

VISOKA ŠOLA ZA VARSTVO OKOLJA

DIPLOMSKO DELO

**MIKROVALOVNA EKSTRAKCIJA VODOTOPNIH SPOJIN IZ
VZORCEV LESNE BIOMASE**

ŠPELA KISOVEC

VELENJE, 2014

VISOKA ŠOLA ZA VARSTVO OKOLJA

DIPLOMSKO DELO

**MIKROVALOVNA EKSTRAKCIJA VODOTOPNIH SPOJIN IZ
VZORCEV LESNE BIOMASE**

Špela Kisovec
Varstvo okolja in ekotehnologije (VS)

Mentorica: pred. dr. Nataša Kovačič

VELENJE, 2014

Priloga 2: Sklep o diplomskem delu



Številka: 726-12/2013-2

Datum in kraj: 30. 5. 2013, Velenje

Na podlagi Diplomskega reda

izdajam

SKLEP O DIPLOMSKEM DELU

Študent-ka VŠVO

Špela Kisovec

lahko izdela diplomsko delo pri predmetu: Kemija in okolje

Mentor-ica: pred. dr. Nataša Kovačič

Somentor-ica: _____ / _____

Naslov diplomskega dela v slovenskem jeziku: Mikrovalovna ekstrakcija vodotopnih spojin iz vzorcev lesne biomase

Naslov diplomskega dela v angleškem jeziku: Microwave extraction of water-soluble compounds from samples of wooden biomass

Diplomsko delo je potrebno izdelati skladno z Navodili za izdelavo diplomskega dela.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na Senat v roku 3 delovnih dni.



Dekan
doc. dr. Boštjan Pokorny

Izjava o avtorstvu in mentorstvu

Spodaj podpisana Špela Kisovec, vpisana na Visoko šolo za varstvo okolja, študijski program Varstvo okolja in ekotehnologije, izjavljam, da je diplomsko delo z naslovom „Mikrovalovna ekstrakcija vodotopnih spojin iz vzorcev lesne biomase” rezultat lastnega dela. Vsi privzeti podatki so citirani skladno z mednarodnimi pravili o varovanju avtorskih pravic.

Diplomsko delo je nastalo pod mentorstvom pred. dr Nataše Kovačič na Visoki šoli za varstvo okolja. Delo sem opravljala v laboratoriju podjetja ERICo Velenje, Inštitut za ekološke raziskave d.o.o..

Diplomsko delo je lektorirano.

Špela KISOVEC

IZVLEČEK: *Diplomska naloga se navezuje na uporabo energije mikrovalov v laboratoriju za namen odkrivanja uporabe mikrovalov v biorafinerijskem postopku. Ugotavljali smo, ali je lahko energija mikrovalov dovolj učinkovita, da ekstrahira vodotopne snovi iz lesne biomase in jih pri tem kar se da ohrani. Pri raziskovanju smo uporabili posebno mikrovalovno pečico za ekstrakcijo vodotopnih snovi iz lesa. Mikrovalovnemu sevanju sta bila izpostavljena les vrbe in topola v mikrovalovni pečici pod točno določenim tlakom v določenem času. Vzorci lesa so bili v obliki sekancev, katerih velikost ni bila večja od 2 mm. K vsakemu vzorcu smo dodali kot topilo vodo, v zadnjih preskusih tudi raztopino natrijevega klorida. Svoje rezultate smo predstavili v tabelah in grafih, ki so izdelani v programu Microsoft Excel in smo jih sproti tudi interpretirali. Rezultati so pokazali, da so mikrovalovi dovolj učinkoviti za ekstrakcijo snovi iz lesne biomase. Prav tako je bil čas ekstrakcije bistveno krajši kot bi bil pri uporabi običajnih postopkov za ekstrakcije pri povišani temperaturi.*

Ključne besede: mikrovalovi, biomasa, biorafinerija, ekstrakcija

ABSTRACT: *The thesis relates to the use of microwave energy in the laboratory for the purpose of detecting the use of microwaves in biorefinery process. We determined whether the microwave energy can be sufficiently effective to extract the water-soluble substances from biomass and also maintain them in the extract. We used a specific microwave oven for the extraction of water soluble substances from the wood. Microwave radiation was exposed directly to solution made of willow and poplar in a microwave oven under specified pressure over a given period of time. Samples of wood were in the form of chips whose size was no bigger than 2 mm. Water was added to each sample as a solvent. In the last experiments a sodium chloride was used instead of water. The measured values are shown in tables and graphs. The data was analyzed in a computer program Microsoft Excel. The results showed that microwaves are sufficiently effective for the extraction of materials from wood biomass. Extraction time was significantly shorter than it would be when using normal procedures for extraction at elevated temperatures.*

Key words: microwaves, biomass, biorefinery, extraction

KAZALO VSEBINE

1	UVOD.....	1
1.1	Namen diplomskega dela.....	1
1.2	Cilji raziskave.....	2
1.3	Zastavljene hipoteze.....	2
2	TEORETIČNA IZHODIŠČA.....	3
2.1	Biomasa.....	3
2.1.1	Zgodovina uporabe biomase.....	3
2.1.2	Lesna biomasa.....	4
2.1.3	Zgradba lesa.....	5
2.2	Biorafinerija.....	8
2.2.1	Zgodovina.....	8
2.2.2	Vplivi na okolje.....	9
2.3	Elektromagnetno valovanje, mikrovalovi in biorafinerija.....	10
2.3.1	Zgodovina.....	11
2.3.2	Mikrovalovna naprava.....	12
2.3.3	Učinek delovanja mikrovalov na okolico.....	12
3	LABORATORIJSKA OPREMA.....	14
3.1	Mikrovalovna naprava CEM MSP 1000.....	14
3.2	Ostala oprema.....	15
4	EKSPERIMENTALNO DELO.....	16
4.1	Metode raziskovanja.....	16
4.2	Tehnološka obdelava lesa.....	16
4.3	Priprava vzorcev.....	17
4.4	Optimizacija postopka.....	17
4.5	Kemijska parametra pH in skupni organski ogljik - TOC.....	18
5	REZULTATI.....	20
5.1	Potek postopka mikrovalovnih ekstrakcij.....	38
6	RAZPRAVA S SKLEPI.....	43
7	VIRI IN LITERATURA.....	45

KAZALO SLIK

Slika 1: Ilustracija prerezanega lesa in njegove sestave (Vir: Wiedenhoeft, 2014).....	4
Slika 2: Prečni prerez debla (Vir: Les, 2014).....	5
Slika 3: Celulozna vlakna (Vir: Medmrežje, 2014).....	6
Slika 4: Prikaz oblike lignina, celuloze in hemiceluloze v 3D obliki (Vir: Meine, 2014).....	7
Slika 5: Ekstrahiran in filtriran lignin (Vir: Macklin, 2014).....	7
Slika 6: Požeti sladkorni trsi (Vir: JamalaFoods, 2014).....	10
Slika 7: Ostala oprema (Vir: Kisovec, 2013).	15
Slika 8: Topol po prvem mletju (Vir: Kisovec, 2013).....	16
Slika 9: Zaprta kontrolna posoda, v kateri je vzorec (Vir: Kisovec, 2013).....	18
Slika 10: pH lestvica (Vir: Poulsen, 2010, str. 182).	18

KAZALO TABEL

Tabela 1: Procesna veriga pri LCF biorafineriji (Vir: Kamm in Kamm, 2004).....	9
Tabela 2: Vrednosti Vzorca 1 in 2.....	20
Tabela 3: Vrednosti parametrov za različne vzorce	21
Tabela 4: Vrednosti parametrov Vzorcev 13, 14, 15 pri optimizaciji tlaka.....	21
Tabela 5: Vrednosti parametrov preskusnega Vzorca 16	23
Tabela 6: Vrednosti parametrov Vzorcev 17, 18, 19	23
Tabela 7: Vrednosti parametrov za Vzorce 20, 21, 22	25
Tabela 8: Vrednosti parametrov za Vzorca 23 in 24	26
Tabela 9: Vrednosti parametrov za Vzorce 25, 26, 27	28
Tabela 10: Vrednosti parametrov za Vzorce 28, 29, 30	29
Tabela 11: Vrednosti parametrov za Vzorce 31, 32, 33	31
Tabela 12: Vrednosti za preskusna Vzorca 34 in 35.....	33
Tabela 13: Vrednosti parametrov za Vzorce 36, 37, 38, 39	35
Tabela 14: Vrednosti parametrov za Vzorce 40, 41, 42, 43	37
Tabela 15: Vrednosti parametrov za Vzorca 44 in 50	39
Tabela 16: Vrednosti parametrov za Vzorca 47 in 51	39
Tabela 17: Vrednosti parametrov za Vzorca 45 in 52	40
Tabela 18: Vrednosti parametrov za Vzorca 46 in 49	40

KAZALO GRAFOV

Graf 1: Prikaz časovne odvisnosti spremembe tlaka pri vzorcu 2	20
Graf 2: Prikaz časovne odvisnosti spremembe tlaka pri Vzorcju 15.....	22
Graf 3: Spreminjanje vrednosti pH v odvisnosti od „zadrževalnega časa“ za vzorec 17, 18, 19.	24
Graf 4: Spreminjanje vrednosti TOC v odvisnosti od „zadrževalnega časa“ za vzorec 17, 18, 19	24
Graf 5: Spreminjanje vrednosti pH v odvisnosti od „zadrževalnega časa“ za vzorec 20 in 21	25
Graf 6: Spreminjanje vrednosti TOC v odvisnosti od „zadrževalnega časa“ za vzorec 20 in 21 .	26

Graf 7: Spreminjanje vrednosti pH v odvisnosti od tlaka (kPa) pri „zadrževalnem času” 10 min	27
Graf 8: Spreminjanje vrednosti TOC v odvisnosti od tlaka (kPa) pri „zadrževalnem času” 10 min	27
.....	27
Graf 9: Spreminjanje vrednosti pH v odvisnosti od „zadrževalnega časa” za vzorec 25, 26, 27	28
Graf 10: Spreminjanje vrednosti TOC v odvisnosti od „zadrževalnega časa” za vzorec 25, 26 in 27	29
.....	29
Graf 11: Spreminjanje vrednosti pH v odvisnosti od „zadrževalnega časa” za vzorec 28, 29 in 30	30
.....	30
Graf 12: Spreminjanje vrednosti TOC v odvisnosti od „zadrževalnega časa” za vzorec 28, 29 in 30	30
.....	30
Graf 13: Spreminjanje vrednosti pH v odvisnosti od „zadrževalnega časa” za vzorec 31, 32 in 33	31
.....	31
Graf 14: Spreminjanje vrednosti TOC v odvisnosti od „zadrževalnega časa” za vzorec 31, 32 in 33	32
.....	32
Graf 15: Prikaz spreminjanja vrednosti TOC v odvisnosti od „zadrževalnega časa” pri različnih vrednostih tlaka za Tabele 9, 10, 11	32
.....	32
Graf 16: Prikaz spreminjanja vrednosti pH v odvisnosti od „zadrževalnega časa” pri različnih vrednostih tlaka za Tabele 9, 10, 11	33
.....	33
Graf 17: Spreminjanje vrednosti pH v odvisnosti od „zadrževalnega časa” za vzorec 34 in 35	34
Graf 18: Spreminjanje vrednosti TOC v odvisnosti od „zadrževalnega časa” za vzorec 34 in 35	34
Graf 19: Spreminjanje vrednosti pH v odvisnosti od „časa linearnega naraščanja tlaka” za vzorec 36, 37, 38 in 39	36
.....	36
Graf 20: Spreminjanje vrednosti TOC v odvisnosti od „časa linearnega naraščanja tlaka” za vzorec 36, 37, 38 in 39	36
.....	36
Graf 21: Spreminjanje vrednosti pH v odvisnosti od tlaka (kPa) za Vzorce 43, 42, 41 in 40	37
Graf 22: Spreminjanje vrednosti TOC v odvisnosti od tlaka (kPa) za Vzorce 43, 42, 41 in 40	38
Graf 23: Izmerjene vrednosti pH za vzorce z biomaso topola (modra linija) in vrbe (rdeča linija)	41
Graf 24: Izmerjene vrednosti TOC za vzorce z biomaso topola (modra linija) in vrbe (rdeča linija)	41
.....	41

1 UVOD

Pojem biomase opredeljuje vso organsko snov. Energetika obravnava biomaso kot organsko snov, ki jo lahko uporabimo kot vir energije. V to skupino uvrščamo: les in lesne ostanke (lesna biomasa), ostanke iz kmetijstva, ne lesnate rastline, uporabne za proizvodnjo energije, ostanke pri proizvodnji industrijskih rastlin, sortirane odpadke iz gospodinjstev, odpadne gošče oz. usedline ter organsko frakcijo mestnih komunalnih odpadkov in odpadne vode živilske industrije. V tem pomenu sodi biomasa med obnovljive vire energije (Lesna biomasa, 2014).

Slovenija spada med najbolj gozdnate države v Evropi. Gozd pokriva več kot polovico površine države (gozdnatost je 58,4 %). V Sloveniji je 75 % gozdov v zasebni lasti, 22 % gozdov je v lasti države ter 3 % v lasti občin (Zavod za gozdove Slovenije, 2014). Glavni proizvod gozda je les, ki je organski material, in ga najpogosteje uporabljamo za ogrevanje in gradnjo. Njegov potencial bi lahko izkoristili tudi na številne druge načine. V Sloveniji že poznamo sodobne oblike pridobivanja obnovljive energije iz lesne biomase. Na Vranskem in v Kočevju poznajo daljinsko ogrevanje na lesno biomaso. S to tehnologijo se ogrevajo šole, vrtci, stanovanjski bloki in hiše, proizvodni obrati in zdravstveni dom. Po celi Sloveniji so si nekatere turistične kmetije zagotovile kotel na sekance ali pelete in s tem učinkovito izkoriščajo energijo, ki jo ima v sebi lesna biomasa (Pisek, 2011).

Poleg sodobnih tehnologij ima Slovenija dobro priložnost za uvedbo in izvedbo biorafinerijskega delovnega procesa, ki bi zagotovil pridobivanje novih kemikalij z dodano vrednostjo iz predelovanja biomase. Biorafinerija je skupno ime za več predelovalnih obratov, v katerih osnovno surovino pretvorimo v več koristnih in uporabnih izdelkov. Razlikujejo se po osnovnem ali začetnem materialu iz katerega pozneje pridobimo, preko delovnih procesov, zelene spojine ali kemikalije z dodano vrednostjo.

Zgleden primer je Avstrija, ki je leta 2009 odprla prvo „zeleno“ biorafinerijo na svetu, ki za svoj osnovni material uporablja travno silažo (Fabrik der Zukunft, 2014).

V biorafinerijskih postopkih lahko pri določenih procesih uporabimo moč mikrovalov. Njihovo delovanje na lesno biomaso in s tem možnost ekstrakcije vodotopnih spojin smo preučevali v diplomski nalogi.

1.1 Namen diplomskega dela

V diplomski nalogi smo se osredotočili na mikrovalovno ekstrakcijo lesne biomase, kjer je bilo osnovno ekstrakcijsko topilo voda. V ekstraktu želimo določati čim višje vsebnosti ekstrahiranih vodotopnih organskih spojin. Vsebnost hemiceluloze v vodi je v največji meri odvisna od začetne predpriprave lesne biomase oz. od optimizacije fizikalnih postopkov. V diplomskem delu bomo predstavili različne vrste biomase in obdelave le-te, predstavili bomo lastnosti in uporabo mikrovalov ter predstavili koncept biorafinerije katere osnovna surovina je lesna biomasa. Pri tej vrsti biorafinerije je namreč mikrovalovna ekstrakcija vodotopnih snovi lahko eden izmed postopkov.

1.2 Cilji raziskave

Z raziskavo želimo:

1. definirati sestavo lesne biomase;
2. predstaviti mikrovalove kot možno ekstrakcijsko tehniko;
3. izvesti optimizacijo mikrovalovno ekstrakcijo lesne biomase s pomočjo vode kot ekstrakcijsko topilo;
4. določiti vsebnost hemiceluloze (oz. enostavnih sladkorjev, na katere razpade pri ekstrakciji);
5. določiti ustrezno velikost delcev lesne biomase zaradi višjega izkoristka ekstrakcije.

1.3 Zastavljene hipoteze

V praktičnem delu diplomske naloge želimo preveriti naslednje hipoteze:

- Z mikrovalovno ekstrakcijo učinkovito ekstrahiramo različne organske spojine iz vzorcev lesne biomase.
- Če pri ekstrakciji uporabimo vodo kot ekstrakcijsko topilo, lahko ekstrahiramo vodotopne organske spojine.
- Velikost delcev lesne biomase vpliva na izkoristek ekstrakcije vodotopnih spojin iz lesne biomase.
- V vodnem ekstraktu lahko določimo vsebnosti vodotopne hemiceluloze relativno s pomočjo meritev TOC.

2 TEORETIČNA IZHODIŠČA

2.1 Biomasa

Biomasa je vsa masa rastlinskega in živalskega izvora v naravi. Je celotna biocenoza na določeno površino ali prostornine v določenem času. Biomasa je tudi skupno ime za odmrli organski material, ki je predvsem rastlinskega izvora in iz katerega si lahko človek naredi gorivo ali iz njega pridobiva energijo (Michaelides, 2012, 287). Vse to je tudi surovina, ki jo lahko obdelamo z kemičnimi, fizikalnimi ali biološkimi procesi, da bi iz nje pridobili vse komponente, ki jih ima biomasa. Pod biomaso spadajo obnovljivi odpadki, hitrorastoče rastline, morske rastline, prehranske rastline, sladkorni trs, industrijski organski odpadki, alge. Zaradi obnovljivosti je ta vrsta surovine privlačna za trg. Z obnovljivostjo poskrbimo za trajnostno in dolgoročno rabo. Ima tako pozitivne vplive na okolje (zmanjšamo emisije toplogrednih plinov, zmanjšamo emisije NO_x in SO_x) kot negativne vplive na okolje (npr. pri izgorevanju je možna tvorba policikličnih aromatskih ogljikovodikov) (Demirbas, 2012, str. 80).

2.1.1 Zgodovina uporabe biomase

Pretvorba obnovljivih virov v druge uporabne stvari je v civilizaciji prisotna že kar nekaj časa. Generacije narodov procese pretvorbe uporabljajo že od časa antičnih civilizacij nekje okoli leta 6000 pr. n. št. Mlečno kislino je prvič prečistil Nemeč Scheele iz kislega mleka, in sicer leta 1780, in s tem znatno vplival na razvoj industrijske fermentacije, ki se je nato začela uporabljati v prehranski in tekstilni industriji. Mlečno kislino tudi danes poznamo kot dodatek v različnih industrijah (Demirbas, 2010, str. 81).

Biomasa, večinoma les, je bila glavna surovina pri pridobivanju toplote doma in v tovarnah še iz časa industrializacije. Večinoma so se z lesom oskrbovala gospodinjstva, da so lahko pogrevala in kuhala hrano ter se ogrevala v hladnih zimskih dnevih. Ko se je poraba energije na osebo drastično povečala, poraba lesa ni več zadostila vseh potreb in je bila pridobljena energija premajhna za vse prebivalstvo. Prav zaradi tega so v dobi industrializacije začeli uporabljati oglje, plin in kurilno olje. Območja, na katerih niso prešli na druge oblike uporabe goriv in so še vedno uporabljali biomaso kot glavno sredstvo pri pridobivanju toplote, so danes v pomanjkanju gozdov in ostale biomase. Gozdove so krčili, niso jih pa tudi zasajali v prvotno stanje. Prav krčenje gozdov je na teh območjih prineslo za seboj še veliko negativnih okoljskih vplivov na samo pokrajino in življenjski prostor (Michaelides, 2012, str. 288).

