



Ewa LEWICKA¹

Ewolucja wykorzystania wypełniaczy mineralnych w przemyśle papierniczym

Streszczenie: Wypełniacze mineralne są wykorzystywane głównie w produkcji papierów określanych łącznie jako drukowe i do pisania w celu poprawy ich właściwości optycznych i podatności na drukowanie. Ich podstawowym zadaniem jest zastąpienie części kosztownych włókien roślinnych (celulozowych) i przez to obniżenie kosztów produkcji papieru. Przez wiele lat jedyną metodą formowania papieru była metoda kwasowa, a surowcem dominującym w wypełnianiu papieru i tektury oraz ich powlekanii pigmentowym był kaolin. Na początku lat 70. ubiegłego wieku w Europie Zachodniej stanowił on 80% stosowanych wypełniaczy i 94% – gatunków kryjących, a w USA – odpowiednio 92 i 96%. Wdrożenie nowych metod formowania papieru w środowisku obojętnym lub słabo zasadowym (alkalicznym) spowodowało znaczne ograniczenie stosowania kaolinu na rzecz konkurencyjnych cenowo pigmentów węglanowych: mielonego węglanu wapnia (GCC – *Ground Calcium Carbonate*) i strącanego węglanu wapnia (PCC – *Precipitated Calcium Carbonate*). Przyczynił się do tego również fakt postępującej autodestrukcji kwaśnych papierów produkcji maszynowej. W 2013 r. udział wypełniaczy węglanowych w łącznej światowej podaży osiągnął 83%, podczas gdy na kaolin przypadało 10%, a na talk – 7%.

Artykuł omawia właściwości podstawowych wypełniaczy stosowanych w przemyśle papierniczym oraz powody ich wykorzystania w produkcji określonych gatunków papieru. Kaolin, ze względu na płytkowy pokrój ziaren jego głównego składnika mineralnego – kaolinitu, jest preferowany w wielokrotnym powlekanii papieru. Za wyborem GCC przemawia jego cena i właściwości (zwłaszcza białosc), podczas gdy PCC, dzięki możliwości modyfikacji kształtu i wielkości cząstek, służy jako wypełniacz w papierach niepowlekanych, w przypadku których kluczowe znaczenie ma jasność i nieprzezroczystość. Rozkład ziarnowy stanowi główną różnicę pomiędzy wypełniaczami węglanowymi PCC i GCC.

Artykuł przedstawia także tendencje obserwowane w ostatnich kilkunastu latach na rynku papierniczym w Polsce. Należą do nich: rosnące zapotrzebowanie na papiery i tektury powlekane do produkcji opakowań, a także kurczące się zapotrzebowanie na papier gazetowy, co jest konsekwencją postępującej digitalizacji i cyfryzacji.

Słowa kluczowe: GCC, PCC, kaolin, przemysł papierniczy

The evolution of the utilization of mineral fillers in the paper industry

Abstract: Mineral fillers are mainly utilized in the production of printing and writing papers (P&W) to improve their optical features and their vulnerability to printing. With the high cost of pulp, the aim of their introduction has been to

¹ Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków; e-mail: lewicka@min-pan.krakow.pl

increase mineral loading in paper and reduce the overall cost of production. For many years the only method of paper formation was acid technology, while the only raw material of choice for filling and coating paper and cardboard was kaolin (in the beginning of the 1970s it was 80% of fillers and 94% of coating grades used in Western Europe, while in the USA – 92% and 96%, respectively). The onset on new methods of acid-free (alkaline) paper forming caused a drastic reduction in the kaolin demand for cost-competitive calcium carbonate: GCC – Ground Calcium Carbonate) and PCC – Precipitated Calcium Carbonate. This also resulted from the progressive self-destruction of machine-made acid papers. In 2013, the share of calcium carbonate in the total production of fillers was 83%, while kaolin accounted for 10%, and talc – 7%.

The article presents the parameters of principal mineral fillers for the paper industry and the main reasons why they are suitable for particular kinds of paper. Kaolin, due to the platy nature of its main mineral constituent – kaolinite, is preferred in multiple coating papers. The choice of GCC is beneficial because of its low price and properties (especially whiteness). PCC, due to the possibility of shape and particle size modification serves as filler in uncoated woodfree papers, the key features of which are expected to be lightness and opacity. Size distribution is the main difference between PCC and GCC.

The article also presents tendencies observed over the last several years in the paper market in Poland, i.e. in a significant growth in coated paper and board for packaging, as well as the decreasing demand for newspaper, which is a consequence of progressive digitalization.

