

Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s.
Pulp and Paper Research Institute
Dúbravská cesta 14, 841 04 Bratislava



VÝSKUMNÁ SPRÁVA

Názov projektu: Nová metóda predspracovania biomasy kryolýzou

Etapa 2: Výskum vplyvu kinetiky a metód kryolýzy na celkovú efektivitu predspracovania a na morfológické zmeny substrátu na mikroskopickej úrovni.

Názov správy: WRV (Water Resistance Value) DEZINTEGROVANÉHO MLADÉHO DREVA

Autori správy: Ing. Štefan Boháček, PhD., Ing. Michal Halaj, PhD.,
Ing. Vladimír Ihnát, PhD.

2021

1. Číslo projektu: ITMS: 313011S735				
2. Prírastkové číslo: 3264		3. Podpis originálu riaditeľom sekcie		
4. Názov a adresa riešiteľského pracoviska: Výskumný ústav papiera a celulózy a.s., Dúbravská cesta 14, 841 04 Bratislava				
5. Vedúci riešiteľského pracoviska: Ing. Štefan Boháček, PhD. generálny riaditeľ a.s.		6. Riešiteľ projektu: Ing. Štefan Boháček, PhD.		
		7. Riešiteľ čiastkovej úlohy: Ing. Michal Halaj, PhD.		
		8. Druh úlohy: štátna		
9. Názov projektu: Nová metóda predspracovania biomasy kryolýzou				
10. Názov etapy: Výskum vplyvu kinetiky a metód kryolýzy na celkovú efektivitu predspracovania a na morfológické zmeny substrátu na mikroskopickej úrovni.				
11. Autori správy: Ing. Štefan Boháček, PhD., Ing. Michal Halaj, PhD., Ing. Vladimír Ihnát, PhD.				
12. Názov správy: Predspracovanie dreva kryolýzou.				13. Druh správy: Štúdia
14. Dátum ukončenia správy 06.2021	15. Číslo zväzku 1	16. Počet strán textu 11	17. Počet samostatných príloh: 0	18. Počet citovaných prameňov: 24
19. Počet výtlačkov správy 2	20. Dátum začiatku výskumu 06.2020	21. Dátum ukončenia 06.2021	22. Znak MDT	
			23. Stupeň utajenia: Prístupné	
24. Kľúčové slová: zadržiavanie vody v dreve, dezintegrované drevo, mladé drevo				

OBSAH

ÚVOD	04
1. MATERIÁL	05
1.1. Laboratórne vzorky.....	05
1.2. Impregnácia vodou	05
1.3. Varenie a tlaková impregnácia	06
2. VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	06
2.1. Impregnovateľnosť dezintegrovaného mladého dreva pri 60°C	06
2.2. Impregnovateľnosť dezintegrovaného mladého dreva v závislosti od veľkosti frakcie	06
2.3. Impregnovateľnosť dezintegrovaného mladého dreva v závislosti od teploty a tlaku	07
3. ZÁVER.....	09
4. LITERATÚRA.....	10

ÚVOD

Impregnácia, resp. penetrácia dreva vodou, resp. vodnými roztokmi je dlhodobá známa za rôznymi účelmi, ako napr. v papierenskom priemysle za účelom efektívnejšieho rozvlákňovania (Malkov, Tikka, Gullichsen 2003), konzervácie (Humar, Lesar 2009; Yamauchi a kol. 2007), nanášania hydrofóbnych látok buď vo forme emulzií (Xie a kol. 2011) alebo nanášania viacsýtneho alkoholu a viacsýtnej karboxylovej kyseliny s následnou tepelnou úpravou, pri ktorej dôjde k vzniku anhydridu príslušnej kyseliny, ktorý reaguje s alkoholom za vzniku esteru (Larnøy a kol. 2018), roztoky retardérov horenia (Baysal 2011, Tsuyumoto, Oshio (2009), zlepšenie vibračných vlastností za účelom výroby hudobných nástrojov (Matsunaga, Minato, Nakatsubo 1999).

