

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Polimērmateriālu institūts

Sanita Vītoliņa

Doktora studiju programmas „Ķīmijas tehnoloģija” doktorante

**EFEKTĪVA BIOMASAS IZDALĪŠANA
NO FINIERA RAŽOŠANAS HIDROTERMISKĀS
APSTRĀDES NOTEKŪDEŅIEM,
TĀS RAKSTUROJUMS
UN IZMANTOŠANAS IESPĒJAS**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji:
vadošā pētniece *Dr. habil. chem.*
GALIJA ŠUĻGA,
profesore *Dr. sc. ing.*
SKAIDRĪTE REIHMANE

RTU Izdevniecība

Rīga 2018

Vītoliņa S. Efektīva biomasas izdalīšana no finiera ražošanas hidrotermiskās apstrādes notekūdeņiem, tās raksturojums un izmantošanas iespējas.

Promocijas darba kopsavilkums. – Rīga: RTU Izdevniecība, 2018. – 32 lpp.

Iespiests saskaņā ar promocijas padomes "RTU P-02" 2018. gada 21. marta lēmumu.

ISBN 978-9934-22-076-0 (print)

ISBN 978-9934-22-077-7 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2018. gada 30. maijā plkst. 15 Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3/7, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Docents *Dr. sc. ing.* Juris Mālers,
Rīgas Tehniskā universitāte

Vadošā pētniece *Dr. chem.* Ingeborga Andersone,
Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts

Vadošā pētniece *Dr. sc. ing.* Mudrīte Daugaviete,
Latvijas Valsts mežzinātnes institūts "Silava"

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Sanita Vītoliņa..... (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā. Tajā ir ievads, literatūras apskats, eksperimentālā daļa ar rezultātu izvērtējumu, secinājumi un izmantotās literatūras saraksts (202 literatūras avoti). Promocijas darbs izklāstīts 124 lappusēs, tajā ir 82 attēli un 16 tabulu.

PATEICĪBA

Izsaku vissirsnīgāko un dziļāko pateicību manām promocijas darba vadītājām *Dr. habil. chem.* Galijai Šulgai un *Dr. sc. ing.* Skaidrītei Reihmanei par ieguldīto milzīgo darbu, savlaicīgu palīdzību, pacietību un morālo atbalstu visu šo gadu garumā. Bez jūsu atbalsta nebūtu šī promocijas darba!

Vēlos izteikt pateicību arī maniem Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūta kolēģiem par atbalstu, pretimnākšanu un gatavību palīdzēt mērījumu veikšanā. Liels paldies Brigitai Neibertei, Anrijam Verovkinam, Jūlijai Brovkina, Jevgenijam Jaunslavietim un Elīnai Žilinskai.

Neizmērojami liels paldies visai manai ģimenei par viņu ticību, sapratni un atbalstu.

Sanita Vītoliņa

SATURS

DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS	6
Tēmas aktualitāte.....	6
Darba mērķis	7
Darba uzdevumi	7
Galvenās izvirzītās tēzes aizstāvēšanai	7
Darba zinātniskā novitāte	8
Darba praktiskā nozīme.....	8
Darba sastāvs un apjoms	8
PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS.....	9
DARBA REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	11
Modeļšķīduma un tā biomasas raksturojums	11
Biomasas izdalīšana ar katjonaktīvajiem polimēriem.....	13
Biomasas izdalīšana ar kompozītakoagulantu	14
Biomasas nogulšņu raksturojums.....	20
Biomasas nogulšņu izmantošana grunts strukturēšanā	21
Biomasas nogulšņu izdalīšanas un izmantošanas tehnoloģiskā shēma.....	25
SECINĀJUMI	28
LITERATŪRAS SARAKSTS	29
DARBA APROBĀCIJA	30

SAĪSINĀJUMI

A	optiskais blīvums;
FT-IR	Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija;
KK	kompozītakoagulants;
ĶSP	ķīmiskā skābekļa patēriņš;
LS	lignosulfonāts;
MM	molekulmasa;
MŠ	modeļšķīdums;
NTI	nogulšņu tilpuma indekss;
NŪ	notekūdeņi;
PAC	polialumīnija hlorīds;
PDADMAC	polidiallildimetilamonija hlorīds;
PEI	polietilēnimīns;
PEK	polielektrolītu komplekss;
PI	permanganāta indekss;
SEM	skenējošā elektronu mikroskopija;
SV	sausā viela;
UV	ultravioletā spektroskopija.

DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

Latvijā viens no nozīmīgākajiem bērza koksnes pārstrādes veidiem ar augstu pievienoto vērtību ir saplākšņa ražošana. Šobrīd Latvija ir viena no lielākajām saplākšņa ražotājām Austrumeiropā, un tā ražošana un patēriņš ar katru gadu gan Latvijā, gan Eiropā tikai pieaug. 2016. gadā saražotā saplākšņa daudzums pieaudzis par 20 % salīdzinājumā ar 2015. gadu, sasniedzot ap 360 tūkst. m³ gadā [1].

Tēmas aktualitāti nosaka tas, ka, pieaugot saplākšņa ražošanas apjomiem, palielinās arī notekūdeņu daudzums no bērza koksnes hidrotermiskās apstrādes baseiniem un šī saplākšņu ražošanas tehnoloģija tuvākajā laikā netiks mainīta. Notekūdeņi satur ievērojamu daudzumu biomasas – hemicelulozes, lignīna savienojumi un ekstraktvielas. Šīs organiskās vielas izsauc koksnes hidrotermiskās apstrādes notekūdeņu lielo ķīmiskā skābekļa patēriņu un krāsainību. Nonākot dabas ūdeņos, tās var atstāt būtiskas negatīvas sekas uz apkārtējo vidi. Daļai koksnes pārstrādes uzņēmumu nav centralizētu notekūdeņu attīrīšanas iekārtu vai lietotās tehnoloģijas nodrošina tikai notekūdeņu novadīšanu kanalizācijas tīklos [2]. Tomēr, lai iegūtu maksimālo labumu, ražošanas process jāplāno pēc iespējas racionālāk, tiecoties uz ekoloģiski tīru tehnoloģiju radīšanu, kuras pārpalikumi ir izejvielas citai tehnoloģijai. To var uzskatīt par ilgtspējīgu resursu atgūšanu, samazinot ietekmi uz vidi, atkritumu rašanos un apsaimniekošanu [3]. AS “Latvijas Finieris” gadā vien rada vidēji 332 tūkst. m³ notekūdeņu, kas ir aptuveni 730 t notekūdeņu biomasas gadā [2, 4]. Tas ir pietiekami liels atjaunojamo organisko vielu avots ar potenciālu iegūt pievienotās vērtības produktus uz notekūdeņu biomasas bāzes.

Notekūdeņu attīrīšanas blakusproduktus pamatā likvidē ar sadedzināšanas metodi enerģijas iegūšanai [4, 5]. Tos izmanto arī lauksaimniecībā [6], sorbentu radīšanā [7], būvmateriālu ražošanā [8, 9] u. c. Šajā darbā pētīta notekūdeņu biomasas utilizācijas iespēja grants seguma ceļu atputeķlošanā. Pasaulē ceļu atputeķlošanā plaši izmanto kalcija un magnija hlorīdus, kā arī grunts saistvielas uz sintētisko polimēru bāzes, bet tie ir samērā dārgi, ar zemu atmosfēras izturību, un turklāt daži no tiem nav videi draudzīgi [10]. Domājot par ilgtspējīgu attīstību, jau kopš 1990. gada Eiropā arvien lielāka uzmanība tiek pievērsta dabas izcelsmes materiāliem. Eiropas Savienības direktīva [11] jau nosaka vairākus sintētisko materiālu izmantošanas ierobežojumus, veicinot dabas materiālu, tādu kā augu šķiedru un dabisko polimēru, izmantošanu. Šobrīd atputeķlošanā jau lieto saistvielas, kas balstās uz koksnes ķīmiskās pārstrādes blakusproduktiem, galvenokārt tehnisko lignīnu [12], ko Latvijā kā blakusproduktu neiegūst. Koksnes hidrotermiskās apstrādes notekūdeņu biomasā lielā daudzumā satur hemicelulozes un lignīna savienojumus, kam piemīt virsmas aktivitāte un saistvielu īpašības, kā arī katjonu apmaiņas spējas, tāpēc šai biomasai piemīt izmantošanas potenciāls grunts strukturēšanā.

Visizplatītākais veids dažādu suspendētu un koloidālu piesārņojumu atdalīšanai no notekūdeņiem ir koagulācijas/flokulācijas metodes. Šobrīd kā koagulantus plaši izmanto alumīnija un dzelzs sāļus un kā flokulantus katjon- un anjonaktīvos polimērus. Tomēr pēdējos gados pētījumi vērsti uz neorganiski-organisko hibrīda kompozītsistēmu radīšanu, apvienojot

dažādu komponentu īpašības vienā koagulantā. Saskaņā ar literatūras datiem, neorganiski-organiskie kompozītokoagulanti uzrāda labāku koagulācijas/flokulācijas efektivitāti salīdzinājumā ar tradicionāli izmantotajiem neorganiskajiem metāla sāļu koagulantiem un katjonaktīvajiem flokulantiem – ūdenī šķīstošiem polimēriem ar augstu molekulāro masu [13, 14].

Darba mērķis

Darba mērķis ir izstrādāt jaunu hibrīda kompozītokoagulantu biomasas izdalīšanai no finiera ražošanas koksnes hidrotermiskās apstrādes notekūdeņiem, pētīt tā kā koagulanta ar flokulējošām īpašībām efektivitāti, salīdzinot to ar tradicionāli izmantotajiem katjonaktīvajiem polimēriem, raksturot izveidojušos biomasas koagulātu un novērtēt izdalītās biomasas izmantošanas iespējas grants seguma ceļu atputeķļošanā.

Darba uzdevumi

1. Apkopot teorētiskos un praktiskos datus par izmantotajiem koagulantiem/flokulantiem un biomasas izdalīšanas metodēm no notekūdeņiem koksnes pārstrādes rūpniecībā.
2. Laboratorijas apstākļos iegūt modeļšķīdumu, kas pēc saviem ķīmiskajiem rādītājiem imitē finiera ražošanas hidrotermisko baseinu notekūdeņus.
3. Noteikt un raksturot modeļšķīduma biomasas komponentsastāvu.
4. Pētīt biomasas flokulācijas likumsakarības, kā flokulantus izmantojot zināmos katjonaktīvos polimērus, un noteikt flokulācijas procesa parametru (polimēra molekulmasa, deva, vides pH, temperatūra) ietekmi uz biomasas izdalīšanas efektivitāti.
5. Balstoties uz eksperimentāli iegūtajiem datiem, izstrādāt jaunu hibrīda kompozītokoagulantu uz visefektīvākā pētītā katjonaktīvā polimēra bāzes, izmantojot tā radīšanai polivalenta metāla sāli, ko plaši izmanto koagulācijas procesos. Noteikt hibrīda koagulanta devas, vides pH un temperatūras ietekmi uz biomasas izdalīšanas iznākumu un iegūto biomasas koagulātu ķīmisko sastāvu un īpašībām.
6. Piedāvāt tehnoloģisko risinājumu biomasas izdalīšanai ar hibrīda kompozītokoagulantu, kas nodrošinās koksnes biomasas efektīvu kvalitatīvo un kvantitatīvo izdalīšanu no notekūdeņiem.
7. Pētīt izdalīto biomasas nogulšņu spēju strukturēt puteķļveidīgu grunti, veidojot mehāniski izturīgus agregātus, un novērtēt to izmantošanas iespējas grants seguma ceļu atputeķļošanā.

Galvenās izvirzītās tēzes aizstāvēšanai

Var izstrādāt jaunu kompozītokoagulantu, kas ir polietilēnimīna un polivalenta metāla sāls mijiedarbības produkts, un tā izmantošanas tehnoloģisko paņēmieni, kas spēj efektīvi izdalīt biomasu, īpaši zemmolekulāros lignīna fragmentus, no bērza koksnes hidrotermiskās apstrādes notekūdeņiem.

Eksistē sakarības starp hibrīdā kompozītokoagulanta atsevišķo komponentu attiecībām un tā efektivitāti, ievērojot optimālo lietošanas tehnoloģiju.

Ar izstrādāto hibrīdkompozītakoagulantu izdalītās biomasas nogulsnes ir spējīgas strukturēt putekļveidīgu grunti un tās var izmantot grants seguma ceļu atputekļošanā.

Darba zinātniskā novitāte

Darba zinātniskā novitāte saistīta ar jauna hibrīda kompozītakoagulanta, kas ir katjonaktīva polimēra un metāla sāls mijiedarbības produkts, un tā izmantošanas tehnoloģiskā paņēmiena izstrādi biomasas izdalīšanai no koksnes hidrotermiskās apstrādes notekūdeņiem. Izpētīts un noteikts kopsakars starp biomasas izdalīšanas efektivitāti un koagulācijas/flokulācijas procesa parametriem. Noskaidroti optimālie parametri biomasas izdalīšanai ar izstrādāto kompozītakoagulantu salīdzinājumā ar zināmajiem katjonaktīvajiem polimēriem un koagulācijā plaši izmantoto metāla sāls koagulantu. Raksturoti iegūtie biomasas koagulāti pēc ķīmiskā sastāva un īpašībām. Parādītas izstrādātā hibrīda kompozītakoagulanta, kas apvieno koagulanta un flokulanta funkcijas, priekšrocības koksnes hemiceluložu un lignīna izdalīšanai no notekūdeņiem, salīdzinot ar katjonaktīvajiem polimēriem un metāla sāls koagulantu.