Keywords: GCC, PCC, kaolin, paper industry

Wprowadzenie

Papier, wynaleziony w Chinach ponad 1900 lat temu (w 105 r. n.e.), powstał w wyniku ubicia na papkę włókien drewna morwowego, miazgi bambusowej, konopi, szmat i starych sieci rybackich, która po rozcieńczeniu wodą była czerpana sitem, prasowana, suszona na słońcu i wygładzana kamieniem (Kacperowska 2016). Obecnie podstawowe surowce wykorzystywane do produkcji papieru to włókna roślinne (celulozowe), pozyskiwane głównie z drzew iglastych i liściastych, a także z makulatury.

Współcześnie proces produkcji papieru również składa się z kilku etapów. Pierwszy z nich polega na rozdrobnieniu i oczyszczeniu masy włóknistej pochodzenia pierwotnego (drewno) lub wtórnego (makulatura), która zostaje przekształcona w miazgę (pulpę). Wytwarzanie pulpy może się odbywać metodami mechanicznymi lub chemicznymi (Suhr i in. 2015). W wyniku obróbki mechanicznej z drewna otrzymuje się ścier drzewny, a w efekcie obróbki chemicznej – masę celulozową.

Metody chemiczne roztwarzania włókien polegają głównie na stosowaniu różnych reagentów chemicznych w celu rozpuszczenia ligniny spajającej włókna celulozy. W praktyce stosowane są dwa różne procesy roztwarzania chemicznego: siarczanowy(VI), potocznie nazywany procesem Krafra (w którym płyn warzelny jest silnie zasadowy; zwykle jest to wodny roztwór wodorotlenku sodowego i siarczku sodowego) oraz siarczanowy(IV)* (siarczynowy), z wykorzystaniem roztworów kwaśnych (Michniewicz i Janiga 2009). Proces roztwarzania siarczanowego(VI), który umożliwia przetwarzanie dowolnego rodzaju drewna i pozwala na uzyskanie produktu o wyższej wytrzymałości i trwałości niż metoda siarczanowa(IV) (siarczynowa), jest obecnie technologią dominującą, dzięki której pozyskuje się około 80% masy celulozowej na świecie.

* Nazewnictwo związków chemicznych podano zgodnie z obowiązującym w Polsce systemem Stocka.

Kolejnym etapem obróbki masy włóknistej jest odbarwienie połączone z mechanicznym usuwaniem zanieczyszczeń. Dodatkowym procesem jest bielenie, prowadzone często m.in. w przypadku papierów do pisania i drukowania, zwykle przy użyciu chloranu(I) (podchlorynu) sodu. Następnie masa celulozowa jest mieszana z niezbędnymi dodatkami, poprawiającymi jej strukturę, gęstość i jasność, takimi jak: barwniki, kleje, a także wypełniacze (np. mielony czy strącany węglan wapnia, kaolin, talk), które są przedmiotem niniejszego artykułu. Na zakończenie gotową masę celulozową przetwarza się w masę papierniczą, która po odsączeniu nadmiaru wody na specjalnych sitach, operacjach spłisnienia, prasowania i suszenia jest formowana we wstęgę papieru.

1. Ewolucja stosowania wypełniaczy w przemyśle papierniczym

Wypełniacze mineralne stosowane są głównie w produkcji papierów określanych łącznie jako drukowe i do pisania, a także niektórych gatunków papieru gazetowego traktowanego jako odrębny rodzaj. Ich zadaniem jest poprawa właściwości optycznych papieru i jego podatności na drukowanie (tzw. drukowności), zwłaszcza w druku wielobarwnym, natomiast tam, gdzie barwa nie jest wymagana, podstawowe znaczenie ma nadanie nieprzezroczystości i zastąpienie drogiej masy celulozowej bielonej tańszym wypełniaczem. Nie stosuje się wypełniaczy w produkcji chłonnych wyrobów papierowych, takich jak cienkie bibułki (*tissue*), chusteczki higieniczne, papier toaletowy, serwetki itp., jak również papierów, od których wymagana jest wytrzymałość, takich jak papiery workowe i pakowe, półprodukty do wyrobu tektury falistej, a także papiery filtracyjne i elektroizolacyjne (Dąbrowski 2003).

