



Centrum pre rozvoj drevárskeho,
nábytkárskeho a
celulózo-papierenského priemyslu

ZBORNÍK VÝSKUMNÝCH PRÁC

JANUÁR 2024

Centrum pre rozvoj drevárskeho, nábytkárskeho a celulózo-papierenského priemyslu



- Centrum je neziskové, voľné, záujmové, dobrovoľné a nepolitické združenie. Členmi sú pracoviská výskumu a vývoja, podnikateľské a nepodnikateľské subjekty.
- Centrum bolo zapísané dňa 16.08.1998 na Krajskom úrade v Bratislave, odbore všeobecnej správy, podľa ustanovenia § 20i ods. 2 Občianskeho zákonníka do registra záujmových združení právnických osôb, vedeného na krajskom úrade.
- Centrum má svoje orgány: Rada riaditeľ'ov, predseda Rady riaditeľ'ov, podpredseda Rady riaditeľ'ov, výkonný riaditeľ, revízori účtov.
- Centrum pre rozvoj drevárskeho, nábytkárskeho a celulózo-papierenského priemyslu spolupracuje s ostatnými Centrami založenými Ministerstvom hospodárstva SR.
- Centrum je rámcovo usmerňované Stanovami združenia.
- Cieľom je príprava strategických, koncepčných a rozvojových zámerov výskumu a vývoja, koordinácia spolupráce pri príprave, riešení a realizácii rozhodujúcich a integrovaných projektov vedy a techniky, súčinnosť pri rozvoji normalizácie a jej harmonizácii s EÚ, koordinovaný rozvoj skúšobníctva, podpora presadzovania systémov kvality, koncepčná a rozborová činnosť v odvetviach drevárskeho, nábytkárskeho a celulózo-papierenského priemyslu.



MINISTERSTVO
HOSPODÁRSTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY



Predslov

Vážené dámy, vážení páni.

Máme za sebou roky, ktoré v porovnaní s predchádzajúcimi dekadami boli mimoriadne komplikované. Neprijemné pandemické obdobie s počtom obetí takmer 7 miliónov nahradilo obdobie charakterizované početnými vojnovými konfliktmi, kde len konflikt na Ukrajine si vyžiadal okolo pol milióna obetí. Žiaľ, reálne následky týchto hrozných udalostí pocítíme už v blízkej budúcnosti. Je možné konštatovať, že zvýšené ceny energie a fosílnych zdrojov energie sa už prejavili, no sú základom ďalšieho napätia, ktoré využívajú mnohé oportunistické politické prúdy na dosiahnutie destabilizácie demokratických systémov. Štrajkové vlny ťahajúce sa po celej Európe a nezvyčajne aj v samotnom „motore Európy“ v Nemecku nie sú náhodou výsledkom týchto snáh? Podľa prognóz vojnový konflikt v Gaze zvýši hrozbu teroristických útokov v demokratickom svete a to povedie k ďalšej destabilizácii. Európska komisia prijala Plán obnovy, v rámci ktorého celková suma 2,018 bilióna eur by mala pomôcť pri obnove Európy a jej ekonomiky. Európa po nej by mala byť zelenšia, digitálnejšia a hlavne odolnejšia. Nie je to však len ďalšie „kvantitatívne uvoľňovanie“, ktoré iba odsúva vrchol najhorších dopadov, prípadne ich rozťahne v čase? Môžeme sa na to pozerat' aj skepticky, no dajme ruku na srdce – mala Európska komisia inú možnosť? Zareagovala tak, aby z hrozieb vysústružila príležitosti pre európsku ekonomiku. Našli sa mnohí kritici týchto plánov, ktorí nevidia alebo nechcú vidieť potenciál v týchto výzvach. Mojou zásadou bolo vždy každú hrozbu, či každý problém vidieť ako príležitosť na preukázanie našich schopností vysporiadať sa s aktuálnymi výzvami. Podobne sme sa zachovali aj v ostatnom roku a náš prístup bol korunovaný úspechom. Dokonca najväčším v histórii ústavu. Podali sme projekt v rámci programu HORIZON EUROPE – Teaming for Excellence, v rámci ktorého sa majú vytvoriť nové alebo zmodernizovať existujúce Centrá Excelentnosti prostredníctvom strategických partnerstiev s poprednými inštitúciami. My sme si zvolili za strategického partnera Fraunhoferov inštitút pre výskum dreva – WKI z už spomínaného motora Európy – z Nemecka so sídlom v Braunschweigu. Teaming je vlajkovou loďou EÚ (FLAGSHIP) v rámci programov Horizont 2020 a Horizont Europe v rámci rozširovania excelentnosti výskumu. A ako sa hovorí – šťastie praje pripraveným a pracovitým, dostali sme sa medzi štrnástich úspešných, prizvaných k rokovaniu o zmluve s EREA (European Research Executive Agency) z celkového počtu 116 uchádzačov. To je obrovský úspech, za čo by som rád poďakoval kolegom osobne participujúcim na príprave projektu. Naše Centrum Excelentnosti LignoSilva, ktoré v ostatných rokoch pilne budujeme v rámci dlhodobej a osvedčenej spolupráce s Národným lesníckym centrom, tak dostane významnú podporu zo strany Európskej komisie na ďalší rozvoj jej absolútne unikátnej infraštruktúry.



*Ing. Štefan Boháček, PhD.
predseda Rady riaditeľov
Centra pre rozvoj drevárskeho, nábytkárskeho
a celulózo-papierenského priemyslu*

ZBORNÍK VÝSKUMNÝCH PRÁC JANUÁR 2024

OBSAH

1. Henrich Lübke, Vladimír Ihnát: Príprava drevotrieskových dosiek studeným lisovaním po horúcom stlačení koberca.5
2. Vladimír Kuňa, Jozef Balberčák, Vladimír Ihnát: Aplikácia prostriedkov pre zvýšenie pevnosti za sucha pri výrobe tissue papierov.17
3. Rastislav Čerešňa: Model uvádzania produktovej inovácie na báze dreva na trh inšpirovaný metódou PDCA.23
4. Vladimír Ihnát, Henrich Lübke, Alena Jandová: Vplyv tepelnej úpravy na nasiakavosť tenkoplošnej frakcie buka a agátu.30
5. Andrej Pažitný, Albert Russ, Monika Stankovská: Predúprava parnou explóziou a parnou extrúziou ako pomocné metódy na zvýšenie koncentrácie monosacharidov z hydrolyzátov na báze bukových častíc.39
6. Rastislav Čerešňa: Spôsob určenia obchodnej ceny inovatívnych produktov a porovnanie so substitútmi na trhu.51
7. Michal Halaj, Monika Stankovská, Andrej Pažitný: Otestovanie možnosti použitia lyofilizovaných nanofibrilovaných vlákien aplikovaných na povrch bielenej sulfátovej buničiny alebo zmiešaním s buničinou.61
8. Michaela Peciarová, Peter Peciar, Roman Fekete: Impregnačný cyklus sulfátových várok – kľúč k homogenite procesu.69
9. Rastislav Čerešňa, Weronika Połap, Maja Słowikowska, Marcin Gajewski, Marta Waluś, Julia Odrzywołek: Produktové inovácie na báze papierenského kalu a ich potenciál uplatnenia sa na trhu.77

Príprava drevotrieskových dosiek studeným lisovaním po horúcom stlačení koberca

Henrich Lübke*, Vladimír Ihnát

Výskumný ústav papiera a celulózy, Slovenský drevársky výskumný ústav, Bratislava
lubke.sdvu@vupc.sk

Abstrakt

V článku je popísaný spôsob prípravy drevotrieskových dosiek (DTD) z prírodných aj recyklovaných triesok novou technológiou studeného lisovania po horúcom stlačení koberca podľa PCT/SK2023/000007 (ÚPV SR, 13.06.2023) s použitím polyvinylacetátového (PVAc) lepidla. Na porovnanie bol experiment prevedený aj s použitím UF lepidla a ich vzájomnej kombinácie. Nový spôsob prináša skrátenie horúceho lisovania, resp. zníženie lisovacích teplôt, pričom pripravené DTD uvoľnené spod lisovacieho tlaku už neodpružujú a vytvrdzujú v čase. Kinetika vytvrdzovania PVAc aj UF lepidla bola popísaná sledovaním pevnosti a modulu pružnosti v ohybe DTD v závislosti na čase po uvoľnení lisovacieho tlaku.

Modelovanie procesu lisovania DTD na báze PVAc lepidla, ktorý pozostáva z prehriatia lisovaného prierezu dosky na 90°C a jeho následného chladenia na teplotu, keď je doska už stabilná t.j. pod teplotu 70°C, sa uskutočnilo za pomoci horúceho a studeného lisu, pričom lisovací cyklus trval 140 s. Skrátenie lisovacieho cyklu na 100 s sa dosiahlo nanášaním lepidla na triesky už predhriaté na 92°C.

Laboratórne testy potvrdili, že mechanické vlastnosti DTD sú v súlade s požiadavkami EN 312/3 pre trieskové dosky na vnútorné zariadenie, vrátane nábytku, na použitie v suchom prostredí.

Kľúčové slová: Lisovanie drevotrieskových dosiek, plastifikácia triesok, studené lisovania, prírodné triesky, recyklované triesky.

Úvod

Drevotrieskové dosky (DTD) sa vyrábajú z drevných triesok z prírodného dreva s možnosťou opätovného použitia určitého percenta triesok z odpadových aglomerovaných materiálov tak, aby boli splnené normou požadované fyzikálno-mechanické vlastnosti (Ihnát et al. 2018, Iždinský et al. 2020) a aby nebol prekročený povolený obsah voľného formaldehydu v pripravených DTD (Czarnecki et al. 2003). Na vysušené triesky sa nanáša lepidlo, triesky sa vrstvia do koberca a lisujú vo viacetážových diskontinuálnych lisocho alebo kontinuálnych lisocho pri teplote lisovacích platní až 250°C po dobu 8 až 15 s na 1 mm hrúbky dosky (de Mets 1981, Koehler 1995, Kroll 2003, Hse et al. 2008, Weinkotz 2011, 2015, Iždinský et al. 2020). Dosky po vylisovaní sú klimatizované za účelom vyrovnania teploty a vlhkosti v ich priereze.

Pre výrobu uvedených dosiek sa používajú lepidlá na báze močovinoformaldehydových živíc (UF) (Iždinský et al. 2021) a melamínmočovinoformaldehydových živíc (MUF) (Hse et al. 2008) v rôznych modifikáciách s emisnou triedou formaldehydu E1. Pre DTD je povolená jednorazová emisia do 8mg/100g DTD, pričom priemerná emisia formaldehydu je do 6.5 mg na 100g DTD (DIN EN 120, 2011). Pre tvorbu nízkoemisných kompozitov na báze dreva, kde je potrebné dosiahnuť takmer nulový obsah formaldehydu (E0 emisný stupeň

$\leq 1,5$ mg/100 g) sú výhodné lepidlá určené na vnútorné použitie (Krišťák a Réh 2021). Lepidlá na báze PVAc sú nepoužiteľné pre súčasnú technológiu výroby DTD založenú na UF lepidlách. Kvôli krátkym lisovacím časom by lepidlo v priebehu lisovania nevytvrdlo. Dosky by následne odpružili čím by stratili potrebné fyzikálno- mechanické vlastnosti. Skúmané sú aj možnosti použitia novej hybridnej živice na báze polyméru metyléndifenyldiizokyanát/fenol-formaldehydu (pMDI/PF) (Dukarska et al. 2017) alebo udržateľné lepidlá na biologickej báze na zníženie formaldehydu (Antov et al. 2020).

Navrhovaná technológia výroby DTD studením lisovaním podľa PCT/SK2023/000007 (Lübke et al. 2023) s použitím PVAc lepidla odstraňuje potrebu likvidácie starého UF lepidla pri použití až 100% recyklovaných triesok. V súčasnosti je staré lepidlo likvidované jeho hydrolyzou (Pfleiderer Unternehmensverwalt 1994, Lykidis a Grigoriou 2011, Riddiough a Kearley 2001). Technológia umožňuje použitie recyklovaného materiálu jednoduchým spracovaním starých DTD (Lübke et al. 2020). Nová technológia využíva známe tepelné vlastnosti lignin-sacharidického komplexu, kedy sa lignín ohrevom plastifikuje (Bouajila et al. 2006), pričom tento proces je reverzibilný. Výhodou novej technológie je, že skrátením až odstránením horúceho lisovania v kontinuálnom lise sa výrazne obmedzí spotreba energie.

V práci je popísaná laboratórna príprava DTD hrúbky 16 mm studeným lisovaním z prírodných aj z recyklovaných triesok s použitím PVAc aj UF lepidla aj ich vzájomnej kombinácii. Dosažené mechanické vlastnosti sú v súlade s požiadavkami EN 312-3 (2010) pre trieskové dosky na vnútorné zariadenie, vrátane nábytku, na použitie v suchom prostredí. Kinetika vytvrdzovania PVAc lepidla aj UF lepidla je popísaná sledovaním pevnosti v ohybe a modulu pružnosti v ohybe v závislosti na čase po uvoľnení lisovacieho tlaku studeného lisu. Pripravené DTD neodpružujú a sú schopné okamžitej manipulácie s nimi.

Materiál a metódy

Drevné triesky

Prírodné povrchové a stredové triesky boli získané z výrobného závodu. Získané triesky boli frakcionované sitovaním. Pre povrchové vrstvy sa použili triesky veľkosti 0,3 mm až 2 mm, pre stredové vrstvy sa použili triesky veľkosti 2 až 4 mm. Recyklované triesky boli získané dezintegráciou odpadových DTD lepených UF lepidlom s/bez povrchovej fólie. Recyklované triesky s/bez povrchovej fólie boli v experimente používané na povrchové aj stredové triesky v pomere 1:1.

Tab. 1 Distribúcia recyklovaných triesok z odpadových DTD lepených UF lepidlom a natívnych triesok získaných z výrobného závodu

Sito (mm)	Recyklované triesky (%)		Čerstvé triesky (%)	
	bez povrchovej fólie*	s povrchovou fóliou*	Povrchové	Stredové
8	-	-	-	1.2
4	19.3	17.5	-	34.7
2	20.3	19.8	1.3	33.7
1	20.7	21.9	16.2	23.1
0,2	25.6	24.7	58.0	5.6
ostatok	14.1	16.1	24.5	1.7

*Recyklácia 30 min varením a trieskovaním na okruží s pozdĺžnymi štrbinami

Prvotne dezintegrované kúsky DTD boli 30 min varené vo vode tak, aby relatívna vlhkosť triesok bola min 40% (Ihnát et al. 2017). Na ich dezintegráciu sa použilo bubnové trieskovacie zariadenie (Pallmann) s pevným okružím s pozdĺžnymi štrbinami (54.1 x 5.5 mm). Pripravené triesky boli sušené pri teplote 105°C. Distribúcia pripravených triesok bola stanovená laboratórnym sitovaním po ich sušení (Tab. 1).

Použité lepidlá

Na prípravu DTD boli použité polyvinylacetátové (PVAc) lepidlo Duvilax D3 RS (Duslo a.s. Šaľa, SK) a močovino-formaldehydové lepidlo Kronores CB 1100 F (Diakol Strážske s.r.o., SK), s prídavkom 5% tužidla DAM 390 (Duslo a.s. Šaľa, SK) sušiny na sušinu lepidla.

Príprava DTD

Príprava DTD s použitím PVAc lepidla

Na pripravené čerstvé/recyklované drevné triesky o relatívnej vlhkosti 2,9% sa nanieslo lepidlo v množstve 10% sušiny lepidla na sušinu triesok v nanášačke lepidla (Defibrátor, SE). Lepiaca zmes zložená z PVAc lepidla obsahovala parafínovú emulziu (30% vodná emulzia) v množstve 0.8% parafínu na sušinu triesok. Pre zníženie viskozity na dosiahnutia dobrého rozptylu lepiacej zmesi pri striekaní na triesky sa do lepiacej zmesi pridalo 5% vody. V prípade použitia lepiacej zmesi bez parafínovej emulzie pridáme do lepiacej zmesi celkovo 6.9% vody. Povrchové a stredové triesky sú v pomere 1:1. Jednotlivé zložky lepiacej zmesi sú v rovnakom zastúpení pre povrchové aj stredové triesky.

Vytvorený trieskový koberec 370 x 290 mm sa v horúcom lise stlačil tlakom 120 kg/cm² na požadovanú hrúbku 16 mm. Hrúbka dosky sa dosiahla použitím dištančných líšt. DTD sa v horúcom lise zohriala na teplotu tak, aby teplota v strede DTD bola v rozmedzí 90 až 100°C. Teplota v strede trieskového koberca sa merala zapichovacou tepelnou sondou napojenou na data logger. Teplota lisovacích platní bola 150°C. Po dosiahnutí požadovanej hrúbky bola doska ihneď chladená a lisovaná za studena až do schladenia na teplotu stabilizácie DTD pod 70°C. Pri teplote studeného lisu 17°C bol čas dosiahnutia tejto teploty 88 až 110 s. Doska po vybratí zo studeného lisu bola ihneď formátovaná a kondicionovaná pri 20°C a vlhkosti 55%.

Príprava DTD s použitím UF lepidla

Príprava DTD dosiek s hrúbkou 16 mm sa uskutočnila použitím prírodných aj recyklovaných triesok ako v predchádzajúcom prípade pomocou UF lepidla naneseného v množstve 10% sušiny lepidla na sušinu triesok s prídavkom 5% tužidla DAM 390 sušiny na sušinu lepidla. Po nanesení lepidlovej zmesi vlhkosť triesok v koberci pred stlačením koberca dosiahla 12.6%. Trieskový koberec bol zalisovaný na hrúbku 16 mm v horúcom lise dovtedy kým sa v jeho strede dosiahla teplota 100°C. Následne bola DTD v lise chladená pri dodržaní hrúbky dosky. Čas lisovania za studena na dosiahnutie teploty pod 70°C pri počiatkovej teplote studeného lisu 20°C dosahoval 135 s. Doska bola následne formátovaná a kondicionovaná pri teplote 20°C a vlhkosti 55%.

Príprava kombinovaných DTD s použitím čerstvých/recyklovaných triesok (1:1) a PVAc/UF lepidiel (1:1)

Recyklované triesky sa zmiešali s čerstvými trieskami v pomere 1:1. Na pripravené povrchové triesky aj stredové triesky, sa nanieslo 10% zmesi PVAc a UF lepidla (s pridaným tvrdidlom DM 390) v pomere 1:1. Trieskový koberec sa vytvoril podobne ako v predchádzajúcich prípadoch.

Stanovenie vlastností pripravených DTD

U pripravených vzoriek boli stanovené vlastnosti: pevnosť v ohybe a modul pružnosti v ohybe podľa STN EN 310 a hodnota pevnosti v ťahu kolmo na rovinu dosky podľa STN EN 319. Každá uvádzaná hodnota pevnosti v ohybe a modulu pružnosti v ohybe je priemerná hodnota z 12 odskúšaných vzoriek a hodnota pevnosti v ťahu kolmo na rovinu dosky je priemerná hodnota z 24 odskúšaných vzoriek. Stanovenie vlastností bolo prevedené po 7 dňoch kondicionovania.

Kinetika vytvrdzovania DTD pri studenom lisovaní po horúcom stlačení koberca

Vytvrdzovanie DTD bolo sledované zmenou pevnosti v ohybe a modulu pružnosti v závislosti na čase od vybratia zo studeného lisu. Trieskový koberec z prírodných triesok bol vložený do horúceho lisu a stlačený na hrúbku 16 mm. Teplota lisovacích platní horúceho lisu bola 150°C. Vylisovaná DTD bola premiestnená do studeného lisu, keď teplota v jej strede (core temperature) dosiahla v prvom prípade 98°C a v druhom prípade nižšiu teplotu 90°C. V studenom lise bola DTD zalisovaná na hrúbku 16.0 mm, na hrúbku dištančných líšt. Uvoľnenie lisovacieho tlaku studeného lisu sa udialo v momente poklesu teploty na požadovanú teplotu stabilizácie DTD pod 70°C (PCT/SK2023/000007, ÚPV SR, 13.06.2023). DTD vybratá zo studeného lisu bola ihneď spracovaná t.j. bola napílená na vzorky na stanovenie pevnosti v ohybe a na stanovenie modulu pružnosti. Obe tieto hodnoty boli stanovené na vzorkách postupne v čase po vybratí zo studeného lisu. Po vybratí DTD nedochádza k odpruženiu dosky. Vzorky po napílení boli uložené v prostredí s teplotou 20°C a relatívnou vlhkosťou 55%.

Teplotný a tlakový diagram procesu studeného lisovania po horúcom stlačení koberca

Priebeh teploty meranej v strede lisovaného koberca bol zaznamenaný v čase pomocou tepelnej sondy napojenej na dataloger. Priebeh lisovacieho tlaku v čase bol zaznamenávaný pomocou ručičkových manometrov horúceho a studeného lisu. Laboratórna simulácia kontinuálneho procesu studeného lisovania po horúcom stlačení koberca sa uskutočnila kombináciou horúceho a studeného lisu tak, že triesky pred horúcim zalisovaním boli nahriaté na teplotu 92°C v sušiarňi alebo v mikrovlnke. Sledoval sa celkový čas lisovacieho cyklu.

Výsledky a diskusia

Pevnostné vlastnosti pripravených DTD

Stanovené hodnoty pevnosti v ohybe, modulu pružnosti a rozlupčivosti pripravených DTD sú uvedené v tab. 2. Z dosiahnutých pevností je zrejmé, že takto pripravené DTD spĺňajú kritéria kladené EN 312-3. Zníženie pevnostných vlastností DTD pripravených z recyklovaných triesok oproti tým, ktoré boli pripravené z prírodných triesok bolo očakávané

(Hua et al. 2022, Iždinský et al. 2020,2021, Ihnát et al. 2020). Pozitíva pri tvorbe kombinovaných suspenzií lepidiel je potrebné hľadať vo vzájomnom vykrývaní nedostatkov jednotlivých zložiek. PVAc zložka pomáha znížiť obsah formaldehydu v lepidlovej zmesi (Iqbal et al. 2021), pričom obsah močoviny MF lepidla zvyšuje termosetické vlastnosti a vodeodolnosť lepeného spoja (Cui 2007).

Tab. 2 Vlastnosti DTD pripravených studeným lisovaním po horúcom stlačení koberca (priemerné hodnoty)

DTD na báze	Vlastnosť	Recyklované triesky	Natívne triesky	Požiadavka EN 312-3
PVAc	Pevnosť v ohybe (N·mm ⁻²)	19.18 (9.21)	21.51 (5.28)	13.0
	Modul pružnosti (N·mm ⁻²)	1896 (7.93)	2291 (6.48)	1600
	Pevnosť v ťahu kolmo na rovinu dosky (N·mm ⁻²)	0.72 (11.1)	1.07 (9.11)	0.35
UF	Pevnosť v ohybe (N·mm ⁻²)	18.79 (10.32)	22.84 (8.23)	13.0
	Modul pružnosti (N·mm ⁻²)	2021 (6.21)	2343 (5.81)	1600
	Pevnosť v ťahu kolmo na rovinu dosky (N·mm ⁻²)	0.71 (6,5)	1.37 (7.27)	0.35
Kombinované*	Pevnosť v ohybe (N·mm ⁻²)	21.34 (9.54)		13.0
	Modul pružnosti (N·mm ⁻²)	2262 (8.12)		1600
	Pevnosť v ťahu kolmo na rovinu dosky (N·mm ⁻²)	0.93 (7.96)		0.35

*Kombinácia čerstvých/recyklovaných triesok (1:1) a PVAc/UF lepidiel (1:1). Hodnoty v zátvorkách predstavujú koeficienty korelácie.

Pevnostné vlastnosti pripravených DTD v závislosti na čase

Vlastnosti pripravených DTD na báze PVAc lepidiel v závislosti na čase

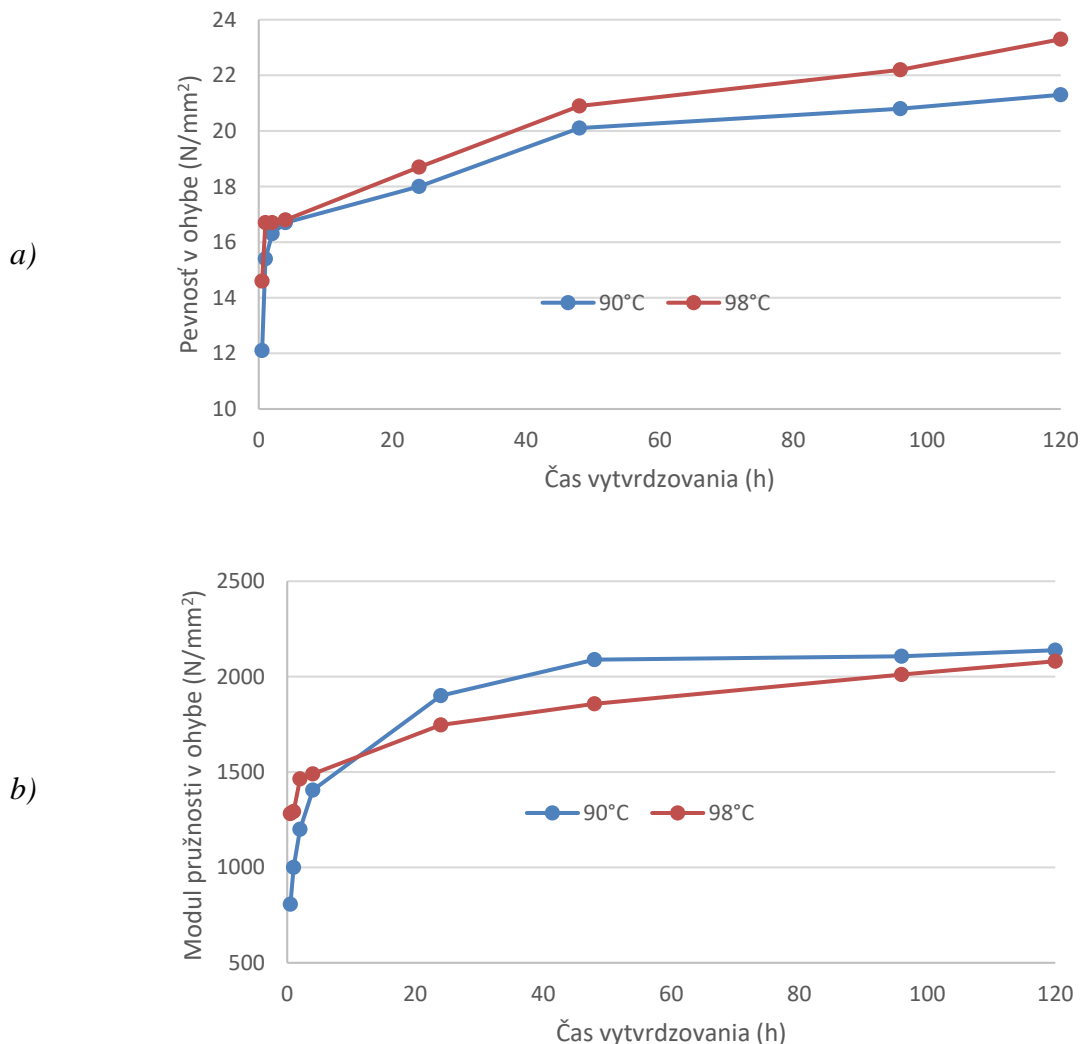
Po vybratí pripravených DTD zo studeného lisu pod teplotou 70°C už nenastalo odpruženie, ktoré by mohlo zapríčiniť zhoršenie ich vlastností. Z uvedeného vyplýva, že nie je nutné vytvrdenie lepidla počas lisovania v horúcom lise, ako sa to deje pri súčasnej technológii prípravy DTD s použitím lepidiel na báze UF. Tab. 3 obsahuje namerané hodnoty pevnosti v ohybe a modulu pružnosti v ohybe v závislosti od času ukončenia studeného lisovania.

Tab. 3 Kinetika vytvrdzovania pripravených DTD na báze PVAc

Čas (h)	Ohrev koberca na 90°C		Ohrev koberca na 98°C		Požiadavka EN	
	Pevnosť v ohybe (N/mm ²)	Modul pružnosti (N/mm ²)	Pevnosť v ohybe (N/mm ²)	Modul pružnosti (N/mm ²)	Pevnosť v ohybe (N/mm ²)	Modul pružnosti (N/mm ²)
0.5	12.1	807	14.6	1282	13.0	1600
1	15.4	1000	16.7	1293		
2	16.3	1200	16.7	1464		
4	16.7	1405	16.8	1490		
24	18.0	1900	18.7	1747		
48	20.1	2089	20.9	1858		
96	20.8	2107	22.2	2011		
120	21.3	2139	23.3	2081		

Keď sa koberec triesok zohrial na 98°C, už 0.5 h po vybratí zo studeného lisu dosiahla pevnosť v ohybe 14.6 N/mm² čo prevyšuje požadované normové hodnoty. Modul pružnosti dosahuje požadované hodnoty v časovom rozsahu medzi 4 až 24 h. V prípade, keď sa koberec triesok zohrial len na 90°C normou požadované hodnoty pre pevnosť v ohybe boli dosiahnuté

po 1 h po vylisovaní (15.4 N/mm^2) a modulu pružnosti opäť v rozmedzí 4 až 24 h. Vytvrdzovanie PVAc lepidiel sa uskutočňuje stratou vody z lepidla extrakciou alebo odparovaním (Avramidis et al. 2011). Vývoj pevnosti v ohybe a modulu pružnosti v ohybe v čase je znázornený na obr. 1.



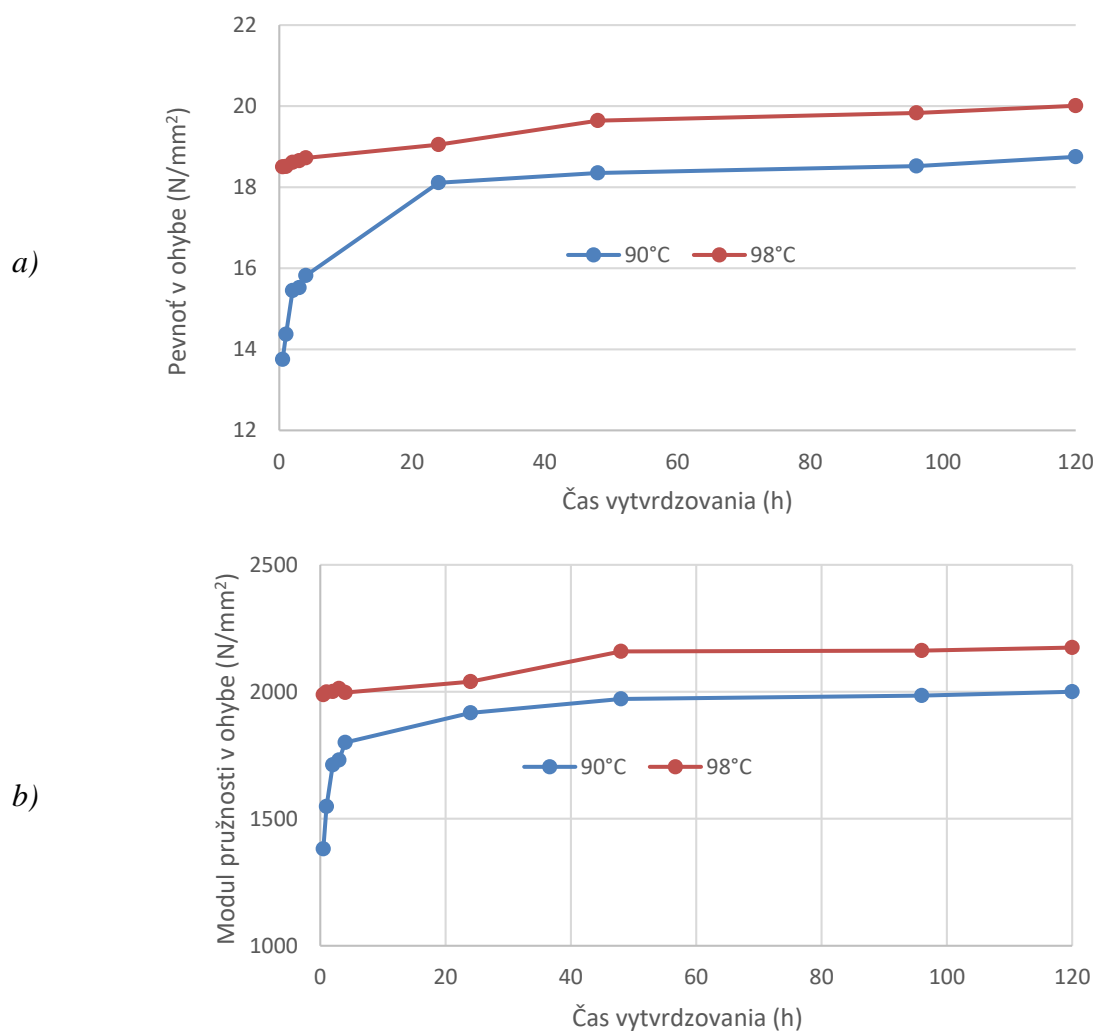
Obr. 1 Vlastnosti pripravených DTD na báze PVAc v závislosti na dobe vytvrdzovania. Kinetika vytvrdzovania v závislosti od teploty v strede koberca: a) pevnosť v ohybe, b) modul pružnosti v ohybe

Vlastnosti pripravených DTD na báze UF lepidiel v závislosti na čase

Z tab. 4 je zrejmé, že vlastností DTD už 0.5 h po vybratí z lisu majú hodnoty na úrovni aké dosahujú po 24 h vytvrdzovania, ak sa koberec triesok zohrial na 98°C . Tieto hodnoty vyhovujú požiadavkám normy STN EN 312-3. Keď sa koberec triesok ohrial na 90°C , normou požadované hodnoty pevnosti v ohybe sa dosiahli 0.5 hod po vybratí z lisu. Požadovaný modul pružnosti sa dosiahol 1 až 2 h po vybratí z lisu.

Tab. 4 Kinetika vytvrdzovania pripravených DTD na báze UF lepidla

Čas (hod)	Ohrev koberca na 90°C		Ohrev koberca na 98°C		Požiadavka EN	
	Pevnosť v ohybe (N/mm ²)	Modul pružnosti (N/mm ²)	Pevnosť v ohybe (N/mm ²)	Modul pružnosti (N/mm ²)	Pevnosť v ohybe (N/mm ²)	Modul pružnosti (N/mm ²)
0.5	13.75	1381	18.05	1988	13.0	1600
1	14.37	1548	18.51	1999		
2	15.45	1712	18.61	2001		
3	15.52	1731	18.65	1947		
4	14.82	1800	18.72	1997		
24	18.11	1917	19.05	2040		
48	18.35	1972	19.64	2159		
96	18.52	1985	19.83	2162		
120	18.75	2000	20.01	2174		



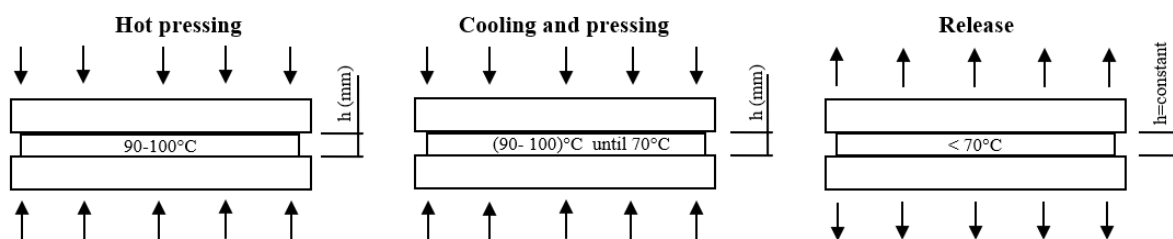
Obr. 2 Vlastnosti pripravených DTD na báze UF lepidiel v závislosti na dobe vytvrdzovania. Kinetika vytvrdzovania v závislosti od teploty v strede koberca: a) pevnosť v ohybe, b) modul pružnosti v ohybe

Pre znižovanie teploty vytvrdzovania UF lepidiel je dôležitá prítomnosť katalyzátora. Proces urýchľuje jeho zvýšená koncentrácia. Pri teplote okolo 100°C už podlieha termosetová živica kondenzácii a spájaniu drevných častíc v horúcom lise (Popović et al. 2011). Po iniciácii kondenzácie, kondenzácia prebieha aj pri zníženej teplote ale pomalšie. Vytvrdzovanie je tak ovplyvnené časom, pri ktorom lisovaný koberec zotrúva v horúcom lise (Heinemann et al. 2004). Vývoj pevnosti v ohybe a modulu pružnosti v ohybe v čase je znázornený na obr. 2. Pevnosť v ohybe a modul pružnosti v ohybe sa vyvíjajú v čase rozlične v závislosti od použitého lepidla. Významne ich ovplyvňuje teplota lisovaného koberca počas horúceho stláčania, čo bolo v experimente preukázané ich porovnaním pri teplotách 90°C a 98°C meraných v strede profilu.

Proces studeného lisovania po horúcom stlačení koberca (PCT/SK2023/000007, ÚPV SR, 13.06.2023).

Podstata vynálezu spočíva vo využití vlastností lignocelulózy, ktorá v lignocelulóзовých materiáloch ako sú drevo, slama, cukrová trstina a podobne vplyvom zvýšenej teploty a vody mäkne (Ihnát et al. 2015). Stupeň plastifikácie sa zvyšuje prekonaním skelného prechodu s postupným rastom teploty (Irwin1985, Bouajilaa spol.2006, Baldwin Goring1968). Podstata navrhovanej technológie spočíva v spojení procesu plastifikácie dreva s opačným procesom, procesom jeho tvrdnutia chladením do jedného technologického celku. Chladením je možné zmäkknutý zalisovaný koberec stabilizovať tak, že po uvoľnení lisovacieho tlaku nedochádza k odpruženiu drevných častíc a doska má stabilnú hrúbku aj tvar dosiahnutý pri zalisovaní za tepla. Táto skutočnosť umožňuje vyrobiť dosku, ktorej lepidlo nemusí vytvrdnúť v priebehu lisovania, môže tvrdnúť postupne v priebehu dlhšieho časového úseku v závislosti na ďalších technologických požiadavkách.