Darba praktiskā nozīme

Izstrādāts jauns hibrīda kompozītakoagulants, kas ir polietilēnimīna un polivalenta metāla sāls mijiedarbības produkts, un optimālā izmantošanas tehnoloģija, kas paaugstina biomasas, īpaši zemmolekulāro lignīnu fragmentu, izdalīšanas efektivitāti no notekūdeņiem un būtiski samazina koagulanta patēriņu salīdzinājumā ar metodi, ja kompozītakoagulanta komponenti tiek lietoti kā atsevišķi koagulanti/flokulanti.

Ar hibrīdkoagulantu izdalītās biomasas nogulsnes var uzskatīt par produktu ar pievienoto vērtību, ko var piedāvāt kā līdzekli grants seguma ceļu atputekļošanā.

Darba sastāvs un apjoms

Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads un trīs galvenās nodaļas: literatūras apskats, metodiskā daļa, eksperimentu rezultātu apkopojumi un to izvērtējums, secinājumi, literatūras saraksts, 82 attēli, 16 tabulu, kopā 124 lappuses. Literatūras sarakstā izmantoti 202 informācijas avoti.

Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba rezultāti publicēti 12 pilna teksta zinātniskajos rakstos, par tiem ziņots 10 starptautiskās zinātniskajās konferencēs, iesniegts viens LV patenta pieteikums un saņemts apstiprinājums tā publicēšanai.

PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS

Ievadā pamatota promocijas darba aktualitāte, formulēts darba mērķis un uzdevumi, kā arī izklāstītas darba pamatnostādnes.

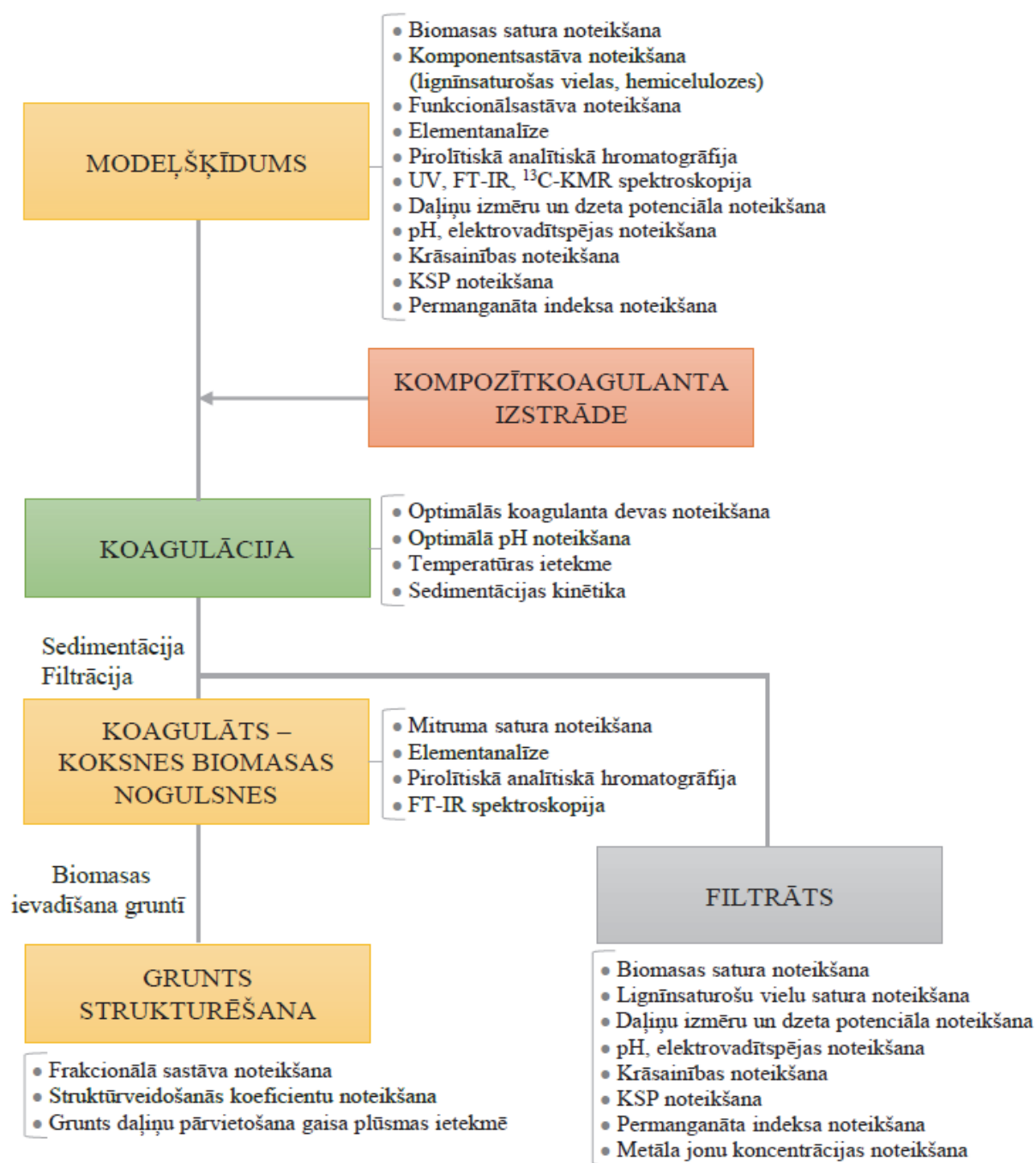
Pirmā nodaļa ir literatūras apskats, promocijas darbā aizņem 27 lpp., izmantoti vairāk nekā 162 literatūras avoti. Tajā apkopota informācija par finiera ražošanas koksnes hidrotermiskās apstrādes notekūdeņiem un koagulācijas/flokulācijas metodes lietojumu notekūdeņu biomasas izdalīšanai. Aplūkoti šobrīd visplašāk izmantotie koagulant/flokulanti un pamatota kompozītkoagulanta izvēle biomasas izdalīšanai no koksnes pārstrādes notekūdeņiem. Apkopota informācija par šībrīža notekūdeņu nogulšņu lietojuma jomām un, domājot par jaunu potenciālo to izmantošanu, apskatītas grants seguma ceļu atputeķļošanas metodes. Zināms, ka koksnes pārstrādes rūpniecības notekūdeņu attīrīšanā no dažādām suspendētām un koloidālām daļiņām efektīvākā metode ir koagulācijas/flokulācijas metode. Visbiežāk kā reaģentus izmanto alumīnija un dzelzs sāļu koagulantus, kā arī polimēru flokulantus.

Apskatot un summējot polimēru flokulantu izmantošanas priekšrocības (būtiski mazāka optimālā deva, lielākas flokulas un labāka sedimentācijas kinētika, mazāks nogulšņu tilpums, plašāks darbības pH diapazons, praktiski neietekmē attīrītā ūdens pH, attīrītais ūdens nesatur metāla jonus) un trūkumus (šaurā optimālās devas diapazons, lielākoties mazāka duļķainības samazināšanas efektivitāte, viskozākas nogulsnes) salīdzinājumā ar metālu sāļu koagulantiem, jāsecina, ka darba mērķa sasniegšanai piemērotāki būtu polimēru flokulanti. Katjonaktīvajiem polimēriem ar ievērojamu lādiņa blīvumu piemīt tikpat laba notekūdeņu attīrīšanas efektivitāte kā tradicionāli izmantotajiem metālu sāļu koagulantiem un, izvērtējot atsevišķus katjonaktīvos polimērus un to īpašības, kā atbilstošākie izvēlēti PDADMAC, hitozāns un PEI.

Lai paaugstinātu notekūdeņu biomasas izdalīšanas efektivitāti un vienlaikus samazinātu lietotā katjonaktīvā polimēra optimālo devu, jo polimēru izmaksas ir lielākas nekā metāla sāļu koagulantu izmaksas, promocijas darbā pētītas jaunas katjonaktīvo polimēru saturošas kompozītkoagulantu sistēmas. Saskaņā ar literatūras datiem, hibrīda kompozītsistēmas, apvienojot dažādu komponentu īpašības vienā koagulantā, efektīvāk koagulē notekūdeņu šķīstošos un koloidālos savienojumus, pilnīgāk izmantojot atsevišķu to sastāvdaļu priekšrocības.

Blakusproduktus, kas veidojas notekūdeņu attīrīšanas procesā, ir racionāli uzskatīt nevis par atkritumiem, bet par otrreizēju izejvielu. Izejot no literatūras datiem, notekūdeņu nogulsnes enerģijas iegūšanai pamatā tiek likvidētas ar sadedzināšanas metodi. Izmanto arī lauksaimniecībā, sorbentu radīšanā, būvmateriālu ražošanā u. c. Domājot par jaunu potenciālo notekūdeņu biomasas izmantošanu, literatūras analīzes rezultātā vislielāko praktisko interesi rada biomasas nogulšņu izmantošanas iespējas grants seguma ceļu atputeķļošanā. Šobrīd atputeķļošanā jau lieto saistvielas no koksnes ķīmiskās pārstrādes blakusproduktiem, galvenokārt tehnisko lignīnu, ko Latvijā kā blakusproduktu neiegūst. Koksnes hidrotermiskās apstrādes notekūdeņu biomasa satur lielu daudzumu hemicelulozes un lignīna savienojumu, kam piemīt virsmas aktivitāte un saistvielu īpašības, kā arī katjonu apmaiņas spējas, tāpēc tai piemīt lietošanas potenciāls grunts strukturēšanā. Šī virziena attīstībai ir nepieciešami izmēģinājumu eksperimenti, uz kuru pamata varētu konstatēt galvenās likumsakarības.

Otrajā nodaļā raksturoti pētījumā izmantotie materiāli. Nodaļā aprakstīta darba eksperimentālā gaita, izmantotās analīžu un pārbaužu metodes (1. att.).



1. att. Darba eksperimentālā gaita, izmantotās analīžu un pārbaužu metodes.

Trešā nodaļa veltīta eksperimentu rezultātu apkopojumam un izvērtējumam.

DARBA REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Modeļšķīduma un tā biomasas raksturojums

Nemot vērā to, ka finiera ražošanā izmantojamās bērza koksnes pirmapstrādes notekūdeņu sastāvs ir nepastāvīgs, pētot koagulācijas mehānismu, to vai citu faktoru ietekmi uz hidrotermisko baseinu notekūdeņu attīrīšanu, pētījumiem nepieciešama modeļsistēma ar viennozīmīgu, stabilu raksturojumu. Pētījumiem izmantots laboratorijas apstākļos iegūts modeļšķīdums (MŠ), kas imitē reālus finiera ražošanas koksnes hidrotermiskās apstrādes procesa notekūdeņus. Iegūtā MŠ raksturojošie parametri parādīti 1. tabulā.

1. tabula

Modeļšķīduma parametri

pH	Biomasas saturs, mg/l	Blīvums, g/cm ³	ĶSP, mgO/l	PI, mgO/l	Krāsainība, mg/lPt
9,0–9,1	1400 ± 67	0,998	1285 ± 30	320 ± 10	746 ± 19

MŠ biomasas daudzums ir 1400 ± 67 mg/l, vidēji 7,1 % no izejas skaidu masas. Iegūtais MŠ ir vidējas sārmainības šķīdums ar vidēju ķīmiskā skābekļa patēriņa (ĶSP) un permanganāta indeksa (PI) vērtību. Augstā krāsainība norāda uz lignīna un tā atvasinājumu klātbūtni.

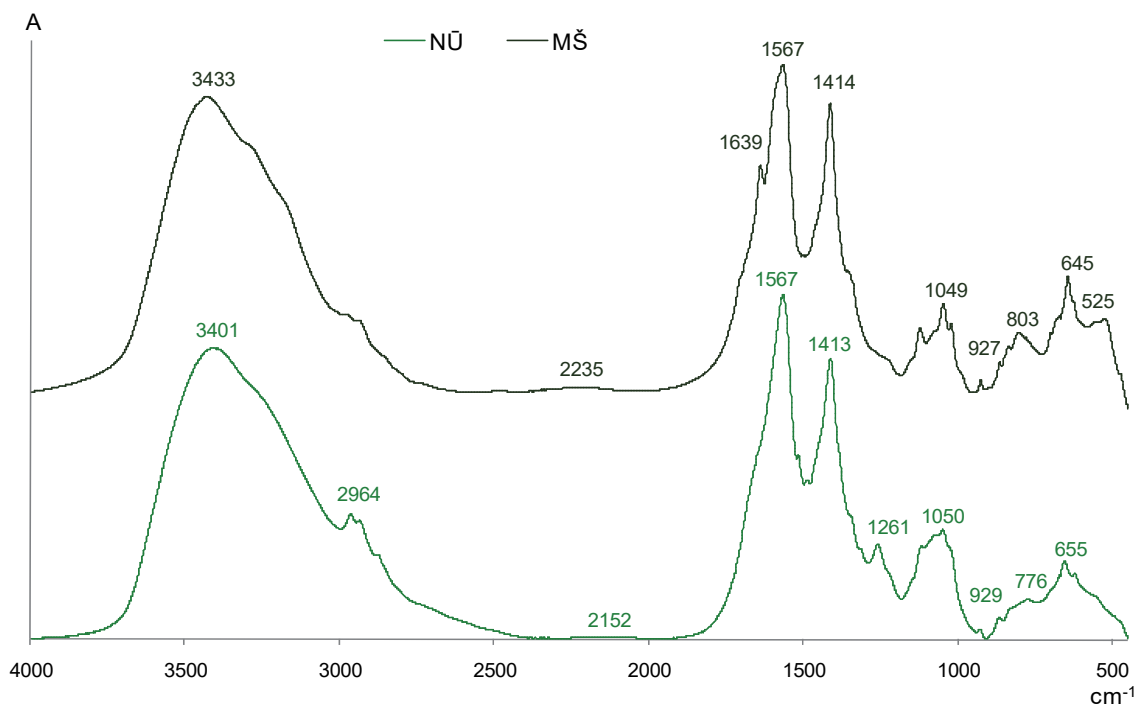
Lai MŠ atbilstu reāliem ražošanas notekūdeņiem, salīdzināšanai ņemti notekūdens paraugi no koksnes hidrotermiskās apstrādes baseiniem finiera ražošanas uzņēmumā. MŠ un notekūdeņu (NŪ) biomasas ķīmiskā analīze parāda, ka to sastāvi ir ļoti līdzīgi (2. tabula).

