępu technologicznego. Od połowy XX wieku jednym z kierunków tego postępu jest nanotechnologia – nauka zajmująca się modyfikacją właściwości znanych materiałów przez ich rozdrabnianie do cząstek o wielkości nanometrów (10^{-9} m) i tworzenie z tych cząstek materiałów o bardzo unikalnych właściwościach. Zróżnicowanie właściwości materiałów w skali „nano” wynika w głównej mierze z ogromnego wzrostu powierzchni właściwej nanomateriałów w stosunku do odpowiednich im „makromateriałów”. Zmiana ta powoduje, że większość atomów bądź cząstek danego materiału znajdująca się w jego jednostkowej objętości jest dostępna dla czynników zewnętrznych m.in. reagentów chemicznych, promieni świetlnych itp. Ponadto w nanomateriałach następuje w stosunku do materiału wyjściowego rekombinacja struktur i wiązań między nanocząstkami. Przykładem może być grafen – jednoatomowa warstwa węgla o strukturze plastra miodu – który jest niezwykle cienki, lekki, a jednocześnie mocny i przewodzący prąd elektryczny.

Istotny postęp zanotowano również z zakresie nanotechnologii materiałów celulozowych. Obecnie nanoceluloza krystaliczna (sproszkowana) jest otrzymywana w skali przemysłowej. Prowadzone są natomiast intensywne badania dotyczące otrzymywania niezwykle cennej nanocelulozy fibrylowanej o bardzo szerokim potencjalnym zakresie zastosowań. Budowa aparatury do otrzymywania tego preparatu oraz dobór warunków jej otrzymywania jest przedmiotem niniejszego rozprawy.

2 Przegląd literatury

W dobie ciągłego poszukiwania innowacyjnych, ekologicznie zrównoważonych i wysoko funkcjonalnych materiałów, nanoceluloza zdobywa na znaczeniu jako jeden z kluczowych surowców przyszłości. Z uwagi na swoją unikalną strukturę na poziomie nanoskalowym, wykazuje wyjątkowe właściwości, które czynią ją atrakcyjnym materiałem dla wielu zastosowań, od medycyny przez kompozyty, aż po elektronikę.

Przedstawiony w pracy przegląd literatury ma na celu przybliżenie obecnej wiedzy dotyczącej nanomateriałów, przedstawienie celulozy w jej powszechnie spotykanej formie oraz zbadanie dotychczasowej wiedzy na temat nanocelulozy, jej produkcji i zastosowań, a także identyfikację obszarów, które wymagają dalszych badań. Biorąc pod uwagę rosnące zainteresowanie nanocelulozą, zarówno ze strony świata nauki, jak i przemysłu, jest to niezbędne dla zrozumienia aktualnego stanu tej dziedziny i kierunków, w jakich powinna się rozwijać w przyszłości.

Przegląd ten obejmuje analizę szerokiego zakresu źródeł, począwszy od prac naukowych, po publikacje przemysłowe, aby zapewnić najbardziej kompleksowy obraz możliwości implementacji nanocelulozy.

2.1 Nanomateriały

Rozwój nanotechnologii, dziedziny zajmującej się manipulacją materii na atomowym i molekularnym poziomie, rozpoczął się w połowie XX wieku i od tego czasu znacząco przyspieszył. Kluczowym momentem, który zapoczątkował tę nową erę nauki, był wykład wygłoszony przez Richarda Feynmana, laureata Nagrody Nobla z fizyki, w 1959 roku. Jego prelekcja nosiła tytuł "There's Plenty of Room at the Bottom"[1] (*Jest dużo miejsca na dole*) i sugerowała, że nauka powinna skoncentrować się na możliwościach kryjących się na poziomie pojedynczych atomów i cząsteczek.

Choć Feynman nie użył terminu "nanotechnologia", zasugerował koncepcję, która miała zrewolucjonizować naukę w nadchodzących dekadach. Pierwsze użycie terminu "nanotechnologia" przypisuje się profesorowi Norio Taniguchiemu z Uniwersytetu Nauk w Tokio w 1974 roku. Taniguchi użył go, aby opisać właściwości obiektów o wymiarach nanometrów.

Ważnym krokiem ku realnemu zastosowaniu koncepcji Feynmana było wynalezienie mikroskopu sił atomowych (AFM, z ang. Atomic Force Microscope) i skaningowego mikroskopu tunelowego (STM, z ang. Scanning Tunneling Microscope) przez Gerd Binniga i Heinrich Rohrera w 1981 roku. Te narzędzia nie tylko pozwoliły naukowcom "zobaczyć" pojedyncze atomy, ale także nimi manipulować. Binnig i Rohrer zostali za to uhonorowani Nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki w 1986 roku.

Równie ważne było opublikowanie przez K. Erica Drexlera książki "Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology" [2] (Maszyny Kreacji: Nadchodząca Era Nanotechnologii) w 1986 roku. Drexler, uważany za ojca nanotechnologii, pomógł popularyzować koncepcję nanotechnologii i przewidział jej potencjalny wpływ na różne dziedziny, od medycyny po produkcję nowych materiałów.

Od lat 90. XX wieku do początku XXI wieku nanotechnologia stała się jednym z najgorętszych tematów w nauce i inżynierii. Rządy i prywatne firmy na całym świecie zaczęły inwestować miliardy dolarów w badania nanotechnologiczne. Wielkie oczekiwania dotyczące potencjalnych korzyści z nanotechnologii, takich jak rewolucja w leczeniu chorób, tworzenie wysoce wydajnych materiałów i zwiększenie efektywności energetycznej, przyczyniły się do tego trendu.

W ciągu ostatnich dwóch dekad nanotechnologia zaczęła przenikać do codziennego życia, przyczyniając się do rozwoju w różnych dziedzinach, od elektroniki, przez medycynę, po produkcję energii. Jest to dziedzina, która nadal jest aktywnie badana i rozwijana, a naukowcy stale dokonują nowych odkryć i poszukują nowych zastosowań dla nanotechnologii.

Nano- i mikromateriały w nauce i przemyśle

Różnica między mikro- i nanoskalą jest naukowo jasna, ale termin "nano" jest często używany w kontekście, który technicznie nie jest właściwy. Ten błąd wynika głównie z nieporozumienia, czasami może być również wynikiem świadomego wyboru, związanego z modą na "nano". W ostatnich latach termin ten stał się synonimem innowacji i postępu, co sprawia, że jest często stosowany w kontekstach marketingowych i popkulturowych, niezależnie od naukowej poprawności.

W dziedzinach nauki związanych z materiałami i chemią, terminy "mikro" i "nano" odnoszą się do różnych skal, które mogą być często mylone. Mimo że oba terminy dotyczą bardzo małych rozmiarów, różnica między mikro- i nanoskalą jest istotna. Skala mikro odnosi

się do jednej milionowej części metra (10^{-6} m), podczas gdy skala nano, do jednej miliardowej części metra (10^{-9} m). Ta różnica w skali może mieć znaczący wpływ na właściwości materiału. Nadmierne bądź nieprecyzyjne używanie terminu „nano”, może prowadzić do nieporozumień i niewłaściwych interpretacji.

Nanomateriały są zdefiniowane jako materiały, które mają co najmniej jeden wymiar (wysokość, szerokość lub długość) w zakresie od 1 do 100 nanometrów (nm). Definicja ta, przedstawiona w artykule autorstwa Buzea, Pacheco i Robbie [3], została przyjęta przez społeczność naukową. Termin "nano" natomiast pochodzi od greckiego słowa "nanos", co oznacza karzeł [4,5].

Określenie „nanomateriał” odnosi się do materiałów o wymiarach, z których przynajmniej jeden jest porównywalny do nanometrów. Z powodu ich małych rozmiarów, nanomateriały mają unikalne właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne, które różnią się od właściwości ich odpowiedników makroskopowych [4,5].

Termin "mikromateriał" z kolei nie jest tak powszechnie używany jak termin "nanomateriał", ale odnosi się do materiałów, które mają struktury w skali mikrometrowej. W wielu przypadkach uzyskiwanie nanomateriałów prowadzi pośrednio do uzyskania materiału w skali mikro. Z uwagi na trudność w wyznaczeniu wyraźnej granicy między wymienionymi terminami, w wielu przypadkach pod pojęciem nanomateriałów rozumie się mieszaninę mikro- i nanocząstek, jako że ich rozdzielenie jest bardzo utrudnione w tej skali [6,7].

Mikromateriały to zatem te, które mają co najmniej jeden wymiar (wysokość, szerokość lub długość) na poziomie od 1 do 1000 μm . W tej skali, mogą one wykazywać pewne unikalne właściwości, które różnią się od ich odpowiedników w większych skalach.

Mikromateriały mogą mieć różne formy, w tym mikrocząstki, mikrowłókna, mikroplątki i inne [4,5]. Wspomniane mikro- i nanomateriały można sklasyfikować na wiele różnych sposobów. Jednym z najważniejszych kryteriów podziału jest to, uwzględniające ich wymiary. Zgodnie z nim można dokonać rozróżnienia na:

- **Nanomateriały 0-wymiarowe:** mają wszystkie trzy wymiary (x, y i z) w zakresie nanoskali lub nie mają wymiarów większych niż 10 nm. Przykładami nanomateriałów 0D są kropki kwantowe, fulereny i nanocząstki. Mogą być amorficzne lub krystaliczne, monokrystaliczne lub polikrystaliczne, wykazywać różne kształty i formy oraz być metaliczne (takie jak np. nanocząstki Au i Ag) lub ceramiczne [8–12].

- **Nanomateriały 1-wymiarowe:** nanomateriały w tej klasie mają dwa z trzech wymiarów (x, y) w zakresie nanoskali, ale jeden wymiar nanostruktury jest większy niż 100 nm. Nanomateriały 1D, takie jak nanowłókna, nanorurki, nanopręty, cienkie warstwy i nanodruty, są przykładami nanomateriałów w kształcie igieł. Mogą być amorficzne lub krystaliczne, monokrystaliczne lub polikrystaliczne, chemicznie czyste lub zanieczyszczone. Mogą stanowić samodzielne materiały lub być osadzone w innym medium, takim jak metal, ceramika lub polimer. Nanocząstki 1D mogą być metaliczne, ceramiczne lub polimerowe [8–12].
- **Nanomateriały 2-wymiarowe:** nanomateriały 2D mają kształt płytki o dwóch wymiarach poza zakresem nanometrów, ale jeden z wymiarów jest w zakresie od 1 do 100 nm. Przykładami nanomateriałów 2D są powłoki i arkusze wielowarstwowe, nano-arkusze lub nano-ściany, ultradrobnoziarniste warstwy, i płytki. Nanomateriały 2D mogą być amorficzne lub krystaliczne, wykonane z różnych kompozycji chemicznych, osadzone na podłożu lub zintegrowane z otaczającym materiałem matrycy, metalicznym lub polimerowym. Należą do nich **grafen**, **nanofilmy** i **nanopowłoki**. W tej grupie grafen jest najbardziej reprezentatywnym materiałem i ma największy potencjał do zastosowania w różnych dziedzinach [8–10].
- **Nanomateriały 3-wymiarowe:** nanomateriały 3D lub materiały masowe to nanomateriały, które nie są ograniczone do nanoskali w żadnym wymiarze lub zakresie wymiarów. Wszystkie wymiary materiału 3D są większe niż 100 nm, ale materiał masowy składa się z pojedynczych bloków, które znajdują się w skali nanometrów (1-100 nm). Obejmuje to zawiesiny nanocząstek, wiązki nanodrutów i nanorurek oraz arkusze wielowarstwowe, w których elementy strukturalne 0D, 1D i 2D są w bliskim kontakcie. Przykładami nanomateriałów 3D są cienkie warstwy o porowatości w skali atomowej, koloidy i wolne nanocząstki o różnej morfologii [8,9,11,12].

W przypadku przetwarzania materiału do nanoskali, jego właściwości mogą ulec istotnym zmianom. Trzy główne efekty, które wpływają na tę zmianę, to zwiększenie powierzchni właściwej, pojawienie się efektów kwantowych [13] oraz zmiany właściwości fizycznych, których przykłady przedstawiono poniżej.

Właściwości fizyczne:

W wyniku zmiany skali materiałów zmianom podlegają ich właściwości fizyczne takie jak:

- Zwiększona twardość i wytrzymałość na rozciąganie: jest często wynikiem zmniejszonej ilości defektów w strukturze krystalicznej, ponieważ defekty te mogą służyć jako punkty inicjacji dla pęknięć [5,14].
- Zwiększona plastyczność: nanokrystaliczne metale często wykazują większą zdolność do deformacji plastycznej (czyli trwałej, nieodwracalnej deformacji) w porównaniu do ich odpowiedników makroskopowych [15]. Spowodowane jest to możliwością przemieszczania się defektów w strukturze krystalicznej w małych ziarnach [14,16].
- Wysoka odporność na pękanie: niektóre nanomateriały, takie jak nanowarstwy ceramiczne [17], wykazują wysoką odporność na pękanie, ponieważ pęknięcia nie rozprzestrzeniają się przez granice ziaren na poziomie, które są w skali nanometrów [14,18].
- Zmiany w tłumieniu drgań: nanokompozyty często wykazują lepsze właściwości tłumienia drgań, co może być przydatne w zastosowaniach, takich jak tłumienie drgań w strukturach budowlanych [19–24].
- Efekt wielkości ziaren: nanomateriały z małymi ziarnami mogą wykazywać zmienność w wytrzymałości na rozciąganie i twardości w zależności od wielkości ziaren. Zjawisko to jest znane jako efekt Halla-Petcha [16,25], definiowany jest jako zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie i twardości wraz ze zmniejszaniem się wielkości ziaren do pewnego punktu, po przekroczeniu którego wytrzymałość zaczyna maleć.
- Zwiększenie powierzchni: na poziomie nano, proporcja powierzchni do objętości materiału wyraźnie rośnie. W praktyce oznacza to, że większość atomów materiału znajduje się na jego powierzchni, a nie wewnątrz. Dlatego reaktywność chemiczna nanomateriału może być znacznie wyższa niż jego odpowiednika makroskopowego. Jest to szczególnie ważne w aplikacjach takich jak katalizatory, gdzie aktywność chemiczna jest kluczowa [16].
- Właściwości optyczne: nanomateriały, ze względu na porównywalne do długości fal światła rozmiary cząstek, mogą wchodzić ze światłem w interakcję w unikalny sposób, co prowadzi do zmienionych właściwości optycznych [5]. Właściwości magnetyczne i mechaniczne nanomateriałów mogą również różnić się od ich mikroskalowych odpowiedników [26,27].

- Efekty kwantowe: w skali nanometrycznej, prawa fizyki kwantowej zaczynają dominować nad klasycznymi prawami fizyki. Dlatego nanomateriały mogą wykazywać zupełnie inne właściwości fizyczne niż ich odpowiedniki makroskopowe. Na przykład, nanocząstki mogą mieć różne kolory w zależności od ich rozmiaru z powodu efektu zwanego kwantowym uwięzieniem [13,28], w wyniku, którego zmienia się sposób, w jaki cząstki absorbują i emitują światło. Inne efekty kwantowe obejmują dyskretną naturę energii, efekty tunelowe i superpozycję [4].

Pozostałe właściwości również ulegają zmianom:

- Właściwości chemiczne: nanocząstki charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, co oznacza, że większy procent atomów znajduje się na powierzchni [29]. Te atomy mogą wykazywać inny charakter chemiczny, co skutkuje zmianą właściwości katalizatora, reaktywności chemicznej, czy zdolnością do tworzenia wiązań [30].
- Właściwości elektryczne i termiczne: w nanoskali materiały mogą wykazywać unikalne właściwości termiczne i elektryczne, takie jak efekt tunelowy na poziomie kwantowym, efekt kwantowego rozmiaru oraz dyskretność stanów energetycznych (5,14,27). Nanomateriały mogą zwiększać przewodnictwo w ceramice, ale zwiększają opór elektryczny w metalu. Przewodzenie elektronów w materiałach objętościowych jest zdelokalizowane, co oznacza, że elektrony mogą poruszać się swobodnie we wszystkich kierunkach. Gdy skala zostanie zmniejszona do nanoskali, efekt kwantowy zaczyna dominować; delokalizacja elektronów występuje wzdłuż osi nanorurek, nanoprętów i nanodrutów [31]. Ze względu na ograniczenie elektronów, pasma energetyczne są zastępowane przez dyskretny stany energetyczne, powodując, że materiały przewodzące zachowują się jak półprzewodniki lub izolatory. Wynik ten wskazuje, że metal staje się półprzewodnikiem. Na przykład nanorurki węglowe mogą być przewodnikami lub półprzewodnikami w zależności od ich nanostruktury. W celu zmniejszenia średnicy drutu liczba modów fal elektronowych przyczyniających się do przewodnictwa elektrycznego jest zmniejszana w dobrze zdefiniowanych skwantowanych krokach [32].
- Interakcje biologiczne: właściwości biologiczne nanomateriałów, takie jak toksyczność, dystrybucja w organizmie czy biokompatybilność, mogą znacząco odbiegać od właściwości ich makroskopowych odpowiedników [33,34].

- Właściwości magnetyczne: zachowanie magnetyczne pierwiastków może zmieniać się w nanoskali ze względu na rozmiar nanocząstek magnetycznych. Nanostrukturyzacja masowych materiałów magnetycznych zmienia krzywe, w wyniku czego powstają miękkie lub twarde magnesy o ulepszonych właściwościach. Umożliwia to zwiększanie koaktywności i uzyskanie zachowania superparamagnetycznego. Niemagnetyczne materiały masowe mogą stać się magnetyczne w nanoskali. Na przykład złoto i platyna są niemagnetyczne w masie, ale magnetyczne w formie nanocząstek [32,35]. Nanomateriały magnetyczne są wykorzystywane w zastosowaniach biomedycznych, takich jak dostarczanie leków, obrazowanie rezonansem magnetycznym (MRI) i hipertermii płynów magnetycznych [36,37].
- Właściwości optyczne: zlokalizowany rezonans plazmonowy powierzchni (LSPR z ang. Localized Surface Plasmonic Resonance) jest właściwością optyczną nanocząstek. Niektóre badania wykazały, że na szerokość linii ma wpływ rozmiar nanocząstek. Na przykład, zmniejszając rozmiar nanocząstek Au, zakres emisji światła zmienia się z bliskiej podczerwieni (NIR) do ultrafioletu (UV). Ze względu na bardzo mały rozmiar, nanocząstki mogą utracić swój LSPR i stać się fotoluminescencyjne [38]. W wyniku zamknięcia kwantowego w nanomateriałach, emisja światła widzialnego może być regulowana poprzez zmianę wymiarów nanocząstek. Odkryto, że wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru nanomateriałów, szczytowa emisja przesuwana się w kierunku krótszych długości fal. Materia może zmieniać kolor w nanoskali; na przykład złote nanosfery mogą zmienić kolor na żółty przy 100 nm, zielonkawo-żółty przy 50 nm i czerwony przy 25 nm, podczas gdy srebro może również zmienić kolor na pomarańczowy przy 200 nm, jasnoniebieski przy 90 nm i na niebieski przy 40 nm [39].

W rezultacie tego typu zmian pojawiają się nowe potencjalne zastosowania. Obecnie na rynku można znaleźć liczne przykłady nanomateriałów. Wiele z nich jest już wdrożonych do produkcji i handlu, podczas gdy inne pozostają ciągle w fazie badań.

Kilka przykładów popularnych nanomateriałów i ich właściwości:

- Nanocząstki srebra (AgNPs, z ang. Silver Nanoparticles): nanocząstki srebra są szeroko stosowane ze względu na ich silne właściwości antybakteryjne i antywirusowe. Są one używane w wielu dziedzinach, takich jak medycyna, elektronika, kosmetyki, a nawet przemysł spożywczy [33,40].
- Węgiel na poziomie nano, (nanocarbon): produkty takie jak nanorurki węglowe i grafen. Nanorurki węglowe (CNT, z ang. Carbon Nanotubes) zostały po raz pierwszy zaobserwowane przez Sumio Iijimę w 1991 roku. CNT to wydłużone rurki ze zwiniętych arkuszy grafenu. Istnieją dwa rodzaje CNT: jednościenne (jedna rurka) lub wielościenne (kilka koncentrycznych rurek). Oba rodzaje mają zazwyczaj średnicę kilku nanometrów i długość od kilku mikrometrów do centymetrów. Są one wykorzystywane w wielu zastosowaniach, od kompozytów do zastosowań w przemyśle elektronicznym [19,41]. Grafen to nanomateriał będący warstwą węgla o grubości jednego atomu, w którym atomy węgla są ściśle ułożone w charakterystycznej strukturze heksagonalnej. Przy grubości warstwy 0,34 nm jest on najcieńszym znanym materiałem [42]. CNT są przy tym bardzo wytrzymałe mechanicznie (ich moduł Younga wynosi ponad 1 terapaskal, co sprawia, że CNT są tak sztywne jak diament) i elastyczne (wokół własnej osi). Materiał ten charakteryzuje się także najwyższym znanym przewodnictwem elektrycznym i termicznym. Dzięki temu rokuje na znalezienie szeregu zastosowań w dziedzinach takich jak medycyna, gdzie jego zastosowanie jest badane jako system transportu i uwalniania leków lub jako biosensor [43–45]. W sektorze energetycznym grafen może wydłużyć żywotność tradycyjnej baterii litowej, umożliwiając jej szybsze ładowanie. W sektorze elektronicznym materiał ten można wprowadzić do ekranów dotykowych urządzeń w celu poprawy ich właściwości lub do obwodów elektrycznych komputerów w celu zwiększenia szybkości przetwarzania informacji [44–46].
- Fulereny: w połowie lat 80. odkryto nową klasę materiału węglowego o nazwie węgiel 60 (C60). Harry Kroto i Richard Smalley, eksperymentalni chemicy, którzy odkryli C60, nazwali go "buckminsterfullerene", w uznaniu dla architekta Buckminstera Fullera, który był znany z budowy kopuł geodezyjnych, a termin fulereny został następnie nadany każdej zamkniętej klatce węglowej. C60 to kuliste cząsteczki o średnicy około 1 nm, składające się z 60 atomów węgla ułożonych w 20 sześciokątów

i 12 pięciokątów, czyli konfiguracji powierzchni stosowanej na piłce nożnej [47]. W 1990 roku opracowano technikę produkcji większych ilości C60 poprzez rezystancyjne ogrzewanie prętów grafitowych w atmosferze helu. Przewiduje się kilka zastosowań fulerenów, takich jak miniaturowe "łożyska kulkowe", do smarowania powierzchni, nośniki leków i jako obwody elektroniczne [48,49].

- Tlenek cynku (ZnO): nano-ZnO jest powszechnie stosowany w kosmetykach i produktach opieki osobistej, takich jak balsamy do opalania, ze względu na jego zdolność do pochłaniania światła UV. Ponadto, wykazuje on silne właściwości antybakteryjne [50,51].
- Kwantowe kropki, czyli nanocząstki półprzewodników zostały wynalezione w latach 70-tych i początkowo stworzone na początku lat 80-tych. Jeśli cząstki półprzewodnika są wystarczająco małe, pojawiają się efekty kwantowe, które ograniczają energię, przy której elektrony i dziury (brak elektronu) mogą istnieć w cząstkach. Ponieważ energia jest powiązana z długością fali, oznacza to, że właściwości optyczne cząstki mogą być precyzyjnie dostrojone w zależności od jej wielkości [52]. W ten sposób cząsteczki mogą emitować lub absorbować określone długości fal (kolory) światła, jedynie poprzez kontrolowanie ich wielkości. Ostatnio kropki kwantowe znalazły zastosowanie w kompozytach, ogniwach słonecznych (ogniwa Grätzela) i fluorescencyjnych etykietach biologicznych (na przykład do śledzenia cząsteczek biologicznych), które wykorzystują zarówno mały rozmiar cząstek, jak i dostrajane poziomy energii [53,54]. Ostatnie postępy w chemii doprowadziły do powstania zabezpieczonych monowarstwą, wysokiej jakości, monodispersyjnych, krystalicznych kropek kwantowych o średnicy zaledwie 2 nm, które można wygodnie traktować i przetwarzać jak typowy odczynnik chemiczny. Potencjalne zastosowanie kropek kwantowych obejmuje tranzystory jednoelektronowe, ogniwa słoneczne, diody LED (z ang. Light Emitting Diode), lasery i źródła jednofotonowe. Ich niewielki rozmiar pozwala na zawieszenie niektórych QD (z ang. Quantum Dot) w roztworze, co może prowadzić do zastosowania w drukowaniu atramentowym i powlekanii wirowym [55,56]. Te techniki przetwarzania skutkują tańszymi i mniej czasochłonnymi metodami wytwarzania półprzewodników [52,57].
- Nanodiamenty: mają unikalne struktury o wyjątkowych właściwościach fizykochemicznych, które zapewniają przewagę nad innymi powszechnie stosowanymi materiałami. Są bardzo wrażliwe na zmiany chemiczne zachodzące w środowisku, mają

słabą rozpuszczalność w wodzie, niską fluorescencję oraz użyteczne właściwości termiczne i chemiczne. Nanodiamenty są stosowane jako środki przeciwdrobnoustrojowe i nośniki szczepionek i leków, ponieważ są biokompatybilne [58] i mają niewielki rozmiar i kształt, co umożliwia im penetrację komórek bez powodowania uszkodzeń [59]. Nanodiamenty posiadają również wiele pożądanych właściwości mechanicznych. W porównaniu do innych nanomateriałów, ich właściwości obejmują wyższą twardość, lepszą stabilność chemiczną i przewodność cieplną [58,60,61]. Nanodiamenty są również odporne na trudne warunki i mają niższy współczynnik tarcia. Takie właściwości ułatwiają wykorzystanie nanodiamentów w bateriach, powlekanii metali, chromatografii, obrazowaniu metodą rezonansu magnetycznego, spektroskopii masowej, kondensatorach, implantach chirurgicznych, smarach, nanokompozytach, nanopowłokach i nanosensorach [62].

- Dendrymery: to kuliste cząsteczki polimerowe, powstające w procesie hierarchicznej samoorganizacji w nanoskali. Istnieje wiele rodzajów dendrymerów; najmniejsze z nich mają rozmiar kilku nanometrów. Dendrymery są wykorzystywane w konwencjonalnych zastosowaniach, takich jak powłoki i tusze, ale mają również szereg interesujących właściwości, które mogą prowadzić do przydatnych zastosowań. Na przykład, dendrymery mogą działać jako cząsteczki nośne i jako takie mogą być wykorzystywane do dostarczania leków. Dendrymery mogą być pomocne w oczyszczaniu środowiska, ponieważ mogą wychwytywać jony metali, które można następnie odfiltrować z wody za pomocą technik ultrafiltracji [63,64].
- Nanoceluloza: to zbiorcza nazwa obejmująca materiał składający się z fibryl i/lub kryształitów celulozowych, które z uwagi na swoje wymiary spełniają wymagania stawiane nanomateriałom.

2.2 Nanoceluloza

Spośród wymienionych nanomateriałów, obszarem badań w ramach tej rozprawy jest nano- i mikroceluloza, która dzięki swoim unikalnym właściwościom mechanicznym, chemicznym i biologicznym wyróżnia się na tle pozostałych nanomateriałów. Nanoceluloza, dzięki swoim małym rozmiarom, wysokiej krystaliczności i zdolności do tworzenia sieci nanowłókien, prezentuje wiele unikalnych właściwości, takich jak wysoka wytrzymałość i sztywność, przezroczystość, możliwość tworzenia efektywnych barier czy filtrów, odporność chemiczna, biokompatybilność i biodegradowalność, a także złożone właściwości reologiczne [65–67].

Nanoceluloza w ciągu ostatnich lat była i nadal pozostaje jednym z najbardziej interesujących obszarów badawczych związanych z szeroko pojętymi zagadnieniami związanymi z celulozą. Świadczyć o tym może m.in. fakt, że w czasopiśmie „Cellulose”, czyli najbardziej opiniotwórczym czasopiśmie w tym zakresie, w niemal każdym numerze od 2018 roku jest co najmniej jeden artykuł dotyczący nanocelulozy. Są również wydania tego czasopisma (Vol. 27, numer 18, grudzień 2020) w których ponad połowa opublikowanych artykułów dotyczy nanocelulozy. Obecnie prowadzonych jest wiele badań mających na celu opracowanie wydajnej i efektywnej energetycznie metody produkcji nanocelulozy [7,68,69]. Prowadzone są również badania w zakresie jej modyfikacji [65] oraz wytwarzania z uzyskanej nanocelulozy różnych elementów.

W niniejszej pracy zostanie przedstawiona przyjęta terminologia, która jest najbardziej adekwatna z punktu widzenia tematyki pracy.

2.2.1 Właściwości nanocelulozy

Nanoceluloza to rodzaj materiału celulozowego, który został przetworzony do nanoskali. Charakteryzuje ją wysoka wytrzymałość, biokompatybilność i biodegradowalność. Niewielki rozmiar i charakterystyka kształtu włókien nanocelulozowych przyczynia się do ich wyjątkowych właściwości mechanicznych, termicznych i optycznych, co czyni je atrakcyjnymi dla szerokiego zakresu zastosowań [70,71].

Kilka kluczowych właściwości nanocelulozy:

- Nanoceluloza podobnie jak jej makroskopowa forma wykazuje unikalną właściwość tworzenia struktur za pomocą wiązań wodorowych.
- Mechaniczne: wysoka wytrzymałość i sztywność; nanoceluloza jest jednym z najmocniejszych materiałów na świecie na podstawie jej stosunku wytrzymałości do masy. Charakteryzuje się wysoką wytrzymałością na rozciąganie i sztywnością, co wynika z jej wysokiej krystaliczności i struktury nanowłókien [71,72]. Nanoceluloza wykazuje jedno z najwyższych znanych wytrzymałości na rozciąganie, wynoszące do 7,5 GPa, a moduł Younga może osiągać do 150 GPa. Dla porównania, moduł Younga stali nierdzewnej wynosi ok. 200 GPa. Ze względu na swoją nanometryczną skalę, nanoceluloza ma dużą powierzchnię właściwą, co zwiększa jej zdolność do tworzenia wiązań i interakcji z innymi cząstkami i materiałami. Pomimo swojej wytrzymałości, nanoceluloza jest wyjątkowo lekka. Gęstość celulozy wynosi około 1,5 g/cm³, znacznie mniej niż stali (7,85 g/cm³) czy aluminium (2,7 g/cm³) [71,72].
- Optyczne: przezroczystość; folie i filmy z nanocelulozy mogą być przezroczyste, co jest wynikiem małych rozmiarów nanowłókien celulozy, które są znacznie mniejsze od długości fali światła widzialnego. [72–74].
- Chemiczne: modyfikowalność; nanoceluloza ma rozwiniętą powierzchnię, która może być modyfikowana chemicznie, co pozwala na dostosowanie właściwości do konkretnych zastosowań. Można ją na przykład sfunkcjonalizować, aby zyskała hydrofobowość, przewodnictwo elektryczne, właściwości fluorescencyjne, itp. [75–77].
- Biokompatybilność i biodegradowalność: jak zauważa m.in. Klemm i wspólnicy w periodyku „Carbohydrate Polymers” [78] nanoceluloza jest biokompatybilna, co oznacza, że może być bezpiecznie stosowana w kontakcie z komórkami i tkankami. Jest także biodegradowalna, co oznacza, że może być rozłożona przez mikroorganizmy [76,78,79].
- Właściwości reologiczne: nanoceluloza wykazuje ciekawe właściwości reologiczne, takie jak tworzenie żeli i tworzenie sieci trójwymiarowych. Te właściwości mogą być wykorzystywane do kontrolowania tekstury [80,81].

Jest to tylko kilka przykładów właściwości nanocelulozy. Mogą one być dalej dostosowane i zoptymalizowane poprzez odpowiednie modyfikacje chemiczne, kontrolowanie rozmiaru i kształtu nanocząstek, oraz dostosowanie procesów produkcji i przetwarzania.

2.2.2 Rozróżnienie pomiędzy NCC a NFC

Zgodnie z propozycją Kargarzadeh i współpracowników [82], nanoceluloza może być podzielona na dwie główne kategorie:

- celulozę nanokrystaliczną NCC – z ang. NanoCrystalline Cellulose,
- celulozę nanofibrylowaną NFC – z ang. NanoFibrillated Cellulose [6,72].

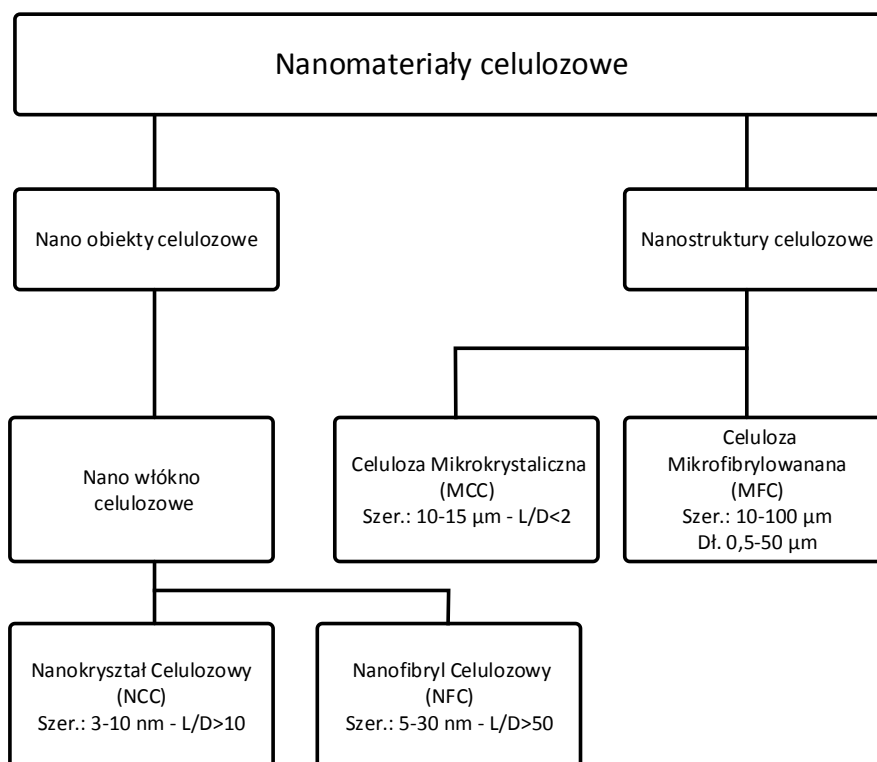
NCC (NanoCrystalline Cellulose) i CNC (Cellulose NanoCrystals) to dwa terminy, które często są używane zamiennie, aby odnosić się do tego samego pojęcia w dziedzinie badań nad nanocelulozą. Oba terminy odnoszą się do krystalitów celulozy, uzyskiwanych zwykle przez hydrolizę kwasową włókien celulozowych, która usuwa obszary amorficzne, pozostawiając po rozdrobnieniu mechanicznym obszary krystaliczne jako nanocząstki [71,83,84].

Termin celuloza nanofibrylowana (NFC), obejmuje nanowłókna celulozy uzyskiwane poprzez mechaniczne lub enzymatyczne traktowanie celulozy, prowadzące do materiału składającego się zarówno z obszarów krystalicznych, jak i amorficznych [85].

Istnieje również oddzielna grupa określana jako celuloza bakteryjna (BC, z ang. Bacterial Cellulose). Są to elementy celulozowe o wymiarach od nanometrów do kilkuset nanometrów, wytwarzane przez bakterie [76]. Celuloza bakteryjna może tworzyć aglomeraty o wymiarach znacznie większych niż nanoskala. Jednakże z uwagi na to, że powstaje z elementów uzyskiwanych w skali nano, traktowana jest również jako nanomateriał [86–88].

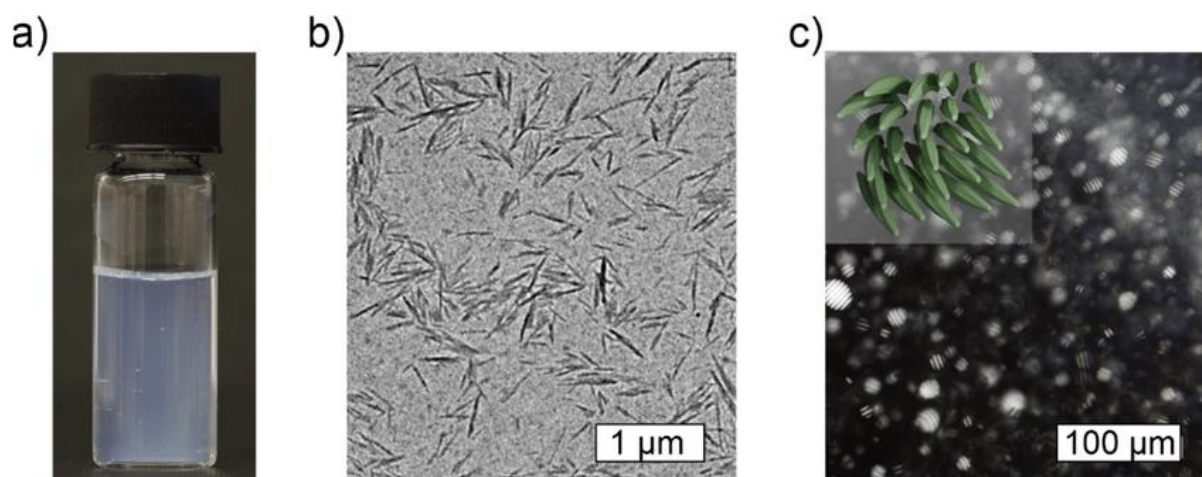
Konwencja nazewnictwa różni się w zależności od różnych społeczności badawczych. Przykładowo, termin Cellulose NanoCrystals (CNC) jest częściej używany w literaturze niż NanoCrystalline Cellulose (NCC). Podobna sytuacja jest ze skrótem CNF i NFC. Niemniej jednak, oba terminy odnoszą się do tego samego rodzaju materiału nanocelulozowego.

W 2014 roku, techniczne Stowarzyszenie Przemysłu Celulozowo–Papierniczego (TAPPI, z ang. Technical Association of Pulp and Paper Industry) zaproponowało standardowe terminy i ich definicje dla nanomateriałów celulozowych (TAPPI W13021), bazujące na rozmiarze nanocelulozy [82,89]. Nomenklatura, skróty oraz wymiary odpowiednie dla każdej podgrupy są pokazane na rysunku (Rys. 2-1).



Rys. 2-1 Standardowe terminy dla nanomateriałów celulozowych (TAPPI W13021) [89]

Celuloza Nanokrystaliczna (NCC) i celuloza nanofibrylowana (NFC) to dwa różne typy nanocelulozy, które mają różne właściwości i zastosowania [6,82,90].



Rys. 2-2 Celuloza NCC [91]

Nanokrystaliczna celuloza (Rys. 2-2): a) 1% wag. roztworu wodnego CNC na bazie bawełny, wyprodukowana przy użyciu hydrolizy kwasem siarkowym, tzn. poniżej krytycznego stężenia ciekłokrystalicznego, b) obraz TEM (z ang. *Transmission Electrone Microscopy*) nanokrystalicznej celulozy na bazie bawełny, c) obraz mikroskopii optycznej w świetle spolaryzowanym roztworu CNC na bazie bawełny, tzn. powyżej krytycznego stężenia ciekłokrystalicznego [91].



Rys. 2-3 NCC w postaci handlowej [92]

NCC najczęściej występuje w postaci stałej w formie białego proszku (Rys. 2-3) [66,93–96], lub w formie przezroczystego żelu. NFC powstaje głównie przez mechaniczne rozdrobnienie celulozy do formy włóknistej. Włókna NFC mają długość od kilku mikrometrów, do kilku milimetrów i średnicę od kilku, do kilkudziesięciu nanometrów [97]. Są one mniej krystaliczne i bardziej elastyczne niż NCC. NFC najczęściej jest spotykana w formie zawiesiny o konsystencji żelu (Rys. 2-4) [6,71,98].



Rys. 2-4 Zawiesina NFC

Istotnym faktem jest, że NCC jest produktem wdrożonym i dostępnym na rynku, natomiast NFC jest ciągle obiektem badań, których wyniki dają szereg potencjalnych zastosowań, ale nadal trudno pozyskać jej handlową wersję w przystępnej cenie. Wynikiem tego jest zauważalnie większa zbadana liczba zastosowań dla NCC, co daje obraz potencjału zastosowań w zakresie NFC, jako materiału o większych możliwościach.

W dalszych rozdziałach przedstawiona jest szeroka gama możliwych zastosowań nanocelulozy z podziałem na NCC i NFC.

2.2.3 Znaczenie wytwarzania nanocelulozy i jej zastosowania

Nanoceluloza w zależności od formy, ma szeroki zakres potencjalnych zastosowań w różnych gałęziach przemysłu. Od zastosowań specjalistycznych, wymagających wysokiej jakości surowca, jak na przykład w dziedzinie medycyny, nanoceluloza ma potencjalne zastosowanie w systemach dostarczania leków, opatrunkach na rany i rusztowaniach inżynierii tkankowej [71,76,80], po zastosowania mniej wymagające, na przykład w przemyśle opakowaniowym nanocelulozę można stosować jako zrównoważoną alternatywę dla materiałów ropopochodnych do produkcji folii i powłok [99]. W budownictwie nanoceluloza może być stosowana jako materiał wzmacniający beton i inne materiały budowlane, poprawiając ich wytrzymałość i trwałość [22–24].

Ramos i współpracownicy [90] informują, że produkcja nanocelulozy jest wciąż na wczesnym etapie i trwają badania mające na celu opracowanie bardziej wydajnych i skalowalnych metod produkcji, tzn. umożliwiających przeniesienie technologii ze skali laboratoryjnej do skali przemysłowej [71]. Opracowanie zrównoważonych i opłacalnych metod produkcji nanocelulozy ma kluczowe znaczenie dla jej powszechnego zastosowania

w różnych dziedzinach [100]. Wyjątkowe właściwości nanocelulozy czynią ją również obiecującym kandydatem dla nowych materiałów o nowatorskich właściwościach i funkcjach.

Istotnym jest, że ze względu na odmienne właściwości NCC i NFC mogą znaleźć się w innym obszarze zastosowań, poniżej przytoczona zostanie lista możliwych zastosowań z uwzględnieniem tego podziału.

Potencjalne i obecne zastosowania; Nanokrystaliczna celuloza (NCC):

- Kompozyty NCC: ze względu na swoją wysoką wytrzymałość i sztywność, NCC ma potencjał tworzenia kompozytów o wysokiej wytrzymałości. Można ją włączyć do różnych matryc, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych, aby poprawić ich właściwości mechaniczne. Poniżej przedstawiono kilka zastosowań NCC w kompozytach:
 - Kompozyty polimerowe: NCC może być dodawana do polimerów, takich jak polilaktyd (PLA), polipropylen (PP), czy poli(alkohol winylowy) (PVOH), aby zwiększyć ich wytrzymałość, sztywność i odporność na uderzenia. Takie kompozyty mogą być stosowane w produkcji opakowań, części samochodowych, sprzętu sportowego, czy w przemyśle budowlanym [75,98].
 - Kompozyty biopolimerowe: w połączeniu z biopolimerami, takimi jak chitozan czy alginian, NCC może tworzyć biodegradowalne kompozyty o lepszych właściwościach mechanicznych, które mogą być stosowane w medycynie (np. w tworzeniu implantów lub opatrunków), w produkcji opakowań żywności, czy w produkcji ekologicznych materiałów budowlanych [78,94,101].
 - Kompozyty z gumą: dodanie NCC do gumy naturalnej czy syntetycznej może poprawić jej właściwości mechaniczne i odporność na starzenie. Takie kompozyty mogą być wykorzystywane w produkcji opon, uszczelek, czy w produkcji sprzętu sportowego [102,103].
 - Kompozyty z matrycą ceramiczną: NCC może być dodawana do ceramiki, aby zwiększyć jej wytrzymałość na pękanie i poprawić inne właściwości. Możliwe zastosowania obejmują produkcję elementów strukturalnych, naczyń, płytek czy elementów biomedycznych, takich jak implanty kostne [104].
 - Kompozyty do farb i powłok: NCC może być dodawana do farb i powłok, aby poprawić ich wytrzymałość, odporność na ścieranie i zarysowania, a także cechy takie jak bariery dla gazów i wilgoci [84,94,99].

- Elektronika: NCC może być stosowana do produkcji elektroniki, w tym wydajnych superkondensatorów i wyświetlaczy. Jej zdolność do przenoszenia ładunku czyni ją idealnym materiałem do tych zastosowań.
 - Elektronika giętka: dzięki swojej elastyczności i przezroczystości, NCC może być wykorzystana do produkcji giętkich wyświetlaczy, czujników czy elementów fotowoltaicznych [105,106].
 - Superkondensatory: NCC, szczególnie po odpowiedniej modyfikacji, może być używana jako materiał elektrodowy w superkondensatorach, co może prowadzić do rozwoju nowych, bardziej wydajnych urządzeń do przechowywania energii [107–109].
 - Elektronika biodegradowalna: Ze względu na swoją biodegradowalność, NCC może być używana do produkcji elektroniki jednorazowego użytku, takiej jak czujniki środowiskowe, które mogą biodegradować po użyciu [110,111].
 - Nanokompozyty przewodzące: NCC może służyć jako matryca dla przewodzących polimerów, tworząc kompozyty przewodzące o wysokiej wytrzymałości i elastyczności. Takie materiały mogą być używane do produkcji cienkowarstwowych tranzystorów, czujników czy elementów fotowoltaicznych [105,112,113].
 - Powłoki antystatyczne: dzięki swoim właściwościom barierowym, NCC może być używana do produkcji powłok antystatycznych dla elektroniki, chroniąc ją przed uszkodzeniami spowodowanymi przez ładunki elektrostatyczne [106,109].
- Medycyna i farmacja: produkty NCC mogą być używane jako nośnik do dostarczania leków, co pozwala na precyzyjne i celowane dostarczanie leków do konkretnych obszarów ciała. Ponadto, ze względu na ich zdolność do tworzenia hydrożeli, mogą być używane w tworzeniu sztucznych tkanek i opatrunków [114,115].
- Produkty spożywcze: nanoceluloza jest bezpieczna do spożycia i może być dodawana do żywności jako dodatek zapobiegający jej psuciu. Dzięki swoim właściwościom wiążącym, może być również używana do poprawy konsystencji żywności [116–119].
- Opakowania: ze względu na swoje właściwości barierowe, NCC jest często stosowana w produkcji opakowań, zarówno do żywności, jak i innych produktów.
 - Opakowania papierowe: NCC może być używana do zwiększenia wytrzymałości mechanicznej i odporności na wilgoć w opakowaniach papierowych. Papier wzmocniony NCC jest silniejszy i bardziej odporny na rozdarcie. Dodatkowo,

ze względu na właściwości bariery dla tlenu, takie opakowania mogą lepiej chronić zawartość przed utlenianiem. Przykłady to opakowania na żywność, takie jak pudełka na pizzę czy torebki na pieczywo [116,117,119].

- Opakowania polimerowe: w przemyśle polimerowym NCC może być używana do tworzenia kompozytów polimerowych o lepszych właściwościach mechanicznych i bariery dla tlenu. Takie opakowania są silniejsze, lżejsze i mogą być bardziej odporne na uszkodzenia mechaniczne. Przykłady to, opakowania na kosmetyki, leki, czy różnego rodzaju żywność – szczególnie te, które wymagają ochrony przed utlenianiem [117,120,121].
- Zwiększanie wytrzymałości opakowań: NCC wykazuje wyjątkowo dobre właściwości mechaniczne, w tym wysoką wytrzymałość i sztywność. Te właściwości mogą być wykorzystane do zwiększenia wytrzymałości mechanicznej opakowań, zarówno papierowych, jak i polimerowych [120,122,123].
- Poprawa właściwości bariery: NCC ma zdolność do tworzenia gęstych, krystalicznych struktur, które mogą działać jako efektywne bariery dla tlenu i wilgoci. To jest szczególnie ważne w opakowaniach na żywność, gdzie kontrola tlenowa i wilgotnościowa jest kluczowa dla utrzymania świeżości produktu [116,117,120].
- Zrównoważony rozwój: NCC jest materiałem odnawialnym i biodegradowalnym, co czyni go atrakcyjnym z punktu widzenia zrównoważonego rozwoju. Używanie NCC w produkcji opakowań może przyczynić się do zmniejszenia zależności od materiałów opakowaniowych bazujących na paliwach kopalnych, takich jak wiele tradycyjnych plastików [124].
- Lżejsze opakowania: kompozyty z NCC mogą być lżejsze od tradycyjnych materiałów opakowaniowych, co może przyczynić się do zmniejszenia kosztów transportu i emisji związanych z transportem [72,119].
- Innowacje w opakowaniach: NCC jest materiałem wszechstronnym, który może być używany do tworzenia nowych typów opakowań, takich jak inteligentne opakowania, które zmieniają kolor w odpowiedzi na zmiany warunków przechowywania produktu [123,125].

Potencjalne zastosowania; Celuloza nanofibrylowana (NFC):

- Kompozyty NFC: podobnie jak NCC celuloza w formie nano– i mikrofibrylowanej jest zdolna do tworzenia mocnych struktur kompozytowych [126]. Nanowłókna celulozowe mogą być używane do tworzenia kompozytów o wysokiej wytrzymałości, które są jednocześnie lekkie i biodegradowalne. Te materiały mogą być stosowane w szerokim zakresie zastosowań, od opakowań po konstrukcje samochodowe (74,105).
- Nanocelulozowe aerożele charakteryzują się imponującą porowatością na poziomie 98% oraz niską gęstością, wynoszącą zaledwie 0,02 g/cm³. W odróżnieniu od wielu innych aerożeli, które są z natury kruche, wykazują one znaczną elastyczność, z deformacją pod obciążeniem kompresyjnym osiągającą około 70%. Taka kombinacja cech otwiera nowe możliwości zastosowań tych giętkich materiałów jako izolacji termicznej w różnorodnych urządzeniach wojskowych i kosmicznych. Użycie takich aerożeli może zminimalizować ryzyko pęknięcia powłok okrywających statki kosmiczne w sytuacji gwałtownych zmian temperatur. Nanocelulozowe aerożele wydają się być doskonałym materiałem do produkcji obuwia turystycznego, zapewniając wysoką elastyczność oraz efektywną izolację termiczną przy minimalnej masie i grubości [127].
- Medycyna i farmaceutyki: NFC, ze względu na swoją zdolność do tworzenia hydrożeli, może być używana w medycynie i farmaceutyce, na przykład jako nośnik leków, w opatrunkach i innych zastosowaniach medycznych (84,107,142).
- Kompozyty do zastosowań biomedycznych: w niedawnym artykule opublikowanym na łamach czasopisma „Polymers” [128] Huo i współnicy podkreślili potencjał zastosowania kompozytów na bazie nanocelulozy w zastosowaniach biomedycznych, takich jak inżynieria tkankowa i precyzyjny system dostarczania leków. Autorzy przytoczyli kilka aktualnych badań, na których podstawie wykazano biokompatybilność i wszechstronność nanocelulozy w różnych zastosowaniach, w tym wykorzystanie jej jako rusztowania do regeneracji tkanek oraz jako nośnik do dostarczania leków [78,128–130].
- Elektronika: nanoceluloza może być również używana w elektronice do tworzenia cienkowarstwowych superkondensatorów, które mogą przechowywać dużą ilość energii [106,131,132].

- Opakowania: nanowłókna celulozowe mogą być używane jako bariera w opakowaniach, chroniąc produkty przed wilgocią, tlenem i olejami.
- Filtracja wody: NFC jest skuteczna w oczyszczaniu wody z metali ciężkich i innych zanieczyszczeń dzięki swoim właściwościom absorpcyjnym [133–135].
- Filtracja gazów: materiał ten ma zdolność do tworzenia gęstych sieci nanowłókien, które mogą służyć jako efektywne bariery lub filtry, bakterii, wirusów i cząstek [76,136].
- Tekstylia: nanowłókna celulozowe mogą być używane do produkcji tkanin o wysokiej wytrzymałości, które są zarazem lekkie i biodegradowalne. Może również przyczynić się do zwiększenia odporności tkanin na promienie UV, plamy i bakterie [137–139].
- Energia: nanoceluloza ma potencjał użycia w technologii wytwarzania baterii, poprawiając ich zdolność do przechowywania energii, co jest kluczowe dla rozwoju technologii energii odnawialnej [106,131].
- Produkty spożywcze: NFC, ze względu na swoje właściwości emulgujące i wiążące, może być dodawana do żywności, aby poprawić jej teksturę i stabilność [116,118,119].

Arkusze z mikrofibrylowanej celulozy (NFC) potencjalnie znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach, dzięki swoim unikalnym właściwościom, takim jak wysoka wytrzymałość, lekkość, zdolność do tworzenia barier i biodegradowalność. Oto kilka przykładów:

- Medycyna: w medycynie, arkusze z NFC mogą być stosowane jako opatrunki, które pomagają w gojeniu się ran, tworząc wilgotne środowisko i dostarczając substancji przeciwbakteryjnych [101,140,141].
- Archiwizacja: zabezpieczenie i wzmocnienie zbiorów spisanych na tradycyjnym papierze. W badaniach wykazano, że naniesienie na papier powłoki z NFC lub MFC wzmacnia papier, zapobiega dalszej degradacji, a przez przezroczystość nie utrudnia korzystania ze zbioru [98,142,143].
- Opakowania: arkusze z NFC mogą być wykorzystywane do produkcji opakowań żywności, które są zarówno silne, jak i biodegradowalne. Mogą one tworzyć bariery dla tlenu, tłuszczu i wody, co pomaga zachować świeżość produktów [118,123].

- Elektronika: arkusze z NFC mogą być wykorzystywane w produkcji ekranów dotykowych, dzięki swoim właściwościom przewodzącym. Są one również przydatne w produkcji cienkowarstwowych superkondensatorów i akumulatorów [105,106,144].
- Chemia: ze względu na odporność chemiczną na wiele substancji, NFC może być stosowana jako nośnik znaczników [145].
- Filtracja: arkusze z NFC mogą być używane w systemach filtracji, zwłaszcza w tych przeznaczonych do usuwania zanieczyszczeń z wody [133–135].
- Budownictwo i izolacja: w budownictwie, arkusze z NFC mogą być stosowane jako materiały budowlane lub izolacyjne, wpływając na lekkość i wytrzymałość, jeśli tylko ekonomia produkcji na to pozwala [23,98,100,146].

Warto zauważyć, że wszystkie te zastosowania są wciąż badane i rozwijane, a celuloza NFC ma potencjał do zrewolucjonizowania wielu sektorów przemysłu. Należy jednak podkreślić, że wymienione właściwości nanocelulozy są tylko przykładami. Te właściwości mogą być dalej dostosowywane i optymalizowane poprzez odpowiednie modyfikacje chemiczne, kontrolowanie rozmiaru i kształtu nanocząstek. Ta forma materiału może zachowywać się podobnie do masy papierniczej w większej skali, dając możliwość przeniesienia części wiedzy i doświadczenia z przemysłu papierniczego w aspekcie wytwarzania nowej gamy produktów z NFC metodami podobnymi do znanych i stosowanych w papiernictwie.

Nanoceluloza, jest to materiał odnawialny i biodegradowalny, co czyni go atrakcyjnym wyborem dla zrównoważonych technologii. Komercyjnych zastosowań w świetle potencjału tego materiału jest na dziś stosunkowo niewiele. Stanowi ona jednak bardzo chętnie eksplorowany obszar badawczy, z którego wyniki w niedalekiej przyszłości mają szansę być wdrożone do przemysłu.

2.2.4 Podstawowe źródła surowca do pozyskiwania nanofibrylowanej celulozy (NFC)

Wybór źródła materiału celulozowego do produkcji nanofibrylowanej celulozy (NFC) jest kluczowy nie tylko ze względu na aspekty ekonomiczne i środowiskowe, ale również na wymagania związane z konkretnym zastosowaniem NFC [147]. Oto kilka kwestii, które należy wziąć pod uwagę.

Czystość celulozy jest bardzo istotna dla wielu zastosowań, szczególnie w medycynie i farmacji, gdzie potencjalne zanieczyszczenia mogą wpływać na biokompatybilność i bezpieczeństwo. Nanowłókna celulozowe produkowane przez bakterie są zwykle bardzo czyste, co czyni je idealnym wyborem dla zastosowań biomedycznych. Z drugiej strony, NFC z odpadów rolniczych mogą wymagać dodatkowych kroków oczyszczania, aby usunąć potencjalne zanieczyszczenia. Kolejnym istotnym kryterium wyboru źródła surowca jest jego dostępność. Dla zastosowań na dużą skalę, takich jak kompozyty budowlane, czy materiały opakowaniowe, możliwość pozyskania dużych ilości NFC jest kluczowa. Drzewa i rośliny jednoroczne, a także odpady rolnicze, są w stanie dostarczyć surowiec na dużą skalę [97,147].

W zależności od pochodzenia surowiec ma też wpływ na właściwości. Na przykład, włókna z drzew iglastych zazwyczaj mają większą długość i inną budowę morfologiczną, niż te z drzew liściastych, co może wpływać na ich właściwości mechaniczne i barierowe [140,148–150]. W przypadku zastosowań, które wymagają specyficznych właściwości, takich jak wysoka wytrzymałość na rozciąganie lub odporność na wodę, wybór surowca do otrzymywania NFC może być kluczowy. Dobór pochodzenia surowca musi również uwzględniać koszty wytwarzania NFC, które mogą znacznie różnić się w zależności od wybranego źródła. Na przykład, produkcja NFC z użyciem bakterii bywa droższa niż z materiału drzewnego czy materiałów odpadowych, co może ograniczyć jej zastosowanie we wrażliwych kosztowo obszarach [151,152].

Główne źródła surowca do wytwarzania celulozy nanofibrylowanej (NFC) to różne typy biomasy roślinnej:

- **Drewno:** większość wytwarzanych komercyjnie mas celulozowych jest produkowana z drewna, z gatunków drzew iglastych i liściastych. Drewno jest poddawane procesowi roztwarzania w celu usunięcia ligniny i hemiceluloz, pozostawiając masę celulozową, która może być następnie przekształcona w NFC [97,153].
- **Rośliny włókniste:** inne źródło mas celulozowych to rośliny włókniste, takie jak bawełna, len, konopie i bambus. Bawełna jest szczególnie bogata w celulozę o wysokiej czystości, dlatego jest często stosowana w produkcji NFC, gdzie wymagana jest wysoka czystość chemiczna [97].
 - **Zalety:** dostępność, możliwość uzyskania wysokiej jakości NFC o dobrze zdefiniowanych właściwościach.

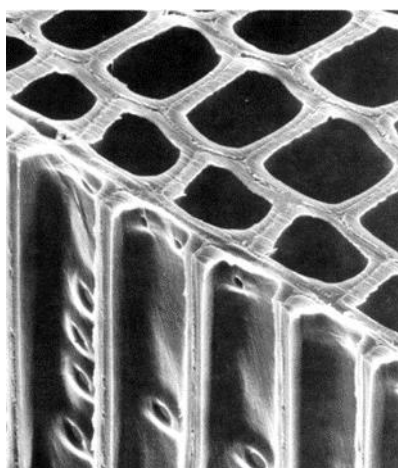
- Wady: proces produkcji może być energetycznie kosztowny i wymagać użycia chemikaliów; co może mieć potencjalny wpływ na zmiany w użytkowaniu gruntów i bioróżnorodność.

W Tabeli (Tabela 2-1) zamieszczono przykładowy skład chemiczny podstawowych surowców włóknistych. Na rysunku (Rys. 2-5) zamieszczono mikroskopowe zdjęcie drewna sosnowego.

Tabela 2-1 Skład chemiczny podstawowych surowców włóknistych [154]

Rodzaj drewna	Celuloza	Hemi-celulozy	Lignina	Substancje ekstrakcyjne	Substancje mineralne
	%				
Drewno iglaste	42	27	28	1-5	0,5-1
Drewno liściaste	44	33	20-22	2-4	0,5-1
Słoma zbożowa	38	36	17	3	6
Bawełna lintersy	90-95	5-10	<1	<0,5	<0,5
Len	75	19	2,5	2,5	1
Konopie	73	15	5	6	1

Roztworzenie drewna w celu uzyskania włókien celulozowych to kluczowy proces w produkcji ewentualnego surowca do wytwarzania nanocelulozy. Wybór drzew iglastych jako głównego źródła masy celulozowej nie jest przypadkowy. Długa i jednorodna struktura włókien w drzewach iglastych sprawia, że są one idealnym surowcem do produkcji nanocelulozy.



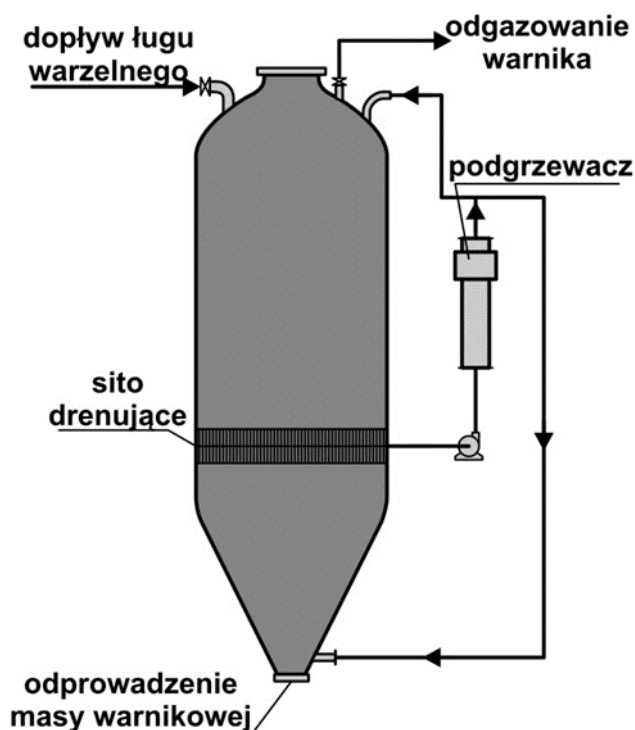
Rys. 2-5 Zdjęcie mikroskopowe drewna sosnowego [154]

W drzewach iglastych włókna celulozowe tworzą struktury w kształcie mikrorurek, które pełnią funkcję przewodzącą, transportując substancje od korzeni do innych części drzewa. Włókna, w naturalnym stanie połączone z ligniną, tworzą spójne tkanki drewna, które muszą zostać rozdzielone w celu izolacji czystych włókien celulozowych.

Lignina pełni w drewnie rolę spoiwa, łącząc włókna celulozowe i nadając drewnu jego wytrzymałość. W celu wyizolowania czystej celulozy, konieczne jest usunięcie ligniny, co osiąga się za pomocą procesu roztwarzania.

Najpowszechniej stosowana metoda roztwarzania, znana jako metoda siarczanowa, polega na traktowaniu rozdrobnionego drewna ługiem warzelnym, który jest mieszaniną ługu sodowego (NaOH) i siarczku sodowego (Na₂S). Proces ten odbywa się w specjalnych autoklawach ciśnieniowych – warnikach (Rys. 2-6). Te urządzenia mają za zadanie prowadzić proces w kontrolowanych parametrach temperatury i ciśnienia, zapewniając optymalne warunki do rozdzielania ligniny od celulozy.

Podczas procesu roztwarzania, temperatura w warniku jest ściśle kontrolowana, zgodnie z zaprojektowanym reżimem temperaturowym, co jest kluczowe do skutecznego rozdzielania ligniny od celulozy i uzyskania roztworzonej masy celulozowej.



Rys. 2-6 Główne cechy warnika [154]

Współczesna metoda roztwarzania jest uważana za proces w pełni ekologiczny. Metoda siarczanowa wpisuje się w założenia „zielonej chemii”. Dzięki zagęszczaniu ługu powarzelnego odzyskuje się substancje ekstrakcyjne w postaci oleju talowego, cennego surowca dla przemysłu chemicznego. Dodatkowo, spalanie ligniny umożliwia odzyskanie energii, która zaspokaja zapotrzebowanie energetyczne całej celulozowni. Dzięki temu cały proces jest zrównoważony i przyjazny dla środowiska.

Innymi źródłami włókien celulozowych mogą być również:

- Odpady rolnicze: odpady rolnicze, takie jak słoma, łuski ryżowe i łuski kukurydzy, są bogate w celulozę i mogą być używane do produkcji NFC. Wykorzystanie tych odpadów może być bardziej zrównoważone i kosztowo efektywne niż użycie drewna [142,155].
 - Zalety: wykorzystanie odpadów, które inaczej mogłyby stanowić problem środowiskowy; potencjalnie niższe koszty w porównaniu z drzewami i roślinami.
 - Wady: duża ilość zanieczyszczeń oraz zmienność jakości i właściwości w zależności od rodzaju odpadów; może wymagać dodatkowych etapów przetwarzania.
- Mikroorganizmy: niektóre typy bakterii, mogą produkować włókna celulozowe o wysokiej czystości, które mogą być używane do produkcji NFC. Chociaż proces ten jest wolniejszy i bardziej kosztowny niż produkcja z roślin, bakteryjna celuloza ma unikalne właściwości, takie jak wysoka czystość, krystaliczność i wytrzymałość [76,88,151,152].
 - Zalety: możliwość produkcji wysoko czystej celulozy; kontrola nad strukturą i właściwościami na poziomie molekularnym.
 - Wady: wyższe koszty produkcji w porównaniu z innymi źródłami; wyzwania związane z utrzymaniem czystości kultur i skalowaniem procesu.
- Algi: Niektóre gatunki alg, zwłaszcza alg morskich, są również dobrym źródłem celulozy [156].
 - Zalety: wysoka produktywność i potencjalna możliwość zintegrowanej produkcji z bioenergią lub oczyszczaniem ścieków.
 - Wady: potrzeba optymalizacji technik ekstrakcji; potencjalne wyzwania w skali przemysłowej.

Istnieje bardzo szeroka gama możliwych źródeł surowca do ewentualnego wytwarzania NFC. Do prowadzonych w zakresie tego opracowania badań głównym czynnikiem wyboru surowca spośród wcześniej przedstawionych możliwości jest jakość i powtarzalność otrzymywanej z niego nanocelulozy, a także jej czystość chemiczna, wysoki stopień spęczenia (WRV, z ang. Water Retention Value) oraz praktycznie całkowite usunięcie hemiceluloz [7].

Clauser, Felissia, Area i Vallejos słusznie zauważają w aktualnym opracowaniu „Green Nanomaterials for Industrial Applications” [100], że celuloza jest ogólnodostępnym surowcem w postaci relatywnie tanich papierniczych mas celulozowych, natomiast brak jest efektywnych urządzeń i metod przetwarzania tych mas na cenne materiały mikro- i nanocelulozowe.

Ogólna charakterystyka surowców celulozowych, które są podstawowym materiałem wyjściowym do wytwarzania mikro- i nanocelulozy, bazuje na parametrach masy wytworzonej i odpowiednio przygotowanej dla papierniczych mas włóknistych [157].

Niniejsza praca doktorska powstała w ramach projektu POIR, którego celem jest uzyskanie nanocelulozy oraz bibulek z niej wytworzonych do zastosowań specjalistycznych w szczególności do zastosowań w medycynie (opatrunkach) oraz w znacznikach chemicznych. W tych zastosowaniach wymagana jest ultraczysta nanofibrylowana celuloza (NFC). Z tego też powodu w niniejszej pracy główny nacisk został położony na uzyskanie wysokiej jakości produktu, który spełniać będzie założone w celach projektu wymagania pod względem czystości i powtarzalności.

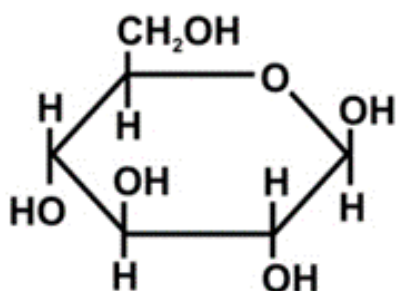
2.2.5 Celuloza i jej zastosowania

Celuloza to organiczny związek chemiczny, polisacharyd składający się z długiego, nierozgałęzionego łańcucha reszt glikozydowych połączonych wiązaniem 1-4- β -glikozydowym, które w dużym stopniu determinuje jej właściwości. Celuloza jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych organicznych związków na Ziemi [6] i stanowi główny składnik ścian komórkowych roślin i jest kluczowym elementem w strukturze flory [158].

Celuloza jest naturalnym polisacharydem, który jest produkowany przez wiele roślin jako część ich struktury komórkowej. Chociaż istnieją procesy przemysłowe do modyfikacji celulozy i tworzenia z niej różnych produktów, nie ma znanego procesu, który w pełni syntezuje celulozę od podstaw, bez korzystania z jej naturalnych źródeł [159].

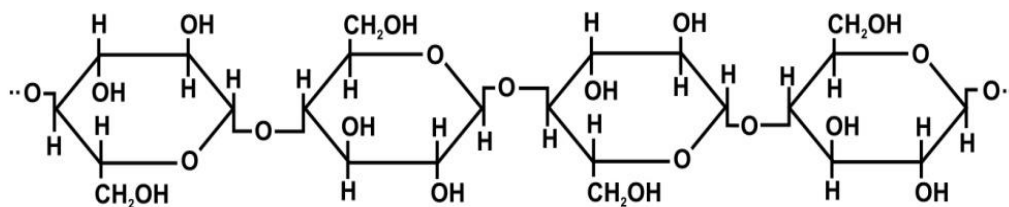
Celuloza jest zwykle w formie bezbarwnej masy włóknistej o gęstości 1,53 g/cm³, nierozpuszczalna w wodzie i klasycznych rozpuszczalnikach organicznych. Wykazuje wysoką wytrzymałość mechaniczną do 100 MPa (100 kG/mm²).

Podstawowym elementem chemicznym celulozy jest glukoza (Rys. 2-7), która tworzy się w roślinach w wyniku fotosyntezy.



Rys. 2-7 Częsteczka glukozy [154]

Celuloza z kolei powstaje w wyniku łączenia się cząsteczek glukozy za pomocą wiązań β -glikozydowych 1-4 w długie łańcuchy (Rys. 2-8).

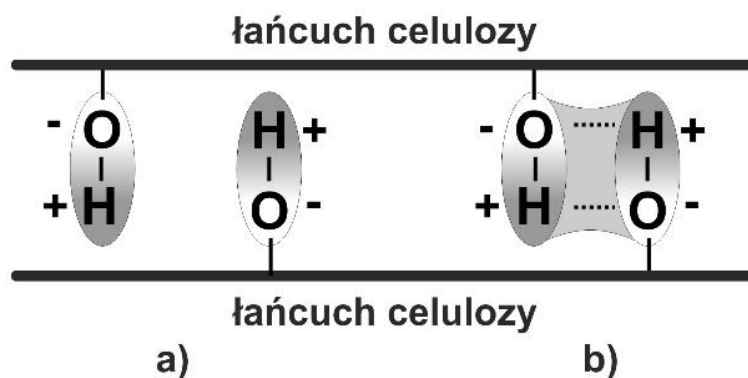


Rys. 2-8 Łańcuch celulozy [154]

Istotną cechą celulozy, obfitującej w grupy hydroksylowe (-OH), jest zdolność do formowania wiązań wodorowych pomiędzy sąsiednimi łańcuchami tej makromolekuły.

Wiązania te formują się między cząsteczkami lub grupami funkcyjnymi zawierającymi elektro–negatywne atomy, takie jak tlen, a atomami wodoru.

W tych grupach, ze względu na wysokie powinowactwo tlenu do elektronów, obserwuje się przesunięcie ładunku elektronowego od atomu wodoru w kierunku atomu tlenu. W rezultacie grupy hydroksylowe -OH funkcjonują jako dipole z ładunkiem ujemnym w pobliżu atomu tlenu i pozytywnym przy atomie wodoru (Rys. 2-9).



Rys. 2-9 Spolaryzowana grupa hydroksylowa (a) oraz reprezentacja wiązania wodorowego (b).

Kiedy dwie grupy hydroksylowe zbliżają się do siebie na odległość mniejszą niż 0,26 nm, między nimi tworzą się relatywnie silne oddziaływania znane jako wiązania wodorowe (Rys. 2-9). Energia tych wiązań osiąga wartość 62,8 kJ/mol. Wiązania te nadają strukturze włókien znaczącą kohezję, co komplikuje proces ich rozdzielania na indywidualne fibryle podczas produkcji nanocelulozy.

2.2.6 Struktura i budowa morfologiczna włókien celulozowych

Materiał celulozowy pochodzenia roślinnego występuje w postaci włókien. Włókna te mają przeważnie kształt rurkowaty lub cewkowaty i charakteryzują się odpowiednimi rozmiarami, z minimalnym wymaganym rozmiarem wynoszącym 0,2 mm² [154]. Włókna używane do produkcji papieru mają zazwyczaj długość do 3 mm. Częstki o rozmiarach mniejszych niż 0,2 mm są określane jako frakcja drobna [160,161].

W kontekście mas włóknistych, głównymi składnikami chemicznymi są: celuloza, hemicelulozy i lignina, jednak to celuloza odgrywa kluczową rolę w determinowaniu struktury tych włókien, ponieważ stanowi podstawowy ich składnik [162]. Makrocząsteczki celulozy wykazują liniową strukturę i zróżnicowaną długość łańcucha. Częsteczki tego polisacharydu są głównie połączone wiązaniami wodorowymi oraz wiązaniami van der Waalsa, tworząc obszary o różnym stopniu uporządkowania krystalicznego [154].

Wiązania wodorowe, występujące pomiędzy cząsteczkami celulozy, odgrywają kluczową rolę w stabilizacji struktury włókna celulozowego. Te wiązania wynikają z obecności grup hydroksylowych w cząsteczkach celulozy, które mogą tworzyć wiązania wodorowe z innymi grupami hydroksylowymi. Tworzenie takich wiązań umożliwia celulozie utrzymanie swojej liniowej struktury i wytrzymałości [158].

Struktura krystaliczna celulozy, wynikająca z regularnego uporządkowania cząsteczek w sieci, wpływa na jej właściwości fizyczne, takie jak wytrzymałość i sztywność. Obszary o większym stopniu uporządkowania krystalicznego są bardziej sztywne, podczas gdy obszary bardziej amorficzne są elastyczniejsze [83,158].

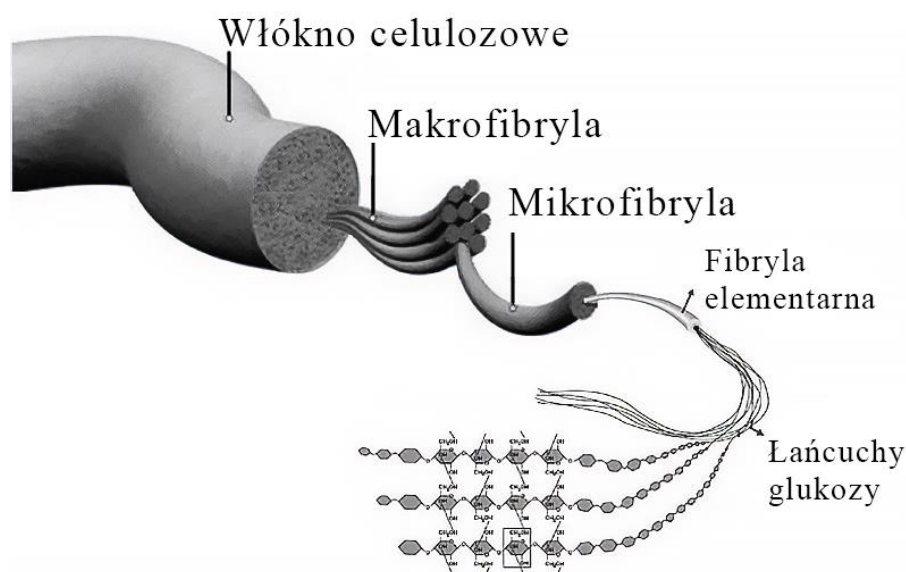
Przejście między obszarami o wysokim stopniu organizacji (krystalicznymi) a obszarami o niskim stopniu uporządkowania (amorficznymi) w strukturze celulozy jest płynne, nie skokowe. Włókna bawełniane wykazują najwyższy stopień krystaliczności, na poziomie około 90%. Stopień krystaliczności włókien drzewnych w masach celulozowych wynosi zazwyczaj około 45–65%, podczas gdy dla celulozy zmielonej na sucho w młynie kulowym spada do wartości około 5% [154]. Raport z projektu – POIR.01.02.00-00-0104/17.

Przeanalizowawszy złożoną mikrostrukturę włókna celulozowego, można wyróżnić jego podstawowe elementy strukturalne (Tabela 2-2).

