



No atjaunojamām izejvielām iegūtas un nanokristālisko celulozi modificētas kriogēnās izolācijas izstrāde / Development of Biobased Cryogenic Insulation Modified with Nanocrystalline Cellulose

Projekts Nr. 1.1.1.5/ERANET/18/03

Uzsaukums, aktivitāte:
ERA-NET Cofund M-ERA.Net 2

Projekta progressa pārskats par periodu 01.09.2019.-29.02.2020.

Projekta mērķis: Bio4Cryo projekta galvenais mērķis ir izstrādāt daudzslāņu, cietā putupoliuretāna kriogēnās izolācijas materiālu ar termoreflektīvo pārklājumu, kā izejvielas putuplasta izstrādei ir paredzēts izmantot ilgtspējīgus un atjaunojamus resursus no lauksaimniecības un koksnes ķīmiskās pārstrādes produktiem.

Šobrīd projektā tiek realizētas sekojošas aktivitātes, kur LV KĶI ir galvenais izpildītājs vai dalībnieks:

0. aktivitāte: Projekta vadība un koordinācija

- 0.1. Projekta koordinācija un iekšējās komunikācijas nodrošināšana
- 0.2. Darba paku koordinācija, mājaslapas izveidošana, virtuālās projekta darba vides izveide izvēlētajā koplietošanas programmā
- 0.3. Projekta ieviešanas progressa pārskatu sagatavošana

1. aktivitāte: Polioliu izstrādne no atjaunojamām izejvielām

- 1.1. Piedalīties biopolioliu sintēzē no atjaunojamām izejvielām ar dažādu funkcionalitāti
- 1.2. Piedalīties sintezēto biopolioliu īpašību noteikšanā un ķīmiskās struktūras raksturošanā
- 1.3. Vispiemērotākā polioliu sintēzes metodes mērogošana pilotreaktorā (*up-scaling*)

2. aktivitāte: Nanocelulozes sintēze un raksturojums

- 2.1. Sintezēt nanocelulozi kā izejvielu izmantojot dažādus kokapstrādes atkritumus - zāģskaidas, skaidas, šķeldu utt.
- 2.2. Iegūtās nanocelulozes īpašību raksturojums
- 2.3. Nanocelulozes sintēzes procesa mērogošana (*up-scaling*). Sintezēt nanocelulozes ūdens dispersiju lielākā daudzumā, lai to izmantotu nanocelulozes/PU nanokompozītu izstrādnei

3. aktivitāte: Inovatīva termiskā/termoreflektīvā pārklājuma izstrādne PU izolācijas materiālam

- 3.1. Definēt termiskā/termoreflektīvā pārklājuma īpašības, lai to varētu uzklāt cietajam poliuretāna (PU) putuplastam un demonstratoram, kas tiks izstrādāts 6. Darba pakā

- 3.2. Noteikt termiskās lineārās izplešanās koeficientu izstrādātajam termiskajam/termoreflektīvajam pārklājumam
- 3.3. Piedalīties izstrādātā termiskā/termoreflektīvā pārklājuma testēšanā kriogēnā temperatūrā

4. aktivitāte: Daudzslāņu kriogēnās izolācijas materiāla izstrādne

- 4.1. Izstrādāt vispiemērotāko metodi nanocelulozes disperģēšanai izstrādātajos poliolos
- 4.2. Izstrādāt PU putuplasta receptūras, lai iegūtais materiāls varētu tikt izmantots kā kriogēnā izolācija
- 4.3. Izstrādāt cietā PU putuplasta un nanokristāliskās celulozes nanokompozītus, noteikt termiskās lineārās izplešanās koeficientu izstrādātajam materiālam, novērtēt nanocelulozes ietekmi uz dažādām materiāla īpašībām

5. aktivitāte: Izstrādātā PU izolācijas putuplasta un vairākslāņu izolācijas materiālu testēšanu istabas un kriogēnā temperatūrā

