



I E G U L D Ī J U M S T A V Ā N Ā K O T N Ē

## ERAF projekta Nr. 1.1.1.1/16/A/042 “Bērza mizas pārstrāde ekoloģiskos šķiedru bio-kompozītos un produktos ar augstu pievienoto vērtību”

### Atskaite par veiktajām darbībām pārskata periodā 01.08.2017.-31.10.2017.

Pārskata periodā pēc laika grafika tika īstenotas sekojošas aktivitātes:

- Turpinās 1.1. aktivitāte “Priekšapstrādes procesa sākotnējo tehnoloģisko parametru izvēle”, bet nākamajā etapā tā tiks pabeigta;
- Turpinās iepriekšējā etapā uzsāktā 1.2. aktivitāte “Pildvielas ķīmiskā sastāva izpēte atkarībā no priekšapstrādes parametriem”.
- Turpinās 2. aktivitāte “Ekoloģiskas saistvielas iegūšana no depolimerizētas izekstraģētas tāss”;
- Turpinās 3.1. aktivitāte “Šķiedru biokompozītu iegūšanas sākotnējo tehnoloģisko parametru izvēle”, bet nākamajā etapā tā tiks pabeigta;
- Sākta 3.2. aktivitāte “Šķiedru biokompozītu iegūšanas optimālo parametru izvēle atkarībā no izejvielas”.
- Sākta 5.1. aktivitāte „Publikāciju izstrāde iesniegšanai Web of Science vai SCOPUS datubāzēs”

Dotā laika perioda **mērķis** bija pārbaudīt sākotnēji izvēlētos pildvielas priekšapstrādes procesa (1.1.akt.) un bio-kompozītu iegūšanas (3.1.akt.) tehnoloģiskos parametrus, izmantojot pilno 3 faktoru eksperimentu plānu, kas noslēgsies nākamajā etapā. Turpinās iepriekšējā periodā uzsāktā 1.2. aktivitāte, kas ietver sevī 1.1. aktivitātes rezultātā iegūtās pildvielas (lignocelulozes) ķīmiskā sastāva izpēti. Turpinās ekoloģiskas saistvielas iegūšanu (2.akt.), lai varētu realizēt 3.1. aktivitāti – izstrādāt sākotnējos tehnoloģiskos parametrus un iegūt bio-kompozīta prototipu kā pildvielu izmantojot bērza skaidas. Iesākta ir izejvielas sagatavošana 3.2. aktivitātes ietvaros, lai varētu veikt eksperimentus, lai iegūtu bio-kompozītu, kā pildvielu izmantojot 1.1. aktivitātē iegūto lignocelulozi un lūksnes-koksnes maisījumu.

### 1. aktivitāte “Pildvielas priekšapstrāde ar hemiceluložu konversiju furfurolā”

Dotās aktivitātes **mērķis** ir iegūt piemērotu lignocelulozi kā pildvielu no bērza lūksnes-koksnes maisījuma pēc tā hemiceluložu konversijas furfurolā priekš projekta 3. aktivitātes.

**1.1. un 1.2. aktivitātes** šobrīd tiek īstenotas paralēli. Tādēļ šajā projekta pārskata periodā, balstoties uz iepriekšējā pārskata perioda novērojumiem par izejvielas (bērza lūksne) sākotnējā mitruma ietekmi uz celulozes saturu tās lignocelulozes atlikumā pēc hidrolīzes procesa, izveidots un uzsākts jauns pilnā 3 faktoru eksperimentu 2<sup>3</sup> tipa

plāns, kur izmainīts viens sākotnējais ietekmējais faktors – izejvielas sākotnējais mitrums. Šī faktora jaunās gala robežas ir 15% un 25%, attiecīgi vidējais mitrums ir 20% ar soli 5%. Hidrolīzes temperatūra (160, 170 un 180°C), katalizatora daudzums (4, 5 un 6%, rēķinot uz abs.s.iz.) un apstrādes laiks (70 min) atstāts iepriekšējās vērtībās. Ņemot vērā, ka eksperimentam nepieciešamās izejvielas mitrumsaturs uzglabāšanas laikā bija samazinājies zem 15%, vispirms tas bija jāpalielina. Tas panākts, izejvielai pievienojot destilētu ūdeni. Kad izejvielas sākotnējais mitrums sasniedza 15,0±1,0% intervālu, tika veikti visi nepieciešamie hidrolīzes eksperimenti atbilstoši jaunajam izveidotajam 3 faktoru eksperimentu 2<sup>3</sup> tipa plānam. Iegūtais hidrolizāts analizēts ar iepriekšējā pārskata periodā izstrādāto HPLC metodi.