Podľa PCT/SK2023/000007 sa trieskový koberec predhreje tak, aby v strede prierezu koberca bola teplota 90 - 100°C. Takéto triesky s naneseným lepidlom sa za uvedených podmienok stlačia na požadovanú hrúbku 16 mm. Po dosiahnutí požadovanej hrúbky sa doska lisuje za studena a intenzívne chladí pod 70°C. Takáto DTD už neodpružuje, jej hrúbka ostáva konštantná aj po uvoľnení lisovacieho tlaku. Schéma procesu studeného lisovania po horúcom stlačení koberca je znázornená na obr. 3.

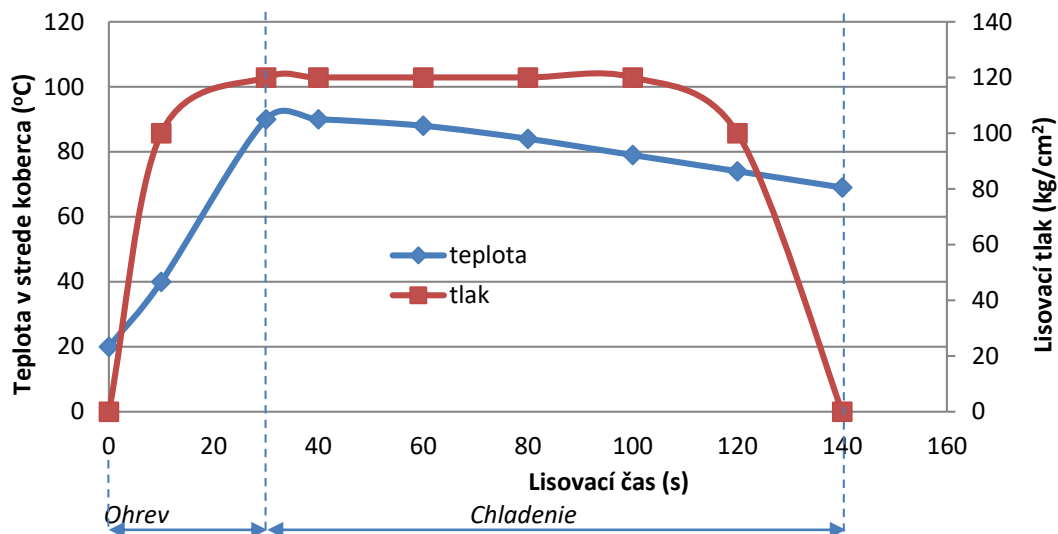


Obr. 3 Schéma procesu prípravy DTD studeným lisovaním po horúcom stlačení koberca (PCT/SK2023/000007 (ÚPV SR, 13.06.2023)

Teplotný a tlakový diagram procesu studeného lisovania po horúcom stlačení koberca

Na obr. 4 je znázornený priebeh teplôt a lisovacieho tlaku pri uskutočnenej laboratórnej príprave DTD na báze PVAC za studena potom ako sa trieskový koberec zalisuje na požadovanú hrúbku 16 mm v horúcom lise a parným nárazom sa zohreje na stanovenú teplotu 90°C. Po dosiahnutí teploty triesok v strede koberca doska prejde do chladiacej časti

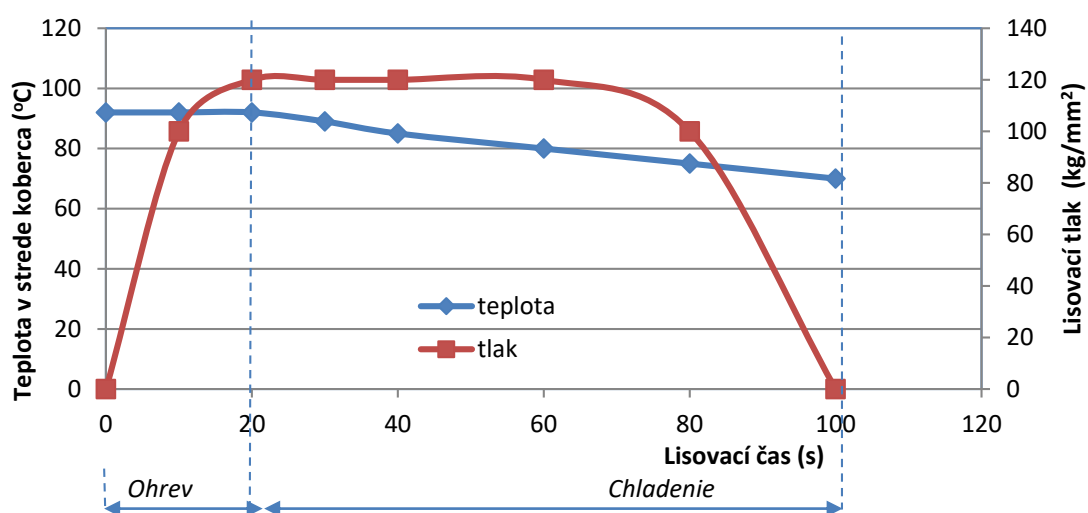
lisu a schladí sa pod 70°C. V tomto prípade bol čas uvoľnenia tlaku 140 s. Doska neodpruží a vytvrdzuje v čase.



Obr. 4 Teplotný a tlakový diagram prípravy DTD na báze PVAc studeným lisovaním po stlačení koberca z triesok o teplote 20°C, zohriatých na teplotu 90°C v strede prierezu DTD v horúcom lise a následným chladením na 70°C a lisovaním pri teplote lisu 17°C

Model kontinuálneho procesu studeného lisovania po horúcom stlačení koberca

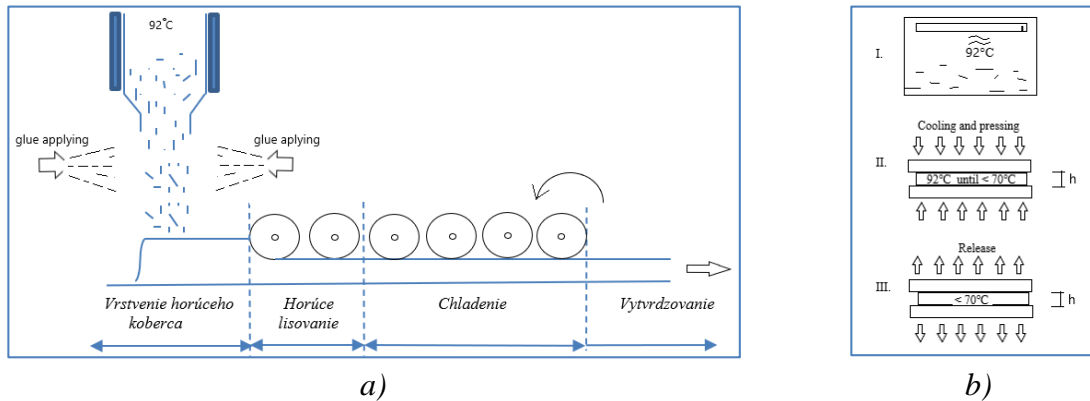
Na obr. 5 je znázornený priebeh teplôt a lisovacieho tlaku pri uskutočnenej laboratórnej príprave DTD na báze PVAc za studena tak, že triesky pred horúcim zalisovaním sú už nahriaté na požadovanú teplotu 92°C v sušiarňi (obr. 6b). Skracuje sa tým čas ohrevu.



Obr. 5 Teplotný a tlakový diagram prípravy DTD na báze PVAc studeným lisovaním po stlačení koberca z triesok zohriatých na teplotu 92°C v sušiarňi a následným chladením na 70°C a lisovaním pri teplote lisu 17°C

Táto laboratórna metóda simuluje kontinuálny proces prípravy DTD v prípade, že na padajúce horúce triesky vyhriate v sušiarňi na 92°C je rozprašovaním nanášané lepidlo

(obr. 6a). Takto vytvorený trieskový koberec sa zalisuje pri teplote predlisu 92°C na hrúbku 16 mm. Po dosiahnutí požadovanej hrúbky sa koberec schladí v studenom lise pod 70°C. V tomto prípade je čas uvoľnenia tlaku 100 s. Doska neodpruží a vytvrdzuje po uvoľnení na rozdiel od iných modelov kontinuálneho horúceho lisovania (Heinemann et al. 2004).



Obr. 6a) Schéma modelu nanášania PVAc lepidla na horúce triesky s implementáciou kontinuálneho procesu studeného lisovania, 6b) laboratórna simulácia procesu

Celkové skrátenie lisovacieho cyklu je podmienené nie len skrátením ohrevu ale aj času chladenia, pretože v tomto prípade sa chladí koberec, ktorý je vyhriaty na 92°C v celom svojom priereze. V prvom prípade (obr. 4) je teplota v priereze nerovnomerná. Aby sa densifikáciou a parným nárazom (Thoemen a Humphrey 2003) dosiahla požadovaná teplota v strede koberca min 90°C, povrch dosky musí byť vyhriaty na teplotu vyššiu.

Záver

Uskutočnené skúšky kinetiky vytvrdzovania DTD pripravených technológiou studeného lisovania po horúcom stlačení koberca podľa PCT/SK2023/000007 s použitím PVAc lepidla, UF lepidla alebo ich kombinácie potvrdzujú možnosť vytvrdzovania DTD v čase po uvoľnení tlaku. Táto skutočnosť je umožnená ochladením pripravovanej DTD na teplotu pod 70°C meranú v strede lisovaného koberca, kedy tvar drevných triesok je už stabilný a doska neodpružuje. Konečné fyzikálne a mechanické vlastnosti pripravených DTD sú na rovnakej úrovni a vyhovujú požiadavkám STN EN 312-3. Celková dĺžka lisovacieho cyklu pre studené lisovanie po horúcom stlačení koberca 140 s bola znížená na 100 s simuláciou kontinuálneho lisovania s nástrekom lepidla na horúce padajúce triesky o teplote 92 °C.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy číslo APVV-21-0500.

Použitá literatúra

AHRWEILER K.H., HEIMES B.,1992: Verfahrenzurherstellung von holzspanlattenu.dgl. und entsprechendedoppelbandpressen. EP 0380527B1

- ANTOV, P., SAVOV, V., NEYKOV, N., 2020: Sustainable bio-based adhesives for eco-friendly wood composites. A review. *Wood Research* 65(1): 51-62.
- AVRAMIDIS, G., NOTHNICK, E., MILITZ, H., VIÖL, W., WOLKENHAUER, A., 2011: Accelerated curing of PVAc adhesive on plasma-treated wood veneers. *European Journal of Wood and Wood Products* 69: 329-332.
- BOUAJILA, J., DOLE, P., JOLY, C., LIMARE, A., 2006: Some laws of a lignin plasticization. *Journal of applied polymer science* 102: 1445-1451.
- CUI, H.W., 2007: Study on stability and filming of copolymerization emulsion PVAc-NMA-urea. *Journal of Nanjing forestry university* 50(03): 83.
- CZARNECKI, R., DZIURKA, D., LECKA, J., 2003: The use of recycled boards as the substitute for particles in the centre layer of particleboards. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities*, 6(2), 1.
- DE METS, A., 1981: Continuous operation press. US patent No. 4420299 A.
- DIN EN 120, 2011: Wood-based panels. Determination of formaldehyde release. Extraction method (called perforator method).
- DUKARSKA, D., CZARNECKI, R., DZIURKA, D., MIRSKI, R., 2017: Construction particleboards made from rapeseed straw glued with hybrid pMDI/PF resin. *European Journal of Wood and Wood Products*, 75, 175-184.
- EN 310, 1993: Wood-based panels. Determination of modulus of elasticity in bending and of bending strength.
- EN 312-3, 2010: Particleboards. Specifications.
- EN 319, 1993: Particleboards and fibreboards. Determination of tensile strength perpendicular to the plane of the board.
- HEINEMANN, C., MITTER, R., DUNKY, M., 2004: Thermokinetic simulation of a hot press cycle in the production of particleboard and MDF.
- HSE, CH.Y., FU, F., PAN, H., 2008: Melamine-modified urea formaldehyde resin for bonding particleboards. *Forest Products Journal* 58(4): 56-61.
- HUA, L.S., CHEN, L.W., GENG, B.J., KRISTAK, L., ANTOV, P., PEĐZIK, M., PIZZI, A., 2022: Particleboard from agricultural biomass and recycled wood waste: A review. *Journal of Materials Research and Technology* 20(4630-4658).
- IHNÁT, V., BORŮVKA, V., BABIAK, M., LÜBKE, H., SCHWARTZ, J., 2015: Straw pulp as a secondary lignocellulosic raw material and its impact on properties of insulating fiberboards. Part III. Preparation of insulated fiberboards from separately milled lignocellulosic raw materials. *Wood Research* 60(3): 441-450.
- IHNÁT, V., LÜBKE, H., 2017: Waste agglomerated wood materials as a secondary raw material for chipboards and fibreboards. Part I: Preparation and characterization of wood chips in term of their reuse. *Wood Research*. Vol.62(1). Pp.45-56.
- IHNÁT, V., LÜBKE, H., RUSS, A., PAŽITNÝ, A., BORŮVKA, V., 2018: Waste agglomerated wood materials as a secondary raw material for chipboards and fibreboards. Part II: Preparation and characterization of wood fibers in term of their reuse. *Wood Research*. *Wood Research* 63(3): 431-442.
- IHNAT, V., LÜBKE, H., BALBERČÁK, J., KUŇA, V., 2020: Size reduction downcycling of waste wood. Review. *Wood Research* 65: 205-220.

- IQBAL, Z., QASIM, S., RAFI, N., 2021: Copolymerized urea formaldehyde based binder and their characterization. *Journal of Chemistry and Chemical Sciences* 11(12): 137-149.
- IŽDINSKÝ, J., VIDHOLDOVÁ, Z., REINPRECHT, L., 2020: Particleboards from recycled wood. *Forests*11(11): 1166.
- IŽDINSKÝ, J., REINPRECHT, L., VIDHOLDOVÁ, Z., 2021: Particleboards from recycled pallets. *Forests*12(11): 1597.
- KROLL D., 2003: Kontinuierlichearbeitendepresse, DE, EP 000001435288 B1.
- KOEHLER J., 1995: Presse Zumkontinuierlichenherstellen von bahnförmigempressgut, DD 000000236484 A5.
- KRIŠŤÁK, Ľ., RÉH, R., 2021: Application of wood composites. *Applied Sciences*11(8): 3479.
- LYKIDIS, CH., GRIGORIOU, A., 2011: Quality characteristics of hydrothermally recycled particleboards using various wood recovery parameters. *International Wood Products Journal* 2(1): 38-43.
- LÜBKE, H., IHNÁT, V., BOHÁČEK, Š., PAŽITNÝ, A., 2023: Method of production of wood agglomerated materials with reduced energy consumption. Pulp and Paper Research Institute in Bratislava. PCT/SK2023/000007 (ÚPV SR, 13.06.2023)
- LÜBKE, H., IHNÁT, V., KUŇA, V., BALBERČÁK, J., 2020: A multi-stage cascade use of wood composite boards. *Wood Research* 65(5): 843-854.
- PFLEIDERER UNTERNEHMENSVERWALT, 1994: Method of recycling wood materials. Patent No. EP 0581039, DE 4224629.
- POPOVIĆ, M., MILJKOVIĆ, J., SIMENDIĆ, J.B., PAVLIĆEVIĆ, J., RISTIĆ, I., 2011: Curing characteristics of low emission urea-formaldehyde adhesive in the presence of wood. *Wood Research* 56(4): 589-600.
- RIDDIOUGH, S., KEARLEY, V., 2001: Wood based panels: real potential for recycling success. Pp. 321–327, *Proceedings of the 5th Panel Products Symposium*, Llandudno, Wales, UK.
- SITZLER, H.D., 1990: Pressanlage Zum Kontinuierlichen Pressen von Pressgutbahnen, DD 000000296883 A5.
- THOEMEN, H., HUMPHREY, P.E., 2003: Modeling the continuous pressing process for wood-based composites. *Wood and Fiber Science*35(3): 456–468.
- WEINKOTZ, S., 2015: Method for producing multi-layered lignocellulose materials having a core with special properties and at least one upper and one lower cover layer, DE, WO 002016091797 A1.
- WEINKOTZ, S., 2011: Verfahren Zur Herstellung von Lignocellulose-Werkstoffen, DE,WO 002015104349 A2.

Aplikácia prostriedkov pre zvýšenie pevnosti za sucha pri výrobe tissue papierov

Vladimír Kuňa*, Jozef Balberčák, Vladimír Ihnát
Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s. Bratislava
kuna@vupc.sk

Abstrakt

Predkladaný článok je zameraný na porovnanie účinku 8 komerčných prostriedkov určených na zvýšenie pevnosti za sucha pre tissue produkciu. Uvedené prostriedky na báze prírodných surovín boli aplikované v množstve 5 kg a.s. na tonu a.s. buničiny, kde zanáška vlákni predstavovala podmienky blízke podmienkam, ktoré sa aplikujú pri priemyselnej výrobe papiera. Porovnávanie fyzikálno-mechanické vlastností sa uskutočnilo na laboratórnych hárkoch s plošnou hmotnosťou 70g/m², pričom sa sledovala aj absorpcia vody a porozita.

Pre ďalšie testovanie bol vybraný prostriedok ECO 2777, pri použití ktorého sa hodnoty tržného zaťaženia zvýšili až o 20% a hodnoty tuhosti sa zvýšili len minimálne oproti nulovej vzorke. Jeho aplikáciou došlo len k miernemu poklesu hodnôt absorpcie vody a hodnoty porozity zostali prakticky nezmenené.

Úvod

Pevnosť za sucha je štruktúrnou vlastnosťou papierového listu, ktorá je dôsledkom predovšetkým rozvíjajúcich sa väzieb medzi vláknami počas konsolidácie a sušenia papiera (Marton 1991). Sila papiera závisí od sily jednotlivých vlákien, pevnosti medzivláknových väzieb, počtu väzieb, distribúcie a formácie. Väzby vlákno-vlákno sú zvyčajne slabšie, ako pevnosť jednotlivých vlákien, čo sa stáva limitujúcim faktorom v prípade dobre spojeného listu. Aditíva môžu spôsobiť zlepšenie jedného alebo viacerých vyššie uvedených faktorov.

Určité chemické aditíva, keď sa zavedú do suspenzie pred formovaním hárku papiera, predstavujú alternatívnu metódu k mletiu pre zvýšenie mechanických vlastností pri výrobe papiera, pri zachovaní ďalších dôležitých kombinácií vlastností. Prísady pre pevnosť za sucha sú zvyčajne rozpustné vo vode, hydrofilné prírodné a syntetické polyméry (Hubbe 2016). Komerčne najdôležitejšie sú: kationový škrob, prírodné rastlinné gumy, akrylamidové polyméry, nemodifikované a aniónovo modifikované škroby, rozpustné deriváty celulózy, ako je karboxymetylcelulóza, dvojúčelové živice odolné proti vlhkosti a suchu, polyvinylalkohol, latex a ďalšie polyméry (Hubbe 2004, Silva 2015).

Z týchto chemických aditív sa najčastejšie používajú polyakrylamidy, škroby a polyamfolyty (Wang a kol. 2007, Hubbe 2007, Song a kol. 2006, Silva a kol. 2009). Polyamfolyty sú deriváty škrobu, ktoré obsahujú xantátové anionické skupiny. Aplikáciou správneho typu aditíva, je možné pri výrobe papiera dosiahnuť zvýšenie pevnostných vlastností, zníženie zanášky dlhovláknitých buničín, dosiahnuť lepšiu formáciu vlákien a zrýchliť chod papierenského stroja.

Materiál a metódy

Buničina

Zvolená zanáška vlákni a stupeň ich opracovania, predstavuje podmienky, ktoré sú blízke podmienkam, ktoré sa aplikujú pri priemyselnej výrobe papiera. Pre laboratórne skúšky

aplikácie prostriedkov pre zvýšenie pevnosti papiera za sucha, bola zvolená nasledovná zanáška buničín:

- 40% dlhovláknitá buničina stupeň mletia 25 °SR
- 50% krátkovláknitá buničina stupeň mletia 25 °SR
- 10% bielená chemo-termo mechanická vlákna – nemletá

Prostriedky na zvýšenie pevnosti za sucha

Z prostriedkov na zvýšenie pevnosti za sucha boli použité prostriedky na báze prírodných surovín, ktoré sú tolerantné k životnému prostrediu a sú vyrobené z obnoviteľných surovín. Jednotlivé prostriedky aplikované pri laboratórnych skúškach, sa líšia molekulovou hmotnosťou, nábojovou hustotou a priestorovým usporiadaním molekúl (Tab. 1).

Tab. 1 Charakteristika použitých prostriedkov

Označenie	Nábojová hustota	Molekulová hmotnosť	Priestorové Usporiadanie
ECO 1000	S	N	5
ECO 1010	S	N	6
ECO 1035	V	S	1
ECO 1145	N	N	5
ECO 1155	N	V	6
ECO 2202	N	S	1
ECO 2300	S	V	1
ECO 2777	S	S	1

Poznámky: Nábojová hustota : N-nízka, S –stredná, V-vysoká. Molekulová hmotnosť: N-nízka, S –stredná, V-vysoká. Priestorové usporiadanie : 1-6, 1 nízke, 6-vysoké.

Príprava suspenzie papieroviny a laboratórnych hárkov

Na prípravu suspenzie vlákien boli použité nasledovné buničiny: dlhovláknitá ihličnáčova buničina RMA-Pine, krátkovláknitá listnáčova buničina AKI-breza a bielená chemotermo mechanická vlákna BCTMP. Buničiny boli separátne mleté na zariadení JOKRO mlyn na stupeň mletia 25°SR, kedy použité buničiny dosahujú optimálne parametre pre výrobu tissue papierov. BCTMP bola rozvláknená na laboratórnom rozvlákňovači FRANK po dobu 10 minút, kedy dosiahla stupeň mletia 21 °SR. Z takto pripravených vláknitých surovín bola pripravená zmes v pomere 40% dlhé vlákno, 50% krátke vlákno a 10% BCTMP. Suspenzia vlákien bola homogenizovaná po dobu 15 minút.

Prostriedky pre zvýšenie pevnosti za sucha, boli aplikované v množstve 5 kg a.s. produktu na tonu a.s. buničiny. Po aplikácii prostriedku sa suspenzia miešala pri otáčkach 1500/min po dobu 10 minút. Pre zlepšenie retencie jemného podielu, bol aplikovaný prostriedok Percol 156 v množstve 500 g/t a.s. buničiny. Suspenzia vlákien sa opäť miešala po dobu 10 minút.

Z takto pripravenej suspenzie vlákien boli formované laboratórne hárky s plošnou hmotnosťou 70g/m². Po klimatizácii pri štandardných podmienkach boli stanovené fyzikálno-mechanické vlastnosti. V priebehu laboratórnych skúšok, boli sledované nasledovné parametre: plošná hmotnosť, tržné zaťaženie, tuhosť, prietlak, absorpcia vody a porozita.

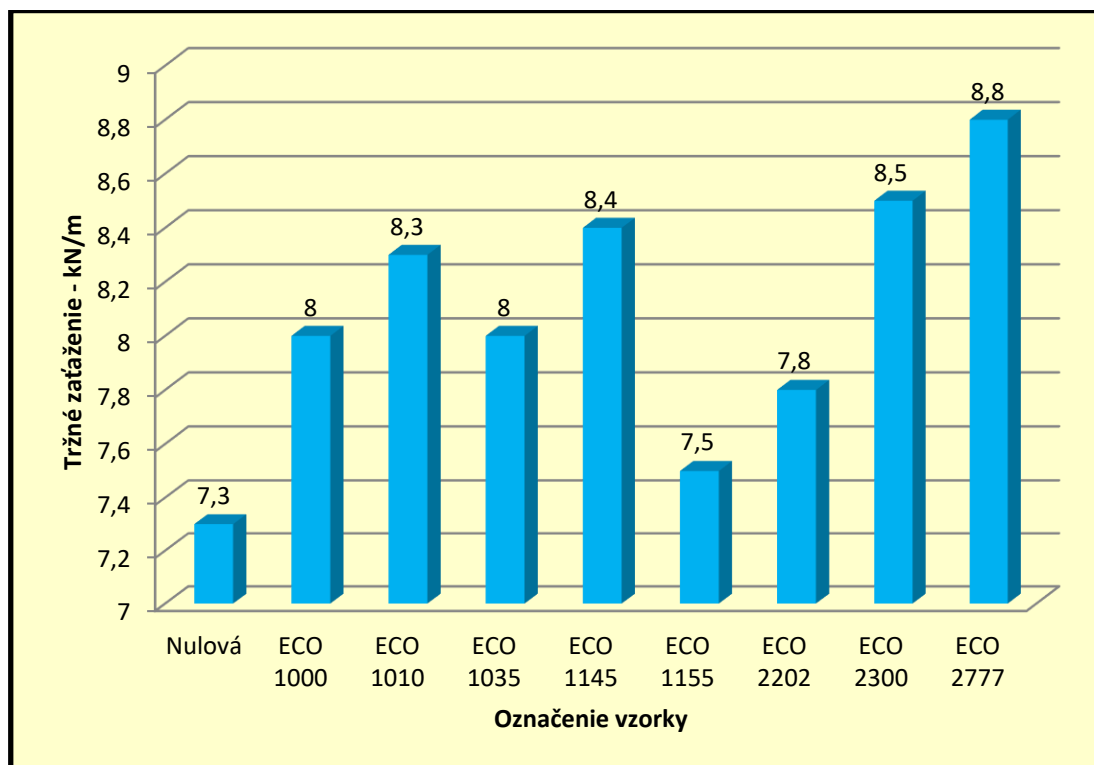
Výsledky a diskusia

Stanovenie fyzikálno-mechanických vlastností

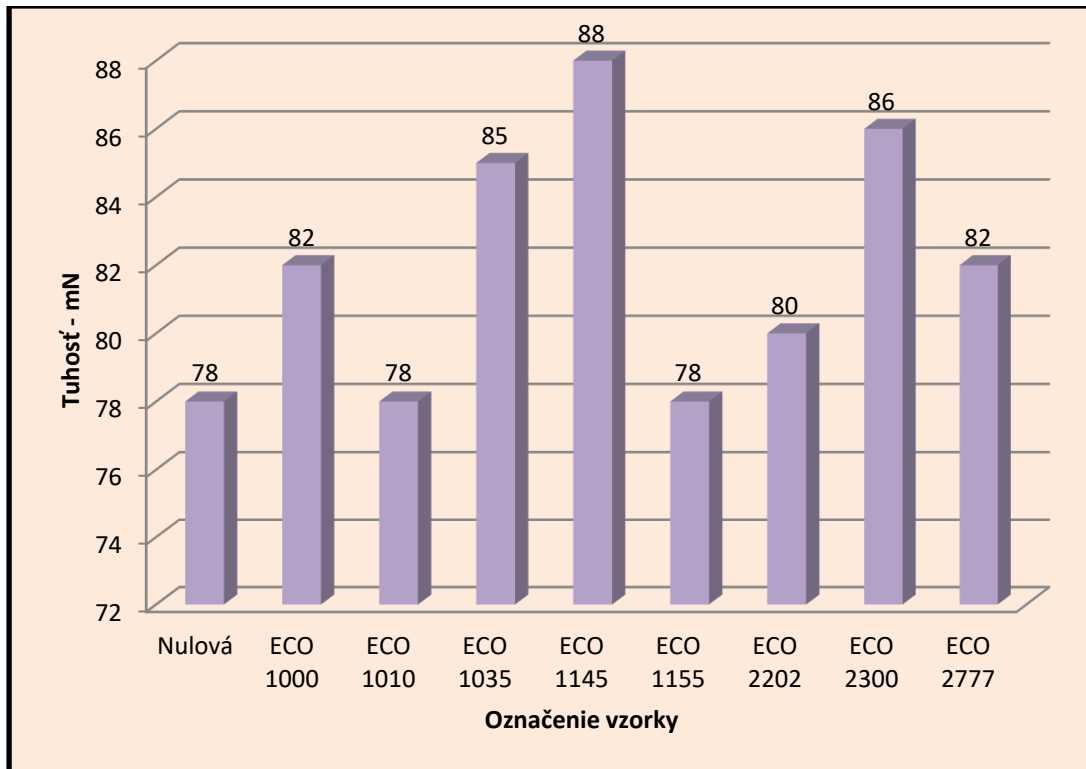
Súhrn fyzikálno-mechanických vlastností laboratórnych hárkov s aplikáciou rôznych druhov prostriedkov pre zvýšenie pevnosti za sucha uvádzame v Tab. 2 a na Grafe 1 až 5.

Tab. 2 Fyzikálno-mechanické vlastnosti laboratórnych hárkov 70 g/m²

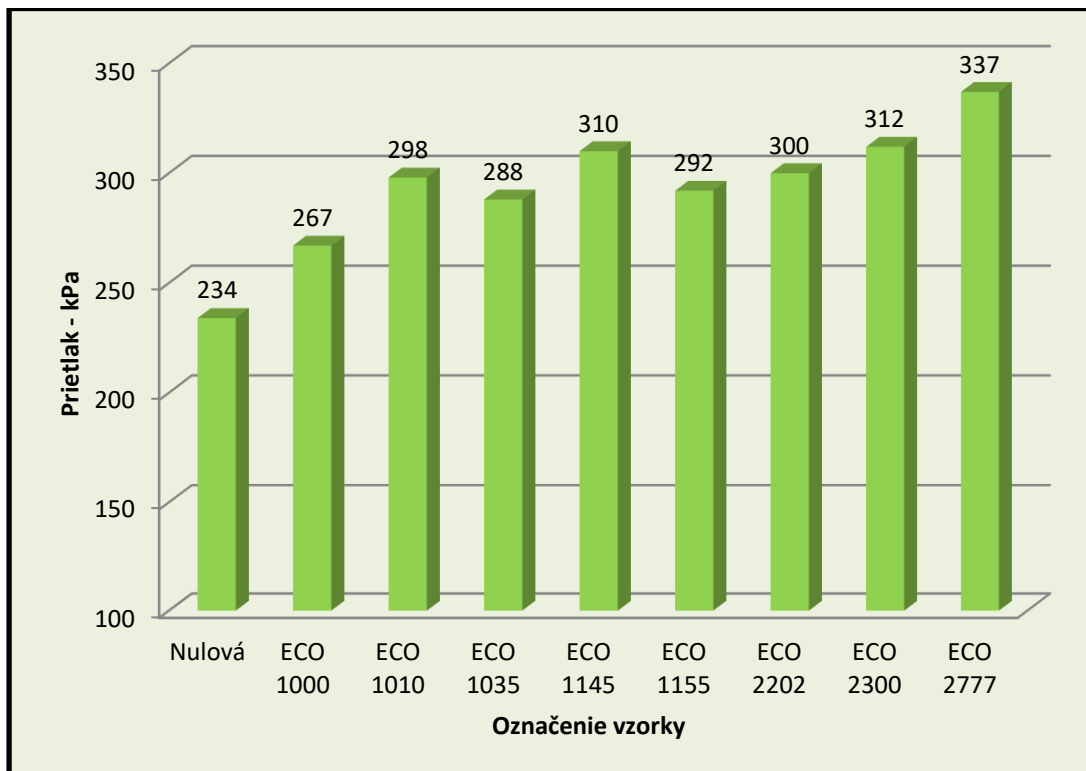
Označenie vzorky	Plošná hmotnosť (g/m ²)	Tržné zaťaženie (kN/m)	Tuhosť (mN)	Prietlak (kPa)	Porozita Gurley (s)	Absorpcia vody (%)
Nulová	70,2	7,3	78	234	7,9	257
ECO 1000	70,0	8,0	82	267	8,0	241
ECO 1010	70,3	8,3	78	298	7,7	238
ECO 1035	70,2	8,0	85	288	8,1	249
ECO 1145	70,1	8,4	88	310	8,0	243
ECO 1155	70,2	7,5	78	292	7,9	256
ECO 2202	70,0	7,8	80	300	8,4	252
ECO 2300	70,2	8,5	86	312	8,7	251
ECO 2777	70,0	8,8	82	337	8,3	249



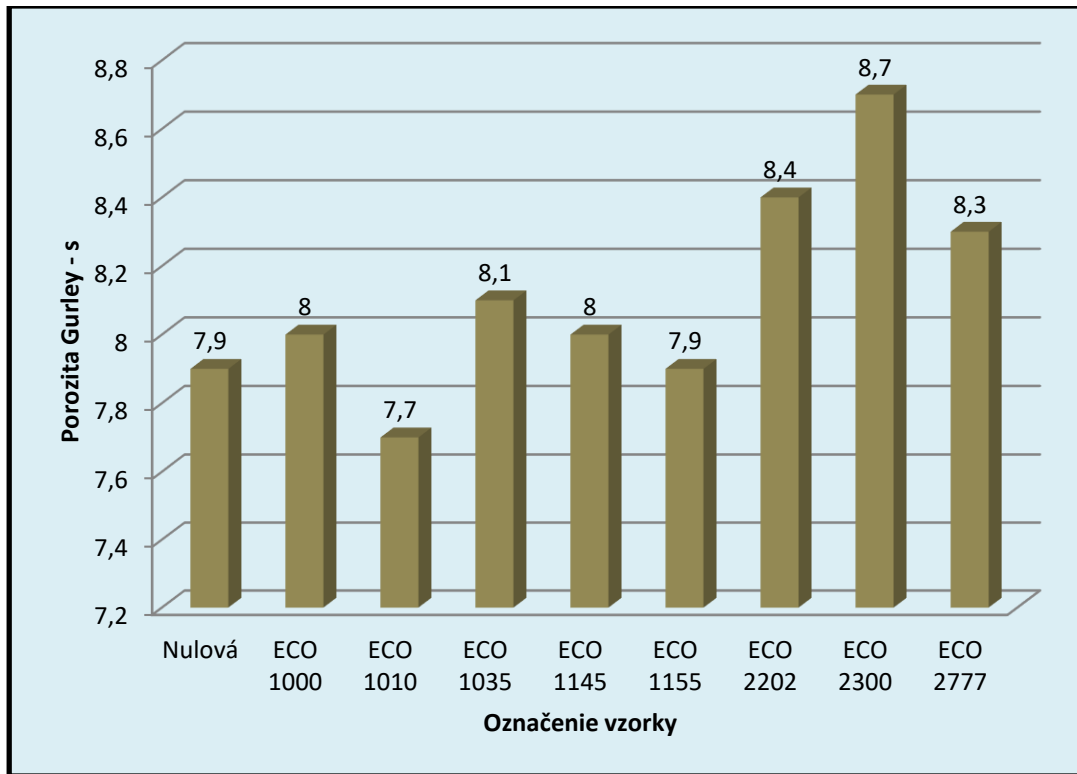
Graf 1 Porovnanie hodnôt tržného zaťaženia laboratórnych hárkov



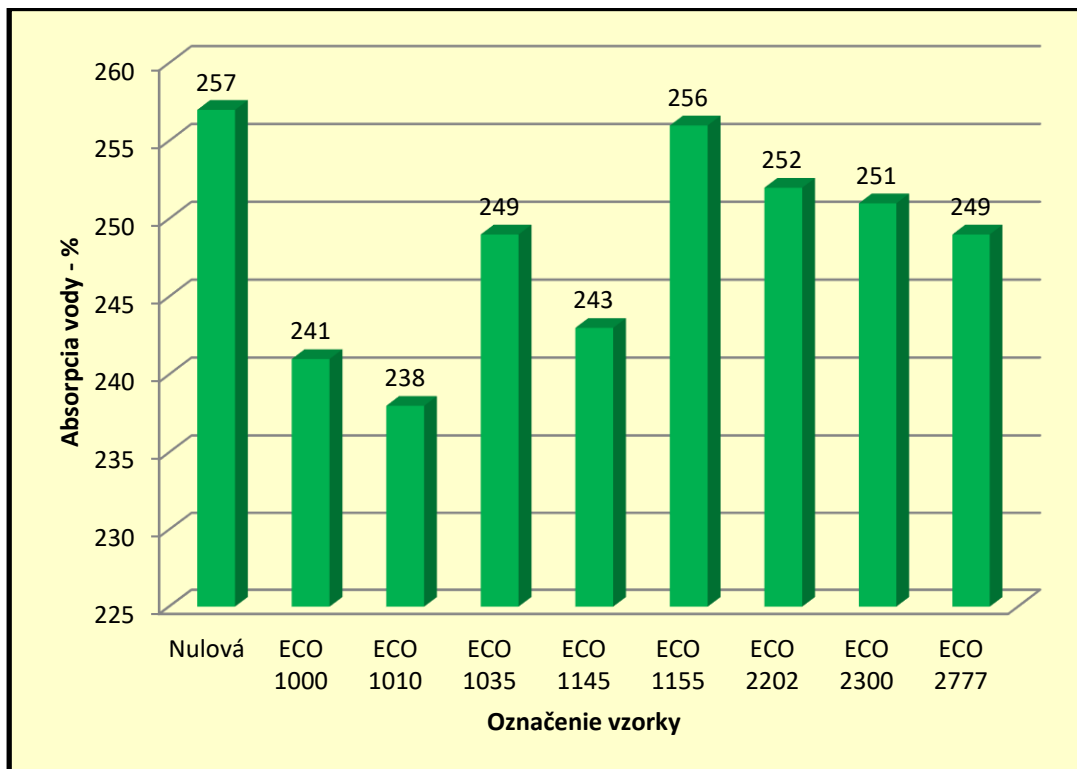
Graf 2 Porovnanie hodnôt tuhosti laboratórnych hárkov



Graf 3 Porovnanie hodnôt prietlaku laboratórnych hárkov



Graf 4 Porovnanie hodnôt porozity laboratórnych hárkov



Graf 5 Porovnanie absorpcie vody laboratórnych hárkov

Záver

V priebehu laboratórných skúšok aplikácie prostriedkov na zvýšenie papiera za sucha, bolo odskúšaných 8 typov prostriedkov, ktoré sa odlišovali nábojovou hustotou, molekulovou hmotnosťou a priestorovým usporiadaním. Počas laboratórných skúšok boli hodnotené pevnostné parametre, porozita a absorpcia vody. Najdôležitejším pevnostným parametrom pri výrobe tissue papierov je tržné zaťaženie. Z použitých prostriedkov, boli dosiahnuté najvyššie parametre tržného zaťaženia, pri aplikácii prostriedku ECO 2777, kedy došlo k zvýšeniu hodnôt o 20% (Obr. 1). Hodnoty tuhosti (Obr. 2) sa zvýšili len minimálne oproti nulovej vzorke, čo je dobré pre dosiahnutie požadovaných hodnôt jemnosti papiera. Najvyšší nárast z pevnostných parametrov, bol dosiahnutý na prietlaku, ktorý sa zvýšil o 44% (Obr. 3).