- 5.1. Piedalīties cietā PU putuplasta visraksturīgāko īpašību raksturošanā: siltumvadītspējas koeficients, poru uzbūve, mehāniskās īpašības utt.
- 5.2. Piedalīties cietā PU putuplasta termiskās stabilitātes un termisko īpašību raksturošanā izmantojot instrumentālās analīzes metodes: TGA, DSC, DMA un TMA
- 5.3. Noteikt nanocelulozes ietekmi uz PU putuplasta uzputošanas, cietā segmenta veidošanas un tā ietekmi uz putuplasta mehāniskajām un termiskajām īpašībām, novērtēt nanocelulozes ietekmi uz putuplasta dimensiju stabilitāti

7. aktivitāte: Izstrādātās kriogēnās izolācijas vides novērtējums

- 7.1. Dzīves cikla novērtējums izstrādātās kriogēnās izolācijas komponentēm no atjaunojamām izejvielām

Periodā paveiktais

1. aktivitāte: Poliolu izstrādne no atjaunojamām izejvielām

No sadarbības partnera Krakovas Tehniskās universitātes saņemts augstfunkcionālā poliola sintēzes tehnoloģiskās vadlīnijas. Sākti sagatavošanās darbi sintēzes mērogošanai (angļu val. *up-scale*) 50 L reaktorā.

2. aktivitāte: Nanocelulozes sintēze un raksturojums

Nanocelulozes sintēzei izvēlētas 2 veidu izejvielas:

- 1) koksnes putekļi no zirgu pakaišu iegūšanas (2 daļiņu izmēri – putekļi un skaidas)
- 2) putekļi no bērza saplākšņa slīpēšanas procesa. Slīpputekļi rodas saplākšņa virsmas slīpēšanas procesā.

Veikti priekšmēģinājumi nanocelulozes iegūšanai no koksnes putekļiem, 70°C temperatūrā, attiecība skaidas: amonija persulfāts (APS): ūdens = 1:20:100 g. Iegūtais rezultāts ir atspoguļots 1. attēlā.



1. att. Sintēzes vizuālais rezultāts: a – pēc 8 h, b – pēc 16 h.

Pēc 16 h ilgas sintēzes skaidriņu daudzums ir acīmredzami samazinājies, bet joprojām ir redzamas nelielas putekļu atliekas. Secināts, ka nepieciešams palielināt APS koncentrāciju un sintēzes ilgumu. Līdz ar to sastādīts sintēžu plāns nanocelulozes iegūšanai ar APS metodi pie nemainīgas temperatūras (70°C), bet dažādām izejvielu attiecībām (koksne:APS:ūdens = 1:25:100; 1:50:100; 1:75:100) un dažāda sintēzes ilguma (8; 16; 24 h). Uzsākta sintēžu plāna realizācija. Tiks izvēlēti optimālākie apstākļi nanocelulozes iegūšanai.

4.aktivitāte: Daudzslāņu kriogēnās izolācijas materiāla izstrādne un 5. aktivitāte: Izstrādātā PU izolācijas putuplasta un vairākslāņu izolācijas materiālu testēšanu istabas un kriogēnā temperatūrā

1) No sadarbības partnera Krakovas Tehniskās universitātes tika saņemti poliuretāna (PUR) putuplasta paraugi testēšanai kriogēnā temperatūrā – spiedes izturība 77 K, stiepes stiprība gredzena formas paraugiem 77 K, termiskās izplešanās koeficients 77 – 400 K temperatūrā. Aprēķināts drošības koeficients K_3 , kas visiem paraugiem < 3 , līdz ar to neatbilst kriogēnās izolācijas prasībām.

2) Iegūta PUR putuplastu sērija, kuru sastāvā iekļauti polioli no atjaunojamām izejvielām – tallu eļļas. Noteiktu putuplastu siltumvadītspēja, kā arī iepriekšminētie raksturlielumi kriogēnās temperatūrās. K_3 visiem paraugiem ir > 3 . Perspektīvākajām receptūrām testēta adhēzija uz alumīnija virsmas (pirms un pēc kriošoka). Adhēzija atbilst prasībām – kā piemēru skat 2. un 3. att.