2. tabula

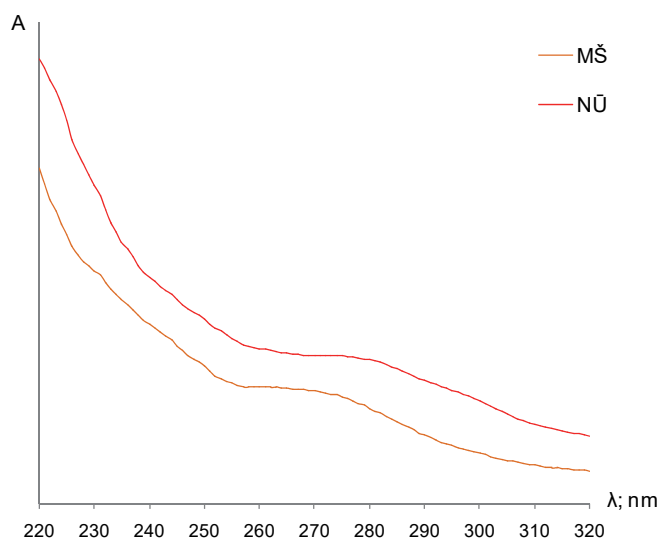
Modeļšķīduma un notekūdeņu biomasas elementārais un funkcionālais sastāvs

Paraugs	C %	H %	O %	N %	S %	Neorg. vielas %	OCH ₃ %	CO %	OH %
NŪ	42,13	5,35	51,10	0,64	0,31	0,47	1,86	1,05	9,25
MŠ	37,75	4,78	56,69	0,30	0,14	0,34	2,29	1,50	10,15

MŠ un NŪ biomasas paraugu ķīmiskajā analīzē iegūtos rezultātus pierāda uzņemtie FT-IR un UV spektri (2., 3. att.).

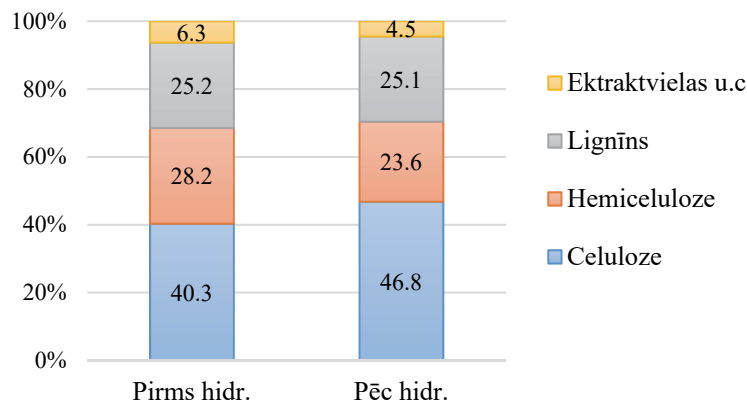


2. att. NŪ un MŠ biomasas paraugu FT-IR spektri.



3. att. NŪ un MŠ paraugu UV spektri, pH 7,5.

Vienlaikus tika izvērtētas arī bērza skaidu komponentsastāva izmaiņas hidrolīzes procesā. Saskaņā ar iegūtajiem rezultātiem, kas attēloti 4. attēlā, hidrolīzes process visbūtiskāk ietekmē celulozes un hemicelulozes saturu. Celulozes saturs palielinās par 6,5 % un hemicelulozes samazinās par 5,6 %, kamēr lignīna saturs samazinās tikai par 0,1 %. Ir pamats uzskatīt, ka būtiskais celulozes satura palielinājums un minimālās lignīna satura izmaiņas ir saistītas ar ievērojamu hemiceluložu un ūdenī šķīstošo ekstraktvielu zudumu bērza skaidu hidrolīzes rezultātā.



4. att. Bērza skaidu komponentsastāvs pirms un pēc hidrolīzes.

Biomasa frakcionēšanas rezultāti parāda, ka tā satur 13,5 % lignīna un 75,2 % hemiceluložu frakcijas. Tajā pašā laikā zemas MM lignocelulozes matricas destrukcijas produkti, ko nav iespējams atdalīt ar šo metodi, sastāda 11,3 %. Lignīna, hemiceluložu un ūdenī šķīstošo koksnes destrukcijas produktu attiecība ir 1,2/6,7/1,0.

Biomasa izdalīšana ar katjonaktīvajiem polimēriem

Izmantojot katjonaktīvos polielektrolītus (3. tabula) ar dažādu molekulmasu, pētīta biomasa izdalīšanas efektivitāte no bērza koksnes hidrotermiskās apstrādes modeļnotekūdeņiem, lai izvēlētos efektīvāko katjonaktīvo polimēru jauna kompozītkoagulanta izstrādei.

3. tabula

Eksperimentos lietotie katjonaktīvie polimēri

Polimērs	Molekulmasa	Raksturojums
Polidialildimetilamonija hlorīds (PDADMAC)	100 000–200 000	20 % ūdens šķīdums
	200 000–350 000	20 % ūdens šķīdums
	400 000–500 000	20 % ūdens šķīdums
Hitozāns	200 000	pulverveida, deacetilēšanas pakāpe 75–85 %
	350 000	pulverveida, deacetilēšanas pakāpe 75–85 %
	500 000	pulverveida, deacetilēšanas pakāpe > 75 %
Polietilēnimīns (PEI)	1 300	50 % ūdens šķīdums
	750 000	50 % ūdens šķīdums

Zināms, ka ūdenī šķīstošie zem molekulārie lignīni un hemicelulozes ar katjonaktīvajiem polimēriem ūdens vidē pamatā mijiedarbojas saskaņā ar elektrostātisko mehānismu [15]. Elektrostātiskās mijiedarbības rezultātā starp polimēru un biomasa komponentiem veidojas polielektrolītu kompleksi (PEK).

Flokulācijas procesā, nosakot flokulanta efektivitāti, būtiska loma ir tā devai un vides pH. Flokulanta optimālā deva noteikta pēc kopējās biomasas izdalīšanas efektivitātes, kā arī pēc izdalītā lignīna daudzuma un MŠ permanganāta indeksa (PI) samazinājuma.

4. tabulā dots izmantoto katjonaktīvo polimēru efektivitātes salīdzinājums pie to optimālajiem flokulācijas parametriem. Kopējās biomasas izdalīšanas efektivitāte visiem polimēriem ir līdzīga, sasniedzot 91–93 %. Būtiskas atšķirības redzamas lignīna izdalīšanas efektivitātē. Hitozānam tā ir par 16–18 % zemāka nekā PDADMAC un PEI, kas tieši korelē ar MŠ krāsainības samazinājumu.

Svarīgs flokulācijas parametrs ir pH. Izmantojot PEI salīdzinājumā ar PDADMAC flokulācijas procesā vajadzīgā pH nodrošināšanai nav jāizmanto sārms, kā arī pH iekļaujas notekūdeņu pieļaujamo pH vērtību diapazonā pirms to novadīšanas kanalizācijā vai otrreizējā izmantošanā. PEI optimālais pH atbilst metāla sāļu koagulantu optimālajam pH diapazonam (5–7), kas ir svarīgi, veidojot kompozītokoagulantu sistēmas ar metālu sāļiem.

4. tabula

Pētīto katjonaktīvo polimēru efektivitāte pie optimālajiem parametriem

Parametrs	PDADMAC	Hitozāns	PEI
MM	100–200 KDa	350 KDa	750 KDa
Optimālā deva, mg/l	50	35	35
Optimālais pH	8	5	6
Biomasa, mg	1288 ± 12	1285 ± 6	1309 ± 4
Lignīns, mg	171 ± 7	126 ± 2	175 ± 2
Krāsainības samazin., %	88,6 ± 1,5	85,2 ± 0,8	91,4 ± 1,2
ḲSP samazin., %	39,2 ± 2,4	41,9 ± 1,7	44,0 ± 1,8

Tehnoloģiskā paņēmiena priekšrocības MŠ biomasas izdalīšanai ar PEI:

- salīdzinoši neliela optimālā deva (25–35 mg/l);
- optimāls flokulācijas pH 6. Flokulācijas procesā nav jāizmanto pH regulatori vajadzīgā pH nodrošināšanai, kā arī pH iekļaujas notekūdeņu pieļaujamo pH vērtību diapazonā pirms to novadīšanas kanalizācijā vai otrreizējā izmantošanā. pH saderība ar metāla sāļu koagulantu optimālo pH diapazonu;
- laba nogulsnešanās kinētika.

Biomassas izdalīšana ar kompozītokoagulantu

Balstoties uz iegūtajiem rezultātiem, PEI ar augstu molekulmasu (750 KDa), kas parādīja vislabāko flokulācijas spēju, izvēlēts kā kompozītokoagulanta (KK) komponents kopā ar polivalentu metāla sāli, ko plaši izmanto notekūdeņu attīrīšanā. Pateicoties hibrīda dabai – tas sastāv no organiskā flokulanta un neorganiskā koagulanta, iegūtais kompozītokoagulants vienlaikus veic gan koagulācijas, gan flokulācijas funkciju. Tas ļauj paaugstināt biomasas

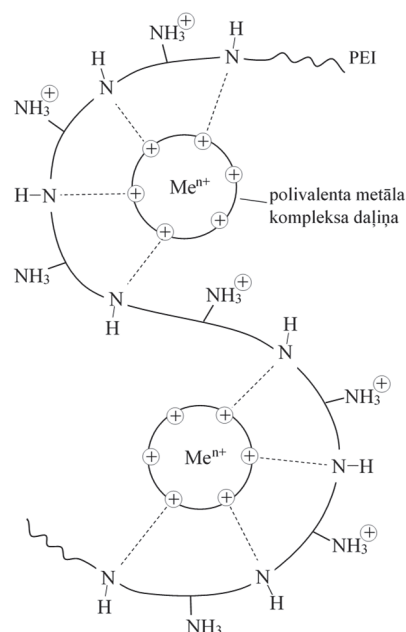
izdalīšanas efektivitāti un vienlaikus samazināt optimālo PEI devu, jo polimēru izmaksas ir lielākas nekā polivalentu metāla sāļu izmaksas. Kompozītkoagulantā ir nepieciešama mazāka metāla sāls deva, salīdzinot ar tīru metāla sāls koagulantu, kas ļaus samazināt atlikušo metāla jonu saturu apstrādātajā ūdenī un risku uz apkārtējo vidi.

Kompozītkoagulants polimērkoloidāla kompleksa veidā, kas satur PEI un polivalenta metāla jonus, izveidojas, pateicoties donora-akceptora mijiedarbībai starp neuzlādētiem slāpekļa atomiem imīna grupās un metāla joniem (5. att.). Ņemot vērā hidratācijas apvalku ap metāla joniem, komplekss tiek stabilizēts arī ar ūdeņraža saitēm. Tāda veida hibrīda koagulantam jāpiemīt lielākai koagulācijas un flokulācijas spējai, jo tas sastāv no augstmolekulāra polimēra, ko raksturo paaugstināta flokulācijas spēja, un hidrolizēta metāla sāls, kam piemīt izteikta koagulācijas funkcija.

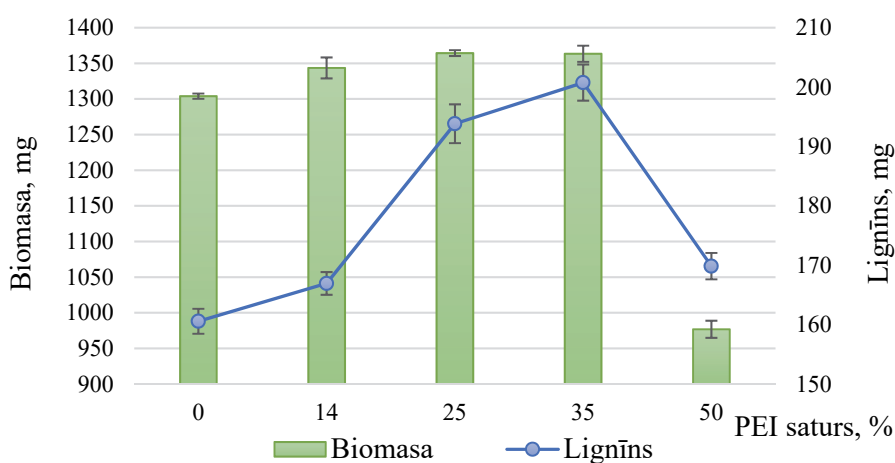
Koagulācijas/flokulācijas procesu biomasas izdalīšanai no modeļšķīduma ar izstrādāto KK var aprakstīt kā hemicelulozes un lignīna fragmentu adsorbciju KK daļiņu virsmā, biomasas virsmas polāro grupu ($-OH$ un $-COOH$) un KK pozitīvi lādēto amino grupu lādiņu neitralizācijas rezultātā ar tam sekojošu biomasas koagulēto daļiņu agregēšanos, pateicoties "tiltveidošanās" mehānismam.

