LATVIJAS LAUKSAIMNIECĪBAS UNIVERSITĀTE
LATVIJAS VALSTS KOKSNES ĶĪMIJAS INSTITŪTS

Andris Morozovs,
Ilze Irbe,
Edgars Bukšāns

KOKSNES ĶĪMISKĀ PĀRSTRĀDE UN AIZSARDZĪBA

Mācību līdzeklis
LLU Meža fakultātes studentiem,
nozares speciālistiem un meža īpašniekiem

Jelgava, 2018

Grāmata izdota ar AS «Latvijas valsts meži» atbalstu

Vāka mākslinieciskais noformējums – *Lilija Rimicāne*
Korektore – *Ilze Čerņevska*

ISBN 978-9934-534-77-5

© A. Morozovs, I. Irbe, E. Bukšāns, teksts, 2018
© L. Rimicāne, dizains, 2018
© «Izdevniecība Avots», 2018

SATURA RĀDĪTĀJS

IEVADS 7
Koksnes ķīmiskās pārstrādes loma koksnes racionālā izmantošanā 7

PIRMĀ NODAĻA 11

1. Organiskās ķīmijas jēdzieni, kas būtiski koksnes ķīmijas un koksnes ķīmiskās pārstrādes metožu studijās 11
2. Koksnes ķīmiskais sastāvs un uzbūve 13
2.1. Elementu sastāvs koksnē 13
2.2. Koksnes biopolimēru sastāvs 13
2.3. Ogļhidrāti koksnē 14
2.3.1. Monosaharīdi 14
2.3.2. Celuloze 18
2.3.3. Celulozes īpašības 19
2.3.4. Hemicelulozes 20
2.4. Lignīns 23
2.5. Koksnes ekstraktvielas 25
2.5.1. Terpēni 26
2.5.2. Lignāni 27
3. Koksnes komponentu izvietojums šūnā 27
4. Koksnes modifikācija 29
4.1. Koksnes modifikācija, impregnējot ar dažādām vielām 32
4.2. Koksnes ķīmiskā modifikācijas ar etiķskābes anhidrīdu 34
4.3. Koksnes termiskā modifikācija 35
4.3.1. KTM vēsture 36
4.3.2. KTM produktu īpašības 37
4.3.3. Koksnes fizikālo īpašību izmaiņas termiskā apstrādē 40
4.3.4. Koksnes ķīmiskās izmaiņas KTM 41
4.3.5. Koksnes fizikālās izmaiņas KTM 41
4.3.6. KTM efektivitāte koksnes briešanas un rukšanas samazināšanā 43
4.3.7. Mehānisko īpašību izmaiņas ar KTM 46
4.3.8. KTM realizācijas atziņu kopsavilkums 51
5. Koksnes masa un celuloze 51
5.1. Koksnes masas iegūšana 51
5.1.1. Vēsture 51
5.1.2. Koksnes masas ražošanas tehnoloģijas apraksts 52
5.1.3. Brūnās koksnes šķiedru masas ražošana 53
5.1.4. Ķīmiskā koksnes masa 53
5.1.5. Koksnes patēriņa salīdzinājums sašķiedrošanā ar ķīmiskām (celulozes) vai mehāniskām tehnoloģijām 54
5.2. Celulozes ražošana 54
5.2.1. Pusķīmiskais process 54
5.2.2. Sodas metode 54
5.2.3. Sulfītcelulozes ražošana 55
5.2.4. Sulfītcelulozes iegūšanas metodes plusi un mīnusi 57
5.2.5. Sulfātcelulozes iegūšanas metode 57
5.2.6. Makulatūras pārstrāde 61
5.3. Celulozes vai koksnes masas balināšana. 61

5.3.1. Mehāniskās koksnes masas balināšana ... 61
5.3.2. Celulozes balināšana ... 62
5.4. Apkārtējās vides aizsardzības apsvērumi ... 63
5.5. Celulozes iegūšanas alternatīvās metodes ... 63
5.6. Papīra rūpniecība ... 63
5.6.1. Izejvielas ... 63
5.6.2. Papīra masas sagatavošana ... 64
5.6.3. Ķīmisko palīgmateriālu izmantošana un ietekme ... 67
5.6.4. Papīra veidošana papīrmašīnā ... 69
5.6.5. Sieta galda mašīnas ... 69
5.6.6. Cilindra mašīnas ... 70
5.6.7. Šķiedru uztvērēji ... 70
5.6.8. Preses daļa ... 70
5.6.9. Žāvēšanas daļa ... 70
5.6.10. Papīrmašīnas beigu daļa ... 70
5.6.11. Speciālās iekārtas ... 71
5.6.12. Papīra apdare ... 71
5.6.13. Papīra cildināšana ... 71
5.6.14. Papīra pārbaudes ... 71
6. Koksnes hidrolīzes tehnoloģijas ... 72
6.1. Augu materiāla hidrolīze ... 72
6.2. Esošās tehnoloģijas ... 72
6.2.1. Hidrolīze ar atšķaidītām skābēm ... 72
6.2.2. Hidrolīze ar koncentrētām skābēm ... 73
6.2.3. Reakcijas nosacījumi ... 73
6.3. Hidrolīzes produktu pārstrāde ... 73
6.3.1. Rauga vai spirta-rauga ražošana ... 73
6.3.2. Furfurola-spirta rūpniecība ... 74
6.3.3. Ksilozes-rauga rūpniecība ... 75
6.4. Modernās hidrolīzes tehnoloģijas ... 75
6.4.1. Celulolīze ... 75
6.4.2. Priekšapstrāde ... 75
6.4.3. Enzimātiskā celulolīze ... 76
6.4.4. Hidrolīzes tehnoloģiju ekonomiskie aspekti ... 76
6.4.5. Vides aizsardzības aspekti ... 76
7. Koksnes pirolīze ... 77
7.1. Tehnoloģiskā shēma: ... 78
7.2. Koksnes darva ... 78
7.3. Koksnes darvas pielietošana un pārstrāde ... 79
7.3.1. Koksnes darvas kreozota eļļa ... 79
7.3.2. Koksnes darvas inhibitors ... 79
7.3.3. Koksnes darvas piķis ... 80
7.3.4. Kokogles ... 80
7.3.5. Oksidētās kokogles ... 81
7.3.6. Kokogles karburizators ... 81
7.3.7. Aktīvā ogle ... 81
8. Lignocelulozes gazifikācijā ... 82
Izmantotā literatūra ... 83

OTRĀ NODAĻA ... 85
KOKSNES BIOLOĢISKĀ NOĀRDĪŠANĀS ... 85

1. Koksnes bojājumu abiotiskie un biotiskie faktori ... 85
2. Koksnes bioloģiskā noārdīšanās ... 85
3. Sēņu klasifikācija ... 86
4. Sēņu bioloģija ... 87
4.1. Uzbūve ... 87
4.2. Attīstības cikls ... 88
4.3. Identifikācija ... 89
5. Sēņu fizioloģija ... 90
5.1. Barības vielas ... 90
5.2. Koksnes mitrums ... 90
5.3. Gaisa mitrums ... 90

5.4. Vides temperatūra ... 91
5.5. Gaiss ... 91
5.6. Vides skābums ... 91
5.7. Gaisma ... 92
5.8. Mijiedarbība starp mikroorganismiem ... 92
6. Koksnes šūnas noārdīšana ... 92
6.1. Enzimātiskā noārdīšana ... 92
6.1.1. Hemiceluložu noārdīšana ... 93
6.1.2 Celulozes noārdīšana ... 94
6.1.3. Lignīna noārdīšana ... 95
7. Sēņu bojājumi koksnē ... 97
7.1. Koksni noārdošās sēnes ... 97
7.1.1. Brūnā trupe ... 97
7.1.2. Baltā trupe ... 98
7.1.3. Mīkstā trupe ... 99
7.2. Koksni krāsojošās sēnes ... 99
7.2.1. Zilējums ... 100
7.2.2. Pelējums ... 101
8. Svarīgākās sēnes ēkās ... 102
8.1. Īstā mājassēne (*Serpula lacrymans*) ... 102
8.2. Brūnā pagrabsēne (*Coniophora puteana*) ... 105
8.3. Antrodijas (*Antrodia* spp.) ... 105
8.4. Sētaspiepes *(Gloeophyllum* spp.) ... 106
8.5. Kortīcijas (*Corticiaceae*) ... 108
9. Trupes sēņu izplatība ... 110
10. Iemesli sēņu bojājumiem ēkās ... 110
11. Sēņu apkarošanas pasākumi ... 111
12. Baktērijas koksnē ... 112
13. Koksnes kukaiņi ... 113
13.1. Attīstība ... 113
13.2. Bojājumu pazīmes ... 114
13.3. Svarīgākie koksnes kaitēkļi ... 115
13.3.1. Svaigas koksnes kaitēkļi ... 115
13.3.2. Sausas koksnes kaitēkļi ... 115
13.3.3. Mitras koksnes kaitēkļi ... 116
13.4. Koksnes kaitēkļu apkarošanas metodes ... 116
13.4.1. Fizikālās metodes ... 116
13.4.2. Ķīmiskās metodes ... 117
14. Koksnes aizsardzība ... 117
14.1. Organizatoriskie paņēmieni ... 118
14.2. Dabiski izturīgas koku sugas ... 118
14.3. Konstruktīvā koksnes aizsardzība ... 118
14.4. Koksnes aizsardzība pret mitrumu un nokrišņiem ... 119
14.5. Koksnes ķīmiskā aizsardzība ... 120
14.5.1. Koksnes aizsarglīdzekļi ... 120
14.5.2. Koksnes aizsardzības metodes ... 121
Izmantotā literatūra ... 123

TREŠĀ NODAĻA ... 127
KOKSNES AIZSARDZĪBA PRET UGUNI ... 127
Ievads ... 127

1. Koka konstrukciju aizsardzība pret uguni ... 129
1.1. Ugunsgrēku izcelsme un norise ... 129
1.2. Koka izstrādājumi ugunsgrēka apstākļos ... 131
1.2.1. Koksnes degšanas process ... 131
1.2.2. Koksnes aizdegšanās un pārogļošanās ... 135
1.2.3. Koksnes materiālu degšanas ietekme uz ugunsgrēka attīstību ... 136
1.2.4. Koksnes konstrukciju ugunsdrošību ietekmējošie faktori ... 137
1.3. Ugunsdrošības testēšanas metodes un būvizstrādājumu klasifikācija ... 139
1.3.1. Ugunsreakcijas klasifikācijas standarti un testa metožu problemātika ... 142
1.4. Koka konstrukciju ugunsdrošības uzlabošanas pamatprincipi ... 143
1.4.1. Konstruktīvā ugunsaizsardzība ... 143

1.4.2. Koksnes ķīmiskā ugunsaizsardzība 151
1.5. Antipirēni koka konstrukciju ugunsdrošības uzlabošanai 151
1.5.1. Antipirēni koksnes ugunsdrošības uzlabošanai 151
1.5.2. Antipirēnu vielas un to darbības mehānisms 152
1.5.3. Antipirēnu iedarbība uz koksni 156
1.5.4. Antipirēnu ietekme uz koksnes fizikāli-mehāniskajām īpašībām 157
1.5.5. Antipirēnu iedarbība uz konstrukciju ugunsreakcijas un ugunsizturības rādītājiem 157
1.5.6. Dūmu izdalīšanās 161
1.5.7. Antipirēnu ietekme uz vidi 161
1.6. Antipirēnu darbības efektivitāti ietekmējošie faktori 162
1.6.1. Ekspluatācijas apstākļi 162
1.6.2. Apdares ietekme uz koksnes materiālu ugunsdrošību 162
1.6.3. Ugunsgrēka attīstības scenārija ietekme 162
1.7. Antipirēni iekšējiem un ārējiem ekspluatācijas apstākļiem 163
1.7.1. Bioloģiskie riski koksnes ekspluatācijai āra apstākļos 163
1.7.2. Antipirēnu ietekme uz koksnes dabisko noārdīšanos 165
1.7.3. Antipirēnu ilgmūžības novērtēšanas metodes 166
1.7.4. Mākslīgās novecināšanas salīdzinājums ar dabiskās novecināšanas metodi 166
Izmantotā literatūra 168

IEVADS

Koksnes ķīmiskās pārstrādes loma koksnes racionālā izmantošanā

Koksne ir dabas produkts, un tās izmantošanai pēc iespējas pilnīgāk jāiekļaujas vielu riņķojuma dabiskajos ciklos, lai neradītu kaitējumu dabai.

Koksne veidojas fotosintēzē. Hloroplasti absorbē redzamās gaismas spektra zilo un sarkano reģionu, bet atstaro zaļo un dzelteno. Fotosintēzes gaismas fāzē hloroplastos absorbētā gaismas enerģija pārvēršas ķīmiskā enerģijā, fosforilējoties ADF par ATF, ko var aprakstīt ar vienādojumu (1.):

$$2H_2O + 2NADF^+ + n(ADF + fosfāts) + gaisma \rightarrow O_2 + 2(NADF + H^+) + nATF, \quad (1.)$$

kur
- $NADF^+$ ir nikotīna adenozīnadinukleotīda (protonu un elektronu pārnesēja) oksidētā forma;
- NADFH ir tā reducētā forma, kas veidojusies, pievienojot divus elektronus un protonu. Elektronu un protonu donors fotosintēzē ir ūdens;
- ADF un ATF ir attiecīgi adenozīna nukleotīda difosfāti un trifosfāti.

Pievienojot ADF vēl vienu fosfātu, starp fosfātiem izveidojas ķīmiskā saite ar lielu ķīmisko enerģiju, kas atbrīvojas, saitei hidrolizējoties, tā notikusi ķīmiskās enerģijas uzkrāšana.

Gan NDFH, gan ATF ir gaismas enerģijas pārvērtības ķīmiskā enerģijā rezultāts. Augs fotosintēzes gaismas fāzē uzkrāto ķīmisko enerģiju izmantoto glikozes sintēzei no oglekļa dioksīda fotosintēzes tumsas fāzē, kam nav nepieciešama gaisma (2. vienādojums):

$$CO_2 + 2(NADFH + H^+) + 3ATF \rightarrow (CH_2O) + 2NADF^+ + H_2O + 3(ADF + fosfāts), \quad (2.)$$

kur
- (CH_2O) nozīmē glikozes molekulas 1/6 daļu.

Apvienojot formulas (1. un 2.) un ņemot vērā, ka glikoze satur 6 oglekļa atomus, dabūjam vienādojumu (3.), kas raksturo kopējo fotosintēzes norisi:

$$6CO_2 + 6H_2O - gaisma \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2. \quad (3.)$$

Glikoze augiem un arī dzīvniekiem ir izejviela ogļhidrātu, tauku, olbaltumvielu, nukleīnskābju u. c. bioloģisko savienojumu sintēzei. Tā ir arī enerģijas avots dzīvniekiem, kā arī augiem tumsā. Enerģiju no glikozes iegūst tās bioķīmiskā oksidācijā, ko summāri parāda vienādojums (4.):

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 + m(ADF + fosfāts) \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + mATF. \quad (4.)$$

Praktiski no vienas glikozes molekulas fosforilējas 26 (m = 26) molekulas ADF un veidojas 26 molekulas ATF, ko dzīvie organismi izmanto sevis uzturēšanai.

Augi var efektīvi izmantot tikai Saules starojuma redzamās gaismas zilo un sarkano spektra daļu. Vidēji savvaļas augi uzmanto tikai ap 0,25%, kultūraugi 2–3% un kukurūza vai cukurniedres –

5% no kopējā Saules starojuma, kas nonāk uz Zemes. No augiem iegūtā biodegviela ir ar mazu enerģijas izmantošanas efektivitāti salīdzinājumā ar citiem Saules enerģijas uztveršanas veidiem: foto-, hidro-, termo-, vēja vai viļņu. Problēma ir tikai šādi uzkrātās enerģijas ilgstoša uzkrāšana lielos daudzumos vai pārvadīšana uz vietām ar mazu Saules radiāciju, kura salīdzinoši nepiemīt biodegvielai.

Saprātīga ir koksnes izmantošana sadedzināšanai, kā tās pārstrādei citādi neizmantojamās atliekas (5. vienādojums):

Koksne → pārstrāde → produkts → otrreizēja pārstrāde → jauns produkts → utt.
→ citādi neizmantojamu atlieku sadedzināšana → enerģija. (5.)

Pēc 5. shēmas, koksnes pārstrādei jāizmanto Saules enerģija vai koksnes sadegšanas enerģija, lai neradītu "enerģijas piesārņojumu" videi un koksnes pārstrādē nepatērētu fosilo enerģiju, t. i., koksnes izmantošana būtu enerģētiski neitrāla.

Koksni veido biopolimēri: celuloze, hemicelulozes un lignīns, to izdalīšana no koksnes un pārvēršana citos organiskos savienojumos vai to polimēros ir ķīmiskās tehnoloģijas joma. Koksnes īpašību izmaiņas iespējamas tikai ar tās ķīmiskā sastāva un uzbūves izmaiņu, ko sauc par modifikāciju. Koksnes ķīmiskajā pārstrādē un otrreizējās ķīmiskajās pārstrādēs izmantojamās ķīmiskās tehnoloģijas metodes aprakstītas pirmajā nodaļā.

Grāmatas pirmā nodaļa paredzēta kā mācību grāmata LLU Meža fakultātes studiju programmas "Kokapstrāde" studiju priekšmeta "Koksnes ķīmiskās tehnoloģijas" apguvei. Arī otrā un trešā nodaļa izmantojama par studiju materiālu LLU Meža fakultātes studiju programmā "Kokapstrāde". Tā noderēs arhitektiem, celtniekiem, koka konstrukciju projektētājiem un ražotājiem, risinot uzdevumus, kas skar koksnes aizsardzības pret bioloģisko noārdīšanos vai koka konstrukciju ugunsdrošības palielināšanu.

Koksnes ķīmiskās tehnoloģijas studiju priekšmets apskata koksnes ķīmisko pārstrādi, kurā izmainās koksnes ķīmiskais sastāvs. Ne vienmēr tam nepieciešama iedarbība ar ķīmiskiem reaģentiem, piemēram, koksne un papīrs atšķiras ar ķīmisko sastāvu, kaut arī vienkāršāku papīru varētu izgatavot no koksnes bez ķīmisku reaģentu, ja par to neskaita ūdeni, palīdzības. Otrs piemērs ir modificētā termokoksne, kad uz koksni iedarbojas tikai ar augstu temperatūru.

Galvenās meža produktu ķīmiskās pārstrādes nozares:

- celulozes un papīra, modificētās celulozes, mikrocelulozes un nanocelulozes ražošana;
- hidrolīzes produktu ražošana;
- miecvielu un ekstraktvielu iegūšana;
- kolofonija un terpentīna ieguve;
- pirolīzes procesi;
- koksnes energoķīmiskā pārstrāde;
- koksnes zaļeņa pārstrāde.

Celulozes un papīra rūpniecība sastāda koksnes ķīmisko tehnoloģiju lielāko daļu gan pēc pārstrādātās koksnes, gan produkcijas apjoma. Tajā pārstrādā gan papīrmalku, gan šķeldu arvien pieaugošos apjomos. Koksni pārstrādā galvenokārt ar sulfāta vai sulfīta koksnes vārīšanas celulozes iegūšanai metodēm. Ar sulfīta metodi iegūtā celuloze viegli balinās un no vārīšanas sārmiem iegūst etanolu un mikrobu biomasu lopbarībai. Ar sulfīta metodi var pārstrādāt galvenokārt tikai egles koksni un iegūt celulozi stipram papīram. Ar sulfāta metodi var pārstrādāt jebkuras koku sugas koku koksni. No sulfāta celulozes blakusproduktiem iegūst terpentīnu un taleļļu. Lielu daļu koksnes pārstrādā puscelulozē un papīrmasā; mazāk koksnes, ķīmikāliju un enerģijas.

Koksnes hidrolīzes rūpniecība ļauj izmantot kokapstrādes atkritumproduktus, kā arī lauksaimniecības blakusproduktus, piemēram, salmus, sēklu čaumalas. Galvenais hidrolīzes produkts ir glikoze, ko pēc tam pārraudzē metanolā, no atlikumiem ar raugiem iegūst olbaltumvielu biomasu lopbarībai. No tonnas koksnes iegūst 160 – 180 l absolūtā spirta. Otrs nozīmīgs hidrolīzes produkts ir furfurola ražošana, kurā lielu ieguldījumu devuši Latvijas Valsts Koksnes Ķīmijas institūta (LVKĶI) zinātnieki, tikai diemžēl ne Latvijā, bet tā nav viņu vaina.

Ekstraktvielu ieguvē Latvijā daudz darījuši Latvijas Valsts Mežsaimniecības institūta „Silava"zinātnieki.

LVKĶI zinātnieki pētījuši un izstrādājuši koksnes **pirolīzes tehnoloģijas** ogļu ieguvei.

Koksni veidojošie galvenie elementi ogleklis, skābeklis un ūdeņradis dabā iekļaujas noslēgtos ciklos. Oglekļa, skābekļa vai ūdeņraža riņķojumu dabā veido fotosintēze un bioķīmiskā oksidācija. Koksnes bioķīmiskā oksidācija notiek pakāpeniski un vairākās stadijās, kurās var piedalīties dažādi organismi (6. vienādojums):

$$CO_2+H_2O + \text{fotosintēze} \rightarrow \text{koksne} + \text{koksnes trupes sēnes} \rightarrow \text{trupējusi koksne} + \text{augsnes mikroorganismi} \rightarrow CO_2 + H_2O. \quad (5.)$$

Dabiskais elementu C, O un H riņķojums (6. vienādojums) cilvēkam traucē izmantot koksni, jo to par barību izmanto koksni noārdošie organismi, tāpēc koksnes kalpošanas laiks jāpaildzina, to aizsargājot pret bioloģisku noārdīšanos, kas apskatīta otrajā nodaļā.

Visas organiskās vielas deg, un koksne nav izņēmums. Koksnes izmantošanu mājokļu būvē un to apmēbelējumā sarežģī tās degšana. Koksnes degšana ar liesmu ir koksnes sadalīšanās karsējot veidoto un izdalīto gāzveida produktu sadegšana, kas var sasniegt augstu temperatūru un radīt pat sprādziena draudus. Koksnes aizsardzība pret degšanu pamatojas uz koksnes ekranēšanu pret siltuma starojumu ar pārklājumiem vai, izmantojot kokogles zemo siltuma vadītspēju, veicināt ogles kārtiņas izveidošanos uz liesmai pakļautās koksnes ar katalizatoriem – antipirēniem. Par to uzzināsiet trešajā nodaļā.

PIRMĀ NODAĻA

1. Organiskās ķīmijas jēdzieni, kas būtiski koksnes ķīmijas un koksnes ķīmiskās pārstrādes metožu studijās

Pirms sākam apskatīt koksnes ķīmisko sastāvu, būs noderīgi atkārtot dažus organiskās ķīmijas jēdzienus.

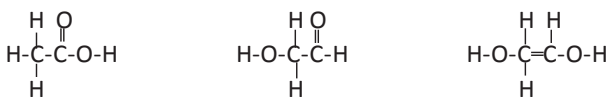
Savienojuma (vielas) ķīmisko sastāvu parāda ar molekulārām formulām, piemēram, glikozes sastāvs ir $C_6H_{12}O_6$, t. i., to veido 6 oglekļa, 12 ūdeņraža un 6 skābekļa atomi. Ja neorganiskā savienojuma molekulārā formula H_2SO_4 attēlo sērskābi, tad glikozes sastāvam atbilst ļoti daudz savienojumu ar šo sastāvu, bet atšķirīgām īpašībām. Savienojumus ar vienādu sastāvu sauc par izomēriem.

Izomēri *ir savienojumi ar vienādu sastāvu, bet atšķirīgu atomu savstarpējā sakārtojuma secību un telpisko orientāciju*. Izomēru atomu saistības secības attēlošanai izmanto struktūrformulas, kas parāda atomu sakārtojuma secību un saites starp tiem.

Ķīmiskās saites. Struktūrformulās ķīmiskās saites starp atomiem, ko kovalentas saites gadījumā veido ārējās elektronu kārtas elektronu pāris, attēlo ar svītriņu. Kopējais elektronu skaits atomam ir vienāds ar kodola protonu skaitu jeb atoma kārtas numuru periodiskajā sistēmā. Visiem elementiem otrajā un tālāko periodu elementu atomiem, izņemot cēlgāzes, ārējā elektronu kārtā ir mazāk par 8 elektroniem. Atomi cenšas izveidot ārējo elektronu kārtu ar 8 elektroniem, apvienojot savus ārējās elektronu kārtas elektronus ar citiem atomiem, lai ārējā kārtā būtu astoņi elektroni. Pirmā perioda ūdeņraža atomam ir viens elektrons, lai aizpildītu elektronu kārtu, nepieciešams vēl viens elektrons. Apvienojot savu elektronu ar cita atoma elektronu, izveidojas kopējs elektronu pāris abiem atomiem – kovalentā saite starp ūdeņradi un citu atomu. Oglekļa atomam ārējā kārtā ir četri elektroni, tāpēc ārējās elektronu kārtas papildināšanai nepieciešami vēl 4 elektroni. Tādēļ oglekļa atoms veido četras ķīmiskās saites ar citiem atomiem. Skābeklim pie 6 saviem elektroniem jāpievieno vēl 2 elektroni, tāpēc tas veido 2 saites.

Saišu skaitu, ar kurām atoms saistās ar citiem atomiem, sauc par tā **vērtību**. Oglekļa, slāpekļa, skābekļa un sēra atomi veido ne tikai vienu saiti, bet arī divas vai pat trīs saites ar vienu un to pašu citu atomu – veidojas divkāršā un trīskāršā saite.

Izomēri var atšķirties ne tikai ar atomu sakārtojuma secību, bet arī ar saišu veidu starp tiem.



1. att. Savienojuma ar sastāvu $C_2H_4O_2$ struktūras izomēri.

Statiskā un dinamiskā izomērija. Savienojumos I un II divkāršā saite ir starp oglekļa un skābekļa atomu, bet savienojumā III tā ir starp abiem oglekļa atomiem. Savienojumi I un II ir stabili. Istabas temperatūrā tie nevar pārvērsties viens otrā. Savienojumi II un III ir dinamisko izomēru pāris. Enerģētiskā barjera pārvērtībai II par III un pretēji ir tik zema, ka normālos apstākļos starp tiem pastāv dinamisks līdzsvars ar savienojuma II lielu pārākumu. Savienojumi I un II ir statiskie izomēri, kuri normālos apstākļos nevar patvaļīgi pārvērsties viens otrā, bet II un III ir dinamiskie izomēri, kuri eksistē dinamiskā līdzsvarā, un tos nevar atdalīt, jo atbilstoši līdzsvaram starp tiem izveidosies arī otrs.

Ķīmiskā saite ir divu atomu mijiedarbība, kas nodrošina saistību starp tiem. Zināmi trīs galvenie ķīmisko saišu tipi – jonu, kovalentā un metāla saite. Koksnes ķīmijā no tām nozīmīgākā ir kovalentā saite.

Jonu saiti veido elektrostatiskie spēki, kas darbojas starp pretēji lādētiem joniem. Jonu saite raksturīga neorganiskiem savienojumiem.

Metāla saite ir raksturīga metāliem. Tajos katrs metāla atoms ir saistīts ar vairākiem citiem, bet saistošie elektroni relatīvi brīvi var pārvietoties atomu veidotajā telpā.

Kovalentā saite veido divu atomu veidots elektronu pāris – valences elektroni. Kovalentā saite raksturīga organiskiem savienojumiem. Kovalentās saites var būt polāras un nepolāras atkarībā no saiti veidojošo atomu elektronegativitātes.

Nepolāra kovalentā saite veidojas, ja divi atomi ar vienādu tieksmi saistīt elektronus izveido kovalento saiti veidojošo elektronu pāri, un šī pāra elektronu blīvums vienmērīgi sadalās starp abiem atomiem, piemēram, ūdeņraža, skābekļa, hlora, slāpekļa saite u. c. (H_2, O_2 Cl_2, N_2). Ar elektronu blīvumu apzīmē elektronu atrašanās varbūtību kādā telpas daļā.

Polāra kovalentā saite veidojas, ja divi atomi ar dažādu tieksmi saistīt elektronus izveido kovalento saiti veidojošo elektronu pāri. Elektronu pāra blīvums nevienmērīgi sadalās uz abiem atomiem. Tieksme saistīt elektronus (elektronegativitāte) palielinās rindā: C < N < O. Saitē C–O saiti veidojošā elektronu pāra lielāks blīvums ir uz skābekļa atoma.

Elektronegativitāte (elektroafinitāte) ir atoma spēja molekulā pievilkt sev elektronus.

Dipols. Ja ķīmiskajā saitē ir nevienmērīgs elektronu izkārtojums, tad saites galā ar lielāku elektronu blīvumu veidojas negatīvs lādiņš, bet pretējā galā ir tikpat liels pozitīvs lādiņš. Telpiski atdalītus, vienāda stipruma un pretēji lādētus lādiņus sauc par dipolu. Ja lādiņa lielums ir 1, tad veidojas jonu saite, bet polārā kovalentā saitē tas ir mazāks par 1. Kvalitatīvi to norāda ar δ+ vai δ-, ko sauc par daļlādiņu. Dipola lielumu raksturo dipolmoments.

Dipolmoments (μ) ir vienāds ar lādiņa lieluma (Q) un attāluma starp pretēji lādētiem centriem (r) reizinājumu: $\mu = Q \times r$. Visbiežāk izmanto mērvienību debaju, kas pēc SI sistēmas vienāds ar $3{,}34 \cdot 10^{-30}$ (C·m) [kulonmetri].

Saites polaritāte. Savienojumu īpašību un reakcijas spējas novērtējumam parasti pietiek ar molekulas vai ķīmiskās saites polaritātes kvalitatīvu novērtējumu, piemēram, saite C–O ir polārāka par saiti C–N atbilstoši atomu elektronegativitātes skalai.

Nesadalītais elektronu pāris. Daži atomi (N, O) saišu veidošanai ar citiem atomiem neizmanto visus savas ārējās elektronu kārtas elektronus. Divi elektroni veido nesadalīto elektronu pāri (netiek sadalīti starp saiti veidojošiem atomiem). Molekulās skābeklim ir divi un slāpeklim viens nesadalītais elektronu pāris, bet ogleklim to nav. Pilnīgi aizpildītā ārējā elektronu kārtā ir 8 elektroni jeb četri pāri. Katrai kovalentai saitei ir viens elektronu pāris. Nesadalīto elektronu pāra skaits ir vienāds 4 – saišu skaits ar citiem atomiem.

Dipola – dipola mijiedarbība. Divas neitrālas un polāras molekulas orientējas viena pret otru ar pretēji lādētiem galiem un savstarpēji pievelkas. Šo mijiedarbību starp diviem dipoliem sauc par dipola – dipola mijiedarbību.

Ūdeņraža saite ir specifisks dipola – dipola mijiedarbības gadījums. Ūdeņraža atoms ir mazs, un tam savienojuma molekulā ir tikai viens elektronu pāris. Elektrona riņķošanas dēļ ūdeņraža atomā izveidojas nevienmērīgs lādiņa sadalījums: pozitīvs lādiņš uz kodola (protona) un negatīvs lādiņš elektronam. Elektrona blīvuma nobīdes ķīmiskajā saitē dēļ tas vēl vairāk pastiprinās, un pozitīvi lādētais protons, ko maz ekranē negatīvi lādētais elektrons, var mijiedarboties ar kāda cita atoma nesadalīto elektronu pāri – veidojas ūdeņraža saite. Lai veidotos ūdeņraža saite, saiti veidojošam ūdeņraža atomam jābūt saistītam ar elektronegatīvu atomu, kas nodrošina elektronu pāra atvilkšanu no ūdeņraža atoma un pozitīva daļlādiņa veidošanos uz tā. Koksnē pietiekami elektronegatīvi ir skābekļa vai retāk slāpekļa atomi. Neveidosies ūdeņraža saite ar ūdeņradi, kas saistīts ar oglekļa atomu, jo oglekļa un ūdeņraža atomu elektronegativitātes ir līdzīgas, attiecīgi 2,5 un 2,2 pēc L. Polinga elementu atomu elektronegativitātes skalas. Elektronegatīvajam atomam, ar ko kovalenti saistīts ūdeņraža atoms, ūdeņraža atomam un atomam ar nesadalīto elektronu pāri jābūt uz vienas taisnes, piemēram, *-O-H·····O*. Jāņem vērā, ka ūdeņraža saite ir dipola – dipola mijiedarbība, bet ne kovalentā saite, un tā ir gandrīz desmit reižu vājāka nekā kovalentā saite. Ūdeņraža saišu dēļ starp ūdens molekulām ūdens viršanas temperatūra ir +100 °C, nevis zem -150 °C, kā vajadzētu būt atbilstoši ūdens molekulas masai, ja nebūtu ūdeņraža saites. Katra ūdens molekula var būt divu ūdeņraža atomu donors, jo tajā ir divi ūdeņraža atomi, kas ar polārām kovalentām saitēm saistīti ar skābekli, kā arī skābekļa atomam ūdens molekulā ir divi nesadalītie elektronu pāri, kas

var mijiedarboties ar citas ūdens molekulas ūdeņraža atomiem, t. i., divkāršs ūdeņraža akceptors. Ūdens molekula var veidot 4 ūdeņraža saites ar citām ūdens molekulām vai citām vielām, kurās ir polāras kovalentās saites starp ūdeņradi un elektronegatīvu atomu. Ūdeņraža saišu dēļ ūdens ir labs polāru vielu šķīdinātājs, un tādēļ koksne saista ūdeni no mitra gaisa un žūst sausā gaisā. Ūdeņraža saites enerģija ir no 4 kJ $mols^{-1}$ līdz 25 kJ $mols^{-1}$, kamēr kovalentās C-H saites enerģija ir 415 kJ $mols^{-1}$.

Hidrofobā saite (hidrofobā mijiedarbība, dispersās saites) veidojas starp nepolārām molekulām. To izraisa īslaicīgs, nesimetrisks elektronu izkārtojums atomā – izveidojies īslaicīgs dipols, kas inducē pretēju lādiņu blakus atomā vai molekulā. Šī mijiedarbība ir ļoti īslaicīga, un tai analoga izveidojas citā vietā, t. i., tās ir izkaisītas molekulā, no kā radies to nosaukums dispersās (izkliedētās) saites. Tās ir ar vismazāko garumu. Tā kā tās veido nepolāras vielas, kuras atgrūž ūdeni, šādas saites sauc par hidrofobām saitēm. Hidrofobā mijiedarbība ir arī polārās molekulās, bet to pārspēj, „maskē" stiprākās polārās (jonu un ūdeņraža) saites. Hidrofobā mijiedarbība būtībā ir īslaicīgu dipolu mijiedarbība.