Iegūtie dati par hidrolizāta sastāvu liecina, ka, ceļot katalizatora daudzumu un apstrādes temperatūru pie izejvielas sākotnējā mitruma 15%, celulozes un hemiceluložu destrukcija bērsa lūksnē pastiprinās. Hidrolīzes procesa laikā no bērsa lūksnes visvairāk veidojas etiķskābe un furfurols – attiecīgi 3,6-4,5% un 4,5-5,0%, rēķinot no absolūti sausas izejvielas. Zīmīgs ir fakts, ka, paceļot apstrādes temperatūru un pievienojot vairāk katalizatora, kopējais iegūtais furfurola daudzums nedaudz samazinās, bet visā visumā tie ir ļoti līdzīgi. Tādēļ apskatot šajā pārskatā iegūtos furfurola iznākumus, salīdzinot ar iepriekšējos pārskata periodos iegūtajiem iznākumiem, kur izejvielas sākotnējais mitrumsaturs bija 10%, skaidri iezīmējas, ka, paaugstinot izejvielas sākotnējo mitrumu līdz 15%, furfurola iznākumi ir samazinājušies par 1,5-2,0%, rēķinot no absolūti sausas izejvielas. Šādi rezultāti ir pretrunā arī ar iegūto furfurola iznākumu 7,22% pie hidrolīzes apstākļiem 170\_5\_70\_20. Šāda neatbilstība varētu būt skaidrojama ar vairākiem apstākļiem:

- 1) šajā pārskata periodā izmantotā izejviela ir mākslīgi mitrināta. Līdz ar to mākslīgi pievadītais mitrums, iespējams, nav aizsniedzies līdz izejvielas dziļākajām šūnām, kas tādējādi varētu kavēt katalizatora difūziju izejvielas iekšējos slāņos.
- 2) šajā reizē izmantotā izejviela (pēc vizuāliem novērojumiem) saturēja izmēru ziņā lielākas daļiņas nekā tas bija iepriekšējos eksperimentos. Lielāks daļiņu izmērs palielina nevienmērīgāku hidrolīzes reaktora aizpildījumu. Tādējādi radot iespēju reaktoram cauri plūstošajam tvaikam ātrāk iziet cauri materiālam, kas noved pie tā, ka netiek nodrošināti nepieciešamie hidrolīzes procesa apstākļi, kā arī katalizatora izkliedi uz daļiņu virsmas.

Balstoties uz iegūtajiem rezultātiem, jaunizveidotais 3 faktoru eksperimentu 2<sup>3</sup> tipa plāna izpilde tika apturēta. Atlikušajā pārskata laika posmā 4 kg samitrinātais izejvielas paraugs ar mitrumsaturu 15,0±1,0% tika samalts ar āmura tipa dzirnavām „Retsch GmbH SM100”, kas aprīkots ar sietu, kura acu izmērs bija 10×10 mm. Tālāk šim materiālam noteikts frakcionālais sastāvs, izmantojot sijātāju, kas aprīkots ar 5 sietiem, kuru acu izmērs bija attiecīgi 6,3; 4,0; 2,0; 1,0 un 0,5 mm. Sijāšanas parametri – iesvars 440±20g; sijāšanas laiks 180 s, vibrācijas amplitūda 80.

