



INOVATIVNA RABA BUKOVINE SLABŠE KAKOVOSTI IN OSTANKOV INNOVATIVE USE OF LOW QUALITY BEECHWOOD AND RESIDUES

Janja Zule^{1*}, Dominika Gornik Bučar², Jože Kropivšek²

UDK 630*89:176.1 *Fagus sylvatica*(045)

Izvleček / Abstract

Izvirni znanstveni članek / Original scientific article

Izvleček: Velike količine bukovine, ki ostajajo po sečnji ali kot ostanek lesnopredelovalne industrije, predstavljajo pomemben surovinski potencial. Predstavljene so možnosti učinkovite kemične predelave biomase v tržno zanimive produkte in opisani tehnološki postopki, ki to omogočajo. Iz bukovine lahko pridobivamo platformne kemikalije ter napredna goriva kot sta etanol in butanol. Novejši postopki delignifikacije omogočajo energetsko učinkovito in ekološko sprejemljivo proizvodnjo celuloznih vlaken, iz katerih lahko izdelujemo papir, tekstil ter nanofibrilirano in nanokristalinično celulozo. Lesna vlakna so primerna za pripravo lesno-plastičnih kompozitov, ki imajo širok spekter uporabnosti. Uporabni sta tudi hemicelulozna in ligninska frakcija. Predelava biomase poteka v skladu s konceptom biorafinerije.

Ključne besede: bukovina, kemična pretvorba biomase, biotehnološki postopki, ionske tekočine, nanofibrilirana celuloza, lesno-plastični kompoziti

Abstract: Abundant quantities of beechwood forest residues and industrial residues represent a potentially valuable raw material. Different options for the chemical processing of biomass to marketable products, as well as relevant technologies, are presented in this paper. Beechwood can be efficiently converted to platform chemicals and fuels, such as ethanol and butanol. Sophisticated delignification procedures enable energy efficient and environmentally friendly production of cellulose fibers to be used for paper and textiles, as well as to manufacture nanofibrillated and nanocrystalline cellulose. Wood fibers are suitable for the preparation of wood plastic composites, with a wide range of potential applications. Likewise, hemicellulose and lignin fractions may be conveniently used. Chemical conversion of biomass takes place within biorefineries.

Keywords: beechwood, chemical conversion of biomass, biotechnological procedures, ionic liquids, nanofibrillated cellulose, wood plastic composites

1 UVOD

1 INTRODUCTION

Okrog 3/5 površine Slovenije pokrivajo gozdovi, v katerih se nahaja 71 drevesnih vrst, od tega 10 iglavcev in 61 listavcev. Najpomembnejša je bukev, ki predstavlja kar 32,3 % celotne lesne zaloge, kar znaša 112,5 milj. m³ lesa (Poročilo ZZG, 2015). Bukovina je pomembna surovina v pohištveni industriji in v gradbeništvu, prav tako pa je primerna tudi za izdelavo okrasnih in uporabnih izdelkov za široko potrošnjo, med katerimi je najpomembnejša lesna galanterija (Kropivšek & Čufar, 2015). Presežni les in les slabše kakovosti ter najrazličnejši lesni ostanki, ki nastajajo

med predelavo, se zaradi visoke kurilnosti bukovine običajno namenjajo pridobivanju toplotne energije, torej v energetske namene. Na tržišču se pojavljajo v obliki drv, peletov in briketov, ki kot energenti ne dosegajo visoke dodane vrednosti. Iz surovine višje kakovosti je mogoče izdelati številne polizdelke in izdelke z visoko dodano vrednostjo, kar pa terja predvsem učinkovito delovanje gozdno-lesne verige in je podrobneje predstavljeno v prispevkih Kropivšek in Čufar (2015) ter Čufar et al. (2017) in je bilo temeljiteje preučevano v sklopu CRP projekta Racionalna raba lesa listavcev s poudarkom na bukovini. Poleg mehanskih in ostalih (tudi obdelovalnih) lastnosti pa lahko s pridom izkoriščamo tudi kemijsko strukturo bukovine za pridobivanje niza tržno zanimivih spojin (Zule, 2015). S tem se odpira široko področje inovativnih rab bukovine s poudarkom na celovitejši izrabi surovine slabše kakovosti in lesnih ostankov, ob hkratnem zagotavljanju načel krožnega gospodarstva (European Commission, 2017).

¹ Inštitut za celulozo in papir, Bogiščičeva 8, 1000 Ljubljana, SLO

² Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, SLO

* e-pošta: janja.zule@icp-lj.si; telefon: +386-1-200-2852

S kemično predelavo odsluženih izdelkov se podaljša njihov cikel, kar znižuje porabo surovin ter preko skrbne zasnove izdelkov nastajanje ostankov znižuje proti ničelni stopnji. S tem izdelki dejansko ohranjajo dodano vrednost, kolikor dolgo je to le mogoče. Po drugi strani pa surovini slabše kakovosti in lesnim ostankom močno povišamo njihov surovinski potencial, saj jih lahko uporabimo za številne druge namene.

Po ocenah je v slovenskih bukovih gozdovih 11 % dreves slabe kakovosti in nadaljnjih 21 % zadovoljive kakovosti (Jonozovič et al., 2012). Iz dreves najslabše kakovosti po ugotovitvah raziskav dobimo manj kot 40 % hlodovine (natančneje 36 %), kar pomeni, da več kot 60 % lesne mase pogosto ni izkoriščene oz. se jo samo deloma porabi za energetiko, saj velik del prostorninskega lesa pogosto ostaja v gozdu (Marenče et al., 2016). Pri ostalih kakovostnih razredih dreves je količina lesa, ki ne sodi v kategorijo hlodovine med 30 in 40 %. Tudi pri predelavi (kakovostne) hlodovine v žagan les in nadalje v izdelke višje dodane vrednosti nastaja veliko lesnih ostankov v obliki žagovine, kosovnih ostankov, lesnega prahu ipd. Če predpostavimo, da je žagan les končni proizvod, se nam pri proizvodnji le-tega pojavi od 53 do 75 % lesne mase (računano na bruto volumen drevesa), ki predstavlja potencial za nova oz. alternativna področja uporabe. Pri razžagovanju bukove hlodovine je v povprečju 13 % žagovine (od 8–19 %) in 20 % (od 8–22 %) kosovnih ostankov (Gornik Bučar, 1997). Trenutno se večina teh ostankov uporabi za kurjavo oz. za pridobivanje toplotne energije.

Ob predpostavki, da bi bila letna količina posekane bukovine 1.000.000 m³, lahko grobo ocenimo, da se gibljejo potencialne količine lesne mase, ki niso primerne za žagarsko ali furnirsko proizvodnjo in/ ali pa nastajajo v primarni proizvodnji, med 530.000 m³ in 750.000 m³. Seveda pa se ta masa pojavlja v različnih oblikah in različnih stopnjah dezintegriranosti. V prispevku so predstavljene možnosti predvsem inovativnih rab lesa slabše kakovosti in lesnih ostankov za kemično predelavo, kar pomeni razširitev osnovne gozdno-lesne verige v povezavi s kemično industrijo in drugimi z njo povezanimi panogami, kar močno povečuje izkoriščanje naravnih potencialov lesne surovine. Izziv vsekakor obstaja pri organizaciji logistike (velika razpršenost te surovine).