2. Koksnes ķīmiskais sastāvs un uzbūve

Koksne ir kokveida un krūmveida augu audi (ksilema), kas piedod tiem mehānisko izturību un piedalās barības vielu transportēšanā. Koksni veido šūnas ar lignīnu pastiprinātām (pārkoksnējušām) šūnu sieniņām. Tā veido stumbra sakņu un zaru galveno daļu, lai paceltu skujas vai lapotni tuvāk saulei. Starp mizu un koksni ir dzīvo šūnu slānis (kambijs), kurā šūnu dalīšanās rezultātā rodas gan jaunas koksnes, gan mizas slānis.

Vielas īpašības nosaka tās ķīmiskais sastāvs un uzbūve. Koksnes ķīmiskais sastāvs ir atšķirīgs dažādām koka daļām (saknes, stumbrs vai zari), koksnes tipam (normālā, saspiestā vai stieptā koksne, aplieva, kodolkoksne utt.). Koks ir dzīvs organisms. Pat ja koki veģetatīvi pavairoti no viena mātes koka (klonēti), atbildē uz ārējiem apstākļiem koka šūnās notiekošie bioķīmiskie procesi atšķirsies. Tie mainās atkarībā no augšanas vietas, augsnes tipa, gruntsūdens līmeņa, apgaismojuma (noēnots vai brīvi augošs koks), klimata, kaitēkļu un piesārņojuma ietekmes, pielāgojoties konkrētiem apstākļiem un reaģējot uz dažāda veida stresiem.

Koksnes ķīmiskais sastāvs ir atkarīgs no
- koka sugas;
- vecuma;
- koka (stumbra) daļas;
- meža tipa u.c. apstākļiem.

2.1. Elementu sastāvs koksnē

Ķīmisko elementu masas daļa absolūti sausā koksnē:
- ogleklis – 49%;
- skābeklis – 44%;
- ūdeņradis - 6%;
- slāpeklis < 0,1%;
- citi minerālvielas veidojošie elementi (pelni) 0,2–0,5%.

2.2. Koksnes biopolimēru sastāvs

Koksni veidojošie biopolimēri ir
- celuloze;
- hemicelulozes;
- lignīns.

Tie kopā veido ap 95% no absolūti sausas koksnes masas. To saturs atkarīgs no koku sugas. Atšķirības starp skujkoku un lapkoku koksni dotas 1. tabulā.

1. tabula. **Absolūti sausas koksnes ķīmisko komponentu saturs, procentos***

Sastāvdaļas	Koksne			
	egles	priedes	bērza	apses
Celuloze	46,10	44,10	35,38	41,77
Lignīns	28,07	24,68	19,74	21,81
Heksozāni (bez celulozes)	12,65	15,24	4,92	3,61
Pentozāni (bez uronskābēm)	8,95	7,6	24,57	18,56
Uronskābes	4,15	4,00	5,71	7,96
Minerālvielas	0,27	0,17	0,14	0,26

Visu koksnes biopolimēru priekštece ir glikoze, kas veidojas fotosintēzē Saules gaismā no oglekļa dioksīda un ūdens:

$$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2. \quad (1.)$$

No fotosintēzē radušās glikozes bioķīmiskās pārvērtībās dzīvās koka šūnās veidojas hemiceluložu biosintēzei nepieciešamie citi monosaharīdi, kā arī lignoli lignīna sintēzei. Minerālvielas, kas satur Ca, K, Mg, Mn un Si jonus, nepieciešamas visu koksnes šūnās notiekošo bioķīmisko reakciju katalizatoros – enzīmos (fermentos), kā arī tās nodrošina šūnu elektroķīmisko potenciālu un signālu pārnesi šūnā un starp tām.

2.3. Ogļhidrāti koksnē

Koksnes masas lielāko daļu veido polisaharīdi, kuru hidrolīzes galaprodukti ir monosaharīdi, no kuriem ir veidojušies polisaharīdi.

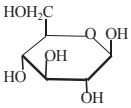
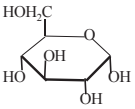
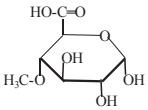
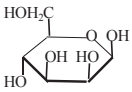
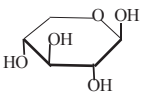
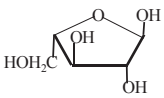
2.3.1. Monosaharīdi

Monosaharīdi ir dabā izplatīto ogļhidrātu monomēri, kā arī to hidrolīzes galaprodukti. Monosaharīdus iedala pēc oglekļa atomu skaita molekulā. Izplatītākie ir monosaharīdi ar pieciem un sešiem oglekļa atomiem. Pēc oglekļa atomu skaita tos iedala **pentozēs** un **heksozēs**, uz ko pamatojas arī hemiceluložu iedalījums pēc molekulas polimēru ķēdi veidojošā monosaharīda vai vairākiem monosaharīdiem attiecīgi **pentozānos** vai **heksozānos**. Monosaharīdu nosaukšanai izmanto triviālos nosaukumus ar izskaņu "***oze***", piemēram, glikoze, mannoze, ksiloze, arabinoze u. c. Visvairāk koksni veidojošo polisaharīdu sastāvā ir glikoze. 2. tabulā doti nozīmīgākos koksnes polisaharīdus veidojošo monosaharīdu nosaukumi un formulas.

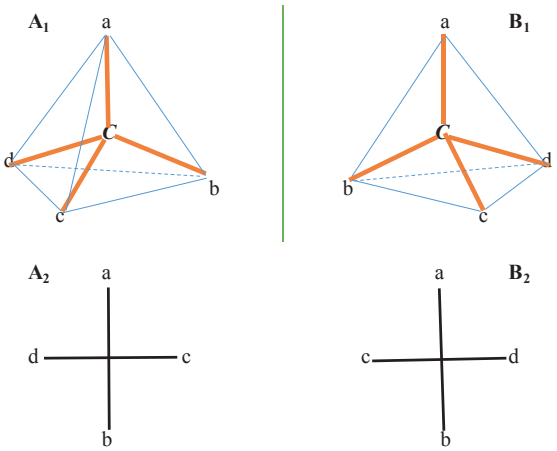
Monosaharīdu molekulas pamatu veido oglekļa atomu ķēde. Tā ir samērā ķīmiskā ziņā inerta, un tā sadalās tikai augstā temperatūrā vai spēcīgu oksidētāju iedarbībā, kas nav raksturīgs koksnes ķīmiskās pārstrādes procesiem. Organisko savienojumu ķīmiskās un arī fizikālās īpašības nosaka funkcionālās grupas. Pārsvarā tās ir **spirtu hidroksilgrupas** (-OH) un aldehīdu vai ketonu **oksogrupa** (=O). Stabilos organiskos savienojumos pie viena oglekļa atoma var būt tikai viena hidroksilgrupa. Pēc tā, vai oksogrupa ir pie pirmā vai otrā oglekļa atoma, monosaharīdus iedala **aldozēs**, piemēram, glikoze, vai **ketozēs**, piemēram, saharozē esošā fruktoze.

*Древесина. Химическая энциклопедия: В5 т., т. 2. М., 1990.

2. tabula. **Nozīmīgākie koksnes polisaharīdu monomēri**

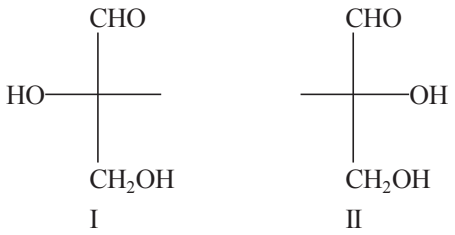
Nosaukums	Saīsinātais apzīmējums	Projekcijas formula	Polisaharīds
β-*D*-glikopiranoze	β-*D*-Glc_p		Celuloze, hemicelulozes, saharoze
α-*D*- glukopiranoze	α-*D*-Glc_p		Hemicelulozes, ciete
4-O-Metil-α-*D*-glukopiranouronāts	4-O-Me-α-*D*-Glc_p-UA		Hemicelulozes, pektīns
β-*D*-mannopiranoze	β-*D*-Man_p		Hemicelulozes
β-*D*-ksilopiranoze	β-*D*-Xyl_p		Hemicelulozes
α-*L*-arabofuranoze	α-*L*-Ara_f		Hemicelulozes

2. attēla centrā ar Fišera projekciju formulu parādītajai necikliskai (acikliskai) formai ir 4 **asimetriskie** oglekļa atomi, t. i., piesātinātie oglekļa atomi, pie kuriem ir četri dažādi aizvietotāji ūdeņradis, hidroksilgrupa un abas molekulas oglekli saturošās daļas, vērsti telpā 4 virzienos 109,5° leņķī. Asimetriskam oglekļa atomam eksistē tā **spoguļizomērs**, kura aizvietotāju telpiskais izkārtojums atbilst pirmā spoguļattēlam, kādēļ asimetrisko oglekļa atomu saturošus savienojumus sauc par spoguļizomēriem.



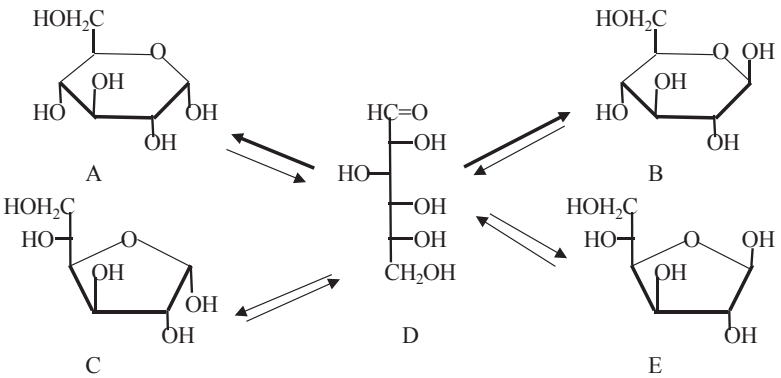
2. *att*. Tetraedriskā un asimetriska oglekļa atoma ar četriem dažādiem aizvietotājiem (a, b, c un d) modelis (A_1) un tā projekcija (A_2); modeļa spoguļattēls (B_1) un tā projekcija (B_2).

Bioorganiskos savienojumus, pie kuriem pieder arī ogļhidrāti, iedala pēc aizvietotāju izkārtojuma pie piesātinātā un asimetriskā oglekļa atoma atbilstības vienam no diviem glicerīna aldehīdiem. Ogļhidrātos ir vairāki asimetriskie oglekļa atomi, tāpēc to "radniecību" ar **D-** vai **L- glicerīna aldehīdu** nosaka pēc tālākā no karbonilgrupas oglekļa atoma. Pārsvarā visu monosaharīdu aizvietotāju konformācija pie tālākā oglekļa atoma atbilst D-glicerīna aldehīdam, izņemot L-arabinozi, kuras ceturtā oglekļa atoma konfigurācija atbilst L-glicerīna aldehīdam.



3. att. (I) *D*- un (II) *L*-glicerīna aldehīda asimetriskā oglekļa atoma aizvietotāju konfigurācija.

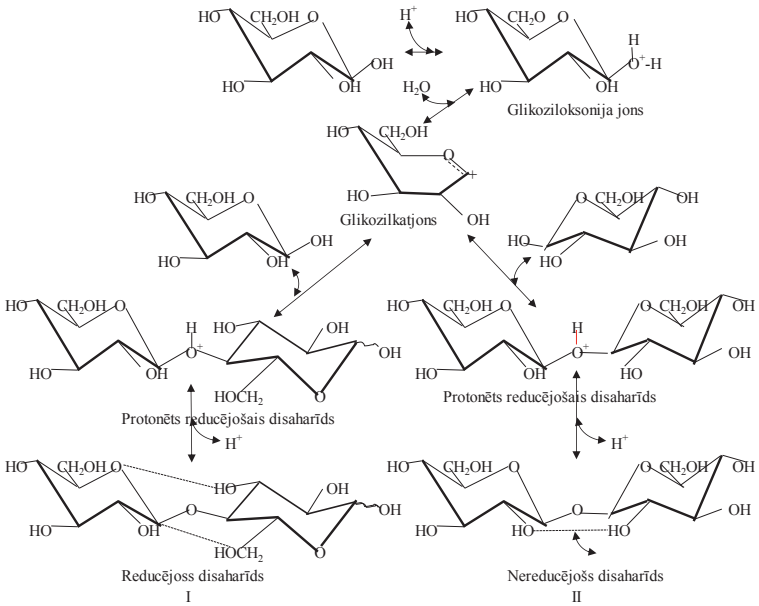
Oksogrupas saistībā ar oglekļa atomu veidojas karbonilgrupa (>C=O). Karbonilgrupas oglekļa un skābekļa atomi atšķiras ar savu **elektronegativitāti** (spēju pievilkt ķīmisko saiti veidojošos elektronus uz savu pusi), kā sekas ir daļējs elektronu blīvuma deficīts uz oglekļa atoma un atbilstošs to blīvuma palielinājums uz skābekļa atoma ($>C^{\delta+}=O^{\delta-}$). Otrkārt, karbonilgrupā saistību starp oglekli un skābekli veido vienkārša jeb **σ-saite** ar maksimālo elektronu blīvumu uz taisnes, kas savieno abus atomus, un **π-saite**, kuras maksimālais elektronu blīvums ir virs vai zem plaknes ar abiem atomiem, līdz ar to tie vieglāk pieejami 2 jaunu saišu veidošanai pievienošanās reakcijās. Pievienojas savienojumi, kas satur polāru un ar atšķirīgu elektronegativitāti veidotu atomu σ-saiti. Glikozes satur vairākas polāras hidroksilgrupas (-OH). Lai veidotos stabils savienojums, nepieciešams, lai cikliskā savienojumā valences leņķi būtu tuvi **tetragonālajam** (109,5°). Tas iespējams, veidojoties sešu vai piecu atomu veidotajiem cikliem. Sešu oglekļa atomu veidotas monosaharīdu struktūras sauc par **piranozēm**, bet piecu atomu – **furanozēm**. Pievienošanās reakcijā glikozē aldehīda grupa pārvēršas pusacetālā pie pirmā oglekļa atoma. Divkāršo saiti veidojošo atomu saites ar citiem atomiem ir vienā plaknē, līdz ar to tie ir simetriski. Glikozes 5. vai 4. oglekļa atoma hidroksilgrupa var pievienoties plaknei no augšas vai apakšas ar vienādu varbūtību, veidojot jaunu asimetrisko oglekļa atomu. Atkarībā no tā, vai hidroksilgrupas konfigurācija cikliskajā struktūrā pie jaunā asimetriskā oglekļa atoma sakrīt ar hidroksilgrupas konfigurāciju pie D- vai L-klasi nosakošā oglekļa atoma, veidojas: ja sakrīt – **α-anomērs**, ja pretējs – **β-anomērs** (4. att.). Pievienošanās reakcijā izveidojušos hidroksilgrupu sauc par **glikozīdo hidroksilgrupu** vai pusacetilhidroksilgrupu.



4. att. Glikozes virknes cikla tautomērija:
A – α-*D*-glikopiranoze, B – β-*D*-glikopiranoze, C – α-*D*-glikofuranoze, D – *D*-glikoze, E – β-*D*-glikofuranoze.

Cikliskās formas ir stabilākas par aciklisko, tāpēc monosaharīdi savienojumos ar glikozīdās hidroksilgrupas dalību, kā arī kristāliskā veidā, ir tikai cikliskā formā. Šķīdumos nelielā koncentrācijā ir acikliskā forma, kas veidojas atšķelšanās reakcijā, kas pretēja pievienošanās reakcijai. Cikliskās formas pārvērtība citā vai acikliskā iespējama tikai šķīdumos. Starp visām formām tad pakāpeniski iestājas līdzsvars, kas izpaužas ar šķīduma optiskās aktivitātes izmaiņu līdz līdzsvara sasniegšanai. Telpisku mijiedarbību starp atomiem dēļ ne visas cikliskās formas ir vienādi varbūtīgas. Glikozes gadījumā visstabilākā (ar mazāk telpiskiem traucējumiem) ir β-**D-glikopiranoze**. Tā ir visvairāk izplatītākā organiskā viela dabā. 4. attēlā bultu līniju biezums norāda iespējamākās pārvērtības virziena varbūtību.

Cikliskajās formās monosaharīdam ir tikai hidroksilgrupas, bet viena no tām atšķiras, un tā ir **glikozīdā hidroksilgrupa**. Tā ir pie oglekļa atoma, kam ir saistība ar ciklu veidojošo skābekļa atomu. Skābeklim ir lielāka elektronegativitāte par oglekli. Saiti veidojošo σ-elektronu atvilkšanas dēļ uz oglekļa atoma ar glikozīdo hidroksilgrupu ir **lielāks** δ+ nekā uz pārējiem oglekļa atomiem. Tas izpaužas reakcijās ar savienojumiem, kas satur atomus ar nesadalītiem elektronu pāriem (organiskā ķīmijā tos dēvē par nukleofīliem reaģentiem), aizvietojot glikozīdo hidroksilgrupu. Ar aizvietošanās reakcijām konkurējošā ir atšķelšanās, kurā veidojas acikliskā forma, kas pāriet citā cikliskā formā vai veidojas iepriekšējā. Ja reaģents ir cita monosaharīda hidroksilgrupa, tad atkarībā no hidroksilgrupas dabas ar otrā monosaharīda glikozīdo hidroksilgrupu veidojas **nereducējošs disaharīds**, bet ar pārējām hidroksilgrupām – **reducējošs disaharīds**, jo tajā var notikt glikozīdo hidroksilgrupu saturošā monosaharīda cikla atvēršanās (5. att.). Šajā reakcijā veidoto saiti sauc par **glikozīdo saiti**. Reakcijas pietiekami ātrai norisei nepieciešams katalizators – skābe (protons), kas veicina hidroksilgrupas atdalīšanos par neitrālu ūdens molekulu un karbkatjona (savienojuma ar oglekļa atomu, kuram ir pilns pozitīvs lādiņš) izveidošanos, kam pievienojas reaģenta hidroksilgrupa ar sekojošu protona (katalizatora) reģenerāciju. Dzīvā šūnā katalizatora lomu veic enzīma polāro aminoskābju radikāļi (5. att.).



5. att. Glikozīdu saites veidošanās divu β-*D*-glikopiranožu reakcijā.

Reakcijas ceļš I– reducējoša disaharīda veidošamās monosaharīda glikozīdās hidroksilgrupas grupas reakcijā ar otra monosaharīda jebkuru neglikozīdo hidroksilgrupu; *reakcijas ceļš* II – nereducējoša disaharīda veidošanās abu monosaharīdu glikozīdo hidroksilgrupu reakcijā. Ar punktētu līniju parādītas ūdeņraža saites disaharīdā.

Reducējošais disaharīds var reaģēt ar nākamo monosaharīdu, veidojot reducējošo trisaharīdu utt. līdz polisaharīdam ar simtiem monosaharīda palieku. **Polisaharīdu** no divām līdz desmit monosaharīda paliekām sauc par **oligosaharīdu**. Gan oligosaharīdi, gan polisaharīdi var veidoties tikai no viena monosaharīda, un tādā gadījumā tie ir **homooligosaharīdi** vai **homopolisaharīdi**.

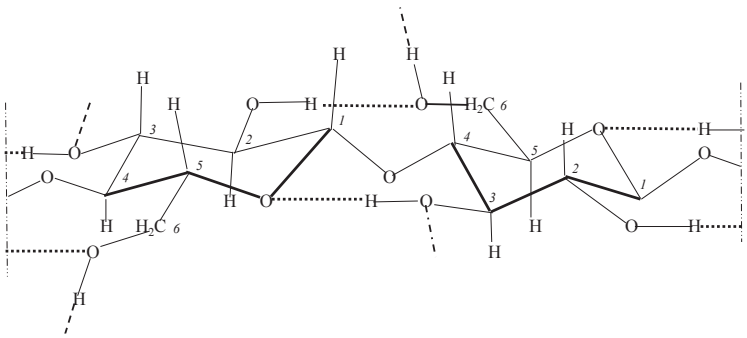
No dažādiem monosaharīdiem veidojas **heteropolisaharīdi**. Polisaharīda ķēdes veidošanās beidzas ar monosaharīda palieku, kam ir glikozīdā hidroksilgrupa, un tā var veidot aldehīda vai keto grupu ar reducējošām īpašībām. Tāpēc šo polisaharīda ķēdes galu sauc par polisaharīda **reducējošo**, bet polimēra ķēdes otrajā galā ir **nereducējošais gals**, kam nav glikozīdā hidroksilgrupa. Iespējama arī cikliska oligosaharīda (**ciklodekstrīna**) izveidošanās, kurā nebūs gan reducējošā, gan nereducējošā gala. Ciklodekstrīni var izveidoties koncentrētos ogļhidrātu hidrolīzes produktos, hidrolizējot polisaharīdu ar skābi.

Koksnes ķīmiskajā pārstrādē monosaharīdu iegūšanai būtiska ir **polisaharīdu hidrolīze**, kas ir pretējs process iepriekš apskatītajai disaharīda veidošanai. Skābei disociējot, izveidojies protons pievienojas glikozīdās saites skābekļa atomam, veidojot oksonija jonu, no kura atšķeļas neglikozīdā hidroksilgrupa ar to saturošo monosaharīdu un izveidojas karbkatjons, kas pievieno ūdeni, veidojot monosaharīdu ar protonētu hidroksilgrupu, kas reģenerē katalizatoru. Vismaz homopolisaharīdos visas glikozīdās saites ir vienādas, tad hidrolīze notiek haotiski dažādās polisaharīda vietās, veidojot mazākas molekulmasas polisaharīdus, un no tiem tālāk oligosaharīdus un monosaharīdus. Bioķīmiskie katalizatori – **glikozidāzes** var iedarboties divējādi. **Endoglikozidāzes** hidrolizē polisaharīda iekšējās glikozīdās saites, veidojot oligosaharīdus. Heteropolisaharīdos tās var būt specifiskas attiecībā uz noteiktu monosaharīdu glikozīdām saitēm, to izmanto heteropolisaharīdu struktūras noskaidrošanai. **Eksoglikozidāzes** hidrolizē glikozīdo saiti polisaharīda nereducējošā galā, veidojot monosaharīdu, vai, hidrolizējot otro glikozīdo saiti no nereducējošā gala, veidosies reducējošais disaharīds.

2.3.2. Celuloze

Celulozes (*cellula – lat*. istabiņa) ķīmiskais sastāvs atbilst $(C_6H_{10}O_5)_n$, kur n apzīmē celulozes **polimerizācijas pakāpes** lielumu. Celuloze ir visu augstāko augu šūnu sieniņās. Celuloze veido 1/3 no kopējās uz Zemes producētās biomasas. Ķīmiskā ziņā salīdzinājumā ar citām koksnes komponentēm celuloze ir ļoti stabila, tā veido augsti sakārtotas **kristāliskas** struktūras, kas mijas ar nelieliem **amorfiem** posmiem. Celuloze ir (1-4)β-D-glikāns ar **lineāru** struktūru. Par glikāniem sauc no glikozes veidojušos polisaharīdus. Celulozē ir tikai β-glikozīdās saites, kas ir stiprākas par izomērajām α-glikozīdām saitēm. Celulozes ķīmiskais nosaukums ir [poli(1-4)β-*D*-glikopiranozil-*D*-glikopiranoze]. Celulozes uzbūves atkārtojošais elements ir **celobiozes** vienība, kas sastāv no divām un vienai pret otru 180° leņķī orientētām β-D-glikopiranozēm (6. att.). Celulozē katra glikozes vienība satur 3 ķīmiskā ziņā aktīvas hidroksilgrupas (-OH), tāpēc tās sastāvu var attēlot arī kā $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$.

Celulozes molekula veido stingu lentu ar **ekvatoriāli** novietotām hidroksil- (OH) un hidroksimetilgrupu (CH_2OH). To stabilizē 2 **iekšmolekulārās ūdeņraža saites**, kas 6. attēlā parādītas ar šķērssvītrotām līnijām starp abiem glikozes fragmentiem. **Starpmolekulārās ūdeņraža saites** ar citām celulozes molekulām saista celulozes molekulas kūļos un nodrošina kristālisko posmu regulāro sakārtojumu (6. att.). Iekšmolekulārās ūdeņraža saites stabilizē celulozes molekulas lineāro struktūru, kamēr starpmolekulārās ūdeņraža saites veido saistību ar citām celulozes virknēm virsmolekulārajās struktūrās, kā arī ar hemicelulozēm un lignīnu. Bez ūdeņraža saitēm struktūras veidošanā ievērojama loma ir Van der Valsa saitēm jeb hidrofobai mijiedarbībai, ko veido īslaicīgi nepolārās saitēs inducēti dipoli.



6. att. Iekšmolekulārās (ar punktētām līnijām) un starpmolekulārās (ar pārtrauktām līnijām) ūdeņraža saites celulozes molekulā.

Celulozes formālā monomērvienība ir glikozes anhidrīds $(C_6H_{10}O_5)_n$. Monomērvienību skaits polimērā ir polimerizācijas pakāpe (Pp), ko apzīmē ar indeksu *n* pie monomērvienības formulas. Celulozes polimerizācijas pakāpe atkarīga no iegūšanas avota un izdalīšanās apstākļiem, jo izdalot notiek molekulas daļēja sadalīšanās, kas samazina Pp. Dabā vistīrākā veidā celuloze ir kokvilnā (99%), un no tās izdalītās celulozes Pp ir ap $14\ 10^3 – 20\ 10^3$. No koksnes izdalītai celulozei Pp ir $1\ 10^3 – 2\ 10^3$. Iespējams, ka koksnē celulozes Pp ir lielāka. Celulozes molekula ir tik sīka, ka to var saskatīt tikai elektronu mikroskopā, un garāko molekulu garums ir līdz 0,01 mm (10 mikroni). Lai gan celuloze ir ogļhidrāts, to var izmantot tikai tie dzīvie organismi, kuri spēj sintēzēt celulozes hidrolīzi katalizējošu enzīmu – celulāzi: koksni noārdošās sēnes un baktērijas. Iespējams, ka viens no tā cēloņiem ir iekšmolekularās ūdeņraža saites (6. att.).

Celulozes virsmolekulāro struktūru veido piecu celulozes molekulu pakate, kas ļoti stingri sakārtotas **mikrofibrilās.** Mikrofibrilas garums ir no 4 līdz 10–20 nm. Mikrofibrilas savukārt sakārtotas **makrofibrilās** ar zemāku sakārtotības pakāpi. Makrofibrilās 10 – 15 nm garos **kristāliskos posmos** (kristālitos) celulozes molekulas novietotas blakus viena otrai, un tās saista starpmolekulārās ūdeņraža saites. Makrofibrilas kristāliskie posmi mijas ar īsākiem, ap 5 nm gariem **amorfiem posmiem**, kuros ir mazāka sakārtotības pakāpe un mazāk starpmolekulāro ūdeņraža saišu salīdzinājumā ar kristāliskajiem posmiem vai to nav vispār. Amorfos posmos veidojas saistība ar amorfajām **hemicelulozēm**. Šajos posmos var iespiesties ūdens molekulas un izveidot ūdeņraža saites ar celulozes molekulas starpmolekulārās ūdeņraža saites veidojošām hidroksilgrupām, tādēļ notiek celulozes uzbriešana. Amorfo posmu hidrolīzi ar skābēm vai enzīmiem izmanto mikrokristāliskās un nanocelulozes iegūšanai, jo kristāliskiem posmiem ir zemāka reaģētspēja.

2.3.3. Celulozes īpašības

Celuloze ir bezkrāsaina (balta), šķiedraina viela ar šķiedru garumu no 3 mm līdz pat vairāk par 20 mm (kokvilnā). Celulozes tilpummasa ir 1520 – 1540 kg m^{-3}, kušanas temperatūra ir 210 °C, Pp no dažiem simtiem līdz pat (10 – 14) 10^3. Tā šķīst ierobežotā šķīdinātāju klāstā: mainīgas vērtības metālu (Cu,Cd, Ni) un amonjaka (NH_3) kompleksa ūdens šķīdumos, minerālskābēs (H_2SO_4 un H_3PO_4), F_3CCOOH (trifluoretiķskābē), amīnu oksīdos, nātrija dzelzs tartrāta – amonjaka – sārma kompleksā, dimetilformamīda – N_2O_4 kompleksā. Celulozes šķiedras ir izejviela papīra un mākslīgo šķiedru un polimēru kompozītu ražošanā.

Celulozes ķīmiskās īpašības nosaka ūdeņraža saites starp tās elementārposmiem un hidroksilgrupas. Glikozīdā saite hidrolizējas skābā vidē. **Vieglāk hidrolizējas amorfie iecirkņi**, veidojot mikrokristālisko celulozi ar kristalizācijas pakāpi 70–85% un šķiedru garumu 7–10 nm. Hidrolīzes produktu iemaisot ūdenī, iegūst tiksotropisku gēlu. Celulozes hidrolīzes galaprodukts ir glikoze, kuru fermentējot ar raugiem iegūst etanolu vai, kuru fermentējot ar modificētiem mikroorganismiem, iegūst dažādus organiskos savienojumus – daudzvērtīgos spirtus, dikarbonskābes, hidroksikarbonskābes u. c., ko lieto polimēru, laku un krāsu, līmju, farmācijas u. c. produktu iegūšanai.

Celulozes termiskā sadalīšanās bezskābekļa vidē sākas 150 °C temperatūrā ar mazmolekulāru savienojumu (H_2, CH_4 CO, spirtu, karbonskābju, karbonilsavienojumu) un sarežģītāku savienojumu izdalīšanu. Sadalīšanās norise atkarīga no virsmolekulārās struktūras, kristāliskuma un polimerizācijas pakāpes. Pie 300 °C notiek **pirolīze** ar pārogļošanos. Pārogļošanos un **grafitizāciju** izmanto oglekļa šķiedras iegūšanai. Celulozi apstarojot ar ultravioleto starojumu (viļņa garums < 200 nm), notiek tās **fotoķīmiska** sadalīšanās ar Pp un kristāliskuma samazināšanos, kā arī palielinās karbonilgrupu un karboksilgrupu saturs.

Oksidētāju iedarbībā notiek neselektīva pirmējā spirta grupas ($-CH_2OH$) un otrējo blakus esošo spirta grupu oksidācija par karboksilgrupām un sekojošu celulozes sadalīšanos. Citu koksnes komponentu oksidācija ar skābekli sārmainā vidē notiek vieglāk nekā celulozei, uz ko pamatojas skābekļa izmantošana celulozes balināšanā.

Celulozes reakcijā **ar sārmu** šķīdumiem veidojas sārmainā celuloze – kristālisks celulozes sārma un ūdens komplekss. Tā uzbūve atkarīga no sārma koncentrācijas un temperatūras. Celulozes hidroksilgrupu (OH) **reaģētspēja** bāziskā vidē samazinās rindā HO-C2 > HO-C6 > HO-C3. Celulozes reaģētspēju skābā vidē nosaka pirmējās spirta hidroksilgrupas pie C6 telpiskā pieejamība.

Praktiski nozīmīgākās celulozes reakcijas izmanto tās atvasinājumu: ēteru (karboksimetilcelulozes, metilcelulozes, oksietilcelulozes, ciānetilcelulozes, etilcelulozes un esteru (acetilcelulozes,

celulozes nitrātu, ksantagenātu, sulfātu u. c.) iegūšanai. Tās ir koksnes ķīmiskās pārvērtības, tikai šajā gadījumā pārvērtības veiktas tikai ar koksnes vienu komponenti – celulozi, kas jau ir polimēru ķīmijas joma (3. un 4. tab.).

3. tabula. **Ētera tipa celulozes atvasinājumi**

Celulozes atvasinājums	Reaģents/i	Ievadītā grupa/as
Metilceluloze	Hlormetāns	$-CH_3$
Etilceluloze	Hloretāns	$-CH_2-CH_3$
Etilmetilceluloze	Hloretāns un hlormetāns	$-CH_3$ un $-CH_2-CH_3$
Hidroksietilceluloze	Etoksīds (etilēna oksīds)	$-CH_2-CH_2-OH$
Hidroksipropilceluloze	Propoksīds (propilēna oksīds)	$-CH_2-CH(OH)-CH_3$
Hidroksietilmetilceluloze	Etoksīds (etilēna oksīds) un llormetāns	$-CH_2-CH_2-OH$ un $-CH_3$
Hidroksipropilmetilceluloze	Propoksīds (propilēna oksīds) un hlormetāns	$-CH_2-CH(OH)-CH_3$ un $-CH_3$
Etilhidroksietilceluloze	Etoksīds (etilēna oksīds) un hloretāns	$-CH_2-CH_2-OH$ un $-CH_2-CH_3$
Karboksimetilceluloze	Hloretiķskābe	-CH2-COOH

4. tabula. **Estera tipa celulozes atvasinājumi**

Celulozes atvasinājums	Reaģents/i	Ievadītā grupa/as
Celulozes acetāts (acetilceluloze)	Etiķskābes anhidrīds un etiķskābe	$-C(O)-CH_3$
Celulozes propionāts	Propionskābe	$-C(O)-CH_2-CH_3$
Celulozes acetāts un propionāts	Etiķskābe un propionskābe	$-C(O)-CH_3$ un $-C(O)-CH_2-CH_3$
Celulozes acetāts un butirāts	Etiķskābe un sviestskābe	$-C(O)-CH_3$ un $-C(O)-CH_2-CH_2-CH_3$
Celulozes nitrāts(Nitroceluloze)	Slāpekļskābe	$-NO_2$
Celulozes sulfāts	Sērskābe	$-SO_3H$

Koksnes šūnu sieniņā celulozes šķiedru gan kristāliskie, gan amorfie posmi nodrošina izturību uz stiepi līdzīgi kā armatūra dzelzsbetonā. Celulozes šķiedras ietver hemicelulozes un saista tās ar lignīnu.