Izstrādātā kompozītkoagulanta koagulācijas efektivitātes novērtēšanai kā salīdzināmais koagulants – kontrole – izvēlēts iepriekš izstrādāts metāla sāļu kompozītkoagulants uz polialumīnija hlorīda (PAC) bāzes [16], kas uzrāda uzlabotu koksnes pārstrādes notekūdeņu koagulācijas efektivitāti salīdzinājumā ar PAC.

Šajā pētījumā PEI/metāla sāls masas attiecība kompozītkoagulantā variē intervālā 0,16–1 jeb PEI saturs 14–50 %. Vislielākais biomasas 1364 mg/l un lignīna 194–201 mg/l izdalīšanas iznākums sasniegts pie 25–35 % PEI satura kompozītkoagulantā (6. att.).



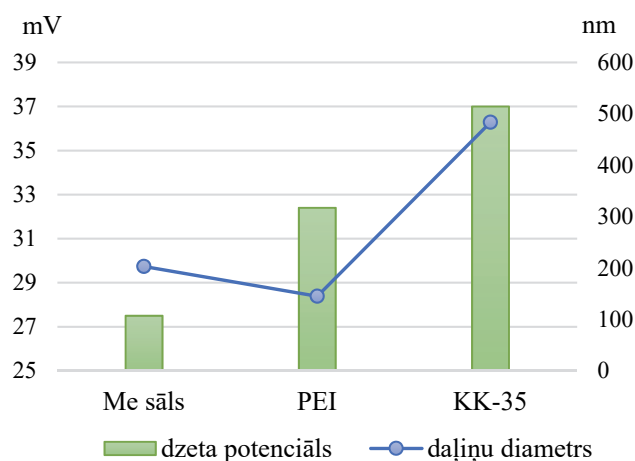
5. att. Kompozītkoagulanta uzbūves shēma.



6. att. Kopējās biomasas un lignīna izdalīšanas efektivitāte atkarībā no PEI satura kompozītkoagulantā, pH 6.

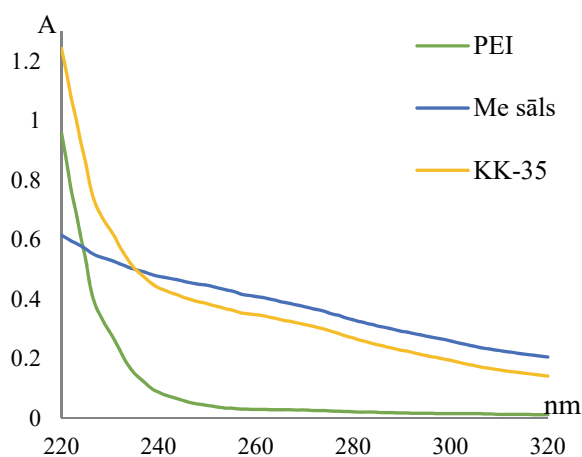
Pēc iegūtajiem rezultātiem kompozītkoagulantam izvēlēti divi optimālie sastāvi: KK-25 (25 % PEI) un KK-35 (35 % PEI), kas uzrāda vislabāko koagulācijas efektivitāti.

7. attēlā ir parādīts KK-35 un tā komponentu PEI un metāla sāls vidējais daļiņu diametrs un dzeta potenciāls. Salīdzinot ar metāla sāli un PEI, iegūtā kompozītkoagulanta KK-35 daļiņas raksturo augstāks dzeta potenciāls un lielāks vidējais daļiņu diametrs, kas norāda uz jaunu koagulanta daļiņu veidošanos PEI un polivalentu metāla jonu mijiedarbības rezultātā.



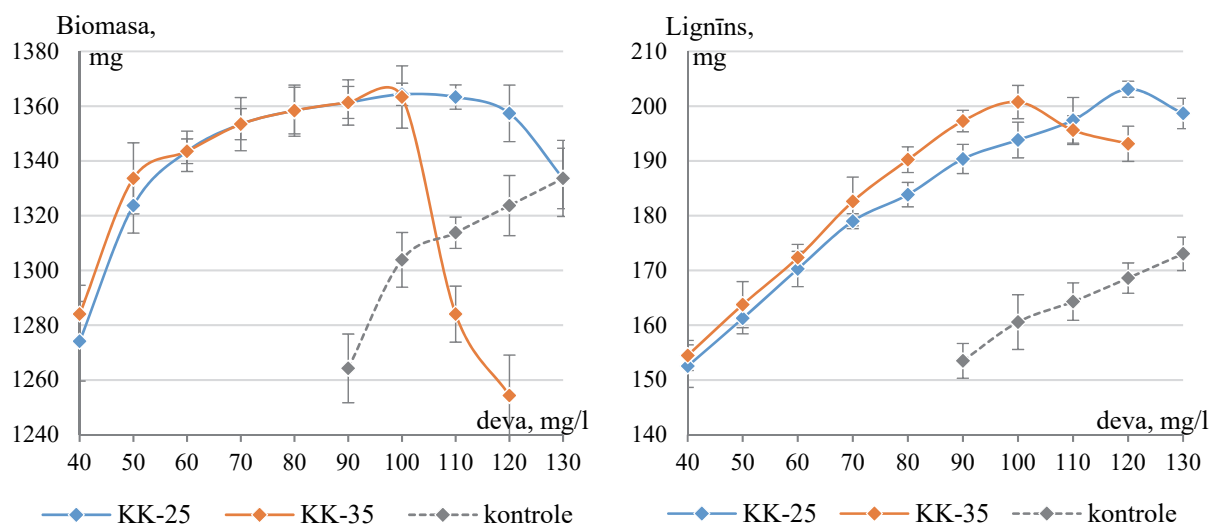
7. att. Kompozītkoagulanta KK-35 un tā komponentu dzeta potenciāls un vidējais daļiņu diametrs, pH 6.

PEI un polivalentu metāla sāls mijiedarbību kompozītkoagulantā pierāda arī uzņemtie UV spektri (8. att.).



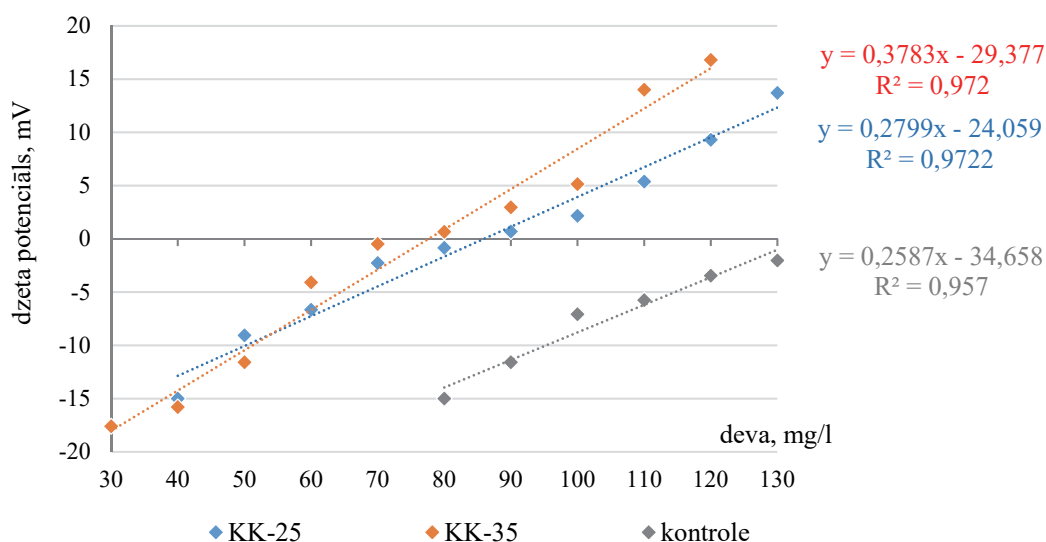
8. att. Kompozītkoagulanta KK-35 un tā komponentu UV-spektri.

KK-25 un KK-35 biomasas un lignīna izdalīšanas efektivitāte pētīta, variējot koagulanta devu pie pH 6 (PEI optimālais flokulācijas pH). 9. attēlā redzams, ka, palielinot kompozītkoagulanta devu no 40 līdz 70 mg/l, palielinās arī biomasas iznākums, sasniedzot 1353–1358 mg/l jeb 97 %. Tālākās devas palielināšanas efekts uz izdalītās biomasas daudzumu vairs nav tik izteikts, un jau pie devas > 100 mg/l koagulanta efektivitāte krītas. Lignīna gadījumā izdalīšanas efektivitāte pieaug lineāri ar koagulanta devas palielināšanos līdz pat 100 mg/l ar KK-35 un 120 mg/l ar KK-25, sasniedzot 201–203 mg/l lignīna izdalījumu jeb 65 %.



9. att. Kopējās biomasas un lignīna izdalīšanas efektivitāte atkarībā no koagulanta devas, pH 6.

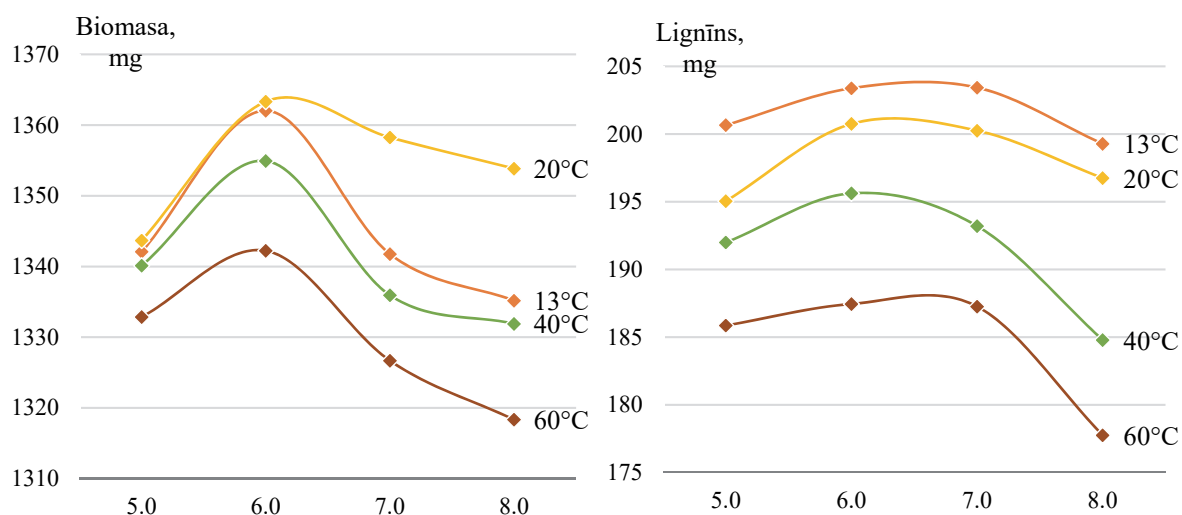
Koagulanta optimālo devu biomasas izdalīšanai var novērtēt pēc MŠ dzeta potenciāla izmaiņām pēc tā apstrādes. Palielinot KK-25 un KK-35 devu līdz 70 mg/l, biomasas izdalīšana palielinās, par ko liecina dzeta potenciāla vērtību tuvošanās 0 (10. att.). Redzams, ka dzeta potenciāla izmaiņas ļoti labi korelē ar kompozītkoagulanta devu. Starp filtrāta dzeta potenciālu un KK-25 un KK-35 devu ir lineāra sakarība ($R > 0,97$), kas apstiprina koagulācijas lādiņa neitralizācijas mehānismu, saskaņā ar kuru optimālais biomasas iznākums tiek sasniegts, kad dzeta potenciāls ir tuvu 0. Filtrāta dzeta potenciāla negatīvās vērtības pārsniedz 0 pie KK-25 un KK-35 devas $> 70\text{--}80\text{ mg/l}$. Ar tālāku koagulanta devas palielinājumu dzeta potenciāls filtrātam kļūst pozitīvs, kas norāda uz kompozītkoagulanta devas pārākumu. Savukārt kontroles koagulantam optimālā deva pārsniedz 130 mg/l, jo pie šīs devas filtrāta dzeta potenciāls joprojām ir negatīvs, kas norāda uz to, ka vēl nav notikusi pilnīga biomasas daļiņu neitralizācija.



10. att. Modeļšķīduma dzeta potenciāls pēc koagulācijas un filtrācijas atkarībā no izmantotā koagulanta devas, pH 6.