2.1.2 Lesna biomasa

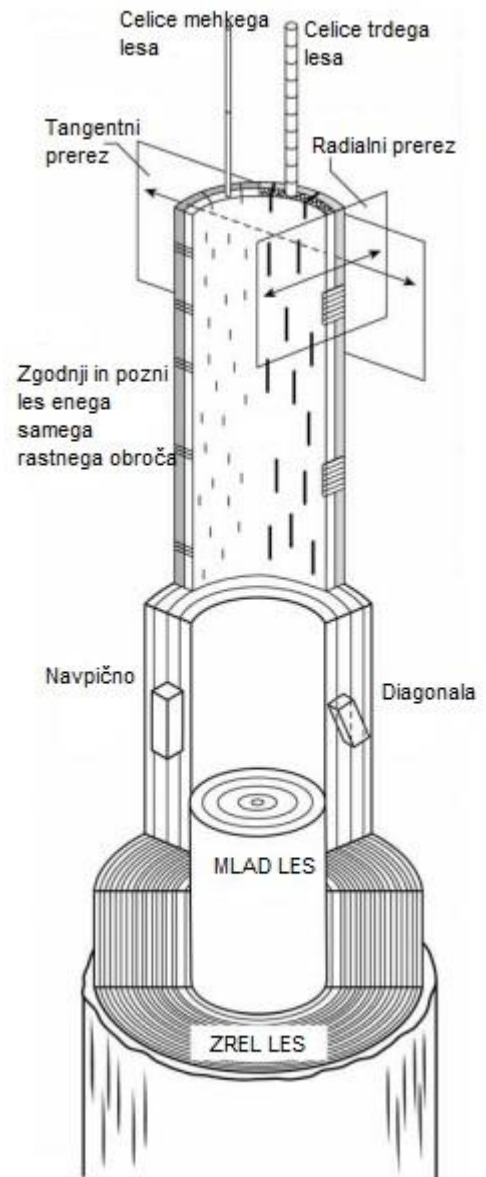
Les je naravni material in ko se le-ta razgrajuje, razpade na njegove osnovne sestavine. Tako je lahko biomasa preživela vsa zgodovinska obdobja. Je eno najpomembnejših naravnih materialov na svetu. Med zgodovinskimi obdobji se je les uporabljal za več stvari hkrati. Ne samo da je se je uporabljal kot gradbeni material, uporabljali so ga tudi za proizvodnjo novih snovi, kot je na primer lesno oglje, katran, temno oglje in kalijev karbonat. Vse te nove materiale so uporabljali v vsakdanjem življenju. Les je tudi danes zelo popularen material. Brez njega ne moremo narediti papirja, filmskih trakov, vlaken in še mnogo drugih produktov. Brez premislekov lahko rečemo, da je les eden najpomembnejših materialov, kar jih pozna človeštvo (Fengel, 1989).

Med goriva na osnovi lesne biomase uvrščamo biomaso, ki še ni bila kemično obdelana, ostanke lesa po kemični obdelavi in reciklirane izdelke. K lesni biomasu uvrščamo gozdne in industrijsko pridelane ostanke in kemično neobdelan les. Med gozdne ostanke sodijo veje, krošnje, lubje, deblo, listje. Ostanki lahko nastanejo zaradi različnih sečenj in nege mladih gozdov. Ko govorimo o industrijski obdelavi lesa, lahko naletimo na ostanke, kot so žaganje, lubje in prah. Med kemično neobdelan les uvrščamo lesene košare in palete (Butala, 1998, str. 3-4).

Poznamo več različnih poti, kako izrabljati potencial lesne biomase. Pri tem še najbolj izstopata ravno vrba in topol s svojo hitro rastjo in odpornostjo.

Vrba in topol sodita v drevesne vrste z mehkim lesom. Trdi les je primernejši za ekstrakcijo z vodo kot mehki les, saj v trdem lesu obstaja večja količina acetilnih skupin, vezanih na hemicelulozo in dobra učinkovitost odstranjevanja lignina, z manjšo tendenco kondenziranja lignina (Boregga, 2011).

Obe vrsti dreves spadata v isto drevesno družino vrbovk. Vse vrste vrb so zelo specifične kar zadeva rasti. Rastejo tam, kjer druge vrste ne uspevajo. To je največkrat v dolinah ob vodah ali visoko v gorah, pa tudi na nasipih, grobljah in krčevinah. Izmed drevesnih vrst je najbolj znana vrba žalujka z žalobno povešenimi vejami. Pri nas je razširjenih več vrst, ki so si zelo podobne. Topolov poznamo več vrst, na Slovenskem je najbolj razširjena vrsta črni topol samonikel, vendar je redkejši kot nekoč, saj so ga marsikje nadomestili kanadski ali hibridni topoli. Črni topol je do 35 m visoko in do 3 m debelo listopadno drevo s široko, dobro razvejano krošnjo (Topoli in trepelike, 2013).



Slika 1: Ilustracija prerezanega lesa in njegove sestave (Vir: Wiedenhoeft, 2014)

Nasadi s tovrstnimi drevesnimi vrstami so posajeni na večinoma kmetijskih površinah za pridobivanje biomase. En nasad lahko zdrži tudi do 20 let. Pridelek se žanje na vsake dve do štiri leta v zimskem času, saj je takrat zemlja zamrznjena in trda. Nasadi s hitrorastočimi drevesnimi vrstami so se prvič pojavili v skandinavskih državah. Danes so ti nasadi tam že nekaj povsem običajnega. Zanimiv je podatek, da zemljo na mestu nasadov gnojijo ne s hlevskim gnojem ali kompostom, kot je to v navadi, ampak z odpadnimi vodami, pepelom, odplakam iz industrijskih obratov. To početje prinese s sabo veliko koristi: prihranek denarja, odplake niso opredeljene kot smeti, ampak kot vir hranil, hranila v odplakah služijo kot cenejša gnojila, ki pospešujejo rast dreves. Vrbe in topoli so izredno primerne drevesne vrste, ker prenesejo tudi najbolj umazane odpadke. Korenine, kot jih imata ti dve drevesni vrsta, so visoko odporne. Prav tako je v takšnih nasadih stopnja evapotranspiracije zelo visoka, kar pomeni, da jih lahko uporabljamo za hranila in za zalivanje namakalnih sistemov, saj ne zajema le vode, ampak tudi odplake. Korenine jih bodo predelale in iz njih vzela hraniva za rast (Dimitriou, 2013).

2.1.3 Zgradba lesa

Notranja zgradba lesa se deli na anatomsko sestavo in kemično sestavo, ki nam predvsem govori o spojinah, ki sestavljajo les. Anatomsko sestavo prepoznamo po mikroskopski in makroskopski sestavi lesa (Aberšek, 1995, str. 17). Mikroskopske in makroskopske karakteristike se uporabljajo za identificiranje lesa (Aberšek, 1995, str. 20).

2.1.3.1 Makrozgradba lesa

Makrozgradba lesa je zgradba, ki jo ugotavljamo s prostim očesom ali ob uporabi lupe. Že pri samem prerezu debla lahko s prostim očesom vidimo, kako so kolobarji v lesu posebno oblikovani v kroge. To so lesna vlakna, ki so zgrajena iz celic. Celična porazdelitev je v obliki različnih značilnih črt, barv in oblik, kar imenujemo tekstura lesa. Za tovrstno strukturo lesa so pomembni trije, med seboj pravokotni preseki (Aberšek, 1995, str. 21):

- prečni ali čelni presek, ki poteka pravokotno na vzdolžno od debla,
- tangentski presek, ki poteka vzporedno z osjo debla,
- radialni presek, ki poteka vzdolž osi debla.

Razlike v strukturi so najbolj opazne v prečnem preseku, zato je postopek makroidentifikacije zgradbe lesa razdelan na osnovi strukturnih in teksturnih karakteristik prav v tem prerezu (Aberšek, 1995, str. 22).



Slika 2: Prečni prerez debla (Vir: Les, 2014).

2.1.3.2 Mikrogradba lesa

Na prerezu dobro vidimo, da je les zgrajen iz lesnih vlaken, te pa sestavljajo osnovni deli lesa, to so celice. Živa celica sestoji iz membrane ali celične stene ter vsebine ali protoplazme. Ko celica odmre, ostanejo samo celične stene in praznine, imenovane lumen, ki so napolnjene z vodo ali zrakom. Kemijsko se sloji stene razlikujejo po vsebnosti lignina, hemiceluloz in celuloze. Obstajajo bistvene razlike v strukturi lesa iglavcev in listavcev. Struktura iglavcev je homogenejša, število elementov je manjše, vendar je njihova porazdelitev pravilnejša v

nasprotju z listavci, pri katerih je število elementov večje in je njihova porazdelitev bolj nepravilna (Aberšek, 1995, str. 19-20)

2.1.3.3 Kemijska zgradba lesa

Kemijska sestava lesa je sledeča: celuloza (40-50 %), hemiceluloze (24-33 %), lignin (20-35 %) in spremljajoče snovi (škrob, sladkor, smola, čreslovina, barvila, alkaloidi, 3-4 %) (Medmrežje 13). Delež hemiceluloze in lignina v lesu je odvisen od trdote lesa. Delež celuloze je za razliko od teh dveh snovi povsod isti. Zgradbo lesa so že od nekdaj preučevala z analizno kemijo. Metode preučevanja lesa so standardne po celem svetu. Manjša razlika se le opazi med tistimi metodami, ki jih uporabljajo v industrijske namene in tistimi, ki jih uporabljajo v znanstvene namene. Analize zgradbe uporabljamo za ugotavljanje razmerja med makromolekularnimi sestavinami v lesu (Fengel, 1989). Elementna sestava lesa je naslednja: ogljik (50 %), kisik (43 %), vodik (6 %) in dušik (1 %). Kurilna vrednost posameznih sestavin ni enaka (na primer lignin ima višjo kurilno vrednost kot celuloza, zato je kurilna vrednost iglavcev, ki imajo več lignina (pri enaki masi), višja kot pri listavcih) (Lesna biomasa, 2014).

2.1.3.3.1 Celuloza

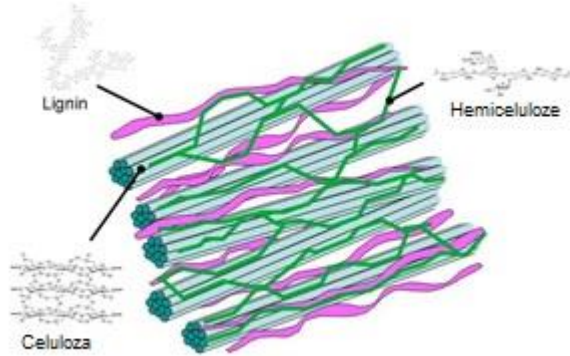
Celuloza je eden najpogostejših materialov na Zemlji. Ogromne količine ogljikovega dioksida v rastlinah je shranjenega v obliki celuloze. V bombažu je količina celuloze celo 98 %. Celuloza je polisaharid, ki mu pravimo homopolisaharid (ker so vse monosaharidske enote v polisaharidu enakega tipa). Celuloza se ne topi v vodi. Ker je netopna v vodi, se njena hidrolitična degradacija začne z izločanjem encimov znotraj celic. Ker pa en encim ne more povzročiti hidrolize pri celulozi, je za to potrebnih več encimov. Ko je hidroliza končana, se celuloza pretvori v sladkor in sicer glukozo (Baskar, 2012). Je bogat vir vlaknin in je obnovljiv vir, zato je skoraj neizčrpen vir surovin. Celuloza je torej potencialna zamenjava za mnoge od omejenih virov, ki se uporabljajo danes. Papirna industrija ima vrhunsko znanje, ko gre za predelavo dreves v vlakna, ki dajejo različne vrste kakovosti papirja. Pri tem igra glavno vlogo ravno celuloza. Če bi v prihodnosti znali razviti primerne sisteme za obdelavo celuloze, bi lahko nekoč nadomestila bombaž pri izdelovanju tkanin (Axegård, 2013).



Slika 3: Celulozna vlakna (Vir: Medmrežje, 2014)

2.1.3.3.2 Hemiceluloze

Hemiceluloze so drugi najbolj dostopen organski obnovljivi vir. Predstavljajo 25 do 30 % lesne mase. Najdemo jih v celičnih stenah, kjer se povezujejo z celulozo. Sestojijo iz več vrst sladkorjev. Njihova zgradba je zahtevna in jo zato zelo težko razgradimo. Da bi razgradili hemiceluloze, moramo imeti več encimov. Hemiceluloze se od celuloze razlikujejo po tem, da imajo v stranskih verigah sladkorje, sladkorne kisline in acetilne estre. Posledica teh stranskih skupin je nekristaliničnost hemiceluloz (Baskar, 2012). Če so izolirane, predstavljajo morebitno vlogo pri izgradnji tesnilnih materialov za pakiranje hrane ali biopolimerov z novimi lastnostmi. Ksilan in glukomanan sta dve hemicelulozni komponenti, ki jih najdemo v nekaterih rastlinah. Ksilan je podoben celulozi in bi lahko bil primeren za utrjevanje materialov v kombinaciji z celulozo in pri izdelavi tesnilnih folij. Glukomanan bi se prav tako lahko uporabljal pri izdelavi tesnilnih folij, saj je pri testiranjih pokazal izjemno kakovost tesnilnosti (Axegård, 2013).



Slika 4: Prikaz oblike lignina, celuloze in hemiceluloze v 3D obliki (Vir: Meine, 2014)

2.1.3.3.3 Lignin

Lignin je tretji največji polimerni material v lesni biomasi. Najdemo ga v celičnih stenah rastlin, kjer združuje celulozo in hemiceluloze ter celično steno varuje pred kemično in encimsko razgradnjo. Predstavlja 20-30 % lesne biomase. Velika večina nastane pri proizvodnji papirja. Je kompleksen, aromatičen in polifenolni material z zapleteno strukturo. Zelo pogosto ga uporabljajo v industrijah za proizvodnjo drugih materialov. Iz lignina lahko naredimo vanilin, dimetil sulfid, vezan les in še marsikaj drugega, kar je lahko uporabno v vsakdanjem življenju (Brunow, 2013). Iz ogljikovih vlaken, pridobljenih iz lignina, bi lahko delali proizvode iz visoko zmogljivih lahkih materialov. Potencialni proizvodi so na primer rotorske lopatice za vetrne turbine ali kot nadomestilo za jeklo v avtomobilih (Axegård, 2013).



Slika 5: Ekstrahiran in filtriran lignin (Vir: Macklin, 2014)

2.2 Biorafinerija

Biorafinerija je multidisciplinaren in kompleksen koncept, ki hkrati zajema proizvodnjo bioproductov z dodano vrednostjo in bioenergij iz biomase. V skandinavskih državah je ta nova tehnologija (pridobivanje novih, svežih stvari iz biomase) že razvita in preverjena. Pomembno je, da celoten koncept in vse proizvodne faze biorafinerije dobro poznamo, raziščemo in razvijemo do potankosti. Prav tako moramo oceniti ekonomsko izvedljivost celotnega objekta, vključno z vsemi proizvodnimi postopki (proizvodnja biomase, pretvorba biomase, varna reciklaža in pravilna shramba odpadkov ter skladnost končnih produktov z zahtevami končnega uporabnika). Ravno zaradi različnih vrst proizvodnih procesov lahko biorafinerija združuje različne stroke v enem samem konceptu in s tem združuje različne interese v enega (Aresta, 2012, str. 1).

Implementacija procesov biorafinerije je ključnega pomena za oblikovanje sistema ekonomije, ki bo temeljila na biovirih. Napovedi kažejo, da bo v naslednjih desetletjih koriščenje biomase ena glavnih obnovljivih dejavnosti za proizvodnjo hrane, oblek, različnih materialov, goriva, elektrike in toplote. Svetovna populacija človeške rase vsako leto narašča. Za implementacijo biorafinerije v novem prostoru je potrebno med drugimi povečati energetske učinkovitost države in zmanjšati porabo surovih materialov. Istočasno je potrebno javnosti predstaviti načrt za dolgoročno izvajanje bioekonomije, katere osnova bi lahko bila tudi biorafinerija (Aresta, 2012, str. 1-2).

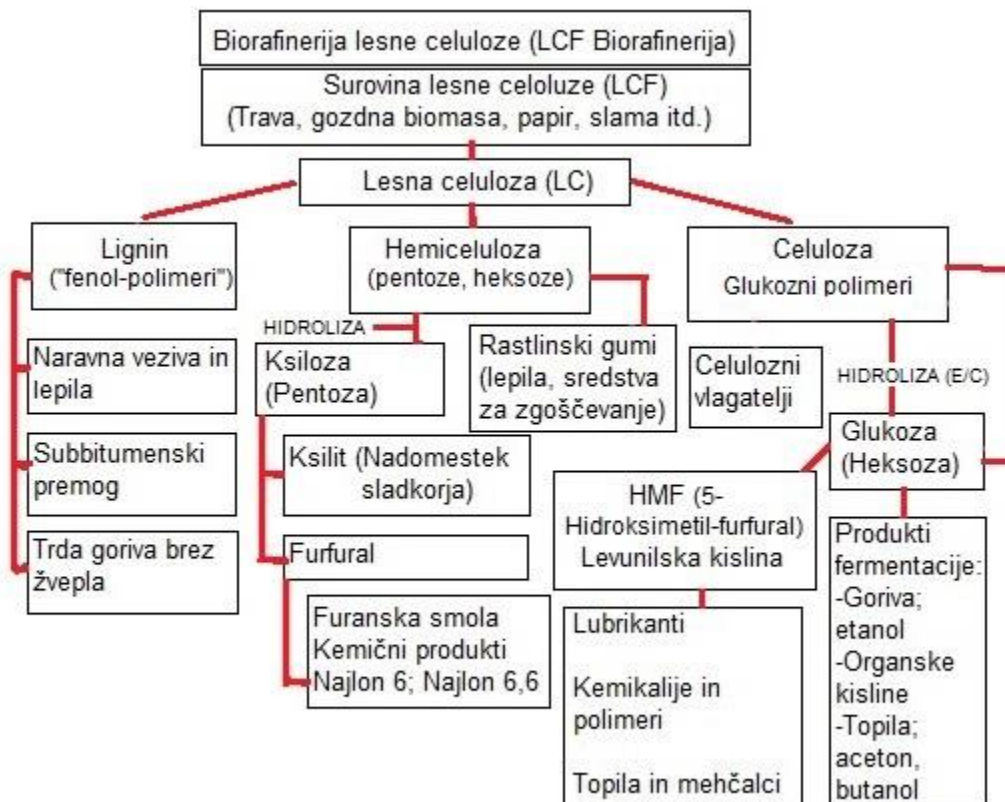
Ker v nekaterih državah že obstajajo delujoče biorafinerije, poznamo več različnih vrst biorafinerij: a) Biorafinerija surovine lesne celuloze (LCF – „Ligno-cellulosic Biorefinery”) deluje na glavno osnovno surovino - lignocelulozo. To je trenutno najbolj obilna vrsta naravnega materiala na našem planetu, ki bi se ga lahko uporabljalo za proizvodnjo biogoriv, pretežno bioetanola. Potencialni produkti te biorafinerije so etanol, furanska smola, termoplastični material; najlon, različna maziva, različni polimeri. b) Biorafinerija celih rastlin (WCB – „Whole Crops Biorefinery”) za svoje delovanje uporablja žita kot so rž, pšenica in koruza. Najprej ločijo slamo od zrn. Slama se lahko uporabi tudi pri LCF biorafineriji. Slama je lahko tudi osnova za izdelavo sintetičnega plina. Sintetični plin je glavna sestavina pri sintezi metanola. Zrna lahko pretvorijo v škrob in iz njega nato pridelajo sorbitol in ostale kemijske komponente. Zrna pa tudi zmeljejo v drobni zдроб in nato iz njega pridobijo lepilo ali polnilo. Prav tako je pri LCF biorafineriji možnost pridobivanja bioetanola. c) „Zelena” biorafinerija (GRB – Green Biorefinery), ki deluje na biomaso trave, surovega materiala, detelje in nezrelih žit. (Kamm, 2004, str. 142). Kromus in ost. (2003) so že leta 1999 v Avstriji začeli izvajati preiskave na podlagi povezave med surovim materialom in oblikovanjem določenih produktov. Takrat je bila v svetu razvita osnovna biorafinerija, oni so se odločili za raziskovanje pridobivanja kemikalij z dodano vrednostjo iz travne silaže. Iz nje so pridobili mlečno kislino, aminokislino (beljakovine), vlaknine, kemikalije z dodano vrednostjo, kot sta klorofil in ksantofil, ter energijo (bioplin). Ugotovili so, da je pridobivanje teh spojin zelo zapleteno, vendar ekonomsko učinkovito. Ker je bil izkoristek aminokislilin in mlečne kisline zelo visok, so ugotovili, da tovrstna biorafinerija na travno silažo ponuja velik ekonomski potencial.

2.2.1 Zgodovina

V svetu je že dolgo poznana pridelava biodizla in bioetanola. Današnja oblika biorafinerije se je razvijala od začetka devetdesetih let prejšnjega stoletja in je bila velikokrat tarča različnih raziskav ter preskusov. Zaenkrat je razvoj biorafinerij tema že skoraj vsake razvite države. Prve biorafinerije so postavili v Skandinaviji in se jim do sedaj obrestujejo. Trajnost integriranih (združenih) biorafinerij se razlikuje po zasnovi biorafinerije in kakšen je princip delujočih

proizvodnih sistemov pri delovnih procesih. Velik poudarek je na ekonomičnosti in nizki/ničelni proizvodnji odpadkov (Demirbas, 2010, str. 82). V Tabeli 1 smo prikazali shemo LCF-postopkov pri verižnih procesih tovrstne biorafinerije (Kamm in Kamm, 2004, v Barajas Barbosa idr., 2012, str. 142).