V posledných rokoch sa z dôvodu trvalo udržateľného rozvoja výrazne zvyšuje dopyt po obnoviteľných zdrojoch energie, kde patrí aj energia z biomasy. Za účelom konverzie biomasy na biopalivá tekuté (bioetanol) a plynné (bioplyn) je nutné jej predspracovanie, aby sa zvýšila prístupnosť enzýmov, teda vyšší podiel fermentovateľných monosacharidov po enzymatickej hydrolyze. Tieto typy predspracovania sa delia na fyzikálne (mletie, drvenie, extrúzia, parná explózia, horúca voda, kryolýza) chemické (predspracovanie kyselinou alebo zásadou, iónové kvapaliny, organické rozpúšťadlá, ozonolýza, oxidácia za mokra), biologické (enzymatické, mikrobiálne, fungálne), ožarovacie (mikrovlnné žiarenie, gama žiarenie, elektrónový lúč, ultrazvuk) a iné typy metód (hydrotermálna karbonizácia, superkritická tekutina, explózia amoniakom (Sankaran a kol. 2020, Zabed a kol. 2019, Cheah a kol. 2020).

Spomínaná kryolýza - predspracovanie mrazom, je založená na zmene objemu vody prechodom z kvapalného do pevného stavu približne o 9%. Biomasa, ktorá je zmiešaná s vodou, sa umiestni do mrazničky, kým voda nezamrzne. Počas tohto procesu voda difunduje do biomasy a keď sa zmrazovaním zväčší objem vody, naruší sa štruktúra bunkovej steny. Táto metóda umožňuje otvoriť celulóзовú štruktúru biomasy a zväčšiť prístupovú plochu pre enzýmy. Rozrušovanie mrazom sa dá vysvetliť pomocou kapilárnej teórie, teórie kryštalizačného tlaku, objemovej expanzie a hypotézy hydraulického tlaku. Nie sú potrebné chemikálie ani katalyzátory, čím je táto metóda environmentálne vyhovujúca a nízkonákladová (Cheah a kol. 2020; Rooni a kol. 2017). Na druhej strane, výťažky z kryolýzy sú nižšie v porovnaní s inými metódami, ako napr. parná explózia (Boháček a kol. 2020; Pažitný a kol. 2020; Zhu a kol. 2020). Preto kombinácia kryolýzy s inými metódami predspracovania je výzvou pre ďalší výskum.

Podmienkou pre kryolýzu je prítomnosť vody v dreve. Voda v dreve môže byť buď voľná, ktorá sa nachádza v bunkových lúmenoch a medzibunkových priestoroch alebo naadsorbovaná, ktorá sa nachádza v bunkových stenách. Pri bežnom zmrazovaní (do -18 °C) zamrzá iba voľná voda, naadsorbovaná až pri teplotách pod -80 °C (Thygesen a kol. 2010). Obsah vody v dreve stromov závisí od druhu, ročného obdobia a úrovne prechodnej fázy z bele do jadra. Najväčšie zmeny v obsahu vody počas ročného obdobia prebiehajú v beli. V belovom dreve sa obsah vody pohybuje od 35 do 60% (na obsah suchého dreva) u druhov s kruhovitou pórovitosťou, od 60 do 75% u druhov s difúznou pórovitosťou bele a 75-100% u druhov, ktorých bel' neobsahuje veľké póry. V belovom dreve väčšiny druhov sa obsah vody pohybuje nad hranicou 150%. V prípade mladej bele listnáčov je najvyššia vlhkosť na

jar a začiatkom leta a klesá na minimum počas leta a jesene, následne počas neskorej jesene a zimy opäť začína naberať vlhkosť. Rýchlosť transportu vody nahor sa líši od 0.5 m/h u druhov s bele bez pórov cez 5 m/h u druhov s difúznou pórovitosťou až po 50 m/h u druhov s kruhovitou pórovitosťou (Stewart 1967).

1. MATERIÁL

1.1. Laboratórne vzorky

Na experimentálne vyšetovanie boli použité drevisy jelša, hrab, javor klen, vřba a paulovnia. Drevisy boli obstarávané ako mladé max. dvojročné koreňové výmladky do priemeru 4,5 cm z regiónu Bratislava a okolie. Odkôrnené vzorky boli štiepkované na laboratórnom diskovom štiepkovači 2,8 kW s jedným nožom. Vzniknutá frakcia bola sitovaná a delená na hrubšiu a jemnejšiu frakciu a predsúšaná pri laboratórnej teplote. Vzorky boli uskladnené v uzavretom polypropylénovom sáčiku.