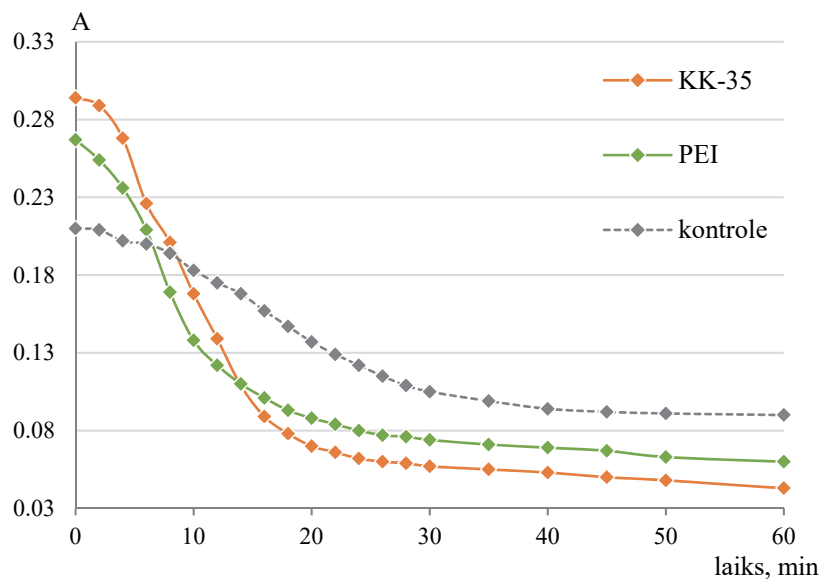
Pētīta kompozītkoagulanta koagulācijas/flokulācijas spēja pH diapazonā 5–8. 11. attēlā redzams, ka izdalītās biomasas daudzums pieaug, palielinot pH no 5 līdz 6, un tālāk samazinās neitrālā un sārmainā vidē. Vislabāko lignīna izdalīšanas efektivitāti kompozītkoagulants uzrāda pie pH 6–7. Var secināt, ka optimālais pH ar kompozītkoagulantu tāpat kā ar PEI ir pH 6.

Koagulācijas/flokulācijas process ir salīdzinoši jutīgs pret temperatūras izmaiņām, tāpēc tika salīdzināta kompozītkoagulanta efektivitāte temperatūru diapazonā 13–60 °C. Visā pētītajā temperatūru diapazonā maksimālais biomasas iznākums ir pie pH 6, un ar pH palielināšanos koagulācijas/flokulācijas efektivitāte krītas. Temperatūras pazemināšana zem 20 °C praktiski neietekmē kompozītkoagulanta biomasas izdalīšanu pie optimālā pH 6, bet pie pH > 6 novēro koagulācijas/flokulācijas efektivitātes pasliktināšanos MŠ dinamiskās viskozitātes paaugstināšanās dēļ. Tajā pašā laikā, paaugstinot temperatūru līdz 40 °C un 60 °C, kompozītkoagulanta efektivitāte samazinās, ko izskaidro lignīna molekulu disociācijas pakāpes samazināšanās pie paaugstinātām temperatūrām. Vislabākais lignīna iznākums ir pie 13 °C, kas ir saistīts ar to, ka pie zemākām temperatūrām paaugstinās ūdeņraža saišu veidošanās ieguldījums biomasas nogulsnešanās.



11. att. Kopējas biomasas un lignīna izdalīšanas efektivitāte atkarībā no pH un temperatūras, KK-35 deva 100 mg/l.

12. attēlā redzams, ka koagulācijas/flokulācijas procesā ar kompozītkoagulantu ir vislielākā sākotnējā duļķainība, salīdzinot ar MŠ, kas ir apstrādāts ar PEI un kontroles koagulantu. Kā parādīja izveidojušos flokulu izmēru analīze, ar KK-35 iegūto flokulu diametrs pēc 30 min koagulācijas/flokulācijas variēja diapazonā 1114–1242 nm, tajā pašā laikā izmēri flokulām, kas veidojas ar PEI un kontroles koagulantu, bija ievērojami zemāki, attiecīgi 664–842 nm un 331–499 nm.



12. att. MŠ absorbcija (490 nm) koagulācijas/flokulācijas procesā atkarībā no laika, deva 70 mg/l, pH 6.

5. tabulā parādīts PEI, kontroles koagulantu un kompozītkoagulantu KK-25 un KK-35 koagulācijas/flokulācijas optimālo parametru (deva, pH) un efektivitātes (biomasas un lignīna iznākums, apstrādātā MŠ krāsainība, ŪSP utt.) salīdzinājums.

5. tabula

Koagulantu/flokulantu efektivitāte pie optimālajiem parametriem

Parametrs	PEI	kontrolle	KK-25	KK-35
Optimālā deva, mg/l	35	100	80	70
Optimālais pH	6	6	6	6
Biomasa, mg	1309 ± 4	1304 ± 11	1358 ± 8	1353 ± 6
Lignīns, mg	175 ± 2	161 ± 5	184 ± 2	183 ± 5
Krāsainības samazin., %	91,4 ± 1,2	85,4 ± 0,8	89,8 ± 0,7	89,3 ± 1,1
ŪSP samazin., %	44,0 ± 1,8	46,7 ± 2,1	49,7 ± 1,6	47,8 ± 2,0
Metāla joni, mg/l	—	0,063 ± 0,03	0,032 ± 0,02	0,025 ± 0,02
NTI, ml/g	42 ± 11	107 ± 4	74 ± 6	74 ± 4

No iegūtajiem rezultātiem redzams, ka, izmantojot KK-25 un KK-35, iespējams sasniegt lielāku biomasas iznākumu. Kopējās biomasas izdalīšanas efektivitāte palielinās no 93 % līdz 97 % salīdzinājumā ar PEI un kontroles koagulantu.

Lai sasniegtu labāku biomasas izdalīšanas efektivitāti, kā koagulantu izmantojot PEI maisījumu ar polivalenta metāla sāli, ir nepieciešams mazāks PEI daudzums. Kompozītkoagulantā PEI efektīvā deva ir par 30–43 % mazāka salīdzinājumā, ja izmanto tikai PEI, bet metāla sāls deva kompozītkoagulantā ir par 40–55 % mazāka nekā optimālā kontroles koagulanta deva, kas ļauj būtiski samazināt šķīdumā atlikušo metāla jonu koncentrāciju. Iegūto rezultātu analīze parādīja, ka atlikušo metāla jonu koncentrācija MŠ pēc apstrādes ar kompozītkoagulantu ir 2–2,5 reizes zemāka nekā pēc apstrādes ar kontroles koagulantu.

Saskaņā ar iegūtajiem rezultātiem, KK-25 un KK-35 raksturo arī laba nogulsnešanās kinētika, ko apstiprina nogulšņu tilpuma indeksa vērtības. Redzams, ka KK-25 un KK-35 šis indekss ir mazāks par 100 ml/g, kas no tehnoloģiskā viedokļa ir svarīgs parametrs.

Zināms, ka, pievienojot polivalenta metāla sāls koagulantu, apstrādājamā ūdens pH samazinās un tā samazinājums ir atkarīgs no notekūdeņu sākotnējās pH vērtības. Šajā pētījumā apskatīta kontroles koagulanta ietekme uz pētītā modeļšķīduma pH. Kā parādīja iegūtie rezultāti, pievienojot optimālo kontroles koagulanta devu, modeļšķīduma pH samazinās līdz pH 4. Lai sasniegtu kontroles koagulanta optimālo pH vērtību 6, koagulācijas procesā modeļšķīdumam jāpievieno nātrija hidroksīds (NaOH). Savukārt, izmantojot kompozītkoagulantus KK-25 un KK-35, MŠ pH vērtības variēja diapozonā 6,0–6,5, kas jau ir optimālais koagulācijas pH, un nav nepieciešamības pievienot NaOH vajadzīgā pH sasniegšanai, kas ir būtiska priekšrocība no reaģentu ekonomijas un izmaksu viedokļa.

Secināts, ka kompozītkoagulanta īpašības un biomasas koagulācijas/flokulācijas efektivitāti var variēt, mainot PEI un metāla sāls attiecību šaurā diapozonā. Laboratorijas modeļsistēmā vislabāko koagulācijas/flokulācijas efektivitāti uzrāda kompozītkoagulants ar 25–35 % PEI un 75–65 % metāla sāls saturu, pie optimālās devas 70–80 mg/l sasniedzot 1353–1358 mg/l jeb 97 % kopējās biomasas un 184 mg/l jeb 60 % lignīna izdalījuma.

Biomassas nogulšņu raksturojums

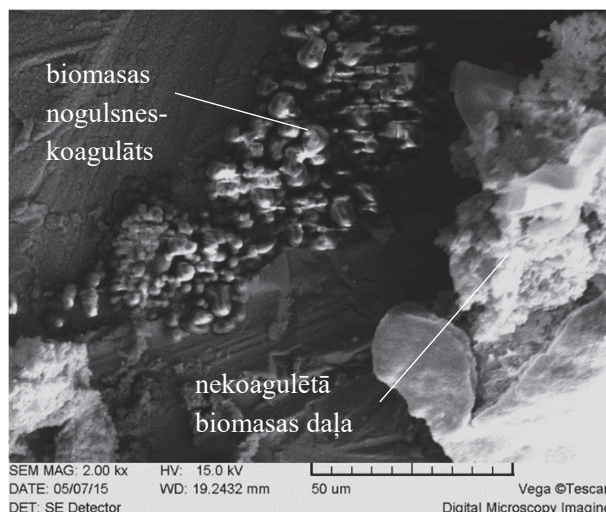
Notekūdeņu koagulācijas/flokulācijas procesā veidojas nogulsnes – koagulāts. Biomasas nogulsnes ir grūti atūdeņojamas, jo jau pie zemām koncentrācijām tās ar ūdeni veido tīklveida gelu. Nogulsnes, kas izdalītas no MŠ ar kompozītkoagulantu KK-35 (deva 70 mg/l, pH 6,0), raksturo augsts mitruma saturs – 98,7 %, pēc centrifugēšanas – 93 %.

6. tabulā dots iegūto biomasas nogulšņu elementārais sastāvs.

6. tabula

Izdalīto biomasas nogulšņu elementārais sastāvs					
C	H	O	N	Me	anjoni
%	%	%	%	%	%
32,9	4,7	54,3	4,2	2,7	0,8

13. mikrofotogrāfijā redzamas biomasas nogulsnes – koagulāts, kas izveidojas biomasas koagulācijas/flokulācijas procesā ar kompozītkoagulantu un nekoagulētā biomasas daļa.



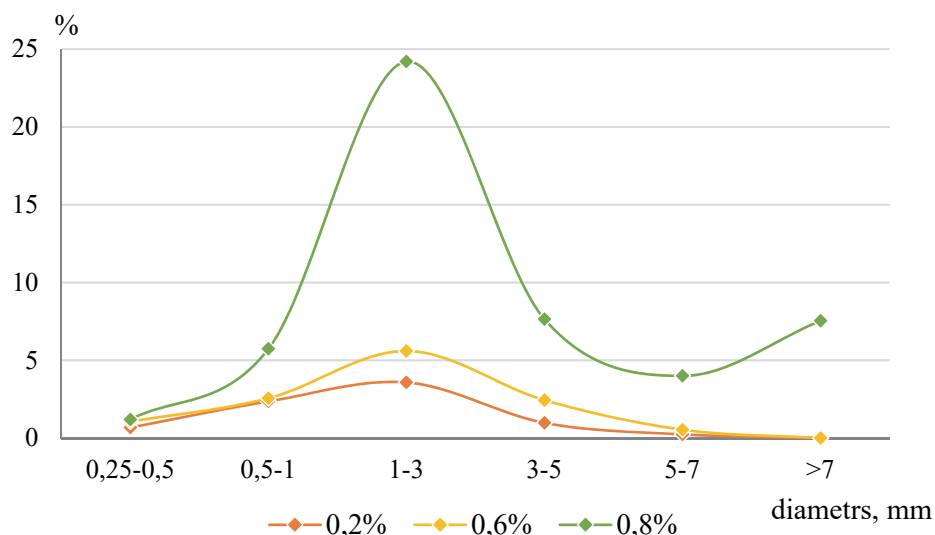
13. att. Koagulētās un nekoagulētās biomasas mikrofotogrāfija.

Biomاسas nogulšņu izmantošana grunts strukturēšanā

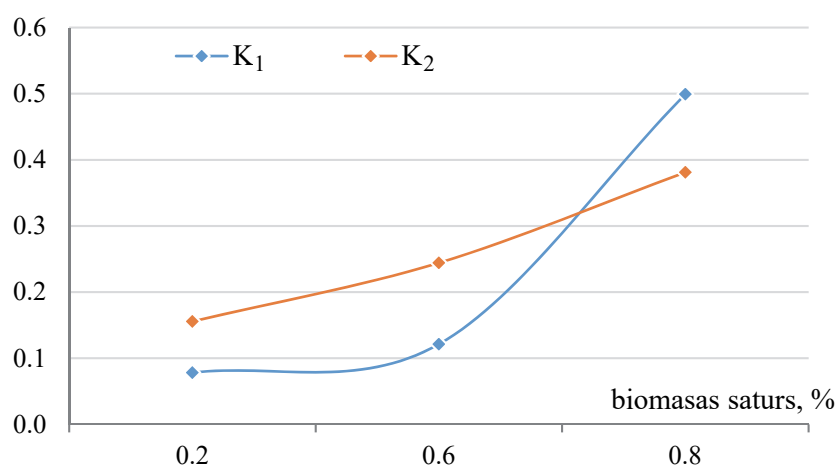
Biomاسas koagulātu virsma satur gan pilnīgi hidroforus apgabalus, kas veidojas biomasas komponentu mijiedarbības rezultātā ar KK, gan brīvas funkcionālās grupas (karboksil-, hidroksil-, amino-), kas atrodas koagulātu defektu segmentos (piemēram, astes, cilpas), tāpēc biomasas koagulātiem piemīt saistvielas īpašības. Izejot no tā, darbā pētīta ar kompozītkoagulantu KK-35 no notekūdeņiem izdalītās biomasas spēja strukturēt puteklīveidīgu grunti un veidot mehāniski izturīgus agregātus ar potenciālo lietojumu grants seguma ceļu atputeķļošanā. Biomasas nogulsnes izmantotas mitrā veidā (mitruma saturs vidēji 93 %) pēc centrifugēšanas, bez to žāvēšanas. Biomasas nogulšņu suspensija ar noteiktu koncentrāciju iegūta, tās atšķaidot ar ūdeni un aktīvi samaisot.