Tabela 1: Procesna veriga pri LCF biorafineriji (Vir: Kamm in Kamm, 2004)



2.2.2 Vplivi na okolje

Biorafinerije s seboj prinašajo tudi slabosti. Biomasa je trajnostna alternativa fosilnim gorivom, ki se jih dandanes uporablja za proizvodnjo goriv, elektrike, kemikalij in ostalih produktov. Da je možno tudi iz biomase narediti vse te našete dobrine, omogočajo biorafinerije, ki naj bi izboljšale trajnostno rabo in zmanjšale emisije toplogrednih plinov. Vendar lahko tudi trajnostno naravnani produkti vplivajo na okolje med svojo proizvodnjo ter samo rabo prostora (Demirbas, 2010). Glavni problem biorafinerije so končni odpadki. Cilj je te odpadke reducirati do ničle in s tem narediti celoten proces biorafinerije »zero-waste« ali brez odpadnih produktov na koncu delovnega procesa. Če bi združili nekatere procesne metode, bi to pomenilo predvsem preprostejši celoten proces in zato znižanje stroškov proizvodnje ter okoljskih vplivov. Kot primer lahko vzamemo številne študije narejene na dizlu, biodizlu in zemeljskem plinu. Izkazalo se je, da so pri proizvodnji biodizla najpreprostejši postopki, ki povzročijo najmanj škodljivih vplivov na okolje (Demirbas, 2010, str. 80).

Primer dobre izrabe končnih odpadkov, ki nastanejo pri biorafineriji, je pretvorba odpadkov sladkornega trsa v Braziliji v kemikalije z dodano vrednostjo. Brazilija je največji svetovni pridelovalec sladkorja in etanola iz sladkornega trsa. Na koncu postopka jim še vedno ostajajo velike količine odpadkov. V teh odpadkih je ameriško biotehnološko podjetje Cobalt Technologies Inc. videlo priložnost za proizvodnjo butanola. Družba proizvaja n-butanol, ki ga nato lahko uporabijo pri proizvodnji barv, lepil, črnil in drugih topil. V Braziliji so začeli postavljati svojo biorafinerijo leta 2013, polni zagon proizvodnje lahko pričakujejo leta 2015 (Herndon, 2012).



Slika 6: Požeti sladkorni trsi (Vir: JamalaFoods, 2014)

2.3 Elektromagnetno valovanje, mikrovalovi in biorafinerija

Mikrovalovi so del elektromagnetnih valov, ki jih poimenujemo glede na frekvenco, s katero se gibljejo. Mikrovalovi sodijo v skupino elektromagnetnih valov, ki imajo frekvenco od 300MHz do 300GHz (valovna dolžina od 1 mm do 1 m). Na lestvici elektromagnetnih valov se nahajajo med infrardečimi in radijskimi frekvencami (Introduction to Microwave, 2013).

Mikrovalove lahko najdemo v vsakdanjem življenju predvsem v sodobnih napravah. Sem lahko prištejemo naprave, kot so radar, GPS-naprave v avtomobilih in urah, mobilni telefon, televizijo in skupaj z njo satelitski sistem ter mikrovalovno pečico. Da se naprave ne bi med seboj motile v frekvencah, morajo biti vse naprave, ki ne služijo telekomunikaciji, delujoče med frekvencami od 27,12 MHz in 91,5 MHz ter 2,45 GHz (valovna dolžina 11,5 m, 37,24 cm in 12,24 cm). Večina mikrovalovnih pečic, generatorjev in ostalih mikrovalovnih laboratorijskih naprav deluje na 2,45 GHz (valovna dolžina je 12,24 cm). Tako kot svetloba lahko tudi mikrovalovi potujejo skozi snov na enak način. Odbijajo se od kovin, vpivajo se v nekatere dielektrične materiale in se prenašajo skozi ostale materiale. Voda, ogljik, les in hrana zelo dobro vpivajo mikrovalove, medtem ko so keramika, steklo in večina termoplastičnega materiala zelo slabi materiali za vpivanje mikrovalov (Introduction to Microwave, 2013).

Sobhy in Chaouki (2010) sta izvedla obsežno raziskavo o uporabi mikrovalov v biorafineriji. Njuna raziskava se je nanašala na racionalno rabo mikrovalov za pridobivanje novih dobrin v procesu biorafinerije, začetek postopka pirolize s pomočjo mikrovalov ter nastajanje katrana v uplinjevalniku biomase in njegovo odstranitev. Predlagane metode segrevanja s pomočjo mikrovalov naj bi po zaključenih preiskavah spremenile biomaso s pomočjo izboljšane

delovnega procesa, manjšega negativnega vpliva na okolje in s še večjo učinkovitostjo mikrovalovnega gretja v primerjavi s konvencionalnim načinom. V vsaki vrsti biomase se namreč nahaja določena količina vlage. Ko začnemo z uporabo mikrovalov, se segrevajo samo molekule vode v biomasi. Mikrovalovi povzročijo izhlapevanje vlage iz globine vlažnega delca. To vodi v povečano poroznost biomase. Ko vlaga izhlapi iz biomase, preostanek snovi postane del obsevanja mikrovalov. Ker gre predvsem za namene pridobivanja energije oz. določenih snovi iz biomase, je ključno poznavanje sestavin biomase. Ugotovitve te raziskave so, da je mikrovalovno sevanje veliko učinkovitejše od konvencionalnega gretja pri pretvorbi biomase v snovi, ki jih v biorafineriji uporabimo za nove postopke. Da so mikrovalovi hitrejši in učinkovitejši pri svojem delovanju kot konvencionalne metode ekstrakcije, potrjuje Kaufmann (2002) v svoji študiji o nedavnih ekstrakcijskih tehnikah za naravne produkte.

Zanimivo je spoznanje Abubakarja (2013), ki je moči usmeril v razvoj nove tehnike pirolize biomase s pomočjo mikrovalov, da bi z izboljšanjem dela odpravil problem odlaganja odvečnega palminega olja, ki nastane pri pirolizi palmine biomase (sadeži, iz katerih pridobivajo palmino olje). Palmine sadeži, ki so znani po svoji mesnati lupini, so v Maleziji najbolj znana vrsta biomasa in prav tako tudi najbolj razširjena. Ta vrsta biomase ne bi bila nič posebnega, če ne bi vsebovala velikih količin lignina. Lignin bi bil lahko zelo dober vir fenola in ostalih fenolnih kemijskih spojin. Prav tako pa bi lahko iz te biomase, če jo je seveda dovolj, razvili bio- goriva in produkte z dodano vrednostjo. Za pravilno izvedbo eksperimenta je uporabil večje količine lupin palminega sadeža, ki jih je pridobil iz Malezije. Rezultati so pokazali, da sta bila donos in kemijska sestava piroliznega olja v večji meri odvisna od hitrosti in količine snovi, ki je absorbirala mikrovalove vaze. Ugotovljeno je bilo, da je fenol večji del sestave piroliznega olja in da bi ga lahko uporabili kot alternativo fenolov, ki delujejo na osnovi nafte. Stranski produkt tega eksperimentiranja je bilo bioogljje, ki se je izkazalo tudi kot produkt z največjo kurilno vrednostjo. Uporabimo ga lahko v procesih, ki za delovanje potrebujejo toplotno energijo.

2.3.1 Zgodovina

Zgodovina mikrovalov se začne s postavitvijo teorije o elektromagnetizmu, ki jo je postavil James Clerk Maxwell leta 1873 z delom Razprava o elektriki in magnetizmu (A Treatise on Electricity and Magnetism). Maxwell je s tem začrtal zgodovino odkrivanja elektromagnetnih polj, elektromagnetnih valov in s tem tudi kasneje mikrovalov. Z odkritjem te teorije je postal eden najpomembnejših znanstvenikov v zgodovini človeštva. Njegovo delo sta hvalila celo Albert Einstein in Ivan Tolstoj. Maxwellova teorija govori o tem, da je že samo svetloba le skupek elektromagnetnih valov, ki potujejo skozi elektromagnetno polje. Prav zaradi tega odkritja se njegovo delo še vedno uporablja na več različnih znanstvenih področjih: astronomija, termodinamika, inženirstvo, nuklearna znanost, matematika (James Clerk Maxwell Foundation, 2013).

James Clerk Maxwell je postavil temelje, na katerih so gradili svoje delo vsi pomembnejši znanstveniki, med drugimi tudi dr. Percy Spencer. Dr. Percy Spencer je v štiridesetih letih prejšnjega stoletja preizkušal magnetron, novost tistega časa, ko je ugotovil, da se je čokoladica v njegovem žepu stopila. Zdelo se mu je čudno, saj soba ni bilo ogrevana, njegovo telo pa prav tako ni proizvajalo tako visoke temperature, da bi se čokolada stopila. Še enkrat si je v žep nastavil čokolado in tudi ta se je stopila. Šel je korak dalje in pred magnetron postavil koruzo za pokovko. Čez čas je koruzo začela pokati. Zdelo se mu je zelo zanimivo in odločen je bil, da bo odkril vzrok tega dogajanja. Naslednji dan je pred magnetron postavil jajce. Jajce se je ob povišani temperaturi začelo nenadzorovano tresti. Vse skupaj ga je privedlo do spoznanja, da

mikrovalovi, ki jih oddaja magnetron, povzročajo tudi to, da se hrana počasi termično obdeluje (Nut, 2008).

Uporaba mikrovalovne ekstrakcije pri naravnih proizvodih se je začela v poznih letih 20. st., in prek tehnološkega razvoja je v današnjih časih ena najhitrejših in najcenejših metod ekstrakcije (Delazar, 2012). Uporaba mikrovalov v biorafineriji je nov koncept hitrejše in boljše obdelave materialov. O uporabi mikrovalov v splošni uporabi v laboratorijih je napisano le nekaj člankov. Prvi preskusi ekstrakcije iz trdnih snovi s pomočjo mikrovalov je bil pri naravnih izdelkih, iz katerih so izluževali organske snovi, zmesi iz živalskih in rastlinskih tkiv ter zmesi iz različnih materialov, ki jih je ustvaril človek.

Velik napredek se je prvič naredil pri mikrovalovni ekstrakciji naravno prisotnih spojin iz rastlinskega tkiva. Celotni postopek je patentiran, saj so avtorji uspeli dokazati, da uporaba mikrovalovne energije izluži zelene spojine iz rastlinskega tkiva. Pri tem procesu so mikrovalovi prelomili celice znotraj žleznega in žilnega sistema rastline ter pustili okoliš celic povsem nepoškodovan. Prav tako so s patentom dokazali, da mikrovalovna energija potrebuje manj časa in manj energije za isti učinek kot konvencionalne metode gretja (Renoe, 1994, str. 35).

2.3.2 Mikrovalovna naprava

Mikrovalovna ekstrakcija materialov je relativno nova tehnika, ki združuje mikrovalovno pečico in tradicionalna topila za potrebe ekstrakcije. Uporaba mikrovalovne pečice za ogrevanje topila in rastlinskih tkiv v postopku ekstrakcije, ki povečuje kinetiko ekstrakcije, pomaga pri mikrovalovni ekstrakciji. Metoda ima številne prednosti, na primer krajši čas ekstrakcije, uporaba manjših količin topila, višjo učinkovitost ekstrakcije in nižje stroške obratovanja. Prav tako lahko s to metodo pridobimo več spojin iz snovi kot pri tradicionalnih metodah, zlasti pri ekstrahiranjih naravnih izdelkov.

Kot večina večjih odkritij prejšnjega stoletja, je bila tudi mikrovalovna naprava stransko odkritje povsem drugih preskusov. Prvi praktični preskus, ki danes šteje za prvo mikrovalovno napravo na svetu, je naredil dr. Percy Spencer. Vzel je kovinsko škatlo in vanj izrezal odprtino. Skozi to odprtino je dovajal toplotno energijo iz magnetrona, ki so jo oddajali mikrovalovi. Dejstvo, da se mikrovalovi odbijajo od kovin, je povzročilo nasičenje toplote v tej kovinski škatli. Temperatura je narasla katerikoli hrani ali pijači, ki jo je postavil v to improvizirano škatlo (Nut, 2008). Spencer je kasneje svoj izum tudi patentiral. Patentiral je osnovno napravo za kuhanje hrane, ki je kmalu prerasla v dobičkonosno industrijo mikrovalovnih naprav (Gallawa, 2001).

Spencerjeve prve mikrovalovne naprave so bile zelo težke in tudi kar precej visoke. Povprečna mikrovalovka tistega časa je imela v višino 182 cm in je tehtala okoli 300 kg. Leta 1946 so prvo lažjo in manjšo mikrovalovko dali na preskus v neko restavracijo v Bostonu. Obnesla se je dobro za njihove potrebe in tako je stekla prodaja prvih mikrovalovnih naprav na svetu. Ni trajalo dolgo, ko so mikrovalovne naprave uporabljali tako za gospodinjske in industrijske namene. Po 2. svetovni vojni je bila mikrovalovna naprava v Združenih državah Amerike revolucionarni izum in vse gospodinje, ki so želele biti moderne, so si jo morale kupiti (Gallawa, 2001).

2.3.3 Učinek delovanja mikrovalov na okolico

V preteklosti je bilo v zvezi z vplivom elektromagnetnega sevanja narejenih veliko študij. Vsaka študija se je nanašala na določen problem, ki bi ga lahko prinesli vplivi različnega sevanja na

okolico ali na zdravje ljudi. Ker so si elektromagnetna sevanja med seboj različna, ni mogoče pričakovati istih negativnih vplivov delovanja dveh različnih sevanj. Vsak je zase svoja zgodba. Tako je tudi z mikrovalovi. Ko so jih prvič uporabili za komercialne namene, tj. v mikrovalovni napravi, ni bilo narejenih nobenih raziskav glede vpliva teh mikrovalov na hrano ali tekočino, ki so jo grel v takratnih mikrovalovnih napravah. Prav tako so se po 2. svetovni vojni začeli razvijati tudi prvi telefoni, katerih sevanje spada med kategorijo mikrovalov. Sodobni način življenja bi lahko opisali kot življenje, onesnaženo z mikrovalovnim sevanjem.

3 LABORATORIJSKA OPREMA

3.1 Mikrovalovna naprava CEM MSP 1000

Mikrovalovno napravo CEM MSP 1000 sem uporabljala pri svojem raziskovanju v kemijskem laboratoriju na inštitutu ERICo. Je mikrovalovna naprava, ki za kontrolo postopka uporablja tlak (novejše mikrovalovne naprave merijo tako tlak kot temperaturo znotraj kontrolne posode). Je mikrovalovni sistem zaprtih posod ali »Closed-Vessels System«. Najzanimivejša značilnost zaprtih posod pri tej vrsti ekstrakcije je, da izgub zaradi izhlapevanja ni, ker vzorce pustimo, da se ohladijo preden sploh lahko odpremo posodo. Prav tako lahko pri tej vrsti ekstrakcije uporabimo do 12 ali 24 vzorcev istočasno.

Mikrovalovni sistem za pripravo vzorcev vsebuje (ERICo, 1999):

- mikrovalovno napravo CEM MSP 1000 (maks. moč 1000 W, maks. tlak 200 psi oz. 13,8 bar, maks. temp. 200°C);
- komplet 12-tih 100 ml LEV (Lined Extraction Vessels) teflonskih PFA posod s cevkami in izbirno posodo za ekstrakcijo;
- sistem za kontrolo tlaka;
- varnostne membrane (3 mm, teflon PFA) in pribor za vstavljanje ter odstranjevanje membran.

Funkcije mikrovalovne naprave:

- ogrevanje s pomočjo tlaka (psi (funt na kvadratni palec));
- časovni intervali;
- funkcija ekstrakcije;
- shranjevanje podatkov;
- možnost tiskanja podatkov;
- oblikovanje lastne metode dela;
- na voljo več delovnih faz;
- možna uporaba več zaprtih posod hkrati;
- izpis grafov;
- „ramp“; „čas linearnega naraščanja tlaka“; čas v katerem naprava zvišuje tlak na želeno raven
- „hold“; „zadrževalni čas“; čas pri katerem naprava zadržuje tlak na želeni ravni
- „press“; tlak
- „power“; moč

Upravljanje z napravo zahteva previdnost in natančnost. Naprava je varna, če poskrbimo, da so vsi ventili v ustreznem položaju. Prav tako mora biti naprava vedno, ko je v uporabi, v digestoriju. Digestoriji so namenjeni za varno delo preskusov. Če pride do morebitnega uhajanja plinov hlapljivih tekočin ali snovi, s katerimi delamo, se ti odvajajo iz prostora v za to prirejen ventilator.

3.2 Ostala oprema

Poleg mikrovalovne naprave, ki je bila poglobitni del raziskovalne opreme, sem uporabljala še osnovne laboratorijske inštrumente in si z njimi pomagala pri pripravi vzorcev za ekstrakcijo:

- elektronska pipeta (5 ml)
- steklene čaše (50 ml, 100 ml, 250 ml, 600 ml)
- stekleni lijak
- filtrirni papir
- filtrirni nastavki za brizge (syringe)
- parafilm
- steklena palčka
- steklene okrogle odprte posode
- viala
- ročaj za zapiranje pokrovčkov na vialah
- pinceta
- zaščitne rokavice
- zaščitna očala
- zaščitna halja
- žlička za tehtanje
- tehtnica
- sušilna naprava za sušenje filtriranih vzorcev

Po končanem dnevnem delu sem uporabljeno opremo očistila z deonizirano in ultračisto vodo. Za zaščito rok sem uporabljala zaščitne rokavice.



Slika 7: Ostala oprema (Vir: Kisovec, 2013).

4 EKSPERIMENTALNO DELO

4.1 Metode raziskovanja

Diplomsko delo je sestavljeno iz teoretičnega in empiričnega dela.

Pri izdelavi uvodnega dela diplomske naloge smo uporabili deskriptivno metodo s študijem domače in tuje literature. Za empirični del naloge smo podatke pridobili z laboratorijskim delom na ERICo Velenje, Inštitutu za ekološke raziskave.

4.2 Tehnološka obdelava lesa

Tehnoloških priprav lesa je več vrst. S tehnologijo pripravljamo različne oblike lesa s pomočjo določene tehnike. Moderna tehnika vključuje stroje, računalnike in avtomatizacijo procesa. Tehnologijo delimo na tehnologijo materiala in tehnologijo obdelave. Prav tako delimo tehnologijo glede na način predelave v: mehansko tehnologijo in kemijsko tehnologijo (Aberšek, 1995, str. 8). V eksperimentalnem delu so bili vzorci lesa dodelani z mehansko tehnologijo obdelave. Nadaljnji postopki obdelave vzorcev v laboratoriju so bili obdelani s postopki kemijske tehnologije.

Preden lahko začnemo les obdelovati z mikrovalovi in tako pričeti postopek pridobivanja vodotopnih snovi, moramo iz lesne biomase pridobiti sekance. Sekanci so kosi sesekanega lesa, veliki do 10 cm. Običajno sekance izdelujejo iz drobnega lesa (les z majhnim premerom: npr. droben les iz redčenja gozdov, veje, krošnje), lesa slabše kakovosti ali iz lesnih ostankov (Lesna biomasa, 2014). Gre za mehansko vrsto tehnologije obdelave gradiv. Les smo pridobili iz nasajenih dreves vrbe in topola v za to namenjenem nasadu.

Mletje lesa smo izvedli v za to primernih prostorih in s primernimi napravami. Za mletje smo uporabili stroj za mletje sekancev, ki ima različne nastavitve mletja in frekvenco obratov. Mletje sekancev je potekalo dvakrat. Prvič smo sekance zmleli na grobo, drugič na fino. Po prvem mletju sekancev na grobo smo jih zračno posušili in jih šele potem drugič zmleli.



Slika 8: Topol po prvem mletju (Vir: Kisovec, 2013).

Obstajata dve metodi sušenja: naravna in umetna. Naravno sušenje lesa poteka v zračnem prostoru, brez raznih naprav za hitrejše sušenje lesa. Vse poteka v naravnih pogojih. Umetni način sušenja omogoča hitrejše sušenje s pomočjo sušilnikov kabin. Za umetno sušenje je značilno, da je hitrejše od naravnega. Ko je les posušen, je pripravljen za nadaljnje eksperimente, ki potekajo v laboratorijskih prostorih (Aberšek, 1995, str. 8).