Tabela 2-2 Wymiary strukturalnych elementów celulozy we włóknach

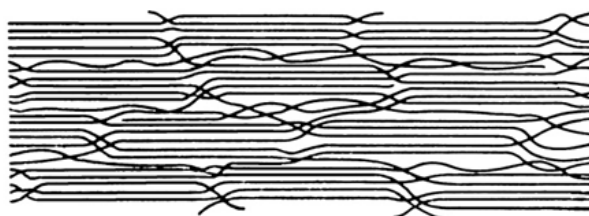
Element strukturalny	Powierzchnia przekroju	Liczba łańcuchów celulozowych w przekroju poprzecznym	Metoda obserwacji
Makrocząsteczka celulozy (SP – 4000)	0,328 nm ²	1	Mikroskop sił atomowych
Krystalit	15 nm ²	50	Mikroskop elektronowy
Fibryla elementarna	30 nm ²	100	Mikroskop elektronowy
Mikrofibryla	625 nm ²	2 000	Mikroskop optyczny
Makrofibryla	0,16 μm ²	500 000	Mikroskop optyczny
Włókno celulozowe	750 μm ²	2 · 10 ⁹	Obserwacja wzrokowa

Podstawowymi elementami mikrostruktury włókien celulozowych są elementarne fibryle zwane mikrofibrilami (Rys. 2-10) o wymiarach poprzecznych nieprzekraczających dziesięciu nanometrów. Wspomniane elementy są złożone z krystalitów otoczonych amorficzną celulozą oraz hemicelulozami [162].



Rys. 2-10 Struktura hierarchiczna włókna celulozowego [163]

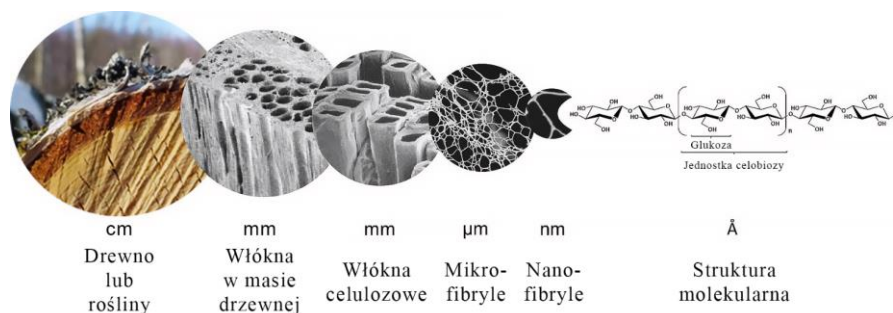
Elementarne fibryle łączą się w kompleksy, tworząc mikrofibryle (Rys. 2-10). Te podłużne, pasmowe elementy strukturalne włókien są charakterystyczne dla swoich poprzecznych wymiarów, które nie przekraczają kilkunastu nanometrów. Przestrzenie między fibrylami elementarnymi w makrofibrylach są w literaturze naukowej określane jako obszary międzykrystaliczne (Rys. 2-11) [154,162,164].



Rys. 2-11 Schemat nadcząsteczkowej struktury celulozy (157)

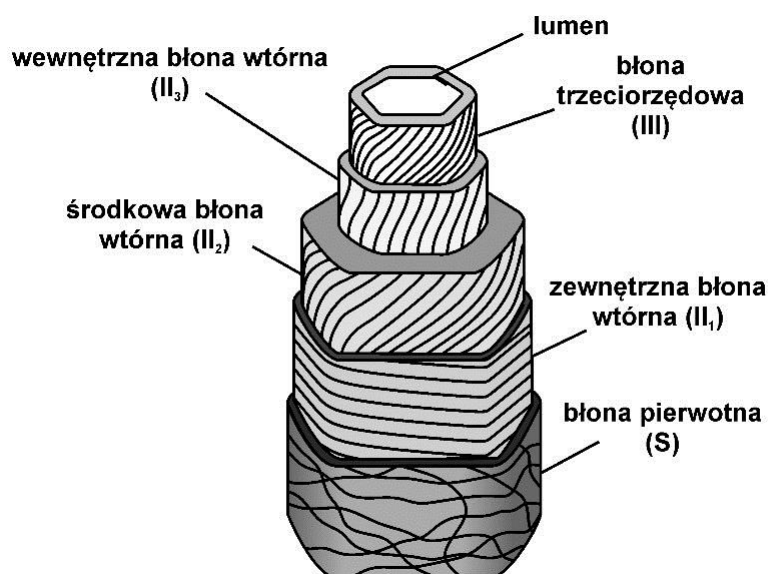
Zbiorcze pasma mikrofibryli łączą się, formując makrofibryle. Ich wymiary dochodzą do wielkości kilkuset nanometrów. Pomędzy poszczególnymi elementami strukturalnymi włókien znajduje się system kapilar i porów o zróżnicowanych wymiarach, częściowo wypełniony substancjami niecelulozowymi [154].

Opisane elementy strukturalne włókna tworzą jego budowę morfologiczną, która jest determinowana przez rodzaj rośliny i warunki jej wzrostu.



Rys. 2-12 Rozkład fibryli we włóknie drzewnym [165]

Na rysunku (Rys. 2-12) pokazano rozkład fibryli w drewnie. Model włókna celulozowego w literaturze jest często przedstawiany jako wydłużona komórka roślinna, składająca się z błony komórkowej i lumenu. Błona komórkowa charakteryzuje się subtelną strukturą, z zaznaczonymi warstwami i pasmami [154]. Błona włókien celulozowych składa się z trzech głównych warstw: pierwotnej, wtórnej i trzeciorzędowej [162]. Konstrukcja błony komórkowej włókna celulozowego została przedstawiona na rysunku (Rys. 2-13).



Rys. 2-13 Struktura błony komórkowej włókna celulozowego: S – błona pierwotna, II₁ – zewnętrzna warstwa błony wtórnej, II₂ – środkowa warstwa błony wtórnej, II₃ – wewnętrzna warstwa błony wtórnej, lumen. [166]

Zewnętrzna warstwa włókien celulozowych to błona pierwotna (S) (Rys. 2-13). Charakteryzuje się ona niewielką elastycznością i składa się z poprzecznie ułożonych fibryli. Błona pierwotna ogranicza pęcznienie włókien, dlatego podczas procesu mielenia dąży się do jej usunięcia, aby ułatwić rozdzielenie na mikrofibryle [162].

Bezpośrednio za błoną pierwotną znajduje się błona wtórna (II), która jest najgrubszą warstwą ścianki włókna. Według literatury naukowej, warstwa ta dzieli się na trzy podwarstwy: zewnętrzną, środkową i wewnętrzną [161].

Zewnętrzna warstwa błony wtórnej (II₁) (Rys. 2-13), podobnie jak błona pierwotna, znacząco utrudnia pęcznienie włókien. Przyczyną tego jest jej zwarta struktura, składająca się z dwóch pasm mikrofibrili, które są ułożone spiralnie w przeciwnych kierunkach pod kątem około 60° do osi włókna [162]. Ta struktura stanowi dodatkowe wyzwanie w procesie mielenia, ponieważ wzmacnia włókno przeciwko mechanicznemu rozdrobnieniu na mikrofibryle.

Środkowa warstwa błony wtórnej (II₂) składa się z wielu współosiowych lameli. Liczba tych lameli zwykle nie przekracza dwustu. Warstwa ta zawiera najwięcej celulozy i składa się z zespołu równoległych, silnie skupionych fibril zorientowanych w kierunku zbliżonym do osi włókna (odchylenie od 0 do 35°) [161,162].

Wewnętrzna warstwa błony wtórnej (II₃), która nie jest obecna we wszystkich włóknach celulozowych, ma stosunkowo małą szerokość, podobną do warstwy zewnętrznej. Składa się z fibrili położonych pod dużym kątem do osi włókna [161].

Kończową warstwą ścianki komórkowej jest błona trzeciorzędowa (III), która składa się z fibrili niemal równoległe zorientowanych do osi włókna [161]. Zwarta, warstwowa paskowa struktura włókien celulozowych wynika z silnego związania poszczególnych elementów składowych, głównie przez wiązania wodorowe. Ta zwarta struktura materiału włóknistego ma pozytywny wpływ na jego wytrzymałość, ale również ogranicza dostęp wody do jego wnętrza [162].

Budowa włókna celulozowego w kontekście mielenia

W trakcie mielenia, struktura celulozy ulega znaczącym zmianom. Zniszczeniu ulegają zarówno obszary amorficzne, jak i krystaliczne. Mielenie jest jednak bardziej skuteczne w rozbijaniu obszarów amorficznych, które są mniej uporządkowane i bardziej podatne na uszkodzenia mechaniczne [157].

Ponadto, mielenie prowadzi do powstania mikropęknięć i uszkodzeń na powierzchni włókien celulozowych, co sprzyja tworzeniu wiązań wodorowych. Proces ten zwiększa dostępność grup hydroksylowych, co ułatwia ich interakcje z czynnikami zewnętrznymi, takimi jak woda, enzymy lub czynniki chemiczne [154].

Mielenie celulozy do mikro– i nano– skali to proces, który ma na celu wyodrębnienie mikrofibryli z macierzystego materiału celulozowego. Ten proces nazywany jest również fibrylacją i obejmuje rozłożenie większych struktur celulozy do pojedynczych mikro– i nanofibryli [67,167].

W celu usprawnienia procesu, fibrylacja celulozy odbywa się przy użyciu kombinacji różnych metod, takich jak mielenie, rozcieranie, czy ultradźwiękowe rozdrabnianie, które wykorzystuje fale dźwiękowe o wysokiej częstotliwości do generowania lokalnych zmian ciśnienia, prowadzących do oddzielenia mikrofibryli [154,161]. Często proces ten jest wspomagany przez działanie enzymów (np. celulaz) lub czynników chemicznych, które pomagają w oddzieleniu mikrofibryli.

Mając na uwadze wytwarzanie NFC mielenie może być pierwszym etapem tego procesu i służy do zredukowania wielkości cząstek celulozy do mikroskali. W tym procesie, obszary amorficzne ulegają rozbiciu, ułatwiając dostęp do obszarów krystalicznych. Te krystaliczne obszary to właśnie mikrofibryle, które należy izolować. Po etapie mielenia, włókna celulozowe poddawane są dalszym etapom intensywniejszej fibrylacji, które pomagają w odseparowaniu pojedynczych mikrofibryli.

W zależności od wymaganego stopnia rozdrobnienia celulozy, może być potrzebne zastosowanie dodatkowych procesów przetwarzania, takich jak obróbka chemiczna lub enzymatyczna, w celu dalszego rozłożenia materiału i uzyskania nanofibryli celulozowych.

W kontekście procesu rozdrobnienia na mikrofibryle, skomplikowana struktura włókna celulozowego stawia dodatkowe wyzwania. Muszą być zastosowane metody, które efektywnie niszczą wiązania wodorowe i rozbijają strukturę włókna, umożliwiając wyizolowanie pojedynczych mikrofibryli [168,169]. Skład chemiczny, struktura i budowa morfologiczna włókien celulozowych są podstawowymi czynnikami warunkującymi podejście do projektowania urządzeń do wytwarzania nanocelulozy [157,162].

2.3 Przegląd obecnych metod produkcji nanocelulozy i ich ograniczeń

W kręgu zainteresowań nauki i przemysłu, nanoceluloza zyskuje na znaczeniu jako ekologicznie zrównoważony i wysoce funkcjonalny materiał z potencjałem do zastosowania w wielu dziedzinach [71,79]. W celu pełnego zrozumienia potencjału nanocelulozy i zrealizowania jej możliwości, niezbędne jest głębokie zrozumienie procesów, które pozwalają na jej produkcję. Ten rozdział koncentruje się na omówieniu różnych metod otrzymywania nanocelulozy.

Procesy produkcji nanocelulozy są tak zróżnicowane, jak zastosowania, do których nanoceluloza może być przeznaczona. Każda metoda produkcji ma swoje unikalne zalety i wady, a wybór odpowiedniej metody jest kluczowy dla optymalizacji właściwości nanocelulozy i jej efektywności dla konkretnego zastosowania.

Niniejszy rozdział stanowi przegląd najważniejszych metod produkcji nanocelulozy, podkreślając ich unikalne cechy i wynikające z nich konsekwencje dla właściwości końcowego produktu. Dążenie do stworzenia dogłębnego i wszechstronnego zrozumienia tych procesów umożliwi naukowcom i inżynierom lepsze wykorzystanie unikalnych właściwości nanocelulozy w przyszłych zastosowaniach.

Istnieje kilka metod otrzymywania nanocelulozy, które ogólnie dzielą się na dwie kategorie: podejście odgórne i oddolne [100].

Podejście odgórne. W podejściu odgórnym stosuje się włókna celulozowe rozbijane na mniejsze fragmenty mechanicznie, chemicznie lub z zastosowaniem środków enzymatycznych, aż ich wielkość osiągnie skalę nano [170,171].

Niektóre przykłady obejmują metody obróbki takie jak:

- **Obróbka mechaniczna:** ta metoda polega na zastosowaniu energii mechanicznej, aby rozbić włókna celulozy na mniejsze fragmenty. Metoda ta stanowi obszar niniejszego opracowania i zostanie szczegółowo opisana w kolejnym punkcie rozdziału [71,100].
- **Obróbka chemiczna:** metoda ta polega na zastosowaniu środków chemicznych, takich jak kwasy lub utleniacze. Najbardziej powszechną metodą chemiczną jest hydroliza kwasowa, co wiąże się z użyciem kwasu siarkowego do rozbicia włókien

celulozy na nanokryształy lub nanofibryle [172,173]. Stosunkowo powszechną metodą produkcji jest oksydacja celulozy, z wykorzystaniem katalizatora 2,2,6,6-tetrametylopiperydino-1-oksylu (TEMPO)[7], umożliwia konwersję grup hydroksylowych merów na powierzchni włókien do grup karboksylowych w pozycji C6 [174,175]. Ze względu na negatywny ładunek zdysocjowanych grup karboksylowych, występują siły odpychające między mikrofibrilami. To prowadzi do formowania nanowłókien celulozy o średnicy 3–4 nm, wyodrębnia się je poprzez prostą obróbkę mechaniczną utlenionego materiału. Reakcja może być przeprowadzana w środowisku kwaśnym lub zasadowym, z dodatkiem różnorodnych utleniaczy. Folie z oksydowanej celulozy, wytwarzane w procesie katalizowanym przez TEMPO, charakteryzują się wysoką przejrzystością, stabilnością termiczną i niską przepuszczalnością dla tlenu. TEMPO i jego analogi są rozpuszczalne w wodzie [174].

- Obróbka enzymatyczna: metoda ta polega na wykorzystaniu enzymów, takich jak np. celulazy czy ksylanazy, aby rozbić włókna celulozy na mniejsze frakcje [85,176]. Produkcja nanocelulozy może korzystać z enzymatycznej degradacji materiału organicznego, zwłaszcza w fazie początkowej. Wykorzystanie enzymów pozwala na eliminację składników niecelulozowych, takich jak pektyny, hemicelulozy czy lignina [177,178]. Dalsze zastosowanie enzymów, w tym celulaz, które preferencyjnie degradują amorficzne, a nie krystaliczne regiony celulozy, ułatwia proces wyodrębnienia nanowłókien.
- Integracja metody enzymatycznej hydrolizy z procesami mechanicznymi w produkcji nanowłókien umożliwia otrzymywanie nanofibryli o średnicach znacznie mniejszych niż przy wykorzystaniu jedynie metod mechanicznych. W porównaniu do hydrolizy kwasowej, enzymatyczna hydroliza pozwala na generowanie nanowłókien o długości przekraczającej 200 nm, charakteryzujących się większą liczbą interakcji między poszczególnymi nanofibrilami [143,178]. Cechy te są pożądane, szczególnie gdy nanoceluloza ma służyć jako wzmocnienie kompozytów. Ponadto, wprowadzenie etapu enzymatycznej hydrolizy przed procesem mielenia lub homogenizacji umożliwia obniżenie zużycia energii podczas produkcji, co przekłada się na zwiększenie efektywności procesu [179].

Podejście oddolne: W podejściu oddolnym nanoceluloza jest syntetyzowana z mniejszych cząsteczek, budując z nich strukturę na poziomie molekularnym.

Przykłady metod oddolnych:

- Synteza bakteryjna: ta metoda polega na wykorzystaniu bakterii, takich jak np. *Acetobacter xylinum*, do produkcji form nanocelulozowych; fermentacja [152,180].
- Elektroprzędzenie: ta metoda polega na wykorzystaniu pola elektrycznego do produkcji włókien nanocelulozowych z roztworu polimeru [181].
- Samoorganizacja: to proces, w którym skomplikowane struktury tworzą się bez zewnętrznego kierowania, zazwyczaj na skutek interakcji międzycząsteczkowych. Jeśli chodzi o cząsteczki celulozy, mogą one samoistnie formować nanostruktury, takie jak nanokrystaliczna celuloza (NCC) lub nanofibrylowana celuloza (NFC) [182,183].

Poniżej są przedstawione najistotniejsze zalety i ograniczenia metod produkcji nanocelulozy w odniesieniu do wymienionych metod:

- Metody mechaniczne obejmują rozbijanie włókien celulozy środkami fizycznymi, takimi jak homogenizacja pod wysokim ciśnieniem lub mielenie. Metody te są stosunkowo proste i skalowalne, ale mogą również dawać niską wydajność i wymagać dużych ilości energii [7,100,184,185].
 - Wysokie zużycie energii: nieoptymalizowane metody mechaniczne wymagają dużej ilości energii potrzebnej do rozbicia włókien celulozowych, co może zwiększyć koszty i środowiskowy wpływ produkcji [7,100].
 - Niska jakość: metody mechaniczne, przy braku precyzyjnej kontroli procesu mogą powodować niską jakość nanocelulozy, w szczególności jej zanieczyszczenie materiałami elementów użytych do jej rozdrabniania [7,100].
- Metody chemiczne obejmują obróbkę włókien celulozowych chemikaliami w celu rozbicia włókien na nanocząsteczki. Metody te mogą dawać wysokie wydajności nanocelulozy, ale często wymagają toksycznych chemikaliów i mogą generować niebezpieczne odpady [101,104,177,191,192].
 - Stosowanie toksycznych chemikaliów: metody chemiczne często wymagają użycia niebezpiecznych substancji chemicznych, które mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia i środowiska [7,170,184], jak np. metoda TEMPO.

- Metody biologiczne polegają na wykorzystaniu enzymów lub bakterii do rozkładania włókien celulozowych. Metody te mogą być zrównoważone i przyjazne dla środowiska, ale często są wolniejsze i mniej skalowalne niż metody mechaniczne lub chemiczne [7,85,100,152,178,186].
 - Brak skalowalności: niektóre z metod, biologicznych, mogą być wolniejsze lub mniej skalowalne niż metody mechaniczne lub chemiczne [7,76,151,152].
 - Niska wydajność: metody biologiczne, charakteryzują się niską wydajnością wytwarzania nanocelulozy [7,100].

Trwają badania mające na celu opracowanie bardziej zrównoważonych i wydajnych metod produkcji nanocelulozy, z naciskiem na zmniejszenie zużycia energii, zminimalizowanie użycia niebezpiecznych chemikaliów oraz zwiększenie wydajności i skalowalności.

Każda metoda ma swoje zalety i wady pod względem wydajności, czystości i skalowalności, a wybór metody zależy od konkretnego zastosowania i wymagań produktu nanocelulozowego. W dużej mierze od tego czy jest przeznaczona do otrzymywania NCC czy NFC. W ostatnim czasie prowadzonych jest kilka prac nad pozyskiwaniem nanocelulozy, z naciskiem na poprawę wydajności i skalowalności metod produkcji, a także poszukiwanie nowych metod otrzymywania i źródeł tego materiału. Oto kilka przykładów:

- Skalowalna produkcja nanocelulozy z odpadów bawełnianych: w niedawnym badaniu opublikowanym w czasopiśmie „ACS Sustainable Chemistry & Engineering” opisano prostą i skalowalną metodę produkcji nanocelulozy z odpadów bawełnianych. Naukowcy zastosowali kombinację hydrolizy kwasowej i homogenizacji pod wysokim ciśnieniem w celu rozbicia włókna bawełny na nanokryształy. Powstała nanoceluloza miała wysoki współczynnik proporcji i okazała się obiecująca do użytku w takich aplikacjach jako opakowania do żywności i biokompozyty [186–188].
- Synteza aerożeli nanocelulozowych: w kolejnym badaniu opublikowanym w czasopiśmie „Carbohydrate Polymers” opisano metodę syntezy aerożeli nanocelulozowych, które są lekkimi i wysoce porowatymi materiałami o potencjalnych zastosowaniach w obszarach takich jak izolacja i filtracja. Naukowcy zastosowali kombinację hydrolizy kwasowej i liofilizacji w celu wytworzenia aerożeli, które wykazywały wysoką wytrzymałość mechaniczną i stabilność termiczną [189–191].

2.3.1 Porównanie mechanicznych metod wytwarzania nano–mikro celulozy NFC

Z uwagi na silne zakorzenienie pracy w papiernictwie, co jest również widoczne w użytych sformułowaniach i nomenklaturze, należy zaznaczyć, że występują niekiedy znaczące różnice w tej nomenklaturze pomiędzy papiernictwem, naukami chemicznymi, czy też teoretycznie bardzo pokrewnymi naukami leśnymi, w tym drzewnictwem.

Papiernictwo jako dyscyplina naukowa zostało wybrane jako punkt wyjścia do badań ze względu na możliwość zastosowania metod papierniczych w skali przemysłowej i możliwość rozwinięcia znanych procesów do produkcji nanocelulozy. Metody papiernicze nie umożliwiają uzyskania tak spektakularnych rezultatów jak metody chemiczne, bakteryjne lub hybrydowe [178,192], jednakże są skuteczne w produkcji w skali przemysłowej, łatwo skalowalne oraz doskonalone przez wiele lat w zakresie techniki i technologii [100].

W obrębie tego opracowania droga do uzyskania nanocelulozy wywodzi się z branży papierniczej, gdzie masy włókniste są podstawowym surowcem, a metody jej wytwarzania i przetwarzania są znane i zoptymalizowane na skalę przemysłową [153]. W przemyśle papierniczym podstawową, stosowaną metodą fibrylacji włókien celulozowych jest metoda mechaniczna, która jest również jedną z metod pozyskiwania nanocelulozy. Rozdrobnienie włókien celulozowych do postaci nano–mikro w skali przemysłowej tą metodą, choć jest najbardziej znane, w dalszym ciągu wymaga badań i udoskonalania metod [67,100]. Zaznaczyć należy, że stopień obróbki mechanicznej w papiernictwie jest znacznie niższy, niż ten wymagany do uzyskania nanocelulozy.

Metody mechaniczne są szeroko stosowanym podejściem do produkcji nanocelulozy NFC ze względu na ich prostotę, skalowalność i wszechstronność. Trzy z najczęściej stosowanych mechanicznych metod produkcji nanocelulozy to:

- homogenizacja wysokociśnieniowa [193–195],
- mikrofluidyzacja [193,196],
- oraz fibrylacja zwana zwyczajowo „mieleniem” [162,197].

Każda z metod mechanicznych ma swoje zalety i ograniczenia w zakresie wytwarzania nanocelulozy. Metodami homogenizacji wysokociśnieniowej i mikrofluidyzacji można wytwarzać wysokiej jakości cząsteczki nanocelulozy, ale wymagają one znacznej ilości energii i mogą skutkować niską wydajnością. Mielenie, to potencjalnie bardziej energooszczędna metoda wytwarzania nanocelulozy o kontrolowanych właściwościach.

Przedstawione w niniejszej pracy badania skoncentrowane są na optymalizacji metody mechanicznej w celu wytworzenia nanocelulozy o pożądanych właściwościach w zależności od jej zastosowań. Genezą tych metod jest produkcja masy papierniczej, gdzie mechaniczne metody wytwórcze masy włóknistej obejmują różne techniki, które mają na celu rozdzielanie włókien celulozy zawartych w surowcu drzewnym.

Metody mechaniczne są wykorzystywane w różnych etapach procesu produkcji mas celulozowych. Każda z nich ma swoje własne zalety i wady. Wybór konkretnych metod zależy od wielu czynników, takich jak wymagana jakość końcowego produktu, dostępność surowców i urządzeń, a także koszty.

2.3.2 Homogenizacja wysokociśnieniowa

Homogenizacja wysokociśnieniowa to technika, w której wielkość cząstek jest redukowana do stworzenia jednolitej mieszaniny [198]. W kontekście produkcji masy papierniczej, jest to proces stosowany do rozdrabniania włókien celulozowych na drobniejsze cząstki, umożliwiając tworzenie bardziej jednolitej masy. Homogenizacja wysokociśnieniowa odbywa się poprzez przepchanie surowca przez szczelinę pod wysokim ciśnieniem, co prowadzi do intensywnego mieszania i rozdrabniania. Ta technika umożliwia produkcję masy o jednolitej konsystencji, co jest niezbędne do utrzymania stałej jakości produktu końcowego. W kontekście dalszego rozdrobnienia polega na przeciskaniu włókien celulozy przez wąską szczelinę pod wysokim ciśnieniem, w celu wytworzenia cząstek nanocelulozy. Proces obejmuje kilka cykli w celu uzyskania pożądanego wielkości cząstek [89]. Ta metoda umożliwia wytwarzanie wysokiej jakości cząstek nanocelulozy o kontrolowanych właściwościach, w tym wielkości, kształcie i ładunku powierzchniowym. Wymaga to jednak znacznej ilości energii i może skutkować niską wydajnością ze względu na tworzenie się agregatów i degradację cząstek nanocelulozy.

Chociaż metoda ta jest skuteczna, napotyka na pewne wyzwania i ograniczenia:

- Wysokie zużycie energii: homogenizacja jest procesem intensywnym energetycznie, co zwiększa koszty produkcji. Z punktu widzenia ekologicznego, duże zużycie energii to także poważne ograniczenie [199,200].
- Niska wydajność: homogenizacja wysokociśnieniowa może prowadzić do niskiej wydajności nanocelulozy, zwłaszcza w porównaniu do niektórych innych metod, takich jak metody chemiczne [195,201].
- Problemy ze skalowalnością: chociaż homogenizacja może być stosowana w laboratoriach na małą skalę, może być trudna do zastosowania w szerszej aplikacji z powodu kosztów i trudności technicznych [100].
- Uszkodzenie struktury włókien: intensywny proces homogenizacji może prowadzić do uszkodzenia struktury włókien, co z kolei może wpływać na właściwości otrzymanej nanocelulozy [199].
- Zużycie urządzeń: intensywna natura procesu homogenizacji może prowadzić do szybkiego zużycia urządzeń, co zwiększa koszty utrzymania i wymiany sprzętu [100,202].

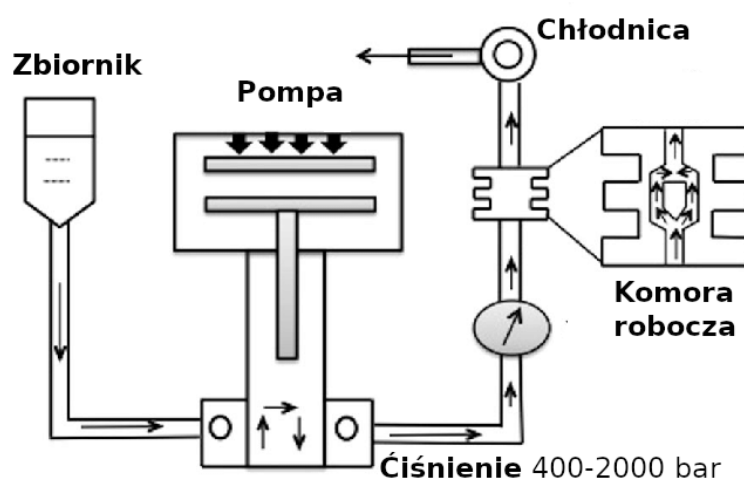
Pomimo tych ograniczeń, homogenizacja wysokociśnieniowa nadal jest szeroko stosowana z powodu jej zdolności do wytwarzania nanocelulozy o dobrej jakości do celów badawczych. Metoda jest przedmiotem ciągłych badań w celu udoskonalenia i zminimalizowania powyższych wyzwań.

2.3.3 Mikrofluidyzacja

Mikrofluidyzacja jest nowoczesną techniką, która pozwala na dalsze rozdrobnienie włókien celulozy na poziomie mikro i nanoskali [89]. Jest to bardziej zaawansowany proces, który wykorzystuje podobne zasady co homogenizacja, ale jest w stanie uzyskać znacznie drobniejsze cząstki o bardziej jednorodnej dystrybucji. W mikrofluidyzacji, masa celulozowa jest przepuszczana pod bardzo wysokim ciśnieniem przez specjalnie zaprojektowane komory. W wyniku tego procesu włókna celulozy rozbijane są do pojedynczych fibryli nawet na poziomie nano. Mikrofluidyzacja jest stosowana, gdy potrzebne są bardzo drobne włókna, na przykład w produkcji nanofibryli celulozowych (NFC).

Cechy i zarys zasady działania mikrofluidyzatora (Rys. 2-14):

- Pompa o wysokim ciśnieniu: mikrofluidyzator wykorzystuje pompę o bardzo wysokim ciśnieniu, która tłoczy zawieszinę do komory przepływowej. Pompy te mogą generować ciśnienie rzędu 1 GPa (choć dokładne ciśnienie zależy od konkretnego modelu i aplikacji).
- Komory przepływowe z mikrokanalikami: ciecz jest przepuszczana przez komory przepływowe, które składają się z sieci mikrokanalików. Te mikrokanaliki są kluczowe dla procesu, ponieważ zapewniają kontrolowaną i intensywną mieszalność cieczy podczas przepływu.
- Interakcja ścinająca: gdy ciecz przepływa przez mikrokanaliki, występuje intensywna interakcja ścinająca, która prowadzi do rozbijania cząsteczek lub kropli do pożądanej wielkości.
- Zderzenia: w niektórych mikrofluidyzatorach istnieje także element zderzeniowy, w którym dwa strumienie cieczy są kierowane na siebie pod kątem, co prowadzi do ich zderzenia. Ten moment zderzenia daje dodatkową energię do procesu rozbijania.
- Recyrkulacja: w wielu zastosowaniach ciecz jest recyrkulowana wielokrotnie przez mikrofluidyzator, aby uzyskać jednorodność i pożądaną wielkość cząstek.
- Stabilność: proces mikrofluidyzacji często prowadzi do produkcji emulsji lub dyspersji o dużej stabilności, dzięki małej wielkości wytworzonych cząstek i jednorodnemu rozkładowi ich wielkości.



Rys. 2-14 Zasada działania mikrofluidyzatora [203]

Mikrofluidyzacja działa przez wysokie ciśnienie i siłę ścinającą, co pozwala na uzyskanie bardzo drobnych włókien celulozy, które są idealne do produkcji papieru o wysokiej jakości i innych zaawansowanych materiałów na bazie celulozy. Jest techniką, która wykorzystuje strumień płynu pod wysokim ciśnieniem do rozbijania cząstek na drobniejsze elementy. W kontekście produkcji NFC, mikrofluidyzacja umożliwia precyzyjną kontrolę nad wielkością cząstek, co jest kluczowe do wytwarzania NFC o specjalnych właściwościach. Ze względu na wysokie koszty związane z tą technologią, jest ona stosowana głównie w produkcji wysokiej jakości włókien do zastosowań badawczych [202,204].

Podstawowymi wadami tej metody są:

- Wysokie koszty energetyczne: mikrofluidyzacja jest procesem intensywnym energetycznie. Wysokie ciśnienie wymagane do osiągnięcia stopnia rozdrobnienia włókien celulozy na poziomie nanoskali może prowadzić do znacznych kosztów energetycznych. Optymalizacja procesu, aby zmniejszyć zużycie energii, jest kluczowym wyzwaniem [193,205].
- Inwestycja początkowa: urządzenia do mikrofluidyzacji są zazwyczaj kosztowne. Duże inwestycje początkowe mogą stanowić barierę dla firm, które rozważają wdrożenie tej technologii [100].
- Zużycie i konserwacja sprzętu: wysokie ciśnienie i intensywne procesy ścinania w mikrofluidyzacji mogą prowadzić do szybkiego zużycia sprzętu, co może wymagać częstych czynności konserwacyjnych i zwiększać koszty operacyjne [7,90,100].
- Skalowalność: chociaż mikrofluidyzacja została wdrożona na poziomie laboratoryjnym i pilotażowym, jej przeniesienie na dużą skalę przemysłową jest nadal tematem badań. Kontrola jakości i powtarzalność na większą skalę może być wyzwaniem [100,205].
- Czas procesu: proces mikrofluidyzacji może być czasochłonny, zwłaszcza gdy wymagane jest uzyskanie bardzo drobnych nanofibryli. Czas procesu może wpływać na wydajność produkcji i koszty [7,147].

2.3.4 Mielenie kriogeniczne

Jednym ze sposobów poprawy efektywności procesu mielenia jest stosowanie techniki zwanej mieleniem kriogenicznym. W tej metodzie, przed przeprowadzeniem głównej obróbki mechanicznej, próbka jest poddawana procesowi zamrażania przy użyciu ciekłego azotu.

W czasie zamrażania, w komórkach materiału poddawanego rozdrabnianiu, formują się kryształy lodu. Pod wpływem wysokiego ciśnienia wewnątrz komórek, te kryształy rozrywają strukturę materiału od wewnątrz, uwalniając mikrofibryle [206]. Mielenie kriogeniczne może być trudne w produkcji przemysłowej. Zamrażanie i mielenie dużej ilości materiału może stanowić wyzwanie logistyczne i techniczne. Dodatkowo, ze względu na wysokie koszty operacyjne związane z użyciem ciekłego azotu, proces ten może nie być ekonomiczny na większą skalę. Stanowi to barierę dla komercyjnego zastosowania tej technologii.

2.3.5 Fibrylacja młynem tarczowym

Mielenie, określane także jako fibrylacja włókien celulozowych za pomocą młyna tarczowego do postaci nanocelulozy, polega na stopniowym rozbijaniu tych włókien na mniejsze jednostki. Proces ten skupia się na użyciu sił ścinających generowanych przez ruchome tarcze, aby rozbić włókna na poziomie nanoskalarnym [197,207].

Początkowo, zawiesina włóknista jest wprowadzana do komory mielenia młyna, w której mieści się zespół mielący składający się z dwóch tarcz ustawionych w bliskiej odległości od siebie. Jedna z tarcz jest nieruchoma, podczas gdy druga wiruje. Prędkość obrotową tarczy oraz odległość między nimi można regulować w zależności od wymaganego stopnia rozdrobnienia [208,209].

Podczas gdy zawiesina włóknista przepływa między tarczami, intensywne siły ścinające działają na włókna celulozowe, co prowadzi do ich rozbicia na mniejsze fragmenty, aż do poziomu nanoskali. Ze względu na naturalną odporność włókien na rozbicie, konieczne może być wykonanie kilku cykli mielenia, co udowadniają liczni badacze, m.in. Przybysz oraz [154,169,207] oraz Hu z zespołem [197].

Proces mielenia jest jedną z metod mechanicznych produkcji nanocelulozy, które są stosunkowo proste, ale wymagają dużych nakładów energii. Poza tym, jakość otrzymywanej nanocelulozy może być różna w zależności od dokładności kontroli parametrów procesu, takich jak prędkość obrotowa, kształt i materiał tarcz, odległość między nimi i konsystencja zawiesiny włóknistej [149,210]. Jednak poprzez optymalizację tych parametrów, możliwe jest otrzymanie nanocelulozy o dobrze kontrolowanej strukturze i właściwościach.

Zalety mielenia – fibrylacji mechanicznej w produkcji nanocelulozy obejmują:

- Skalowalność: stosunkowa łatwa możliwość przejścia ze skali pilotażowej do skali produkcyjnej, przewidywalność parametrów produktu przy zmianie skali [185].
- Dojrzałość techniczna: proces mielenia jest techniką dobrze znaną i stosowaną od wielu lat w papiernictwie, co sprawia, że znane są jego parametry oraz jest relatywnie prosty w obsłudze i łatwy do regulacji [211].
- Chemiczna czystość produktu: ponieważ metoda ta jest mechaniczna, nie wymaga użycia chemikaliów, co prowadzi do uzyskania produktu końcowego o wysokiej czystości [210].
- Kontrola nad rozmiarem cząstek: parametry procesu, takie jak czas mielenia, odległość między tarczami i konsystencja zawiesiny włóknistej, mogą być dostosowane do uzyskania pożądanego rozmiaru i struktury nanocelulozy [207,211,212].

Proces ten ma również pewne wady:

- Wysokie zużycie energii: mielenie jest energochłonnym procesem, co może prowadzić do wysokich kosztów operacyjnych i negatywnego wpływu na środowisko [207,211].
- Niska wydajność energetyczna: fibrylacja może prowadzić do niskiej wydajności energetycznej procesu wytwarzania nanocelulozy, szczególnie w porównaniu z niektórymi metodami chemicznymi [210,211].
- Potrzeba wielokrotnego przetwarzania: ze względu na naturę procesu, może być konieczne wielokrotne przetworzenie materiału, aby uzyskać pożądaną wielkość i strukturę nanocelulozy, co dodatkowo zwiększa zużycie energii [197,207,211].
- Zanieczyszczenie materiału: w trakcie procesu mielenia część materiału może zostać zanieczyszczona przez zużycie tarcz, co może również obniżać efektywność procesu.

Z przeglądu literaturowego zrealizowanego na potrzeby niniejszej pracy wynika, że wykonano szereg badań nad zastosowaniem mielenia do produkcji nanocelulozy z włókien celulozowych. Badania te koncentrowały się na optymalizacji parametrów procesu i zrozumieniu wpływu różnych czynników na uzyskane właściwości nanocelulozy.

2.3.6 Podsumowanie metod mechanicznych

Przy porównaniu opisywanych w poprzednim rozdziale technik, istotnym jest, że każda z nich ma swoje unikalne zalety i potencjalne wady. Wybór odpowiedniej metody zależy od specyfiki procesu produkcyjnego, rodzaju surowca i oczekiwanych właściwości końcowego produktu. Homogenizacja w małej skali jest techniką stosunkowo prostą i ekonomiczną, ale może nie zapewnić tak precyzyjnej kontroli nad wielkością cząstek jak mikrofluidyzacja. Z drugiej strony, młyny tarczowe są sprawdzone i efektywne.

Ze względu na stosunkową prostotę układu mielenia młynem tarczowym, metoda ta została wybrana do prezentowanego w niniejszej pracy badania wytwarzania mikro i nanocelulozy.

2.4 Opis znanych procesów mielenia masy papierniczej w kontekście wytwarzania mikro– i nanowłókien

W celu wydajnego wytwarzania celulozy mikro i nanofibrylowanej z użyciem metody rozdrabniania mechanicznego konieczne jest przybliżenie historycznego kontekstu i rozwoju technologii na przestrzeni lat. Poniżej przedstawione zostaną w skrócie odniesienia historyczne w aspekcie metod i urządzeń do mielenia mas celulozowych zarówno w kwestii rozwoju technologii, jak i związanej z procesem teorii mielenia.

Sam proces intensywnego mielenia masy celulozowej do zastosowań specjalistycznych jest znany od bardzo dawna np. w kontekście wytwarzania różnych rodzajów bibułek – w nomenklaturze papierniczej bibułka określa się arkusze o gramaturze poniżej 28 g/m². Masy celulozowe stosowane do produkcji niektórych rodzajów bibułek można określić prekursorem, produktem pośrednim w drodze do wywarzania celulozy nano– mikrofibrylowanej [7,157] [216].

Długość włókien używanych do produkcji bibułki zależy od surowca, z którego jest produkowana oraz od procesu produkcji, który jest stosowany. Na przykład, włókna celulozowe pochodzące z drewna liściastego zwykle mają długość od 1 do 1,5 mm, podczas gdy włókna z drewna iglastego mogą być dłuższe, osiągając od 2 do 3 mm [154,185,210].

Jednakże w procesie produkcji bibułki, włókna te są poddawane intensywnemu mieleniu, co prowadzi do znacznego skrócenia ich długości. W wyniku tego procesu, włókna

mogą zostać zredukowane do długości mierzonych w mikrometrach. Jednym z kluczowych kroków w produkcji bibułki jest długotrwałe mielenie masy. To intensywne mielenie powoduje, że włókna celulozy stają się bardzo drobne i jednolite, co przekłada się na cienkość i porowatość bibułki [70]. Rozwinięcie, modernizacja i optymalizacja tej technologii, częściowo pokrywa się z przedmiotem niniejszych badań.

2.4.1 Efekty procesu mielenia

Mierzalnymi efektami procesu mielenia są następujące właściwości:

- fibrylacja wewnętrzna,
- fibrylacja zewnętrzna,
- skracanie włókien.

Celem i zakresem przeprowadzonych badań jest powstawanie frakcji drobnej, a docelowo przekształcenie całej objętości fibrylowanego surowca do tej postaci a nawet do jeszcze drobniejszej formy.

2.4.2 Fibrylacja wewnętrzna

Wskutek licznych badań mechanizmu mielenia mas włóknistych wyszczególniono jeden najbardziej podstawowy efekt, w którym opisano zmiany zachodzące w wewnętrznej strukturze włókien. Ten ogólny czynnik nazywany jest **fibrylacją wewnętrzną** [213].

Istotą fibrylacji wewnętrznej jest rozluźnienie wewnętrznej struktury włókien oraz zwiększenie ich giętkości i plastyczności [162,211,214]. Ścisłość struktury włókien celulozowych to efekt ich budowy morfologicznej i chemicznej. Silnie hydrofilowe celulozy i hemicelulozy, to główne składniki włókien roślinnych. Materiał włóknisty zawiera również śladowe ilości ligniny.

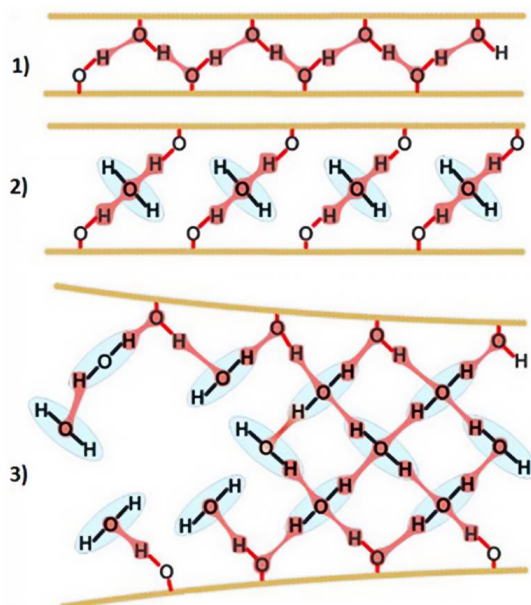
Cząsteczki tych substancji łączą głównie wiązania wodorowe. Oprócz relatywnie mocnych wiązań wodorowych (18,8 kJ/mol) [215–217], między tymi cząsteczkami występują również klasyczne wiązania chemiczne oraz wiązania van der Waalsa [211,218,219].

Za powstawanie wiązań wodorowych odpowiadają siły dipolowe. Atom wodoru z grupy hydroksylowej (OH) reszty glukozy makrocząsteczki przyciągany jest przez atom tlenu z reszty glukozy innej, sąsiedniej makrocząsteczki, odległej o mniej niż 25 nm [211].

W trakcie procesu fibrylacji wewnętrznej dochodzi do stopniowego zrywania tych wiązań, co prowadzi do rozluźnienia struktury włókien. Zjawisko zrywania wiązań wodorowych między elementami morfologicznymi i strukturalnymi włókien, prowadzące do rozluźnienia ich wewnętrznej struktury, zasługuje na szczególną uwagę. Na rysunku (Rys. 2-15) zilustrowano mechanizm tego procesu.

W wyniku mechanicznych działań wykonywanych na włóknach i fizykochemicznej aktywności wody, wiązania wodorowe między poszczególnymi elementami strukturalnymi włókien ulegają rozerwaniu w toku procesu mielenia. Stopniowo dochodzi do włączania się polarnych cząsteczek wody do wiązań wodorowych (Rys. 2-15) i wytworzenia się warstwy jednocząsteczkowej (Rys. 2-15). Powstałe w ten sposób mostki wodne, charakteryzują się znacznie niższą energią wiązania niż wiązania wodorowe. Przyłączanie się dalszych dipoli wody do mostków wodnych, skutkuje w odpowiednich warunkach postępującym osłabianiem wiązań między makrocząsteczkami celulozy (Rys. 2-15) [211].

Utworzone połączenia, nazywane mostkami wodnymi, są znacznie słabsze niż wiązania wodorowe. W odpowiednich warunkach następuje dalsze osłabienie wiązań między dwoma makrocząsteczkami celulozy [162], wynikające z przyłączenia kolejnych cząsteczek wody do powstałych mostków wodnych (Rys. 2-15). Efektem tego procesu jest ostateczne zerwanie wiązań między makrocząsteczkami celulozy.



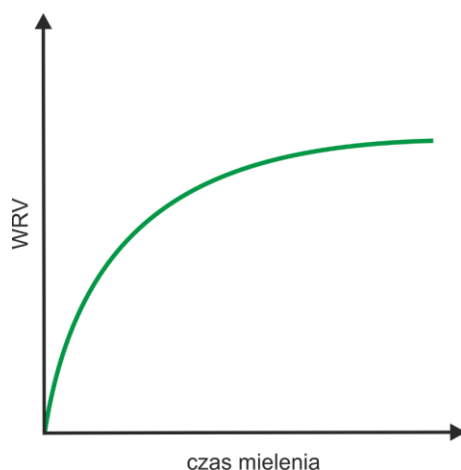
Rys. 2-15 Mechanizm procesu zrywania wiązań wodorowych

Proces transformacji materiału włóknistego, określany jako fibrylacja wewnętrzna, zależy w głównej mierze od struktury obrabianych włókien i długości ich mechanicznej obróbki [211]. Inne mechaniczne oddziaływania na materiał włóknisty, takie jak zginanie, tarcie oraz ściskanie, zauważalnie zwiększają zakres zmian zachodzących w trakcie mielenia papierniczych mas włóknistych [211]. W wyniku działania tych sił oraz naprężeń występujących wewnątrz włókien, dochodzi do miejscowych uszkodzeń struktury materiału włóknistego. Zjawiska te zostały opisane naukowo przez takich badaczy jak Page [220–223], Grace [223], McIntosh [224], Iwasaki [225], Lindberg [225] i Meier [225].

Dominującą metodą w ocenie postępu fibrylacji wewnętrznej jest aktualnie metoda wirówkowa, stworzona przez Jayme'a i jego współpracowników [162,211,226,227]. Kluczowym aspektem tej techniki jest eliminacja wody znajdującej się między włóknami (tzw. wody swobodnej) z badanej masy włóknistej, a następnie pomiar wody obecnej wciąż wewnątrz materiału włóknistego (tzw. wody zatrzymanej) [162,211,228–231].

Stosunek wody zatrzymanej wewnątrz włókien testowanej próbki do suchej masy badanej substancji, nazywany jest wskaźnikiem WRV (ang. *Water Retention Value*). Dla papierniczych mas włóknistych, wartość tego wskaźnika zazwyczaj mieści się w przedziale 90–200%. Przed przystąpieniem do pomiaru wskaźnika WRV dla włókien, konieczne jest usunięcie z testowanej próbki masy tzw. frakcji drobnej, ze względu na jej wysoki stopień spęczenia.

Mimo różnorodności rodzajów mielonej masy oraz różnych warunków mielenia, ogólny trend zmian wskaźnika WRV włókien jest zbliżony (Rys. 2-16), co pozwoliły wykazać dalsze badania [208,232]. Zaobserwowano, że we wszystkich przypadkach początkowa faza procesu mielenia włóknistych mas papierniczych charakteryzuje się dynamicznym wzrostem wskaźnika stopnia spęczenia włókien. Tempo wzrostu wskaźnika WRV stopniowo spada w miarę postępu mechanicznej obróbki materiału włóknistego. Kiedy włókna osiągają odpowiednio wysoki stopień spęczenia, dalsze wnikiwanie wody do wnętrza ich struktury staje się niemożliwe [162]. W rezultacie obserwujemy wyhamowanie wzrostu wskaźnika WRV.



Rys. 2-16 Ogólny charakter zmian wskaźnika WRV włókien [212]

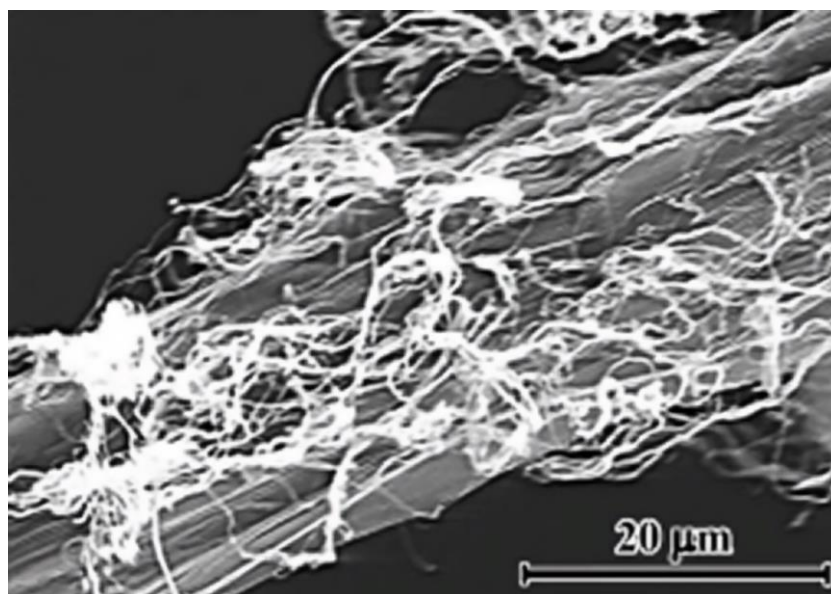
2.4.3 Fibrylacja zewnętrzna

Równolegle do fibrylacji wewnętrznej, w zewnętrznych warstwach włókien także zachodzą istotne zmiany w trakcie mielenia mas papierniczych. W literaturze naukowej [162,169] zmiany te określane są terminami:

- uszkodzenie zewnętrznych warstw ścianek włókien i ich rozrywanie (226,233,235),
- rozpuszczanie chemicznych komponentów materiału włóknistego [233],
- wyodrębnianie się tzw. frakcji drobnej [209,213,234,235],
- fibrylacja zewnętrzna [209,213,235].

Wszystkie powyższe przemiany zachodzące w zewnętrznych warstwach włókien celulozowych ujęto pod wspólnym terminem **fibrylacji zewnętrznej** [213]. Dochodzi do niej na drodze powstawania uszkodzeń i rozrywania zewnętrznych warstw ścianek włókien podczas ich mechanicznego przetwarzania w środowisku wodnym [162,211]. Rezultatem opisanych przemian jest wyodrębnienie się tzw. frakcji drobnej ze zniszczonych zewnętrznych warstw materiału włóknistego. Składają się na nią odłączone fragmenty o rozmiarach nie większych niż 0,2 mm [162,236]. Fibrylacja zewnętrzna zaczyna się już w początkowej fazie mielenia papierniczych mas włóknistych. Ścianka pierwotna i zewnętrzna warstwa ścianki wtórnej włókien ulegają uszkodzeniu pod wpływem mechanicznej obróbki masy włóknistej. Równolegle dochodzi do osłabienia siły wiązań pomiędzy znajdującymi się na powierzchni włókien elementami strukturalnymi.

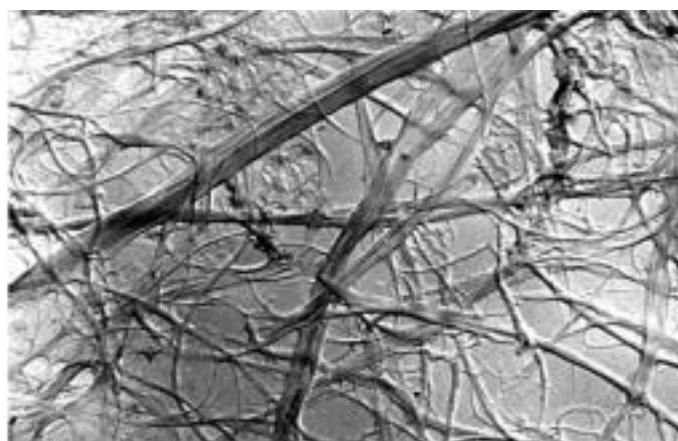
Przy powierzchni włókien powstaje tzw. „fibrylarny puszek” [162], składający się z odsłoniętych i wydzielonych fibryli z zewnętrznych warstw ścianek (Rys. 2-17).



Rys. 2-17 Zdjęcie włókna z wyraźnymi symptomami fibrylacji zewnętrznej [237]

Uszkodzenia nieprzepuszczalnych dla wody zewnętrznych warstw włókien, do których dochodzi w trakcie mielenia papierniczych mas włóknistych, mają pozytywny wpływ na fibrylację wewnętrzną włókien, ułatwiając cząsteczkom wody wnikanie do ich wnętrza [162].

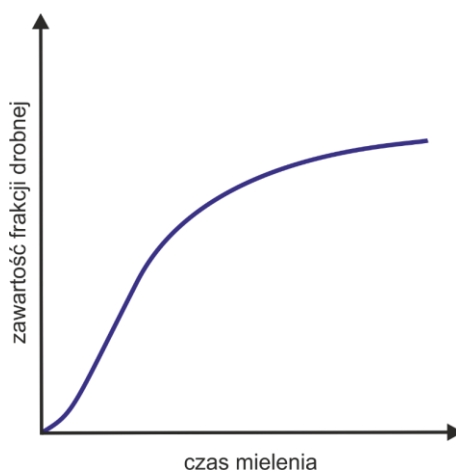
Dalsze mielenie i mechaniczna obróbka materiału włóknistego prowadzą do odrywania się z uszkodzonych części włókien tzw. wtórnej frakcji drobnej, na którą składają się oddzielone fragmenty tzw. „puszku fibrylarnego” [162] (Rys. 2-18).



Rys. 2-18 Zdjęcie wtórnej frakcji drobnej (mikroskop elektronowy, powiększenie x 2500) [162]

Wyodrębnienie frakcji drobnej:

Głównymi składnikami wtórnej frakcji drobnej są cienkie błony skupisk lub pojedynczych fibryli, ich fragmenty oraz tzw. śluz z elementami hemicelulozowymi [162,238]. Analiza procesu oddzielania frakcji drobnej od mielonej masy w toku jej mielenia wykazuje, że zasadnicza natura tych zmian jest podobna, bez względu na zmieniające się parametry procesu mielenia oraz cechy mielonej masy (Rys. 2-19).



Rys. 2-19 Ogólny charakter przebiegu wyodrębniania się frakcji drobnej w toku mielenia papierniczych mas włóknistych [162]

Podczas wstępnej fazy mielenia dochodzi do tradycyjnej fibrylacji zewnętrznej włókien, która polega na uszkodzeniu ich warstw zewnętrznych. Następnie proces oddzielania frakcji drobnej ulega intensyfikacji. W kolejnych etapach mielenia, prawdopodobnie w wyniku wzrostu plastyczności włókien, ich odporność na działanie elementów mielących wzrasta. Maleje natomiast tempo wyodrębniania się frakcji drobnej.

Zgodnie z aktualnym stanem wiedzy o procesach, które zachodzą w trakcie mielenia, zarówno tradycyjna fibrylacja zewnętrzna jak i wyodrębnianie się wtórnej frakcji drobnej to jeden, wspólny efekt mielenia. Rozpatrywanie dwóch wyżej wymienionych zmian niezależnie od siebie jest błędne, jako że oddzielanie wtórnej frakcji drobnej nie występuje nigdy jako samodzielny proces, bez jednoczesnej fibrylacji zewnętrznej na powierzchni włókien. Niemożliwe jest wystąpienie fibrylacji zewnętrznej bez oddzielania drobnych elementów włóknistych. W związku z tym wzrost udziału zawartości frakcji drobnej w przetwarzanej masie włóknistej można przyjąć jako wskaźnik postępu fibrylacji zewnętrznej [161,162,209,213].

Frakcję drobną stanowią elementy o wymiarach poniżej 0,2 mm oddzielone od materiału włóknistego, co wykazano w badaniach wykonanych przez zespół Steenberga [238]. Te cząstki mogą przenikać przez sito o numeracji 120.

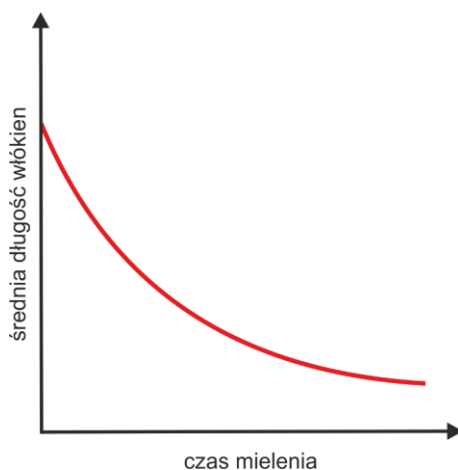
Równolegle do fibrylacji zewnętrznej włókien dochodzi do związanego z nią procesu rozpuszczania ich składników chemicznych. Jego miarą jest wzrost ładunku ChZT w oddzielnym od mielonej masy włóknistej roztworze odsączonym [162].

Podsumowując, wskaźnikami kluczowymi dla rzetelnego scharakteryzowania postępu fibrylacji zewnętrznej są ilość substancji rozpuszczonej i wzrost zawartości frakcji drobnej.

2.4.4 Skracanie włókien

Skracanie długości włókien celulozowych to ostatni z wymienionych głównych efektów procesu mielenia, wyodrębniony zgodnie przez badaczy [209,213]. Odpowiednio duży nacisk wywierany na włókno przez elementy mielące lub wystarczająco duży gradient przyspieszenia zawiesiny włóknistej w obszarze mielenia powoduje zróżnicowanie długości włókien. W strukturze obrabianych włókien powstają krytyczne lokalne uszkodzenia, prowadzące do ich ostatecznego przecięcia lub rozerwania [162].

Wskaźnik średniej długości włókien danego materiału włóknistego używany jest do rzetelnego mierzenia stopnia postępującego skracania włókien [162]. Charakter tych zmian jest podobny bez względu na różne parametry procesu mielenia oraz rodzaj użytej masy włóknistej. W początkowej fazie procesu mielenia średnia długość włókien w masie szybko maleje. Wraz z dalszą obróbką materiału włóknistego, tempo skracania włókien znacząco spada. Średnia długość włókien w końcowej fazie procesu mielenia zmierza do określonej wartości granicznej (Rys. 2-20).



Rys. 2-20 Ogólny charakter przebiegu skracania włókien w miarę jego trwania [162]

W toku mielenia standardowych papierniczych mas włóknistych skracanie włókien jest efektem niekorzystnym, ponieważ prowadzi do pogorszenia dynamicznych właściwości wytrzymałościowych uzyskiwanego papieru. Różnicowanie wymiarów włókien pożądane jest jedynie w przypadku obróbki mas długowłóknistych, w których długość włókien przekracza $4\div 5$ mm. Skracanie włókien wpływa wtedy pozytywnie na mikrojednorodność produktu finalnego [162].

2.5 Zasady działania urządzeń mielących

Urządzenia mielące używane w przemyśle papierniczym mają za zadanie rozerwanie włókien zawartych w surowcach celulozowych tak, aby mogły one tworzyć spójny, jednolity materiał, z którego później wytwarza się papier.

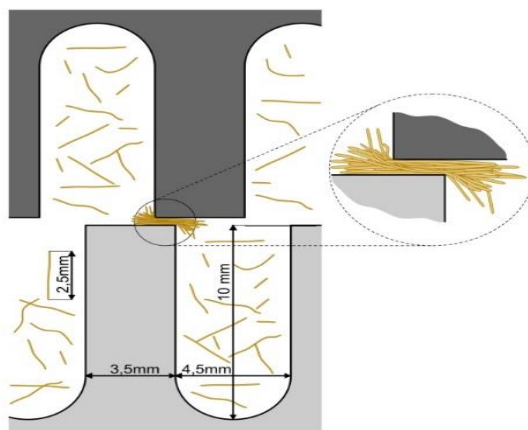
Podstawowym rodzajem urządzenia mielącego używanego w przemyśle papierniczym jest młyn tarczowy [211]. Młyny tego typu działają na zasadzie tarcia, gdzie specjalne elementy mielące rozrywają włókna celulozy na drobne fragmenty.

Młyny do mas celulozowych można podzielić na dwa podstawowe typy: młyny jednoetapowe i wieloetapowe. W młynach jednoetapowych proces mielenia jest realizowany w jednym kroku, podczas gdy w młynach wieloetapowych jest on rozdzielany na kilka etapów, które odbywają się w różnych częściach młyna [208,239].

Podczas procesu mielenia, zawieszina masy włóknistej jest wprowadzana do komory mielącej młyna. W przypadku młynów jednoetapowych, mieszanka ta wystawiona jest na działanie narzędzi mielących jednorazowo. Natomiast w młynach wieloetapowych, mieszanka jest stopniowo przepuszczana przez różne etapy mielenia, gdzie każdy etap składa się z innej konfiguracji narzędzi mielących [207,211].

Mielenie jest bardzo intensywnym procesem mechanicznym, w trakcie, którego duża energia przenoszona jest na włókna celulozowe. W rezultacie, włókna te rozrywane są na mniejsze elementy. Włókna celulozowe są także częściowo odwadniane podczas tego procesu, co dodatkowo podnosi jego wydajność, jednak zwiększa zużycie energii [209,213].

Procesy, które zachodzą w przestrzeni mielącej, to przede wszystkim procesy mechanicznego ścierania i rozrywania włókien (Rys. 2-21), a także procesy ich odwadniania. Te procesy są kluczowe dla produkcji papieru, ponieważ wpływają na właściwości końcowego produktu, takie jak jego wytrzymałość, gładkość, jasność i gramatura [211].



Rys. 2-21 Zasada działania urządzeń mielących (167)

2.6 Rodzaje młynów

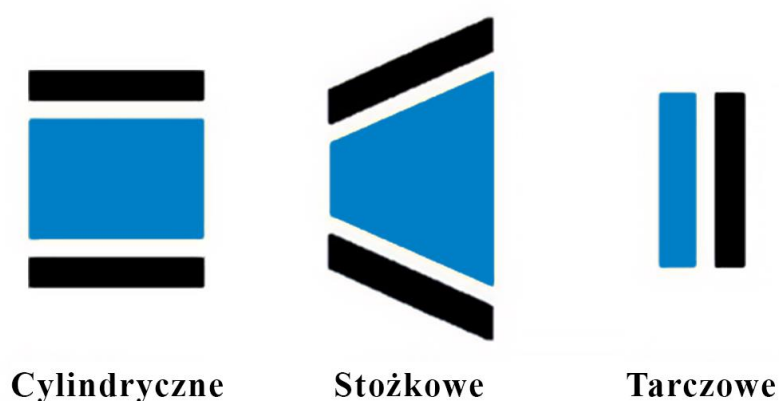
W celu stworzenia najlepszego projektu urządzenia, przeanalizowane zostały główne typy stosowanych w papiernictwie urządzeń mielących, biorąc pod uwagę ich potencjał w oczekiwanym zastosowaniu. Niektóre z nich miały również tradycyjne przeznaczenie w dziedzinie wytwarzania bibuły do zastosowań specjalistycznych. Pod uwagę należało wziąć rodzaj układu, rodzaj unóżowienia, kształt unóżowienia, wydajność urządzenia, dostępność technologii oraz skalę i koszt realizacji.

2.6.1 Urządzenia działania ciągłego – młyny

Wzrost efektywności papierniczych linii technologicznych wymusił w połowie XX wieku optymalizację ich funkcjonowania. Chociaż młyny stożkowe i tarczowe o działaniu ciągłym były już znane w drugiej połowie XIX wieku, to początkowo były one wykorzystywane jako urządzenia pomocnicze [207]. Ich zastosowania ograniczały się do wstępnej obróbki masy włóknistej przed mieleniem w holendrze oraz do tzw. domielenia masy po jej obróbce w holendrze. Współcześnie rozróżnia się trzy typy urządzeń działania ciągłego: rzadko stosowane młyny cylindryczne, młyny stożkowe oraz młyny tarczowe.

- Młyny tarczowe: w tym typie młyna surowiec jest rozbijany poprzez zderzenie z wirującym rotorem w kształcie płaskiego dysku z mniej lub bardziej promieniście ukształtowanymi nożami, które mają również funkcje kanałów pozwalających na przepływ masy. Są to złożone urządzenia, które umożliwiają precyzyjne sterowanie procesem mielenia dzięki zastosowaniu różnych narzędzi ścierających [207,240].
- Młyny stożkowe: zasada działania jest podobna, z tym, że masa dostaje się pomiędzy rotor i stator w formie dopasowanych do siebie stożków [161,207,211].
- Młyny cylindryczne: w tym przypadku masa włóknista dostaje się pomiędzy współosiowe cylindry [161,162].
- Młyny wałkowe (z ang. *roller mills*): w młynach tego typu proces mielenia odbywa się poprzez zginięcie surowca między dwoma obracającymi się wałkami [161,169,207].
- Młyny ścierające (z ang. *attritor mills*): w tych młynach materiał jest rozbijany poprzez tarcie między dwoma płaszczyznami [161,211].

Wybór odpowiedniego typu młyna zależy od wielu czynników, takich jak rodzaj surowca, wymagany stopień rozdrobnienia, a także specyfiki procesu produkcyjnego. Należy podkreślić, że decyzje te mają znaczący wpływ na ostateczne właściwości produkowanego papieru, takie jak jego gładkość, wytrzymałość czy gramatura. Na rysunku (Rys. 2-22) przedstawiono typy układu aparatu mielącego najczęściej stosowane w urządzeniach przemysłowych.

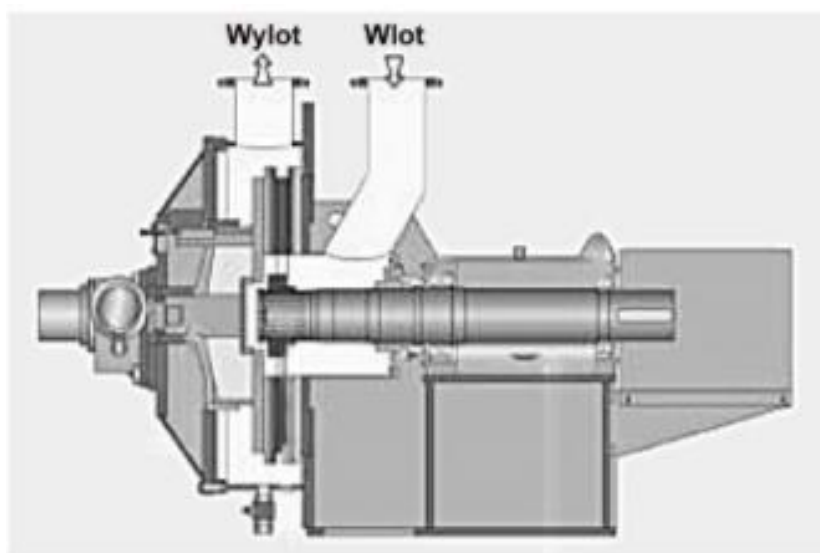


Rys. 2-22 Trzy główne typy obecnie używanych urządzeń mielących (niebieski – rotor, czarny – stator) [212]

2.6.2 Młyny tarczowe

Podstawą funkcjonowania młynów tarczowych jest mechaniczna obróbka masy włóknistej między uniożowionymi powierzchniami tarcz, z których co najmniej jedna wykonuje ruch wirowy [211].

Masa zazwyczaj jest podawana do strefy mielenia przez otwór w nieruchomej tarczy, po czym przepływa pomiędzy elementami mielącymi tarcz, by wypłynąć na obwodzie wewnętrznej obudowy młyna [211,241]. Zmiana rozmiaru szczeliny pomiędzy tarczami mielącymi wirnika i statora pozwala na regulowanie intensywności procesu mielenia w młynach tarczowych [207]. Na (Rys. 2-23) pokazano przekrój młyna tarczowego.



Rys. 2-23 Przekrój młyna tarczowego Voith TwinFlo [153]

Młyny tarczowe można ze względu na ich konstrukcyjną różnorodność sklasyfikować pod względem wielu kryteriów, np. kierunku przepływu masy wewnątrz młyna lub liczby użytych tarcz (Rys. 2-24). Na potrzeby tej pracy zastosujemy drugie z wymienionych kryteriów, dzieląc młyny tarczowe na:

- dwutarczowe,
- podwójne,
- wielotarczowe [212].



Rys. 2-24 Podstawowe rodzaje młynów tarczowych, a – dwutarczowy, b – podwójny, c– wielotarczowy [212]

Młyny dwutarczowe z jedną stałą tarczą i jedną ruchomą tarczą były pierwotnie najczęściej używanymi młynami tarczowymi w zakładach papierniczych [207]. Masa włóknista była zazwyczaj dostarczana do strefy mielenia blisko osi obrotu. Za sprawą działania siły odśrodkowej, która wyrzucała masę z wirującej tarczy młyna, zmielona masa odprowadzana była z urządzenia po obwodzie jego wewnętrznej obudowy. Czynnikiem ułatwiającym i w dużym stopniu odpowiedzialnym za odpływ masy z młyna jest wspomniana wyżej siła odśrodkowa. Podobnie jak każdy typ młyna tarczowego, młyn dwutarczowy działa więc jak pompa odśrodkowa, nie wymagając z tej przyczyny wysokiego ciśnienia na wlocie zasilającym w masę [207,211].

Obecnie najczęściej stosowanymi w przemyśle papierniczym są młyny podwójne. Konstrukcje te posiadają zamocowaną na wirniku dwustronną tarczę, obracającą się między dwiema statycznymi tarczami połączonymi z korpusem młyna (Rys. 2-25). Dążenie do zachowania hydrodynamicznej równowagi systemu mielącego sprawia, że ciśnienie po obu stronach obracającej się tarczy się równoważy, co powoduje jej umieszczenie pomiędzy dwiema tarczami statycznymi [207,240]. Z tego powodu urządzenia te nazywane są młynami z tarczą pływającą. Niezwykle istotną rolę w tego typu młynach odgrywa ułożyskowanie wirnika, umożliwiające swobodne przesuwanie się wirujących tarcz pomiędzy nieruchomymi.



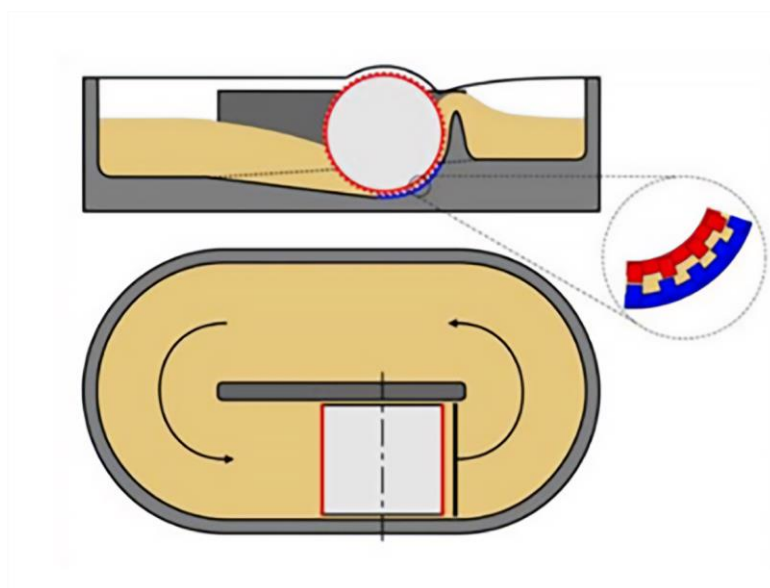
Rys. 2-25 Fotografia podwójnego młyna tarczowego z rozłożonymi tarczami [242]

Zmiana rozmiaru szczeliny między tarczami wirnika i statora pozwala na regulację intensywności procesu mielenia w młynach tarczowych podwójnych. Dokonuje się tego przez przesunięcie jednej z nieruchomych tarcz w stosunku do tarczy ruchomej. Wirnik z zamocowanym rotorem przyjmuje odpowiednie położenie względem obu tarcz nieruchomych (pośrodku) dzięki dążeniu systemu mielącego do zachowania hydrodynamicznej równowagi [207]. Istniejące konstrukcje podwójnych młynów tarczowych wykorzystują różnorodne rozwiązania dla przepływu masy mielonej przez strefy mielenia.

Młyny tarczowe podwójne zdobyły szerokie zastosowanie w przemyśle papierniczym. Wynika to m.in. z dużej różnorodności tarcz mielących do wyboru w zależności od rodzaju masy mielonej i zaplanowanych warunków mielenia, ale także ze znakomitych parametrów operacyjnych związanych m.in. z łatwością wymiany tarcz oraz regulacją ich szczeliny.

2.6.3 Holendry

W okresie od XVII do połowy XX wieku, holendry dominowały jako urządzenia służące do mielenia mas włóknistych stosowanych w przemyśle papierniczym. Pierwsze z tych urządzeń zostały wyprodukowane w 1682 roku w Holandii, a w kolejnych latach były one poddawane wielu procesom udoskonalenia i modyfikacji [161]. Wśród różnych typów holendrów, te otwarte były najpowszechniej stosowane w papierniach. Na rysunku (Rys. 2-26) przedstawiono uproszczony schemat budowy holendra.



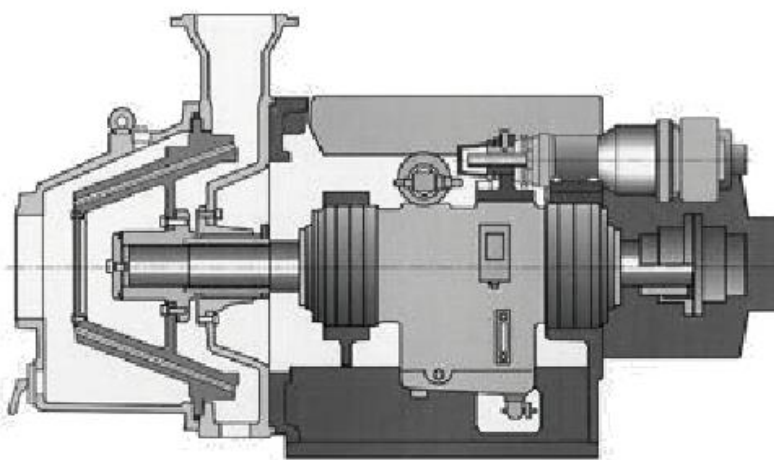
Rys. 2-26 Uproszczony schemat budowy holendra [212]

Charakterystycznym elementem typowego holendra jest wanna, wykonana z betonu lub żeliwa, podzielona wewnętrzną przegrodą na dwa oddzielne kanały [207]. W pierwszym umieszczony jest wirujący walec nożowy. Razem z nieruchomym nożowiskiem znajdującym się na dnie wanny urządzenia, walec ten odpowiedzialny jest za proces mielenia i pompowania masy. Konstrukcja wanny holendra umożliwia ciągłą cyrkulację masy podczas procesu jej obróbki. W trakcie mielenia mas włóknistych w holendrze, masa jest wielokrotnie przepompowywana przez strefę mielącą, co prowadzi do wielu cykli jej przerobu.

Ograniczenia technologiczne holendrów, takie jak ich mała wydajność oraz duża pracochłonność, wraz ze wzrostem wydajności maszyn papierniczych spowodowały, że od połowy XX wieku holendry zaczęto stopniowo zastępować urządzeniami ciągłego działania, takimi jak młyny stożkowe i tarczowe [207,211]. Ten rodzaj układu historycznie był stosowany do produkcji bibułki do zastosowań specjalistycznych, jednak jego niska wydajność energetyczna eliminuje go w kontekście nowoczesnej i efektywnej metody produkcji NFC.

2.6.4 Młyny stożkowe

Młyny stożkowe uzyskały właściwości wymagane do ich długotrwałej i niezawodnej eksploatacji dopiero w połowie XX wieku [207]. Konstrukcja tych urządzeń bazuje na stożkowym wirniku nożowym, który obraca się w stożkowej obudowie [162,207,211] (Rys. 2-27). Powierzchnia wewnętrzna obudowy młyna wyposażona jest w noże i z tego powodu określana jest jako nożowisko. Warto podkreślić, że kształt, wymiary, a także materiał konstrukcyjny wirnika i obudowy mogą się różnić.



Rys. 2-27 Przekrój młyna stożkowego [212]

Zawiesina włóknista trafia do wnętrza młyna stożkowego przez tzw. wlot, mieszczący się przy węższym końcu młyna, a wyprowadzana jest przez górę szerszego końca urządzenia [207]. Przesuwanie wirnika wzdłuż osi przy pomocy serwomotoru reguluje szerokość szczeliny międzynożowej, co pozwala na zmianę intensywności obróbki masy włóknistej [207,211]. Budowa tego rodzaju urządzeń umożliwia precyzyjne dostosowanie szerokości szczeliny międzynożowej [211].

Zróznicowanie kierunku przepływu masy włóknistej przez młyn w stosunku do kierunku działania siły odśrodkowej na mieloną masę, to specyficzna cecha młynów stożkowych. W rezultacie, gdy stożkowość młyna maleje, siła odśrodkowa przestaje wspomagać przepływ, co zmusza do zwiększenia ciśnienia masy zasilającej młyn.