2 LASTNOSTI IN POMEN BUKOVINE KOT ALTERNATIVNE SUROVINE

2 CHARACTERISTICS AND IMPORTANCE OF BEECHWOOD AS AN ALTERNATIVE RAW MATERIAL

Bukovina je tradicionalna surovina za proizvodnjo celuloze in papirja. Povprečna dolžina bukovih vlaken znaša 0,9 mm, širina 22 µm in debelina celične stene 4,5 µm (Fengel & Wegener, 1989). Zaradi specifične morfološke strukture se celulozna vlakna uporabljajo kot polnilo v nekaterih vrstah papirja, kjer vplivajo na mehko in voluminoznost, izboljšajo pa tudi nekatere tiskovne lastnosti.

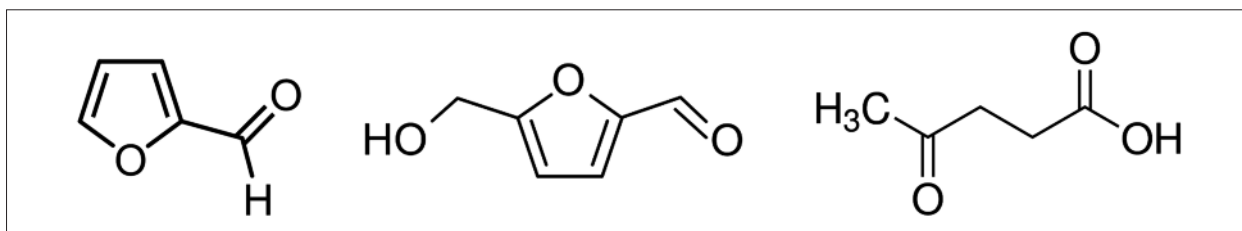
Bukov les ima tipično kemijsko strukturo listavcev, in sicer vsebuje 43 do 49 % celuloze, 25 do 30 % hemiceluloze ksilana in 20 do 25 % lignina, poleg tega pa še okrog 2 % nizkomolekularnih ekstraktivnih komponent in anorganskih snovi. Predstavlja bogat vir biomase in obnovljiv surovinski potencial, ki pa v trenutnih razmerah še ni optimalno izkoriščen. Zlasti to velja za ostanke po sečnji kot so npr. skorja, grče, veje, vrhovi dreves, poškodovan les in pa ostanki iz lesnopredelovalne industrije, kamor prištevamo oblance, ostružke, odrezke, žagovino in lesni prah. Gre za veliko, tehnološko pomembno količino obnovljive biomase, ki jo je možno kemično predelati v visokokakovostna bio-goriva in tržno zanimive spojine.

Pri kemični predelavi les običajno s pomočjo ustreznih reagentov pri povišanih temperaturah in tlakih razklopimo v njegove sestavne dele, in sicer strukturne ogljikove hidrate (celuloza, hemiceluloza) in lignin. Te lahko v nadaljevanju uporabimo v njihovi osnovni, to je polimerni obliki, ali pa jih modificiramo oz. naprej fragmentiramo in pretvorimo v različne uporabne produkte kot so sladkorji, alkoholi, organske kisline, furfural, vanilin, polifenoli in številne druge spojine, ki so uporabne v kemični, farmacevtski in živilski industriji. Nekatere pridobljene spojine služijo kot osnovni molekularni gradniki za sintezo polimernih materialov, ki so jih do sedaj proizvajali pretežno iz fosilnih surovin kot so nafta, premog in zemeljski plin (Hongbin & Lei, 2013).

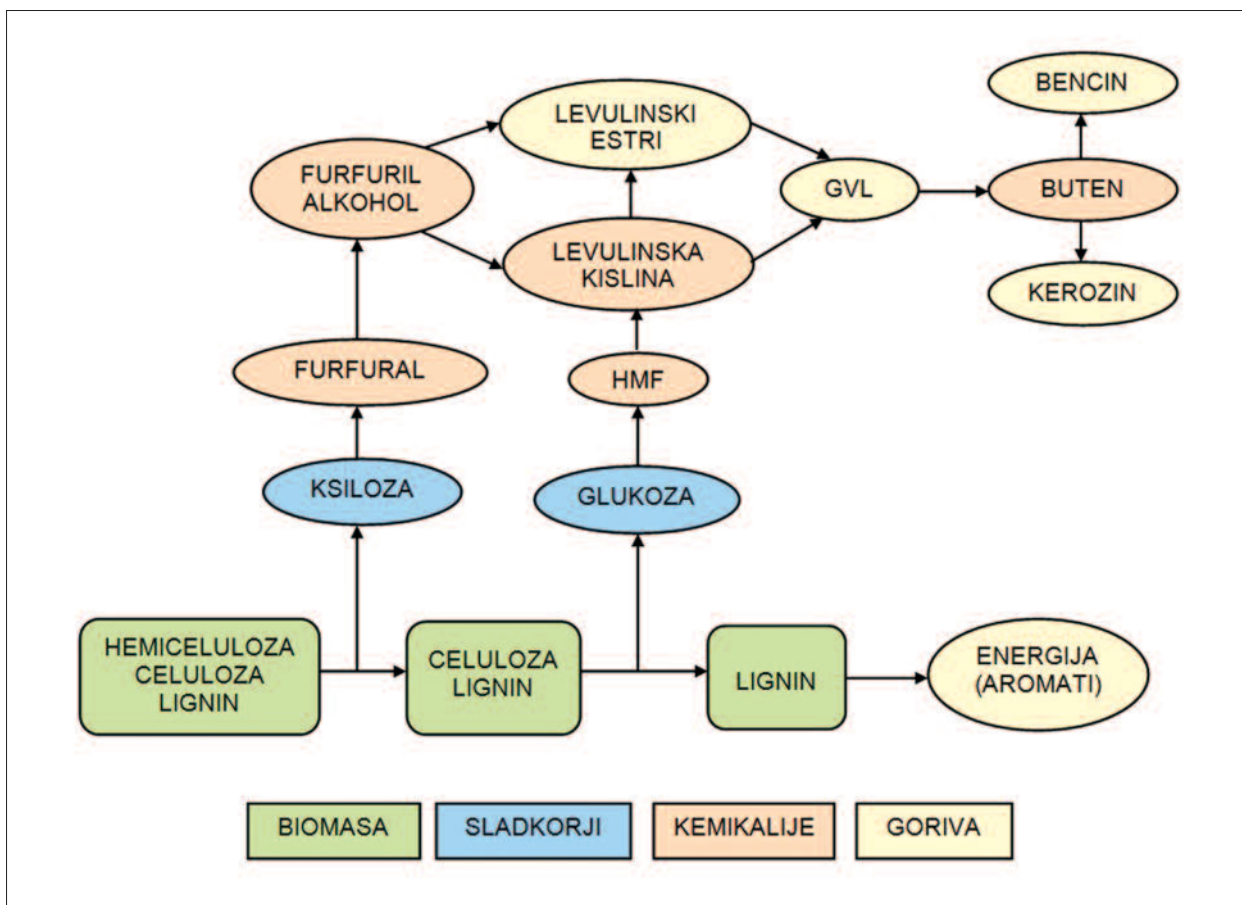
Obstajata dva osnovna koncepta procesiranja biomase, in sicer lahko celulozo in hemicelulozo kemijsko razklopimo kot enoten material ali pa vsako polimerno frakcijo posebej. Istočasna pretvorba ogljikovih hidratov se izvaja v termičnih procesih kot sta uplinjanje ali piroliza, medtem ko pri posamični pretvorbi izoliramo celulozna vlakna, npr. za proizvodnjo