Veľmi dôležitými parametrami pre tissue papiera je porozita a absorpcia vody. Aplikáciou prostriedku ECO 2777 došlo len k miernemu poklesu hodnôt absorpcie vody (Obr. 5) a hodnoty porozity (Obr. 4) zostali prakticky nezmenené. Na základe dosiahnutých výsledkov, bol pre ďalšie testovanie vybratý prostriedok ECO 2777.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy číslo APVV-20-0551.

Použitá literatúra

- HUBBE, M.A., 2004: Chemické prísady do celulózy a papiera. In: *Encyklopédia lesných vied*, kapitola (MS 135), Elsevier Science and Technology.
- HUBBE, M.A., ROJAS, O.J., SULIĆ, N., SEZAKI, T., 2007: Unikátne správanie polyamfolytov ako prísad pevných za sucha. *Appita J.* 60 (2), 106-111.
- HUBBE, M.A., GILL, R.A., 2016: Plnivá pre výrobu papiera: Prehľad ich vlastností, spôsobov použitia a ich mechanistickej úlohy. *BioResources* 11(1), 2886-2963.
- MARTON J., 1991: Dry Strength Additives. In: J.C. Roberts, Eds., *Paper Chemistry*, Blackie, Ltd London.
- SILVA, D.J., ROJAS, O.J., HUBBE, M.A., PARK, S.W., YAMAGUCHI, T., SONG, J., 2009: Polyamfolyty: Ich použitie pri výrobe papiera a ich riešenie a adsorpčné správanie. *O Papel* 70 (9), 40-50.
- SILVA, D.J., PARK, S.W., HUBBE, M.A., ROJAS, O.J., 2015: Amfotérne polyméry na zlepšenie pevnosti papiera za sucha. *J. Chem. Ing. Chem.* 1(2), 65-79.
- SONG, J., ROJAS, O.J., HUBBE, M.A., WANG, Y., ARGYROPOULOS, D.S., WANG, X., 2006: Amfotérne polyméry vo výrobe papiera. *Proc. 2006 Ibero-American Pulp and Paper Congress*, CIADICYP, Santiago, Čile, 23.-27.
- WANG, Y., HUBBE, M.A., ROJAS, O.J., ARGYROPOULOS, D.S., WANG, X., SEZAKI, T., 2007: Výkon polyamfolytov pri nabití a pevnosti za sucha. Časť 3. Analýza potenciálu streamovania. *Colloids Surf. A* 301(1), 33-40.

Model uvádzania produktovej inovácie na báze dreva na trh inšpirovaný metódou PDCA

Ing. Rastislav Čerešňa
Technická univerzita Zvolen, Drevárska fakulta
rceresna@yahoo.com

Abstrakt

Vytvorený model predstavuje postup pre ekonomické zhodnotenie technologických odpadov vznikajúcich v drevospracujúcom a papierenskom priemysle, ktoré sú v súčasnosti väčšinou spracovávané v energetickom priemysle, návrh produktových inovácií z uvedeného odpadu, vytvárajúcich vyššiu pridanú hodnotu, a navrhnutie spôsobu ich uvedenia na trh. Model je inšpirovaný metódou zdokonaľovania procesu PDCA, a obsahuje marketingové a ekonomické nástroje, pomáhajúce k úspešnému uvádzaniu produktovej inovácie (inovatívneho produktu) na trh. Model je po adaptácii použiteľný aj v iných priemyselných odvetviach, a napomáha k rozvoju bioekonomiky a cirkulárnej ekonomiky.

Kľúčové slová: technologický odpad, drevospracujúci priemysel, celulózo-papierenský priemysel, produktová inovácia, uvedenie produktu na trh, metóda PDCA.

Úvod do problematiky

V prostredí silnejúceho tlaku na využívanie obnoviteľných zdrojov, a tiež rastúcej potreby recyklácie technologických odpadov v priemyselnej výrobe, predstavujú inovácie kľúčový faktor, zabezpečujúci podniku konkurencieschopnosť a efektívne vstupovanie na nové trhové segmenty.

Manažment inovačného procesu

Pre manažment inovačného procesu, t.j. vývoj a uvádzanie inovácií do praxe, je potrebné dodržať správny postup pri jeho realizovaní. Jednotlivé kroky alebo požiadavky v procese implementácie inovácie (vývoja a uvedenia nového produktu na trh) sú nasledovné:

- a) identifikácia inovačného zámeru
- b) identifikácia cieľových zákazníkov (B2B, B2C)
- c) návrh konkrétnych riešení (produktov, služieb) pre splnenie inovačného zámeru
- d) realizácia prieskumu trhu (substitúty a komplementy inovatívneho produktu alebo služby, prieskum konkurenčných produktov, ich cien a spôsobov marketingovej komunikácie)
- e) identifikácia potrebných interných a externých zdrojov (finančné, technologické, personálne, know-how) a ich dostupnosť
- f) identifikácia a využívanie inovačných stimulov (napr. dotácií od vlád, EU, Business Angels)
- g) splnenie legislatívnych požiadaviek, príp. spoločenskej objednávky
- h) vyriešenie otázky ochrany duševného vlastníctva spojeného s inováciou
- i) stanovenie vhodnej cenovej, reklamnej a distribučnej stratégie pre produkt (stanovenie cenového intervalu, správne načasovanie uvedenia produktu na trh, nastavenie marketingovej komunikácie - reklamy, reklamných kanálov)

- j) monitorovanie inovovaného produktu na trhu – vyhodnocovanie jeho úspešnosti
- k) prípadne sú znovu prinášané nápady na jeho vylepšenie, reinovovanie.

V bode e) je spomenutá oblasť know-how; v procese inovačnej činnosti sú jedným zo základných predpokladov odborné vedomosti, vedomostná základňa - tzv. know-how, ktoré vlastní inovujúca firma, alebo pochádzajú z externých zdrojov. Znamená to, že firma buď disponuje vlastným R&D oddelením, alebo si potrebné know-how kupuje alebo prenajíma od externých výskumno-vývojových firiem (tzv. outsourcing) formou výskumu na zákazku alebo formou licencovania už existujúcich riešení. Vzhľadom na to, že každá inovácia je krokom do neznáma, firma musí dobre zvážiť, ktorá z týchto variant nadobúdania potrebného know-how je pre ňu ekonomicky výhodnejšia. V oblasti drevospracujúceho priemyslu (aj v iných sektoroch) je rozšírená spolupráca medzi výrobnými podnikmi a univerzitami na výskumno-vývojových zadaniach, pretože univerzity dokážu robiť kvalitný výskum za nižšie ceny ako vývojárske firmy. Univerzity tiež disponujú oddeleniami alebo kancelármi tzv. Transferu technológií, ktorých úlohou je posun inovačných riešení, prototypov a technológií, vzniknutých na univerzite, do praxe – tzn. ich komercializáciu formou licencovania výrobným firmám.

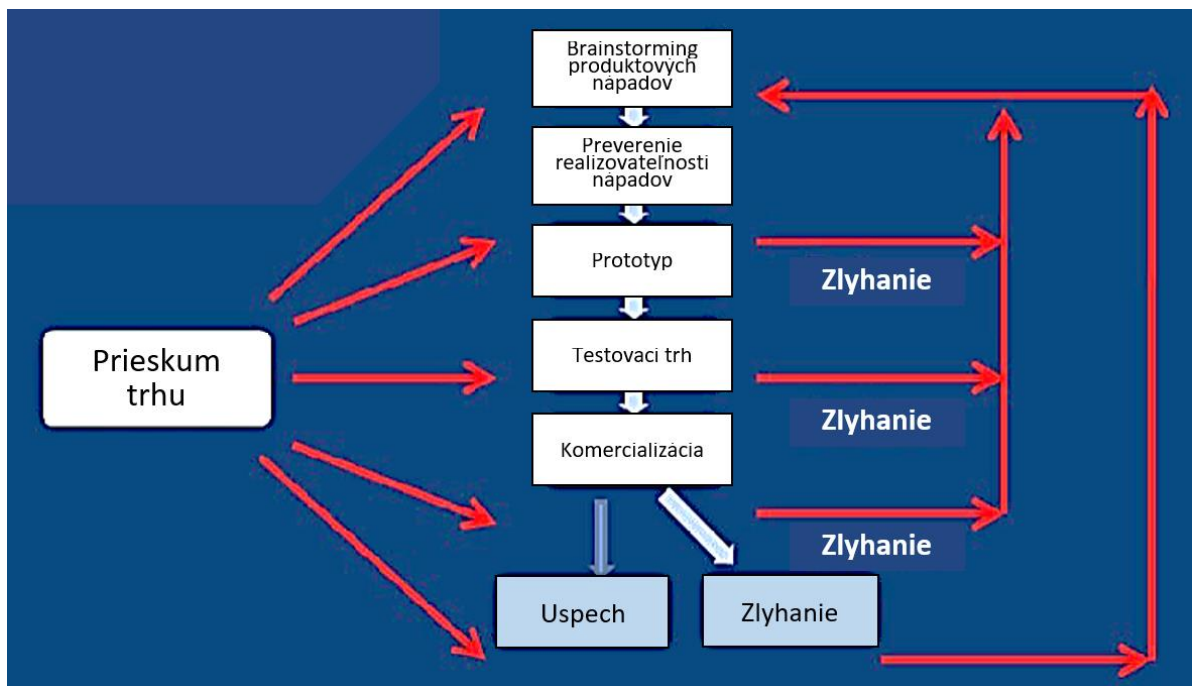
Uvedené body vychádzajú z tzv. marketingového mixu. Sun Marketing (2017) uvádza, že tento pojem po prvýkrát použil Neil Borden v roku 1949, je to spojenie štyroch základných marketingových politík: výrobová, cenová, komunikačná a distribučná politika, ktoré má firma stanovené na dosahovanie svojich obchodných cieľov (obr. 1).



Obr. 1 Marketingový mix (Sun Marketing 2017)

Na obr. 2 je znázornený proces vývoja nového produktu. Schéma ukazuje, že každá etapa inovovania produktu je preverovaná a vyhodnocovaná pomocou prieskumu na trhu, tzn. že komunikácia s trhom (s potenciálnymi zákazníkmi) je dôležitá jednak vo fáze pred vyvíjaním inovácie, aj počas jej vyvíjania, aby producent vedel optimalizovať smerovanie inovácie a efektívne ju manažovať, a taktiež aj po uvedení inovácie na trh, na zisťovanie jej dopadu, ako je spotrebiteľmi vnímaná. Uvedený prístup je nákladný a časovo náročný, avšak takýmto

manažmentom inovácie producent dokáže optimalizovať smerovanie predmetu inovácie, čo zvyšuje pravdepodobnosť dobrého uplatnenia produktu na trhu, môže produktu zabezpečiť dlhší životný cyklus a firme potom vyšší výnos z inovácie. Mnohí producenti však nepostupujú podľa tejto alternatívy, keďže je drahšia, ale aj z dôvodu obavy vyzradenia inovácie a predbehnutia konkurenciou, ak svoju produktovú inováciu zverejnia ešte v projektovej fáze, kvôli získaniu spätnej väzby od potenciálnych zákazníkov v jednotlivých etapách inovačného procesu.



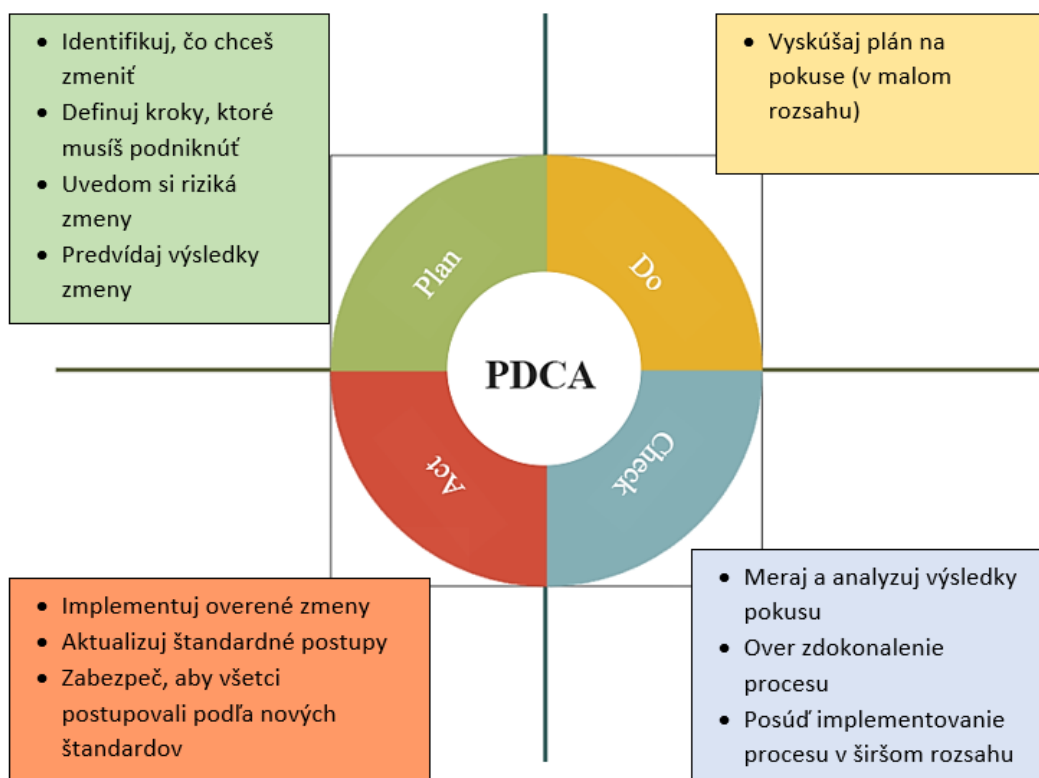
Obr. 2 Proces vývoja nového produktu (SlidePlayer 2022)

Metodika

Manažment zdokonaľovania procesu - metóda PDCA

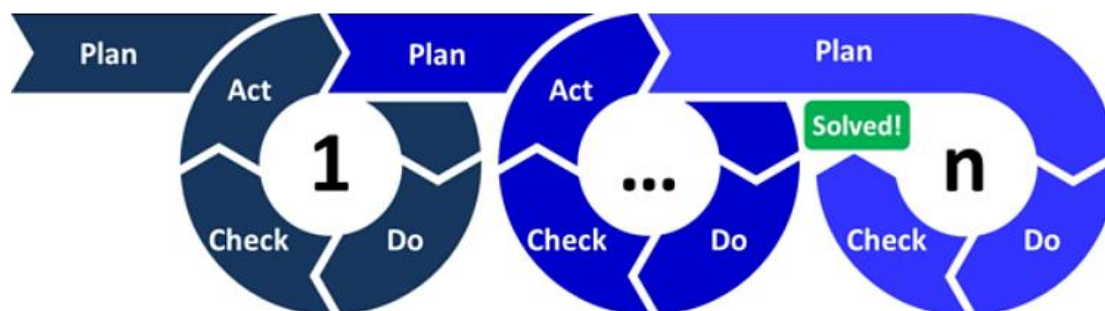
Na zdokonaľovanie firemných procesov sú používané rôzne manažérske nástroje, ktoré umožňujú názornú vizualizáciu riešeného procesu. Vo firemnej praxi je rozšírené používanie nástroja PDCA, ktorý bol vyvinutý v rámci Lean Managementu (Edrawsoft, 2023). Je to zrejme pre jeho relatívnu jednoduchosť a adaptabilitu pre rôzne situácie, najviac je však používaný v oblasti kvality produkcie.

State of Wisconsin (2023) uvádza význam skratky PDCA ako: z angl. Plan (plánuj) - Do (urob) - Check (over to) - Act (konaj podľa toho); ale aj Plan, Do, Check, Adjust (uprav, nastav). Wikipedia (2023) uvádza, že je to iteratívna (opakovateľná) metóda manažmentu používaná v podnikaní na ovládanie a zdokonaľovanie procesov a produktov, ktorú vynášiel S. Mizuno na Tokyo Institute of Technology v r. 1959. Metóda PDCA korešponduje s tzv. vedeckou metódou, popísanou Francisom Baconom v r. 1620, pozostávajúcou z fáz hypotéza-experiment-vyhodnotenie, čo zodpovedá fázam plan-do-check (Wikipedia, 2023). Graficky je etóda znázornená na obr. 3, spolu s popisom krokov v jednotlivých fázach:



Obr. 3 PDCA diagram (podľa Creately 2023)

Iterativita metódy PDCA je znázornená na obr. 4. Ukazuje, ako opakovaním procesu PDCA dospejeme k vyriešeniu problému, ak jeden cyklus PDCA nepriniesol požadované zlepšenie, ale napr. len čiastočné zlepšenie.



Obr. 4 Iterativita metódy PDCA (Wikipedia 2023)

Vzhľadom na to, že metóda PDCA je názorná, všeobecne použiteľná, a tiež iteratívna, je dobrým východiskom pre vytvorenie modelu uvádzania produktovej inovácie na báze dreva na trh, pre potreby drevospracujúceho priemyslu (DSP) a celulózo-papierenského priemyslu (CPP). Budeme ju aplikovať na základe diagramu od Creately (2023).

Výsledky a diskusia

Návrh modelu uvádzania produktovej inovácie na báze dreva na trh podľa metodiky PDCA je uvedený v tab. 1.

Tab. 1 Návrh modelu uvádzania produktovej inovácie na báze dreva na trh podľa metodiky PDCA (vlastné spracovanie podľa Creately 2023)

Model uvádzania produktovej inovácie na báze dreva na trh	
Krok metodiky PDCA	Aplikovanie kroku PDCA v Modeli
PLAN (plánuj)	
P.1. Identifikuj, čo chceš zmeniť (identifikácia, čo chceme inovovať)	P.1. využitie technologického odpadu z DSP/PPP na výrobu inovatívneho materiálu (biokompozitu) a produktu z neho, a tým zvýšiť ekonomické zhodnotenie daného odpadu, príp. nahradiť neekologický materiál/produkt, a tak prispieť k rozvoju bioekonomiky a cirkulárnej ekonomiky
P.2. Definuj kroky, ktoré musíš podniknúť (definovanie ako to budeme inovovať)	P.2.1. prieskum existujúcich spôsobov využitia technologických odpadov v DSP/PPP pomocou dotazníka, internetového prieskumu trhu, štúdia literatúry a pod. P.2.2. Návrh súčasti marketingového mixu - Product: - návrh nového využitia technologických odpadov v DSP/PPP metódou brainstormingu, a výber (jedného) z týchto odpadov, pre návrh inovatívneho materiálu (biokompozitu) a/alebo produktových inovácií - návrh inovatívnych produktov metódou brainstormingu, ktoré budú substitútmí existujúcich (neekologických) produktov, a kde technologický odpad z DSP/PPP bude vstupným materiálom alebo jeho súčasťou - napr. súčasti nábytku, interiérové prvky, sendvičové panely, fixačné výplne v baleniach, a pod.
P.3. Uvedom si riziká zmeny (pochopenie rizík danej inovácie)	P.3.1. prieskum trhu - prieskum konkurenčných produktov, ich obchodných cien, materiálu, z ktorého sú vyrobené, a pod. P.3.2. identifikácia možných rizík - napr. že daný inovatívny produkt nebude vedieť konkurovať existujúcemu neekologickému substitútu - napr. - obchodnou cenou - mechanickými vlastnosťami inovatívneho materiálu, z ktorého je vyrobený, a pod.
P.4. Predvídaj výsledky zmeny (predvídanie výsledkov inovácie)	P.4.1. predpovedanie vlastností inovatívneho materiálu/produktu - napr. - nový biokompozit vyrobený z daného technologického odpadu bude mať podobné vlastnosti ako expandovaný polystyrén (EPS) - inovatívny produkt bude vyhovovať princípom bioekonomiky a cirkulárnej ekonomiky: recyklovateľný, biodegradovateľný P.4.2. identifikácia zákazníkov / odberateľov inovatívneho produktu: B2B alebo B2C
DO (urob)	
D.1. Vyskúšaj plán na pokuse - v malom rozsahu (realizácia inovácie podľa časti PLAN, v malej sérii)	D.1.1. vyvinutie nového kompozitu využitím technologického odpadu z DSP/PPP - napr. využitie papierenského kalu D.1.2. výroba inovatívneho produktu (príp. jeho variánt) z uvedeného kompozitu - napr. vylisovaním a následným opracovaním
CHECK (prever to)	
C.1. Meraj a analyzuj výsledky pokusu (meranie výsledkov, analyzovanie výsledkov inovácie)	C.1.1. vykonanie mechanických skúšok na danom produkte - napr. pevnosť v tlaku, pevnosť v ohybe, nasiakavosť a súčiniteľ prestupu tepla C.1.2. porovnanie výsledkov mechanických skúšok s mechanickými vlastnosťami substitútu
C.2. Over zdokonalenie procesu (overenie prínosu inovácie)	C.2.1. posúdenie, či daný inovatívny produkt spĺňa svoj účel C.2.2. identifikovanie hlavného prínosu inovácie / daného produktu C.2.3. posúdenie silných a slabých stránok daného produktu metódou SWOT (náročnosť/zložitosť výroby, vlastnosti, životnosť, typy použitia, recyklácia)
C.3. Posúď implementovanie procesu v širšom rozsahu (posúdenie implementácie produktovej inovácie na trh vo veľkej sérii)	C.3.1. identifikácia potrebných interných a externých zdrojov: finančné (vlastné, EU dotácie, Business Angels), technologické, personálne, know-how, a ich dostupnosť C.3.2. kalkulácia nákladov na sériovú výrobu a distribúciu daného produktu C.3.3. identifikácia typu ochrany duševného vlastníctva k danej produktovej inovácii, a vyčíslenie súvisiacich nákladov C.3.4. identifikácia potrebnej certifikácie inovatívneho produktu (CE, UL, BIFMA, TÜV, CCC, ...), a vyčíslenie súvisiacich nákladov

	<p>C.3.5. Návrh súčastí marketingového mixu - Price: - stanovenie minimálnej obchodnej ceny pre daný produkt na základe kalkulácie nákladov a jej porovnanie s obchodnou cenou substitútu - stanovenie intervalu obchodnej ceny pre daný produkt, cenovej stratégie</p> <p>C.3.6. stanovenie teoretického ročného zisku na základe intervalu obchodnej ceny inovatívneho produktu a ročnej výrobnnej kapacity</p>
ACT (konaj podľa toho)	
A.1. Implementuj overené zmeny (implementácia produktovej inovácie na trh)	<p>A.1. Návrh súčastí marketingového mixu: Promotion - návrh marketingovej komunikácie produktovej inovácie na trhu (výber nosičov reklamy, reklamných kanálov, školenia o inovatívnom produkte pre obchodných partnerov / distribútorov) Place - návrh spôsobov distribúcie inovatívnych produktov</p>
A.2. Aktualizuj štandardné postupy (manažment informácií o produktovej inovácii)	<p>A.2.1. implementácia daného inovatívneho produktu do firemného informačného systému (napr. SAP), aktualizácia súvisiacich dokumentov, pracovných inštrukcií, účtovníctva, katalógu produktov a pod.</p> <p>A.2.2. monitorovanie a periodické vyhodnocovanie úspešnosti inovatívneho produktu na trhu</p>
A.3. Zabezpeč, aby všetci postupovali podľa nových štandardov (trendsetting a difúzia inovácie)	<p>A.3.1. snaha udávať trend (trendsetting) - napr. - v spôsobe využívania uvedeného technologického odpadu - v tvorbe produktových inovácií s dominantným využívaním technologických odpadov a pod.</p> <p>A.3.2. snaha o difúziu inovácie na trhu, t.j. prenikanie daného inovatívneho riešenia (danej produktovej alebo materiálovej inovácie) do mnohých sektorov ekonomiky, kde z nej ťaží veľký počet rozdielnych subjektov</p>

Diskusia

V navrhovanom modeli nebol aplikovaný prístup verifikácie inovácie podľa postupu na obr. 2, t.j. že každá etapa inovovania produktu je preverovaná a vyhodnocovaná pomocou prieskumu na trhu – u potenciálnych zákazníkov. V modeli je prieskum trhu aplikovaný v úvode inovačného procesu (krok P.2.1), a potom periodický prieskum po uvedení produktovej inovácie na trh (krok A.2.2), takýto prístup je zvolený kvôli ochrane duševného vlastníctva spojeného s inováciou. Avšak v prípade, ak firma uvádzajúca inováciu na trh neplánuje chrániť s tým spojené duševné vlastníctvo, alebo sa takáto ochrana nedá uplatniť, je v takom prípade výhodnejšie preverovať produktovú inováciu na trhu počas jednotlivých etáp jej vývoja.

Riešený model uvádzania produktovej inovácie na báze dreva na trh sa vzťahuje k hmotnému inovatívne produktu, príp. jeho variantám. Ak by mal byť tento model použitý v iných odvetviach než DSP/CPP, napr. kde produkt nie je hmotnej povahy, je potrebné model príslušne adaptovať, čo môže byť predmetom ďalšieho výskumu.

Záver

Inovačnú činnosť môžeme vo všeobecnosti chápať ako „zdokonaľovanie procesu“. Ak by inovácia nevedla k zdokonaleniu produktu, produktivity výroby, komunikácie, predaja, alebo iného procesu, taká inovácia by nemala význam pre firmu, zákazníka, ani celú spoločnosť. Preto bolo vhodné použiť na vytvorenie modelu uvádzania produktovej inovácie na trh metódu na zdokonaľovanie procesov (PDCA).

V tab. 1, je formulované aplikovanie metódy PDCA pre model uvádzania produktovej inovácie na báze dreva na trh., t.j. návrh a popis jednotlivých krokov procesu manažovania inovácií v podmienkach DSP a CPP. Vytvorený model je však možné použiť aj v iných odvetviach priemyslu, podobne ako je to u metódy PDCA, ktorá je všeobecná. V modeli sú

zakomponované jednotlivé súčasti marketingového mixu 4P, aby model zahŕňal a riešil požiadavky firemných marketingových politík: výrobkovej, cenovej, komunikačnej a distribučnej.

Keďže metóda PDCA je v spojitosti s uvádzaním produktu na trh v literatúre opomenutá, naopak, často je uvádzaná v spojitosti so zdokonaľovaním procesu v oblasti kvality produkcie, adaptácia tejto metódy pre potreby uvedenia inovácie resp. inovatívneho produktu na trh, rozširuje potenciál jej použiteľnosti o túto novú oblasť. Výsledný model môže mať formu tabuľky, alebo formu vývojového diagramu.

Pod'akovanie

Príspevok vznikol s podporou projektu IPA 5/2023: Inovácia vo využití papierenského kalu na výrobu kompozitu a návrh produktov / produktovej rady z neho (15.4.2023-31.12.2023) od Internej projektovej agentúry (IPA) Technickej univerzity vo Zvolene.

Použitá literatúra

CREATELY: PDCA Cycle Example. 2023,

<https://creately.com/diagram/example/jqq3v3jp/pdca-cycle-example>

EDRAWSOFT: DMAIC Methodology. 2023,

<https://www.edrawsoft.com/templates/pdf/dmaic-methodology.pdf>

QUALITY FOR EVERYONE: ZLEPŠOVANIE NA ŠTYRI PÍSMENÁ? PDCA. 2012,

<http://q4e1.blogspot.com/2012/03/zlepsovanie-na-styri-pismena-pdca.html>

SLIDEPLAYER: 4.5 Product. (presentation), 2022, <https://slideplayer.com/slide/7276095/>

STATE OF WISCONSIN WEBSITE: Continuous Improvement – Terminology, 2023,

<https://improvement.wi.gov/Pages/Resources/Terminology.aspx>

SUN MARKETING: Marketingový mix, Praha, 2017, <https://www.sun.cz/nastroje/navody-pro-klienty/marketingovy-mix>

WIKIPEDIA: PDCA, 2023, <https://en.wikipedia.org/wiki/PDCA>

Vplyv tepelnej úpravy na nasiakavosť tenkoplošnej frakcie buka a agátu

Vladimír Ihnát*, Henrich Lübke, Alena Jandová
Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s. Bratislava
ihnmat@vupc.sk

Abstrakt

Schopnosť prijímať a udržiavať vodu po 24 hodinách namáčania bola stanovená na základe stanovenia obsahu vlhkosti pre bukové a agátové hobliny vystavené tepelnému spracovaniu pri teplotách 120°C, 140°C a 160°C počas 2 hod, 4 hod, 6 hod a 8 hod. Po namočení boli vzorky centrifugované 15 minút pri 1400 ot.min⁻¹, aby sa porovnávalo len množstvo zadržané v dreve.

Výsledky ukázali, že po 14 dňoch klimatizácie pri teplote 23°C a 55% relatívnej vlhkosti bol nameraný pokles rovnovážneho obsahu vlhkosti u tepelne upravených bukových aj agátových hoblín, najvýraznejší pri režime tepelnej úpravy 160°C/8 hod a to 2.5% pre buk a 1.93% pre agát. Následný retenčný test potvrdil závislosť medzi znížením EMC a zadržiavaním vody. Maximálne zníženie nasiakavosti predstavovalo 17.74% pre bukové a 9.99% pre agátové hobliny.

Kľúčové slová: bukové drevo, agátové drevo, hobliny, *Fagus sylvatica*, *Robinia pseudoacacia*, tepelná úprava, nasiakavosť, rovnovážna vlhkosť dreva.

Úvod

Hlavným účinkom tepelnej úpravy dreva je zníženie rovnovážneho obsahu vlhkosti (Esteves a Pereira 2009). Zníženie rovnovážnej vlhkosti má za následok následné zníženie napučievania a zmršťovania sa kompozitu ako celku. Keďže tepelné úpravy bukového dreva s rôznym teplotným zaťažením dreva spôsobujú aj charakteristické zmeny chemického zloženia (Windeisen a kol. 2007), na základe našich predbežných experimentov, keď vyššie teploty spôsobili krehkosť tenkoplošných hoblín, boli v tejto štúdiu použité šetrné teplotné režimy (120°C, 140°C a 160°C). Vo všeobecnosti sa pri výskume tepelne spracovaného bukového dreva používajú vyššie teploty 160°C-210°C (Borůvka a kol. 2018, Hoseinzadeh a kol. 2019, Kol a Sefil 2011), dokonca pre agát sa uplatňujú ešte vyššie teploty 210°C-230°C (Tuong a Li 2010). Tepelné spracovanie vo všeobecnosti spôsobuje zmenu farby dreva (Mitani a Barboutis 2014). Todorović a kol. (2012) sa dokonca pokúsili určiť vlastnosti tepelne upraveného buka na základe farby, aj keď pri bukovom dreve je vo všeobecnosti problém zachovať prirodzenú farbu dreva už pri nižších teplotách sušenia (Dzurenda a Deliiski 2012).

Účelom tejto štúdie je zistiť absorpciu vody do tenkých povrchových hoblín buka a agátu, ktoré boli predtým tepelne spracované za účelom zvýšenia odolnosti lisovaných kompozitov vyrobených z týchto hoblín. Nasiakavosť a napučievanie je dôležitou vlastnosťou pre tenkoplošné povrchové frakcie dreva, pretože vlhkosť vo všeobecnosti znižuje pevnostné vlastnosti dreva (Borůvka a kol. 2018). Len niekoľko príspevkov sa venuje tepelnému spracovaniu dezintegrovaného dreva, hlavne drevoplastových kompozitov (Yang a kol. 2017, Hosseinihashemi a kol. 2016).

Celkovo možno konštatovať, že využitie tenkej frakcie drevných častíc sa zameriava najmä na použitie v ľahkých betónových a drevocementových kompozitoch (da Gloria a Filho 2016, Santos a kol. 2017, Khelifa a kol. 2019), na biosorbenty (Velić a kol. 2018) a ako náhrada za izolačné materiály (Lakrafli a kol. 2017, Zavialov a kol. 2022) alebo zvukoizolačné kompozity (Tsapko a kol. 2019). Dosahujú sa rôzne hmotnosti v závislosti od účelu použitia, od tepelnoizolačných panelov 55 až 400 kg.m⁻³ (Paszatory a kol. 2021) až po konštrukčné 70-1200 kg.m⁻³ (Gößwald et al. 2021, Faria et al. 2020).

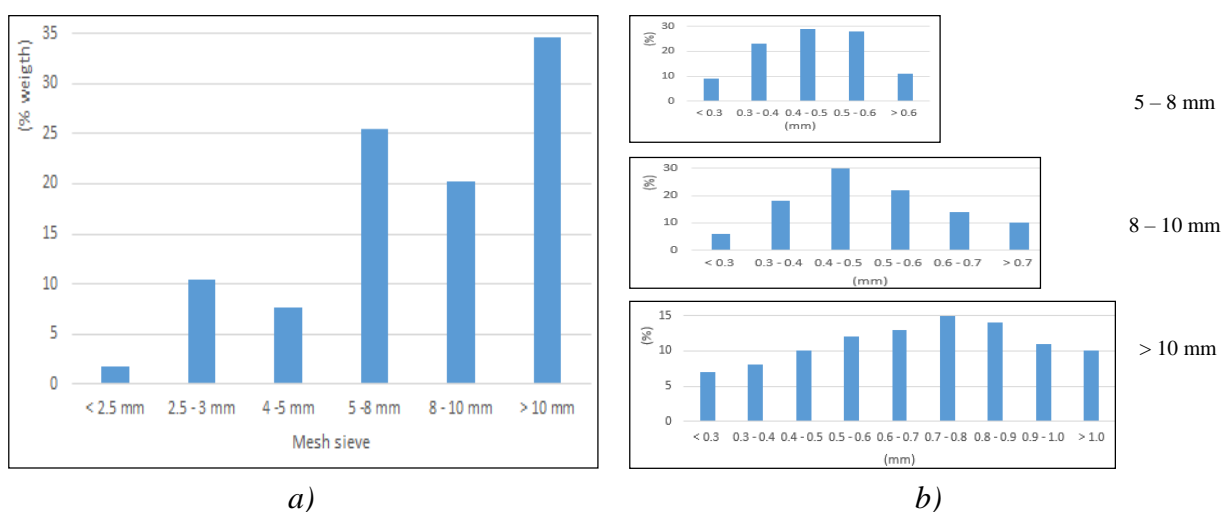
Recyklačný potenciál tenkostenných frakcií, ako je drevená vlna a drevené hobliny, taktiež nebol dostatočne popísaný. Kompozity z odpadovej drevitej vlny a cementu študoval Berger a kol. (2020). Zistil, že častice vyrobené z dreveného odpadu majú dobrú znášateľnosť s cementom, až 30 % dreveného odpadu je možné použiť v kompozitoch bez zníženia vlastností.

Materiál a metódy

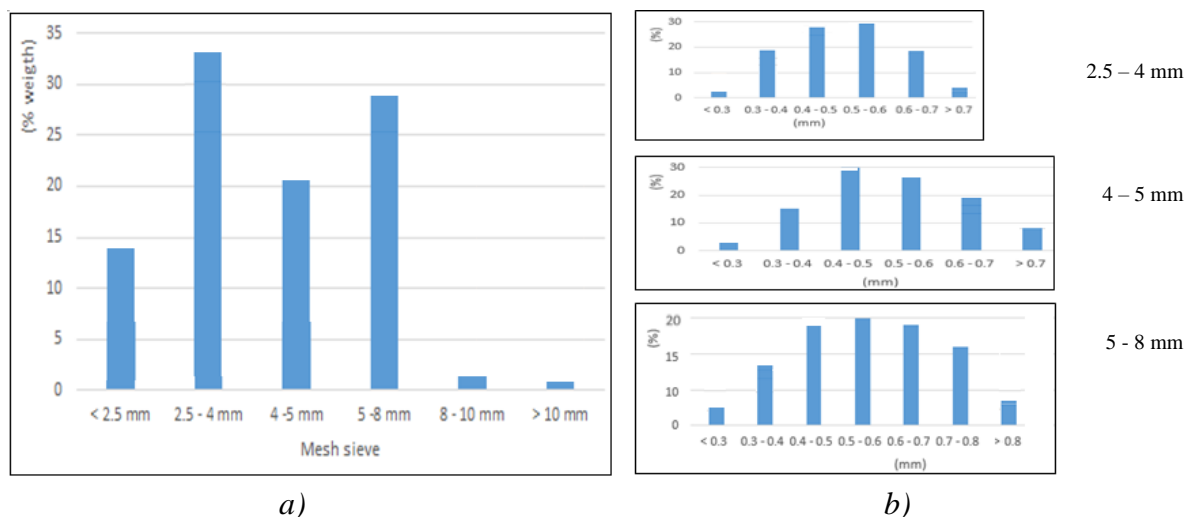
Príprava a charakterizácia vzoriek

Na laboratórne testovanie boli použité hobliny vyrobené rovinným frézovaním pri 8000 ot.min⁻¹ s dvojžovým vretenom (2,45 kW). Hrúbka rezu bola nastavená na 1 mm. Použilo sa bukové drevo (*Fagus sylvatica* L.) a agátové drevo (*Robinia pseudoacacia* L.) z čerstvo zoŕatých kmeňov dospelých stromov. V prvom kroku boli hobliny preosiaté a menšie častice a prach odstránené cez sito 2,5 x 2,5 mm. Hobliny boli prirodzene sušené 14 dní a dosušané 24 hodín pri teplote 103°C.

Charakterizácia bukových a agátových hoblín bola uskutočnená na priemerných vzorkách s hmotnosťou 50,0 g (Obr. 1a, 2a). Hrúbkové frakcie sa určili pomocou zariadenia na meranie hrúbky Lorentona a Wettreho (SE). Hrúbka bola stanovená pre tri najväčšie frakcie (nad 10 mm, 8-10 mm a 5-8 mm), ktoré predstavujú cca 80% z celkového množstva priemernej vzorky. Z jednotlivých frakcií bola vybraná reprezentatívna vzorka 100 častíc. Hrúbka tak bola meraná celkovo pre 300 častíc pre každú drevinu. Znázornenie hrúbky je znázornené na Obr. 1b, 2b.