Młyny stożkowe były urządzeniami najczęściej wykorzystywanymi do mielenia w przemyśle papierniczym w latach 60. XX wieku. W latach 70–80 były one stopniowo wypierane przez młyny tarczowe z powodu problemów operacyjnych, wynikających z pracochłonności i czasochłonności napraw elementów mielących. Trudności z ich naprawą

w młynach stożkowych spowodowane były ich konstrukcją, zawierającą metalowe płaskowniki i drewniane przekładki. Dopiero zastosowanie zintegrowanych garniturów nożowych wirnika i statora w latach 90. XX wieku pozwoliło młynom stożkowym osiągnąć pełną eksploatacyjną dojrzałość (Rys. 2-28).



Rys. 2-28 Zdjęcie zintegrowanego garnituru nożowego młyna stożkowego (152)

Opisane rozwiązanie nie tylko zniwelowało wspomniane wcześniej problemy eksploatacyjne młynów stożkowych, ale również umożliwiło wykorzystanie unóżowienia o zróżnicowanej geometrii. Dzięki tym modyfikacjom przywrócono atrakcyjność użycia młynów stożkowych do zastosowań przemysłowych.

W przypadku młynów stożkowych, precyzyjne dopasowanie unoszenia rotora do statora może być trudne do osiągnięcia, szczególnie przy większych skalach produkcji. Może to stanowić jedno z ograniczeń stosowania tych młynów w produkcji nanocelulozy.

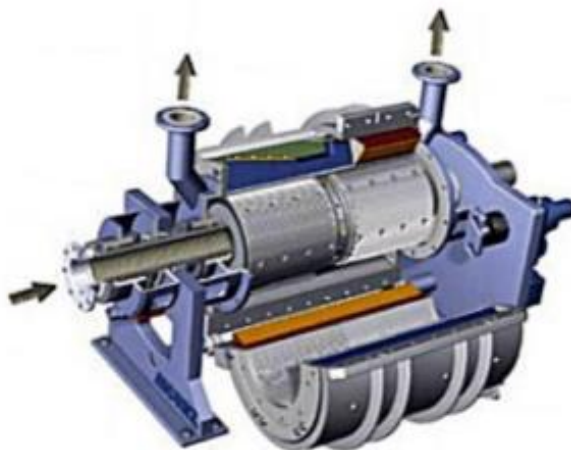
2.6.5 Młyny cylindryczne

Młyny cylindryczne nie są tak powszechnie używane jak młyny stożkowe czy tarczowe, ale w niektórych fabrykach papieru są czasem wykorzystywane. Zdolność do jednorodnej obróbki masy jest głównym atutem tych urządzeń.

Zgodnie z badaniami wykonanymi przez Rene, Ulricha i Wolfganga [243], przetwarzanie frakcji włóknistej w młynach cylindrycznych wpływa na proces pęcznienia

włókien w nieznacznie większym stopniu niż w przypadku młynów stożkowych i tarczowych. Wymieniony wyżej zespół badawczy zauważył również, że młyny cylindryczne oferują bardziej jednolite przetwarzanie masy. Masa włóknista w nich zmielona charakteryzuje się zdecydowanie najmniejszym procentowym udziałem włókien, które nie zostały poddane odróbce.

Najnowocześniejszym modelem młynów cylindrycznych są produkowane przez firmę Andritz tzw. młyny Papilon [164] (Rys. 2-29).



Rys. 2-29 Młyn typu Papilon firmy Andritz [244]

Przepływ masy przez te urządzenia jest znacznie mniejszy niż przepustowość dla młynów tarczowych i stożkowych w wyniku cylindrycznego kształtu rotora i statora. Budowa młyna cylindrycznego umożliwia relatywnie łatwe manipulowanie szerokością szczeliny między elementami mielącymi, pozwalając na dokładne sterowanie procesem mielenia [164]. Podobnie jak młyny stożkowe, młyny cylindryczne nie są optymalnym wyborem do produkcji nanocelulozy. Młyny cylindryczne mogą być stosowane w niektórych aspektach produkcji nanocelulozy, po odpowiednich modyfikacjach, ale prawdopodobnie nie będą najbardziej efektywnym i skutecznym rozwiązaniem w porównaniu do innych dostępnych technologii.

2.6.6 Konfiguracje układów urządzeń mielących

Rozróżniamy dwa podstawowe układy mielenia mas papierniczych: ciągły i okresowy [162]. Każdy z nich ma swoje unikalne cechy, a wybór między nimi zależy od różnych czynników, takich jak wymagania dotyczące jakości, efektywność procesu, dostępność zasobów i koszty operacyjne.

Układy mielenia ciągłego

W układach mielenia ciągłego proces trwa nieprzerwanie i nie wymaga podziału na osobne etapy. Masa papiernicza jest ciągle kierowana do młyna, gdzie jest mielona do pożądanej wielkości cząstek. Po przetworzeniu, masa jest od razu kierowana do kolejnych etapów produkcji.

Zalety:

- Wysoka efektywność: układy mielenia ciągłego są zazwyczaj bardziej efektywne pod względem produkcji, ponieważ proces nie jest przerywany [161].
- Ułatwione zarządzanie: w układach ciągłych łatwiej jest monitorować i kontrolować proces mielenia [160,161].

Wady:

- Potrzeba stałej kontroli: układ mielenia ciągłego wymaga stałego monitoringu i regulacji, aby utrzymać jakość produkcji [154,161].
- Potencjalnie wyższe koszty utrzymania: w przypadku awarii, cały system musi być zatrzymany do naprawy, co może prowadzić do wyższych kosztów utrzymania [207].

Układy mielenia okresowego

W układach mielenia okresowego, proces mielenia jest podzielony na określone etapy lub interwały. Każdy etap to osobny proces, który jest kontrolowany i monitorowany indywidualnie.

Zalety:

- Precyzyjna kontrola: układy mielenia okresowego umożliwiają precyzyjną regulację każdego etapu procesu mielenia, co pozwala na lepszą kontrolę nad jakością końcowego produktu [169,207].
- Elastyczność: układy mielenia okresowego są bardziej regulowalne, ponieważ każdy etap można dostosować do określonych wymagań [207].

Wady:

- Niższa efektywność: układy mielenia okresowego mogą być mniej efektywne w porównaniu do układów mielenia ciągłego, ponieważ każdy etap procesu wymaga indywidualnej kontroli i regulacji [154,207].

- Wyższe koszty operacyjne: ponieważ każdy etap jest kontrolowany i monitorowany indywidualnie, koszty operacyjne mogą być wyższe [169].

Wybór między układem mielenia ciągłego a okresowego zależy od wielu czynników, w tym od specyfiki procesu produkcyjnego, rodzaju surowca i oczekiwanych właściwości końcowego produktu.

- Układy mielenia ciągłego: proces trwa nieprzerwanie co zazwyczaj prowadzi do jego wyższej wydajności. Mogą wymagać jednak więcej energii na jednostkę produktu, ze względu na stałe działanie sprzętu. Ponadto ciągłe działanie może prowadzić do szybszego zużycia aparatury, zwiększając koszty utrzymania.

W kontekście produkcji NFC, układy mielenia ciągłego mogą nie być optymalne, ponieważ precyzyjna kontrola procesu jest kluczowa dla uzyskania nanowłókien o odpowiednich właściwościach. Choć układy mielenia ciągłego mogą zapewniać wyższą wydajność, ich wadą jest brak zagwarantowania wymaganej precyzji i jednorodności produktu końcowego [100].

Układy mielenia okresowego: umożliwiają dokładną kontrolę każdego etapu procesu mielenia, co może być korzystne w kontekście zużycia energii i efektywności procesu. Możliwość sterowania procesem na każdym etapie pozwala na optymalizację zużycia energii i zasobów. Ze względu na okresowy charakter operacji, ogólna wydajność może być niższa w porównaniu do układów mielenia ciągłego. W kontekście produkcji NFC w układach mielenia okresowego można uzyskać lepsze rezultaty, ponieważ precyzyjna kontrola procesu jest niezbędna do uzyskania nanowłókien o specyficznych właściwościach. Układy mielenia okresowego mogą zapewniać lepszą kontrolę nad jakością produktu końcowego, choć mogą też prowadzić do wyższych kosztów operacyjnych i większego jednostkowego zużycia energii [70,71].

2.6.7 Układy jednostopniowe i wielostopniowe

Kolejnym istotnym rozróżnieniem układów mielenia w przemyśle papierniczym, jest podział na:

- Jednostopniowe układy mielenia: cała surowa masa papiernicza przepuszczana jest w nich przez jeden młyn, gdzie zostaje zmielona do pożądanej wielkości cząstek. Ten układ jest stosunkowo prosty i ekonomiczny, ale może nie zapewnić tak precyzyjnej kontroli nad wielkością cząstek jak układ wielostopniowy [207,211].
- Wielostopniowe układy mielenia: zachodzi w nich kilka etapów procesu mielenia. Surowa masa papiernicza jest najpierw mielona w młynie pierwotnym do określonej wielkości cząstek, a następnie jest dalej przetwarzana w jednym lub więcej młynach wtórnych. Każdy etap mielenia pozwala na dalsze redukcje wielkości cząstek i uzyskanie bardziej jednnorodnej masy papierowej. Układ ten zapewnia lepszą kontrolę nad procesem mielenia i jest często stosowany w produkcji wysokiej jakości papierów specjalistycznych [161,169,211].

Wybór między jednostopniowym a wielostopniowym układem mielenia w konfiguracji okresowej dla produkcji nanofibryli celulozowych (NFC) będzie zależał od kilku czynników, w tym celów produkcji, dostępności sprzętu, kosztów operacyjnych i oczekiwanej jakości końcowego produktu.

- Jednostopniowy układ mielenia: przebieg jednostopniowy jest prostszy i może zapewnić lepszą kontrolę nad procesem i czystością cząsteczek NFC. Może jednak nie dostarczyć tak wysokiej jakości NFC jak system wielostopniowy. Biorąc pod uwagę, że mówimy o procesie okresowym, czas i złożoność mogą być czynnikami decydującymi [100].
- Wielostopniowy układ mielenia: proces wielostopniowy może być wydajniejszy i dokładniejszy, co może prowadzić do bardziej jednolitego produktu końcowego. Jest to jednak bardziej złożony i czasochłonny proces [70,71].

Koszty i skala układu są również ważnymi czynnikami do rozważenia. Wielostopniowy proces mielenia mimo możliwej lepszej wydajności może wymagać większej ilości energii i zasobów, co może wpłynąć na koszty operacyjne.

Decyzja między jedno- a wielostopniowym układem mielenia w konfiguracji okresowej będzie zależała od specyficznych wymagań i ograniczeń projektu. W przypadku realizowanego w niniejszej pracy układu mielenia dokonano wyboru układu jednostopniowego.

2.7 Obróbka enzymatyczna

Proces mielenia mas celulozowych w celu uzyskania nanowłókien stanowi wyzwanie technologiczne. Istotnym problemem jest znaczące zużycie energii niezbędnej do osiągnięcia pożądanego stopnia rozdrobnienia. Dlatego też istnieje konieczność wprowadzenia wstępnej obróbki, zwanej również „pretreatmentem”, która ma za zadanie rozluźnienie struktury włókna celulozowego [245]. Kluczową kwestią w tym procesie jest uniknięcie nadmiernej degradacji włókna, a tym samym zmniejszenie stopnia polimeryzacji [95].

Chociaż w literaturze naukowej zaproponowano wiele metod pretreatmentu, takich jak eksplozja parowa czy hydroliza kwasowa [188,246,247], to z uwagi na aspekty zarówno ekonomiczne, jak i środowiskowe – głównie związane z minimalizacją produkcji odpadów – pretreatment w postaci obróbki z wykorzystaniem obróbki enzymatycznej jest uważany za najbardziej perspektywiczny. Obróbka enzymatyczna pozwala na efektywne i selektywne działanie na strukturę włókna celulozowego, a jednocześnie jest metodą przyjazną dla środowiska, z uwagi na naturalne pochodzenie enzymów oraz ich możliwość dezaktywacji po procesie pretreatmentu [100].

W kontekście enzymatycznej obróbki mas celulozowych, można wyróżnić wiele grup enzymów o różnym profilu aktywności. Do najczęściej używanych należą enzymy z grupy celulaz i ksylanaz (hemicelulaz). Enzymy te prowadzą do selektywnego rozrywania wiązań pomiędzy poszczególnymi monomerami, w efekcie prowadząc do rozluźnienia struktury włókien celulozowych, ułatwiając ich dalszą obróbkę [85,143].

2.7.1 Hydroliza enzymatyczna

Enzymatyczna hydroliza mas celulozowych zdobywa coraz większe uznanie w zakresie zastosowań przemysłowych, zastępując tradycyjne metody takie jak hydroliza kwasowa czy obróbka wysokotemperaturowa. Wielkim atutem tej metody jest brak produkcji niepożądanych odpadów oraz stosowanie bardziej łagodnych warunków reakcji. W zastosowaniach przemysłowych, głównie korzysta się z preparatów enzymatycznych pochodzenia mikrobiologicznego. [254]

2.7.2 Mikroorganizmy degradujące celulozę

Celuloza jest degradowana za sprawą enzymów celulolitycznych, które są produkowane przez różnorodne mikroorganizmy, rośliny, a także pewne gatunki zwierząt, jak na przykład ślimaki [248]. W ekosystemach glebowych z odpowiednim napowietrzeniem, celuloza jest metabolizowana przez mikroorganizmy aerobowe, w tym grzyby, bakterie oraz actinobacteria. W środowisku beztlenowym metabolizm celulozy odbywa się za sprawą bakterii termofilnych, mezofilnych oraz pewnych gatunków grzybów beztlenowych i pierwotniaków [249,250].

2.7.3 Grzyby

Grzyby strzępkowe odgrywają prominentną rolę w kontekście tlenowej degradacji celulozy. Najbardziej znaczące w tym zakresie są gatunki należące do rodzajów *Chaetomium* i *Fusarium*, a także innych, takich jak *Aspergillus*, *Curvularia*, *Memnoniella*, *Myrothecium*, *Penicillium*, *Stachybotrys*, *Trichocladium*, *Trichoderma* oraz *Verticillium*. Warto dodać, że te mikroorganizmy produkują głównie celulazy pozakomórkowe, które znalazły zastosowanie w różnych dziedzinach biotechnologii [251–253].

2.7.4 Bakterie

Bakterie z rodzajów takich jak *Bacillus*, *Cellulomonas*, *Cellvibrio*, *Clostridium*, *Cytophaga* i *Sporocytophaga* produkują enzymy celulolityczne. Kompleks enzymatyczny zawierający endo- i egzocelulazy, jest produkowany przez pewne gatunki bakterii, w tym

Clostridium thetmocellum i *C. cellulovorans* [254]. Wśród bakterii zdolnych do degradacji celulozy znajdują się również promieniowce, takie jak *Micromonospora chalcea*, *Microbispora bispora*, *Streptomyces cellulosa* oraz *Sterptomyces sporangium* [255,256].

2.7.5 Mikroorganizmy modyfikowane genetycznie

Współcześnie obserwujemy zwiększone wykorzystanie mikroorganizmów genetycznie modyfikowanych, które wytwarzają celulazy o udoskonalonych charakterystykach. Wśród nich znajdują się zarówno bakterie, jak i drożdże, ze szczególnym uwzględnieniem *Saccharomyces cerevisiae* [257,258].

2.7.6 Enzymy celulolityczne

Enzymy celulolityczne są odpowiedzialne za katalizowanie hydrolizy wiązań β -1,4-glikozydowych w celulozie, celo-oligosacharydach oraz celobiozie [259]. Skuteczne przekształcenie celulozy w glukozę zależy od współdziałania uzupełniających się endo- β -1,4-glukanazy (EGL), egzo- β -1,4-glukanazy, celobiohydrolazy (CBH) oraz β -glukozydazy (BGL).

Endo- β -1,4-glukanazy (EC 3.2.1.4) atakują niespecyficznie wewnętrzne wiązania β -1,4-glikozydowe, głównie w amorficznej celulozie i jej pochodnych, takich jak np. CMC–karboksymetyloceluloza. Różnice w ich strukturze molekularnej pozwalają zaklasyfikować je do czterech głównych rodzin hydrolaz glikozydowych (GH): 5, 7, 12 i 45. **Celobiohydrolazy** (EC 3.2.1.91) usuwają molekuły celobiozy z nieredukującego lub redukującego końca łańcuchów celulozy, zarówno amorficznej jak i krystalicznej, oraz rozkładają pochodne celulozy. Są one klasyfikowane do dwóch rodzin GH: 6 i 7 i są częstym składnikiem komercyjnych preparatów celulolitycznych. Centrum aktywne tych enzymów ma strukturę tunelową, co pozwala na wielokrotne interakcje z końcem polimerowego łańcucha. **Egzo- β -1,4-glukanazy** (EC 3.2.1.74) to enzymy najmniej opisane wśród hydrolaz celulozowych. Działają przez odszczepianie molekuł glukozy z nieredukującego końca łańcuchów celulozy i celo-oligosacharydów [266,267].

Struktura molekularna enzymów celulolitycznych składa się z dwóch domen: jednej katalitycznej oraz drugiej odpowiedzialnej za wiązanie substratu. Ich centra aktywne przyjmują formę tunelu, kieszeni lub szczeliny. Pierwsze dwie formy umożliwiają

egzohydrolazom wielokrotne oddziaływanie z końcem łańcucha glukanu, podczas gdy trzecia pozwala endoglukanazie na rozkładanie wiązań. Proces hydrolizy celulozy do glukozy odbywa się w trzech fazach: adsorpcji enzymów na powierzchni celulozy, hydrolizy wiązań glikozydowych oraz ostatecznej desorpcji enzymów z powierzchni substratu [259–261].

2.7.7 Preparaty enzymatyczne

W celu uzyskania hydrolizy enzymatycznej polisacharydów roślinnych, konieczne jest zastosowanie kombinacji różnych enzymów współpracujących ze sobą. Na przykład, kombinacja celobiohydrolaz i endoglukanaz z *T. reesei* wraz z β -glukozydazą z *A. niger* jest odpowiednia do hydrolizy czystej celulozy [262,263]. Jednakże degradacja materiałów z hemicelulozami wymaga dodatkowego zastosowania enzymów takich jak endoksyłanazy, β -ksylozydazy, α -arabinofuranozydazy i acetyloesterazy [264]. Różne enzymatyczne preparaty charakteryzują się zróżnicowaną aktywnością poszczególnych enzymów. Grzyb strzępkowy *Trichoderma reesei* (znany również jako *Hypocrea jecorina* po re-klasyfikacji) jest jednym z głównych producentów enzymów przyspieszających hydrolizę biomasy roślinnej. Jego enzymy są najbardziej aktywne w zakresie pH 4,5 ÷ 5,0 oraz temperaturze 40 ÷ 50°C. Współczesne firmy kluczowe w produkcji enzymów do rozkładu materiałów ligninocelulozowych to Novozymes i Genecor [265].

2.7.8 Pomocnicze białka w hydrolizie enzymatycznej celulozy

Analiza mechanizmu hydrolizy celulozy ujawniła udział białek, które choć nie są enzymami i nie katalizują rozszczepienia wiązań glikozydowych, odgrywają kluczową rolę w procesie degradacji tego polisacharydu przez destabilizację wiązań wodorowych między jego łańcuchami. Istnieją trzy główne typy białek, które uczestniczą w tym procesie – ekspansyny, swoleniny oraz looseninginy – i odgrywają one istotną rolę w enzymatycznej degradacji biomasy roślinnej przez ułatwianie dostępu enzymów do struktury celulozy.

Ekspansyny to białka o masie cząsteczkowej w granicach 29–30 kDa. Istnieją cztery znane rodziny tych białek: α -ekspansyny, β -ekspansyny, ekspansyny typu α oraz typu β [266]. Do chwili obecnej potwierdzono działanie tylko dwóch z nich, ekspansyn α i β , które mają zdolność modyfikacji struktury ścian komórkowych [267,268]. W kontekście procesu hydrolizy, ekspansyny działają najsilniej w środowisku o niskim pH [269].

Swoleniny, w kontraście do roślinnych ekspansyn, są białkami syntetyzowanymi przez grzyby, które również wspomagają rozkład celulozy. Pewne substraty węglowe, takie jak soforoza czy celuloza, indukują biosyntezę tych białek [270,271]. Te specyficzne białka prowadzą do lokalnych zmian w wiązaniach wodorowych między łańcuchami celulozy, czyniąc pewne sekwencje łańcucha bardziej podatnymi na działanie enzymów celulolitycznych [272]. Mimo że budowa swolenin jest zbliżona do struktury ekspansyn, to zawierają one charakterystyczną sekwencję sygnałową oraz domenę wiążącą celulozę (CBDS). Na peptyd sygnałowy składa się około 18 aminokwasów, zaś domena wiążąca polisacharydy jest charakterystyczna dla CBDS produkowanych przez grzyby, zawierając kilka mostków disulfidowych i około 40 reszt aminokwasowych. Znane swoleniny mają masę cząsteczkową około 75 kDa. W kontekście współczesnych badań, główną uwagę przywiązujemy do ekspansyn i swolenin, gdy mówimy o białkach wspierających hydrolizę celulozy [273]. Niemniej jednak istnieją również białka o zbliżonym mechanizmie działania, takie jak looseniny, które są produkowane przez grzyby *Bjerkandera adusta*. Udało się wyeksponować geny loosenin w drożdżach *Saccharomyces cerevisiae* [274].

2.7.9 Efekty zastosowania obróbki enzymatycznej

Główne skutki działania preparatów enzymatycznych to: rozluźnienie strukturalne, kontrolowane obniżenie stopnia polimeryzacji oraz redukcja stopnia krystaliczności materiału celulozowego. Z perspektywy produkcji NFC, opisane efekty są konieczne, ponieważ skutkują zmniejszeniem energii potrzebnej do procesu fibrylacji masy celulozowej do postaci NFC. Badania w zakresie mielenia wskazały potencjał enzymów w ulepszaniu procesu mielenia.

Warunki obróbki enzymatycznej i dezaktywacja:

- stosowane warunki są łagodne, lecz wymagają wykonania oddzielnej operacji technologicznej,
- regulacja pH nie jest wymagana; można zastosować układ składający się z enzymu bez zastosowania buforu regulującego pH,
- dezaktywacja enzymu następuje przez podgrzewanie do 85°C, co prowadzi do denaturacji białka (enzymu),
- w przypadku zastosowania NFC do zastosowań medycznych konieczne jest usunięcie resztek enzymu przez proces wymywania.

Wprowadzenie obróbki enzymatycznej do tego procesu zdecydowanie go usprawnia. Enzymy mogą selektywnie rozłożyć wiązania w makrostrukturze włókna celulozowego, ułatwiając jej dalsze mechaniczne rozdrobnienie [177]. Ponadto, enzymy mogą być dostosowane do specyficznych rodzajów celulozy, co pozwala na większą kontrolę nad procesem i końcowymi właściwościami NFC [210,245]. Dodawanie enzymu jest kosztowo efektywne, a enzymy są dostępne komercyjnie (np. Novozymes).

Łączenie tych dwóch metod – mechanicznej i enzymatycznej – w produkcji NFC jest obiecującym obszarem badań. Potencjalnie, może prowadzić do efektywniejszych i mniej energochłonnych procesów produkcji, a także do lepszego wykorzystania surowców celulozowych [85,143,177], dodatkowo, może to umożliwić produkcję NFC o bardziej kontrolowanych i dostosowywalnych właściwościach, jest to kluczowe dla możliwości jej wdrożenia komercyjnego.

2.8 Podsumowanie części literaturowej

Mając na uwadze postawienie hipotezy badawczej i formujący się cel pracy, w zakresie optymalizacji wytwarzania nano i mikro włókien, masy celulozowej NFC, do zastosowań specjalistycznych, na podstawie analizy przedstawionego przeglądu wiedzy określono dokładnie kluczowe aspekty:

- wynik – produkt, jego cechy i właściwości,
- materiał – surowiec, jego cechy i właściwości,
- proces – rodzaj procesu, dobór urządzenia,
- skalę – środki optymalne do realizacji badań.

Wyciągając wnioski z poznanej budowy włókien celulozowych, sposobu ich układania się i wzajemnych zależności, można założyć jakie oddziaływanie na włókna przyniesie najlepszy efekt. Z przeanalizowanej literatury i opracowań naukowych wynika bardzo szeroki potencjał zastosowań materiałów nano i mikrocelulozowych. Są to wciąż materiały w fazie badań i rozwoju. Jednym z głównych problemów zastosowania nanocelulozy jako surowca jest brak dedykowanych urządzeń i metod pozwalających na wytwarzanie jej w skali przemysłowej. Również w samym aspekcie badawczym dostęp do dużych ilości materiału do badań również zmienia ich tor. W wyniku przeanalizowania metod wytwarzania włókien nano i mikrocelulozowych dla dalszych badań w zakresie tej pracy ustalono, że optymalne rezultaty można uzyskać stosując metodę mechaniczną w połączeniu ze wstępną obróbką enzymatyczną. Sam rodzaj urządzenia mielącego zdeteminowany został jako młyn tarczowy, ze względu na prostotę konstrukcji, możliwość wykonania go w założonej skali, łatwe zachowanie wysokiej precyzji ustawień i kontroli procesu. Wybór układu okresowego mielenia jest zasadny ze względu na możliwość precyzyjnej kontroli samego procesu oraz konieczność powtórzenia cyklicznego procesu mielenia dla każdej porcji włókien. Z przedstawionego kontekstu wynika, że najbardziej korzystną metodą wytwarzania nanowłókien celulozowych będzie jej pozyskanie drogą rozdrobnienia mechanicznego ze względu na utrzymanie czystości chemicznej celulozy, możliwą wysoką wydajność energetyczną, możliwość przeprowadzenia procesów w sposób kontrolowany i powtarzalny.

2.9 Teza robocza pracy

Na podstawie dokonanego przeglądu literatury naukowej można wnioskować, że produkty ze sfibrylowanej nanocelulozy mogą mieć szerokie zastosowanie w nauce, technice, gospodarce, medycynie itp. Pomimo tych potencjalnych możliwości stosowania sfibrylowanej nanocelulozy brak jest efektywnych metod jej wytwarzania. Dotychczas można jedynie otrzymywać preparaty tego materiału zaledwie w skali laboratoryjnej.

Podjęcie badań nad opracowaniem urządzeń umożliwiających wytwarzanie sfibrylowanej nanocelulozy w skali półtechnicznej z możliwością przeniesienia procesu do skali przemysłowej jest zagadnieniem bardzo trudnym, stanowiącym zarazem bardzo ambitne wyzwanie naukowe.

Spośród metod wytwarzania sfibrylowanej nanocelulozy największe możliwości rokują metody oparte na mechanicznym rozdrabnianiu włókien celulozowych w zawiesinach wodnych.

W badaniach naukowych w ramach grantu *POIR.01.02.00-00-0104/17*, w którym autor brał udział projektując i wykonując stanowisko badawcze, stwierdzono, że obróbka masy w tych urządzeniach jest efektywna jedynie w pierwszej fazie mielenia. W miarę postępu procesu mielenia, rozdrabniane cząstki włókien celulozowych w coraz mniejszym stopniu są zatrzymywane i obrabiane w strefie mielenia, przenikają do przestrzeni międzynożowych i odpływają z młyna. Powyższe zjawisko wynika zapewne z faktu, że tarcze mielące stosowane w klasycznych młynach papierniczych nie są przystosowane do rozdrabniania włókien celulozowych do tak małych rozmiarów, lecz do modyfikacji ich właściwości (fibrylacji i skracania), umożliwiających uzyskanie z tych włókien papieru o wymaganych właściwościach użytkowych.

Można wnioskować, że modyfikacja konstrukcji młyna tarczowego oraz tarcz mielących powinna umożliwić efektywne rozdrobnienie włókien masy celulozowej do elementów o wielkości rzędu mikro– nanometrów, a więc do uzyskania nanocelulozy sfibrylowanej.

3 Cel i zakres pracy

Na podstawie przeglądu literatury naukowej stwierdzono brak dedykowanych rozwiązań w zakresie uzyskiwania mikro- i nanofibrylowanej celulozy (NFC) do zastosowań specjalistycznych. Ze względu na duże znaczenie naukowe i technologiczne wytwarzania nanowłókien celulozowych, celem pracy było opracowanie konstrukcji i zbudowanie młyna tarczowego wyposażonego w tarcze umożliwiające otrzymywanie nanocelulozy sfibrylowanej z wodnej zawiesiny masy celulozowej oraz stanowiska umożliwiającego analizę i weryfikację wpływu parametrów obróbki na proces i produkt. Na podstawie zgromadzonych wyników badań wyciągnięto stosowne wnioski optymalizacyjne.

Zakres pracy

- Opracowanie konstrukcji i zbudowanie młyna tarczowego wyposażonego w:
 - tarcze metalowe o zmodyfikowanej rzeźbie elementów mielących,
 - tarcze płaskie wykonane z bazaltu, granitu i kompozytu.
- Zbudowanie stanowiska badawczego do oceny efektywności pracy młyna po wprowadzeniu modyfikacji w konstrukcji młyna i stosowanych tarcz mielących,
- Optymalizację w toku badań poprzez modyfikacje konstrukcji młyna, tarcz oraz elementów pomocniczych wchodzących w skład stanowiska,
- Ocenę efektywności pracy młyna tarczowego w zakresie wpływu koncentracji masy, szybkości obrotowej oraz rodzaju tarcz.
- Otrzymanie próbek nanocelulozy NFC dających możliwość potwierdzenia rezultatów badań

4 Część doświadczalna

W niniejszej pracy dużą częścią aspektu doświadczalnego była część konstrukcyjna. Wiele założeń do budowy urządzenia wynikających z przeglądu literatury, doświadczenia i poprzedzających badań, musiało zostać opracowane i zamknięte w formie wytycznych, które zostaną tu przedstawione. W toku konstruowania urządzenia i badań napotkano wiele przeszkód technicznych, które musiały zostać rozwiązane w trakcie ich realizacji. Niejednokrotnie wyniki badań wykonanych na urządzeniu wprowadzały potrzebę modyfikacji samego układu. Część badawcza składała się z etapów:

- Pierwszy etap eksperymentalno–doświadczalny, w którym testowany był sam młyn i układ badawczy, rozwiązywane były zagadnienia z samym mechanizmem jego działania. W ramach tego etapu wykonano dziesiątki prób zakończonych powodzeniem lub niepowodzeniem, jednakże z wielu tych prób zostały wyciągnięte wnioski i miały one wpływ na opracowanie finalnego kształtu urządzenia. W ramach etapu zostały również wytyczone graniczne parametry działania urządzeń.
- Drugi etap po uzyskaniu oczekiwanych powtarzalnych rezultatów, polegał na optymalizacji procesu i badaniach w różnych konfiguracjach.

4.1 Kontekst badawczy

W 2015 roku autor uczestniczył w zespole badawczym, który opracował w ramach projektu wyspecjalizowane stanowisko badawcze w skali technicznej do mielenia mas celulozowych. Należy zaznaczyć, że w owym czasie był to pierwszy tego typu układ w Polsce. Powstał on na bazie komercyjnego układu młyna tarczowego „REGMED MD–3000”, które to rozwiązanie zostało w bardzo dużym stopniu zmodyfikowane i rozbudowane.

Finalnie, powstał układ PSDR200 (Pilot Scale Disk Refiner i 200 odnoszące się do średnicy tarcz). Układ ten został wykorzystany do wykonania bardzo złożonych badań w zakresie mielenia papierniczych mas włóknistych. Uzyskane wyniki zostały wykorzystane w 3 pracach doktorskich [212,275,276]Dokładniejszy opis i parametry, które posłużyły jako dane do konstrukcji nowego układu przedstawiono w rozdziale 4.2.2.

Po zrealizowanych w 2017 r. badaniach pojawiły się nowe wątki do kontynuacji. Pomysł rozwinięcia metody mielenia o krok dalej, rozbicia włókien celulozowych do skali mikro a nawet nano pozostał do rozstrzygnięcia. Pojawiła się możliwość zrealizowania tych

pomysłów i możliwość wykonania badań, które mogą przynieść obiecujące rezultaty w dziedzinie produkcji celulozy mikrofibrylowanej. Tłem tej rozprawy oraz możliwością jej realizacji, były badania zrealizowane w ramach projektu POIR.01.02.00-00-0104/17 „Rozwój technologii i optymalizacja wytwarzania nanowłókien celulozowych (NFC) do celów specjalistycznych” [277].

W projekcie tym autor pracy pełnił rolę konstruktora aparatury badawczej, gdzie postawiono przed nim zadanie opracowania, zaprojektowania, skonstruowania oraz zbadania urządzeń, które posłużyły do wytworzenia nanofibrylowanej celulozy (NFC). W skład opracowanych urządzeń wchodziło stanowisko do obróbki enzymatycznej, układ do pomiaru zawartości frakcji drobnej metodą równowagi dynamicznej, urządzenie do wytwarzania arkuszy oraz młyn do fibrylacji włókien celulozowych do postaci nanofibrylowanej celulozy. Zaznaczyć należy, że pod względem stopnia skomplikowania przedstawiony w pracy młyn jest elementem zdecydowanie najtrudniejszym, ponieważ przy jego projektowaniu nie można się było posłużyć żadnymi gotowymi rozwiązaniami. Oprócz założonych parametrów produktu, proces fibrylacji w dużym stopniu determinuje autorski sposób przygotowania masy do obróbki. Założenia projektowe i procesowe są wynikiem pracy całego zespołu, ich determinacji oraz wieloletniego doświadczenia.

W niniejszej pracy postanowiono połączyć zdobyte w ramach wcześniejszych projektów B+R doświadczenie z możliwościami wykonawczymi, jakimi autor dysponuje we własnej pracowni projektowo–konstrukcyjnej oraz aparaturą, możliwościami badawczymi i doświadczeniem, którymi dysponuje laboratorium firmy NFAT (Natural Fibers Advanced Technologies).

W tych warunkach podjęto się tego ciekawego, aczkolwiek obarczonego bardzo wysokim ryzykiem zadania projektowego oraz konstrukcyjnego. Ustalono, że głównym aspektem realizacji będzie młyn, dzięki któremu możliwe będzie przesunięcie zakresu mielenia masy w stronę mikro– a nawet nanofibrylowanej celulozy. Otrzymywanie nanocelulozy było w owym czasie już dobrze opanowane, natomiast celem projektu było wytworzenie mikro– i nanofibrylowanej celulozy do zastosowań specjalistycznych, czyli wymagających wysokiej czystości uzyskiwanej celulozy. Prace nad opracowaniem tego układu rozpoczęły się w 2017 roku i zakończyły w 2022 roku pełnym sukcesem. Obecnie projekt jest w fazie wdrażania i już powstają pierwsze produkty z wykorzystaniem uzyskanego nowego nanomateriału, takie jak podłoża pod opatrunki czy nośniki substancji zapachowych.

Przedstawione w niniejszej pracy urządzenie (Rys. 4-1) zostało specjalnie w tym celu skonstruowane i przebadane. Potrzebę stworzenia takiej metody postuluje się wprost z potrzeby wprowadzania nowych materiałów na rynek. Zwłaszcza materiałów naturalnych, które mogą się przyczynić do postępu w wielu gałęziach przemysłu. Nanoceluloza jest ostatnio materiałem poszukiwanym a wręcz modnym ze względu na jej właściwości, szereg potencjalnych zastosowań oraz naturalne pochodzenie.



Rys. 4-1 Stanowisko NFDR160

Ze względu na brak danych literaturowych dotyczących wytworzenia tych preparatów w skali przemysłowej, w pierwszej kolejności skupiono się na próbach wytworzenia mikrocelulozy, której cząstki są wielokrotnie większe od cząstek nanocelulozy, co stanowi krok pośredni oraz zasadny punkt wyjścia do następnego przesunięcia skali w stronę nano.

4.2 Koncepcja, projekt i realizacja młyna NFDR160

4.2.1 Wprowadzenie do koncepcji młyna tarczowego NFDR 160, jego cech i założeń

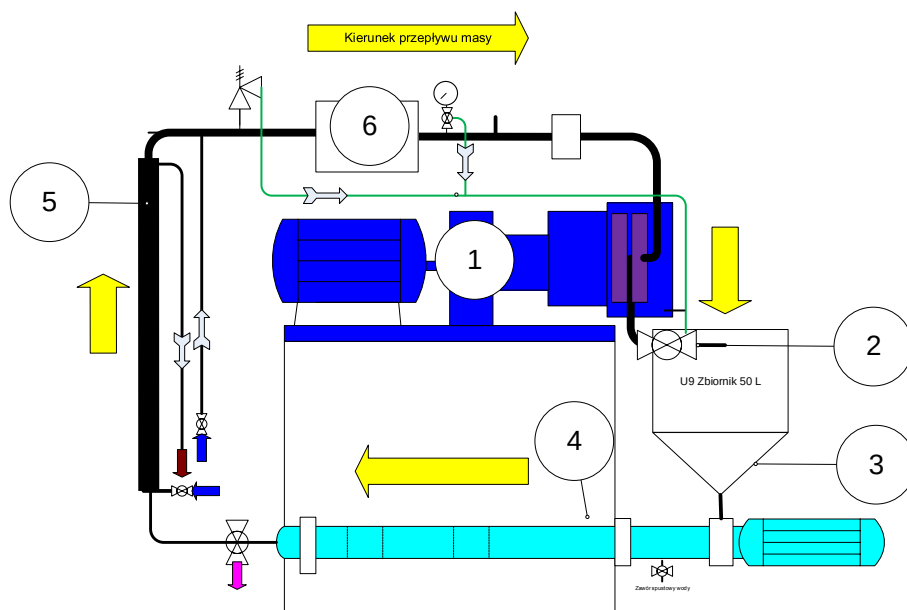
W celu zilustrowania ewolucji koncepcji konstrukcji NFDR160, przedstawiono wcześniejsze wykonane stacje badawcze, zidentyfikowane wady i zalety tych systemów oraz wnioski konstrukcyjne, które zostały wykorzystane do zaprojektowania ostatecznej wersji układu dającego możliwość wytworzenia nano– oraz mikrocelulozy w kontrolowanych i efektywnych warunkach.

4.2.2 Geneza: stanowisko PSDR200

Bardzo ważnym dla realizacji projektu urządzenia NFDR160 była realizacja projektu, który stał się pierwowzorem oraz wstępnym polem badawczym dającym wytyczne dla nowej konstrukcji. Było to wcześniej wspomniane stanowisko badawcze procesu mielenia mas papierniczych PSDR200, stworzone wspólnie z dr hab. inż. Piotrem Przybyszem oraz dr inż. Marcinem Dubowikiem w ramach realizacji projektu naukowego oraz pracy doktorskiej Pana dr inż. Dubowika. Głównymi istotnymi cechami tego stanowiska były:

- moc silnika 5,5 kW,
- wydajność pompy obiegowej 200 l/min,
- pojemność zbiornika 50 dm³,
- moc chłodnicy 5,5 kW,
- przekrój instalacji obiegowej DN80,
- możliwość mielenia masy celulozowej o koncentracji do 6%,
- zintegrowany układ kontrolno–pomiarowy.

Na (Rys. 4-2) przedstawiono schemat ideowy stanowiska PSDR200 z wyszczególnieniem jego najważniejszych elementów.



Rys. 4-2 Schemat najważniejszych elementów układu
1 – młyn, 2 – zawór dławiący, 3 – zbiornik, 4 – pompa, 5 – chłodnica, 6 – odcinek pomiarowy

Gotowy układ przedstawiono na fotografii (Rys. 4-3).



Rys. 4-3 Stanowisko PSDR200

Układ PSDR200 był przekształceniem komercyjnego układu Regmed MD–3000, który nie do końca spełniał oczekiwania badaczy, czego wynikiem była jego gruntowna modyfikacja. Na rysunku (Rys. 4-4) przedstawiono zdjęcie oryginalnego układu.



Rys. 4-4 Regmed MD3000 [278]

W relacji do oryginalnego stanowiska Regmed MD-3000 zmieniono:

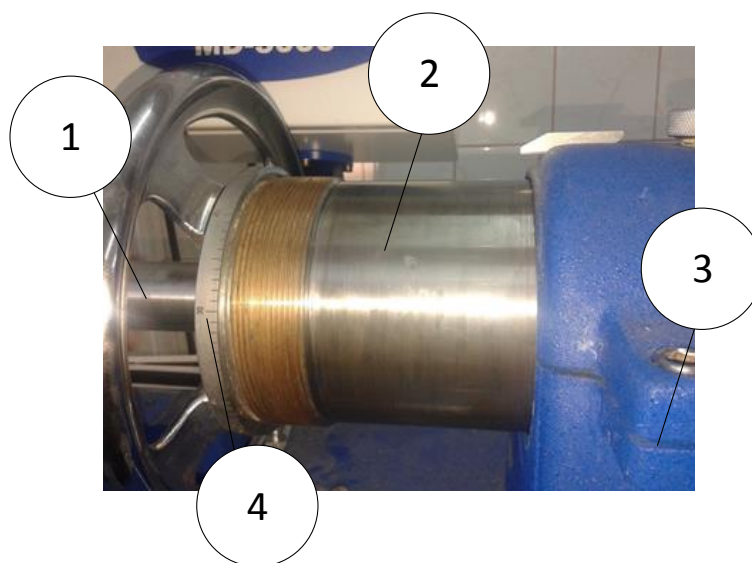
- średnicę przekroju instalacji zasilania masą z DN40 na DN80,
- zastosowano w układzie pompę obiegową z regulacją prędkości,
- zastosowano zewnętrzną chłodnicę masy,
- zmieniono kąt nachylenia stożka zbiornika oraz położenia wlotu/wylotu,
- zwiększono liczbę punktów kontroli procesu z 1 do 4,
- zastosowano zintegrowany system sterowania z archiwizacją parametrów procesu.

Powodem wprowadzonych zmian było wykrycie i zidentyfikowanie niekorzystnych rozwiązań i założeń w kontekście planowanych badań. Podstawowymi wadami oryginalnego układu były:

- A. Brak precyzji pozycjonowania tarcz aparatu mielącego,
- B. Brak możliwości kontroli dozowania masy do młyna,
- C. Niewystarczające chłodzenie,
- D. Niewystarczająca liczba punktów kontrolno–pomiarowych,
- E. Brak rejestracji przebiegu procesu,
- F. Brak układów zabezpieczeń i bezpieczeństwa.

W celu usunięcia wyżej wymienionych wad podjęto następujące działania:

Ad. A. Konstrukcja układu bazowała na młynie tarczowym typu BAUER zamontowanym na zintegrowanej, żeliwnej podstawie z silnikiem. Układ pracujący w ułożeniu poziomym, gdzie regulacja szczeliny między tarczami odbywała się za pomocą gwintu umieszczonego na komorze łożyskowej (2) (Rys. 4-5) wału głównego wirnika. Poprzez przekręcanie całej komory łożyskowej następowało osiowe przesunięcie wału (1), czego rezultatem było odsunięcie lub dosunięcie tarczy do statora. Zablokowanie pozycji realizowane było poprzez zaciśnięcie zewnętrznego gwintu regulacyjnego (3). Wadą tego rozwiązania było to, że po zaciśnięciu gwintu zmieniał się kąt osadzenia komory łożyskowej, co powodowało zmianę kąta przylegania tarcz. Podziałka regulacyjna (4) znajdowała się na ruchomym pierścieniu, który ustalało się po wyznaczeniu 0 mm szczeliny mielącej. Podziałka dawała możliwość odczytu pozycji tarczy na poziomie 0,1 mm. Stator, czyli druga tarcza zespołu mielącego zamocowana była do pokrywy młyna, która za pomocą dwóch ruchomych śrub dociągana była do korpusu młyna.



Rys. 4-5 Mechanizm regulacji szczeliny Regmed

Urządzenie mielące uległo następującym modyfikacjom, aby zminimalizować niekorzystne cechy:

- Przebudowie metody pozycjonowania komory mielącej i modernizacji mechanizmu zamknięcia. W oryginalnym urządzeniu pozycjonowanie statora po zamknięciu komory mielącej nie zapewniało utrzymania równoległości tarcz ani powtarzalności pozycji układu po otwarciu i ponownym zamknięciu. Brak był powierzchni precyzyjnie przylegającej a pozycjonowanie zależne było od stopnia kompresji uszczelki gumowej. Zostało to zmienione poprzez wyfrezowanie przylgni zamykania komory, tak aby pokrywa i korpus przylegały do siebie przygotowanymi płaszczyznami oraz poprzez zmianę sposobu uszczelnienia. Mechanizm zamknięcia został poprawiony przez zmianę śrub dociągowych na większe i usunięcie zawiasu.
- W precyzyjnym pozycjonowaniu dużą przeszkodą było również zamocowanie ciężkiego zbiornika (50L) na pokrywie młyna, którego ciężar powodował przekoszenie całej pokrywy i utratę parametrów równoległości tarcz.

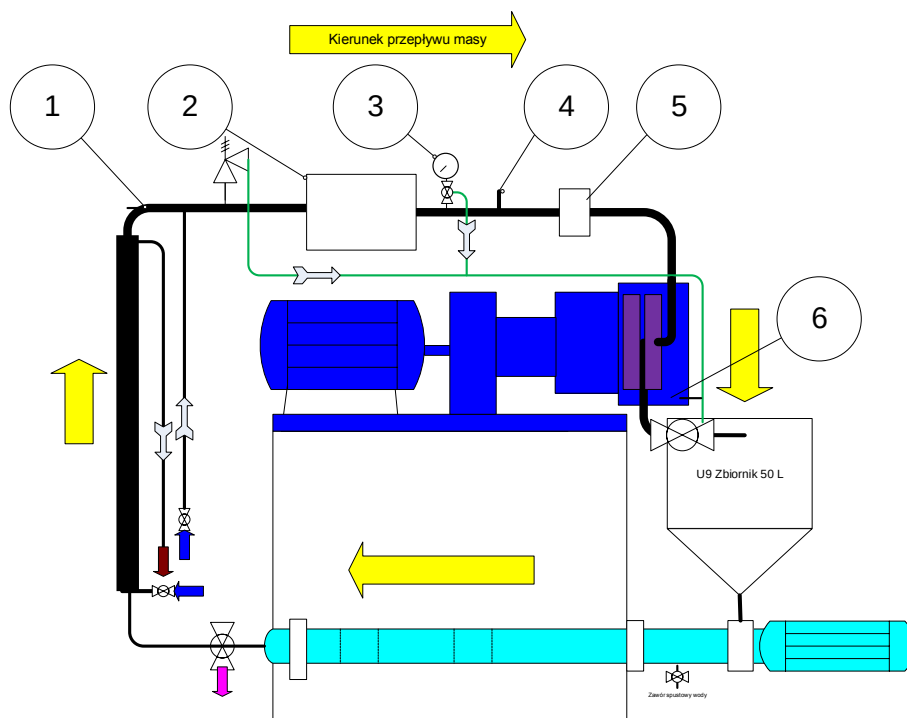
Ad. B. W celu zapewnienia równomiernego dostarczania masy do młyna zmieniono średnicę rur układu z DN40 na DN80. Do układu zastosowana została pompa śrubowa dająca możliwość pompowania masy celulozowej o koncentracji do 6%. Pompa była sterowana przez komputer, dając możliwość precyzyjnego ustalenia prędkości przepływu.

Ad. C. Zaprojektowano i wykonano chłodnicę w postaci wymiennika płaczowego na jednej z rur, której powierzchnia wymiany zapewniała wystarczające chłodzenie masy podczas mielenia nie dopuszczając do przekroczenia 50°C w celu zapewnienia stałych warunków procesu.

Ad. D. Układ kontrolno–pomiarowy został uzupełniony o następujące punkty kontrolno–pomiarowe:

- pomiar temperatur 2 czujniki pt100,
- przepływomierz ModMag M1000,
- pomiar poboru mocy Lumel ND6,
- pomiar obrotów (impuls z wału głównego),
- pomiar ciśnienia (przetwornik ciśnienia przed młynem),
- kontrola obrotów młyna (falownik),
- kontrola obrotów pompy (falownik).

Na (Rys. 4-6) pokazano schemat rozmieszczenia czujników stacji.



Rys. 4-6 Schemat punktów pomiarowych

1 – czujnik temperatury, 2 – przepływomierz, 3 – manometr analogowy, 4 – przetwornik ciśnienia, 5 – wziernik optyczny, 6 – czujnik temperatury

AD. E. Układ został wyposażony w centralny komputer bazujący na przemysłowym panelu DT312, który za pomocą magistrali RS485 Modbus i oprogramowania polskiego producenta LUMEL monitorował i sterował całym procesem (Rys. 4-7). W czasie przeprowadzania projektu był to bardzo nowoczesny układ.



Rys. 4-7 Panel sterowania

Ad. F. Ze względu na zastosowanie pompy śrubowej wprowadzono następujące rodzaje zabezpieczeń:

- mechaniczne: zawór ciśnieniowy, który mógł w razie zatkania się układu przekierować przepływ masy bezpośrednio do zbiornika pomijając młyn,
- elektryczne: realizowane za pomocą styków krańcowych zamknięcia pokryw, które uniemożliwiały włączenie układu w pozycji otwartej,
- logiczne: realizowane przez komputer, który w przypadku przekroczenia ciśnienia, temperatury czy obciążenia wyłączał układ.

Podsumowując, po wykonanych badaniach, wielu testach i próbach stanowisko PSDR200 dało możliwość wykonania badań ujętych w pracy doktorskiej dr inż. Marcina Dubowika „Wpływ wybranych czynników technologicznych na przebieg procesu mielenia papierniczych mas włóknistych”, z której wnioski i doświadczenia ukształtowały również kierunek niniejszych badań. Między innymi wyciągnięto opisane poniżej wnioski.

Wnioski dla układu:

- okresowa konfiguracja układu może być odpowiednia dla mielenia do postaci nano–mikro,
- należy wprowadzić więcej czujników temperatury oraz ciśnienia przed i za młynem, aby mieć lepszą kontrolę nad pomiarem efektywnej energii mielenia,
- należy zwrócić uwagę, aby zminimalizować martwe obszary w rurociągu,
- w wypadku zastosowania pompy śrubowej nie jest potrzebny stały odczyt przepływu,
- mimo stycznego wprowadzenia i centralnego wylotu ze zbiornika, należy zastosować mieszadło, kąt stożka zbiornika należy zwiększyć,
- przejrzysty i prosty do odczytu zapis wszystkich parametrów procesu daje możliwość analizy jego przebiegu i wyciągnięcia dodatkowych wniosków.

Wnioski dla młyna:

- precyzja ułożenia tarcz i kontrola szczeliny jest kluczowa dla precyzyjnego mielenia,
- nie jest korzystne dla precyzyjnej regulacji szczeliny realizowanie jej za pomocą zmiany pozycji rotora, gdyż komplikuje to układ i zwiększa ryzyko, korzystniej jest regulować położenie statora przy stałej pozycji wirnika,
- zużycie ułożyskowania wirnika pracującego w pozycji poziomej spowoduje utratę równoległości tarcz, lepiej zastosować układ z poziomą komorą mielenia.

Wnioski dla procesu:

- obroty należy utrzymać poniżej 750 obr/min,
- należy pozbawić aparat mielący funkcji pompowania masy,
- należy zwiększyć liczbę noży na tarczach lub zastosować inne rozwiązanie zwiększające efektywność obróbki włókien i powstałej frakcji drobnej.

Dysponując powyższymi informacjami oraz analizą danych i wniosków wyciągniętych z literatury można było określić pewne założenia konstrukcyjne dla układu i urządzenia do wytwarzania mikro–nano celulozy.

4.2.3 Młyn tarczowy NFDR

NFDR160 (Nano Fiber Disk Refiner 160 – średnica tarcz mielących w mm) – to prototypowy młyn, który został zaprojektowany specjalnie do otrzymania nanocelulozy w skali półtechnicznej.

Najważniejsze cechy technologiczne urządzenia to:

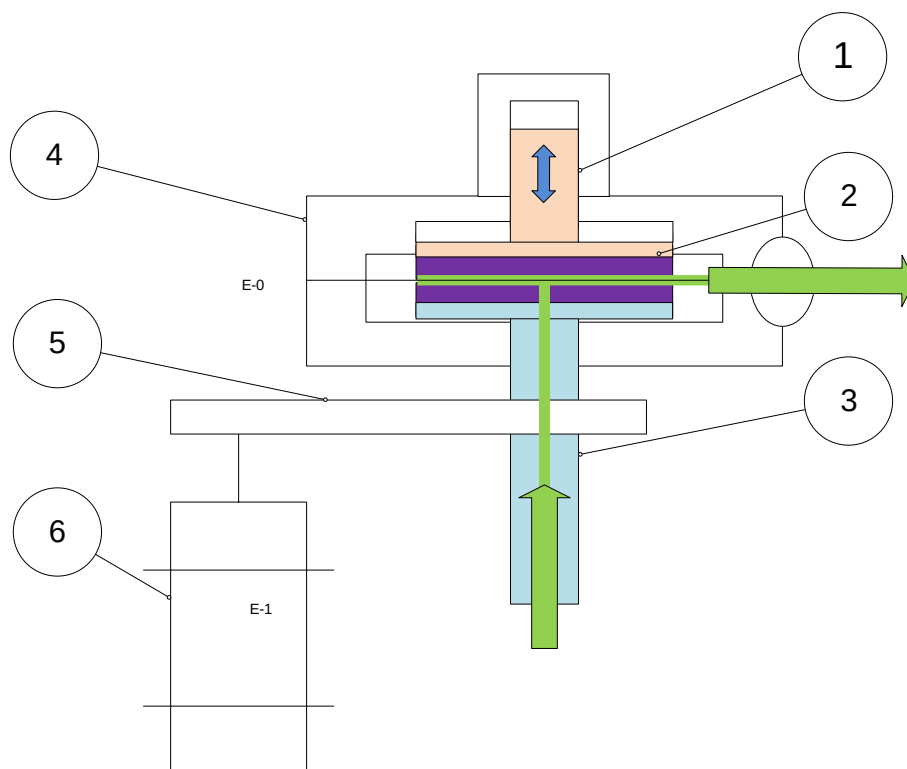
- ma być to urządzenie w skali pilotażowej będące w stanie przerobić do 0,5 kg masy celulozowej b.s. (bezwzględnie suchej) na cykl,
- zakładana koncentracja od 3% do 5%,
- liniowa prędkość przepływu 0,15 m/s,
- czas cyrkulacji 1min,
- precyzja ustawień szczeliny musi mieć możliwość powtarzalnej regulacji w stopniu 10 μm , odczyt położenia na poziomie 1 μm ,

- maksymalne obroty 750 obr/min,
- możliwość użycia tarcz płaskich bezkanałowych,
- konstrukcja zapewniająca zachowanie szczelności i sterylności.

Z cech technologicznych wynikają następujące cechy konstrukcyjne:

- dla zakładanej prędkości liniowej i natężenia przepływu, odpowiednim przekrojem rurociągu będzie 40 mm (DN40),
- poziome ustawienie tarcz, to wynik analizy sił działających na elementy mielące oraz potencjalnego zminimalizowania efektu zużycia się łożysk przez redukcję efektu obniżenia precyzji ustawień w czasie pracy i poprzez zużywanie się podzespołów,
- doprowadzenie masy wałem wirnika, jest rezultatem rozdzielenia na funkcje – obracania się dla wirnika i przesuwania/regulacji dla statora w celu polepszenia precyzji regulacji,
- dodatkowe łopatki pompujące na wirniku. Poprzez redukcję obrotów spada wydajność pompowania przez aparat mielący. W celu poprawy usuwania masy z komory mielenia przy niskich obrotach, pojawiła się konieczność zastosowania łopatek pompujących,
- użycie tarcz bezkanałowych wprowadza potrzebę dynamicznej kontroli szczeliny w zależności od stopnia zmielenia masy, taką kontrolę daje regularny pneumatyczny układ docisku tarcz.

Urządzenie mielące NFDR jest horyzontalnie ułożonym młynkiem tarczowym, w którym funkcje mielenia realizuje się za pomocą równoległych tarcz mielących zamocowanych do wirnika oraz statora. Stopień obróbki masy reguluje się za pomocą: ciśnienia mielenia, ustawienia szczeliny tarcz, czasu przebywania masy w urządzeniu mielącym. Na rysunku (Rys. 4-8) przedstawiono schemat koncepcyjny urządzenia.



Rys. 4-8 Schemat koncepcji NFDR160

1 – stator, 2 – komora mieląca, 3 – wirnik z doprowadzeniem masy, 4 – korpus górny i dolny, 5 – przekładnia pasowa, 6 – silnik elektryczny, kolorem zielonym oznaczono kierunek przepływu masy celulozowej

Zasada działania młyna tarczowego NFDR160 (Rys. 4-8)

Masa (oznaczona na Rys. 4–8 zieloną strzałką) wpływa przez oś wirnika (3) napędzanego za pośrednictwem przekładni pasowej (5) od silnika (6), do komory mielącej (2) znajdującej się pomiędzy tarczą statora (1), a tarczą wirnika (3). Stator (1) porusza się pionowo w celu regulacji szczeliny mielenia. Stator i rotor umieszczone są w korpusie (4).

W wyniku tworzenia wytycznych i ustaleń młyn powinien spełniać przedstawione poniżej założenia.

Założenia dotyczące konstrukcji urządzenia

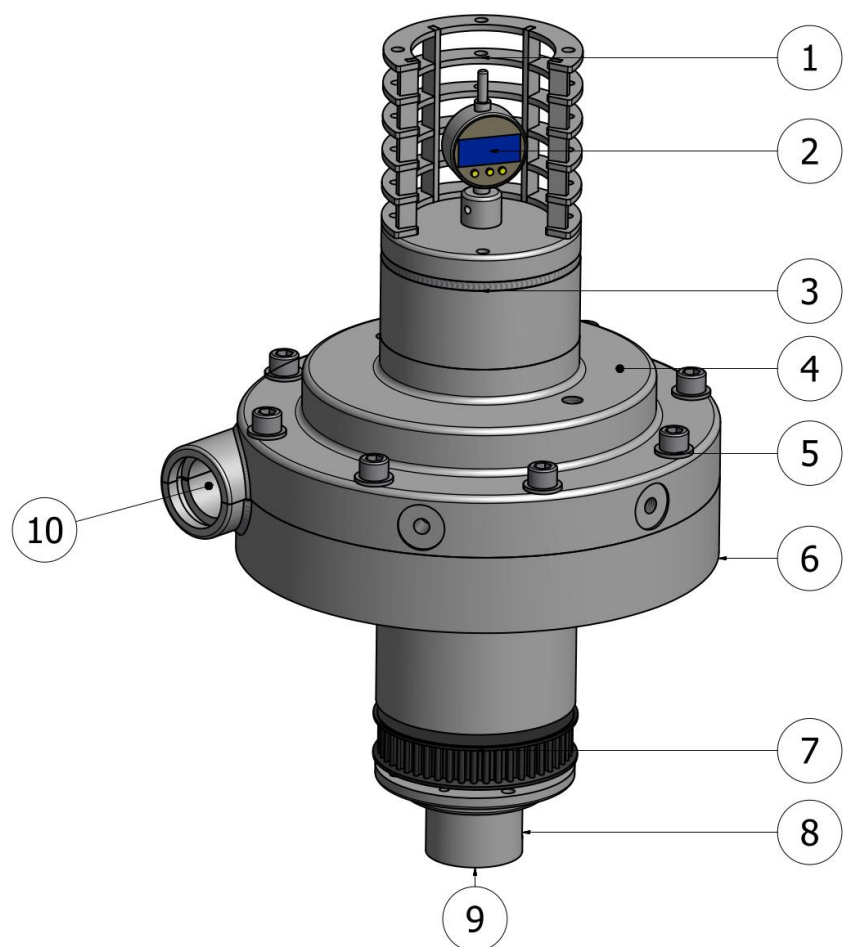
Wiele założeń konstrukcyjnych jest wynikiem rozwinięcia pracy stanowiska badawczego dr inż. M. Dubowika, w którym konstrukcja badanego urządzenia zakładała maksymalne obroty wirnika 1500 obr/min oraz średnicę tarczy mielącej 200 mm. Założenie obejmowało różne koncentracje masy oraz prędkości przepływu przez młyn od 20 do 200 l/min. Mając na względzie zmniejszenie średnicy tarcz oraz redukcję prędkości obrotowej oszacowano moc potrzebną do aplikacji w porównaniu do stanowiska PSDDR200.

Podstawowe parametry i cechy konstrukcyjne urządzenia:

- Napęd: silnik elektryczny 3 fazowy, 1400 obr/min, moc 3 kW:
 - przekładnia pasowa: pas zębaty, przełożenie i2,
 - wał napędowy stanowiący również króciec zasilający,
 - wał zakończony przylgnią montażu tarczy,
- korpus złożony z dwóch bloków o funkcjach:
 - dolny: podpory wirnika młyna, uszczelnienia, wyfrezowana komora wylotowa, mocowanie pozycjonujące z blokiem górnym,
 - górny: pozycjonowanie statora, stabilizacja tarczy statora, regulacja szczeliny przestrzeni mielącej, system hydro pneumatycznej regulacji docisku tarcz.

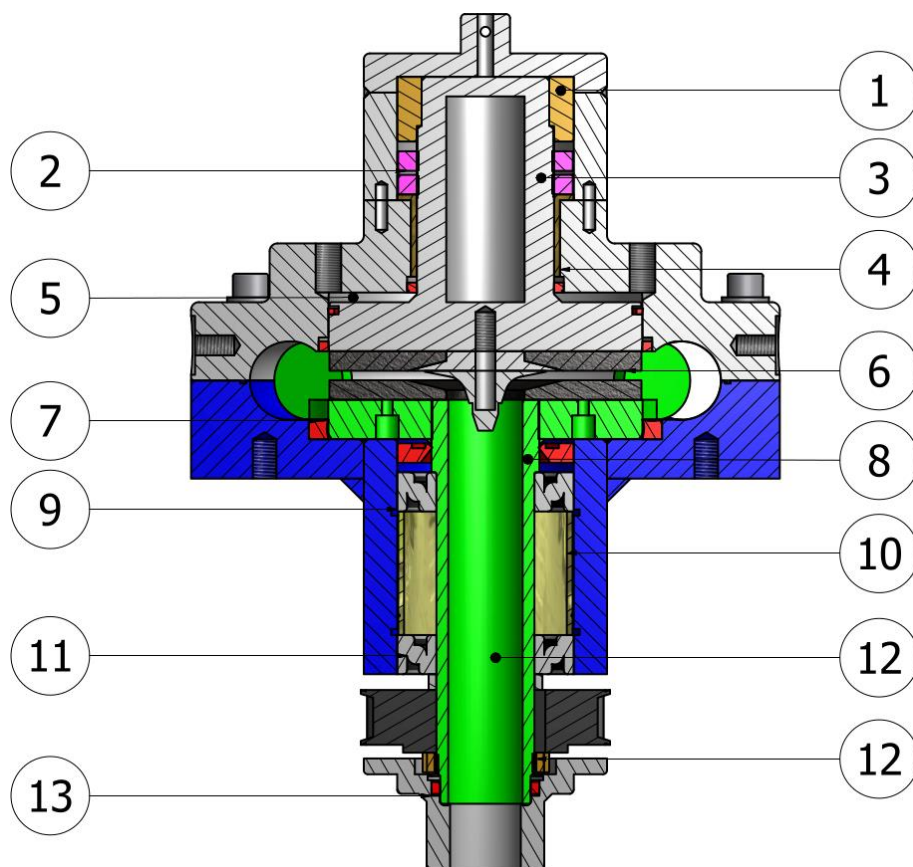
W wyniku przedstawionych założeń i koncepcji, po analizie wykonawczej powstał wirtualny model przedstawiony na rysunku (

Rys. 4-9) z zaznaczonymi zewnętrznymi elementami konstrukcji oraz wewnętrznymi elementami pokazanymi na rysunku (Rys. 4-10).



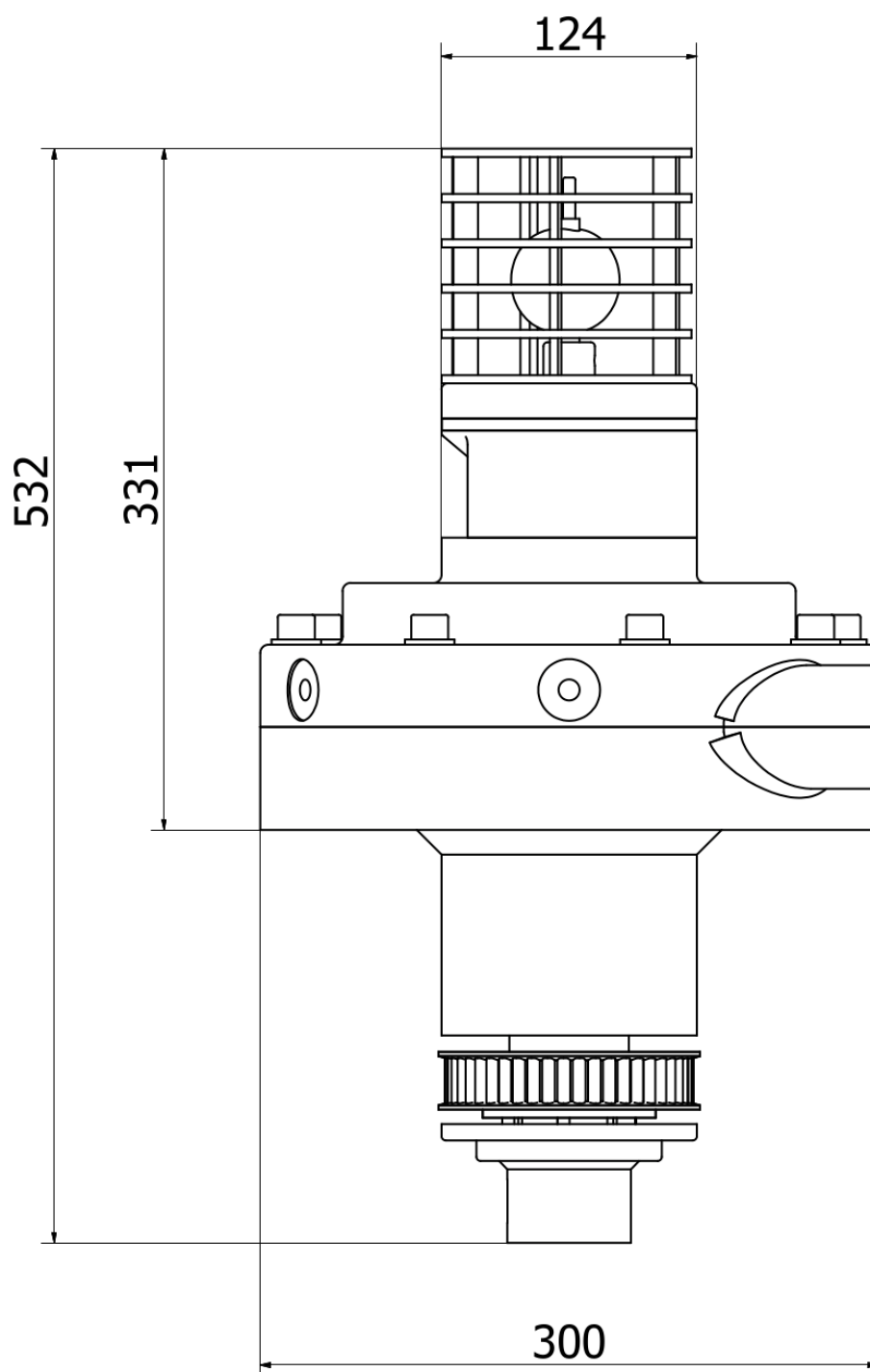
Rys. 4-9 Najważniejsze zewnętrzne części młyna NFDR160

- 1 – osłona czujnika położenia statora,
- 2 – czujnik położenia statora,
- 3 – korpus głowicy ustalającej pozycje statora,
- 4 – korpus górny główny,
- 5 – śruby główne,
- 6 – korpus dolny główny,
- 7 – koło napędu pasowego,
- 8 – adapter przyłącza wpływu masy celulozowej,
- 9 – wlot masy,
- 10 – wylot masy



Rys. 4-10 Przekrój urządzenia przez środek osi

- 1 – tuleja ślizgowa statora górna,
- 2 – nakrętka regulacyjna pozycji statora x2,
- 3 – stator,
- 4 – tuleja ślizgowa statora dolna,
- 5 – komora powietrzna,
- 6 – tarcze mielące,
- 7 – uszczelniaacz wirnika wstępny,
- 8 – wirnik,
- 9 – łożysko główne x2,
- 10 – tuleja podpory łożyska,
- 11 – łożysko główne 1,
- 12 – nakrętka ustalająca wirnik,
- 13 – uszczelniaacz adaptera przyłącza



Rys. 4-11 Wymiary zewnętrzne młyna NFDR

Wymiary młyna dostosowano do wymaganej aplikacji, Zewnętrzne wymiary przedstawiono na rysunku (Rys. 4-11)

4.2.4 Budowa korpusu – obudowy młyna

Po wyznaczeniu konkretnych kierunków działań, rozpoczęto proces projektowania urządzenia mielącego, poczynając od stworzenia optymalnego projektu korpusu, w kontekście inżynierskim nazywanego również obudową. Głównym celem było zmieszczenie tarczy o średnicy 160 mm wraz z projektowanymi łopatkami o średnicy 39,6 mm. Całkowita średnica wirnika do zaakomodowania w korpusie wynosi 240 mm, dodano 60 mm na szerokość przylgni, umieszczenie rowka na uszczelkę i otwory na śruby M12. W założeniu projektowym korpus składa się z dwóch części, górnej i dolnej, roboczo nazywano je korpusem górnym i dolnym. Obie części obudowy powinny sprostać założonej precyzji regulacji oraz parametrów stałych takich jak równoległości i prostopadłości oraz zapewnić wytrzymałość w aspekcie zakładanych obciążeń. Korpus musi spełnić wymogi szczelności i sterylności.

Korpus górny.

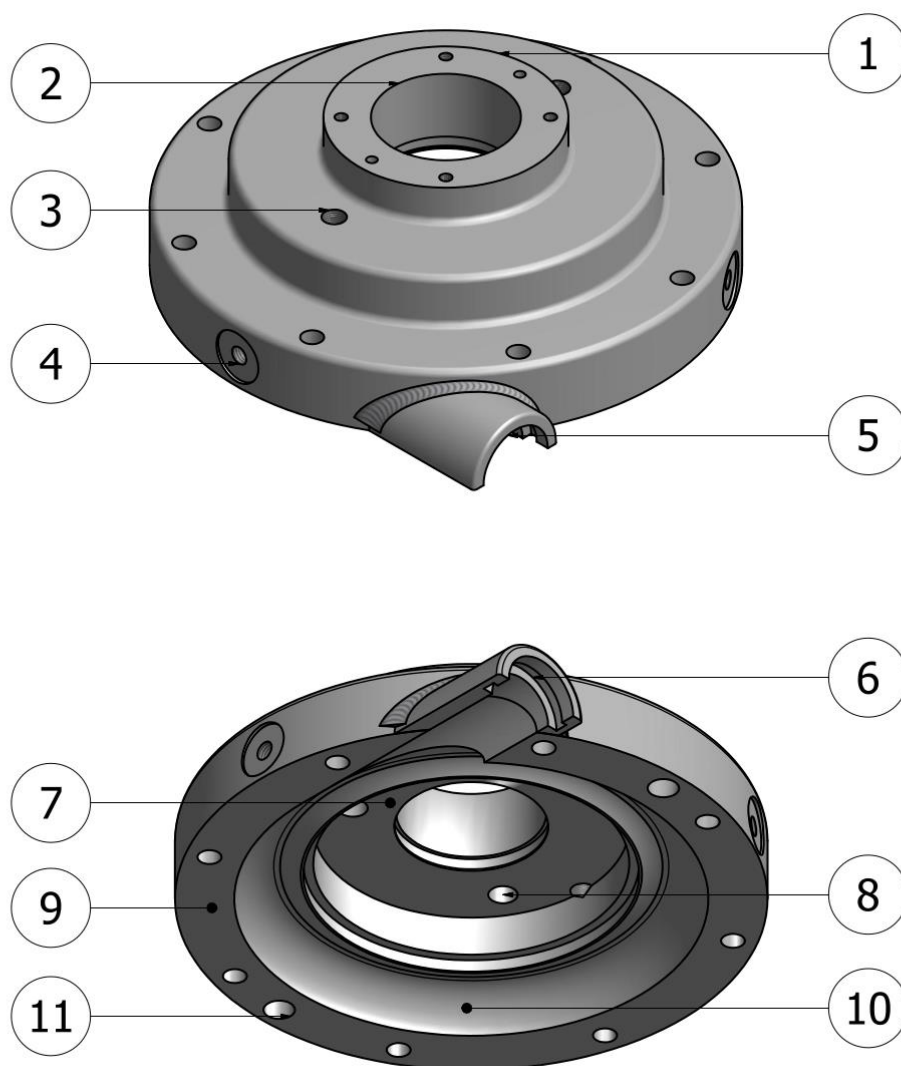
Funkcja:

Jest obudową statora oraz miejscem mocowania głowicy regulującej szczelinę. W tej części znajduje się również komora ciśnieniowa zapewniająca docisk statora do rotora, zawiera też półtoroidalną, symetryczną z korpusem dolnym przestrzeń pracy łopatek pompujących. Stycznie do przestrzeni pracy łopatek umieszczony jest wylot z młyna. Wyzwaniem technologicznym było idealne utrzymanie osiowości wszystkich powierzchni i obrabianych kształtów oraz prostopadłości do przylgni głównej.

Cechy:

Korpus górny (Rys. 4-12) charakteryzuje się następującymi cechami. Ma kształt stopniowo zwężającego się walca, na górze którego znajduje się (1) – przylgnia głowicy ustalającej z otworami montażowymi i ustalającymi, centralnie umieszczone jest (2) – gniazdo tulei ślizgowej statora, na pierwszym stopniu umieszczone są (3) – otwory czujnika oraz doprowadzenia pneumatyki, na stopniu niższym, otwory przelotowe śrub głównych, na obwodzie zewnętrznym znajdują się (4) – otwory montażu siłowników podnoszenia i uchwytu ręcznego, stycznie (5) – króciec wylotowy, zakończony (6) – gniazdem rury wylotu, we wnętrzu obudowy znajduje się (7) – komora tłoczyska pneumatycznego, na górnej

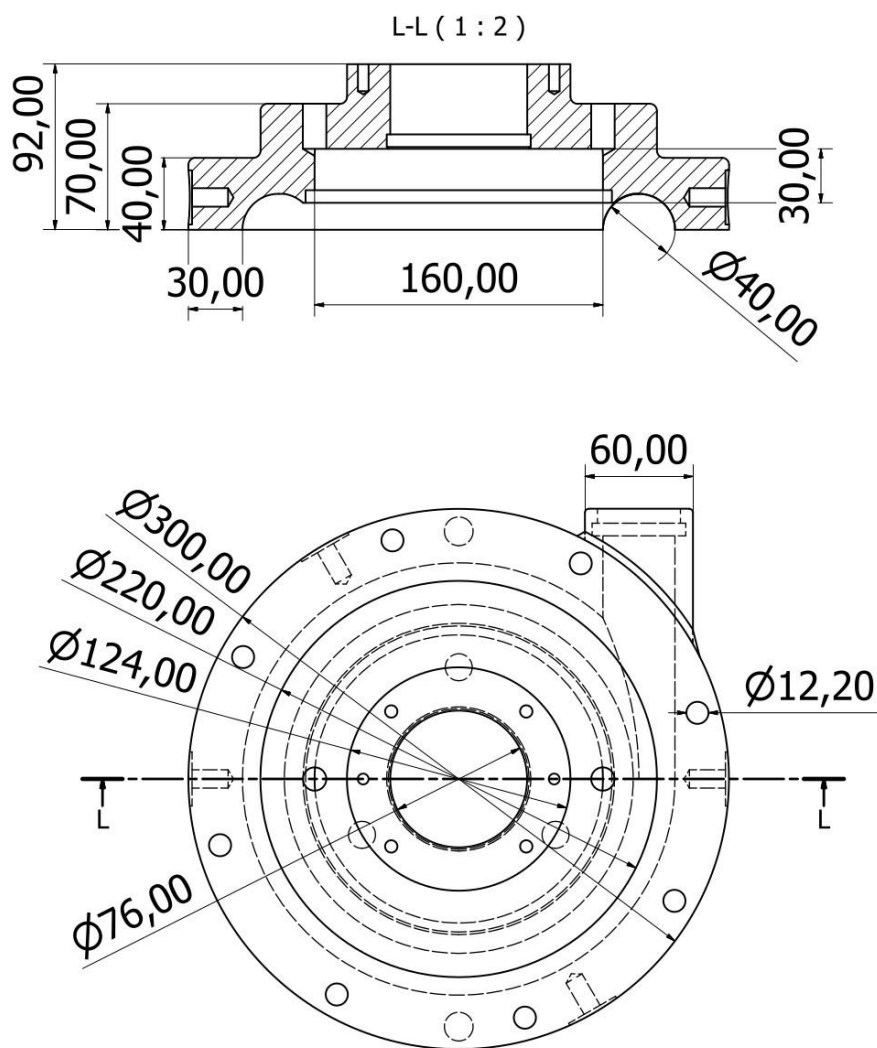
płaszczyźnie są (8) – trzy gniazda tulei trzpieni blokady statora, dolną płaszczyznę korpusu jest (9) – przylgnia główna, która przechodzi w (10) – komorę łopatek pompujących, na przylgni precyzyjnie umieszczono (11) – gniazda trzpieni pozycjonujących korpusy.