Pred samotnými experimentami sa vzorky mleli na nožovom mlyne Brabender (Brabender®, GmbH & Co. KG, Nemecko) so spodným sitom 0.7 mm. Osobitne pre drevisu paulovnia boli pripravené tri rôzne frakcie < 0.7 mm (pomleté na nožovom mlyne Brabender so sitom 0.7 mm) a frakcie 1.4 – 2.5 mm a > 5 mm (pripravené na sitovom triediči).

1.2. Impregnácia vodou

Na sušinových váhach Denver IR35, ktoré pracujú na báze infračerveného žiarenia sa stanovila sušina pre jednotlivé drevisy: jelša 97.58%, hrab 92.89%, paulovnia 94.31%, javor klen 92.54%, vřba 93.56%. Na porovnanie experimentálnych výsledkov impregnácie sa použil pomer 20 g vzorky a 250 mL teplej destilovanej vody. Zmes sa vložila do trepačky ES-20/60 (BioSan Ltd., Lotyšsko) na 24 h pri teplote 60°C.

Po 24 hodinovej impregnácii sa stanovila hodnota WRV (Water Retention Value). Do kyviet, cca 1/3 až 2/3 z objemu sa odobral naimpregnovaný materiál a vložil do centrifúgy na 17 min pri 4100 rpm. Následne sa vzorka opatrne odoberala do kadičiek a zvážila (m_1). Vzorka sa nechala cez noc v sušiarňi pri 105°C a po vysušení sa opäť zvážila (m_2). Množstvo vody, ktorú je schopná zadržať jednotlivá drevisina sa vypočítalo:

$$WRV = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$



Obr. 1: Frakcie paulovnie: <0.7 mm (vľavo), 1.4 – 2.5 mm (v strede), a > 5 mm (vpravo).

1.3. Varenie a tlaková impregnácia

Tlaková impregnácia prebiehala v 2 L tlakovom reaktore (Amar Equipment PVT. Ltd., India). Po 24 h impregnácii pri atmosférickom tlaku pri 60°C sa cca 1/3 z objemu dávky laboratórnej fľaše odobrala do reaktora a pridalo sa 300 mL vody. Na túto úpravu bol zvolený skrínig teplôt pre každú frakciu 130, 140, 150 a 160°C počas 30 min. Tieto frakcie boli taktiež podrobené impregnácii pomocou varu počas 30 min v 125 mL destilovanej vody. Následne bola u vzoriek stanovená WRV hodnota podľa rovnice (1).

2. VÝSLEDKY A DISKUSIA

2.1. Impregnovateľnosť dezintegrovaného mladého dreva pri 60°C

Namerané hodnoty WRV pre frakciu drevného prachu < 0.7 mm pre 5 vybraných drevín- jelšu, javor klen, hrab, vrbu a paulovniu sú uvedené v Tab. 1. Rozsah WRV hodnôt v tomto skrínigu bol od 56.8% (Hrab) po 79.0% (vrba spolu s paulovniou). Vzhľadom k tomu, že paulovnia je invázna drevina a teda sa veľmi rýchlo množí a v niektorých prípadoch môže byť burinovým druhom, tento druh bol zvolený na ďalšie experimenty.

Tab. 1: WRV pre mladé drevo frakcie <0.7 mm (60°C, 30 min).

Drevina	WRV (%)
Jelša	66.69
Javor klen	73.78
Hrab	56.77
Vrba	79.02
Paulovnia	78.98