2.3.4. Hemicelulozes

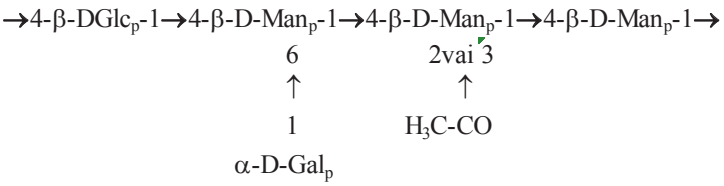
Hemicelulozes (HC) ir **sazarotas** molekulas, kas veidojušās, kondensējoties pentozēm (ksilozei un arabinozei) un heksozēm (mannozei, glikozei, galaktozei un fruktozei), uz ko pamatojas to iedalījums pēc oglekļa atomu skaita HC veidojošā monosaharīdā: **pentozānos** un **heksozānos**. Tie savukārt tālāk iedalās pēc HC polisaharīda ķēdi veidojošā viena vai vairākiem monosaharīdiem. Pentozānu un heksozānu Pp ir 50 – 300, kas ir daudz mazāka nekā celulozei. **Skujkoku** koksnē galvenokārt ir **heksozāni**, bet **lapkoku** koksnē pārsvarā ir **pentozāni**. HC saturs koksnē 20–30 procenti. Būtiski atšķiras lapkoku un skujkoku HC gan pēc monosaharīdu sastāva, gan polimēra uzbūves. HC sastāvs un uzbūve atšķiras arī dažādās koka daļās, stumbrā, zaros, saknēs un mizā. HC izpilda balsta funkciju kopā ar celulozi.

Lielākai daļai koksnes HC raksturīga monomērvienību saistība ar **β-14→ glikozīdām** saitēm polisaharīda pamata ķēdē.

5. tabula. **Koksnes hemiceluložu saturs koksnē, monosaharīdu sastāvs un glikozīdās saites**

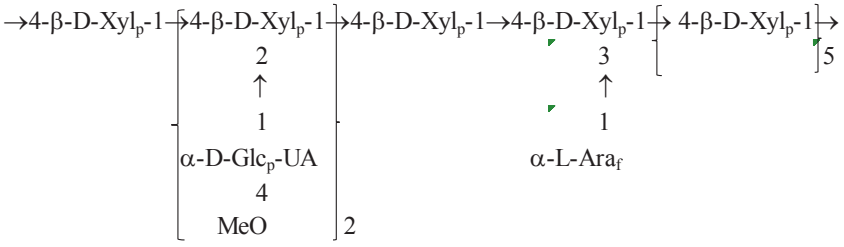
HC veids	Koksnes tips	Saturs koksnē, %	Struktūra		
			monosaharīds	molalitāte	saistība
Galaktoglukomannāns	Skujkoku	5 – 8	β-D-Man_p	3	1→4
			β-D-Glc_p	1	1→4
			α-D-Glc_p	1	1→6
			Acetilgrupas	1	
(Galakto)glukomannāns	Skujkoku	10 – 15	β-D-Man_p	4	1→4
			β-D-Glc_p	1	1→4
			α-D-Glc_p	0.1	1→6
			Acetilgrupas	1	
Arabinoglukuronoksilāns	Skujkoku	7 – 10	β-D-Xyl_p	10	1→4
			4-O-Me-α-D-Glc_pUA	2	1→2
			α-L-Ara_f	1,3	1→3
Glukuronoksilāns	Lapkoku	15 – 30	β-D-Xyl_p	10	1→4
			4-O-Me-α-D-Glc_pUA	1	1→2
			Acetilgrupas	7	
Glukomannāns	Lapkoku	2 – 5	β-D-Man_p	1 – 2	1→4
			β-D-Glc_p	1	1→4

Skujkoku ar galaktozi nabadzīgais **galaktoglukomannāns** veidojas no mannozes, glikozes un galaktozes atzarojumā to satura samazināšanās secībā ar molāro attiecību 4: 1: 0,1. HC pamatu veido jauktais **mannozes un glikozes kopolimēra** polisaharīds. **Galaktoze** veido polimēra ķēdes atzarojumu un saistīta ar pamatķēdi α-1→6 glikozīdo saiti. Apmēram katra trešā vai ceturtā mannoze ir acetilēta C2 vai C3 pozīcijā. Šīs HC saturs skujkoku koksnē ir no 10 līdz 15 %. Mazāk (ap 5 – 8%) skujkokos ir ar galaktozi bagātāks galaktoglikomannāns. Tajā mannozes, glikozes un galaktozes attiecība ir 3: 1: 1. Arī šajā HC katra trešā mannozes molekula ir acetilēta C2 vai C3 pozīcijā (7. att.). Skābes klātienē vispirms hidrolizējas galaktozes α-glikozīdā saite ar mannozes C6 oglekļa atomu. Acetilgrupas vieglāk hidrolizējas bāziskā vidē, jo veidojas mazaktīvais acetāta anjons.



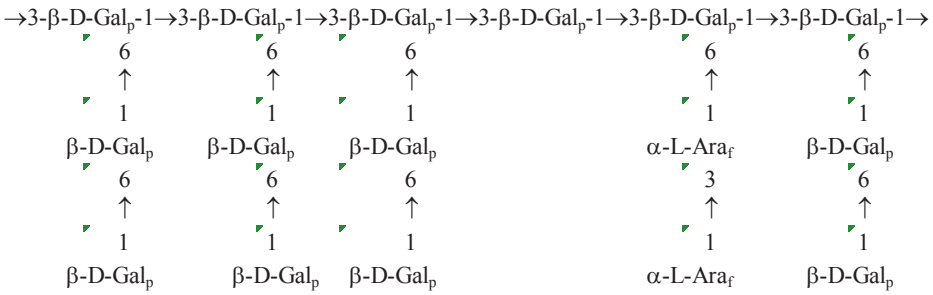
7. att. Skujkoku galaktoglikomannāna fragmenta struktūra.

Skujkoku koksne vēl satur **arabinoglukuronoksilānu** nedaudz mazāk par 10 %. Tā galveno ķēdi veido ap 200 β-**D-ksilopiranozes** monomērvienību saistītas ar β-1 → 4 glikozīdām saitēm. Ik pēc apmēram 5-6 monomērvienībām pie ksilozes C2 ar α-1→2 glikozīdo saiti pievienota pie **C4 metilēta** α**-D-glukuronskābe**, kā arī ik pēc 6-10 monomērvienībām pievienota α**-L-arabinofuranoze** ar α-1→3glikozīdo saiti (8. att.). Abu veidu atzarojumi pie ksilāna ķēdes aizkavē tās noārdīšanos bāziskā vidē.



8. att. Skujkoku arabinoglukuronoksilāna fragmenta struktūra.

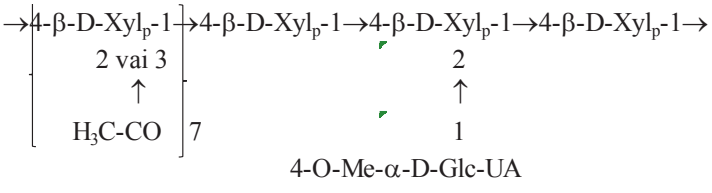
Lapegles koksne ir bagāta ar **arabinogalaktānu**, kura pamatķēdi veido **galaktopiranozes** vienības, kas saistītas ar β-1→3 glikozīdo saiti. Pie pamatķēdes monosaharīda pievienoti **D-galaktopiranozes un L-arabinofurazes** veidoti **disaharīdi** (9. att.).



9. att. Skujkoku arabinogalaktāna fragmenta struktūra.

Bez minētajām HC skujkoku koksne satur arī citus heksozānus, piemēram, koka spiedei pakļautā koksnē ir līdz 10% **galaktāni**, kuru pamatķēdi veido β-D-galaktopiranozes vienības, kuras saista 1→ 4 glikozīdās saites. Pamatķēdē aptuveni katrai 20. vienībai pievienota α-D-galaktopiranozes uronskābes vienība ar 1→ 6 glikozīdo saiti. Parastā un stiepei pakļautā koksnē galaktānu ir maz.

Lapkoku koksnes HC monomērvienību saturs to daudzuma samazināšanās secība ir: **ksiloze >> mannoze > glikoze > galaktoze** un nedaudz arabinozes un ramnozes. Ramnoze pēc uzbūves vienāda ar mannozi, tikai tai pie C6 nav hidroksilgrupas. **Ksilānā** no 40 līdz pat 70% pamatķēdes ksilozes vienības ir acetilētas C2 vai C3 pozīcijā. Pie pamatķēdes vidēji pēc 10 ksilozes vienībām ar α- 1→3 glikozīdo saiti pievienota D-glukuronskābe vai tās metilētais analogs 4-O-metil-α-D-glukuronskābe (10. att.). Nelielos daudzumos lapkoku koksne satur lineāro **glikomannānu**, ko veido glikozes un mannozes kopolimērs ar monomēru attiecību no 1:1 līdz 1:2 un vidējo Pp 65 (11. att.)



10. att. Lapkoku ksilāna fragmenta struktūra.

11. att. Lapkoku glikomannāna fragmenta struktūra.

Salīdzinot lapkoku un skujkoku HC, var redzēt, ka pirmajās vairāk ir ksilozes un acetilgrupu, kamēr otrajās vairāk ir mannozes un galaktozes vienību. Pēc Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūta datiem, ksilānu saturs bērza koksnē ir ap 23% un kļavas koksnē ap 26%.

HC atšķiras no celulozes ar **labāku šķīdību** sārmos un **viegli hidrolizējas** ar vārošiem atšķaidītu minerālskābju šķīdumiem. Augos HC kalpo par balstvielu un iespējams, ka arī par rezerves barības vielu. HC izdala, apstrādājot augu izejvielu ar sārmu šķīdumiem vai ekstraģējot ar dimetilsulfoksīdu no holocelulozes.

No pentozānus saturošas hemicelulozes iegūst ksilozi, ksilītu, furfurolu un tā atvasinājumus, metanolu, lopbarības raugus. Lapkoku koksnes pirolīzē no hemicelulozes veidojas metanols un etiķskābe. Hemicelulozes klātiene papīra masā veicina papīra masas uzbriešanu un fibrilizāciju, samazinot enerģijas patēriņu un saīsinot papīrmasas malšanas laiku.

Hemicelulozes to molekulas sazarotās struktūras un to nesimetriskuma dēļ veido **tikai amorfas struktūras**. Tāpēc HC šķīst sārmu ūdens šķīdumos, kuros celuloze nešķīst vai šķīst tikai daļēji (atkarībā no sārma koncentrācijas). Arī HC ķīmiskā aktivitāte (reaģētspēja) ir ievērojami lielāka nekā celulozei. HC cieši saista celulozi ar lignīnu.

6. tabula. **Hemicelulozes un celulozes salīdzinājums**

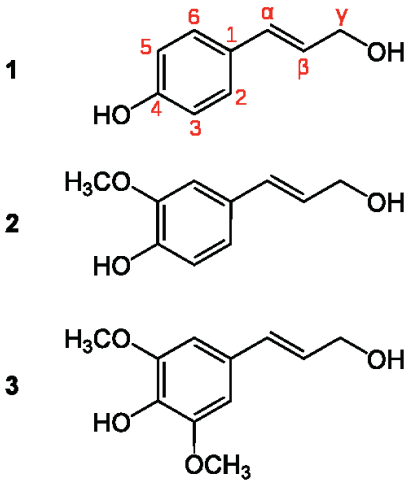
Rādītāji	Celuloze	Hemicelulozes
Monomēri	Tikai glikoze	Dažādi monosaharīdi
Polimēra ķēdes garums	Garas (5 µm)	Īsas
Monomērvienību skaits	Liels, ap 100 000 vienību	Mazs 100–300
Polimēra ķēdes struktūra	Lineāra	Sazarota
Sānu ķēdes saistības vieta	Nav sānu ķēdes	C2, C3 un C6
Polimēra kristāliskums	Kristāliska (≈70%) un amorfa	Tikai amorfa
Šķīdība	Grūti šķīstoša	Viegli šķīstoša
Reaģētspēja	Maza	Liela
Hidrolizējas	Daļēji	Viegli

2.4. Lignīns

Lignīna nosaukums cēlies no latīņu vārda *lignum* – koks vai koksne. Lignīns ir visos sauszemes augos. Lignīns ir amorfa un polifenolītiska organiskā viela, kura veidojas, ar enzīmiem dehidrogenējoši polimerizējoties lignoliem. To veido ļoti neregulārs, nejaušā secībā ar dažādām saitēm šķērssaistīts **fenilpropāna** vienību polimērs. Lignīna polimerizācijas priekšteči ir trīs nepiesātinātie aromātiskie spirti: p-**kumarilspirts**, **konifenilspirts** un **sinapilspirts**, ko sauc par **lignoliem** (12. att.). **Skujkoku** koksnes lignīnā lielākoties ir **konifenilspirta** (2), bet **lapkoku** koksnē **konifenilspirta** (2) un **sinapilspirta** (3) vienības (12.att.). Lignīns pēc masas dabā ir otrais izplatītākais savienojums pēc celulozes. Skujkoku koksnē lignīna masas daļa ir 23 – 38%, bet lapkoku koksnē 14 – 25%. Lignīns aizpilda tukšumus starp celulozi un hemicelulozēm to veidotajā telpiskajā režģī un ir kovalenti ar tām saistīts.

Lignīna fenilpropāna vienībā alifātiskos oglekļa atomus numurē ar grieķu alfabēta burtiem: α, β un γ, sākot no benzola gredzena puses, bet benzola gredzenā ar cipariem, sākot no propāna grupas (12. att.). Lignīns ir visos sauszemes augos. Lignīna struktūras sarežģītība ir šķērslis tā ātrai noārdīšanai, kas veicina humusa veidošanos koksnes bioloģiskā noārdīšanā augsnē. Par lignīna atbilstību nejauša sakārtojuma trīsdimensionālam polimēram liecina

- tā **amorfais raksturs**, jo nav atrasts lignīna sakārtojums kristāla veida struktūrās,
- tam **nav optiskās aktivitātes kā citiem biopolimēriem;**
- tas ir **nešķīstošs**, kaut gan no koksnes pēc tās intensīvas malšanas var izdalīt lignīna fragmentus, kam ir mazāka molekulmasa un molekulu izmēri;
- **ķīmiskās struktūras atšķirības dažādās koksnes daļās, piemēram**:
  - starpšūnu slānī un šūnas otrējā sieniņā;
  - lapkoku koksnes šķiedrās un tās trauku sienās (*D. Gorin*, 1989).



12. att. Lignīna monomēru *p*-kumarilspirta (*1*), konifenilspirta (*2*) un sinapilspirta (*3*) struktūras.

Koksnē lignīna daudz ir starpšūnu vielā un šūnas sieniņā. No dabīgas koksnes izdalot lignīnu, tā telpiskā struktūra ķīmiski **modificējas**, saraujoties saitēm starp dažādām lignīna monomērvienībām vai kovalentai saistībai ar polisaharīdiem, veidojot dažādus lignīna fragmentus. Lignīns ir samērā **reaģētspējīgs** un viegli sadalās reakcijā ar hloru, skābekli, sārmu un minerālskābju šķīdumiem. Tāpēc nav zināma precīza dabīgā lignīna struktūra. Izdalītie lignīni atšķiras ne tikai pēc izcelsmes avota, bet arī pēc izdalīšanas veida, apstākļiem un reaģentiem. Atkarībā no izdalīšanas metodes lignīns ir gaiši krēmkrāsas vai tumši brūna viela ar molekulmasu no 1 līdz 150 tūkstošiem oglekļa vienību un blīvumu no1250 līdz 1450 kg m^{-3}.

Lignīns

- padara mehāniski izturīgas un nostiprina koksnes šūnu sieniņas, nodrošinot izturību uz spiedi, bez lignīna koksne būtu līdzīga vatei;
- piedod koksnei hidrofobas īpašības, iedarbojoties ar van der Valsa spēkiem, un atgrūž ūdeni;
- palielina koksnes aizsardzības spējas pret trupēm un kukaiņiem;
- uzrāda antioksidētāja spēju.

Lignīna monomēru priekšteču lignolu **biosintēzes** ceļi ne vienu vien reizi ir pārskatīti un joprojām ir debašu objekts. Viennozīmīgi tiek uzskatīts, ka lignolu biosintēze sākas ar glikozi. No tās sintezējas aminoskābe **L-fenilalanīns**, kam deaminējoties rodas kanēļskābe. Kanēļskābei hidroksilējoties p-stāvoklī, rodas p-kumaroilskābe, kas reducējas par aldehīdu un pēc tam par kumarilspirtu (12. att., *1*). p-kumarilskābei hidroksilējoties ar sekojošu metilēšanos, veidojas ferulskābe. Tās tālākās pārvērtības par koniferilspirtu (12. att., *2*) ir analogas kumarilskābes pārvērtībai par kumerilspirtu. Sinapilspirta (12. att., *3*) biosintēzei ir vairāki ceļi, kas sākas ar atzarošanos no abu iepriekšējo biosintēzes ceļu metabolītiem vai arī ar koniferilspirta vai tā aldehīda papildus hidroksilēšanu un pēc tam metilēšanos 5 stāvoklī. Visas minētās reakcijas katalīzē enzīmi. No praktiskā viedokļa, minēto biosintēzes ceļu izpratne dod ierosmi biosintēzes starpproduktu izdalīšanai no koka zaļajām daļām un izmantošanai par bioloģiski aktīviem savienojumiem farmācijā, kosmētikā, garšvielām u. c.

Lignolu polimerizēšanos ierosina dehidrogenāzes, kuras hidroksilgrupai 4 stāvoklī atņem protonu un elektronu, piemēram, skujkoku un lapkoku koksnē izplatītajam konifenilspirtam, veidojot **radikālu**, ko stabilizē **5 mezomērās** struktūras ar nesapāroto elektronu:

1. uz skābekļa atoma 4 pozīcijā;
2. uz oglekļa atoma 3 pozīcijā;
3. uz oglekļa atoma 1 pozīcijā;
4. uz oglekļa atoma 5 pozīcijā;
5. uz oglekļa atoma β pozīcijā.

Diviem radikāļiem savienojoties (rekombinējoties), veidojas C-O vai C-C saite starp tiem. Šim dimēram var pievienoties nākošais radikālis utt. Piecas mezomēras konifenilspirta radikāļa struktūras pieļauj daudzus variantus saišu veidošanai starp lignolu vienībām, kas ir lignīna struktūras nenoteiktības cēlonis. Papildus tam reakcijā var iesaistīties spirta hidroksilgrupa γ pozīcijā, kā arī ūdens. Atkarībā no koksnes sugas lignolu vienības saistošo saišu sastopamība lignīnā vidēji samazinās šādā secībā: **β-O-4 >> 5-5 > β-5, α-O-4 ≈ 4-O-5 > α-O-4 > γ-O-α, ≈ β-β ≈ α-O-β**.

Oglekļa atomu apzīmējums saitēs atbilstoši oglekļa atomu numerācijai kumarilspirta formulā (12. att., *I*).

Lai gan joprojām zinātniskajā literatūrā ir diskusijas par iespējamo **lignīna kovalento saistību ar polisaharīdiem**, tomēr gan zinātnieki, gan praktiķi pieņem, ka šādas saites eksistē, un izmanto terminu "lignīna-ogļhidrātu komplekss", ar to apzīmējot kovalenti saistītu lignīnu un polisaharīdus. Estera un ētera saites saista lignīnu ar hemicelulozēm.

- **estera** saite lignīna α-oglekļa atomam ar α-D-Glc$_p$-uronskābes vai 4-O-metil-α-D-Glc$_p$-uronskābes karboksilgrupu arabinoglukuronoksilānā;
- **ētera** saite lignīna α-oglekļa atomam ar α-D-Galaktopiranozes C3 atomu galaktoglukomannānā;
- **ētera** saite lignīna α-oglekļa atomam ar α-L-Arabofuranozes C2 vai C3 atomu arabinoglukuronoksilānā.

2.5. Koksnes ekstraktvielas

Koksnes ekstraktvielas ir savienojumi, kurus no koksnes izdala **ar šķīdinātājiem**. Viens no ekstraktvielu iedalīšanas veidiem ir pēc šķīdinātāja, kas izmantots ekstraktvielu izdalīšanai no koksnes. Katrai koku sugai tās ir atšķirīgas gan pēc ķīmiskā sastāva, gan daudzuma, kā arī no ārējiem kairinātājiem (stresiem) koka augšanas laikā. Koksnes ekstraktvielas pieder dažādām organisko savienojumu klasēm.

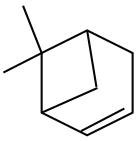
Galvenās ekstraktvielu grupas:

- taukskābes – nesazarotas parasti pāra oglekļa atomus saturošas piesātinātās un nepiesātinātās karbonskābes < 0,1%;
- lipīdi 0,3 – 0,4% – taukskābju glicerola(glicerīna) esteri;
- alifātiskie piesātinātie spirti (16–28C un augstāki), piemēram, $C_{20}H_{41}OH$ eikonazols;
- vaski – augstāko alifātisko spirtu un taukskābju esteri [$H_3C(CH_2)_n$-O-C(O)-$(CH_2)_m$-CH_3];
- suberīns (-O-$(CH_2)_m$C(O)-O-)$_x$, m = 18–28, ir hidroksikarbonskābju poliesteri;
- monoterpēni ($C_{10}H_{16}$), α-pinēnu -β-pinēnu satur skujkoku sveķi, kas veido terpentīna lielāko daļu (gaistošās eļļas);
- terpenoīdi (sveķskābes), abietīnskābe un pimarikskābe, kas ir diterpēnu ($C_{20}H_{32}$) skābekli saturoši atvasinājumi;
- betulīns – bērza mizas triterpenoīds ($C_{30}H_{48}$) 5–30%;
- fenoli: gallusskābe, vanilīns;
- stilbēni, (simetriskais difeniletilēns), piemēram, pinisilvīns;
- flavonoīdi, piemēram, tahifolīns;
- kondensētie tanīni (galluskābes kondensācijas produkti);
- lignāni;
- alkāni;
- proteīni;
- monosaharīdi;
- oligosaharīdi;
- celodekstrīni;
- tanīni (miecvielas).

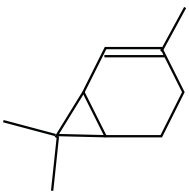
Nozīmīgākos daudzumos **no skujkokiem** izdala sveķskābes 40–45%, taukskābes 40–60%, monoterpēnus un fenolus; bet **no lapkokiem** taukskābes 60–90% un fenolus. Ekstraktvielas lielākos daudzumos un ar stipri atšķirīgu sastāvu ir koku zalenī: pumpuros, lapās un skujās.

2.5.1. Terpēni

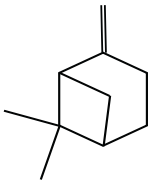
Terpēnus satur skujkoku koksne, un tos iegūst, kokus atsveķojot vai koksnes pārstrādes gaitā, piem., kā blakusproduktus sulfātcelulozes vārīšanā. Terpēnu uzbūves pamatā ir piecus oglekļa atomus saturošais alkadiēns izoprēns (2-metilbuta-1,3-diēns). Tam dimerizējoties veidojas monocikliskais terpēns (izoprēna dimērs) – limonēns. Bicikliskos terpēnus α-pinēnu, β-pinēnu un karēnu satur priedes *Pinus silvestris* L. sveķi un egļu sveķi, kas ir dažādu terpēnu maisījums. Terpentīnā, kas iegūts no Latvijā augušas priedes, galveno terpēnu saturs ir: 67–76%, α-pinēna (13. att.) 13–18% karēna (14. att.), 7–9% β-pinēna (15. att.) un 2–3% limonēna (16. att.).



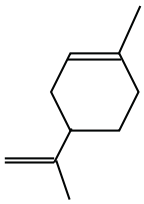
13. att. α-pinēns



14. att. Karēns



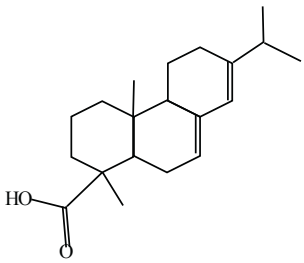
15. att. β-pinēns



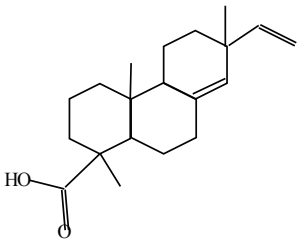
16. att. Limonēns

Terpēniem bez struktūras izomēriem ir arī telpiskie izomēri, piemēram, α-pinēnam ir divi optiskie izomēri.

Skujkoku koksnes sveķu negaistošo daļu veido sveķskābes, piemēram, abietīnskābe (17. att.) un pimārskābe (18. att.).



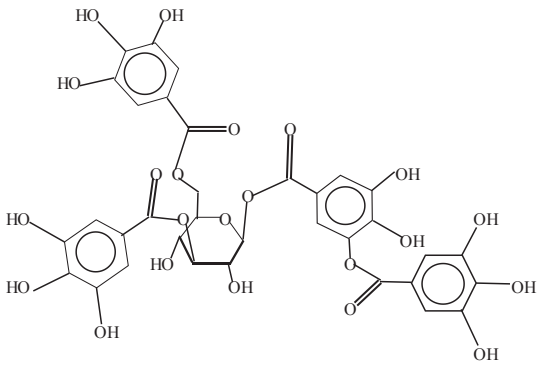
17. att. Abietīnskābe.



18. att. Pimārskābe.

Terpentīnā, kas iegūts no Latvijā augušas priedes, galveno terpēnu saturs ir: α-pinēns 67–76%, karēns Δ^3 13–18%, β-pinēns 7–9%, limonēns 2–3%.

Primārās sveķskābes koksnē atšķiras no izdalītajām **sekundārajām** sveķskābēm pēc satura un uzbūves, jo izdalot notiek to izomerizācija un ķīmiskas pārvērtības. Atdestilējot terpentīnu no sveķiem ar tvaiku, iegūst **kolofoniju** (gaiši dzeltena līdz oranži brūna masa), kas satur pirmējo un otrējo sveķskābju maisījumu.



19. att. Tanīnskābe.

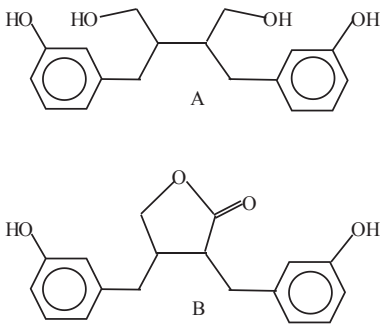
Fenola grupu saturošas koksnes ekstraktvielas ir dažādi savienojumi, kurus var iedalīt

- tanīnos;
- fenolos;
- lignānos;
- flavonoīdos.

Tanīni ir **gallusskābes** (3,4,5-trihidroksibenzoskābes) oligomēri un monosaharīdu vai oligosaharīdu esteri. Tos iedala hidrolizējamos un kondensētos. Pirmie ir ogļhidrātu esteri (19. att.), un tie hidrolizējas (pārziepojas) bāziskā vidē. Pie kondensētiem tanīniem pieskaitāmi flavanoīdi un to oligomēri.

2.5.2. Lignāni

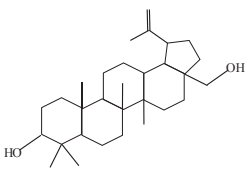
Lignānus veido fenilglicerola dimēri, kuros monomērus saista lignīnam analogas saites: β-β, β-β ar γ-O-γ, α-O-2 ar β-β u. c.



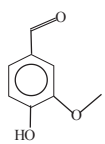
20. att. Enterodiols (*A*) un enterolaktons (*B*).

Bez iepriekš minētajām ekstraktvielām no koksnes un tās pārstrādes starpproduktiem un produktiem var izdalīt

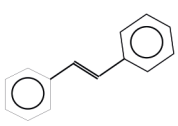
- bērza mizas triterpenoīdu ($C_{30}H_{48}$) betulīnu (21. att.) līdz pat 30%;
- fenolus: gallusskābi un vanilīnu (22. att.);
- stilbēnus(23. att.), piemēram, pinosilvīnu (24. att);
- alkanus;
- proteīnus;
- monosaharīdus;
- oligosaharīdus;
- celodekstrīnus.



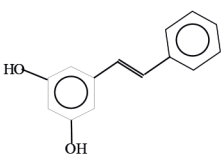
21. att. Betulīns.



22. att. Vanilīns.



23. att. Stilbēns.



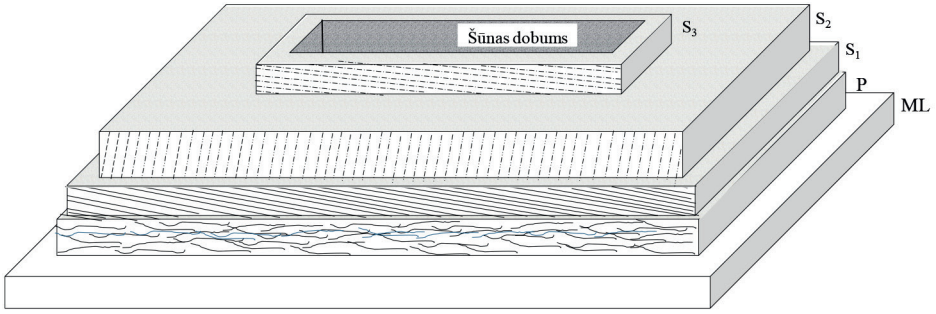
24. att. Pinosilvīns.

3. Koksnes komponentu izvietojums šūnā

Koksne ir sarežģīts un strukturēts materiāls, ko veido sīkas šūnas, un katra no tām ir „rūpīgi" veidota no dobuma, membrānas un slāņainās sieniņas ar daudziem slāņiem. Koksnes struktūras un ķīmiskā sastāva izzināšana ir nepieciešama praktiskai koksnes pārvērtībai vēlamos produktos, t. i., zināt „ko, ar ko un kā?"

Koksnes šūnas sieniņu veido: **starpšūnu slānis** (ML), **primārā** (pirmējā) sieniņa (P) un **sekundārā** (otrējā) sieniņa (S), ko veido **3 slāņi** – S_1, S_2 un S_3 (25. att.) (*E. Sjöström*, 1993; *D. Fengel*, *G. Wegener*, 1984).

Starpšūnu slānis (ML; angļu val. *middle lamella*) nepieder pie īstās šūnu sieniņas. Tas pamatā sastāv no lignīna, un tas pēc sastāva ir atšķirīgs no lignīna šūnas sieniņā S (*D. Sjöström*, 1993; *Evans*, 2000). Starpšūnu slāņa biezums ir 0,5…1,5 µm, un tas koksnē aizņem aptuveni 10 procentus.



25. att. Koksnes šūnas sieniņas uzbūve:
ML – starpšūnu slānis, P – primārā sieniņa, S – sekundārā sieniņa, ko veido: S_1 – ārējais slānis, S_2 – vidējais slānis, S_3 – iekšējais slānis.

Primārā sieniņa (*P*) ir plāns slānis, ko veido haotiski orientēts celulozes mikrofibrilu tīkls. *P* biezums ir mainīgs atkarībā no sezonas. Agrīnajā koksnē tā biezums ir ap 0,12 µm, un veido 6 % no koksnes šķiedras tilpuma; bet vēlīnajā koksnē attiecīgi – 0,1 µm un ap 2 %. Primārā sieniņa un starpšūnu slānis ir samērā plāni un grūti atdalāmi viens no otra. Starpšūnu slāni (*ML*) un to no abām pusēm primāro sieniņu (*P*) kopumu (*P+ML+P*) sauc par **salikto vidusslāni**. Saliktā vidusslānī ir līdz 55 % kopējā lignīna (*E. Sjöström*, 1993; *D. Fengel*, *G. Wegener*, 1984).

Sekundārā sieniņa veido aptuveni 90 % no šķiedras sieniņas apjoma. Tā satur līdz 95 % no kopējā celulozes satura koksnē. Celulozes ķēdes sekundārajā sieniņā ir garākas nekā celulozei primārajā apvalkā. Lignīna saturs sekundārajā sieniņā ir aptuveni 20 %, bet tās biezuma dēļ tajā ir 70–80 % no kopējā koksnes lignīna. Dažādie slāņi sekundārajā sieniņā cits no cita atšķiras ar šķiedru struktūru, bet ir ķīmiski līdzīgi (*D. Page*, 1977).

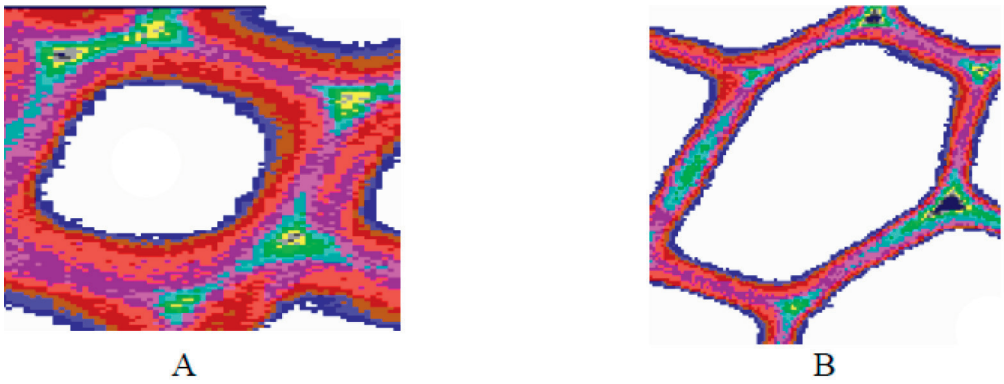
S_1 slānis ir 0,2–0,3 µm biezs un aizņem aptuveni 10 % no kopējā šķiedru daudzuma. Celulozes daudzums ir zem 10 % no kopējā celulozes daudzuma.

S_2 slānis ir visbiezākais no sekundārās sieniņas slāņiem, un tajā atrodas visvairāk celulozes, kas koksnei piešķir lielāku mehānisko stiprību. S_2 slānis ir 1,4–4,0 µm biezs un veido aptuveni 80–90 % no šūnu apvalka. Šis slānis atšķiras no citiem sekundārās sieniņas slāņiem, jo tā mikrofibrilas veido spirāli 5…30^0 lielā leņķī attiecībā pret šķiedras asi. (*E. Sjöström,* 1993).

S_3 slānis ir visplānākais no sekundārās sieniņas slāņiem, un tā biezums nepārsniedz 0,1 µm un veido aptuveni 2 % no šūnas sieniņas tilpuma.