W przemyśle papierniczym w roli wypełniaczy najczęściej stosowane są mączki wapienne (mielony węglan wapnia – GCC, *Ground Calcium Carbonate*, strącany węglan wapnia – PCC, *Precipitated Calcium Carbonate*), a także kaolin. Surowce te (niekiedy także talk, rzadko – biel tytanowa, bentonit) są również wykorzystywane do powlekania powierzchni papieru. Ich stosowanie wynika ze względów ekonomicznych, tj. przede wszystkim możliwości obniżenia kosztów produkcji papieru poprzez zastąpienie części włókien roślinnych (celulozowych) tańszymi od nich surowcami. Pojawienie się wypełniaczy w składzie masy wiązało się z szybko rosnącym zapotrzebowaniem na papier, któremu towarzyszyło bezprecedensowe umasowienie druku maszynowego pomiędzy połową XIX a końcem XX wieku.

Zastosowanie wypełniaczy różnego rodzaju w papiernictwie zależy od wymagań jakościowych stawianych gotowemu wyrobowi: wytrzymałości, gładkości, połysku, nieprzezroczystości, także częściowo białości i podatności na drukowanie. Należy mieć jednak na uwadze, że każdy dodatek wypełniacza obniża wytrzymałość wyrobów papierniczych, choć z drugiej strony niektóre parametry druku (wymagane zwłaszcza od tektur wysokiej jakości, z których wykonywane są pudełka na kosmetyki, farmaceutyki, żywność) narzucają konieczność powleczenia powierzchni papieru czy tektury pastą powlekającą, w której składzie są PCC, GCC lub ich mieszanki. W tym przypadku priorytetem jest uzyskanie wysokich walorów estetycznych wyrobu.

Wypełniacze nadają papierom szczelność i gładkość poprzez wypełnienie przestrzeni pomiędzy włóknami. Podstawowym ich zadaniem jest podwyższenie współczynnika roz-

praszania światła, a tym samym poprawa białości i nieprzezroczystości papieru, jak również uzyskanie jego pożądanej miękkości, podatności na satynowanie, chłonności farby drukarskiej czy stateczności wymiarowej przy zmianach wilgotności powietrza (Dąbrowski 2003). Wypełniacze są wprowadzane do zawiesiny zmielonych włókien celulozowych w postaci dyspersji, co ma miejsce jeszcze przed uformowaniem wstęgi papieru. Lepsze przystosowanie powierzchni papieru do drukowania, pisanie i reprodukcji uzyskuje się przez naniesienie na nią dyspersji pigmentu (którym może być kaolin czy pigmenty węglanowe) z niewielkim dodatkiem substancji wiążących (klejów).

Przez wiele lat jedyną metodą formowania papieru była metoda kwasowa, a surowcem dominującym w wypełnianiu papieru i tektury oraz ich powlekanii pigmentowym był kaolin. Na początku lat 70. ubiegłego wieku w Europie Zachodniej stanowił on 80% stosowanych wypełniaczy i 94% – gatunków kryjących, a w USA – odpowiednio 92 i 96%. Decydowały o tym takie jego cechy, jak: miękkość, białość, cena, łatwość uzyskiwania wysokiej gładkości i połysku papieru. Walory te w połączeniu z obojętnością chemiczną, która pozwala na zastosowanie kaolinu zarówno w środowisku bezkwasowym, jak i kwaśnym (w przeciwieństwie np. do surowców węglanowych, rozkładających się w obecności kwasów z wydzieleniem CO₂), powodowały, że nie znajdował on konkurentów w przemyśle papierniczym. Popularyzacja w połowie lat 70. ubiegłego wieku w Europie nowych metod formowania papieru w środowisku obojętnym lub słabo zasadowym (alkalicznym) spowodowało znaczne ograniczenie stosowania kaolinu na rzecz konkurencyjnych cenowo pigmentów węglanowych, cechujących się ponadto wysoką białością. Przyczyniły się do tego nie tylko znacznie niższe od kaolinu ceny tych pigmentów (przy lawinowo rosnącej produkcji różnych gatunków papieru oraz wymagań im stawianych), ale także doniesienia o postępującej autodestrukcji zbiorów drukowanych na kwaśnym papierze produkcji maszynowej, przechowywanych w bibliotekach i archiwach (Dąbrowski 2004). Wraz z upowszechnianiem bezkwasowej technologii wyrobu papierów do druku i pisanie miał miejsce wzrost zużycia pigmentów węglanowych do wypełniania papieru, głównie w postaci naturalnego mielonego wapienia (GCC). Zaczęto również wykorzystywać strącany węglan wapnia PCC otrzymywany w postaci bardzo drobnej mączki, w wyniku serii kontrolowanych reakcji chemicznych. Te ostatnie polegają na oddziaływaniu tlenku węgla(IV) (ditlenku węgla) na zawieszinę wodną wysokoreaktywnego wapna palonego, tj. mleka wapiennego. PCC jest zwykle wytwarzany w instalacjach zlokalizowanych bezpośrednio przy papierniach. Podczas reakcji strącania możliwa jest modyfikacja kształtu i wielkości cząstek otrzymanego węglanu wapnia (w wyniku działania takich czynników jak temperatura/stężenie), co często przemawia za wyborem tego surowca. Pełni on rolę wypełniacza w papierach, w przypadku których jasność i nieprzezroczystość ma kluczowe znaczenie (np. papier kserograficzny). Jednakże, ze względu na bardziej złożony niż w przypadku naturalnego GCC proces produkcji, koszt otrzymywania tego surowca jest zazwyczaj wyższy.