Obr. 1 Charakterizácia bukových vzoriek: a) hmotnostné, b) hrúbkové



Obr. 2 Charakterizácia agátových vzoriek: a) hmotnostné, b) hrúbkové

Tepelná úprava tenkoplošných častíc

Na tepelnú úpravu bol použitý laboratórny inkubátor Venticell VC 222 (1,9 kW) s extrakciou prebytočnej vlhkosti. Chyba v udržiavaní nastavenej teploty je garantovaná do 0,4 %. Boli zvolené mäkké teplotné režimy 120 °C, 140 °C a 160 °C. Kondicionovanie tepelne upravených vzoriek sa uskutočňovalo v špecializovanej miestnosti pri teplote 23 °C a 55 % relatívnej vlhkosti počas 14 dní. Neošetrené vzorky na porovnanie efektu tepelného spracovania boli tiež podrobené klimatizácii. Absolútna vlhkosť vzoriek po kondicionovaní bola stanovená gravimetricky sušením pri 103 °C ± 1 °C a vypočítaná ako:

$$w = \left(\frac{m_1 - m_0}{m_0} \right) \cdot 100(\%) \quad (1)$$

kde: m_1 - hmotnosť vzorky (g), m_0 - hmotnosť suchej vzorky vysušenej pri 103°C až do ustálenia hmotnosti (g).

Testy nasiakavosti (retencie) tenkoplošných drevných častíc

Na stanovenie nasiakavosti vody bol navrhnutý špecifický postup ponorením 50 g priemernej vzorky do vody s teplotou 20 °C na 2 hod a 24 hod. Vzorky sa umiestnili do silónových vreciek priepustných pre vzduch a ponorili sa do vody tak, aby bol celý objem ponorený vo vode. Po vyňatí z vody sa vzorky ihneď umiestnili do centrifúgy pri 1400 ot./min. na 15 min ± 5 s. Po odstredení boli vzorky okamžite prenesené do plastového vrečka, aby sa udržalo konštantné prostredie. Retencia bola stanovená sušením vzorky pri 103 °C ± 1 °C, podľa vzťahu 2. Pre každú vzorku sa uskutočnilo päť paralelných meraní. Hmotnosť bola stanovená v gramoch s presnosťou na tri desatinné miesta.

$$w = \frac{m_{H_2O}}{m_{a.s.}} \cdot 100(\%) \quad (2)$$

kde: m_{H_2O} – hmotnosť vody obsiahnutej vo vzorke po 15 min odstredovania pri 1400 ot./min. stanovená ako rozdiel hmotnosti mokrej a suchej vzorky (g), $m_{a.s.}$ – hmotnosť absolútne suchej vzorky (g).

Výsledky a diskusia

Rovnovážny obsah vlhkosti tenkoplošných frakcií buka a agátu

Dôležitou charakteristikou je rovnovážna vlhkosť dreva, ak sa ju podarí znížiť, drevo bude rozmerovo stabilnejšie (Bal 2015). Dosiahnuté stredné hodnoty rovnovážneho obsahu vlhkosti (EMC, z angl. Equilibrium moisture content) stanovené podľa vzťahu 1 sú obsiahnuté v Tab. 1.

Tab. 1 Stredné hodnoty rovnovážnej vlhkosti EMC (%) pre bukové a agátové hobliny kondicionované pri teplote 23°C a 55% relatívnej vlhkosti počas 14 dní

Drevina	Teplota tepelnej úpravy	Trvanie tepelnej úpravy				
		0 hod	2 hod	4 hod	6 hod	8 hod
Buk	Blank 103°C	8.70 (0.59)	-	-	-	-
	120°C	-	8.66 (0.28)	8.53 (0.14)	8.22 (0.28)	7.98 (0.44)
	140°C	-	8.39 (0.37)	8.33 (0.25)	8.21 (0.10)	7.86 (0.45)
	160°C	-	8.07 (0.51)	7.08 (0.38)	6.40 (0.29)	6.19 (0.10)
Agát	Blank 103°C	7.80 (0.44)	-	-	-	-
	120°C	-	7.77 (0.29)	7.54 (0.27)	7.47 (0.32)	7.41 (0.18)
	140°C	-	7.07 (0.48)	6.87 (0.45)	6.87 (0.36)	6.81 (0.33)
	160°C	-	6.53 (0.42)	6.41 (0.37)	6.02 (0.33)	5.87 (0.31)

*Štandardné odchýlky sú vyznačené v zátvorkách. Hodnoty v (%)

EMC neošetrených bukových hoblín (blank), t.j. sušených pri 103 °C je 8.7 % (Tab. 1). Tepelná úprava pri 160°C/8 hod spôsobuje jeho zníženie na 6.19 %, čo predstavuje zníženie na 71,1 % pôvodnej hodnoty. Tepelná úprava 140 °C/8 hod spôsobuje zníženie na 78.8% pôvodnej hodnoty, ale nižšia teplota alebo kratší čas tepelnej úpravy ako 8 hodín už neprináša požadované výsledky.

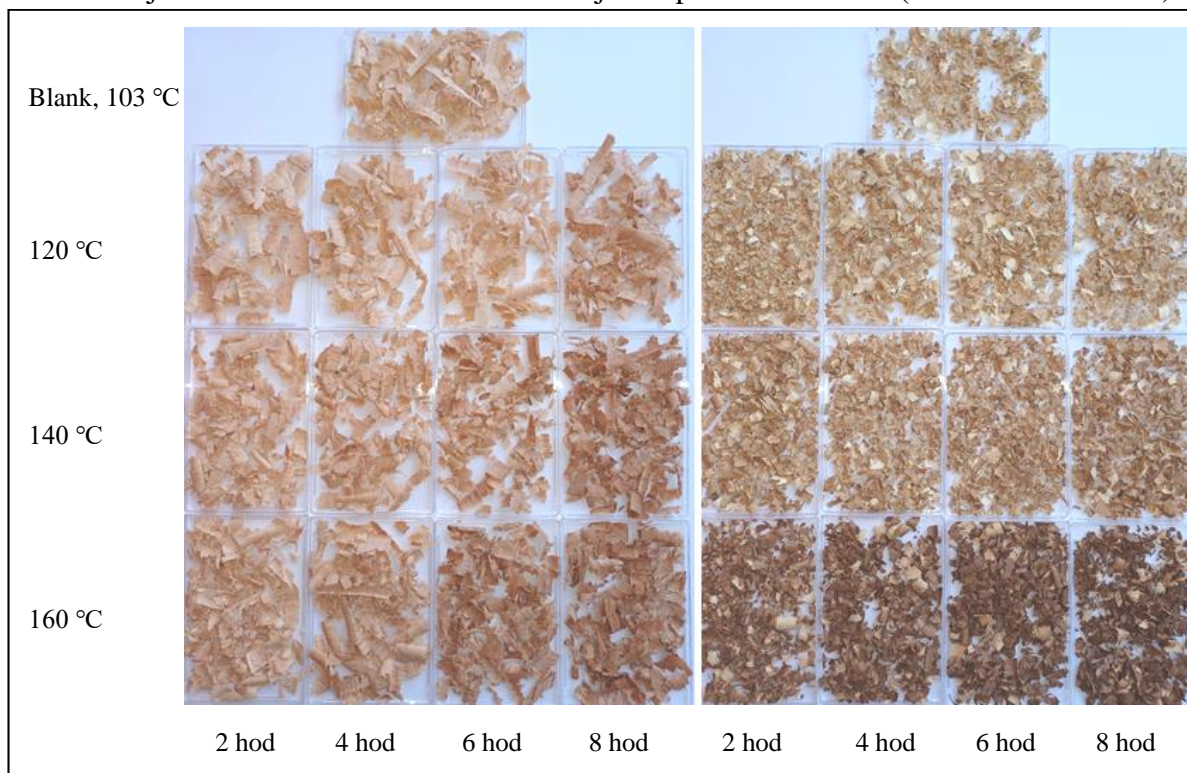
Vzorky bukových a agátových hoblín spracovaných pri rôznych teplotách, počas rôzneho trvania tepelného spracovania sú znázornené na Obr. 3.

Esteves a Pereira (2009) zhrnuli podobné malé zníženia hodnoty EMC pre kompaktné rezivo. Pri agátovom dreve je EMC znížené z pôvodných 7.8 % na 5.87 % pri tepelnej úprave 160 °C/8 hod, predstavuje to zníženie na 75,3 % z počiatočnej hodnoty. Tepelná úprava 140°C/8 hod spôsobuje zníženie na 87.31 %.

Tepelná úprava pri teplote do 160°C, ako v našom prípade, sa pre tvrdé listnáče považuje za mäkký teplotný režim. Zvolili sme ju kvôli použitiu tenkoplošných drevených častíc, kedy dochádza k čiastočnej karbonizácii pri vyšších teplotách nad 200 °C (Simsir a kol. 2017).

Tepelné spracovanie pri 120 °C a 140 °C viac pripomína proces sušenia pri vysokej teplote (Klement a Marko 2009). Bekhta a Niemz (2003) uviedli, že tmavnutie sa vo všeobecnosti zrýchli, keď teplota úpravy prekročí približne 200 °C, ale je potrebné pamätať na to, že výskumy sa prevádzali na kompaktnom kusovom dreve, kedy dochádza k postupnému prehrievaniu vrstiev smerom od povrchu k jeho stredu. Tepelná úprava dreva má za následok aj výrazne zlepšenú odolnosť povrchu dreva voči zmáčaniu (Kúdela a kol. 2020). Rozdiel

pri použití teploty od 160 °C je markantný. Pri bukovom dreve, z hľadiska jeho trvanlivosti, je dôležitá aj doba zotrvania 8 hodín a samozrejme teplota nad 160 °C (Hakkou a kol. 2006).

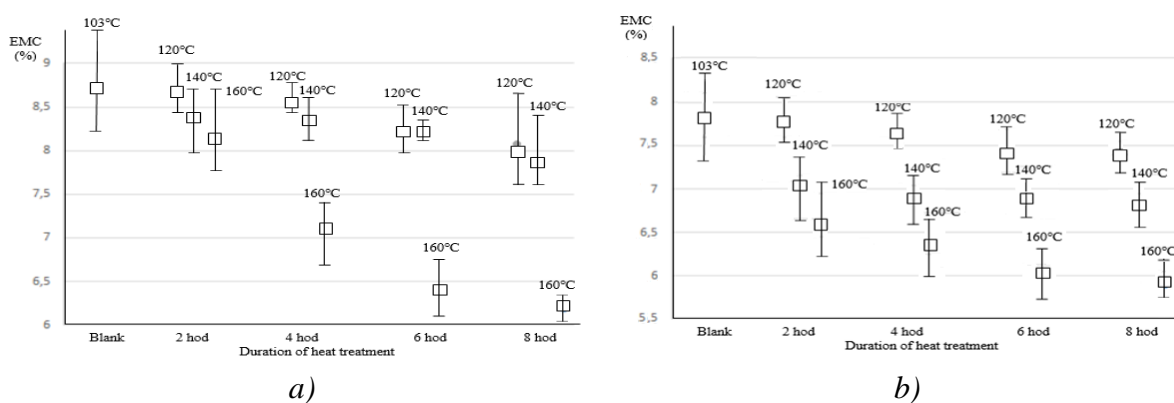


a)

b)

Obr. 3 a) Bukové, 3b) agátové hoblíny po tepelnej úprave

Grafická závislosť EMC od trvania tepelnej úpravy a aplikovanej teploty je znázornená na Obr. 4.



a)

b)

Obr. 4 Závislosť obsahu rovnovážnej vlhkosti (EMC) bukových (a) a agátových (b) hoblín od teploty a trvania tepelnej úpravy

Výsledky testu nasiakavosti (retencie)

Dosiahnuté absolútne vlhkosti bukových a agátových hoblín, vzťahnuté na teplotu a trvanie tepelnej úpravy, vypočítaná podľa vzťahu 2, sú uvedené v Tab. 2. Pred stanovením obsahu vlhkosti sa použila centrifugačná technika. Používa sa hlavne na meranie retenčnej hodnoty dezintegrovaných celulóзовých materiálov, bolo totiž dôležité odstrániť vodu

z povrchu hoblín a zaznamenať len množstvo, ktoré ostalo zachytené v lúmenoch dreva (Boháček a kol. 2022). Nasiakavosť, ako negatívna vlastnosť, je z pohľadu využitia materiálov na báze dreva veľmi dôležitá. V drevárskej praxi sa pri lisovaných kompozitoch využíva porovnanie nasiakavosti, ktorá sa fyzicky prejaví na zmene rozmerov kompozitu vystaveného 2 hod alebo 24 hod namáčaní vo vode. Nasiakavosť drevoplastových kompozitov sa hodnotí po namáčaní počas oveľa dlhšieho časového obdobia.

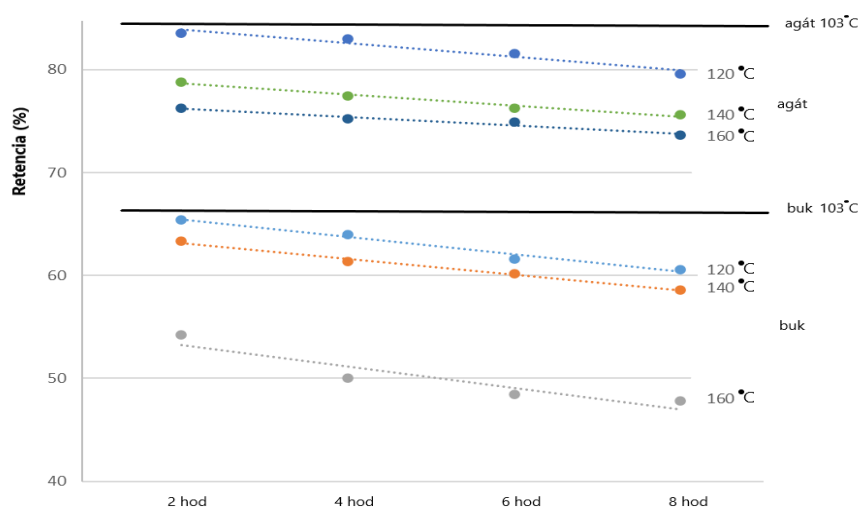
Tab. 2 Stredné hodnoty dosiahnutej absolútnej vlhkosti bukových a agátových (%) stanovené po namáčaní bukových hoblín počas 24 hod vo vode a následne odstredených pri 1400 ot.min⁻¹ po dobu 15 min

Trvanie tepelnej úpravy	24 hodinové máčanie vo vode									
	Buk					Agát				
	0 hod	2 hod	4 hod	6 hod	8 hod	0 hod	2 hod	4 hod	6 hod	8 hod
Blank 103 °C	65.53 (4.45)	-	-	-	-	83.67	-	-	-	-
120 °C	-	65.42 (2.36)	63.99 (2.28)	61.62 (1.34)	60.55 (1.84)	-	83.55 (2.80)	82.99 (2.59)	81.55 (2.14)	79.62 (2.65)
140 °C	-	63.32 (2.07)	61.37 (1.04)	60.20 (2.08)	58.62 (1.98)	-	78.82 (2.72)	77.46 (1.98)	76.3 (2.04)	75.61 (2.17)
160 °C	-	54.23 (2.76)	50.02 (2.72)	48.46 (1.51)	47.79 (2.4)	-	76.29 (2.55)	75.26 (2.69)	74.89 (1.85)	73.68 (2.03)

*Štandardné odchýlky sú vyznačené v zátvorkách. Hodnoty v (%)

Neošetrené bukové vzorky, sušené pri 103 °C, dosahujú retenciu vody 65,53 % po 24 hod máčania. Vzorky tepelne upravené režimom 160 °C/8 hod dosahujú zníženú retenciu 47,79 %. Pri teplote úpravy 160 °C je rozdiel v retencii zanedbateľný pre doby trvania tepelnej úpravy 6 hod alebo 8 hod. Tepelné spracovanie pri 120 °C a 140 °C nie je veľmi účinné ani po 8 hod. Výrazne vyššiu retenciu 83,67 % dosahujú agátové vzorky sušené pri 103 °C, ale paradoxne tepelná úprava pri režime 160 °C/8 hod retenciu znižuje iba na 73,68 % (Tab. 2).

Grafická znázornenie účinku tepelnej úpravy na nasiakavosť bukových a agátových hoblín je na Obr. 5. Čierne vodorovné čiary predstavujú porovnávacie (blank) hodnoty pre agátové a bukové hobliny sušené pri 103 °C.



Obr. 5 Nasiakavosť (retencia po 15 min odstredovaní pri 1400 ot.min⁻¹) bukových a agátových hoblín v závislosti od teploty a trvania tepelnej úpravy

Vzťah medzi EMC a retenciou vody v hoblinách

Testy ukázali, že tepelne upravené bukové a agátové hobliny absorbujú menej atmosférickej vlhkosti zo vzduchu. Tento jav vedie k zníženiu EMC, čo závisí od režimu tepelnej úpravy. Pri 160 °C/8 hod sme dosiahli zníženie o 2.51 % (Tab. 3). Podobne tepelne spracované hobliny zadržiavajú menej vody vo svojich lúmenoch v porovnaní s neošetrenými hoblinami. V našom prípade sme dosiahli maximálne zníženie o 17.74 % pri režime tepelného spracovania 160 °C/8 hod.

Tab. 3 Závislosť zníženia retencie vody od zmeny rovnovážneho obsahu vlhkosti (EMC) pre tepelne upravené bukové a agátové hobliny

Režim tepelnej úpravy	Buk		Agát	
	Δ EMC (%)	Zníženie retencie (Δ%)	Δ EMC (%)	Zníženie retencie (Δ%)
120°C/ 8 hod	0.72	4.98	0.39	4.05
140°C/ 8 hod	0.84	6.91	0.99	8.06
160°C/ 8 hod	2.51	17.74	1.93	9.99

*V tabuľke sú prezentované stredné hodnoty nameraných a vypočítaných údajov

Záver

Predkladaný výskum potvrdzuje zmeny na morfolologickej úrovni tenkostenných frakcií tvrdých roztrúseno-pórovitých listnáčov (*Fagus sylvatica*) a kruhovito-pórovitých listnáčov (*Robinia pseudoacacia*), v dôsledku ich tepelnej úpravy mäkkým režimom do 160°C. Zmeny pri tejto teplote týkajúce sa vnútornej kapilarity majú, síce nie príliš významný, vplyv na retenciu, resp. zadržiavanie vody v lúmenoch buniek. Laboratórne experimenty potvrdili hysterézne správanie sa tenkostenného materiálu podrobeného tepelnej úprave pri navlhavosti v klimatizovanom priestore, čoho dôsledkom je nižší obsah rovnovážnej vlhkosti dreva.

Vzájomné porovnanie dvoch rozličných drevín poukázalo na skutočnosť, že účinok znižovania rovnovážneho obsahu vlhkosti drevných hoblín (EMC) je nižší pre drevinu agát v porovnaní s drevinou buk.

Vzájomné porovnávanie pomocou percentuálnych úbytkov dosahovaných absolútnych vlhkostí, tak pri nasiakavosti ako aj pri navlhavosti, ďalej poukazuje na možnosť materiálového hodnotenia dreva pomocou merných prepočítavacích koeficientov typických pre jednotlivé dreviny. Praktický význam predkladaného výskumu spočíva v alternatívnom využívaní tenkoplošných drevných materiálov pri tvorbe kompozitov ako substituentov za štiepkové a vláknité frakcie hlavne odpadového dreva.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy číslo APVV-21-0500.

Použitá literatúra

- BAL, B.C., 2015: Physical properties of beech wood thermally modified in hot oil and in hot air at various temperatures. *Maderas. Ciencia y tecnología* 17(4): 789-798.
- BEKHTA, P., NIEMZ, P., 2003: Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood. *Holzforschung* 57: 539-546.

- BERGER, F., GAUVIN, F., BROUWERS, H.J.H., 2020: The recycling potential of wood waste into wood-wool/cement composite. *Construction and Building Materials* 260: 119786.
- BOHÁČEK, Š., PAŽITNÝ, A., HANDLOVSKÁ, M., 2022: Intensification of the freeze-thaw pretreatment of disintegrated poplar wood. *Wood Research* 67(6): 953-965.
- BORŮVKA, V., ZEIDLER, A., HOLEČEK, T., DUDÍK, R., 2018: Elastic and strength properties of heat-treated beech and birch wood. *Forests* 9(4): 197.
- DA GLORIA, M.H.Y.R., TOLEDO FILHO, R.D., 2016. Influence of the wood shavings/cement ratio on the thermo-mechanical properties of lightweight wood shavings-cement based composites. Pp 365-374, 6th Amazon & Pacific Green Materials Congress and Sustainable Construction Materials LAT-RILEM Conference.
- DZURENDA, L., DELIISKI, N., 2012: Convective drying of beech lumber without color changes of wood. *Drvna industrija* 63(2): 95-103.
- ESTEVEZ, B.M., PEREIRA, H.P., 2009: Heat treatment of wood. A review. *Bioresources* 4(1): 370- 404.
- FARIA, D.L., LOPES, T.A., MENDES, L.M., Guimarães Júnior, J.B., 2020. Valorization of wood shavings waste for the production of wood particulate composites. *Matéria (Rio de Janeiro)* 25(03).
- GÖßWALD, J., BARBU, M.C., PETUTSCHNIGG, A., KRIŠŤÁK, Ľ., TUDOR, E.M., 2021: Oversized planer shavings for the core layer of lightweight particleboard. *Polymers* 13(7): 1125.
- HAKKOU, M., PÉTRISSANS, M., GÉRARDIN, P., ZOULALIAN, A., 2006: Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. *Polymer Degradation and Stability* 91(2): 393-397.
- HOSEINZADEH, F., ZABIHZADEH, S.M., DASTOORIAN, F., 2019: Creep behavior of heat treated beech wood and the relation to its chemical structure. *Construction and Building Materials* 226: 220-226.
- HOSSEINIHASHEMI, S.K., ARWINFAR, F., NAJAFI, A., NEMLI, G., AYRILMIS, N., 2016: Long-term water absorption behavior of thermoplastic composites produced with thermally treated wood. *Measurement* 86: 202-208.
- IHNÁT, V., FIŠEROVÁ, M., OPÁLENÁ, E., RUSS, A., BOHÁČEK, Š., 2021: Chemical composition and fibre characteristics of branch wood of selected hardwood species. *Acta Facultatis Xylogiae Zvolen res Publica Slovaca* 63(2): 17-30.
- KLEMENT, I., MARKO, P., 2009: Colour changes of beech wood (*Fagus sylvatica* L.) during high temperature drying process. *Wood Research* 54(3): 45-54.
- KOL, H.Ş., SEFIL, Y., 2011: The thermal conductivity of fir and beech wood heat treated at 170, 180, 190, 200, and 212°C. *Journal of Applied Polymer Science* 121(4): 2473-2480.
- KÚDELA, J., LAGAŇA, R., ANDOR, T., CSIHA, C., 2020: Variations in beech wood surface performance associated with prolonged heat treatment at 200 C. *Acta Facultatis Xylogiae Zvolen* 62(1): 5-17.
- LAKRAFLI, H., TAHIRI, S., ALBIZANE, A., EL HOUSSAINI, S., BOUHRIA, M., 2017. Effect of thermal insulation using leather and carpentry wastes on thermal comfort and energy consumption in a residential building. *Energy Efficiency* 10(5): 1189-1199.

- LI, M., KHELIFA, M., KHENNANE, A., EL GANAOU, M., 2019: Structural response of cement-bonded wood composite panels as permanent formwork. *Composite Structures* 209: 13-22.
- MITANI, A., BARBOUTIS, I., 2014: Changes caused by heat treatment in color and dimensional stability of beech (*Fagus sylvatica* L.) wood. *Drvna industrija* 65(3): 225-232.
- PASZTORY, Z., KOKAI, P., ADAMIK, P., HALASZ, K., BÖRCÖK, Z., 2021: Investigation of thermal insulation panels made of wood shavings. *Drewno* 63(207): 56-69.
- PINCHEVSKA, O., SEDLIAČIK, J., ZAVIALOV, D., LAKYDA, Y., BARANOVA, O., LOBCHENKO, H., OLIYNYK, R., 2022: Insulating wood wool panels using low-grade pine wood. *Acta Facultatis Xylologiae Zvolen* 64(1): 15–24.
- SANTOS, D., DA GLORIA, M., ANDREOLA, V., PEPE, M., TOLEDO FILHO, R., 2017: Compressive stress strain behavior of workable bio-concretes produced using bamboo, rice husk and wood shavings particles. *Academic Journal of Civil Engineering* 35(2): 211-217.
- SIMSIR, H., ELTUGRAL, N., KARAGOZ, S., 2017: Hydrothermal carbonization for the preparation of hydrochars from glucose, cellulose, chitin, chitosan and wood chips via low-temperature and their characterization. *Bioresource technology* 246: 82-87.
- TODOROVIĆ, N., POPOVIĆ, Z., MILIĆ, G., POPADIĆ, R., 2012: Estimation of heat-treated beechwood properties by color change. *BioResources* 7(1): 799-815.
- TSAPKO, Y., ZAVIALOV, D., BONDARENKO, O., PINCHEVSKA, O., MARCHENKO, N., GUZII, S., 2019: Design of fire-resistant heat-and soundproofing wood wool panels. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologie* 3/10(99): 24-31.
- TUONG, V.M., LI, J., 2010: Effect of heat treatment on the change in color and dimensional stability of acacia hybrid wood. *BioResources* 5(2): 1257-1267.
- VELIĆ, N., STJEPANOVIĆ, M., BEGOVIĆ, L., HABUDA-STANIĆ, M., VELIĆ, D., JAKOVLJEVIĆ, T., 2018: Valorisation of waste wood biomass as biosorbent for the removal of synthetic dye methylene blue from aqueous solutions. *South-east European forestry: SEEFOR* 9(2): 115-122.
- WINDEISEN, E., STROBEL, C., WEGENER, G., 2007: Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. *Wood science and technology* 41: 523-536.
- YANG, T.C., CHIEN, Y.C., WU, T.L., HUNG, K.C., WU, J.H., 2017: Effects of heat-treated wood particles on the physico-mechanical properties and extended creep behavior of wood/recycled-HDPE composites using the time–temperature superposition principle. *Materials* 10(4): 365.

Predúprava parnou explóziou a parnou extrúziou ako pomocné metódy na zvýšenie koncentrácie monosacharidov z hydrolyzátov na báze bukových častíc

Andrej Pažitný*, Albert Russ, Monika Stankovská
Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s., Bratislava
pazitny@vupc.sk

Abstrakt

Medzi najdôležitejšie atribúty výroby biopalív na báze lignocelulózových materiálov sa zaraďuje aj prístupnosť celulózy v štruktúre predupraveného substrátu. Preto by sa na spracovanie lignocelulózových materiálov mali použiť vhodné metódy predúpravy. Parná explózia a parná extrúzia sú sľubnými metódami predúpravy, ktoré sú potenciálne užitočné v chémii biopalív alebo zelenej chémii založenej na obnoviteľných zdrojoch. Tieto fyzikálno-chemické metódy modifikujú lignocelulózové materiály s odolným charakterom lignocelulózovej matrice, resp. vláknitej siete. Tým sa zlepši prístupnosť celulózy pre enzýmy a následný enzymatický rozklad v procese enzymatickej hydrolýzy. Boli uskutočnené pilotné experimenty enzymatickej hydrolýzy častíc bukového dreva predupravených parnou explóziou (PEX) a alkalickou extrúziou (ALEXT). Najvýraznejšie rozdiely v prípade ALEXT boli pri porovnaní koncentrácie monosacharidov v hydrolyzátach vzoriek bez predúpravy a vzoriek predupravených procesom ALEXT pri teplote 200 °C. Najvyššia koncentrácia celkových monosacharidov pri extrúzii bola dosiahnutá na úrovni 57 g.L⁻¹ (enzymatická hydrolýza po 24 hodinách). Koncentrácia glukózy a xylózy v tomto prípade dosiahla úroveň v priemere 36 g.L⁻¹, resp. 18 g.L⁻¹ v porovnaní s pôvodným bukovým substrátom – 13 g.L⁻¹, resp. 4 g.L⁻¹. Pre lepšie pochopenie zmien v ich štruktúre boli získané a porovnané FTIR spektrá a mikroskopické snímky niektorých pevných materiálov na báze buka, resp. bukových častíc.

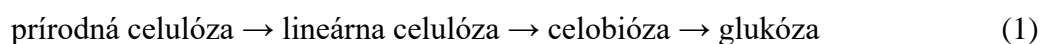
Kľúčové slová: Enzymové preparáty, heterogénna katalýza, HPLC, IČ spektroskopia, zelená chémia.

Úvod

Biopalivá ako bioetanol a bionafta sa vyrábajú z obnoviteľných prírodných zdrojov, často z rastlinnej biomasy, ako je poľnohospodársky odpad alebo lesná dendromasa obsahujúca sacharidy (Pažitný a kol. 2022). Vo všeobecnosti je medzi uvedenými prírodnými zdrojmi takzvaná optimálna lignocelulózová biomasa, ktorá je bohatá na celulózu a hemicelulózy, avšak s horšou prístupnosťou celulózy kvôli svojej nepoddajnej povahe a komplexnej štruktúre so silným intermolekulovým usporiadaním (Stankovská a kol. 2018, Das a kol. 2023). Celulóza ako biopolymér obsahuje dané usporiadanie vo svojej chemickej kostre, čo jej dodáva významnú pevnosť a odolnosť voči hydrolýze, zatiaľ čo hemicelulóza je svojou povahou náhodná a amorfná s malou súdržnosťou v rámci svojej chemickej kostry. Zelená chémia, ktorej súčasťou je aj využitie obnoviteľných zdrojov – aj keď len ich častí, je tu však vyvážená jedinečnými príležitosťami na inováciu prostredníctvom nahradenia produktov, výroby nových lignocelulózových surovín, katalýzy vo vodnom prostredí, využitia mikrovln a priestoru pre

alternatívne alebo prírodné rozpúšťadlá (Clark a kol. 2012). Zloženie rôznych lignocelulózových materiálov sa môže medzi sebou značne líšiť (Jørgensen a kol. 2007, Hazuchová a kol. 2017, Pažitný a kol. 2022). Pritom hydrolyzáty na báze týchto lignocelulózových materiálov, získané napríklad počas procesu enzymatickej hydrolýzy, majú rôznu koncentráciu monomérov na základe špecifického chemického zloženia a poréznej štruktúry (Pažitný a kol. 2020a). Lignocelulózové materiály sú však veľmi odolné voči pôsobeniu enzýmov a je potrebné pri ich predúprave narušiť ich štruktúru. To sa dosahuje prostredníctvom biologickej predúpravy (Zabed a kol. 2019), fyzikálnej predúpravy (Kucharska a kol. 2018), chemickej predúpravy – napríklad pri alkalickkej, resp. chemickej delignifikácii (Tsafrakidou a kol. 2018), a tiež pomocou fyzikálno-chemickej predúpravy (Bokhari a kol. 2021), a takisto kombináciou týchto metód. Optimálne podmienky predúpravy pre každý lignocelulózový materiál môžu viesť k zníženiu štruktúrálnej odolnosti a zlepšenej prístupnosti celulózy alebo hemicelulózy (Pažitný 2019). V rámci fyzikálno-chemických metód predúpravy sú rôzne termomechanické alebo termohydromechanické metódy predúpravy, ktoré sú známe ako najúčinnnejšie a najslubnejšie metódy a boli široko publikované (Gonzalez a kol. 2011, Sandberg a kol. 2013, Osman a kol. 2021). Ďalšou skupinou fyzikálno-chemických metód predúpravy sú termochemické predúpravy, avšak tieto metódy majú tendenciu vytvárať rozpustné cukry, produkty degradácie cukrov a lignínu, rôzne iné rozpustné zložky a organické kyseliny (Stankovská a kol. 2018). Fyzikálno-chemické metódy predúpravy tiež zahŕňajú parnú explóziu (PEX, resp. STEX – anglická skratka od „STeam EXplosion“), explózia vlákien použitím amoniaku (AFEX – anglická skratka od „Ammonia Fiber EXplosion“) a predúpravu tekutou horúcou vodou (LHW – anglická skratka od „Liquid Hot Water“), čo sú tiež termohydromechanické metódy. Metódy predúpravy lignocelulózových materiálov LHW a AFEX majú obmedzenú účinnosť pri spracovaní drevnej biomasy (Wyman a kol. 2005), a preto sa STEX javí ako optimálna alebo univerzálna metóda predúpravy pre rôzne lignocelulózové substráty, ako je pšeničná slama (Pažitný a kol. 2019) alebo pšeničné otruby (Jiang a Guo 2016), topoľové drevo (Grous a kol. 1986), bukové drevo (Pažitný a kol. 2019), drevovláknité dosky strednej hustoty a drevotrieskové dosky (Pažitný 2019), a tiež niektoré druhy mäkkého dreva (Ballesteros a kol. 2000). Jednou z fyzikálno-chemických metód predúpravy je alkalická extrúzia, ktorá sa skúmala na poľnohospodárskom odpade ako je pšeničná slama (Stankovská a kol. 2018), menej je však študovaná alkalická extrúzia lesnej dendromasy.

Po predúprave lignocelulózových materiálov nasleduje proces enzymatickej hydrolýzy, a to s využitím rôznych enzýmových preparátov. V princípe ide o heterogénnu katalýzu, teda katalytický rozklad pevnej celulózy a hemicelulózy na hexózu a pentózové cukry. Základný postup rozkladu celulózy možno s ohľadom na štrukturálne zmeny napísať ako nasledujúci proces (Whistler a Smart 1953):



Podľa postupu (1) chemický proces prirodzeného rozkladu celulózy zahŕňa prvý krok, keď sa tvorí lineárna celulóza pôsobením prvého typu celulózy (endoglukanáza) a druhý krok tvorby celobiózy pôsobením celulózy druhého typu (exoglukanáza). Chemický proces je ukončený väzbovým štiepením pridaním β -glukozidázy (Sandhu a Kalra 1985). Celulóзовé terminálne jednotky nesúce glukózový monomér a makromolekula celulózy premenené na oligosacharidy

– celulóзовé oligosacharidy (Kuba a kol. 1990) sa premenia na glukózové monoméry. Nedávno študované enzymatické činidlá – hemicelulázy, sú navyše schopné premeniť hemicelulózy na pentózy a mnohé z nich sú environmentálne udržateľné a vhodné na priemyselný rozklad hemicelulózu, pretože hemicelulóзовé enzýmy (rozkladajúce molekuly hemicelulózy) sú kľúčovými zložkami, ktoré sa podieľajú na rastlinnej biomase a cirkulácii uhlíka v prírode (Lu a kol. 2022). Enzýmy schopné rozkladať hemicelulózy na pentózy, známe ako hemicelulázy, zahŕňajú enzýmy zapojené do rozkladu a hydrolýzy xylánov, arabinánov, manánov a galaktánov v rámci vodnej suspenzie lignocelulóзовej biomasy. Pri enzymatickej hydrolýze pomocou zmesi celuláz a hemiceluláz sa získavajú monosacharidy rozpustné vo vode. Preto sa získané hydrolyzáty s obsahom príslušných monosacharidov analyzujú metódou vysokotlakovej kvapalinovej chromatografie (HPLC – anglická skratka od „High-Performance/Pressure Liquid Chromatography“), ako to bežne popisuje odborná literatúra (Pažitný a kol. 2019). Na rozdiel od kvapalnej frakcie získanej počas enzymatickej hydrolýzy je možné zostatkový pevný podiel analyzovať pomocou spektroskopie v blízkej infračervenej oblasti s Fourierovou transformáciou (FT-NIR), ktorá je využiteľná pri detekcii zvyškového lignínu a niektorých ďalších pevných látok (Pažitný a kol. 2011). Taktiež možno využiť niektoré mikroskopické metódy na detekciu úrovne degradácie lignocelulóзовých materiálov (Ghahfarokhi a kol. 2021).

Pre účely tohto článku boli častice bukovej dendromasy predspracované pomocou parnej explózie a alkalickéj extrúzie a potom hydrolyzované. Získané kvapalné a tuhé vzorky biochemicky upravených bukových častíc boli následne použité pri analýze pomocou HPLC, IR spektroskopie a digitálnej mikroskopie. Z hľadiska percentuálneho zastúpenia jednotlivých drevín na Slovensku má v budúcnosti tiež význam študovať biochemickú konverziu na iných drevinách ako sú buk lesný (33,6 %), napríklad na smreku obyčajnom (22,7 %) a dube letnom a zimnom (10,5 %), prípadne na menej zastúpených listnáčoch (pod 4 %) – na javoroch, jaseňoch, hraboch a agátoch (Pažitný a kol. 2020b).

Materiál a metódy

Buk lesný a jeho impregnácia

Častice zo spracovania buka lesného (*Fagus sylvatica* L.) s nerovnomernou distribúciou ich veľkosti boli získané od firmy Ing. Jozef Fraňo Drevovýroba (Pezinok, SR). Dané bukové častice neboli mleté, no boli priamo impregnované deionizovanou vodou. Pri impregnačnom postupe prípravy napučaných častíc predchádzajúcom parnej explózii bol čas impregnácie do 15 minút pri izbovej teplote (celkový obsah pevných látok 15 %) a pri impregnačnom postupe prípravy napučaných častíc predchádzajúcom parnej extrúzii bol čas prinajmenšom v rozsahu 12-24 hodín (cez noc) pri teplote miestnosti (celkový obsah pevných látok 40 %).

Enzymový preparát

Na enzymatickú hydrolýzu sa použila enzymová zmes Cellic CTec3, pripravená ako stabilizovaný enzymový komplex na okamžité použitie od spoločnosti Novozymes A/S (Bagsværd, Dánsko). Po termohydrumechanickej predúprave sa daný enzymový preparát použil na rozklad lignocelulóзовého materiálu na monosacharidy. Aktivita enzymového preparátu bola meraná v laboratóriu pri 1700 BHU (jednotky hydrolýzy biomasy)/g produktu.

Parná explózia, parná extrúzia a alkalická extrúzia bukovej dendromasy

Bukové častice impregnované pred termohydrumechanickou predúpravou boli podrobené parnej explózií pri 200 °C vo vsádzkovom reaktore z nehrdzavejúcej ocele s objemom 2 L (Amar Equipments Pvt. Ltd., India) a pri rovnakej teplote na kontinuálne pracujúcom extrudéri (Hungaromix Agrárfejlesztő -Fővállalkozó Kft., Maďarsko). Po zdržnej dobe 10 minút bola vzorka parou upravenej dendromasy uvoľnená z reaktora rýchlym znížením tlaku v nádobe reaktora pre parnú explóziu. Pri použití kontinuálne pracujúceho extrudéra na extrúziu vodou impregnovaných bukových častíc sa experiment riadil podľa teploty meranej na dýze extrudéra. Na rozdiel od parnej explózie sa v tomto prípade vzorka dendromasy začala dávkovať po dosiahnutí teploty 200 °C na dýze, bez akejkoľvek zdržnej doby. Oba laboratórne experimenty mali spoločný parameter – teplota bola prednastavená na 200 °C. Vzorky získané týmito spôsobmi predúpravy boli následne podrobené enzymatickej hydrolýze. Nepredupravená buková dendromasa ako pôvodná vzorka bukových častíc bola pre porovnanie tiež podrobená enzymatickej hydrolýze.