Leņķi starp šūnas asi un makrofibrilu sauc par **mikrofibrilas leņķi**, kas starp slāņiem variē no 0 līdz 50º S_2 slānī un līdz 60–90º – S_1 un S_3 slānī. Mikrofibrilu leņķi starp sekundārās sieniņas slāņiem vienam pret otru ir tuvu taisnam leņķim. S_2 slāņa mikrofibrilas leņķis ļoti ietekmē šūnu sienu mehāniskās īpašības tā salīdzinoši lielā biezuma dēļ (*O. Kläusler*, 2014; *M. Peura* u. c., 2005; *W. Gindl*, *A. Teischinger*, 2002). Ūdenim pieejamās celulozes, hemiceluložu un lignīna hidroksilgrupas saista to ar ūdeņraža saitēm un **uzbriedina** koksnes polimērus un koksni kopumā, palielinoties vides mitrumam. Tā kā celuloze koksnē ir daļēji kristāliska, to mazāk ietekmē ūdens salīdzinājumā ar hemicelulozēm un lignīnu (*Joffre* u. c., 2014). Koksnes mehāniskā pretestība slodzei samazinās, pieaugot koksnes mitrumam. Ūdens mīkstināšanās efekts izteiktāks ir traheīdām ar mazāku mikrofibrilas leņķi. Bīdes un šķērsvirziena deformācijas sevišķi lielas ir S_2 slānī. Mitruma jutīgā hemiceluložu un lignīna matrica uzņem lielāko daļu no slodzes (*Joffre* u. c., 2014). Tāpēc koksnes smalcināšana jāveic ar mitru koksni, lai ekonomētu enerģiju.

Lignīna un ogļhidrātu izvietojums agrīnā un vēlīnā koksnes šūnas sieniņā parādīts 26. attēlā.



26. att. Lignīna (zili-dzeltens) un polisaharīdu (sarkans) izvietojums vēlīnā (*A*) un agrīnā (*B*) koksnē (*I. Irbe* u. c., 2006)

4. Koksnes modifikācija

Koksne ir cieta, dispersa sistēma, kas būtībā ir cietās putas, ko veido koksnes šūnas ar lielu saskares virsmu ar apkārtējo vidi vai traheīdu un trauku lūmenu. Šūnu sieniņas veido celulozes, hemicelulozes un lignīna molekulu kompleksa telpiskais režģis. Šo polimēru uzbūve, sastāvs un ķīmiskās īpašības kopumā nosaka koksnes ķīmiskās un fizikālās īpašības. Koksne ir ilgtspējīgs, ekonomisks, plaši pieejams, stingrs, estētiski patīkams un enerģētiski izdevīgs būvmateriāls. Tā iekļaujas vielu riņķojuma dabā bioloģiskajos ciklos. Tomēr no koksnes izmantošanas viedokļa tai piemīt dažas nevēlamas īpašības:

- tā deg saskarē ar liesmu;
- izmainās koksnes produktu dimensiju izmēri saskarē ar ūdeni vai tā tvaiku;
- to noārda mikroorganismi (sēnes baktērijas), kā arī bojā kukaiņi un grauzēji;
- koksnes virsma gaismas ietekmē kļūst pelēcīga un raupja, ko pastiprina ūdens;
- tā sadalās ar skābēm un bāzēm.

Lai samazinātu vismaz kādu no minētām nevēlamām īpašībām, koksnes ķīmiskais sastāvs un uzbūve ir jāizmaina (jāmodificē). Vārda modifikācijas izcelsme ir no latīņu vārda *modificatio,* kas apzīmē pareiza mēra noteikšanu. Modificēšana nozīmē lietu, parādību un procesu pārveidošanu. Koksnes modifikācijas veidi (*C. Hill*, 2006):

- impregnējošā (piesūcinošā);
- ķīmiskā;
- termiskā;
- enzimātiskā (fermentatīvā);
- blīvināšana;
- formēšana;
- virsmas apstrāde.

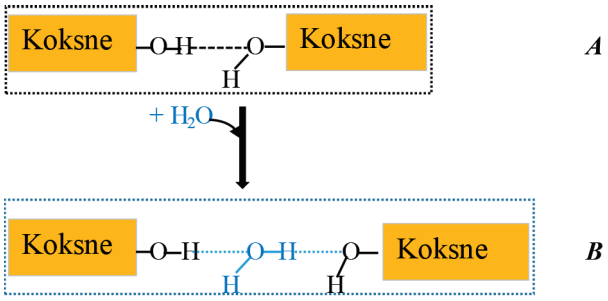
Koksnes modifikācija ir heterogēns process, kurā cieta viela mijiedarbojas ar šķidru vai gāzveida reaģentu. Heterogēnās reakcijas ātrums atkarīgs no reaģenta saskares virsmas laukuma ar cieto vielu. Tāpēc kokmateriālu modifikācija atšķiras no tās realizācijas ar koksnes daļiņām, piemēram, šķiedrām. Koksnes šķiedru modifikāciju lieto, lai koksnes-polimēru kompozītos palielinātu koksnes robežvirsmas saderību ar pēc polaritātes atšķirīgiem polimēriem, piemēram, polietilēnu vai polipropilēnu.

Ogļhidrātu celulozes un hemicelulozes kopējais saturs koksnē ir 72–80 % (1. tabula). Abiem polimēriem ir hidroksilgrupas, kuras var veidot ūdeņraža saites ar koksnē iekļuvušo ūdeni. Vispirms ūdens saistās ar hidroksilgrupām uz polimēru agregātu (mikrofibrilu un makrofibrilu) virsmas. Daļa hidroksilgrupu celulozē un hemicelulozēs veido iekšmolekulārās un starpmolekulārās

ūdeņraža saites. Šo hidroksilgrupu pieejamība ūdens molekulām iespējama pēc iekšmolekulāro un starpmolekulāro saišu saraušanas. Tam seko jaunu ūdeņraža saišu izveidošanās starp ūdens molekulām un koksnes hidroksilgrupām, kam vajadzīga lielāka telpa (27. att.). Koksnes biopolimēru ķēžu kustīgumu ierobežo to kovalentā saistība, neļaujot to molekulām pāriet šķīdumā, tāpēc izveidojas koksnes cietais šķīdums – uzbriedusi koksne. Gan koksnes hidroksilgrupu, gan ūdens molekulu veido skābeklis un ūdeņradis, tāpēc to veidoto ūdeņraža saišu enerģija un saites garums ir gandrīz vienādi. Tam atbilst tuva to veidošanās varbūtība, un tāpēc to veidošanās ir atgriezeniska. Koksne uzbriest vai rūk atkarīgi no vides mitruma izmaiņas. Ūdens tvaiku pārvietošanos uz koksni vai no tās nosaka ūdens potenciāla (ūdens aktivitātes) starpība starp koksni un vidi. Ūdens aktivitāte vienāda ar ūdens tvaiku parciālā spiediena un piesātināta ūdens tvaika spiediena attiecību:

$$\alpha_{ū} = \frac{p_i}{p_{pies}}, \qquad (2.)$$

kur $\alpha_{ū}$ – ūdens aktivitāte;
p_i – ūdens tvaika parciālais spiediens vidē konkrētajā temperatūrā, MPa;
$p_{pies.}$ – piesātinātā ūdens tvaika spiediens konkrētajā temperatūrā, MPa.



27. att. Koksnes starpmolekulāro ūdeņraža saišu saraušanas, iespiežoties ūdenim, rezultāts ir uzbriešana.

Ūdens molekulas pārvietosies no vides ar augstāku ūdens aktivitāti uz vidi ar mazāku $\alpha_{ū}$. Ūdens no vides adsorbējas gan uz koksnes ārējām un iekšējām virsmām, gan absorbējas šūnu sieniņās. Adsorbcija ir vielas koncentrācijas palielināšanās robežslānī, jo tā samazina virsmas enerģiju. Adsorbētās molekulas var difundēt koksnes šūnas sieniņā un mijiedarboties ar to atbilstoši 27. att., shēmai, kas ir absorbcija – cietā šķidruma veidošanās. Gan adsorbcijas, gan absorbcijas intensitāte atkarīga no tvaika molekulu mijiedarbības ar celulozes un galvenokārt hemiceluložu hidroksilgrupām. Jo spēcīgāka mijiedarbība, jo lielāks absorbētā ūdens daudzums, ko mēra ar koksnes mitruma saturu:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100, \qquad (3.)$$

kur W – koksnes mitruma saturs, %;
m_1 – mitrās koksnes masa, g;
m_2 – absolūti sausas koksnes masa, g.

Pie konstanta vides relatīvā mitruma koksnes mitruma saturs būs mazāks, ja vājāka būs ūdens mijiedarbība ar koksni. Ūdeni saistošo hidroksilgrupu daudzuma vai to īpašību izmaiņa ietekmēs mitruma saturu koksnē. Tā kā koksnes hidroksilgrupas piedalās arī koksnes polimēru struktūru veidošanā, tad šādas izmaiņas ietekmēs koksnes fizikālās īpašības, piemēram, mehāniskās īpašības. Jebkāda koksnes ķīmiskā (sastāva un uzbūves) izmaiņa nav iespējama bez tās īpašību izmaiņas.

Zāģmateriālu modifikācijā izmanto to masas izmaiņu, lai kontrolētu iedarbības intensitāti. Masas izmaiņu izsaka procentos, un to koksnes masas palielinājuma ar modifikāciju gadījumā aprēķina pēc 4. formulas, bet masas samazināšanās gadījumā pēc 5. formulas.

$$MPG = \left(1 - \frac{m_{mod}}{m_{dab}}\right) \times 100, \quad (4.)$$

kur MPG – koksnes masas palielinājums ar modifikāciju, % (angļu val. – *Mass Percent Gain*);
m_{mod} – modificētā un absolūti sausā koksnes parauga masa, g;
m_{dab} – absolūti sausā parauga masa pirms modificēšanas, g.

$$ML = \left(\frac{m_{mod}}{m_{dab}} - 1\right) \times 100, \quad (5.)$$

kur ML – koksnes masas zudums ar modifikāciju, % (angļu val. – *Mass Loss*).
m_{mod} – modificētā un absolūti sausā koksnes parauga masa, g;
m_{dab} – absolūti sausā parauga masa pirms modificēšanas, g.

Koksnei pilnībā izžūstot, aizveras tās poras un ar ekstraktvielām nosprostojas mikrokapilāri, un pilnīgi izžuvušu koksni ir grūti piesūcināt ar modifikācijas reaģentu, tāpēc nosaka mitruma saturu citam analogam paraugam un pēc tā aprēķina m_{dab} pēc formulas:

$$m_{dab} = m_{dab}^{m} \times \left(1 - \frac{W}{100},\right), \quad (6.)$$

kur m_{dab}^{m} – mitrā dabīgās koksnes parauga masa pirms modifikācijas, g;
m_{dab} – absolūti sausā parauga masa pirms modificēšanas, g;
W – koksnes mitruma saturs, %.

Koksnes masas izmaiņu modifikācijā var novērtēt tikai ražotājs, jo tās pircējam nav zināma koksnes masa pirms modifikācijas. Koksnes modifikācijas efektivitātes novērtēšanai izmanto koksnes pretuzbriešanas efektivitāti saskaņā ar formulu:

$$ASE = \left(1 - \frac{S_{mod}}{S_k}\right) \times 100, \quad (7.)$$

kur *ASE* – modifikācijas metodes efektivitāte pret koksnes rukumu, % (angļu val. – *Anti-Shrink Efficiency*);
S_{mod} – modificēto paraugu sērijas uzbriešanas vidējā vērtība pārbaudes apstākļos, %;
S_k – attiecīgi nemodificētu kontroles paraugu sērijas uzbriešanas vidējā vērtība, %.

Paraugiem ar gadskārtām paralēli vienai no parauga skaldnēm lineāro uzbriešanu aprēķina pēc formulas:

$$S_L = \left(1 - \frac{L_{mod}^{u}}{L_k^{s}}\right) \times 100, \quad (8.)$$

kur S_L – parauga lineārā uzbriešana radiālā, tangenciālā vai šķiedru virzienā, %;
L_{mod}^{u} – uzbriedušā modificētā parauga izmērs radiālā, tangenciālā vai šķiedru virzienā, mm;
L_k^{s} – izžuvuša parauga izmērs radiālā, tangenciālā vai šķiedru virzienā.

Koksnes uzbriešana gareniskā (šķiedru) virzienā ir maza (< par 1 %), kas maziem paraugiem samērojama ar mērījumu kļūdu, tāpēc parasti ņem vērā tikai lineāro uzbriešanu radiālā (S_R) un tangenciālā (S_T) virzienā vai šķērsgriezumā (S_{RxT}). Ja gadskārtu virziens nav paralēls parauga skaldnei, tad aprēķina uzbriešanu parauga tilpumam un tai atbilstošo ASE.

Atkarībā no modifikācijas veida jāievēro daži pamatprincipi reaģenta un reakcijas tehnoloģijas izvēlē (*R. Rowell*, 2005):

- koksnes hidroksilgrupu modificēšanai jāizvēlas reaģents, kuram ir ar hidroksilgrupu reaģējoša funkcionālā grupa;
- modificētā koksne nedrīkst izdalīt cilvēkam indīgas vai kancerogēnas vielas, un modifikācijas procesam jābūt pēc iespējas mazāk kaitīgam cilvēkam un videi;
- modificēšanas reaģentam pēc iespējas jābūt aparatūru nekorodējošam, lai samazinātu nepieciešamību pēc speciālu metāla sakausējumu vai ar stiklu oderētas aparatūras;
- reaģenta viršanas temperatūrai jābūt 90–150 °C, lai koksnei saudzīgāka un vieglāka būtu reaģenta atlikuma izvadīšana no modificētās koksnes;
- nav ieteicams izvēlēties procesu ar gāzveida reaģentu, jo gāzu iespiešanās ātrums un dziļums ir mazs;
- lai palielinātu reaģenta piekļuvi reakcijas norises centram, tam jāuzbriedina koksnes vai jālieto šķīdinātājs, kas atvieglo reaģenta iespiešanos koksnes šūnas sieniņā;
- ja modifikācijā nepieciešams reakcijas katalizators, tad pēc iespējas jāizmanto vāji bāzisks katalizators, kas uzbriedina koksnes šūnas sieniņas un uzlabo reaģenta iespiešanos tajā. Katalizatoram jābūt ar zemu viršanas temperatūru, netoksiskam un aktīvam zemā temperatūrā (piemēram, četraizvietotie amīni);
- vislabāk, ja reaģents ir arī koksnes uzbriedinātājs, katalizators un šķīdinātājs, lai pēc reakcijas izvairītos no daudzkomponentu sistēmas sarežģītās sadalīšanas;
- reakcijai jānotiek ātri un pēc iespējas zemākā temperatūrā bez koksnes sadalīšanās. Augstu temperatūru līdz 170 °C var izmantot tikai īsu brīdi un bez stiprām bāzēm vai skābēm;
- neliels mitruma saturs var labvēlīgi ietekmēt reakcijas norisi, bet jāņem vērā, ka ūdens hidroksilgrupu reakcijas (hidrolīzes) ātrums ir lielāks par koksnes hidroksilgrupu reakcijas ātrumu;
- pēc iespējas jāizvairās no reakcijas blakusprodukta veidošanās, kas palielina izmaksas, gan tā atliekas produktā var būt kaitīgas dabai un cilvēkam;
- reaģentam jāveido apkārtējā vidē stabilas kovalentās saites. To stabilitāte samazinās rindās: ēteri > acetāli > esteri;
- vēlama reaģenta un koksnes hidroksilgrupas reakcija bez polimēra veidošanas, kas palielina reaģenta patēriņu;
- modifikācijā nevajadzētu palielināties koksnes hidrofilitātei, jo tā palielina bioloģiskās noārdīšanās iespējamību, ja vien tas nav modifikācijas mērķis;
- koksnei pēc modifikācijas jāsaglabā neizmainītas koksnes vēlamās īpašības: stiprība, krāsa, elektroizolācijas spēja, nav nevēlamas smaržas, nav indīga, tai ir laba saistība ar līmēm, lakām un krāsām, ja vien kāda no tām nav modifikācijas mērķis;
- modifikācijas norisei jābūt ātrai, nepārtrauktai un ekonomiskai.

4.1. Koksnes modifikācija, impregnējot ar dažādām vielām

Ar impregnējošo modifikāciju saprot koksnes piesūcināšanu ar reaģentu, kas iekļūst koksnes šūnas sieniņā un tur imobilizējas, reaģējot ar koksnes polimēriem vai ar citu reaģentu, kā arī polimerizējoties. Jāpanāk, lai ievadītā viela neizskalotos, neveidotu toksiskus savienojumus sadedzinot, vai nesadalītos modificētās koksnes atkārtotā pārstrādē (reciklizācijā). Modifikācijā izmantotajam reaģentam jābūt ar pietiekami mazu tilpumu, lai tas iekļūtu šūnas sieniņā, un koksnei jābūt uzbriedušai (*C. Hill*, 2006).

Impregnējamā savienojuma izvēlē jāņem vērā, ka koksnes šūnu sieniņu mikroporu maksimālais diametrs nepārsniedz 2–4 nm. Šķidrumiem ar mola tilpumu lielāku par 100 cm^3 $mols^{-1}$ ir minimāla iespēja iespiesties šūnas sieniņā (*G. Mantanis* u. c., 1994). Savienojuma iekļūšanu ietekmē ne tikai tā diametrs, bet arī tajā esošās polāras grupas, kuras var veicināt šūnas sieniņas uzbriešanu, tā paātrinot uzsūkšanos, gan šo polāro un koksnes hidroksilgrupu mijiedarbība samazināt difūzijas ātrumu. Difūzijas ātrums ir daudzas reizes lēnāks par vielas plūsmu kapilāros. To nevar palielināt, pielietojot spiedienu. Spiediens ietekmē tikai šķidruma plūsmu kapilāros ar diametru, kas ir

vismaz kārtu lielāks par molekulu diametru, tāpēc pēc piesūcināšanas vajadzīgs ilgs laiks, lai notiktu modificējošā reaģenta difūzija šūnas sieniņā pirms tā imobilizācijas. Ja impregnēšanai izmantots vairāku komponentu maisījums, tad iespējama maisījuma sadalīšanās komponentu difūzijas ātrumu atšķirību dēļ. Tas jāņem vērā, pārnesot veiksmīgu laboratorijas apstākļos modifikācijas metodi uz liela mēroga iekārtam un liela izmēra kokmateriāliem (*C. Hill*, 2006).

Koksnē impregnētais un imobilizētais modifikācijas reaģents var ietekmēt produkta īpašības ar dažādiem mehānismiem (*C. Hill*, 2006):

- impregnētā materiāla izraisītā šūnas sieniņas pastāvīgu uzbriedināšanu, kas palielina koksnes izmēru stabilitāti;
- impregnētais materiāls aizpilda šūnas sieniņā tās vietas, kurās saistās ūdens, tāpēc samazinās koksnes hidroskopiskums;
- koksnes šūnas sieniņu mikrokapilāru aizpildīšana vai aizsprostošana. Tas samazina ūdens un citu vielu iekļūšanu, bet radusies barjera var ar laiku tikt apieta;
- šūnas sieniņas komponentu hidroksilgrupu maskēšana (noklāšana), kas samazina ūdens tvaiku adsorbciju;
- reģenta reakcijā ar šūnas sieniņas polimēriem veidojas šķērssaites;
- ja impregnētās molekulas ir lielākas par mikrokapilāru diametru (2–4 nm), tad tās var noklāt šūnas lūmena sieniņu, kavējot sēņu izdalīto enzīmu piekļūšanu, arī šajā gadījumā tā ar laiku var tikt apieta.

Visas impregnēšanas metodes pamatojas uz koksnes piesūcināšanu ar kādu vielu, parasti izmantojot dažādus monomērus vai to oligomērus, un pēc tam termiski vai ar radiāciju izraisa polimerizāciju, kas uzlabo koksnes mehāniskās īpašības. Polimerizācijā bieži palielinās koksnes blīvums, tā panākot šķietami mazāku ūdens un tvaiku uzsūcamību. Ar šo metodi nemainās šūnu sieniņas veidojošo koksnes biopolimēru ķīmiskais sastāvs un īpašības, tāpēc koksnes spēja saistīt ūdeni ilgstošā periodā atjaunojas.

A. Stamm un *R. Seborg* (1939), impregnējot priedes finieri ar dažādu sveķu šķīdumiem atšķirīgos šķīdinātājos, atrada, ka:

- sveķu molekulu izmēriem jābūt pietiekami maziem, lai notiktu to iespiešanās šūnu sieniņā, un tas nozīmē, ka jāizmanto tikai nepolimerizēti vai nedaudz polimerizējušies sveķi;
- sveķiem jāšķīst polārā šķīdinātājā, kas uzbriedina šūnu sieniņas;
- sveķu molekulām jābūt pietiekami polārām un ar lielu reaģētspēju ar koksnes polimēru polārām grupām.

V. Keplinger u. c., (2015) vispirms koksni impregnēja ar metakrilskābes anhidrīdu, lai tas reakcijā ar koksnes polimēriem izveidotu matakrilgrupu enkurus, pie kuriem polimerizējas pēc tam ievadītais monomērs, tā panākot saistīšanos ar šūnas sieniņu. *D. Lopes* u. c., (2015) impregnēja kondensētus 1,3-dimetilol-4,5-dihidroksietilēnurīnvielas (DMDHEU) un N-metilolmelamīnaformaldehīda (MMF) sveķus šūnas sieniņā, kā arī piepildīja lumēnus ar tetraetoksisilanu (TEOS) vai amida un montana vaskiem priedes (*Pinus pinaster* Ait.) koksni, lai uzlabotu koksnes mehāniskās īpašības iekštelpu apstākļos un mitrā stāvoklī. Labāki rezultāti iegūti ar šūnas sieniņā impregnētiem sveķiem.

DMDHEU izmanto tekstilrūpniecībā kokvilnas audumu izturības pret saburzīšanos palielināšanai. DMDHEU samazina koksnes poru diametru, aizpildot tukšumus šūnas sieniņā. DMDHEU palielina koksnes hidroskopiskumu ar papildus modifikācijā veidotām hidroksilgrupām. Modifikācija ar DMDHEU uzlabo ūdens bāzes līmes un laku mijiedarbību ar koksni. Pilnīga bioloģiskā izturība pret koksnes trupes sēnēm sasniegta ar WPG 15%, bet nav indīga sēnēm, kas varētu būt laba "zaļā" alternatīva biocīdiem (*P. Gérardin*, 2016).

P. Gascón-Garrido u. c., (2015) modificēja koksni ar īsas un garas ķēdes saturošiem amisiloksāniem ar MPG 2 – 8% un ieguva labu izturību pret Vidusjūras termītiem, ja tiem bija cits barības avots, bet modificētā koksne nebija izturīga, ja termītiem nebija barības izvēles iespējas. Labākie rezultāti iegūti ar paraugiem, kas modificēti ar īsas ķēdes saturošiem siloksāniem.

Koksnes impregnēšanu ar termoreaktīviem fenola formaldehīda sveķiem rūpniecībā realizēja, izveidojot divus produktus – *Compreg* un *Impreg* pagājušā gadsimta 60-tajos gados ASV. *Impreg* metodē koksnē impregnē fenola formaldehīda sveķus un tos sacietina augstā temperatūrā.

Produktam ir laba dimensiju stabilitāte, jo šūnas sieniņas paliek pastāvīgi uzbriedušā stāvoklī. *Compreg* metodē pēc sveķu impregnēšanas tos sacietina augstā temperatūrā zem liela spiediena. *Compreg* materiālam ir samazināta rukšana un briešana ūdenī, palielināts blīvums un stiprība. Koksnes piesūcināšanai izmantoti dažādi vinilgrupu saturoši polimēri ar sekojošu to polimerizācijas inicēšanu ar termiski brīvos radikālus veidojošu iniciatoru sadalīšanos radikālos, gamma vai rentgena starojumu. Modificētās koksnes dimensiju stabilitātes uzlabošanos konstatēja, ja bija notikusi polimerizācija šūnas sieniņā (*P. Gérardin*, 2016).

Furfurilēšanu uzskata par koksnes modifikāciju ar impregnēšanu, gan arī par koksnes modificēšanu ar furfurilspirta polimerizācijas produktu saistīšanos ar šūnu sieniņas polimēriem hemicelulozēm un lignīnu. No visām piedāvātajām koksnes modificēšanas ar impregnēšanu metodēm komerciāla realizācija iespējama ar ūdens bāzes sistēmām. Labvēlīgas rūpnieciskas ieviešanas attīstības prognozes ir furfulēšanas metodei. Pirmos pētījumus par koksnes impregnēšanu ar furilspirtu un tā polimerizāciju koksnē uzsāka *A. Stamms* Madisonā Viskonsīnā, ASV. Rūpniecisku koksnes furfurilēšanu uzsāka pagājušā gadsimta sešdesmito gadu vidū, un komerciālus mērogus tā sasniedza septiņdesmito gadu sākumā. Astoņdesmito gadu beigās *A. Schneider* un *A. Witt* konstatēja, ka iepriekš lietotais polimerizācijas katalizators ($ZnCl_2$) nevienmērīgi sadalās pa koksnes tilpumu un izveido divu stadiju procesu. To tālāk pilnveidoja Norvēģijas un Zviedrijas zinātnieki. Furfurilēšanas metodēs koksni vispirms impregnē ar furfurilspirtu un katalizatora šķīdumu, pēc tam apžāvē un beigās furfurilspirtu sacietina (polimerizē) žāvētavās pēc shēmas (*G. Mantanis*, 2017):

Impregnēšana ar furfurilspirtu un katalizatoru → žāvēšana → *cietināšana 80 – 140 °C 6-8 h.*

Norvēģijā *Kebony AS* izmantotajai koksnes furfurilēšanas tehnoloģijai ir piecas stadijas.

1. Furfurilspirta sajaukšana ar katalizatoru – maleīnskābes anhidrīdu, ūdeni un virsmas aktīvām vielām, samaisīšana un uzglabāšana rezerves tvertnē. Katalizatora un furfurilspirta sķīdums ir stabils istabas temperatūrā.
2. Kokmateriālu impregnēšana ar vakuuma – spiediena pilnās šūnas metodi (ar šūnu aizpildīšanu), kas sastāv no vakuumēšanas, spiediena un īsa pēcvakuumēšanas posma.
3. Nākamajā stadijā, uzsildot tieši ar tvaiku, noslēgtā sistēmā furfurilspirts koksnē polimerizējas un sacietē. Stadijas beigās izvada gāzes, kuras kondensē, un kondensātu izmanto atkārtoti.
4. Furfurilēto koksni žāvē koksnes žāvētavā, lai samazinātu furfurilspirta emisiju un iegūtu vēlamo koksnes mitrumu.
5. Pēdējā posmā attīra žāvētavā izdalītās gāzes (*G. Mantanis*, 2017).

Furfurilētai koksnei bioloģiskā izturība atbilst 1. klasei, un tā salīdzināma ar vara hromātu un arsenātu impregnētas koksnes bioloģisko izturību. Tai ir uzlabotas mehāniskās īpašības, izņemot izturību triecienslodzē. Furfurilētā koksne salīdzinājumā ar nemodificēto koksni uzbriest ūdenī par 60% mazāk, ja koksnes masas palielinājums ar furfurilēšanu (WPG) ir lielāks par 30 %. Tā ir izturīga arī pret jūrā dzīvojošiem koksni sagrauzošiem organiskiem, ja WPG > 50%. Furfurilētas koksnes ekstraktiem nekonstatēja toksiskumu uz mikroorganismiem (*S. Lande* u. c., 2004).

Koksnes impregnēšanu ar eļļu tikai nosacīti var pieskaitīt koksnes modifikācijai, ja ar to saprot impregnētās vielas mijiedarbību ar šūnas sieniņas komponentiem. Koksnes impregnēšana ar eļļu paugstinātā temperatūrā, kas jau robežojas ar termiskā modifikācijā parasti pielietoto zemāko temperatūru, veido pārejas posmu starp impregnējošo koksnes modifikāciju, kurā iedarbība uz koksni impregnētās vielas un koksnes mijiedarbības rezultāts, un koksnes termisko modifikāciju, kurā izmaiņas koksnē izraisa koksnes komponentu daļēja termiskā sadalīšanās. Par šāda pārejas posma piemēru var uzskatīt *T. Ulvcrona* (2006) pētījumus par grūti impregnējamās egles koksnes impregnēšanu ar lineļļu zem spiediena 0,8 – 1,4 MPa 60 – 140 °C 2–3 stundas nelieliem paraugiem 150 x 25 x 25 mm^3, un par eļļas sadalījumu egles koksnes šūnas sieniņā. Atrasts, ka egles koksnes eļļas uzsūkšanās ir 6 reizes lielāka svaigi zāģētai egles koksnei ar mituma saturu virs 150 % nekā egles koksnei ar mitruma saturu zem šķiedru piesātinājuma 30%.

4.2. Koksnes ķīmiskā modifikācija ar etiķskābes anhidrīdu

Terminu "koksnes ķīmiskā modifikācija" pirmais lietoja *Tarkovs* 1946. gadā, ar to apzīmējot ķīmisko grupu kovalentu saistīšanos ar kādu no šūnas sieniņas polimēriem, kas atbilst šodienas izpratnei par ķīmisko modifikāciju (*R. Rowell*, 2014).

No ļoti daudziem un dažādiem reaģentiem, kuri izmantoti koksnes ķīmiskai modifikācijai, jau sākot ar pagājušā gadsimta pirmo pusi, tikai koksnes acetilēšana ar etiķskābes anhidrīdu nonākusi līdz rūpnieciskai realizācijai šajā gadsimtā. Pirms tam arī bija dažas koksnes acetilēšanas realizācijas uz pilota iekārtām, kuras pēc tam dažādu iemeslu dēļ tika pārtrauktas. Krievijā Sanktpēterburgā 1977. gadā uzsāka darbu koksnes acetilēšanas ar etiķskābes anhidrīdu iekārta ar diviem paralēliem nerūsējošā tērauda rektoriem un tam nepieciešamo infrastruktūru. Tajā varēja acetilēt līdz 3 m garus zāģmateriālus. Astoņdesmitajos gados uzsāka acetilētas koksnes ražošanu grīdas segumiem ar nosaukumu Alfa-koksne. Pagājušā gadsimta astoņdesmito gadu beigās un 90 gadu sākumā Šveicē izsniedza patentus divu pilotrūpnīcu celtniecībai. Tā balstījās uz Nīderlandes zinātnieku izstrādāto tehnoloģiju, un uzsāka radiālās priedes (*Pinus radianta)* acetilēšanu Arthemā Nīderlandē ar preču zīmi *Accoya*. 2012. gadā Kingsportā ASV uzsāka dienvidu priedes acetilēšanu, bet pārtrauca jau pēc diviem gadiem (*R. Rowell*, 2014).

Koksnes acetilēšana ir etiķskābes anhidrīda reakcija ar koksnes komponentu hidroksilgrupām. To reaģētspēja samazinās rindā lignīns > hemicelulozes > celuloze. Iespējams, ka galvenais iemesls ir iekšmolekulārās un starpmolekulārās saites starp hidroksilgrupām. Lignīnā ir maz hidroksilgrupu, tāpēc mazāk varbūtīgs ir to novietojums nepieciešamā attālumā, lai veidotos iekšmolekulārās ūdeņraža saites, un telpiski vieglāk tām tuvoties etiķskābes anhidrīda molekulai. Hemicelulozei ir amorfa struktūra, un tāpēc mijiedarbība ar ūdeņraža saitēm starp hidroksilgrupām ir mazāk cieša. Celulozē ap 70–80 % tā ir kristāliskā stāvoklī ar ciešu ūdeņraža saišu veidoto režģi, jo, lai notiktu reakcija, jāpārrauj ne tikai ūdeņraža saite, "atbrīvojot" hidroksilgrupu reakcijai ar etiķskābes anhidrīdu, bet arī jārada telpa tā piekļūšanai hidroksilgrupai. Tam nepieciešama ūdeņraža saišu papildus saraušana vai deformācija ap reakcijas centru. Tas samazina reakcijas varbūtību. Etiķskābes anhidrīda molekulai ir 5,65 reizes lielāks tilpums nekā ūdens molekulai.

Zaļu koksni izžāvējot, tā sarūk par aptuveni 10 %, ja to acetilē līdz 20 % masas palielinājumam ar acetilēšanu, tad tās tilpums atkal palielinās par 10 % (*R. Rowell*, 2014). Tas nozīmē, ka koksne pēc acetilēšanas ir uzbriedusi līdz tilpumam, kāds bija zaļai koksnei.

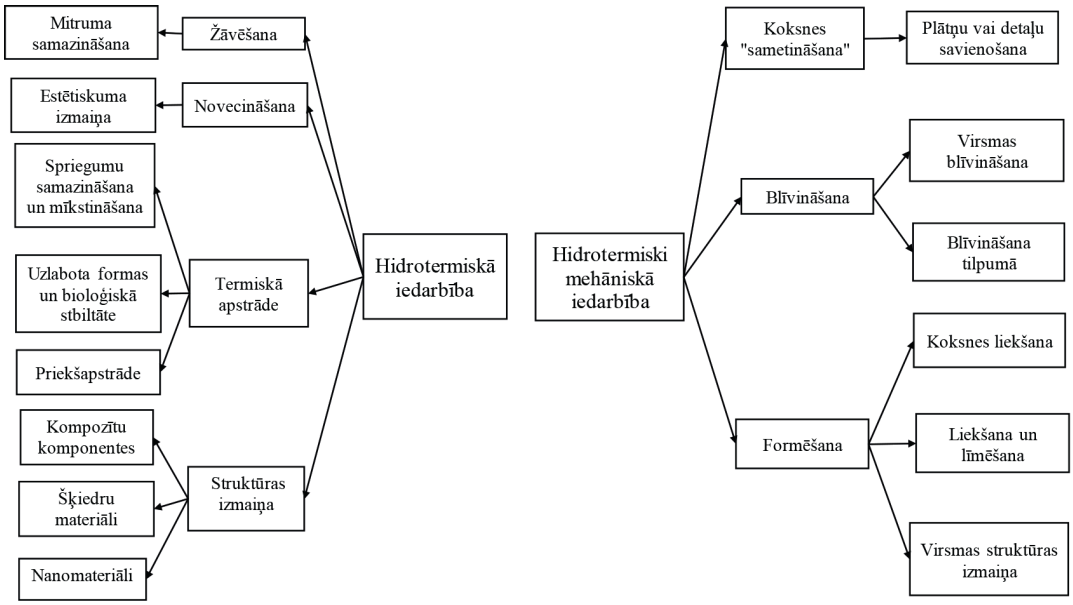
Koksnes acetilēšanas "celmlauzis" Latvijā bija LLU ķīmijas katedras profesors Kārlis Švalbe. Viņš savus koksnes acetilēšanas realizācijas pētījumus uzsāka pagājušā gadsimta sešdesmitajos gados kopā ar citiem Ķīmijas katedras un Mežā fakultātes darbiniekiem. Pētījumu rezultāts bija iepriekšminētās Sanktpēterburgas (iepriekš Ļeņingrada) koksnes acetilēšanas iekārtas projektēšana un kopā ar Ļeņingradas inženieriem Otļesnovu un Ņikitinu tās montāža un palaišana. Viņa pētījumu lokā bija arī acetilēšanas atlikuma produkta, no koksnes ekstrahēto vielu un etiķskābes izmantošana par barotni aminoskābes bioķīmiskai iegūšanai. Bez šķidra etiķskābes anhidrīda par acetilēšanas reaģentu tika pārbaudīts ketēns un gāzveida etiķskābes anhidrīds. Profesors K. Švalbe izmēģināja dažādas metodes koksnes acetilēšanas blakusprodukta – etiķskābes atlieku izdalīšanai no acetilētās koksnes, kas ir liela koksnes acetilēšanas problēma, jo etiķskābe veido ļoti stipras ūdeņraža saites ar modifikācijā izveidotām acetilgrupām, un tās smaka jūtama gadiem ilgi, kā arī rada metāla detaļu koroziju acetilētās koksnes konstrukcijās (*A. Morozovs* u. c., 2002, 2003).