4.3 Priprava vzorcev

Lesna biomasa, ki smo jo uporabljali pri raziskovanju, sta bila vrba in topol. Ko je bilo vso drevje posekano, ga je bilo treba zmleti in posušiti. Mletje in sušenje lesa je izvajala druga študentka. Najprej je bilo potrebno z drevja odstraniti liste. Nato je nastopilo mletje. Prvo mletje je tako imenovano grobo mletje, pri katerem stroj zmelje drevje na približno 5-10 cm velike sekance. Nato je sledilo sušenje. Obe drevesni vrsti sta bili sušeni na 38 °C in 105 °C. Sušenje sekancev nastopi zato, da se v lesu posuši tekočina, ki bi lahko v procesu ekstrakcije zmanjšala količino ekstrahiranih vodotopnih snovi. Sušenje sekancev pri 38 °C je trajalo približno tri dni, pri 105 °C pa en dan; dokler nismo dobili konstantne mase. Posušene sekance smo ponovno zmleli, vendar je tokrat šlo za fino mletje. Končna velikost sekancev je bila 2 mm.

4.4 Optimizacija postopka

Optimizacija postopka pomeni, da iščemo najboljše med več možnimi rešitvami nekega problema. Za reševanje optimizacije je potrebno definirati problem in izbrati ustrezno metodo dela. Mikrovalovna naprava, ki smo jo uporabljali, je bila stara, zato so enote še vedno „psi“ ali funt na kvadratni palec in ne „kPa“ ali kilopascal za merjenje tlaka. Vse enote „psi“ smo zato preračunali v „kPa“ (1 PSI = 6,9 kPa) zaradi veljavnih mednarodnih dogovorov. Čez celotno eksperimentalno delo smo uporabljali moč mikrovalovne naprave na 80 %.

Pri optimizaciji smo uporabili kot topilo vodo. Voda je pri mikrovalovni ekstrakciji povsem dovolj dobro topilo, ki zelo dobro vpliva na ekstrakcijo snovi iz lesa (Krogell, 2013, str. 220). Vodi v vzorcu dodane snovi spadajo k predhodni obdelavi vzorca za boljše ohranjanje sladkorjev v vodnem ekstraktu. Številne študije so pokazale, da lahko obstajajo velike razlike v celotnem donosu sladkorja pri ekstrahiranjih zaradi različnih predhodnih pristopov k različnim surovinam (Yu, 2012, str. 220).

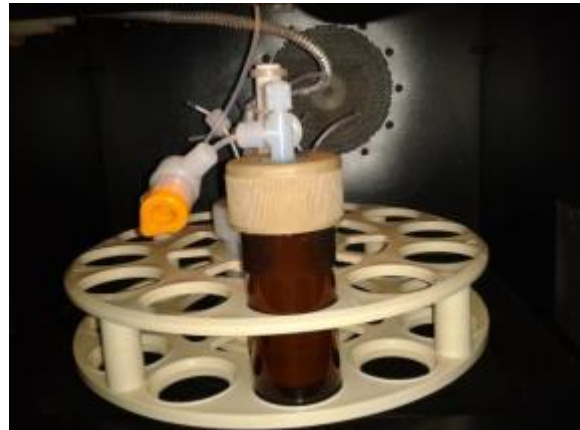
V mikrovalovni napravi, ki smo jo uporabljali, lahko s pomočjo programa nastavimo parametre, s katerimi želimo izvajati preskuse. To so moč apliciranja mikrovalov, tlak, „čas linearnega naraščanja tlaka“ (čas, v katerem bo tlak linearno narasel na želeno raven), „zadrževalni čas“ (čas, v katerem bo tlak ostal na želeni ravni) in stopnje, v katerih bo potekal preskus. Najvišja možna stopnja moči je 100 %, zgornja meja tlaka je 1378.9 kPa. Pri vseh vzorcih smo uporabljali 80 % moči naprave. Vsak vzorec smo, ko je bila ekstrakcija že zaključena, filtrirali. Tekoči filtrat lesa smo shranili v steklene posode in jih postavili v sušilnik, da se je les ponovno posušil in smo s tem dobili trdni del filtrata na filtru. Na koncu smo ga stehali skupaj s filtrirnim papirjem.

V začetku smo natehtali 1,000 g (0,005 g) topola po drugem mletju (38 °C) in temu dodali 10 ml ultra čiste vode. To so bili začetni preskusni vzorci, kjer smo ugotavljali ali lahko naprava dvigne tlak v določenem času na želeno raven in, ali ga lahko tam tudi vzdržuje določeno količino časa. V nadaljnji pripravi vzorcev smo povečali maso lesne biomase in volumen vode. Natehtali smo 2,000 g sekancev topola po drugem mletju (38 °C) in 20 ml ultračiste vode. Vrednosti smo povečali zaradi dodatnih meritev skupnega organskega ogljika (TOC) in pH. Sledila je optimizacija „časa linearnega naraščanja tlaka“ in „zadrževalnega časa“ ter preskušanje različnih vrednosti tlaka ter optimizacija le-tega. Na koncu, ko smo naredili optimizacijo za oba časovna parametra, smo izbrali še optimalen tlak. To je tlak, pri katerem varnostna membrana ne počni in hkrati nudi zadovoljivo ekstrakcijo vodotopnih spojin.

Natehtano maso lesne biomase in volumen tekočine smo zmešali v za to posebnih posodah, ki so prirejene za delo pod tlakom v mikrovalovni napravi. Zaprte posode so za to vrsto rabe narejene na notranji strani iz teflona, zunaj je debelejša plastika. Posod je bilo dvanajst in vse bi lahko uporabljali istočasno. Ena posoda med njimi je kontrolna. To pomeni, da ima na pokrovu namesto enega vhoda cevki tri: vhod za kontrolo temperature, tlaka in odprtino za povezovanje notranjosti posode z ventilacijsko tubo. Pokrov je prav tako iz teflona in ima več odprtin za cevke. Vse ostale posode so navadne zaprte posode z samo eno odprtino.

V vsak pokrovov, ki smo ga namestili na posodo je bilo potrebno pred začetkom postopka vstaviti membrano. Ko je bil tlak že tako velik, da ga membrana ni morala več vzdržati, je počila. Vsebina iz zaprte posode je v primeru poka stekla v posodo za odpadke. Med seboj sta povezani preko cevke.

Na Sliki 9 je zraven posode ventil rumene barve. Ventil je namenjen tlačni kontroli. Med delovnim procesom mora biti vedno odprt (na sliki je v odprti poziciji). Če je zaprt, lahko pride do previsokega tlaka v posodi. Prav tako mora biti istočasno zaprt ventil, ki tej cevki dovaja vodo. Da se voda v cevki nahaja, se moramo prepričati pred začetkom ekstrakcijskega postopka.



Slika 9: Zaprta kontrolna posoda, v kateri je vzorec (Vir: Kisovec, 2013).

Ko se postopek ekstrakcije začne, se držalo, v katerem se nahaja posoda (slika 9), obrača v eno in drugo smer. Dlje kot je posoda v mikrovalovni napravi pod tlakom, dalj časa potrebujemo, da jo ohladimo in odpremo.

4.5 Kemijska parametra pH in skupni organski ogljik - TOC

Pri optimizaciji ekstrakcije smo si pomagali z meritvami pH in TOC v vodnih ekstraktih. pH je merilo za koncentracijo hidroksilnih ionov v raztopini. Z merjenjem pH ugotovimo, ali je raztopina kislila ali bazična. pH-metodo določevanja kislosti in bazičnosti raztopine je definirjal in poimenoval danski kemik Søren Sørensen. Črka p pomeni besedo „Potenz ali potenco“, črka H pa kemijsko oznako za vodik. pH lestvico je prav tako izumil Søren Sørensen. To je logaritmična lestvica (Poulsen, 2010, str. 181-182).



Slika 10: pH lestvica (Vir: Poulsen, 2010, str. 182).

Količino vseh organskih spojin (biološko razgradljivih in nerazgradljivih) v vodi lahko določimo na osnovi skupnega organsko vezanega ogljika. Parameter TOC se uporablja pri analizi vod za

skupno vsebnost ogljika v raztopljenih organskih spojinah in suspendiranih delcih (Samec, 2006). Mi smo z njim ugotavljali, koliko organskega ogljika se je ekstrahiralo v vodo med mikrovalovno ekstrakcijo. Z meritvami TOC smo tako tudi relativno določili, koliko vodotopnih organskih snovi se nahaja v vodnem ekstraktu. S pomočjo meritev pH in TOC smo optimizirali tlak; želeli smo doseči čim višje vrednosti TOC (veliko raztopljenih ekstrahirani organskih spojin) ob čim višjem pH (malo organskih kislin oz. zato več enostavnih sladkorjev).

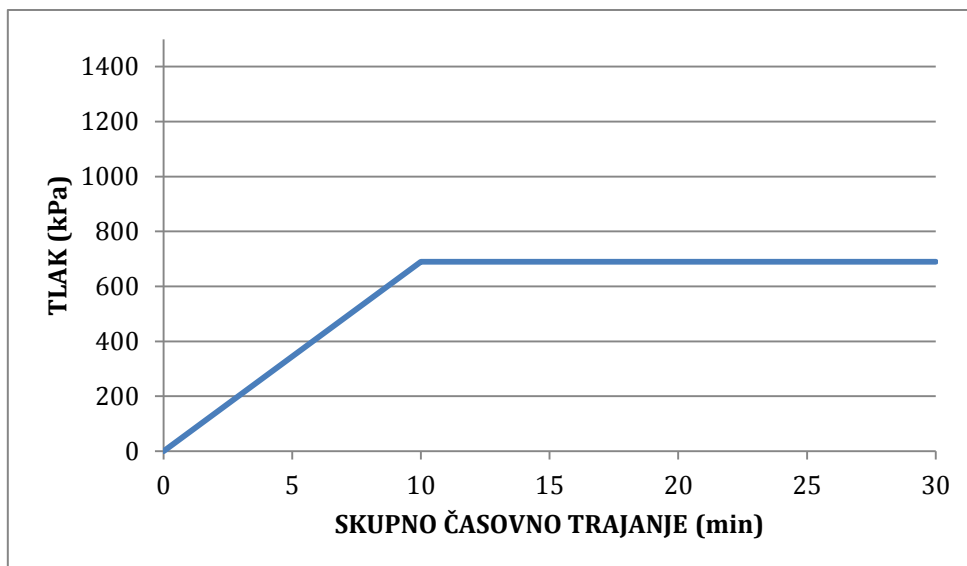
5 REZULTATI

V Tabeli 2 so razvidni parametri („zadrževalni čas“, „čas linearnega naraščanja tlaka“, tlak, masa lesa in stopnja obratovanja naprave) pri obeh dveh preskusnih vzorcih. S tema dvema preskusoma smo želeli le narediti dva testna vzorca, da bi z njima preverili, če so izbrani pogoji sprejemljivi ali ne. Oba preskusa sta bila uspešna. Volumen vode pri vzorcih je bil do nadaljnjega 10 ml. Pomembno je bilo, da je ekstrakcija potekala brez zapletov in da je bila raven določenega tlaka dosegljiva s strani mikrovalovne naprave.

Tabela 2: Vrednosti Vzorca 1 in 2

	Vzorec 1	Vzorec 2
IME	Topol 2 (38 °C) voda	Topol 2 (38 °C) voda
Stopnja	1	1
m (les)	1,008 g	1,003 g
tlak	827,4 kPa	689,5 kPa
„čas linearnega naraščanja tlaka“	10 min	10 min
„zadrževalni čas“	/	30 min

Graf 1 prikazuje časovno odvisnost spremembe tlaka v primeru Vzorca 2. Razvidno je enakomerno naraščanje tlaka v prvih desetih minutah („čas linearnega naraščanja tlaka“). Ko modra barva preide v ravno linijo, nastopi „zadrževalni čas“. „Zadrževalni čas“ je pri Vzorcju 2 trajal 30 min. V tem času je mikrovalovna naprava vzdrževala tlak na 689.5 kPa. Ugotovili smo, da bi lahko tlak še zvišali, kar smo tudi naredili v naslednjih preskusih.



Graf 1: Prikaz časovne odvisnosti spremembe tlaka pri vzorcju 2

Pri naslednjih preskusih smo dvigovali tlak za 68,9 kPa. Poimensko so bili vzorci vsi iz biomase topola, sušen na 38 °C in mešani le z vodo. Začetna vrednost tlaka je bila 758,4 kPa, končali smo pri 1378,9 kPa. Moč je bila vedno na 80 %. Pri teh preskusih smo želeli ugotoviti, kje je zgornja meja še sprejemljivega tlaka s strani mikrovalovne naprave (naprava pri danih pogojih lahko dvigne tlak in membrana v notranosti pokrovčka ne počí). Z zviševanjem tlaka za 68,9 kPa smo vsega skupaj naredili 10 vzorcev. Zaščitna membrana, ki je nameščena v nastavek pri zaprti posodi, počí, če je tlak previsok. Pri teh preskusih je ostala cela, kar pomeni, da bi lahko tlak še dvigovali ali pa bi lahko zvišali čas pri funkciji „zadrževalni čas“. Kot je razvidno v spodnji Tabeli 3 je bil „čas linearnega naraščanja tlaka“ nastavljen na 10 min, „zadrževalni čas“ na 5 min.

Tabela 3: Vrednosti parametrov za različne vzorce

	Stopnja	m(les)	Tlak	„čas linearnega naraščanja tlaka“	„zadrževalni čas“
Vzorec 3	1	1,003 g	758,4 kPa	10 min	5 min
Vzorec 4	1	1,002 g	827,4 kPa	10 min	5 min
Vzorec 5	1	1,001 g	896,3 kPa	10 min	5 min
Vzorec 6	1	1,003 g	965,5 kPa	10 min	5 min
Vzorec 7	1	1,002 g	1034,2 kPa	10 min	5 min
Vzorec 8	1	1,002 g	1103,2 kPa	10 min	5 min
Vzorec 9	1	1,003 g	1172,1 kPa	10 min	5 min
Vzorec 10	1	1,001 g	1241,0 kPa	10 min	5 min
Vzorec 11	1	1,001 g	1310,0 kPa	10 min	5 min
Vzorec 12	1	1,002 g	1378,9 kPa	10 min	5 min

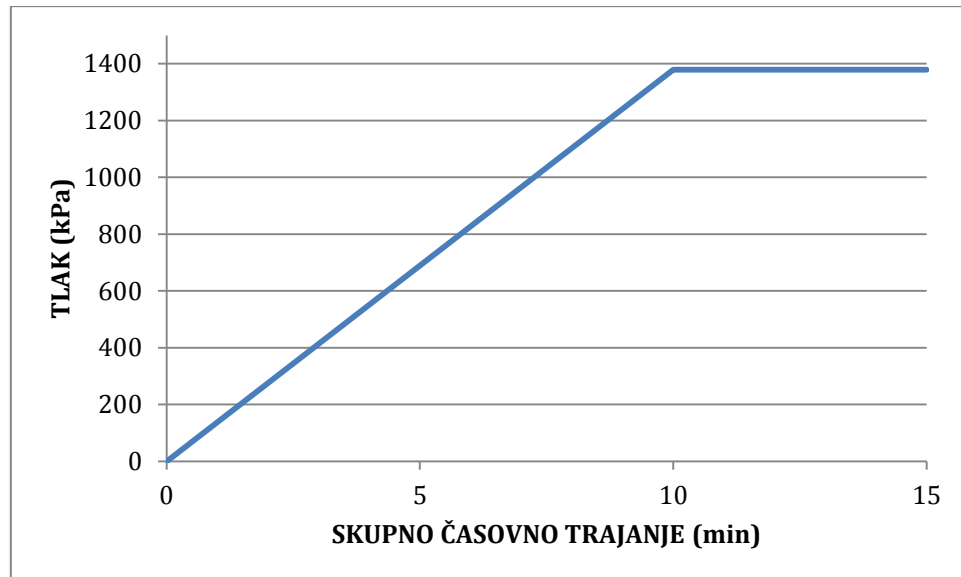
V vodnem ekstraktu smo izmerili pH in TOC. Ker bi nam sicer za vse analize zmanjkalo vodnega ekstrakta, smo volumen vode in količino vzorčne biomase povečali. Povečane vrednosti (20 ml vode in 2,000 g sekancev) smo uporabljali do konca raziskave.

Tabela 4: Vrednosti parametrov Vzorcev 13, 14, 15 pri optimizaciji tlaka

	Vzorec 13	Vzorec 14	Vzorec 15
IME	Topol 2 (38 °C) voda	Topol 2 (38 °C) voda	Topol 2 (38 °C) voda
Stopnja	1	1	1
m (les)	2,000 g	2,001 g	2,000 g
tlak	1034,2 kPa	1172,1 kPa	1378,9 kPa
„čas linearnega naraščanja tlaka“	10 min	10 min	10 min
„zadrževalni čas“	5 min	5 min	5 min

Graf 2 nam prikazuje potek ekstrakcijskega časa pri Vzorcju 15, ki je imel „čas linearnega naraščanja tlaka“ 10 min in „zadrževalni čas“ 5 min. Pri tem lahko pride do morebitne prevelike moči tlaka, saj more mikrovalovna naprava zvišati tlak iz 0 kPa na 1378,9 kPa v le 10 min. Pri

tem preskusu je bilo vse v redu in naprava je normalno zvišala in vzdrževala tlak v določenem času.



Graf 2: Prikaz časovne odvisnosti spremembe tlaka pri Vzorcju 15

Naslednji preskus ekstrakcije je bil le za test. Pri vseh nadaljnjih preskusih smo merili vsebnost TOC in pH, ko se je vsebina ohladila na sobno temperaturo. Cilj je ugotoviti optimalne pogoje pri mikrovalovni ekstrakciji - čim večje vrednosti TOC (veliko sladkorjev) in čim višji pH (majhna pretvorba sladkorjev v kisline). Boregga in ostali (2001) so med raziskovanjem razgradnje lesa breze z ekstrakcijo z vročo vodo ugotovili, da se med samim potekom ekstrakcije acetilne skupine, vezane na hemiceluloze, razdrejo in pri tem zato začne nastajati očetna kislina. Nastali kisli pogoji v vodnem ekstraktu so nato spodbujali hidrolizo lesnih komponent. Acetilne skupine v lesu so bile že v prvem delu ekstrakcije porušene. Z zviševanjem temperature in podaljševanjem časa ekstrakcije se je kislost vodnega ekstrakta le še povečevala. Dodatna količina očetne kisline naj bi nastala med razgrajevanjem glukoze v lesu. Tlak smo pri vzorcu znižali. Medtem ko je „zadrževalni čas“ ostal enak, se je „čas linearnega naraščanja tlaka“ spremenil. Želeli smo ugotoviti, kakšne vrednosti TOC in pH dobimo, če je „čas linearnega naraščanja tlaka“ daljši. V Tabeli 5 so navedene vrednosti za Vzorec 16.

Tabela 5: Vrednosti parametrov preskusnega Vzorca 16

Vzorec 16	
IME	Topol 2 (38 °C) voda
Stopnja	1
tlak	413,7 kPa
„čas linearnega naraščanja tlaka”	15 min
„zadrževalni čas”	5 min
m (les)	2,003 g
pH	4,62
T (°C)	24,7
TOC (mg/l)	4049

V nadaljevanju smo določili optimalni tlak, ki predstavlja maksimalno vrednost tlaka pri dani masi in volumnu vode v vzorcu. Poleg tlaka smo optimizirali še ostale parametre. Začeli smo s spreminjanjem vrednosti tlaka in „zadrževalnega časa”.

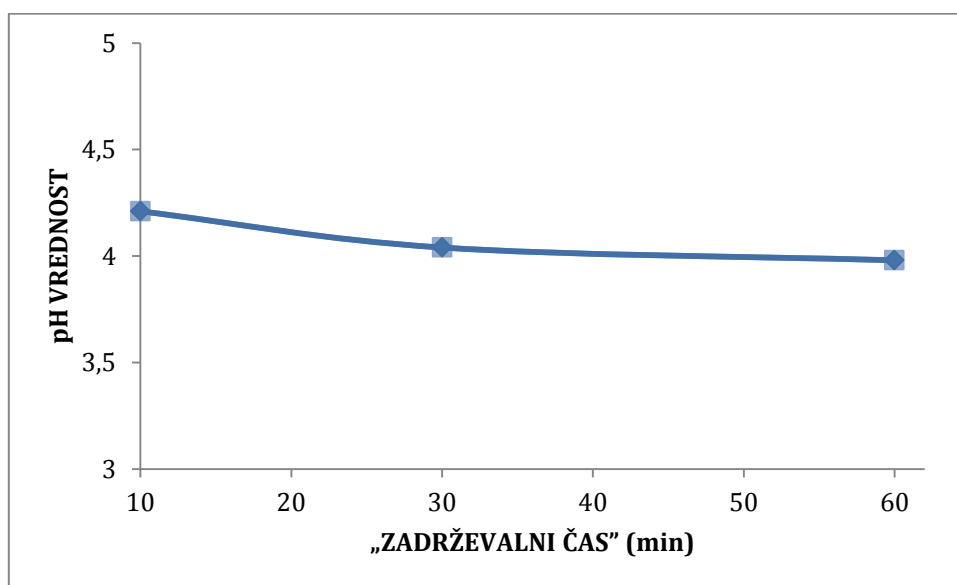
Začeli smo pri vrednosti tlaka 689,5 kPa in smo pri tem imeli tri različne vrednosti „zadrževalnega časa”; 10 min, 30 min, 60 min. Nadaljevali smo z vrednostjo tlaka pri 1034,2 kPa in „zadrževalnim časom” 10, 30 in 60 min. Končali smo z vrednostjo tlaka pri 1378,9 kPa in „zadrževalnim časom” 10, 30, 60 min. „Čas linearnega naraščanja tlaka” 5 min je bil pri vseh preskusih isti. Za vsak interval „zadrževalnega časa” smo naredili preskus z novim vzorcem.