papirja ali tekstila, hemicelulozo pa pretvorimo v furfural ali biogorivo. Možna je tudi hidroliza celuloze do glukoze in pretvorba slednje preko hidroksimetilfurfurala v levulinsko kislino. Slednja vsebuje ketonsko in karboksilno funkcionalno skupino in je zato primeren intermediat za pripravo številnih tehnološko pomembnih derivatov. Furfural, hidroksimetilfurfural (HMF) in levulinska kislina spadajo med osnovne gradnike v kemični industriji (slika 1). Prav tako je zelo

pomemben intermediat gama-valerolakton (GVL), ki ga dobimo z redukcijo levulinske kisline in je ena od t.i. platformnih kemikalij. Uporaben produkt razklopa je tudi lignin, in sicer kot visokomolekularni polimer oz. v obliki aromatskih fragmentov, ki se uporabljajo kot ciljne kemikalije (vanilin) ali kot intermediiati v kemijskih sintezah. Shema kemične pretvorbe lignocelulozne biomase je prikazana na sliki 2 (Wettstein et al., 2012, Maity, 2015).



Slika 1. Strukturne formule furfurala, hidroksimetilfurfurala in levulinske kisline
 Figure 1. Structural formulas of furfural, hydroxymethylfurfural and levulinic acid



Slika 2. Pretvorba lignocelulozne biomase v goriva in kemikalije
 Figure 2. Conversion of lignocellulosic biomass to fuels and chemicals

3 PREGLED MOŽNOSTI KEMIČNE PREDELAVE BUKOVINE SLABŠE KAKOVOSTI IN LESNIH OSTANKOV

3 OVERVIEW OF CHEMICAL PROCESSING OF LOW QUALITY BEECHWOOD AND RESIDUES

3.1 UTEKOČINJANJE

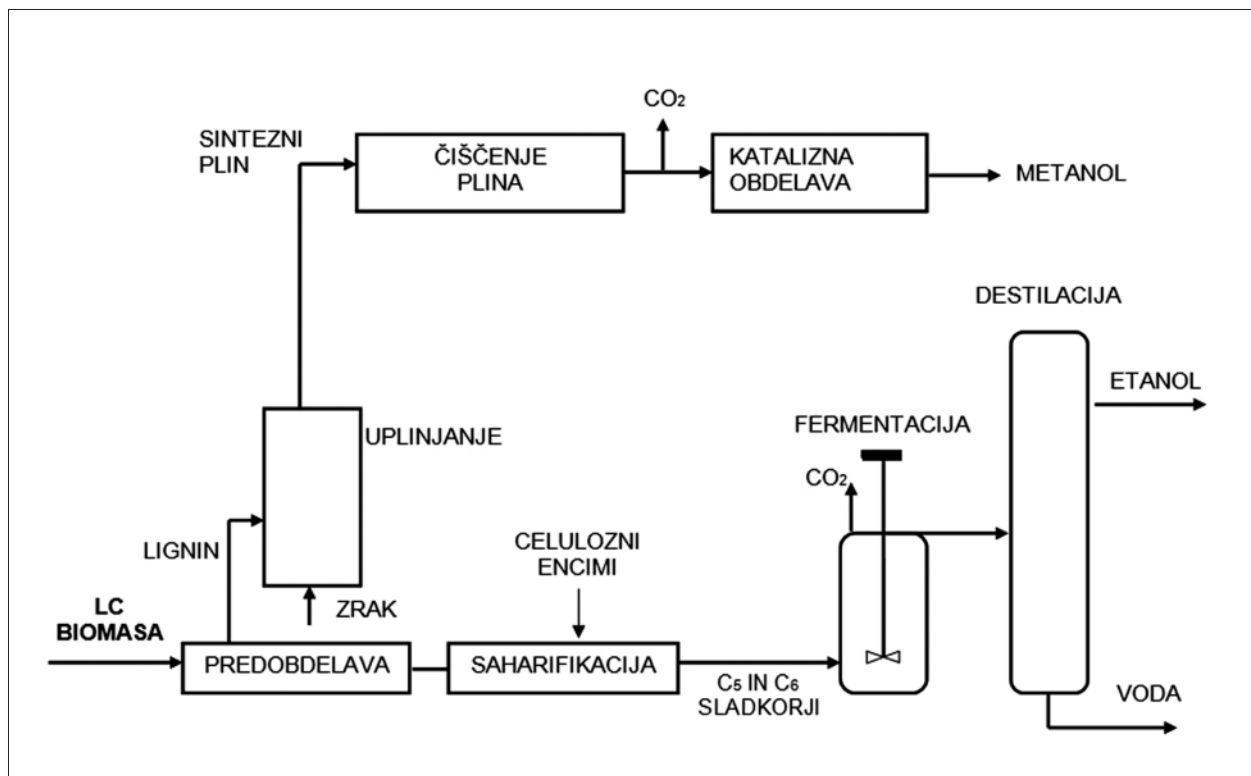
3.1 LIQUEFACTION

Homogeniziran les in lesne ostanke je možno učinkovito utekočiniti, in sicer z dodatkom kemikalij, npr. glicerola in žveplene kisline, pri čemer osnovne strukturne komponente pri povišani temperaturi in tlaku pretvorimo v njihove nižje sestavne dele. Utekočinjena biomasa je surovina za sintezo novih, okoli prijaznih polimerov. Uporablja se kot dodatek lepilom in vezivom, kjer deluje predvsem kot lovilec formaldehida (Poljanšek et al., 2013). Iz njega izdelujejo poliestre in poliuretanske pene in je hkrati kakovostno gorivo, saj znaša njegova kurilna vrednost med 22 in 24 MJ/kg, kar je več v primerjavi z rjavim premogom, lignitom in suhim lesom, vendar pa je večja uporaba zaradi korozivnosti še vprašljiva (Kunaver, 2014).