2.2. Impregnovateľnosť dezintegrovaného mladého dreva v závislosti od veľkosti frakcie

Na experimentálne zisťovanie bola použitá drevina paulovnia, ktorá v predchádzajúcom teste dosiahla najvyššiu WRV hodnotu (78,98%). Namerané hodnoty WRV pre tri rôzne frakcie sú uvedené v Tab. 2. Výsledky ukázali, že schopnosť zadržiavať vodu závisí od veľkosti častíc, táto vlastnosť rástla s veľkosťou častíc (od 79% v prípade najmenšej frakcie až po 156% u najvyššej frakcie). Tento jav je pravdepodobne spôsobený rozbitím kanálikov a lumenov, kde sa môže voda akumulovať. Podobne aj v práci Tsuyumoto a Oshio (2009) sa ukázali rozdiely v nasiakavosti v závislosti od hrúbky častíc (10-50 mm) pri konštantnej šírke 100 mm a dĺžke 100 mm japonského cedaru borátni, hoci výsledky nasiakavosti nekorelovali s veľkosťou vzoriek. V literatúre sa hodnoty nasiakavosti rôznych druhov drev vodnými roztokmi pod atmosférickým tlakom pohybujú v rozmedzí od cca 20% použitím dubového dreva o rozmeroch 50× 80 × 800 mm v 5% roztoku H₃BO₃ počas 16 h (Perçin, Sofuoglu, Uzun 2015) až po cca 200% impregnáciou borovicového dreva s rozmermi

10 × 100 × 150 mm v 4% prípravku Tanalith E (čas impregnácie nebol uvedený v literatúre) (Turkoglu, Baysal, Toker, 2015; Albers a kol. 2019).

Tab. 2: WRV pre rôzne frakcie mladého dreva paulovnie (60°C, 30 min).

Frakcia (mm)	WRV (%)
< 0.7	78.98
1.4 - 2.5	146.70
> 5.0	155.92

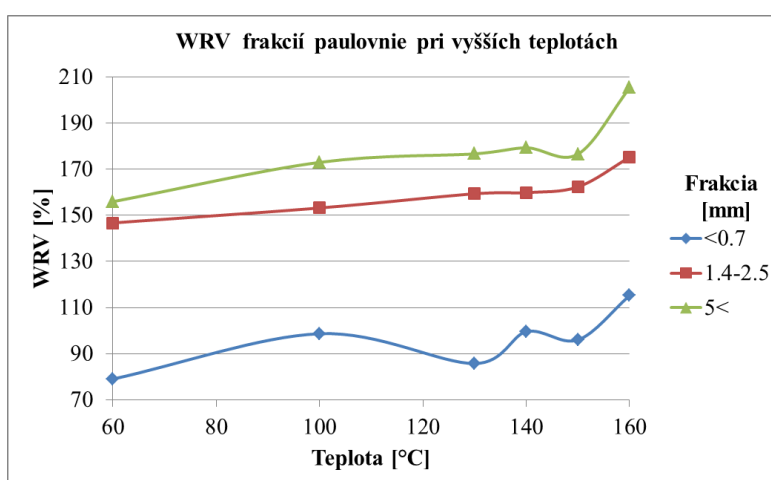
2.3. Impregnovateľnosť dezintegrovaného mladého dreva v závislosti od teploty a tlaku

Tab. 3: WRV pre rôzne frakcie mladého dreva paulovnie pri vyšších teplotách pod tlakom (zádržná doba 30 min).

Frakcia (mm)	Teplota (°C)	Tlak (bar)	WRV (%)
< 0.7	60	0	78.98
	100	0	98.65
	130	2.1	85.72
	140	3.1	99.56
	150	4.2	95.98
	160	5.8	115.21
1.4 - 2.5	60	0	146.70
	100	0	153.20
	130	2.3	159.36
	140	3.4	159.86
	150	4.9	162.33
	160	5.7	175.18
> 5	60	0	155.92
	100	0	172.97
	130	1.9	176.67
	140	3.2	179.31