4.3. Koksnes termiskā modifikācija

Kokrūpniecībā produkcijas rentabilitātes un konkurētspējas ar citiem materiāliem palielināšanai cenšas izstrādāt jaunus un uzlabot esošos materiālus un tehnoloģijas. Viens no perspektīviem virzieniem ir iedarbība uz koksni ar paaugstinātu temperatūru un mitrumu [Hidrotermiska (HT)] vai tās kombināciju ar mehānisku iedarbību [Hidrotermiski-mehāniskā (HTM)]. Kokmateriālu termiskās modifikācijas (KTM) galvenie mērķi ir:

- samazināt tās uzbriešanu un rukumu vidē ar mainīgu mitrumu,
- vai samazināt koksnes iekšējos spriegumus turpmākas apstrādes atvieglošanai,
- kā arī palielināt izturību pret bioloģisku noārdīšanos (*D. Sandberg, A. Kutnar*, 2016).

KTM temperatūrā līdz 120–140 °C rada relatīvi niecīgas koksnes izmaiņas, tāpēc KTM praksē izmanto temperatūru no 150 °C līdz 300 °C. Lai gan KTM efektivitāte palielinās līdz ar temperatūru, tomēr kokmateriālu apstrādē virs 300 °C notiek ļoti strauja koksnes noārdīšanās, un veidojas mehāniski neizturīgs materiāls. Koksnes īpašību izmaiņa un tehnoloģiskie risinājumi ar HT vai HTM apkopoti 28.attēlā.



28. attēls. Koksnes hidrotermiskās un hidrotermiski-mehāniskās apstrādes veidi un rezultāti (*D. Sandberg, A. Kutnar*, 2016).

KTM būtībā ir ķīmisks process, jo tajā izmainās gan koksnes sastāvs, gan tās ķīmiskās un fizikālās īpašības. KTM galvenokārt sadalās hemicelulozes. KTM izmanto dažādus tehnoloģiskos risinājumus siltuma iedarbībai uz koksni bezskābekļa vidē: vakuumā, inertas gāzes vai ūdens tvaiku vidē. Dažās KTM metodēs izmanto eļļu, lai veicinātu siltuma pārnesi uz koksni un novērstu skābekļa ietekmi. KTM priekšrocība ir tā, ka tajā neizmanto ķīmiskos reaģentus, kas parasti ir stipri toksiski un kaitē apkārtējai videi (*D. Sandberg, A. Kutnar*, 2016).

4.3.1. KTM vēsture

KTM analogu senatnē pielietoja jau mūsu senči, apdedzinot sētu mietu galus, lai tos pasargātu no pūšanas. KTM zinātniska pieeja sākās pagājušā gadsimta sākumā. Ievēroja, ka augstā temperatūrā žāvēti kokmateriāli ir ar tumšāku krāsu, mazāku izmēru mainību, un tie mazāk uzsūc ūdeni. 1915. gadā *H. Tiemann* sāka pētīt augstu temperatūru ietekmi uz koksni pārkarsēta tvaika vidē 150 °C temperatūrā. Viņam izdevās līdz 25% samazināt mitruma absorbciju koksnē. Pagājušā gadsimta trīsdesmitajos un četrdesmitajos gados par koksnes hidroskopiskuma samazināšanos pēc termiskas iedarbības uz koksni rakstīja Vācijas zinātnieki *A.Stamm* un *L. Hansen* un amerikānis *T. Wilson*. Aviācijas attīstības sākumā lidmašīnās izmantoja daudz kokmateriālu. Tas veicināja pētījumus par temperatūras ietekmi uz koksnes īpašībām, piemēram, *A.Stamm* un *L. Hansen* pētījumi pagājušā gadsimta trīsdesmitajos gados Vācijā un *D. White* pētījumi četrdesmitajos gados ASV. Tiem sekoja *A. Burmester*, *A. Buro, F. Kolmana*, *A. Schneider* pagājušā gadsimta sešdesmito un *H. Rusche* septiņdesmito gadu pētījumi. Pēc tam tie turpinājās Francijā, Nīderlandē un Somijā (VTT) (*Thermowood handbook*, 2017; *D. Sandberg, A. Kutnar*, 2016)

1937. gadā inženieri *A. Stamm* un *L. Hansen* no Vācijas publicēja pirmo zinātniska rakstura pētījumu par 205°C temperatūrā termiski apstrādāta Black Tupelo (*Nyssa sylvatica*) higroskopiskuma samazināšanos (*D. Sandberg, A. Kutnar*, 2016).

Pētnieks *T. Wilson* no Amerikas Savienotajām Valstīm uzsāka zinātniski pētniecisko darbu termiski modificētas koksnes jomā pagājušā gadsimta četrdesmitajos gados. *A. Schneider* 1973.

gadā publicēja pirmos zinātniskos rezultātus par egles un bērza absorbcijas īpašībām pēc termiskās apstrādes, un drīz pēc tam sekoja arī *H. Rusche* publikācijas par masas un stiprības īpašību izmaiņām pēc koksnes apstrādes paaugstinātās temperatūrās. Lielu zinātnisku ieguldījumu termiski modificētas koksnes attīstībā deva arī vācu zinātnieks *A. Burmester* par pārkarsētā tvaika vidē apstrādātas koksnes dimensiju stabilitāti (*D. Sandberg, A. Kutnar*, 2016).

Nesenākā pagātnē pagājušā gadsimta deviņdesmitajos gados vieni no apjomīgākajiem pētījumiem veikti Somijā, Nīderlandē un Francijā. Visintensīvāk termiski modificētas koksnes zinātniski pētnieciskā darbība veikta Somijas tehniskās izpētes institūtā (VTT), kā arī Videi nekaitīgu tehnoloģiju pētniecības institūtā (YTI) (*D. Sandberg, A. Kutnar*, 2016).

Attīstījās vairākas patentētas termiskās modificēšanas tehnoloģijas. Sākumā tādas kā *Lignostone*® un *Lignifol*® Vācijā, *Staypak*® un *Staybwood*® Amerikas Savienotajās Valstīs, nesenākā pagātnē arī *Thermowood*® Somijā, *Retification*® Francijā, *Plato*® Nīderlandē, *MEN HOLZ*® Vācijā, *Perdure*® un *PCI* Kanādā (*D. Sandberg, A. Kutnar*, 2016).

Visas pielietotās tehnoloģijas izmanto komerciālos nolūkos un savā starpā atšķiras ar termiskās modificēšanas temperatūru, ilgumu un apstrādes vidi (sk. 7. tabulu).

Rūpniecisku KTM Eiropā uzsāka pagājušā gadsimta astoņdesmitajos gados pēc vairākām tehnoloģijām. Kopš 2000. gada Eiropā dominējošais ir *TermoWoood* process. KTM progresu veicina arī aizliegums koksnes aizsardzībai pret pūšanu izmantot hromu un arsēnu saturošus savienojumus. Somijā pēc *ThermoWood* tehnoloģijas iegūtās TM koksnes apjoms 2014. gadā bija 150 tūkstoši m^3 (*D. Sandberg, A. Kutnar*, 2016).

7. tabula. **Koksnes termiskās apstrādes procesu apstākļi**
(pēc *D. Sandberg* un *A. Kutnar*, 2016)

Process	Modifikācijas temperatūra, °C	Procesa ilgums, stundas	KTM vide	KTM notiek
FWD	120–180	12–15	Tvaiks	Noslēgtā sistēmā
Plato	150–190	70–120 s	Piesātināts tvaiks un pēc tam sakarsēts gaiss	Četru pakāpju process
ThermoWood	185–215	30–70	Tvaika plūsma	Atvērtā sistēmā
Le Bois Perdure	200–230	12–36	Tvaiks	Atvērtā sistēmā
Retification	160–240	8–24	Slāpekļa vai citas inertas gāzes plūsma, skābekļa saturs ≤ 2%	Atvērtā sistēmā
OHT	180–220	24–36	Augu eļļa	Noslēgtā sistēmā
TERMOVUOTO	160–220	≤ 25	Vakuums	Atvērtā sistēmā

4.3.2. KTM produktu īpašības

KTM produkta īpašības ietekmē

- vide, kādā notiek termiskā iedarbība uz koksni;
- skābekļa klātbūtne vidē;
- atvērts vai slēgts process;
- ūdens klātbūtne (sauss vai mitrs process);
- katalizatora pielietošana un veids;
- koksnes sākuma mitrums;
- koksnes suga;
- kokmateriāla izmēri;
- temperatūra un tās izmaiņas raksturs;
- iedarbības uz koksni ilgums (*D. Sandberg, A. Kutnar*, 2016).

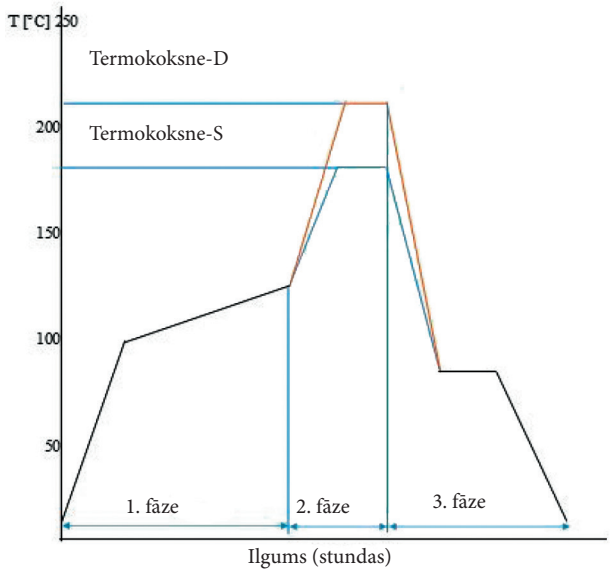
KTM norisi var sadalīt trīs fāzēs: 1) temperatūras paaugstināšanas un augstas temperatūras žāvēšanas, 2) termiskās apstrādes un 3) atdzesēšanas un kondicionēšanas fāzē.

Pirmajā fāzē ar karstumu un tvaiku ātri paaugstina temperatūru līdz 100 °C. Pēc tam to pakāpeniski paaugstina līdz 130 °C, kurā notiek augstas temperatūras koksnes žāvēšana līdz tuvu nulles procentu mitruma saturam (*Thermowood handbook*, 2017).

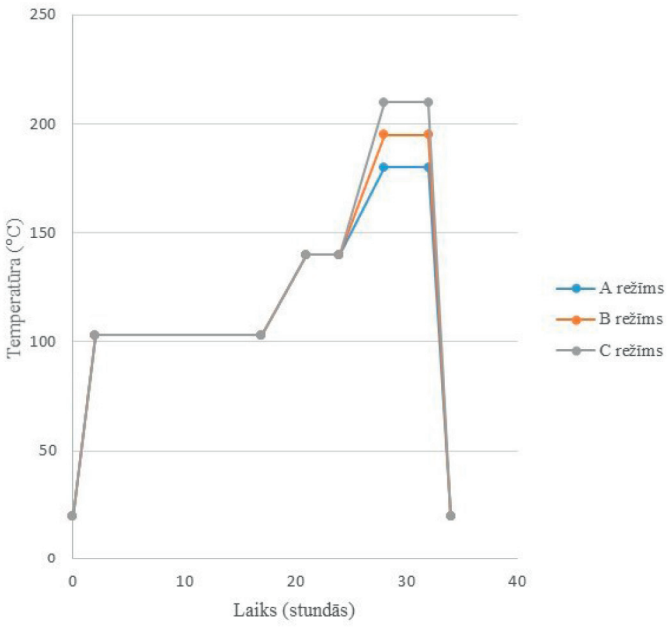
Otrajā fāzē temperatūru kamerā paaugstina līdz beigu temperatūrai no185 līdz 215 °C un iztur nemainīgā temperatūrā 2–3 stundas atkarībā no KTM bardzības (*Thermowood handbook*, 2017).

Trešajā fāzē temperatūru samazina līdz 80–90 °C, izsmidzinot ūdeni, un iztur šajā temperatūrā, papildus mitrinot, lai iegūtu koksnes mitrumu 4–7 %, un atdzesē (*Thermowood handbook*, 2017). Procesa temperatūru diagramma parādīta 29. attēlā.

LLU Kokapstrādes katedrā veiktajā KTM pirmajā fāzē koksni vispirms izžāvēja vidēji līdz 2,3 % mitruma saturam 103 °C temperatūrā un tad izžāvēja līdz 0 % mitruma saturam 140 °C temperatūrā, tad reaktorā ievadīja argonu, lai izspiestu gaisu, un pēc tam nodrošināja tīra slāpekļa plūsmu. Otrajā fāzē KTM veica pie trim temperatūras režīmiem – 180 °C, 195 °C un 210 °C 4 stundas. KTM temperatūru diagramma parādīta 30. attēlā.



29. att. KTM pēc *ThermoWood* tehnoloģijas (*Thermowood handbook*, 2017)



30. att .KTM realizācija LLU Kokapstrādes katedrā (*Akerfelds* u. c., 2007)

KTM ievērojami izmaina koksnes ūdens saistīšanu, briešanu un rukšanu, bioloģisko noārdīšanos, mehāniskās īpašības, izskatu, smaržu, saistību ar līmēm un pārklājumiem. Tehnoloģiski viens no vienkāršāk nosakāmiem rādītājiem ir koksnes masas zudumi, kas palielinās līdz ar KTM temperatūras un ilguma (KTM bardzības) palielināšanu.

Koksnes masas zudumus aprēķina atbilstoši 9. formulai:

$$\Delta M_i = \frac{m_i - m_{io}}{m_{io}}, \qquad (9.)$$

kur ΔM_i – koksnes masas zudumi, g;
m_i – parauga masa pēc KTM, g;
m_{io} – izžāvēta parauga masa, g.

Koksnes masas samazināšanās galvenokārt saistīta ar hemicelulozes noārdīšanos, jo tai koksnē ir mazākā termiskā stabilitāte salīdzinājumā ar celulozi un lignīnu. Izmaiņas sākas jau 150 °C temperatūrā un pastiprinās, palielinoties temperatūrai. KTM koksnes rukums ir mazāks nekā masas zudumi, tāpēc termiski modificētai koksnei ir mazāks blīvums.

Parauga blīvuma zudumu aprēķina pēc 10. formulas:

$$\Delta D_i = \frac{d_i - d_{io}}{d_{io}}, \qquad (10.)$$

kur ΔD_i – parauga blīvuma zudumi, kg m^{-3};
d_i – parauga blīvums pēc KTM, kg m^{-3};
d_{io} – izžāvēta parauga masa, kg m^{-3}.

Paraugu blīvumu aprēķina pēc svēršanas un mērījumu datiem.

Galveno koksnes īpašību izmaiņa KTM:

- mazāka lieces stiprība (MOR) par 30–50 % un nedaudz izmainās elastības modulis, salīdzinot ar koksni pirms modifikācijas;
- koksne pēc KTM ir trauslāka;
- tai ir mazāka berzes izturība un cietība.

TM koksnei izmainītas arī citas īpašības:

- tā vieglāk aizdegas, kas izskaidrojams ar tās samazināto blīvumu;
- pēc KTM tai ir izteikti brūna krāsa, un to var izmantot mēbelēm, tikai jāņem vērā, ka gaismas iedarbībā tā ar laiku kļūst pelēka, līdzīgi novecinātai koksnei;
- koksnes mazāka hidrofilitāte var apgrūtināt saistīšanos ar dažiem līmju un pārklājumu veidiem;
- koksnei pēc KTM ir īpatnēja dūmiem līdzīga smarža;
- tās bioloģiskais nekaitīgums vēl ir apstrīdams.

Hemicelulozei koksnē ir vislielākā hidrofilitāte (tieksme saistīt ūdeni gan šķidrā, gan tvaika veidā) tās pilnībā amorfās struktūras dēļ, kas krasi ietekmē briešanu un rukšanu jeb izstrādājuma dimensiju stabilitāti. Hemicelulozes sadalīšanās sekas ir koksnes līdzsvara mitruma samazināšanās vidēji par 50% atkarībā koksnes sugas un no procesa bardzības. Samazināts koksnes līdzsvara mitrums ierobežo mikroorganismu un insektu iedarbību. Tomēr dažos testos lauka apstākļos mežā TM koksne uzrādīja mazāku bioloģisko izturību nekā nemodificētā koksne. Iespējams, to izraisīja specifiski mikroorganismi, kas "specializējušies" uz mežā ugunsgrēkos degušu koksni. Koksnei ir zemāka siltuma vadītspēja. Koksnes masas zudums daļēji pavājina tās mehāniskās īpašības.

8. tabula: **KTM temperatūras ietekme uz masas zudumu un blīvuma izmaiņu**

Koksne	Masas zudums, %			Blīvuma zudums, %		
	T = 180 °C	T = 195 °C	T = 210 °C	T = 180 °C	T = 195 °C	T = 210 °C
Egles	-5,4%±0,1	-5,3%±0,2	-6,7%±0,4	-1,0%±0,9	-3,1%±0,8	-4,9%±0,7
Priedes	-5,5%±0,2	-4,5%±0,7	-6,4%±0,2	-2,5%±0,5	-2,9%±0,9	-4,5%±0,6
Bērza	-4,7%±0,2	-6,6%±0,2	-9,8%±0,5	-0,5%±0,9	-3,4%±0,6	-4,2%±0,1
Apses	-4,2%±0,3	-6,3%±0,6	-8,8%±0,4	-1,5%±0,5	-4,3%±0,7	-6,6%±0,2
Baltalkšņa	-4,1%±0,2	-5,7%±0,4	-9,6%±0,4	-2,0%±0,4	-2,7%±0,5	-5,9%±0,8

4.3.3. Koksnes fizikālo īpašību izmaiņas termiskā apstrādē

TM koksni var iedalīt divās klasēs, jo vēlamās izmaiņas koksnes īpašībās sākumā, paaugstinoties temperatūrai, izmainās lēni, bet, līdzko temperatūra pārsniedz 200 °C, tās izmainās strauji. 215 °C ir pietiekama maksimālā temperatūra, pie kuras koksnes īpašību izmaiņas vēl nav kritiskas, tāpēc *ThermoWood* ir tikai divas klases: *Thermo-S* un *Thermo-D*.(*Thermowood handbook*, 2017).

Thermo-S nozīmē stabilitāti. Vidējā tangenciālā uzbriešana un rukšana ir 6–8 % un tā ir ar relatīvi labu bioloģisko izturību, kas atbilst EN 113 3 klasei. Atšķirības ir izmantošanā atkarībā no izejas koksnes. TM skujkoku kokmateriāli izmantojami ēku konstrukcijās, mēbelēm sausos ekspluatācijas apstākļos, dārza mēbelēm, pirtīs un logu un durvju sastāvdaļām. Šīs pašas klases lapkoku TM koksni iesaka mēbeļu, dārza mēbeļu un grīdu izgatavošanai (*Thermowood handbook*, 2017).

Thermo-D nozīmē izturīgumu, un tai vidējā tangenciālā uzbriešana un rukšana ir 5–6 %, un tā ir ar relatīvi labu bioloģisko izturību, kas atbilst EN 113 2 klasei. Skujkoku *Thermo-D* rekomendē izmantot ēku apšuvumam, ārdurvīm, slēģiem, konstrukcijām brīvā dabā, pirts un vannas istabu apšuvumam, grīdām un dārza mēbelēm, bet lapkoku *Thermo-D* turpat, kur *Thermo-S* koksni, ja vēlama tumšāka krāsa (*Thermowood handbook*, 2017).

9. tabula. **KTM ietekme uz koksnes īpašībām atkarībā no klases**
(*Thermowood handbook*, 2017)

Parametri	Skujkoki (egle un priede)		Lapkoki (apse un bērzs)	
	Thermo-S	*Thermo-D*	*Thermo-S*	*Thermo-D*
KTM temperatūra, °C	190	212	185	200
Atmosfēras iedarbība	+	++	nav izmaiņu	+
Dimensiju stabilitāte	+	++	+	+
Lieces stiprība	nav izmaiņu	-	nav izmaiņu	-
Tumša krāsa	+	++	+	++

Ar terminu termokoksne saprot koksni, kas izgājusi termisko apstrādi augstā temperatūrā (sākot no 180 °C). Vislielākais pieprasījums ir pēc mīkstajiem egles un priedes kokmateriāliem, ko izmanto ārējā apdarē. Cietās koksnes galvenās priekšrocības ir vizuālā un virsmas kvalitāte, tāpēc šos materiālus lielākoties izmanto iekšējai apdarei, sevišķi grīdas segumiem.

Termokoksnes klasifikācija pēc EN 335-1-2006. Atkarībā no koksnes izturības pakāpes termokoksni iedala trīs klasēs. Jo augstāka bijusi temperatūra, jo lielāka būs produkta ilgmūžība, bet mazāks blīvums un izturība (EN 335-1-2006).

1. klasei koksnes apstrādi veic vismaz 190 °C temperatūrā. Būtiskas izmaiņas koksnes fizikālajos rādītajos nenotiek. Šādas apstrādes galvenais uzdevums ir piešķirt koksnei dekoratīvu izskatu. Tās krāsa kļūst tumšāka, iegūstot zeltaini brūnganu toni. Tā apstrādātu koksni var izmantot tāpat, kā termiski neapstrādātu koksni (EN 335-1-2006).

2. klasei koksnes apstrādi veic vismaz 210 °C temperatūrā. Šādas apstrādes rezultātā koksnes izturība pret pūšanu palielinās 3–4 reizes, taču vienlaikus samazinās tās elastība. Šādā temperatūrā apstrādātu koksni izmanto dārza mēbeļu, logu un durvju, ārējās apdares materiālu izgatavošanā (EN 335-1-2006).

3. klasei koksni apstrādā vismaz 230 °C temperatūrā. Šādu termokoksni izmanto gadījumos, kad nepieciešama liela materiāla pretestība mitruma iedarbībai, piemēram, logu, ārdurvju izgatavošanai, ārējo fasāžu, balkonu, verandu un terašu konstrukcijām (EN 335-1-2006).

4.3.4. Koksnes ķīmiskās izmaiņas KTM

Celulozes, hemiceluložu un lignīna sadalīšanās temperatūras ietekmē atšķiras to termiskās stabilitātes dēļ. Hemiceluložu vidējā sadalīšanās notiek temperatūras intervālā 200–260 °C, bet celulozei attiecīgi 240–350 ºC. KTM efektu uz koksni ietekmē arī koku suga. Lapkokos ir lielāks hemiceluložu saturs nekā skujkokos, tāpēc to TM nepieciešama nedaudz zemāka temperatūra vienāda masas zuduma iegūšanai (*Thermowood handbook*, 2017).

Ogļhidrātu sadalīšanās pamatā notiek ar depolimerizāciju un dehidratāciju. No hemiceluložu acetilgrupām atšķeļas etiķskābe, kas pazemina pH koksnes iekšienē un sekmē tālāku hemiceluložu un celulozes amorfo posmu glikozīdo saišu hidrolīzi, samazinot abu polisaharīdu polimerizācijas pakāpi. Arī etiķskābes katalizētai hidrolīzei vairāk pakļauta amorfā hemiceluloze nekā celuloze.

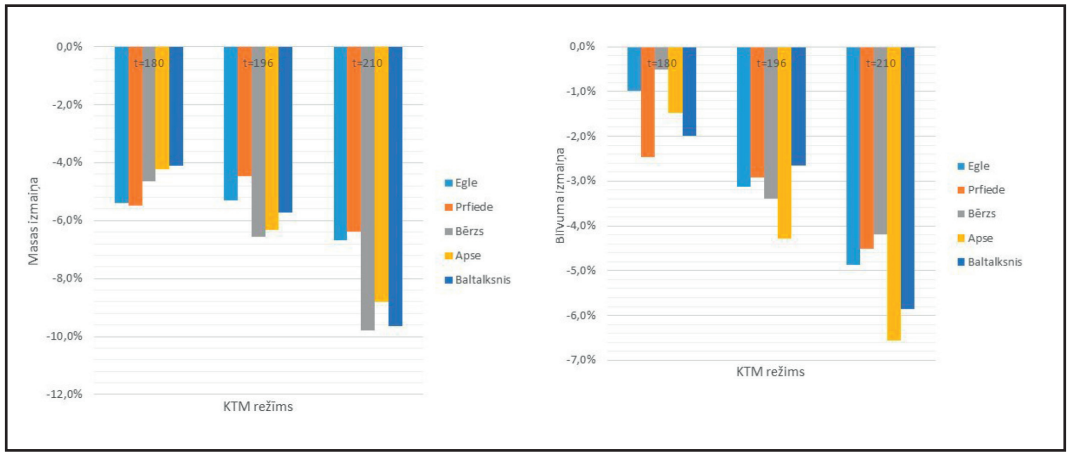
Hemicelulozēm sadaloties, samazinās polārās hidroksilgrupas saturošo koksnes komponentu daļa TM koksnē. Hemicelulozes ir arī pirmās, ko izmanto koksni noārdošie organismi par barības vielām, tāpēc TM koksne tiem ir mazāk "pievilcīga". Hidroksilgrupas ir vairāk hidratētas, tāpēc samazinās līdzsvara mitruma saturs. Dabīgā koksnē absorbētais ūdens nepieciešams gan no polisaharīdiem ar mikroorganismu enzīmiem atšķelto monosaharīdu transportam uz mikroorganismu šūnu, gan tās bioķīmisko reakciju nodrošināšanai. Mazāks līdzsvara mitrums TM koksnē palielina tās izturību pret bioloģisku noārdīšanos.

KTM notiek lignīna saišu sadalīšanās starp fenilpropāna vienībām. Vieglāk sadalās alkilēteru nekā arilalkilēteru saites. Bez ēteru saišu autohidrolīzes notiek arī jaunu saišu veidošanās, kā rezultātā notiek lignīna pārgrupēšanās bez komponenšu izdalīšanas.

4.3.5. Koksnes fizikālās izmaiņas KTM

Masas un blīvuma zudums.

TM koksnei ir mazāks blīvums nekā dabīgai koksnei. Koksnes masas zudumi palielinās līdz ar KTM temperatūras pieaugumu. Skujkoku (egles un priedes) koksnei salīdzinoši ir mazāks blīvums nekā lapkoku (apses, baltalkšņa un bērza) koksnei.Blīvuma izkliede skujkoku koksnes paraugiem ir lielāka nekā lapkoku koksnes paraugiem. Sevišķi tas izteikts pie augstākas KTM temperatūras.



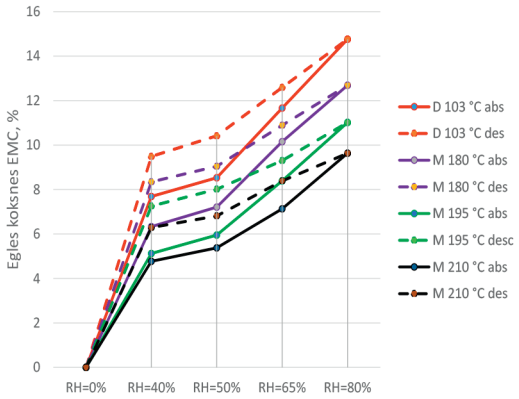
31. att. Koksnes blīvuma izmaiņa KTM atkarībā no temperatūras.

Līdzsvara mitrums. KTM samazina koksnes līdzsvara mitrumu, un tā samazinājums ir atkarīgs gan no temperatūras, gan koksnes sugas.

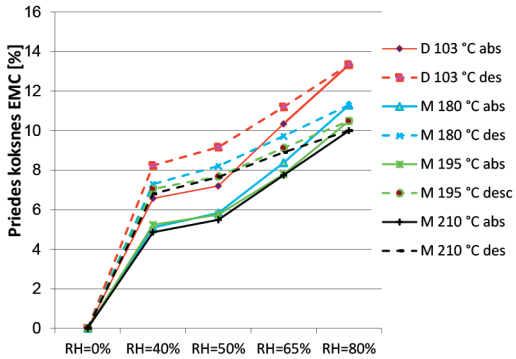
Koksnes līdzsvara mitruma saturu aprēķina pēc 11.formulas.

$$EMC_i = \frac{m_i - m_0}{m_0} \times 100\,, \qquad (11.)$$

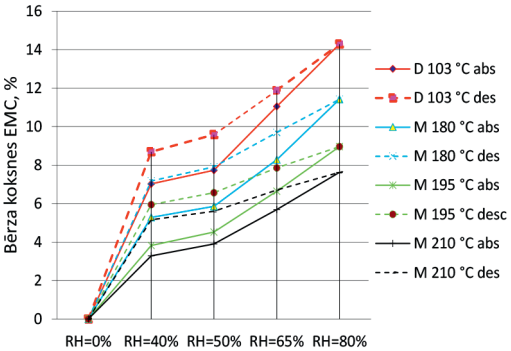
kur EMC_i – līdzsvara mitruma saturs, %;
m_i – parauga konstanta masa pie relatīvā vides mitruma RH = 40%, 50%, 65% vai 80 %, g;
m_0 – 103 °C temperatūrā izžāvēta parauga masa, g.



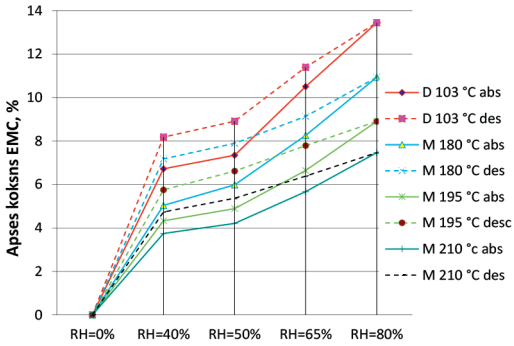
32. att. KTM ietekme uz egles koksnes līdzsvara mitruma saturu (EMC);
D – dabīgai, M – modificētai, abs – absorbcija, des – desorbcija, koksnes apstrādes temperatūra, °C.



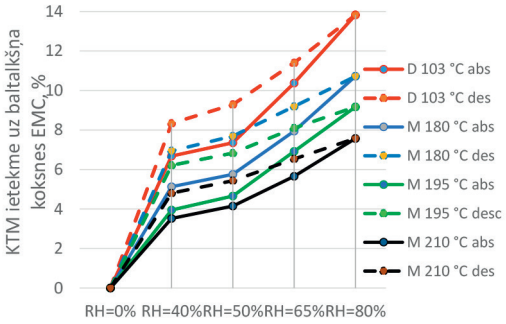
33. att. KTM ietekme uz priedes koksnes līdzsvara mitruma saturu (EMC);
D – dabīgai, M – modificētai, abs – absorbcija, des – desorbcija, koksnes apstrādes temperatūra, °C.



34. att. KTM ietekme uz bērza koksnes līdzsvara mitruma saturu (EMC);
D – dabīgai, M – modificētai, abs – absorbcija, des – desorbcija, koksnes apstrādes temperatūra, °C.



35. att. KTM ietekme uz apses koksnes līdzsvara mitruma saturu (EMC);
D – dabīgai, M – modificētai, abs –absorbcija, des – desorbcija, koksnes apstrādes temperatūra, °C.

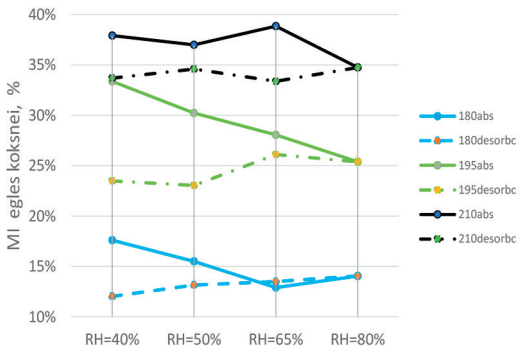


36. att. KTM ietekme uz baltalkšņa koksnes līdzsvara mitruma saturu (EMC);
D – dabīgai, M – modificētai, abs –absorbcija, des – desorbcija, koksnes apstrādes temperatūra, °C.

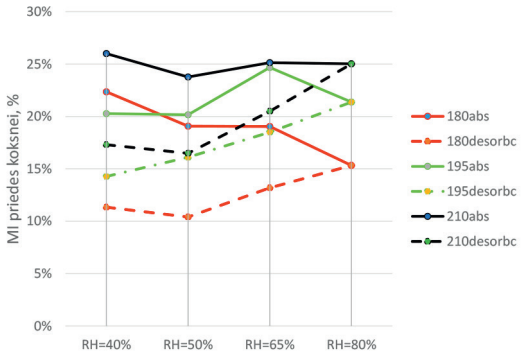
Koksnes termiskās modifikācijas efektivitāti aprēķina pēc 12. formulas.

$$EMC_i = \frac{EMC_i^D - EMC_i^M}{EMC_i^C} \times 100, \qquad (12.)$$

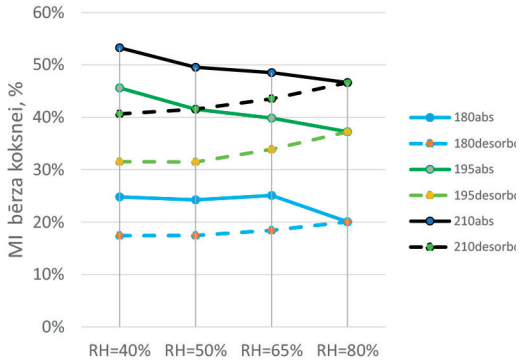
kur MI_i – modifikācijas ietekme pie relatīvā vides mitruma RH_i, %;
EMC_i^D – nemodificētu paraugu vidējais līdzsvara mitruma saturs pie relatīvā vides mitruma RH_i, %;
EMC_i^M – termiski modificēto paraugu vidējais līdzsvara mitruma saturs pie relatīvā vides mitruma RHi, %;
i = 40 %, 50 %, 65 % vai 80 %.