Rys. 4-12 Cechy korpusu górnego

Wymiary:

Po obróbce, zewnętrznym wymiarem docelowym jest średnica 300 mm stopniowo zwężająca się w stronę przylgni montażu głowicy regulacji szczeliny o średnicy 124 mm. Otwór osadzenia głównej tulei ślizgowej statora ma wymiar 76 mm. Całkowita wysokość części wynosi 92 mm. Komora statora ma średnicę 160 mm i wysokość 30 mm. Wielkość komory jest wynikiem średnicy tarcz mielących oraz zakładanego osiowego skoku statora 6 mm. Dokładne wymiary przedstawiono na rysunku poniżej (Rys. 4-13).



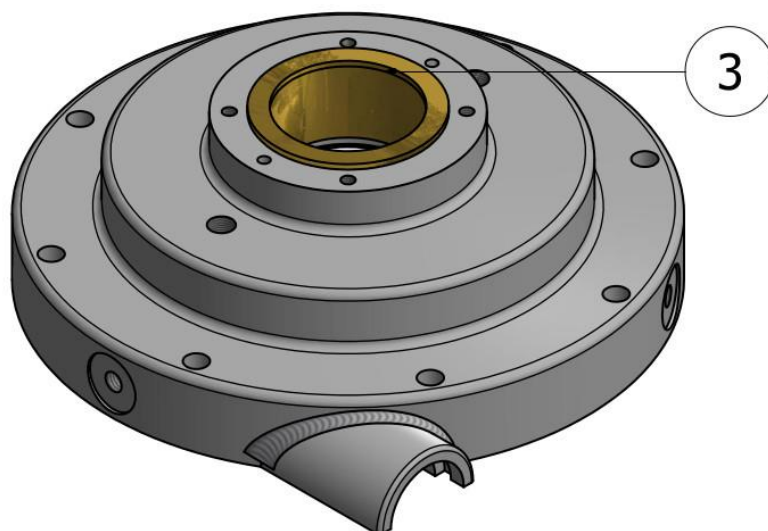
Rys. 4-13 Przekrój i wymiary korpusu górnego

Materiał, z którego jest wykonany korpus górny:

- walec AISI 316L (EN1.4004), $\varnothing 300$ mm x 100 mm,
- tuleja AISI 316L (EN1.4004), $\varnothing 62$ mm x 100 mm.

Metoda wykonania korpusu górnego:

Toczenie wstępne, spawanie z króćcem wylotowym, odprężenie termiczne, obróbka CNC, polerowanie powierzchni gładzi i komory łopatek. W korpus wprasowana jest główna tuleja ślizgowa statora (3), co zobrazowano na rysunku poniżej (Rys. 4-14).



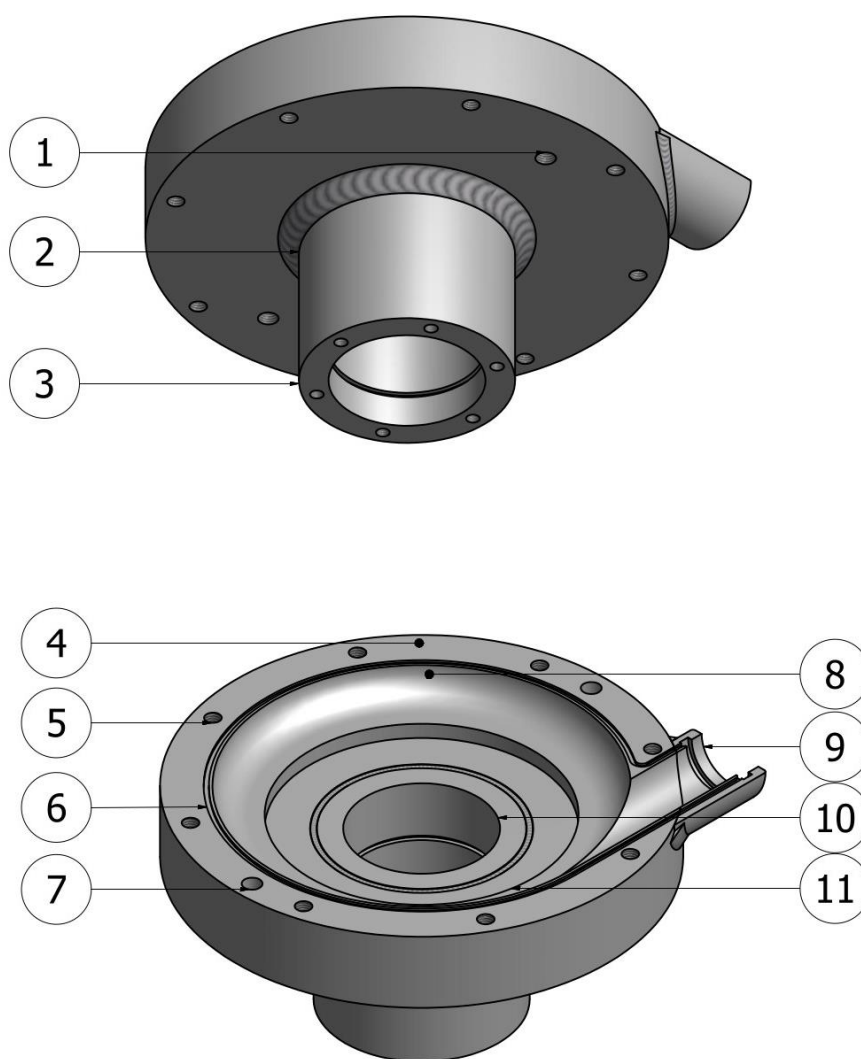
Rys. 4-14 Korpus górny z wprasowaną tuleją

Korpus dolny.**Funkcja:**

- korpus dolny jest obudową wirnika, umieszczone w nim są gniazda osadzenia łożysk i uszczelniaczy, oraz jest półtoroidalną, symetryczną z korpusem górnym przestrzenią pracy łopatek pompujących.
- wyzwaniem technologicznym było również idealne utrzymanie osiowości wszystkich powierzchni i obrabianych kształtów oraz prostopadłości do przylgni głównej.

Cechy:

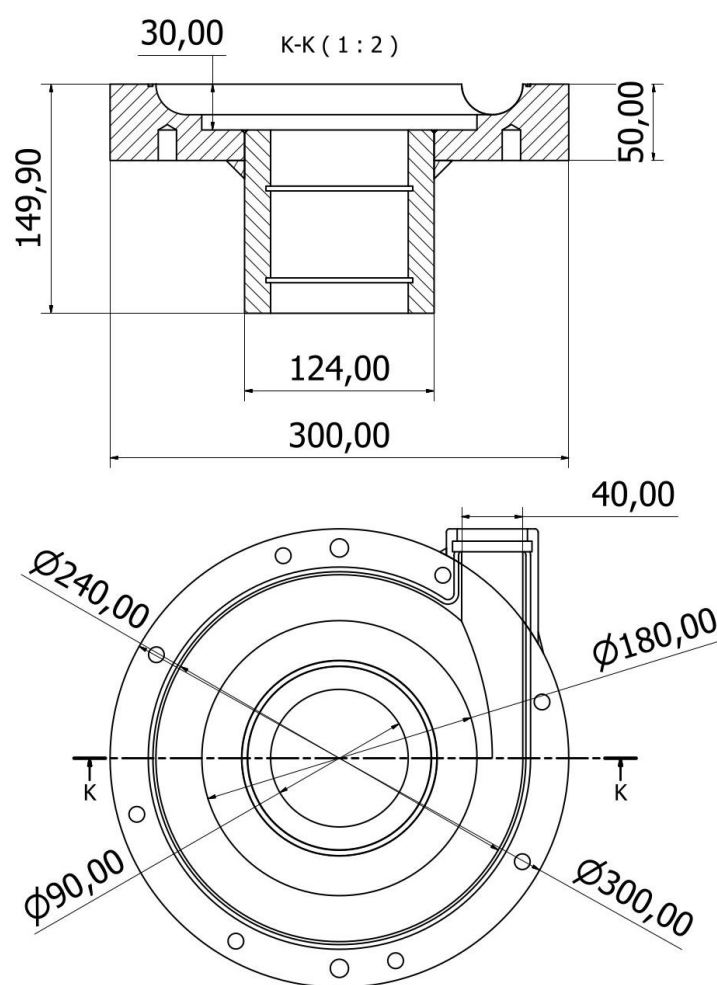
Od spodu części (Rys. 4-15) znajdują się (1) – otwory montażowe urządzenia do ramy, (2) – wstawiana tuleja osadzenia łożyskowania, która zakończona jest (3) – przylgnięciem mocowania napędu, patrząc od góry detalu na przylgni (4) widoczne są (5) – otwory gwintowane 8 x M12 śrub głównych, (6) – rowek uszczelki, (7) – otwory osadzenia trzpieni pozycjonujących z korpusem górnym, w stronę środka widać (8) – toroidalną komorę łopatek pompujących, stycznie (9) – osadzenie rury wylotowej i (10) – gniazdo uszczelnienia głównego. Centralnie widać legalizowaną tuleję (11) osady łożysk i uszczelnienia komory łożyskowej.



Rys. 4-15 Cechy korpusu dolnego młyna

Wymiary:

Po obróbce, zewnętrznym wymiarem docelowym jest średnica 300 mm o wysokości 50 mm. Od spodu korpusu wspawano tuleję obsady łożysk, która po obróbce ma wymiar 124 mm. Wewnątrz tuleja została wykonana z tolerancją H 90 mm. Całkowita wysokość całego korpusu wynosi 150 mm. Komora wirnika ma średnicę 180 mm i wysokość 30 mm. Wielkość komory jest wynikiem średnicy tarcz mielących oraz miejscem na uszczelniacz 10 mm (Rys. 4-16).



Rys. 4-16 Wybrane wymiary elementu

Material:

- walec AISI 316L (EN1.4404), $\varnothing$ 300 mm x 100 mm,
- tuleja AISI 316L (EN1.4404) $\varnothing$ 62 mm x 40 mm x 100 mm,
- tuleja AISI 316L (EN1.4404) $\varnothing$ 125 mm x 80 mm x 100 mm.

Metoda wykonania:

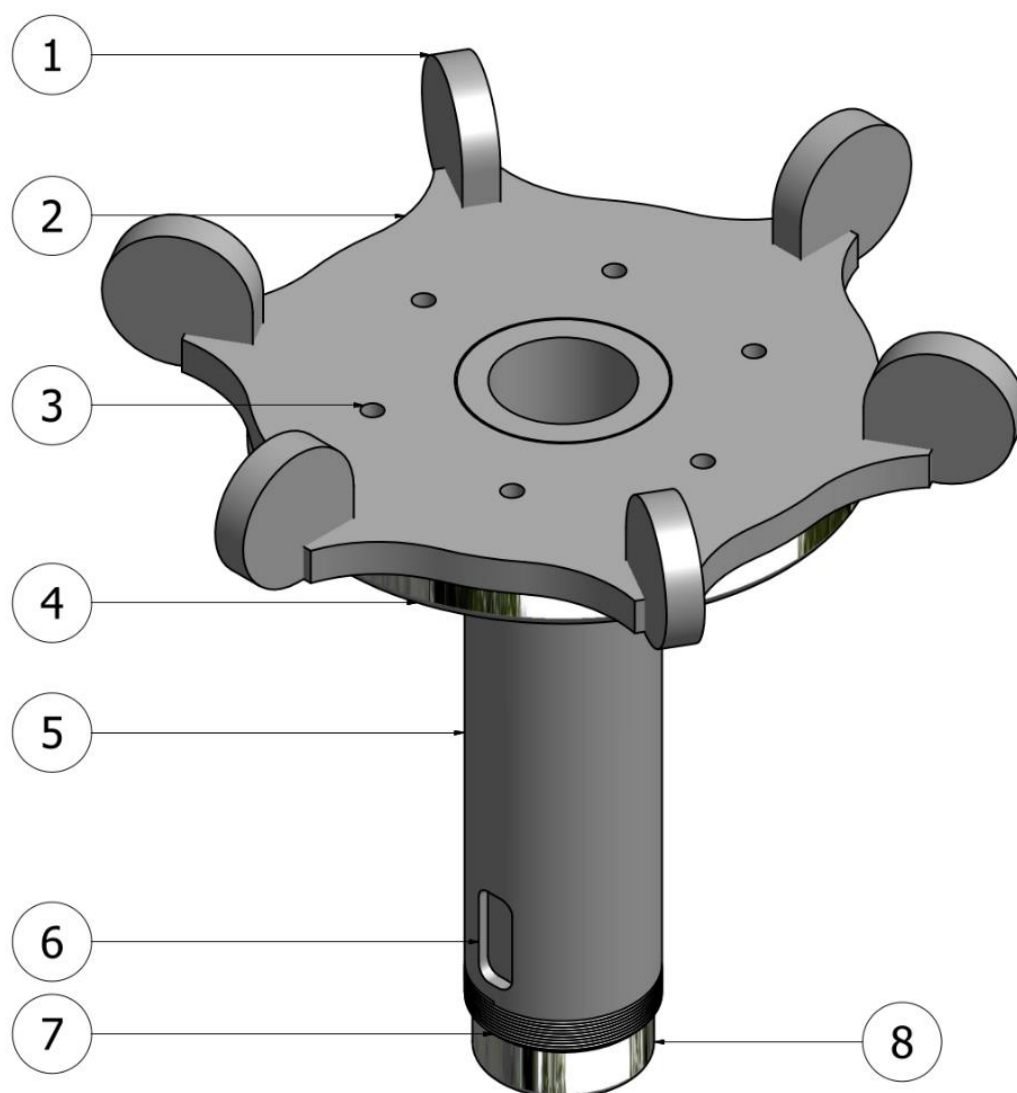
- toczenie wstępne,
- spawanie (TIG z ang. *Tungsten Inert Gas*) z króćcem wylotowym i tuleją łożyskową,
- odprężenie termiczne,
- obróbka CNC,
- polerowanie powierzchni gładzi i komory łopatek.

4.2.5 Konstrukcja wirnika**Funkcja:**

- wirnik urządzenia ma zapewnić stabilną wirującą płaszczyznę montażu tarczy mielącej,
- środkiem jego osi ma być dostarczana masa celulozowa do komory mielącej oraz na jego talerzu mają być umieszczone łopatki pompujące,
- dodatkową funkcją ma być odpompowywanie masy z komory mielącej.

Cechy:

Wirnik (Rys. 4-17) do którego przyspawano (1) – łopatki pompujące, do (2) – talerza wirnika, na którym znajduje się 6 sztuk (3) – otworów $\varnothing$ 6 mm mocowania tarczy mielącej, w dolnej części talerza wirnika jest (4) – gładź uszczelniacza głównego, talerz przyspawany jest do (5) – osi wirnika, na końcu której znajdują się kolejno (6) – osadzenie klina koła napędowego, (7) – gwint nakrętki głównej oraz (8) – gładź uszczelniacza adaptera. Na rysunku (Rys. 4-18) (1) pokazana jest gładź uszczelniacza komory łożyskowej.



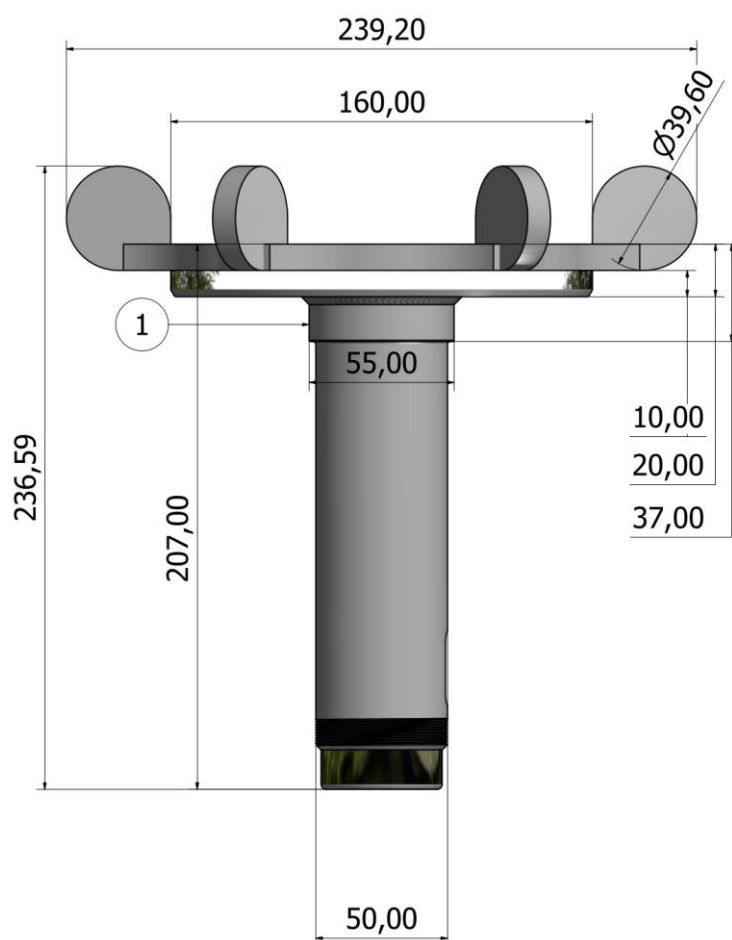
Rys. 4-17 Elementy wirnika

Wymiary:

Wymiary wirnika (Rys. 4-18):

- średnica tarczy 160 mm,
- średnica kanału wlotowego i wylotowego wynosi 40 mm i określa średnicę łopatek pompujących,
- możliwość umieszczenia pary łożysk w rozstawie równym promieniowi tarczy (80 mm) oraz zmieszczenia na długości osi uszczelniacza koła pasowego, nakrętki głównej wirnika i uszczelnienia adaptera.

W całości wirnik ma prawie 240 mm średnicy oraz ~236 mm wysokości. Oś wirnika ma 50 mm średnicy zewnętrznej wykonanej w tolerancji N. Grubość talerza wirnika wynosi 20 mm, gdzie na grubości 10 mm jest toczony do średnicy 160 mm, pozostałe 10 mm grubości stanowi talerz z wcięciami, do których zostały dospawane łopatki. Odległość od płaszczyzny mocowania tarczy do krawędzi oporowej łożyska wynosi 37 mm.



Rys. 4-18 Główne wymiary wirnika

Materialy:

Konstrukcja wirnika składa się z trzech różnych detali spawanych:

- osi wirnika (5) wykonanej z tulei AISI 316L $\varnothing 60 \text{ mm} \times \varnothing 40 \text{ mm} \times 210 \text{ mm}$,
- płyty lub talerza wirnika wykonanej z blachy AISI 316L o grubości 22 mm (2),
- łopatek (1) wykonanych z blachy AISI 316L 10 mm.

Wykonanie wirnika zawierało następujące etapy produkcji:

- przygotowanie płyty talerza (wycięcie WaterJet) i wytoczenie otworu centralnego,
- wytoczenie wstępne osi,
- wycięcie łopatek pompujących (WaterJet),
- przyspawanie łopatek do talerza metodą TIG,
- przyspawanie osi do talerza (również TIG),
- finalne toczenie za pomocą tokarki numerycznej,
- frezowanie na obrabiarce numerycznej,
- polerowanie gładzi.



Rys. 4-19 Fotografia detalu po przeprowadzonych cyklach badawczych

4.2.6 Konstrukcja statora

Funkcja:

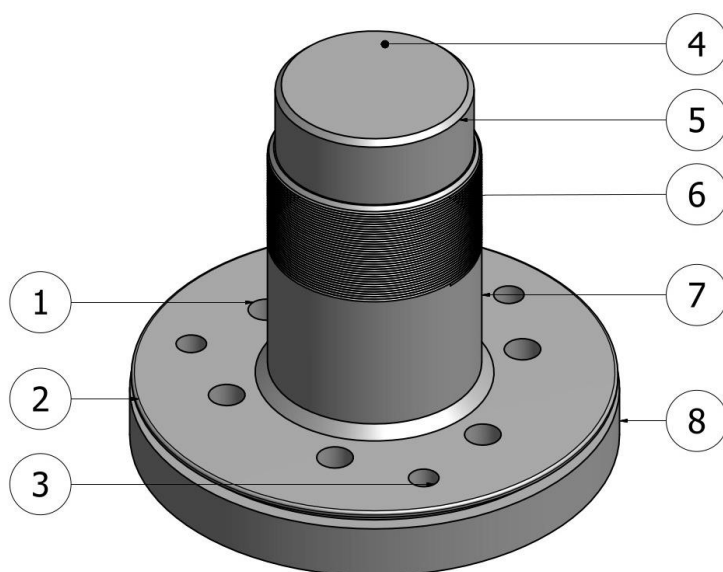
Element urządzenia powinien zapewnić stabilne, równoległe do wirnika mocowanie tarczy mielącej, stator w przeciwieństwie do wirnika nie obraca się. Dodatkową funkcją statora jest realizacja szczeliny mielącej poprzez osiowe przesunięcie statora. W przypadku przedstawianej konstrukcji zdecydowano się na użycie dwóch rodzajów regulacji intensywności mielenia:

- dynamicznego, za pomocą zmiany ciśnienia docisku statora do wirnika,
- statycznego, za pomocą nakrętek ograniczających punkty skrajne przesunięcia osiowego statora.

Zakres regulacji szczeliny/skok osiowy statora założono w obrębie 5 mm.

Cechy:

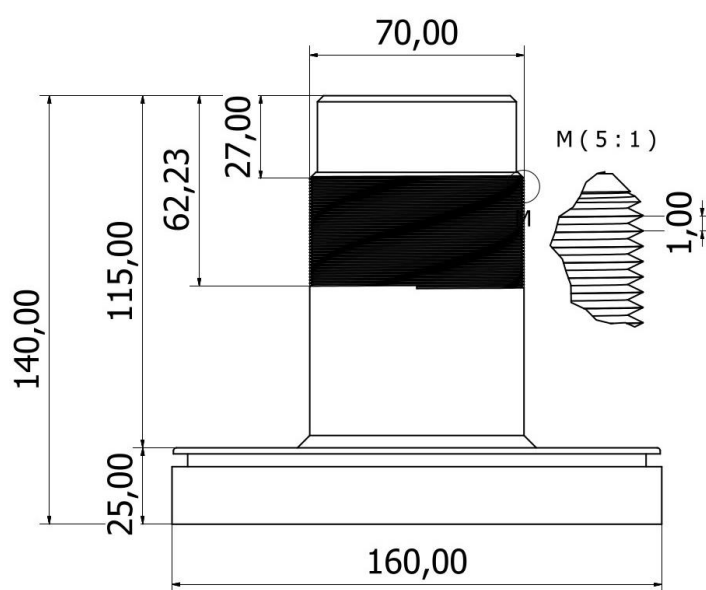
Stator składa się z dwóch części: talerza statora (Rys. 4-20) i trzpienia. Na talerzu umieszczone zostały (1) – otwory $\varnothing 6$ mm montażu tarczy mielącej (X6), oraz (3) – otwory na piny pozycjonujące stator (X3), na obwodzie jest (2) – rowek uszczelnienia komory pneumatycznej, płaszczyzna góry trzpienia statora stanowi (4) – powierzchnię pomiarową, na obwodzie trzpienia poniżej jest (5) – gładź górnej tulei prowadzącej, (6) – gwint regulacyjny, (7) – gładź głównej tulei prowadzącej, dolną część obwodu talerza stanowi (8) – gładź uszczelniająca masę.



Rys. 4-20 Cechy statora

Wymiary:

Zewnętrzną średnicę talerza 160 mm (Rys. 4-21) określa założona średnica tarczy, grubość talerza 25 mm wynika z potrzeby pozycjonowania w komorze, miejsca na uszczelniacze oraz zachowania sztywności. Średnica trzpienia jest wynikiem średnicy gwintu regulacyjnego. Wysokość trzpienia 115 mm ma zapewnić miejsce dla dolnej tulei ślizgowej gwintu regulacyjnego oraz górnej tulei ślizgowej.



Rys. 4-21 Wymiary statora

Istotnym elementem był wybór skoku i rodzaju gwintu regulacyjnego (Rys. 4-21). Założony skok gwintu 1 mm przy średnicy 70 mm daje możliwość wykonania podziałki na nakrętce regulacyjnej dając precyzję regulacji 0,01 mm (10 μ m) przy podziałce co 3,6 °.

Materialy:

Konstrukcja statora składa się z trzech różnych detali spawanych:

- trzpienia statora wykonanego z tulei AISI 316L $\varnothing$ 80 x $\varnothing$ 60 mm x 150 mm,
- zamknięcia trzpienia z blachy AISI 316L 10 mm,
- płyty lub talerza statora wykonanej z blachy AISI 316L o grubości 30 mm.

Wykonanie statora zawierało następujące etapy produkcji:

- przygotowanie płyty talerza (wycięcie WaterJet) i wytoczenie otworu centralnego,
- wytoczenie wstępne trzpienia,
- wycięcie zamknięcia trzpienia (WaterJet),
- przyspawanie zamknięcia trzpienia metodą (TIG),
- przyspawanie trzpienia do talerza (TIG),
- toczenie na tokarce numerycznej,
- polerowanie gładzi.



Rys. 4-22 Fotografia statora po wykonaniu badań

Na fotografii (Rys. 4-22) pokazany jest kompletny zespół statora, z zamontowaną tarczą kamienną, uszczelką ciśnienia komory pneumatycznej, trzpieniami pozycjonującymi.

4.2.7 Konstrukcja głowicy pozycjonującej

Funkcja:

Ustalenie zakresu skoku statora oraz odczyt jego pozycji (Rys. 4-23),

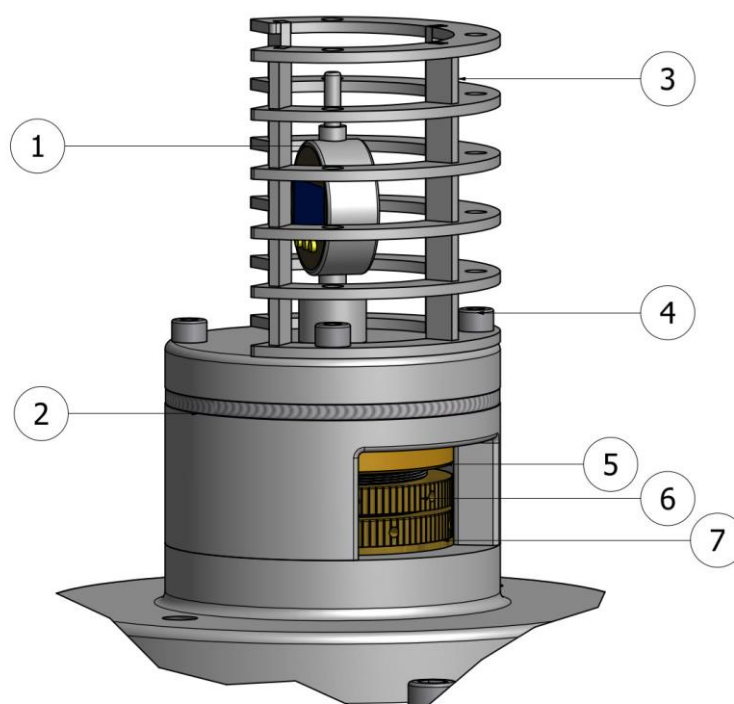
- zamontowana w głowicy dodatkowa tuleja ślizgowa zapewnia dodatkową sztywność statora,
- na głowicy został zamontowany czujnik odczytu pozycji statora umożliwiający pomiary z dokładnością do $1\mu\text{m}$,
- głowica jest wyposażona w mechanizm blokady nakrętek regulacyjnych.



Rys. 4-23 Czujnik pozycji statora

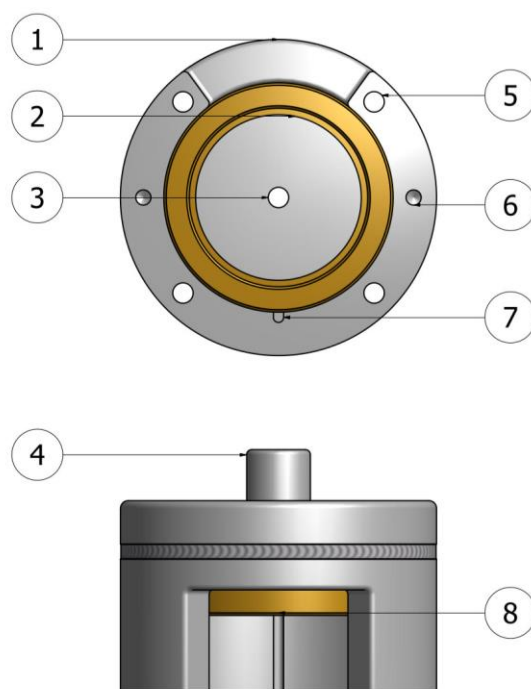
Cechy:

Głowica (Rys. 4-24) skonstruowana jest z cylindrycznego kształtu nierdzewnego korpusu (2) z przyspawanym denkiem oraz wyfrezowanym oknem regulacyjnym. Na denku umieszczone jest gniazdo elektronicznego czujnika pozycji statora (1) a otwory montażowe służą również do mocowania osłony czujnika (3). W głowicy znajduje się mechanizm blokujący pozycje nakrętek regulacyjnych oraz wprasowana jest górna tuleja ślizgowa statora (5).



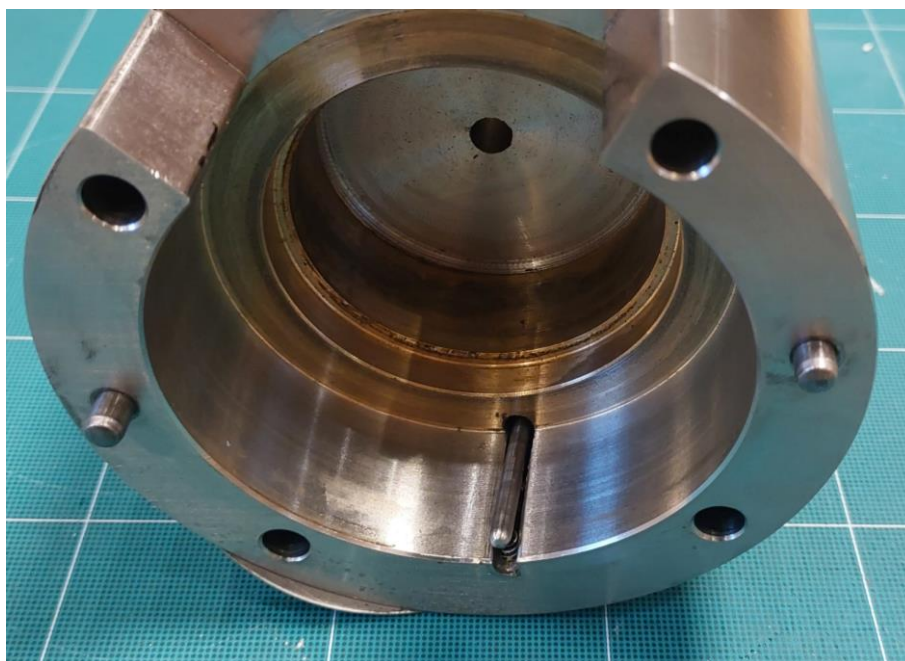
Rys. 4-24 Zespół głowicy pozycjonującej

Tuleja (5) jest również płaszczyzną podparcia górnej nakrętki (6) ograniczającej szczelinę mielenia. Dolna nakrętka (7) opiera się o główną tuleję, która osadzona jest w górnym bloku korpusu. Całość mocowana jest do korpusu za pomocą 4 śrub M8 x100, a pozycjonowana za pomocą dwóch trzpieni ustalających.



Rys. 4-25 Budowa głowicy ustalającej

Na (Rys. 4-25) pokazano (1) wyfrezowane okno zapewniające możliwość przekręcenia nakrętek, (2) tuleja ślizgowa statora, (3) otwór montażu czujnika pozycji, (4) tuleja ze śrubą ustalającą czujnik, (5) otwory mocowania głowicy, (6) otwory trzpieni ustalających, (7, 8) gniazdo mechanizmu blokowania pozycji nakrętek. Ustalanie pozycji nakrętek regulujących realizowane jest poprzez to, że w rowki blokady wykonane na nakrętkach regulacyjnych wchodzi pręt podparty dwiema sprężynkami mechanizmu blokady (Rys. 4-26).



Rys. 4-26 Mechanizm blokady

Materialy:

Konstrukcja korpusu głowicy składa się z trzech różnych detali spawanych:

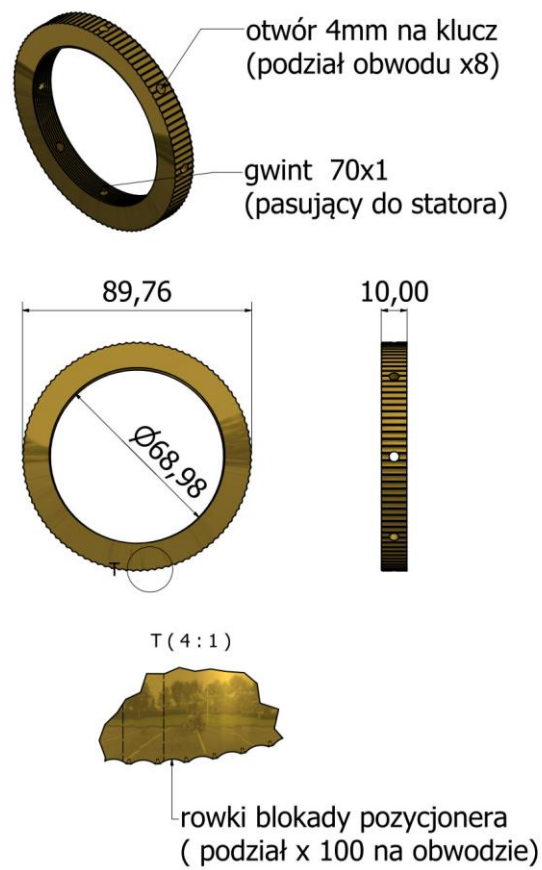
- korpusu wykonanego z tulei AISI 316L $\varnothing$ 125 x $\varnothing$ 60 mm x 60 mm,
- denko korpusu z blachy AISI 316L 10 mm,
- tulei mocowania czujnika AISI 316L $\varnothing$ 20 mm x 20 mm.

Wykonanie statora zawierało następujące etapy produkcji:

- przygotowanie płyty denka (WaterJet) i wytoczenie otworu centralnego,
- wytoczenie wstępne korpusu,
- przyspawanie denka metodą TIG,
- przyspawanie mocowania czujnika (również TIG),
- frezowanie okna regulacji (CNC),
- wprasowanie tulei ślizgowej,
- finalne toczenie na tokarce numerycznej,
- polerowanie gładzi, obróbka krawędzi.

Regulacja realizowana jest za pomocą specjalnie wykonanych 2 nakrętek regulacyjnych (Rys. 4-27) oraz (Rys. 4-28). Nakrętki wykonano z B101/CuSn10P, materiał ten zapewnia wytrzymałość, precyzję oraz ogranicza zacieranie się z nierdzewnym gwintem statora. Dodatkowo nakrętki wyposażono w:

- łukowe nacięcia, w które wchodzi blokada dociskana sprężyną (Rys. 4-26),
- otwory na klucz regulujący.



Rys. 4-27 Nakrętka regulacyjna pozycji statora



Rys. 4-28 Widok elementu regulacyjnego ze zdjętą głowicą

4.2.8 Wybór materiału

Wybrany materiałem wszystkich elementów młyna i układu mających styczność z obrabianym surowcem była stal nierdzewna kwasoodporna AISI 316L (EN1.4044), która spełnia założenia sterylności, odporności na korozję nawet w sytuacjach, gdy zaszłaby potrzeba obróbki masy o odczynie kwaśnym, zasadowym lub w inny sposób nieobojętnej chemicznie. Zastosowanie takiego materiału gwarantuje także długą żywotność i wytrzymałość mechaniczną urządzenia.

4.2.9 Wybór metody obróbki

Ze względu na wymaganą bardzo wysoką precyzję obróbki oraz cyfrowe modelowanie elementów urządzenia, jednoznacznym kierunkiem w wyborze metody obróbki była obróbka CNC (z ang. *Computerized Numerical Control*). Zadanie zlecono specjalistycznej firmie dysponującej centrami obróbczymi. Obrabiarki cyfrowe zastosowano (Rys. 4-30) dla następujących podzespołów:

- korpusu dolnego,
- korpusu górnego,
- wirnika,
- głowicy regulacyjnej.

Zanim przystąpiono do obróbki CNC zastosowano obróbkę wstępną urządzeniami tradycyjnymi. Następnie wykonano spawanie oraz obróbkę termiczną materiału w celu zniwelowania naprężeń po spawaniu (Rys. 4-29).



Rys. 4-29 Części młyna po obróbce termicznej

Obróbkę CNC wykonano na trzech różnych urządzeniach przedstawionych na rysunkach (Rys. 4-30) i (Rys. 4-31).



Rys. 4-30 Frezarka CNC MCV754 q oraz AVIA 1000VC



Rys. 4-31 Tokarka cyfrowa AVIAtum35

Przedstawione urządzenia pozwoliły wykonać skomplikowany kształt komory wirnika oraz toroidalny kształt bieżni łopatek pompujących.

Po zakończeniu obróbki młyna oraz elementów stacji badawczej, wszystkie nierdzewne elementy zostały poddane procesowi elektropolerowania.

4.2.10 Dobór łożyskowania wirnika

Łożyska wirnika utrzymują precyzyjnie w pozycji wirnik pracujący pod obciążeniem przy możliwie minimalnym oporze toczenia. Dla konstrukcji NFDR160 zdecydowano zastosować łożyska kulkowe skośne, określane jako łożyska główne, dwie sztuki SKF7210 BECBY (90x50x20 mm). Rozwiązanie to miało zapewnić możliwość regulacji luzów zespołu łożyskującego oraz przenosić obciążenia osiowe oraz promieniowe. Specyfikacja zastosowanego łożyska została opisana poniżej.

7210 BECBY to jednorzędowe łożysko kulkowe skośne. Te łożyska są zdolne do przenoszenia jednoczesnych obciążeń promieniowych i osiowych, przy czym obciążenie osiowe działa tylko w jednym kierunku. Mogą pracować z dużymi prędkościami, a w zależności od wariantu, nawet z bardzo dużymi prędkościami. Są bardziej odpowiednie niż łożyska kulkowe proste do przenoszenia dużych sił osiowych działających w jednym kierunku.

Ich zalety to:

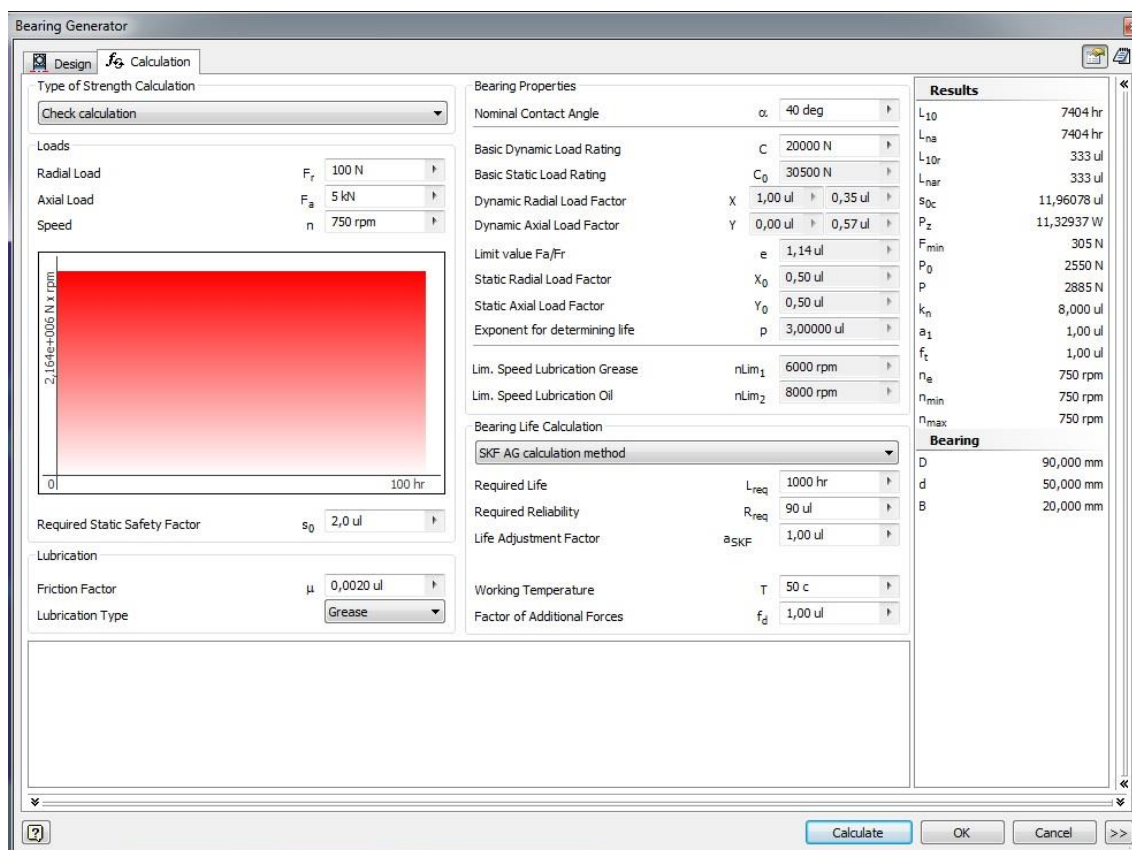
- możliwość pracy z dużą prędkością,
- przenoszenie stosunkowo dużych obciążeń promieniowych oraz dużych jednostronnych obciążeń osiowych.

W tabeli (Tabela 4-1) przedstawiono parametry dobranych łożysk.

Tabela 4-1 Tabela parametrów łożysk

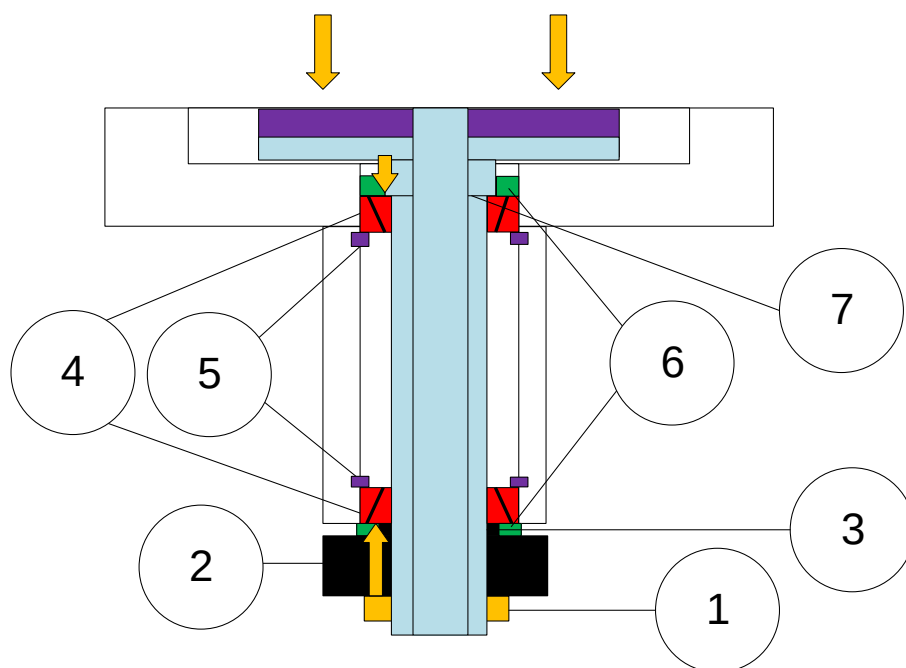
Parametr	Wartość
Podstawowa nośność dynamiczna	40 kN
Podstawowa nośność statyczna	31 kN
Obroty maksymalne	9 000 obr/min
SKF klasa wykonania	SKF Explorer

W projektowanym urządzeniu ułożyskowanie głównie przenosi siły osiowe. Niezbędne kalkulacje zostały zrobione w programie Autodesk Inventor i wskazywały wystarczające parametry dobranych łożysk (Rys. 4-32).



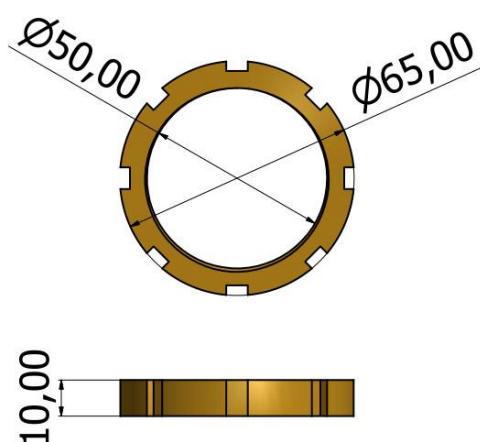
Rys. 4-32 Zdjęcie ekranu kalkulacji łożyska

Na rysunku (Rys. 4-33) przedstawiono schemat zespołu łożyskującego w układzie zbieżnym (4), oraz umieszczenie pierścieni (5) i występów oporowych (7). Strzałkami wskazano kierunki działania sił na układ. Luz układu niweluje się nakrętką główną wirnika (1), którą dokręcając przez koło pasowe (2) i tulejkę uszczelniacza (3) zaciska się zbieżnie ustawione łożyska.



Rys. 4-33 Schemat łożyskowania wirnika

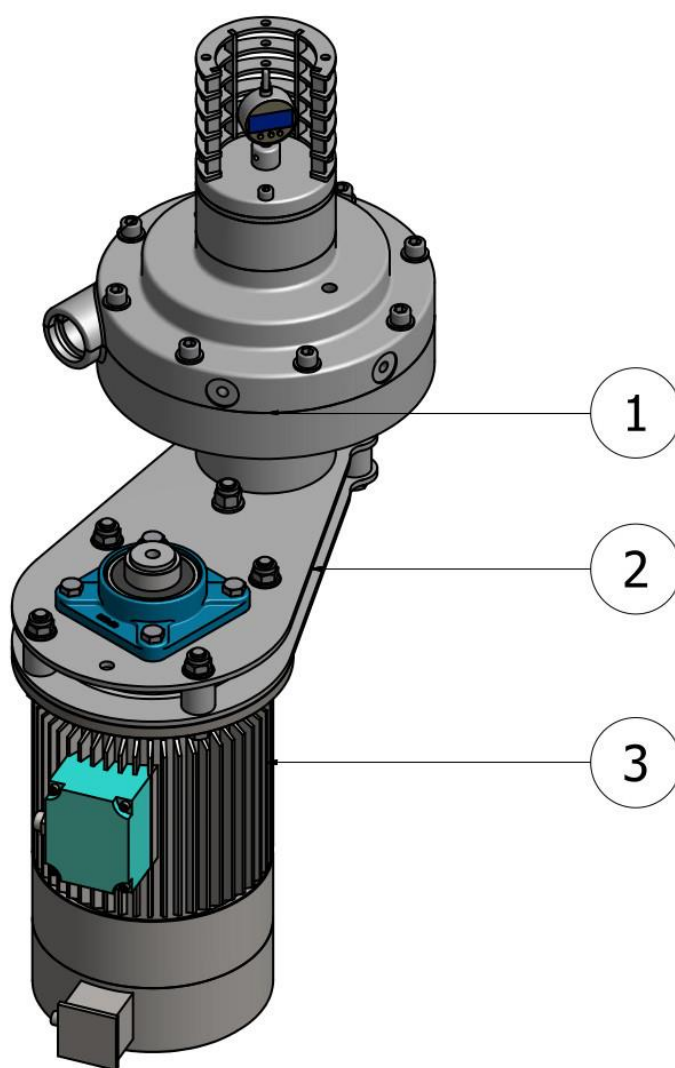
Łożyska umieszczono w komorze łożyskowej tulei korpusu dolnego, wypełnionej smarem łożyskowym. Wydostaniu się smaru zapobiegają uszczelniacze (6). Nakrętka główna została wykonana z B101/CuSn10P, aby zapobiec zacieraniu się z nierdzewnym gwintem na wale wirnika. Nakrętka (Rys. 4-34) powinna mieścić się w przestrzeni adaptera przyłącza.



Rys. 4-34 Nakrętka główna łożysk wirnika

4.2.11 Napęd młyna

Rodzaj napędu został zdeterminowany przez zastosowanie rozwiązania polegającego na dostarczaniu masy celulozowej do młyna poprzez oś wirnika. Rozwiązanie to wyklucza czy też bardzo utrudnia współosiowe umieszczenie silnika (Rys. 4-35). Przewagą takiego układu jest możliwość zastosowania przekładni pasowej z założoną redukcją obrotów. Rozwiązanie to jest proste w obsłudze, lekkie i korzystne ekonomicznie.

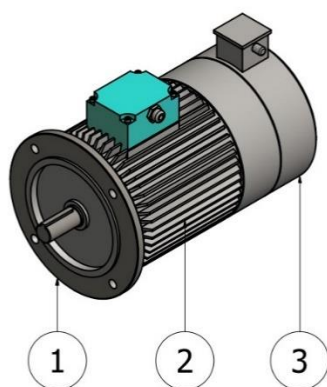


Rys. 4-35 Zespół napędowy młyna

Napęd młyna składa się z (3) silnika, który przez przekładnię pasową (2) napędza urządzenie mielące NFDR160 (1).

4.2.12 Silnik

Do napędu urządzenia zastosowano silnik (2) (Rys. 4-36) trójfazowy elektryczny o mocy 3 kW i obrotach nominalnych 1420 rpm typ: Y3-100L2-4 B5PTC. Obroty są regulowane za pomocą falownika. Zakładane optimum na poziomie 500 rpm ma wartość ustawienia 30 Hz przy dodatkowej redukcji obrotów poprzez przekładnię pasową. Silnik mocowany jest do układu za pomocą flanszy B14 (1).



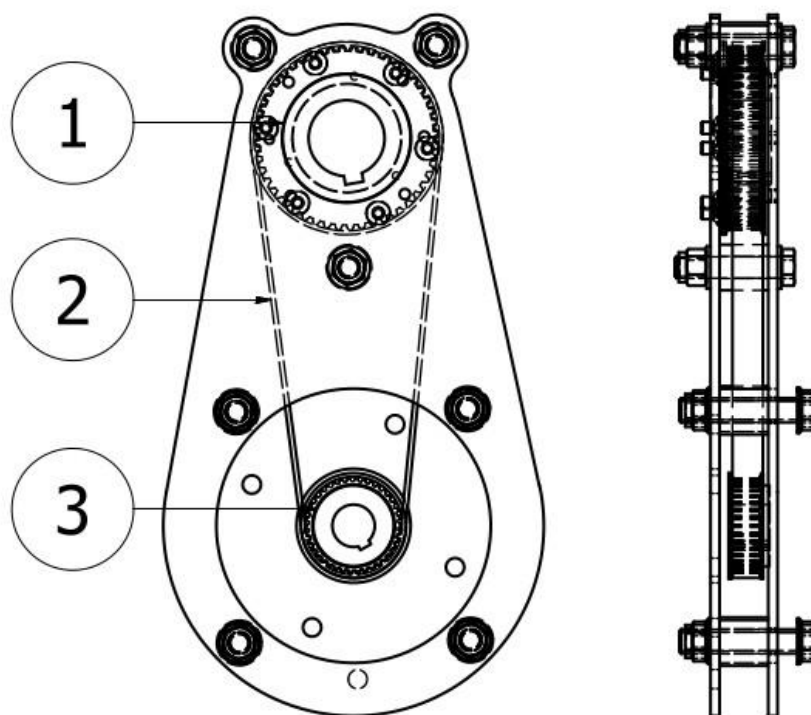
Rys. 4-36 Zespół silnika

Silnik wyposażono w dodatkowe chłodzenie (3) ze względu na zastosowanie falownika i planowane niskie obroty w niektórych eksperymentach.

4.2.13 Przeniesienie mocy

Przeniesienie mocy realizowane jest za pomocą przekładni pasowej i2 redukującej obroty dwukrotnie (Rys. 4-37). Przekładnia składa się z:

1. Koło 1: TB ZRS 48 8M 20 OPTIBELT.
2. Pasa zębatego: Pas 8M 800 (20) HP OPTIBELT.
3. Koło 2: TB ZRS 24 8M 20 OPTIBELT.

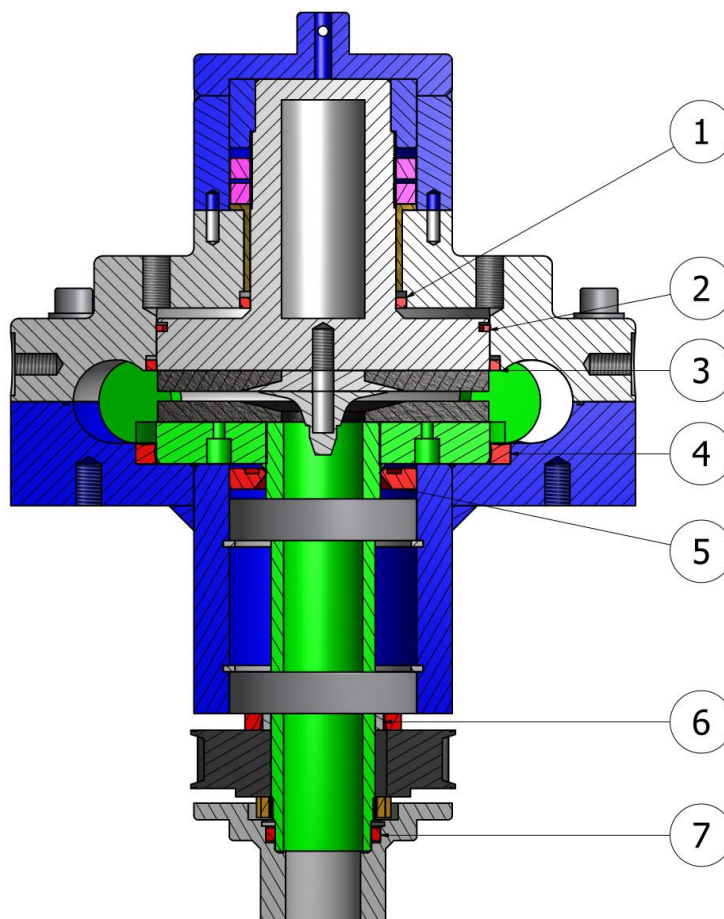


Rys. 4-37 Przekładnia pasowa umieszczona w kasecie

Przekładnia została umieszczona w specjalnie zaprojektowanej kasecie składającej się z dwóch dopasowanych blach oraz tulei dystansowych. Elementy kasety zostały wykonane ze stali nierdzewnej AISI 304, za pomocą wycinania WaterJet. Całość zmontowana jest za pomocą 7 sztuk śrub M14.

4.2.14 Dobór uszczelniaczy

Ze względu na specyfikę urządzenia i konieczność zachowania sterylności, konstrukcja wymagała zastosowania różnych rodzajów uszczelniaczy, dla masy celulozowej, pneumatyki i komory smarowania. Rozmieszczenie to pokazano na (Rys. 4-38).



Rys. 4-38 Umieszczenie uszczelnień urządzenia

- Uszczelnienie 1 R11-2V-SP-70X80X8.PTFE/INOX: tłoczydło statora, medium: powietrze, ciśnienie: do 20 bar (dynamiczne), ruch: posuwisto-zwrotny w zakresie 10 mm.
- Uszczelnienie 2: tłoczydło statora, medium: powietrze, ciśnienie: do 20 bar (dynamiczne), ruch: posuwisto-zwrotny w zakresie 10 mm.
- Uszczelnienie 3: wg S08-160X172.2X9.5(Zab). MVQ-FDA, element: komora mieląca; medium: masa wodno celulozowa, ciśnienie: do 10 bar (dynamiczne), ruch: posuwisto-zwrotny w zakresie 10 mm.

- Uszczelnienie 4: wg R09-SP-160X180X10.PTFE+C/NBR; element: komora mieląca/wirnik, medium: masa wodno–celulozowa, ciśnienie: do 10 bar (dynamiczne) ruch: obrotowy do 1000 rpm.
- Uszczelnienie 5: simmering 55x90x10 mm AO NBR: adapter wirnika, medium: masa wodno–celulozowa/smar, ciśnienie: do 10 bar, ruch: obrotowy do 1000 rpm
- Uszczelnienie 6: wg R11-2V-SP-70X80X8.PTFE/INOX element: komora łożyskowa, medium: masa wodno–celulozowa/smar, ciśnienie: do 10 bar, ruch: obrotowy do 1000 rpm.
- Uszczelnienie 7: wg S08-46X55.4X7.1(Zab). MVQ-FDA element: oś adaptera, medium: masa wodno–celulozowa, ciśnienie: do 10 bar, ruch: obrotowy do 1000 rpm.

Największym wyzwaniem było zrealizowanie uszczelnienia (4), które przez pracę w trudnych warunkach i dużą prędkość liniowa było najbardziej zawodnym elementem całego układu (Rys. 4-39).



Rys. 4-39 Nieudane próby doboru uszczelniacza

W literaturze brak jest wytycznych do rozwiązań technicznych dla pracy z mikro–nano celulozą. Napotkanym problemem było wchodzenie włókien pomiędzy wargę uszczelniacza a gładź wirnika, odwadnianie się w tym miejscu, w konsekwencji następował wzrost tarcia, co powodowało bardzo szybkie zużycie uszczelniacza oraz zwiększanie oporu biegu jałowego. Problemy te, w wielu przypadkach uniemożliwiały realny odczyt parametru zużycia energii.

4.3 Założenia projektowe stacji badawczej młyna NFDR 160

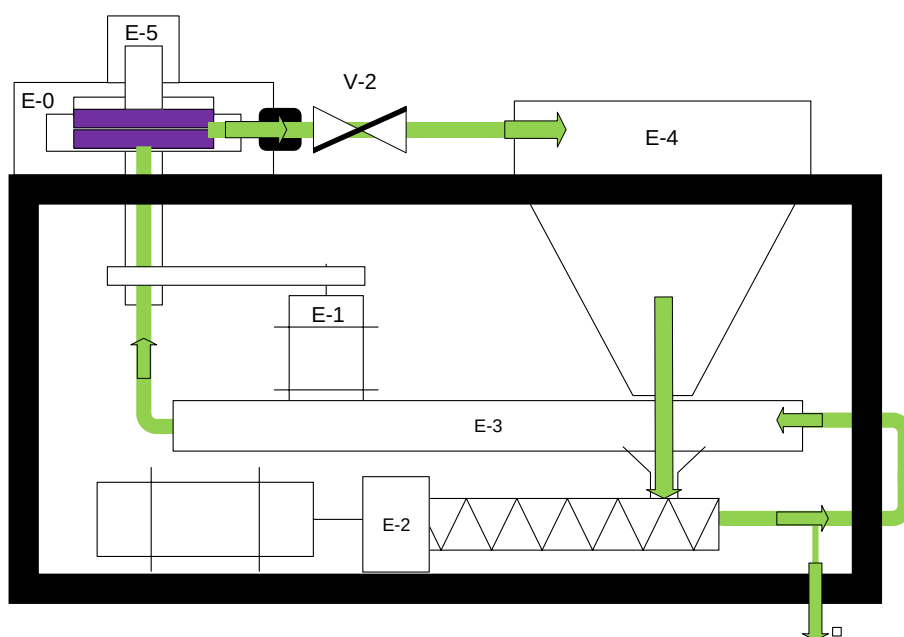
Warunkiem przeprowadzenia badań było stworzenie dedykowanej stacji badawczej dla młyna NFDR160, jej zadaniem było zapewnienie funkcjonowania młyna oraz aparatu kontrolno pomiarowego. Stację badawczą wyposażono w następujące systemy wykonawcze:

- układ cyrkulacji masy – dostarczanie masy do młyna,
- układ pneumatyczny – docisk statora,
- układ zasilania wodą – chłodzenie i mycie,
- układ sterowania – integracja działania podzespołów,
- układ archiwizacji danych procesu.

4.3.1 Projekt i budowa stanowiska

Pomysł na kształt stacji badawczej młyna wynika z rozmieszczenia i kolejności komponentów układu cyrkulacji. Pompa zalewana jest grawitacyjnie ze zbiornika, dlatego zbiornik umieszczono bezpośrednio nad pompą. Mając na uwadze odpowietrzanie się układu wszystkie kolejne elementy umieszczono stopniowo coraz wyżej. Kolejnym elementem układu cyrkulacji jest chłodnica, która jest prostym odcinkiem o długości około 1 m, kolejno elastyczny wąż, pionowo do młyna, którego wylot był na poziomie górnej części zbiornika.

Na rysunku (Rys. 4-40) czarnym prostokątem oznaczono koncepcję ramy stacji. Jest ona wynikiem konieczności rozmieszczenia elementów układu realizując założone wytyczne. W celu zapewnienia ergonomii pracy, wysokość stacji do górnego poziomu blatu ustalono na wysokości 90 cm.



Rys. 4-40 Koncepcja ramy stanowiska

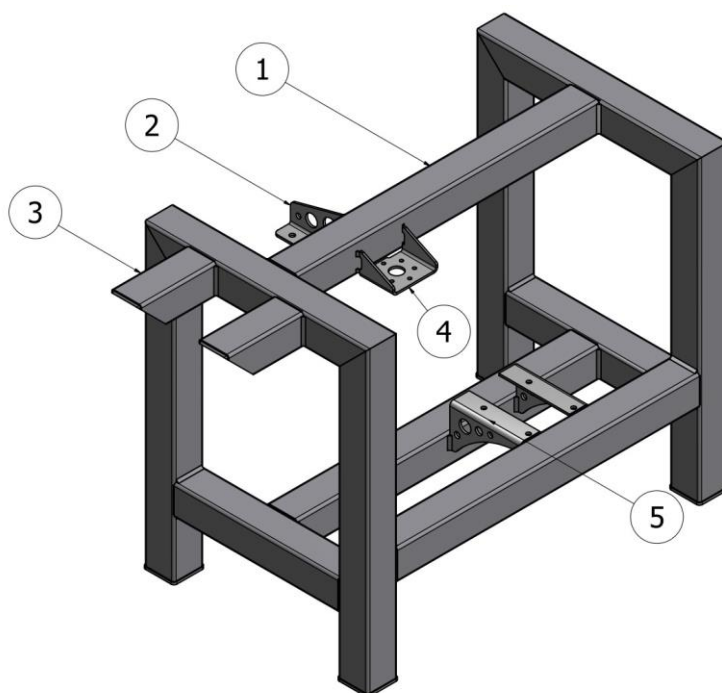
4.3.2 Rama

Funkcja:

- Szkielet stacji, rama ma za zadanie zapewnić stabilne zamocowanie wszystkich części układu oraz wygodę obsługi.
- Stacja ma charakter mobilny, zamontowane zostały koła.

Cechy:

Wszystkie podzespoły projektowanego układu zostały umieszczone na nierdzewnej ramie (1) (Rys. 4-41) wyposażonej w niezbędne uchwyty montażowe. Rama układu tworzy stół, do którego na dedykowanych uchwytach (3) zamontowane zostały: aparat mielący, (2) napęd młyna, siłownik zaworu dławiącego (4), pompa (5) oraz wszystkie systemy dodatkowe. Do ramy zamocowana musi być również szafa sterująca i panel operatora. Na górnej płaszczyźnie ramy umieszczono blat.



Rys. 4-41 Rama stacji

Material:

- profil nierdzewny AISI 304 80 mm x 80 mm x 3 mm,
- uchwyty: blacha nierdzewna AISI 304 grubości 5 mm.

Wykonanie:

- spawanie ramy metodą TIG,
- uchwyty wycinanie (WaterJet) i profilowanie na cyfrowej prasie krawędziowej.

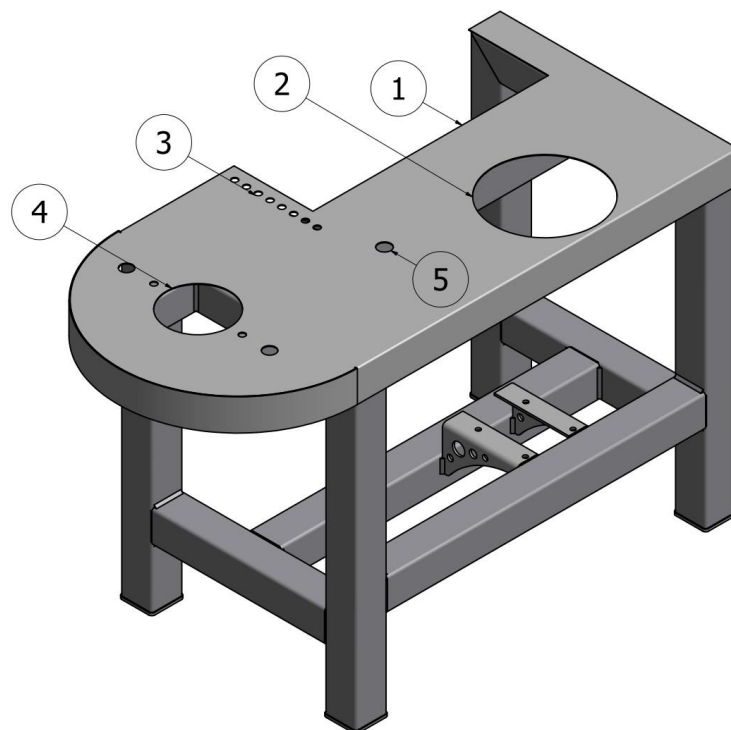
4.3.3 Błat

Funkcja:

Ergonomia pracy, oddzielenie części mechanicznej od operacyjnej.

Cechy:

Błat (Rys. 4-42) w kształcie zapewniającym łatwy i wygodny dostęp do młyna umieszczonego nad otworem (4), we wcięciu (1) zamontowana jest szafa sterownicza oraz pulpit, przez otwór (2) wystaje górna część zbiornika, otwory (3) są miejscem parkowania śrub głównych, w czasie gdy młyn jest otwarty, otwór (5) jest miejscem zesprzęglenia siłownika z zaworem dławiącym.



Rys. 4-42 Widok blatu

Material:

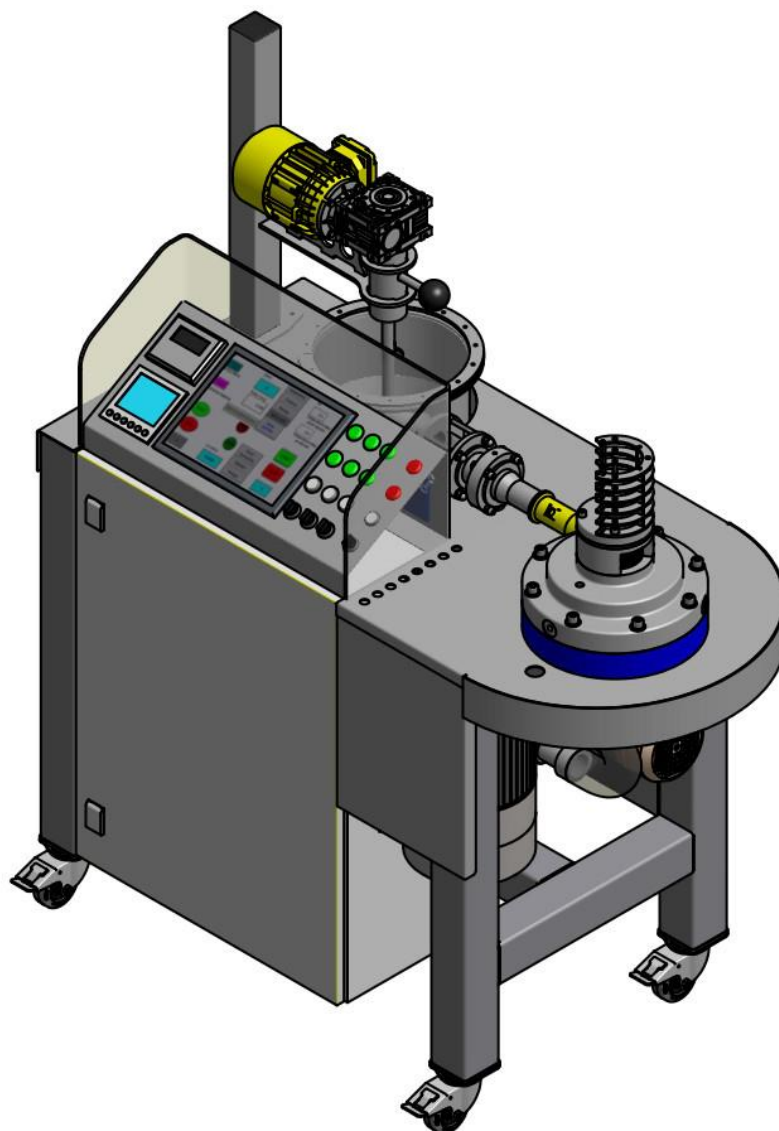
- blacha 2 mm AISI 304.

Wykonanie:

- wycinanie laserowe,
- gięcie prasą krawędziową,
- spawanie TIG,
- szlifowanie.

4.3.4 Pulpit sterujący

Pulpit sterujący został zaprojektowany w celu zapewnienia intuicyjnego, ergonomicznego i bezpiecznego dostępu do interfejsu użytkownika, w tym panelu sterowania oraz elementów manipulacyjnych. Po analizie technicznej ustalono, że optymalne umiejscowienie pulpitu sterującego będzie na górnej płaszczyźnie szafy sterowniczej, uwzględniając ograniczenia długości kabli oraz specyficzne wymagania dotyczące kształtu i wysokości. Pulpit sterujący został dodatkowo zabezpieczony przezroczystą osłoną wykonaną z poliwęglanu w celu ochrony przed ewentualnym zachlapaniem ze względu na sąsiedztwo zbiornika. Wygląd oraz funkcjonalność pulpitu zostały tak zaprojektowane, aby operator miał dostęp do pełnej kontroli nad procesem. Panel (Rys. 4-44) jest wyposażony we wskaźniki LED, przyciski, przełączniki bistabilne, panel kontrolny sterownika, panel analizatora poboru mocy oraz interfejs zaworu sterującego (Rys. 4-43).



Rys. 4-43 Umieszczenie szafy sterowniczej i pulpitu sterującego



Rys. 4-44 Panel sterowania w czasie pracy

4.3.5 Przyłącza mediów

W celu zapewnienia działania stacji badawczej przyłączone zostały następujące media:

- prąd 3 fazowy max 5 kW – wtyczka 32A 5 pin IEC60309,
- sprężone powietrze 6 bar – szybkozłącze pneumatyczne ISO 4414,
- woda zimna w temp. do 20°C – szybkozłącze standardowe.

4.4 Projekt układu cyrkulacji masy

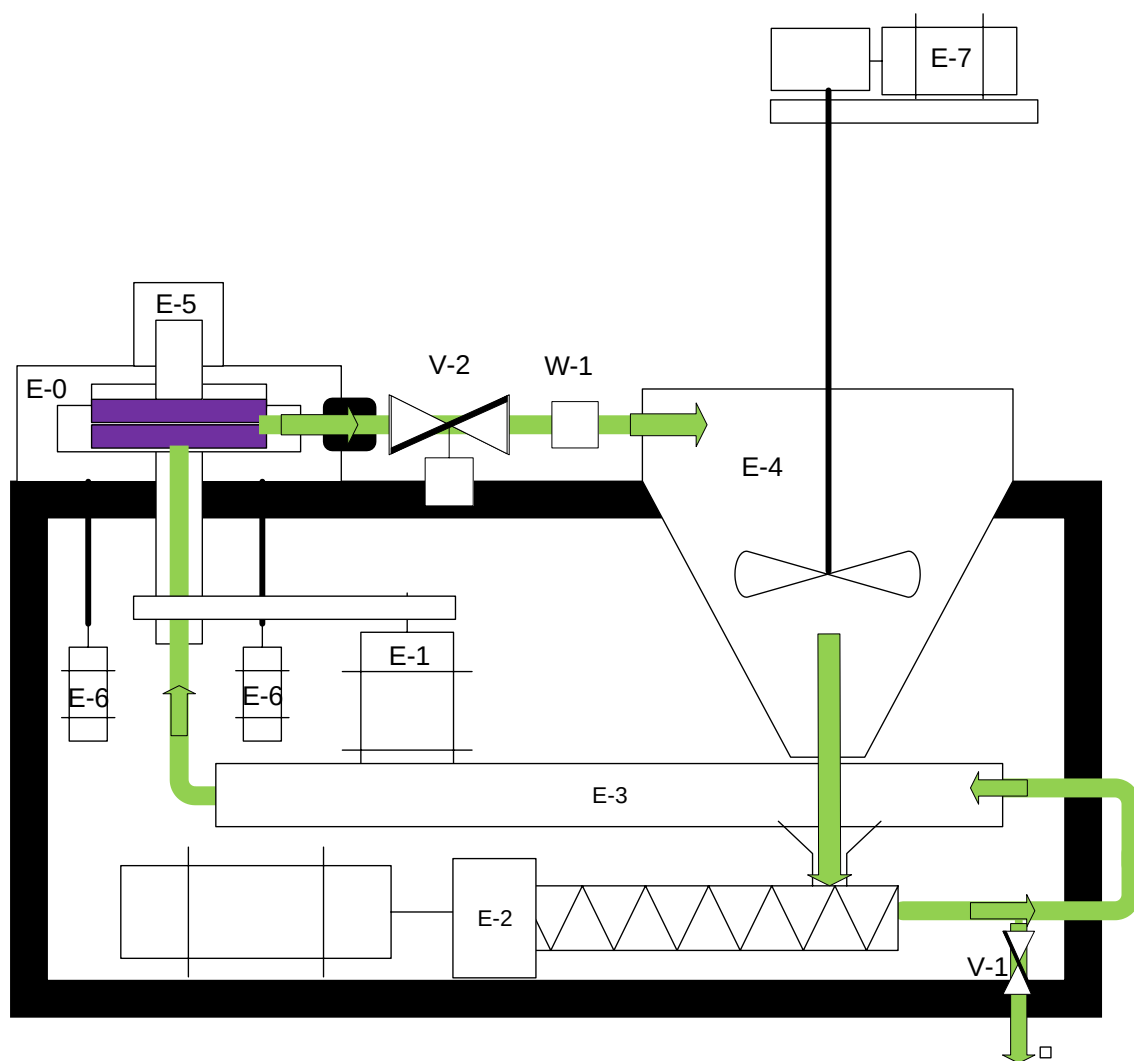
4.4.1 Komponenty i parametry układu cyrkulacji masy

Mając na względzie specjalistyczne zastosowanie produktu, w projektowanym urządzeniu jest możliwe zachowanie sterylności oraz hermetycznego zamknięcia układu.

Układ obiegowy masy to:

- układ rur wyposażony w złącza aseptyczne DN40 typ „Tri-clamp” DIN 32676 oraz złącza aseptyczne skręcane DN40 DIN 11864-1,
- zbiornik zasilający E4,
- przepływ masy wymuszono za pomocą pompy E3 (parametry pompy opisane w podpunkcie 4.4.2),
- kolejno za pompą jest zawór spustowy masy V1 motylowy, aseptyczny, LKB produkcji Alfa Laval DN40,
- wymiennik/chłodnica E3, płaszczowy wymiennik umieszczony na prostym odcinku rury obiegowej (o powierzchni wymiany $0,101 \text{ m}^2$),
- elastyczna część układu: wąż PCV zbrojony, przezroczysty o średnicy 1,5 cala,
- urządzenie mielące E0,
- zawór dławiący V2 motylowy aseptyczny, LKB produkcji Alfa Laval DN50 sterowany przez siłownik elektryczny klasy A1600, zgodny z normą ISO 5211,
- wziernik optyczny W-1,
- układ mieszania E-7,

Schemat koncepcyjny układu przedstawiono na rysunku (Rys. 4-45).