Pri prvih treh preskusih je vse potekalo po načrtih (Tabela 6). V prvem delu je tlak naraščal sorazmerno s „časom linearnega naraščanja tlaka”. V drugem delu, ko je nastopil „zadrževalni čas”, je mikrovalovna naprava prav tako obdržala tlak pri 689,5 kPa 10 min. V spodnji tabeli so razvidne vrednosti parametrov pri vseh treh vzorcih ter rezultati analize pH in TOC.

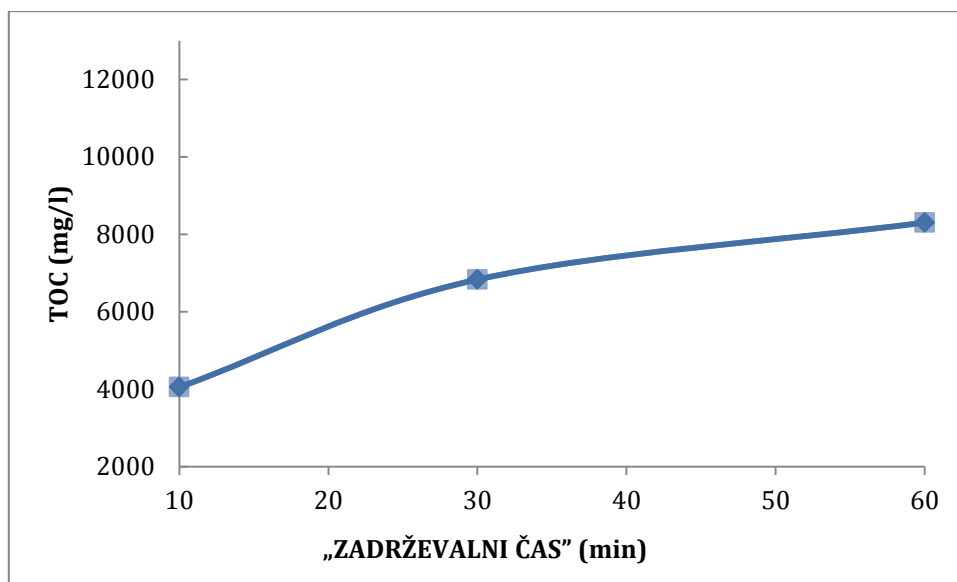
Tabela 6: Vrednosti parametrov Vzorcev 17, 18, 19

	Vzorec 17	Vzorec 18	Vzorec 19
IME	Topol 2 (38 °C) voda	Topol 2 (38 °C) voda	Topol 2 (38 °C) voda
Stopnja	1	1	1
tlak	<u>689,5 kPa</u>	<u>689,5 kPa</u>	<u>689,5 kPa</u>
„čas linearnega naraščanja tlaka”	5 min	5 min	5 min
„zadrževalni čas”	<u>10 min</u>	<u>30 min</u>	<u>60 min</u>
m (les)	2,000 g	2,002 g	2,000 g
pH	4,21	4,04	3,98
T (°C)	24,7	23,2	23,0
TOC (mg/l)	4049	6831	8301

V Grafu 3 smo prikazali odvisnost parametra pH od „zadrževalnega časa“. Vrednost pH upada sorazmerno s podaljševanjem „zadrževalnega časa“. Dlje kot je vzorec pod tlakom, vse več kislin se tvori in pH je nižji. Vrednost TOC pri vzorcu narašča (Graf 4). Kar pomeni, da podaljševanje časa, pod katerim je vzorec pod tlakom, pozitivno vpliva na ekstrakcijo organskih spojin iz biomase; vendar je istočasno povečana tvorba organskih kislin.



Graf 3: Spreminjanje vrednosti pH v odvisnosti od „zadrževalnega časa“ za vzorec 17, 18, 19



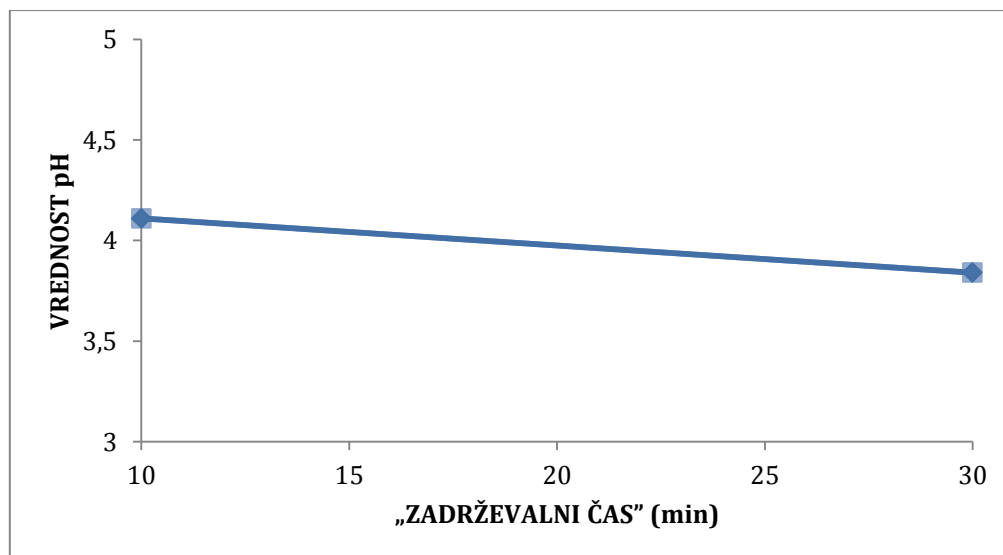
Graf 4: Spreminjanje vrednosti TOC v odvisnosti od „zadrževalnega časa“ za vzorec 17, 18, 19

V naslednjih treh preskusih se ni vse izšlo po načrtih. Predvidevali smo, da bo mikrovalovna naprava z lahkoto dvignila tlak pri vseh treh vrednosti v določenem času na določeno stopnjo, vendar se je pri tretjem preskusu zalomilo. Naprava je sicer tlak v prvem delu dvignila na želeno raven 1034,2 kPa, vendar te vrednosti ni uspela zadržati 60 min kot je bil določen „zadrževalni čas“. V Tabeli 7 so podane vrednosti parametrov in rezultati analiz pH in TOC za vse tri vzorce. Ker je bil preskus z Vzorcem 22 neuspešen, nimamo rezultatov analiz za pH in TOC.

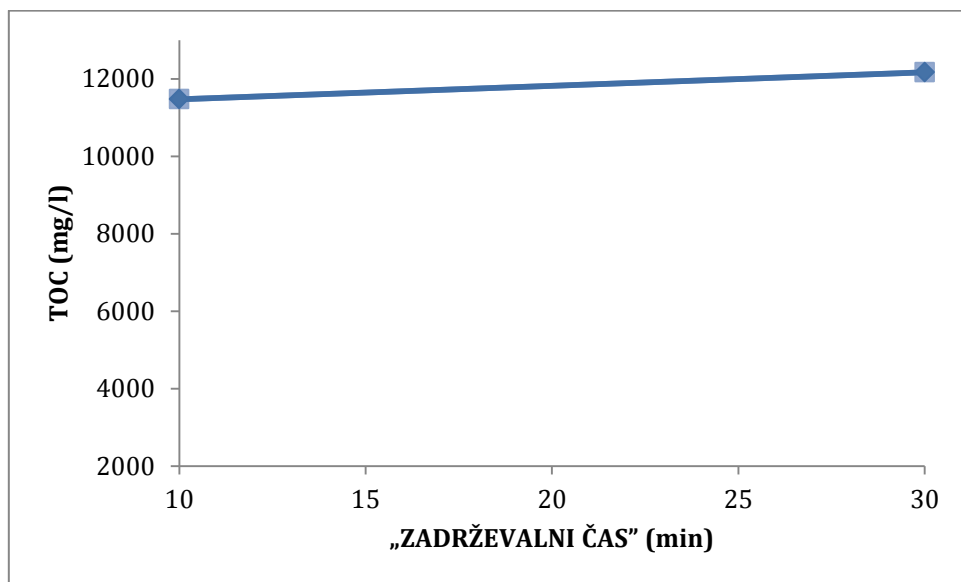
Tabela 7: Vrednosti parametrov za Vzorce 20, 21, 22

	Vzorec 20	Vzorec 21	Vzorec 22
IME	Topol 2 (38 °C) voda	Topol 2 (38 °C) voda	Topol 2 (38 °C) voda
Stopnja	1	1	1
tlak	<u>1034,2 kPa</u>	<u>1034,2 kPa</u>	<u>1034,2 kPa</u>
„čas linearnega naraščanja tlaka“	5 min	5 min	5 min
„zadrževalni čas“	<u>10 min</u>	<u>30 min</u>	<u>60 min</u>
m (les)	2,000 g	2,002 g	2,000 g
pH	4,11	3,84	/
T (°C)	23,2	22,7	/
TOC (mg/l)	11471	12169	/

Graf 6 prikazuje pH vrednosti pri vzorcu 20 in 21. pH Vzorca 21 je nižji, ker je bil vzorec dlje časa pod tlakom in je nastalo več organskih kislin. V Grafu 6 lahko vidimo, da so vsebnosti organskega ogljika zelo visoke, celo višje kot pri prejšnjih treh vzorcih, razlika med njimi je minimalna. Pri tlaku 1034,2 kPa (150 PSI) je večja ekstraktabilnost organskih spojin v vodo. Lahko povzamemo, da ob večanju tlaka v vodo ekstrahiramo več organskih spojin.



Graf 5: Spreminjanje vrednosti pH v odvisnosti od „zadrževalnega časa“ za vzorec 20 in 21



Graf 6: Spreminjanje vrednosti TOC v odvisnosti od „zadrževalnega časa“ za vzorec 20 in 21

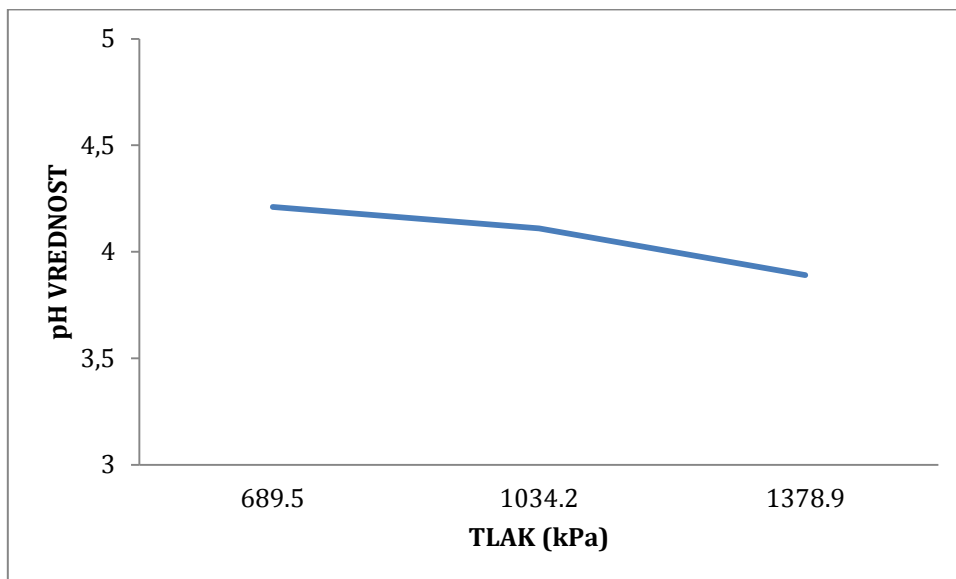
V Tabeli 8 so podane vrednosti pod katerimi smo izvajali naslednja dva preskusa. Tukaj smo sicer predvidevali, da mogoče naprava ne bo uspela vzdrževati tlak 30 min na 1378,9 kPa, saj pri Vzorc 22 ni uspela vzdrževati tlaka pri 1034,2 kPa 60 min. Zapletlo se je pri Vzorc 24. Pri njem naj bi naprava tlak 1378,9 kPa zvišala v petih minutah ter ga vzdrževala pri tej vrednosti nadaljnjih trideset minut. Kot smo pozneje ugotovili, je bil tlak po vsej verjetnosti previsok, saj je ena izmed cevk počila. Para je začela uhajati in prav tako tudi vzorec v posodi. Nemudoma smo ustavili potek ekstrakcije ter izklopili elektriko.

Ker je cevka počila pri dvajseti minuti v „zadrževalnem času“, nismo delali dodatnih preskusov z „zadrževalnim časom“ šestdesetih minut. Za Vzorec 24 zato ni podatkov o analizah pH in TOC. V Vzorc 23 je razvidno, da je pH zelo padel in da je vsebnost organskega ogljika narasla. To lahko pripišemo dodatnemu dvigu tlaka na 1378,9 kPa.

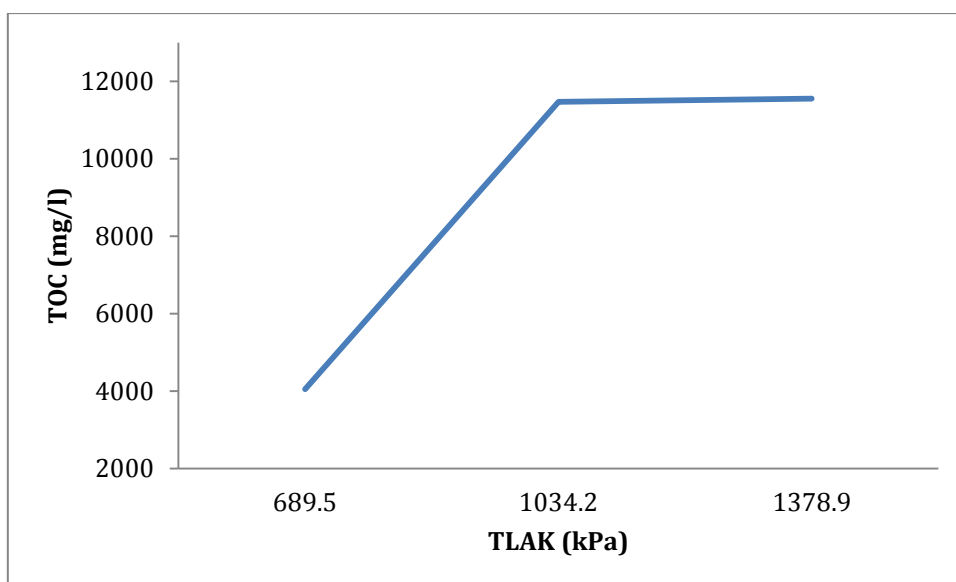
Tabela 8: Vrednosti parametrov za Vzorca 23 in 24

	Vzorec 23	Vzorec 24
IME	Topol 2 (38 °C) voda	Topol 2 (38 °C) voda
Stopnja	1	1
tlak	<u>1378,9 kPa</u>	<u>1378,9 kPa</u>
„čas linearnega naraščanja tlaka“	5 min	5 min
„zadrževalni čas“	<u>10 min</u>	<u>30 min</u>
m (les)	2,000 g	2,000 g
pH	3,89	/
T (°C)	24,9	/
TOC (mg/l)	11555	/

V Grafu 7 so združeni podatki vrednosti pH v odvisnosti od tlaka iz treh tabel (6 (689,5 kPa), 7 (1034,2 kPa) in 8 (1378,9 kPa)). „Zadrževalni čas“ je bil 10 min. Razvidno je upadanje pH vrednosti z naraščanjem tlaka. Sklepamo, da se z naraščanjem temperature tvori vse več kislin, kar znižuje pH ekstrakcijske tekočine. V Grafu 8 so združeni podatki vrednosti TOC v odvisnosti od tlaka prav tako tabel 6, 7 in 8 kot pri Grafu 7. Pri tlaku 689,5 kPa je vrednost majhna, nato je razviden preskok na večjo vrednost TOC pri tlaku 1043,2 kPa. Večje temperature v tem primeru pozitivno vplivajo na vrednosti TOC v ekstrakcijski tekočini.



Graf 7: Spreminjanje vrednosti pH v odvisnosti od tlaka (kPa) pri „zadrževalnem času“ 10 min



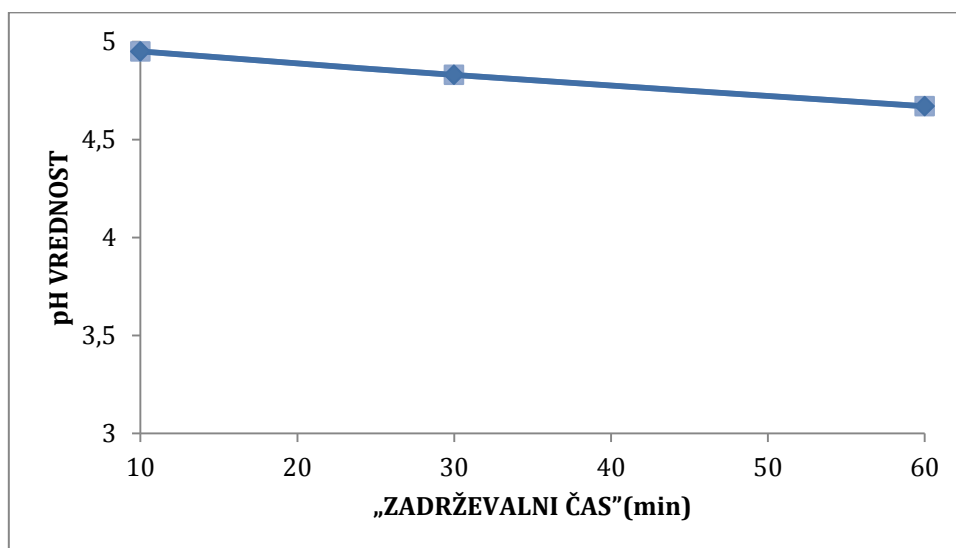
Graf 8: Spreminjanje vrednosti TOC v odvisnosti od tlaka (kPa) pri „zadrževalnem času“ 10 min

Pri naslednjih preskusih smo si zadali preskus ekstrakcije pri treh različnih vrednosti tlaka in parametra „zadrževalnega časa“. Najprej smo začeli s preskusi pri minimalni vrednosti tlaka. Pri vseh treh preskusih ni bilo nobenih težav. Ekstrakcija je potekala normalno in brez zapletov. V spodnji Tabeli 9 so podane vse vrednosti za vsak vzorec posebej ter vrednosti pH in TOC. Za te tri vzorce smo nastavili vrednost tlaka na 137,9 kPa. To se odraža na vrednostih tako pH in TOC.