3.2 PROIZVODNJA BIOETANOLA

3.2 PRODUCTION OF BIOETHANOL

Etanol nastaja v procesu fermentacije materialov, ki vsebujejo sladkorje. Ena od potencialnih surovin je tudi les. Kurilna vrednost etanola znaša 29,7 MJ/kg. Kot energent se lahko uporablja čisti etanol, običajno pa etanol dodajajo bencinu v pogonskih motorjih. Je ekološki energent, pridobljen iz obnovljivih virov. Pri proizvodnji etanola je potrebno les najprej mehansko, kemijsko ali biološko obdelati, da razrahljamo njegovo strukturo ter odstranimo lignin in del hemiceluloze, preostali del pa s pomočjo encimov hidroliziramo do glukoze in drugih enostavnih sladkorjev, ki jih v nadaljevanju fermentiramo do etanola z dodatkom ustreznih mikroorganizmov. Sledi ločba nastalega etanola od ostalih komponent s pomočjo destilacije. Lignin, ki ni ogljikov hidrat in se ne more fermentirati, lahko s termokemičnim procesom uplinjanja pretvorimo v sintezni plin, katerega nato s pomočjo kataliziranih reakcij pretvorimo v metanol ali druge transportne energente (Lin & Tanaka, 2006). Shema postopka je prikazana na sliki 3.



Slika 3. Proizvodnja bioetanola iz lignocelulozne biomase

Figure 3. Bioethanol production from lignocellulosic biomass

3.3 PROIZVODNJA BUTANOLA

3.3 BUTANOL PRODUCTION

Tudi butanol je alternativni reagent, ki se dobro meša z bencinom. Ima 30 % višjo energetska vrednost kot etanol. Ima nizek parni tlak in je manj vnetljiv v primerjavi z drugimi tekočimi gorivi. Butanol lahko proizvajamo iz lignocelulozne biomase in sicer kot čisti produkt ali v zmesi z acetonom in etanolom (ABE zmes). Slednja je izvrstno gorivo. Nekateri spojine, ki nastajajo kot intermedijati pri biokemični pretvorbi biomase, npr. furfural, ocetna in ferulična kislina, zavirajo nastanek butanola. Proizvodnja je zaenkrat še relativno draga, modifikacija obstoječih tehnologij pa predstavlja velik izziv za prihodnost. Butanol je tudi ena najpomembnejših platformnih kemikalij v kemični industriji (Cascone, 2007).

3.4 PROIZVODNJA MLEČNE KISLINE IN PLA PLASTIKE

3.4 PRODUCTION OF LACTIC ACID AND PLA PLASTIC

S fermentacijo glukoze iz lignocelulozne biomase lahko pridobimo mlečno kislino in iz nje polimlečno kislino (PLA), ki je tipičen primer biorazgradljivega plastičnega materiala, s širokim potencialom uporabnosti. Slednja je že nadomestila nerazgradljivi polietilen fosilnega izvora v številnih aplikacijah. Pomembno je poudariti, da za proizvodnjo ne bo več potrebno izrabljati prehranskih virov, kot je npr. koruzni škrob, saj so lesni ostanki dobra alternativna surovina (Jung & Lee, 2011).

3.5 PRIDOBIVANJE KSILANA

3.5 PRODUCTION OF XYLAN

Ksilan je osnovna hemicelulozna komponenta v bukovem lesu, iz katerega ga lahko izoliramo v polimerni obliki ali v obliki pentoznih monomerov po ustrezni hidrolizi. Ksilan je uporaben kot funkcionalni dodatek v prehrani in je dietna vlaknina. Služi za proizvodnjo hidrogelov oz. biorazgradljivih premazov in matric za mikrokapsule. Iz njega lahko pridobivamo ksilitol, ki je pomembno sladilo v živilski industriji. Ksilan je tudi osnovna sestavina številnih farmacevtskih pripravkov. Iz hidroliznih produktov ksilana lahko sintetiziramo ferulično in mlečno kislino ter številne alkohole (Saha, 2003).

3.6 PRIDOBIVANJE CELULOZNIH VLAKEN

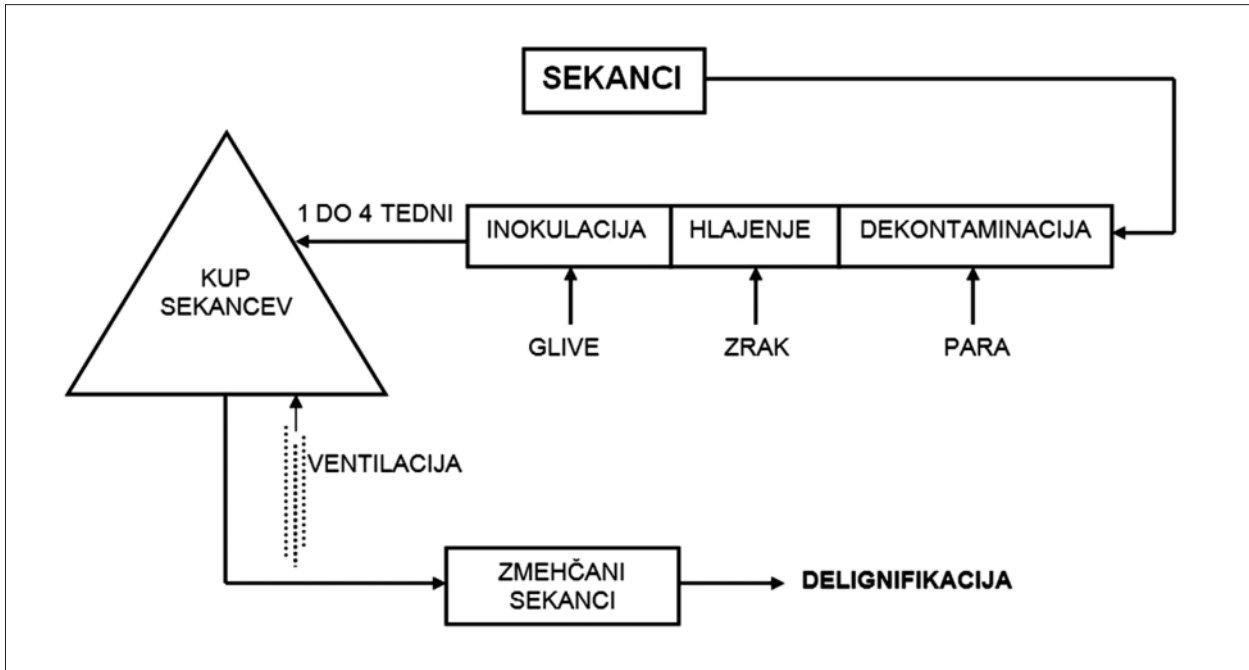
3.6 PRODUCTION OF CELLULOSE FIBERS

Prevladujoča komponenta bukovine je celuloza, ki tvori vlakna. Tehnološko najpomembnejša kemijska postopka pridobivanja vlaken sta kisli sulfitni in alkalni sulfatni oz. kraft postopek. Po slednjem je proizvedenih okrog 75 % celuloznih vlaken za proizvodnjo papirja. Izkoristek se giblje med 50 in 60 %, preostanek biomase se nahaja v ligninski lužnici, ki se lahko uporablja kot energent. Danes obrati za proizvodnjo celuloze delujejo kot biorafinerije, saj poleg vlaken za papir in tekstil pridobivajo še celo vrsto tržno zanimivih vzporednih produktov iz preostalega, nevlakninskega dela lignocelulozne biomase.