Rozwój bezkwasowej technologii wyrobu papieru sprawił, że również w powlekanii papieru i tektury zaczęto stosować pigmenty węglanowe, zwłaszcza mielony naturalny węglan wapnia GCC, a także strącany węglan wapnia PCC. Cząstki pigmentów węglanowych mają kształt nieregularnych lub wydłużonych bryłek, a więc nie wykazują płytkowego pokroju charakterystycznego dla podstawowego składnika mineralnego kaolinu, tj. kaolinitu. Z tego

względu kaolin nadal stanowi podstawowy pigment stosowany w powłokach cienkich, zapewniających połysk i dobrą drukowność z ograniczeniem wnikania farby w głąb powłoki (zwłaszcza w obecnie dominującym druku offsetowym, w którym istotna jest odporność powłoki pigmentowej na zrywanie z powierzchni przez farbę drukarską), a także całkowite zakrycie włóknistej struktury papieru. Z tych samych powodów kaolin przeważa również w powlekaniu wielokrotnym (przykład stanowi obustronnie wielokrotnie powlekany papier bezdrzewny *art paper*). Za zastosowaniem mielonego węgla wapnia GCC w funkcji kryjącej przemawia natomiast fakt, że wymaga on mniejszego udziału spoiwa w powłokach niż kaolin, znacznie poprawia wytrzymałość, gładkość, elastyczność, wodoodporność i walory optyczne papieru. Niezaprzeczalnie jednak w zastosowaniach wypełniaczowych kaolin został wyparty przez wypełniacze węglanowe, choć nieliczne już papiery wypełniane kaolinem pod wpływem gładzenia lub satynowania szybko nabierają połysku, natomiast papiery z udziałem wypełniaczy węglanowych charakteryzują się zwykle matowym wykończeniem, jakkolwiek mogą wykazywać wysoką gładkość.

W papierach z mas celulozowych bielonych, niepowlekanych, przeznaczonych do pisania i do druku udział wypełniaczy wynosi zwykle 10–30%, choć w przypadku papierów specjalnych może sięgać 40%. Równocześnie niektóre papiery powlekane mogą zawierać ponad 50% pigmentu. W papierze gazetowym (drzewnym) udział wypełniaczy dochodzi jedynie do 10% suchej masy (choć najczęściej nie są one dodawane); niekiedy stosuje się również dodatek pigmentów.

Obecnie technologia bezkwasowa dominuje w produkcji papierów białych, zwłaszcza bezdrzewnych (z mas celulozowych produkowanych metodą chemiczną – głównie siarczanową, a następnie bielonych), tym samym zapotrzebowanie na pigmenty węglanowe znacznie przewyższa popyt na kaolin. Proporcje zużycia kaolinu czy surowców węglanowych w produkcji papieru zależą jednak od lokalnej dostępności kopalin o wysokiej jakości i relatywnie niskiej cenie. Według danych za rok 2013 światowa produkcja wypełniaczy dla przemysłu papierniczego była zdominowana przez surowce węglanowe, których udział w łącznej podaży sięgał 83% (GCC – 54%, PCC – 29%), podczas gdy na kaolin przypadało 10%, a na talk – 7% (Wilson i Lai 2014). W przypadku gatunków kryjących proporcje te były następujące: GCC – 71%, PCC – 3%, kaolin – 24% i talk – 2%. Przemysł papierniczy jest także największym konsumentem GCC (37% globalnego zapotrzebowania) i PCC (43%) (Rebane 2018).