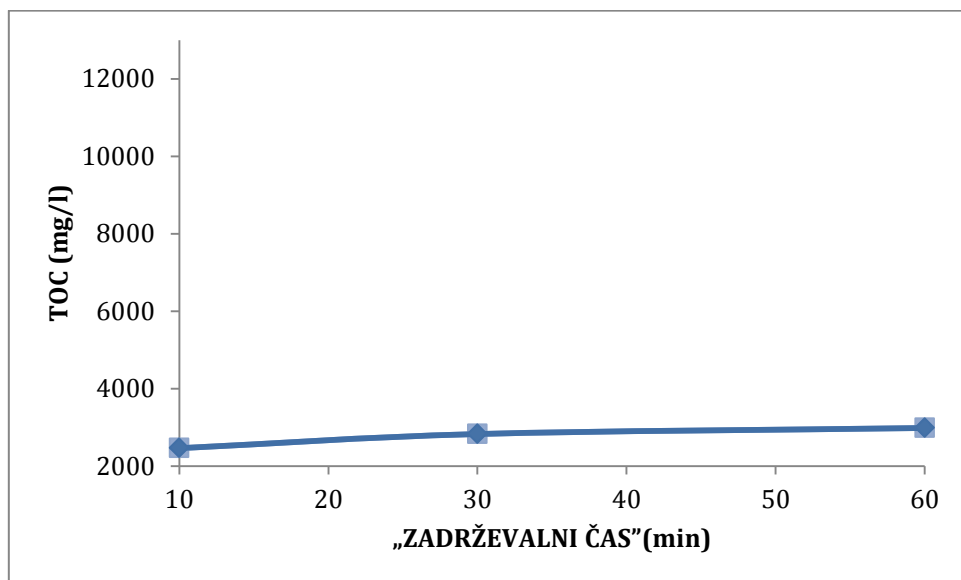
Tabela 9: Vrednosti parametrov za Vzorce 25, 26, 27

	Vzorec 25	Vzorec 26	Vzorec 27
IME	Topol 2 (38 °C) voda	Topol 2 (38 °C) voda	Topol 2 (38 °C) voda
Stopnja	1	1	1
tlak	<u>137,9 kPa</u>	<u>137,9 kPa</u>	<u>137,9 kPa</u>
„čas linearnega naraščanja tlaka“	5 min	5 min	5 min
„zadrževalni čas“	<u>10 min</u>	<u>30 min</u>	<u>60 min</u>
m (les)	2,000 g	2,001 g	2,000 g
pH	4,95	4,83	4,67
T (°C)	23,8	23,4	20,0
TOC (mg/l)	2461	2827	2983

pH je v vseh treh primerih visok, glede na predhodne rezultate. Tako lahko sklepamo, da se pri tokratnem procesu ekstrakcije ni tvorilo veliko kislin. Opazimo trend tvorbe kislin pri daljšem „zadrževalnem času“. Ker je bila vrednost tlaka majhna, so tudi vrednosti TOC temu primerno manjše. Najvišja količina organskega ogljika je le 2983 mg/l pri vzorcu 27. Če pogledamo prejšnje rezultate, je TOC (izmerjen pri vzorcih 20 in 21) presegel 10000 mg/l.



Graf 9: Spreminjanje vrednosti pH v odvisnosti od „zadrževalnega časa“ za vzorec 25, 26, 27



Graf 10: Spreminjanje vrednosti TOC v odvisnosti od „zadrževalnega časa“ za vzorec 25, 26 in 27

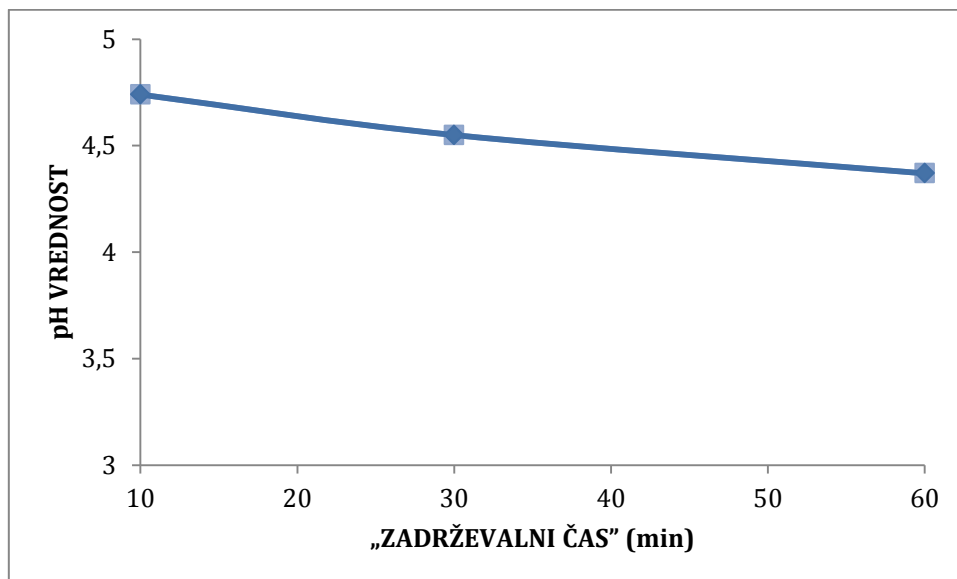
Tudi pri naslednjih treh preskusih ni bilo nobenih zapletov. Začeli smo dvigovati tlak. Mikrovalovna naprava je brez problema dvignila tlak na želeno raven ter ga tam tudi vzdrževala predviden čas. V Tabeli 10 lahko vidimo, da je pH počasi upadal. Vzorec se ponavlja tako kot pri prejšnjih treh vzorcih. Vrednosti TOC so rahlo narasle, vendar so še vedno relativno majhne. Ker bo pri naslednjih treh preskusih tlak višji, lahko predvidevamo, da bo pH manjši in TOC vrednosti višje.

Tabela 10: Vrednosti parametrov za Vzorce 28, 29, 30

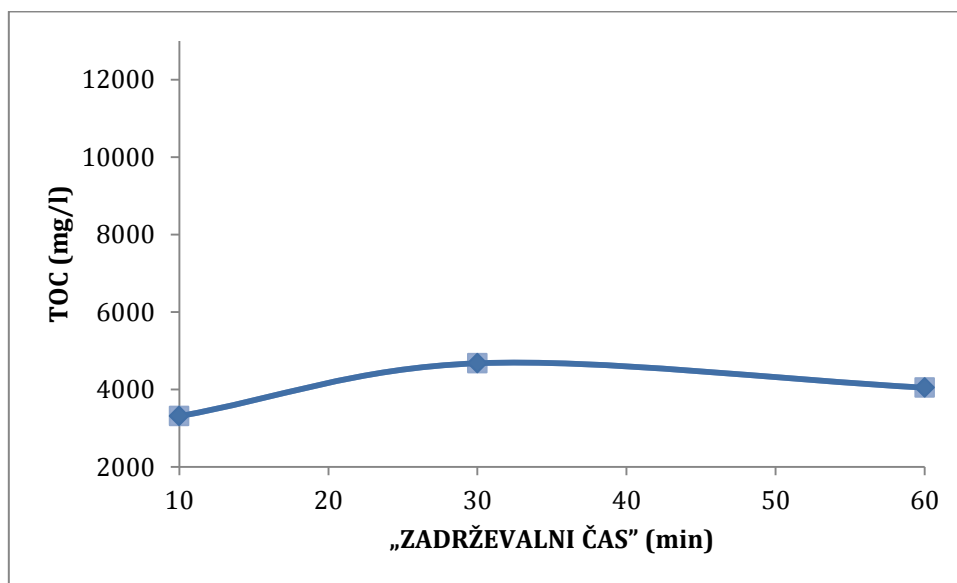
	Vzorec 28	Vzorec 29	Vzorec 30
IME	Topol 2 (38°C) voda	Topol 2 (38°C) voda	Topol 2 (38°C) voda
Stopnja	1	1	1
tlak	<u>275,8 kPa</u>	<u>275,8 kPa</u>	<u>275,8 kPa</u>
„čas linearnega naraščanja tlaka“	5 min	5 min	5 min
„zadrževalni čas“	<u>10 min</u>	<u>30 min</u>	<u>60 min</u>
m (les)	2,000 g	2,010 g	2,004 g
pH	4,74	4,55	4,37
T (°C)	23,1	23,4	23,0
TOC (mg/l)	3309	4674	4044

pH je tudi pri teh treh vzorcih visok (Graf 11). Ponovno lahko sklepamo, da se pri ekstrakciji ni tvorilo veliko kislin. Ker je bila vrednost tlaka majhna, so tudi vrednosti TOC temu primerno manjše (Graf 12). Najvišja količina organskega ogljika je le 4674 mg/l pri Vzorcju 29. Ta vzorec je bil glede na višino tlaka in „zadrževalni čas“ presenečenje. Takšnih povišanih vrednostih pri tem

vzorcu nismo pričakovali. To pripisujemo napaki v teži mase sekancev, ki se je zgodila pri tehtanji mase lesa za preskus (masa lesa bi morali bit 2,000 g, bila je 2,010 g).



Graf 11: Spreminjanje vrednosti pH v odvisnosti od „zadrževalnega časa“ za vzorec 28, 29 in 30



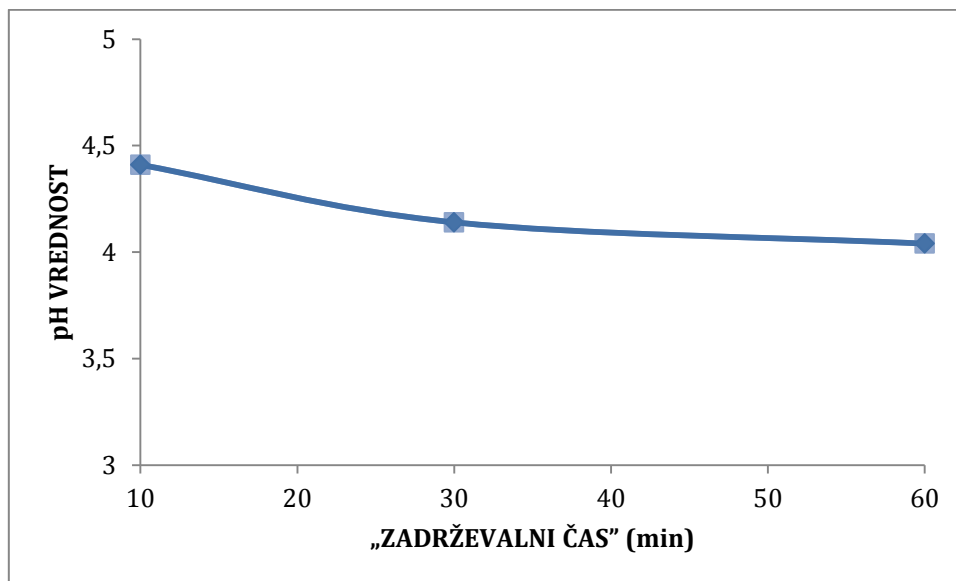
Graf 12: Spreminjanje vrednosti TOC v odvisnosti od „zadrževalnega časa“ za vzorec 28, 29 in 30

V Tabeli 11 so podane vrednosti za Vzorce 31, 32, 33. Ponovno smo dvignili tlak. Pri teh treh preskusih je mikrovalovna naprava prav tako brez problema dvignila tlak na želeno vrednost in ga tam tudi vzdrževala določen čas. V vseh treh ekstrakcijah se je pojavila zadostna količina kislin, pH je zato dobro vplival na ekstrakcijo skupnega organskega ogljika.

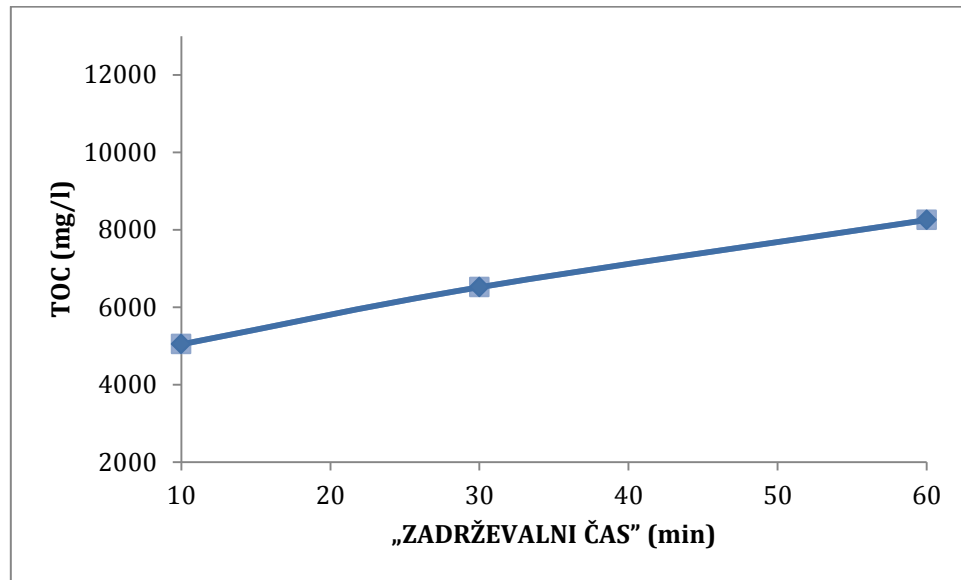
Tabela 11: Vrednosti parametrov za Vzorce 31, 32, 33

	Vzorec 31	Vzorec 32	Vzorec 33
IME	Topol 2 (38 °C) voda	Topol 2 (38 °C) voda	Topol 2 (38 °C) voda
Stopnja	1	1	1
tlak	<u>551,6 kPa</u>	<u>551,6 kPa</u>	<u>551,6 kPa</u>
„čas linearnega naraščanja tlaka“	5 min	5 min	5 min
„zadrževalni čas“	<u>10 min</u>	<u>30 min</u>	<u>60 min</u>
m (les)	2,001 g	2,000 g	2,000 g
pH	4,41	4,14	4,04
T (°C)	23,7	23,8	23,5
TOC (mg/l)	5040	6515	8251

Kot smo predvidevali, so se pH-vrednosti pri teh treh vzorcih v splošnem znižale (Graf 13). Med procesom je nastajalo čedalje več kislin. Najvišja vrednost pH je 4,41, najnižja 4,04. Meritve organskega ogljika v tekočini so pokazale rahlo rast. Pri teh treh vzorcih so vrednosti TOC še višje kot pri drugih (Graf 14).

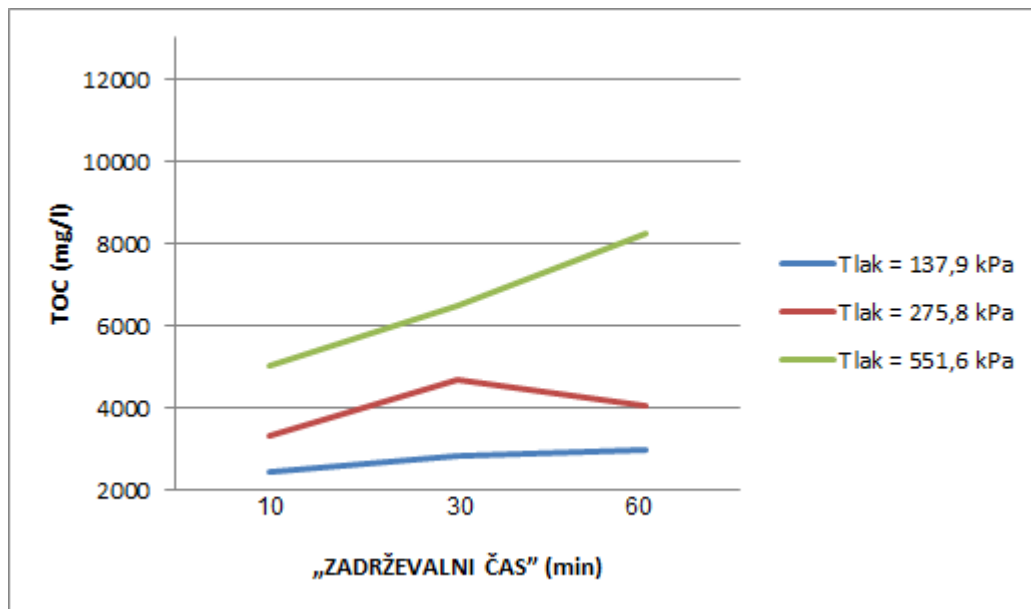


Graf 13: Spreminjanje vrednosti pH v odvisnosti od „zadrževalnega časa“ za vzorec 31, 32 in 33

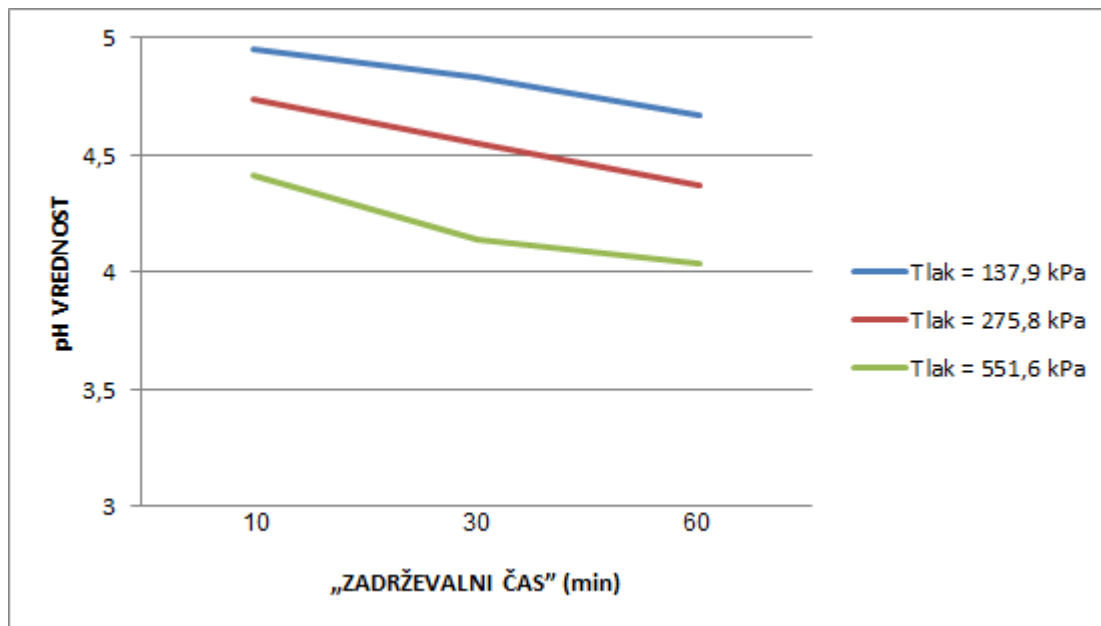


Graf 14: Spreminjanje vrednosti TOC v odvisnosti od „zadrževalnega časa“ za vzorec 31, 32 in 33

V spodnjih dveh grafih 15 in 16 so prikazane združene vrednosti TOC in pH-tabele 9, 10 in 11 ob zaključku optimizacije tlaka. Ob višanju tlaka se vrednosti TOC večajo, vrednosti pH pa nižajo. Potemtakem ekstrahiramo več organskih spojin, s katerimi hkrati potekajo reakcije do organskih kislin. Razvidna je razlika v vrednostih TOC in pH med vzorci.



Graf 15: Prikaz spreminjanja vrednosti TOC v odvisnosti od „zadrževalnega časa“ pri različnih vrednostih tlaka za Tabele 9, 10, 11



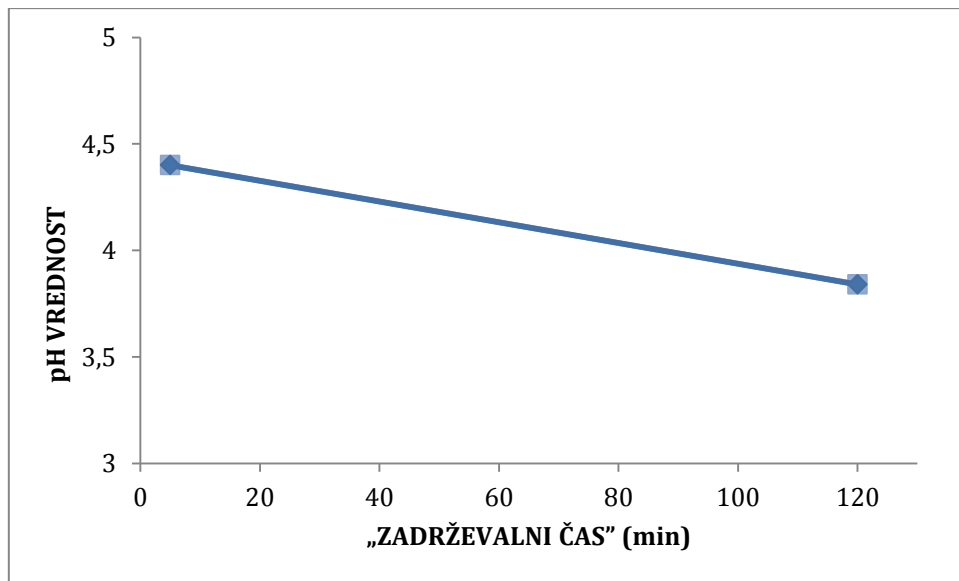
Graf 16: Prikaz spreminjanja vrednosti pH v odvisnosti od „zadrževalnega časa“ pri različnih vrednostih tlaka za Tabele 9, 10, 11

Po teh preiskavah smo naredili dva preskusna vzorca. Ponovno smo dvignili tlak. V Tabeli 12 so vidne vrednosti spreminjajočih parametrov, ki smo jih uporabili. Vprašanje ob dveh preskusih je, kakšne rezultate pH in TOC bi dobili pod daljšim časovnim vzdrževanjem tlaka v primerjavi s krajšim časovnim vzdrževanjem tlaka. Zaradi dolgega časovnega obdobja, v katerem bi morala mikrovalovna naprava vzdrževati tlak na določeni ravni, smo program prvič nastavili na dve stopnji ekstrakcije. Cilj je ugotoviti, kako se vzorec obnaša v dolgem in, kako v krajšem časovnem obdobju.