3.6.1 Biotehnološki postopki

3.6.1 Biotechnological processes

Mnogo raziskav je v zadnjih letih usmerjenih v alternativne biotehnološke postopke delignifikacije, z namenom zmanjšati porabo energije in kemikalij ter znižati emisije v okolje. Biotehnološki postopki omogočajo energetska učinkovito odstranjevanje lignina ob sočasnem pridobivanju čiste celuloze z visoko stopnjo polimerizacije. Nekateri mikroorganizmi, npr. glive bele trohnobe s svojim encimskim sistemom (peroksidaze, ksilanaze) razkrajajo lignin in hemicelulozo. S svojim delovanjem hkrati mehčajo biomaso in jo naredijo bolj porozno. Posledično je potrebno manj energije za mletje oz. manj kemikalij za odstranjevanje ostankov lignina in hemiceluloze. Glive bele trohnobe selektivno razkrajajo lignin, medtem ko puščajo celulozo praktično nedotaknjeno. Biotehnološki postopek delignifikacije lahko poteka v različnih vrstah reaktorjev, pri čemer je treba spremljati in optimirati temperaturo, vlago, prezračevanje in dodatek hraniv. Glive bele trohnobe tudi kemijsko modificirajo celulozo s sproščanjem oksalne kisline in posledičnim pripajanjem karboksilnih skupin na površino vlaken. Dodane hidrofilne skupine povzročijo vezavo vode v strukturo in s tem nabrekanje biomase, kar ima za posledico lažjo delignifikacijo. Karboksilne skupine na vlaknih dejansko aktivirajo njihovo površino in utrjujejo medvlakenske povezave, kar vodi do izboljšane mehanske jakosti papirja. Biotehnološki postopki delignifikacije so ekološko sprejemljivi, saj izkoriščajo biološke procese, ki potekajo v naravi. Za delignifikacijo je treba dodajati manj kemikalij, hkrati pa se porabi manj energije. Največja pomanjkljivost je, da je proces dokaj počasen, saj mikroorganizmi potrebu-



Slika 4. Biotehnološki postopek priprave lesa za delignifikacijo

Figure 4. Biotechnological process of wood preparation for delignification

jejo določen čas, da opravijo svoje delo. Shema postopka je prikazana na sliki 4 (Singh et al., 2010).

3.6.2 Organosolv postopki

3.6.2 Organosolv processes

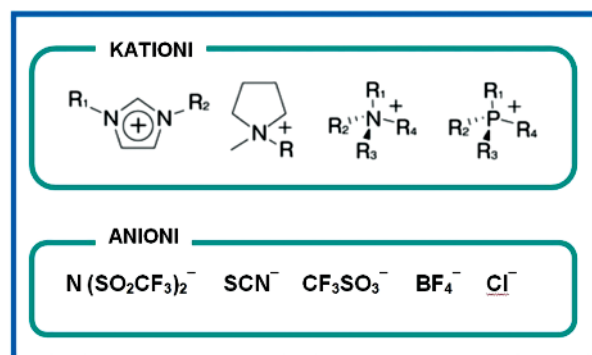
Pri organosolv postopkih lahko lignocelulozno biomaso pretvorimo v celulozna vlakna, hemicelulozne sladkorje in nizkomolekularni lignin z enostopenjskim procesom. Za delignifikacijo uporabljamo organska topila (z ali brez katalizatorja). Učinkovito odstranimo lignin in del hemiceluloze, pri čemer ostaja zelo čista celulozna frakcija. Organsko topilo lahko po končanem postopku odparimo in ponovno uporabimo, kar močno zniža ceno postopka. Vse frakcije so čiste in jih je možno pretvoriti v uporabne produkte. Najpogosteje uporabljeni topila sta metanol in etanol, in sicer predvsem zaradi nizkega vrelišča (Johansson et al., 1987, Aziz & Sarkanen, 1989).

3.6.3 Postopki razklopa z uporabo ionskih tekočin

3.6.3 Delignification by use of ionic liquids

Ionske tekočine so topila, ki omogočajo zelo učinkovito frakcionacijo lignocelulozne biomase. V bistvu gre za tekoče soli, ki jih običajno sestavljajo veliki in asimetrični organski kationi in enostavni anorganski anioni (slika 5). Njihove lastnosti lahko poljubno

spreminjamo s spreminjanjem sestave kationa in aniona. Imajo nizko tališče, tako da so pri sobni temperaturi v tekočem stanju. Ker te soli zelo težko kristalizirajo, je ionska tekočina tekoča v širokem temperaturnem območju. So kemijsko in termično stabilne, praktično nimajo parnega tlaka in niso vnetljive. Imenujemo jih "zelena" topila, ki niso toksična ali eksplozivna. Značilno je, da lahko v ionskih tekočinah raztapljamo vse komponente biomase istočasno, ne da bi pri tem porušili njihovo molekularno strukturo. Z ionskimi tekočinami lahko pri zelo milih pogojih raztopimo visoko koncentracijo celuloze, pri



Slika 5. Tipični kationi in anioni ionskih tekočin

Figure 5. Typical cations and anions of ionic liquids

čemer lahko topilo popolnoma recikliramo. Postopek raztapljanja je hiter, pri čemer ni zaznati negativnih vplivov na okolje. Z uporabo ionskih tekočin se odpira možnost za proizvodnjo celuloze pri nizkih temperaturah in atmosferskem tlaku. Visoka cena ionskih tekočin zaenkrat še onemogoča njihovo širšo uporabo v industriji (Kilpeläinen et al., 2007, Li et al., 2010).

4 DERIVATI CELULOZE

4 CELLULOSE DERIVATIVES

Celuloza je v bistvu polialkohol. Hidroksilne skupine lahko zaestrimo z organskimi ali anorganskimi kisljinami, pri čemer dobimo nekatere zelo uporabne produkte. Mednje prištevamo celulozni nitrat, ki se uporablja v proizvodnji plastike, lakov, filmov in premazov. Celulozni ksantat dobimo, če obdelujemo celulozo z ogljikovim disulfidom. Iz njega izdelujemo viskozna vlakna, ki se uporabljajo v tekstilstvu. Pomemben derivat celuloze je celulozni acetat, ki ga dobimo, če celulozo obdelujemo z acetanhidridom pri povišani temperaturi in prisotnosti žveplene kisline kot katalizatorja. Iz acetata pripravljamo acetatna vlakna za tekstil, poleg tega je uporaben tudi za proizvodnjo plastike, filmov, lakov, folij in membran. S celulozo lahko tvorimo tudi številne premrežene kopolimere z različnimi organskimi koreaktanti, pri čemer dobimo uporabne, biorazgradljive produkte (Alen, 2011).