2. Jakość wypełniaczy i gatunków kryjących do papieru

Właściwości mielonego węgla wapnia (GCC) określa dawna norma BN-90/6016-63 *Węgiel wapniowy naturalny*. Według niej pozostałość na sicie 44 μm produktu mielenia nie powinna przekraczać 0,1%, a minimalna zawartość CaCO_3 to 96,5%. Pozostałe wymagania normy są następujące: Fe_2O_3 – maks. 0,15%, Mn^{2+} < 0,03%, Cu^{2+} < 0,005%, pH zawiesiny – maks. 9,2, liczba olejowa – maks. 20 g/100 g, białość nie mniejsza niż 68%, a jasność – 86%. O kierunku zastosowania GCC decyduje, oprócz udziału CaCO_3 i białości, głównie skład ziarnowy: przy przewadze ziaren do 44 μm jest on stosowany jako

wypełniacz papieru ostatniej jakości, podczas gdy frakcje ziarnowe 18–44 μm i <18 μm są wykorzystywane w funkcji kryjącej. Uziarnienie GCC zwykle mieści się w przedziale 1–10 μm , choć w przypadku niektórych produktów może wynosić 10–20 μm . Ze względu na bardzo dobrą podatność na zagęszczanie mielony węglan wapnia jest preferowanym pigmentem do powlekania papieru.

Strącany węglan wapnia (PCC) o wysokiej czystości może być produkowany w trzech gatunkach: extra, I i II. Zawartość CaCO_3 w gatunku extra to min. 98%, I – 97%, II – 96%. Wszystkie powinny wykazywać białosć nie mniejszą niż 80% i bardzo drobne uziarnienie. Sposób otrzymywania PCC pozwala na modyfikowanie kształtu ziaren, gęstości, zachowania się w procesie produkcji papieru, a zwłaszcza składu ziarnowego stosownie do potrzeb wytwórcy papieru. Najdrobniejsze uzyskiwane uziarnienie to zazwyczaj 0,4–0,7 μm . Specjalne gatunki PCC: ultradrobny i nano-PCC (NPCC), których wielkość ziaren nie przekracza 0,1 μm , wykorzystywane są w produkcji szczeliw, gumy i twardych odmian PVC. Rozkład ziarnowy stanowi główną różnicę pomiędzy wypełniaczami węglanowymi PCC i GCC (tab. 1). Strącany węglan wapnia jest uznawany za idealny wypełniacz do papieru niepowlekanego. Rzadziej jest wykorzystywany jako pigment kryjący powierzchnię papieru.

TABELA 1. Podstawowe cechy wypełniaczy mineralnych stosowanych w produkcji papieru, tworzyw sztucznych i farb

TABLE 1. Basic features of mineral fillers utilized in the production of paper, plastics and paints

Surowiec	Gęstość [kg/m^3]	Udział ziaren < 2 μm [%]	Jasność [%]	Pokrój ziaren
Kaolin	2600	30–65	ok. 85	plytkowy
Talk	2700	10–50	65–70	plytkowy
GCC	2650	30–90	86–95	owalny
PCC	2650	65–95	90–98	słupkowy i owalny
TiO_2	3900		100	owalny
Kaolin kalcynowany	2600	90	100	agregaty

Źródło: Rebane 2018.

Kaoliny stosowane w produkcji papieru powinny zawierać jak najmniej związków żelaza (<0,8% Fe_2O_3), a ich białosć winna być o 5% wyższa od zamierzonej białosć papieru. W składzie ziarnowym pożądanym jest około 70-procentowy udział ziaren średniej wielkości (0,2–5 μm), a stosunkowo niewielki – cząstek dużych (20% ziaren o wielkości 5–40 μm) i bardzo małych (<0,2 μm – ok. 10%). Często udział ziaren <2 μm stanowi punkt odniesienia w jakościowej ocenie przydatności kaolinów: te z przewagą ziaren <2 μm (70–98%) przeznaczone są do powlekania papieru, a gatunki o grubszym uziarnieniu stosowane są jako wypełniacze. Do powlekania papieru stosuje się odmiany delaminowane (powstałe w wyniku rozwarstwienia pakietów kaolinitu), których cząstki są pozbawione zaadsorbowanych tlenków barwiących i mają mniejsze rozmiary (co powoduje wyższą białosć), a także kaoliny kalcynowane (tab. 1).