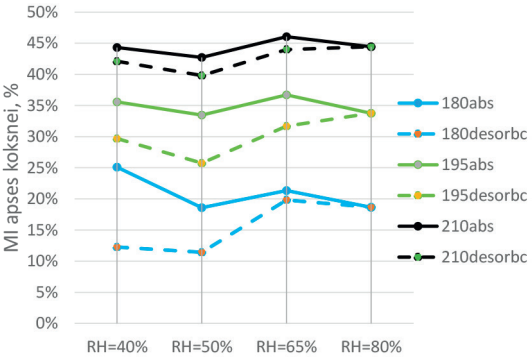
37. att. KTM ietekme uz egles koksni;
180, 195 un 210 – KTM temperatūra, °C; abs – ūdens tvaiku absorbcija, desorb – ūdens tvaiku desorbcija.



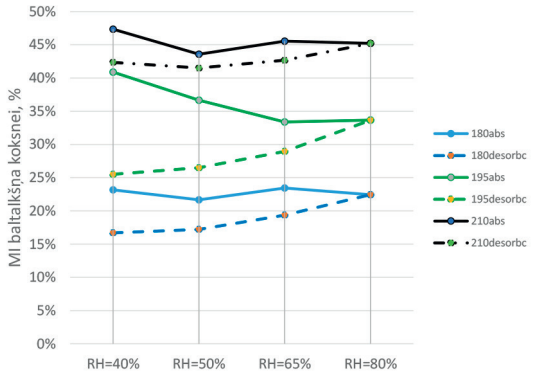
38. att. KTM ietekme uz priedes koksni;
180, 195 un 210 – KTM temperatūra, °C; abs – ūdens tvaiku absorbcija, desorb – ūdens tvaiku desorbcija.



39. att. KTM ietekme uz bērza koksni;
180, 195 un 210 – KTM temperatūra, °C; abs – ūdens tvaiku absorbcija, desorb – ūdens tvaiku desorbcija.



40. att. KTM ietekme uz apses koksni;
180, 195 un 210 – KTM temperatūra, °C; abs – ūdens tvaiku absorbcija, desorb – ūdens tvaiku desorbcija.



41. att. KTM ietekme uz baltalkšņa koksni;
180, 195 un 210 – KTM temperatūra, °C; abs – ūdens tvaiku absorbcija, desorb – ūdens tvaiku desorbcija.

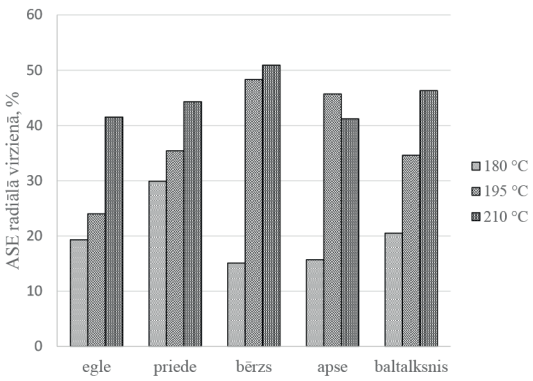
KTM ietekme uz ūdens tvaiku absorbciju. Pētījumā koksnes hidrofilās īpašības samazinājās egles koksnei 2–3 reizes, palielinot KTM temperatūru (no 180 °C uz 215 °C), bet tai nebija vērā ņemamas ietekmes uz priedes koksni. Lapkoku (apses, baltalkšņa un bērza) koksnes hidrofilās īpašības pastiprinājās, palielinoties vides mitrumam, kas liecina par ūdens absorbcijas iecirkņu aktivāciju, modificētai koksnei absorbējot ūdeni.

4.3.6. KTM efektivitāte koksnes briešanas un rukšanas samazināšanā

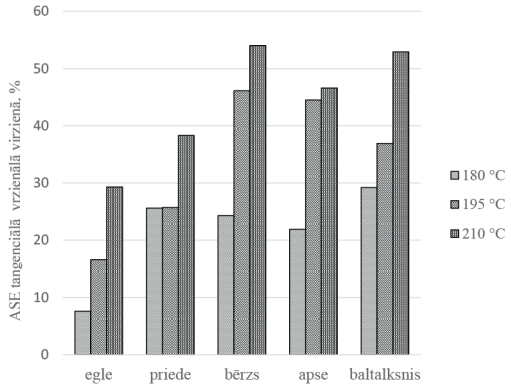
Koksnes briest, absorbējot ūdeni vai tā tvaikus, un rūk, kad ūdens izdalās no koksnes. Samazināts ECM liecina par mazāku ūdens daudzumu koksnē un attiecīgi mazāku briešanu un tai pretējo rukšanu. Koksnes uzbriešana un rukšana šķiedru virzienā, salīdzinot ar to radiālā vai tangenciālā virzienā, ir niecīga. Laboratorijas apstākļos paraugiem ar radiālo vai tangenciālo virsmu paralēli gadskārtām un šķiedru virzienam koksnes briešanu bieži vien novērtē ar uzbriešanas koeficientu (S), ko izsaka ar pie noteikta mitruma uzbriedušas koksnes un sausas koksnes izmēru attiecīgi radiālā vai tangenciālā virzienā starpības attiecību pret sausas koksnes atbilstošo izmēru.

$$S = \frac{V_u - V_s}{V_u} \times 100, \qquad (13.)$$

kur S – koksnes briešanas koeficients, %;
V_u - ūdenī uzbriedušas koksnes tilpums, cm^3;
V_s – izžāvētas koksnes tilpums, cm^3 (*Hill*, 2006).



42. att. Koksnes uzbriešanas samazinājums (ASE) ar KTM radiālā virzienā (180 °C, 195 °C un 210 °C KTM temperatūra).



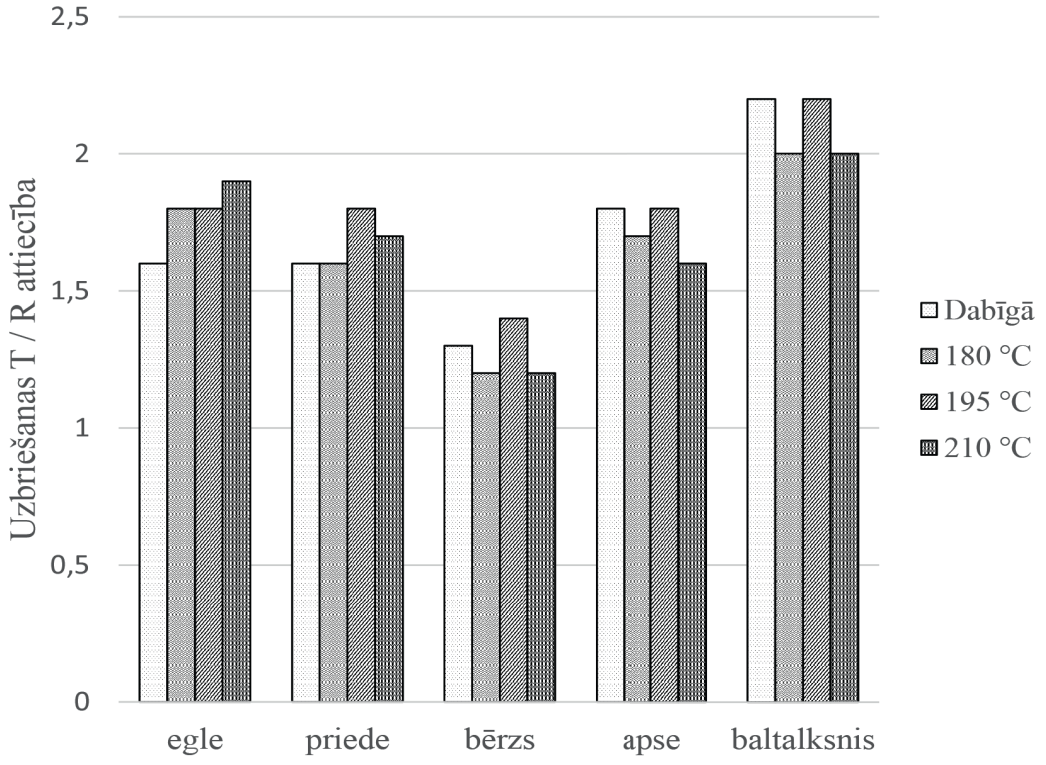
43. att. Koksnes uzbriešanas samazinājums (ASE) ar KTM tangenciālā virzienā (180 °C, 195 °C un 210 °C KTM temperatūra).

Koksnes dimensijas stabilizēšanas ar modificēšanu efektivitāti novērtē ar antiuzbriešanas efektivitāti (ASE), kas ir dabīgās un modificētās koksnes uzbriešanas koeficientu starpības attiecība pret dabīgās koksnes uzbriešanas koeficientu pie vienāda vides mitruma.

$$ASE = \frac{S_D - S_M}{S_D} \times 100, \qquad (14.)$$

kur ASE – modifikācijas veida antiuzbriešanas efektivitāte, %;
S_D un S_M – attiecīgi dabīgās (nemodificētās) ar indeksu (D) un modificētās koksnes ar indeksu (M) uzbriešanas koeficienti (*C. Hill*, 2006).

Koksnes paraugu cikliska mērcēšana ūdenī un žāvēšana rada koksnes masas zudumus hidrolīzes dēļ, tāpēc mērcēšanu ūdenī un žāvēšanu aizstāj ar izturēšanu dažādā mitruma saturā, kas tuvāks koksnes iespējamiem ekspluatācijas apstākļiem. S noteikšanas apstākļi jāņem vērā, ja salīdzina dažādus datus.



44. att. Dabīgās un termiski modificētas koksnes briešanas anizotropija T / R; 180 °C, 195 °C un 210 °C KTM temperatūra.

TM koksnes hidrofobitāte. Izmantojot TM koksni ārpus telpām, tā pakļauta lietum un rasai – šķidra veida ūdens absorbcijai caur virsmu. Hidrofobitātes palielināšanos TM koksnei noteica ar ūdens absorbciju caur koksnes virsmu speciāli izgatavotiem paraugiem ar radiālu un tangenciālu virsmu (100 mm × 100 mm). Ūdens absorbciju aprēķināja kā caur 1 m^2 virsmas absorbēto ūdens masu (g m^{-2}). Ūdens absorbciju aprēķina ar 15. formulu:

$$A = \left(m_2 - m_1\right) \times 100\,, \qquad (15.)$$

kur A – caur 1m^2 parauga laukumu absorbētā ūdens masa, g m^{-2};
m_1 un m_2 – 20 paraugu vidēja masa pirms (m_1) un pēc (m_2) ūdens absorbcijas testa, g;
100 – koeficients eksperimentālo vērtību pārrēķinam uz laukuma 1 m^2.

Koksnes hidrofobitāti novērtēja ar dabīgas un modificētās koksnes absorbciju starpības attiecību pret dabīgās koksnes ūdens absorbciju. Hidrofobizācijas efektivitāti aprēķināja atbilstoši 16. formulai:

$$HE = \frac{A_D - A_M}{A_D} \times 100\,, \qquad (16.)$$

kur HE – hidrofobizācijas ar KTM efektivitāte, %;
A_D un A_M – ūdens absorbcijas vidējās vērtības dabīgā (D) un TM (M) koksnē, %.

10. tabula. **KTM efektivitāte (HE) skujkoku koksnes ūdens absorbcijas caur virsmu radiālā un tangenciālā virzienā samazināšanā un tās anizotropija**

Koksne	KTM temperatūra, °C	Ūdens absorbcijas virziens koksnē		HE anizotropija (R / T)
		radiālais (R)	tangenciālais (T)	
Egles	180	-25 %	-13 %	1,9
	195	1 %	0 %	4,6
	210	-2 %	6 %	-0,3
Priedes	180	8 %	-26 %	-0,3
	195	-21 %	-10 %	2,2
	210	46 %	22 %	2,1

KTM ietekme uz ūdens absorbciju caur skujkoku koksnes virsmu. Skujkoku koksnes TM nepalielināja tās hidrofobitāti, kā varētu sagaidīt pēc ECM samazinājuma, bet tieši pretēji – palielināja ūdens absorbciju caur virsmu, ko varētu skaidrot ar hidrofobo ekstraktvielu zudumu ar KTM un kapilārās iesūkšanās pastiprināšanos, atveroties sveķu noslēgtiem kapilāriem. Ūdens absorbcijas samazinājumu egles koksnes modifikācijai 180 °C un priedes koksnei ar KTM 195 °C iespējams izskaidrojams gan ar TM koksnes hidrofobo īpašību pārākumu pār kapilārās iesūkšanās efektu, gan ļoti lielo ūdens absorbcijas paraugos datu izkliedi dabīgai un modificētai egles koksnei no 13 % līdz 26 % un priedes koksnei no 35% līdz 46 %.

11. tabula. **KTM efektivitāte (HE) lapkoku koksnes ūdens absorbcijas caur virsmu radiālā un tangenciālā virzienā samazināšanā un tās anizotropija**

Koksne	KTM temperatūra, °C	Ūdens absorbcijas virziens koksnē		HE anizotropija (R / T)
		radiālais (R)	tangenciālais (T)	
Bērza	180	51 %	59 %	0,9
	195	65 %	62 %	1,0
	210	79 %	75 %	1,1
Apses	180	54 %	52 %	-0,3
	195	72 %	62 %	2,2
	210	74 %	65 %	2,1
Baltalkšņa	180	50 %	30 %	1,6
	195	64 %	47 %	1,4
	210	66 %	61 %	1,1

KTM ietekme uz ūdens absorbciju caur lapkoku koksnes virsmu. Lapkoku koksne pretēji skujkoku koksnei KTM palielināja virsmas ūdeni atgrūšanas spēju (hidrofobitāti), kas samazināja ūdens absorbciju. Visu triju sugu koksnes ūdens uzsūkšanās caur virsmu radiālā un tangenciālā virzienā samazinās līdz ar KTM bardzības pastiprināšanos. Tā izraisīja koksnes hidrofobitātes palielināšanos ar koksnes šūnu virsmas enerģijas samazināšanos, kas samazina spiedienu kapilāros, un tā sekas ir iesūkšanās ātruma samazinājums.

4.3.7. Mehānisko īpašību izmaiņas ar KTM

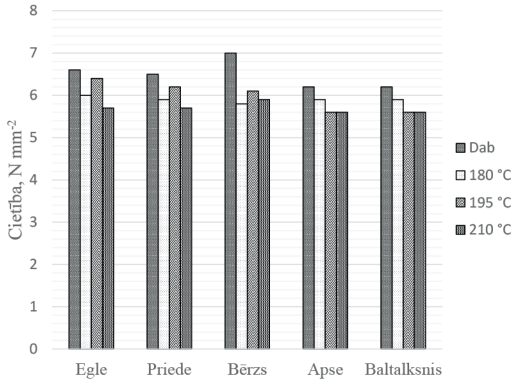
Koksnes masas samazinājums ietekmē TM koksnes mehāniskās īpašības. Lielākas tās ir, termiski apstrādājot koksni slēgtās sistēmās salīdzinājumā ar atvērtajām sistēmām. Apstrādājot koksni vienādos apstākļos, stiprības samazinājums cietajiem lapkokiem ir lielāks nekā mīkstajiem lapkokiem. (*C. Chang*, *C. Keith*, 1978).

Termiski modificētas koksnes elastības modulis, apstrādājot koksni īsu laika periodu, nedaudz pieaug, bet pēc koksnes ilgāka apstrādes laika elastības modulis atkal samazinās, un tas ir atkarīgs no modificēšanas vides. Pētot dažādos apstrādes laikos un temperatūrās termiski modificētas priedes un bērza koksnes mehāniskās īpašības, konstatēts, ka neatkarīgi no apstrādes un sugas elastības modulis būtiski samazinās, ja koksnes masas zudums >8 % (*H. Rusche*, 1973). Atvērtā sistēmā gaisa vidē 115 °C–175 °C temperatūrā apstrādātiem dažādu koku sugu paraugiem konstatēts sākotnējs elastības moduļa pieaugums, taču pēc ilgāka laika elastības moduļa vērtība sāk samazināties.

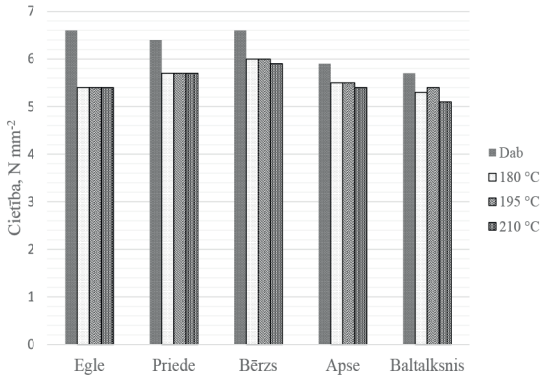
Koksnes karsēšana rezultāts ir masas un blīvuma zudums, kas ietekmē tās mehāniskās īpašības, piemēram, cietību. Koksnes cietības izmaiņas KTM raksturošanai izmanto modifikācijas ietekmes intensitāti (MII), ko aprēķina pēc 17. formulas

$$MII = \frac{H_M - H_D}{H_D} \times 100\,, \qquad (17.)$$

kur MII – modifikācijas ietekme uz koksnes cietību, %;
H_M – modificētās un H_D – nemodificētās koksnes cietība atbilstoši LVS EN 1534 standartam, N mm^{-2}.



45. att. Koksnes virsmas cietība radiālā virzienā; Dab – nemodificēta koksne; 180 °C, 195 °C un 210 °C – KTM temperatūra.



46. att. Koksnes virsmas cietība tangenciālā virzienā; Dab – nemodificēta koksne; 180 °C, 195 °C un 210 °C – KTM temperatūra.

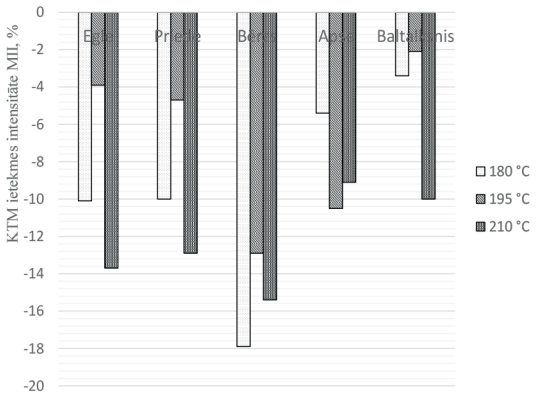
Koksnes virsmas cietības izmaiņa radiālā virzienā korelē ar tās blīvuma izmaiņu. Korelācijas koeficienti *r*:

- egles koksnei – 0,88;
- priedes koksnei – 0.77;
- bērza koksnei – 0.81;
- apses koksnei – 0,97;
- baltalkšņa koksnei – 0,66.

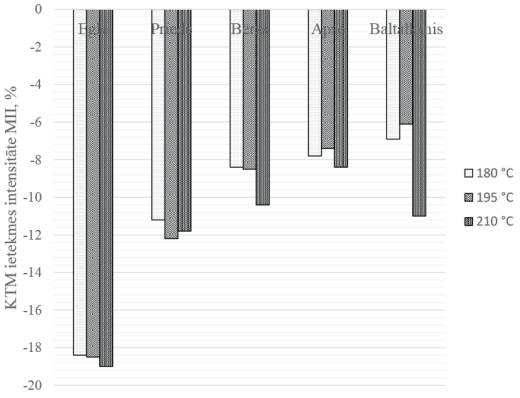
Tangenciālā virzienā:

- priedes koksnei – 0,98;
- bērza koksnei – 0,73;
- baltalkšņa koksnei – 0,87.

Egles koksnei cietības izmaiņa vāji un pretēji korelē ar blīvumu (r = -0,37), praktiski nav korelācijas starp cietības izmaiņu un blīvumu apses koksnei (r = -0,09).



47. att. Koksnes virsmas cietības radiālā virzienā izmaiņa KTM ietekmē (MII);
Dab – nemodificēta koksne; 180 °C, 195 °C un 210 °C – KTM temperatūra.

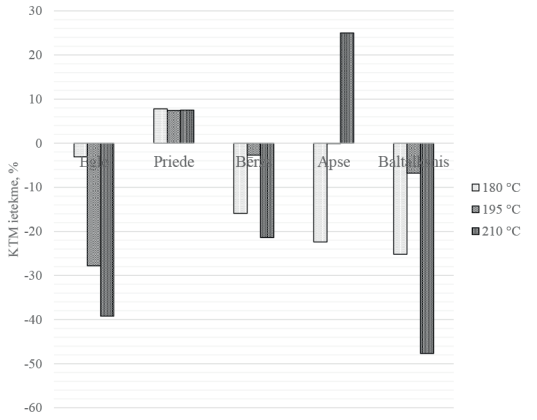


48. att. Koksnes virsmas cietības tangenciālā virzienā izmaiņa KTM ietekmē (MII);
Dab – nemodificēta koksne; 180 °C, 195 °C un 210 °C – KTM temperatūra.

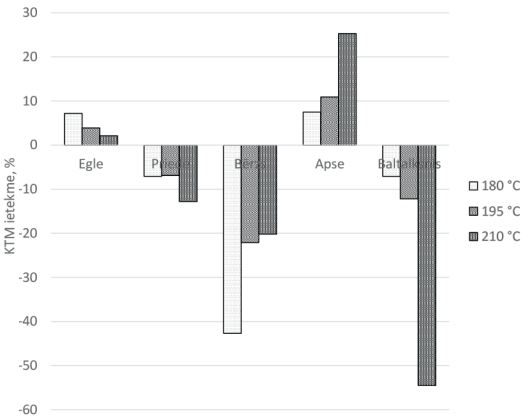
TM koksnes samazinātais EMC, kā arī masas zudums ietekmē tās izturību pret dilšanu grīdas segumos. TM koksnes nodilumizturību novērtēja atbilstoši EN 1534:

$$RW = \frac{\Delta m_D - \Delta m_M}{\Delta m_D} \times 100, \qquad (18.)$$

kur RW – nodilumizturība, %;
Δm_D – dabīgās koksnes masas zudumi berzē;
Δm_M – modificētās koksnes masas zudumi.



49. att. Koksnes nodilumizturības RW radiālā virzienā izmaiņa ar KTM;
180 °C, 195 °C un 210 °C – KTM temperatūra.



50. att. Koksnes nodilumizturības RW tangenciālā virzienā izmaiņa ar KTM;
180 °C, 195 °C un 210 °C – KTM temperatūra.

KTM iedarbībā koksnes nodilumizturība RW izmainās gan atkarībā no koksnes sugas, gan berzes iedarbības virziena (radiālā vai tangenciālā). Egles koksnei KTM samazināja nodilumizturību radiālā virzienā, bet nebūtiski palielināja tangenciālā virzienā, kas samazinās ar KTM temperatūras paaugstināšanu. Pretēji tas ir priedes koksnei. KTM samazina koksnes nodilumizturību berzē bērza un baltalkšņa koksnei abu veidu virsmām. Palielinot KTM temperatūru, samazinās TM apses koksnes nodilums salīdzinājumā ar dabīgo apses koksni gan radiālā, gan tangenciālā virzienā.

Izturība liecē. Konstrukciju materiāliem ļoti būtiska ir izturība liecē. Augoša koka koksnes šūnu sieniņas ir piesātinātas ar ūdeni. Tas nozīmē, ka koksnes polimēru – celulozes, hemicelulozes un lignīna polārās grupas ir maksimāli hidratētas. Pēc koka nozāģēšanas tā koksne zaudē ūdeni, notiek papildus šķērssaišu veidošanās galvenokārt uz ūdeņraža saišu un hidrofobās mijiedarbības rēķina. Tas ietekmē koksnes mehāniskās īpašības. Koksne kļūst izturīgāka, līdz tā sasniedz EMC. Viens no KTM ietekmes efektiem ir EMC samazinājums salīdzinājumā ar dabīgo koksni, kam vajadzētu palielināt mehānisko izturību liecē. Tomēr līdz ar EMC samazinājumu, kā cēlonis ir koksnes polimēru destrukcija, pasliktinās koksnes mehāniskā izturība.

Koksnes izturību liecē trīspunktu slodzes testā taisnstūra šķērsgriezuma paraugam aprēķina pēc 19. formulas:

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}, \tag{19.}$$

kur σ – izturība liecē, N mm^{-2};
F – pieliktais spēks pirms parauga lūšanas, N;
l – attālums starp balstiem, mm;
b – parauga platums, mm;
h – parauga biezums, mm.

Izturības liecē izmaiņas ar KTM raksturošanai izmanto modificētās koksnes un dabīgās koksnes izturības liecē starpības dalījumu ar dabīgās koksnes izturību liecē, izteiktu procentos pēc 20. formulas:

$$\Delta\sigma = \frac{\sigma_M - \sigma_D}{\sigma_D} \times 100, \tag{20.}$$

kur $\Delta\sigma$ – izturības liecē izmaiņa ar KTM, %;
σ_M – modificētās koksnes izturība liecē, N mm^{-2};
σ_D – dabīgās koksnes izturība liecē, N mm^{-2}.

Koksnes stingumu raksturo elastības modulis MOE, ko aprēķina pēc 21. formulas:

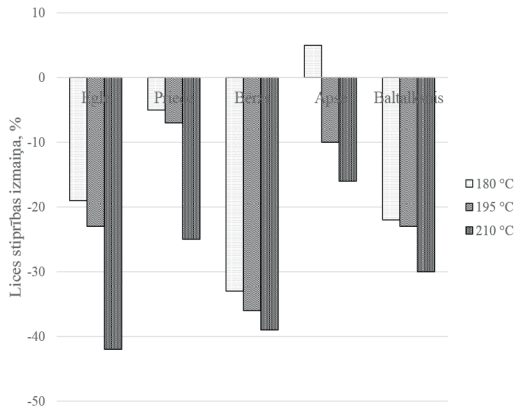
$$MOE = \frac{l^3 \cdot \Delta F}{4 \cdot b \cdot h^3 \cdot \Delta f}, \tag{21.}$$

kur MOE – elastības modulis, N mm^{-2};
ΔF – spēka starpība parauga elastīguma diapazonā, N;
Δf – izliekums parauga vidū, mm;
l – attālums starp balstiem, mm;
b – parauga platums, mm;
h – parauga biezums, mm.

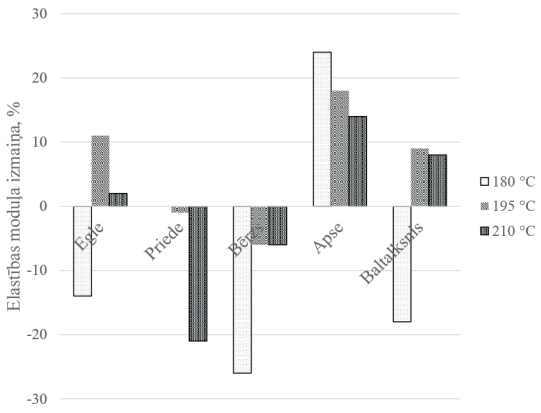
Modificētās koksnes elastības moduļa izmaiņu ar KTM attiecībā pret dabīgo koksni izsaka 22. formula:

$$\Delta MOE = \frac{MOE_M - MOE_D}{MOE_D}, \tag{22.}$$

kur ΔMOE – KTM ietekme uz elastības moduli, %;
MOE_M – modificētās koksnes MOE, N mm^{-2};
MOE_D – dabīgās koksnes MOE, N mm^{-2}.



51. att. KTM ietekme uz koksnes stiprību liecē; 180 °C, 195 °C un 210 °C – KTM temperatūra.



52. att. Koksnes elastības moduļa izmaiņa ar KTM; 180 °C, 195 °C un 210 °C – KTM temperatūra.

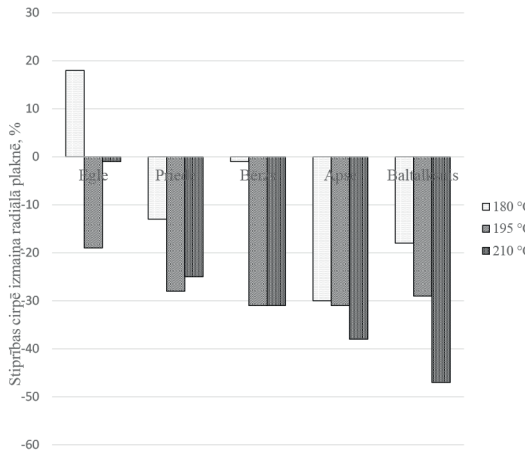
KTM samazina stiprību liecē egles, priedes, bērza apses un baltalkšņa koksnei, izņemot nebūtisku palielinājumu apses koksnei pie KTM 180 °C. Vislielākais stiprības liecē samazinājums KTM 180°C temperatūrā ir bērza koksnei. KTM samazināja priedes koksnes stingumu, bet daļēji to uzlaboja egles koksnei. KTM uzlaboja apses koksnes stingumu, palielinoties KTM bardzībai. Elastības moduļa vislielākās absolūtās vērtības uzrādīja 180 °C temperatūrā TM apses koksne.

Cirpes stiprības robežvērtību aprēķina pēc 23. formulas:

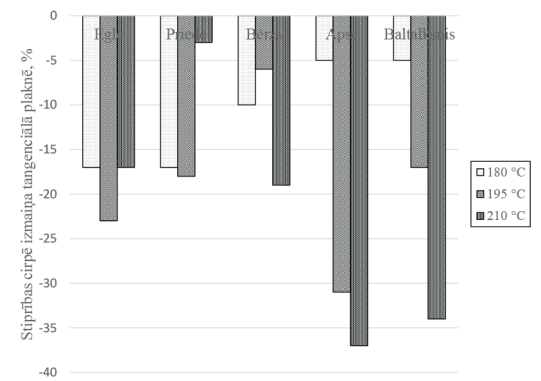
$$\tau_{\omega} = \frac{p_{max}}{b \cdot l} \quad , \tag{23.}$$

kur τ_w – cirpes stiprības robežvērtība, N mm^{-2};
p_{max} – parauga sagrāves spēks cirpē, N;
b – sagrautā parauga platums, mm;
l – parauga garums, mm.

Analogi 23. formulai aprēķina cirpes stiprības robežvērtības izmaiņas ar KTM $\Delta\tau_{\omega}$.



53. att. Koksnes stiprības cirpē izmaiņa radiālā plaknē ar KTM; 180 °C, 195 °C un 210 °C – KTM temperatūra.



54. att. Koksnes stiprības cirpē izmaiņa tangenciālā plaknē ar KTM; 180 °C, 195 °C un 210 °C – KTM temperatūra.

KTM bardzības palielinājums izraisa izturības cirpē šķiedru virzienā samazinājumu gan radiālā, gan tangenciālā plaknē. Egles koksnei KTM 180 °C temperatūrā izturības cirpē radiālā plaknē palielinājuma cēlonis var būt koksnes heterogenitāte, par ko liecina liela datu izkliede.

4.3.8. KTM realizācijas atziņu kopsavilkums

● Koksnes masas zudums KTM palielinās līdz ar temperatūras paaugstināšanos. ● Pie vienādas KTM temperatūras skujkoku koksnei ir mazāks svara zudums nekā lapkoku koksnei. Šī tendence saglabājas, paaugstinoties temperatūrai. ● Karsēšana ESM samazina vairāk lapkoku nekā skujkoku koksnei. ● Termiskā iedarbība būtiski nesašaurina ūdens absorbcijas un desorbcijas histerēzes cilpu, bet tikai nobīda to. ● KTM skujkoku koksnei nepalielina tās ūdeni atgrūdošās īpašības, ko varētu gaidīt pēc ECM samazināšanās un pat pretēji KTM palielina ūdens uzsūkšanos caur virsmu. ● KTM samazināja lapkoku koksnes ūdens absorbciju caur gan radiālo, gan tangenciālo virsmu. ● Modificētās koksnes mazāks ECM samazina rukšanu radiāli un tangenciāli. Uzbriešanas samazinājums korelē ar KTM temperatūru. ● Sakritība koksnes blīvuma samazinājumam ar tās cietības samazinājumu radiālā virzienā, bet ir mazāk izteikts tangenciālā virzienā egles un apses koksnei. ● KTM palielina nodiluma izturību priedes koksnei radiālā virzienā par 7%, bet pretēji tas ir tangenciālā virzienā. Apses koksnei KTM palielināja nodiluma izturību līdz pat 25%. ● KTM samazina koksnes lieces izturību visām piecām pārbaudītajām koksnes sugām, izņemot mazu palielinājumu apses koksnei 180 °C temperatūrā. ● KTM palielināšana palielina MOE visām koksnes sugām, izņemot priedes koksni. ● KTM 180 °C temperatūrā palielina apses koksnes MOE ar tendenci samazināties, paaugstinoties temperatūrai. ● KTM intensifikācija samazina bīdes pretestību visu sugu koksnei paralēli šķiedrām gan radiālā, gan tangenciālā plaknē. ● Koksnes sugai ir lielākā ietekme uz to hidrofobo īpašību samazināšanos KTM.

5. Koksnes masa un celuloze

5.1. Koksnes masas iegūšana

Koksnes masa ir lignocelulozes šķiedru materiāls, ko iegūst ķīmiskā vai mehāniskā koksnes un citu augu vai makulatūras sašķiedrošanā. Koksnes šķiedras ir galvenā papīra ražošanas izejviela.

5.1.1. Vēsture

Koksnes izmantošana papīra ražošanā sākās gandrīz pirms divsimts gadiem. Pirms tam Eiropā papīra ieguva, izmantojot kokvilnas vai linu šķiedras. 1840. gadā Vācijā F. Kellers un kanādiešu izgudrotājs Č. Fenerti Jaunskotijā sāka izstrādāt mehānisku šķiedru iegūšanu no koksnes. 1867. gadā B.Tilgmans ASV patentēja sulfītcelulozes vārīšanas metodi ar kalcija hidrogensulfītu [$Ca(HSO_3)$]. Pēc šīs metodes pirmā celulozes rūpnīca uzsāka darbu pēc 10 gadiem Zviedrijā. Konkurējošo metodi – sulfātcelulozes ražošanu jeb kraft-procesu izstrādāja K. Dāls 1879. gadā un pirmā rūpnīca pēc šīs metodes uzsāka darbu Zviedrijā 1890. gadā. 1930. gadā G. Tomlinsons izgudroja melnā vārīšanas atsārma, kas satur lignīnu, reģenerēšanu par balto atsārmu, ko atkal var izmantot celulozes vārīšanai. Sākot ar 1940.gadu, sulfātcelulozes vārīšanas process kļuva vadošais plašākas izejvielu bāzes un stiprākas celulozes šķiedras dēļ un mazāk sāka izmantot sulfītcelulozes metodi, kurā izmantoja tikai skujkoku koksni.