Notekūdeņu biomasas daļiņu adsorbcija smiltis gruntī var notikt Van der Valsa spēku ietekmē vai ūdeņraža saišu veidošanās rezultātā starp smiltis Si-OH un biomasas daļiņu karboksil-, hidroksil- un aminogrupām, kas atrodas koagulātu defektu segmentos. Ar māla satura paaugstināšanos grunts sastāvā bez ūdeņraža saišu veidošanās un Van der Valsa spēku ietekmes palielinās hidroforās mijiedarbības ieguldījums starp biomasas un grunts daļiņām.

Būtisks parametrs, kas parāda izmantotā struktūrveidotāja efektivitāti, ir apstrādātās grunts agregātsastāvs. Ar biomasas suspensiju apstrādātās smiltis grunts frakcionālais sastāvs parādīts 14. attēlā. Apstrādātie smiltis grunts paraugi pārsvarā satur vidēju frakciju ar diametru 1–3 mm. Palielinoties biomasas saturam gruntī, pieaug arī smiltis agregātu daudzums un izmēri. To pierāda ar struktūrveidošanās koeficientu K_1 , kas norāda uz kopējo strukturēšanas spēju, un K_2 , kas parāda spēju veidot agregātus ar diametru lielāku vai vienādu ar 3 mm, pieaugošās vērtības (15. att.). Palielinot biomasas saturu gruntī no 0,6 % līdz 0,8 %, notiek strauja biomasas strukturēšanas efektivitātes uzlabošanās. Grunts parauga strukturētā daļa pieaug no 10 % līdz 50 %. Ievērojami palielinās vidējās frakcijas ar diametru 1–3 mm daudzums, kā arī būtiski uzlabojas agregātu ar diametru > 3 mm veidošanās.

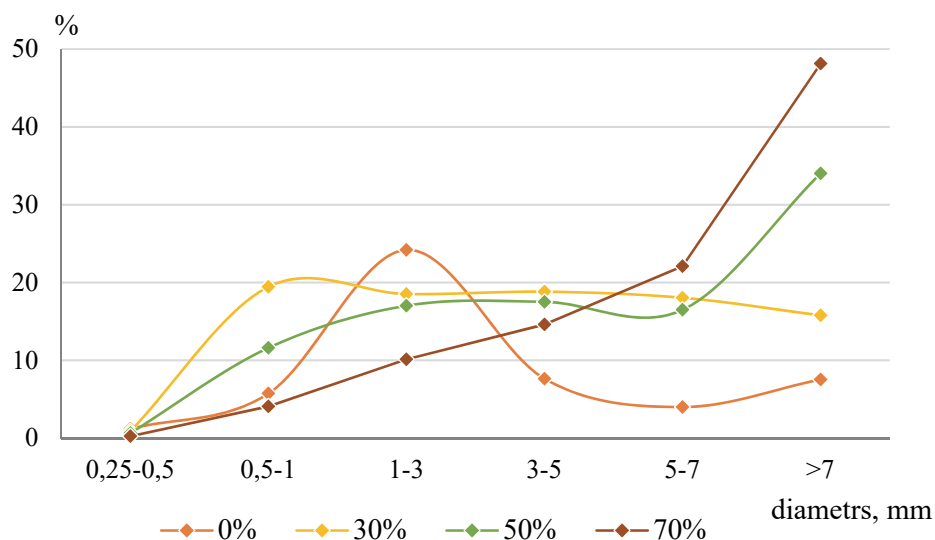


14. att. Apstrādātas smilts grunts frakcionālais sastāvs atkarībā no biomasas nogulšņu satura gruntī (100 % smilts grunts).

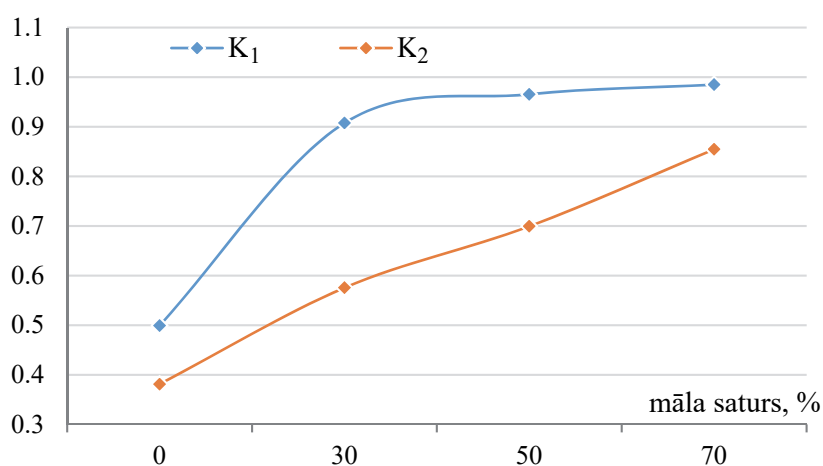


15. att. Struktūrveidošanās koeficienti K_1 un K_2 atkarībā no biomasas nogulšņu satura smilts gruntī (100 % smilts grunts).

Grants seguma ceļu virsmu neveido tikai smilts, tāpēc pētījumos izmantota arī smilts/māls modeļgrunts ar māla saturu 0–70 %. No iegūtiem rezultātiem redzams, ka māla satura palielināšanās gruntī uzlabo grunts agregātsastāvu (16. att.). Izmantojot 0,8 % biomasu, smilts gruntī kopējā agregātu masa ir 50 % no grunts masas, savukārt, izmantojot modeļgrunti ar 30% māla saturu, agregātu daudzums strauji pieaug un jau veido 91 % no grunts masas (17. att. K_1). Salīdzinājumā ar tīras smilts grunti kopumā samazinās smalko frakciju daudzums un pieaug rupjo frakciju īpatsvars, ko ļoti uzskatāmi apstiprina koeficienta K_2 vērtības (17. att.).

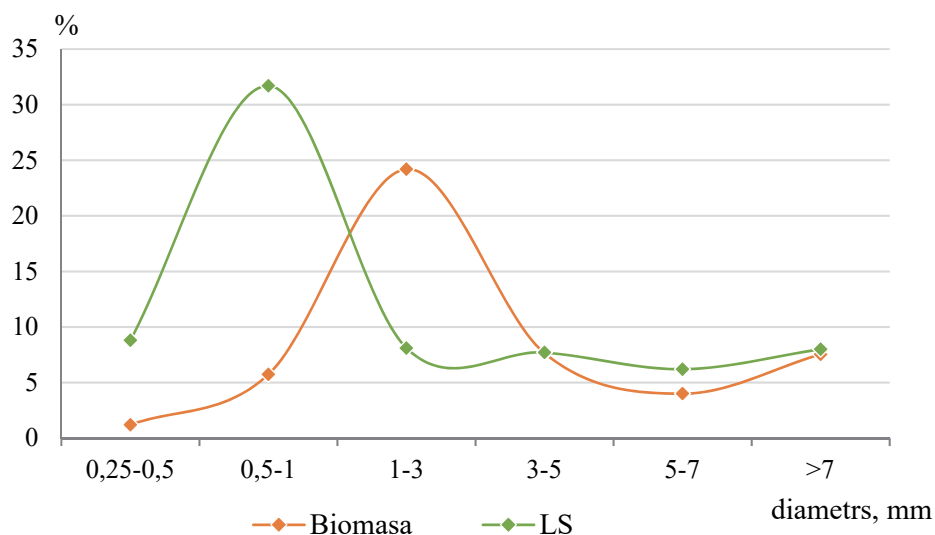


16. att. Apstrādātas modeļgrunts frakcionālais sastāvs atkarībā no māla satura gruntī (0,8 % biomasa).

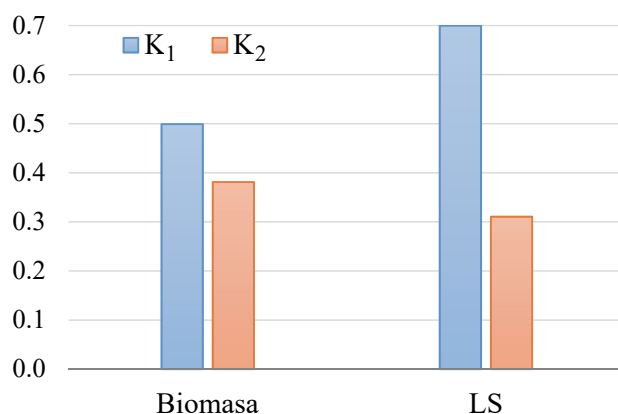


17. att. Struktūrveidošanās koeficienti K_1 un K_2 atkarībā no māla satura gruntī (0,8 % biomasa).

Notekūdeņu biomasas grunts struktūrveidošanas spējas novērtēšanai kā salīdzinošais reaģents izvēlēts šobrīd jau plaši grants seguma ceļu apstrādē lietotais lignosulfonāts (LS), kas ir koksnes ķīmiskās pārstrādes blakusprodukts. Smilts grunti apstrādājot ar izdalīto biomasu, kopējā agregātu masa gruntī sastāda 50 % no grunts masas, savukārt, izmantojot LS, agregātu daudzums ir lielāks un veido 70 % no grunts masas (19. att. K_1). Tajā pašā laikā izdalītā biomasa spēj veidot lielāka diametra agregātus nekā LS, ko pierāda koeficienta K_2 vērtības (19. att.). 18. attēlā redzams, ka ar LS strukturētie grunts paraugi pārsvarā satur frakciju ar diametru 0,5–1 mm (32 %), bet ar izdalīto biomasu strukturētie paraugi vairākumā satur lielāka izmēra frakciju ar diametru 1–3 mm (24 %). Var secināt, ka ar biomasu strukturētus grunts agregātus raksturo labāka izturība pret vēja eroziju, kas ir būtiski atputekļošanas procesā.



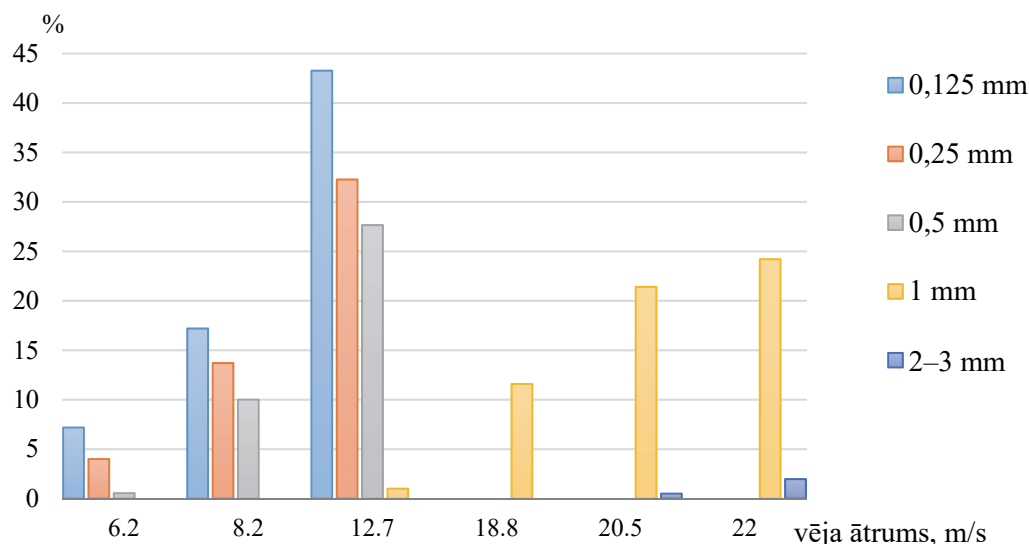
18. att. Ar izdalīto biomasu un lignosulfonātu apstrādātas smilts grunts frakcionālais sastāvs, pielietotā produkta koncentrācija – 0,8 %.



19. att. Ar izdalīto biomasu un lignosulfonātu apstrādātas smilts grunts strukturēšanās koeficienti K_1 un K_2 , pielietotā produkta koncentrācija – 0,8 %.

Grunts strukturēšanas pētījumos izmantoti 3–5 paralēlie paraugi. Grunts strukturēšanas procesā ir pieņemama paraugu frakcionālā sastāva vērtību atkārtotamība, jo 95 % ticamības intervāla maksimālās un minimālās rādītāju vērtības atšķirība no vidējās aritmētiskās rādītāju vērtības nepārsniedza 17 %.