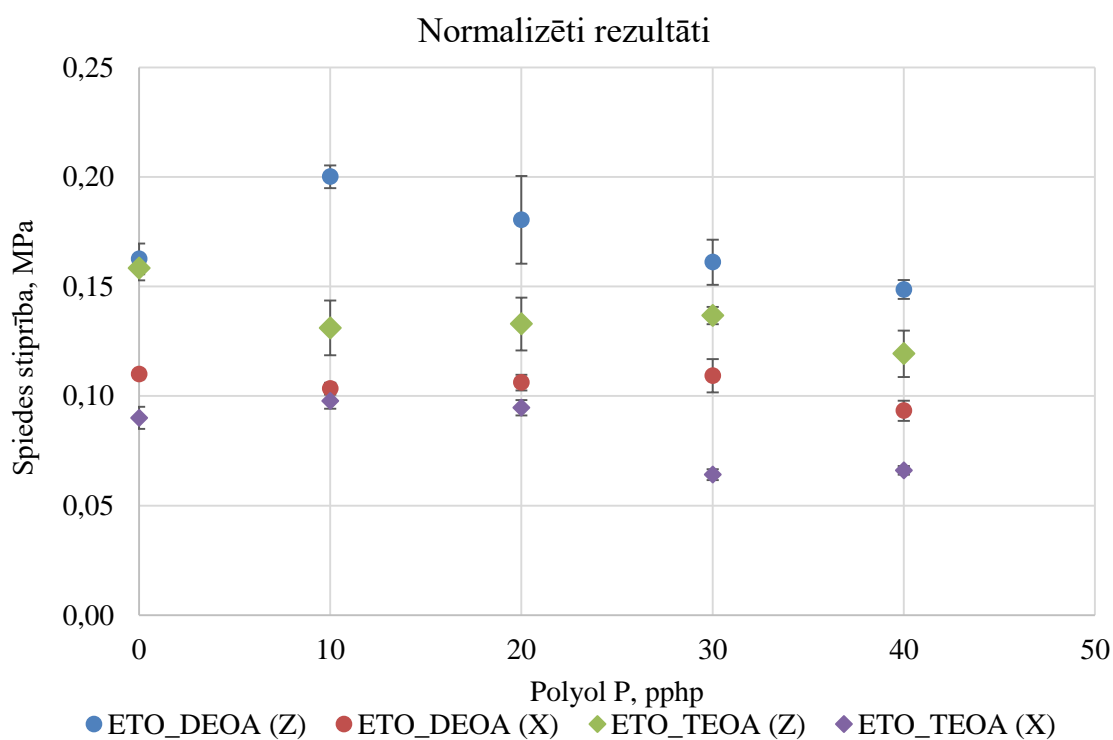


2. att. Parauga CF13 adhēzija uz alumīnija virsmas pirms kriošoka



3. att. Parauga CF13 adhēzija uz alumīnija virsmas pēc kriošoka

3) No sadarbības partnera Krakovas Tehniskās universitātes saņemts daudzfunkcionāls bio-poliols P, kas iekļauts PUR putuplastu sērijā. Testēta spiedes stiprība (0,15 – 0,22 MPa) un tās modulis (3,7 – 5,2 MPa) siltumvadītspēja (18,2 – 20,2 mW/(m·K)), blīvums (40-45 kg/m³), slēgto poru saturs, kā arī reakcijas starta un beigu laiks. Spiedes stiprība atkarībā no receptūrā izmantotā poliola P daudzuma ir redzama 4. attēlā.



4. att. Normalizēta spiedes stiprība uz blīvumu 40 kg/m³ pēc *Hawkins et al.*¹

Secināts, ka putuplasta īpašības atbilst nepieciešamajam pielietojumam un turpmākajā receptūras izstrādē var izmantot 40 pph (*parts per hundred polyol*).

4) No Krakovas Tehniskās universitātes saņemts arī otrs bio-poliols ar mazāku funkcionalitāti un izstrādāta receptūra PUR putuplastu sērijai, kur sastāvā iekļauti abi bio-polioli. Iegūti Foamat, blīvuma un slēgto poru rezultāti katalizatoru un blīvuma optimizācijai.