Enzymatická hydrolýza predupravenej bukovej dendromasy

Substráty na báze buka lesného boli po predúprave následne podrobené hydrolytickému štiepeniu na monosacharidy. Enzymatická hydrolýza nepredupravených a predupravených častíc na báze buka lesného enzymovým preparátom Cellic Ctec3 v dávke 15 % w/w (g Cellic Ctec3 / 100 g celulózy) sa uskutočnila pri teplote 50 °C, pH = 5,0 počas 72 hodín a konzistencii 12,5 % hmot./hmot. suspenzie. Hodnota pH sa upravovala priebežne počas procesu použitím 0,1 N kyseliny sírovej alebo 0,1 N hydroxidu sodného. Vzorky hydrolyzátu boli odoberané po 24, 48 a 72 hodinách.

Stanovenie monosacharidov a produktov inhibície v hydrolyzátoch

Konzentrácia monosacharidov a inhibítorov bola stanovená postupom National Renewable Energy Laboratory (Sluiter a kol. 2008). Monosacharidy (glukóza, xylóza a arabinóza) a inhibítory (kyselina mravčia a kyselina octová) boli stanovené v hydrolyzátoch metódou HPLC s kolónou Rezex ROA (organická kyselina) H⁺. HPLC systém dodal Chromservis SK (Chromservis SK s.r.o., SR). Súčasťou HPLC systému bol detektor indexu lomu RI 101 Shodex. Používal sa na detekciu a kvantitatívnu analýzu monosacharidov – glukózy, xylózy a arabinózy (GLU, XYL a ARA) a inhibítorov (kyseliny octovej a kyseliny mravčej). Hydrolyzáty sa vstrekovali do systému HPLC cez univerzálnu montážnu konzolu smartline pre manuálne vstrekovacie ventily. Každá vzorka bola analyzovaná trikrát. Mobilná fáza prechádzajúca kolónou bola 0,005 N kyselina sírová pri prietoku 0,5 mL.min⁻¹ a ustálenej teplote 30 °C. Namerané chromatografické údaje boli spracované softvérom Clarity verzie 5.3.0.180 (DataApex s.r.o., ČR).

IČ spektroskopia a mikroskopia získaných materiálov

Spektrálne vlastnosti vzduchosuchých vzoriek materiálov predupravených parnou explóziou, parnou extrúziou, alkalickou extrúziou a pôvodnej vzorky buka lesného boli monitorované pomocou infračerveného (IČ) spektrometra Thermo Scientific iS 5 od spoločnosti Nicolet (USA). Vzorky boli pred každým meraním homogenizované na práškovú konzistenciu. Homogenizované vzorky boli nanosené v tenkej vrstve na ATR nadstavce

spektrometra s Ge/ZnSe kryštálom. Následne bol stlačením piesta na ATR nastavci spektrometra dosiahnutý konštantný tlak po celej ploche nanesej vrstvy vzorky. Každé meranie príslušnej vzorky bukovej dendromasy pozostávalo z 32 skenov v rozsahu vlnočtov od 600 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} , s rozlíšením 4 cm^{-1} . Výsledné spektrálne údaje boli normalizované. Pre každé meranie spektier boli FTIR dáta zo spektrometra zhromaždené pomocou softvéru Omnic verzie 9.11.727 (Thermo Fisher Scientific Inc., USA). Nastavenie experimentu bolo nasledovné:

Počet skenov vzorky	32
Rozlíšenie	4 cm^{-1}
Rozostup dátového záznamu	$0,482117\text{ cm}^{-1}$
Formát výstupnej premennej	Absorbancia (Log (1/R))

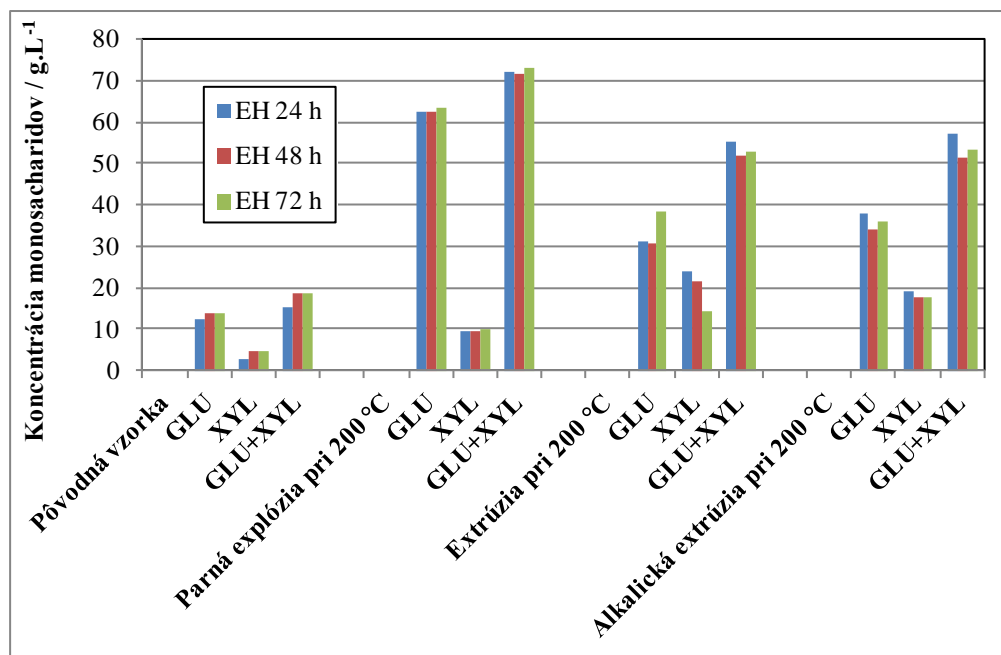
Spektrálne údaje sa po ich získaní ďalej analyzovali a vyhodnotili pomocou softvéru Omnic verzie 9.11.727 od Thermo Fisher Scientific.

Mikroskopické snímky pôvodnej vzorky bukovej dendromasy, vzorky bukovej dendromasy predupravenej parnou extrúziou a alkalickou extrúziou boli zhotovené pomocou digitálneho mikroskopu Keyence VHX-7000. Snímky boli spracované softvérom VHX-H5M (Keyence International (Belgium) NV/SA, Belgicko). Použilo sa mikroskopické zväčšenie v priemere 700-násobku skutočnej veľkosti vzorky.

Výsledky a diskusia

Stanovenie monosacharidov a produktov inhibície v hydrolyzátoch buka

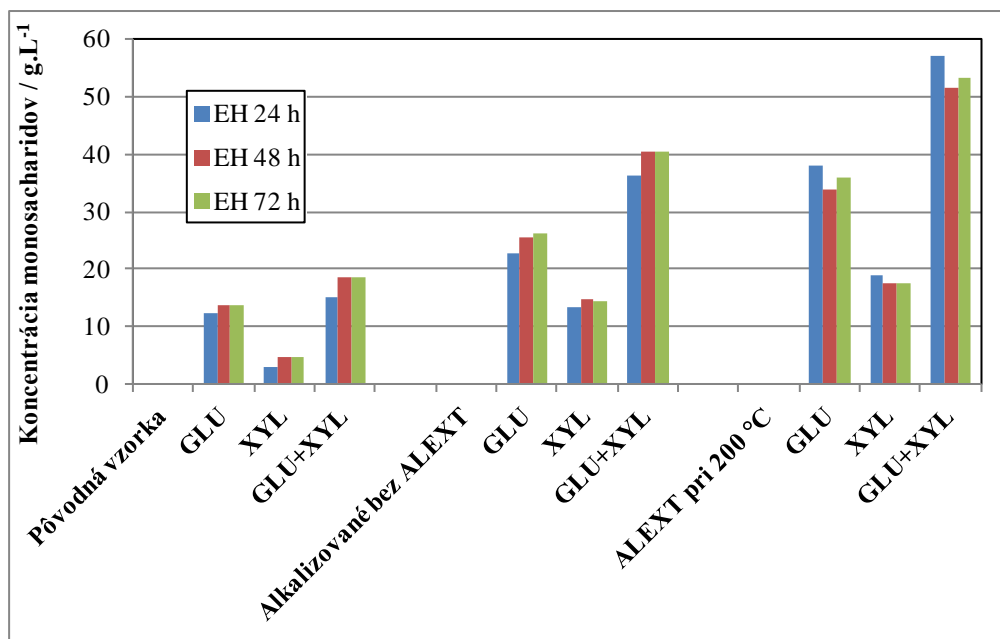
HPLC analýza ukázala rozdielne chemické zloženie hydrolyzátoz získaných po enzymatickej hydrolýze pôvodných vzoriek lignocelulózoých materiálov v porovnaní so vzorkami bukových častíc podrobenými parnej explózií, parnej extrúzií a alkalickéj parnej extrúzií, ktoré boli pred predúpravou impregnované vodou alebo alkalickým roztokom. HPLC analýza potvrdila prítomnosť monosacharidov – hexózy (glukózy) a pentózy (xylóza a arabinóza) a nízku koncentráciu inhibičných produktov vznikajúcich počas procesu predúpravy v dôsledku nežiaduceho rozkladu hemicelulózy. Zlepšenie prístupnosti celulózy pre enzýmy vedie k vysokej koncentrácii monosacharidov v dôsledku dramatických zmien v morfológii dendromasy po termohydrmechanickej predúprave zameranej na zvýšenie reaktivity bukovej dendromasy. Pre jemnejšiu delignifikáciu a zoslabenie tvorby inhibičných produktov, ktoré sú detekovateľné aj metódou HPLC, sme v prípade alkalickéj extrúzie zvolili nižšiu alkalickú zanášku (6 % hmot./hmot. suchej dendromasy) v porovnaní s našou predchádzajúcou prácou (Balberčák a kol. 2018). Monosacharidy získané enzymatickou hydrolýzou – glukóza (GLU), xylóza (XYL) a arabinóza (ARA) boli stanovené pomocou HPLC. Podľa vedeckých prác (Ibrahim a kol. 2020) je možné predpovedať, že chemická štruktúra dendromasy, akou je aj buková dendromasa, pozostáva najmä z celulózy, hemicelulózy a tiež lignínu. Monomér GLU (Obr. 1) vznikol rozkladom celulózy a depolymerizáciou hemicelulózy sa získala xylóza, arabinóza a väčšina inhibičných produktov.



Obr. 1 Časová závislosť koncentrácie monosacharidov v hydrolyzátoch predupravených bukových častíc pri teplote 200 °C a porovnanie zloženia hydrolyzáto so zložením hydrolyzáto nepredupravených bukových častíc

Koncentrácie monosacharidov merané metódou HPLC záviseli od času enzymatickej hydrolýzy a tiež od použitej metódy predúpravy (Obr. 1). Hydrolyzáty získané z predupravených bukových častíc obsahovali monoméry GLU, XYL a ARA v závislosti od použitej metódy predúpravy. Najvyššia koncentrácia celkového monosacharidu (GLU+XYL) 73,2 g.L⁻¹ bola stanovená po enzymatickej hydrolýze bukových častíc predupravených parnou explóziou pri teplote 200 °C (čas enzymatickej hydrolýzy 72 hodín, teplota 200 °C). Výrazne nižšia koncentrácia monosacharidov bola zistená v enzymatických hydrolyzátoch bukových častíc predupravených alkalickou extrúziou pri teplote 200 °C po enzymatickej hydrolýze počas 24 hodín (57,0 g.L⁻¹). Po tomto momente však koncentrácia monosacharidov mierne klesla na 51,4 g.L⁻¹.

Termohydromechanická predúprava bukovej dendromasy ukázala, že uvoľňovanie monoméru glukózy a xylózy počas procesu enzymatickej hydrolýzy bolo výraznejšie v porovnaní s enzymatickou hydrolýzou pôvodnej vzorky bukovej dendromasy. Arabinóza bola stanovená v prípade parnej extrúzie bez použitia alkalických činidiel. Jej koncentrácia však bola veľmi nízka, maximálna koncentrácia bola v procese enzymatickej hydrolýzy v čase 72 hodín na úrovni 0,5 g.L⁻¹. Okrem rozkladu lignínu v prípade alkalickéj extrúzie sa zdá, že alkalické činidlo spôsobilo rozklad hemicelulóz a tvorbu inhibičných produktov. Hoci tvrdíme, že zdržná doba bola 10 minút pri konečnej teplote predúpravy vo všetkých prípadoch predúpravy, treba poznamenať, že vzorka na extrúziu bola dávkovaná, keď sa dosiahla požadovaná teplota predúpravy, ktorá bola pre daný experiment nastavená. Porovnávali sa tiež koncentrácie monosacharidov získané pri enzymatickej hydrolýze alkalizovanej bukovej dendromasy s použitím a bez použitia predúpravy extrúziou (Obr. 2).



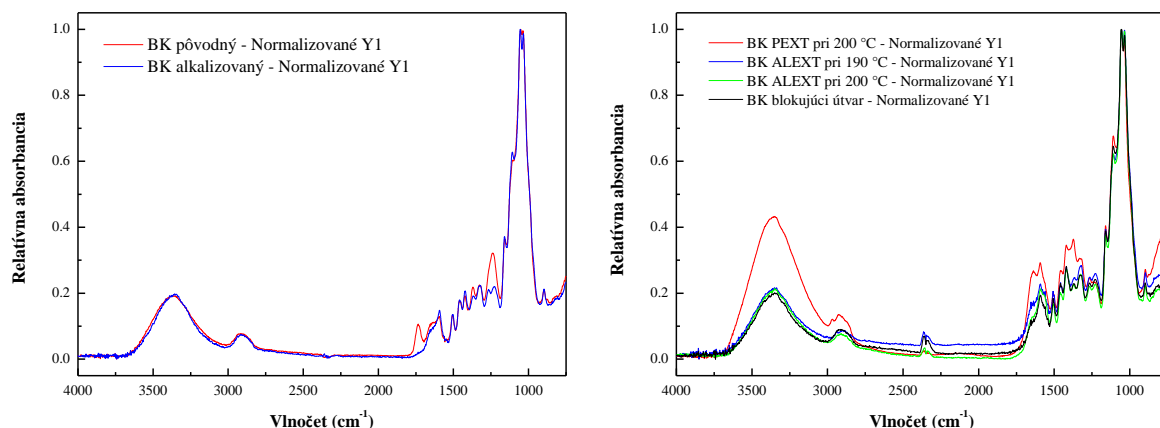
Obr. 2 Porovnanie zloženia hydrolyzátoov pôvodnej a alkalizovanej bukovej dendromasy a vzorky bukovej dendromasy predupravenej alkalickou extrúziou

Zistilo sa, že samotná alkalizácia vzorky mala vplyv na proces delignifikácie, avšak alkalická extrúzia zvýšila koncentráciu monosacharidov maximálne na 3,8-násobok (čas enzymatickej hydrolyzy 24 hodín) a samotná alkalizácia zvýšila koncentráciu monosacharidov maximálne len na 2,2-násobok (čas enzymatickej hydrolyzy 72 hodín) v porovnaní s pôvodnou vzorkou bukovej dendromasy. Priemerná koncentrácia monomérov glukózy, resp. xylózy v prípade alkalického extrúzie dosiahla úroveň 36 g.L⁻¹, resp. 18 g.L⁻¹ na rozdiel od pôvodného bukového substrátu – 13 g.L⁻¹, resp. 4 g.L⁻¹.

Pomocou HPLC analýzy bola tiež preukázaná prítomnosť inhibičných produktov. Hlavným inhibítorom pre každú vzorku hydrolyzovanej bukovej dendromasy bola kyselina octová. Celková koncentrácia inhibičných produktov sa pohybovala od 4,4 g.L⁻¹ do 4,9 g.L⁻¹ v prípade všetkých hydrolyzátoov na báze predupravenej bukovej dendromasy. Kyselina mravčia bola zistená v prípade extrúzie bukovej dendromasy bez použitia alkalického činidla v maximálnom množstve 0,6 g.L⁻¹.

FT NIR spektroskopia a mikroskopická analýza pevných látok

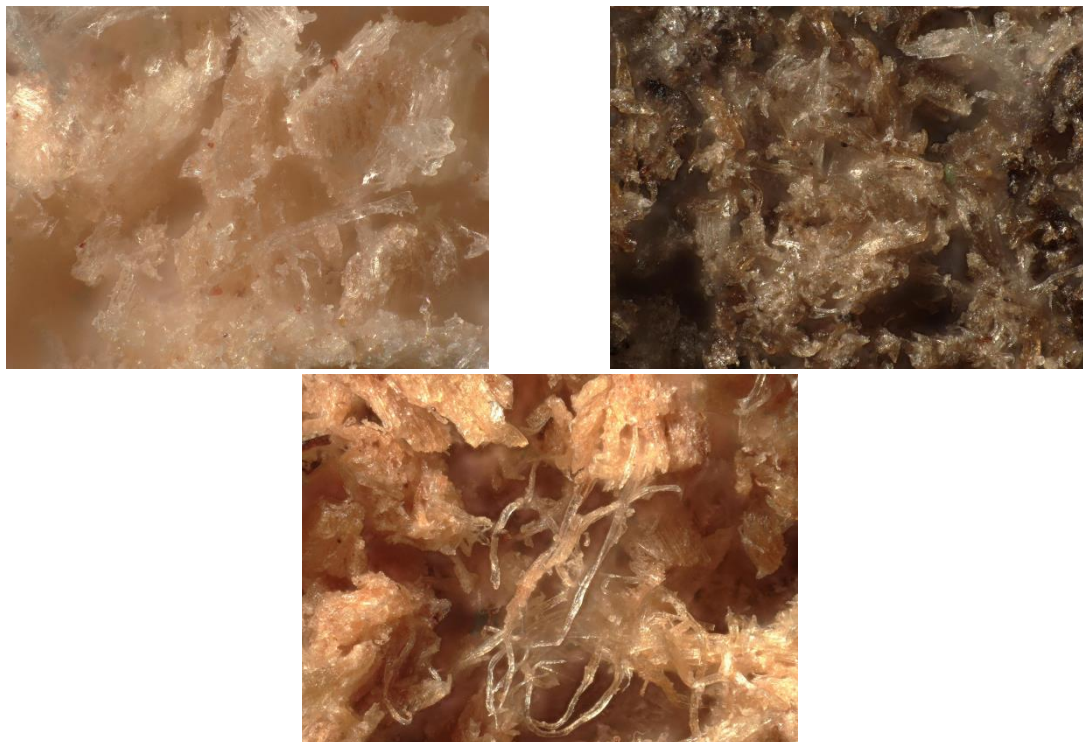
Vzorky bukovej dendromasy získané alkalizáciou, resp. termohydrmechanickou predúpravou boli analyzované NIR spektroskopiou a výsledky spektrálnej analýzy boli porovnávané so spektrom vzorky pôvodnej bukovej dendromasy. Analyzovalo sa celkovo šesť vzoriek vrátane vzorky pôvodnej bukovej dendromasy. Obr. 3 ukazuje NIR spektrá týchto vzoriek vrátane NIR spektier vzorky pôvodnej bukovej dendromasy. Analytické metódy FT NIR a príslušné analytické postupy sú uvedené v rámci predchádzajúcich kapitol.



Obr. 3 NIR spektrá vzoriek bukovej (BK) dendromasy – pôvodnej (BK pôvodný) a alkalizovanej vzorky (BK alkalizovaný, obrázok vľavo) a vzoriek predupravených parnou extrúziou (PEXT) a alkalickou extrúziou (ALEXT, obrázok vpravo) pri teplote 200 °C

Obr. 3 znázorňuje typický overtón a kombinované pásy celulózy, hemicelulóz a lignínu. „Obalové“ krivky sú zostavené z tých pásov, ktoré sú charakteristické pre valenčné pásy C-H väzieb (Obr. 3, vľavo, pásy vlnočtov v rozsahu od 2960 cm^{-1} do 2840 cm^{-1}), valenčné pásy C=O väzieb (pásy vlnočtov okolo 1650 cm^{-1}) a valenčné pásy C-C väzieb (pásy vlnočtov v rozsahu od 1600 cm^{-1} do 1425 cm^{-1}), ktoré sú typické pre lignín. V súlade s našim predpokladom delignifikácie pomocou alkalizácie a alkalického extrúzie boli pásy typické pre lignín zredukované (Obr. 3, vpravo). Píky typické pre celulózu s vlnočtami 3335 cm^{-1} , resp. 3292 cm^{-1} sa pripisujú valenčným vibráciám O-H väzieb a rozsiahlej inter- a intramolekulárnej sieti vodíkových väzieb (Abidi a kol. 2014). Z Obr. 3, vpravo je zrejme zníženie signálu typického pre molekuly celulózy, pričom predmetná „obalová“ krivka patrí predúprave alkalickou extrúziou. Toto zníženie môže byť spôsobené predčasným rozkladom celulózy v drsných podmienkach. Pásy v rozsahu vlnočtov od 1165 cm^{-1} do 1158 cm^{-1} možno priradiť k asymetrickej valenčnej vibrácii cez mostík v rámci skupiny atómov C-O-C, ktorá je typická pre štruktúru celulózy a hemicelulóz (Pandey 1999, Hergert 1971, Schwanninger a kol. 2004). Spektrálne metódy NIR sú veľmi selektívne a citlivé pri vysokých koncentráciách špecifických zlúčenín. Z tohto dôvodu môžu byť uvedené zlúčeniny a príslušné väzby detegované s vysokou presnosťou. Výsledná „obalová“ krivka je však zmesou viacerých pásov, a preto môžu byť niektoré pásy skryté v pásme s vyššou absorbanciou, napr. pásy lignínu (Pažitný a kol. 2011). Snímky získané digitálnym mikroskopom potvrdili naše predpoklady narušenia štruktúry lignocelulózového materiálu (bukového substrátu, resp. bukovej dendromasy) pôsobením parnej extrúzie a alkalického extrúzie (Obr. 4, vpravo hore a dole v strede) v porovnaní s pôvodnou vzorkou lignocelulózového materiálu (Obr. 4, vľavo hore). Okrem zmeny sfarbenia predupravených vzoriek v dôsledku prítomnosti produktov rozkladu sú dôležité poznatky získané počas štúdia alkalického extrúzie týkajúce sa zachovania vlákien napriek alkalického delignifikácii. Avšak v súvislosti so zníženým obsahom celulózy počas parnej extrúzie je táto situácia neočakávaná. V závere možno konštatovať, že termohydrumechanická predúprava mala veľký vplyv na štruktúrne zmeny a dispozíciu lignocelulózového materiálu, ktorým bol v tomto prípade bukový substrát. Experimenty a analýzy navyše ukázali využiteľnosť metódy kontinuálnej predúpravy – alkalického extrúzie v porovnaní s parnou explóziou. Ide o dobrý a

využitelný poznatok pre materiálovú vedu v oblasti výroby biopalív druhej generácie na báze lignocelulóзовých materiálov ako je buková dendromasa alebo podobný druh dendromasy.



Obr. 4 Snímky získané prostredníctvom digitálneho mikroskopu – snímka pôvodnej vzorky bukovej dendromasy (vľavo hore), bukovej dendromasy predupravenej parnou extrúziou (vpravo hore) a alkalickou extrúziou (dole v strede)

V ďalšej etape výskumu bude zaujímavé študovať predúpravu bukových častíc metódou parnej explózie vodných roztokov vybraných kvapalín s nízkym špecifickým výparným teplom, ktoré zároveň spĺňajú európsku legislatívu REACH. Vybrané kvapalné látky spĺňajúce kritériá na klasifikáciu musia vykazovať nulovú karcinogenitu, mutagenitu a reprotoxicitu. Ide o kvapalné látky, ktoré zároveň nespĺňajú kritériá na určenie perzistentných, bioakumulatívnych, toxických látok (PBT) a veľmi perzistentných a veľmi bioakumulatívnych látok (vPvB). Kvapalnými látkami s danými vlastnosťami uvedenými v prílohe XIII nariadenia REACH sú pritom rôzne nebezpečné zlúčeniny. V ďalšej časti výskumu možno z tohto pohľadu použiť napríklad samotný roztok etanolu, ktorý nie je v príslušných zoznamoch zaradený, a prípadne ešte ďalej znižovať teplotu predúpravy. Predpokladá sa, že sa tým zníži spotreba energie potrebnej na zabezpečenie procesu predúpravy parnou explóziou, ako aj parnou extrúziou.

Záver

Bola vyvinutá inovatívna, efektívna a priemyselne využiteľná metóda predúpravy bukovej dendromasy, ktorú možno aplikovať aj v prípade ďalších podobných druhov dendromasy. Predúprava alkalickou extrúziou preukázala významný vplyv procesu vo vybranom type reaktora – extrudéra. Vo všeobecnosti, častice bukovej dendromasy, ktoré boli predupravené pri teplote 200 °C, poskytl vyššiu koncentráciu monosacharidov v porovnaní s nepredupravenou vzorkou bukovej dendromasy. Priemerná koncentrácia všetkých

monosacharidov v hydrolyzátoch získaných predúpravou bukových substrátov s následnou enzymatickou hydrolyzou, ktorá bola stanovená metódou HPLC, bola viac než štvornásobná pre hydrolyzáty vodou impregnovaných častíc bukovej dendromasy s krátkym namáčaním (parná explózia pri teplote 200 °C) a viac než trojnásobná pre hydrolyzáty vodou impregnovaných častíc bukovej dendromasy s dlhodobým namáčaním (parná extrúzia alebo alkalická extrúzia pri teplote 200 °C) v porovnaní s hydrolyzátnymi nepredupravenými vzorkami častíc bukovej dendromasy. Spektrá získané metódou FT NIR a mikroskopické snímky ukázali významné chemické a štrukturálne zmeny sledovanej extrudovanej bukovej dendromasy a potvrdili, že termohydrumechanická predúprava mala významný vplyv na narušenie štruktúry vzoriek bukovej dendromasy. Z hľadiska zastúpenia jednotlivých drevín na Slovensku má význam ďalej študovať biokonverziu, resp. vybrané typy predúpravy (napríklad s prídavkom etanolu) na drevinách ako sú buk lesný (33,6 %), smrek obyčajný (22,7 %), prípadne dub letný a dub zimný (10,5 %), a taktiež na menej zastúpených listnáčoch (pod 4 %) ako sú javory, jasene, hraby a agáty.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-21-0487.

Použitá literatúra

- ABIDI, N., CABRALES, L., HAIGLER, C.H., 2014: Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers* 100: 9-16.
- BALBERČÁK, J., BOHÁČEK, Š., PAŽITNÝ, A., IHNÁT, V., LÜBKE, H., 2018: Chemical Processing of Waste Wood Based Agglomerates. Part II: Evaluation of Properties of Fluting Liners Made of Semicheical Pulp Obtained by an Alkaline Cooking Process. *Wood Research* 63 (1): 35-44.
- BALLESTEROS, I., OLIVA, J.M., NAVARRO, A.A., GONZÁLEZ, A., CARRASCO, J., BALLESTEROS, M., 2000: Effect of chip size on steam explosion pretreatment of softwood. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 84(1-9): 97-110.
- BOKHARI, S.M.Q., CHI, K., CATCHMARK, J.M., 2021: Structural and physico-chemical characterization of industrial hemp hurd: Impacts of chemical pretreatments and mechanical refining. *Industrial Crops and Products* 171: 113818.
- CLARK, J.H., LUQUE, R., MATHARU, A.S., 2012: Green Chemistry, Biofuels, and Biorefinery. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 3: 183-207.
- DAS, A., RINGU, T., GHOSH, S., PRAMANIK, N., 2023: A comprehensive review on recent advances in preparation, physicochemical characterization, and bioengineering applications of biopolymers. *Polymer Bulletin* 80: 7247-7312.
- GHAHFARROKHI, M.T., ZEINALI, S., BAGHERI, H., 2021: Preparation of amine-modified lignin and its applicability toward online micro-solid phase extraction of valsartan and losartan in urine samples. *Journal of Chromatography A* 1643: 462081.
- GONZALEZ, R., JAMEEL, H., CHANG, H., TREASURE, T., PIRRAGLIA, A., SALONI, D., 2011: Thermo-mechanical pulping as a pretreatment for agricultural biomass as biochemical conversion. *BioResources* 6(2): 1599-1614.

- GROUS, W.R., CONVERSE, A.O., GRETHLEIN, H.E., 1986: Effect of steam explosion pretreatment on pore size and enzymatic hydrolysis of poplar. *Enzyme and Microbial Technology* 8(5): 274-280.
- HAZUCHOVÁ, M., CHMELOVÁ, D., ONDREJOVIČ, M., 2017: The optimization of propagation medium for the increase of laccase production by the white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Nova Biotechnologica et Chimica* 16(2): 113-123.
- HERGERT, H.L., 1971: Infrared spectra. Lignins: occurrence, formation, structure and reactions (ed. Sarkanen, K.W., Ludwig, C.H.). Wiley-Interscience, New York, 267-297.
- IBRAHIM, Q., ARAUZO, P.J., KRUSE, A., 2020: The effect of using different acids to catalyze the prehydrolysis stage on the organosolv delignification of beech wood in two-stage process. *Renewable Energy* 153: 1479-1487.
- JIANG, S.T., GUO, N., 2016: The steam explosion pretreatment and enzymatic hydrolysis of wheat bran. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 38(2): 295-299.
- JØRGENSEN, H., KRISTENSEN, J.B., FELBY, C., 2007: Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining* 1(2): 119-134.
- KUBA, Y., KASHIWAGI, Y., OKADA, G., SASAKI, T., 1990: Production of cello-oligosaccharides by enzymatic hydrolysis in the presence of activated carbon. *Enzyme and Microbial Technology* 12(1): 72-75.
- KUCHARSKA, K., RYBARCZYK, P., HOŁOWACZ, I., ŁUKAJTIS, R., GLINKA, M., KAMIŃSKI, M., 2018: Pretreatment of Lignocellulosic Materials as Substrates for Fermentation Processes. *Molecules* 23(11): 2937.
- LU, H., YADAV, V., ZHONG, M., BILAL, M., TAHERZADEH, M.J., IQBAL, H.M.N., 2022: Bioengineered microbial platforms for biomass-derived biofuel production – A review. *Chemosphere* 288, Part 2: 132528.
- OSMAN, A.I., HEFNY, M., MAKSOUD, M.I.A.A., ELGARAHY, A.M., ROONEY, D.W., 2021: Recent advances in carbon capture storage and utilisation technologies: a review. *Environmental Chemistry Letters* 19(2): 797-849.
- PANDEY, K.K., 1999: A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* 71(12): 1969-1975.
- PAŽITNÝ, A., 2019: Steam explosion of wood particles from fibreboard and particle board with indirect control by enzymatic hydrolysis. *Acta Chimica Slovaca* 12(2): 185-191.
- PAŽITNÝ, A., BOHÁČEK, Š., RUSS, A., 2011: Application of Distillery Refuse in Papermaking: Novel Methods of Treated Distillery Refuse Spectral Analysis. *Wood Research* 56(4): 533-544.
- PAŽITNÝ, A., HALAJ, M., RUSS, A., BOHÁČEK, Š., IHNÁT, V., SKOTNICOVÁ, I., ŠUTÝ, Š., 2022: Steam explosion and steam extrusion pretreatment as auxiliary methods for concentration enhancement of monosaccharides from hydrolysates based on the selected lignocellulosic materials. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* 153(11): 1077-1085.
- PAŽITNÝ, A., RUSS, A., BOHÁČEK, Š., STANKOVSKÁ, M., IHNÁT, V., ŠUTÝ, Š., 2019: Various Lignocellulosic Raw Materials Pretreatment Processes Utilizable for Increasing

- Holocellulose Accessibility for Hydrolytic Enzymes. Part II. Effect of Steam Explosion Temperature on Beech Enzymatic Hydrolysis. *Wood Research* 64(3): 437-448.
- PAŽITNÝ, A., RUSS, A., BOHÁČEK, Š., ŠUTÝ, Š., IHNÁT, V., 2020a: Perspective pretreatment method of beech and poplar wood and wheat straw in 2G biofuel production processing. *Nova Biotechnologica et Chimica* 19(1): 89-97.
- PAŽITNÝ, A., RUSS, A., STANKOVSKÁ, M., IHNÁT, V., 2020b: Bioetanol z dendromasy. Dostupné celulózoové zdroje a ich spracovanie. Zborník výskumných prác Centra pre rozvoj drevárskeho, nábytkárskeho a celulózo-papierenského priemyslu, Výskumná správa, s. 4-14 (Bratislava, 91 strán, január 2020). Dostupné on-line: www.centrumdp.sk.
- SANDBERG, D., HALLER, P., NAVI, P., 2013: Thermo-hydro and thermo-hydro-mechanical wood processing: An opportunity for future environmentally friendly wood products. *Wood Material Science & Engineering* 8(1): 64-88.
- SANDHU, D.K., KALRA, M.K., 1985: Effect of cultural conditions on production of cellulases in *Trichoderma longibrachiatum*. *Transactions of the British Mycological Society* 84(2): 251-258.
- SCHWANNINGER, M., RODRIGUES, J.C., PEREIRA, H., HINTERSTOISSEr, B., 2004: Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy* 36(1): 23-40.
- SLUITER, A., HAMES, B., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, J., TEMPLETON, D., CROCKER, D., 2008: Technical Report NREL/TP-510-42618. National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO, USA.
- STANKOVSKÁ, M., FIŠEROVÁ, M., GIGAC, J., PAŽITNÝ, A., 2018: Effect of Alkaline Extrusion Pretreatment of Wheat Straw on Filtrate Composition and Enzymatic Hydrolysis. *Cellulose Chemistry And Technology* 52(9-10): 815-822.
- TSAFRAKIDOU, P., BEKATOROU, A., KOUTINAS, A.A., KORDULIS, C., BANAT, I.M., PETSİ, T., SOTIRIOU, M., 2018: Acidogenic fermentation of wheat straw after chemical and microbial pretreatment for biofuel applications. *Energy Conversion and Management* 160: 509-517.
- WHISTLER, R.L., SMART, C.L., 1953: Isolation of crystalline D-glucose and cellobiose from an enzymatic hydrolyzate of cellulose. *Journal of American Chemical Society* 75(8): 1916-1918.
- WYMAN, C.E., DALE, B.E., ELANDER, R.T., HOLTZAPPLE, M., LADISCH, M.R., LEE, Y.Y., 2005: Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. *Bioresource Technology* 96(18): 1959-1966.
- ZABED, H.M., AKTER, S., YUN, J., ZHANG, G., AWAD, F.N., QI, X., SAHU, J.N., 2019: Recent advances in biological pretreatment of microalgae and lignocellulosic biomass for biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 105: 105-128.

Spôsob určenia obchodnej ceny inovatívnych produktov a porovnanie so substitútmi na trhu

Rastislav Čerešňa
Technická univerzita vo Zvolene
xceresna@is.tuzvo.sk

Abstrakt

V príspevku je uvedený spôsob stanovenia obchodnej ceny pre inovatívne produkty z kompozitu na báze papierenského kalu, použitím kombinácie nákladovo orientovaného a konkurenčne orientovaného prístupu v cenotvorbe. Náklady boli vyčíslené pomocou kalkulácie úplných nákladov s využitím metódy delenia na kalkulačnú jednotku, a sadzieb strojových minút. Stanovené boli minimálne obchodné ceny inovatívnych produktov, ktoré boli porovnané s obchodnými cenami ich substitútov na trhu, a tiež boli stanovené intervaly obchodnej ceny pre dané produkty tak, aby boli schopné cenou konkurovať ich substitútom.

Kľúčové slová: inovatívne produkty, obchodná cena, cenotvorba, kalkulácia úplných nákladov, interval obchodnej ceny

Úvod do problematiky

Tvorba obchodnej ceny produktu

Návrh alebo úprava obchodnej ceny produktu (cenotvorba) je jednou z kľúčových úloh podniku pri uvádzaní nového produktu na trh, ale tiež počas celého životného cyklu produktu na trhu. V cenotvorbe rozlišujeme tri základné prístupy – tab. 1:

Tab. 1 Prístupy v cenotvorbe (vlastné spracovanie podľa Kotler, 2007)

Prístupy v cenotvorbe		Schéma prístupu						
1.	Nákladovo orientovaný	Produkt	→	Náklady	→	Cena	→	Zákazníci
2.	Dopytovo orientovaný	Zákazníci	→	Cena	→	Náklady	→	Produkt
3.	Konkurenčne orientovaný	Konkurencia	→	Cena	→	Náklady	→	Produkt

Kalkulácia nákladov a obchodnej ceny produktu

Podnik si zostavuje svoj kalkulačný systém, čiže postupy kalkulácie nákladov a obchodných cien podľa svojich špecifických podmienok, daných charakterom výroby, špecifikami odvetvia, a skúsenosťami z praxe, kde rozlišujeme dva druhy kalkulácií:

- kalkulácia úplných nákladov (absorpčná kalkulácia)
- kalkulácia neúplných (variabilných) nákladov,

a hlavnými metódami kalkulovania sú:

- kalkulácia delením
- prirážková kalkulácia

(Potkány a Krajčírová, 2015).

Na stanovenie nákladov na jednu kalkulačnú jednotku, t.j. na 1 ks, 1 tonu, 1m², 1m³ (a pod.) produktu, môžeme použiť kalkuláciu úplných nákladov metódou delenia na kalkulačnú

jednotku. Jedná sa o najjednoduchší typ kalkulácie, kde uvažujeme, že všetky náklady podniku sa vzťahujú len k uvažovaným inovatívnym produktom. Takýto typ kalkulácie je aplikovateľný napr. v podmienkach inovatívnych startupov, čiže malých podnikov s jednoduchou štruktúrou výrobného portfólia.