4.1 NANOFIBRILIRANA IN NANOKRISTALINIČNA CELULOZA

4.1 NANOFIBRILLATED AND NANOCRYSTALLINE CELLULOSE

Celulozne molekule se povezujejo v fibrile, skupki fibril pa sestavljajo celulozna vlakna. Posamezne fibrile imajo premer med 20 in 100 nm, njihova dolžina pa znaša do 100 μm . Nanofibrilirano celulozo (NFC) je možno pridobiti iz vlaken z mehanskim razslojevanjem, ki ga izvedemo s pomočjo visokih strižnih sil. Postopek poteka v visokotlačnih ali ultrazvočnih homogenizatorjih po predhodni kemični ali encimatski obdelavi celulozних vlaken, s čimer dosežemo lažje razslojevanje vlakninske strukture. Druga oblika celulozних nanodelcev so nanokristali (CNC), ki jih dobimo iz celuloze s kislinsko hidrolizo, pri čemer se amorfni deli celulozних fibril razgradijo, kristalinični deli pa se z nadaljnjo ultrazvočno obdelavo pretvorijo v nanokristale z visoko stopnjo kri-

staliničnosti. Celulozni nanokristali imajo premer 2 do 20 nm in dolžino 100 do 600 nm. Obe vrsti delcev pa imata različno morfologijo. CNC so kratki in togi delci, medtem ko imajo NFC dolgo nitasto obliko s kristaliničnim in amornim delom. Če dodamo NFC delce k različnim vlakninskim in polimernim materialom, s tem povečamo njihovo jakost, vezivnost, fleksibilnost in številne druge lastnosti, kar je zlasti pomembno pri razvoju lahkih, močnih, funkcionalnih in biorazgradljivih kompozitov (Veigel et al., 2011, Žepič et al., 2014, Žepič et al., 2015).

5 LESNO-PLASTIČNI KOMPOZITI

5 WOOD PLASTIC COMPOSITES

Z vgrajevanjem vlaknastih materialov, npr. lesnih ali celulozних delcev v polimerno, plastično matrico dobimo t.i. lesno-plastične kompozite, katerih lastnosti so odvisne od komponent, ki jih sestavljajo. Za pripravo novih materialov lahko uporabljamo lesna vlakna v obliki lesovine, žagovine ali lesne moke, torej izkoriščamo najrazličnejše ostanke lesnopredelovalne industrije. Novo nastali materiali vsebujejo od 5 do 70 % lesne frakcije, medtem ko je polimerna matrica največkrat polietilen (PE) fosilnega izvora ali polimlečna kislina (PLA), pridobljena iz obnovljivih virov. Lesna vlakna imajo vlogo ojačitvene komponente in nadomeščajo steklena vlakna. Njihova prednost pred slednjimi je, da izhajajo iz obnovljivega vira, so lahka (nizka gostota), močna, razpoložljiva in poceni. Lesno-plastične kompozite izdelujejo s tehnikami ekstrudiranja ter brizgalnega in tlačnega vlivanja. Uporabljajo se v avtomobilski industriji za izdelavo notranjih delov, za ohišja gospodinjstskih aparatov, za proizvodnjo predmetov za široko potrošnjo, embalaže in medicinskih pripomočkov. Nadaljnji razvoj lesno-plastičnih kompozitov predstavlja velik potencial, saj omogoča boljše izkoriščenost razpoložljive lesne biomase ob hkratnem zmanjšanju vplivov na okolje zaradi nadomeščanja fosilnih surovin z obnovljivimi (Gurunathan et al., 2015, Zule et al., 2016, Žepič et al., 2016).

6 RAZPRAVA

6 DISCUSSION

Glede na dejstvo, da bukovina v naših gozdovih predstavlja največjo lesno zalogo (Poročilo zavoda za gozdove Slovenije o gozdovih za leto 2015), in ob

upoštevanju dejstva, da se kljub stremenju k čim boljšemu izkoriščanju lesa že v fazi od stoječega drevesa do primarne lesne proizvodnje pojavi več kot 50 % lesne biomase, ki ni primerna za predelavo v tradicionalne izdelke, je nujen razmislek o možnih inovativne rabe te lesne biomase. Zagotovo se določen delež te biomase že uporablja v različne namene, trenutno predvsem v energetske. Izraba biomase izključno v energetske namene je sicer lahko za posameznika dobičkonosna, vendar ta način pomeni po sistemu krožnega gospodarstva najkrajši možen cikel in tudi najkrajšo gozdno-lesno verigo. Zato je smiselno in nujno poiskati druge, inovativne rabe, ki bi ta cikel podaljševale, predvsem pa razširile gozdno-lesno verigo z drugimi panogami/gospodarskimi področji.

Za učinkovito rabo bukovine je nedvomno nujno učinkovito delovanje gozdno-lesne verige (Kropivšek & Gornik Bučar, 2017 (v tisku), pri čemer je treba zagotoviti pogoje za delovanje primarne lesne proizvodnje, ki poleg gozdarstva ustvari največji potencial biomase (lesnih ostankov), ki je zanimiv za iskanje inovativnih (drugačnih, alternativnih) rab. Velika prednost izrabe ostankov primarne lesne proizvodnje je predvsem v tem, da so večinoma skoncentrirani na relativno majhnem prostoru, so nekontaminirani in lahko že do določene faze deintegrirani, kar močno poenostavlja logistiko in postopke izkoriščanja. V primeru, da z inovativno rabo teh ostankov proizvedemo izdelke z visoko dodano vrednostjo, se spremeni tudi ekonomika celotne verige oz. njenih deležnikov, saj se s tem poveča potreba po lesnih ostankih, kar jim v končni fazi povzraha nabavno vrednost, kar ima zagotovo pozitiven (posreden) vpliv na uspešnost delovanja primarne lesne proizvodnje. Poleg tega pa bi s tem dosegli celovitejšo izrabo obnovljivih virov, podaljšali njihov gospodarskih cikel, močno okrepili predelovalno industrijo ter razširili gozdno-lesno verigo na nova področja, s čimer bi povezovali več različnih deležnikov, krepili mrežne organiziranosti in zagotovili potencial za odpiranje novih delovnih mest.

Med možnostmi za inovativno izrabo bukove biomase, predstavljene v prispevku, so nekatere še v pilotni fazi ali celo v fazi poizkusov, npr. delignifikacija z ionskimi tekočinami ter proizvodnja butanola in mlečne kisline, nekatere pa se že izvajajo na industrijskem nivoju ali so v fazi optimizacije, npr. proizvodnja ksilana in ksilitola. Prednosti, pomanj-

kljivosti in tehnološke zahtevnosti različnih rab na tem mestu nismo obravnavali, vsekakor pa jih je treba pri odločitvi rabe temeljito pretehtati in upoštevati. Zagotovo pa so nujna vlaganja v temeljne raziskave materialov in procesov ter prenos novih, inovativnih znanj na pilotni in industrijski nivo.

Problematika (ne)izkoriščenosti »nežagarske« biomase je v zadnjih letih zaradi propada številnih podjetij, ki so bila glavni porabnik biomase, povsem drugačna kot je bila v preteklosti. Tako so pred skoraj petindvajsetimi leti (Devjak et al., 1993) poročali, da je bila poraba manjvrednega lesa, kamor sodijo predvsem žagarski ostanki, celulozni les in drobni gozdni sortimenti, razporejena med štiri proizvajalke ivernih plošč, podjetjem za proizvodnjo vlaknenih plošč ter več proizvajalk celuloze in papirja, ki so ob polnem delovanju potrebovale surovino v obsegu 1,350 milj. m³, in polovico te količine so dobili iz domačih virov. Tovrstna raba je bila s stališča krožnega gospodarstva učinkovita in se ni iskalo drugih. Trenutno je od naštetih podjetij delujoče le še podjetje za proizvodnjo vlaknenih plošč, ki letno porabi okrog 250.000 m³ manj vredne hlodovine in prostorninskega lesa, pri čemer se ne omejuje na bukovino.