Pēc samaltās izejvielas sadalīšanas frakcijās no katra parauga tika paņemts  $30 \pm 5$  g paraugs un sasmalcināts ar āmura tipa dzirnavām, kas aprīkotas ar sietu, kura acu izmērs bija 0,5 mm. Šim samaltajam materiālam uzsākta strukturālo ogļūdeņražu sastāva analīze (rezultāti tiks iekļauti nākamajā pārskata perioda atskaitē). Pārējais materiāls, izņemot frakciju  $\leq 0,5$  mm, tika sajaukta kopā un sadalīts divās vienādās daļās priekš hidrolīzes eksperimentiem. Vienā gadījumā hidrolīzes eksperimenti veikti ar alumīnija sulfātu kā katalizatoru, bet otrā ar sērskābi. Hidrolīzes temperatūra  $180^\circ\text{C}$ , katalizatora daudzums 6%, apstrādes ilgums 70 min, izejvielas sākotnējais mitrums 15%. Lai vieglāk varētu izvērtēt malšanas efektivitāti uz furfurola un citu hemiceluložu un celulozes degradācijas produktu veidošanos, iegūtie dati salīdzināti ar no nemaltās izejvielas hidrolīzes, kur kā katalizators izmantots alumīnija sulfāts.

Eksperimentāli iegūtie dati liecina, ka izejvielas sasmalcināšana pirms hidrolīzes procesa dod ievērojamu furfurola iznākuma pieaugumu, bet pārējo komponentu izmaiņas tikpat kā nav novērojamas. Aizvietojojot alumīnija sulfātu ar sērskābi, ir iespējams iegūt vēl vairāk furfurola, kura iegūtais apjoms sasniedz jau 60% no teorētiski iespējamā. Ņemot vērā, ka alumīnija sulfātam ir zemākas katalītiskās īpašības nekā sērskābei, tad no tā var secināt, ka, lai sasniegtu līdzvērtīgu furfurola iznākumu, kāds tas ir ar sērskābi, ir jāpalielina tā daudzums vai koncentrācija. Līdz ar to ir nepieciešams nospraust jaunas eksperimentālā plāna robežas, lai izstrādātu pilno 3 faktoru eksperimentu  $2^3$  tipa plānu.

## **2. aktivitāte “Ekoloģiskas saistvielas iegūšana no depolimerizētas izekstraģētas tāss”**

Dotās aktivitātes **mērķis** ir bērza tāss suberīna hidrolītiskā depolimerizācija un tās primāro produktu analīze. Tiks pētīts bio-kompozītu saistvielas sastāvs, lai varētu pilnvērtīgi veikt pētījumu par saistvielas izmaiņām atkarībā no izekstraģētas bērza tāss frakcionālā sastāva un no depolimerizācijas vides. Rezultātā tiks izstrādāti optimālie parametri ekoloģiskas saistvielas iegūšanai no depolimerizētas izekstraģētas tāss. Iegūtā saistviela tiks izmantota lai izstrādātu 3 šķiedru bio-kompozītu prototipus, un lai pārbaudītu, vai tie kvalificējas kā mitrumizturīgas plātnes pēc EN 1087-1.

Paralēli tam, ka tiek gatavota saistviela ūdens vidē pie jau zināmiem parametriem 3.1. aktivitātes nepieciešamībai, šī pārskata perioda pētniecisko eksperimentu uzmanība bija vērsta arī uz suberīnskābes saturošās saistvielas iegūšanu etanola vidē, saistvielas iegūšanas metodikas pilnveidošanu, kā arī saistvielas īpašību raksturošanu, ņemot vērā iepriekšējos eksperimentos iegūto pieredzi ar saistvielas iegūšanu ūdens vidē.

### **Etanola vidē suberīnskābes saturošās saistvielas iegūšana un raksturošana**

Lai varētu salīdzināt vides ietekmi uz saistvielas īpašībām, etanola vides saistvielas iegūšanas eksperimenti bija maksimāli pietuvināti ūdens vides saistvielas iegūšanas metodikai. Tā kā etanola vides pH mērījumi ievērojami atšķīrās no ūdens vides mērījumiem, tika izlemts ievērojamas etanola koncentrācijas klātbūtnē pH vidi nemērīt. Tāpēc arī suberīnskābju sāļu – sārma šķīdums ar koncentrētu slāpekļskābi tika

neitralizēts un paskābināts, nevis ņemot vērā pH, bet vienkārši pievienojot skābi tādā pašā daudzumā kā ūdens vides metodikas gadījumā.