Rys. 4-45 Schemat obiegu masy celulozowej w układzie

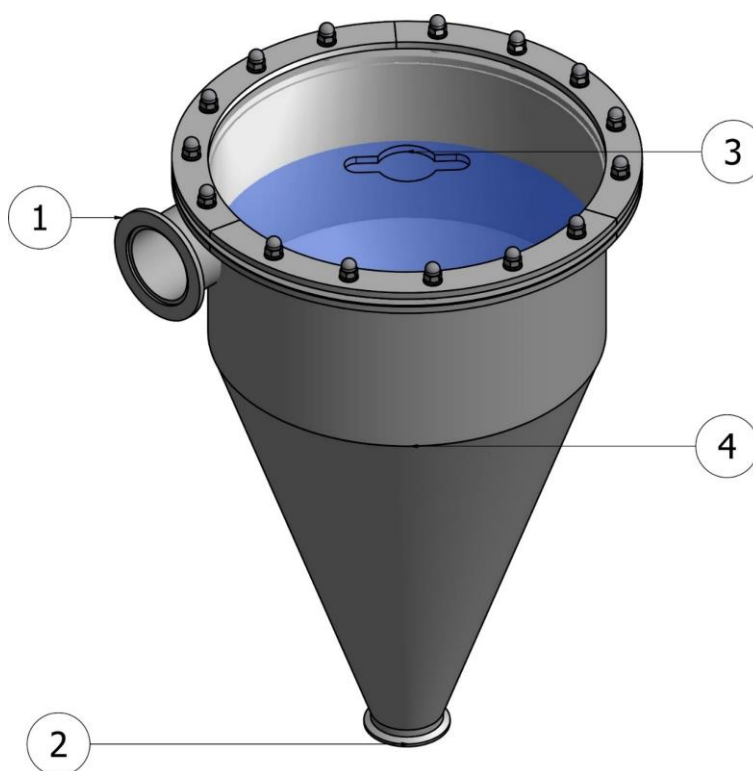
4.4.2 Zbiornik zasilający

Funkcja:

Pierwszym elementem układu obiegu masy jest zbiornik zasilający układ w masę. Funkcją zbiornika jest dostarczanie masy do obiegu przy uniknięciu miejsc martwych (niemieszanych) oraz w kształcie zapobiegającym odwadnianiu się masy przy wylocie.

Cechy:

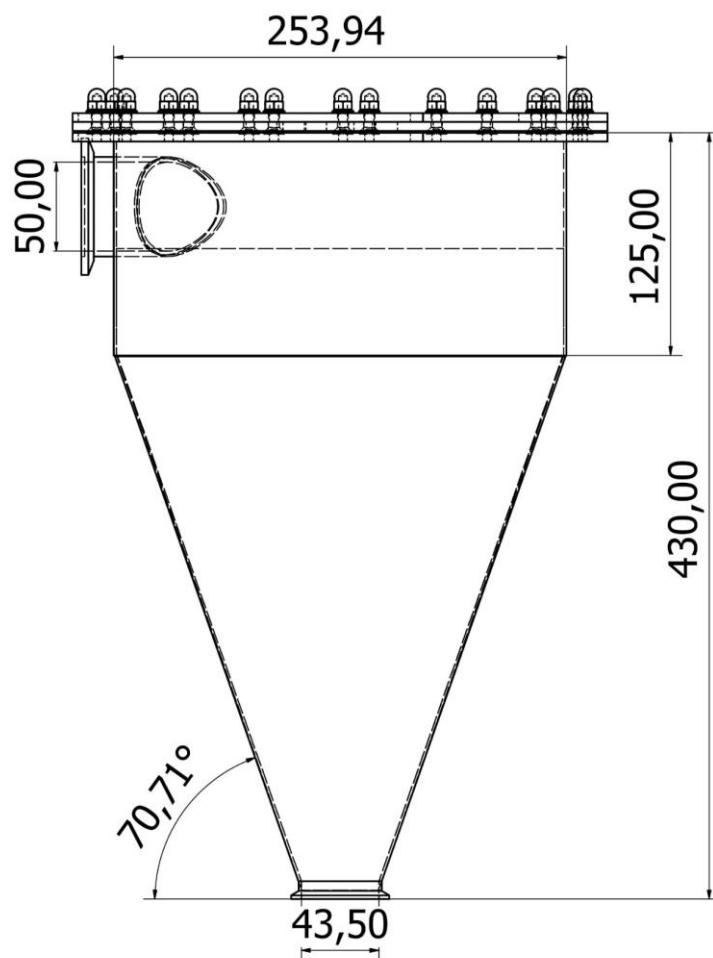
Zbiornik hermetyczny (Rys. 4-46), bezciśnieniowy o pojemności roboczej 9 l, w kształcie walca ze stożkowym (4) dnem, z wlotem powrotnym umieszczonym po stycznej w górnej części oraz wylotem w zwężeniu stożka na dole, zamykany przezroczystą poliwęglanową klapą (3) z możliwością uszczelnienia osi mieszadła. Wlot zbiornika (1) DN40 Tri-Clamp, wylot (2) DN32 Tri-Clamp.



Rys. 4-46 Zbiornik

Wymiary:

Wielkość zbiornika (Rys. 4-47) określona jest przez jego zakładaną pojemność, od 200 do 500 g masy celulozowej bezwzględnie suchej w zawieszynie wodnej o koncentracji od 2–5%. Kąt stożka wypływu: około 70° określono eksperymentalnie, aby zapewnić jednocześnie spływ całej objętości masy i nie odwadnianie się jej przy wylocie.



Rys. 4-47 Wymiary zbiornika

Material:

- blacha 1,5 mm AISI 316L,
- przyłącza Tri-Clamp DN40 i DN50 316L.

Metoda wykonania:

- wycinanie laser,
- walcowanie,
- spawanie TIG,
- elektropolerowanie.

4.4.3 Pompa

Dla projektowanego układu bardzo ważnym elementem była pompa, spełniająca wymagania:

- zakładana wydajność: od 5 do 20 dm³/min,
- pomijalny spadek wydajności dla ciśnień >10 bar,
- sterylność,
- przyłącza DN40.

W doborze pompy dużą trudnością było zdobycie informacji dotyczących reologii masy celulozowej MFC czy NFC, gdyż brak jest w literaturze tych danych. Kierowano się parametrami niezmielonej masy, której lepkość wynosi dla koncentracji 5% ok. 1200 mPa·s.

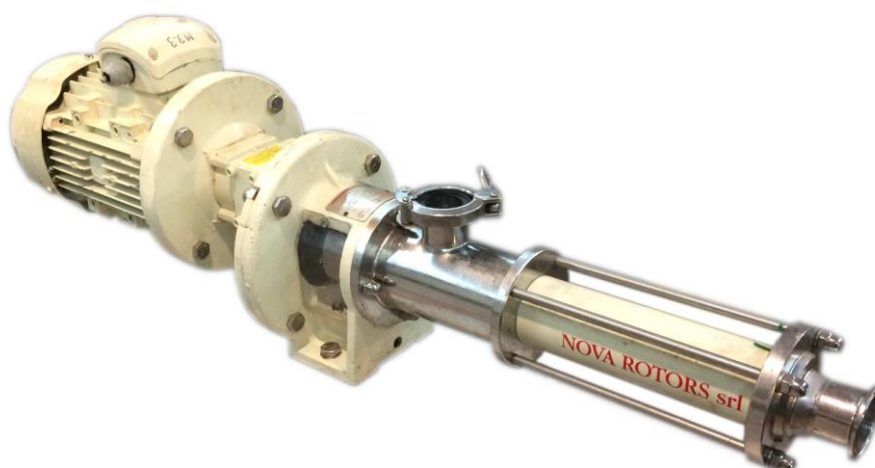
Podczas wstępnych eksperymentów określano możliwość zastosowania dobranych przez dostawców pomp. W tabeli (Tabela 4-2) przedstawione są próby doboru pompy i napotkane problemy.

Tabela 4-2 Tabela wariantów pomp

Pompa wariant 1	BELLIN EOXA 150M/PW	Jednostka
Silnik	0,37	kW
Obroty silnika	1413	rpm
Przekładnia	4,62	i
Przekrój otworu statora	15	mm
Max. koncentracja	3	%
Problem	Odwadnianie masy na wlocie do statora pompy	
Wniosek	Zbyt niska możliwa koncentracja, pompa nie nadaje się	
Pompa wariant 2	Nova Rotors srl 22-1	
Silnik	1,5	kW
Obroty silnika	1413	rpm
Przekładnia	4.62	i
Przekrój otworu statora	20	mm
Max. koncentracja	4	%
Problem	Odwadnianie masy na wlocie do statora pompy	
Wniosek	Zbyt niska możliwa koncentracja, pompa nie nadaje się	
Pompa wariant 3	Opracowanie własne	
Silnik	1,5	kW
Obroty silnika	1413	rpm
Przekładnia	4,62	i
Przekrój kanału wirnika	40	mm
Max. koncentracja	0	%
Problem	Brak wystarczającego ciśnienia	
Wniosek	Pompa nie nadaje się	

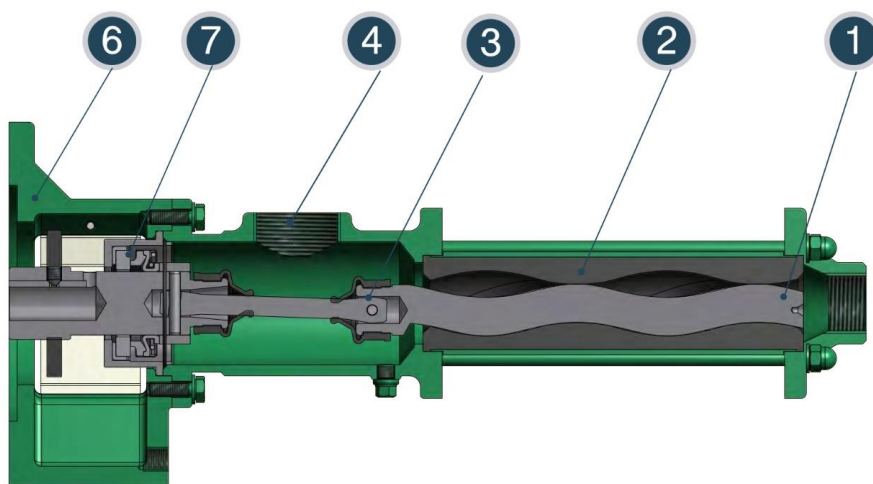
Pompa wariant 2	Modyfikacja (Nova Rotors srl 22-1)	
Silnik	1,5	kW
Obroty silnika	1413	rpm
Przekładnia	4,62	i
Przekrój otworu statora	15	mm
Max. koncentracja	4,5	%
Problem	Możliwa obniżona wartość ciśnienia maksymalnego	
Wniosek	Pompa spełnia wymogi dla stężenia 4% przy 5% masa się odwadnia w komorze statora, pompa się zatyka.	

W wyniku prób ustalono że pompa Nova Rotors srl 22-1 (Rys. 4-48) ma potencjał aplikacyjny, jednak należy rozwiązać problem zatykania się przed wpływem do statora.



Rys. 4-48 NovaRotors srl 22-1

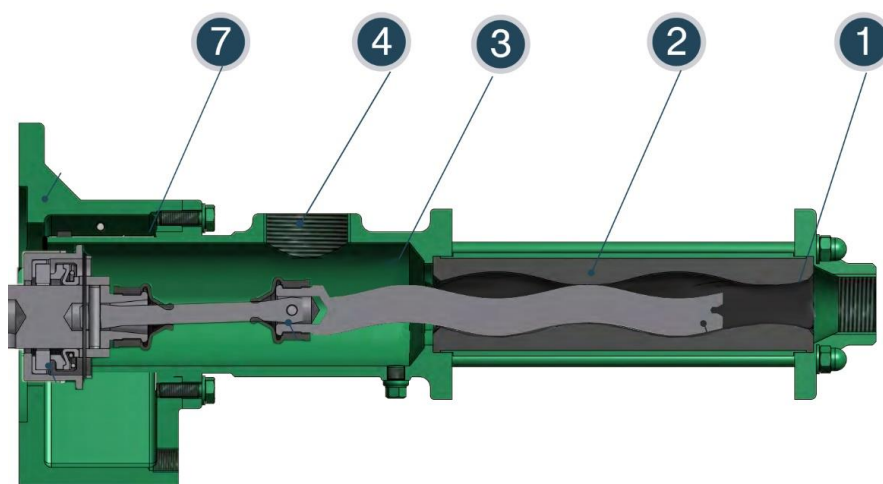
Problem ten rozwiązano finalnie modyfikując układ pompujący. Na (Rys. 4-49) przedstawiony jest przekrój oryginalnego układu. Gdzie wirnik (1) zakończony jest równo z końcem statora (2), przegub napędu statora znajduje się w przestrzeni pomiędzy wlotem do pompy a wejściem do sekcji pompującej (4), w tym miejscu właśnie następowało zatykanie się pompy, w wyniku mimośrodowego ruchu przegubu odwadniał on masę celulozową pomiędzy manszetą osłony przegubu a obudową. Problemem była również trudność wyczyszczenia tej części pompy z resztek masy. Na rysunku przedstawiono również uszczelnienie pompy (7), oraz podstawę zespołu napędowego (6).



Rys. 4-49 Przekrój pompy Nova Rotors

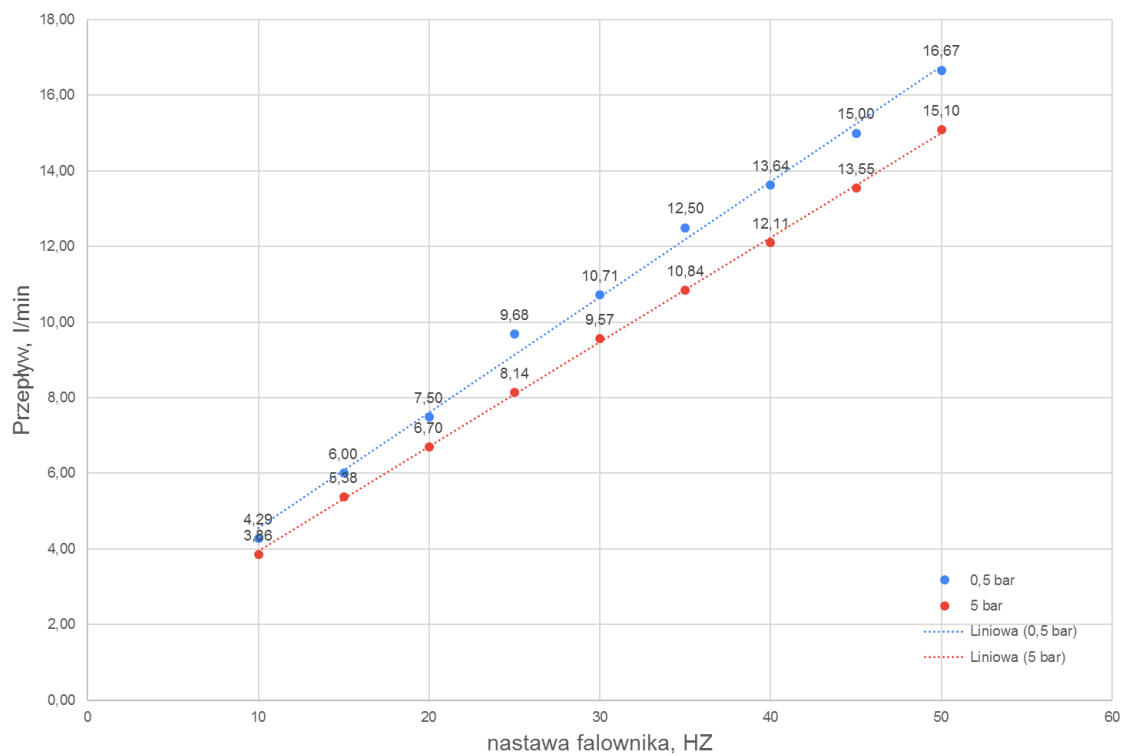
Modyfikacja pompy:

Polegała na częściowym wysunięciu wirnika ze statora, na tyle aby jego przegub znajdował się w świetle wlotu do pompy. Wpadająca masa od razu ma kontakt z powierzchnią pompującą statora co dało możliwość płynnego pompowania masy o koncentracji 4% a maksymalnego 4,5%. (Rys. 4-50).



Rys. 4-50 Przekrój modyfikacji pompy

Na rysunku (Rys. 4-51) przedstawiono wahania wydajności zmierzone dla różnych nastaw falownika, pod ciśnieniem 5 bar oraz 0,5 bar. Przedział mieści się w zakresie 10% spadku wydajności, dla przebiegów badawczych zakładano średnią szacowaną 10 l/min przy stałej nastawie 30 Hz.

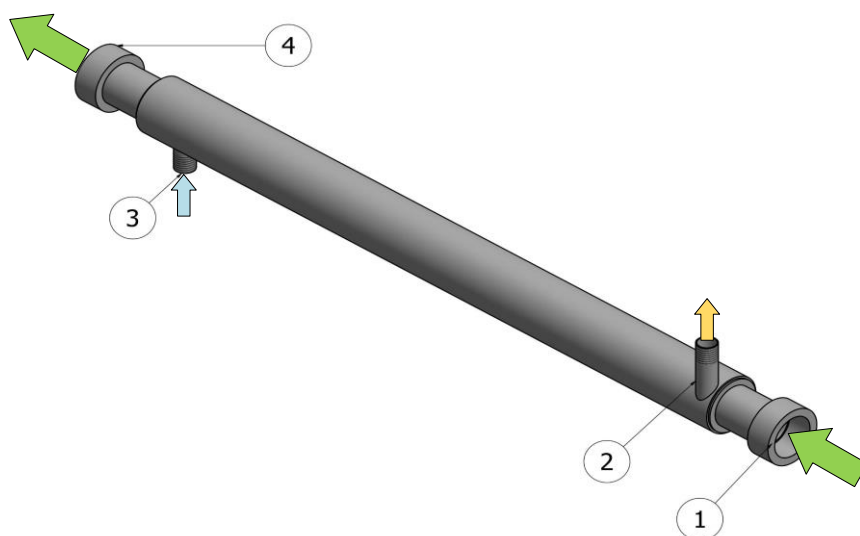


Rys. 4-51 Wykres wydajności pompy dla określonych nastaw

4.4.4 Chłodnica

Funkcja:

Bieżące chłodzenie mielonej masy podczas procesu, utrzymanie jej temperatury poniżej 50°C. Chłodnica podłączana jest do zasilania z sieci wodociągowej, w której temperatura nie przekracza 15°C. Przepływ przez chłodnicę wyliczono jako 5 l/min.



Rys. 4-52 Cechy wymiennika

Cechy:

Płaszczowy wymiennik (Rys. 4-52) umieszczony na prostym odcinku rury obiegowej (o powierzchni wymiany 0,101 m²). Wlot masy (1) jest w przeciw fazie z kierunkiem przepływu cieczy chłodzącej, której wlot (3) znajduje się od dołu a wylot (2) skierowany jest do góry. W połowie długości płaszcza umieszczono spiralną przegrodę mieszającą (Rys. 4-53). Chłodnica jest zamontowana w sposób wymuszający wlot poniżej wylotu co umożliwia samoczynne odpowietrzenie. Chłodnica zakończona jest złączem aseptycznym skręcanym DN40 DIN 11864-1. Przed zaspawaniem wymiennika w połowie długości płaszcza umieszczono przegrodę wspomagającą wytworzenie się przepływu turbulentnego i zwiększenie wydajności chłodnicy.



Rys. 4-53 Przegroda mieszająca w wymienniku

Material:

- rura DN40 316L,
- rura DN50 AISI304,
- złącza gwintowane,
- 2x nypel G/Z 1/2" AISI316L.
-

Metoda wykonania:

- konstrukcja spawana metodą TIG.

4.4.5 Zawór dławiący

Funkcja:

Znajdujący się bezpośrednio za wylotem z urządzenia mielącego zawór dławiący ma za zadanie utrzymanie nadciśnienia do 0,2 bar w komorze mielącej. Jest to związane z odpowietrzeniem się komory. Wytworzenie nadciśnienia w komorze mielenia poprzez zdławienie wylotu młyna jest wskazane zgodnie z wynikami badań wykonanych na stanowisku badawczym PSDR200.

Cechy:

Motyłowy aseptyczny, LKB produkcji Alfa Laval DN50 zgodny z normą ISO 5211, sterowany przez siłownik elektryczny klasy A1600 (Hp Controll).

4.4.6 Wizjer optyczny

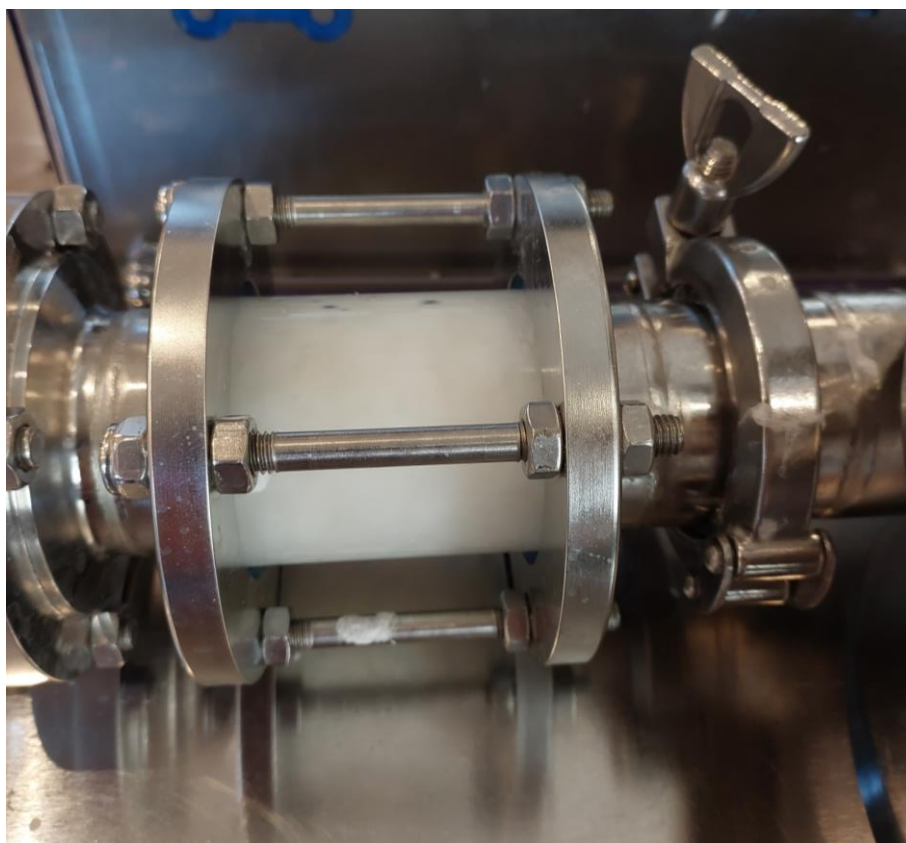
Funkcja:

Wizjer optyczny (Rys. 4-54) daje możliwość wglądu w przepływającą w obiegu masę celulozową. Pozwala wstępnie określić stan wizualny, stopień flokulacji oraz obecność ewentualnych zanieczyszczeń.

Cechy:

Komponent firmy Niob Fluids DN50 5056 316L ch.J2ll do zastosowań spożywczych.

W celu możliwości łatwego umycia z obu stron zastosowano złącze TRI-Clamp. Wizjer jest zintegrowany z korpusem zaworu dławiącego.



Rys. 4-54 Wizjer optyczny

4.4.7 Układ mieszający

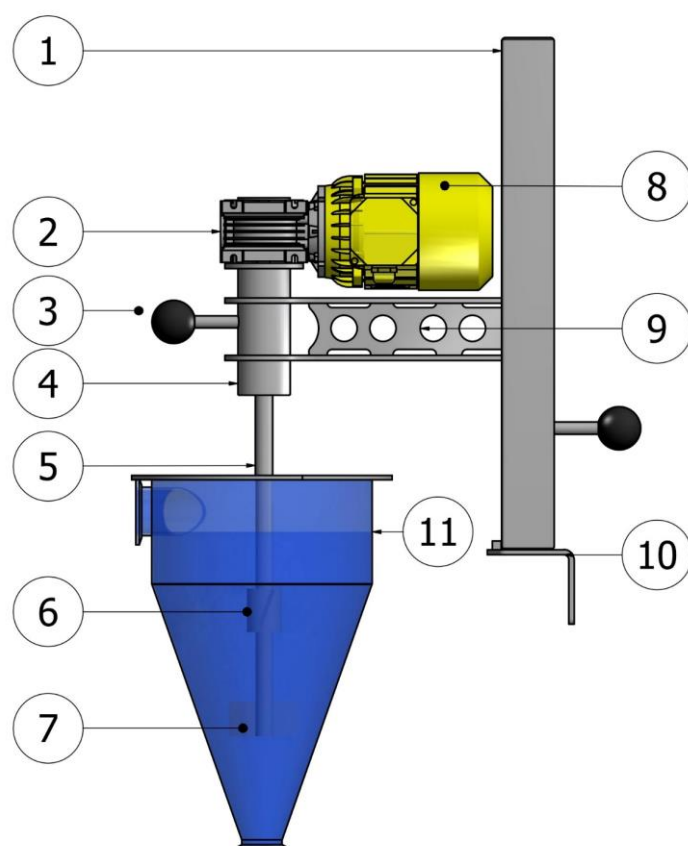
Funkcja:

Zadaniem tego układu jest eliminacja możliwości przepływu kanałowego masy celulozowej przez zbiornik zasilający. Zastosowanie tego układu wynikało z doświadczenia wyniesionego z badań nad stanowiskiem PSDR200, które w taki układ nie było wyposażone, co generowało potrzebę stałej kontroli zachowania się masy w zbiorniku oraz zastosowania separatorów zmieniających kierunek przepływu masy w zbiorniku. Reologia masy celulozowej jest zagadnieniem skomplikowanym, ponadto o reologii mas zmielonych do postaci MFC i NFC jest niewiele informacji.

Cechy:

- silnik 250W, 1340 rpm,
- przekładnia TM-40 i-10,
- zakres obrotów mieszadła 30–150 rpm.

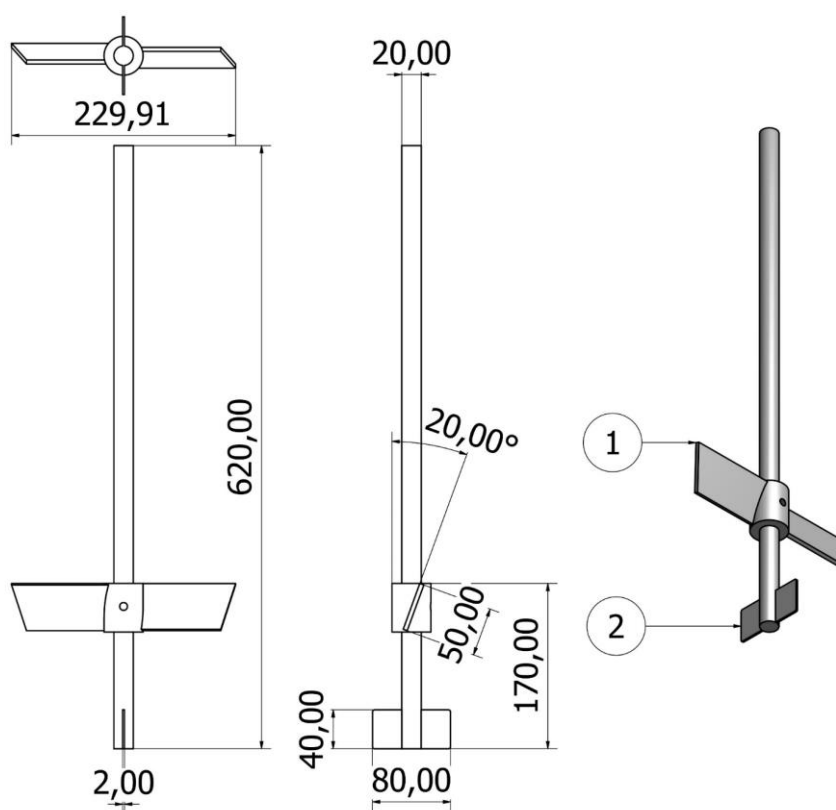
Zespół mieszający (Rys. 4-55) zamontowany na rozsuwanej kolumnie teleskopowej z możliwością podniesienia mieszadła ponad poziom zbiornika. Do kolumny przyspawane jest ramię (9), na końcu którego znajduje się tuleja łożyskowa (4), do której kolejno przykręcona jest przekładnia (2), i silnik (8), znajduje się na niej również uchwyt (3) służący do podnoszenia. Istotną cechą mieszadła jest umieszczenie łopat (7) i (6). Pozwala to na dwupoziomowość, gdzie dolne, mniejsze mieszadło jest przyspawane do wirnika, a górne ma możliwość regulacji w zależności od górnego poziomu masy w zbiorniku.



Rys. 4-55 Zespół mieszający

Wymiary:

Wymiary mieszadła (Rys. 4-56) dostosowano do rozmiarów zbiornika. Rozmiar, liczbę i kąt łopat określono eksperymentalnie.



Rys. 4-56 Wymiary mieszadła

4.4.8 Wyzwania wykonawcze

W procesie konstrukcyjnym priorytetem było zapewnienie sterylności systemu w technologii łączenia elementów metodą spawania. Łączenie rurociągu oraz składników systemu zostało przeprowadzone indywidualnie z wykorzystaniem techniki spawania TIG. Istotne było, aby proces spawania odbywał się w atmosferze gazu obojętnego wewnątrz przestrzeni spawanych komponentów (Rys. 4-57).



Rys. 4-57 Spawanie z wypełnieniem gazem

4.5 Układ docisku tarcz

Powierzchnia docisku statora wynosi $162,5 \text{ cm}^2$. Przy maksymalnym ciśnieniu w komorze 3 bar, siła docisku nie przekracza 4875 N.

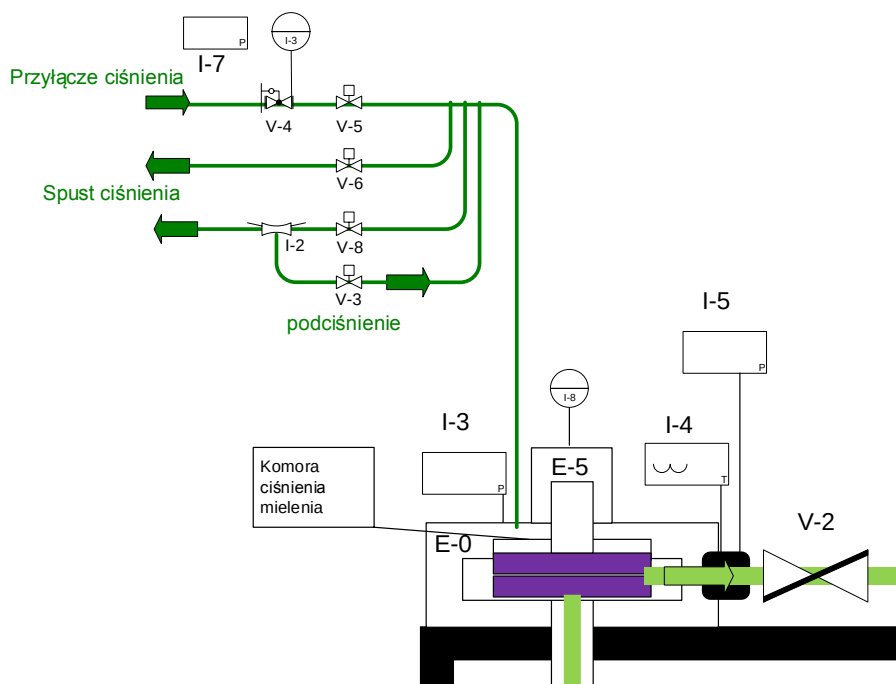
4.5.1 Układ pneumatyczny

Funkcja:

Sterowanie dociskiem statora. Bardzo ważną rolę w budowie urządzenia spełnia dynamiczny system kontroli docisku statora, przez co umożliwia płynną regulację szczeliny mielenia w zależności od wzrostu ciśnienia masy na wejściu do młyna, które zmienia się w stosunku do stopnia zmielenia masy. Układ jest sterowany przez sterownik PLC, którego algorytm, powoduje:

- docisk z zadaniem ciśnieniem,
- spuszczenie ciśnienia w sytuacji przekroczenia zadanego ciśnienia na wejściu masy do młyna,
- podniesienie statora za pomocą podciśnienia, gdy ciśnienie masy osiąga wartość krytyczną.

Na rysunku (Rys. 4-58) przedstawiono schemat zaprojektowanego układu.



Rys. 4-58 Schemat układu regulacji ciśnienia docisku statora

Cechy:

Układ pneumatyczny zaczyna się przyłączem zewnętrznego źródła ciśnienia, następnie stycznik (I-7) ustawiony na 6 bar daje informację do sterownika o podłączonym ciśnieniu. Kolejnym elementem jest manualny regulator ciśnienia (V-4) wyposażony w manometr analogowy (I-0), dalej jest układ zaworów solenoidowych, realizujących funkcję sterowania dociskiem za pomocą zaworu podającego ciśnienie do komory docisku (V-5), spustu ciśnienia (V-6) i podnoszenia statora za pomocą podciśnienia (V-3 i V-8) uzyskiwanego dzięki zwężce Venturiego (I-2).



Rys. 4-59 Zamontowane komponenty pneumatyki

Układ zaworów solenoidowych i manualny regulator ciśnienia mielenia umieszczono na bocznej ścianie szafy sterowniczej z prawej strony młyna (Rys. 4-59).

4.6 Systemy pomocnicze

Jednym z ułatwień pracy przy urządzeniu NFDR160 jest system elektrycznego dźwigania górnej części korpusu młyna (Rys. 4-60), w celu umożliwienia dostępu do komory mielenia. Do realizacji tego zadania zastosowano komercyjne siłowniki elektryczne o wysuwie 300 mm co daje możliwość wygodnego otwarcia młyna. Zapobiega to również uszkodzeniom urządzenia, gdyż umożliwia równoległe i bezpieczne opuszczenie korpusu do przylgni.



Rys. 4-60 Siłowniki podnoszenia korpusu górnego

4.7 Układ sterowania, parametryzacji i agregacji danych

Jednostką sterującą – kontrolną całego urządzenia jest sterownik PLC, do którego podłączone są wszystkie elementy elektryczne stacji badawczej oraz który połączony jest z panelem operatorskim. Jednostka pełni funkcje:

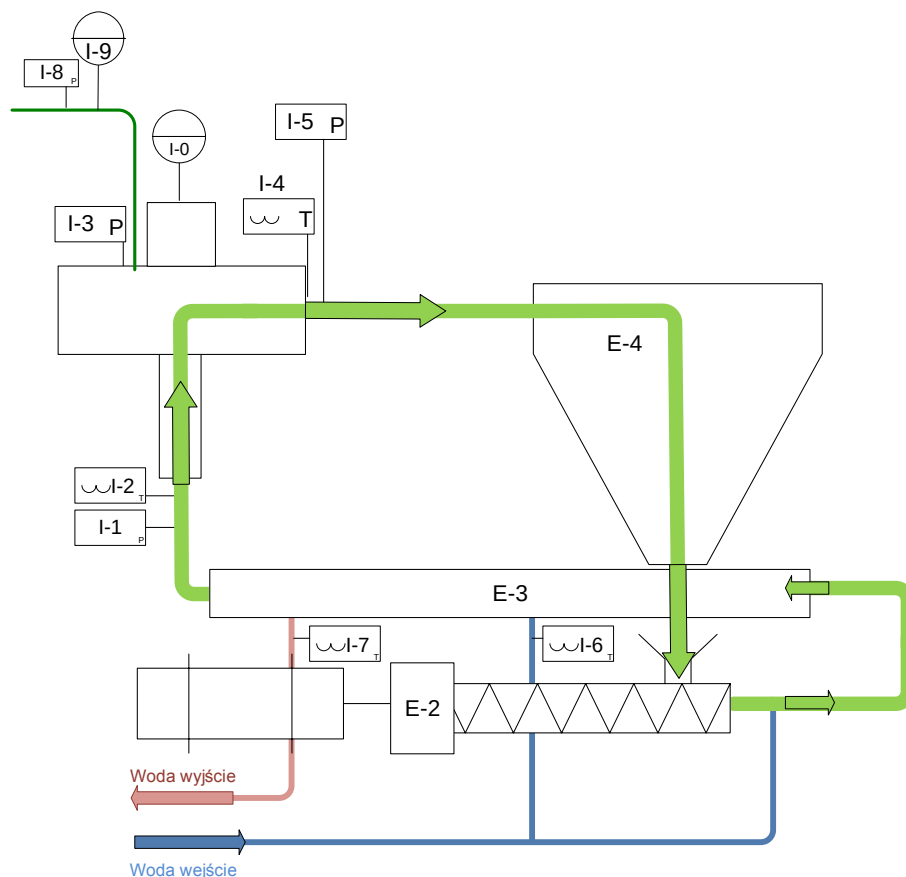
- odczytu parametrów procesu,
- sterowania procesem,
- archiwizacji parametrów procesu.

Jednostką sterowania jest programowalny sterownik logiczny (PLC) (Fatek FBs-60MAJ2-AC) z modułami wejść analogowych 4–20 mA oraz wejść czujników temperatury. Interfejs obsługi stanowi panel dotykowy WINTEK CMN. Sterownik obsługuje magistralę Modbus RS485, która łączy kolejno 3 falowniki silników LS iG5 o mocach dobranych do obsługiwanych silników oraz analizator poboru mocy i odczyt z czujnika pozycji statora.

Sterownik obsługuje również zespół przekaźników 24V DC sterujących zaworami powietrza oraz wody. Lampki kontrolne panelu zasilane są bezpośrednio ze sterownika.

4.7.1 Schemat przyrządów pomiarowych stacji

Kontrola parametrów procesu polega na odczycie stanów z czujników umieszczonych na układzie obiegowym masy oraz parametrów pracy młyna. Na rysunku (Rys. 4-61) przedstawiony jest schemat.



Rys. 4-61 Schemat instrumentów pomiarowych

- I-0 – czujnik pozycji statora (Sylvac 805.5301 S_Dial WORK 12.5 PLC),
- I-1– przetwornik ciśnienia masy, na wejściu do młyna (KELLER PA-25Y/0...10 bar/G1/2"/4-20 mA),
- I-2– czujnik Pt.100 mierzący temperaturę masy przed wejściem do młyna,
- I-3– przetwornik ciśnienia, mierzący ciśnienie/podciśnienie pneumatyczne w komorze, docisku statora (KELLER PA-25Y/0...10 bar/G1/2"/4-20 mA),
- I-4– czujnik Pt.100 mierzący temperaturę masy po wyjściu z młyna,
- I-5– przetwornik ciśnienia masy, pomiędzy wyjściem z młyna a zaworem dławiącym (KELLER PA-21Y/0...25bar/G1/4"/4...20 mA),
- I-6– czujnik Pt.100 mierzący temperaturę wody na wejściu do chłodnicy,

- I-7– czujnik Pt.100 mierzący temperaturę wody na wyjściu z chłodnicy,
- I-8– mechaniczny przełącznik ciśnienia (Wika PSM01),
- I-9– analogowy manometr (0–10 bar),

Dodatkowe urządzenia (Rys. 4-62) nie uwzględnione na schemacie to:

- analizator poboru energii SELEC MFM384,
- interfejs zaworu dławiącego A1600 (HpControll) (kontrola/odczyt pozycji).



Rys. 4-62 Panel analizatora i zaworu dławiącego

4.7.2 Tabele danych

W urządzeniu został zastosowany system aglomeracji danych do tabel o częstotliwości próbkowania 1s. Po każdym przebiegu powstawał plik danych w formacie .csv. Zapisywane były odczyty urządzeń pomiarowych oraz nastawy urządzenia.

4.7.3 Zabezpieczenia

Układ został zabezpieczony przeciw przekroczeniom zakresów przedstawionych w tabeli (Tabela 4-3).

Tabela 4-3 Macierz zabezpieczeń

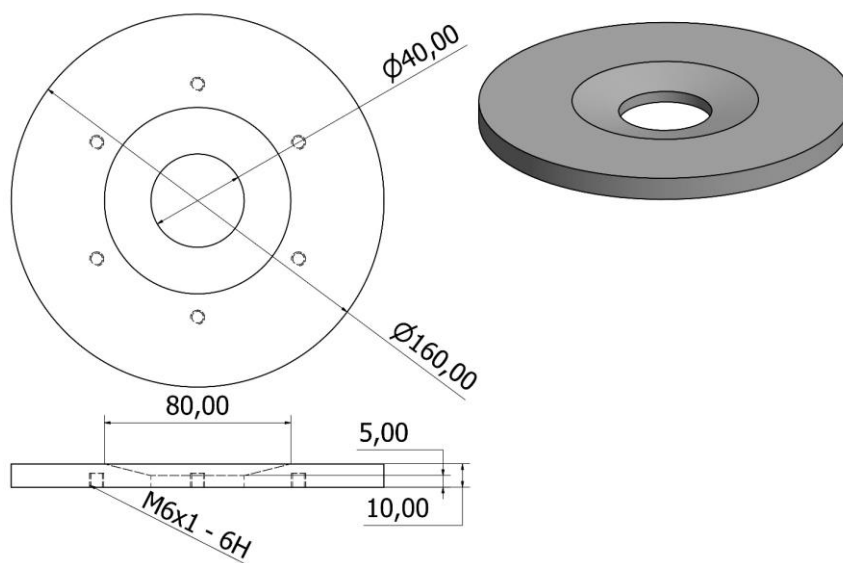
	Wartość	Próg 1	Akcja po przekroczeniu	Próg 2	Akcja po przekroczeniu
temperatura					awaria
I-1 mł. wej.	>max	45°C	lampka L-4	55°C	awaria
I-4 mł. wyj.	>max	45°C	lampka L-5	55°C	awaria
I-7 chł. wej.	<min	20°C	lampka L-6	25°C	awaria
I-5 chł. wyj.	>max			40°C	awaria
ciśnienia					
I-1 mł. wej.	>max	4 bar	otw. spust V6	6 bar	otw. podciś. V3,V8
I-1 mł. wej.	>max	10 bar			awaria
I-3 mł. wyj.	>max	1,5 bar	otw. zaw. dławiącego V1	2 bar	awaria
I-5 mł. docisk.	>max	3 bar	lampka L-7	4 bar	awaria
I-8 ciś. zasil.	=0/1	0 bar			awaria
obroty					
młyn	>max	750 rpm			awaria
	<min	300 rpm			awaria
nastawa					
pompa	>max	40 Hz			blokada
	<min	20 Hz			blokada
mieszadło	>max	40 Hz			blokada
	<min	20 Hz			blokada
zabezpieczenia binarne					
E-stop	=0/1	0	praca	1	awaria
klucz S1	=0/1	0	stop	1	praca
klucz S2	pneumatyka	0	auto	1	manual
klucz S3	otwieranie młyna	0	stop	1	praca

4.8 Materiały i metody

4.8.1 Tarcze

Zastosowanie różnych materiałów tarcz, takich jak stal nierdzewna i kamień, pozwala na produkcję nanocelulozy w różnych stopniach czystości oraz decydująco wpływa na przebieg samego procesu, jego wydajność i płynność. Zastosowanie tradycyjnych tarcz nierdzewnych z kanałami przepływowymi i uniożwieniem daje możliwość sprawdzenia możliwości mielenia tą metodą w warunkach bardzo precyzyjnie kontrolowanej szczeliny mielenia, natomiast kamień w założeniach nie ma kanałów przepływowych a będzie miał funkcję rozcierania włókien pod wpływem ciśnienia przepływu oraz ciśnienia docisku statora powodującego stałe zmniejszanie szczeliny między tarczami. Czynnikiem mielącym w tym wypadku będzie również chropowatość i porowatość powierzchni.

Wszystkie tarcze wirnika wykonano zgodnie z jednym wzorem (Rys. 4-63).

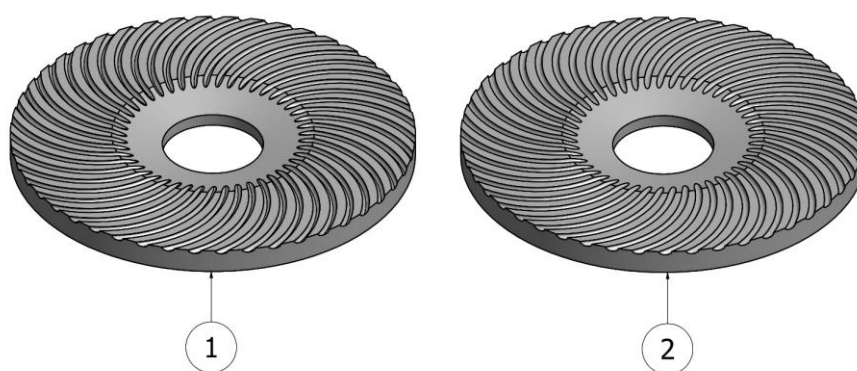


Rys. 4-63 Wzór geometrii tarcz wirnika

Dla niektórych tarcz statora zrezygnowano z otworu centralnego oraz podcięcia tworzącego komorę wstępną. Wszystkie tarcze mocowane są do powierzchni wirnika i statora za pomocą sześciu śrub M6. Gniazda śrub wykonano od spodu przylgni w celu wyeliminowania łbów śrub z powierzchni mielącej i martwych przestrzeni trudnych do wyczyszczenia. Wadą tego rozwiązania jest konieczność wymontowania wirnika i statora podczas wymiany tarcz.

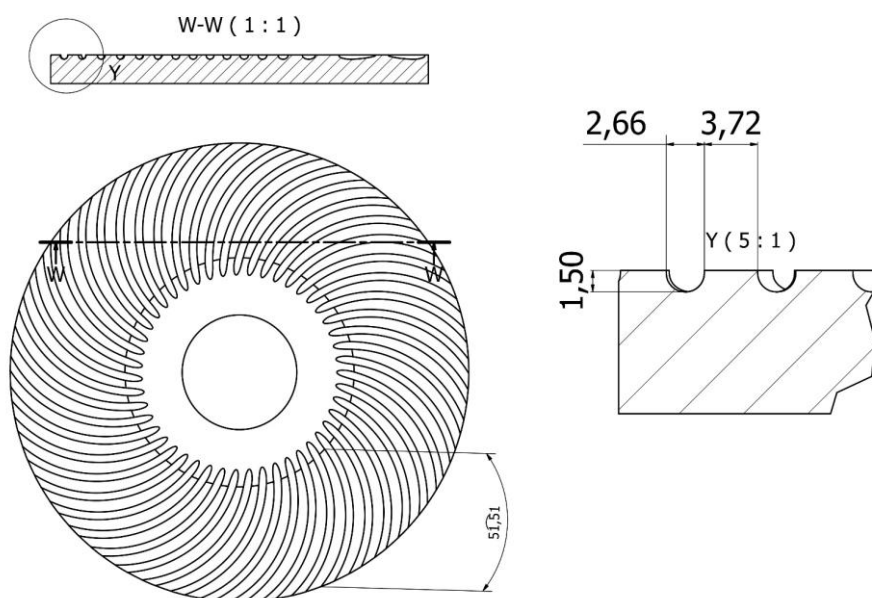
4.8.2 Tarcze metalowe z unożowaniem łukowym MT1

Tarcze metalowe z unożowaniem łukowym, oznaczono symbolem MT1 (Rys. 4-64). Do badań wykonano 2 zestawy tarcz metalowych wykonanych ze stali kwasoodpornej AISI 316l o różnym profilu unożowienia, ich kształt był wynikiem badań porównawczych wykonanych na młynie PSDR200. W wyniku których otrzymano wstępnie weryfikację koncepcji tarcz z kanałami o profilu łukowym i potwierdzono ich skuteczność.



Rys. 4-64 Tarcze MT1 komplet

Na rysunku (Rys. 4-65) przedstawiono komplet tarcz dla wirnika i statora, które w tym przypadku są takie same.



Rys. 4-65 Szczegóły profilu unożowienia

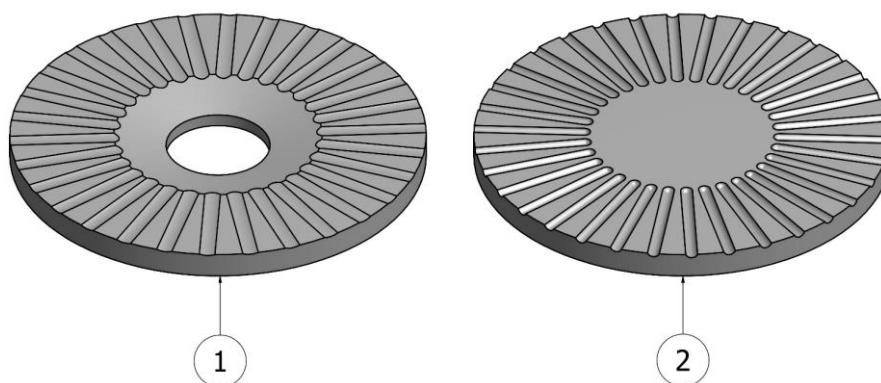
Długość krawędzi tnącej wynosi 51,51 mm, liczba noży/kanałów 47, głębokość kanału 1,5 mm, szerokość 2,66 mm (Rys. 4-66).



Rys. 4-66 Tarcza MT1

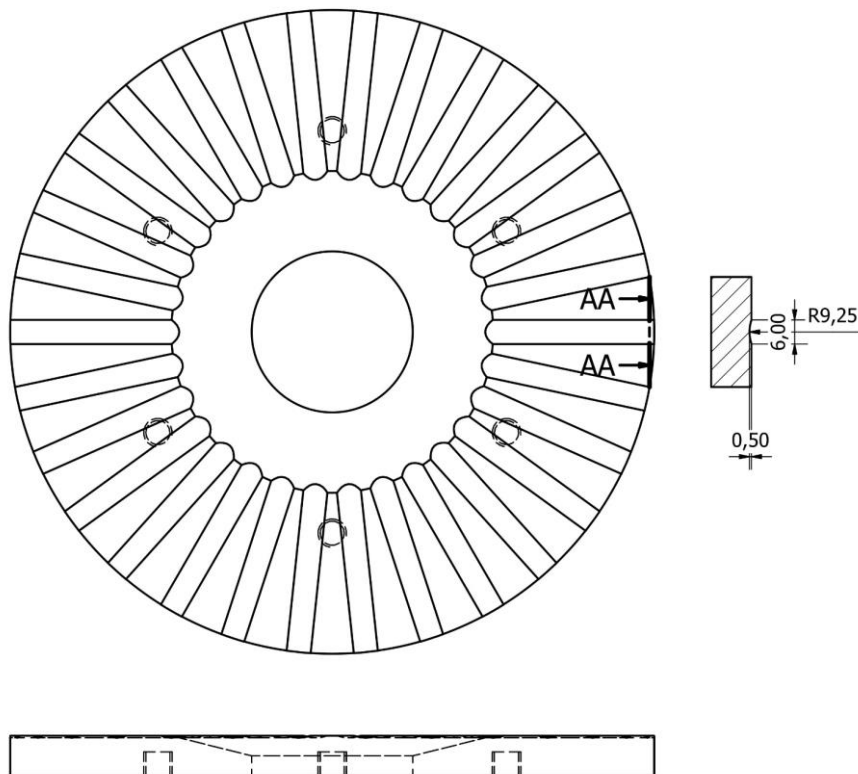
4.8.3 Tarcze metalowe z unożowieniem prostym MT2

W celu zbadania wpływu kształtu unożowienia na proces mielenia, wykonano tarcze oznaczone MT2 o unożowieniu prostym (Rys. 4-67), których profil w założeniu miał również być wykonany jako kolejny zestaw tarcz z bazaltu.

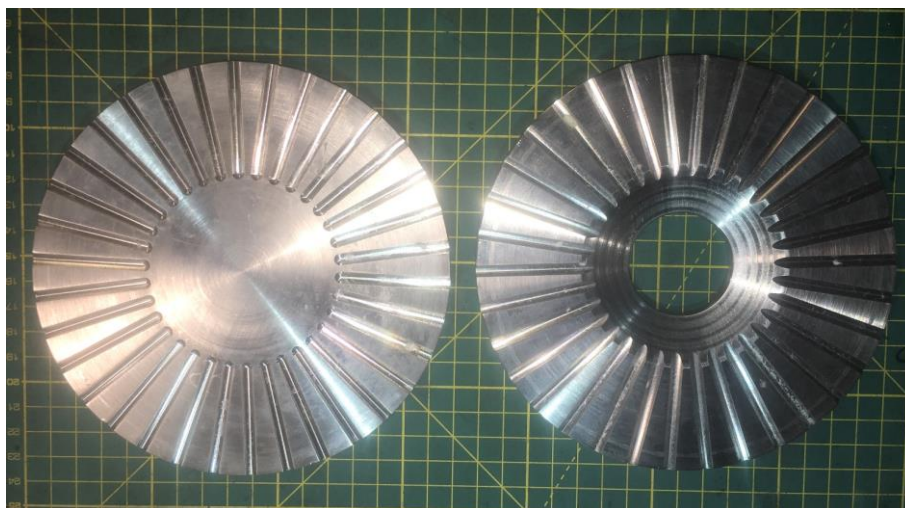


Rys. 4-67 Tarcze MT2

W przypadku tych tarcz, tarcza rotora (1) różni się od tarczy statora (2) płaską częścią centralną (Rys. 4-68). Tarcza posiada 34 noże proste o szerokości 5 mm i głębokości 0,5 mm. Długość krawędzi tnącej to 40 mm (Rys. 4-69).



Rys. 4-68 Wymiary tarcz MT2



Rys. 4-69 Tarcze MT2

4.8.4 Tarcze Kamienne

Celem badawczym było przebadanie tarcz kamiennych płaskich, które według przewidywań mogły mieć największy potencjał. Wyzwaniem okazały się następujące kwestie:

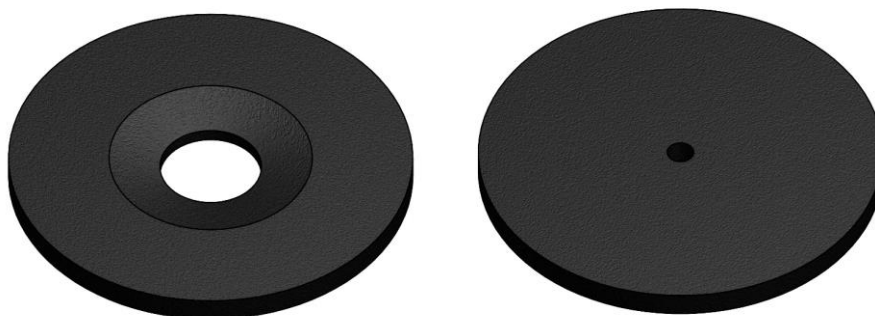
- precyzja obróbki,
- metoda zamocowania do aparatu mielącego.

Do wykonania tarcz zdecydowano się na użycie trzech rodzajów materiałów kamiennych:

- bazalt,
- granit,
- kompozyt kamienny.

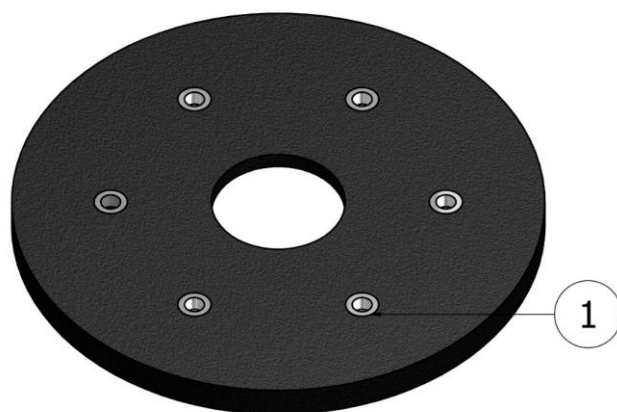
4.8.5 Tarcze bazaltowe wersja BZ1

Pierwszym wariantem wykonania tarcz kamiennych były tarcze bazaltowe w pełnej grubości 10 mm (Rys. 4-70). Maksymalna grubość tarcz zdeterminowana jest przez konstrukcję urządzenia, gdzie odległość pomiędzy przyłgami mocowania tarcz wynosi 26 mm co daje po 11 mm na tarczę i 4 mm zakładanego pełnego rozwarcia szczeliny.



Rys. 4-70 Komplet BZ1

W tym wariantcie wykonanym zgodnie ze wzorem profilu, sposób mocowania został rozwiązany poprzez wyfrezowanie gniazd tulejek gwintowanych i osadzenie ich w kamieniu za pomocą kleju epoksydowego (Rys. 4-71) (1).



Rys. 4-71 Osadzenie tulejek gwintowanych

Rozwiązanie to okazało się być wadliwe ze względu na osłabienie tarczy, co spowodowało jej pęknięcie i dezintegrację podczas pracy (Rys. 4-72) oraz (Rys. 4-73). Powstało duże ryzyko uszkodzenia młyna i pompy. Uszkodzenie tarczy statora przy jej krawędzi wskazywało na jeszcze jedną możliwą przyczynę. Odwadniające się skonglomerowane flokuły osadzające się na wewnętrznych krawędziach łopatek pompujących, mogą ocierać się o brzeg tarczy co w wyniku dużej siły na obwodzie może doprowadzić do uszkodzenia tarczy. Łopatki zmodyfikowano tak, aby nie dopuścić do zatrzymywania masy.



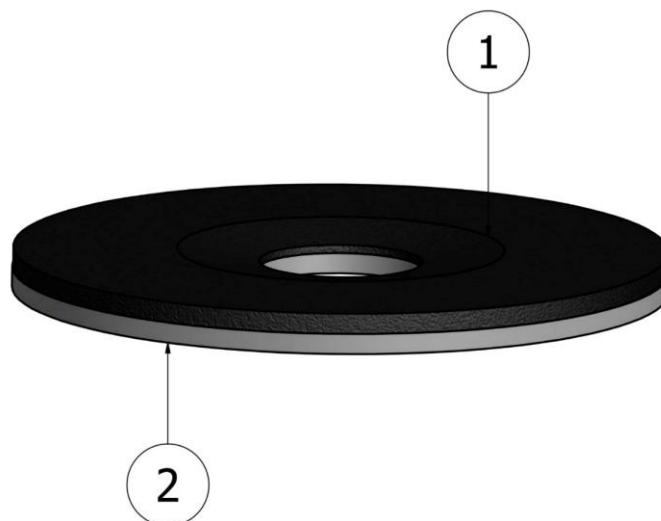
Rys. 4-72 Uszkodzenie tarcz w młynie

Po analizie problemu stwierdzono, że bazalt jest na tyle kruchym materiałem, że naprężenia spowodowane punktowym mocowaniem są w stanie zainicjować powstanie pęknięć. Po demontażu tarcz z urządzenia okazało się, że tarcza wirnika też jest uszkodzona.



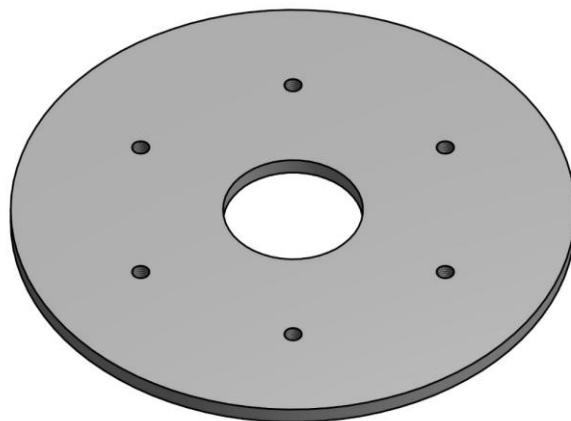
Rys. 4-73 Uszkodzone tarcze BZ1

W wyniku tej analizy ustalono zmianę koncepcji wykonania tarcz kamiennych. W dalszej fazie badań były one wykonane w sposób przedstawiony na rysunku (Rys. 4-74).



Rys. 4-74 Sposób wykonania tarcz

Ze Stali kwasoodpornej (2) (Rys. 4-75) o grubości 5 mm został wykonany podkład z otworami gwintowanymi, a okładzina kamienna (1) została pocieniona do grubości 6 mm i przyklejona. Analogiczny podkład z mniejszym (10 mm) otworem centralnym przygotowano dla tarcz statora.



Rys. 4-75 Podkład tarczy

4.8.6 Tarcze bazaltowe BZ2

W wyniku zastosowania nowej metody konstrukcji tarczę przyklejono do podkładu, co spowodowało zmniejszenie ryzyka uszkodzenia młyna i innych podzespołów. Tarcze wykonane z bazaltu nową metodą dały możliwość rozpoczęcia procesu badawczego jednak po około 60 min procesu również uległy uszkodzeniu, prawdopodobnie w wyniku wewnętrznej wady materiału lub niedokładnego oczyszczenia ślepego otworu śruby, która mogła napierać na powierzchnię kamiennej okładziny od spodu powodując naprężenie, w wyniku którego tarcza pękła uniemożliwiając dokończenie procesu (Rys. 4-76).

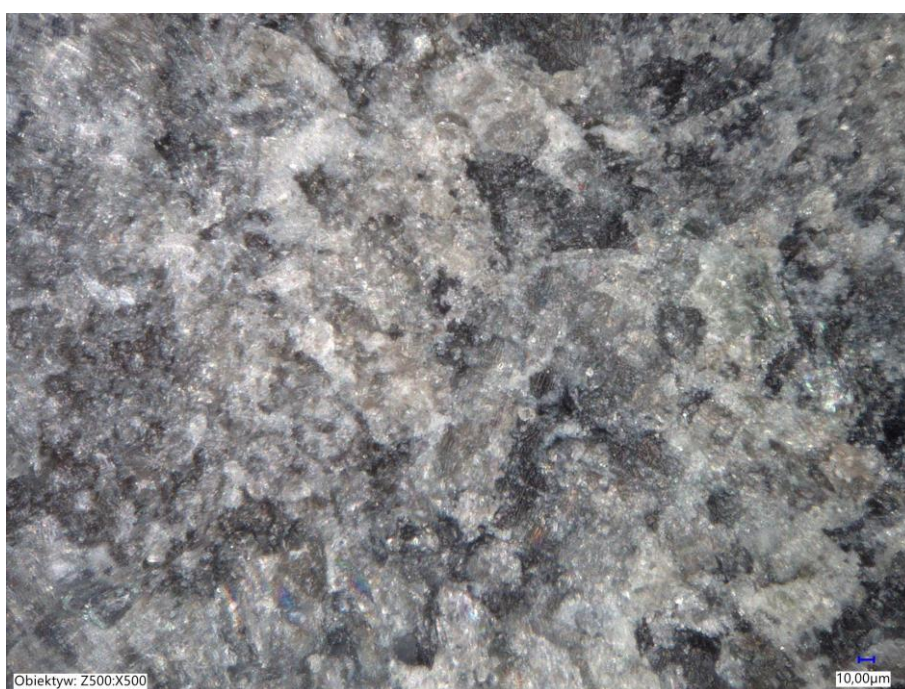


Rys. 4-76 Uszkodzenie BZ2

4.8.7 Tarcze granitowe

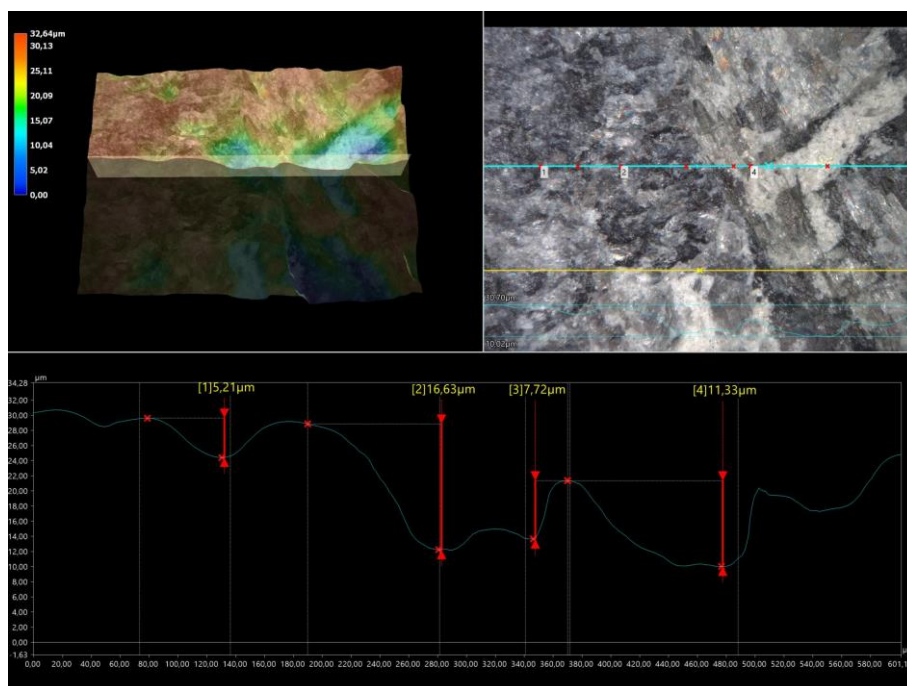
Tarcze granitowe również wykonano według wzoru wymiarowego i nowej metody połączenia kamiennej okładziny z podkładem metalowym. Tarcze te umożliwiły przeprowadzenie kompletnej serii badawczej.

Granit jest materiałem nieco miększym od bazaltu, którego twardość wynosi 7 w skali Mohsa w porównaniu z 8–8,5 dla bazaltu. Wykonano zestaw tarcz zgodnie z nową, ulepszoną metodą, jednocześnie utrzymując wymiary wzoru. Powierzchnia materiału w analizie mikroskopowej pokazana jest na rysunku (Rys. 4-77).



Rys. 4-77 Powierzchnia tarczy granitowej

Na podstawie analizy mikroskopowej 3D chropowości materiału granitowego (Rys. 4-78) stwierdzono, że na powierzchni występują zagłębienia do 50 μm .



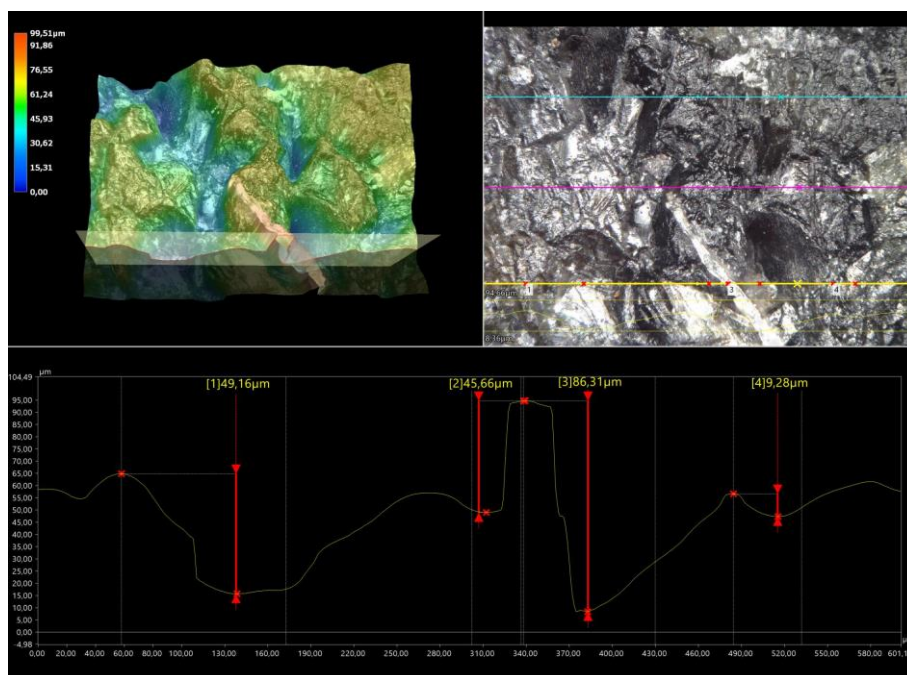
Rys. 4-78 Przykładowe zdjęcie mikroskopowe z analizą chropowatości granitu

Po przeprowadzonej serii badawczej nie zaobserwowano wpływu procesu na zużycie się tarcz.

4.8.8 Tarcze z kompozytu kamiennego

Stwierdzono, że optymalnym materiałem dla tarcz byłby materiał, który charakteryzowałby się mniejszą kruchością od bazaltu a większą chropowatością od granitu. Zaproponowany został materiał kompozytowy o twardości 6,5 w skali Mohsa, którego skład chemiczny zbadano za pomocą techniki XRF (ang. X-Ray Fluorescence Spectroscopy).

Tarcze z tego materiału wykonano zgodnie ze wzorem i metodą zastosowaną dla poprzednich wariantów (Rys. 4-74).



Rys. 4-79 Przykładowe zdjęcie mikroskopowe z analizą głębokości chropowatości kamienia

Analizę powierzchni i chropowatość określono, jak dla poprzednich wariantów tarcz, za pomocą mikroskopu (Rys. 4-79). Na rysunku (Rys. 4-80) przedstawiono widok powierzchni mielącej.



Rys. 4-80 Widok powierzchni tarcz zamontowanych w urządzeniu

W tabeli (Tabela 4-4) przedstawiono wyniki badań XRF składu pierwiastkowego poszczególnych tarcz kamiennych.

Tabela 4-4 Skład pierwiastkowy tarcz kamiennych

Pierwiastek	Bazalt %	Granit %	Kompozyt %
Mg	0,0000	3,5593	5,1461
+/-	0,0000	1,3763	1,4412
Al	1,4478	7,9189	7,5245
+/-	0,1587	1,7560	0,8588
Si	12,5787	25,9963	23,4637
+/-	1,3155	0,7256	0,7236
P	0,0690	0,1067	0,3418
+/-	0,0206	0,0493	0,0504
K	0,4281	0,4629	1,8252
+/-	0,0558	0,0510	0,5189
Ca	44,1427	5,1248	4,2389
+/-	2,3082	0,3206	1,0457
Ti	0,0000	0,5972	0,9823
+/-	0,0000	0,2565	0,0831
Mn	0,0563	0,1019	0,1157
+/-	0,0400	0,0102	0,0072
Fe	1,1502	6,4059	7,8942
+/-	0,0681	1,0700	0,9708

4.8.9 Masa celulozowa

Do wykonania badań została wykorzystana masa celulozowa Standal – siarczanowa, bielona, sosnowa, która została dostarczona z jednej z polskich papierni. Wspomniana masa przeznaczona była do produkcji wysokiej jakości papierów graficznych. Materiał włóknisty został dostarczony w postaci powietrznie suchych arkuszy celulozowych.

W tabeli (Tabela 4-5) zostały przedstawione najważniejsze właściwości przedstawionej niemielonej masy celulozowej.

Tabela 4-5 Parametry masy wsadowej

Parametr	Wartość	Odchyl. Standard.
Zawartość substancji suchej	96,2%	0,2%
WRV masy	95,1%	0,5%
Średnia ważona długość włókien	2031 μm	+/- 6 μm
Stopień polimeryzacji	960	21
Zawartość celulozy	95,2%	0,4%
Zawartość hemiceluloz	4,1%	>0,1%
Zawartość ligniny	0,1%	>0,1%
Zawartość substancji ekstrakcyjnych	0,2%	0,1%
Zawartość substancji mineralnych	0,3%	>0,1%

Masa stosowana do przeprowadzonych badań była w postaci powietrznie suchych arkuszy masy celulozowej 0,8 m x 0,6 m x 3 mm (Rys. 4-81).



Rys. 4-81 Masa celulozowa w postaci handlowej

4.8.10 Przygotowanie masy do badań

W ramach wstępnych procedur analizy masy włóknistej, niezbędnym etapem było określenie zawartości substancji suchej w badanym materiale. Ustalenie tej wartości jest kluczowe dla precyzyjnego przygotowania odpowiedniej ilości masy celulozowej do późniejszych etapów badań. Określenie zawartości substancji suchej w materiale włóknistym wykonano na podstawie normy ISO 638:2008, korzystając z precyzyjnej wago–suszarki laboratoryjnej RADWAG AS 220.X2.

4.8.11 Namoczenie masy

Po zbadaniu suchości masy celulozowej, przygotowywano próbki dla wyznaczonych stężeń (Tabela 4-6).

Tabela 4-6 Ilości masy dla określonego wsadu

Koncentracja	Ilość masy (g)	Ilość wody (l)	Wsad w (l)
2,00%	160	7,84	8
2,50%	200	7,80	8
3,00%	240	7,76	8
3,50%	280	7,72	8
4,00%	320	7,68	8
4,50%	360	7,64	8
5,00%	400	7,60	8

Wyznaczoną ilość masy rozdrabniano ręcznie i odważano na wadze laboratoryjnej RADWAG MA 50.X2 po czym umieszczano w 10 litrowym naczyniu i zalano wodą. Pozostawiano na czas 24 h w celu impregnacji.

4.8.12 Rozwłóknienie

Przed przystąpieniem do hydrolizy enzymatycznej masę celulozową rozwłókniono za pomocą rozwłókniacza laboratoryjnego JAC SHPD 28D, Danex (Rys. 4-82). Zgodnie z normą ISO5263-1:2004.



Rys. 4-82 Rozwłókniacz laboratoryjny

4.8.13 Obróbka enzymatyczna

Do obróbki enzymatycznej masy stosowano preparat enzymatyczny firmy *Novozymes A/S (Denmark)* - NS 22086).

Oznaczanie aktywności hydrolaz glikozydowych polega na monitorowaniu zmian stężenia cukrów redukujących. Są one uwalniane z określonych substratów w zdefiniowanych warunkach temperatury i pH przez okres czasu, który zapewnia dokładne określenie początkowej szybkości reakcji zarówno dla enzymu, jak i substratu.

Procedura:

Do oznaczania 0,5 ml próbki badanego enzymu dodano 0,5 ml substratu. Mieszaninę inkubowano w łaźni wodnej w temperaturze $50 \pm 2^\circ\text{C}$ przez 5 minut. Następnie enzym został dezaktywowany przez dodanie do próbki 1 ml alkalicznego roztworu DNS (kwasu 3,5-dinitrosalicylowego), po czym ogrzewano ją we wrzącej łaźni wodnej przez kolejne 5 minut. Następnie próbki schłodzono do temperatury pokojowej i rozcieńczono dodając 8 ml wody destylowanej. Absorbancję zmierzono za pomocą spektrofotometru UV-1280 firmy Shimadzu (Japonia) przy długości fali 540 nm, odnosząc się do próbki kontrolnej.

Próbka referencyjna zawierała te same składniki co badane próbki. Jediną różnicą było dodanie 1 ml roztworu DNS przed wprowadzeniem substratu.

Aktywność enzymu obliczono na podstawie wzoru.

$$A = \frac{\Delta A \cdot R \cdot k^{-1} \cdot 2}{5} \left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{ml}} \right]$$

Gdzie:

A – aktywność enzymu. Ilość grup redukujących podana w μmol , które zostały uwolnione z substratu w czasie 1 minuty przez 1 ml preparatu enzymatycznego [$\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{ml}^{-1}$], czyli [$\text{U} \cdot \text{ml}^{-1}$],

ΔA – różnica pomiędzy absorbancją próbki właściwej i kontrolnej,

k – współczynnik odczytany z krzywej wzorcowej wykonanej dla cukrów redukujących,

R – rozcieńczenie próby,

5 – czas reakcji [min].

Aktywność celulolityczną i ksylanolityczną oznaczano przy użyciu następujących substratów:

- 0,4% roztwór karboksymetylocelulozy (CMC) w 0,1 M buforze sodowo–octanowym o pH 5,0,
- 0,5% roztwór ksylanu z owsa w 0,1 M buforze sodowo–octanowym o pH 5,0.

W celu określenia dodatku enzymu NS-22086 wyznaczono aktywność celulaz i ksylanaz na podstawie przyrostu cukrów redukujących w optymalnych warunkach, które podaje producent:

- temperatura $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$,
- pH 7,0.

Aktywność celulaz i ksylanaz w enzymie NS (Tabela 4-7), odpowiednio wobec CMC i ksylanu z owsa (temperatura 50°C , pH 6,0)

Tabela 4-7 Aktywność celulaz i ksylanaz

Enzym NS-22086	Aktywność U/ml
celulazy	80,58
ksylanazy	192,48

Przygotowanie masy celulozowej do hydrolizy enzymatycznej

Zbadano pH masy celulozowej. pH powinno wynosić 6, w przeciwnym razie pH należy zmodyfikować za pomocą 0,1 mol kwasu octowego lub wodorotlenku sodu. Rozwłóknioną masę przeniesiono do hydrolizera i ogrzewano w temperaturze $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ przez ok. 30 min.

Hydroliza enzymatyczna

Hydrolizę wykonano w dedykowanym urządzeniu PRO 20P (Rys. 4-83). Urządzenie zaprojektowane i skonstruowane zostało we własnym zakresie.

Jego podstawowe funkcje.

- stałe mieszanie wsadu,
- podgrzanie wsadu do kontrolowanej temperatury,
- utrzymanie temperatury,
- możliwość schłodzenia wsadu.



Rys. 4-83 Masa celulozowa podczas hydrolizy

Do wcześniej przygotowanej masy celulozowej dodano enzymu, mieszano i ogrzewano w hydrolizerze w temperaturze $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ przez godzinę. Po upływie zadanego czasu przerwano reakcję hydrolizy enzymatycznej poprzez podwyższenie temperatury powyżej 85°C i utrzymywaniu jej przez 20 min. Następnie próbki schłodzono do temperatury pokojowej.

Czynności te wykonywano jednorazowo dla każdego wsadu. Tak przygotowana masa celulozowa była gotowym wsadem do procesu mielenia.