3. Zastosowanie GCC, PCC i kaolinu w przemyśle papierniczym w Polsce

Podobnie jak w większości zakładów papierniczych w Europie, również polskie papiernie specjalizujące się w produkcji papierów drukowych i do pisania, dokonały zmiany technologii produkcji, wprowadzając alkaliczną/bezkwasową metodę formowania papieru. Umożliwiła ona m.in. stosowanie w miejsce kaolinu wypełniaczy węglanowych, głównie strącanego węglanu wapnia PCC wytwarzanego z wysokoreaktywnego wapna palonego. Prekursorem w tym zakresie stała się firma International Paper Kwidzyn SA, która nową technologię wdrożyła w 1995 r., budując obok papierni instalację PCC. Kolejnymi zakładami, które dokonały zmiany technologii, byli najwięksi krajowi wytwórcy papierów do produkcji tektury falistej: Frantschach Świecie – obecnie Mondi Świecie SA i Stora Enso Poland SA w Ostrołęce – dawny Intercell, a także Konstans Sp. z o.o. w Konstancinie Jeziornej (producent papieru do 2010 r., obecnie przetwarzający papier do kontaktów z żywnością). Podkreślenia wymaga fakt, że wiele zakładów papierniczych skoncentrowało się na recyklingu makulatury oraz wytwarzaniu papierów pakowych, workowych oraz do produkcji tektury falistej, w których – ze względu na wymaganą wytrzymałość – udział wypełniaczy jest minimalny bądź zerowy. Mielony węglan wapnia GCC wykorzystywany jest natomiast przez Arctic Paper Kostrzyn SA w Kostrzynie nad Odrą (największego w Polsce producenta papieru do druku offsetowego, a drugiego co do wielkości – po International Paper Kwidzyn – wytwórcy papierów graficznych).

Wypełniacze kaolinowe (krajowe i zagraniczne – importowane np. z Czech i Niemiec) stosowane są nadal w niektórych, zwykle niewielkich zakładach papierniczych. Ponadto kaolin wykorzystywany jest do powlekania papierów białych i specjalnych oraz kartonu (np. w International Paper Kwidzyn). Papiernie specjalizujące się w produkcji papierów specjalnych tworzą bardzo zróżnicowaną grupę wytwarzającą szeroki asortyment wyrobów. Tym samym skład masy włóknistej, a także używanych dodatków (w tym wypełniaczy i substancji kryjących) może znacznie się różnić. Niemniej, podczas gdy na początku lat 90. ubiegłego wieku do branży papierniczej trafiało około 50% rodzimej podaży kaolinu, pod koniec tamtej dekady udział przemysłu papierniczego w krajowej konsumpcji kaolinu sięgał zaledwie 5% (Lewicka 2001). Obecnie głównym odbiorcą kaolinu pochodzenia krajowego (z zakładu Surmin-Kaolin SA w Nowogrodzcu na Dolnym Śląsku, dostawy rzędu 5 tys. t/r.) jest spółka Malta-Decor z Poznania, będąca jednym z największych wytwórców papieru dekoracyjnego w Europie (z produkcją przekraczającą 100 tys. ton rocznie).

Stałą tendencją obserwowaną w ostatnich kilkunastu latach na rynku papierniczym w Polsce, podobnie jak w Europie, jest rosnące zapotrzebowanie na papiery i tektury powlekanie do produkcji opakowań (kartonów, pudeł i pudełek), które pociąga za sobą wzrost zużycia pigmentów kryjących. Powoduje to, że niektóre wyroby papiernicze zawierają w swoim składzie nawet ponad 50% pigmentu (zarówno kaolinu, jak i GCC+PCC, bądź ich mieszanek). Należy do nich np. tektura pudełkowa powlekana pigmentowo dwu- lub jednostronnie, wytwarzana w International Paper Kwidzyn Sp. z o.o. W celu zwiększenia połysku i właściwości ułatwiających zadruk, oprócz PCC jest tam stosowany wysokiej jakości kaolin, importowany przyspuszczalnie z Niemiec. Charakterystyczną cechą rynku wyrobów papierniczych w Polsce jest także kurczące się zapotrzebowanie na papier gazo-