Pirmā eksperimenta gaitā radās secinājumi, ka, paskābinot suberīnskābju sāļu – sārma - etanola suspensiju līdzīgi kā ūdens vides gadījumā, izveidojušās suberīnskābes labi šķīst etanolā, tāpēc rezultātā pamatā tika nofiltrēts tikai ligno-ogļhidrātu komplekss. Atdalot etanolu ar ietvaicēšanu, varēja atgūt kādu daļu no nogulsnes izkritušajām suberīnskābēm, taču, kā parādīja zemais iznākums (67,2%), zudumi bija ievērojami.

Atkārtojot pirmo eksperimentu, ņemot vērā iepriekšējo pieredzi, bija izmantota pilnveidota iegūšanas metodika, kurā pirms skābes pievienošanas maksimāli tika atdestilēta etanola saturošā frakcija. Tomēr šajā eksperimentā bija grūtības ar ligno-ogļhidrātu kompleksu, kas apgrūtināja ietvaicēšanas procesu un ūdens suspensijas pārvietošanu, jo izveidoja lipīgus un grūti pārkraujamus aglomerātus. Tāpēc tālākajos eksperimentos pirms ietvaicēšanas ligno-ogļhidrātu kompleksu atdalīja no darba šķīduma ar filtrēšanu. Tāpat arī šajā eksperimentā bija problēmas ar strauju pH rādījumu lēcieni jau otrajā skalošanas reizē, kas nozīmēja, ka nebija pietiekami labi izreaģējis sārms, kas atradās cietā atlikuma aglomerātā, ko pierāda arī paaugstinātais iznākums (83,0%). Tāpēc bija izlemts nākamajos eksperimentos biežus pirms paskābināšanas pievienot kopējai suspensijai.

Trešajā piegājienā veiktais eksperiments, ņemot vērā visus uzlabojumus, noritēja bez ievērojamām problēmām un parādīja reālo vidējo saistvielas iznākumu (73,5%) gandrīz koncentrēta etanola vidē.

Iepriekšminētajos eksperimentos iegūtajām suberīnskābes saturošajām saistvielām bija noteikta šķīdība ūdenī, epoksigrupu saturs un skābes skaitlis. No iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka gandrīz koncentrētā etanola vidē iegūtās saistvielas šķīdība dimetilsulfoksīdā (63,6%) ir līdzīga kā ūdens vides gadījumā. 12. depolimerizācijas (pirmais mēģinājums) saistvielas zemais skābes skaitļa rādījums (73,8 mg KOH/g) un epoksi-grupu neesamība neizraisīja izbrīnu, jo saistvielas iegūšanas procesam bija vairāki trūkumi, kā rezultātā epoksigrupu saturošās suberīnskābes izšķīdušas spirtā un pārgājušas šķīdumā pēc filtrācijas. Savukārt saistviela, kas bija iegūta 13. depolimerizācijas procesā (otrais mēģinājums) uzrādīja augstu epoksi-grupu saturu (31,1%), kas atbilst literatūrā aprakstītajiem rādītājiem, bet skābes skaitlis (112,4 mg KOH/g) bija vidēji par 30 vienībām augstāks nekā ūdens vidē iegūtajām saistvielām. Vislielākais pārsteigums bija par 14. depolimerizācijas (trešais mēģinājums) saistvielu, neskatoties uz to, ka tā bija iegūta maksimāli rūpīgi. Iegūtajos analīžu rezultātos līdzīgi kā 12. depolimerizācijas gadījumā epoksi-grupas neuzrādījās. Savukārt skābes skaitli šai saistvielai nebija iespējams noteikt, jo ar automātisko titrēšanas iekārtu neizdevās sasniegt titrēšanas beigu punktu, tas tiks risināts nākamajā pārskata periodā, ņemot mazākus analizējamā parauga iesvarus.

Nākamā perioda laikā paredzēts:

- Iegūt suberīnskābes atšķaidītā (kā izejviela ņemta ar etanolu mitra, ekstrahēta bērza tāss no ekstrakcijas reaktora) etanola šķīdumā.
- Iegūtās saistvielas etanola vidē tiks izmantota plātņu izgatavošanā un īpašību noskaidrošanā, lai izvēlētos depolimerizācijas vidi.