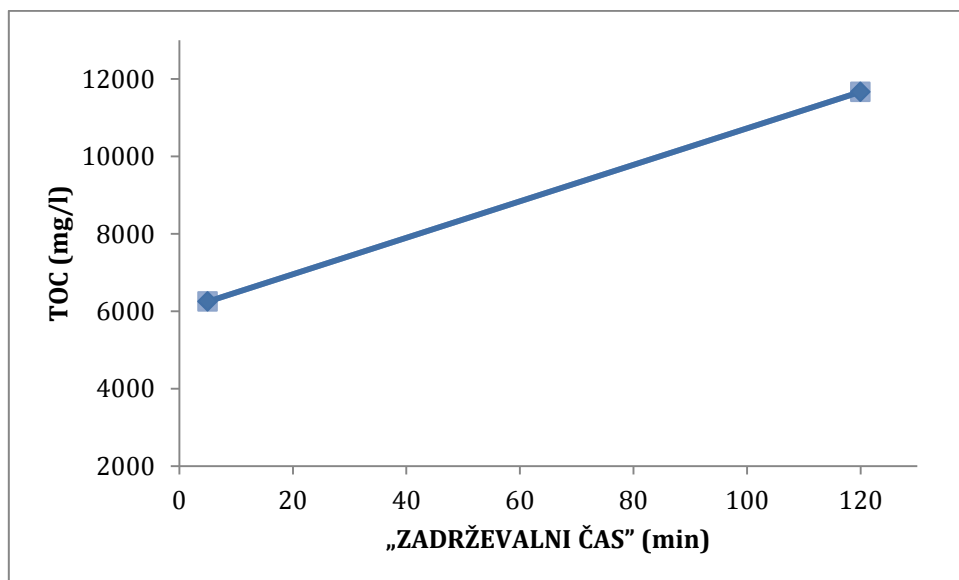
Tabela 12: Vrednosti za preskusna Vzorca 34 in 35

	Vzorec 34	Vzorec 35
IME	Topol 2 (38 °C) voda	Topol 2 (38 °C) voda
Stopnja	2	1
tlak	689,5 kPa	689,5 kPa
„čas linearnega naraščanja tlaka“	5 min	5 min
„zadrževalni čas“	<u>120 min</u>	<u>5 min</u>
m (les)	2,000 g	2,000 g
pH	3,84	4,40
T (°C)	24,1	24,6
TOC (mg/l)	11664	6247

Pri daljšem „času vzdrževanja tlaka pri Vzorc 34 je pH upadel na 3,84 (Graf 17) zaradi dolgega časa ekstrakcije. Vrednosti organskega ogljika v tekočini pa so za skoraj polovico nižje pri Vzorc 35. Vrednosti organskega ogljika so poskočile in pri Vzorc 35 dosegle visoko vrednost 11664 mg/l (Graf 18). Za razliko od Vzorca 34 je imel Vzorec 35 čas vzdrževanja pri tlaku 689.5 kPa le pet minut. Ker je bila vrednost pH pri „zadrževalnem času” 120 min le 3,84 (Graf 17), smo se odločili, da je najbolj optimalen čas 5 min pri katerem je bil pH 4,40 in TOC vrednost 6247 mg/l. Odločili smo se torej za višji pH (manj kislin in več sladkorjev) in s tem nižjo vrednost TOC, ki je še vedno sprejemljiva.



Graf 17: Spreminjanje vrednosti pH v odvisnosti od „zadrževalnega časa” za vzorec 34 in 35



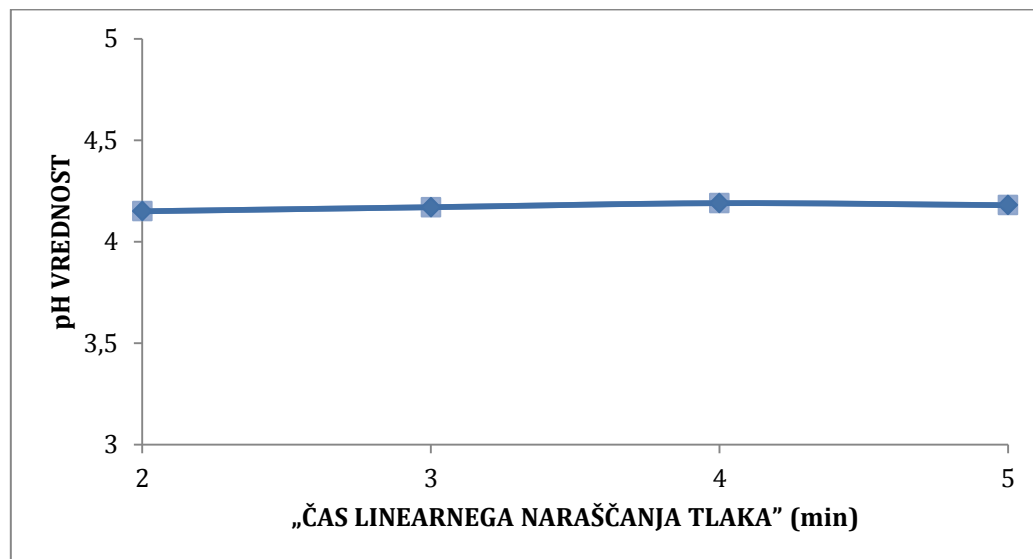
Graf 18: Spreminjanje vrednosti TOC v odvisnosti od „zadrževalnega časa” za vzorec 34 in 35

Do sedaj smo zaključili optimizacijo „zadrževalnega časa“, katerega končna vrednost je 5 min. V naslednjih preiskavah smo se osredotočili predvsem na optimizacijo parametra „čas linearnega naraščanja tlaka“. Pri vrednosti tlaka 1034,2 kPa naredili štiri preskuse pri različnih časovnih okvirih funkcije „čas linearnega naraščanja tlaka“. Ta tlak smo izbrali, saj membrane še ne bodo počile, dobimo pa visoke vrednosti TOC (glej Tabela 7). Ker je pri optimizaciji postopka naš cilj razviti hitro in obenem učinkovito mikrovalovno ekstrakcijo, je rezultat pH 4,15 pri „času linearnega naraščanja tlaka“ dveh minut ustrezen. Dve minuti je kratek čas za dvig tlaka na želeno raven. Glede na prejšnje rezultate pričakujemo, da bi se pH vrednost dvignila ob znižanju tlaka in „časa linearnega naraščanja tlaka“ dve minuti.

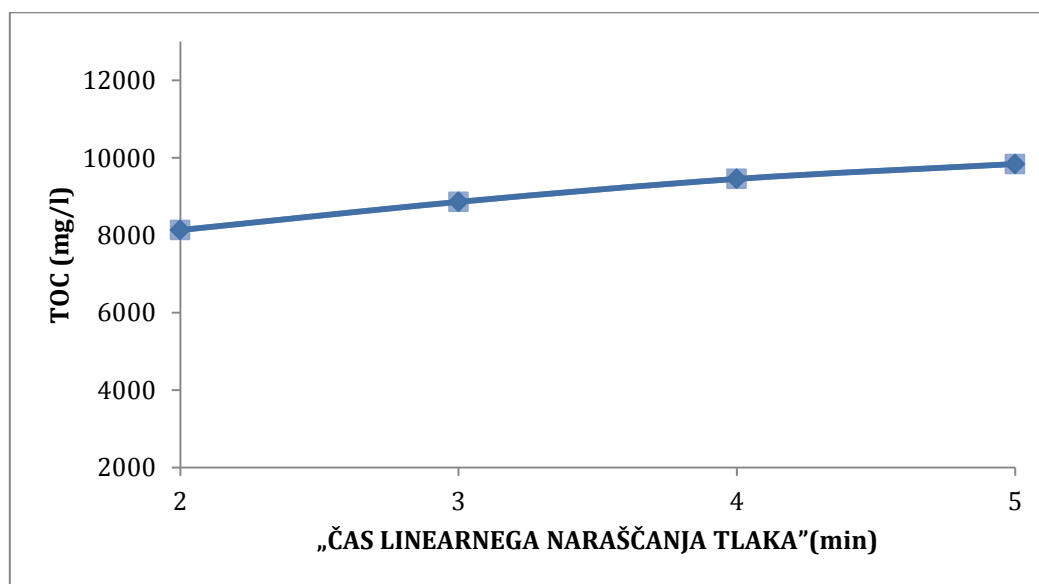
Tabela 13: Vrednosti parametrov za Vzorce 36, 37, 38, 39

	Vzorec 36	Vzorec 37	Vzorec 38	Vzorec 39
IME	Topol 2 (38 °C) voda	Topol 2 (38 °C) voda	Topol 2 (38 °C) voda	Topol 2 (38 °C) voda
Stopnja	1	1	1	1
tlak	1034,2 kPa	1034,2 kPa	1034,2 kPa	1034,2 kPa
„čas linearnega naraščanja tlaka“	<u>5 min</u>	<u>4 min</u>	<u>3 min</u>	<u>2 min</u>
„zadrževalni čas“	5 min	5 min	5 min	5 min
m (les)	2,001 g	2,000 g	2,000 g	2,000 g
pH	4,18	4,19	4,17	4,15
T (°C)	24,3	24,6	24,3	24,3
TOC (mg/l)	9837	9452	8858	8131

pH-vrednosti so si podobne in so znotraj merilne negotovosti (parameter, ki je povezan z merilnim rezultatom in označuje raztros vrednosti, ki jih je mogoče upravičeno pripisati merjeni veličini). Povzamemo lahko, da krajšanje „časa linearnega naraščanja tlaka“ ne vpliva na tvorbo kislin (Graf 19). TOC meritve so pokazale da s tem, ko zmanjšujemo „čas linearnega naraščanja tlaka“, zmanjšujemo učinkovitost ekstrakcije (vedno manjši TOC) (Graf 20).



Graf 19: Spreminjanje vrednosti pH v odvisnosti od „časa linearnega naraščanja tlaka“ za vzorec 36, 37, 38 in 39



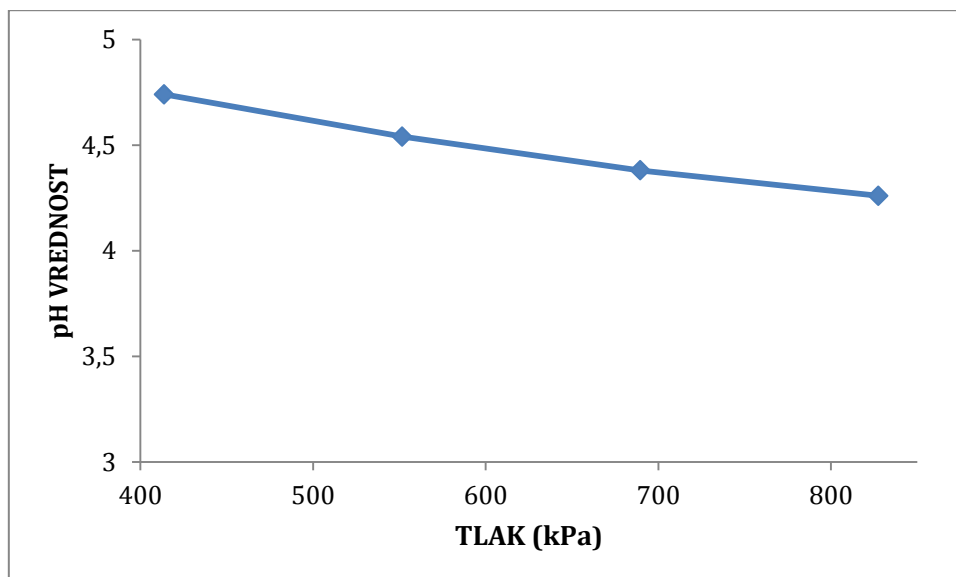
Graf 20: Spreminjanje vrednosti TOC v odvisnosti od „časa linearnega naraščanja tlaka“ za vzorec 36, 37, 38 in 39

Ob pridobljenih in optimiziranih parametrih „čas linearnega naraščanja tlaka“ in „zadrževalni čas“ smo natančneje optimizirali še tlak v povezavi z omenjenima parametra. V Tabeli 14 so prikazani rezultati TOC in pH končni ekstrahiranih vzorcev.

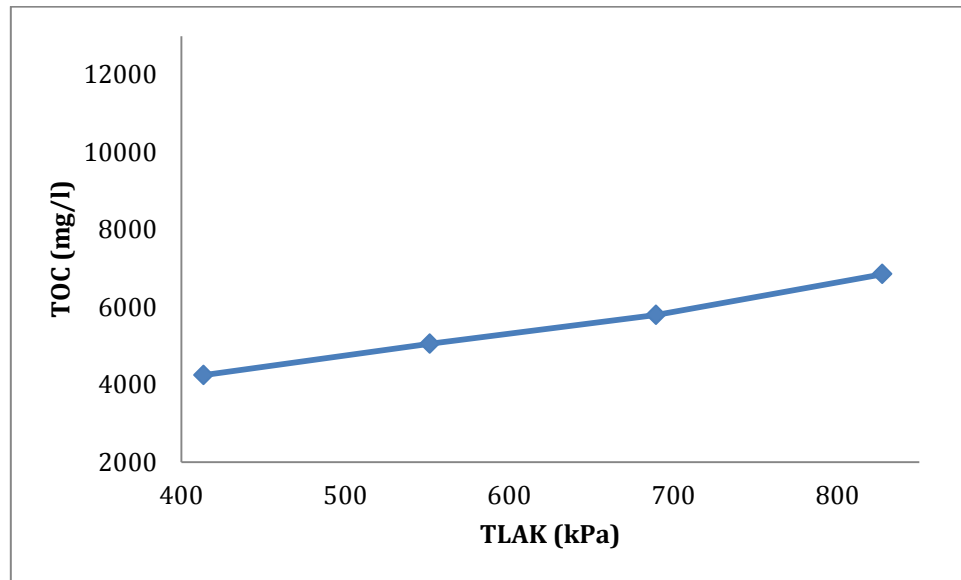
Tabela 14: Vrednosti parametrov za Vzorce 40, 41, 42, 43

	Vzorec 40	Vzorec 41	Vzorec 42	Vzorec 43
IME	Topol 2 (38 °C) voda	Topol 2 (38 °C) voda	Topol 2 (38 °C) voda	Topol 2 (38 °C) voda
Stopnja	1	1	1	1
tlak	<u>827,4 kPa</u>	<u>689,5 kPa</u>	<u>551,6 kPa</u>	<u>413,7 kPa</u>
„čas linearnega naraščanja tlaka“	2 min	2 min	<u>2 min</u>	2 min
„zadrževalni čas“	5 min	5 min	<u>5 min</u>	5 min
m (les)	2,001 g	2,000 g	<u>2,000 g</u>	2,000 g
pH	4,26	4,38	4,54	4,74
T (°C)	24,2	23,5	24,3	23,7
TOC (mg/l)	6849	5799	5054	4243

V Grafu 21 je vidno spreminjanje vrednosti pH v odvisnosti od tlaka (kPa), v Grafu 22 pa spreminjanje vrednosti TOC v odvisnosti od tlaka (kPa). Kot najbolj optimalen tlak smo izbrali tlak 551,6 kPa (pri Vzorcju 42). Ta vzorec je najbolj primeren zaradi kratkega poteka ekstrakcije pri katerem so vrednosti pH dovolj visoke, da se je ekstrahiralo več sladkorjev in ne veliko kislin, prav tako so dovolj visoke vrednosti TOC.



Graf 21: Spreminjanje vrednosti pH v odvisnosti od tlaka (kPa) za Vzorce 43, 42, 41 in 40



Graf 22: Spreminjanje vrednosti TOC v odvisnosti od tlaka (kPa) za Vzorce 43, 42, 41 in 40

5.1 Potek postopka mikrovalovnih ekstrakcij

Na koncu preskusov smo lahko potrdili prvo hipotezo, da je mikrovalovna ekstrakcija učinkovita metoda za ekstrakcijo različnih organskih spojin iz vzorcev lesne biomase, kar so nam potrdile meritve skupnega organskega ogljika v vodnem ekstraktu. Pri nadaljnjih preskusih smo za ekstrakcijo uporabili končne pogoje pri upravljanju programa mikrovalovne naprave. Pri vseh vzorcih smo, tako kot pri prejšnjih, natehtali 2,0 g sekancev in dodali 20 ml raztopine. Pri teh preskusih smo poleg vode uporabili kot dodatek k lesni biomasi raztopino natrijevega klorida (NaCl).

Yu (2012) je v svoji študiji ugotovil, da lahko dodatek k lesni biomasi (sladkornemu trsu) v obliki raztopin HCl, NaOH ščiti sladkorje pred hitrejšo razgradnjo. Skupna obnova sladkorja je bila za kar 70% višja kot pri isti obdelavi z vodo. Ugotovil je tudi, da pri vzorcu z dodanim natrijevim kloridom porabimo manj energije za enako učinkovito ekstrakcijo, kot bi jo pri vzorcu, ki je mešan le z vodo.

Končni pogoji, ki smo jih uporabili pri nastavitvi novega programa ekstrakcije, so:

- moč: 80 %
- tlak: 551,6 kPa
- „čas linearnega naraščanja tlaka”: 2 min
- „zadrževalni čas”: 5 min

Mikrovalovno ekstrakcijo sem izvajala na sledečih vzorcih:

- Topol 1, sušen na 105 °C in mešan z ultra čisto vodo;
- Topol 1, sušen na 105 °C in mešan z raztopino NaCl;
- Topol 2, sušen na 38 °C in mešan z ultra čisto vodo;

- Topol 2, sušen na 38 °C in mešan z raztopino NaCl;
- Vrba 1, sušena na 105 °C in mešana z ultra čisto vodo;
- Vrba 1, sušena na 105 °C in mešana z raztopino NaCl;
- Vrba 2, sušena na 38 °C in mešana z ultra čisto vodo;
- Vrba 2, sušena na 38 °C in mešana z raztopino NaCl;

Domnevamo lahko, da se bodo koncentracije TOC pri naslednjih eksperimentih gibale okoli 4000-6000 mg/L v enem vzorcu. To lahko sklepamo po tem, ker je bilo v optimizaciji pri najbolj optimalnih pogojih izmerjeno 5054 mg/L TOC in pH 4,54. Vse meritve so odvisne od sestave topila in temperature, na kateri je bila biomasa sušena.