towy (w 2017 r. o 23% mniej niż rok wcześniej i o 59% mniej niż w 2000 r.) oraz stagnacja popytu na papier do celów graficznych, co jest konsekwencją postępującej digitalizacji i cyfryzacji (tab. 2). Niektóre segmenty druku, w tym specjalistyczne czasopisma i książki, są natomiast bardziej odporne na zmiany, a nawet wykazują wzrost zapotrzebowania. Wyraźną reorientację przemysłu papierniczego w kierunku produkcji specjalnych rodzajów papieru oraz opakowań kartonowych (tektury pudełkowej), jak również tektury falistej (do której wytwarzania coraz częściej używa się papierów graficznych zarówno powlekanych, jak i niepowlekanych, stosowanych na warstwy wierzchnie tektury falistej i do laminowania grubego kartonu) potwierdzają oficjalne statystyki produkcji wyrobów papierniczych w Polsce. Są one publikowane przez GUS, jak również pochodzą z analiz rynku prowadzonych przez Stowarzyszenie Papierników Polskich (Michniewicz i Janiga 2009; Werner 2016; Godlewska i Jastrzębski 2016). Warto podkreślić, że papiery do wytwarzania tektury falistej stanowią największą grupę wśród papierów opakowaniowych, a ich produkcja wykazuje stałą tendencję rosnącą (tab. 2).

Wymienione obszary działalności wytwórców papieru, pozyskiwanego jednak w coraz większym stopniu z makulatury, wydają się najbardziej obiecujące, jeśli chodzi o potencjał rozwoju podaży wypełniaczy węglanowych, czemu sprzyjać będą wysokie ceny miazgi drzewnej i rosnące koszty produkcji.

TABELA 2. Produkcja papieru i wybranych wyrobów papierniczych w Polsce [tys. Mg]

TABLE 2. The production of paper and paper commodities in Poland [‘000 Mg]

Wyroby	2000	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Papier i tektura	1934	3005	3055	3275	3700	3756	3822	4106	4278	4399	4637	4779
w tym:												
papier gazetowy	211	204	170	166	149	149	149	142	125	110	112	86
papier i karton do celów graficznych, bezdrzewny	296	648	673	704	706	691	712	719	729	712	729	733
Kartony i pudła z papieru lub tektury	583	1417	1400	1522	1666	1747	1864	2010	2186	2408	2516	2836
Tektura falista	457	1158	1210	1249	1324	1528	1588	1702	1811	1933	2039	2156

Źródło: GUS 2017a, b.

4. Wstępna ocena zapotrzebowania na wypełniacze i gatunki kryjące do papieru w Polsce

Jak wyżej wspomniano, z wykorzystaniem mączek węglanowych, głównie strącanego i mielonego węglanu wapnia, przy niewielkim udziale kaolinu, wytwarzane są głównie papiery przeznaczone do druku i pisania. Dlatego do oszacowania zapotrzebowania na wypełniacze i pigmenty do powlekania wykorzystano przykładowy bilans zużycia surowców w jednej z największych papierni europejskich, wytwarzającej wysokiej jakości papiery bez-

drzewne do druku i pisania (powlekane i niepowlekane) (Suhr i in. 2015). Według ostatnich dostępnych danych, w produkcji tej papierni, która w 2012 r. sięgała około 1,228 mln ton papieru, wykorzystano 385 kg/Mg wypełniaczy (CaCO_3) i pigmentów do powlekania (CaCO_3 i kaolin), tj. 472 780 Mg, co stanowiło 38,5% masy wyprodukowanego papieru. Przyjmując analogiczną proporcję, zużycie wypełniaczy i pigmentów (łącznie z kaolinem) do powlekania tego rodzaju papieru w Polsce w 2017 r. można szacować na około 280 tys. ton. Ocena wielkości zapotrzebowania na poszczególne surowce odrębnie w poszczególnych zastosowaniach wymagałaby przeprowadzenia szczegółowych badań rynku, choć i to byłoby utrudnione, biorąc pod uwagę liczbę przedsiębiorstw (wg GUS w 2017 r. na krajowym rynku papierniczym funkcjonowało 430 producentów masy włóknistej, papieru i tektury oraz wyrobów z papieru, zatrudniających powyżej 9 osób), przy przewadze jednostek małych (tylko 41 firm, tj. 10% ogółu, zatrudniało ponad 250 osób).