- Kad tiks izvēlēta depolimerizācijas vide, tiks sastādīts faktoreksperimentu plāns apstrādes laika, sārma koncentrācijas un vides pH variāciju eksperimentiem.

### 3. aktivitāte “Mitrumizturīgo šķiedru bio-kompozītu iegūšana”.

Dotās aktivitātes **mērķis** ir izstrādāt optimālos parametrus šķiedru bio-kompozītu iegūšanai, kur kā saistviela tiek izmantotas depolimerizētas un izgulsnētas Suberīnskābes, bet kā pildvielas – bērza skaidas, bērza mizas lūksne un tās lignoceluloze. Rezultātā ar katru no pildvielām tiks izstrādāti 3 šķiedru bio-kompozītu prototipi, lai pārbaudītu, vai tie kvalificējas kā mitrumizturīgas plātnes pēc standarta EN 1087-1. Ar šķiedru bio-kompozītiem tiek domāts kokskaidu plātnes, kuru iegūšanai izejvielas nāk no pirmajām divām projekta aktivitātēm (saistviela no WP2 un pildvielas no WP1).

#### 3.1. aktivitāte “Šķiedru bio-kompozītu iegūšanas sākotnējo tehnoloģisko parametru izvēle”

Turpinot meklēt plātņu izgatavošanas sākotnējo tehnoloģisko parametru robežas, šajā periodā tika veikta pilnā faktoru eksperimenta (3 faktoru eksperimentu  $2^3$  tipa plāna) trešā kārtā (PFE3). Plātņu iegūšanas mainīgie parametri bija: saistvielas daudzums (Sk) 15-25%, presēšanas temperatūra (T) 200-220°C un laiks (t) 5-15 min. Maksimālais presēšanas spiediens bija 2 MPa, bet presēšanas ciklogramma tika izmantota no PFE2, spiedienu samazinot līdz 0,1 MPa uz 30 s pēc 2 un 5 presēšanas min. Katrs eksperiments tika atkārtots divreiz. Atšķirībā no iepriekšējiem PFE, PFE3 izdevās veiksmīgi, proti, visi plātņu paraugi izgatavoti pēc plāna un iegūto datu matemātiskai novērtēšanai tika izmantota datorprogramma Umetrics MODDE 9.0.

Iegūtie dati ir salīdzināti ar standarta vērtībām, kā arī ar rūpniecisko kokskaidu plātņu īpašībām, kas ir paredzētas lietošanai paaugstinātā mitruma apstākļos. Presējot 15 min pie T 220°C ar S 25%, elastības modulis (MOE) nerasniedz standarta vērtību, bet lieces pretestība (MOR) sasniedz, kas norāda uz negatīvo ilgāka laika ietekmi tieši uz iegūtā bio-kompozīta elastības īpašībām. Savukārt, gan ūdens absorbcijas spēja (WA), gan uzbrišana biezumā (TS) labākas vērtības sasniegtas pie t 15 min; ņemot vērā, ka WA ir stingri atkarīgs no blīvuma, kas pie t 15 min ir zemāks par to, kas sasniegts pie t 5 min, izriet, ka ilgāks presēšanas laiks negatīvi ietekmē plātņu ūdens absorbcijas īpašības, jeb šādi apstākļi kavē ūdens uzsūkšanos.

PFE3 labākus rezultātus uzrāda paraugi presēti pie apstākļiem S 25%, T 220°C, t 5 min, taču to blīvums ir 0,885 g cm<sup>-3</sup>, kas joprojām ir pārāk augsts (standartā prasība – 0,85 g cm<sup>-3</sup>). Aplūkojot plātņu blīvuma izmaiņas atkarībā no mainīgajiem parametriem, var secināt, ka blīvums būtiski paaugstinās, paaugstinoties presēšanas temperatūrai no 200 līdz 220°C un saistvielas daudzumam no 15 līdz 25%, kamēr presēšanas laiks neietekmē blīvuma izmaiņas. No iegūtā datorprogrammas modeļa var redzēt, ka presēšanas parametri T 220°C un S 20% rezultē plātņu blīvumu 0,82 g cm<sup>-3</sup>, uz ko vajadzētu orientēties, meklējot optimālās plātņu īpašības.