Grants seguma ceļu virsmas putekļi vēja ietekmes rezultātā ir pakļauti aktīvai pārnesei. Kritiskais vēja ātrums, pie kura sākas daļiņu pārvietošanās, ir atkarīgs no grunts daļiņu izmēriem. Grunts daļiņu pārvietošanās vēja plūsmas ietekmē atkarībā no daļiņu izmēra attēlota 20. attēlā.



20. att. Grunts daļiņu pārvietošanās vēja plūsmas ietekmē atkarībā no daļiņu izmēra.

Redzams, ka grunts daļiņu ar diametru $<0,5$ mm pārvietošanās sākas pie vēja plūsmas ātruma 6 m/s. Jo mazāks daļiņu diametrs, jo lielāka aizpūsto grunts daļiņu masa. Daļiņām ar diametru 1 mm vēja plūsmas ātrums, pie kura tās sāk kustību, ir 12 m/s, un, palielinot plūsmas ātrumu līdz 22 m/s, aizpūsto daļiņu masa nepārsniedz 24 %. Kā redzams, visizturīgākās pret vēja eroziju ir daļiņas ar diametru >2 mm. To pārnese sākas tikai pie vēja plūsmas ātruma 20 m/s, un pie vēja plūsmas ātruma 22 m/s aizpūsto daļiņu masa nepārsniedz 2 %.

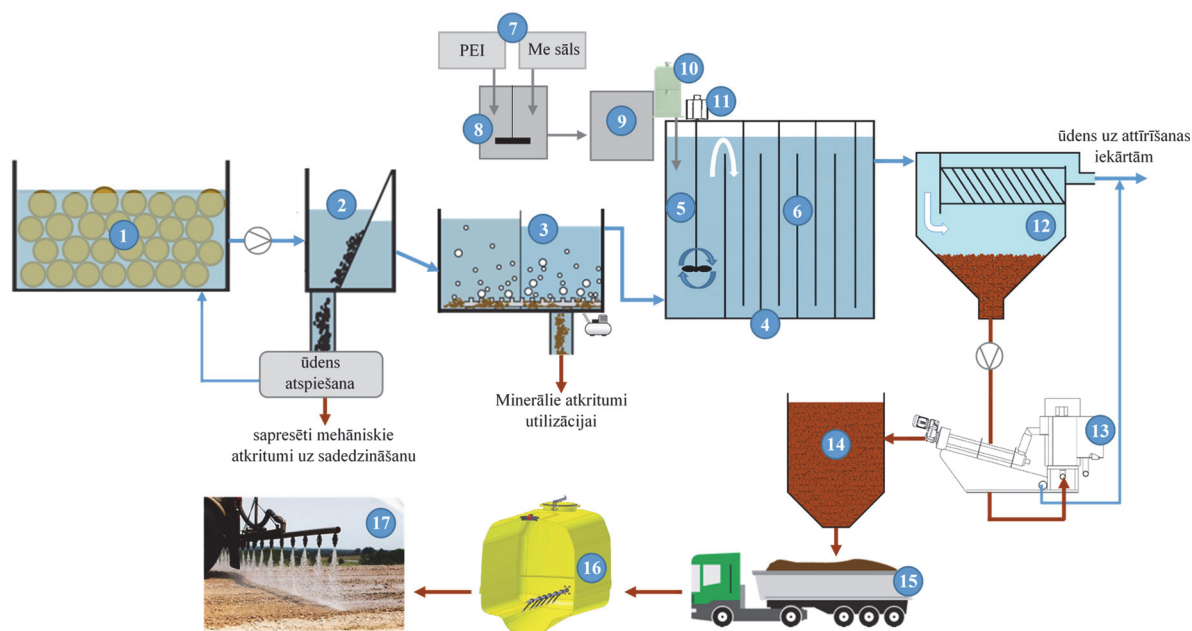
Biomases nogulšņu izdalīšanas un izmantošanas tehnoloģiskā shēma

21. attēlā parādīts finiera ražošanas koksnes hidrotermiskās apstrādes baseinu notekūdeņu biomasas izdalīšanas un izmantošanas tehnoloģiskās shēmas variants.

Ar sūkņu palīdzību notekūdeņi no koksnes hidrotermiskās apstrādes baseina (1) tiek vienmērīgi padoti uz to pirmapstrādi caur mehāniskajām restēm (2), lai atdalītu dažādus rupjos piesārņojumus, galvenokārt mizas atlikumus. Pēc atdalīšanas tos padod uz konteineri, kur notiek to sapresēšana un ūdens atspiešana. Sapresētos mizas atkritumus izmanto kā kurināmo sildītājiem. Notekūdeņu plūsma tālāk virzās cauri smilšķērājiem (3), lai atdalītu minerālās daļiņas. Atdalītos minerālos atkritumus uzkrāj konteinerī, no kura tie periodiski tiek izvesti utilizācijai.

Pēc notekūdeņu pirmapstrādes tas nonāk koagulācijas/flokulācijas tvertnē (4), kur tas tiek attīrīts, izmantojot koagulācijas/flokulācijas metodi. Sākumā samaisīšanas kamerā (5) notiek notekūdeņu un kompozītkoagulanta ātra samaisīšana, lai vienmērīgi izklādinātu koagulantu notekūdeņu tilpumā. Samaisīšanai izmanto propellera mehānisko maisītāju (11). Kompozītkoagulantu ūdenī pievieno ar dozatora (10) palīdzību, izmantojot 20–25 % šķīdumu. Kompozītkoagulanta komponentu PEI un metāla sāls šķīdumu sagatavošana notiek atsevišķās šķīdumu tvertnēs (7), no kurām tie tiek padoti uz šķīdumu samaisīšanas tvertni (8). Gatavā kompozītkoagulanta šķīdumu sūknē uz patēriņa tvertni (9). Pēc notekūdeņu samaisīšanas ar kompozītkoagulantu tas tālāk nonāk agregātveidošanas kamerā (6), kur sākas pārslu veidošanās

process. Labirintā ar plūsmas ātrumu 0,1–0,3 m/s palielinās smalko daļiņu savstarpējā saskarsme, un notiek daļiņu aglomerācija blīvās pārslās.



21. att. Finiera ražošanas koksnes hidrotermiskās apstrādes baseinu notekūdeņu biomasas izdalīšanas un izmantošanas shēma.

- 1 – koksnes hidrotermiskās apstrādes baseins, 2 – mehāniskās restes, 3 – smilšķērāji,
 4 – koagulācijas/flokulācijas tvertne, 5 – samaisīšanas kamera, 6 – agregātveidošanas kamera,
 7 – šķīdumu tvertne, 8 – šķīdumu samaisīšanas tvertne, 9 – patēriņa tvertne,
 10 – kompozītakoagulanta dozators, 11 – mehāniskais maisītājs, 12 – nostādinātājs,
 13 – nogulšņu atūdeņošanas iekārta, 14 – nogulšņu krājtvertne, 15 – nogulšņu transportēšana,
 16 – nogulšņu suspensijas pagatavošana tvertne, 17 – nogulšņu suspensijas izsmidzināšana uz ceļu virsmas.

Izveidojušos notekūdeņu nogulšņu (pārslu) atdalīšana tiek nodrošināta nostādinātājā (12). Ūdens plūsma nostādinātājā sākas tvertnes augšpusē un virzās uz nostādinātāja tvertnes apakšu. Tālāk ūdens plūsma virzās atkal uz augšu cauri plāksnēm. Plūsmai ejot cauri plāksnēm, īslaicīgi palielinās plūsmas ātrums starp plāksnēm, un tad tas strauji palēninās, ļaujot pārslām akumulēties un nogulsnēties, kamēr attīrītā ūdens plūsma iziet cauri plāksņu virspusē un tālāk caur nostādinātāja augšējo atveri tiek padota tālāk uz ūdens attīrīšanas iekārtām. Notekūdenim nostādinātājā jāatrodas vismaz 60 min.

Nogulsnēm sasniedzot noteiktu līmeni, tās atdala ar sūkņa palīdzību un padod uz nogulšņu atūdeņošanas iekārtu (13). Atūdeņošanas iekārta samazina nogulšņu svaru, palielinot sausas vielas (SV) saturu un līdz ar to arī transportēšanas izmaksas. Iekārtai ir divas nekustīgas un viena kustīga plāksne. Kustīgā plāksne rotē šneka darbības laikā. Spraugas starp kustīgo un nekustīgajām plāksnēm ir no 0,5 līdz 0,1 mm. Ūdens aizplūst caur šīm spraugām. Spraugu izmēri nepārtraukti mainās, tāpēc atūdeņošanas process notiek gludi. Šneka beigās ir piemontēta preses iekārta, kas papildus izspiež ūdeni no nogulsnēm un paaugstina atūdeņošanas efektivitāti. Ienākošās nogulšņu plūsmas SV 0,5–1 %, izejošās plūsmas SV 15–20 % [17].

Atdalītais ūdens tiek padots uz attīrīšanas iekārtām. Pēc sablīvēšanas nogulsnes nonāk nogulšņu krājvertnē (14), kur tās tiek uzkrātas pirms iekraušanas autotransportā (15).

Nākamais posms ir no notekūdeņiem atdalītās biomasas izmantošana grants seguma ceļu atputeķlošanā. Biomasas nogulsnes no krājvertnes tiek transportētas uz izmantošanas vietu. Ceļu virsmas apstrādei izmanto biomasas nogulšņu suspensiju, tāpēc nogulsnes ar SV 15–20 % atšķaida ar ūdeni līdz vajadzīgajam aprēķinātajam atputeķlošanas sastāvam. Atšķaidīšanu veic apstrādes transporta suspensijas pagatavošanas tvertnē (16). Vienmērīgu sajaukšanos nodrošina pa vidu tvertnes apakšējā daļā novietota metāla caurule ar speciāliem uzgaļiem, kas rotē ap savu asi. Gatavā suspensija tiek padota uz laistītājiem (17) un to izsmidzina vienmērīgi visas ceļa brauktuves platumā atbilstoši aprēķinātajam patēriņam uz laukuma vienību, apmēram 1 l/m². Pēc ceļa virsmas apstrādes veic ceļa pārplanēšanu ar autogreideri, lai nodrošinātu atputeķlošanas reaģenta iemaisīšanu.

SECINĀJUMI

Darbs ir veltīts jauna kompozītakoagulanta izstrādei efektīvai biomasas izdalīšanai no finiera ražošanas koksnes hidrotermiskās apstrādes notekūdeņiem, iegūto biomasas koagulātu raksturošanai un izdalītās biomasas izmantošanas iespēju pētīšanai.

Pēc darba rezultātiem izdarīti šādi secinājumi:

1. izmantojot parametrus (pH, temperatūra, sausas vielas saturs), kas imitē finiera ražošanas bērza koksnes hidrotermiskās apstrādes baseinu notekūdeņus, izstrādāts modeļšķīdums, kas izmantots tālākajiem pētījumiem. Modeļšķīduma analīze parāda, ka tā biomasā satur 75,2 % hemiceluložu frakcijas, 13,5 % aromatiska tipa lignīna saturošos savienojumus un 11,3 % dažādus ūdenī šķīstošus koksnes izcelsmes destruktijas produktus;
2. pētot biomasas izdalīšanas efektivitāti, izmantojot katjonaktīvos polimērus, tādus kā polidialildimetilamonija hlorīds (PDADMAC), hitozāns un polietilēnimīns (PEI), noteikts, ka efektīvā biomasas flokulācija (1285–1309 mg/l biomasā, 126–175 mg/l lignīns) notiek šaurā devu diapazonā, kas mainās atkarībā no pH un polimēra molekulmasas, kas norāda uz stehiometrisko polielektrolītu kompleksu daļiņu veidošanos starp negatīvi lādētajām lignīna un hemiceluložu molekulām un pozitīvi lādētajām katjonaktīvo polimēru molekulām;
3. atrasti optimālie pH darbības diapazoni, kuros katjonaktīvajiem polimēriem piemīt vislabākā biomasas un aromatiska tipa lignīna saturošo savienojumu izdalīšanas efektivitāte, konkrēti, PDADMAC pH optimālais diapazons ir 7–8, savukārt hitozānam un PEI, kas ir pH-jūtīgāki polimēri, efektīvais pH diapazons ir skābā vide pH 5–6;
4. pēc biomasas izdalīšanas efektivitātes izmantotos katjonaktīvos polimērus var sakārtot šādā secībā: PEI > PDADMAC > hitozāns. Pamatojoties uz flokulācijas efektivitāti, salīdzinoši nelielo optimālo devu (25–35 mg/l), flokulācijas pH vērtību, kas ir tuvu neitrālai videi (pH 6) un labo nogulsnešanās kinētiku, PEI ar augstu molekulmasu izvēlēts kā bāzes katjonaktīvais polimērs jauna hibrīda kompozītakoagulanta izstrādei;
5. izstrādāts jauns hibrīda kompozītakoagulants, kas ir PEI un polivalenta metāla sāls mijiedarbības produkts, kas izveidojas, pateicoties donora-akceptora mijiedarbībai starp neuzlādētiem slāpekļa atomiem imīna grupās un polivalenta metāla joniem;
6. kompozītakoagulanta īpašības un biomasas koagulācijas/flokulācijas efektivitāti var variēt, mainot PEI un metāla sāls attiecību kompozītakoagulantā šaurā diapazonā. Noteiktās optimālās komponentu PEI/polivalenta metāla sāls masas attiecības hibrīda kompozītakoagulantā variē intervālā no 25/75 līdz 35/65. Pie optimālā pH 6 ar devu 70–80 mg/l, iespējams sasniegt 1353–1358 mg/l jeb 97 % biomasas izdalījumu;
7. kompozītakoagulantā PEI efektīvā deva ir par 30–43 % mazāka salīdzinājumā, ja modeļšķīduma koagulācijā/flokulācijā izmanto tikai PEI, savukārt polivalenta metāla sāls deva kompozītakoagulantā ir par 40–55 % mazāka nekā kompozītakoagulantam uz polialumīnija hlorīda bāzes (darba kontrole), kas ļauj 2–2,5 reizes samazināt atlikušo metāla jonu koncentrāciju apstrādātajā ūdenī;