¹ Hawkins, M.C. Cell Morphology and Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foam. *J. Cell. Plast.* **2005**, *41*, 267–285.

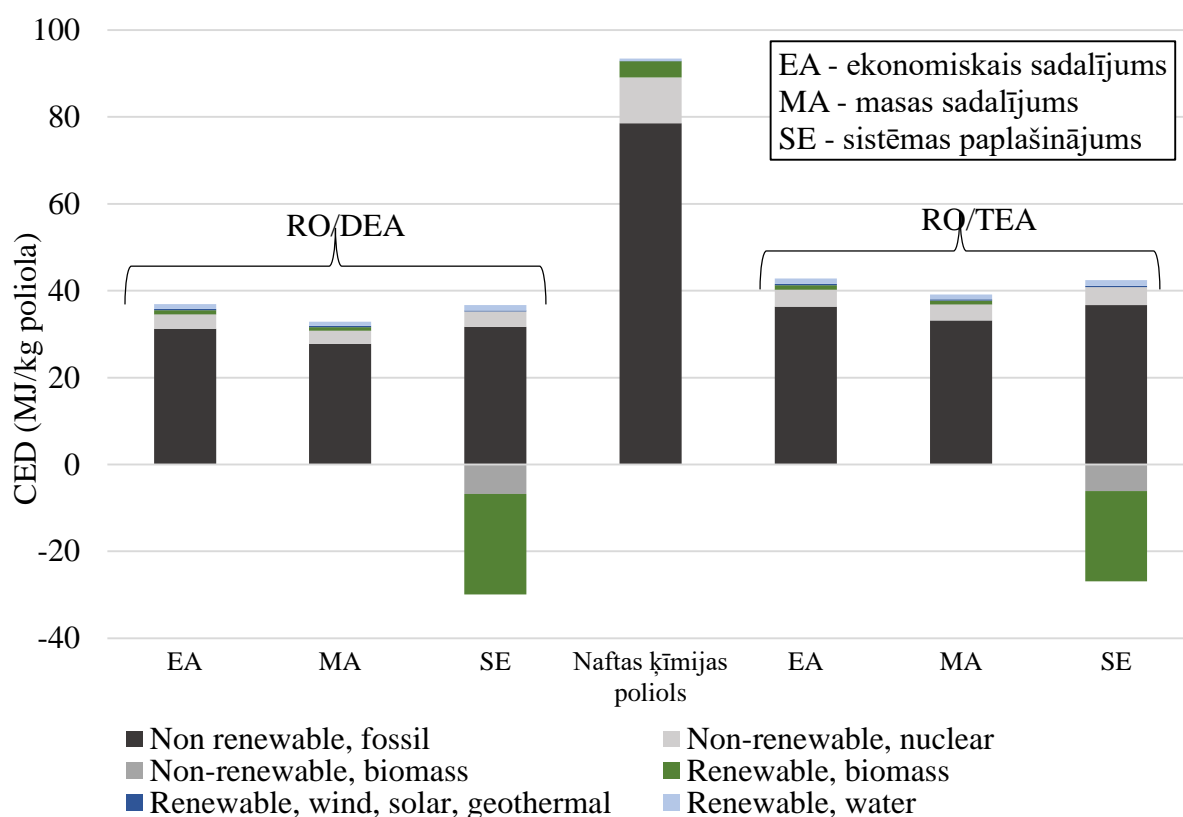
7. aktivitāte: Izstrādātās kriogēnās izolācijas vides novērtējums

LV KĶI izstrādātajiem rapšu eļļas polioliem, kas var tikt izmantoti PU receptūra kā ķēdes pagarinātāji, veikts Dzīves cikla novērtējums. **Funkcionālā vienība:** 1 kg rapšu eļļas poliola, kas ir piemērots cietā PU/PIR putuplastu izstrādei. **Sistēmas robežas** ir definēts no šūpuļa līdz vārtiem (angļu val. *Cradle to gate*), kas ietver izejmateriālu ieguvei un pārstrādi, kā arī ražošanu. Biopoliolu LCA analīzes gadījumā sistēmas robežas ietver izejmateriālu ieguvei un biopoliolu sintēzi.