V Sloveniji imamo samo en obrat za kemično predelavo lesa, kjer iz kostanjevega in hrastovega lesa izdelujejo različne taninske in druge stranske produkte za usnjarsko, farmacevtsko, živilsko in tekstilno industrijo. Že dlje časa nimamo več proizvodnje celuloznih vlaken s kemijsko delignifikacijo, tako da je papirna industrija v veliki meri odvisna od uvoza vlakninskih surovin, tako primarnih kot tudi recikliranih. Trenutno delujeta dva integrirana obrata za proizvodnjo lesovine, ki pa v procesu uporabljata predvsem les iglavcev in topola. Letna poraba primarne bukove celuloze v papirni industriji se giblje med 15.000 in 20.000 tonami. Pričakovati je, da bo šel nadaljnji razvoj papirništva v smeri razvoja in proizvodnje nizko gramskih papirjev z večfunkcionalnimi lastnostmi. Z vgradnjo nanoceluloze v osnovno strukturo papirja in/ali v premaze bo možno take lastnosti tudi doseči in jih poljubno optimizirati.

Glede na velike količine razpoložljive biomase je smiselno ponovno razmišljati o vzpostavitvi pilotnega ali industrijskega obrata za kemično predelavo, ob predpostavki, da bi slednji deloval kot biorafinerija s kapaciteto celovite izrabe vseh komponent lesa za proizvodnjo kemikalij, bio-materialov in energije.

7 ZAKLJUČEK

7 CONCLUSION

Pričakovati je, da bodo obnovljive surovine in bio-osnovani produkti v naslednjih desetletjih postopoma zamenjali fosilne vire in tehnologije predelave. Za prehod v bio-gospodarstvo bo potrebno definirati potencialne naravne surovine in razviti ekonomsko in okoljsko sprejemljive tehnologije njihove predelave. Za bukovo biomaso z gotovostjo lahko rečemo, da je razpoložljiva perspektivna biosurovina, ki je trenutno podcenjena oziroma ni ustrezno uporabljena, saj se uporablja predvsem v energetske namene (kot kurivo). Pri tem njen potencial ni dovolj izkoriščen, predvsem pa ne podpira krožnega gospodarstva in uspešnejšega delovanja gozdno-lesne verige. Zato je smiselno in nujno poiskati druge, inovativne rabe. Ker je bukovina zaradi svojih kemijskih lastnosti zelo primeren material za kemično predelavo, kjer je možno in smotrno uporabiti različne kategorije ostankov lesnopredelovalne industrije kot so skorja, žagovina in lesni prah pa tudi prostorninski les in sečne ostanke, so v prispevku predstavljene tudi te rabe. Nekatere od njih so še v pilotni fazi ali celo v fazi poizkusov kot npr. delignifikacija z ionskimi tekočinami, nekatere pa se že izvajajo na industrijskem nivoju ali so v fazi optimizacije. Ocenjujemo, da so vlaganja v temeljne raziskave materialov in procesov ter prenos novih, inovativnih znanj na pilotni in industrijski nivo nujna. Z njihovim delovanjem bi podaljšali njihov krožni gospodarski cikel, močno okrepili ter razširili gozdno-lesno verigo ter zagotovili potencial za odpiranje novih delovnih mest. Ena izmed rešitev bi bila vzpostaviti pilotno ali industrijsko biorafinerijo s potencialom celovite izrabe biomase, ki je v velikih količinah že na voljo.

8 POVZETEK

8 SUMMARY

Beech is the most abundant tree species in Slovenia, and constitutes 32.3% of growing stock, which amounts to 112.5 million m³ of wood. It is primarily used for the furniture and construction industries, where large quantities of different residues are left behind after processing. It is estimated that on average about 53 to 75% of wood biomass remains in the form of sawdust, shavings, cuttings, tree tops, bark and branches after logging and indu-

strial processing. Much of these residues end up as fuel, though they represent renewable raw materials, suitable for chemical conversion to high-added value products.

Beechwood has a typical hardwood structure and is composed of 43-49% cellulose, 25-30% hemicellulose (xylan), 20-25% lignin and 2-3% extractives and ash. Its biomass may be converted to individual fractions by suitable pretreatment and chemical processing, using carefully selected reagents and technological conditions. Cellulose fibers are an important raw material in the paper, textile and chemical industries; xylan may be used as dietary fiber, for the production of hydrogels, coatings, microcapsules, pills and sweeteners; while lignin is an efficient binder, dispersant, thermoplastic and additive in different preparations. Another approach is the conversion of beechwood to low molecular weight components and biofuels, such as bioethanol and butanol, which are used as advanced transportation fuels. Wood carbohydrates may be converted by chemical or enzymatic hydrolysis to monomer sugar units. and the latter to furfural, hydroxymethylfurfural (HMF) and levulinic acid, which are platform chemicals and serve as building blocks for the synthesis of plastics and industrial chemicals. Polylactic acid (PLA) is the product of fermentation of glucose to lactic acid. which is subsequently polymerised to polymeric PLA. Vanillin and numerous other aromatics may also be manufactured from lignin for further processing in chemical, pharmaceutical and food industries.

Beechwood is a traditional raw material in the pulp and paper industry. Conventional delignification is usually carried out by sulphite or kraft procedures, where lignin residue is burnt for energy recovery. Alternatively, pulping may be conducted by the use of organic solvents in order to produce pure cellulose, xylan and lignin fractions, while the applied solvent may be efficiently recycled and reused. Future pulping technologies may consider the use of ionic liquids as "green" solvents to obtain all three polymeric materials in the purest form at mild technological conditions. The modern pulp and paper industry is designed to apply biorefinery processes, producing different marketable products and bioenergy.

Cellulose may be derivatized using different reagents to produce high-added value polymers.

The most promising derivatives appear to be nanocrystalline and nanofibrillated cellulose, due to their excellent properties. Small additions of these to different materials can significantly improve their mechanical strength and performance.

Wood and cellulose fibers may efficiently replace synthetic fibers as reinforcing components in thermoplastic materials. They can be bound in different polymeric matrices to produce wood plastic composites (WPC) with a wood fraction of up to 70%. These newly developed materials are successfully replacing fossil plastics in automotive, construction, packaging and many other industries, and are both recyclable and biodegradable.

Large quantities of beechwood residues should not be overlooked as they represent a renewable source of organic substances. However, proper utilisation of the available biomass requires higher public awareness, efficient organisation of the forestry-wood chain, in-depth market research, development of new bio-based materials and environmentally sound technologies, as well as intersectoral cooperation among all the stakeholders involved. It is the main principle of a circular economy to implement zero waste technologies. Beechwood residues are alternative raw material from which high-added value products may be produced, although an appropriate strategy is needed in order to implement the best possible practices in this regard.