150	4.3	176.55
160	5.7	205.32

Namerané hodnoty WRV frakcií <0.7; 1.4-2.5 a >5 mm pri rôznych tlakoch a teplotách sú uvedené v Tab. 1 a tiež grafická závislosť je znázornená na Obr. 2. Schopnosť zadržať vodu sa mierne zvýšila už pri 30 min varení materiálu, dokonca v prípade frakcie <0.7 mm (99%) bola táto hodnota vyššia než spracovaním tlakovou impregnáciou pri 130°C a tlaku 2.1 bar (86%). V prípade ostatných frakcií bola hodnota WRV po tlakovej impregnácii pri 130°C (1.9 – 2.3 bar) len mierne vyššia než impregnácia varom (153 a 159% pri frakcii 1.4 – 2.5 mm; 173 a 177% pri frakcii 5< mm). Impregnácia pod tlakom pri teplotách 130 (1.9 – 2.3 bar); 140 (3.1 – 3.4 bar) a 150 °C (4.2 – 4.9 bar) vo všetkých frakciách ukázala pomerne malé rozdiely medzi týmito hodnotami (86; 100 a 96% u frakcie <0.7 mm; 159; 160 a 162% u frakcie 1.4 – 2.5 mm a 177; 179 a 177% v prípade najväčšej frakcie). Rápidny nárast hodnoty WRV sa ukázal pri spracovaní tlakovou impregnáciou pri 160 °C (5.7 bar) (115% u najmenšej frakcie; 175% v prípade frakcie 1.4 – 2.5 mm) a najvyššia dosiahnutá hodnota z celej štúdie bola v prípade frakcie 5< mm (205%). Aj v iných publikáciách na zvýšenie zadržania vody použili buď zvýšený tlak (až 1 MPa) alebo vákuovú impregnáciu (až do 0 bar), prípadne kombináciu tlakovej a vákuovej impregnácie (Xu a kol. 2020; Tsuyumoto, Oshio 2009, Baysal 2011). Na porovnanie, hodnoty impregnácie sa pohybovali od cca 18% na dreve Kalabrijskej borovice o rozmeroch 13 × 13 × 76 mm počas 60 min impregnácie 20%-ným síranom amónnym pri úplnom vákuu až po takmer 210% pri impregnácii kúsok smrekového dreva s rozmermi 2 × 2 × 1 cm 0.5% H₃BO₃ počas 20 min pod vákuom (hodnoty nie sú uvedené), následne pod tlakom 90 min a opäť pod vákuom počas 10 min (Russo a kol. 2020, Baysal 2011, Lesar a kol. 2011, Albers a kol. 2019).



Obr. 2: WRV pre rôzne frakcie mladého dreva paulovnie pri vyšších teplotách pod tlakom (zádržná doba 30 min).

3. ZÁVER

Bola vykonaná štúdia zameraná na impregnáciu dreva vodou, skrining piatich druhov drevín na zistenie ich miery prijatia vody, výber druhu s najvyššou nasiakavosťou a skúmanie faktorov ovplyvňujúcich túto vlastnosť (veľkosť častíc dreva, spôsoby spracovania varom alebo tlakovou impregnáciou). Výsledky skriningu ukázali, že vrba a paulovnia mali najvyššiu schopnosť zadržať vodu, ale vzhľadom na vysoké šírenie paulovnie bol tento druh zvolený na experimenty. Tieto pokusy ukázali, že čím sú väčšie častice, tým je väčšia schopnosť zdržiavať vodu. Varením týchto častíc sa zvyšuje táto schopnosť a pri tlakovej impregnácii sa výrazné zvýšenie ukázalo pri 160°C a tlaku 5.7 bar.

4. LITERATÚRA

Albers, A., Collet, P., Benoist, A., & Hélias, A. (2019). Data and non-linear models for the estimation of biomass growth and carbon fixation in managed forests. *Data in brief*, 23, 103841.

Baysal, E. (2011). Combustion properties of wood impregnated with commercial fertilizers. *African Journal of Biotechnology*, 10(82), 18255-18260.

Boháček, Š., Pažitný, A., Halaj, M., Balberčák, J., & Kuňa, V. (2020). Freeze-thaw pretreatment of poplar sapwood dust. *Wood Research*, 65(6), 905-916.

European Committee for Standardization (1989) Wood preservatives; determination of the toxic values against wood destroying basidiomycetes cultured an agar medium. Brussels. EN 113.

Humar, M., & Lesar, B. (2009). Influence of dipping time on uptake of preservative solution, adsorption, penetration and fixation of copper-ethanolamine based wood preservatives. *European journal of wood and wood products*, 67(3), 265-270.

Cheah, W.Y., Sankaran, R., Show, P.L., Ibrahim, T.N.B.T., Chew, K.W., Culaba, A., & Jo-Shu, C. (2020). Pretreatment methods for lignocellulosic biofuels production: current advances, challenges and future prospects. *Biofuel Research Journal*, 7(1), 1115.