Štruktúru priamych a režijných nákladov v priemyselnom podniku a postup kalkulácie úplných nákladov delením uvádzame nasledovne (vlastné spracovanie podľa Osvaldová, Potkány a Mancel 2022):

Náklady rozdelíme na:

1. Priame náklady - priamo sa vzťahujú ku kalkulačnej jednotke a sú pre ňu stanovené na základe noriem spotreby materiálu a času.
2. Režijné (nepriame) náklady - nie sú priamo naviazané na kalkulačnú jednotku, a preto ich výška nie je priamo úmerná k množstvu vyrobených kalkulačných jednotiek. Ich výšku, pripadajúcu na 1 kalkulačnú jednotku, zistíme sumarizáciou všetkých druhov režijných nákladov prislúchajúcich k zvolenému základu (počet kusov produktu, strojových hodín, veľkosť hmotnosti, a i.) danej rozvrhovej základne, a následným podielom týchto celkových režijných nákladov a základu rozvrhovej základne, čím dostaneme pomernú časť celkových režijných nákladov pripadajúcich na 1 kalkulačnú jednotku.

Priame náklady sa skladajú z týchto nákladových položiek:

- Priame materiálové náklady (materiál č. 1 až N) na kalkulačnú jednotku (v praxi sa určujú na základe normy spotreby materiálu na kalkulačnú jednotku)
- Priame mzdové a odvodové náklady na prácu operátorov na kalkulačnú jednotku (v praxi sa určujú na základe časovej normy operátora výroby: množstvo kalkulačných jednotiek za jednotku času, taktiež je možné ich vyjadrovať za každého operátora samostatne)
- Ostatné priame náklady na kalkulačnú jednotku – náklady na energie pre výrobné zariadenia, určené spotrebou kWh na kalkulačnú jednotku násobenú obstarávacou cenou energie na kWh a náklady na nástroje a technologické zariadenia, alokované na množstvo kalkulačných jednotiek pri plánovanej výrobnjej kapacite, vo výške prislúchajúcich odpisov

Nepriame (režijné) náklady sa skladajú z týchto nákladových položiek:

- Výrobná réžia – náklady na mzdy a odvody zamestnancov vo výrobe (majstri, technológovia, kontrolóri kvality), ktoré nie sú alokované v priamych nákladoch, náklady na údržbu, škody, opravy, osvetlenie, vykurovanie a tzv. náklady na nekvalitu, prevenciu nekvality a pod.)

- Zásobovacia réžia - náklady na skladové hospodárstvo; mzdy a odvody skladníkov, dopravné prostriedky (VZV,...), skladový systém, opravy, údržbu, osvetlenie, vykurovanie a pod.
- Správna a odbytová réžia – riadenie a správa podniku, mzdy a odvody administratívnych pracovníkov, podnikový hmotný a nehmotný majetok a ich odpisy; náklady na cestovanie, reklamu, R&D, informačný systém, telekomunikačné služby, poistenie, nájomné, správu budov, strážnu službu, právne služby, colné poplatky, zdravotné prehliadky, školenia BOZP a i.

Suma nepriamych nákladov, t.j. celkové režijné náklady (CRN) majú fixný charakter, ale keďže sa rozrátavajú na vyrobené produkty (kalkulačné jednotky) za určité časové obdobie, režijné náklady na kalkulačnú jednotku (RN) variujú podľa výrobnéj kapacity – ktorá nie je stabilná kvôli poruchám strojov, zlyhaniu ľudského faktora, výpadku energie a pod. Z toho vyplýva, že znižovanie výrobnéj kapacity predražuje výrobu, znižuje zisk, a po prekročení kritickej úrovne minima spôsobuje stratovú výrobu. Pre kalkuláciu nákladov a výpočet minimálnej obchodnej ceny produktu môžeme predpokladať, že výrobná kapacita je stabilná a je na úrovni 80% z maximálnej výrobnéj kapacity (100%) platnej v ideálnych výrobných podmienkach pre daný produkt a stroj/výrobnú linku.

Metodika

Na stanovenie obchodnej ceny inovatívnych produktov bude použitá kombinácia nákladovo orientovaného a konkurenčne orientovaného prístupu v cenotvorbe, podľa tab. 2:

Tab. 2 Aplikovaná schéma cenotvorby (vlastné spracovanie podľa Kotler, 2007)

Prístup použitý v cenotvorbe	Schéma cenotvorby						
Nákladovo orientovaný	Produkt	→	Náklady	→	Zisk. prirážka	→	Minimálna obchodná cena
Konkurenčne orientovaný	Konkurencia	→				→	Interval obchodnej ceny

Inovatívne produkty vybrané pre stanovenie obchodnej ceny

Obchodná cena bude stanovená pre vybrané produkty (produktové inovácie) – skr. VP, navrhnuté/vyrobené z kompozitu pozostávajúceho z papierenského kalu, korkového granulátu a priemyselného škrobového lepidla. Zloženie kompozitu a hmotnostný pomer jeho zložiek vo vlhkom stave je uvedený v tab. 3.

Tab. 3 Zloženie kompozitu vo vlhkom stave – hmotnostný pomer zložiek (vlastné spracovanie, 2024)

Zložky kompozitu	% hmotnosti
papierenský kal (55% suš.)	69
korkový granulát (frakcia 1-2 mm)	6
priemyselné škrobové lepidlo (22,68 % suš.)	25

V tab. 4 je uvedený prehľad produktových inovácií VP1 až VP5, pre ktoré stanovíme minimálnu obchodnú cenu. V tab. 4 je taktiež uvedený prehľad ich substitútov na trhu,

obchodné ceny a rozmery/objem substitútov, potrebná hmotnosť vlhkého kompozitu a hmotnosti zložiek kompozitu na základe pomeru v tab. 1., ktoré sú potrebné na výrobu jedného kusu inovatívneho produktu, pre ktorý platí, že po vysušení má rovnaký objem (a rozmery) ako jeho substitút. Hmotnosť vlhkého kompozitu na výrobu inovatívneho produktu je vypočítaná na základe empiricky zisteného vzťahu:

1 tona spracovávaného papierenského kalu s 55% suš. \approx
 \approx 1,45 tony vlhkého kompozitu (s pomerom zložiek podľa tab. 3) \approx
 \approx 1,07 m³ je celkový objem hotových/vysušených produktov
 (resp. 1,288 m³ ak produkt obsahuje vzduchové dutiny)

na základe testu:

0,0026 ton vlhkého kompozitu \approx 0,0019236 m³ celkový objem vysušených produktov
 (resp. 0,00231 m³ ak produkt obsahuje vzduchové dutiny – napr. VP2)

Tab. 4 Vybrané produkty a ich substitúty (vlastné spracovanie, 2024)

Wybraný inovatívny produkt (VP)	Substitút na trhu - - substitučný produkt (SP)	Cena s DPH jedného ks SP (EUR)	Objem jedného ks VP, SP (m ³)	Hmotnosť vlhkého kompozitu na výrobu 1 ks VP (ton)	Hmotnosť papierenského kalu (55% suš.) na výrobu 1 ks VP (ton)	Hmotnosť korkového granulátu (fr. 1-2 mm) na výrobu 1 ks VP (ton)	Hmotnosť priemys. škrobového lepidla na výrobu 1 ks VP (ton)
1 Fixačné prvky pre balenia - ochranný roh (75x75x75x hr.20)mm	ochranný roh z EPS (expandovaného polystyrénu) (75x75x75x hr.20)mm	0,42	0,000256	0,000347	0,000239	0,0000208	0,0000868
2 Odfľahčená nábytkárska doska (2800x2070x60)mm	sendvičová odľahčená doska EGGER EUROLIGHT® E1 (2800x2070x60)mm	135	0,348	0,392 (VP obsahuje vzduchové dutiny)	0,27	0,0235	0,098
3 Kvetináč pre sukulenty (Ø90 x 75 x hr.10) mm	korkový kvetináč GrowFromNature (Ø90 x 75 x hr.10) mm	26,95	0,000227	0,000308	0,000213	0,0000185	0,000077
4 Zvukovo izolačné stropné panely (1200x300x40)mm	stropné panely Ecophon Solo™ Baffle (1200x300x40)mm	88,76	0,0144	0,0195	0,0135	0,00117	0,00488
5 Fasádne/interiérové dekoračné reliéfne dosky (595x595)mm (* hrúbka dosky v najtenšom mieste bola zvolená 15 mm, potom hr. sa pohybuje v rozmedzí 15-25 mm, priemerná hr. je 18,3 mm, potom pre 1 ks NP rátame s objemom 0,0065 m ³)	plastový reliéfny obklad z PVC-H Eclectica Diamond 3D (595x595)mm (* SP je 3D škrupinová platňa s výškou reliéfu 10 mm)	6,58	0,0065 *	0,0088	0,00607	0,000528	0,0022

Určenie minimálnej obchodnej ceny produktu

Schématické znázornenie kalkulácie nákladov a minimálnej obchodnej ceny produktu je uvedené v tab. 5. Sčítaním jednotlivých nákladových položiek priamych a režijných nákladov, pripadajúcich na kalkulačnú jednotku (produkt VP1 až VP5), dostaneme celkové náklady na

kalkulačnú jednotku. K tomuto súčtu následne pripočítame požadovanú percentuálnu mieru zisku, tzv. ziskovú prirážku (Z), vyplývajúcu napr. z charakteru priemernej výnosnosti odvetvia, požiadaviek rentability nákladov/tržieb, investovaného kapitálu, ale aj potrieb pokrytia nákladov na plánovaný rozvoj podniku a pod., čím dostaneme minimum obchodnej ceny kalkulačnej jednotky bez DPH – v našom prípade to bude predstavovať minimálnu obchodnú cenu hodnoteného inovatívneho produktu (OC_{min}), určenú pre VP1 až VP5.

Tab. 5 Kalkulácia úplných nákladov s využitím metódy delenia na kalkulačnú jednotku (vlastné spracovanie podľa Osvaldová, Potkány a Mancel 2022)

Kalkulácia úplných nákladov delením na kalkulačnú jednotku						
		VP 1	VP 2	VP 3	VP 4	VP 5
Priame náklady na 1 kalkulačnú jednotku	Priame materiálové náklady [EUR]					
	· materiál č. 1	+				
	· materiál č. 2	+				
	· materiál č. 3	+				
	· materiál č. 4	+				
	· materiál č. 5	+				
	· materiál č. 6	+				
	Priame mzdové a odvodové náklady na prácu operátorov [EUR]	+				
	Ostatné priame náklady [EUR]					
	· energia pre výrobné zariadenia	+				
	· nástroje a technologické zariadenia / ich odpisy	+				
Režijné náklady (na N ks kalkulačných jednotiek)	Výrobná réžia (VR) [EUR]					
	Zásobovacia réžia (ZR) [EUR]					
	Správna a odbytová réžia (SOR) [EUR]					
	Celkové režijné náklady (N ks) $CRN = VR + ZR + SOR$ [EUR]					
	Režijné náklady na 1 kalkulačnú jednotku = CRN / N [EUR]	+				
	Celkové náklady na 1 kalkulačnú jednotku [EUR]	=				
	Zisková prirážka (Z) [%]	+				
	Minimálna obchodná cena kalkulačnej jednotky bez DPH (OC_{min}) [EUR]	=				

Vo výpočte predpokladáme, že jednotlivé typy produktov VP1 až VP5 sú výrobcom vyrábané samostatne a výlučne, t.j. že celkové priame aj režijné náklady firmy sa viažu na výrobu, marketing a distribúciu len daného produktu; a pre každý typ produktu simulujeme výrobnú dávku, pri ktorej je spracované množstvo 1,45 tony vlhkého kompozitu (spracovávaná je 1 tona papierenského kalu s 55% suš., podľa vzťahu (1)), len s jedným razom nastavenia každého stroja príslušného k výrobnej operácii, a to na začiatku výrobné dávky každého produktu – čiže stroje sa nebudú počas výrobné dávky prestavovať, čo by vyvolalo ďalšie náklady; ďalej predpokladáme, že výrobná kapacita na každom stroji je stabilná na úrovni 80%, tzn. 360 pracovných minút za 1 zmenu (maximálna výrobná kapacita je 450 min – 7,5 h – 1 zmena) - teda na OC_{min} nebude mať vplyv rôzna úroveň výrobné kapacity. Keďže výrobná dávka je zadaná množstvom spracovávaného kompozitu, a pre dané produkty VP1 až VP5 platí, že na výrobu 1 ks je použité rôzne množstvo kompozitu (tab. 4), bude mať výrobná dávka pre rôzne typy produktov rôznu časovú dĺžku.

Na výpočet nákladov a minimálnej obchodnej ceny je potrebné poznať reálne dáta z praxe, t.j. trhové ceny materiálových zložiek kompozitu, ceny energie, nástrojov/foriem a strojov (vo výške odpisov), potrebných na jednotlivé výrobné operácie, výška miezd a odvodov operátorov, a veľkosť režijných nákladov firmy. Tieto dáta boli v rámci riešenia projektu zistené od dvoch podnikov s veľkosťou tzv. malého podniku (počet zamestnancov 10-49), ktoré veľkosťou a výrobnými technológiami zodpovedajú charakteru podniku, vhodnému na výrobu a uvedenie inovatívnych produktov VP1 až VP5 na trh. Jeden z podnikov je výrobcom substitútu navrhnutého inovatívneho produktu.

Tieto podniky kalkulujú súhrnne svoje (a) priame mzdové a odvodové náklady, (b) ostatné priame náklady (energia, nástroje, stroje/odpisy) a (c) režijné náklady (výrobné, zásobovacie, správne a odbytové), vo forme tzv. sadziieb strojových minút pre každú výrobnú operáciu, t.j. pre každý stroj (pozn.: nie pre produkt), čo zjednodušuje kalkuláciu zákazky na výrobu určitého objemu produktov, v rámci rozpočtového obdobia (napr. 1 rok, príp. aj dlhšie), počas ktorého sú sadzby nemenné. Redukcia uvedených nákladových položiek a) až c) na sadzby strojových minút je vhodná, keďže ide o podniky technologicky vyspelé, s masívnou výrobnou kapacitou vzhľadom na ich veľkosť, a automatizovanou kontrolou kvality, kde viacero strojov je schopných realizovať určitú výrobnú operáciu, a je minimalizovaný počet operátorov výroby a kontrolórov kvality.

Výsledky

Údaje o cenách materiálu a sadzby strojových minút (ceny výrobných operácií) sú uvedené v tab. 6.

Tab. 6 Ceny materiálu a výrobných operácií vo výrobe produktov z kompozitu (vlastné spracovanie, 2024)

Materiál:	Cena (EUR/tonu):	pozn.:
papierenský kal (55% suš.)	7,-	cena za dovoz 1 t z papierne
korkový granulát (frakcia 1-2 mm)	464,-	Qingdao Sinoy Construction Materials Co., Ltd., 30.1.2024
priemyselné škrobové lepidlo - vodný roztok (22,68% suš.)	154,-	Qingdao G&Z Trading Co., Ltd., škrobové lepidlo prášok: 0,215t (118 EUR) + NaOH: 0,0069t (17,2 EUR) + borax: 0,0052t (17,2 EUR) + voda: 0,773t (1,55 EUR), 2.12.2023
Výrobná operácia - stroj:	Sadzba (EUR/min.):	
príprava zložiek kompozitu, nastavenie stroja + zamiešanie kompozitu	0,2231	kompozit sa pripravuje/zamiešava naraz pre celý počet ks vo vyr. dávke, empir. zistené: príprava zložiek kompozitu, nastavenie stroja (20 min) + zamiešanie 1,45 t vlhkého kompozitu (10 min)
lisovanie a sušenie v lise	1,0048	lisuje sa K ks naraz - dané lis. formou na základe veľkosti/typu produktu
lepenie polovýrobovkov (vrstiev) a sušenie v lise	1,0048	lepia sa (zlisujú sa) polovýrobné vrstvy, po zlepení vznikne L ks produktov - dané lis. formou na základe veľkosti/typu produktu
vysušenie produktov	0,1054 (50,57 : 480)	vysušuje sa naraz celý počet ks vo výrobnej dávke (1,45 t vlhkého kompozitu) kvôli plnému využitiu kapacity sušiarne vo výrobni: 67,16 kWh (480 min, 100 oC) = 50,57 EUR (1,45 t), empiricky zistené: pokusná sušiareň 2,2 kW, 0,094 m ³ → cca 4,4 kWh - 480 min (8 h) - 100 oC - vysušenie vlhkého kompozitu s pôv. hmotnosťou 0,095 t; → 67,16 kWh - 480 min - 100 oC - vysušenie produktov vyrobených z pôvodne 1,45 t vlhkého kompozitu (z 1 t pap. kalu) - 50,57 EUR (0,753 EUR s DPH / 1 kWh - r. 2023)
frézovanie	0,4433	frézuje sa 1 ks naraz
sústruženie	0,4268	sústruží sa 1 ks naraz
začísťovanie/čistenie obrobkov, ukladanie obrobkov do krabíc + ukladanie na palety	0,199	začísťuje/čistí sa 1 ks obrobku naraz
balenie paliet + označenie paliet	0,402	balená je celá paleta - N ks naraz (na základe veľkosti/typu produktu)

Z dôvodu použitia sadziieb strojových minút a simulovanej výrobnéj dávky, je potrebné modifikovať štruktúru kalkulácie z tab. 5 – výsledná modifikovaná kalkulácia je uvedená v tab. 7.

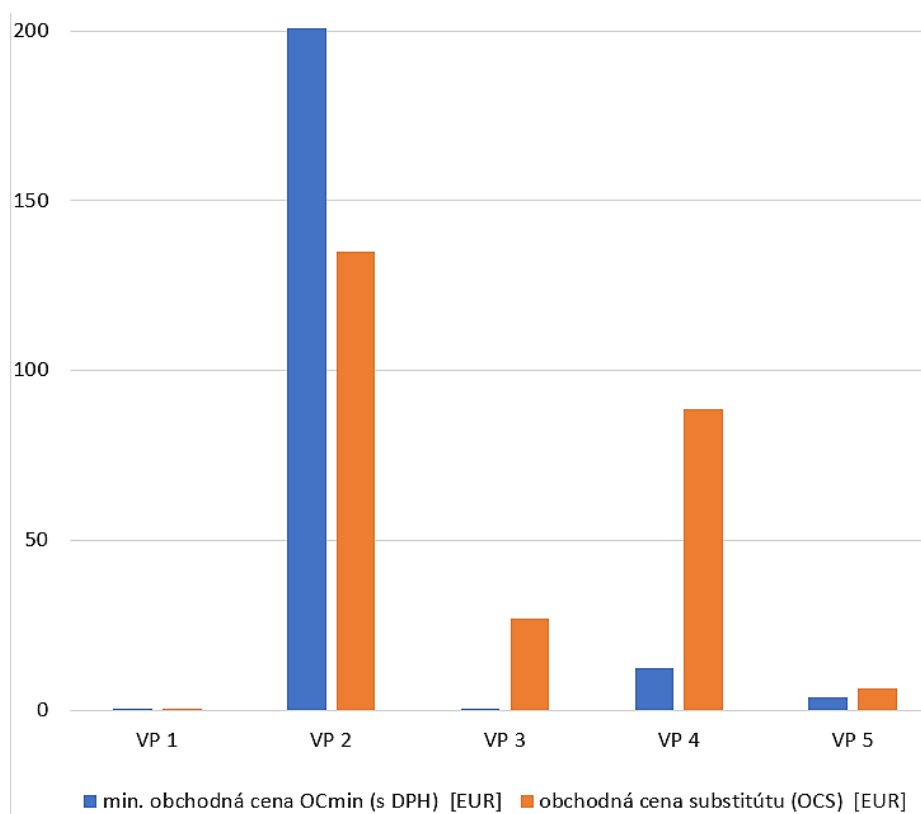
Tab. 7 Kalkulácia nákladov a minimálnej obchodnej ceny inovatívnych produktov (vlastné spracovanie, 2024)

Kalkulácia nákladov na 1 ks produktu a minimálnej obchodnej ceny, pomocou sadziab strojových minút								
1 výrobná dávka - spracovanie 1,45 t vlhkého kompozitu (s obsahom 1 t pap. kalu)			VP 1	VP 2	VP 3	VP 4	VP 5	
Priame materiálové náklady na 1 kalk. jednotku (1ks) podľa tab. 4 a tab. 6	papierenský kal (55% suš.) [EUR]	+	0,0017	1,89	0,0015	0,095	0,042	
	korkový granulát (frakcia 1-2 mm) [EUR]	+	0,0097	10,90	0,0086	0,54	0,24	
	priemyselné škrobové lepidlo (22,68% suš.) [EUR]	+	0,013	15,09	0,012	0,75	0,34	
Náklady na 1 kalkulačnú jednotku (1ks) počítané pomocou sadziab strojových minút pre výrobnú operáciu	A = sadzba pre stroj-výrobnú operáciu [EUR/min] B = (prípravný čas - nastavenie stroja / X) [min] C = (čas výr. operácie / počet naraz vyráb. ks) [min] P = cena výrobnéj operácie pre 1 ks [EUR] = A x (B+C)	X [ks]	4179,7	3,7	4713,7	74,3	164,6	
	príprava zložiek + zamiešanie kompozitu	P	+	0,0016	1,81	0,0014	0,090	0,041
	lisovanie 1 (polovýrobok 1) a sušenie v lise	P	+	0,18	36,50	0,18	2,22	1,55
	lisovanie 2 (polovýrobok 2) a sušenie v lise	P	+	0	36,50	0	2,22	0
	lepenie polovýrobkov-vrstiev 1 a 2 z lisovania 1 a 2, a sušenie v lise	P	+	0	36,50	0	2,22	0
	vysušenie produktov	P	+	0,012	13,67	0,011	0,68	0,31
	frézovanie	P	+	0	4,48	0	0,40	0,30
	sústruženie	P	+	0	0	0,13	0	0
	zачиšťovanie/čistenie obrobkov, ukladanie obrobkov do krabíc + ukladanie na palety	P	+	0,04	0,27	0,021	0,04	0,04
	balenie paliet + označenie paliet	P	+	0,003	1,63	0,003	0,084	0,048
Celkové náklady na 1 kalkulačnú jednotku - 1 ks [EUR]			=	0,26	159,24	0,37	9,34	2,91
Zisková prírážka (Z) [%]			+	10	5	10	10	10
Minimálna obchodná cena kalkulačnej jednotky (OC _{min}) bez DPH [EUR]			=	0,29	167,20	0,41	10,27	3,20
OC _{min} s DPH 20% [EUR]			=	0,35	200,64	0,49	12,32	3,84

Zisková prírážka (Z) sa v priemyselnej výrobe pohybuje väčšinou v rozmedzí 5-10 % (to platí aj pre dva podniky, od ktorých boli získané dáta o sadzbách strojových minút). Vo výpočte bola zisková prírážka stanovená na 10 % pre produkty VP 1,3,4,5, a 5 % pre produkt VP 2. Vypočítané minimálne obchodné ceny OC_{min} (s DPH 20%) pre VP1 až VP5 sú porovnané s obchodnými cenami ich substitútov na trhu (OCS). Ak minimálna obchodná cena inovatívneho produktu OC_{min} (s DPH) je nižšia ako obchodná cena substitútu (OCS), môžeme stanoviť interval obchodnej ceny s DPH inovatívneho produktu ako <OC_{min} s DPH ; OCS> – tab. 8. Grafické znázornenie porovnania obchodných cien inovatívnych produktov a ich substitútov je na obr. 1.

Tab. 8. Intervaly obchodnej ceny inovatívnych produktov (vlastné spracovanie, 2024).

	Min. obchodná cena OC _{min} (s DPH) [EUR]	Obchodná cena substitútu (OCS) [EUR]	Interval obch. ceny (s DPH) <OC _{min} s DPH ; OCS>
VP 1	0,35	0,42	<0,35 ; 0,42>
VP 2	200,64	135	N/A
VP 3	0,49	26,95	<0,49 ; 26,95>
VP 4	12,32	88,76	<12,32 ; 88,76>
VP 5	3,84	6,58	<3,84 ; 6,58>



Obr. 1 Obchodné ceny (s DPH) vybraných inovatívnych produktov a ich substitútov na trhu (vlastné spracovanie, 2024)

Diskusia

V podmienkach priemyselného podniku môžeme použiť aj tento alternatívny spôsob stanovenia OC_{min} :

Pri predpoklade, že by sa výrobná kapacita mohla výraznejšie znižovať voči stanovenému plánu, adekvátne k tomu sa budú zvyšovať režijné náklady (RN) na kalkulačnú jednotku. Preto je z hľadiska sledovania rentability investície do výroby inovatívneho produktu potrebné stanoviť minimálnu výrobnú kapacitu, a tiež minimálne percento ziskovej prirážky na kalkulačnú jednotku (Z_{min}), rovnajúce sa napr. percentu výnosu z alternatívnej investície vo forme termínovaného vkladu, ktorá je bezriziková (Potkány a Krajčírová, 2015). Potom na stanovenie OC_{min} produktu použijeme súčet priamych nákladov (PN) na kalkulačnú jednotku a maximálnych režijných nákladov (RN_{max}) na kalkulačnú jednotku pri minimálnej výrobnej kapacite, a tento súčet navýšime o minimálne percento ziskovej prirážky:

$$OC_{min} = (PN + RN_{max}) + Z_{min}\% \quad \text{čiže} \quad OC_{min} = (PN + RN_{max}) \cdot (1 + Z_{min}/100)$$

Záver

Pri určovaní obchodných cien nových, inovatívnych produktov na základe kalkulácie nákladov na ich výrobu a uvedenie na trh (náklady na materiál, know-how, stroje, výrobných pracovníkov, marketing, distribúciu, administratívu, vedenie podniku a i.), môžu nastať tieto

prípady vo vzťahu vypočítaných obchodných cien inovatívnych produktov a obchodných cien substitútov, ktoré sú už na trhu prítomné:

- a) V prípade, že minimálna obchodná cena inovatívneho produktu OC_{min} (s DPH) je nižšia ako obchodná cena substitútu (OCS) – VP 1,3,4,5, môžeme stanoviť interval obchodnej ceny s DPH inovatívneho produktu ako $\langle OC_{min} \text{ s DPH ; OCS} \rangle$ (tab. 8). V takomto prípade môže podnik úspešne uviesť daný inovatívny produkt na trh, a zároveň zvýšiť ziskovú prirážku oproti pôvodne kalkulovanej, a tým vygenerovať prostredníctvom daného produktu vyšší zisk. Pre podnik je však potrebné viesť vhodne zvolenú a účinnú marketingovú komunikáciu smerom k zákazníkovi o danom novom produkte.
- b) Ak je OC_{min} (s DPH) vyššia než OCS len o určité malé percento, môže podnik taktiež úspešne uviesť produkt na trh, ale bude musieť získať dostatočne veľkú zákaznícku základňu účinnou reklamnou kampanou - presvedčením dostatočného počtu zákazníkov o benefítoch inovatívneho produktu z pohľadu úžitkových a ekologických vlastností a pod.
- c) Ak je OC_{min} (s DPH) oveľa vyššia než OCS – VP 2, pre podnik pravdepodobne nemá zmysel uvádzať takýto nový produkt na trh, lebo by riskoval nedostatočný predaj svojho produktu. Ak by sa aj podniku podarilo presadiť na určitom “niche” trhu (napr. zákazníci so silným ekologickým povedomím a pod.), zisk z predaja produktu by nemusel zabezpečiť dostatočný príjem (rentabilitu) pre podnik.

PodĎakovanie

Príspevok vznikol s podporou Internej projektovej agentúry (IPA) Technickej univerzity vo Zvolene, č. projektu IPA 5/2023: “Inovácia vo využití papierenského kalu na výrobu kompozitu a návrh produktov / produktovej rady z neho”, a s podporou Projektu Erasmus+ č.: 2023-1-SK01-KA131-HED-000129371, ident. č. mobility: 29371-MOB-0046.

Použitá literatúra

ECLECTICA DIAMOND 3D, dostupné na: <https://stavebnyraj.sk/ponuka/interierove-obklady/3d-obklady-eclectica>

ECOPHON SOLO™ BAFFLE, dostupné na: <https://www.ecophon.com/en/ecophon/free-hanging-units-and-baffles/solo/solo-baffle/>,

https://www.ecophon.com/Util/login.aspx?ReturnUrl=%2fpricelist_cz%2f,

Name: cz_pricelistuser, Password: price352

GROWFROMNATURE, dostupné na: <https://www.growfromnature.com/products/cork-planter-sustainable-vegan-ecological>

EGGER EUROLIGHT® E1, dostupné na:

<https://www.lacnymaterial.eu/kategoria/velkoplosny-material/eurolight-dosky-surove/eurolight-doska-p2-60mm/>

KOTLER, P. et al.: Moderní marketing, GRADA Publishing, Praha, 2007, ISBN 978-80-247-1545-2

OCHRANNÝ ROH Z POLYSTYRÉNU, dostupné na:

<https://www.sepas.cz/produkty/lisovane-vyrobky-z-penoveho-polystyrenu-eps/ochranne-prvky-a-rohy-z-penoveho-polystyrenu-eps/>, <https://www.akva-tera.sk>

OSVALDOVÁ, M., POTKÁNY, M. A MANCEL, V.: Ekonomická náročnosť a kalkulácie pri výrobe produktu z recyklovaných surovín drevo-plast v kontexte princípov cirkulárnej ekonomiky, Technická univerzita vo Zvolene, 2022

POTKÁNY, M., KRAJČÍROVÁ, L.: Kalkulácie a rozpočty, Technická univerzita vo Zvolene, 2015, ISBN 978-80-228-2801-7

Otestovanie možnosti použitia lyofilizovaných nanofibrilovaných vlákien aplikovaných na povrch bielenej sulfátovej buničiny alebo zmiešaním s buničinou

Michal Halaj, Monika Stankovská*, Andrej Pažitný
Výskumný ústav papiera a celulózy
stankovska@vupc.sk

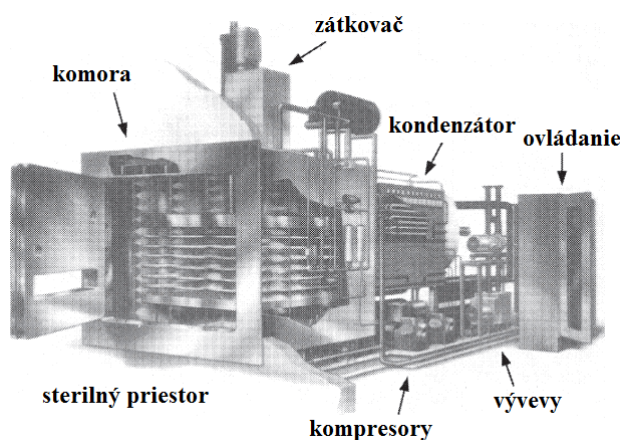
Abstrakt

Článok je zameraný na SEM analýzu bielennej sulfátovej buničiny bez prídania a s prídanim nanofibrilovanej celulózy, pričom bola buď aplikovaná na jej povrch alebo sa zmiešala s buničinou. Výsledky ukázali, že povrchová aplikácia nanofibrilovanej celulózy spôsobila viditeľné zníženie medzivrátrovej porézności na povrchu, a opačne, zmiešanie buničiny s nanofibrilovanou celulózou malo za následok vznik relatívne veľkých medzivrátrových priestorov. Ukázalo sa, že lyofilizácia nemala negatívny vplyv na kvalitu nanovlákieň a je možné ju použiť na dlhodobšie zachovanie nanovlákieň celulózy.

Kľúčové slová: lyofilizácia, zmrazovanie, kryštalizácia, fázový diagram, nanofibrilované vlákna, buničina.

Úvod

Lyofilizácia je spôsob odstraňovania vody zo zmrazeného materiálu. Tento proces vysušovania zabraňuje prechodu do kvapalného stavu, t.j. je založený na báze sublimácie, čiže priameho prechodu ľadu na vodnú paru. K tomuto javu dochádza pri vákuu a teplote zvyčajne nižšej ako $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cieľom lyofilizácie je získať ľahko vodorozpustný produkt, ktorý má také isté vlastnosti ako pôvodný produkt po prídaní vody. Keď proces sušenia prebieha v zmrazenom stave pri nízkych teplotách, je možné aj vysušiť napr. proteíny bez toho, aby došlo k ich denaturácii. Zároveň počas tohto procesu nedochádza k degradácii väčšiny iných látok. Lyofilizácia je najšetrnejší proces na konzerváciu biologicky citlivých materiálov ako aj na vysušovanie anorganických nanodisperzií. Schematický diagram na Obr. 1 znázorňuje hlavné časti priemyselného lyofilizátora.



Obr. 1 Schéma priemyselného lyofilizátora

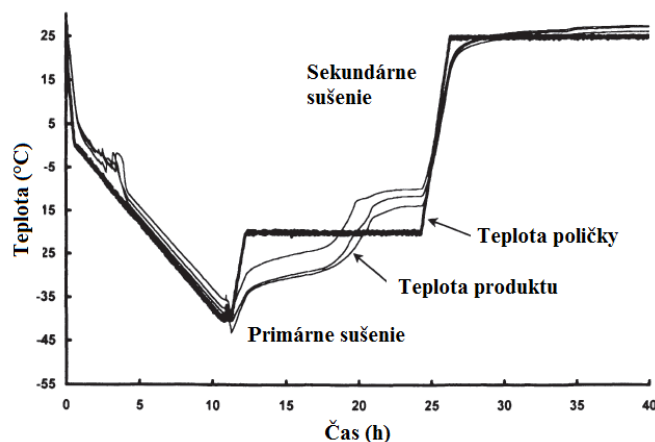
Komora, v ktorej sú dierkované poličky, cez ktoré cirkuluje chladiaca kvapalina, umožňuje udržiavať teplotu medzi -50 až +50 °C. Kondenzátor pracuje pri teplotách od -60 °C do -75 °C a zachytáva výpary z produktu. Kondenzátor býva zvyčajne umiestnený mimo komoru alebo môže byť umiestnený aj vo vnútri komory. Vývevy slúžia na odsávanie vzduchu zo systému, bežne bývajú olejové, pričom tlak udržiavajú pod 0.7 mBar. Vysoká cena lyofilizačných zariadení je spôsobená vysokými nárokmi na výkon chladiacich kompresorov ako aj vývev. Blok s poličkami sa posúva hydraulicky, aby sa po lyofilizácii automaticky zatlačili zátky do ampuliek. Proces lyofilizácie začína dávkovaním vodného roztoku do ampulky s následným zamrazením. Poličky sú vychladené na teplotu -40 až -50 °C a ampulky sa následne vychladia na túto teplotu. Po vychladení tlak klesne na hodnotu, ktorá je nižšia ako tlak pár ľadu pri príslušnej teplote produktu (Tab. 1). Napr. ak je teplota vzorky -40 °C, tlak musí byť nižší než 0.128 mBar. Výsledkom lyofilizácie je materiál s vysokým špecifickým povrchom. Sublimačná energia ľadu je približne 2.8 kJ.g⁻¹.

Tab. 1 Zmena tlaku v závislosti od teploty

Teplota (°C)	Tlak (mBar)	Teplota (°C)	Tlak (mBar)
-80	0,0005	-30	0,38
-70	0,0025	-25	0,6346
-60	0,0107	-20	1,0346
-50	0,0393	-15	1,6545
-45	0,072	-10	2,6
-40	0,128	-5	4,017
-35	0,2186	0	6,1048

Toto sa v priemyselnom rozsahu rieši zahrievaním poličiek na teplotu dostatočnú na sublimáciu, ale nie príliš vysokú na to, aby došlo k roztopeniu materiálu. Parciálny tlak vodných pár v komore sa udržiava kondenzátorom a vodné pary sú primárne odstránené prúdením z oblasti vyššieho tlaku (blok so vzorkami) do oblasti nižšieho tlaku (kondenzátor). Táto fáza procesu sa nazýva *primárne sušenie*, je charakterizovaná viditeľným ustupovaním okrajov na vrchu zamrzutej vrstvy. Keď sa ľad vysublimoval, sublimačné teplo už nie je ďalej potrebné a teplota produktu obyčajne stúpa na teplotu poličky. Vo všeobecnosti, všetka voda, ktorá bola prítomná vo vzorke na začiatku nezamrzne. Množstvo nezamrzutej vody závisí od zloženia vzorky a tiež od spôsobu zmrazovania. Odstraňovanie „nezamrzutej“ vody, ktorá môže zaberat' až viac než 20 %, sa nazýva *sekundárne sušenie*. Počas sekundárneho sušenia sa teplota poličky zvyčajne zvyšuje, keďže ľad už nie je prítomný. Naproti tomu, počas primárneho sušenia, sa vodná para odstraňuje prúdením z oblasti vyššieho tlaku do nižšieho, počas sekundárneho sušenia sa vodná para zväčša odstraňuje difúzne, teda prúdením molekúl z oblasti vyššej koncentrácie do oblasti nižšej koncentrácie. Pretože sekundárne sušenie je oproti primárnemu sušeniu pomalé, často zaberá väčšinu času procesu sušenia, hoci množstvo odstraňovanej vody je menšie než v prípade primárneho sušenia. Hoci hnacím motorom lyofilizácie je tlak pár, je dôležité udržiavať najvyššiu teplotu, aká je možná počas primárneho sušenia. Avšak, teplota produktu sa musí držať pod maximálnu prípustnú teplotu produktu, ktorá môže byť buď teplota eutektického topenia alebo teplota kolapsu (viď. Proces zmrazovania). Monitorovanie teploty produktu je dôležité na ustanovenie optimálnych

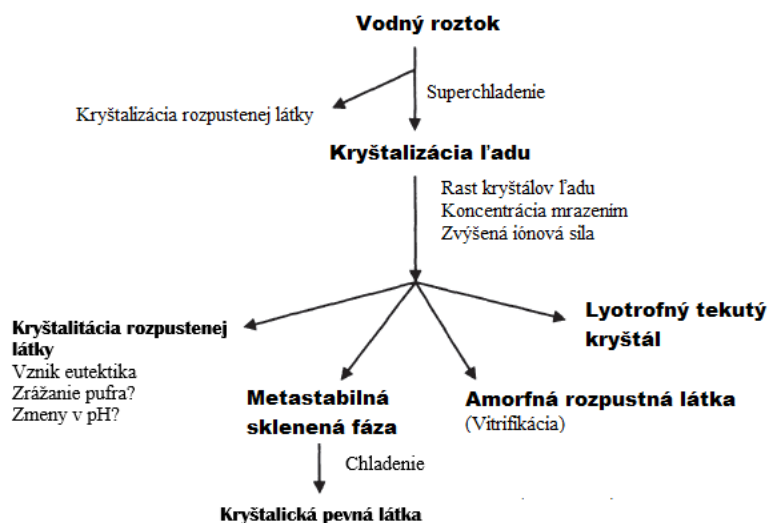
podmienok procesu. Typický graf fáz procesu je zobrazený na Obr. 2, kde teplota postupne stúpa počas primárneho sušenia a následne rapídne rastie na začiatku sekundárneho sušenia.