Podsumowanie

Możliwości rozwoju wykorzystania wypełniaczy mineralnych w przemyśle papierniczym należy wiązać przede wszystkim z produkcją tektur powlekanych przeznaczonych na opakowania (kartony, pudła i pudełka), a także papierów specjalnych. Ograniczenie dla wzrostu ich wykorzystania stanowi rosnący udział makulatury (włókien wtórnych) w masie papierniczej. Jest ona niezastąpionym źródłem taniego surowca, a technologia jej przetwarzania nie wymaga użycia wypełniaczy (w 2015 r. udział mas wtórnych w produkcji papieru i tektury w Polsce wynosił 43,8%; Godlewska i Jastrzębski 2016). Do głównych asortymentów produkowanych w Polsce z papierów makulaturowych należą: papiery do celów opakowaniowych (np. na warstwy składowe tektury falistej, tektury pudełkowe), papiery higieniczne (w tym bibułka *tissue*), wytwarzane w wielu małych i średnich papierniach, a także większość papierów gazetowych i częściowo papierów do druku i pisania. Powoduje to, mimo niewątpliwych korzyści ekonomicznych i środowiskowych rozwoju wykorzystania makulatury, systematyczne ograniczanie zużycia wypełniaczy w produkcji papieru. Stosowanie węgla wapnia i kaolinu do powlekania papieru i tektury wydaje się natomiast nie ulegać temu trendowi, na co wskazuje wyraźnie rosnąca produkcja wyrobów kartonowych, pudeł i pudełek (coraz powszechniej powlekanych), która w ciągu ostatniej dekady uległa podwojeniu, podczas gdy produkcja papieru i tektury zwiększyła się o 57%, a podaż papierów do celów graficznych wzrosła o zaledwie 9%.

Na obraz rynku papierniczego znaczący wpływ ma także digitalizacja. Stałemu ograniczeniu ulega zużycie tradycyjnego papieru gazetowego na rzecz pozyskiwania informacji drogą elektroniczną (*online*). Mniejsze zagrożenia ze strony technologii cyfrowych dotyczą drukowanych czasopism specjalistycznych i książek, które wciąż preferują czytelnicy. Pozwala to przypuszczać, że popyt na papiery specjalistyczne (wytwarzane zwykle z dużym udziałem wypełniaczy) utrzyma się na dotychczasowym poziomie.

Literatura

- BN-90/6016-63 – Węglan wapniowy naturalny.
- Dąbrowski, J. 2003. Zastosowanie kaolinu do wypełniania oraz do powlekania papieru. *Mat. V Konferencji Naukowo-Technicznej „Zastosowania surowców ilastych i kaolinowych w różnych gałęziach przemysłu”*, Leśna k. Lubania Śląskiego 11–13.06.2003 r.
- Dąbrowski, J. 2004. *Analiza sytuacji i strategia wdrażania technologii masowego odkwaszania w Polsce*. [Online] <https://bn.org.pl/inne/wpr/Dabrowski.pdf> [Dostęp: 10.10.2018].
- Godlewska, K. i Jastrzębski, M. 2016. Produkcja i zużycie papieru i tektury w Polsce w 2015 r. *Biuletyn Stowarzyszenia Papierników Polskich* 11, s. 22–29.
- GUS, 2017a – dane statystyczne za lata 2007–2016.
- GUS, 2017b – Produkcja wyrobów przemysłowych w 2017 roku.
- Kacperowska, D. 2016. Historia jednego surowca... papier. *Logistyka odzysku* 1, styczeń – marzec, s. 64–67.
- Lewicka, E. 2001. Ewolucja rynku kaolinu w Polsce na tle tendencji światowych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi Polski – Mineral Resources Management* t. 17, z. 3, s. 23–34.
- Michniewicz, M. i Janiga, M. 2009. *Sprawozdanie z pracy: „Opis i analiza stanu eksploatowanych w Polsce instalacji przemysłu celulozowo-papierniczego w aspekcie stosowania technik BAT oraz osiągniętych efektów środowiskowych: zużycia zasobów oraz emisji zanieczyszczeń”*. Stowarzyszenie Papierników Polskich.
- Rebane, S. 2018. Filling the void: calcium carbonate markets look to grow. *Industrial Minerals*, March 2018.
- Suhr i in. 2015 – Suhr, M., Klein, G., Kourti, I., Gonzalo, M.R., Santonja, G.G., Roudier, S. i Sancho, L.D. 2015. *Najlepsze dostępne techniki (BAT)*. Dokument referencyjny w zakresie produkcji mas włóknistych, papieru i tektury.
- Werner, A. 2016. Produkcja i zużycie tektury falistej w Polsce w 2015 roku. *Biuletyn Stowarzyszenia Papierników Polskich* 11, s. 33–36.
- Wilson, I. i Lai, L. 2014. Global trends of mineral pigments in paper. *Industrial Minerals*, June 2014.