ZAHVALA

ACKNOWLEDGEMENT

Delo je bilo opravljeno v okviru projekta ciljnega raziskovalnega programa (CRP) "Zagotovimo.si hrano za jutri", projekta V4-1419 »Racionalna raba lesa listavcev s poudarkom na bukovini«, ki ga financirata Ministrstvo za kmetijstvo, gozdarstvo in prehrano (MKGP) in Javna agencija za raziskovalno dejavnost republike Slovenije (ARRS) ter programske skupine P4-0015, ki jo financira ARRS.

Raziskave lastnosti in uporabnosti biomase potekajo tudi znotraj razvojno-raziskovalnega programa CEL.KROG: »Izkoriščanje potenciala biomase za razvoj naprednih materialov in bio-osnovanih produktov«, ki je sofinanciran s strani Republike Slovenije, Ministrstvo za izobraževanje, znanost in šport in Evropske Unije, Evropski sklad za regionalni razvoj, 2016-2020.

VIRI

REFERENCES

- Alen, R. (Ed.) (2011). Biorefining of forest resources. Book 20 (Papermaking Science and Technology), Paperi ja Puu Oy, Porvoo, Finland
- Aziz, S., & Sarkanen, K. V. (1989). Organosolv pulping-a review. *Tappi Journal*, 72 (3), 169–175.
- Bončina, A. (2012). Bukovi gozdovi v Sloveniji: ekologija in gospodarjenje. Ljubljana: Biotehniška fakulteta, s. 397–419.
- Cascone, R. (2007). Biobutanol- a replacement for bioethanol? *Chemical Engineering Progressing*, 104, 4–12.
- Čufar, K., Gorišek, Ž., Merela, M., Kropivšek, J., Gornik Bučar, D., & Straže, A. (2017). Lastnosti bukovine in njena raba. Les (v tisku).
- Devjak, S., Merzelj, F., & Tratnik, M. (1993). Gospodarjenje z manjvrednim lesom. *Zbornik gozdarstva in lesarstva*, 42, 263–285.
- European Commission (2017). Circular Economy. Dostopno na http://ec.europa.eu/environment/circular-economy/index_en.htm
- Fengel, D., & Wegener, G. (1989). Wood chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin-New York: Walter de Gruyter.
- Gornik Bučar, D. (1997). Izkoriščanje žagarskih ostankov. *Zbornik gozdarstva in lesarstva*, 53: 125–140.
- Gurunathan, T., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2015). A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibers and their application perspectives. *Composites: Part A*, 77, 1–25.
- Hongbin, C., & Lei, W. (2013). Lignocelluloses feedstock biorefinery as petrorefinery substitutes. Chapter 14 (Biomass Now – Sustainable Growth and Use). Rijeka: Intech.
- Johansson, A., Aaltonen, O., & Ylinen, P. (1987). Organosolv pulping- methods and pulp properties. *Biomass*, 13 (1), 45–65.
- Jonozovič, M., Marenče, M., Matijašič, D., Pisek, R., Poljanec, A., & Veselič, Ž. (2012). Gozdnogospodarski in lovsko upravljalni načrti območij za obdobje 2011–2020 (povzetek za Slovenijo).
- Jung, Y. K., & Lee, S. Y. (2011). Efficient production of polylactic acid and its copolymers by metabolically engineered *Escherichia coli*. *Journal of Biotechnology*, 151, 94–101.
- Kilpeläinen, I., Xie, H., King, A., Granstrom, M., Heikkinen, S., & Argyropoulos, S. (2007). Dissolution of wood in ionic liquids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 9142–9148.
- Kropivšek, J., & Čufar, K. (2015). Potencialna raba bukovine in vrednotenje dodane vrednosti v izdelkih iz bukovine. *Gozdarski vestnik*, 73 (10), 470–478.
- Kropivšek, J., & Gornik Bučar, D. (2017). Dodana vrednost izdelkov v gozdno-lesni verigi – primer: primarna predelava bukovine. Les (v tisku).
- Košir, B. (2012). Tehnološke posebnosti pridobivanja lesa v bukovih gozdovih. In: Bukovi gozdovi v Sloveniji : ekologija in gospodarjenje. Bončina, A. (ed.). Ljubljana: Biotehniška fakulteta, Oddelek za gozdarstvo in obnovljive gozdne vire, 397–419.
- Kunaver, M. (2014). Odpadek iz biomase kot surovina in energetski vir. *Slovenski biopolimerni dan, Slovenj Gradec*.

- Li, B., Asikkala, J., Filpponen, I., & Argyropoulos, D. S. (2010). Factors affecting wood dissolution and regeneration of ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (5), 2477–2484.
- Lin, Y., & Tanaka, S. (2006). Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 69(6), 627–642.
- Maity, S. K. (2015). Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part1. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43,1446–1466.
- Marenče, J., Gornik Bučar, D., & Šega, B. (2016). Bukovina - povezave med kakovostjo dreves, hlodovine in žaganega lesa. *Acta Silvae et Ligni*, 111, 35–47.
- Poljanšek, I., Likozar, B., Čuk, N., & Kunaver, M. (2013). Curing kinetics study of melamine- urea-formaldehyde resin/liquefied wood. *Wood Science and Technology*, 47 (3), 395–409.
- Poročilo zavoda za gozdove Slovenije o gozdovih za leto 2015. Ljubljana: Zavod za gozdove Slovenije.
- Saha, B. (2003). Hemicellulose bioconversion. *Journal of industrial microbiology and biotechnology*, 30 (5), 279–291.
- Singh, P., Sulaiman, O., Hashim, R., Rupani, P. F., & Peng, L. C. (2010). Biopulping of lignocellulosic material using different fungal species: a review. *Reviews in environmental science and biotechnology*, 9 (2), 141–151.
- Veigel, S., Müller, U., Keckes, J., Obersriebnig, M., & Gindl-Altmutter, W. (2011). Cellulose nanofibrils as filler for adhesives: effect on specific fracture energy of solid wood-adhesive bonds. *Cellulose*, 18, 1227–1237.
- Zule, J. (2015): Možnosti kemične predelave bukovnega lesa. *Gozdarski vestnik*, 73 (10), 479–487.
- Zule, J., Bolka, S., & Slapnik, J. (2016). Ocena primernosti bukovne žagovine kot ojačitvene komponente pri pripravi termoplastičnih biokompozitov. *Acta Silvae et Ligni*, 110, 39–48.
- Žepič, V., Švara Fabjan, E., Kasunič, M., Cerc Korošec, R., Hančič, A., Oven, P., Slemenik Perše, L., & Poljanšek, I. (2014). Morphological, thermal and structural aspects of dried and redispersed nanofibrillated cellulose (NFC). *Holzforschung*, 68 (6), 657–667.
- Žepič, V., Poljanšek, I., & Oven, P. (2015). Nanoceluloza: terminologija, lastnosti in postopki pridobivanja. *Papir*, 48 (13), 40–43.
- Žepič, V., Poljanšek, I., Oven, P., & Čop, M. (2016). COST-FP1105: properties of PLA films reinforced with unmodified and acetylated freeze dried nanofibrillated cellulose. *Holzforschung*, 70 (12), 1125–1134.
- Wettstein, S. G., Alonso, D. M., Gürbüz, E. I., & Dumesic, J. A. (2012). A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1, 218–224.