Tabela 15: Vrednosti parametrov za Vzorca 44 in 50

IME	Vzorec 44	Vzorec 50
	<u>Topol 1 (105 °C) voda</u>	<u>Topol 1 (105 °C) NaCl</u>
Stopnja	1	1
tlak	551,6 kPa	551,6 kPa
„Čas linearnega naraščanja tlaka”	2 min	2 min
„Zadrževalni čas”	5 min	5 min
m (les)	2,001 g	2,000 g
pH	4,55	4,29
T (°C)	23,8	23,6
TOC (mg/l)	5963	6725

Tabela 16: Vrednosti parametrov za Vzorca 47 in 51

IME	Vzorec 47	Vzorec 51
	<u>Topol 2 (38 °C) voda</u>	<u>Topol 2 (38 °C) NaCl</u>
Stopnja	1	1
tlak	551,6 kPa	551,6 kPa
„Čas linearnega naraščanja tlaka”	2 min	2 min
„Zadrževalni čas”	5 min	5 min
m (les)	2,001 g	2,000 g
pH	4,68	4,50
T (°C)	23,8	24,8
TOC (mg/l)	5004	4168

Tabela 17: Vrednosti parametrov za Vzorca 45 in 52

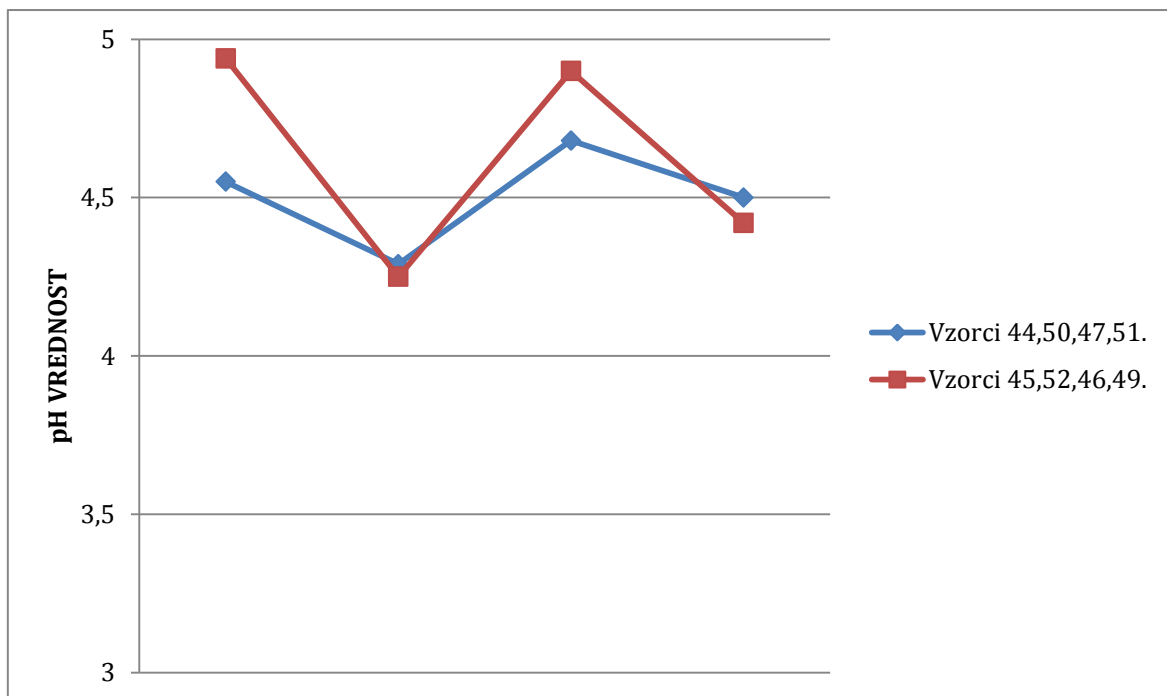
	Vzorec 45	Vzorec 52
IME	<u>Vrba 1 (105 °C) voda</u>	<u>Vrba 1 (105 °C) NaCl</u>
Stopnja	1	1
tlak	551,6 kPa	551,6 kPa
„Čas linearnega naraščanja tlaka”	2 min	2 min
„Zadrževalni čas”	5 min	5 min
m (les)	2,001 g	2,000 g
pH	4,94	4,25
T (°C)	23,9	24,2
TOC (mg/l)	4300	6114

Tabela 18: Vrednosti parametrov za Vzorca 46 in 49

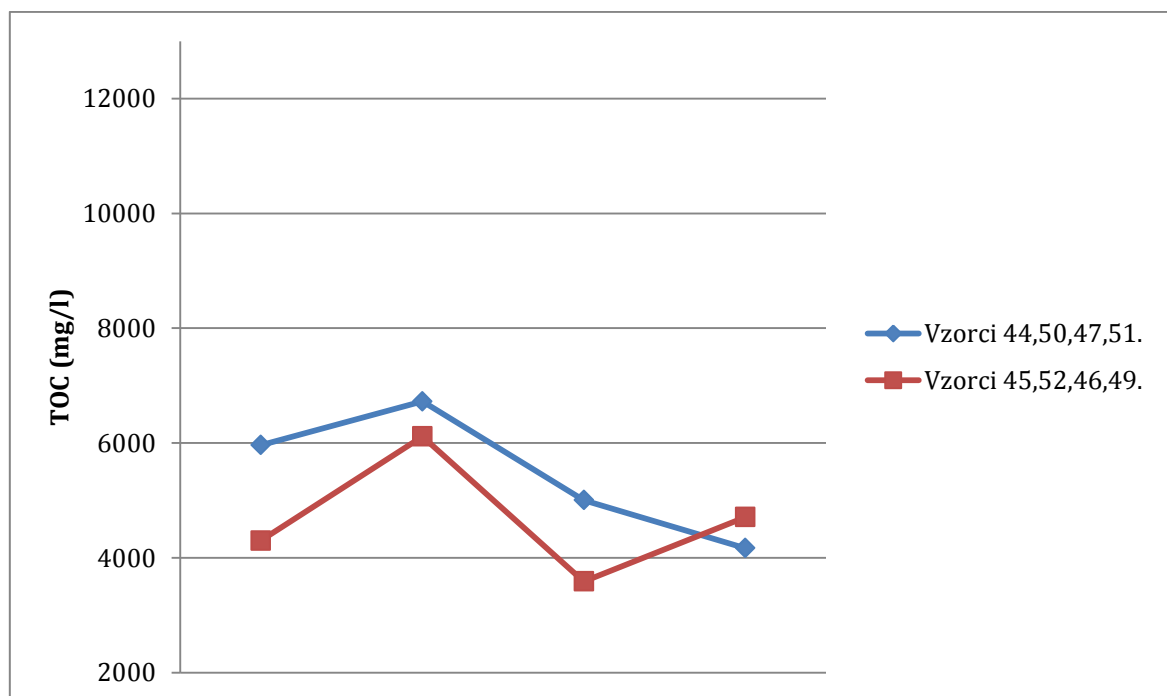
	Vzorec 46	Vzorec 49
IME	<u>Vrba 2 (38 °C) voda</u>	<u>Vrba 2 (38 °C) NaCl</u>
Stopnja	1	1
tlak	551,6 kPa	551,6 kPa
„Čas linearnega naraščanja tlaka”	2 min	2 min
„Zadrževalni čas”	5 min	5 min
m (les)	2,001 g	2,000 g
pH	4,90	4,42
T (°C)	23,5	23,7
TOC (mg/l)	3587	4710

Vsi preskusi so pokazali nižje pH vrednosti pri ekstrakciji z NaCl, kar kaže na povečano tvorbo organskih kislin ob prisotnosti ionskih spojin. Meritve TOC so večje pri vzorcih z dodatkom NaCl, razen pri Topolu 2. Zato tudi ne moremo primerjati rezultatov med Topolom 1 in 2 oz. različnimi temperaturami sušenja. Lahko povzamemo rezultate za vrbo, ki kažejo, da različna temperatura sušenja vpliva na ekstrakcijo organskih spojin (ob nižji temperaturi se je ekstrahiramo manj organskih spojin); ne moremo trditi enako za merjenje pH. Za to bi potrebovali dodatne meritve.

V zadnjih dveh grafih (23 in 24) so strnjeni rezultati meritev pH in TOC za vzorce 44, 50, 47, 51, ki so bili narejeni z lesno biomaso topola in za vzorce 45, 52, 46, 49, ki so bili narejeni z lesno biomaso vrbe. Vzorci v grafu si sledijo po redu od leve proti desni, kot je napisano v legendi. Označena točka na liniji predstavlja posamezno vrednost vzorca.



Graf 23: Izmerjene vrednosti pH za vzorce z biomaso topola (modra linija) in vrbe (rdeča linija)



Graf 24: Izmerjene vrednosti TOC za vzorce z biomaso topola (modra linija) in vrbe (rdeča linija)

Zbrani podatki kažejo na to, da višje temperature sušenja lesne biomase in priprava vzorcev z raztopino natrijevega klorida vplivajo na povečanje vrednosti skupnega organskega ogljika. Pri eksperimentalnem delu smo se lotili tudi raziskave vpliva velikosti delcev na ekstrakcijo vodotopnih organskih spojin, saj raziskovalci v literaturi navajajo, da razlik v ekstrakciji ni. Priprava vzorcev je zajemala vzorce lesne biomase in topilo. Pri tem bi radi poudarili končno velikost delcev lesne biomase. Uporabljali smo sekance velikosti 2 mm. Sekanci so po definiciji kosi sekanega lesa, veliki do 10 cm. Njihova kakovost je odvisna predvsem od kakovosti samega lesa in tehnologije pridobivanja te biomase. Krogell, (2013) v svoji študiji ugotavlja, da velikost sekancev ne vpliva veliko na količino ekstrahiranih vodotopnih spojin iz vzorcev lesne biomase. Razlike med sekanci velikosti 0,5 in 12,5 mm so bile pri končnih primerjanjih rezultatov ekstrahirane hemiceluloze minimalne. Chen s sodelavci(2010 v Borrega (2011)) ugotavlja, da je velikost delcev lahko od industrijskih velikosti (5-10 cm) do finega mletja (<1mm). Ugotovljeno je, da večji, kot je delec, večja je masa in omejitev prenosa toplote, nižji je izkoristek ekstrakcijskih produktov.

6 RAZPRAVA S SKLEPI

V diplomski nalogi smo se osredotočili na mikrovalovno ekstrakcijo lesne biomase, kjer je bilo osnovno ekstrakcijsko topilo voda. V ekstraktu smo želeli določati čim višje vsebnosti ekstrahiranih vodotopnih organskih spojin. V diplomskem delu smo predstavili tudi različne vrste biomase in obdelave le-te, predstavili smo lastnosti in uporabo mikrovalov ter predstavili koncept biorafinerije, katere osnovna surovina je lesna biomasa.

V praktičnem delu smo ekstrahirali lesno biomaso (les vrbe in topola), ki smo ju najprej posušili pri različnih temperaturah (38 °C in 105 °C). Želeli smo optimizirati postopek ekstrakcije, kjer je bilo potrebno optimizirati tlak, „čas linearnega naraščanja tlaka“ (čas, pri katerem mikrovalovna naprava dviguje tlak na želeno raven v točno določenem času) in „zadrževalni čas“ (čas, pri katerem naprava zadržuje tlak na doseženi stopnji določeno časovno obdobje). Pri tem smo uporabili le sekance topola, sušene na 38 °C. Kot glavno ekstrakcijsko topilo smo uporabili vodo. Istočasno smo merili pH in skupni organski ogljik (TOC). Meritve pH in TOC so nam pomagale pri optimizaciji postopka. Želeli smo doseči čim višje vrednosti TOC (veliko raztopljenih organskih spojin) in čim višje vrednosti pH (malo organskih kislin).

Različne vrednosti tlaka smo preskušali tekom celotne optimizacije postopka. Pri štirih različnih vrednostih tlaka smo izvedli mikrovalovno ekstrakcijo pri optimiziranih vrednostih obeh časovnih parametrov in izmerili pH in TOC. Ko smo dvigovali vrednosti tlaka, smo ugotovili, da pri povišanih vrednostih v vodo ekstrahiramo več organskih spojin. Večja je vrednost tlaka, več organskih spojin se ekstrahira iz lesne biomase.

Optimizacija „zadrževalnega časa“ in „časa linearnega naraščanja tlaka“ je temeljila na različnih dolžinah trajanja določenega časa in tudi na meritvah TOC in pH. V začetku smo „čas linearnega naraščanja tlaka“ optimizirali na časovno obdobje 5 min, kasneje smo določili še krajši čas - 2 minuti. Pri optimizaciji „zadrževalnega časa“ smo morali najti pravo ravnovesje med „zadrževalnim časom“ in vrednostim TOC, pH in tlaka. Ugotovili smo, da na nastanek organskih kislin vpliva poleg višine tlaka tudi dolžina „zadrževalnega časa“. Pri krajših vrednostih „zadrževalnega časa“ nastane manj kislin, pH je višji. Pri daljšem časovnem obdobju „zadrževalnega časa“ smo ugotovili, da se pH močno zniža, kar nakazuje na nastanek večjih količin organskih kislin. Ravno obratno se je pokazalo pri meritvah TOC. Te so pokazale, da krajšanje „zadrževalnega časa“ negativno vpliva na količino izmerjenih vrednosti TOC (vedno manjše vrednosti) in zmanjšuje učinkovitost ekstrakcije.

Končne vrednosti optimizacije:

- tlak: 551,6 kPa
- „čas linearnega naraščanja tlaka“: 2 min
- „zadrževalni čas“: 5 min

Pri mikrovalovnih ekstrahiranjih s končnimi pogoji parametrov smo vodo kot topilo dodali k štirim različnim vzorcem in hkrati ostalim štirim raztopino natrijevega klorida. Uporabili smo les vrbe in topola, pri obeh temperaturah sušenja (35 °C in 105 °C). Preskusi so pokazali nižje pH vrednosti pri ekstrakciji z raztopino natrijevega klorida, kar kaže na povečano tvorbo organskih kislin. Meritve TOC so višje pri vseh vzorcih z raztopino natrijevega klorida razen pri enem. Ekstrakcija organskih spojin je intenzivnejša, če so se sekanci sušili na višjih temperaturah, in slabša, če so se sušili na nizkih temperaturah. Prav tako je opazna razlika v rezultatih, če smo uporabili les vrbe ali les topola.

Podrobnejša interpretacija rezultatov bi bila, zaradi pomanjkanja obširnejšega znanja o tematiki, nepopolna. Če bi želeli vse dobljene rezultate podrobneje analizirati, bi bila potrebna bolj poglobljena raziskava.

7 VIRI IN LITERATURA

- Aberšek, B. (1995). Tehnologija in obdelava gradiv. Radovljica, Didakta.
- Abubakar, Z., Salema, A. A., Ani, F. N. (2013). A new technique to pyrolyse biomass in a microwave system: Effect of stirrer speed. *Bioresource Technology*, št. 128, str. 578–585
- Aresta, M., Dibenedetto A., Dumeignil F. (2012). *Biorefinery: From biomass to chemicals and fuels*. Berlin/Boston, Walter de Gruyter GmbH & Co.
- Axegård, P. (2009). Overview of Pulp Mill Biorefinery Concepts at Innventia. The wood-based biorefinery. Medmrežje: <http://www.innventia.com/en/Our-Expertise/Chemical-Pulping-and-bleaching/Biorefinery-products/> (citirano: 20. 10. 2013)
- Barajas Barbosa, M. P., Begerock, C., Boessenkool, B. in ost. (2012). Ecosystem Services and biorefineries. University of Potsdam, Institute of Earth and Environmental Science. Medmrežje: http://openlandscapes.zalf.de/openlandscapeswiki_glossaries/Ecosystem%20services%20and%20biorefineries.aspx (citirano: 3. 3. 2014)
- Baskar, C., Baskar, S., Dhillon, R. S. (2012). *Biomass Conversion: The Interface of Biotechnology, Chemistry and Materials Science*. Berlin, Springer.
- Borrega, M., Nieminen, K., Sixta, H. (2011). Degradation kinetics of the main carbohydrates in birch wood during hot water extraction in a batch reactor at elevated temperatures. *Bioresource Technology*, 102, 10724-10732.
- Brunow, G. (2005). *Methods to Reveal the Structure of Lignin*. Helsinki, University of Finland.
- Butala, V., Turk, J. (1998). Lesna biomasa – neizkoriščeni domači vir energije. Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo, Center za energetske in ekološke tehnologije. FEMOPET Slovenija, Ljubljana.
- Delazar, A. in ostali. (2012). Microwave-assisted extraction in natural products isolation. *Methods in molecular technology*, str. 89-115.
- Demirbas, A. (2010). *Biorefineries: For Biomass Upgrading facilities*. London, Springer.
- Dimitriou, I., Aronsson, P. Willows for energy and phytoremediation in Sweden. Medmrežje: <http://www.fao.org/docrep/008/a0026e/a0026e11.htm> (citirano: 15. 10. 2013)
- Fabrik der Zukunft. Weltweit erste Grüne Bioraffinerie für Grassilage eröffnet. Medmrežje: <http://www.fabrikderzukunft.at/highlights/bioraffinerie/index.html> (citirano: 23. 4. 2014)
- Fengel, D., Wegener, G. (1989). *Wood*. Berlin, Wagner GmhB.
- Gallawa, C.J. (2001) A Brief History of the Microwave Oven. Medmrežje: http://www.smecc.org/microwave_oven.htm (citirano: 7. 11. 2013)
- Herndorn, A. (2012). Cobalt, Solvay to Convert Brazil Sugar-Cane Waste Into Chemicals. Bloomberg Finance L.P. Medmrežje: <http://www.bloomberg.com/news/2012-08-01/cobalt-solvay-to-convert-brazil-sugar-cane-waste-into-chemicals.html> (citirano: 3. 3. 2014)

Introduction to Microwave. Medmrežje: <http://www.microdenshi.co.jp/en/microwave/> (citirano: 30. 10. 2013)

Inštitut za ekološke raziskave ERICO. (1999). Navodila za uporabo preskusne opreme: Mikrovalovna naprava CEM MSP 1000

JamalaFoods. Sweet Sugar Cane. Medmrežje: <http://www.jamalafoods.com/sweet-sugar-cane/> citirano: 15. 4. 2014)

James Clerk Maxwell Foundation. Medmrežje: http://www.clerkmaxwellfoundation.org/html/maxwell-s_impact_.html (citirano: 5. 11. 2013)

Kamm, B., Kamm, M. (2004) Principles of biorefineries. Applied Microbiology and Biotechnology. Springer-Verlag.

Kaufmann, B., Christen, P. (2002). Recent Extraction Techniques for Natural Products: Microwave-assisted Extraction and Pressurised Solvent Extraction. Phytocemical Analysis, 13, str. 105-113, John Wiley and Sons Ltd.

Krogell, J. Korotkova, E., Pranovich, A. in ostali. (2013). Intensification of hemicellulose hot-water extraction from spruce wood in a batch extractor – Effect of wood particle size. Bioresource Technology. str. 212-220.

Kromus, S., Wachter, B., Koschuh, W. in ost. (2003). The Green Biorefinery of Austria – Development of an Integrated System for Green Biomass Utilization. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 18 (1) 7-12.

Les. Medmrežje: <http://www.o-4os.ce.edus.si/razno/2009/les-tehniski-dan/les.html> (citirano: 20. 2. 2014)

Lesna biomasa. Medmrežje: www.biomasa.zgs.gov.si (citirano: 23. 4. 2014)

Macklin, A. Learning About Lignin at CRIBE. New FPIInnovations lab pushes research forward. Medmrežje: <http://www.canadianbiomassmagazine.ca/content/view/3970/132/> (citirano: 15. 4. 2014)

Medmrežje: <http://repositorymag.com/dictionary/cellulosic-fibres/> (citirano: 15. 4. 2014)

Meine, N., Hilgert, J., Kaldstorm, M. Katalytisches Vermahlen: Ein neuer Zugang für Lignocellulose-Bioraffinerien. Medmrežje: http://www.mpg.de/6698004/JP_20132?c=7291742 (citirano: 15. 4. 2014)

Michaelides, E. E. (2012). Alternative Energy Sources. Berlin, Springer.

Nut, A. 2008: The History Of The Microwave. Medmrežje: <http://www.articlesbase.com/home-improvement-articles/the-history-of-the-microwave-414770.html> (citirano 15. 11. 2013)

Pisek, R. Matijašič, D. (2011). Kazalci okolja v Sloveniji: Površina gozda. Agencija republike Slovenija za varovanje okolja. Medmrežje: http://kazalci.arso.gov.si/?data=indicator&ind_id=356 (citirano: 2. 1. 2014)

Poulsen, T. (2010). Introduction to Chemistry. CK-12 Foundation. Medmrežje: <http://openedgroup.org/books/Chemistry.pdf> (citirano: 20. 4. 2014)

Renoe, B. (1994). Microwave assisted extraction. CEM Corporation: American Laboratory, Združene države Amerike.

Rogalinski, T., Ingram, T., Brunner, G. (2008). Hydrolysis of lignocellulosic biomass in water under elevated temperatures and pressures. Journal of Supercritical Fluids, Volume 47, str. 54-63

Samec, N. (2006). Okoljsko inženirstvo (Študijsko gradivo za podiplomski študijski program tehniškega varstva okolja). Fakulteta za strojništvo, Katedra za energetsko procesno in okoljsko inženirstvo.

Sobhy, A., Chaouki, J. (2010). Microwave-assisted biorefinery. Chemical Engineering Transaction, Volume 19, str. 25-30.

Topoli in trepelike. Nacionalni inštitut za javno zdravje. Medmrežje:

<http://www.ivz.si/Mp.aspx?ni=132&pi=5&id=2246&PageIndex=0&groupId=265&newsCategory=&action>ShowNewsFull&pl=132-5.0>. (citirano: 23. 10. 2013)

Zavod za gozdove Slovenije. Gozdovi Slovenije. Medmrežje: <http://www.zgs.si/slo/gozdovi-slovenije/o-gozdovih-slovenije/gozdnatost-in-pestrost/index.html> (citirano: 21. 3. 2014)

Wiedenhoeft, A. Structure and Function of Wood. Medmrežje:

http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplgtr/fplgtr190/chapter_03.pdf (citirano: 15. 4. 2014)

Yu, Q., Zhuang, X., Lv, S. in ostali. (2012). Liquid hot water pretreatment of sugarcane bagasse and its comparison with chemical pretreatment methods for the sugar recovery and structural changes. Bio resource Technology, 129, str. 592-598.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici pred. dr. Nataši Kovačič, ki mi je s strokovnimi nasveti svetovala in pomagala pri izdelavi diplomskega dela.

Hvala Simoni za vse nasvete in spomine na študijske dni. Hvala tudi Petri za njeno spodbudo in ljubezen.

Špela Kisovec