Obr. 2 Fázy procesu v závislosti od času

Proces zmrazovania

Znalosti fyzikálnej chémie zmrazovania sú nevyhnutné pre prípravu a podmienkou, aby sa dosiahla požadovaná kvalita produktu. Schematický diagram fyzikálnych zmien počas zmrazovania je znázornený na Obr. 3.



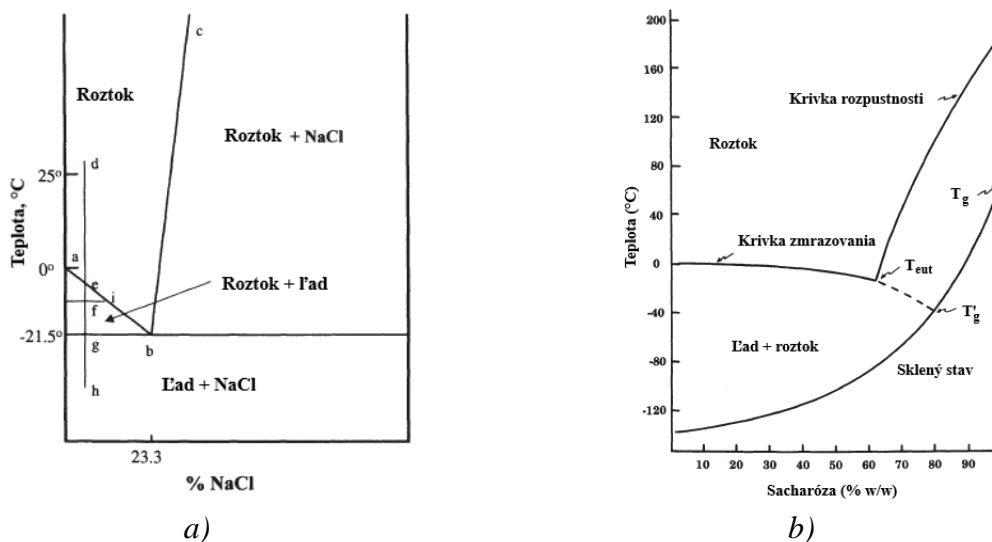
Obr. 3 Fyzikálne zmeny počas zmrazovania vodného roztoku

Superchladenie alebo zadržanie tekutej fázy pod bodom mrazu roztoku môže nastať do istej miery, nie je zriedkavým javom superchladenie vodných roztokov o viac než 12 °C. To je na Obr. 2 znázornené ako náhly teplotný skok. Efekt superchladenia je možné zmierniť riadením rýchlosti zmrazovania zmenou teploty v poličke, pretože čím je vyšší stupeň superchladenia, tým je vyššia rýchlosť nukleácie kryštálov. Ako vidíme na Obr. 4, ľad nie je prvou zložkou v roztoku, ktorá kryštalizuje. Znížením teploty sa zníži rozpustnosť rozpustených látok a tým dochádza k ich kryštalizácii. Akonáhle začnú rásť kryštály ľadu, rozpustené látky sa koncentrujú. Zvýšená iónová sila, ktorá sprevádza proces zmrazovania je

často dôležitá pri zmrazovaní proteínov a iných biologických materiálov, pretože vysoká iónová sila môže zvýšiť poškodenie materiálu. V niektorých prípadoch počas rastu koncentrácie zmrazovaním sa môžu zrýchliť niektoré vedľajšie reakcie, napr. redukcia ferokyanidu draselného na kyanid draselný, oxidácia kyseliny askorbovej a pod.

Kryštalizácia rozpustenej látky

Na Obr. 4a vidíme viacero možností kryštalizácie, najjednoduchšou je kryštalizácia rozpustenej látky zo zamrznutého koncentrovaného roztoku, tvoriaca jednoduchú eutektickú zmes. Čistá binárna sústava je znázornená na Obr. 4a pre sústavu voda-NaCl. Čiara *ab* reprezentuje krivku znižovania bodu mrazu v prítomnosti NaCl a čiara *bc* reprezentuje rozpustnosť NaCl vo vode. Prienik týchto čiar je teplota eutektického topenia, čo je pre ľad-NaCl -21.5°C pri koncentrácii 23.3% (w/w). Zmrazovanie 5% roztoku NaCl vo vode ukazuje čiara *defgh* (tzv. izopleta). Pri izbovej teplote (bod *d*) je sústava úplne skvapalnená. Akonáhle sa roztok ochladí, v bode *e* sa objaví ľad (bez superchladenia). Chladením sústavy pokračuje kryštalizácia ľadu a rastie koncentrácia zostávajúceho roztoku. V bode *f* sú prítomné dve fázy – ľad a zmrznutý roztok NaCl. Zmrznutý koncentrát má zloženie, ktoré znázorňuje bod *i* a je v rovnováhe s ľadom. V bode *g* zmrznutý koncentrát je nasýtený, pokiaľ nenastalo superchladenie, NaCl sa zráža. Len pod eutektickým bodom je systém kompletne tuhý. Eutektický bod má význam pre lyofilizáciu, keďže udáva maximálnu prípustnú teplotu počas primárneho sušenia, pretože eutektické topenie môže spôsobiť skvapalnenie vody a tým znegodnotiť vlastnosti lyofilizovanej pevnej látky. Pri kryštalizácii pufrrov počas zmrazovania môže dôjsť aj k zmene pH.



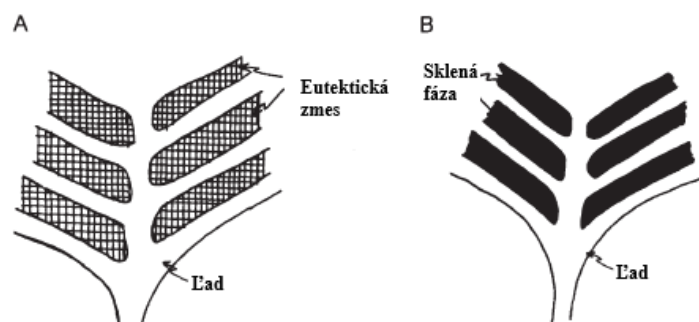
Obr. 4a) Fázový diagram sústavy voda-NaCl, 4b) fázový diagram voda-sacharóza

Mnohé roztoky nekryštalizujú ako koncentrované vodné roztoky. Napr. Obr. 4b opisuje správanie sa sacharózy počas zmrazovania. Krivka zmrazovania a krivka rozpustnosti je taká istá ako v prípade voda-NaCl (Obr. 4a), avšak, sacharóza je inhibítorom kryštalizácie v bode T_{eut} . Miesto toho kontinuitu zloženia zmrznutého koncentráту znázorňuje prerušovaná čiara ako superchladenú kvapalinu. Pokračuje kryštalizácia ľadu a rastie viskozita sústavy až kým neprestane rásť kryštál ľadu a stupeň zmrznutého koncentráту rozpustenej látky dosahuje

maximum. Teplota skleného prechodu maximálne zmrznutého koncentrovaného roztoku je zobrazená v bode T_g' . Tento bod znázorňuje reverzibilnú zmenu stavu medzi viskóznou kvapalinou a tuhú sklenenou sústavou. T_g znázorňuje sklený prechod amorfnej sacharózy (okolo 65°C) a priesečník krivky skleného prechodu s osou y reprezentuje teplotu skleného prechodu amorfnej pevnej vody pri cca -135°C. Na pevnú amorfnú vodu je potrebná extrémna rýchlosť zmrazovania rádovo $10^5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ a voda musí byť čistá. Krivka skleného prechodu na Obr. 4b ukazuje, že len malé množstvo vody v amorfnej sacharóze spôsobí ostrý pokles v teplote skleného prechodu pevnej látky. Teda, voda slúži ako zmäkčovadlo. Bod T_g' je teplota skleného prechodu maximálne koncentrovaného zmrazeného roztoku, cca 20% vody a 80% sacharózy. Tento sklenený prechod je všeobecne známy a z fyzikálneho hľadiska ide o tzv. teplotu kolapsu, čo je neprípustné pre lyofilizáciu.

Rozdiel v lyofilizácii medzi kryštalickou a amorfnou fázou

Mikroštruktúra pri úplnej kryštalizácii rozpustenej látky počas zmrazovania je znázornená na Obr. 5, kde inklúzie medzi kryštálmi ľadu pozostávajú zo zmesi malých kryštálikov ľadu a rozpustenej látky. Pri roztoku amorfnej látky inkluzívny materiál pozostáva z pevného roztoku rozpustenej látky a nezmrznutej vody. Pri vzniku eutektickej sústavy v prípade primárneho sušenia sa stáva teplota eutektického topenia stropom a v prípade amorfného systému je teplota kolapsu limitujúcou teplotou.



Obr. 5 Mikroštruktúra zmrazeného systému, A – kryštalická rozpustená látka, B – amorfná rozpustená látka po zmrazení

Ďalšie typy správania počas zmrazovania sú metastabilná sklenená fáza a lyotrofný tekutý kryštál. Okrem eutektickej kryštalizácie a vitrifikácie, vzniká metastabilná sklenená fáza ohriatím po začiatocnom kroku zmrazovania, čo podľahne kryštalizácii, zvyčajne nad teplotu T_g' , ale pod teplotou topenia počas 1–4 h a následným chladením materiálu pred lyofilizáciou. Lyotrofný tekutý kryštál je stav medzi amorfnou a kryštalickou fázou. Termotrofné kryštály vznikajú zahrievaním a lyotrofné prídavkom rozpúšťadla do pevnej látky.

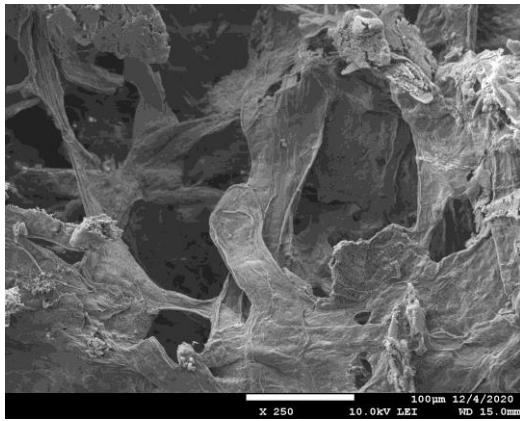
Experimentálna časť a výsledky

Cieľom tejto časti je navrhnúť optimálny spôsob výroby nanofibrilovanej celulózy so zvýšenými adsorpčnými a antiseptickými účinkami a spôsob jej účinného odvodnenia. Z kukuričných výpalkov ako vedľajšieho produktu výroby bioetanolu sa získala nanofibrilovaná celulóza extrakciou s NaOH a HCl. Táto technológia výroby nanofibrilovanej celulózy sa overila v poloprevádzkovom reaktore. Pred spracovaním sa stanovila sušina

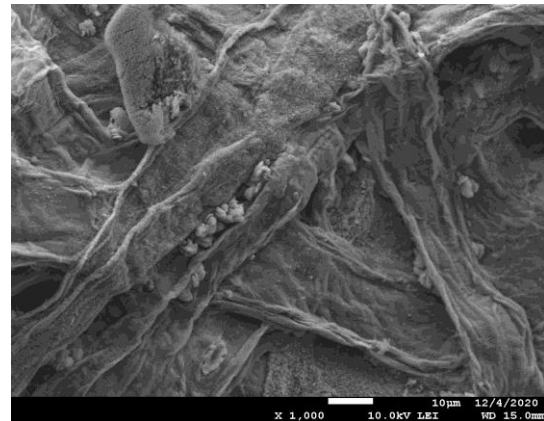
výpalkov, ktorá bola 34,5%. Extrakcia hydroxidom sodným sa uskutočnila zahriatím suspenzie na 60°C a státím pri laboratórnej teplote 24 hod. Zanáška hydroxidu sodného bola 30% (pH=13) na absolútne suché výpalky, konzistencia 3,5%. Zmes sa následne premyla horúcou vodou do neutrálneho pH, odstredila sa nadbytočná voda, stanovila sa sušina. Po prvom stupni nasledovala ďalšia chemická úprava, a to acidifikácia výpalkov, kde sa upravilo ich pH na 1,5% pomocou kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 1 mol/l. Podmienky reakcie boli: konzistencia 3,5%, zahriatie na 60°C, státie 24 h pri laboratórnej teplote. Zmes sa následne premyla horúcou vodou do neutrálneho pH, odstredila sa nadbytočná voda a stanovila sa sušina výpalkov. Táto reakcia sa urobila ešte raz, len zanáška hydroxidu sodného bola 10% na absolútne suché výpalky. Takto získané vlákna sa zbavili nečistôt vytriedením na triediči SOMERVILE podľa normy ČSN 50 0288. Spodná sedimentová vrstva s hrubými vláknami sa prefiltrovala cez mušelin a odložila bokom. Vlákna s vodou z vrchnej vrstvy sa zachytávali do kadičiek a nadbytočná voda sa nechala odpariť. Výsledkom boli jemné vlákna nanofibrilovanej celulózy.

Experiment č.1

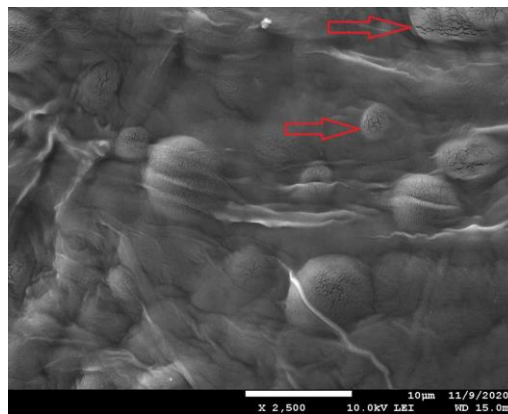
Nanofibrilovaná celulóza (lyofilizovaná) bola najprv vysušená na Petriho miske v sušiarňi. SEM analýza lyofilizovanej nanofibrilovanej celulózy sa uskutočnila pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie pri vysokom rozlíšení za použitia prístroja SEM JSM - 7600F (EOL Ltd., Japonsko) (Obr. 6). Ide o poloobjektív SEM s vysokým rozlíšením. Prijatie ožarovacieho systému s optikou vysokého výkonu poskytuje analýzu prvkov s vysokým rozlíšením, vysokou rýchlosťou a vysokou presnosťou. Začlenenie jemného lúča umožňuje vrchné povrchové snímanie vzorky pri veľmi nízkych energiách niekoľkých stoviek eV. Odstrihnutá časť vzorky sa nalepila na obojstrannú vodivú pásku, následne sa povrch naparil striebrom aby sa zamedzilo nabíjanie povrchu driftovania obrazu počas snímania. Urýchľovacie napätie bolo 10 kV.



a)



b)

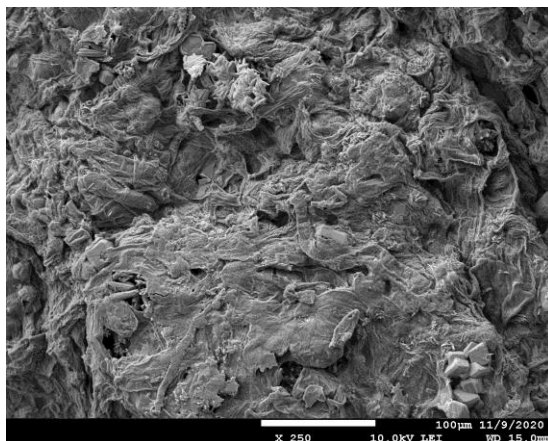


c)

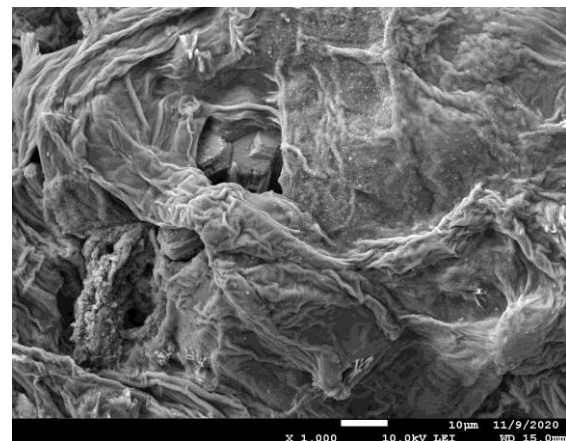
Obr. 6 SEM analýza povrchu lyofilizovanej nanofibrilovanej celulózy (bez filtrácie): a) 250x, b) 1000x, c) 2500x násobnom zväčšení. Veľkosť pórov (praskliny) je v rozsahu 100 – 150 nm

Experiment č.2

Nanofibrilovaná celulóza (bez lyofilizácie) bez filtrácie bola vysušená na Petriho miske v sušiarňi (Obr. 7).



a)



b)

Obr. 7 SEM analýza povrchu nelyofilizovanej nanofibrilovanej celulózy (bez filtrácie): a) 250x, b) 1000x násobnom zväčšení

Porovnali sa obrázky SEM analýzy samotnej bielenej sulfátovej buničiny bez pridania a s pridaním nanofibrilovanej celulózy, pričom bola buď aplikovaná na povrch bielenej sulfátovej buničiny alebo sa zmiešala s buničinou. Výsledky ukázali, že povrchová aplikácia nanofibrilovanej celulózy spôsobila viditeľné zníženie medzivláknovej porézności na povrchu, a opačne, zmiešanie buničiny s nanofibrilovanou celulózou malo za následok veľké medzivláknové priestory. Vplyv kationového prostriedku sa tu neprejavil.

V prípade nanofibrilovanej celulózy, ktorá nebola prefiltrovaná a kde sa odparila vodná fáza na Petriho miske a následne bola vzorka lyofilizovaná sa získali nanopóry veľkosti približne 100 až 150 nm. Ukázalo sa, že lyofilizácia nemala negatívny vplyv na kvalitu nanovlákien a je možné ju použiť na dlhodobšie uskladnenie nanovlákien celulózy.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-21-0505.

Použitá literatúra

- NAIL, S. L., JIANG, S., CHONGPRASERT, S., KNOPP, S. A., 2002: Fundamentals of freeze-drying. Development and manufacture of protein pharmaceuticals 281-360.
- PAŽITNÝ, A., RUSS, A., BOHÁČEK, Š., BOTTOVÁ, B., 2012: Perspektíva technologického riešenia pre spracovanie výpalkov z výroby bioetanolu. Papír a Celulóza 67(4): 112-127.
- PAŽITNÝ, A., BOHÁČEK, Š., BALBERČÁK, J., FIŠEROVÁ, M., MAHOLÁNYIOVÁ, M., SCHWARTZ, J., GÁLLOVÁ, J., RUSS, AL., MACKOVIČ, J., 2010: Využitie vlákien z vedľajších produktov výroby bioetanolu prvej generácie. Výskumná správa VS 3181/2010.

Impregnačný cyklus sulfátových várok – kľúč k homogenite procesu

Michaela Peciarová^{1,2*}, Peter Peciar², Roman Fekete²

¹Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s. Bratislava

²Slovenská technická univerzita v Bratislave, Strojnícka fakulta,

Ústav procesného inžinierstva, Bratislava

*peciarova@vupc.sk, roman.fekete@stuba.sk

Abstrakt

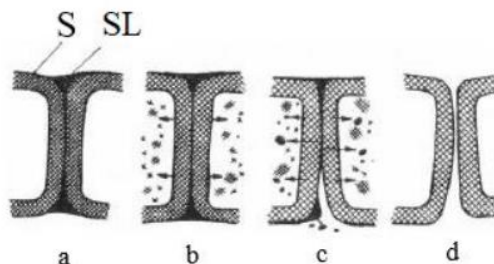
Impregnačný cyklus sulfátových várok v moderných celulózo-papierenských závodoch dosiahol v poslednom období zvýšenú pozornosť. Tá sa odvíja od zefektívnenia cyklu s cieľom dosiahnuť homogenitu počas samotnej várky, ktorá sa premietne do zníženého obsahu neprevarov. Pomenovanie a určenie faktorov vplyvujúcich na tento proces prispeje k lepšiemu pochopeniu a komplexnejšej analýze, ktorej výsledkom by malo byť také nastavenie procesných parametrov, ktorému by odpovedal požadovaný výsledok. Variabilita vstupnej suroviny (rozmer, obsah vlhkosti a vzduchu, štruktúra kapilár,...), ako aj vlastnosti impregnačného média (viskozita, povrchové napätie, zloženie,...) vplyvajú na impregnačný proces. Nedá sa však jednoznačne určiť, ktorý vplyv je prevládajúci, ide o ich vzájomnú kombináciu. Samotný záujem o dodnes často opomínaný krok otvára široké možnosti experimentálnych meraní, analýz a záverov, z ktorých jednoznačne vyplýva, ako dôležitý je samotný impregnačný cyklus v závislosti na kvalite, ako aj kvantite vyrobenej buničiny.

Kľúčové slová: impregnácia, penetrácia, difúzia, homogenita, sulfátová várka, celulózo-papierenský priemysel

Úvod do problematiky

Sulfátová technológia výroby buničín sa zaraďuje medzi alkalické delignifikačné procesy. Delignifikácia sa považuje za základný dej pri výrobe chemických buničín. Pri tomto deji sa dosiahne oddelenie jednotlivých vláknitých buniek drevného pletiva. Podstatou tohto zložitého fyzikálno-chemického procesu sú reakcie roztoku chemikálií s lignínom a ostatnými zložkami dreva. Prechodom lignínu do varného roztoku sa umožní oddeľovanie drevných buniek, ktoré sa z hľadiska morfológie drevných pletív oddeľujú nasledovne:

- výroba chemických buničín – bunky sa oddeľujú rozpustením strednej lamely a súčasne dochádza k rozpúšťaniu lignínu v bunkovej stene podľa typu a podmienok delignifikácie,
- výroba polochemických a vysokovýtlačkových buničín – vlákna čiastočne delignifikovaných štiepok sa oddeľujú medzi lamelami vrstvy S1, alebo medzi vrstvami S1 a S2 (Šutý 1982),(Vrška a kol. 2011).



Obr. 1 Schematické znázornenie rozpúšťania lignínu z bunkových stien (Sarkanen 1971)
S – sekundárna blana, SL – stredná lamela, a – pôvodné drevo, b – rozpustených 30 %
lignínu, c – rozpustených 60 % lignínu, d – rozpustených 80 % lignínu

Základnou myšlienkou varného procesu je opätovné využitie varných chemikálií z jednej várky na várku po nej nasledujúcu. Okrem iného sa opätovne využije teplo varných chemikálií a tiež ich efektívne alkálie. Z procesného hľadiska je potrebné jednotlivé varné roztoky skladovať v nádržiach pri rôznych úrovniach teploty, tlaku a chemického zloženia. Na začiatku varného cyklu sa drevná štiepka plní do varáka. V ďalšom kroku sa impregnačný roztok plní zo spodku varáka, až pokým nie je varák hydraulicky plný. Plnenie varáka môže začať ešte pred koncom operácie plnenia varáka štiepkou, čím sa skrátí celková doba várky. Na konci tejto operácie je varák mierne preplnený a prebytočný impregnačný roztok sa vráti do zbernej nádrže. Počas impregnácie sa štiepky ďalej predhrievajú a zvyškový vzduch z ich vnútra sa odvádza, v dôsledku vstupu impregnačnej kvapaliny do ich štruktúr. Impregnačný krok je podporovaný tlakom, ktorý je generovaný čerpadlom slúžiacim na čerpanie impregnačného roztoku do varáka. Homogenita vyrobenej buničiny závisí predovšetkým od impregnácie, v ktorej sa penetráciou a difúziou zabezpečí prienik impregnačnej kvapaliny do štruktúry drevnej štiepky (Sixta 2006).

Deje prebiehajúce v procese impregnácie

Tok kvapalín

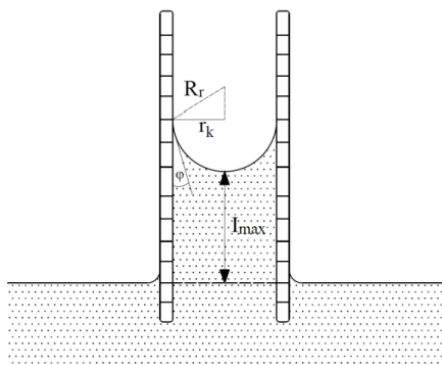
Impregnačný proces, ktorý sa zaraďuje medzi komplikované priestorovo nestacionárne deje transportu varných chemikálií do štruktúry drevných štiepok sa v prvom kroku opíše z pohľadu jednorozmerného stacionárneho transportu. Impulzy vo forme prejavujúcich sa hybných síl vyvolávajú transport varných chemikálií a látok v nich obsiahnutých do kapilárnych otvorov drevných štiepok vrátane medzimicelárnych priestorov a to absolútne prázdnych, vyplnených vzduchom alebo kvapalinou, či už zhodnej alebo odlišnej chemicko-fyzikálnej štruktúry. Impulzy je možné rozdeliť na tri oblasti:

- Mechanické impulzy – vonkajšie (pretlak) alebo vnútorné (kapilarita) transformované do tlakových síl, ktoré sa obyčajne spájajú s hybným prenosom kompaktnej kvapalinovej fázy do kapilárnej siete.
- Chemicko-potenciálové impulzy – ktoré sú transformované do difúzných síl a majú charakter koncentračných rozdielov. Sú spojené s prenosom kvapaliny do bunkovej steny a s prenosom konkrétnej látky z viaczložkovej impregnačnej kvapaliny do kvapaliny vyplňajúcej kapilárno-pórovitú štruktúru drevných štiepok.

• Impulzy elektrického poľa – charakteristické prenosom elektricky nabitých častíc v kvapalinách a transformované z elektrických potenciálov do elektrických síl (Kurjatko a kol. 1993). Všeobecný vzťah popisujúci intenzitu alebo hustotu objemového toku kvapaliny cez jednotku plochy, za jednotku času, sa vyjadrí nasledovne:

$$\text{intenzita toku kvapaliny} = \frac{\text{hybná sila toku}}{\text{odpor}} = \frac{\frac{\Delta p}{L}}{\text{odpor}} \quad (1)$$

Charakter toku kvapaliny v dreve je okrem spomínanej viskozity a hustoty podmienený aj ďalšími fyzikálno-chemickými vlastnosťami a taktiež štruktúrou kapilárneho systému dreva. Povrchové napätie kvapaliny σ_{KV} a tiež jej schopnosť zmáčať povrch kapilár (zmáčavosť je definovaná kontaktným uhlom zmáčania $\varphi < 90^\circ$ - kapilárna elevácia, $\varphi > 90^\circ$ kapilárna depresia) zohráva dôležitú úlohu v kontakte kvapaliny s kapilármi. Kvapaliny využívané v procese impregnácie dokážu vo väčšine prípadov zmáčať povrch kapilár $\varphi < 90^\circ$, čo sa prejaví ich nasatím do štruktúry dreva vplyvom kapilárnych tlakov (obr. 2) (Kohútová 2023).



Obr. 2 Kapilárna elevácia, I_{max} – maximálny výstup kvapaliny do kapiláry, v stave rovnováhy kapilárneho tlaku a protitlaku tiaže kvapaliny (Kurjatko, Reinprecht 1993)

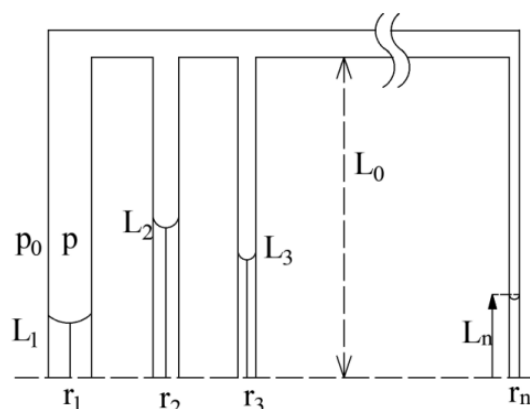
Penetrácia impregnačných médií do štruktúry drevných štiepok

Teoretický opis

Penetrácia je kľúčovým procesom na začiatku delignifikácie drevnej suroviny. Ide o rýchly dej prieniku impregnačnej kvapaliny, ktorý sa uplatňuje hlavne pri relatívne suchom dreve. Z hľadiska deja penetrácie sa môže na štiepku, ako surovinu, cez ktorú penetruje impregnačný roztok, pozeráť ako na systém rovnobežných kapilár, navzájom prepojených a líšiacich sa polomerom. Pri penetrácii vody do štruktúry drevnej štiepky sa najskôr uvažuje s kompresiou vzduchu a s tým spojenú zmenu tlakového gradientu. Na opis penetračného deja sa použije zjednodušený matematický opis, v ktorom drevnú štruktúru tvorí zväzok kapilár rôzneho polomeru, ktoré sú na jednej strane otvorené a ponorené do vody a na strane druhej uzatvorené, ale navzájom prepojené (Schmied 1983).

Na začiatku je rýchlosť penetrácie závislá od polomeru kapilár. V najširších kapilárach sa penetrácia zastaví najskôr, pretože vzduch stlačený kapilárnym tlakom úzkych kapilár začína s vytesňovaním kvapaliny z najširšej kapiláry, ktorá má najnižší kapilárny tlak. V dôsledku vytesnenia kvapaliny z najširšej kapiláry, ktorou začne unikať vzduch, dôjde k ďalšej penetrácii v úzkych kapilárach. Rozdielnosť kapilárnych polomerov zaisťuje možnosť úplného naplnenia

kapilárneho systému tekutinou. V reálnom prípade, keď sa do vodného roztoku ponorí kocka smrekového dreva, pozoruje sa po chvíli únik vzduchových bublín na priečnom reze. Vďaka tomuto javu sa varné roztoky používané v celulózo-papierenskom priemysle dostanú aj do najodľahlejších miest štruktúry dreva. Úplne naimpregnovanie dreva nastane teoreticky aj zvýšením hydrostatického tlaku hneď na začiatku. Proces penetrácie sa na začiatku logicky zrýchli, ale odstraňovanie posledného zbytku vzduchu a teda ukončenie penetrácie je pomalšie. V praxi to potom znamená, že zvýšenie hydrostatického tlaku impregnačného roztoku nie je dobrou metódou na účinné vylepšenie impregnácie drevnej suroviny kvapalinou (Schmied 1983).

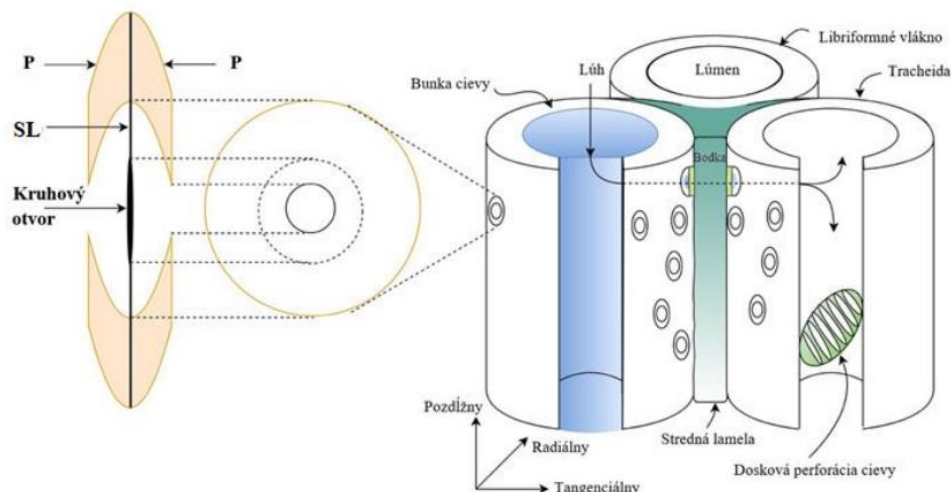


Obr. 3 Matematický model penetračného deja do štruktúry drevnej štiepky (Schmied 1983)

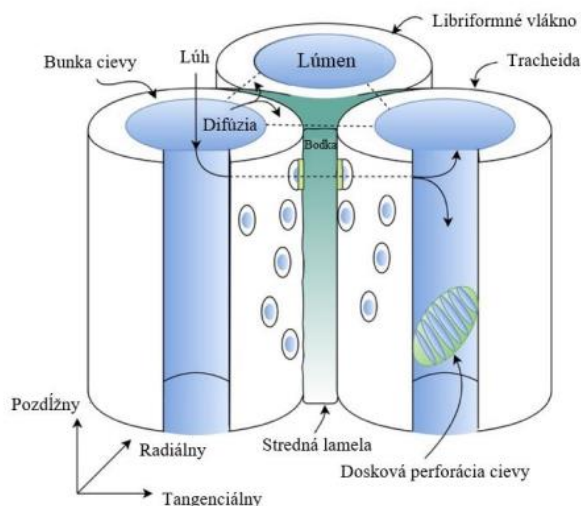
Vplyv typu drevnej štiepky na penetráciu

Za začiatok impregnácie sa považuje okamih, v ktorom kvapalina preniká do matrice dreva cez dutiny a kapiláry v dreve. K penetrácii varných chemikálií môže dôjsť v radiálnom, pozdĺžnom a tangenciálnom smere. U listnatého dreva tvoria kapiláry spojené rúrky, v ktorých sa realizuje prienik pozdĺžnym smerom. Počiatočná fáza penetrácia prechádza cez cievy alebo otvory lúmenu, ktoré sú v kontakte s povrchom štiepok, a pokračuje do bodu, v ktorom sú prázdne, ako aj vzduchom naplnené dutiny nasiaknuté impregnačným roztokom (obr. 4,5). Prienik je ovplyvnený distribúciou veľkosti pórov dreva, preto v listnatom dreve dochádza k značnému prieniku cez otvory ciev, kde je rýchlosť riadená tlakovým gradientom a postupuje v porovnaní s difúziou pomerne rýchlym tempom (Garemark 2018). Penetrácia je popisovaná ako tok lúhu do dreva pod vplyvom hydrostatického tlakového gradientu, ktorý je súčtom vonkajšieho a kapilárneho tlaku.

Keď kvapalina začne prenikať do štruktúry drevnej štiepky, plyn prítomný vo vnútri prázdnych priestorov sa stlačí a transport kvapaliny sa následne spomalí, až sa nakoniec zastaví z dôvodu rastúceho protitlaku. Ďalší prienik je možné dosiahnuť len zvýšením tlaku, prípadne znížením tlaku plynnej zmesi. V teórii sa uvádza, že časť vzduchu môže byť vytlačená zo štiepok prenikajúcou impregnačnou kvapalinou v dôsledku geometrie kapilárneho systému (Malkov 2002).



Obr. 4 Počiatočný prienik lúhu v pozdĺžnom smere vrátane zväčšenia membrány (SL);
P - primárna bunková stena (Garemark 2018)



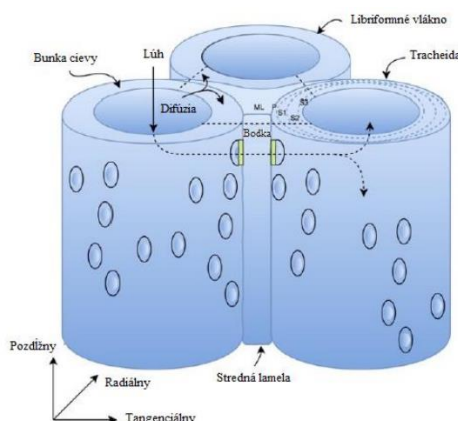
Obr. 5 Nasledovná penetrácia a difúzia (Garemark 2018)

Pri prieniku kvapaliny do štruktúry štiepky s hydroskopickým charakterom bolo pozorovaných množstvo rôznych simultánných javov, z ktorých niektoré môžu výsledný proces ovplyvniť pozitívne iné zas vyvolajú prekážku v toku. Malkov vo svojej práci uvádza, že pri penetrácii suchých štiepok s nízkym obsahom vlhkosti môže hrať dôležitú úlohu difúzia vodnej pary (Malkov 2002). Zvyšovanie samotnej rýchlosti penetrácie nastane s akýmkoľvek zvýšením tlaku, priemeru kapilár, so zvýšením povrchového napätia impregnačnej kvapaliny, so znížením viskozity kvapaliny a tiež so znížením kontaktného uhla medzi kvapalnou a pevnou fázou.

Efektívnosť prieniku závisí okrem iného od druhu dreveniny a od miesta, cez ktoré sa prienik realizuje (jadro alebo bel'). Penetrácia je na rozdiel od difúzie silne ovplyvnená štruktúrou dreva, na základe čoho je potrebné zreteľne rozlišovať medzi štruktúrou listnatého a ihličnatého dreva (Sixta 2006).

Difúzia

K difúzii dochádza v momente, kedy je štruktúra drevných štiepok vyplnená impregnačnou kvapalinou a jej ďalší prienik nie je možný (obr. 6). Pri difúzii sú ióny obsiahnuté v kvapaline transportované do vláknitých stien drevnej štiepky. Difúzia je riadená koncentráciou rozpustených aktívnych chemikálií podľa Fickovho zákona difúzie a podľa efektívnej plochy prierezu kapilár (Inabolu a kol. 2008). Proces difúzie nie je závislý na prítomnosti cievnych buniek, k difúzii môže dôjsť aj cez bunkovú stenu, ktorá je po celej ploche prierezu (Köpcke a ko. 2008). Je teda možné konštatovať, že difúzia závisí od hustoty dreva a od opuchu bunkovej steny v prítomnosti alkalického prostredia. V prípade, že sa vlákna impregnujú alkalickým roztokom s $\text{pH} > 13$, je ich napučovanie a efektívna plocha prierezu kapilár v radiálnom a tangenciálnom smere výrazne vyššia. Tento jav je zobrazený na obr. 6 (Garemark 2018).