8. modeļšķīdumam pievienojot kompozītkoagulantu, šķīduma pH vērtības variēja diapazonā 6,0–6,5, kas jau ir optimālais koagulācijas/flokulācijas pH, un nav nepieciešamības pievienot NaOH vajadzīgā pH sasniegšanai, kas ir būtiska priekšrocība no reaģentu ekonomijas un izmaksu viedokļa;
9. biomasas flokulu, kas veidojas ar izstrādāto koagulantu, izmēri variē diapazonā 1114–1242 nm. Tajā pašā laikā izmēri flokulām, kas veidojas ar PEI flokulantu un polialumīnija hlorīda kompozītkoagulantu, ir attiecīgi 1,3–1,7 un 2,2–3,7 reizes zemāki;
10. ar kompozītkoagulantu izdalītais biomasas koagulāts ir gela formā ar heterogēnu ķīmisko sastāvu un uzbūvi, ko raksturo augsts mitruma saturs (98,7 %; pēc centrifugēšanas – 93 %);
11. izdalītā biomasa ir spējīga strukturēt putekļveidīgu grunti un veidot mehāniski izturīgus agregātus pret vēja eroziju ar optimālo biomasas saturu gruntī 0,8 %. Palielinoties māla saturam gruntī, strauji pieaug agregātu saturs, samazinās smalko frakciju daudzums un pieaug rupjo frakciju īpatsvars;
12. piedāvāts finiera ražošanas koksnes hidrotermiskās apstrādes baseinu notekūdeņu biomasas izdalīšanas un izmantošanas tehnoloģiskās shēmas variants.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Zemkopības ministrija: meža nozare / Internets. – <https://www.zm.gov.lv/mezi/#jump>
2. Atļauja B kategorijas piesārņojošai darbībai Nr. RI14IB0093, AS “Latvijas finieris”. – izsniegta 15.10.14.
3. CEC, 2008. Council directive of 19 november 2008 on waste and repealing certain directives (2008/98/EC). Off. J. Eur. Communities L 312, 3–30, 22.11.2008.
4. Atļauja B kategorijas piesārņojošai darbībai Nr. RE12IB0006, RSEZ SIA “VEREMS”. – izsniegta 10.04.2012.
5. Spinosa L., Ayol A., Baudez J. C., Canziani R., Jenicek P., Leonard A., Rulkens W., Xu G., van Dijk L. Sustainable and innovative solutions for sewage sludge management// Water. – 2011. – Vol. 3. – 702.–717. p.
6. Ministru kabineta noteikumi Nr. 362. Noteikumi par notekūdeņu dūņu un to komposta izmantošanu, monitoringu un kontroli. Izdoti saskaņā ar likuma “Par piesārņojumu” 11. panta otrās daļas 11. punktu.
7. Lin L., Xu X., Papelis C., Cath T. Y., Xu P. Sorption of metals and metalloids from reverse osmosis concentrate on drinking water treatment solids// Separation and Purification Technology. – 2014. – Vol. 134. – 37.–45. p.
8. Sales A., De Souza F. R., Almeida F. R. Mechanical properties of concrete produced with a composite of water treatment sludge and sawdust// Construction and Building Materials. – 2011. – Vol. 25. No. 6. – 2793.–2798. p.
9. Soucy J., Koubaa A., Migneault S., Riedl B. The potential of paper mill sludge for wood–plastic composites// Industrial Crops and Products. – 2014. – Vol. 54. – 248.–256. p.
10. Addo J. Q., Sanders T. G., Chenard M. Road dust suppression: effect on maintenance stability, safety and the environment phases 1–3. – 2004. – 64 p.

11. Eiropas parlamenta un padomes direktīva 2008/1/EK (2008. gada 15. janvāris) par piesārņojuma integrētu novēršanu un kontroli. Eiropas Savienības oficiālais vēstnesis. L 24, 8–29, 29.01.2008.
12. Lignin dust control products / Internets. – <http://envirotechservices.com/mining-services/lignin-dust-control-products/lignosulfonate>
13. Lee K. E., Morad N., Teng T. T., Poh B. T. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: a review// Chemical Engineering Journal. – 2012. – Vol. 203. – 370.–386. p.
14. Tzoupanos N. D., Zouboulis A. I. Preparation, characterisation and application of novel composite coagulants for surface water treatment// Water Research. – 2011. – Vol. 45. – 3614.–3626. p.
15. Shulga G., Shakels V., Aniskevicha O., Zakharova J., Skudra S. Interfacial properties of polyelectrolyte complexes incorporating kraft lignin// Holzforschung. – 2009. – Vol. 63. No. 6. – 711.–714. p.
16. Shulga G., Brovkina J., Neiberte B., Ozoliņš J., Neilands R. A method for wastewater treating from lignin and hemicellulose substances at wood processing plants. – Patent Nr. LV 14789A. 20.01.2014.
17. Dūņu atūdeņotājs / Internets. – <http://asmara.lv/product-details/mivalt-dunu-atudenotajs>.

DARBA APROBĀCIJA

Promocijas darba rezultāti aprobēti 12 pilna teksta rakstos un 10 starptautiskās zinātniskajās konferencēs, iesniegts viens LV patenta pieteikums.

Raksti žurnālos un pilna teksta publikācijas konferenču rakstu krājumos

1. Vitolina, S., Shulga, G., Neiberte, B., Reihmane, S., Ziliska, E. New environmentally friendly dust suppressant based on lignocellulosic biomass from wood processing wastewater// Vide. Tehnologija. Resursi – Environment, Technology, Resources. – 2017. – Vol. 3. – pp. 343–349. (SCOPUS).
2. Vitolina, S., Shulga, G., Reihmane S. Wastewater wood biomass and its practical application// Proceedings of the 12th meeting of the Northern European Network for Wood Science and Engineering (WSE). Wood science and engineering – a key factor on the transition to Bioeconomy. – 2016. – pp. 101–106.
3. Vitolina, S., Shulga, G., Reihmane, S., Neiberte, B., Verovkins, A., Jaunslavietis J. Lignocellulosic biomass from wastewater, its effective recovery and possible application// Proceedings of the 14th European workshop on lignocellulosics and pulp, EWLP 2016. – 2016. – pp. 167–170.
4. Vitolina S., Shulga G., Neiberte B., Livcha S., Verovkins A., Puke M., Reihmane S. The efficiency of biomass removal from model woodworking wastewater with polyethylenimine// 9th International Conference Environmental Engineering (9th ICEE) – selected papers. – 2014. (Web of Science).

5. Shulga, G., Vitolina, S., Brovkina, J., Neiberte, B., Verovkins, A., Puke, M., Vedernikovs, N. Wood biomass from the model wastewater and its fractionation// Vide. Tehnologija. Resursi – Environment, Technology, Resources. – 2013. – Vol. 1. – pp. 190–194. (SCOPUS).
6. Shulga, G., Vitolina, S., Shakels, V., Belkova, L., Cazacu, G., Vasile, C., Nita, L. Lignin separated from the hydrolyzate of hydrothermal treatment of birch wood and its surface properties// Cellulose Chemistry and Technology. – 2012. – Vol. 46 (5–6). – pp. 307–318. (SCOPUS, Web of Science).
7. Shulga, G., Vitolina, S., Brovkina, J., Neiberte, B., Puke, M., Vedernikovs, N., Turks, M., Rjabovs, V. Characterization of biomass from the wood hydrolyzate and its isolation with organic and inorganic polycation// Proceedings of the 12th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, EWLP. – 2012. – pp. 512–515.
8. Brovkina, J., Shulga, G., Vitolina, S., Neiberte, B., Ozolins, J., Turks, M., Rjabovs, V., Neilands, R. Usage of coagulation with ozonation for treatment of model wastewater of wood processing with aluminium salts// Proceedings of the 21st Century Watershed Technology Conference and Workshop 2012: Improving Water Quality and the Environment. – 2012. – pp. 97–106. (SCOPUS).
9. Skudra, S., Shulga, G., Shakels, V., Belkova, L., Reihmane, S. Properties of isolated lignin from model wastewater// Vide. Tehnologija. Resursi - Environment, Technology, Resources. – 2011. – Vol. 1. – pp. 282–287. (SCOPUS, Web of Science).
10. Skudra, S., Shulga, G., Reihmane, S. The study of birch lignin, isolated from hydrolyzate imitating wastewater of veneer production// Scientific Journal of Riga Technical University “Material Science and Applied Chemistry”. – 2011. Vol. 23 (1). – pp. 122–126.
11. Shulga, G., Skudra, S., Shakels, V., Brovkina, J., Belkova, L., Cazacu, G., Vasile, C., Nita, L. Self-organization of birch lignin and its water solution properties// Proceedings of 11th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, EWLP. – 2010. – pp. 577–580.
12. Brovkina, J., Skudra, S., Šakels, V., Šulga, G., Ozoliņš, J. Finiera ražošanā izmantojamās bērzu koksnes hidrotermiskās apstrādes modeļa izstrāde// RTU zinātniskie raksti “Materiālzinātne un lietišķā ķīmija”. – 2010. – Sēj. 22 (1). – 64.–67. lpp.

Patenti

1. Shulga, G., Vitolina, S., Neiberte, B., Reihmane, S., Zilinska, E. Koagulācijas-flokulācijas paņēmieni lignīna un hemiceluložu saturošās biomasas izdalīšanai no koksnes pārstrādes uzņēmumu notekūdeņiem// LV patenta pieteikums P-17-84 (11.12.2017.).

Starptautiskās konferences, kurās ir publicētas tēzes konferenču tēžu krājumos

1. Vitolina, S., Shulga, G., Neiberte, B., Reihmane, S. Wastewater wood biomass and its practical application// Book of Abstracts of the Baltic Polymer Symposium. – Klaipeda, Lithuania. – September 21–24. – 2016. – p. 54.
2. Vitolina, S., Shulga, G., Neiberte, B., Reihmane, S., Jaunslavietis, J. Woody biomass removal from wastewater with new composite coagulant based on polyethylenimine// Book of Abstracts of the Baltic Polymer Symposium. – Sigulda, Latvia. – September 16–18. – 2015. – p. 126.

3. Vitolina, S., Shulga, G., Neiberte, B., Jaunslavietis, J. Coagulation of wood extractives in plywood production wastewater by cationic polyelectrolytes// Book of Abstracts of the 19th International Conference „EcoBalt”. – Riga, Latvia. – October 8–10. – 2014. – p. 61.
4. Vitolina, S., Shulga, G., Reihmane, S. Polyethylenimine for use as a coagulant for extracting wood biomass from the wastewater// Book of Abstracts of the Baltic Polymer Symposium. – Trakai, Lithuania. – September 18–21. – 2013. – p. 91.
5. Vitolina, S., Shulga, G., Reihmane, S. Coagulation of biomass from the model wastewater by polyethyleneimine// Book of Abstracts of the Riga Technical University 53rd International Scientific Conference: Dedicated to the 150th Anniversary and the 1st Congress of World Engineers and Riga Polytechnical Institute / RTU Alumni: Section: Material Science and Applied Chemistry. – Riga, Latvia. – October 11–12. – 2012. – p. 91.
6. Skudra, S., Shulga, G., Neiberte, B., Reihmane, S. Lignīns no finiera ražošanas koksnes hidrotermiskās apstrādes notekūdeņiem un tā pielietošanas iespējas tautsaimniecībā// Apvienotā pasaules latviešu zinātnieku 3. kongresa un letonikas 4. kongresa tēžu krājums. – Rīga, Latvija. – 24.–27. oktobris. – 2011 – 105. lpp.
7. Shulga, G., Skudra, S., Brovkina, J., Ozolins, J., Neilands, R. Wood processing wastewater treatment, using various coagulants and ozonation// Book of Abstracts of the Baltic Polymer Symposium. – Parnu, Estonia. – September 21–24. – 2011. – p. 39.
8. Shulga, G., Skudra, S., Brovkina, J. Biomass removal from the model wastewater by polyethyleneimine and aluminium salts// Book of Abstracts of the International Conference ”Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine”. – Saint-Petersburg, Russia. – June 21–24. – 2011. – pp. 196–197.
9. Shulga G., Skudra S., Brovkina J. Comparative study of biomass extraction from the hydrolyzate of wood hydrothermal treatment, using polyethylenimine and aluminium salts// Book of Abstracts of the Third Nordic Wood Biorefinery Conference NWBC 2011. – Stockholm, Sweden. – March 22–24. – 2011. – pp. 295–296.
10. Shulga, G., Shakels, V., Brovkina, J., Skudra, S., Neiberte, B., Ozolins, J. Viscosimetrics and surface-active properties of lignin obtained by hydrothermal autohydrolysis of birch wood// Book of Abstracts of the 1st Symposium on Biotechnology Applied to Lignocelluloses. – Reims, France. – March 28 – April 1. – 2010. – p. 129.