Koksnes masas un celulozes izejviela ir skujkoku (egles, priedes, lapegles) un lapkoku (eikalipta, apses un bērza) koksne. Kokmasas un celulozes ražošanai var izmantot šķeldotu un tieva sortimenta kokmateriālus. Celulozi iegūst ķīmiskā koksnes pārstrādē, bet koksnes masu mehāniskā un ķīmiski-mehāniskā koksnes pārstrādē. Ja nepieciešams galaprodukcijas ražošanai, tad šķiedru masu pēc iegūšanas balina.

Celulozes un koksnes šķiedru masas ražošanas mērķis ir sagraut koksnes struktūru šķiedrās – sašķiedrot. **Ķīmiski** to izdara, sašķeļot lignīnu un hemicelulozes mazās un ūdenī šķīstošās vielas, ko pēc tam var izskalot no celulozes šķiedrām, pēc iespējas mazāk depolimerizējot celulozi, kamēr koksnes masā paliek lielākā daļa lignīna un hemicelulozes.

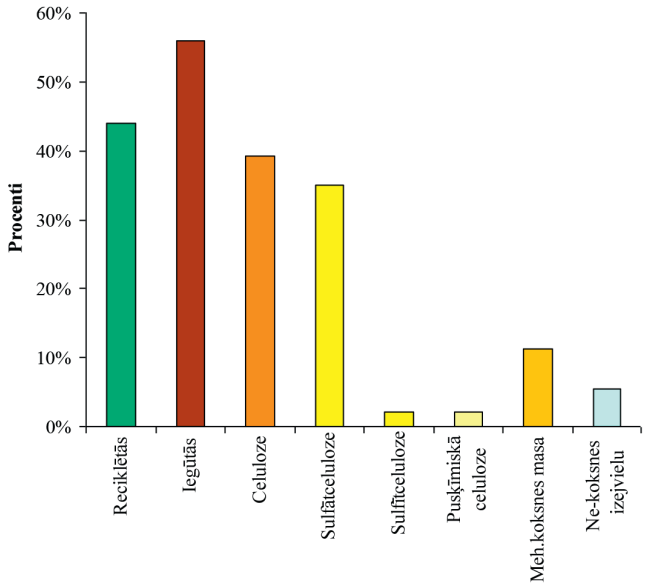
Mehāniski sašķiedroto koksnes masu atkarībā no izmantotās aparatūras un tehnoloģijas var iedalīt maltā un rafinierētā koksnes masā.

Koksnes sašķelšana šķiedrās notiek, beržoties koksnei gar akmeni, kurā iestrādāti silīcija karbīda vai korunda graudi, vai gar metāla disku ar izciļņiem un iedobumiem. Berze notiek arī starp atdalītām koksnes daļiņām (šķiedrām vienai gar otru). Lignīnam nav šķiedrveida uzbūve, tāpēc tā molekulas daļēji tiek saplēstas un tās fragmenti ar ūdeni izskaloti. Tomēr liela daļa lignīna paliek saistījusies ar celulozes šķiedrām. Celulozes makrofibrilas mehāniski deformējas un tiek sagrieztas.

Koksnes mehāniskai sašķiedrošanai nepieciešams liels enerģijas patēriņš, tāpēc tiek izmantoti dažādi paņēmieni, kas samazina saistību starp celulozes makrofibrilām, uzbriedinot koksni – samazinās saistība ar ūdeņraža saitēm.

Kombinējot mehānisko iedarbību ar termisko vai ķīmisko, iegūst termomehānisko koksnes masu vai ķīmiski-termomehānisko koksnes masu. Siltuma ietekmē palielinās koksnes polimēru saišu svārstību enerģija un līdz ar to amplitūda. Ķimikālijas savukārt rada papildus saites, kas attālina makrofibrilas un samazina celulozes molekulu saistību savā starpā un ar hemicelulozēm un līdz ar to enerģijas patēriņu. Ķīmiski-termo-mehānisko koksnes sašķiedrošanu var uzskatīt par celulozes vārīšanas principu lietošanu koksnes mehāniskajā malšanā.

2006.gadā pasaules šķiedru ieguves kopā ar reciklētajām sastādīja ap $3{,}4.10^8$ tonnu. To sadalījums pēc šķiedru ieguves veida un avota procentos parādīts 55. attēlā.



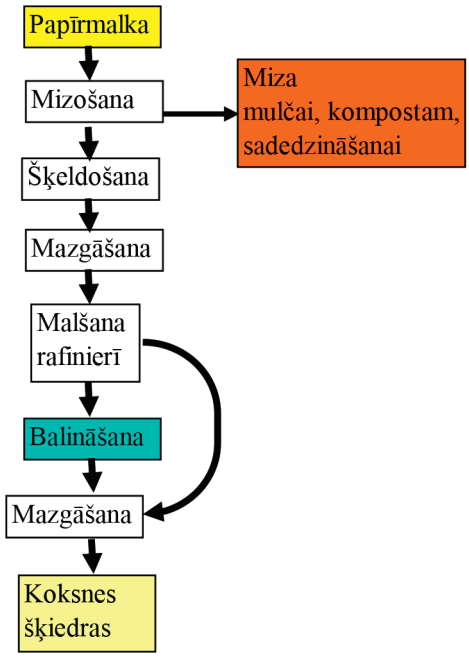
55. att. Koksnes un citu augu šķiedru ieguves veidu un avotu sadalījums 2006.gadā.

5.1.2. Koksnes masas ražošanas tehnoloģijas apraksts

Pēc mehāniskām īpašībām koksnes masa ir sliktāka izejviela papīra ražošanai nekā celuloze, bet pilnīgāk izmanto koksni. No 100 kg absolūti sausas koksnes iegūst 50 kg absolūti sausu celulozi vai 90 kg absolūti sausu koksnes šķiedru masu, jo tajā saglabājas praktiski visas koksnes sastāvdaļas. Zudumi ir tikai 2–5% galvenokārt ar ūdenī šķīstošām ekstraktvielām. Par izejvielu izmanto galvenokārt **egli**, jo tā nav sveķaina kā priede. Samaļ ar cilindrisku defibreru ūdensvidē, kurā pie rotējoša akmens cilindra tiek piespiesta koksne. Masas kvalitāti nosaka akmens raupjums. Brūno koksnes masu iegūst no ar tvaiku uzkarsētas papīrmalkas, bet balto – no aukstas koksnes. Malšanu veic ūdens vidē.

5.1.2.1. Koksnes sagatavošana

Koksnes mizā ir samērā maz šķiedrvielu, bet daudz citu korķim līdzīgu vielu, kas neder papīra ražošanai, tāpēc koksne vispirms ir jāmizo. Mizošanu veic gan atsevišķam stumbram iekārtās ar vairākiem nažiem, gan daudziem apaļkokiem strūklas-hidrauliskos mizotājos, gan ar berzi papīrmalkas vienam stumbram beržoties gar otru rotējošā cilindrā. Katrai no metodēm ir savi ierobežojumi un trūkumi. Hidrauliskajos procesos rodas piesārņoti notekūdeņi un ļoti slapja miza, kas sarežģī tālāku izmantošanu.



56. att. Koksnes šķiedru masas mehāniskās iegūšanas tehnoloģiskā secība.

5.1.2.2. Koksnes šķiedru masas iegūšana

Koksni samaļ ar cilindrisku defibreru ūdens klātienē, beržoties papīrmalkai gar rotējošu akmens masas cilindru, kurā iegremdēti silīcija karbīda vai korunda kristāli. Visu akmeni un koksni aprasina ar ūdeni, jo berzē koksne un akmens sakarst. Ūdens uzbriedina koksni un attīra akmeni. Masas kvalitāti nosaka akmens raupjums. No ar tvaiku apstrādātas un karsētas papīrmalkas iegūst brūno papīrmasu, bet balto – no aukstas koksnes. Mehāniski iegūto koksnes masu izmanto produkcijas ar mazāku mehānisko izturību ražošanai, piemēram, avīžpapīra, tualetes papīra, papīra dvieļu un salvešu, ietinamā papīra, gofrētā kartona iekšējo kārtu u. c. ražošanai.

Aukstās defibrilācijas koksnes šķiedru masu iegūst ar ļoti lielu ūdens daudzumu, kas rada lielus zudumus, veidojas īsas resnas šķiedras.

Siltās (60–80 °C) defibrilācijas koksnes šķiedru masu iegūst ar mazāku ūdens patēriņu, kas rada akmens pieķepšanu, slīdēšanu un papildus smalcināšanas nepieciešamību. Rezultātā iegūst treknu un garšķiedrainu masu ar koncentrāciju 2–7%.

Mazas koncentrācijas karstās defibrilācijas koksnes šķiedru masu iegūst, apvienojot aukstās un siltās defibrilācijas priekšrocības (auksta koksne, bet uzsildīts apsmidzinošais ūdens). Metodei ir liela ražība, iegūst lielu garšķiedrainās frakcijas daļu, treknu masu, lielu koncentrāciju.

Rafinieri. Izmanto atšķirotās koksnes šķiedru masas rupjās frakcijas vai šķeldu smalcināšanai. To trūkums, ka 80% rupjās masas pārvēršas smalkumos. Izmanto divus akmens diskus.

5.1.2.3. Atūdeņošana un balināšana

Atūdeņo:

- izmantošanai uz vietas no 0,4–0,6 līdz 5–7% koncentrācijai, uz sieta cilindra ārējās virsmas, izlaižot ūdeni no cilindra vidus un masu nokasot no cilindra;
- līdz 10% – izmanto vakuumētus cilindrus;
- līdz 40% koncentrācijai – masu nospiež gliemežpresēs vai dubulta sieta presēs.

Balina ar nātrija vai kalcija hidrogensulfītu (bisulfītu), ditionītu (nātrija hidrosulfītu) vai nātrija peroksīdu.

5.1.3. Brūnās koksnes šķiedru masas ražošana

Balto koksnes šķiedru masu galvenokārt ražo no egles koksnes, bet brūno no bērza, apses, ozola, papeles, kā arī no priedes koksnes. Process sastāv no diviem posmiem: papīrmalkas vai šķeldu tvaicēšanas augstā temperatūrā (5–6 atm., 4–14 stundas) un tai sekojošai malšanai.

5.1.4. Ķīmiskā koksnes masa

Pusķīmisko koksnes masu iegūst defibrilatorā, ūdenim pievienojot 18% nātrija sulfītu.

Ķīmisko koksnes masu iegūst, ilgstoši karsējot koksni Na_2SO_3 klātienē, pārējā tehnoloģija kā brūnās masas iegūšanā.

5.1.5. Koksnes patēriņa salīdzinājums sašķiedrošanā ar ķīmiskām (celulozes) vai mehāniskām tehnoloģijām

Pieņemsim, ka abās tehnoloģijās izmanto 12 m garus un 15–20 centimetrus resnus skujkoku un lapkoku stumbrus. Lai saražotu 1 t iespiedpapīra vai rakstāmpapīra, izmantojot sulfātcelulozes vārīšanas metodi, nepieciešams nozāģēt 24 kokus, bet, izmantojot mehāniski malto koksnes masu, tikai ap 12 koku.

5.2. Celulozes ražošana

Šodien izmainās celulozes ražošanas izvietojums pasaulē. Tiek plānotas jaunas investīcijas celulozes ražošanai Ķīnā. Dienvidamerika ļoti strauji kļuvusi par jaunu pasaules celulozes un koksnes masas rūpniecības dalībnieku. Pēdējos gados jaunas īso šķiedru ražošanas jaudas radītas Dienvidamerikā Brazīlijā, Čīlē un Urugvajā, piemēram, Urugvajā ar daļēju Somijas ieguldījumu uzcelta rūpnīca ar jaudu 1,3 10^6 tonnas gadā.

Pašreizējās celulozes šķiedru ķīmiskās iegūšanas jauda pasaulē ir aptuveni 130 10^6 tonnu gadā. Aptuveni 70% iegūto šķiedru balina. Aptuveni vienādu daļu saražotās celulozes ar garajām šķiedrām ieūst no skujkokiem un ar īsajām šķiedrām no lapkokiem. Ziemeļamerika ir lielākais ražotājs ar 55 10^6, kam seko Eiropa, Āzija un Dienvidamerika. Eiropā gadā iegūst aptuveni 35 10^6 t celulozes. Āzijā ap 25 10^6 un Dienvidamerikā gandrīz 20 10^6 t.

Ķīnā celulozi galvenokārt iegūst no ne-koksnes izejvielām. Somijā gadā iegūst 2 10^6 t koksnes masu un celulozi.

Sulfātcelulozes rūpnīcas ir arī enerģijas ražotājas, jo celulozes ražošanas atlikuma melnā sārma sadedzināšanā, lai no pelniem iegūtu balto sārmu jaunam procesam, izdalās vairāk enerģijas, nekā patērē celulozes iegūšanā, un siltuma un elektroenerģijas veidā to var pārdot.

Šādu rūpnīcu vajadzētu celt tuvumā siltuma patērētājam, tikai ir viens „bet". Kā starpprodukti patiesībā celulozes ražošanā rodas sulfīdi un reakcijā ar koksni arī organiskie sulfīdi, kas ir ļoti smirdoši, un to absolūta deodorācija ir sarežģīts uzdevums.

Latvijā pašreiz nav celulozes rūpnīcu. Bija mēģinājums pagājušā gadsimta pēdējos gados to projektēt, bet dažādu iemeslu dēl tas apsīka.

5.2.1. Pusķīmiskais process

Koksnes šķeldas apstrādā ar nātrija karbonātu (Na_2CO_3), nātrija hidroksīdu (NaOH), nātrija sulfītu (Na_2SO_3) un citiem reaģentiem pirms samalšanas rafnierī. Koksnes ķīmiskās apstrādes apstākļi ir daudz maigāki nekā celulozes vārīšanā (zemāka temperatūra, īsāks laiks, zemāka pH vērtība), jo šajā gadījumā mērķis nav pilnībā atbrīvoties no lignīna, bet gan izmainīt koksnes šķiedru īpašības, lai tās vieglāk pakļautos malšanas procesā, sagatavojot koksnes masu. Ķīmiskā ziņā **hemotermomehāniskā koksnes šķiedra** neatšķiras no tālāk apskatītajām, bet tikai ir ķīmiski „netīrāks" produkts, jo satur vairāk lignīna un hemicelulozes piemaisījumu.

5.2.2. Sodas metode

Tā ir visvecākā celulozes iegūšanas tehnoloģija, ko izgudroja 1851. gadā. Pirmā rūpnīca darbu sāka 1860. gadā ASV. 1865. gadā izgudroja vārīšanas atsārma sadedzināšanu, lai reģenerētu sodas metodes vārīšanas atsārmu. Lielākā daļa pēc šīs tehnoloģijas strādājošo rūpnīcu pārgājušas

uz sulfātu tehnoloģiju (kraft-procesu). Sodas metode izdevīga, iegūstot celulozi no viengadīgiem augiem (salmiem, zāles), kas satur vairāk silīcija. Silikāti ir nevēlami papīra ražošanai un celulozes tālākajā pārstrādē. Pievienojot vārīšanas atsārmam kalcija karbonātu, veidojas nešķīstošs kalcija silikāts, ko var kopā ar neizreaģējošo kalcija karbonātu atdalīt. Tāpēc šo metodi lieto vēl šodien.

Celulozes vārīšanā ar sodas metodi koksne reaģē ar nātrija hidroksīdu un hemicelulozes un lignīns daļēji sašķeļas mazākas molekulmasas savienojumos, kas izšķīst vārīšanas atsārmā. Lai samazinātu polisaharīdu sadalīšanos ar nukleofilo reaģentu – nātrija hidroksīdu, metodi uzlaboja, pievienojot antrahinonu. Ar sodas metodi iegūtai celulozes šķiedrai ir mazāka stiepes izturība nekā ar sulfīta vai sulfāta metodi iegūtajai.

5.2.3. Sulfītcelulozes ražošana

Sulfītcelulozes tehnoloģijā uz koksnes šķeldu iedarbojas ar skābiem sērpaskābes sāļiem vārīšanas katlos ar mērķi izšķīdināt lignīnu. Atkarībā no reakcijas vides pH reaģenti ir sulfīta (SO_3^{2-}) vai hidrogensulfīta (HSO_3^-) joni. Pretjoni ir nātrija (Na^+), kalcija (Ca^{2+}), kālija (K^+), magnija (Mg^{2+}) vai amonija (NH_4^+) katjoni.

5.2.3.1. Vēsture

Tagad tikai nelielu daļu celulozes iegūst ar sulfīta metodi un tās loma arvien samazinās. Latvijā vienīgajā, bet pagājušā gadsimta deviņdesmito gadu sākumā likvidētajā celulozes rūpnīcā Slokā celulozi no egles koksnes ieguva ar sulfīta metodi.

5.2.3.2. Vārīšanas skābes pagatavošana

Sēru (S) sadedzina dozēta daudzuma skābekļa klātienē speciālā krāsnī.

$$S + O_2 \uparrow \rightarrow SO_2 \uparrow$$

Reakcijā radušos sēra dioksīda (SO_2) gāzi atdzesē ar ūdeni, to aprasinot tornī, kas pildīts ar šamota ķieģeļiem. Atdzesētā gāze izšķīst ūdenī, veidojot sērpaskābi (H_2SO_3):

$$SO_2 \uparrow + H_2O \rightarrow H_2SO_3.$$

Ar sērpaskābes šķīdumu apsmidzina kaļķakmeni ($CaCO_3$):

$$H_2SO_3 + CaCO_3 \rightarrow Ca\left(HSO_3\right)_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

vai

$$H_2SO_3 + CaCO_3 \rightarrow CaSO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O.$$

Ja izmanto dolomītu, kas satur arī magnija karbonātu, tad papildus veidojas magnija hidrogensulfīts ($Mg(HSO_3)_2$):

$$H_2SO_3 + MgCO_3 \rightarrow Mg\left(HSO_3\right)_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

vai

$$H_2SO_3 + MgCO_3 \rightarrow MgSO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O.$$

Sadedzinot sēru, jāuzmanās, lai skābekļa nebūtu par daudz un neveidotos sēra trioksīds (SO_3), no kura reakcijā ar ūdeni veidosies nevēlamā sērskābe (H_2SO_4):

$$2SO_2 \uparrow + O_2 \uparrow \rightarrow 2SO_3 \uparrow$$

$$SO_3 \uparrow + H_2O \rightarrow H_2SO_4.$$

Sērskābes reakcijā ar kaļķakmeni vai dolomītu veidojas nešķīstošs un ar koksni reaģēt nespējīgs kalcija sulfāts ($CaSO_4$), kas izgulsnējas uz celulozes šķiedrām:

$$H_2SO_4 + CaCO_3 \rightarrow CaSO_4 + CO_2 \uparrow + H_2O.$$

Rezultātā sērs tiek nelietderīgi izmantots un piesārņojas celuloze.

Neitralizējot sērpaskābi ar vienvērtīgajiem kālija, nātrija vai amonija hidroksīdiem (MeOH), veidojas šo katjonu skābie vai neitrālie sulfīdi:

$$H_2SO_3 + MeOH \rightarrow MeHSO_3 + H_2O$$

vai

$$H_2SO_3 + 2MeOH \rightarrow Me_2SO_3 + 2H_2O.$$

No ekonomiskā viedokļa izdevīgi vārīšanas katlā ievadīt SO_2 gāzi, lai nodrošinātu augstu skābes koncentrāciju (zemu pH). 1 t celulozes ražošanai nepieciešams 80–130 kg sēra.

5.2.3.3. Celulozes vārīšana

Vārīšanas katlos (tilpums 100–300 m^3, apmēram 150 °C temperatūra un 1 MPa spiediens), pēc iespējas blīvāk iekrauj šķeldas. Sildīšanu veic netieši ar siltuma apmainītājiem, nevis tvaiku, lai neatšķaidītu skābi, kuras pH ir 1,5–5, ko regulē ar skābes un bāzes attiecību. Uzsilda līdz 105–130 °C vai pat līdz 160 °C atkarībā no vārīšanas skābes sagatavošanā izmantotajiem reaģentiem. Sulfīta grupas pievienošanās reakcija lignīnam sākas jau 60 °C temperatūrā. Pēc tam seko izturēšana, lai beigtos reaģenta pievienošanās. Šķīstoša sārma (NaOH, KOH vai NH_4OH) izmantošana kalcija vietā samazina $CaSO_4$ izgulsnēšanās iespēju. Cieto lignosulfonskābju hidrolīze un šķīšana sākas 130–140 °C temperatūrā.

Lielākā daļa starpproduktu ir rezonanses stabilizēti karbkatjoni, kas veidojas oglekļa - oglekļa dubultās saites protonēšanās reakcijā vai fenola ēteru saites saraušanā ar skābi.

$$PhCH = C< + H^+ \leftrightarrow > PhCH^+ - CH <$$

vai

$$Ph - CH\left(OPh\right) - CH < - + H^+ \leftrightarrow Ph - CH(^+OPh) - CH < \rightarrow Ph - CH^+ - CH < + PhOH.$$

Divkāršās saites var veidoties paaugstinātā temperatūrā, lignoliem reaģējot ar skābi.

$$Ph - CH\left(OPh\right) - CH < - + H^+ \rightarrow Ph - CH(^+OPh) - CH < \rightarrow Ph - CH^+ - CH < + PhOH$$
$$Ph - CH^+ - CH < \rightarrow PhCH = C < + H^+.$$

Ētera saites nodrošina lignīna saistību ar ogļhidrātiem. Radušies karbkatjoni pievieno hidrogensulfīta anjonu un veidojas lignosulfonāti, kas izšķīst vārīšanas skābē.

$$PhCH^+ - CH < + HSO_3^- \rightarrow > PhCH\left(SO_3H\right) - CH <$$

vai

$$Ph - CH^+ - CH < + HSO_3^- \rightarrow Ph - CH\left(SO_3H\right) - CH <.$$

Lignosulfonāti ir vērtīgas izejvielas citu savienojumu iegūšanai.

Augstākā temperatūrā palielinās ogļhidrātu hidrolīze, tāpēc vārīšanas skābei jāsatur pietiekami daudz katjonu, lai nodrošinātu buferīpašības (pH stabilizēšanai). Papīram paredzētai celulozei nepieciešama liela bāzu koncentrācija vārīšanas skābē, lai iegūtu augstu iznākumu un stiprību.

5.2.3.4. Vārīšanas skābes reģenerācija un blakusproduktu izmantošana

Pēc celulozes vārīšanas masu mazgā ar ūdeni ar pretplūsmas principu, lai izskalotu izlietotos ķīmiskos reaģentus un sašķelto lignīnu un hemicelulozes. 40–60 % koksnes masas pāriet šķīdumā. Šķīdums satur ievērojamu daudzumu heksožu: glikozi, mannozi un galaktozi, kuras raugi var pārvērst etanolā un arī citos produktos ar speciālām raugu kultūrām vai mikroorganismiem. Vārīšanas skābē pārgājušas pentozes var izmantot rauga masas ražošanai. Iespējams, ka sulfītcelulozes iegūšanas metode „savu dziesmu vēl nav nodziedājusi" tieši blakusproduktu dēļ (zaļā ķīmija).

5.2.3.5. Celulozes vārīšanas skābes izmantošanas pieredze Slokas celulozes rūpnīcā

Celulozes skalošanas šķidrumu kopā ar šķidro vārīšanas skābi neitralizēja līdz pH 5–6, tad pievienoja raugus un raudzēja. No brāgas atdestilēja etanolu. Pāri palikušo destilācijas kuba atlikumu atgrieza raudzēšanā, ja visas heksozes nebija pārvērtušās spirtā, vai novadīja rauga audzēšanai. Pēc rauga masas atdalīšanas atlikumu ietvaicēja un izmantoja metalurģijā un ceļu būvniecībā par saistvielu.

Lignosulfonātus izmanto kā lētas virsmas aktīvas vielas ādu miecēšanai, par plastifikatoriem betonam un javai, lai palielinātu to ūdens izturību un blīvumu, par piedevām urbšanas duļķim, augsnes nostiprināšanai u. c. mērķiem. Lignosulfonātus iespējams izmantot arī par izejvielu vanilīna ražošanai.

Etanola iegūšana. Sulfītcelulozes skābes cukurus, kas sastāda 2/3 no vārīšanas skābes, pārraudzē etanolā. No 100 kg heksozēm iegūst 51–64 kg etanola. Uz tonnu celulozes iegūst 65–110 l etanola.

Rauga iegūšana. Daži raugi metabolismā var izmantot ne tikai heksozes un pentozes, bet arī organiskās skābes. Audzējot šos raugus neitralizētā vārīšanas skābē, veidojas daudz raugu šūnu, no kurām izdala olbaltumvielas.

5.2.3.6. Reaģentu reģenerācijas metodes

Ja celulozes vārīšanai ar sulfīta metodi izmantots kalcija hidrogensulfīts, tad kalcija savienojumu reģenerāciju neveic un izmanto tikai organiskās vielas, kā aprakstīts iepriekš, jo kalcija sāļu reģenerācija nav izdevīga lētās izejvielas - kaļķakmeņu dēļ. Arī amonija jonus saturošu skābi nevar reģenerēt, jo sadegot veidojas slāpeklis un slāpekļa oksīdi, nevis amonija sāļi vai amonija hidroksīds.

Magnija bāzes skābes reģenerācija. Koncentrētu vārīšanas skābēs šķidrumu sadedzina reģenerācijas krāsnī. Sadegot veidojas magnija oksīds un sēra dioksīds. Sēra dioksīda gāzi uztver skruberī, ko aprasina ar magnija hidroksīda duļķi, kas veidojas, sadegšanas pelnus uzduļķojot ūdenī:

$$Mg\left(HSO_3\right)_2 \rightarrow MgO + 2SO_2 \uparrow + H_2O \uparrow$$

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg\left(OH\right)_2$$

$$Mg\left(OH\right)_2 + 2SO_2 \rightarrow Mg\left(HSO_3\right)_2 .$$

Nātrija vai kālija hidrogensulfītu reģenerācija analoga sulfātcelulozes sārma reģenerācijai, izņemot „kaļķu ciklu".

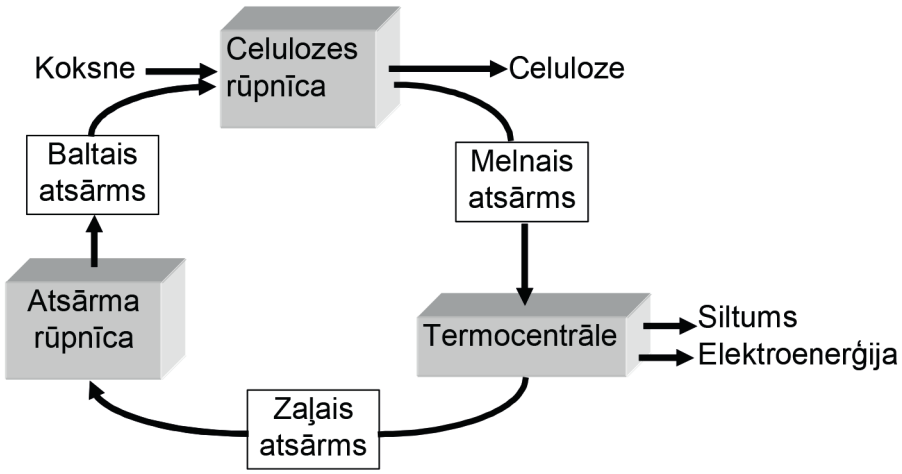
5.2.4. Sulfītcelulozes iegūšanas metodes plusi un mīnusi

Metodes mīnuss ir, ka reakcija notiek skābā vidē, kas izraisa arī daļēju celulozes hidrolīzi, tāpēc celulozes molekulas mikrofibrilās un makrofibrilās ir daļēji „sagrieztas" īsākās ķēdēs, kas vairs nevar veidot tik stipru saistību citai ar citu. Analogi kā diegam, kas savērpts no īsākām šķiedrām, būs mazāka izturība.

Pozitīva iezīme ir lielāks celulozes iznākums salīdzinājumā ar sulfāta metodi un sulfītcelulozi ir vieglāk balināt. Šajā gadījumā „palīdz" daļēja celulozes molekulas sašķelšana.

5.2.5. Sulfātcelulozes iegūšanas metode

Šobrīd šī ir vadošā celulozes iegūšanas metode, kurā ar nātrija hidroksīda un nātrija sulfīda maisījumu, ko sauc par balto atsārmu (vārsārmu), sadala lignīna saites ar celulozi.



57. att. Sulfātcelulozes ražošanas cikls.

5.2.5.1. Sulfātcelulozes ražošanas tehnoloģijas plusi un mīnusi

Priekšrocības:
- izmantojama jebkuras koku sugas koksne un pat viengadīgie augi;
- sulfātcelulozei ir stiprāka šķiedra nekā sulfītcelulozei;
- nav nepieciešama rūpīga mizošana;
- sārmu var sadedzināt, kas samazina ūdens piesārņojumu.

Trūkumi:
- mazāks iznākums;
- celulozes brūnā krāsa;
- lieli zudumi balināšanā.

5.3.5.2. Procesa apraksts

Galvenie reaģenti un vārīšanas atsārma sastāvs.
Vārīšanas sārma sastāvs, g/l:
- NaOH – 90;
- Na_2S – 35;
- Na_2CO_3 – 12;
- Na_2SO_4 – 4;
- pH 12–14.

Aktīvie komponenti ir tikai pirmie divi.

Režīma parametri:
- vārīšanas ilgums ap 4 h 170–180 °C temperatūrā, 0,7–0,8 MPa, aktīvā atsārma patēriņš 17–22%, hidromodulis 1:2,4–1:3,0, celulozes iznākums 45–48%, balinātās celulozes iznākums 40–45%.

Tehnoloģiskā secība. Piesūcināšana, uzkarsēšana, nopūšana (deaerācija un terpentīna nopūšana), vārīšana beigu temperatūrā, paraugu noņemšana, galīgā gāzu nopūšana, masas izpūšana.

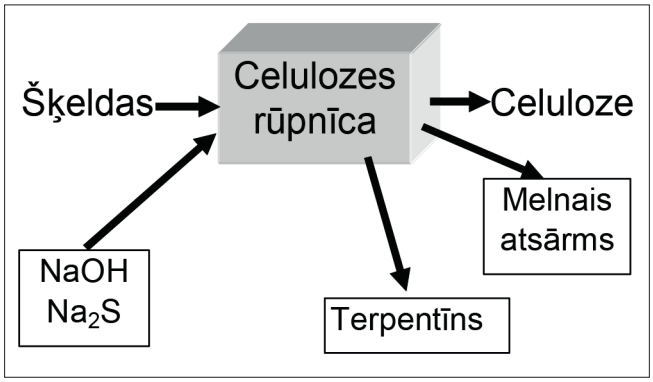
Izmanto rotējošus vai stacionārus katlus. Beigu temperatūrā notiek lignīna šķīšana. Liels sārma saturs paātrina procesu, bet samazina celulozes iznākumu un kvalitāti. Augsta sulfīda saturs uzlabo celulozes kvalitāti un iznākumu, bet paildzina procesu. Nopūstās gāzes ievada terpentīna izdalīšanas aparātā.

Piesūcināšana. Šķeldas izmēri: garums 12–25 mm un biezums 2–10 mm. Vispirms pēc iekraušanas šķeldu karsē ar tvaiku, lai izspiestu gaisu, ko izdara pirms vārīšanas katla atsevišķā iekārtā.

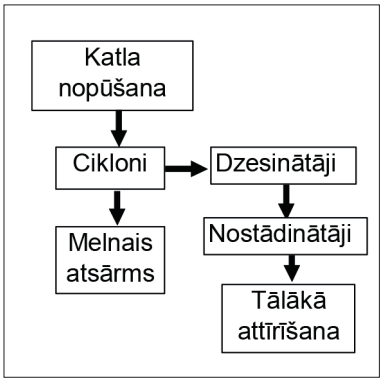
Piesūcina (impregnē) ar balto atsārmu temperatūrā zemākā nekā 100 °C, lai tvaiks šķeldas iekšienē kondensētos un atsārms tiktu iesūkts koksnes kapilāros. Piesūcināšanai ar atsārmu jānodrošina zemās temperatūrās notiekošās reakcijas un palielināta reaģenta un koksnes saskares virsma, jo heterogenās reakcijās reakcijas ātrums atkarīgs no reaģējošo vielu virsmas laukuma, nevis no koncentrācijas. Impregnējot šķeldā nonāk vairāk nekā 50 % pievienotā atsārma. No impregnēšanas atkarīga produkcijas homogenitāte.

Vārīšanu veic liela tilpuma hermētiski noslēgtos vertikālos katlos ar periodisku vai nepārtrauktu darbību. Vidēji vienā katlā dienā iegūst līdz 1000–3500 tonnām celulozes. Periodiskas darbības katli ir 6 m augsti un 3–4,5 m diametrā. Nepārtrauktas darbības katli ir 60–75 m augsti. Lignīna un hemiceluložu intensīva sadalīšanās notiek 170–176 °C temperatūrā stipri bāziskā vidē, un sadalīšanās produkti izšķīst melnajā atsārmā. Brūno un cieto celulozi pēc vārīšanas mazgā ar ūdeni. Melnais sārms satur hemicelulozes un lignīna sadalīšanās produktus, nātrija karbonātu, nātrija sulfātu u. c. neorganiskās vielas.

58. att. Celulozes vārīšanas katli.



59. att. Galveno vielu plūsmas.



60. att. Terpentīna atdalīšana.

12. tabula. **Procesa galveno produktu iznākumi no 100 kg priedes koksnes**

	Ievadīts, kg	Iegūts, kg
Lignīns	30	5
Celuloze	45	40
Hemicelulozes	20	2,5
Ekstraktvielas	5	0
Kopējais iznākums		47,5

Procesa ķīmija. Atsārma sulfīta vai hidrogensulfīda anjona nukleofīlās aizvietošanās reakcijā ar lignīnu vai hemicelulozēm tiek sarautas ētera saites lignīna molekulā, kā arī glikozīdās un pusacetāla saites hemicelulozēs.