4.8.14 Analityczne metody pomiaru wielkości cząstek, morfologii i innych właściwości próbek nanocelulozy

Metody papiernicze:

W celu określenia postępu procesu posłużono się metodami stosowanymi do opisu mas włóknistych używanymi w przemyśle papierniczym:

- smarność masy włóknistej,
- WRV włókien,
- średnia ważona długość włókien,
- wskaźniki oznaczane przez aparat Morfi,
- zawartość frakcji drobnej,
- zużycie energii efektywnej.

Dodatkowo dokonano innych możliwych pomiarów dostępnymi metodami w celu określenia właściwości wytworzonej masy.

4.8.15 WRV

Wskaźnik Retencji Wody (WRV) włókien jest miarą stopnia spęcznienia włókien i służy do kwantyfikacji postępującego procesu fibrylacji wewnętrznej włókien. Metodyka postępowania opisana jest w normie ISO 23714:2014.

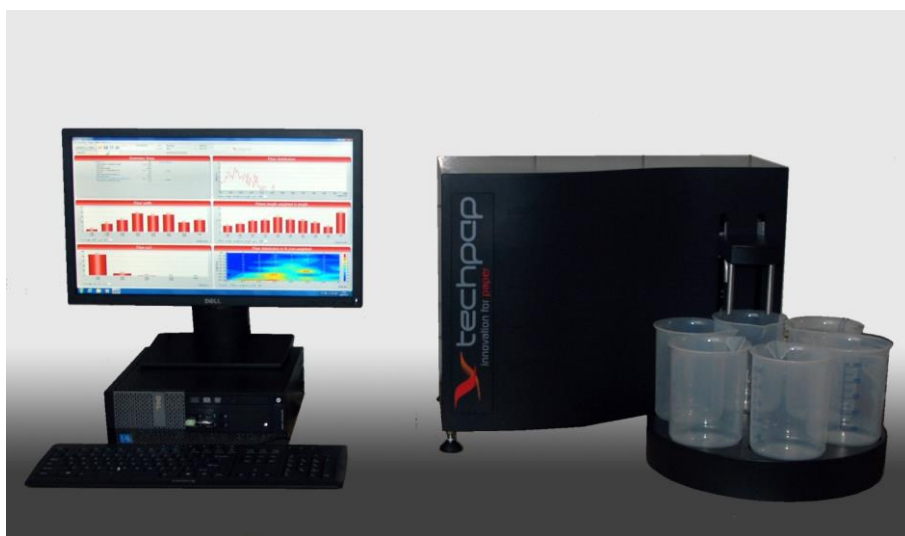
4.8.16 Metoda Schoppera Rieglera

W celu określenia stopnia smarności analizowanych próbek, zastosowano aparat Schoppera–Rieglera postępując zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie ISO 5267-1:2002.

4.8.17 Ocena właściwości wymiarowych elementów mas włóknistych i frakcji drobnej – aparat MorFi

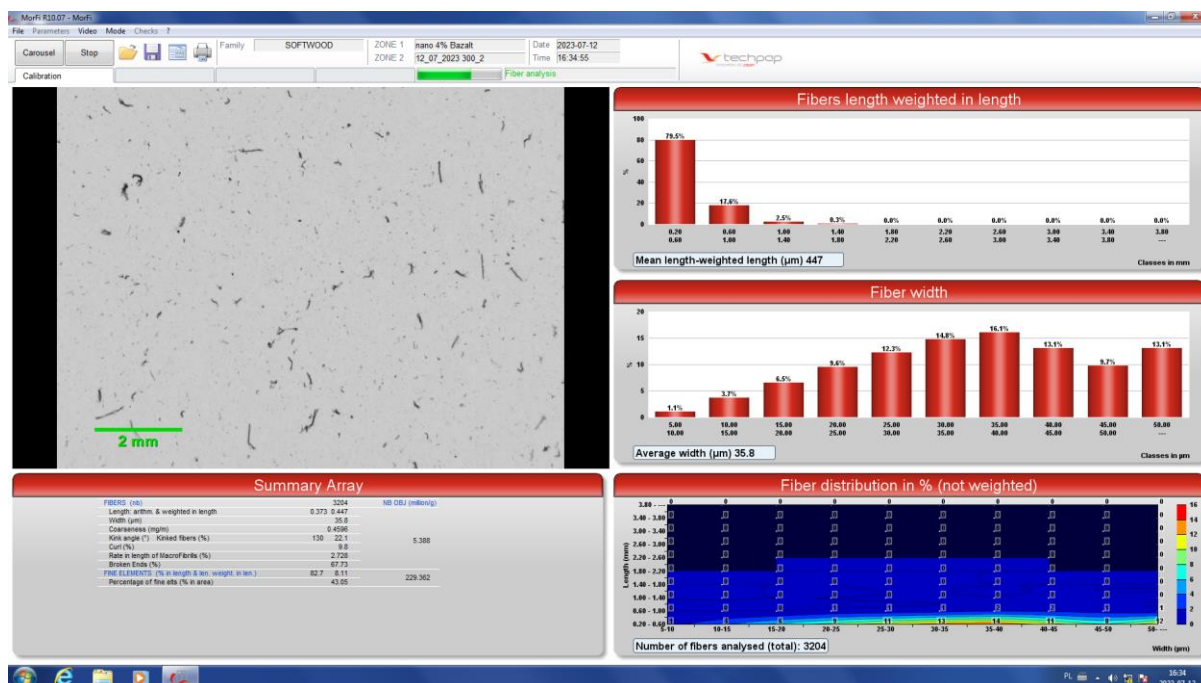
Parametry wymiarowe włókien zostały określone przy użyciu aparatu MorFi Compact Black Edition (Rys. 4-84), zgodnie z normą ISO 16065:2014. Badano następujące parametry wymiarowe włókien:

- średnia ważona długość włókien,
- wskaźnik makrofibrylacji włókien,
- wskaźnik coarseness,
- zawartość frakcji drobnej.



Rys. 4-84 Aparat MorFi Compact Black Edition

Otrzymany wynik jest średnią z trzech pomiarów. Minimalna liczba włókien mierzona w ramach jednego pomiaru wynosiła minimum 5000. Na rysunku (Rys. 4-85) przedstawiono przykładowy ekran urządzenia Morfi.



Rys. 4-85 Zrzut ekranu urządzenia Morfi podczas wykonywanej analizy próbki

4.8.18 Techniki charakteryzacji stosowane do analizy próbek nanocelulozy, SEM, XRF

Nanoceluloza jest złożonym materiałem, który wymaga różnych technik analizy jego struktury i właściwości.

Techniki stosowane do analizy próbek nanocelulozy:

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM): to obrazowanie o wysokiej rozdzielczości techniką, która dostarcza informacji o morfologii powierzchni. Polega ona na skanowaniu skupionego elektronu wiązki nad powierzchnią próbki, która oddziałuje z atomami na powierzchni i generuje szczegółowy obraz.

Badanie próbek zrealizowano w następujący sposób: wysuszone zawiesiny przeniesiono przy pomocy skalpela ze szkiełek na stoliki SEMu, pokryto taśmą węglową a następnie pokryto kilkunanometrową (ok. 7–9) warstwą złota w napylarce EM ACE200 firmy Leica. Zdjęcia wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Phenom XL firmy ThermoFisher Scientific wykorzystującego oprogramowanie ProSuite, i napięcie przyspieszające 10 kV w warunkach wysokiej próżni (0,1 Pa) w trybie BSE, przy niektórych próbkach zmieniono napięcie, jego wartość należy odczytać z tabelki pod zdjęciem. Pomiary EDS zostały wykonane przy pomocy detektora wbudowanego w mikroskop SEM, oprogramowanie PRO SUIT. Do pomiarów punktowych i map wykorzystano napięcie 15 kV i wysoką próżnię (0,1 Pa). W analizie nie uwzględniono złota (2,1 keV).

Dyfrakcja laserowa (LDS) (and. Laser Diffraction Spectroscopy), to technika używana głównie do analizy rozmiaru cząstek w próbkach. Próbką jest umieszczona w celi i poddawana badaniu wiązką laserową, kiedy promień światła laserowego napotyka na cząstki, zostaje rozproszony pod różnymi kątami. Kąty i intensywność rozproszonego światła zależą od rozmiaru cząstek w próbce.

Pomiary XRF, zostały przeprowadzone przy użyciu przenośnego analizatora XRF–model X–MET 8000 Expert Geo (Hitachi, Abingdon, Wielka Brytania) o wytrzymałej konstrukcji klasy IP54, wyposażonego w duży detektor krzemowy typu SDD (Silicon Drift Detector) oraz elektronikę superszybką BOOST™, zapewniającą wysoką czułość. Wykorzystano tryb testowania Mining FP z pełnym zakresem pierwiastkowym (od Mg do U). Warunki pomiarowe były następujące: średnica obszaru pomiarowego 3 mm, ustawiona za pomocą wewnętrznej kamery urządzenia, czas pomiaru 30 s, napięcie lampy 50 kV, moc lampy 4 W.

4.9 Część badawcza

Przed rozpoczęciem badań procesu fibrylacji wykonano szereg prób wstępnych mających na celu weryfikację konstrukcji urządzenia oraz określenia parametrów granicznych konstrukcji. Wykonano następujące próby:

- A. Testy parametrów ustawienia szczeliny tarcz.
- B. Testy szczelności układu.
- C. Próby pompy dla różnych koncentracji.
- D. Ustalenie ciśnienia docisku statora w zależności od koncentracji.

Ad. A. W pierwszej kolejności zbadano czy położenie przyłgni osadzenia tarcz mieści się w tolerancji w kryterium równoległości (Rys. 4-86). W tym celu sprawdzono czy nie występuje odchylenie tarczy wirnika. Stwierdzono odchylenia $< 0,01$ mm, które mieszczą się w zakładanej tolerancji.

Tolerancja przyjmuje założenie możliwości dotarcia się tarcz, po którym to odchylenia redukują się do wartości bliskich 0.



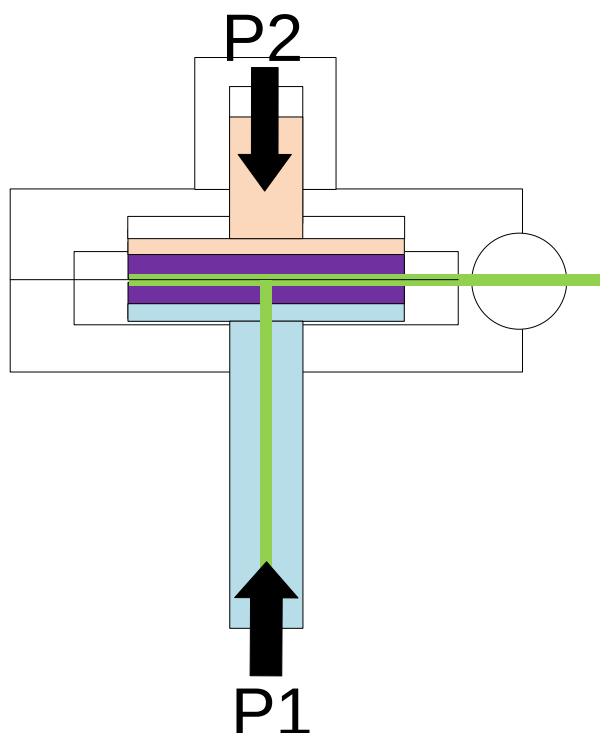
Rys. 4-86 Pomiar odchylenia tarczy po dotarciu

Pomiar przeprowadzono w stosunku do przylgni zamknięcia korpusu do poziomu tarczy wirnika. Ten sam pomiar wykonano w relacji do statora w jego skrajnych położeniach. Stwierdzono również, że po podaniu ciśnienia o wartości 10 bar dociskającego stator, wirnik ustępuje o 0,005 mm.

Ad.B. Dokonano weryfikacji szczelności układu dla ciśnienia granicznego masy celulozowej 10 bar w sekcji między pompą a wejściem do młyna, ograniczenie konstrukcyjne wynika z zastosowania elastycznej części rury, której specyfikacja narzuca te ograniczenia. W ten sposób ustalono maksymalne ciśnienie pracy układu na 10 bar.

Ad.C. Po modyfikacji pompy wykonano próby pompowania masy o różnej koncentracji. W wyniku tych prób ustalono, że maksymalna koncentracja dla testowanej pompy wynosi 4%.

Ad.D. Dla układu ciśnienia docisku statora wprowadzono zależność pomiędzy ciśnieniem masy na wejściu P1 do młyna a ciśnieniem docisku statora P2 (Rys. 4-87). Przy użyciu tarcz bezkanałowych, docisnięty stator i rotor działają jak zamknięty zawór, a siła generowana przez oba ciśnienia ma przeciwny zwrot. W celu umożliwienia przepływu masy, której lepkość zmienia się w funkcji mielenia, należało wprowadzić zależność regulacyjną w relacji P2 do P1 i odniesieniu do uzyskiwanej szczeliny dla poszczególnego ciśnienia. Dodatkowym czynnikiem jest możliwość odwodnienia się masy, gdy ciśnienia są zbyt wysokie a szczelina zbyt mała dla masy we wstępnej fazie fibrylacji, kiedy występują flokuły.



Rys. 4-87 Przeciwny układ ciśnień

Mając na uwadze graniczne ciśnienie $P1$ na poziomie 10 bar dla układu zasilania w masę, ustalono, że w przypadku przekroczenia wartości $P1 > 4$ bar ciśnienie $P2$ zostanie zredukowane. W przypadku przekroczenia 6 bar, dodatkowo zostanie uruchomione podciśnienie, z kolei dla wartości > 10 bar zostanie zatrzymana pompa.

Eksperymentalnie ustalono dla najbardziej gładkich tarcz, że podczas pompowania wody następuje relacja, ciśnienie docisku $P2$ na poziomie 3 bar pozwala utrzymać szczelinę na poziomie wystarczającym, aby ciśnienie $P1$ oscylowało pomiędzy 6 a 7 bar nie przekraczając tych wartości.

W ten sposób określono parametr graniczny ciśnienia docisku statora na 3 bar.

W wyniku tych eksperymentów ustalono gradację zmian nadciśnienia $P2$ docisku statora. W tabelach (Tabela 4-8), (Tabela 4-9), przedstawiono te ustawienia dla koncentracji na poziomie granicznym 2% oraz 4%.

Tabela 4-8 Założenia nastaw ciśnienia P2 dla określonej szczeliny

Koncentracja masy						2%
szczelina w mm	ciśnienie docisku, bar					
	0,5	1	1,5	2	2,5	3
4,5						
4						
3,5						
3						
2,5						
2						
1,5						
1						
0,5						
0						
	powoduje odwodnienie masy w komorze mielącej – ustawienie wykluczone					
	daje możliwość powolnej redukcji szczeliny					

Tabela 4-9 Założenia nastaw ciśnienia P2 dla określonej szczeliny

Koncentracja masy						4%
szczelina w mm	ciśnienie docisku, bar					
	0.5	1	1.5	2	2.5	3
4.5						
4						
3.5						
3						
2.5						
2						
1.5						
1						
0.5						
0						
	powoduje odwodnienie masy w komorze mielącej – ustawienie wykluczone					
	daje możliwość powolnej redukcji szczeliny					

W celu uzyskania najefektywniejszego procesu, ciśnienie mielenia zwiększano zgodnie z podanym w powyższych tabelach wzorem, utrzymując najwyższe możliwe ciśnienie dla danej szczeliny.

4.9.1 Określenie warunków granicznych procesu

Warunki graniczne (Tabela 4-10) wynikające z założeń konstrukcyjnych urządzenia określają wartości parametrów pomiędzy którymi realizowano badania.

Tabela 4-10 Warunki graniczne parametrów młyna

Parametr	Min.	Max.	Uwarunkowanie
stężenie	2%	4%	konstrukcyjne, ograniczenia pompy
ciśnienie mielenia	0	3 bar	maksymalne ciśnienie masy na wlocie
obroty	300 rpm	600 rpm	konstrukcyjne obroty <300rpm – młyn się zatyka
temperatura	10	50	brak wpływu na fibrylację
szczelina	0,001 mm	5 mm	konstrukcyjne

4.9.2 Określenie zmiennych i stałych procesowych

W tabeli (Tabela 4-11) przedstawiono parametry i czynniki badawcze.

Tabela 4-11 Zmienne i stałe procesu badawczego

Czynnik	Typ	Parametr	Min.	Max.
rodzaj wsadu	zmienny	obróbka enzymatyczna		
przebieg procesu	stały			
rodzaj tarcz	zmienny	materiał, unóżowanie		
koncentracja masy	zmienny		2%	5%
obroty	zmienny	300 rpm	do	600 rpm
prędkość przepływu	stały	11 l/min		
ciśnienie docisku statora	zależny od koncentracji i ciśnienia P1		0,5 bar	3 bar

4.9.3 Założenia przebiegu procesu oraz określenie relacji pomiędzy wybranymi zmiennymi

Na podstawie zrealizowanych eksperymentów ustalono, że przebieg procesu badawczego zostanie wykonany według następującej procedury:

Przygotowana masa, zostaje przelana do zbiornika zasilającego, uruchomione zostaje mieszadło, pompa, młyn.

W pierwszej trwającej 15 min fazie następuje mieszanie masy w układzie obiegowym młyna. Następnie rozpoczyna się proces rozwłókniania, stopniowe zmniejszanie szczeliny w wyniku zwiększania ciśnienia mielenia zgodnie z procedurą podaną w tabelach (Tabela 4-8), (Tabela 4-9), prowadzony jest do momentu przekroczenia < 1 mm. Po czym zawór dławiący zamykany jest do poziomu 25%, włączany jest przepływ wody przez chłodnicę i rozpoczyna się proces mielenia właściwego.

W założeniu proces trwa 900 min lub jest przerywany w przypadku przekroczenia któregoś z parametrów granicznych. Podczas trwania procesu mielenia, próbki pobierane były w interwałach czasowych przedstawionych w tabeli (Tabela 4-12).

Tabela 4-12 Czasy poboru próbek

Czas mielenia, pobór próbki min.
0
10
20
30
45
60
90
120
150
180
210
240
270
300
360
420
540
600
750
900

5 Wyniki i dyskusja

5.1 Przebieg i wyniki badań

Przedstawione poniżej wyniki mielenia urządzeniem NFDR, podzielono na przebiegi o różnych zmiennych procesowych, materiał/rodzaj tarcz, koncentracja masy, prędkości obrotowe oraz zastosowanie obróbki enzymatycznej.

5.1.1 Materiał tarcz

W pierwszej kolejności zbadano wpływ rodzaju tarcz na zmiany zachodzące w materiale celulozowym. Badania wykonano zgodnie z założeniami podanymi w tabeli (Tabela 5-1), wykonano identyczny przebieg dla każdego rodzaju tarcz. Przebadano pięć kompletów tarcz.

Tabela 5-1 Warunki badań

Czynnik	Typ		
rodzaj wsadu	masa obrobiona enzymatycznie		
przebieg procesu	stały		
rodzaj tarcz	zmienny	materiał	unożowienie
koncentracja masy	stały	4%	
obroty	stały	450 rpm	
prędkość przepływu	stały	10 l/min	
ciśnienie docisku statora	stały, zgodny z założeniem		

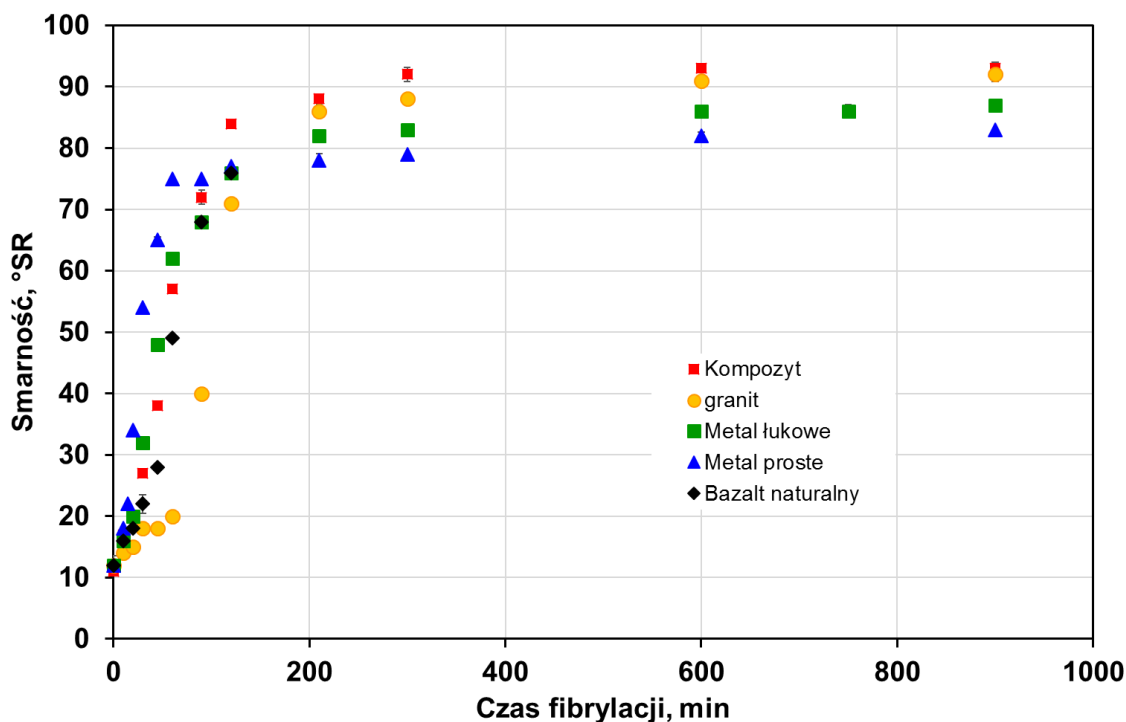
Początkowo skoncentrowano się na analizie tradycyjnych parametrów papierniczych, spośród których kluczowym jest smarność.

Smarność

Wyniki tej analizy zostały zaprezentowane na wykresie (Rys. 5-1), na którym zilustrowano zależność smarności od czasu dla każdej z badanych tarcz. Zaobserwowano wartości smarności przekraczające 80 SR, co sugeruje, że materiał poddano intensywnej obróbce mechanicznej.

Na podstawie przebiegu wykresu stwierdzono, że tarcze wykonane z kompozytu i granitu charakteryzują się znacząco wyższymi wartościami smarności, przekraczającymi 90 SR. Dokładność metody pomiarowej mieści się w zakresie 10-95 SR. Osiągnięte wyniki zbliżają się zatem do górnej granicy dokładności metody, co wskazuje na ograniczenia możliwości jej stosowania. Dla tarcz metalowych zaobserwowano wartości w zakresie 80–90 SR po upływie 900 minut. Wyniki dla tarcz bazaltowych są zbliżone do wyników dla tarcz kompozytowych i granitowych. Niemniej jednak, z racji, że badania z tarczami bazaltowymi trwały jedynie 120 minut, nie można jednoznacznie stwierdzić, czy wyniki byłyby bliższe do rezultatów uzyskanych dla tarcz z kompozytu czy granitu.

W początkowej fazie procesu dla tarcz metalowych, niezależnie od rodzaju ostrzy (proste czy łukowe), smarność wzrasta szybciej. Po około 120 minutach tendencje te zrównują się, po czym tempo wzrostu smarności zwalnia, co skutkuje ostatecznym uzyskaniem niższych wartości w porównaniu z tarczami kompozytowymi i granitowymi.

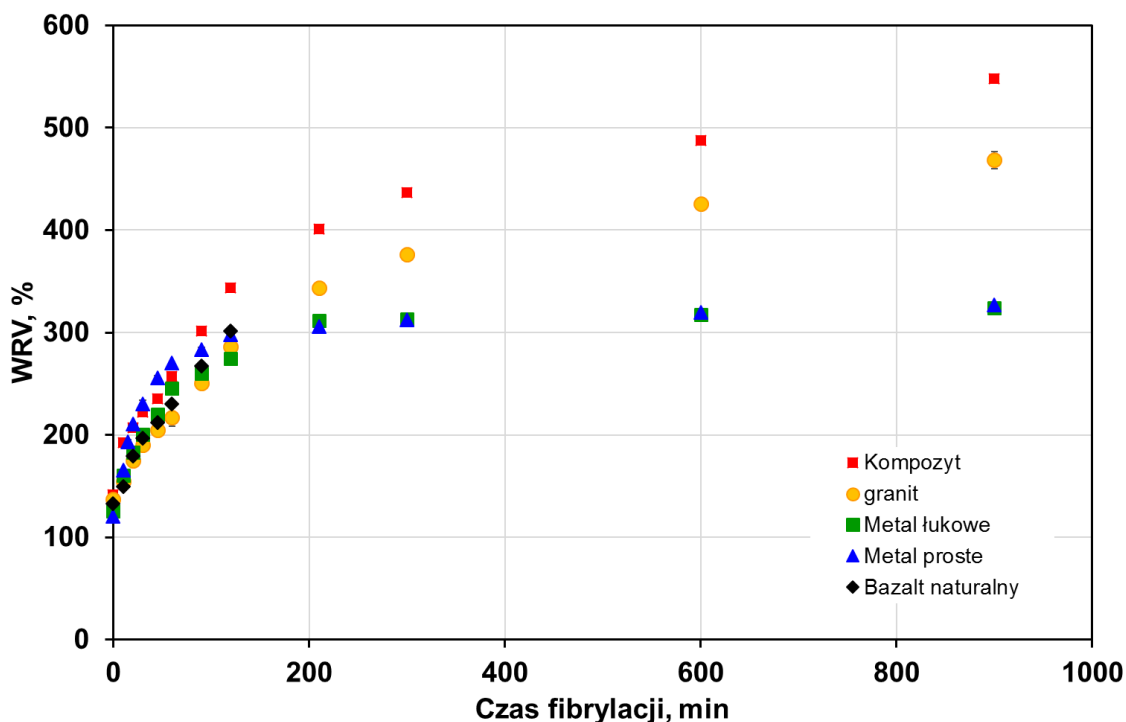


Rys. 5-1 Zmiana parametru smarności w czasie

WRV

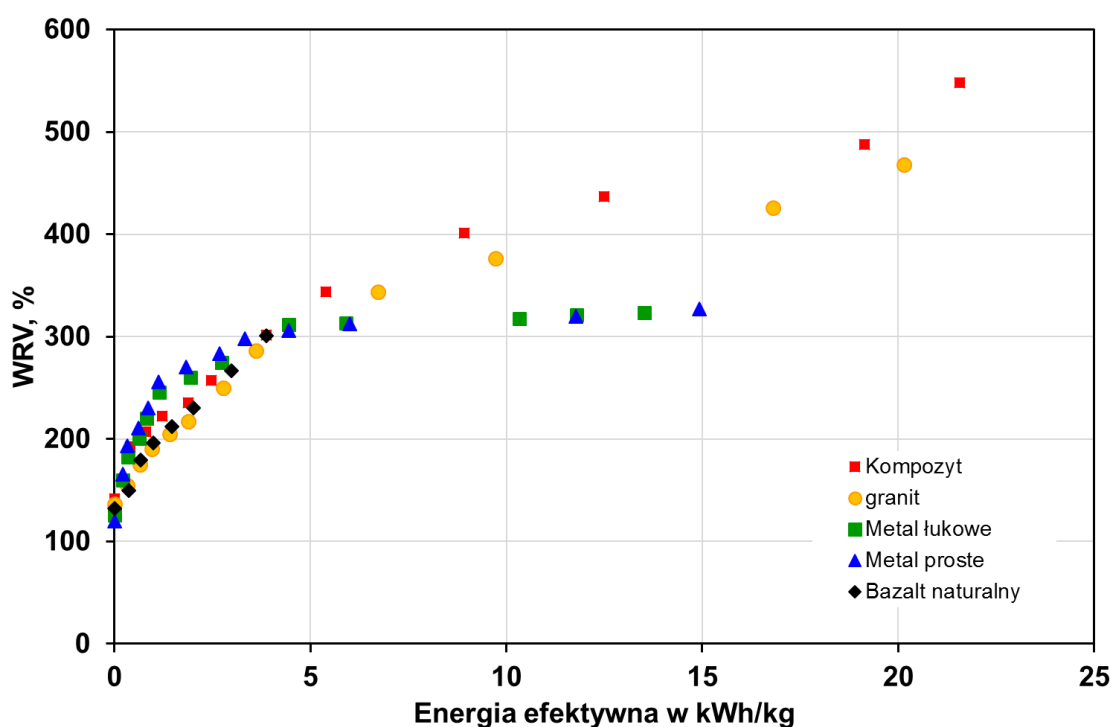
Kolejnym badanym parametrem był stopień spęcznienia włókien, określany wskaźnikiem WRV. Wskaźnik ten oznacza, jaka ilość wody jest związana wewnątrz struktury włókna oraz w elementach włóknistych, takich jak fibryla, mikrofibryla czy elementarne fibryle, które formują się w procesie. Wyższa wartość tego wskaźnika sugeruje większe prawdopodobieństwo uzyskania nanowłókien. W papiernictwie przyjęto, że wartości dla mas celulozowych nie powinny przekraczać 300%, podczas gdy dla frakcji drobnej mogą osiągać wartości do 400%. Wyniki przekraczające te wartości świadczą o znacznym stopniu rozdrobnienia materiału celulozowego.

Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że dla tarcz metalowych wartości WRV stabilizują się na poziomie około 300%. Najprawdopodobniej po osiągnięciu odpowiedniego stopnia zmielenia masa przepływała kanałami tarcz, obniżając prawdopodobieństwo trafienia niezmielonego włókna w obszar tarczy efektywnie oddziałujący na masę, co uniemożliwiło dalsze zwiększenie stopnia spęcznienia włókien. Dla tarcz kompozytowych i granitowych uzyskano wartości przekraczające 400% po upływie 900 minut. Szczególnie dla tarczy kompozytowej wartości były wyjątkowo wysokie, sięgając ponad 500%. Co więcej, tendencja wzrostowa utrzymywała się po przekroczeniu 900 minut, co sugeruje, że kontynuowanie procesu mogłoby skutkować jeszcze wyższymi wartościami.



Rys. 5-2 Przebieg WRV w czasie

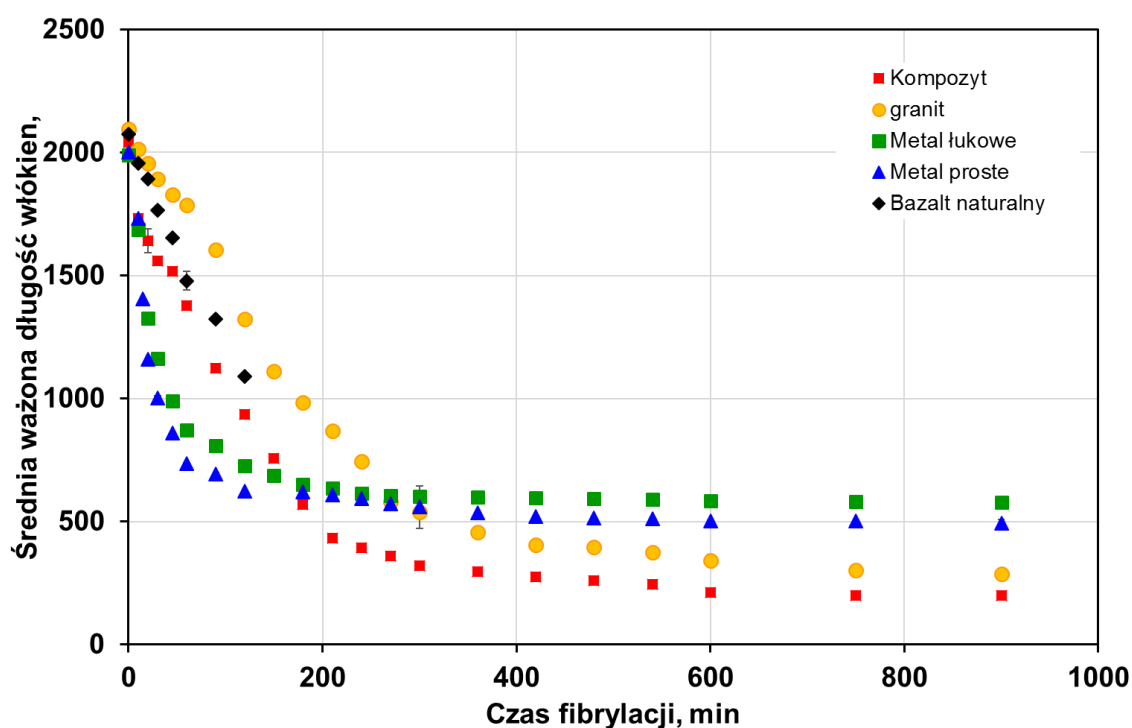
Wartości wskaźnika WRV (Rys. 5-2) w funkcji czasu wskazują, że w początkowej fazie procesu fibrylacji wpływ rodzaju i materiału zastosowanych tarcz na proces fibrylacji jest ograniczony. Tarcze metalowe są nieznacznie bardziej efektywne energetycznie niż tarcze kamienne. Natomiast w dalszej fazie procesu mielenia nie umożliwiają uzyskania pożądanej wysokiej wartości wskaźnika WRV, ponieważ mocno sfibrylowana masa przepływa kanałami i nie jest już obrabiana mechanicznie na krawędziach noży. Efektem tego jest dalszy wzrost zużycia energii przy pomijalnym wzroście wskaźnika WRV. W przypadku tarcz kamiennych, bezkanałowych widoczny jest dalszy wzrost zużycia energii efektywnej (Rys. 5-3), natomiast towarzyszy mu dalszy istotny wzrost wskaźnika WRV. W ramach dalszych prac interesującym aspektem byłoby wykorzystanie stanowiska i zebranych w pracy danych do oceny efektywności fibrylacji masy stosując tarcze z innych materiałów.



Rys. 5-3 Wykres WRV w zależności od energii

Średnia ważona długość włókien

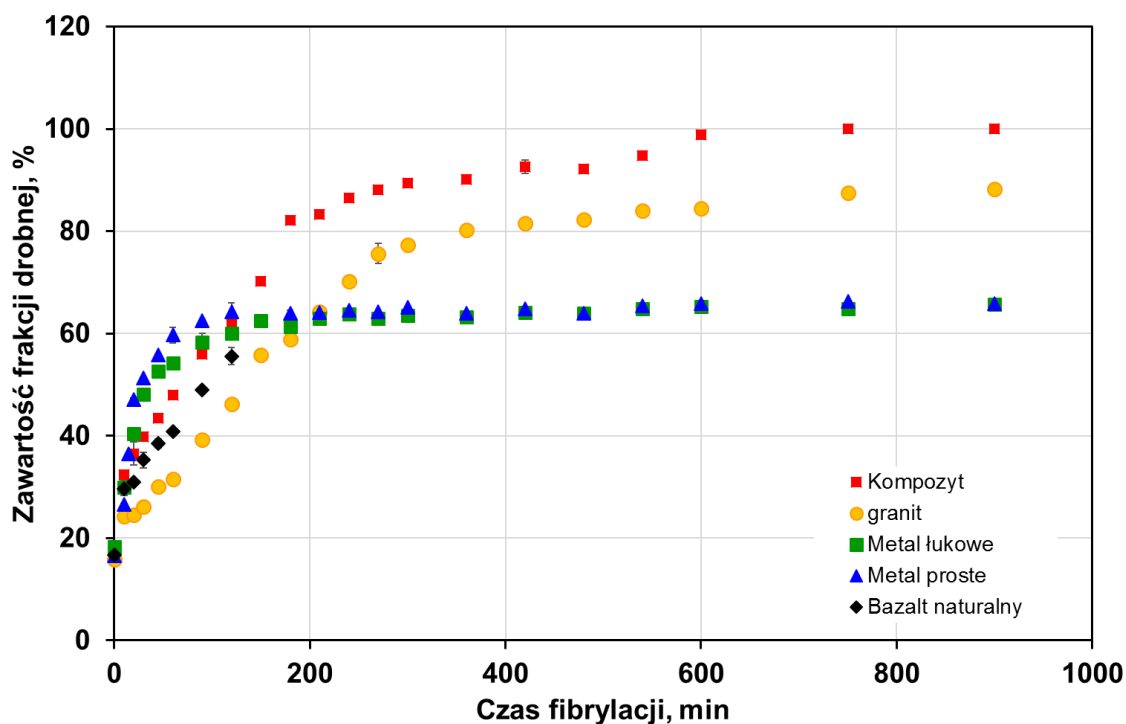
Analogicznie do wyników wskaźnika WRV, masa mielona przy użyciu tarcz metalowych była skracana do wartości rzędu około 500 μm . Są to wartości typowe dla procesu mielenia mas celulozowych. Warto zaznaczyć, że na krzywych charakteryzujących ten proces wartości te osiągnęto w czasie do około 120 minut, po czym następowała stabilizacja, podobnie jak w przypadku analizy WRV. W przypadku tarcz kompozytowych i granitowych, proces skracania włókien w początkowej fazie (do 200 minut) był wolniejszy w porównaniu z tarczami metalowymi (Rys. 5-4). Jednakże z upływem czasu skracanie włókien było kontynuowane powodując osiągnięcie niższych wartości średniej długości. W przypadku tarcz kompozytowych udało się osiągnąć wartość 200 μm . Jest to wartość graniczna, poniżej której materiał nie jest już klasyfikowany jako włóknisty, ale jako frakcja drobna. Wskazuje to na to, że w dwóch ostatnich punktach badawczych praktycznie nie obserwowano struktur o charakterze włóknistym, lecz jedynie drobiny o rozmiarze poniżej 200 μm . Podkreślenia wymaga, że są to maksymalne wymiary obecnych w próbce elementów. Tak jak w przypadku poprzednich wyników można zauważyć, że przebieg procesu dla tarczy granitowej w pierwszej fazie jest zdecydowanie wolniejszy niż dla tarczy kompozytowej. Prawdopodobnie było to spowodowane faktem, że masa uległa bliżej nieokreślonym zmianom, bądź tarcze te nie nadawały się do wstępnego rozbicia flokuł w masie.



Rys. 5-4 Zmiany średniej ważonej długości włókien w czasie

Zawartość frakcji drobnej

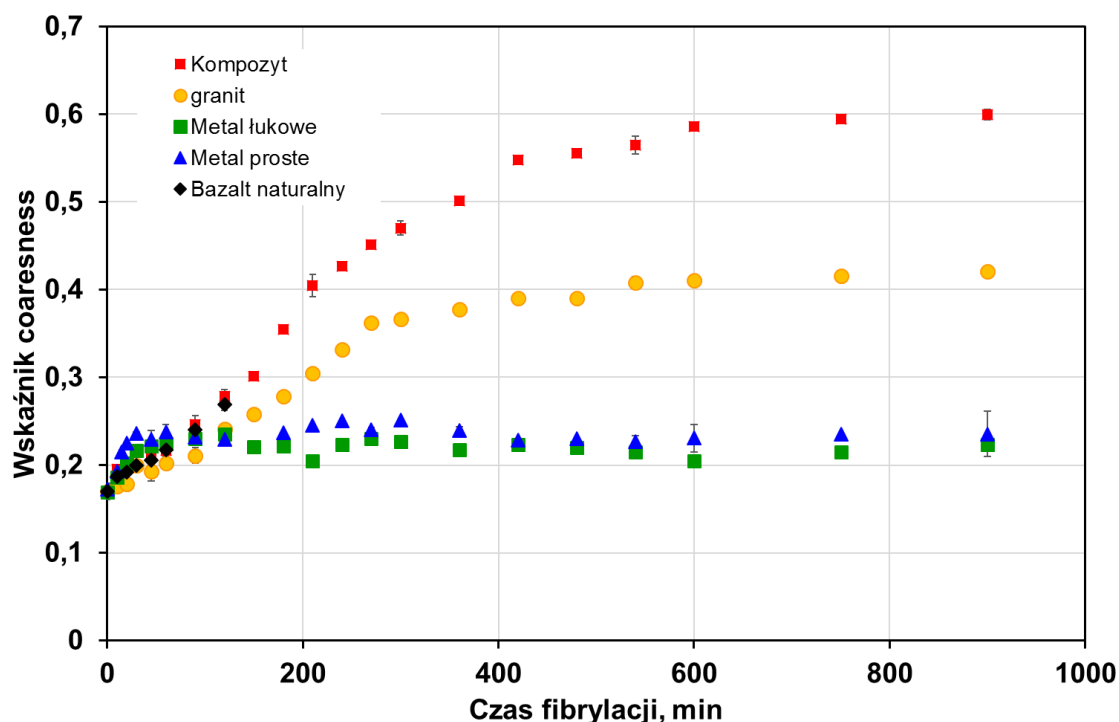
Jednym z kluczowych parametrów poddanych analizie była zawartość frakcji drobnej (Rys. 5-5). Parametr ten, charakterystyczny dla przemysłu papierniczego, jest definiowany przez ilość elementów o rozmiarach poniżej 200 μm . W standardowych masach celulozowych zawartość frakcji drobnej na początku wynosi zazwyczaj kilkanaście procent. W miarę postępu procesu mielenia może wzrosnąć nawet do 50%, rzadko jednak przekraczając tę wartość. Dla tarcz metalowych zaobserwowano szybki wzrost zawartości frakcji drobnej, co wskazuje na intensywny proces skracania włókien w początkowej fazie obróbki. Finalnie zawartość tej frakcji przekroczyła wartość 60%. Takie wyniki są nieco wyższe w porównaniu z typowo mocno zmielonymi masami papierniczymi. Potwierdza to hipotezę, że przy użyciu tarcz metalowych trudno uzyskać wartości przekraczające standardy dla intensywnie zmielonych mas celulozowych. W odniesieniu do tarcz kompozytowych i granitowych, przebiegi mają odmienny charakter. We wstępnej fazie procesu fibrylacji obserwuje się umiarkowany wzrost zawartości frakcji drobnej, znacząco niższy niż dla tarcz metalowych. Sugeruje to dominujący mechanizm rozginiwania włókien zamiast ich cięcia. Jednakże wzrost zawartości frakcji drobnej jest relatywnie stały: dla tarczy granitowej przekroczył 85%, podczas gdy dla tarczy kompozytowej po 720 minutach osiągnięto wartość 100%. To wskazuje, że w badanej próbce nie pozostały już żadne włókna, co jest zgodne z wynikami dotyczącymi średniej ważonej długości włókien.



Rys. 5-5 Zmiany zawartości frakcji drobnej

Wskaźnik coarseness

Z uwagi na charakterystykę badanych mas, w których obserwuje się pełne rozbiecie włókien, postanowiono zbadać również wskaźniki wyliczane za pomocą aparatu MorFi, takie jak wskaźnik coarseness i wskaźnik fibrylacji. Należy zaznaczyć, że nie istnieją jasne definicje tych wskaźników w literaturze oraz że procedura ich wyliczania jest specyficzna dla aparatu MorFi. Niemniej jednak, w sytuacjach przekraczających standardowe warunki mielenia mas celulozowych, wskaźniki te mogą skutecznie opisać proces fibrylacji. Wskaźnik coarseness jest definiowany jako masa metra hipotetycznego włókna. W analizowanym kontekście nie można mówić o tradycyjnych włóknach, ale urządzenie kalkuluje masę metra struktury składającej się z fibryl, makrofibryl i fibryl elementarnych o średnicy ok. 30 μm . Można to traktować jako "hipotetyczne" włókno. Skoro wskaźnik ten reprezentuje masę jednego metra takiego "włókna", to wyższa wartość wskaźnika wskazuje na większy stopień upakowania elementów. Analiza zestawienia danych (Rys. 5-6) wykazała, że dla tarczy kompozytowej wartości wskaźnika coarseness były niemal trzykrotnie wyższe niż dla tarcz metalowych. Wartości w zakresie ok. 0,2 mg/m są typowe dla intensywnie zmielonych mas celulozowych. Natomiast wartości powyżej 0,4 mg/m są rzadkością w kontekście tradycyjnych mas celulozowych. Świadczy to o tym, że "hipotetyczne" włókno, które interpretuje aparat, posiada znacznie wyższą gęstość i zwartość w porównaniu z włóknami uzyskiwanymi w klasycznym procesie mielenia.

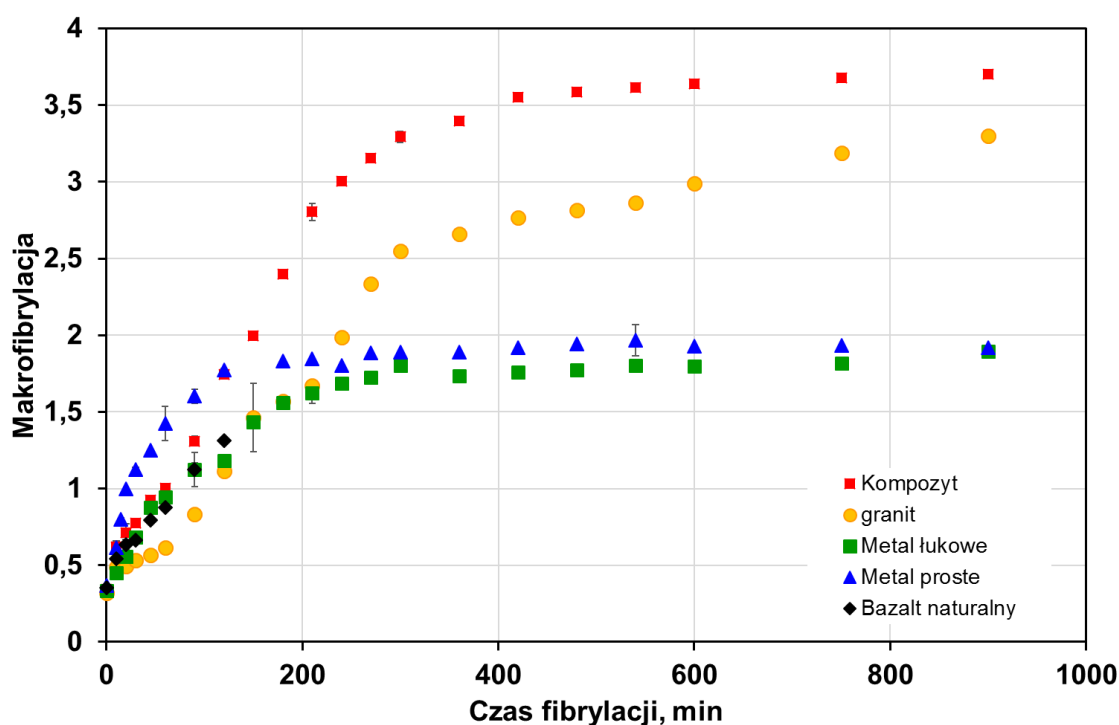


Rys. 5-6 Zmiany wskaźnika coarseness w czasie

W analizie można również zaobserwować wyraźną różnicę między tarczami kompozytowymi a granitowymi, co dodatkowo podkreśla unikalność i specyfikę procesu fibrylacji w różnych warunkach.

Makrofibrylacja

Analogiczne, choć wyraźniejsze wyniki są osiągane dla wskaźnika makrofibrylacji (Rys. 5-7). W tym przypadku również obserwujemy przekroczenie standardowych wartości dla mas celulozowych, wynoszących około 2. Dodatkowo, staje się jasne, że wyniki uzyskane przy użyciu tarcz kompozytowych są istotnie wyższe w porównaniu z tarczami granitowymi. Niniejsze dane kolejny raz potwierdzają, że tarcze kompozytowe stanowią preferowany wybór w dążeniu do uzyskania produktu o intensywnym rozdrobnieniu i fibrylacji, jakim jest nanofibrylowana celuloza.



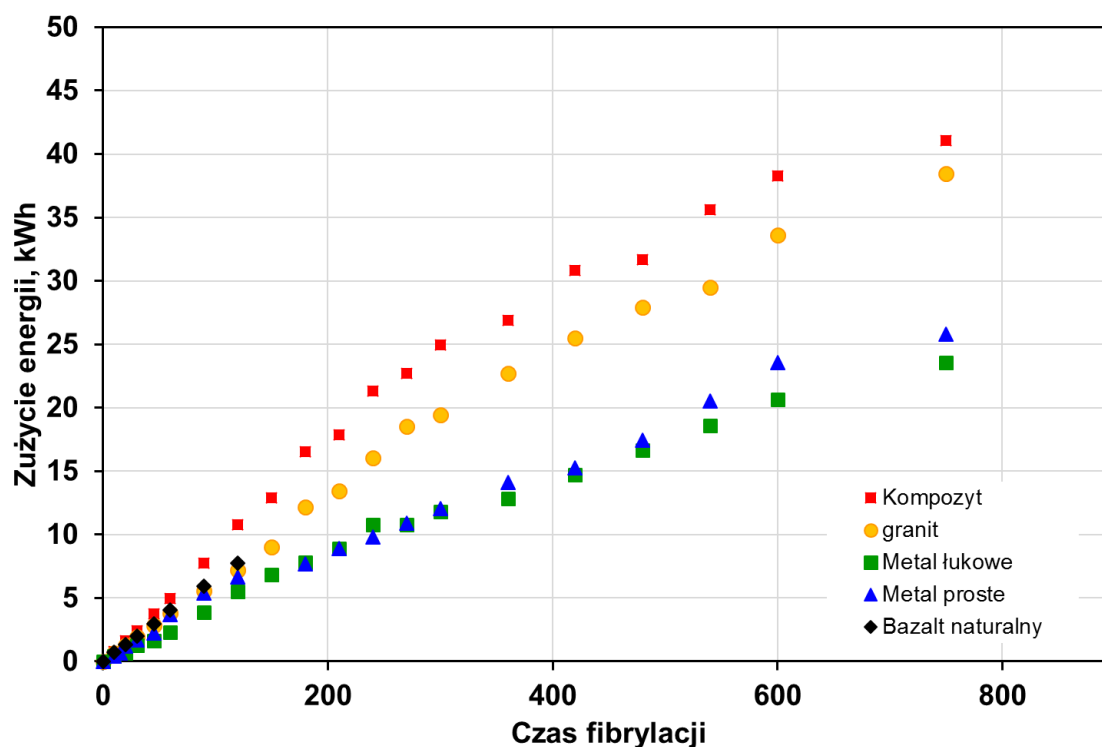
Rys. 5-7 Przebieg zmian makrofibrylacji

Zużycie energii

W kontekście zużycia energii, tarcze metalowe charakteryzują się znacznie niższym zużyciem energii w porównaniu z tarczami kompozytowymi i granitowymi. Niższe zużycie energii w przypadku tarcz metalowych wynika z obecności kanałów, przez które masa może przepływać, zwłaszcza po jej rozdrobnieniu i powstaniu większej ilości frakcji drobnej. W rezultacie zużycie energii dla tarcz metalowych jest około dwukrotnie niższe niż dla tarcz granitowych i kompozytowych.

Chociaż tarcze metalowe wydają się bardziej efektywne pod względem energetycznym, mają ograniczone możliwości w zakresie parametrów jakościowych, takich jak wskaźnik WRV, skrócenie włókien oraz wskaźniki coarseness i fibrylacji. W związku z tym, tarcze metalowe nie są optymalnym rozwiązaniem dla konkretnego zastosowania.

Dla tarcz kompozytowych, pomimo wyższego zużycia energii (Rys. 5-8), obserwuje się pełne rozdrobnienie materiału do wymiarów poniżej 200 μm , co eliminuje obecność włókien. Analiza wskaźników fibrylacji i coarseness wskazuje na kontynuację procesu rozdrobnienia, który był ograniczony jedynie czasem pomiaru wynoszącym 15 godzin.



Rys. 5-8 Zużycie energii w czasie

Na podstawie wykonanych badań dotyczących różnych materiałów tarcz mielących, można wysunąć następujące wnioski:

- Tarcze metalowe wykazują początkowo wysoką efektywność mielenia, jednak w czasie badania ich skuteczność drastycznie maleje. Jest to wynikiem przepływania masy przez kanały i niskim prawdopodobieństwem trafienia poszczególnych włókien przez noże.
- Materiał kompozytowy umożliwia wyższą skuteczność mielenia w porównaniu do granitu, zwłaszcza w dalszych fazach fibrylacji. Może to wskazywać na większą odporność kompozytu na zużycie oraz jego zdolność do zachowania ostrości krawędzi tnących.
- Bazalt, mimo obiecujących początkowych wyników, nie był w stanie wytrzymać całego procesu mielenia. Chociaż jego wydajność była zbliżona do kompozytu, był nieco mniej efektywny.
- Jedynie przy użyciu tarczy kompozytowej udało się całkowicie rozdrobnić włókna, co świadczy o jej zdolności do efektywnego rozdrabniania materiału.

5.1.2 Koncentracja

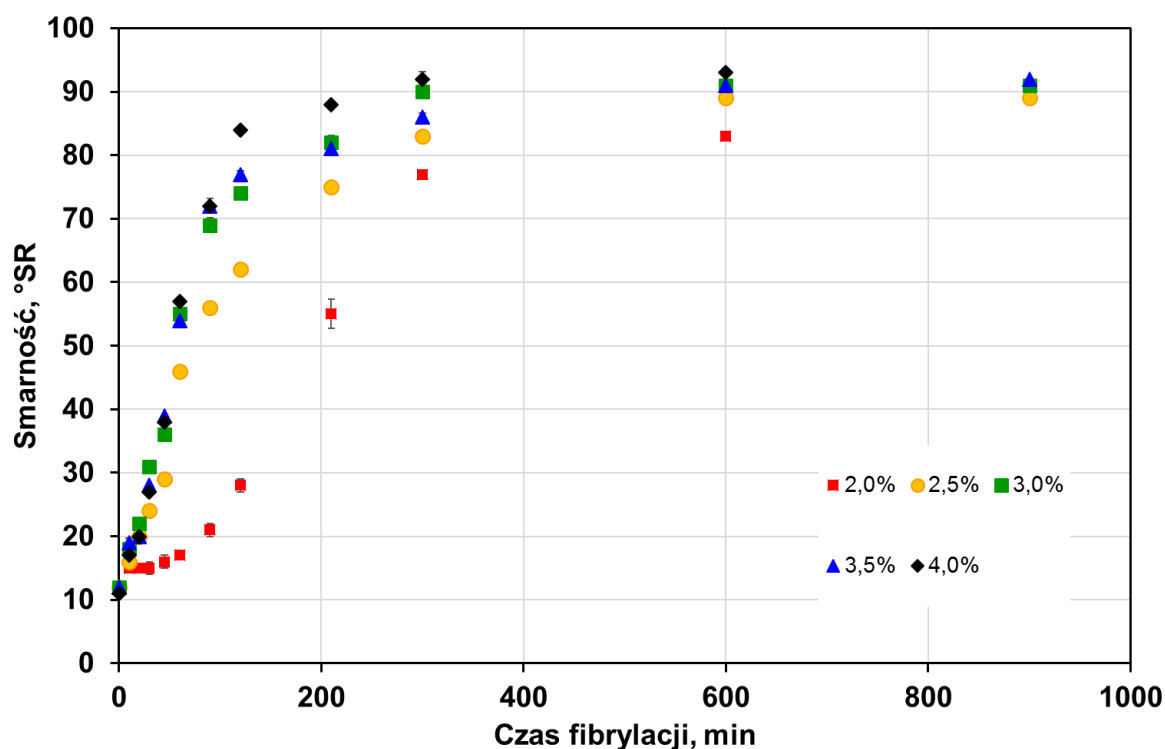
W pierwszym etapie badawczym wybrano tarcze kompozytowe jako rozwiązanie dedykowane do dalszych badań. Jednym z kluczowych parametrów technologicznych badanego procesu była koncentracja. Projekt zakładał, że układ mielenia powinien działać przy koncentracji w zakresie 2–5%. Jednakże, ograniczenia związane z możliwościami pracy pompy zredukowały ten zakres do 4%. W związku z tym, podjęto decyzję o podziale zakresu koncentracji na pięć przedziałów: 2%, 2,5%, 3% i 4%. Dla tych wartości koncentracji wykonano dalszą analizę. W tabeli (Tabela 5-2) przedstawiono przyjęte warunki procesu.

Tabela 5-2 Warunki badań

Czynnik	Typ				
rodzaj wsadu	masa obrobiona enzymatycznie				
przebieg procesu	stały				
rodzaj tarcz	stały		kompozyt		
koncentracja masy	2%	2.5%	3%	3,5%	4%
obroty	stały			450 rpm	
prędkość przepływu	stały			10 l/min	
ciśnienie docisku statora	stały, zgodny z założeniem				

Smarność

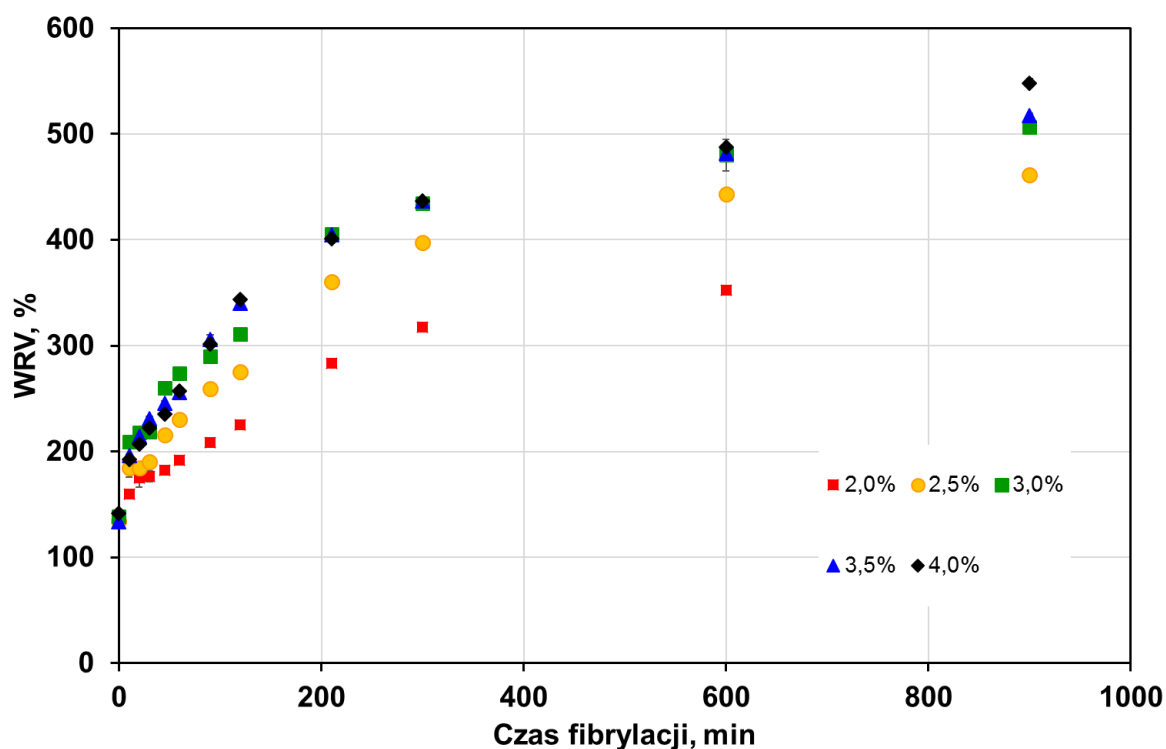
Pierwszym analizowanym parametrem była smarność (Rys. 5-9). W badaniach wykazano, że po 900 minutach niezależnie od przyjętej koncentracji, osiągnięto smarność przekraczającą 90 °SR. Jednakże, charakterystyki zmian smarności były różne dla różnych koncentracji. Dla zakresu koncentracji od 3 do 4%, smarność szybko wzrastała od początku i stabilizowała się na poziomie około 90°SR. Dla koncentracji 2%, wzrost smarności był początkowo wolniejszy, co wskazuje na problem z fibrylizacją i rozdrobnieniem materiału w początkowej fazie procesu. Dopiero po 100 minutach proces zaczynał nabierać tempa. Wyniki dla koncentracji 2,5% plasują się między koncentracjami 2% i 3%, choć charakterystyka przebiegu jest bardziej zbliżona do tej obserwowanej dla 3%.



Rys. 5-9 Zmiany smarności w czasie

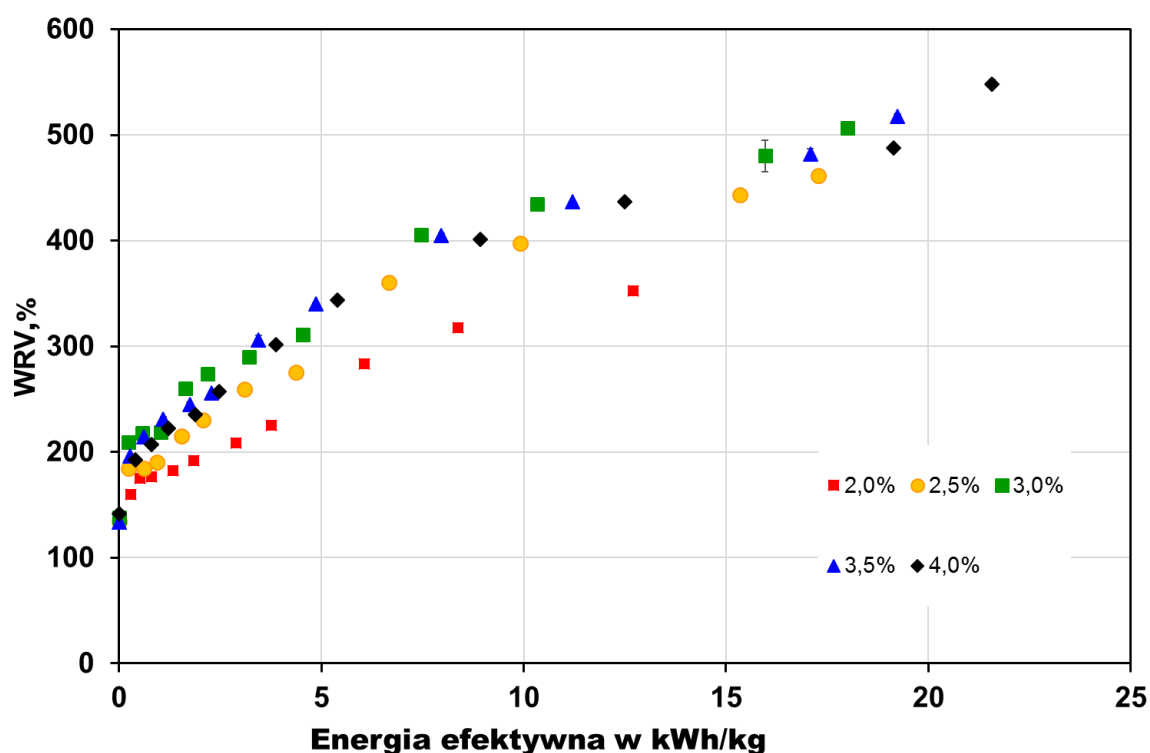
WRV

W związku z ograniczeniami metody pomiaru smarności, wykonano dodatkowe badania dotyczące wskaźnika WRV (Water Retention Value – wskaźnik retencji wody). Analiza wyników (Rys. 5-10) wskazuje, że wskaźniki pęcznienia włókien dla koncentracji 2% i 2,5% są istotnie niższe w porównaniu z wyższymi koncentracjami. Szczególnie koncentracja 2% prezentuje odmienny profil, sugerujący mniejszą intensywność fibrylacji w porównaniu z innymi próbkami. Dane wskazują, że dla tej koncentracji nie można przekroczyć standardowej obróbki stosowanej w przypadku mas celulozowych. W efekcie, przy 2% koncentracji, bazując na wskaźniku WRV, nie jest możliwe uzyskanie celulozy o strukturze mikro- lub nanofibrylowanej.



Rys. 5-10 Przebieg zmian WRV w czasie

Biorąc pod uwagę zużycie energii efektywnej (Rys. 5-11) zaobserwować można trend wskazujący, że wyższą wartość wskaźnika WRV dla tożsamego zużycia energii efektywnej obserwuje się dla wyższych koncentracji w szczególności dla 3% i powyżej. Dla najwyższej zbadanej koncentracji masy, czyli 4% możliwe było uzyskanie najwyższych wartości wskaźnika WRV. Wskazuje to jednoznacznie, że zastosowanie koncentracji powyżej 3% jest konieczne w celu realizacji procesu w kierunku maksymalizacji wskaźnika WRV oraz uzyskiwania możliwie wysokiej efektywności energetycznej.



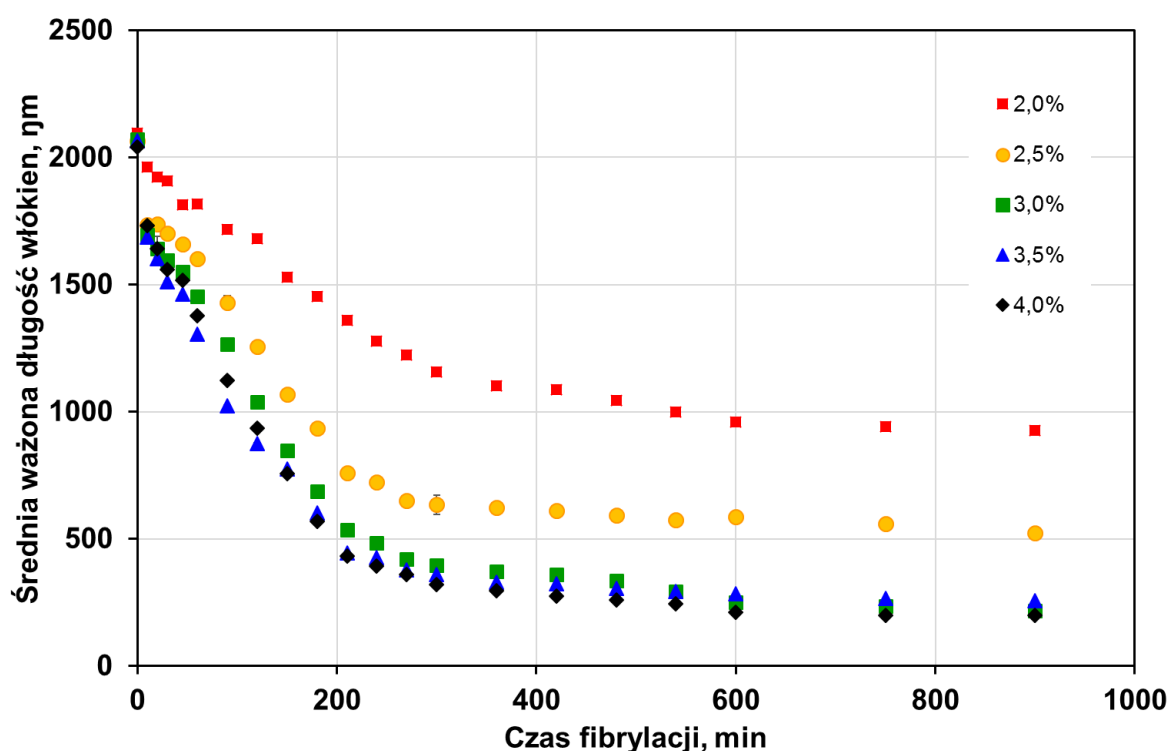
Rys. 5-11 Zmiana WRV w relacji do zużycia energii

Średnia ważona długość włókien

Na podstawie wyników przedstawionych na (Rys. 5-12) stwierdzono niezgodność z obserwacjami dotyczącymi średniej ważonej długości włókien. Na podstawie analizy wykazano, że przebiegi dla koncentracji 4%, 3,5% i 3% są bardzo zbliżone do siebie i w wielu przypadkach te wyniki się nawzajem pokrywają. Wyniki dla koncentracji 2,5% oraz 2% znacznie odbiegają od tego trendu.

Charakter zmian w tych koncentracjach jest podobny, lecz wartości, dla których wyniki się „wyplaszczają”, są zasadniczo różne. Dla koncentracji 2,5% średnia ważona długość włókien stabilizuje się na poziomie około 500 μm , co jest charakterystyczne dla silnie zmielonej masy celulozowej. Natomiast w przypadku masy mielonej przy koncentracji 2%, wartości te wynoszą około 1000 μm , co sugeruje, że jest to mniej intensywnie zmielona masa celulozowa.

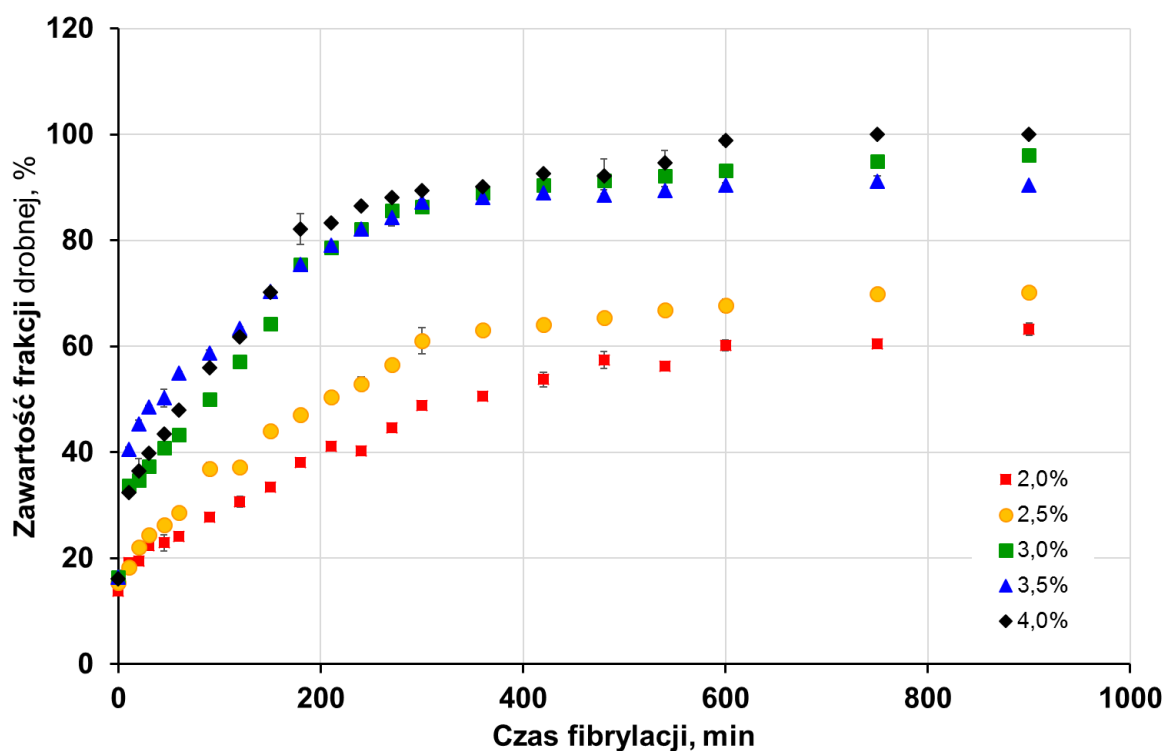
Te wyniki prezentują pewną niezgodność z danymi dotyczącymi wskaźnika WRV i smarności. We wcześniejszych analizach otrzymano wartości smarności oraz WRV charakterystyczne dla intensywnie zmielonych mas. Jednak taka rozbieżność może wynikać z obecności w próbce niewielkiej ilości dłuższych włókien, które ze względu na metodę obliczania średniej ważonej długości włókien wpływają na podniesienie jej wartości.



Rys. 5-12 Skracanie włókien w czasie

Zawartość frakcji drobnej

Wzrost zawartości frakcji drobnej (Rys. 5-13) jest zgodny z obserwacjami dokonanymi podczas wcześniejszych analiz, w tym analizy smarności, WRV oraz średniej ważonej długości włókien. Dla koncentracji 2% i 2,5% zawartość frakcji drobnej nie przekracza 60%. Takie koncentracje nie pozwalają na uzyskanie mikro czy nano fibrylowanej celulozy. W dalszych badaniach skupiono się na zakresie koncentracji 3-4%.



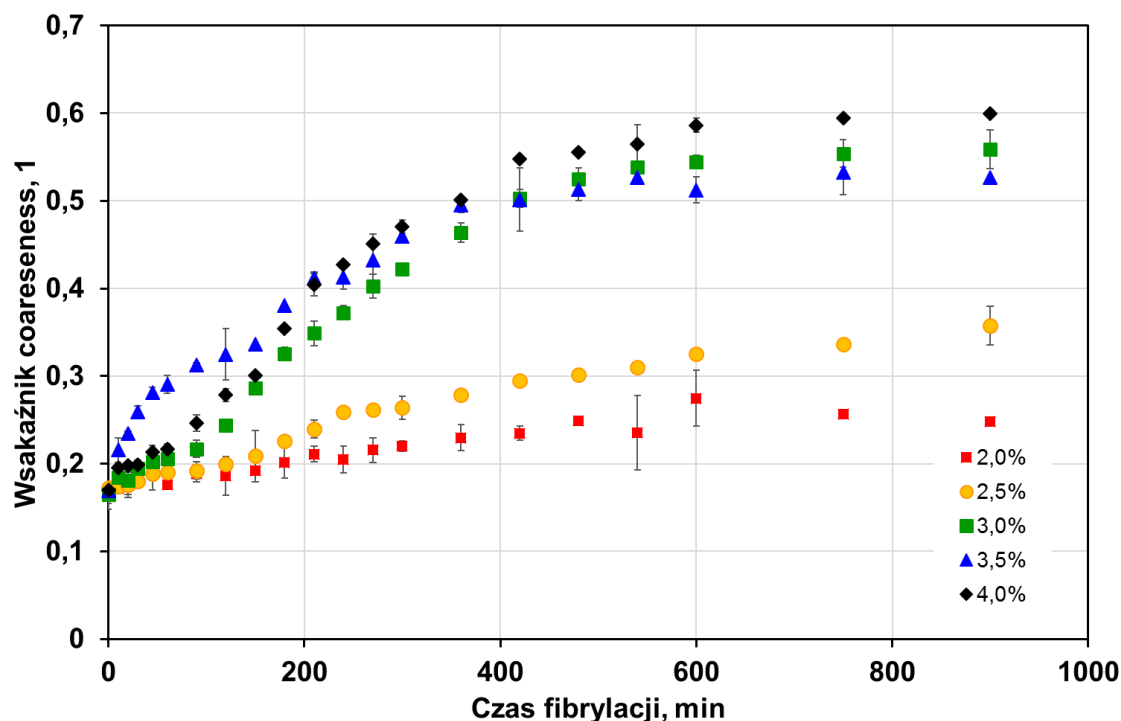
Rys. 5-13 Zmiany zawartości frakcji drobnej w czasie

Wskaźnik coarseness

Analizując wskaźniki, takie jak wskaźnik coarseness (Rys. 5-14) oraz wskaźnik fibrylacji (Rys. 5-15) dla koncentracji w zakresie 3–4%, można zauważyć podobieństwo w wartościach. Te obserwacje sugerują, że oba wskaźniki reagują w sposób zbliżony na zmienne warunki procesowe w tym zakresie koncentracji.

W szczególności, przy analizie wskaźnika coarseness, zauważalne jest pewne odstępstwo w zachowaniu dla koncentracji 3,5%. Istnieje kilka potencjalnych przyczyn tej dyskrepancji. Może ona wynikać ze specyficznego ułożenia masy w młynie, co może wpływać na sposób jej rozdrabniania. Inna możliwość to chwilowe zablokowanie młyna, co mogło wpłynąć na chwilowe zaburzenie charakterystyki mielenia. Równie ważne jest rozważenie innych czynników operacyjnych, które mogły wpłynąć na tę różnicę, takich jak flokulacja.

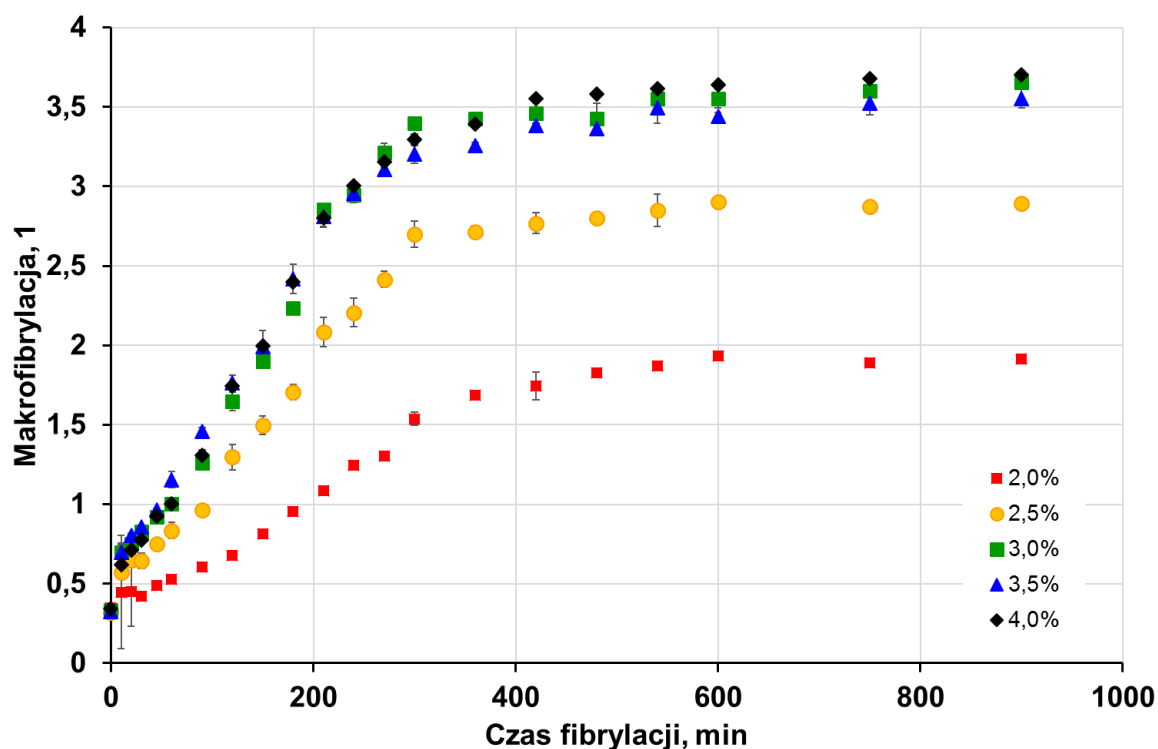
Po upływie 120 minut od rozpoczęcia procesu, zauważalna jest konwergencja wskaźników. Wartości te zbliżają się do siebie i utrzymują na stabilnym i zbliżonym poziomie przez pozostały czas procesu fibrylacji. Taka stabilność może sugerować, że początkowe zaburzenia w procesie zostały pokonane lub zniwelowane przez optymalne warunki operacyjne, które dominują w dłuższej perspektywie czasowej.