Larnøy, E., Karaca, A., Gobakken, L.R., & Hill, C.A.S. (2018). Polyesterification of wood using sorbitol and citric acid under aqueous conditions. *International Wood Products Journal*, 9(2), 66-73.

Lesar, B., Straže, A., & Humar, M. (2011). Sorption properties of wood impregnated with aqueous solution of boric acid and montan wax emulsion. *Journal of applied polymer science*, 120(3), 1337-

- Malkov, S., Tikka, P., & Gullichsen, J. (2003). Towards complete impregnation of wood chips with aqueous solutions. *Paperija Puu-Paper and Timber*, 85(8), 1-14.
- Matsunaga, M., Minato, K., & Nakatsubo, F. (1999). Vibrational property changes of spruce wood by impregnation with water-soluble extractives of pernambuco (*Guilandina echinata* Spreng.). *Journal of wood science*, 45(6), 470-474.
- Pažitný, A., Russ, A., Boháček, Š., Stankovská, M., Ihnát, V., & Šutý, Š. (2020). Effect of steam explosion on enzymatic hydrolysis of various parts of poplar tree. *Wood Research*, 65(4), 579-590.
- Perçin, O., Sofuoğlu, S.D., & Uzun, O. (2015). Effects of boron impregnation and heat treatment on some mechanical properties of oak (*Quercus petraea* Liebl.) wood. *BioResources*, 10(3), 3963-3978.
- Rooni, V., Raud, M., & Kikas, T. (2017). The freezing pre-treatment of lignocellulosic material: a cheap alternative for Nordic countries. *Energy*, 139, 1-7.
- Russo, D., Marziliano, P.A., Macrì, G., Zimbalatti, G., Tognetti, R., & Lombardi, F. (2020). Tree growth and wood quality in pure vs. mixed-species stands of european beech and calabrian pine in mediterranean mountain forests. *Forests*, 11(1), 6.
- Sankaran, R., Cruz, R.A.P., Pakalapati, H., Show, P.L., Ling, T.C., Chen, W.H., & Tao, Y. (2020). Recent advances in the pretreatment of microalgal and lignocellulosic biomass: A comprehensive review. *Bioresource technology*, 298, 122476.
- Stewart, C.M. (1967). Moisture content of living trees. *Nature*, 214(5084), 138-140.
- Thygesen, L.G., Tang Engelund, E., & Hoffmeyer, P. (2010). Water sorption in wood and modified wood at high values of relative humidity. Part I: results for untreated, acetylated, and furfurylated Norway spruce.
- Tsuyumoto, I., & Oshio, T. (2009). Development of fire resistant laminated wood using concentrated sodium polyborate aqueous solution. *Journal of wood chemistry and technology*, 29(4), 277-285.
- Turkoglu, T., Baysal, E., & Toker, H. (2015). The effects of natural weathering on color stability of impregnated and varnished wood materials. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015.

Xie, Y., Hill, C.A., Sun, D., Jalaludin, Z., Wang, Q., & Mai, C. (2011). Effects of dynamic aging (hydrolysis and condensation) behaviour of organofunctional silanes in the aqueous solution on their penetrability into the cell walls of wood. *BioResources*, 6(3), 2323-2339.

Xu, E., Zhang, Y., & Lin, L. (2020). Improvement of mechanical, hydrophobicity and thermal properties of Chinese fir wood by impregnation of nano silica sol. *Polymers*, 12(8), 1632.

Yamauchi, S., Sakai, Y., Watanabe, Y., Kubo, M.K., & Matsue, H. (2007). Distribution of boron in wood treated with aqueous and methanolic boric acid solutions. *Journal of Wood Science*, 53(4), 324-331.

Zabed, H.M., Akter, S., Yun, J., Zhang, G., Awad, F.N., Qi, X., & Sahu, J.N. (2019). Recent advances in biological pretreatment of microalgae and lignocellulosic biomass for biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 105, 105-128.

Zhu, H., Ma, Q., Sheng, J., & Yang, R. (2020). Freeze-thaw repetition as an auxiliary method to promote efficient separation of hemicellulose from poplar. *Green Chemistry*, 22(3), 942-949.

„Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na Základe Zmluvy č. APVV-18-0533“.