Dzīves cikla ietekmes novērtējums (angļu val. *Life Cycle Impact Assessment*) tika veikts izmantojot LCA programmatūru SimaPro 9.0. Dzīves cikla ietekmes novērtējums tika veikts izmantojot ReCiPe 2016 Midpoint (H) V1.03 / World (2010) H metodi un kumulatīvo enerģijas pieprasījuma metodi.

Rezultāti. Siltumnīcefekta gāzu emisijas (SEG) un neatjaunojamās enerģijas izmantošana ir svarīgi parametri, lai salīdzinātu bioproduktus ar produktiem, kas iegūti no naftas ķīmijas izejvielām. Produkta vai procesa kumulatīvais enerģijas pieprasījums (*angļu val. cumulative energy demand (CED)*) atspoguļo tiešu un netiešu enerģijas patēriņu MJ vienībās visā dzīves ciklā. CED ņem vērā gan atjaunojamās, gan neatjaunojamās primārās enerģijas izmantošanu un enerģijas plūsmas, kas paredzētas gan enerģijai, gan materiālu ieguvei.

CED rezultāti, kas prezentēti atbilstoši rapšu eļļas poliola tipam - attiecīgi RO/DEA un RO/TEA, un izvēlētajam sadalījumam starp rapšu eļļu un raušiem eļļas iegūšanas procesā ir parādīti 5. attēlā. CED rezultāti tika salīdzināti ar naftas ķīmijas poliola CED, kas bija pieejams Ecoinvent v.3.5 datu bāzē.



5. att. CED rapšu eļļas biopolioliem atkarībā no sadalījuma starp rapšu eļļu un raušiem eļļas iegūšanas procesā un salīdzinājumā ar naftas ķīmijas poliolu.

Atšķirība starp abiem polioliem ir saistīta ar atšķirīgu eļļas un alkanolamīnu daudzumu katrā poliolā un enerģijas patēriņa atšķirībām poliolu sintēzes laikā, kas tika prezentēts projekta Bio4Cryo 2. perioda pārskatā. Rapšu eļļas poliolu sintēzei ir nepieciešami 0,44 un 0,48 kWh elektroenerģijas, lai 1 kg poliola ražotu pilotreaktorā (50 L).

Kopumā abiem rapšu eļļas biopolioliem ir zemāks CED nekā naftas ķīmijas poliolam, kam ir CED 93,4 MJ/kg. Zemākā CED ir gadījumos, kad rapšu eļļas ražošanas posmā tiek piemērota sistēmas paplašināšana kā sadalījuma metode. CED vērtības ir attiecīgi 6,8 un 15,5 MJ/kg RO/DEA un RO/TEA polioliem. Atkarībā no izvēlētās rapšu eļļas ražošanas procesā izvēlētās sadalījuma, CED RO/DEA polioliem rāda, ka ekonomiskā sadalījuma gadījumā CED samazinās par 60%, masas sadalījuma gadījumā – 65%. RO/TEA poliolam šie lielumi ir attiecīgi 54% un 58%, ja salīdzina ar naftas ķīmijas poliolu. Ja izmanto sistēmas paplašināšanas metodi, tad CED ir par 83% zemāks RO/DEA poliolā un par 93% zemāks RO/TEA poliolā, salīdzinot ar CED, kas vajadzīgs naftas ķīmijas poliolu sintēzei.

**Projekta koordinators īstenošanas vieta –
Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts (LV KĶI),
Dzērbenes iela 27, Rīga, LV-1006 (<http://www.kki.lv>, koks@edi.lv).**

**Plānotais kopējais projekta īstenošanas ilgums – 36 mēneši, 01.09.2018.-31.08.2021.
Projekta koordinators zinātniskais vadītājs: Dr.sc.ing. Uģis Cābulis (cabulis@edi.lv).**

Pārskats sagatavots: 28.02.2020.