Rys. 5-14 Zmiany wskaźnika coarseness w czasie

Makrofibrylacja

W kontekście wskaźnika makrofibrylacji (Rys. 5-15) dla koncentracji 3% i 4% można zauważyć, że obserwowane wartości są praktycznie identyczne. Podobieństwo to sugeruje, że obie koncentracje mają podobny wpływ na proces makrofibrylacji. Bazując jedynie na tych wskaźnikach, nie można jednoznacznie określić, która z tych koncentracji jest bardziej efektywna w skali całego procesu technologicznego. Wyraźnie widać, że niższe koncentracje znacząco odbiegają wartością wskaźnika, co pozwala wyciągnąć wniosek, że proces nie przebiega korzystnie. Biorąc pod uwagę znaczenie optymalizacji procesów w przemyśle, istotne jest, aby nie ograniczać się do pojedynczych wskaźników w ocenie efektywności. Wskaźnik makrofibrylacji może dostarczyć pewnych informacji na temat struktury włókien i ich interakcji, ale nie daje pełnego obrazu procesu mielenia i fibrylacji.

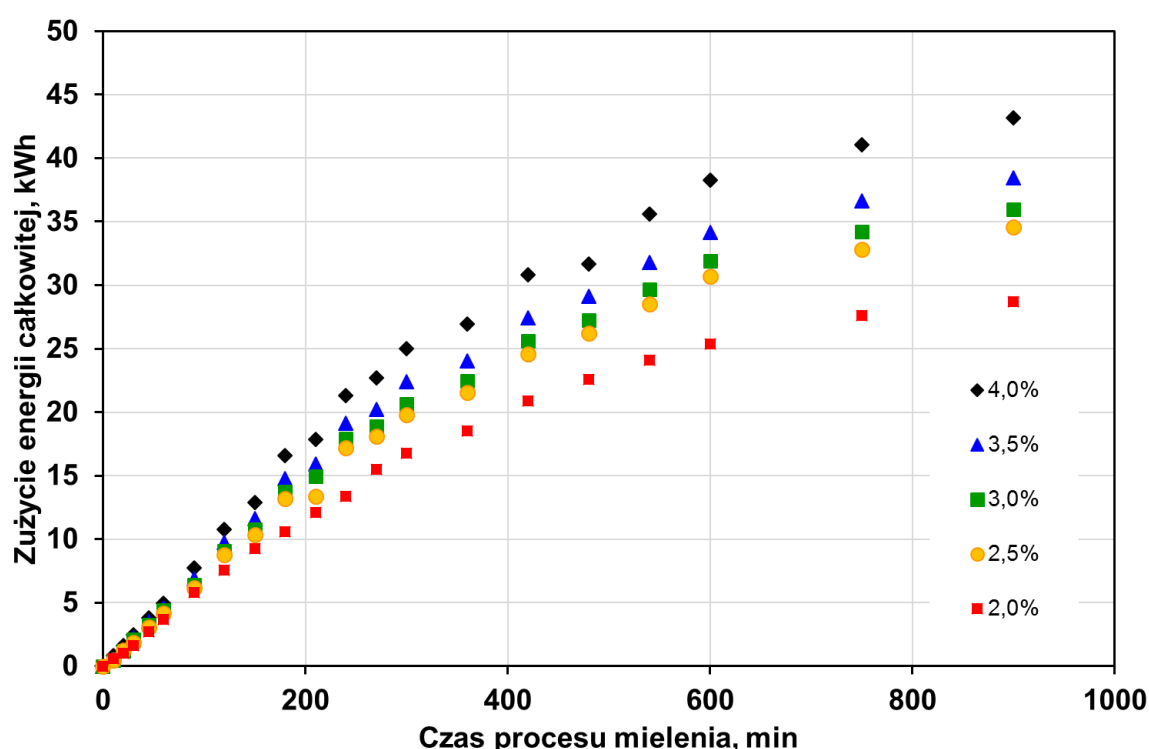


Rys. 5-15 Zmiany wskaźnika makrofibrylacji w czasie

Zużycie energii

Analiza energetyczna procesu przetwarzania masy celulozowej w różnych koncentracjach (Rys. 5-16) dostarcza ważnych informacji dla optymalizacji technologicznej. Zużycie energii jest jednym z kluczowych parametrów, które bezpośrednio wpływają na koszty operacyjne oraz na efektywność ekologiczną procesu. W przypadku koncentracji 4%, choć obserwujemy większe zużycie energii o 15% w porównaniu z koncentracją 3%, wartości te stają się bardziej znaczące, gdy uwzględnimy ilość przetwarzanej masy.

Z punktu widzenia przetworzonej masy na jednostkę energii, koncentracja 4% wykazuje się większą efektywnością energetyczną.



Rys. 5-16 Całkowite zużycie energii w czasie

Warto zauważyć, że decyzja o wyborze optymalnej koncentracji nie może bazować wyłącznie na zużyciu energii. Inne wskaźniki, takie jak smarność, WRV, średnia ważona długość włókien oraz wskaźniki typowe dla mikrostruktury, dostarczają całościowego obrazu procesu i muszą być uwzględnione w ostatecznej ocenie. Co więcej, analiza sugeruje, że warto byłoby przeprowadzić badania z wyższymi koncentracjami, które mogą potencjalnie przynieść jeszcze lepsze wyniki efektywności energetycznej. Niemniej jednak, obecne ograniczenia techniczne, takie jak zapychanie się pompy przy wyższych koncentracjach, stanowią

przeszkodę w dalszych badaniach. Może to wskazywać na potrzebę inwestycji w lepsze wyposażenie lub modyfikację istniejącego, aby umożliwić badania w wyższych koncentracjach i dalszą optymalizację procesu.

W celu dokładnej oceny, która z koncentracji jest preferowana, należy uwzględnić szereg innych parametrów technologicznych. Do najważniejszych z nich zaliczyć można efektywność układu przy tych koncentracjach – jak dobrze system radzi sobie z przetwarzaniem materiału i czy nie pojawiają się przestoje czy zakłócenia. Innym kluczowym czynnikiem jest zużycie energii – konieczne jest określenie, która z koncentracji jest bardziej energooszczędna, co ma bezpośredni wpływ na koszty operacyjne procesu. Możliwe jest również, że inne, nieuwzględnione w tej analizie czynniki, takie jak zużycie materiałów eksploatacyjnych, trwałość sprzętu czy łatwość konserwacji, mogą wpłynąć na ostateczną decyzję dotyczącą preferowanej koncentracji. W związku z tym, pełna ocena wymaga holistycznego podejścia do problemu, uwzględniającego całość procesu i wszystkie związane z nim aspekty technologiczne.

Na podstawie dokładnych badań dotyczących wpływu koncentracji masy na efektywność procesu mielenia, można wysunąć następujące wnioski:

1. Przy koncentracji na poziomie 2% nie zaobserwowano satysfakcjonującej efektywności procesu mielenia, co sugeruje suboptymalne warunki dla tego zakresu koncentracji.
2. Koncentracja 2,5% wykazuje nieco poprawioną skuteczność w porównaniu do koncentracji 2%, jednak nadal nie jest satysfakcjonująca dla celów aplikacyjnych.
3. Koncentracja 3% daje akceptowalne wyniki, jednak jej wydajność jest niższa w porównaniu do koncentracji 4%. Interesujące jest to, że różnice te stają się bardziej zauważalne w późniejszym etapie procesu.
4. Ustalono, że przy koncentracji 3% w masie pozostają nierozdrobnione włókna, co może świadczyć o pewnych problemach z przepływem lub turbulencjami. W koncentracji 4% takie zjawisko nie zostało zaobserwowane, co wskazuje na optymalne warunki dla tego zakresu koncentracji.
5. W celu dalszej optymalizacji procesu warto byłoby rozważyć badania dotyczące wyższych koncentracji w przyszłych eksperymentach.

5.1.3 Prędkości obrotowe

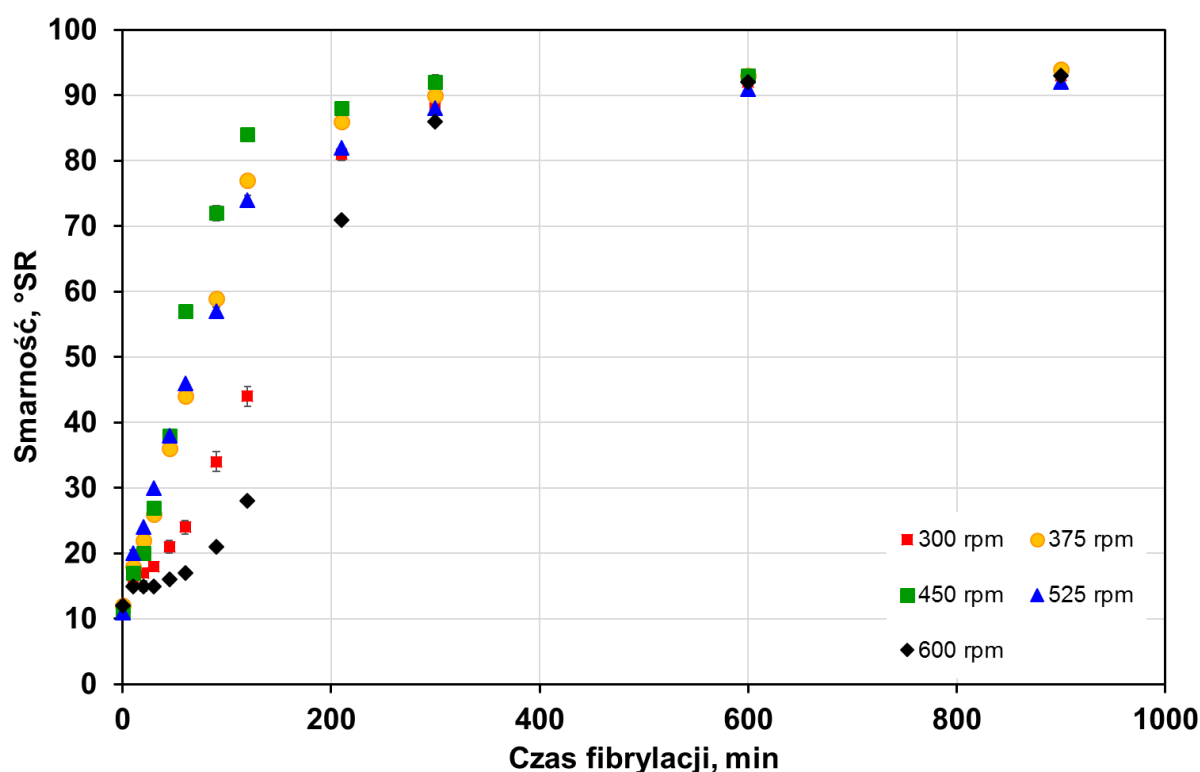
W następnej kolejności zbadano wpływ różnych prędkości obrotowych na zmiany zachodzące w materiale celulozowym. Przebiegi badawcze prowadzono zgodnie z założeniami. W celu zbadania wpływu na proces wykonano identyczny przebieg dla każdego założonych obrotów. Warunki przedstawiono w (Tabela 5-3).

Tabela 5-3 Warunki badań

Czynnik	Typ				
rodzaj wsadu	stały				
przebieg procesu	stały				
rodzaj tarcz	stały		kompozyt		
koncentracja masy	4%				
obroty	300 rpm	375 rpm	450 rpm	525 rpm	600 rpm
prędkość przepływu	stały			10 l/min	
ciśnienie docisku statora	stały, zgodny z założeniem				

Smarność

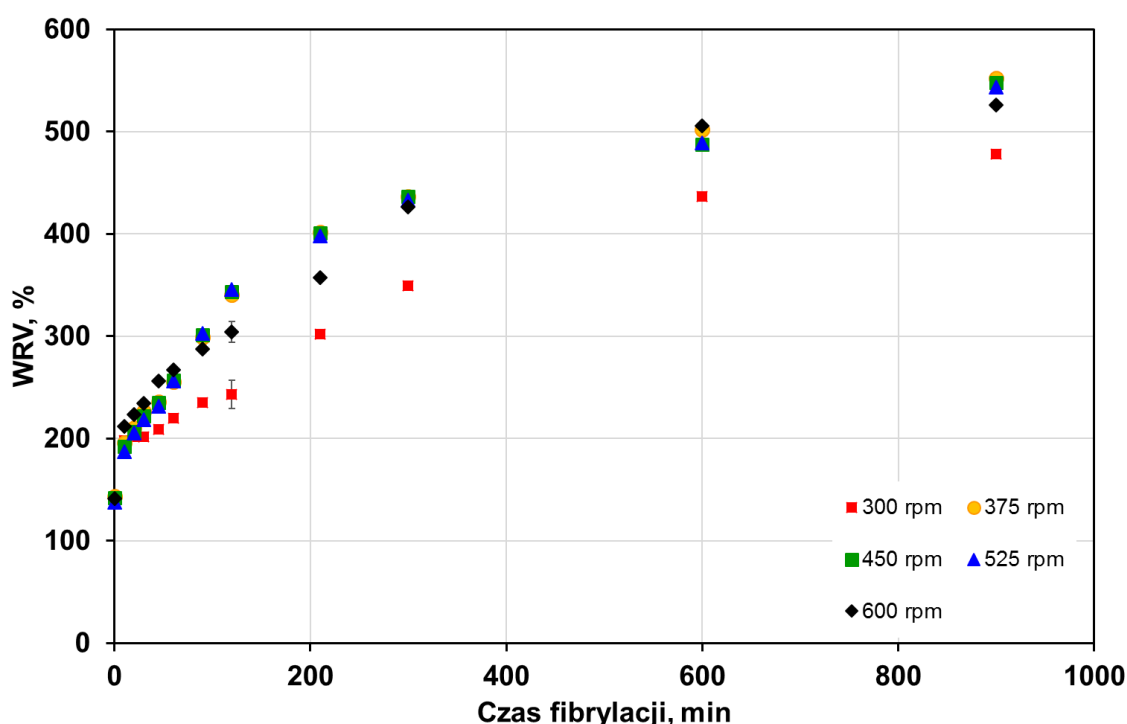
Wykonano badania w zakresie prędkości obrotowej od 300 do 600 obrotów na minutę. Zaobserwowano (Rys. 5-17), że dla wartości krańcowych, tj. 300 oraz 600 obrotów na minutę w początkowej fazie procesu fibrylacji występowało spowolnienie zmian. Ta nieregularność utrzymywała się przez około 120 minut, po czym proces normalizował się. Dla prędkości obrotowych wynoszących 375, 400 oraz 525 obrotów na minutę charakterystyka zmian smarności w funkcji czasu odpowiadała standardowym wynikom odpowiednim dla mas papierniczych i uzyskane wyniki dla tych prędkości nie wykazywały istotnych różnic między sobą.



Rys. 5-17 Zmiany smarności w czasie

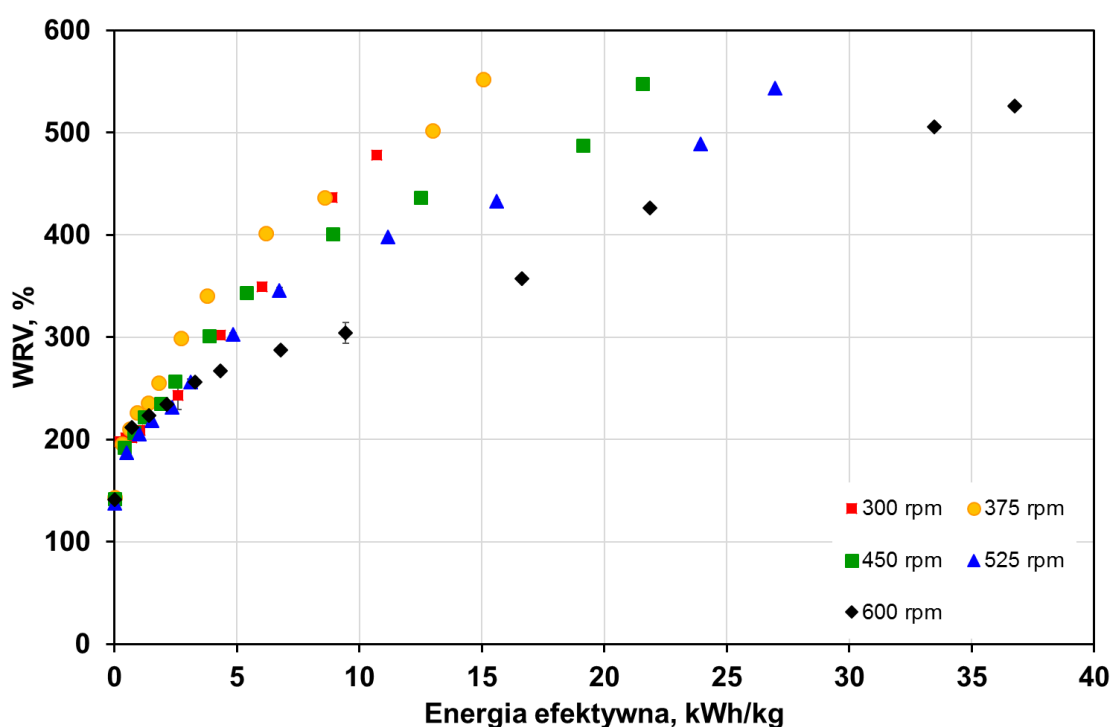
WRV

W kontekście badania wpływu prędkości obrotowej na wskaźnik WRV (Rys. 5-18) zaobserwowano, że dla 300 obrotów na minutę jego dynamika była znacząco spowolniona. W ciągu 15 godzin osiągnęto finalnie niższą wartość wskaźnika w porównaniu z innymi badanymi prędkościami obrotowymi. Dla pozostałych serii badawczych, charakter zmian wskaźnika WRV był typowy – szybki wzrost w początkowej fazie procesu fibrylacji, po którym następowało wypłaszczenie się wartości, stabilizując się powyżej poziomu 500%. Można więc postulować, że wpływ prędkości obrotowej na wskaźnik WRV jest marginalny, z wyjątkiem prędkości 300 obrotów na minutę. Przypuszczalnie spowolnienie w tej serii było wynikiem niedostatecznej siły wyrzucania masy z komory mielącej przez młyn przy tak niskiej prędkości obrotowej. Łopatkę młyna nie dysponowały wystarczającą energią, co prowadziło do zatkania się młyna. Te obserwacje są zgodne z niższym wskaźnikiem WRV, który prawdopodobnie był spowodowany zredukowaną wydajnością młyna w tych warunkach.



Rys. 5-18 Zmiany WRV w czasie

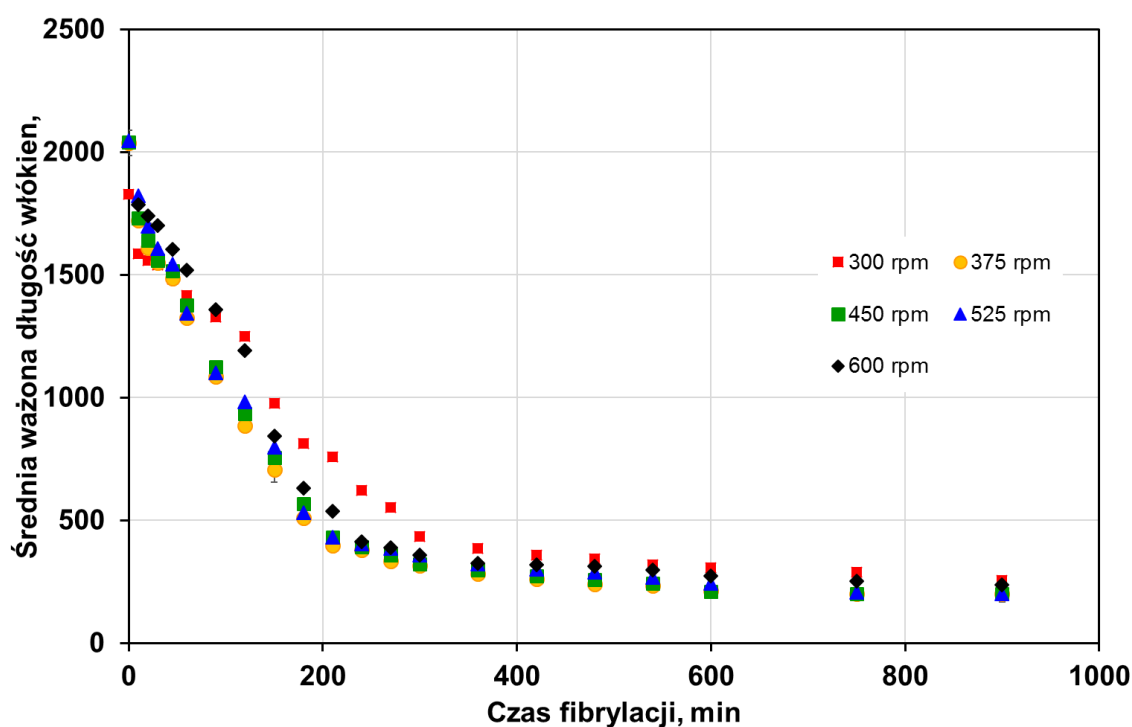
Analiza zmian wskaźnika WRV w funkcji zużycia energii efektywnej wskazuje (Rys. 5-19), że zastosowanie możliwie niskich obrotów jest wymagane w celu uzyskania wysokiej sprawności energetycznej procesu. Potwierdza to obserwacje dr inż. Marcina Dubowika [212], że minimalizacja obrotów młyna jest istotna, ponieważ nie wpływa na uzyskiwane maksymalne wartości wskaźnika WRV natomiast umożliwia zmniejszenie jednostkowego zużycia energii. Przyjęta szybkość obrotowa wirnika młyna na poziomie 375 obr/min jest najprawdopodobniej wartością optymalną. Dla tej wartości tego parametru uzyskuje się wysokie wartości WRV i nie powstają problemy z usunięciem masy z komory mielącej. Natomiast dalsze obniżanie szybkości obrotowej wirnika powoduje zatykanie się młyna i w konsekwencji spadek uzyskiwanych wartości wskaźnika WRV. Oznacza to, że w celu dalszego zmniejszania szybkości obrotowej młyna konieczne byłoby opracowanie innego systemu usuwania masy z komory mielącej np. poprzez modyfikację pompy podającej masę lub inne rozwiązanie mechaniczne.



Rys. 5-19 Zmiany WRV w zależności od energii efektywnej

Średnia ważona długość włókien

Analizując wyniki dotyczące średniej ważonej długości włókien w kontekście prędkości obrotowej (Rys. 5-20), zauważa się stałość w charakterze przebiegów dla większości badanych prędkości. Wyniki te są w dużej mierze analogiczne i zachowują zbliżony profil zmienności. Na tle pozostałych wyróżnia się przebieg dla prędkości 300 obrotów na minutę. W tej specyficznej serii obserwuje się mniej efektywną fibrylację, co skutkuje mniejszym spadkiem długości włókien w porównaniu do pozostałych badanych prędkości. Jest to interesujące zjawisko, które może sugerować, że w tych warunkach młyn nie pracuje w optymalnych warunkach, co wpływa na proces rozdrabniania włókien. Co więcej, w początkowej fazie procesu dla tej konkretnej prędkości obrotowej zauważa się dywergencję w stosunku do pozostałych przebiegów. Jednak po upływie ponad 400 minut, charakterystyka przebiegu dla 300 obrotów na minutę zaczyna konwergować i zbliża się do trendu obserwowanego dla pozostałych serii.



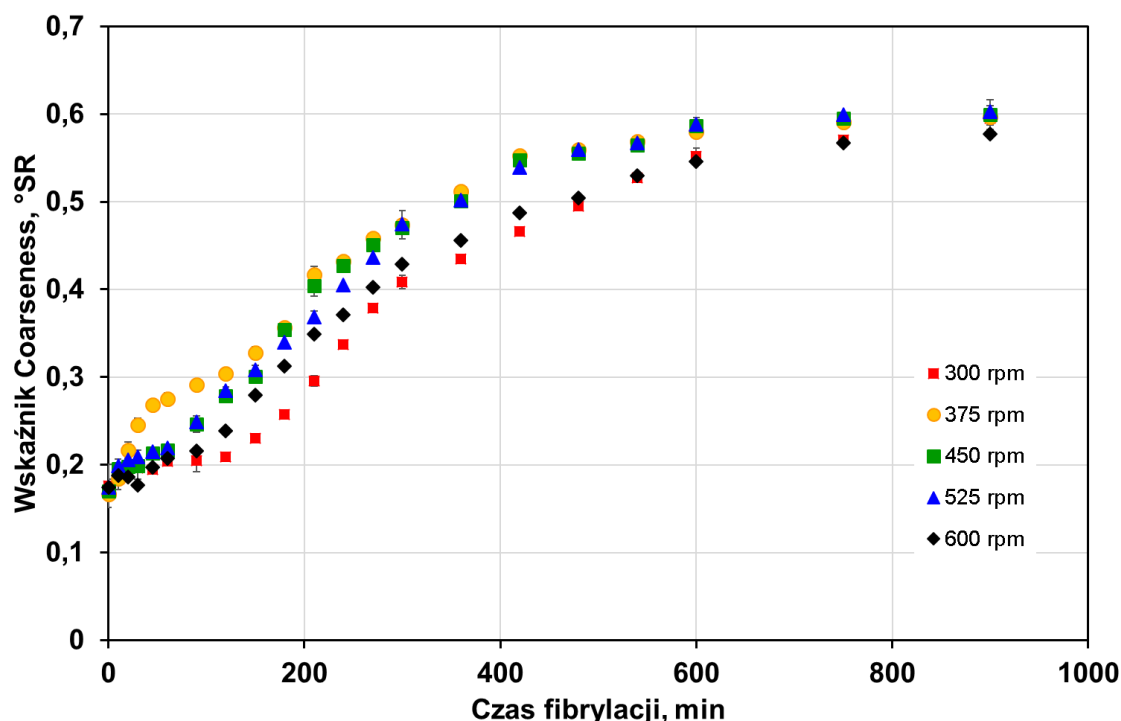
Rys. 5-20 Zmiany średniej ważonej długości włókien w czasie

Wskaźnik coarseness

Badając wskaźnik coarseness (Rys. 5-21), można zauważyć, że charakterystyki dla większości prędkości obrotowych są zbliżone. Przebiegi dla skrajnych wartości prędkości obrotowych, tj. 300 i 600 obrotów na minutę, wyróżniają się niższą wartością tego wskaźnika. Odstępstwo to może wynikać z wielu czynników, w tym specyficznych warunków hydrodynamicznych panujących w młynie przy tej prędkości czy potencjalnych zakłóceń mechanicznych w działaniu urządzenia.

W wyniku obserwacji przebiegu dla 375 obrotów na minutę, początkowy gwałtowny wzrost wskaźnika może wskazywać na pewne nieprawidłowości w procesie mielenia, być może związane z niestabilnością przepływu masy przez młyn. Zjawisko to może również wynikać z chwilowego przytkania się układu mielącego, co wpływa na chwilową zmienność charakterystyk włókien w początkowej fazie procesu.

Zakłócenia te są jednak chwilowe i ich wpływ jest ograniczony do około 200 minut procesu. Po tym czasie charakterystyki dla różnych prędkości obrotowych konwergują i po około 400 minutach osiągają bardzo zbliżone wartości wskaźnika "coarseness", co świadczy o stabilności i powtarzalności procesu mielenia w dłuższej perspektywie czasowej.

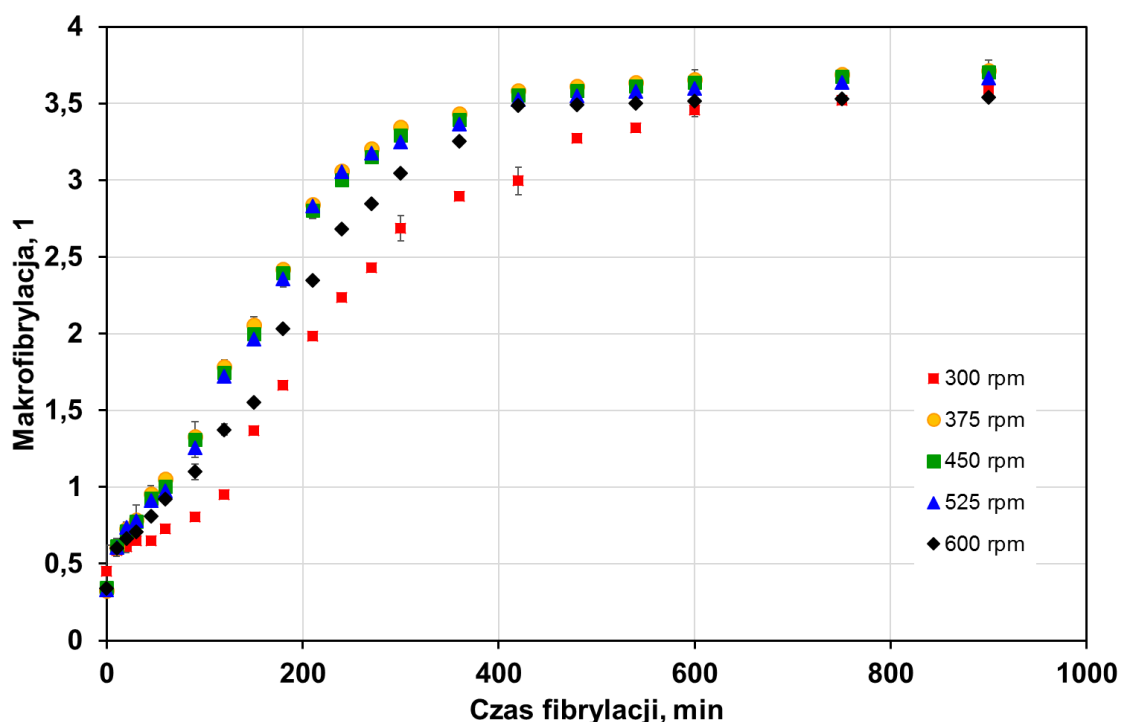


Rys. 5-21 Zmiany wskaźnika Coarseness w czasie

Wskaźnik makrofibrilacji

Podczas analizy wskaźnika makrofibrilacji dla różnych prędkości obrotowych (Rys. 5-22) obserwujemy pewne zgodne tendencje z wcześniejszymi wynikami. Dla prędkości 300 i 600 obrotów na minutę charakterystyki są nieco odmienne w porównaniu z pozostałymi badanymi prędkościami. Warto zauważyć, że dla prędkości 375, 450 oraz 525 obrotów na minutę dynamika zmian wskaźnika makrofibrilacji jest zbliżona, a uzyskane wartości w końcowej fazie badania praktycznie pokrywają się.

Po upływie około 900 minut wszystkie analizowane prędkości obrotowe dają wartości wskaźnika makrofibrilacji oscylujące w okolicach wartości powyżej 3,5. Co potwierdza, że mimo początkowych różnic w dynamice procesu, po dłuższym czasie trwania reakcji, wskaźnik makrofibrilacji dla różnych prędkości obrotowych stabilizuje się na podobnym poziomie. Świadczy to o jednorodności i powtarzalności procesu fibrilacji w badanych warunkach.

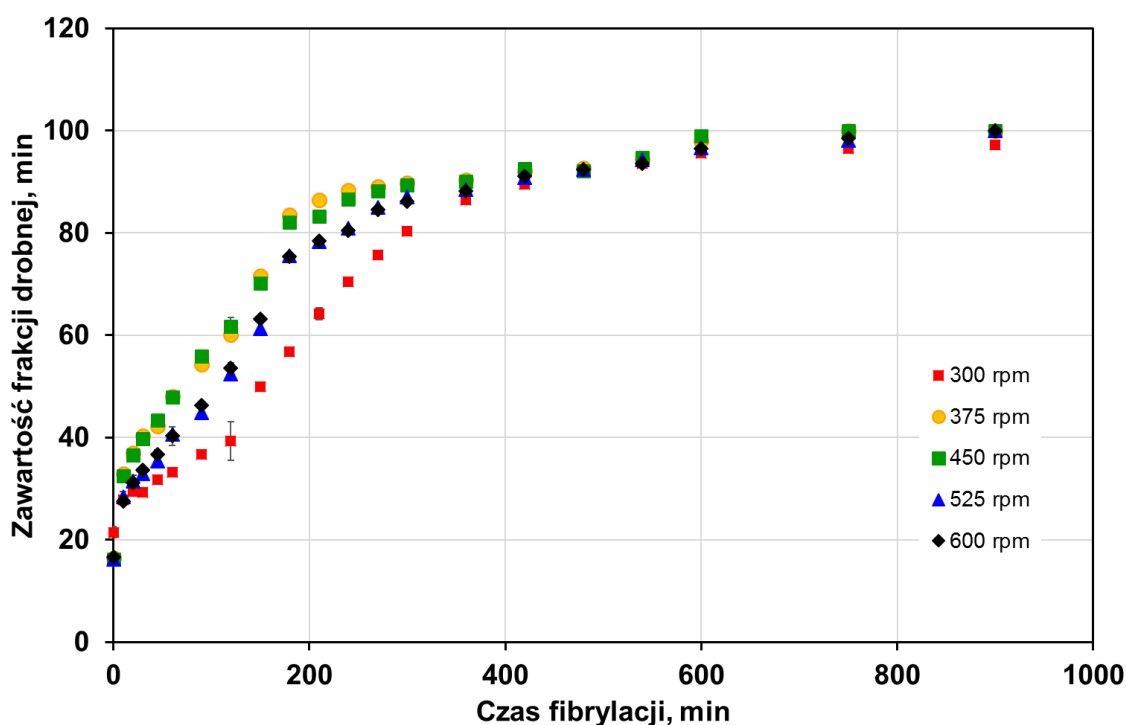


Rys. 5-22 Przebieg makrofibrilacji w czasie

Zawartość frakcji drobnej

Analizując wzrost zawartość frakcji drobnej w procesie fibrylacji (Rys. 5-23), zauważamy pewne zbieżności z wcześniejszymi obserwacjami dotyczącymi wskaźników makrofibrylacji. Wskaźniki dla prędkości obrotowych 375, 450 oraz 525 obrotów na minutę są zbliżone, co potwierdza jednorodność procesu w tych warunkach.

Dla prędkości 300 obrotów na minutę, obserwujemy odmienną dynamikę zmian. W początkowej fazie procesu fibrylacji wartości tego wskaźnika są zdecydowanie niższe. Takie zachowanie może być spowodowane specyfiką pracy młyna przy tej prędkości. Wskazuje to na to, że w przypadku niższych prędkości obrotowych, młyn prawdopodobnie napotyka trudności z efektywnym usuwaniem masy z komory mielącej. Siła odśrodkowa generowana przy tej prędkości może być niewystarczająca do wyrzucenia masy z komory, co wpływa na jakość procesu fibrylacji.

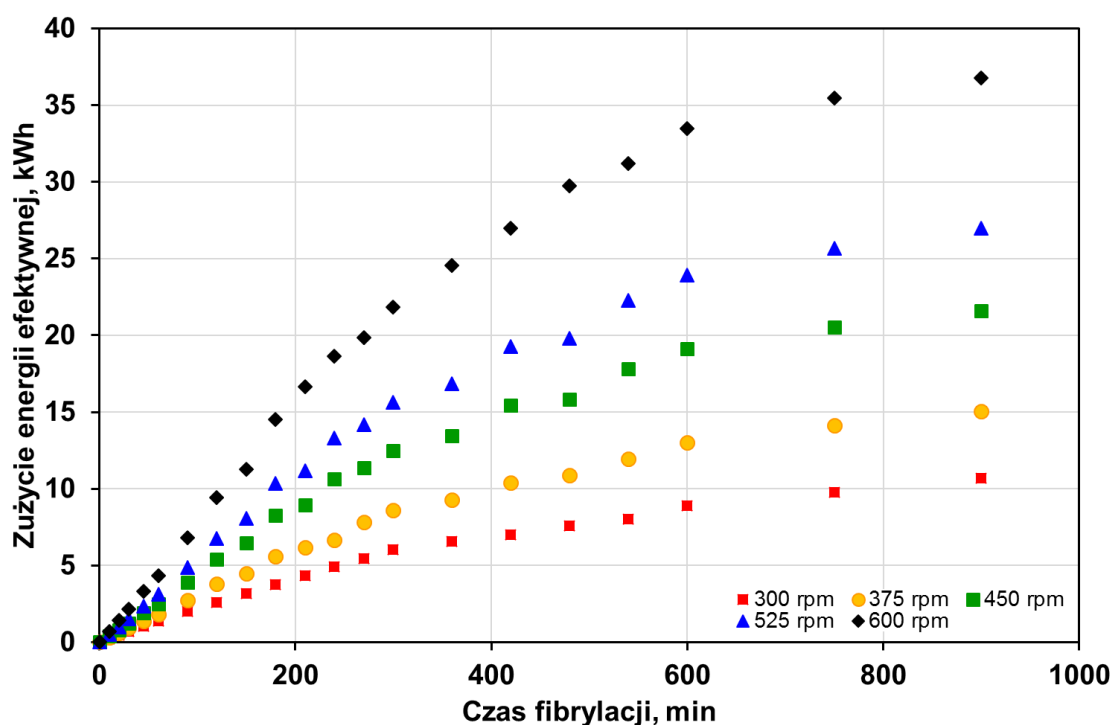


Rys. 5-23 Zmiany zawartości frakcji drobnej w czasie

Zużycie energii

Analizując wartości zużycia energii całkowitej w poszczególnych seriach (Rys. 5-24) dostrzec można zbliżone charakterystyki. Globalny kształt krzywych jest zbliżony dla wszystkich serii, ale wartości maksymalne różnią się między sobą. Interesujące jest to, że wartości zużycia energii po upływie 900 minut są proporcjonalne do prędkości obrotowej, aczkolwiek zależność ta nie jest liniowa.

Wyższe tempo obrotów młyna prowadzi do większego zużycia energii. Wzrost liczby obrotów powoduje, że potrzebne jest więcej energii, nie tylko ze względu na zwiększone obciążenie mechaniczne, ale również z powodu wyższej energii biegu jałowego, która jest konieczna do utrzymania młyna w ciągłym ruchu. Z tego punktu widzenia, optymalizacja liczby obrotów młyna może być kluczowym czynnikiem w zarządzaniu kosztami energetycznymi w procesie fibrylacji.



Rys. 5-24 Zużycie energii efektywnej

W procesie fibrylacji włókien zbadano wpływ różnych prędkości obrotowych młyna na kilka kluczowych parametrów, takich jak wskaźnik "coarseness", wskaźnik makrofibrylacji, zawartość frakcji drobnej oraz zużycie energii całkowitej.

Główne wnioski:

- W przypadku analizowanych parametrów zaobserwowano niejednorodności i anomalie, zwłaszcza dla skrajnych wartości prędkości obrotowych (300 i 600 obrotów/min).
- Dla prędkości obrotowej, 300 obrotów/min, uzyskano nieoptymalne wyniki dla wielu badanych właściwości, co sugeruje, że przy tej prędkości młyn miał trudności związane z niedostatecznym wyrzutem masy z komory mielącej z powodu zbyt małej siły odśrodkowej.
- Dla prędkości obrotowej w zakresie 375–525 obrotów/min uzyskano zbliżone i zadowalające wyniki w większości badanych parametrów. Spośród tych wartości prędkość 450 obrotów/min należy określić jako optymalną w kontekście łącznej jakości i efektywności procesu.
- Wyższa prędkość obrotowa, zwłaszcza 600 obrotów/min, choć wpływała korzystnie na niektóre parametry, powodowała zdecydowanie większe zużycie energii. Wyższe zużycie energii w połączeniu z potencjalnymi wyzwaniem technicznymi, skłania do zachowania równowagi między efektywnością a kosztem energetycznym.

W celu uzyskania optymalnych efektów w procesie fibrylacji i właściwości włókien, kluczowe jest odpowiednie dostrojenie prędkości obrotowej młyna. Ze zrealizowanych serii badawczych, można wnioskować, że dla tego konkretnego układu 450 obrotów/min jest najlepszym wyborem.

5.1.4 Obróbka enzymatyczna

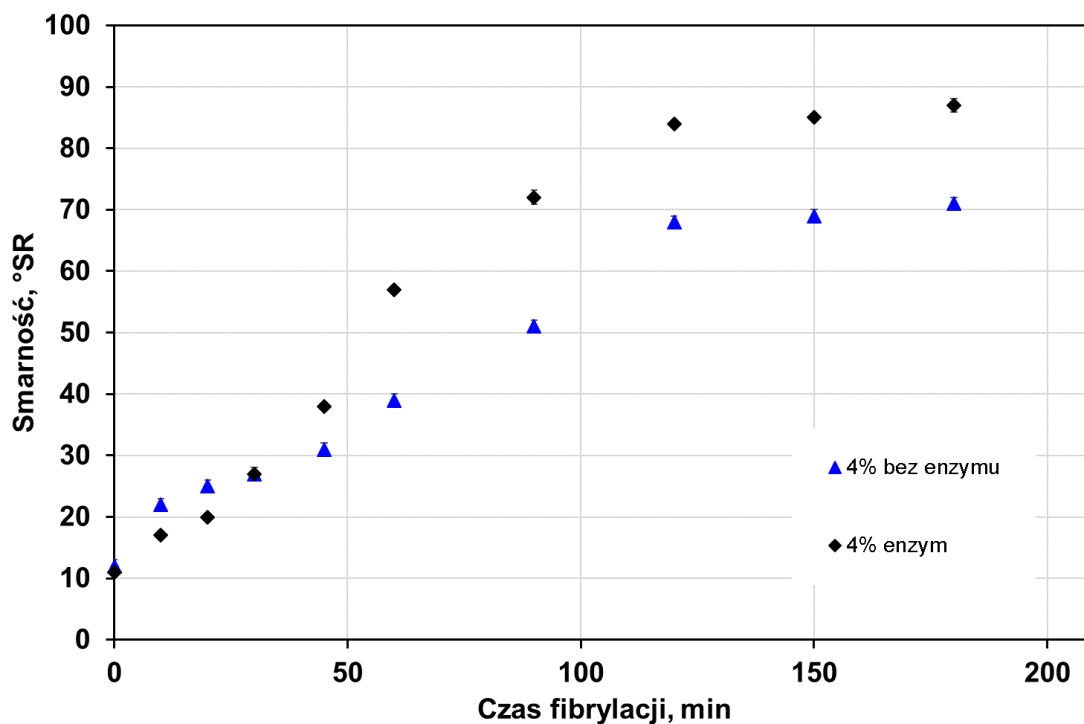
Kolejnym wątkiem badawczym była weryfikacja czy proces enzymatycznej obróbki masy celulozowej przed procesem fibrylacji jest konieczny. W tym celu wykonano dwa pomiary. Jeden dla masy obrobionej enzymatycznie a drugi dla masy nieobrobionej enzymatycznie. Po ustaleniu pozostałych parametrów w optymalnym zakresie określonym w zrealizowanych przebiegach, wykonano też przebieg porównawczy według założeń podanych w tabeli (Tabela 5-4).

Tabela 5-4 Warunki przebiegu porównawczego

Czynnik	Typ		
rodzaj wsadu	masa obrobiona enzymatycznie	tak	nie
przebieg procesu	stały		
rodzaj tarcz	stały	kompozyt	
koncentracja masy	4%		
obroty	stały	450 rpm	
prędkość przepływu	stały	10 l/min	
ciśnienie docisku statora	stały, zgodny z założeniem		

Smarność

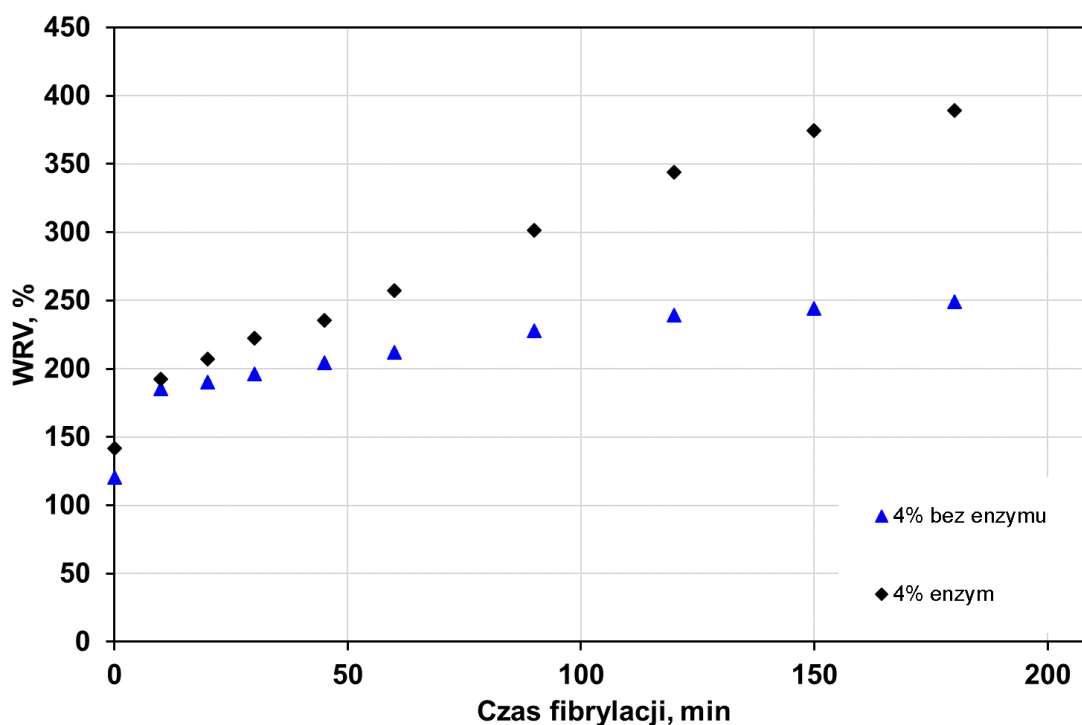
W pierwszym okresie przebiegu wartość SR dla masy nieobrobionej enzymatycznie rosła zdecydowanie szybciej (Rys. 5-25), jednak po około 30 minut przyrost wartości następował wolniej, pozwalając osiągnąć wartość maksymalną około 70 SR. Dla masy obrobionej wartości są wyraźnie wyższe oraz następuje stały wzrost, aż do granicy pomiarowej metody.



Rys. 5-25 Przebieg zmiany smarności w czasie

Na podstawie wykonanych analiz dotyczących wskaźnika WRV (Rys. 5-26), średniej ważonej długości włókien oraz wskaźnika "coarseness", można jednoznacznie stwierdzić, że proces fibrylacji wymaga uprzedniej obróbki enzymatycznej masy celulozowej. Obserwacje wskaźnika WRV w ciągu pierwszych 45 minut eksperymentu zdecydowanie różnicowały próbki w zależności od obecności obróbki enzymatycznej. Różnice te systematycznie narastały, a po 200 minutach osiągnęły niemal dwukrotną dysproporcję.

Z powodu tej wyraźnej dyskrepancji, po upływie 210 minut eksperyment został przerwany. Dane sugerują, że w przypadku braku obróbki enzymatycznej, osiągnięcie satysfakcjonujących wskaźników fibrylacji na poziomie WRV 400% czy nawet 500% byłoby niewykonalne.

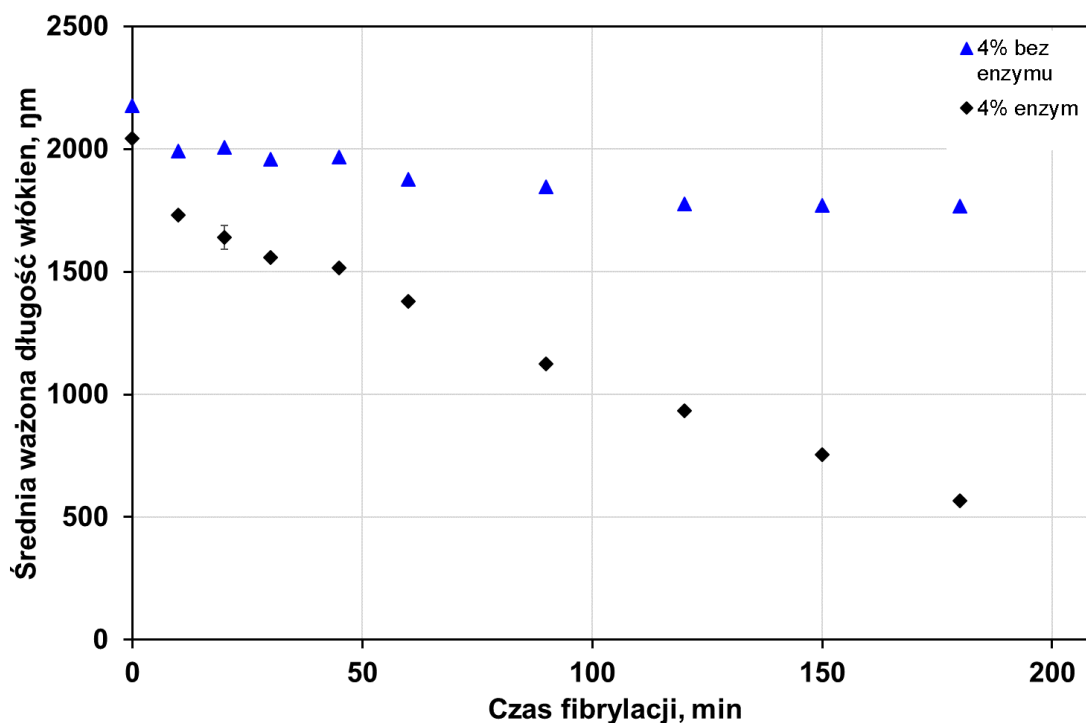


Rys. 5-26 Przebieg zmian WRV w czasie

Średnia ważona długość włókien

Wykonując analizę zmian średniej ważonej długości włókien (Rys. 5-27), różnica zauważalna jest już w pierwszym punkcie pomiarowym, po upływie zaledwie 10 minut, w próbce poddanej obróbce enzymatycznej można zaobserwować istotny spadek średniej ważonej długości włókien. Natomiast dla masy niepoddanej procesowi enzymatycznemu, spadek ten jest znacząco łagodniejszy. Co więcej, nie zaobserwowano w niej tak dynamicznych fluktuacji w początkowych punktach pomiarowych.

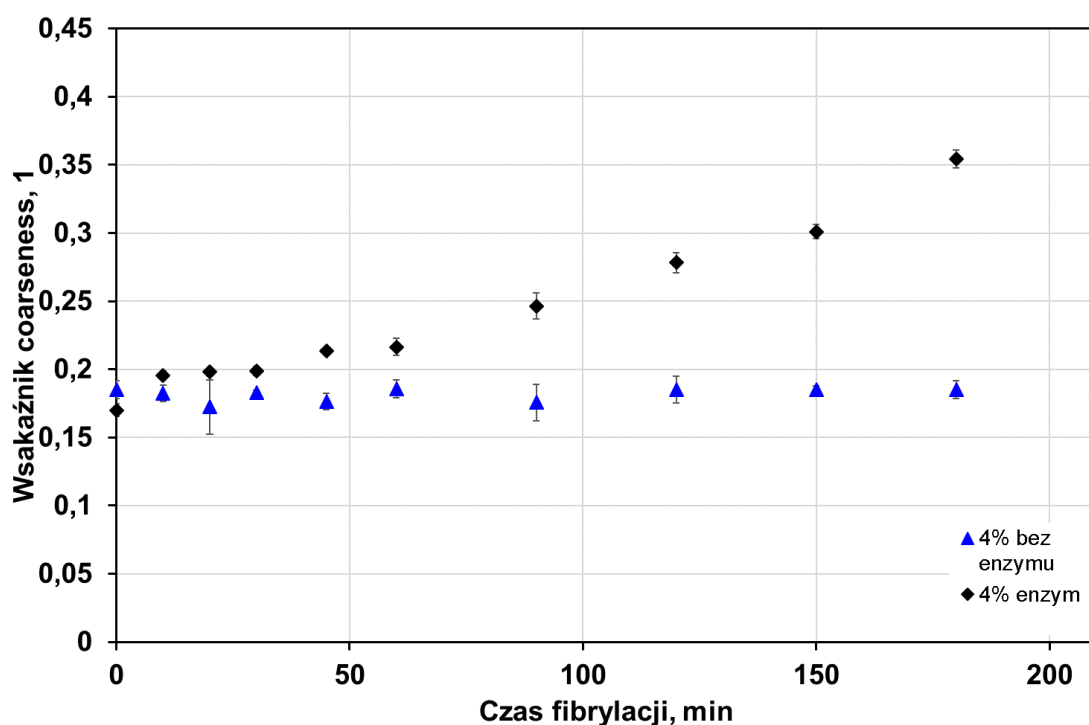
Dla punktów pomiarowych około 210–240 minut, różnice w średniej ważonej długości włókien stają się jeszcze bardziej wyraźne. W przypadku masy niepoddanej obróbce enzymatycznej, średnia ważona długość włókien osiąga wartość około 1500 mikrometrów, podczas gdy dla masy obrobionej enzymatycznie jest ona przeszło trzykrotnie mniejsza, zbliżając się do wartości 400 mikrometrów. Taka dysproporcja wskazuje na kluczową rolę obróbki enzymatycznej w procesie fibrylacji masy celulozowej.



Rys. 5-27 Przebieg zmian długości włókien w czasie

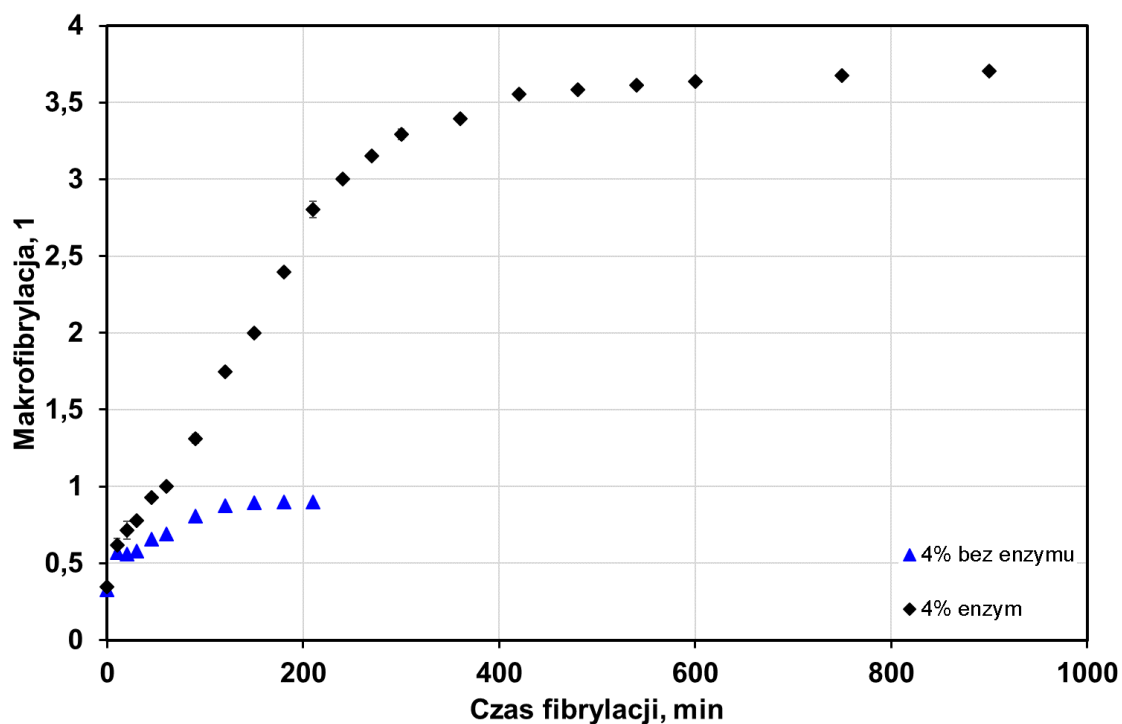
Wskaźnik coarseness

W przypadku masy celulozowej poddanej procesowi enzymatycznemu, wskaźnik coarseness (Rys. 5-28) wykazuje systematyczny wzrost, osiągając wartości przekraczające 0,5. W przypadku wartości uzyskanej dla wskaźnika masy niepoddanej obróbce enzymatycznej, utrzymywał się on na poziomie wartości bliskiej 0,18 z niewielkim odchyleniem, nie przekraczającym 10% w całym zakresie pomiarowym.

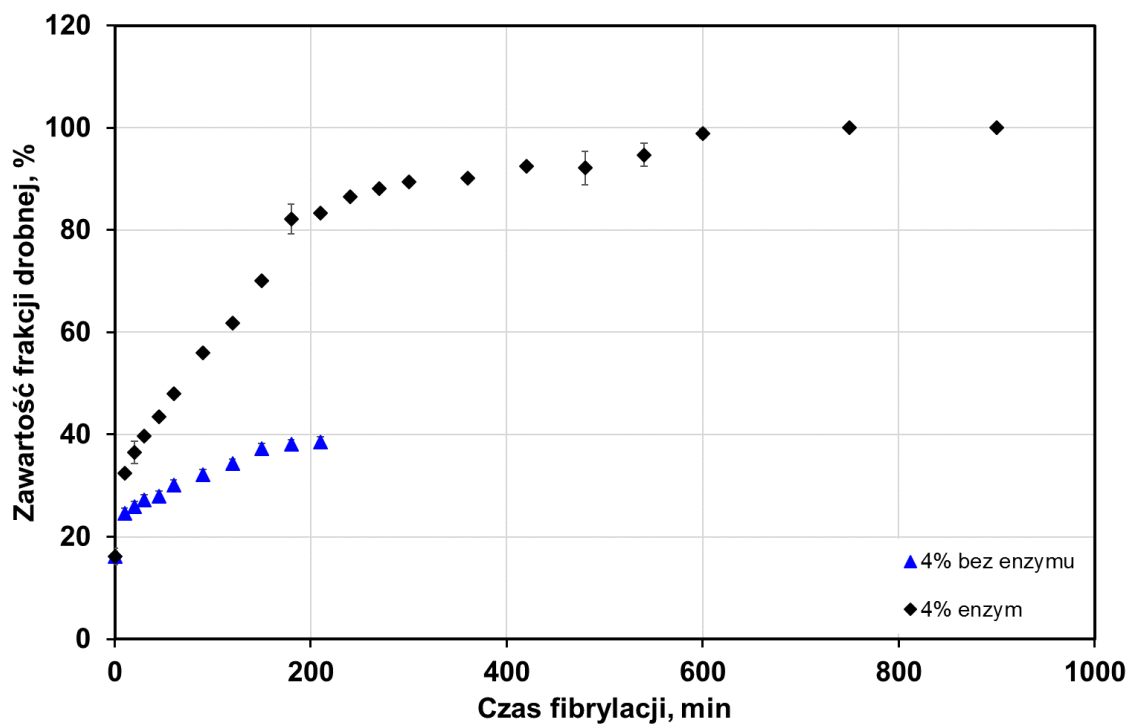


Rys. 5-28 Przebieg zmian wskaźnika coarseness w czasie

Wskazane na wykresach (Rys. 5-28) i (Rys. 5-29) wskaźniki potwierdzają wcześniejsze obserwacje.



Rys. 5-29 Przebieg zmiany makrofibrilacji w czasie



Rys. 5-30 Zmiana zawartości frakcji drobnej

Uzyskane wyniki w zakresie WRV i średniej ważonej długości włókien i wskaźnika coarseness wyraźnie wskazują, że proces wytwarzania nanocelulozy młynem NFDR160 nie może być przeprowadzony bez obróbki enzymatycznej. Przykładowo w zakresie wartości wskaźnika WRV po czasie około 45 minut nastąpiło wyraźne zróżnicowanie wskaźnika WRV pomiędzy masą obrobioną enzymatycznie a nie obrobioną enzymatycznie. Różnice te systematycznie się powiększały, a dla czasu 200 minut różnica ta była prawie dwukrotna.

Analiza tych rezultatów jednoznacznie wskazuje na konieczność obróbki enzymatycznej w kontekście wszystkich badanych wskaźników.

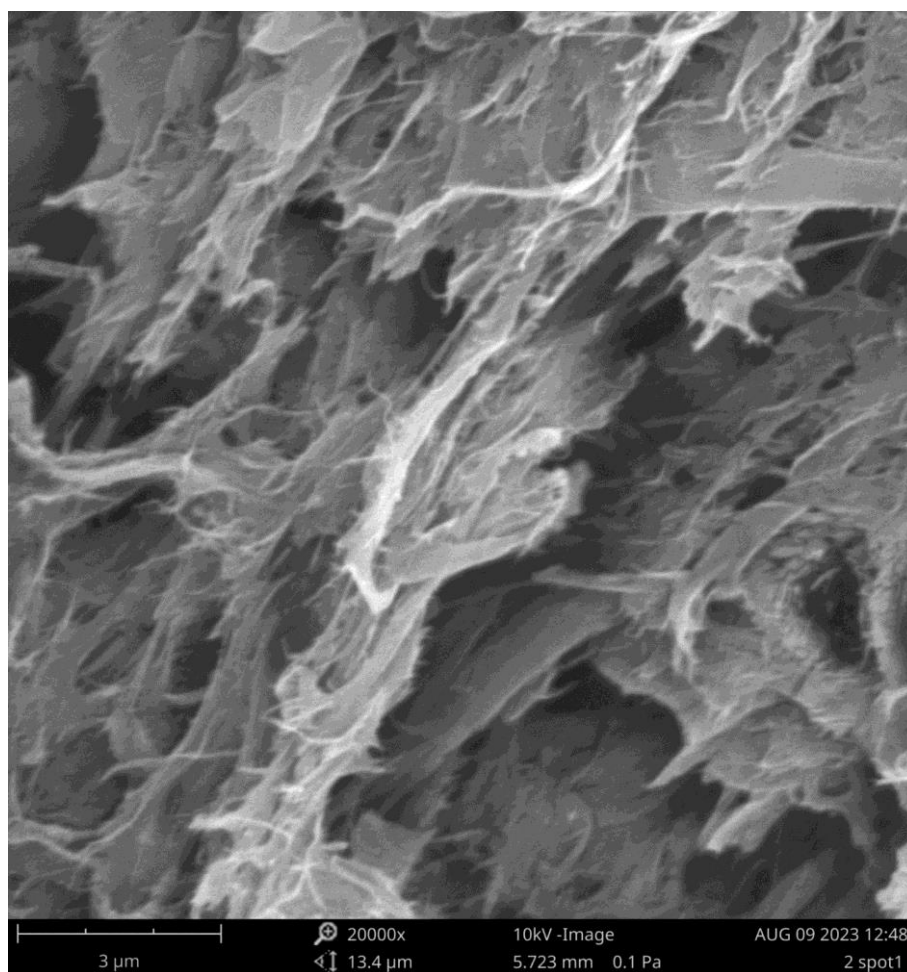
Wyniki te stanowiły podstawę do stwierdzenia, że kontynuacja procesu mielenia powyżej 210 minut masy bez obróbki enzymatycznej jest nieuzasadniona. Dodatkowym czynnikiem był przyrost temperatury masy podczas mielenia powyżej możliwości odbioru ciepła przez chłodnicę, co świadczyło o dużym tarciu masy w aparacie mielącym, również w związku z tym faktem, zdecydowano o przedwczesnym zakończeniu procesu.

5.2 Otrzymane materiały

Po zakończeniu każdego procesu o optymalnym przebiegu otrzymano próbki produktu o masie w zakresie 200 – 250 g b.s. o koncentracji zgodnej z wyjściową dla każdej próbki. Masy NFC z próbek o najwyższych parametrach, poddano dalszym badaniom SEM oraz dyfrakcji laserowej. Na rysunku przedstawione są wyniki oraz analiza tych badań.

Analiza SEM

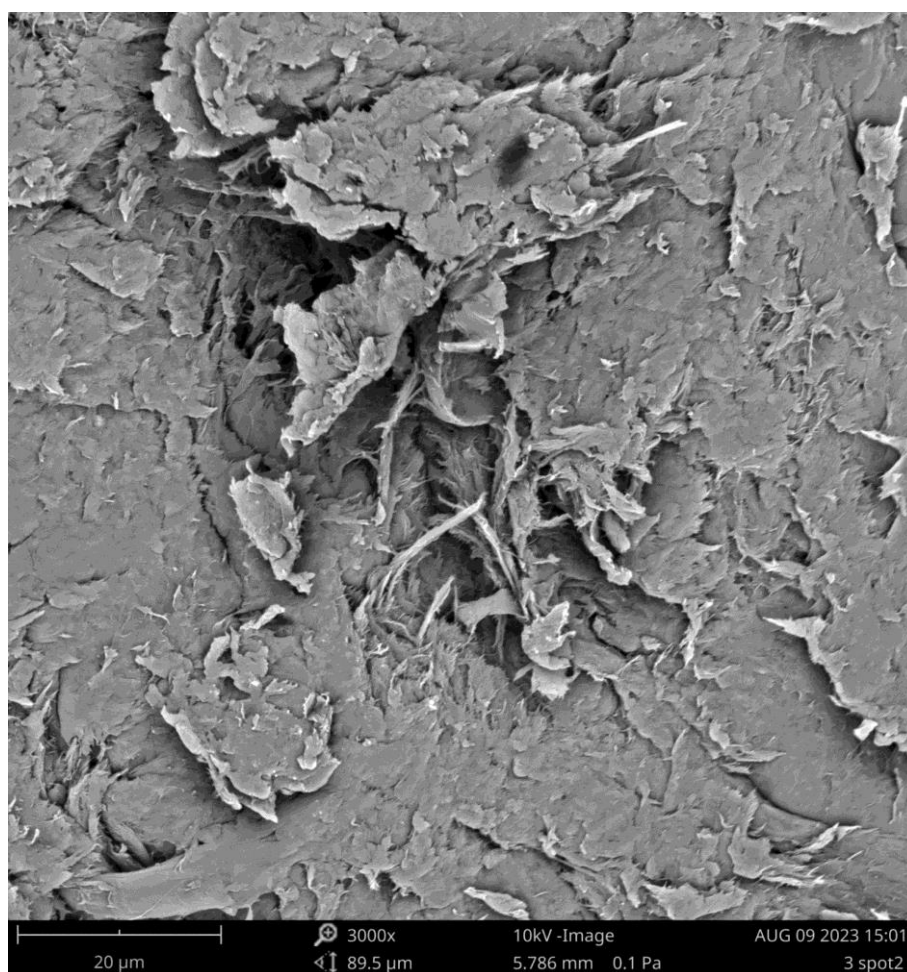
Wyzwaniem podczas badania masy celulozowej NFC metodą SEM jest potrzeba jej wysuszenia, problem stanowi fakt, że podczas tego procesu następuje powstanie wiązań wodorowych. Dodatkowo następuje prawie 10 krotny skurcz materiału i powstanie jednolitych struktur, co utrudnia obserwacje pojedynczych włókien, możliwe jest to jedynie w szczególnych przypadkach.



Rys. 5-31 Zdjęcie SEM nanofibryli

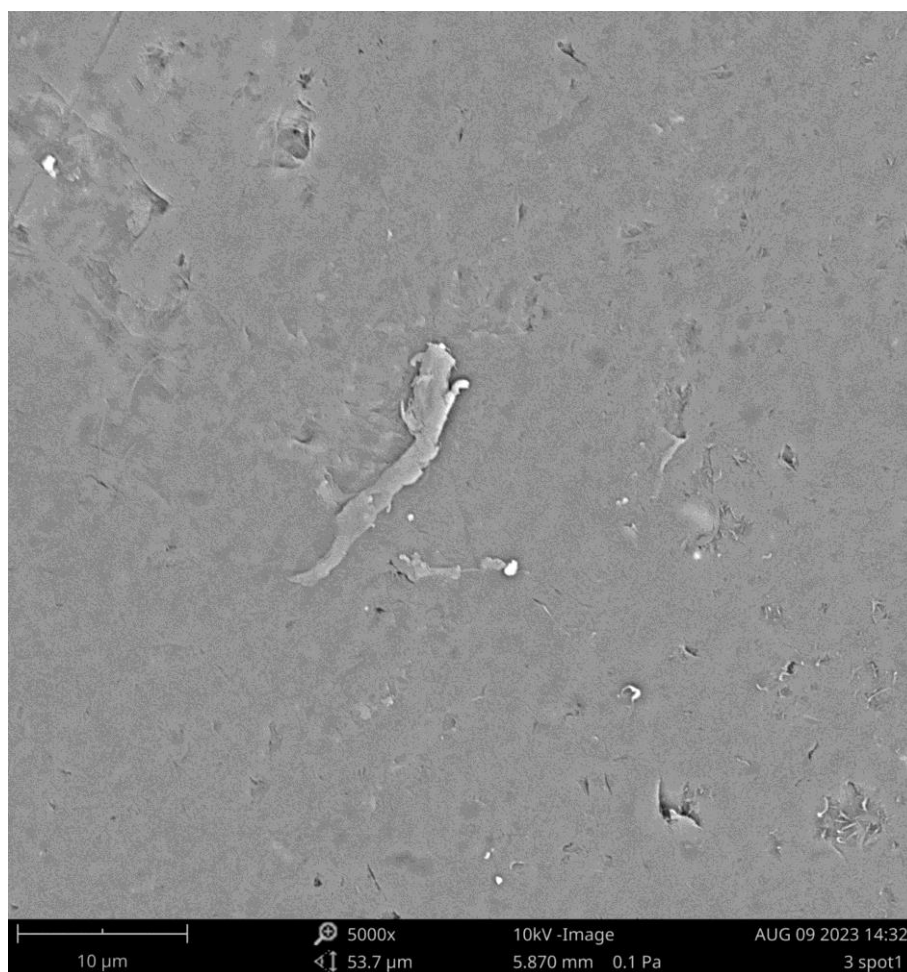
Na zdjęciu (Rys. 5-31) widać obraz uzyskany w warunkach uznanych za optymalne tj. (najlepsze warunki). Na zdjęciu widać zarówno struktury o podłużnym kształcie o średnicy około jednego mikrometra (mikrofibrylowana celuloza), jak również struktury, elementy podłużne o średnicy poniżej 0,1 μm (100 nm), czyli nanofibrylowaną celulozę.

Należy zaznaczyć, że zdecydowana większość elementów ma podłużny kształt i praktycznie nie występują elementy w postaci kryształów, czyli obiektów o zbliżonych wszystkich trzech wymiarach.



Rys. 5-32 Zdjęcie powierzchni NFC

Obserwując tą samą próbkę pod mniejszym powiększeniem (Rys. 5-32) i (Rys. 5-32), widać, że w próbce nie występują włókna ani frakcja drobna, czyli elementy o średnicy około 20–30 μm . Wskazuje to, że wszystkie włókna zostały zdeintegrowane do postaci mikro- i nanofibrylowanej celulozy. W próbce można dostrzec obiekty o średnicy kilku mikrometrów, natomiast elementy te stanowią pojedyncze przypadki.



Rys. 5-33 Zdjęcie mikroskopowe (SEM) powierzchni wysuszonej bibułki z NFC

Z uzyskanych próbek sformowano bibułki, czyli arkusze o gramaturze poniżej 28 g/m^2 . W przedmiotowym przypadku były to arkusze o gramaturze w zakresie $13\text{--}15 \text{ g/m}^2$. Na zdjęciu (Rys. 5-33) pokazano, że z uzyskanej mikro- i nanofibrylowanej celulozy można sformować bibułki, które są praktycznie lite, pozbawione niedoskonałości w postaci dziur, czy innego rodzaju nieciągłości. Na badanych próbkach występowały wtrącenia w postaci wystających z powierzchni fibryl czy też zanieczyszczeń mineralnych. Elementy te powstają w procesie formowania i suszenia bibulek, który nadal jest doskonałony. Uzyskane warstwy pomimo swojej niewielkiej grubości wynoszącej mniej niż połowa grubości włókna celulozowego tj. $10 \text{ }\mu\text{m}$, są ciągłe i mogą stanowić materiał barierowy.

Dyfrakcja laserowa

Metoda dyfrakcji laserowej jest powszechnie stosowaną metodą pomiaru nanocząstek. Metodologia pomiaru jest szczegółowo opisana w normie ISO 13320. Zlecono badanie uzyskanych próbek laboratorium firmy FRITSCH, wiodącego producenta urządzeń stosujących wymienioną metodę. Pomimo wielokrotnych prób z wykorzystaniem urządzenia „Analizette 22 Nano Tec Plus” nie udało się uzyskać wiarygodnych wyników. Przykładowe wyniki pokazano na (Rys. 5-34). Uzyskane wartości wskazywały, że rozmiary uzyskanych cząstek są na poziomie około 100 μm , jest to wymiar 5 krotnie większy niż średnica włókna celulozowego, a zatem uzyskany wynik jest niezgodny z wynikami uzyskanymi przy pomocy aparatu MorFi, które wielokrotnie wskazały, że w uzyskanych próbkach nie występują całe włókna. Potwierdziła to również obserwacja mikroskopowa zarówno w mikroskopie optycznym jak i SEM. Dokładna analiza wykonana przez firmę Fritsch pozwoliła stwierdzić, że w urządzeniu następuje flokulacja nanofibrylowanej celulozy i w urządzeniu mierzone są nie pojedyncze włókna NCF, lecz całe flokuły. Pomimo że urządzenie jest wyposażone w układ mieszania i pompę dozującą o zmiennej szybkości przepływu w warunkach jakie występują w tym urządzeniu nie było technicznej możliwości rozbicia powstałych flokuł. Przeprowadzono konsultacje z dystrybutorem analogicznych urządzeń. Stwierdzono, że warunki pomiaru w innych urządzeniach wykorzystujących dyfrakcję laserową również uniemożliwiają możliwość poprawnego pomiaru.

Wskazuje to jednoznacznie, że przedmiotowa metoda, pomimo, że jest skuteczna do badania nanokrystalicznej celulozy, nie sprawdza się w przypadku celulozy nanofibrylowanej. Przedmiot badań NFC ze względu na zjawisko flokulacji wykracza poza większość istniejących metod pomiarowych.

ANALYSETTE 22 NanoTec plus

Meas.No. 9847

Date czwartek, 10 sierpnia 2023 11:04

Attr. 1

Attr. 2

Attr. 3

Attr. 4

Calculation Fraunhofer

TradeOff broad (1000,0)

Refractive Index ---

Absorption Index ---

Scans Fine 100

Scans Coarse 100

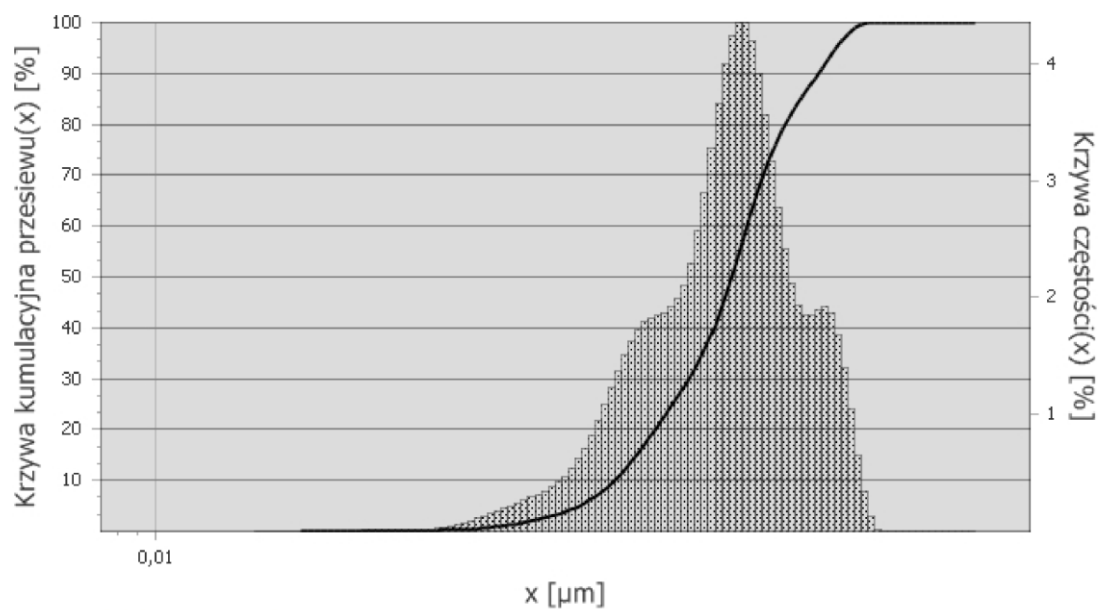
Channels 102

Beam Obscuration 9,0 %

Meas. Range 0,01 [μm] - 2100,00 [μm]

Pump 60 %

Ultrasonics 40 %



Rys. 5-34 Wyniki pomiaru metodą dyfrakcji laserowej (LD)

5.3 Dyskusja wyników

Ocena postępu procesu mielenia skupia się na analizie mikroskopowej oraz wykorzystaniu sprawdzonych technik pomiarowych. Do najpowszechniej stosowanych z nich należy WRV, które analizowane było również przez wielu badaczy w pracach opublikowanych w ostatnich latach.