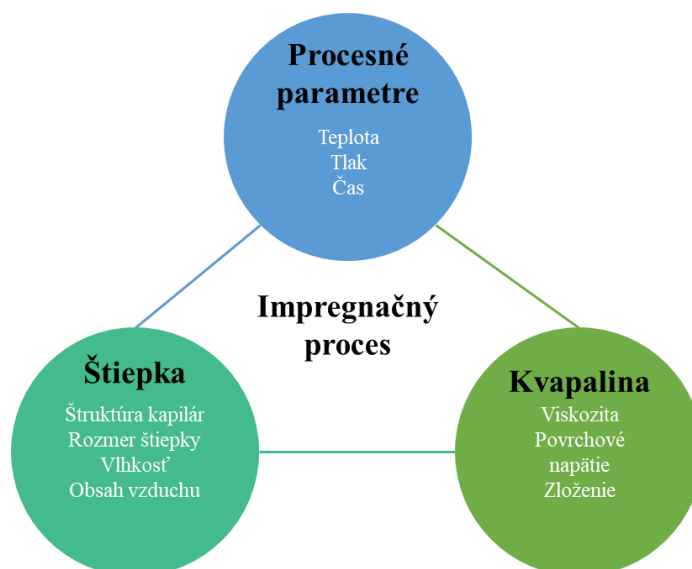
Obr. 6 Difúzia impregnačnej kvapaliny (Garemark 2018)

Faktory vplývajúce na impregnačný cyklus

Za roky výskumu sa získalo mnoho poznatkov o faktoroch, ktoré ovplyvňujú prienik rôznych kvapalín do štruktúry dreva. Ich rozdelenie je znázornené na obrázku 7.

Čo sa týka procesných parametrov a teploty zvlášť Malkov vo svojom výskume uvádza, že zvýšenie teploty výrazne zvyšuje účinnosť penetrácie bieleho a čierneho lúhu. Toto zvýšenie teploty má okrem vplyvu na viskozitu účinok aj na chemické reakcie medzi impregnačnou kvapalinou a drevnou štiepkou (Malkov 2002). Je teda namieste očakávať radikálne zmeny v kapilárnej štruktúre štiepky, ktoré vedú k zlepšenej priepustnosti.

Vplyv tlaku – tlakového gradientu na proces penetrácie sa považuje za hybnú silu prieniku impregnačnej kvapaliny do štiepky. Jeho zvýšením sa urýchli samotný prienik kvapaliny. Negatívny účinok povrchového napätia v meniskoch na fázovom rozhraní kvapalina-plyn je prekonaný dostatočne vysokým tlakom (Stamm 1963). Lepšia rozpustnosť vzduchu v kvapaline, vyšší stupeň penetrácie sú ďalšími dôsledkami zvýšeného tlaku procesu impregnácie (Malkov 2002).



Obr. 7 Faktory ovplyvňujúce penetračný proces (Sixta 2006)

Kritický faktorom je aj doba trvania impregnačného cyklu, ktorý vo výsledku určí finálny stupeň penetrácie. Z hľadiska použitej vstupnej suroviny je dôležité poznamenať, že penetrácia ihličnatého dreva prebehne rýchlejšie, ako penetrácia do listnatého dreva, ktorá je pomerne pomalá (Wedin a kol. 2012, Malkov a kol. 2001). Dĺžka impregnačného cyklu je azda najdôležitejším procesným parametrom pre posledný stupeň penetrácie, pri ktorej dochádza k rozpusteniu plynu (najmä vzduchu) vo vnútri štiepok. Ten sa dostane smerom von z štiepky do okolitej kvapaliny vďaka difúzii (Malkov 2002).

Záver

V samotnom závere je možné zhrnúť, že analýza impregnačného kroku (často opomínaného) významne ovplyvní nasledujúce operácie vo varáku. Cielovým stykom kvapaliny s drevnou maticou sa zamedzí vytváraniu miest vzniku neprevarov a tiež prevádzkovým problémom pri samotnom vyprázdnení varáka.

Analýzou impregnačného média sa môžu optimalizovať krivky dávkovania kvapalín do sekvencie impregnačného kroku a tiež regulovať koncentrácia alkálií v presne definovanom bode procesu. Z hľadiska vstupnej suroviny je dôležité zabezpečiť čo možno najhomogénnejšiu náplň v podobe drevnej štiepky s presne definovanými rozmermi. Vďaka dokonalému napenetrovaniu štruktúry drevnej matrice dôjde v nasledovných cykloch k jej delignifikácii. Z pohľadu nastavenia procesných parametrov, treba brať na zreteľ hlavne ekonomické a energetické aspekty. Pri zvyšovaní teploty, ako aj pri umelom navyšovaní doby trvania samotného cyklu sa nemusí vždy docieľiť požadovaný výsledok. Tieto dopady sa môžu premietnuť na nižšej produkcii v dôsledku predĺženia celkovej doby trvania várky.

Z pohľadu analýzy impregnačného cyklu ide tiež o ekonomickejšie nakladanie s drevnou surovinou a jej efektívnejšiemu zhodnocovaniu s cieľom pretvoriť surovinu v čo najväčší možný objem produktu – buničiny.

Pod'akovanie

Táto práca vznikla s podporou Ministerstva školstva, vedy výskumu a športu SR v rámci riešenia grantového projektu KEGA 003STU-4/2023.

Použitá literatúra

- GAREMARK, J. Studies of the Impregnation Stage in Kraft Pulping of Hardwood, 2018; p. 65, <https://kth.divaportal.org/smash/get/diva2:1217827/FULLTEXT01.pdf>
- INALBON, M.C., ZANUTTINI, M. Dynamics of the effective capillary cross-sectional area during the alkaline impregnation of eucalyptus wood, in *Holzforschung*. 2008; p. 397.
- KOHÚTOVÁ, M. Vplyv vybraných procesných parametrov na impregnačnú fázu kraftových várok, Dizertačná práca, 2023, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Strojnícka fakulta, Evidenčné číslo: Sjf-24707-81798
- KÖPCKE, V., IBARRA, D., EK, M. Increasing accessibility and reactivity of paper grade pulp by enzymatic treatment for use as dissolving pulp. 2008; p. 6, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 23. 363-368. 10.3183/NPPRJ-2008-23-04-p363-368.
- KURJATKO, S. REINPRECHT, L. Transport látok v dreve, 1993; p. 110, ISBN 80-228-0307-3
- MALKOV, S. Studies on liquid penetration into softwood chips - experiments, models and applications, 2002; p. 76.
- MALKOV, S., TIKKA, P. AND GULLICHSEN, J.: Towards complete impregnation of wood chips with aqueous solutions. Part 2: Studies on water penetration into wood chips. *Paperi ja Puu* 83 (6), 2001; p. 468 - 473.
- SARKANEN, K. V., LUDWIG, C.H. Lignins, 1971.
- SCHMIED, J. Pohyb látok drevom, Výskumný ústav papieru a celulózy, Bratislava, Vydané v *Chemické využitie lesnej fytohmoty (Zborník z konferencie Tajov)*, 1983; p.147-157.
- SIXTA, H. Handbook of Pulp, 2006; p. 1369, ISBN: 3-527-30999-3
- STAMM, A.J., Permeability of wood to fluids. *Forest Prod. J.* 13(1963)11, pp. 503 - 507.
- ŠUTÝ, L. Výroba a vlastnosti buničín, 1982; p.486.
- VRŠKA, M., ŠUTÝ, Š., JABLONSKÝ, M., VIZÁROVÁ, K. Lignocelulózové materiály, 2011; p. 245, ISBN 978-80-227-3633-6.
- WEDIN, H., et al., Further insights into extended-impregnation kraft cooking of birch. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2012. 27(5): p. 890-899.

Produktové inovácie na báze papierenského kalu a ich potenciál uplatnenia sa na trhu

Rastislav Čerešňa¹, Weronika Połap², Maja Słowikowska², Marcin Gajewski², Marta Waluś²
Julia Odrzywółek

¹ Technická univerzita vo Zvolene

xceresna@is.tuzvo.sk

² Akademia Sztuk Pięknych w Katowicach, Poľská republika

Abstrakt

Predmetom projektu je návrh produktových inovácií/inovatívnych produktov z nového kompozitu na báze papierenského kalu, hodnotenie a komparácia navrhnutých produktov, odhad ich potenciálu uplatniť sa na trhu, a tiež komparácia s pôvodným použitím papierenského kalu, ako prísady do hliny vo výrobe pálených tehál. Vyčíslené a vzájomne porovnané je zhodnotenie jednotkového množstva papierenského kalu prostredníctvom výroby jednotlivých typov navrhnutých inovatívnych produktov, určených pre oblasť obalových systémov (nahrádzaný je expandovaný polystyrén), nábytkárstvo - výrobu monolitných dielov nábytku a sendvičových dosiek (nahrádzaná je preglejka, OSB a DTD). Porovnané sú aj aplikácie kompozitu na dekoračné reliéfne platne (nahrádzané je PVC-H, PP), zvukovo-izolačné panely a rôzne spotrebné a dekoračné predmety. Výsledky projektu môžu byť podnetom na presmerovanie významného podielu papierenských kalov z tehliarskej výroby, energeticky veľmi náročnej, na ich alternatívne ekologickejšie spracovanie vo forme produktových inovácií, čo má prispieť k rozvoju bioekonomiky a cirkulárnej ekonomiky.

Kľúčové slová: papierenský kal, produktová inovácia, hodnotenie produktu, uvedenie produktu na trh.

Úvod

Vývoj a aplikácia inovatívnych materiálov sú spolu s vývojom nových technológií rozhodujúcimi faktormi pre schopnosť Európskej únie konkurovať na svetových trhoch v nasledujúcich desaťročiach. Preto sa európske úsilie zameriava na ekonomiku, kde dôležitým faktorom je vysoká pridaná hodnota pri tvorbe produktu. Súbežne s tým sa dostáva do popredia myšlienka udržateľného rozvoja, tzv. cirkulárna ekonomika a bioekonomika. V rámci nich je dôležité šetriť prírodné zdroje, najmä tie neobnoviteľné, znižovať produkciu odpadu priemyslom aj domácnosťami a zamerať sa na využívanie obnoviteľných zdrojov energie aj surovín. Dôležitá je tu otázka recyklácie použitých výrobkov, regenerácie materiálov, zber a zhodnocovanie odpadov z priemyselných výrobných. Pri zhodnocovaní odpadu ako suroviny, vzniká potreba nielen ho druhotne využiť (recyklovať, cirkulovať), ale dosiahnuť týmito procesmi čo najvyššiu pridanú hodnotu.

Papierenský kal je technologický odpad z výroby papiera, vznikajúci spracovaním kvapalného odpadu z výrobných liniek v papierni, ktorý obsahuje celulózové vlákna príliš krátke na to, aby sa dali vrátiť späť do výrobného procesu, t.j. z takých vlákien celulózy sa už nedá vyrobiť papier v požadovanej kvalite. V roku 2003 bolo v krajinách združených v Confederation of European Paper Industries (CEPI) vyprodukovaných viac ako 4,7 mil. ton papierenského kalu, z ktorého väčšina je skládkovaná (69%) alebo spaľovaná (Likon 2012).

Papierenský kal je používaný aj ako prísada do hliny pri výrobe tehál (Likon 2012), prísada do betónu (Shermale a Varma 2015), alebo môže byť aj prísadou do drevoplastu WPC (Soucy et al., 2014). Taktiež sa dá použiť ako nosič pesticídov alebo umelých hnojív v poľnohospodárstve a na absorpciu uniknutých olejov formou extrudovaných peliet (Likon 2012). Dá sa z neho vyrobiť nanocelulóza na adsorpciu farbív z vody - čistenie vody (Maslennikov a spol. 2022) a tiež aj biopalivo – etanol (Prasetyo a spol. 2011). V mnohých krajinách však papierenský kal končí bezúčelne na skládkach a predstavuje environmentálnu záťaž. Papierenský kal sa vyznačuje značnou tvrdosťou a pevnosťou, ak je dostatočne vysušený, čo umožňuje ho použiť aj na iné aplikácie ako sú horeuvedené.

Hlavné využitie papierenského kalu na Slovensku je v tehelniciach, kde sa pridáva do zmesi hliny, ktorú prevzdušňuje, a tiež zabezpečuje lepšie a rýchlejšie vypálenie tehly, keďže je horľavý. V praxi je v mnohých prípadoch bezodplatne poskytovaný tehelniam, zriedkavejšie je vyvázaný na skládku ako „ostatný odpad“, kedy je potrebné platiť poplatok za skládkovanie.

Papierenský kal je vo vlhkom stave tvárny, po vysušení sa vyznačuje pomerne vysokou tuhosťou a mechanickou odolnosťou, čo vytvára predpoklady na jeho alternatívne použitie. Po opätovnom zmáčaní kal stráca svoju tuhosť, a má tendenciu sa rozpadáť na malé súčasti. Papierenský kal sa dá zmiešať s inými materiálmi, vyrobiť tak kompozity, a tie použiť na výrobu rôznych produktov. Vlhký kompozit sa dá spracovať lisovaním vo forme a po následnom vysušení sa dá trieskovo obrábať. Kompozit na báze papierenského kalu je možné použiť na produkty, ktoré nebudú prichádzať do styku s vodou, alebo budú ochránené impregnáciou, nátermi alebo nakaširovanými vrstvami, s požadovanou odolnosťou voči vode, resp. vlhkosti.

Postupy a metodika

V súvislosti s riešením tohto projektu boli stanovené nasledovné ciele: (1) Návrh produktových inovácií/inovatívnych produktov z nového kompozitu na báze papierenského kalu. (2) Hodnotenie navrhnutých produktov a odhad ich potenciálu uplatniť sa na trhu. (3) Odhad zhodnotenia jednotkového množstva papierenského kalu výrobou jednotlivých navrhnutých produktov, a vzájomné porovnanie tohto zhodnotenia pre jednotlivé produkty.

Postup riešenia projektu je zhrnutý v nasledujúcich bodoch: (1) Návrh produktových inovácií (inovatívnych produktov) z kompozitu na báze papierenského kalu pomocou metód: brainstorming, synektika, analógia (metódy generovania nápadov a riešení). (2) Hodnotenie (assessment) viacerých charakteristík navrhnutých produktov realizované metódou „Pughovej matice s váhou parametrov“, výpočet celkového skóre jednotlivých produktov v Pughovej matici, a tým vzájomná komparácia hodnotených produktov navrhnutých/vyrobených z daného kompozitu, a zároveň aj komparácia použitia papierenského kalu na uvedené produktové inovácie, voči pôvodnému použitiu papierenského kalu, ako prísady do hliny vo výrobe tehál. (3) Vizualizácia potenciálu uplatnenia sa navrhnutých produktov na trhu, formou Radar (Spider) diagramu na základe dát z Pughovej matice, t.j. čím väčšiu plochu v Radar diagrame ohraničuje čiara určitého produktu, tým má daný produkt lepšie vlastnosti, a teda väčší potenciál uplatnenia sa na trhu. (4) Kalkulácia potenciálneho zhodnotenia 1 tony papierenského kalu prípadnou výrobou a predajom jednotlivých typov navrhnutých inovatívnych produktov, na základe celkovej hodnoty počtu kusov daného typu inovatívneho produktu, vyrobených z 1 tony spracovaného papierenského kalu; v kalkulácii predpokladáme, že inovatívne produkty

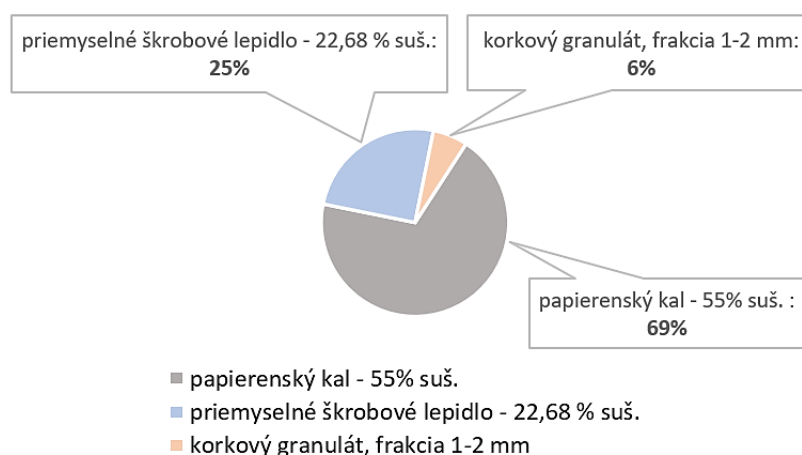
majú rovnaký objem, dizajn a obchodné ceny ako ich substitúty na trhu. (5) Vizualizácia potenciálneho zhodnotenia 1 tony papierenského kalu, formou Stĺpcového diagramu pre jednotlivé typy navrhnutých inovatívnych produktov.

Výsledky a diskusia

Projekt rieši implementáciu inovácie vo využití papierenského kalu, ako východzieho materiálu na výrobu inovatívneho kompozitu a produktov z neho, ktorá má priniesť tomuto inovatívne využitiu vyššiu pridanú hodnotu, napr. vo forme náhrady neekologických materiálov (EPS, PVC-H a pod.), v porovnaní s jeho pôvodným určením ako aditíva do hlíny na výrobu pálených tehál v tehelniciach – táto výroba je tiež neekologická, keďže je energeticky veľmi náročná. Výsledky projektu môžu byť teda podnetom na presmerovanie významného podielu papierenských kalov z tehliarskej výroby, na ich alternatívne ekologickejšie spracovanie vo forme produktových inovácií, čo má prispieť k rozvoju bioekonomiky a cirkulárnej ekonomiky.

Otvorenou pre ďalší výskum zostáva otázka detailnej kalkulácie nákladov na výrobu navrhnutých inovatívnych produktov, stanovenie ich obchodných cien a ich následné porovnanie s cenami existujúcich substitútov na trhu, čo by prinieslo presnejší odhad potenciálu daných produktov pre uplatnenie sa na trhu, a umožnilo by porovnanie ekonomického zhodnotenia papierenského kalu riešeným inovatívnym spôsobom, voči jeho pôvodnému použitiu (aditívum do hlíny v tehliarskej výrobe).

Inovatívny kompozit bol zložený z papierenského kalu, korkového granulátu a priemyselného škrobového lepidla, zloženie a pomer zložiek kompozitu vychádzal z údajov v prihláške úžitkového vzoru na Úrade priemyselného vlastníctva SR, zn. spisu PUV 36-2023. Na základe týchto údajov bol pre potreby tohto projektu stanovený nasledovný hmotnostný pomer zložiek kompozitu (obr. 1).



Obr. 1 Hmotnostný pomer zložiek kompozitu, papierenský kal - 55% sušina

Pracovné vzorky z kompozitu (platne rôznej hrúbky) boli vopred pripravené pred začiatkom riešenia projektu. Realizačný tím, t.j. autori príspevku, pomocou metód brainstorming, synektika a analógia navrhli možné produktové inovácie - inovatívne produkty, prípadne boli tieto produkty aj zhotovené vo fáze prototypu. Realizačný tím bol rozdelený

do dvoch skupín, ktoré samostatne navrhovali a hodnotili produktové inovácie. Navrhnuté boli produkty v tab. 1.

Tab. 1 Navrhnuté produktové inovácie

Skupina 1:	Skupina 2:
Skriňa reproduktora	Zvukovo izolačné stropné panely
Podložka do skrinky pre domáce zvierata	Fasádne/interiérové dekoračné reliéfne dosky
Kvetináč pre sukulenty	Priečky pre dočasné núdzové útočisko
Fixačné prvky pre balenia	Prototypovanie nábytku
Stupienky na lezeckej stene	Prototypovanie interiérových prvkov
Odľahčené nábytkárske dosky	Kulisy, objekty pre scénografiu
Zvukovo izolačné steny	
Zvukovo izolačné dosky do áut	
Skrinky (napr. pre elektronické zariadenia)	
Interiérová korčuliarska dráha	

Navrhnuté produkty boli hodnotené metódou 'Pughovej matice s váhou parametrov' (tab. 2) na zistenie potenciálu ich uplatnenia sa na trhu. Hodnotených bolo 9 parametrov, na základe čoho bolo vypočítané celkové skóre pre každý produkt, umožňujúce vzájomnú komparáciu hodnotených produktov, a zároveň aj komparáciu použitia papierenského kalu na uvedené produktové inovácie, voči použitiu papierenského kalu vo výrobe tehál.

Tab. 2 Hodnotenie navrhnutých produktov metódou Pughova matica s váhou parametrov

Skupina 1:				Hodnotenie produktov podľa parametrov - výpočet: "+1" alebo "0" alebo "-1" x Váha parametra pozn.: "+1" = v tomto parametri lepší než Referenčný produkt "0" = v tomto parametri rovnaký ako Referenčný produkt "-1" = v tomto parametri horší než Referenčný produkt									
Hodnotený parametre produktu		Váha parametra: 1 až 10, kde 1=najmenšia váha	Referenčný produkt: vypaľované hlinené tehly - papierenský kal je prísada do hliny 3,7-5,2 % obj.	Produkt 1	Produkt 2	Kvetináč pre sukulenty	Fixačné prvky pre balenia	Produkt 5	Odľahčené nábytkárske dosky	Produkt 7	Produkt 8	Produkt 9	Produkt 10
1	ľahkosť/nenáročnosť výroby (vyššia = lepšia)	9,6	0	0	9,6	0	0	-9,6	9,6	0	-9,6	-9,6	-9,6
2	dostupnosť výrobného materiálu (vyššia = lepšia)	6	0	6	6	6	6	-6	6	6	6	6	6
3	šetrenie výrobné energie (vyššie = lepšie)	5,3	0	5,3	5,3	5,3	5,3	-5,3	5,3	5,3	-5,3	5,3	0
4	dostupnosť technologických zariadení (vyššia = lepšia)	4,6	0	4,6	4,6	4,6	4,6	0	4,6	4,6	-4,6	0	0
5	distribučné možnosti (vyššie = lepšie)	5,6	0	-5,6	-5,6	0	5,6	-5,6	0	-5,6	0	0	0
6	odhadovaný ročný dopyt po produkte (vyšší = lepši)	5,3	0	-5,3	-5,3	0	5,3	-5,3	-5,3	-5,3	5,3	-5,3	-5,3
7	životnosť produktu (vyššia = lepšia)	7	0	-7	-7	-7	-7	-7	-7	-7	-7	-7	-7
8	recyklovateľnosť (vyššia = lepšia)	10	0	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
9	biologická rozložiteľnosť (vyššia = lepšia)	9	0	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Výsledná tabuľka													
Celkový počet "+"				5	6	5	7	2	6	5	4	4	3
Celkový počet "0"				1	0	3	1	1	1	1	1	2	3
Celkový počet "-"				3	3	1	1	6	2	3	4	3	3
Celkové skóre = odhad relatívneho potenciálu uplatnenia sa Produktu na trhu (súčet hodnôt parametrov 1-9 pre Produkt)				17	26,6	27,9	38,8	-19,8	32,2	17	3,8	8,4	3,1

Produkt 1:	Zvukovo izolačné stropné panely								
Produkt 2:	Fasádne/interiérové dekoračné reliéfne dosky								
Produkt 3:	Priečky pre dočasné núdzové útočisko								
Produkt 4:	Prototypovanie nábytku								
Produkt 5:	Prototypovanie interiérových prvkov								
Produkt 6:	Kulisy, objekty pre scénografiu								
Skupina 2:		Hodnotenie produktov podľa parametrov - výpočet: "+1" alebo "0" alebo "-1" x Váha parametra pozn.: "+1" = v tomto parametri lepší než Referenčný produkt "0" = v tomto parametri rovnaký ako Referenčný produkt "-1" = v tomto parametri horší než Referenčný produkt							
Hodnotené parametre produktu		Váha parametra: 1 až 10, kde 1=najmenšia váha	Referenčný produkt: vypaľované hlinené tehly papierenský kal je prísada do hliny 3,7-5,2 % obj.	Zvukovo izolačné stropné panely	Fasádne/interié- rové dekoračné reliéfne dosky	Priečky pre dočasné núdzové útočisko	Produkt 4	Produkt 5	Produkt 6
1	ľahkosť/nenáročnosť výroby (vyššia = lepšia)	9	0	9	9	0	-9	-9	-9
2	dostupnosť výrobného materiálu (vyššia = lepšia)	10	0	10	10	10	-10	10	10
3	šetrenie výrobnéj energie (vyššie = lepšie)	10	0	10	10	10	10	10	10
4	dostupnosť technologických zariadení (vyššia = lepšia)	9	0	9	9	0	-9	9	9
5	distribučné možnosti (vyššie = lepšie)	8,5	0	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
6	odhadovaný ročný dopyt po produkte (vyšší = lepší)	5	0	-5	-5	-5	-5	-5	-5
7	životnosť produktu (vyššia = lepšia)	3,5	0	-3,5	-3,5	-3,5	-3,5	-3,5	-3,5
8	recyklovateľnosť (vyššia = lepšia)	9,5	0	0	-9,5	0	0	0	0
9	biologická rozložiteľnosť (vyššia = lepšia)	9,5	0	9,5	-9,5	0	-9,5	-9,5	-9,5
Výsledná tabuľka									
Celkový počet "+"				5	5	3	2	4	4
Celkový počet "0"				1	0	4	1	1	1
Celkový počet "-"				3	4	2	6	4	4
Celkové skóre = odhad relatívneho potenciálu uplatnenia sa Produktu na trhu (súčet hodnôt parametrov 1-9 pre Produkt)				47,5	19	20	-27,5	10,5	10,5

*Váha každého parametra je aritmetický priemer hodnôt navrhnutých pre daný parameter členmi skupiny

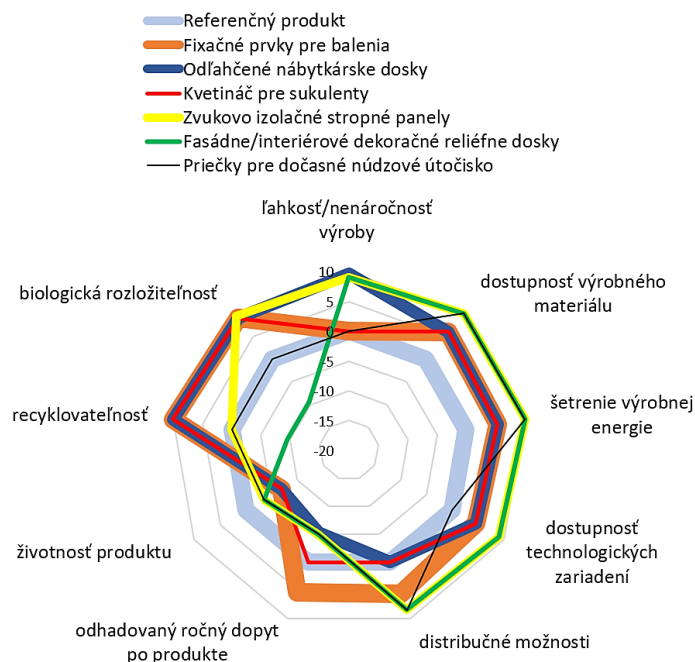
Zo 16 typov produktov, dosiahlo najvyššie skóre týchto 6 produktov (tab. 3).

Tab. 3 Výsledky hodnotenia navrhnutých produktov Pughovou maticou s váhou parametrov

Skupina 1:	Celk. skóre	Skupina 2:	Celk. skóre
Fixačné prvky pre balenia	38,8	Zvukovo izolačné stropné panely	47,5
Odľahčené nábytkárske dosky	32,2	Priečky pre dočasné núdzové útočisko	20
Kvetináč pre sukulenty	27,9	Fasádne/interiérové dekoračné reliéfne dosky	19

Vizualizácia potenciálu produktov v tab. 3 uplatniť sa na trhu (na základe dát z Pughovej matice) je na obr. 2. Čím väčšiu plochu v Radar diagrame ohraničuje čiara určitého produktu, tým má daný produkt lepšie vlastnosti, a teda väčší potenciál uplatnenia sa na trhu. Diagram ukazuje vzájomnú komparáciu jednotlivých inovatívnych produktov, a zároveň aj komparáciu použitia papierenského kalu na uvedené produktové inovácie, voči referenčnému použitiu papierenského kalu (prísada do hliny vo výrobe pálených tehál), ktoré má v diagrame nulové hodnoty parametrov.

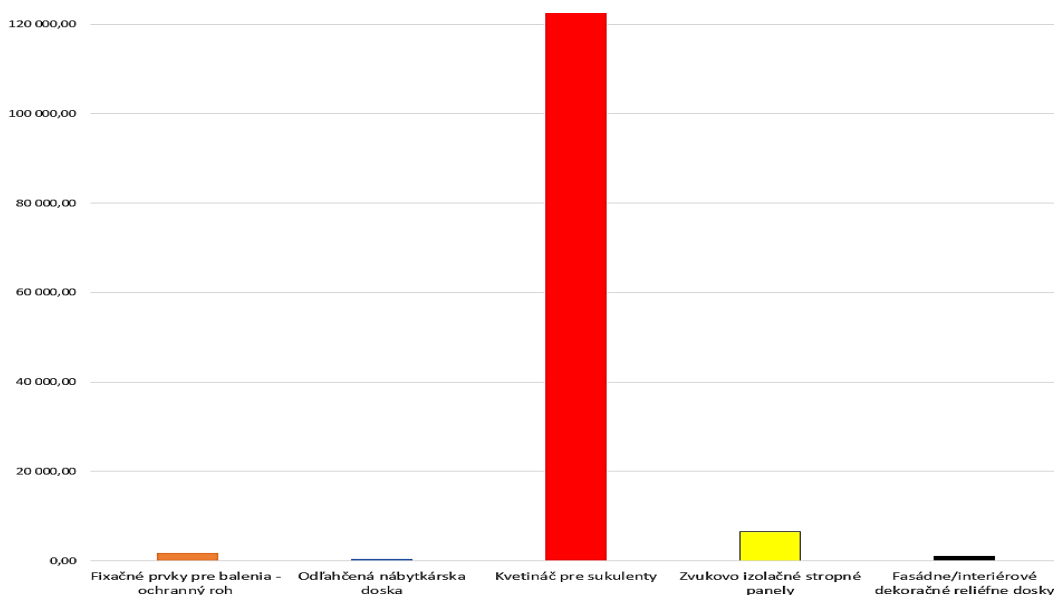
Vypočítané bolo zhodnotenie 1 tony papierenského kalu prípadnou výrobou a predajom jednotlivých typov navrhnutých produktov, na základe potenciálnej celkovej hodnoty počtu kusov daného typu produktu, vyrobených z 1 tony spracovaného papierenského kalu; v kalkulácii sme predpokladali, že inovatívne produkty majú rovnaký dizajn, rozmery a obchodné ceny ako ich substitúty na trhu. Zhodnotenie papierenského kalu bolo vypočítané podľa tejto metódy u 5 produktov, vybraných z oboch skupín riešiteľského tímu (tab. 4). Vizualizácia potenciálneho zhodnotenia 1 tony papierenského kalu pre jednotlivé typy navrhnutých inovatívnych produktov je znázornená na obr. 3.



Obr. 2 Potenciál uplatnenia sa navrhnutých produktov na trhu

Tab. 4 Porovnanie hodnoty navrhnutých produktov na trhu pri využití 1 tony papierenského kalu na ich výrobu

Navrhnutý produkt (NP)	Substitút na trhu - - substitučný produkt (SP)	Objem (m3) alebo povrch (m2) jedného ks SP	Cena s DPH (EUR) jedného ks SP	Celkový objem hotových/vysušených NP (m3) na 1 tonu použitého papierenského kalu 55% suš., t.j. na 1,45 tony vlhkého kompozitu	Počet ks NP (N ks) na 1 tonu použitého papierenského kalu 55% suš., ak dizajn a rozmery produktov NP a SP sú rovnaké	Celková potenciálna cena s DPH (EUR) pre N ks NP, ak obchodné ceny produktov NP a SP sú rovnaké	
1	Fixačné prvky pre balenia - ochranný roh (75x75x75x hr.20)mm	ochranný roh z EPS (expandovaného polystyrénu) (75x75x75x hr.20)mm	0,000256 m3	0,42	1,07 (na základe testu)	4179,7	1 755,47
2	Odľahčená nábytkárska doska (2800x2070x60)mm	sendvičová odľahčená doska EGGGER EUROLIGHT® E1 (2800x2070x60)mm	0,348 m3	135	1,288 (na základe testu, zarátaný je aj objem dutín)	3,7	499,50
3	Kvetináč pre sukulenty (Ø90 x 75 x hr.10) mm	korkový kvetináč GrowFromNature (Ø90 x 75 x hr.10) mm	0,000227 m3	26,95	1,07 (na základe testu)	4713,7	127 034,22
4	Zvukovo izolačné stropné panely (1200x300x40)mm	stropné panely Ecophon Solo™ Baffle (1200x300x40)mm	0,0144 m3	88,76	1,07 (na základe testu)	74,3	6 594,87
5	Fasádne/interiérové dekoračné reliéfne dosky (595x595)mm	plastový reliéfny obklad z PVC-H Eclectica Diamond 3D (595x595)mm	0,354 m2 (SP je 3D škrupinová platňa s výškou reliéfu 10 mm *)	6,58	1,07 (na základe testu)	164,6 (* hrúbka dosky v najtenšom mieste bola zvolená 15 mm, potom hr. sa pohybuje v rozmedzí 15-25 mm, priemerná hr. je 18,3 mm, potom pre 1 ks NP rátame s objemom 0,0065 m3)	1 083,07



Obr. 3 Potenciálne zhodnotenie 1 tony papierenského kalu pre jednotlivé typy navrhnutých inovatívnych produktov

Závery

Projekt priniesol návrh zhodnotenia papierenského kalu - ako komponentu inovatívneho materiálu-kompozitu tvárniteľného v mokrom/vlhkom stave a trieskovo obrábateľného v suchom stave - na produktové inovácie v obalových systémoch, kde môže byť nahradený expandovaný polystyrén (EPS), v nábytkárstve na výrobu monolitných súčastí nábytku a sendvičových dosiek, nahradená môže byť preglejka, OSB a DTD dosky, a tiež na dekoračné reliéfne platne, kde môže byť nahradené PVC-H, PP a pod. Produktové inovácie z daného kompozitu na báze papierenského kalu môžu zahŕňať aj ďalšie aplikácie, napr. zvukovo-izolačné panely a rôzne spotrebné a dekoračné predmety.

Navrhnuté produkty boli hodnotené metódou 'Pughovej matice s váhou parametrov' na zistenie potenciálu ich uplatnenia sa na trhu. Hodnotených bolo 16 typov produktov pomocou 9 parametrov, na základe čoho bolo vypočítané celkové skóre pre každý produkt. Produkt s celkovo najvyšším skóre bol 'Zvukovo izolačné stropné panely' (47,5 bodu).

Bolo vypočítané aj potenciálne zhodnotenie 1 tony papierenského kalu prípadnou výrobou a predajom jednotlivých typov navrhnutých produktov, na základe potenciálnej celkovej hodnoty počtu kusov daného typu produktu, vyrobených z 1 tony spracovaného papierenského kalu (v kalkulácii sme predpokladali, že inovatívne produkty majú rovnaký dizajn, rozmery a obchodné ceny ako ich substitúty na trhu). Produkt s najvyšším potenciálnym zhodnotením bol v tomto prípade 'Kvetináč pre sukulenty' (127 034,22 EUR).

PodĎakovanie

Príspevok vznikol s podporou Internej projektovej agentúry (IPA) Technickej univerzity vo Zvolene, č. projektu IPA 5/2023: "Inovácia vo využití papierenského kalu na výrobu kompozitu a návrh produktov / produktovej rady z neho", a s podporou Projektu Erasmus+ č.: 2023-1-SK01-KA131-HED-000129371, ident. č. mobilít: 29371-MOB-0007 a 29371-MOB-0046. PodĎakovanie za spoluprácu patrí Akademii Sztuk Pięknych v Katowiciach.

Použitá literatúra

- ECLECTICA DIAMOND 3D, dostupné na: <https://stavebnyraj.sk/ponuka/interierove-obklady/3d-obklady-eclectica>.
- ECOPHON SOLO™ BAFFLE, <https://www.ecophon.com/en/ecophon/free-hanging-units-and-baffles/solo/solo-baffle/>,
https://www.ecophon.com/Util/login.aspx?ReturnUrl=%2fpricelist_cz%2f,
Name: cz_pricelistuser, Password: price352
- EGGER EUROLIGHT® E1, <https://www.lacnymaterial.eu/kategoria/velkoplosny-material/eurolight-dosky-surove/eurolight-doska-p2-60mm/>.
- GROWFROMNATURE, dostupné na: <https://www.growfromnature.com/products/cork-planter-sustainable-vegan-ecological>.
- LIKON M.: Recent advances in paper mill sludge management. In: Industrial Waste (book).
- MASLENNIKOV A., PERETZ R., VADIVEL V.K., MAMANE H.: Recycled Paper Sludge (RPS)-Derived Nanocellulose: Production, Detection and Water Treatment Application. In: Appl. Sci. 2022, 12(6), 3077, MDPI.
- OCHRANNÝ ROH Z POLYSTYRÉNU, dostupné na:
<https://www.sepas.cz/produkty/lisovane-vyrobky-z-penoveho-polystyrenu-eps/ochrann-prvky-a-rohy-z-penoveho-polystyrenu-eps/>, <https://www.akva-tera.sk>.
- PRASETYO J., NARUSE K., KATO T., BOONCHIRD C., HARASHIMA S., PARK E.Y.: Bioconversion of paper sludge to biofuel by simultaneous saccharification and fermentation using a cellulase of paper sludge origin and thermotolerant *Saccharomyces cerevisiae*TJ14. In: Biotechnology for Biofuels, volume 4, 2011.
- SHERMALE Y. AND VARMA M. B.: Effective use of Paper Sludge (Hypo Sludge) in Concrete. In: International Journal for Scientific Research & Development| Vol. 3, Issue 08, 2015 | ISSN (online): 2321-0613.
- SOUCY J., KOUBAA A., MIGNEAULT S., RIEDL B.: The potential of paper mill sludge for wood-plastic composites. In: Industrial Crops and Products, Volume 54, March 2014, Pages 248-256.

ZBORNÍK VÝSKUMNÝCH PRÁC
Január 2024

**Centrum pre rozvoj drevárskeho, nábytkárskeho
a celulózo-papierenského priemyslu**



Práce v zborníku boli posúdené v nezávislom recenznom konaní.

EDITOR

Ing. Michaela Peciarová, PhD.

GRAFICKÁ ÚPRAVA

Ing. Michaela Peciarová, PhD.

WEBOVÁ STRÁNKA

Ing. Maroš Kováč

Odporúčaná citácia:

**In: Zborník výskumných prác. Január 2024. Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s.,
Bratislava, 85 str. Dostupné online na www.centrumdp.sk. ISBN 978-80-973573-6-8**

© Printed by Pulp and Paper Research Institute, Dúbravská cesta 14, 841 04, Bratislava

ISBN 978-80-973573-6-8