Plātņu uzbrišana (TS) būtiski uzlabojas no 24% līdz 8%, paaugstinoties visiem presēšanas mainīgajiem parametriem. Izveidotais datorprogrammas modelis prognozē,

ka, turpinot paaugstinot mainīgos presēšanas parametrus, ir iespējama vēl lielāka TS uzlabošana.

Plātņu lieces īpašības (MOE un MOR) arī būtiski uzlabojas, paaugstinoties presēšanas temperatūrai un ilgumam, taču tikai ar S15%. Pie saistvielas daudzuma S 25% ir sasniegtas augstākās gan MOR, gan MOE vērtības, taču tikai pie maksimālās temperatūras (T 220°C), kamēr presēšanas ilgumam vairs nav ietekmes. Izmantotās datorprogrammas modelis prognozē, ka, nepaaugstinoties plātņu blīvumam, lieces īpašības ir iespējams vēl paaugstināt, paceļot presēšanas temperatūru līdz T 230°C ar S 25% un t 5 min.

No veiktā PFE3 un iegūto datorprogrammas modeļiem ir skaidrs, ka ir iespējama plātņu iegūšanas parametru optimizācija, paaugstinot temperatūru un varbūt pat saistvielas daudzumu, taču, ņemot vērā iegūto pieredzi veicot PFE1 un PFE2, tas ir sprādzienbīstami. No citas puses, samazinot presēšanas laiku 7-5-3 min, iespējams, varētu T paaugstināt līdz pat 235°C un S līdz 30%. Tādā gadījumā varētu vēl samazināt spiedienu, lai kontrolētu blīvumu un izslēgtu sprādzienu.

### **3.2. aktivitāte “Šķiedru biokompozītu iegūšanas optimālo parametru izvēle atkarībā no izejvielas”.**

Šīs aktivitātes ietvaros pagaidām tiek gatavota izejviela (lignoceluloze un lūksnes-koksnes maisījums) tālākiem pētījumiem – žāvēta, smalcināta un frakcionēta, lai sākumā noteiktu īpašības (frakcionālo sastāvu, pelnu saturu un kopējo cukuru saturu), kas nepieciešamas, lai uzsāktu plātņu presēšanas optimālo parametru meklējumus.

#### **Secinājumi:**

- Veiksmīgi iegūtais 3. pilnais faktoru eksperiments norāda pašlaik optimālos plātņu iegūšanas apstākļus - S 25%, T 220°C, t 5 min.
- Iegūtais būtisks datorprogrammas modelis prognozē, ka plātņu īpašības varētu būt vēl uzlabotas paceļot presēšanas temperatūru līdz T 230°C ar S 25% un t 5 min.
- Līdz ar to, nākamajā projekta periodā tiek plānots pēdējais PFE, kurš arī noslēgs 3.1 aktivitāti.

### **5.1. aktivitāte „Publikāciju izstrāde iesniegšanai Web of Science vai SCOPUS datubāzēs”.**

3.1. aktivitātes ietvaros veikta rezultātu izplatība starptautiskajā vidē, kas norisinājās Romā, 4.-7. oktobrī, konferences “6th International Conference on INNOVATIVE NATURAL FIBRE COMPOSITES FOR INDUSTRIAL APPLICATIONS” ietvaros, kurā piedalījās Pētnieks Ramūnas Tupčiauskas ar mutisku referātu ar nosaukumu “Ecological particleboard bonded with suberinic acids”, kurā prezentēti pirmējie rezultāti par ekoloģisku skaidu plākšņu iegūšanu un to zinātnisko un praktisko potenciālu. Līdz ar to ir uzsākta arī **5.1. aktivitāte**, jo prezentētos un apkopotos rezultātus paredzēts iesniegt publicēšanai starptautiski citējamā žurnālā “Journal of Natural Fibers”, izdevējs: Taylor & Francis. Žurnāls indeksēts Scopus un Web of Science datu bāzēs ar ietekmes koeficientu 0.73 – 2015./2016. gadā.

13.11.2017.

Dr.sc.ing. Jānis Rižikovs  
Projekta zinātniskais vadītājs