Uzyskane wyniki w zakresie WRV są zgodne z wynikami uzyskanymi przez Gu et al. [279], Azmi et al. [280], Nechyporchuk et al. [281]. Wskazują one, że wartości WRV na poziomie 300 do 500% są typowymi wartościami uzyskiwanymi dla obróbki w młynach. Przykładowo, Gu et al. zastosowali obróbkę z wykorzystaniem młynka PFI uzyskując wartości od 210 do 360%. Natomiast należy zaznaczyć, że na finalną wartość bardzo duży wpływ miał czas wirowania próbki podczas określania WRV. Gu et al. wskazują, że standardowy czas wirowania, czyli 15 minut nie jest wystarczający, natomiast Kumar et al. [282] wskazuje, że w celu uniknięcia niejasności w metodyce należy opierać się na sprawdzonej i zweryfikowanej metodyce oznaczania zgodnej z normami. Co interesujące, we wszystkich tych pracach uzyskiwane wartości wskaźnika WRV dla czasu wirowania wynoszącego 15 minut (czyli zgodnie z normą ISO) są zbliżone i wynoszą pomiędzy 300 a 400%. Z tego też powodu uzyskane wyniki nie należy traktować w sposób bezwzględny natomiast mogą z powodzeniem być stosowane do oceny postępu procesu fibrylacji. Jednakże w znacznej liczbie publikacji można znaleźć wyniki wskazujące, że możliwe są do uzyskania zdecydowanie wyższe wartości WRV przekraczające 1000% a nawet 2000%. Takie dane wskazuje He et al. [283] oraz Gu et al. Jednakże uzyskanie takich wartości możliwe jest z wykorzystaniem metod mikrofluidyzacji, którą stosował Gu lub poprzez prowadzenie procesu mechanicznej obróbki w czasach nieporównywalnie dłuższych niż analizowanych w pracy. Badania prowadzone przez tych badaczy miały większy nacisk na aspekt poznawczy (teoretyczny) i były prowadzone w warunkach oraz skali czysto laboratoryjnej. W przypadku badań prowadzonych w większej skali jak np. Hu et al. [284] nie uzyskano wyników wyższych niż 800%.

Kolejnym kryterium oceny postępu procesu fibrylacji włókien celulozowych do nanofibrylowanej celulozy jest pomiar długości pozostałych włókien a dokładniej frakcji drobnej. O zastosowaniu tego pomiaru wspomina Shojaeiarani et al. [285], Vallejos et al. [286], czy też Rol et al. [287]. W publikacjach tych wskazane jest zastosowanie tego samego układu pomiarowego, czyli aparatu MorFi, natomiast wyniki przedstawione w tych

publikacjach oparte są nie na pomiarze bezpośrednim, tylko na pomiarze częstotliwości występowania elementów mieszczących się w danej klasie wymiarowej, co było stosowane w starszych wersjach oprogramowania systemu Morfi lub też we wcześniejszych wersjach konstrukcyjnych tego układu pomiarowego. Z tego też powodu nie można bezpośrednio porównywać tych wyników. Tyczy się to analogicznie pozostałych parametrów, takich jak wskaźnik makrofibrilacji czy też coarseness. Należy tutaj zaznaczyć, że stosowany układ pomiarowy, czyli MorFi Compact Black Edition jest jednym z najnowocześniejszych i najbardziej zaawansowanych układów MorFi i jest jedyną tego typu jednostką w Polsce. Bardzo interesujące badania w zakresie oceny wymiarów frakcji drobnej przeprowadził Kargupta et al. [288]. W badaniach tych zastosował inną metodykę pomiarową rozmiaru frakcji drobnej, natomiast uzyskane wyniki w ogólnym zakresie i charakterze zmian pokrywają się z obserwacjami uzyskanymi w ramach wykonanej pracy.

Bardzo często postęp procesu mielenia oceniany jest przez pryzmat jednostkowego zużycia energii. W tym zakresie uzyskane wyniki mieszczą się w średnich wartościach uzyskiwanych dla nanofibrylowanej celulozy. Są wprowadzone publikacje wskazujące na zdecydowanie niższe zużycie energii na poziomie około 1000 kWh/t jak Kargupta et al. Natomiast większość badaczy wskazuje na zużycie energii na poziomie co najmniej kilku MWh/t bezwzględnie suchej nanofibrylowanej celulozy. Hu et al. wskazuje, że typowe wartości w tym zakresie mieszczą się w przedziale 5–30 MWh/t. Zbliżony zakres podaje również Wang [289]. Zatem uzyskane w procesie wartości mieszczą się poniżej średnich uzyskiwanych dla procesu fibrylacji do nanofibrylowanej celulozy z wykorzystaniem młynków.

W zakresie wpływu warunków procesu, badania w podobnej skali przeprowadził Hu et al., który w swoich badaniach wykorzystał młyn tarczowy pracujący na bardzo niskich koncentracjach (poniżej 3%). Uzyskane w toku pracy doktorskiej wyniki są w pełni zgodne z pracą Dubowika [212], natomiast różnią się od obserwacji Hu. W szczególności tyczy się to wpływu obrotów na postęp procesu fibrylacji. W pracach Dubowika et al. jasno wskazane jest, że obniżenie obrotów nie ma wpływu na uzyskiwane wartości WRV natomiast korzystnie wpływa na ograniczenie zużycia energii. Natomiast prace Hu wskazują, że ograniczenie obrotów młyna negatywnie wpływa na uzyskiwane wskaźniki fibrylacji. Wy tłumaczeniem tego faktu może być różnica w analizowanych koncentracjach. W niniejszej pracy oraz w pracy Dubowika, minimalna koncentracja wynosiła 2–3%, natomiast w pracach Hu maksymalna koncentracja wynosiła 3% a minimalna 1%. Ponadto Hu nie stosował obróbki enzymatycznej, która była zastosowana u Dubowika oraz Las Casas [290].

W tej ostatniej pracy zastosowana była inna obróbka enzymatyczna, natomiast ogólnie zastosowanie obróbki enzymatycznej ma ogromny wpływ na przebieg procesu oraz dobór odpowiednich warunków fibrylacji. Wyniki te potwierdzają obserwacje Henriksson et al. [291], który wskazuje, że obróbka enzymatyczna ma kluczowe znaczenie na efekty procesu fibrylacji.

Wyniki te pośrednio potwierdza Lee et al. [292], który w swojej pracy opisuje postęp procesu fibrylacji bez zastosowania enzymów jako obróbki wstępnej. W jego ocenie proces ten jest bardzo energochłonny i mało efektywny energetycznie, pomimo iż wykorzystuje bardzo czystą masę.

6 Wnioski

Hipoteza badawcza pracy została potwierdzona:

- Poprzez odpowiednią modyfikację młyna tarczowego możliwe było zbudowanie urządzenia umożliwiającego fibrylację masy celulozowej do stopnia mikro–nanocelulozy fibrylowanej.
- Proces fibrylacji celulozy do skali mikro– nano w urządzeniu NFDR160 był efektywny przy użyciu tarcz bezżożowych / bezkanałowych, kamiennych kompozytowych.
- Zapewnienie dynamicznego docisku tarcz (układ ze stałym dociskiem zamiast stałą szczeliną) było warunkiem koniecznym do uzyskania mikro– i nanofibrylowanej celulozy.
- Wstępna obróbka enzymatyczna była warunkiem koniecznym efektywnego uzyskania mikro– i nanofibrylowanej celulozy.
- Optymalne warunki fibrylacji w urządzeniu NFDR160 to koncentracja: 4%, szybkość obrotowa 450 obr/min. i zastosowanie tarcz kompozytowych bezkanałowych.
- Ocena postępu procesu otrzymywania NFC była możliwa z wykorzystaniem aparatu MorFi i innych metod pośrednich, takich jak wskaźnik WRV. Nie jest możliwe zastosowanie technik pomiaru wielkości elementów metodą dyfrakcji laserowej z uwagi na przesłonięcie się nanofibrylowanej celulozy.
- Wielkość uzyskanych elementów NFC można ocenić z wykorzystaniem techniki SEM, natomiast nie jest to technika, która może być stosowana do bieżącej oceny postępu procesu mielenia z uwagi na czaso– i pracochłonność.

6.1 Wnioski konstrukcyjne

W wyniku testów na zbudowanym urządzeniu NFDR160 stwierdzono, że:

- Poziome ułożenie tarcz oraz zastosowane rozwiązania konstrukcyjne pozwalają zachować wymagane parametry ustawień szczeliny mielącej.
- Pneumatyczny, sterowany układ docisku tarcz jest warunkiem koniecznym do prowadzenia procesu dla tarcz gładkich, bezkanałowych.
- Uszczelnienia dla powierzchni obrotowych o dużych prędkościach liniowych dla nanowłókien masy celulozowej stanowią wyzwanie.
- Rozwiązania związane z układem mieszania są adekwatne dla zastosowania.
- Do pompowania–dozowania masy celulozowej musi zostać zastosowana specjalna pompa o konstrukcji ograniczającej odwadnianie się masy.

6.2 Kierunki dalszych badań w celu optymalizacji wydajności NFDR i dalszej poprawy jakości produktu

Przeprowadzone badania pozwoliły osiągnąć założony efekt, jednakże w toku realizowanych prac pojawiły się następujące obserwacje i sugestie, które mogą być pomocne przy dalszym rozwoju wytwarzania NFC z wykorzystaniem młyna tarczowego.

- Rozbudowa układu o dwie równoległe pracujące jednostki mielące, tak by jedna jednostka była wyposażona w unożewienie metalowe, które dobrze sprawdza się w początkowym etapie procesu, gdzie wymagane jest skracanie włókien oraz drugą jednostkę z bezkanałowymi tarczami kamiennymi lub ceramicznymi. Pozwoli to wykorzystać optymalne działanie młyna dla dwóch układów tarcz bez konieczności wymiany tarczy w trakcie trwania procesu lub przenoszenia masy do drugiego urządzenia.
- Modyfikacja układu pompowania, tak by ograniczyć lub całkowicie wyeliminować gromadzenie się nierozwłóknionych elementów w pompie i ich agregację, co skutkuje chwilowym lub permanentnym zatkaniem układu mielącego. W tym zakresie konieczne byłoby dalsze zmodyfikowanie pompy oraz zwiększenie średnic rur doprowadzających masę do młyna.

- Zastosowanie bardziej precyzyjnego układu pomiaru energii wraz z funkcją automatycznego wyliczania energii efektywnej. Wartość tych pomiarów wskazywana w sposób on–line byłaby pomocna przy realizacji procesu z poziomu operatora. W urządzeniu NFDR160 wykonywany był pomiar jedynie energii całkowitej a energia efektywna była liczona poza stanowiskiem badawczym.
- Zastosowanie bardziej precyzyjnego układu do pomiaru szybkości obrotowej młyna. Szybkość obrotów wału była mierzona elektromagnetycznie, co w przypadku małych zmian było zbyt mało dokładne i nie pozwalało zastosowania tej wielkości jako sygnału sterującego np. do oceny czy młyn nie ulega zatkaniu (nieznaczny spadek obrotów).
- Opracowanie mechanizmu umożliwiającego automatyczne oczyszczanie przestrzeni mielącej pomiędzy dwoma tarczami). Połączenie wyzwolenia układu z pomiarem obciążenia młyna i/lub przepływu.
- Dalsze zmniejszenie prędkości obrotowej młyna z jednoczesnym zapewnieniem usuwania masy ze strefy mielenia (fibrylacji).
- Weryfikacja innych materiałów tarcz.

7 Bibliografija

- [1] Feynman RP. There's plenty of room at the bottom. *Journal of Microelectromechanical Systems* 1992;1. <https://doi.org/10.1109/84.128057>.
- [2] Drexler KE. Eric Drexler. *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*. 1986.
- [3] Buzea C, Pacheco II, Robbie K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases* 2008;2:MR17–71.
- [4] Asha AB, Narain R. *Nanomaterials properties. Polymer Science and Nanotechnology: Fundamentals and Applications*, 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816806-6.00015-7>.
- [5] Čitaković N. Physical properties of nanomaterials. *Vojnotehnicki Glasnik* 2019;67. <https://doi.org/10.5937/vojtehg67-18251>.
- [6] Michael Jacob Ioelovich. Microcellulose Vs Nanocellulose – A Review. *World Journal of Advanced Engineering Technology and Sciences* 2022;5. <https://doi.org/10.30574/wjaets.2022.5.2.0037>.
- [7] Nechyporchuk O, Belgacem MN, Bras J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Ind Crops Prod* 2016;93. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>.
- [8] Cho G, Park Y, Hong Y-K, Ha D-H. Ion exchange: an advanced synthetic method for complex nanoparticles. *Nano Converge* 2019;6:17. <https://doi.org/10.1186/s40580-019-0187-0>.
- [9] Joudeh N, Linke D. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. *J Nanobiotechnology* 2022;20:262. <https://doi.org/10.1186/s12951-022-01477-8>.
- [10] Afolalu SA, Soetan SB, Ongbali SO, Abioye AA, Oni AS. Morphological characterization and physio-chemical properties of nanoparticle - review. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2019;640:012065. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/640/1/012065>.
- [11] Findik F. Nanomaterials and their applications. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences (PEN)* 2021;9:62. <https://doi.org/10.21533/pen.v9i3.1837>.
- [12] Buzea C, Pacheco II, Robbie K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases* 2007;2:MR17–71. <https://doi.org/10.1116/1.2815690>.

- [13] Ramalingam G, Kathirgamanathan P, Ravi G, Elangovan T, Arjun kumar B, Manivannan N, et al. Quantum Confinement Effect of 2D Nanomaterials. Quantum Dots - Fundamental and Applications, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90140>.
- [14] Humes ST, Sabo-Attwood T. Nanotechnology. Information Resources in Toxicology, Volume 1: Background, Resources, and Tools, 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813724-6.00039-6>.
- [15] He LB, Zhang L, Tang LP, Sun J, Zhang QB, Sun LT. Novel behaviors/properties of nanometals induced by surface effects. Mater Today Nano 2018;1. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2018.04.006>.
- [16] Wu Q, Miao WS, Zhang Y Du, Gao HJ, Hui D. Mechanical properties of nanomaterials: A review. Nanotechnol Rev 2020;9. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0021>.
- [17] Semchenko GD, Gevorkyan ES. Consolidated Nanocomposite Materials with the Defined Properties. 13th International Ceramics Congress - Part E, vol. 91, 2014. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ast.91.24>.
- [18] Ji Z, Zhang L, Xie G, Xu W, Guo D, Luo J, et al. Mechanical and tribological properties of nanocomposites incorporated with two-dimensional materials. Friction 2020;8. <https://doi.org/10.1007/s40544-020-0401-4>.
- [19] Joy A, Varughese S, Shanmugam S, Haridoss P. Multiwalled Carbon Nanotube Reinforced Epoxy Nanocomposites for Vibration Damping. ACS Appl Nano Mater 2019;2. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01865>.
- [20] Carponcin D, Dantras E, Michon G, Dandurand J, Aridon G, Levallois F, et al. New hybrid polymer nanocomposites for passive vibration damping by incorporation of carbon nanotubes and lead zirconate titanate particles. J Non Cryst Solids 2015;409. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.11.008>.
- [21] Deniz A, Fantuzzi N, Sofiyev AH, Kuruoglu N. Modeling and solution of large amplitude vibration problem of construction elements made of nanocomposites using shear deformation theory. Materials 2021;14. <https://doi.org/10.3390/ma14143843>.
- [22] Aziz MA, Zubair M, Saleem M. Development and testing of cellulose nanocrystal-based concrete. Case Studies in Construction Materials 2021;15. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00761>.

- [23] Peters SJ, Rushing TS, Landis EN, Cummins TK. Nanocellulose and microcellulose fibers for concrete. *Transp Res Rec* 2010. <https://doi.org/10.3141/2142-04>.
- [24] Hisseine OA, Wilson W, Sorelli L, Tolnai B, Tagnit-Hamou A. Nanocellulose for improved concrete performance: A macro-to-micro investigation for disclosing the effects of cellulose filaments on strength of cement systems. *Constr Build Mater* 2019;206. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.042>.
- [25] Kasprzyk A, Rys J. WPLYW STARZENIA I ODKSZTALCENIA NA PARAMETRY ROWNANIA HALLA-PETCHA DLA STOPU TYPU "NIMONIC" . *Arch Hutn* 1975;20.
- [26] Baig N, Kammakakam I, Falath W, Kammakakam I. Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Mater Adv* 2021;2. <https://doi.org/10.1039/d0ma00807a>.
- [27] Kwon J, Choi WJ, Jeong U, Jung W, Hwang I, Park KH, et al. Recent advances in chiral nanomaterials with unique electric and magnetic properties. *Nano Converg* 2022;9. <https://doi.org/10.1186/s40580-022-00322-w>.
- [28] Hu S, Wang X. Ultrathin nanostructures: Smaller size with new phenomena. *Chem Soc Rev* 2013;42. <https://doi.org/10.1039/c3cs00006k>.
- [29] Ijaz I, Gilani E, Nazir A, Bukhari A. Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles. *Green Chem Lett Rev* 2020;13:223–45. <https://doi.org/10.1080/17518253.2020.1802517>.
- [30] Joudeh N, Linke D. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. *J Nanobiotechnology* 2022;20. <https://doi.org/10.1186/s12951-022-01477-8>.
- [31] Peng P, Hu A, Gerlich AP, Zou G, Liu L, Zhou YN. Joining of Silver Nanomaterials at Low Temperatures: Processes, Properties, and Applications. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7:12597–618. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02134>.
- [32] Khalid K, Tan X, Mohd Zaid HF, Tao Y, Lye Chew C, Chu D-T, et al. Advanced in developmental organic and inorganic nanomaterial: a review. *Bioengineered* 2020;11:328–55. <https://doi.org/10.1080/21655979.2020.1736240>.

- [33] Xu L, Wang YY, Huang J, Chen CY, Wang ZX, Xie H. Silver nanoparticles: Synthesis, medical applications and biosafety. *Theranostics* 2020;10. <https://doi.org/10.7150/thno.45413>.
- [34] Love SA, Maurer-Jones MA, Thompson JW, Lin YS, Haynes CL. Assessing nanoparticle toxicity. *Annual Review of Analytical Chemistry* 2012;5. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-062011-143134>.
- [35] Mekuye B, Abera B. Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano Select* 2023. <https://doi.org/10.1002/nano.202300038>.
- [36] Flores-Rojas GG, López-Saucedo F, Vera-Graziano R, Mendizabal E, Bucio E. Magnetic Nanoparticles for Medical Applications: Updated Review. *Macromol* 2022;2:374–90. <https://doi.org/10.3390/macromol2030024>.
- [37] Fang J, Chen Y-C. Nanomaterials for Photohyperthermia: A Review. *Curr Pharm Des* 2013;19:6622–34. <https://doi.org/10.2174/1381612811319370006>.
- [38] Huynh K-H, Pham X-H, Kim J, Lee SH, Chang H, Rho W-Y, et al. Synthesis, Properties, and Biological Applications of Metallic Alloy Nanoparticles. *Int J Mol Sci* 2020;21:5174. <https://doi.org/10.3390/ijms21145174>.
- [39] Horikoshi S, Serpone N. Introduction to Nanoparticles. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*, Wiley; 2013, p. 1–24. <https://doi.org/10.1002/9783527648122.ch1>.
- [40] Bruna T, Maldonado-Bravo F, Jara P, Caro N. Silver nanoparticles and their antibacterial applications. *Int J Mol Sci* 2021;22. <https://doi.org/10.3390/ijms22137202>.
- [41] Lim JV, Bee ST, Sin LT, Ratnam CT, Hamid ZAA. A review on the synthesis, properties, and utilities of functionalized carbon nanoparticles for polymer nanocomposites. *Polymers (Basel)* 2021;13. <https://doi.org/10.3390/polym13203547>.
- [42] Coroş M, Pogăcean F, Măgeruşan L, Socaci C, Pruneanu S. A brief overview on synthesis and applications of graphene and graphene-based nanomaterials. *Front Mater Sci* 2019;13. <https://doi.org/10.1007/s11706-019-0452-5>.
- [43] Renteria JD, Nika DL, Balandin AA. Graphene thermal properties: Applications in thermal management and energy storage. *Applied Sciences (Switzerland)* 2014;4. <https://doi.org/10.3390/app4040525>.

- [44] Sang M, Shin J, Kim K, Yu KJ. Electronic and thermal properties of graphene and recent advances in graphene based electronics applications. *Nanomaterials* 2019;9. <https://doi.org/10.3390/nano9030374>.
- [45] Shen H, Zhang L, Liu M, Zhang Z. Biomedical applications of graphene. *Theranostics* 2012;2. <https://doi.org/10.7150/thno.3642>.
- [46] Yusaf T, Mahamude ASF, Farhana K, Harun WSW, Kadirgama K, Ramasamy D, et al. A Comprehensive Review on Graphene Nanoparticles: Preparation, Properties, and Applications. *Sustainability (Switzerland)* 2022;14. <https://doi.org/10.3390/su141912336>.
- [47] Sridharan R, Monisha B, Kumar PS, Gayathri KV. Carbon nanomaterials and its applications in pharmaceuticals: A brief review. *Chemosphere* 2022;294. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133731>.
- [48] Djekic L, Primorac M. Biomedical application of fullerenes. *Fullerenes: Chemistry, Natural Sources and Technological Applications*, 2014. <https://doi.org/10.1149/ma2013-01/35/1215>.
- [49] Paraskevi P. Fullerenes: Perspectives of applications in Medicine. *Front Pharmacol* 2010;1. <https://doi.org/10.3389/conf.fphar.2010.60.00123>.
- [50] Chauhan R, Kumar A, Tripathi R, Kumar A. Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Cosmetic Applications. *Handbook of Consumer Nanoproducts*, 2022. https://doi.org/10.1007/978-981-16-8698-6_100.
- [51] Siddiqi KS, ur Rahman A, Tajuddin, Husen A. Properties of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Activity Against Microbes. *Nanoscale Res Lett* 2018;13. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2532-3>.
- [52] Tilley RD. Synthesis and applications of nanoparticles and quantum dots. *Chemistry in New Zealand* 2008;72.
- [53] Reshma VG, Mohanan P V. Quantum dots: Applications and safety consequences. *J Lumin* 2019;205. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.015>.
- [54] Bera D, Qian L, Tseng TK, Holloway PH. Quantum dots and their multimodal applications: A review. *Materials* 2010;3. <https://doi.org/10.3390/ma3042260>.
- [55] Lim SY, Shen W, Gao Z. Carbon quantum dots and their applications. *Chem Soc Rev* 2015;44. <https://doi.org/10.1039/c4cs00269e>.
- [56] Kumar P, Dua S, Kaur R, Kumar M, Bhatt G. A review on advancements in carbon quantum dots and their application in photovoltaics. *RSC Adv* 2022;12. <https://doi.org/10.1039/d1ra08452f>.

- [57] Grieve K, Mulvaney P, Grieser F. Synthesis and electronic properties of semiconductor nanoparticles/quantum dots. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 2000;5. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(00\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(00)00050-9).
- [58] Rehman A, Houshyar S, Wang X. Nanodiamond in composite: Biomedical application. *J Biomed Mater Res A* 2020;108. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36868>.
- [59] Torres Sangiao E, Holban AM, Gestal MC. Applications of Nanodiamonds in the Detection and Therapy of Infectious Diseases. *Materials* 2019;12:1639. <https://doi.org/10.3390/ma12101639>.
- [60] Perevedentseva E, Lin YC, Cheng CL. A review of recent advances in nanodiamond-mediated drug delivery in cancer. *Expert Opin Drug Deliv* 2021;18. <https://doi.org/10.1080/17425247.2021.1832988>.
- [61] Nunn N, Torelli M, McGuire G, Shenderova O. Nanodiamond: A high impact nanomaterial. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 2017;21. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2016.06.008>.
- [62] Mochalin VN, Shenderova O, Ho D, Gogotsi Y. The properties and applications of nanodiamonds. *Nat Nanotechnol* 2012;7:11–23. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.209>.
- [63] Aurelia Chis A, Dobrea C, Morgovan C, Arseniu AM, Rus LL, Butuca A, et al. Applications and Limitations of Dendrimers in Biomedicine. *Molecules* 2020;25. <https://doi.org/10.3390/molecules25173982>.
- [64] Dias AP, da Silva Santos S, da Silva JV, Parise-Filho R, Igne Ferreira E, Seoud O El, et al. Dendrimers in the context of nanomedicine. *Int J Pharm* 2020;573. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2019.118814>.
- [65] Alavi M. Modifications of microcrystalline cellulose (MCC), nanofibrillated cellulose (NFC), and nanocrystalline cellulose (NCC) for antimicrobial and wound healing applications. *E-Polymers* 2019;19. <https://doi.org/10.1515/epoly-2019-0013>.
- [66] Tang J, Sisler J, Grishkewich N, Tam KC. Functionalization of cellulose nanocrystals for advanced applications. *J Colloid Interface Sci* 2017;494. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.077>.
- [67] Zhou S, Mao J, Xu F. Preparation and applications of microfibrillated cellulose. *Progress in Chemistry* 2014;26. <https://doi.org/10.7536/PC140524>.

- [68] Jiang Y, Liu X, Yang S, Song X, Wang S. Combining organosolv pretreatment with mechanical grinding of sugarcane bagasse for the preparation of nanofibrillated cellulose in a novel green approach. *Bioresources* 2019;14. <https://doi.org/10.15376/biores.14.1.313-335>.
- [69] Mitbumrung W, Rungraung N, Muangpracha N, Akanitkul P, Winuprasith T. Approaches for Extracting Nanofibrillated Cellulose from Oat Bran and Its Emulsion Capacity and Stability. *Polymers (Basel)* 2022;14. <https://doi.org/10.3390/polym14020327>.
- [70] Islam MT, Alam MM, Patrucco A, Montarsolo A, Zoccola M. Preparation of nanocellulose: A review. *AATCC Journal of Research* 2014;1. <https://doi.org/10.14504/ajr.1.5.3>.
- [71] Thomas P, Duolikun T, Rumjit NP, Moosavi S, Lai CW, Bin Johan MR, et al. Comprehensive review on nanocellulose: Recent developments, challenges and future prospects. *J Mech Behav Biomed Mater* 2020;110. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103884>.
- [72] Kaur P, Sharma N, Munagala M, Rajkhowa R, Aallardyce B, Shastri Y, et al. Nanocellulose: Resources, Physio-Chemical Properties, Current Uses and Future Applications. *Frontiers in Nanotechnology* 2021;3. <https://doi.org/10.3389/fnano.2021.747329>.
- [73] Barbash VA, Yaschenko O V., Alushkin S V., Kondratyuk AS, Posudievsky OY, Koshechko VG. The Effect of Mechanochemical Treatment of the Cellulose on Characteristics of Nanocellulose Films. *Nanoscale Res Lett* 2016;11. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1632-1>.
- [74] Fang Z, Li B, Liu Y, Zhu J, Li G, Hou G, et al. Critical Role of Degree of Polymerization of Cellulose in Super-Strong Nanocellulose Films. *Matter* 2020;2. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.01.016>.
- [75] Sharma A, Thakur M, Bhattacharya M, Mandal T, Goswami S. Commercial application of cellulose nano-composites – A review. *Biotechnology Reports* 2019;21. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00316>.
- [76] Barja F. Bacterial nanocellulose production and biomedical applications. *J Biomed Res* 2021;35. <https://doi.org/10.7555/JBR.35.20210036>.
- [77] Liu W, Liu K, Du H, Zheng T, Zhang N, Xu T, et al. Cellulose Nanopaper: Fabrication, Functionalization, and Applications. *Nanomicro Lett* 2022;14. <https://doi.org/10.1007/s40820-022-00849-x>.

- [78] Klemm D, Petzold-Welcke K, Kramer F, Richter T, Raddatz V, Fried W, et al. Biotech nanocellulose: A review on progress in product design and today's state of technical and medical applications. *Carbohydr Polym* 2021;254. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117313>.
- [79] Khalid MY, Al Rashid A, Arif ZU, Ahmed W, Arshad H. Recent advances in nanocellulose-based different biomaterials: types, properties, and emerging applications. *Journal of Materials Research and Technology* 2021;14. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.128>.
- [80] Siqueira P, Siqueira É, de Lima AE, Siqueira G, Pinzón-Garcia AD, Lopes AP, et al. Three-dimensional stable alginate-nanocellulose gels for biomedical applications: Towards tunable mechanical properties and cell growing. *Nanomaterials* 2019;9. <https://doi.org/10.3390/nano9010078>.
- [81] Mendoza DJ, Hossain L, Browne C, Raghuwanshi VS, Simon GP, Garnier G. Controlling the transparency and rheology of nanocellulose gels with the extent of carboxylation. *Carbohydr Polym* 2020;245. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116566>.
- [82] Kargarzadeh H, Mariano M, Gopakumar D, Ahmad I, Thomas S, Dufresne A, et al. Advances in cellulose nanomaterials. *Cellulose* 2018;25:2151–89. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1723-5>.
- [83] Kovalenko VI. Crystalline cellulose: structure and hydrogen bonds. *Russian Chemical Reviews* 2010;79. <https://doi.org/10.1070/rc2010v079n03abeh004065>.
- [84] Börjesson M, Westman G. Crystalline Nanocellulose — Preparation, Modification, and Properties. *Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends*, 2015. <https://doi.org/10.5772/61899>.
- [85] Pere J, Tammelin T, Niemi P, Lille M, Virtanen T, Penttilä PA, et al. Production of High Solid Nanocellulose by Enzyme-Aided Fibrillation Coupled with Mild Mechanical Treatment. *ACS Sustain Chem Eng* 2020;8. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05202>.
- [86] Ullah H, Santos HA, Khan T. Applications of bacterial cellulose in food, cosmetics and drug delivery. *Cellulose* 2016;23. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0986-y>.
- [87] Oliveira TJ, Segato TCM, Machado GP, Grotto D, Jozala AF. Evolution of Bacterial Cellulose in Cosmetic Applications: An Updated Systematic Review. *Molecules* 2022;27. <https://doi.org/10.3390/molecules27238341>.

- [88] Choi SM, Rao KM, Zo SM, Shin EJ, Han SS. Bacterial Cellulose and Its Applications. *Polymers* (Basel) 2022;14. <https://doi.org/10.3390/polym14061080>.
- [89] Kargarzadeh H, Ioelovich M, Ahmad I, Thomas S, Dufresne A. Methods for Extraction of Nanocellulose from Various Sources. *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites*, 2017. <https://doi.org/10.1002/9783527689972.ch1>.
- [90] Ramos LP, Delgado-Aguilar M, Vallejos ME. Special issue on “Nanocellulose characterization, production and use.” *Cellulose* 2020;27:10567–9. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03500-3>.
- [91] Hynninen V, Patrakka J, Nonappa. Methylcellulose–cellulose nanocrystal composites for optomechanically tunable hydrogels and fibers. *Materials* 2021;14. <https://doi.org/10.3390/ma14185137>.
- [92] Argonne National Laboratory. The product of the process--cellulose nanocrystals n.d. <https://www.rdworldonline.com/rd-100-2019-winner/manufacturing-process-for-extracting-high-quality-cellulose-nanocrystals-from-biomass/> (accessed July 21, 2023).
- [93] Ayrilmis N. Fabrication, structure and use of nanocellulose as reinforcement in polymer composites. *Machines Technologies Materials* 2020;14.
- [94] Candan Z, Tozluoglu A, Gonultas O, Yildirim M, Fidan H, Alma MH, et al. Nanocellulose: Sustainable biomaterial for developing novel adhesives and composites. *Industrial Applications of Nanocellulose and its Nanocomposites*, 2022. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89909-3.00015-8>.
- [95] Rana AK, Frollini E, Thakur VK. Cellulose nanocrystals: Pretreatments, preparation strategies, and surface functionalization. *Int J Biol Macromol* 2021;182. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.119>.
- [96] Lam E, Hemraz UD. Preparation and surface functionalization of carboxylated cellulose nanocrystals. *Nanomaterials* 2021;11. <https://doi.org/10.3390/nano11071641>.
- [97] Stanislas TT, Tendo JF, Ojo EB, Ngasoh OF, Onwualu PA, Njeugna E, et al. Production and Characterization of Pulp and Nanofibrillated Cellulose from Selected Tropical Plants. *Journal of Natural Fibers* 2020. <https://doi.org/10.1080/15440478.2020.1787915>.

- [98] Tahir D, Karim MRA, Hu H, Naseem S, Rehan M, Ahmad M, et al. Sources, Chemical Functionalization, and Commercial Applications of Nanocellulose and Nanocellulose-Based Composites: A Review. *Polymers (Basel)* 2022;14. <https://doi.org/10.3390/polym14214468>.
- [99] Mishra RK, Sabu A, Tiwari SK. Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect. *Journal of Saudi Chemical Society* 2018;22. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.02.005>.
- [100] Clauser NM, Felissia FF, Area MC, Vallejos ME. Technological and economic barriers of industrial-scale production of nanocellulose. *Green Nanomaterials for Industrial Applications*, 2021. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823296-5.00015-0>.
- [101] Hakkarainen T, Koivuniemi R, Kosonen M, Escobedo-Lucea C, Sanz-Garcia A, Vuola J, et al. Nanofibrillar cellulose wound dressing in skin graft donor site treatment. *Journal of Controlled Release* 2016;244. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.07.053>.
- [102] Jiang W, Cheng Z, Wang J, Gu J. Modified nanocrystalline cellulose partially replaced carbon black to reinforce natural rubber composites. *J Appl Polym Sci* 2022;139. <https://doi.org/10.1002/app.52057>.
- [103] Jiang W, Gu J. Nanocrystalline cellulose isolated from different renewable sources to fabricate natural rubber composites with outstanding mechanical properties. *Cellulose* 2020;27. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03209-3>.
- [104] Khan S, Siddique R, Huanfei D, Shereen MA, Nabi G, Bai Q, et al. Perspective Applications and Associated Challenges of Using Nanocellulose in Treating Bone-Related Diseases. *Front Bioeng Biotechnol* 2021;9. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.616555>.
- [105] Hoeng F, Denneulin A, Bras J. Use of nanocellulose in printed electronics: A review. *Nanoscale* 2016;8. <https://doi.org/10.1039/c6nr03054h>.
- [106] Septevani AA, Burhani D, Sampora Y. Nanocellulose in electronics and electrical industry. *Nanocellulose Materials: Fabrication and Industrial Applications*, 2022. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823963-6.00010-7>.
- [107] Wang YY, Fu QJ, Ning X, Chen GG, Yao CL. Hydrothermal preparation of *Phyllostachys pubescens* - nanocellulose/graphene aerogel as a simple device for supercapacitors. *Bioresources* 2020;15. <https://doi.org/10.15376/biores.15.1.677-690>.

- [108] Hernández-Flores JA, Morales-Cepeda AB, Castro-Guerrero CF, Delgado-Arroyo F, Díaz-Guillén MR, De La Cruz-Soto J, et al. Morphological and Electrical Properties of Nanocellulose Compounds and Its Application on Capacitor Assembly. *Int J Polym Sci* 2020;2020. <https://doi.org/10.1155/2020/1891064>.
- [109] Sapuan SM, Norrrahim MNF, Ilyas RA, Soutis C. Industrial Applications of Nanocellulose and Its Nanocomposites. 2022. <https://doi.org/10.1016/C2020-0-03017-3>.
- [110] Lapshuda VA, Linevych YaO, Dusheiko MG, Koval VM, Barbash VA. Resistive humidity sensors based on nanocellulose films for biodegradable electronics. *Технология и Конструирование в Электронной Аппаратуре* 2022. <https://doi.org/10.15222/kea2022.4-6.03>.
- [111] Lapshuda VA, Linevych YO, Dusheiko MH, Koval VM, Barbash VA. Capacitive Humidity Sensors Based on Nanocellulose for Biodegradable Electronics. *Microsystems, Electronics and Acoustics* 2022;27. <https://doi.org/10.20535/2523-4455.me.255990>.
- [112] Yan C, Wang J, Kang W, Cui M, Wang X, Foo CY, et al. Highly stretchable piezoresistive graphene-nanocellulose nanopaper for strain sensors. *Advanced Materials* 2014;26. <https://doi.org/10.1002/adma.201304742>.
- [113] Gao L, Chao L, Hou M, Liang J, Chen Y, Yu HD, et al. Flexible, transparent nanocellulose paper-based perovskite solar cells. *Npj Flexible Electronics* 2019;3. <https://doi.org/10.1038/s41528-019-0048-2>.
- [114] Hasan N, Rahman L, Kim SH, Cao J, Arjuna A, Lallo S, et al. Recent advances of nanocellulose in drug delivery systems. *J Pharm Investig* 2020;50. <https://doi.org/10.1007/s40005-020-00499-4>.
- [115] Kupnik K, Primožič M, Kokol V, Leitgeb M. Nanocellulose in drug delivery and antimicrobially active materials. *Polymers (Basel)* 2020;12. <https://doi.org/10.3390/polym12122825>.
- [116] Lu Q, Yu X, Yagoub AEGA, Wahia H, Zhou C. Application and challenge of nanocellulose in the food industry. *Food Biosci* 2021;43. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101285>.
- [117] Mu R, Hong X, Ni Y, Li Y, Pang J, Wang Q, et al. Recent trends and applications of cellulose nanocrystals in food industry. *Trends Food Sci Technol* 2019;93. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.09.013>.

- [118] Jin K, Tang Y, Liu J, Wang J, Ye C. Nanofibrillated cellulose as coating agent for food packaging paper. *Int J Biol Macromol* 2021;168. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.066>.
- [119] Fotie G, Limbo S, Piergiovanni L. Manufacturing of food packaging based on nanocellulose: Current advances and challenges. *Nanomaterials* 2020;10. <https://doi.org/10.3390/nano10091726>.
- [120] Ferrer A, Pal L, Hubbe M. Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies. *Ind Crops Prod* 2017;95. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.012>.
- [121] Souza E, Gottschalk L, Freitas-Silva O. Overview of Nanocellulose in Food Packaging. *Recent Pat Food Nutr Agric* 2019;11. <https://doi.org/10.2174/2212798410666190715153715>.
- [122] Ponnusamy PG, Mani S. Material and Environmental Properties of Natural Polymers and Their Composites for Packaging Applications—A Review. *Polymers (Basel)* 2022;14. <https://doi.org/10.3390/polym14194033>.
- [123] Bharimalla AK, Deshmukh SP, Vigneshwaran N, Patil PG, Prasad V. Nanocellulose-Polymer Composites for Applications in Food Packaging: Current Status, Future Prospects and Challenges. *Polymer - Plastics Technology and Engineering* 2017;56. <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1233281>.
- [124] Kargarzadeh H, Huang J, Lin N, Ahmad I, Mariano M, Dufresne A, et al. Recent developments in nanocellulose-based biodegradable polymers, thermoplastic polymers, and porous nanocomposites. *Prog Polym Sci* 2018;87. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.008>.
- [125] Taherkhani E, Moradi M, Tajik H, Molaei R, Ezati P. Preparation of on-package halochromic freshness/spoilage nanocellulose label for the visual shelf life estimation of meat. *Int J Biol Macromol* 2020;164. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.177>.
- [126] Nakagaito AN, Yano H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. *Appl Phys A Mater Sci Process* 2005;80. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2225-2>.
- [127] Pääkkö M, Vapaavuori J, Silvennoinen R, Kosonen H, Ankerfors M, Lindström T, et al. Long and entangled native cellulose i nanofibers allow flexible aerogels

- and hierarchically porous templates for functionalities. *Soft Matter* 2008;4. <https://doi.org/10.1039/b810371b>.
- [128] Huo Y, Liu Y, Xia M, Du H, Lin Z, Li B, et al. Nanocellulose-Based Composite Materials Used in Drug Delivery Systems. *Polymers (Basel)* 2022;14. <https://doi.org/10.3390/polym14132648>.
- [129] Yusefi M, Shameli K. Nanocellulose as a Vehicle for Drug Delivery and Efficiency of Anticancer Activity: A Short-Review. *Journal of Research in Nanoscience and Nanotechnology* 2021;1. <https://doi.org/10.37934/jrnn.1.1.3043>.
- [130] Soykeabkaew N, Tawichai N, Thanomsilp C, Suwantong O. Nanocellulose-reinforced “green” composite materials. *Walailak J Sci Technol* 2017;14.
- [131] Xu T, Du H, Liu H, Liu W, Zhang X, Si C, et al. Advanced Nanocellulose-Based Composites for Flexible Functional Energy Storage Devices. *Advanced Materials* 2021;33. <https://doi.org/10.1002/adma.202101368>.
- [132] Agate S, Joyce M, Lucia L, Pal L. Cellulose and nanocellulose-based flexible-hybrid printed electronics and conductive composites – A review. *Carbohydr Polym* 2018;198. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.045>.
- [133] Liu Y, Liu H, Shen Z. Nanocellulose based filtration membrane in industrial waste water treatment: A review. *Materials* 2021;14. <https://doi.org/10.3390/ma14185398>.
- [134] Sharma PR, Sharma SK, Lindström T, Hsiao BS. Nanocellulose-Enabled Membranes for Water Purification: Perspectives. *Adv Sustain Syst* 2020;4. <https://doi.org/10.1002/adsu.201900114>.
- [135] Iqbal D, Zhao Y, Zhao R, Russell SJ, Ning X. A Review on Nanocellulose and Superhydrophobic Features for Advanced Water Treatment. *Polymers (Basel)* 2022;14. <https://doi.org/10.3390/polym14122343>.
- [136] Mali P, Sherje AP. Cellulose nanocrystals: Fundamentals and biomedical applications. *Carbohydr Polym* 2022;275. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118668>.
- [137] Felgueiras C, Azoia NG, Gonçalves C, Gama M, Dourado F. Trends on the Cellulose-Based Textiles: Raw Materials and Technologies. *Front Bioeng Biotechnol* 2021;9. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.608826>.
- [138] Sreeraj PR, Mishra SK, Singh PK. Characteristic features and functions of nanocellulose for its feasible application in textile industry. *Nanocellulose*

- Materials: Fabrication and Industrial Applications, 2022.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823963-6.00013-2>.
- [139] Jenol MA, Norrrahim MNF, Nurazzi NM. Nanocellulose nanocomposites in textiles. *Industrial Applications of Nanocellulose and its Nanocomposites*, 2022.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89909-3.00002-X>.
- [140] Silva NHCS, Garrido-Pascual P, Moreirinha C, Almeida A, Palomares T, Alonso-Varona A, et al. Multifunctional nanofibrous patches composed of nanocellulose and lysozyme nanofibers for cutaneous wound healing. *Int J Biol Macromol* 2020;165. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.249>.
- [141] Wang X, Cheng F, Liu J, Smått JH, Gepperth D, Lastusaari M, et al. Biocomposites of copper-containing mesoporous bioactive glass and nanofibrillated cellulose: Biocompatibility and angiogenic promotion in chronic wound healing application. *Acta Biomater* 2016;46. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.09.021>.
- [142] Adel AM, El-Gendy AA, Diab MA, Abou-Zeid RE, El-Zawawy WK, Dufresne A. Microfibrillated cellulose from agricultural residues. Part I: Papermaking application. *Ind Crops Prod* 2016;93. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.043>.
- [143] Tarrés Q, Saguer E, Pèlach MA, Alcalà M, Delgado-Aguilar M, Mutjé P. The feasibility of incorporating cellulose micro/nanofibers in papermaking processes: the relevance of enzymatic hydrolysis. *Cellulose* 2016;23. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0889-y>.
- [144] Jiao F, Edberg J, Zhao D, Puzinas S, Khan ZU, Mäkie P, et al. Nanofibrillated Cellulose-Based Electrolyte and Electrode for Paper-Based Supercapacitors. *Adv Sustain Syst* 2018;2. <https://doi.org/10.1002/adsu.201700121>.
- [145] Chen L, Ying B, Song P, Liu X. A Nanocellulose-Paper-Based SERS Multiwell Plate with High Sensitivity and High Signal Homogeneity. *Adv Mater Interfaces* 2019;6. <https://doi.org/10.1002/admi.201901346>.
- [146] Xu X, Liu F, Jiang L, Zhu JY, Haagensohn D, Wiesenborn DP. Cellulose nanocrystals vs. Cellulose nanofibrils: A comparative study on their microstructures and effects as polymer reinforcing agents. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013;5. <https://doi.org/10.1021/am302624t>.
- [147] de Assis CA, Iglesias MC, Bilodeau M, Johnson D, Phillips R, Peresin MS, et al. Cellulose micro- and nanofibrils (CMNF) manufacturing - financial and risk

- assessment. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2018;12:251–64. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/bbb.1835>.
- [148] Kontturi KS, Lee KY, Jones MP, Sampson WW, Bismarck A, Kontturi E. Influence of biological origin on the tensile properties of cellulose nanopapers. *Cellulose* 2021;28. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03935-2>.
- [149] Hai LVAN, Seo YBUM. Properties of nanofibrillated cellulose prepared by mechanical means. *Cellulose Chemistry and Technology* 2018;52.
- [150] Kumar V, Bollström R, Yang A, Chen Q, Chen G, Salminen P, et al. Comparison of nano- and microfibrillated cellulose films. *Cellulose* 2014;21. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0357-5>.
- [151] Jozala AF, de Lencastre-Novaes LC, Lopes AM, de Carvalho Santos-Ebinuma V, Mazzola PG, Pessoa-Jr A, et al. Bacterial nanocellulose production and application: a 10-year overview. *Appl Microbiol Biotechnol* 2016;100. <https://doi.org/10.1007/s00253-015-7243-4>.
- [152] R R, Philip E, Thomas D, Madhavan A, Sindhu R, Binod P, et al. Bacterial nanocellulose: engineering, production, and applications. *Bioengineered* 2021;12. <https://doi.org/10.1080/21655979.2021.2009753>.
- [153] Osong SH, Norgren S, Engstrand P. Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. *Cellulose* 2016;23. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0798-5>.
- [154] Przybysz K. *Technologia papieru: Papiernicze masy włókniste, część 1*. WIST 2007.
- [155] Rajinipriya M, Nagalakshmaiah M, Robert M, Elkoun S. Importance of Agricultural and Industrial Waste in the Field of Nanocellulose and Recent Industrial Developments of Wood Based Nanocellulose: A Review. *ACS Sustain Chem Eng* 2018;6. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03437>.
- [156] Le Bras D, Strømme M, Mihranyan A. Characterization of dielectric properties of nanocellulose from wood and algae for electrical insulator applications. *Journal of Physical Chemistry B* 2015;119. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00715>.
- [157] Małachowska E, Dubowik M, Lipkiewicz A, Przybysz K, Przybysz P. Analysis of cellulose pulp characteristics and processing parameters for efficient paper production. *Sustainability* (Switzerland) 2020;12. <https://doi.org/10.3390/su12177219>.

- [158] Heinze T. Cellulose: Structure and properties. *Advances in Polymer Science* 2015;271. https://doi.org/10.1007/12_2015_319.
- [159] Chen J. *Synthetic Textile Fibers: Regenerated Cellulose Fibers. Textiles and Fashion: Materials, Design and Technology*, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-931-4.00004-0>.
- [160] Szwarcsztajn E. *Technologia papieru, część I. WPLiS* 1963.
- [161] Przybysz K. *Technologia celulozy i papieru Technologia Papieru. WSiP* 1997.
- [162] Przybysz P. *Badania mechanizmu i kinetyki fibrylacji wewnętrznej włókien celulozowych. Zeszyty Naukowe* 2012;Nr 1123.
- [163] Muthuraj R, Jimenez-Saelices C, Grohens Y, Seantier B. Applications of Polysaccharide and Protein Based Aerogels in Thermal Insulation. *RSC Green Chemistry*, vol. 2018- January, 2018. <https://doi.org/10.1039/9781782629979-00261>.
- [164] Gharehkhani S, Sadeghinezhad E, Kazi SN, Yarmand H, Badarudin A, Safaei MR, et al. Basic effects of pulp refining on fiber properties - A review. *Carbohydr Polym* 2015;115. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.047>.
- [165] Sixta H. *Handbook of Pulp*. vol. 1–2. 2008. <https://doi.org/10.1002/9783527619887>.
- [166] Nilsson T. *Micromechanical Modelling Of Natural Fibres For Composite Materials* 2006. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3003.2081>.
- [167] Bajpai P. *Refining and Pulp Characterization. Biermann's Handbook of Pulp and Paper*, 2018. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814238-7.00001-5>.
- [168] Przybysz P, Dubowik M, Kucner MA, Przybysz K, Buzala KP. Contribution of hydrogen bonds to paper strength properties. *PLoS One* 2016;11. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0155809>.
- [169] Przybysz P. *Zarys procesu wytwarzania papieru*. Łódź: Progress; 2011.
- [170] Ehman N, Vallejos ME, Area MC. Top-Down Production of Nanocellulose from Environmentally Friendly Processes. *Handbook of Green and Sustainable Nanotechnology*, 2022. https://doi.org/10.1007/978-3-030-69023-6_46-1.
- [171] Chen C, Gan W, Xia Q. Top-Down Processing of Nanocellulose Materials. *NanoScience and Technology*, 2023. https://doi.org/10.1007/978-3-031-14043-3_2.

- [172] Phanthong P, Guan G, Ma Y, Hao X, Abudula A. Effect of ball milling on the production of nanocellulose using mild acid hydrolysis method. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2016;60. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.11.001>.
- [173] Niu F, Li M, Huang Q, Zhang X, Pan W, Yang J, et al. The characteristic and dispersion stability of nanocellulose produced by mixed acid hydrolysis and ultrasonic assistance. *Carbohydr Polym* 2017;165. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.048>.
- [174] Iwamoto S, Kai W, Isogai T, Saito T, Isogai A, Iwata T. Comparison study of TEMPO-analogous compounds on oxidation efficiency of wood cellulose for preparation of cellulose nanofibrils. *Polym Degrad Stab*, vol. 95, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.01.017>.
- [175] Wakabayashi M, Fujisawa S, Saito T, Isogai A. Nanocellulose Film Properties Tunable by Controlling Degree of Fibrillation of TEMPO-Oxidized Cellulose. *Front Chem* 2020;8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00037>.
- [176] Zhao J, Wu X, Yuan X, Yang X, Guo H, Yao W, et al. Nanocellulose and Cellulose Making with Bio-Enzymes from Different Particle Sizes of *Neosinocalamus Affinis*. *Coatings* 2022;12. <https://doi.org/10.3390/coatings12111734>.
- [177] Janardhnan S, Sain MM. Isolation of cellulose microfibrils - An enzymatic approach. *Bioresources* 2006;1. <https://doi.org/10.15376/biores.1.2.176-188>.
- [178] Tang TK, Lee YY, Phuah ET, Tan CP, Kanagaratnam S, Wang Y, et al. Enzymatic coupled mechanical defibrillation process for the production of corn (*Zea mays*) cob nanofibrillated cellulose: preparation, characterization and evaluation as Pickering emulsifier for oil-in-water emulsion. *Cellulose* 2022;29. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04649-9>.
- [179] Pääkko M, Ankerfors M, Kosonen H, Nykänen A, Ahola S, Österberg M, et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules* 2007;8. <https://doi.org/10.1021/bm061215p>.
- [180] Gupte Y, Kulkarni A, Raut B, Sarkar P, Choudhury R, Chawande A, et al. Characterization of nanocellulose production by strains of *Komagataeibacter* sp. isolated from organic waste and Kombucha. *Carbohydr Polym* 2021;266. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118176>.

- [181] Wang H, Kong L, Ziegler GR. Fabrication of starch - Nanocellulose composite fibers by electrospinning. *Food Hydrocoll* 2019;90. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.11.047>.
- [182] Huang J, Dufresne A, Lin N. Nanocellulose: From fundamentals to advanced materials. 2019. <https://doi.org/10.1002/9783527807437>.
- [183] Wang B, Qiu S, Chen Z, Hu Y, Shi G, Zhuo H, et al. Assembling nanocelluloses into fibrous materials and their emerging applications. *Carbohydr Polym* 2023;299. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120008>.
- [184] Ilyas RA, Sapuan SM, Atikah MSN, Ibrahim R, Hazrol MD, Sherwani SFK, et al. Natural fibre : A promising source for the production of nanocellulose. 7th Postgraduate Seminar on Natural Fibre Reinforced Polymer Composites 2020 2020.
- [185] Kargupta W, Seifert R, Martinez M, Olson J, Tanner J, Batchelor W. Sustainable production process of mechanically prepared nanocellulose from hardwood and softwood: A comparative investigation of refining energy consumption at laboratory and pilot scale. *Ind Crops Prod* 2021;171. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113868>.
- [186] Guo X, Chen L, Tang J, Jönsson LJ, Hong FF. Production of bacterial nanocellulose and enzyme from [AMIM]Cl-pretreated waste cotton fabrics: Effects of dyes on enzymatic saccharification and nanocellulose production. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2016;91. <https://doi.org/10.1002/jctb.4738>.
- [187] Li M, He B, Chen Y, Zhao L. Physicochemical Properties of Nanocellulose Isolated from Cotton Stalk Waste. *ACS Omega* 2021;6. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02568>.
- [188] Maciel MMÁD, Benini KCC de C, Voorwald HJC, Cioffi MOH. Obtainment and characterization of nanocellulose from an unwoven industrial textile cotton waste: Effect of acid hydrolysis conditions. *Int J Biol Macromol* 2019;126. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.202>.
- [189] Paul J, Ahankari SS. Nanocellulose-based aerogels for water purification: A review. *Carbohydr Polym* 2023;309:120677. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120677>.

- [190] Liu Z, Zhang S, He B, Wang S, Kong F. Synthesis of cellulose aerogels as promising carriers for drug delivery: a review. *Cellulose* 2021;28. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03734-9>.
- [191] Long LY, Weng YX, Wang YZ. Cellulose aerogels: Synthesis, applications, and prospects. *Polymers (Basel)* 2018;8. <https://doi.org/10.3390/polym10060623>.
- [192] Bharimalla AK, Deshmukh SP, Patil PG, Vigneshwaran N. Energy Efficient Manufacturing of Nanocellulose by Chemo- and Bio-Mechanical Processes: A Review. *World Journal of Nano Science and Engineering* 2015;05. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2015.54021>.
- [193] Kargarzadeh Hanieh, Ahmad Ishak, Thomas Sabu. *Handbook of Cellulose Nanocomposites*. vol. 1. 2017.
- [194] Duran N, Paula Lemes A, B. Seabra A. Review of Cellulose Nanocrystals Patents: Preparation, Composites and General Applications. *Recent Pat Nanotechnol* 2011;6. <https://doi.org/10.2174/187221012798109255>.
- [195] Wu C, McClements DJ, He M, Zheng L, Tian T, Teng F, et al. Preparation and characterization of okara nanocellulose fabricated using sonication or high-pressure homogenization treatments. *Carbohydr Polym* 2021;255. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117364>.
- [196] Oliaei E, Lindén PA, Wu Q, Berthold F, Berglund L, Lindström T. Microfibrillated lignocellulose (MFLC) and nanopaper films from unbleached kraft softwood pulp. *Cellulose* 2020;27. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02934-8>.
- [197] Hu C, Zhao Y, Li K, Zhu JY, Gleisner R. Optimizing cellulose fibrillation for the production of cellulose nanofibrils by a disk grinder. *Holzforschung* 2015;69. <https://doi.org/10.1515/hf-2014-0219>.
- [198] Rebouillat S, Pla F. State of the Art Manufacturing and Engineering of Nanocellulose: A Review of Available Data and Industrial Applications. *J Biomater Nanobiotechnol* 2013;04. <https://doi.org/10.4236/jbnb.2013.42022>.
- [199] Fatiha Ismail, Nur Eliyanti Ali Othman, Noorshamsiana Abdul Wahab, Astimar Abdul Aziz. The Effect of Chemical and High Pressure Homogenization Treatment Conditions on the Morphology of Nanocellulose. *Journal of Advanced Research in Applied Mechanics* 2022;93. <https://doi.org/10.37934/aram.93.1.17>.
- [200] Wang H, Zuo M, Ding N, Yan G, Zeng X, Tang X, et al. Preparation of Nanocellulose with High-Pressure Homogenization from Pretreated Biomass

- with Cooking with Active Oxygen and Solid Alkali. *ACS Sustain Chem Eng* 2019;7. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00582>.
- [201] Wang Y, Wei X, Li J, Wang F, Wang Q, Chen J, et al. Study on nanocellulose by high pressure homogenization in homogeneous isolation. *Fibers and Polymers* 2015;16. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-0572-1>.
- [202] Jonoobi M, Oladi R, Davoudpour Y, Oksman K, Dufresne A, Hamzeh Y, et al. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review. *Cellulose* 2015;22. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0551-0>.
- [203] Khan A, Vu KD, Chauve G, Bouchard J, Riedl B, Lacroix M. Optimization of microfluidization for the homogeneous distribution of cellulose nanocrystals (CNCs) in biopolymeric matrix. *Cellulose* 2014;21. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0361-9>.
- [204] Otoni CG, Carvalho AS, Cardoso MVC, Bernardinelli OD, Lorevice M V., Colnago LA, et al. High-Pressure Microfluidization as a Green Tool for Optimizing the Mechanical Performance of All-Cellulose Composites. *ACS Sustain Chem Eng* 2018;6. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01855>.
- [205] Delgado-Aguilar M, González I, Tarrés Q, Alcalà M, Pèlach MÀ, Mutjé P. Approaching a low-cost production of cellulose nanofibers for papermaking applications. *Bioresources* 2015;10. <https://doi.org/10.15376/biores.10.3.5330-5344>.
- [206] Wang B, Sain M. Dispersion of soybean stock-based nanofiber in a plastic matrix. *Polym Int* 2007;56. <https://doi.org/10.1002/pi.2167>.
- [207] Przybysz P, Przybysz K. Rozwój poglądów dotyczących procesu mielenia papierniczych mas włóknistych, cz. I. Rozwój konstrukcji i funkcjonowanie urządzeń oraz układów mielenia papierniczych mas włóknistych. *Przegląd Papierniczy* 2013;69.
- [208] Przybysz K. Badania nad mechanizmem procesu mielenia mas celulozowych. Praca doktorska. Politechnika Łódzka, 1971.
- [209] Przybysz K. Podstawowe efekty mielenia papierniczych mas włóknistych. Cz. I. *Przegląd Papierniczy* 1997;53.
- [210] Sanchez-Salvador JL, Campano C, Balea A, Tarrés Q, Delgado-Aguilar M, Mutjé P, et al. Critical comparison of the properties of cellulose nanofibers produced from softwood and hardwood through enzymatic, chemical and mechanical

- processes. Int J Biol Macromol 2022;205.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.02.074>.
- [211] Olejnik K. Badanie efektywności procesu mielenia papierniczych mas włóknistych. Praca doktorska. Politechnika Łódzka, 2002.
- [212] Dubowik Marcin dr inż. Wpływ wybranych czynników technologicznych na przebieg procesu mielenia papierniczych mas włóknistych. 2017.
- [213] Przybysz K. Podstawowe efekty mielenia papierniczych mas włóknistych. Cz. II. Przegląd Papierniczy 1997;53.
- [214] Przybysz K, Napiórkowska-Zubrzak M. Wiązania między włóknami w papierze Cz.II. Metody oznaczania mocy wiązań między włóknami w papierze. Przegląd Papierniczy 1977;33.
- [215] Barbiellini B, Shukla A. Ab initio calculations of the hydrogen bond. Phys Rev B Condens Matter Mater Phys 2002;66.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.235101>.
- [216] Dannenberg JJ. An Introduction to Hydrogen Bonding By George A. Jeffrey (University of Pittsburgh). Oxford University Press: New York and Oxford. 1997. ix + 303 pp. \$60.00. ISBN 0-19-509549-9. J Am Chem Soc 1998;120.
<https://doi.org/10.1021/ja9756331>.
- [217] Minch MJ. An Introduction to Hydrogen Bonding (Jeffrey, George A.). J Chem Educ 1999;76. <https://doi.org/10.1021/ed076p759.1>.
- [218] Hirn U, Schennach R. Comprehensive analysis of individual pulp fiber bonds quantifies the mechanisms of fiber bonding in paper. Sci Rep 2015;5.
<https://doi.org/10.1038/srep10503>.
- [219] Lindström T, Wågberg L, Larsson T. On the nature of Joint Strength in Paper - A Review of Dry and Wet Strength Resins used in Paper Manufacturing, in Advances in Paper Science and Technology. Trans. 13th Fundamental Research Symposium, Cambridge: 2005, p. 457–562.
- [220] Page DH. The beating of chemical pulps - the action and the effects. Transactions of the 9th Fundamental Research Symposium Volume 1: Fundamentals of Papermaking 1990.
- [221] Page D. The axial compression of fibers - A newly discovered beating action. Pulp Paper Magazine Canada 1966;67.

- [222] Page D, Seth R, Jordan B, Barbe M. Curl, crimps, kinks and microcompressions in pulp fibers - Their origin, measurements and significance. Papermaking Raw Material, Trans. of the 1985 Fundamental Research Symposium, Oxford: 1985.
- [223] Page DH, De Grace JH. The Delamination of Fiber Walls by Beating and Refining. Tappi 1967;50.
- [224] Mc Intosh D. The Effect of Refining on the Structure of Fiber Wall. TAPPI 1967;50.
- [225] Iwasaki T, Lindberg B, Meier H. The effect of ultrasonic treatment on individual wood fibers. Svensk Papperstidning 1962;66.
- [226] Jayme G, Buttell H. Über die Bestimmung und Bedeutung des Wasserrückhaltvermögens (des WRV-Wertes) verschiedener Zellstoffe. Das Papier 1966;20.
- [227] Jayme G, Ghoneim G, Kruger H. Verbesserte Messung des WRV hochgemahlener Zellstoffe. Das Papier 1958;12.
- [228] Przybysz K. Klasyfikacja wody zawartej w papierniczych masach włóknistych i wytworach papierniczych. Przegląd Papierniczy 2005;61.
- [229] Przybysz K. Klasyfikacja wody zawartej w papierniczych masach włóknistych i wytworach papierniczych Cz. II. Woda sklarowana i sedymentacyjna. Przegląd Papierniczy 2007;63.
- [230] Przybysz K. Klasyfikacja wody zawartej w papierniczych masach włóknistych i wytworach papierniczych Cz. III. Woda wolna zawarta w papierniczych masach włóknistych. Przegląd Papierniczy 2007;63.
- [231] Przybysz K. Klasyfikacja wody zawartej w papierniczych masach włóknistych i wytworach papierniczych, część IV, Woda zatrzymana i semi-związana zawarta w papierniczych masach włóknistych. Przegląd Papierniczy 2007;63.
- [232] Przybysz K. Badanie przebiegu fibrylacji włókien w procesie mielenia. Przegląd Papierniczy 1975;31.
- [233] Ebeling K. A critical review of current theories for the refining of chemical pulps. Finnish Paper Engineers Association B2 1981.
- [234] Giertz HW. The effect of beating on individual fibres. Fundamentals of Papermaking fibres, Transactions of the 1st Fundamental Research Symposium 389, Cambridge: 1957.
- [235] Szwarczajtajn E. Przygotowanie masy papierniczej. Warszawa: WNT; 1991.

- [236] Przybysz K, Szwarcztajn E. O frakcji drobnej masy celulozowej. *Przegląd Papierniczy* 1972;28.
- [237] Kang T, Paulapuro H, Hiltunen E. Fracture mechanism in interfibre bond failure - Microscopic observation. *Appita Journal* 2004;57:199–203.
- [238] Steenberg B, Sandgren B, Wahren D. Studies on pulp crill. Part 1. Suspended fibrils in paper pulp fines. *Svensk Papperstidning* 1960;63.
- [239] Winczakiewicz A. Teoretyczne podstawy procesu mielenia surowców włóknistych. *Przegląd Papierniczy* 1951;7.
- [240] Smook, G A. *Handbook for Pulp and Paper Technologists*. 1989.
- [241] Koskenhely K. Refining of chemical pulp fibres”, *Papermaking Science and Technology*, book 8: Papermaking Part 1, Stock Preparation and WetEnd. Fapet; 2000.
- [242] Broszura informacyjna zamieszczona na stronie firmy Voith. Http://VoithCom/En/1145_en_03_P07_TwinFloPdf n.d.
- [243] Rene E, Ulrich H, Wolfgang B. A method to determine fibre wall damage induced by refining. *Pulp and Fibre Technology*, Graz University of Technology, Institute for Paper 2006.
- [244] Strona internetowa firmy Andritz. <Https://WwwAndritzCom/Resource/Blob/22642/A05d97de8d3547b0820756e5430080fb/Pp-Stockpreparation-Lowconsistency-Refining-Papillon-DataPdf> 2023.
- [245] Ahn EB, Hong SB, Kim KJ, Eom TJ. Micro-fibrillated cellulose preparation with enzyme beating pretreatment and effect on paper strength improvement. *Palpu Chongi Gisul/Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry* 2015;47. <https://doi.org/10.7584/ktappi.2015.47.6.057>.
- [246] Rahimi Kord Sofla M, Brown RJ, Tsuzuki T, Rainey TJ. A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibres extracted from bagasse using acid and ball milling methods. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 2016;7. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/7/3/035004>.
- [247] Beyan SM, Amibo TA, Prabhu SV, Ayalew AG. Production of Nanocellulose Crystal Derived from Enset Fiber Using Acid Hydrolysis Coupled with Ultrasonication, Isolation, Statistical Modeling, Optimization, and Characterizations. *J Nanomater* 2021;2021. <https://doi.org/10.1155/2021/7492532>.

- [248] Watanabe H., Tokuda G. Animal cellulases. *Cellular and Molecular Life Sciences* 2001;58:1167–78.
- [249] Wilson DB. Microbial diversity of cellulose hydrolysis. *Curr Opin Microbiol* 2011;14. <https://doi.org/10.1016/j.mib.2011.04.004>.
- [250] Markowska A., Tomaszewska M. Przemysłowe zastosowanie enzymów degradujących celulozę. *Przemysł Chemiczny* 2009;88:45–50.
- [251] Naher L, Fatin SN, Sheikh MAH, Azeez LA, Siddiquee S, Zain NM, et al. Cellulase enzyme production from filamentous fungi *trichoderma reesei* and *aspergillus awamori* in submerged fermentation with rice straw. *Journal of Fungi* 2021;7. <https://doi.org/10.3390/jof7100868>.
- [252] Palomares-Rius JE, Hirooka Y, Tsai IJ, Masuya H, Hino A, Kanzaki N, et al. Distribution and evolution of glycoside hydrolase family 45 cellulases in nematodes and fungi. *BMC Evol Biol* 2014;14. <https://doi.org/10.1186/1471-2148-14-69>.
- [253] Zeng S, Ling J, Ahmad M, Lin L, Zhang Y, Wang C, et al. Culturable fungal diversity and cellulase production by mixed culture *aspergillus* fungi from Sanya mangrove. *Journal of General and Applied Microbiology* 2018;64. <https://doi.org/10.2323/JGAM.2018.02.004>.
- [254] Zysk B., Żakowska Z. *Mikrobiologia Materiałów*. Łódź: Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej; 2009.
- [255] Thapa S, Mishra J, Arora N, Mishra P, Li H, O'Hair J, et al. Microbial cellulolytic enzymes: diversity and biotechnology with reference to lignocellulosic biomass degradation. *Rev Environ Sci Biotechnol* 2020;19. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09536-y>.
- [256] Sadhu S. Cellulase Production by Bacteria: A Review. *Br Microbiol Res J* 2013;3. <https://doi.org/10.9734/bmrj/2013/2367>.
- [257] Oh EJ, Jin YS. Engineering of *Saccharomyces cerevisiae* for efficient fermentation of cellulose. *FEMS Yeast Res* 2020;20. <https://doi.org/10.1093/femsyr/foz089>.
- [258] Ibrahim CO. Development of applications of industrial enzymes from Malaysian indigenous microbial sources. *Bioresour Technol* 2008;99. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.07.040>.

- [259] Horn SJ, Vaaje-Kolstad G, Westereng B, Eijsink VGH. Novel enzymes for the degradation of cellulose. *Biotechnol Biofuels* 2012;5. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-5-45>.
- [260] Levine SE, Fox JM, Blanch HW, Clark DS. A mechanistic model of the enzymatic hydrolysis of cellulose. *Biotechnol Bioeng* 2010;107. <https://doi.org/10.1002/bit.22789>.
- [261] Klimkowski K., Kulikowska D. Produkcja Bioetanolu z odpadów lignocelulozowych – możliwości i ograniczenia. Cz. II. *Gaz Woda I Technika Sanitarna* 2008;1:29–32.
- [262] Rosgaard L, Pedersen S, Meyer AS. Comparison of different pretreatment strategies for enzymatic hydrolysis of wheat and barley straw. *Appl Biochem Biotechnol* 2007;143. <https://doi.org/10.1007/s12010-007-8001-6>.
- [263] Steinberg D, Vijayakumar P, Reese ET. β Glucosidase: microbial production and effect on enzymatic hydrolysis of cellulose. *Can J Microbiol* 1977;23. <https://doi.org/10.1139/m77-020>.
- [264] Alvira P, Negro MJ, Ballesteros M. Effect of endoxylanase and α -L-arabinofuranosidase supplementation on the enzymatic hydrolysis of steam exploded wheat straw. *Bioresour Technol* 2011;102. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.112>.
- [265] Van Dyk JS, Pletschke BI. A review of lignocellulose bioconversion using enzymatic hydrolysis and synergistic cooperation between enzymes-Factors affecting enzymes, conversion and synergy. *Biotechnol Adv* 2012;30. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.03.002>.
- [266] Sampedro J, Cosgrove DJ. The expansin superfamily. *Genome Biol* 2005;6. <https://doi.org/10.1186/gb-2005-6-12-242>.
- [267] McQueen-Mason S, Durachko DM, Cosgrove DJ. Two endogenous proteins that induce cell wall extension in plants. *Plant Cell* 1992;4. <https://doi.org/10.1105/tpc.4.11.1425>.
- [268] Cosgrove D. J. Loosening of plant cell walls by expansins. *Nature* 2000;407:321–6.
- [269] Rayle DL, Cleland RE. The acid growth theory of auxin-induced cell elongation is alive and well. *Plant Physiol* 1992;99. <https://doi.org/10.1104/pp.99.4.1271>.
- [270] Saloheimo M, Paloheimo M, Hakola S, Pere J, Swanson B, Nyysönen E, et al. Swollenin, a *Trichoderma reesei* protein with sequence similarity to the plant

- expansins, exhibits disruption activity on cellulosic materials. *Eur J Biochem* 2002;269. <https://doi.org/10.1046/j.1432-1033.2002.03095.x>.
- [271] Muñoz-Gutiérrez I, Martínez A. Polysaccharide hydrolysis with engineered *Escherichia coli* for the production of biocommodities. *J Ind Microbiol Biotechnol* 2013;40. <https://doi.org/10.1007/s10295-013-1245-y>.
- [272] Gourlay K, Hu J, Arantes V, Andberg M, Saloheimo M, Penttilä M, et al. Swollenin aids in the amorphogenesis step during the enzymatic hydrolysis of pretreated biomass. *Bioresour Technol* 2013;142. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.053>.
- [273] Du L, Cui X, Li H, Wang Y, Fan L, He R, et al. Enhancing the enzymatic hydrolysis efficiency of lignocellulose assisted by artificial fusion enzyme of swollenin-xylanase. *Ind Crops Prod* 2021;173. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114106>.
- [274] Quiroz-Castañeda RE, Martínez-Anaya C, Cuervo-Soto LI, Segovia L, Folch-Mallol JL. Loosenin, a novel protein with cellulose-disrupting activity from *Bjerkandera adusta*. *Microb Cell Fact* 2011;10. <https://doi.org/10.1186/1475-2859-10-8>.
- [275] Marta Anna Kucner. Wpływ rodzaju, stanu i stopnia delignifikacji mas lignocelulozowych na przebieg procesu ich mielenia. SGGW, 2017.
- [276] Kamila Buzala. Wpływ rozdrobnienia i delignifikacji biomasy ligninocelulozowej na przebieg hydrolizy enzymatycznej polisacharydów. Politechnika Łódzka, 2015.
- [277] Praca zbiorowa. Raport projektu (dokument niejawnny): Rozwój technologii i optymalizacja wytwarzania nanowłókien celulozowych (NFC) do celów specjalistycznych. 2017.
- [278] Strona internetowa firmy Redmed. <https://Www.RegmedComBr/En/Produto/Laboratory-Disc-Refiner-Type-Bauer-Model-Md-3000/> 2023.
- [279] Gu F, Wang W, Cai Z, Xue F, Jin Y, Zhu JY. Water retention value for characterizing fibrillation degree of cellulosic fibers at micro and nanometer scales. *Cellulose* 2018;25:2861–71. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1765-8>.
- [280] Said Azmi SNN, Samsu Z 'Asyiqin, Mohd Asnawi ASF, Ariffin H, Syed Abdullah SS. The production and characterization of bacterial cellulose pellicles obtained from oil palm frond juice and their conversion to nanofibrillated

- cellulose. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* 2023;5:100327. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100327>.
- [281] Nechyporchuk O, Belgacem MN, Bras J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Ind Crops Prod* 2016;93:2–25. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>.
- [282] Kumar V, Pathak P, Bhardwaj NK. Facile chemo-refining approach for production of micro-nanofibrillated cellulose from bleached mixed hardwood pulp to improve paper quality. *Carbohydr Polym* 2020;238:116186. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116186>.
- [283] He M, Yang G, Chen J, Ji X, Wang Q. Production and Characterization of Cellulose Nanofibrils from Different Chemical and Mechanical Pulps. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 2018;38:149–58. <https://doi.org/10.1080/02773813.2017.1411368>.
- [284] Hu C, Zhao Y, Li K, Zhu JY, Gleisner R. Optimizing cellulose fibrillation for the production of cellulose nanofibrils by a disk grinder. *Holzforschung* 2015;69:993–1000. <https://doi.org/10.1515/hf-2014-0219>.
- [285] Shojaeiarani J, Bajwa D, Holt G. Sonication amplitude and processing time influence the cellulose nanocrystals morphology and dispersion. *Nanocomposites* 2020;6:41–6. <https://doi.org/10.1080/20550324.2019.1710974>.
- [286] Vallejos ME, Felissia FE, Area MC, Ehman NV, Tarrés Q, Mutjé P. Nanofibrillated cellulose (CNF) from eucalyptus sawdust as a dry strength agent of unrefined eucalyptus handsheets. *Carbohydr Polym* 2016;139:99–105. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.004>.
- [287] Rol F, Saini S, Meyer V, Petit-Conil M, Bras J. Production of cationic nanofibrils of cellulose by twin-screw extrusion. *Ind Crops Prod* 2019;137:81–8. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.04.031>.
- [288] Kargupta W, Seifert R, Martinez M, Olson J, Tanner J, Batchelor W. Sustainable production process of mechanically prepared nanocellulose from hardwood and softwood: A comparative investigation of refining energy consumption at laboratory and pilot scale. *Ind Crops Prod* 2021;171:113868. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113868>.
- [289] Wang QQ, Zhu JY, Gleisner R, Kuster TA, Baxa U, McNeil SE. Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical

- fibrillation. *Cellulose* 2012;19:1631–43. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9745-x>.
- [290] Las-Casas B, Arantes V. Endoglucanase pretreatment aids in isolating tailored-cellulose nanofibrils combining energy saving and high-performance packaging. *Int J Biol Macromol* 2023;242:125057. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125057>.
- [291] Henriksson M, Henriksson G, Berglund LA, Lindström T. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *Eur Polym J* 2007;43:3434–41. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.05.038>.
- [292] Lee H, Mani S. Mechanical pretreatment of cellulose pulp to produce cellulose nanofibrils using a dry grinding method. *Ind Crops Prod* 2017;104:179–87. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.04.044>.