Nukleofīlais reaģents veidojas baltajā atsārmā pie pH 12–14. Tas veic lignīna ētera un hemiceluložu glikozīdo un monosaharīdu pusacetāla cikla saišu saraušanu:

$$NaOH + Na_2S + H_2O \leftrightarrow 3Na^+ + 2OH^- + SH^-$$
$$Ph - O - R + SH^- \rightarrow Ph - O^- + RSH$$
$$Ph - O^- + H_2O \rightarrow PhOH + OH^-$$
$$R - O - R + SH - \rightarrow R - O^- + RSH$$
$$R - O^- + H_2O \rightarrow ROH + OH^-.$$

5.2.5.3. Sulfātcelulozes atsārmu reģenerēšana

Izmanto oksidēšanu ar gaisa skābekli, lai oksidētos organiskie sulfīdi – nepatīkami smirdoši celulozes vārīšanas produkti.

Pēc ziepju izdalīšanas un oksidēšanas melno atsārmu (26 %) ietvaicē līdz 45–50 %. Melno atsārmu ar 60 % koncentrāciju sadedzina speciālā krāsnī 800–1000 °C temperatūrā, pievienojot Na_2SO_4. Kausējumu izšķīdina un iegūst zaļo atsārmu.

Melnā atsārma sadedzināšanas krāsnī notiekošās galvenās reakcijas

Oksidēšanās zonā

$$Na_2S + 1,5O_2 + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + SO_2$$
$$Cn\left(H_2O\right)m + nO_2 \rightarrow nCO_2 + mH_2O$$
$$2NaOH \rightarrow Na_2O + H_2O$$
$$Na_2O + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3$$

Pirolīzes zonā

$$Na_2S + H_2O + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2S \text{ un } C_n\left(H_2O\right)_m \rightarrow nC + mH_2O.$$

Reducēšanās zonā

$$Na_2SO_4 + 2C \rightarrow Na_2S + 2CO_2$$
$$un$$
$$Na_2SO_4 + 4C \rightarrow Na_2S + 4CO.$$

Jācenšas, lai reducētos vismaz 95 % sulfāta

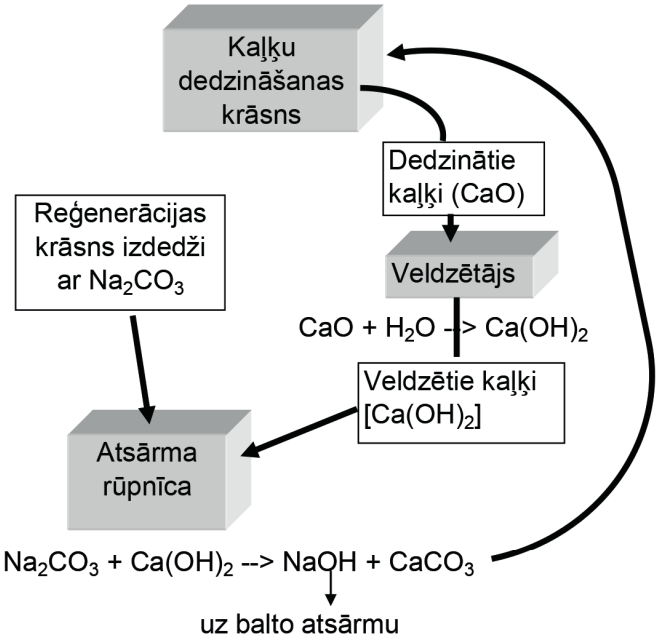
5.2.5.4. Nātrija hidroksīda reģenerācija zaļajā atsārmā

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$
$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaOH + CaCO_3$$

Zaļo sārmu atkrāso ar dzēstajiem kaļķiem temperatūrā, kas augstāka par 90 °C, un iebiezina, $CaCO_3$ izgulsnējas un **balto sārmu** atgriež celulozes vārīšanai.

5.2.5.5. Sulfātcelulozes vārīšanas palīgprocesi

Terpentīna iegūšana un attīrīšana. Sākas ar vārīšanas atsārma, kas daļēji tiek līdz aizrauts, nopūšot gāzes, atdalīšanu ar nostādināšanu. Terpentīnu atdestilē ar ūdens tvaiku, vēlreiz pārtvaicē un attīra rektifikācijas kolonā. Iznākums 8–10 kg uz tonnu celulozes. Nopūšanas siltumu izmanto siltumapmainītājos.



61. att. Sulfātcelulozes ķīmikāliju reģenerēšanas vielu plūsmas.

Sulfāta ziepju izdalīšanu izdara, melno atsārmu nostādinot 6–8 h, uzpeldējušās ziepes savāc un apstrādā ar sērskābi, iegūstot taleļļu. Iznākums 70–80 kg sulfātziepju vai 35–40 kg taleļļas uz tonnu celulozes.

Celulozes tālāka attīrīšana. Mazgāšana gliemežpresēs un mitruma samazināšana līdz 40–45%. Veic vairākās gliemežpresēs ar pretplūsmas principu, lai samazinātu sārma atšķaidījumu. Citās tehnoloģijās izmanto difuzorus vai vakuumfiltrus. Arī šajā variantā izmanto pretplūsmas principu.

Celulozes šķirošana: atbrīvo no neizvārītām daļām un minerālvielu piemaisījumiem, izmantojot centrbēdzes spēku, un celulozi šķiro, sijājot caur sietu sēriju.

Celulozes mazgāšana. Pēc vārīšanas celuloze ir brūnā krāsā, ko tai piedod melnais atsārms. Skalošanu veic 3–5 pakāpēs. Mazgā arī starp balināšanas pakāpēm. Mazgāšanā izmanto pretplūsmas principu. Mazgāšanai izmanto dažādu aparatūru: spiediena difuzorus, difuzorus, kas strādā pie atmosfēras spiediena, mazgāšanas iekārtu ar vakuuma cilindru, cilindra atspiedējus, mazgāšanas preses u.c.

5.2.6. Makulatūras pārstrāde

Makulatūru sadala šķiedrās hidrosaplēsējos, kas ir liela diametra cilindri ar ātri rotējošu speciālu rotoru. Masu izspiež caur 8–12 mm sietu. Aparātam pievieno izdalītājus, smagām daļiņām izmanto ķērāju kameras, bet plastmasai un stieplēm – kārtis ar āķiem. Pēc tam masu attīra. Par ūdeni vieglāku daļiņu atdalīšanai izmanto sietus ar vibroatdalītājiem. Attīrīšanai masa ļoti jāatšķaida, tāpēc to koncentrē līdzīgi kā koksnes masu.

Iespiedkrāsas atdalīšanai izmanto sasmalcināšanu šķiedrās 50–80 °C temperatūrā, pievienojot ķīmikālijas, kas šķīdina tipogrāfijas krāsas saistvielu. Eiropā visbiežāk izmanto flotācijas iekārtas, sadalot makulatūru 50–60 °C ar masas koncentrāciju 5–6 %, pievienojot nātrija silikātu (šķidro stiklu), sodu un nātrija sārmu. Krāsu daļiņu saistīšanai izmanto šķidrās ziepes, piesātinātās taukskābes, petroleju u. c. virsmas aktīvās vielas, ko pievieno pirms flotācijas kameras. Tajā ar sīkiem gaisa pūslīšiem atdala krāsas daļiņas, pilnīgai atdalīšanai nepieciešamas vairākas flotācijas kameras.

Ķimikālijas: šķidrais stikls 2–5 %, šķidrās ziepes vai taukskābes 1–3 %, nātrija peroksīds 1–2 %, virsmas aktīvās vielas 0,1–0,2 %, kompleksu veidotāji 0,4 %. Makulatūras baltums pēc apstrādes ir 58–59 %. Papildus var apstrādāt ar nātrija ditionītu. No makulatūras iegūtā papīra stiprība bieži ir lielāka nekā no koksnes masas iegūtā.

No rakstāmpapīra iegūto makulatūru nevar izmantot iepakojuma un kartona ražošanai, jo lielais koksnes masas saturs samazina stiprību.

5.3. Celulozes vai koksnes masas balināšana

5.3.1. Mehāniskās koksnes masas balināšana

Mehāniskajā koksnes masā paliek lielākā daļa koksnē esošā lignīna. Praktiski neiespējami ir visu to atdalīt ar balināšanu, un tas arī nav lietderīgi, jo ar to zaudēs lielu daļu no koksnes masas (20–30 %). Mehāniskajā koksnes masā cenšas sadalīt tikai krāsu veidojošos savienojumus vai grupas (hromoforās grupas), jo hromoforām grupām piemīt liela reaģētspēja. Tās viegli oksidējas un reducējas.

Mehāniskās koksnes masas balināšanai parasti izmanto ūdeņraža peroksīdu (H_2O_2) kopā ar nātrija hidroksīdu vai magnija karbonātu un nātrija silikātu bāziskās vides veidošanai. Ūdeņraža peroksīds bāziskā vidē selektīvi oksidē konjugētās hromoforās grupas (izņemot ar arēniem konjugētās). Ūdeņraža peroksīdu aktīvi sadala pārejas vērtības metāla joni (dzelzs, mangāna un vara), tāpēc, lai samazinātu ūdeņraža peroksīda zudumus, ieteicams pievienot stabilus helātus veidojošos savienojumu, piem., EDTA piedevu.

Mehāniskās koksnes masas balināšanai izmanto arī nātrija ditionītu $Na_2S_2O_4$ [NaOS(O)-S(O)ONa]. Ditionīts reducē hromoforās grupas. Tā kā ditionīts sadalās ar skābekli, tāpēc balināšanā pēc iespējas jāsamazina skābekļa klātbūtne.

Gan ūdeņraža peroksīdu, gan ditionātus izmanto arī no makulatūras iegūtās šķiedru masas un tipogrāfijas krāsas atlieku balināšanai.

Jāņem vērā, ka mehāniskās koksnes masas balināšanā „atkrāso" tikai krāsu veidojošās grupas, bet vēlāk fotoķīmiskās reakcijās no lignīna var veidoties jaunas grupas.

5.3.2. Celulozes balināšana

Celuloze satur mazāk lignīna nekā koksnes masa (<5 % salīdzinājumā ar līdz 30 % koksnes masā), tāpēc celulozes balināšanā mērķis ir palikušo lignīnu aizvākt. Balinot celulozi, būtībā notiek ķīmiska iegūtās celulozes delignifikācija. Celulozes ražošanas sākumā izmantoja nātrija hipohlorītu (NaClO), kas pagājušā gadsimta trīsdesmitajos gados tika aizstāts ar **hloru**. Hlora izmantošanas galvenais trūkums ir, ka reakcijā veidojas hloru saturošie organiskie savienojumi, kuriem metabolizējoties var izveidoties dioksīni un polihlorbifenili – kangēni savienojumi.

Balināšanas tehnoloģiskā secība ar hloru saturošiem sastāviem: celulozi apstrādā ar hlora gāzi, mazgā ar nātrija hidroksīda šķīdumu, lai atdalītu hlorētos lignīna fragmentus, apstrādā ar nātrija hipohlorītu, mazgā ar nātrija hidroksīda šķīdumu un vēlreiz apstrādā ar nātrija hipohlorītu.

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrow HClO + HCl$$

HClO reaģējot ar lignīnu, veidojas ūdenī un sārmos šķīstoši hlorlignīni. Vidē, kas tuva neitrālai, balināšana ar NaClO jāveic pēc iespējas zemā temperatūrā, jo temperatūrā virs 40 °C

$$NaClO + H_2O \leftrightarrow HClO + NaOH$$

$$3NaClO \rightarrow NaClO_3 + 2NaCl.$$

$NaClO_3$ nav balinošas īpašības. Hipohlorīta iedarbību aptur ar

$$NaClO + SO_2 + H_2O \rightarrow NaCl + H_2SO_3.$$

Balināšanu veic ar 10–15% masas hidromoduli, izņemot hlorēšanas stadiju, kurai tas ir 3,5 % sakarā ar zemu hlora šķīdību. Augsta lignīna satura gadījumā nepieciešams masu hlorēt 2 reizes. Celulozes koncentrēšanu izdara vakuuma cilindros līdz 26 %, pēc tam dubulto sietu presēs > 30 % un žāvē.

Hlora un hipohlorīta lignīnu noārdošās īpašības pamatojas uz to, ka hlors aizvieto ūdeņražus pie benzola gredzena un hipohlorīts oksidē lignīna aromātiskās grupas. Hlors pievienojas arī divkāršajām oglekļa – oglekļa saitēm. Bāziskā vidē hlors oksidē celulozi, tāpēc reakcija jāveic skābā vidē (pH 1,5). Pie pH>8 ar nātrija hipohlorītu notiek lignīna oksidatīva sadalīšanās. Nātrija hipohlorītu var izmantot gatavā veidā vai to radīt reakcijas vidē

$$2NaOH + Cl_2 \leftrightarrow NaOCl + NaCl + H_2O\,.$$

Lai samazinātu nevēlamo hlororganisko savienojumu veidošanos, hlora vietā izmanto hlora dioksīdu (ClO_2). **Hlora dioksīds** ir nestabila gāze ar vidēju šķīdību ūdenī. To iegūst no nātrija hlorāta

$$2NaClO_3 + H_2SO_4 + SO_2 \rightarrow 2ClO_2 + 2NaHSO_4 .$$

Hlora dioksīdu pielieto vāji skābā vidē pH 3–6. Lielākā daļa sulfātcelulozes tiek balināta ar hlora dioksīdu, jo tas arī labi savietojas ar melnā atsārma reģenerāciju.

Lignīna sadalīšanās produkti labi šķīst bāziskā ūdenī pH>7. Tā kā ar balinātāju oksidētie produkti var reaģēt tālāk, tāpēc, lai samazinātu balinātāja patēriņu, procesus sadala vairākos posmos, starp tiem veicot mazgāšanu ar bāzisku ūdeni.

Bezhlora balināšanas tehnoloģiskā secība: celulozi apstrādā ar skābekli, pēc tam ar ozonu, mazgā ar nātrija hidroksīda šķīdumu, pēc tam ar nātrija peroksīdu un beigās ar nātrija ditionītu ar mazgāšanu pēc katras iedarbības ar reaģentu.

Balināšana ar skābekli. Skābeklis ir biradikāls, kas pamatstāvoklī ir mazaktīvā tripleta stāvoklī un tieši var reaģēt ar brīvajiem radikāļiem vai aromātisko sistēmu ar spēcīgām elektrondonorām deprotonētām grupām pH >12. Skābeklis aktivēto aromātisko sistēmu sašķeļ pēc radikālu mehānisma un veido skābekli saturošus molekulas fragmentus. Pārejas metālu (Fe, Mn, Cu, Co) joni katalīzē šīs reakcijas. Skābekļa veidotie radikāļi, sevišķi hidroksiradikāls (HO·) var oksidēt celulozes hidroksilgrupas par oksogrupām. Stipri bāziskā vidē, kādā veic balināšanu ar skābekli, radušies karbonilsavienojumi dod atgriezeniskās aldolās kondensācijas reakcijas. Mangāna joni samazina celulozes sadalīšanos ar vēl nenoskaidrotu mehānismu.

Celulozes balināšanai ar ūdeņraža peroksīdu nepieciešami bargāki apstākļi nekā iepriekš aprakstītai mehāniskās koksnes masas balināšanai. Ūdeņraža peroksīds uz lignīnu iedarbojas ar radikāļu mehānismu, tam iespējama arī reakcija pēc jonu mehānisma. Ūdeņraža peroksīdu izmanto kopā ar skābekli.

Ozons ir ļoti spēcīgs oksidētājs, tāpēc balināšanā ar to jālavierē starp lignīna un celulozes destrukciju. Ozons pievienojas benzola gredzena divkāršai saitei, veidojot nestabilus molozonīdus.

Citi balināšanas aģenti. Izmēģināti dažādi reaģenti, bet tie dažādu iemeslu dēļ nav ieguvuši plašāku pielietojumu. Ekonomiskums un ekoloģiskās prasības ir galvenie faktori citu balināšanas avotu izvēlei. Par balinātājiem var izmantot dažādas peroksiskābes: peroksiskudrskābi, peroksietiķskābi, kālija peroksihidrogensulfātu, monoperoksifosforskābi, dimetildioksirānu, pēdējo iegūst reakcijas vidē no acetona.

Enzimātiskā balināšana. Enzīmus pagaidām lieto, lai palielinātu citu balinošo aģentu efektivitāti. Ksilānāzi izmanto lignīna saišu ar ksilāniem noārdīšanai. Iespējams, ka atradīs pielietojumu arī koksni noārdošo sēņu enzīmi. Panākumus sola arī gēnu inženierija un proteīninženierija.

5.4. Apkārtējās vides aizsardzības apsvērumi

Papīra un celulozes rūpniecība patērē lielu daudzumu ūdens un rodas atbilstošs daudzums notekūdeņu. Celulozes rūpniecības notekūdeņi satur izmantotos reaģentus un organiskās vielas. Celulozes balināšanā ar hloru veidojas dioksīns, kas ir ļoti stabils un ļoti toksisks savienojums. Tas uzkrājas pa barības ķēdi. Cilvēks gandrīz 90% dioksīna uzņem ar pārtiku.

5.5. Celulozes iegūšanas alternatīvās metodes

Lignīna šķīdināšana. Šķīdina lignīnu ar šķīdinātājiem temperatūrā no 140 līdz 220°C, un cenšas to izdalīt no koksnes. To veic atkārtotas darbības aparātos līdzīgi laboratorijā lietotajam Soksleta aparātam. Pēc tam šķīdinātāju atdestilē. Metodes priekšrocība, ka iegūst salīdzinoši labas kvalitātes lignīnu, ko var izmantot par izejvielu ķīmisko reaģentu un polimēru ieguvei. Par šķīdinātājiem izmanto ūdeni kopā ar acetonu, metanolu, etanolu, butanolu, etilēnglikolu, skudrskābi un etiķskābi un to maisījumus. Organiskā šķīdinātāja koncentrācija 40–80%. Mazāk polāri šķīdinātāji labāk šķīdina lignīnu, piemēram, etanols un butanols. Procesa attīstība nav tikusi tālāk par lielāka mēroga pilotiekārtām.

Enzimātiskā lignīna sadalīšana. Izmanto sēnes, kas noārda lignīnu ar lignīna peroksidāzēm.

Mehāniskās koksnes masas iegūšanas tehnoloģijas alternatīva ir tvaika sprādziens. Tajā augstā temperatūrā – 200–220 °C koksni apstrādā ar piesātinātu tvaiku zem liela spiediena un pēkšņi spiedienu nomet. Koksnē esošais ūdens iztvaiko un tvaiks sarauj koksnes struktūru. Arī ar šo tehnoloģiju iegūtā celuloze jāatbrīvo no lignīna ar „vecajām" metodēm.

5.6. Papīra rūpniecība

5.6.1. Izejvielas

Celulozei papīra ražošanai jābūt ar iespējami garākām šķiedrām un jāsatur noteikts daudzums hemicelulozes un lignīna, lai nodrošinātu optimālo papīra masas veidošanos.

Hemicelulozēm raksturīga uzbriešana, kas ļauj tām aizpildīt tukšumus starp papīra šķiedrām un veidot šķērssaites starp tām žāvēšanas procesā. Hemicelulozes atvieglo arī fibrilizāciju malšanas procesā. Pārmērīgs hemiceluložu saturs papīra masā samazina caurspīdīgumu un izturību pret berzi. Papīra stiprību palielina ilgstoši maļot ar mazu hemiceluložu saturu vai īslaicīgi ar lielu hemiceluložu saturu.

Lignīna saturs palielina papīra dzeltēšanu, skanīgumu, cietību un plastiskumu, jo tas ir termoplastisks. Liels lignīna saturs koksnes masā samazina papīra stiprību. No izejvielas ar mazāku lignīna saturu nekā koksnes masā, piemēram, no puscelulozes iegūtam papīram ir mazāka cietība, stoprība un blīvums. Ar zemu lignīna saturu, piemēram, no balinātas celulozes iegūtam papīram ir liela izturība, bet tam nav skanīguma. Ar ļoti zemu lignīna saturu, piemēram, no celulozes ķīmiskai pārstrādei iegūstam irdenu, vatei līdzīgu produktu, piemēram, maza blīvuma filtrpapīru.

Ekstraktvielas piedod smaku nebalinātai celulozei.

Sveķi aizsprosto papīmašīnas sietus, veido plankumus un atrāvumus.

Ūdens. 1 kg celulozes iegūšanai: nebalinātai celulozei – 250–300 l, balinātai – 450–500 l, celulozes ķīmiskai pārstrādei – 700–1000 l, ietinamam papīram – 30–200 l, iespiedpapīram – 50–300 l, augtas kvalitātes celulozei – 200–1000 l, ūdens nedrīkst saturēt mehāniskus un ķīmiskus piemaisījumus. (Mn, Fe), tā cietība ne vairāk kā 10 mg 1 l ūdens, pH 6,5–7,5, temperatūrai jābūt zemai un nemainīgai.

Krāsvielas. Papīrs, kas satur lignīnu, kas piedod anjona raksturu, viegli krāsojas ar bāziskām krāsvielām. Subtraktīvās krāsvielas labi saistās ar celulozi. Tā neder koksnes masu saturošu papīru krāsošanai.

Optiskie balinātāji. Izmanto paīra baltuma pastiprināšanai, jo maskē dzeltenīgumu.

Papīra pildvielas palielina papīra masu, baltumu, gludumu, kartona ražošanā aizstāj arī dārgās šķiedrvielas. Izmanto silikātus (kaolīnu, talku), sulfātus (ģipsi), karbonātus (krīts), oksīdus (TiO_2) un sulfīdus (ZnS, ZnS+$BaSO_4$).

Līmvielas. Piedod hidrofobitāti, palielinātu izturību. Kolofonijs, ko izmanto nātrija sāļu veidā, alkilketoni, akrilskābes un maleīnskābes kopolimēri, montānvasks, ko iegūst, ekstrahējot bituma akmeņogles, parafīns, ciete, karboksimetilceluloze, mannogalaktāni, šķidrais stikls, galdnieku līme, polietilēnimīns, melamīna formaldehīda sveķi, poliakrilamīds.

Nātrija sulfāts un nātrija aluminmāts. Veicina līmes koloīda nosēšanos uz papīra šķiedrām.

Kaļķakmens sulfītcelulozes ražošanai.

Sērs SO_2 iegūšanai, šķidrais SO_2.

Nātrija sulfāts (glaubersāls) un **karbonāts** (bezūdens) sulfātcelulozes vārīšanai.

Balinātāji. Hlors, nātrija hipohlorīts (NaClO), nātrija hlorīts ($NaClO_2$). Ļoti efektīvs hlora dioksīds (ClO_2), ūdeņraža peroksīds H_2O_2, nātrija peroksīds (Na_2O_2).

NaOH vārīšanai.

5.6.2. Papīra masas sagatavošana

Ar papīra masas sagatavošanu jāsaprot visas tehnoloģiskās darbības, kas nodrošina tās gatavību padevei uz papīrmašīnu. Pie tām pieder:

- pusfabrikāta sadalīšana šķiedrās un malšana;
- dažādu šķiedru maisījuma iegūšana;
- pildvielu, krāsvielu un līmes pievienošana papīrmasai.

Papīra īpašības atkarīgas no izmantotām šķiedrām, ķīmiskajiem palīgmateriāliem un malšanas režīma. Masas malšana ir nozīmīgākā operācija masas sagatavošanā.

Malšanas nozīmīgākie procesi ir

- šķiedru saīsināšana;
- fibrilizācija;
- uzbriešana.

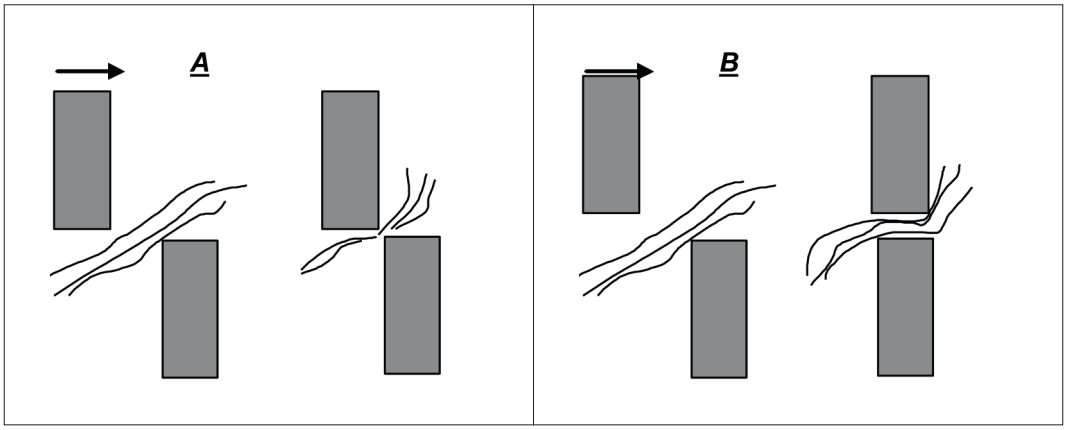
Celulozei ir doba šķiedra, kuras sieniņas sastāv no daudziem slāņiem, ko sauc par lamelēm, ko savukārt veido liels skaits mikrofibrilu. Malšanas laikā ar nažu garnitūras **griezošo iedarbību** var notikt ievērojama šķiedras vidējā garuma saīsināšanās un tās lokanības samazināšanās, piem., malšanā egles celulozes šķiedras resnuma un garuma attiecība izmainās no 1:80 līdz 1:10, ko izdara malšanas nažu šķautnes. Tā intensitāti izmaina, mainot kustīgo un nekustīgo nažu attālumu.

Ar **fibrilizāciju** saprotama šķiedras sašķelšana garenvirzienā. Nažu spiedošas vai berzošas iedarbības rezultātā noārdās saistība starp atsevišķām šķiedras fibrilām un mikrofibrilām, kas palielina šķiedras aktīvo virsmu un spēju savstarpēji saistīties papīra loksnes veidošanas gaitā.

Uzbriešanai ir izšķiroša loma malšanā, sevišķi tā ietekmē fibrilizāciju. Šķiedrai ūdenī uzbriestot, tās diametrs palielinās par 10–30%, kamēr garums izmainās tikai aptuveni par 0,1%. Ūdens iedarbībā šķiedras paliek mīkstākas un elastīgākas. Jo plastiskās ir šķiedras, jo tuvāk tās var ar otru saistīties ar starpmolekulārajām saitēm starp šķiedrām papīra loksnes žāvēšanā. Ūdeņraža saites veidojas, ja kontakta virsmas ir ap 0,26 nm attālumā.

Briešana un fibrilizācija ir galvenie faktori, kas nosaka malšanas procesu un iegūtā paīra stiprību. Masas briešana samazinās līdz ar temperatūras paaugstināšanos tāpēc, ka hidratācija (ūdens saistīšana) ir eksotermisks process (ar siltuma izdalīšanos).Uzbriešanu samazina arī skāba vide, jo mazāks pH, jo sliktāka uzbriešana, tāpēc ieteicamāka ir malšana bāziskā vidē. Uzbriešanu ietekmē arī izmantotās celulozes ķīmiskais sastāvs – jo vairāk tajā hemicelulozes, jo labāka šķiedru uzbriešana, un mazāk laika nepieciešams tās malšanai. Maksimālā uzbriešana sasniedzama ilgstošā laikā, tāpēc nepārtrauktas papīra masas sagatavošanas līnijās jāiekļauj uzbriešanas baseini.

Šķiedras saīsināšanās, fibrilizācija un uzbriešana notiek vienlaicīgi, bet ar režīma izmaiņām, kādu no tām var pastiprināt, tāpēc iegūto masu iedala plokošā un treknā masā.



62. att. Papīra masas malšana: A – plokošai, B – treknai masai.

Plokošai masai raksturīga laba ūdens atdeve, pūkainums, uzsūcamība, mīkstums, bet maza izturība. Fibrilizēto masu, ko iegūst maļot ar saspiešanu, sauc par trekno tās gļotainā rakstura dēļ. Tā ar grūtībām atūdeņojas, un no tās iegūts papīrs ir ar skanīgumu un lielu izturību. Šķiedru malšanā treknās masas iegūšanai noārdās šķiedru kapilāri un masai ir pazemināta ūdens uzsūcamība. Plokošas masas malšanā kapilāri saglabājas.

Malšanas raksturošanai izmanto četrus masas veidus:

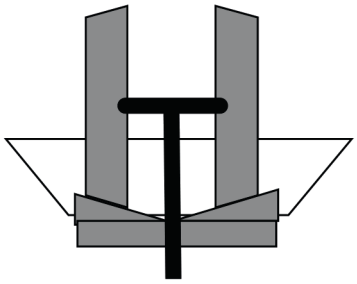
- garšķiedrainu un plokošo, kam šķiedras maz saīsinātas un gandrīz neatšķiras no pusfabrikāta;
- īsšķiedrainu, plokošo iegūst galvenokārt no sausa pusfabrikāta, un tai pēc taustes raksturīgs graudainums;
- garšķiedrainu, treknu iegūst ar intensīvu fibrilizāciju, ilgstoši maļot slapju celulozi maigos apstākļos;
- īsšķiedrainu, trekno iegūst līdzīgos apstākļos, tikai malšanas beigās samazina attālumu starp zobiem, kas palielina spiedienu.

Plokošo masu iegūst, zemas koncentrācijas 3–3 % masu maļot ar ruļļiem vai 2,5–3 % masu ar rafinieru ar asiem nažiem, šajā gadījumā samazinās malšanas ilgums, kas samazina uzbriešanu.

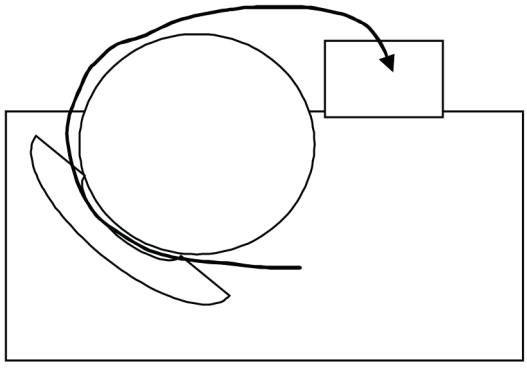
Treknās masas malšanu veic ar lielu koncentrāciju (6–6 %) ar ruļļiem vai 4–6 % masu ar rafinieru pēc iespējas zemākā temperatūrā ar platiem nažiem, ilgstoši, kas veicina uzbriešanu. Spiediens plokošās masas iegūšanai ir 40–70 N cm^{-2}, bet treknai tikai 10–30 N cm^{-2}.

5.6.2.1. Masas sagatavošanas tehnoloģija

Lai palielinātu malšanas iekārtu kalpošanas laiku un ekonomētu enerģiju, pusfabrikātus iepriekš sasmalcina speciālās iekārtās – skrejdzirnās. Skrejdzirnās bazalta vai granīta koniski akmeņi montēti uz horizontālas ass, kas savukārt nostiprināta uz vertikālas ass, ko piedzen motors. Pamatni veido arī bazalta vai granīta akmens.



63. att. Srejdzirnas.



64. att. Veltņa trumuļa darbība ar masas pārmešanu pār to.

5.6.2.2. Mūsdienīgas papīra masas sagatavošanas tehnoloģijas

Veltņa trumuļa funkcijas mūsdienīgās līnijās izpilda sekojošos aparātos:

- sadalīšana šķiedrās – hidroatšķaidītājos;
- masas akumulēšana un uzbriedināšana –masas baseinos;
- masas šķiedru vīkšķu un mezglu atdalīšana – speciālās iekārtās;
- malšana – dzirnavās;
- komponentu sajaukšana maisīšanas baseinos vai dozēšanas un maisīšanas stacijās.

Hidroatšķaidītājos, kurus sauc arī pār **turboatšķaidītājiem, makulatūras** masa ar koncentrāciju 3–8 % ar mehānisku un iekšēju berzi pārvēršas tādas konsistences masā, ko tālāk var transportēt ar sūkņiem, pie tam enerģijas taupīšanas dēļ sabiezējumus un mezglus necenšas novērst, izdarot to speciālās iekārtās. Hidroatšķaidītājs ir tilpne, kurā ar lielu ātrumu (300 apgr. min^{-1}) rotē caurumots turbodisks, kam apkārt novietotas caurumotas plāksnes. Citos hidroatšķaidītājos caurumotās plāksnes novietotas zem propellera tipa maisītāja, kas ļauj saglabāt tīrus sietus. Caurumu diametrs 10 mm.

Hidroatšķaidītājs var darboties gan periodiskā režīmā ar masas koncentrāciju 3–4 %, gan nepārtrauktā režīmā (5–8 %). Periodiskas darbības aparātā ielaiž 50–70 % nepieciešamā ūdens tilpuma, pēc tam iekrauj šķiedru materiālu. Atkarībā no aparāta diametra tas var būt ruļļos, ķīpās vai pat ķīpu vai ruļļu kopas uz paliktņiem, iepriekš atbrīvojot no iepakojuma stieples vai tērauda

lentes. Nepārtrauktas darbības iekārtām ir grīstu atdalītāji, kas ļauj pat iepakojuma stiprinājumu tikai iegriezt, to nenoņemot, lai veidotos stipra grīste. Hidroatšķaidītāju iztukšo savācēja baseinā, ko sauc arī par iemērkšanas baseiniem, kaut arī tajos šķiedras tikai ierobežoti uzbriest.

Papīra masas šķiedru vīkšķu un mezglu atdalīšana.To izdara speciālās iekārtās, kas darbojas uz turbulences un trieciena-atsitiena iedarbību. Ļoti ātras rotācijas dēļ tiek sadalīti sabiezējumi un mezgli, kā arī sagrautas šūnu ārējās sieniņas. Šī iemesla dēļ iekārtas ieteicams izmantot makulatūras sabiezējumu un mezglu sadalīšanai un arī masas mehāniskās stiprības palielināšanai.

Masas lineārais ātrums ir 20–30 m s^{-1} salīdzinājumā 14–17 m s^{-1} parastā tipa rafinieros. Konstrukcija var būt veidota no viena rotējoša diska starp diviem stacionāriem diskiem. Visos diskos ir iefrēzēti iedobumi un izvirpoti atvērumi, kas rotējot rada trieciena–atsitiena efektu. Atkarībā no konstrukcijas spraugu starp diskiem var regulēt. Lielo apgriezienu dēļ (3000 apgr. min^{-1}.) speciālās iekārtas jutīgas pret svešķermeņiem, tāpēc nepieciešams līnijā iekļaut lielas koncentrācijas masas attīrītājus un magnētiskos atdalītājus.

Malšana nepārtrauktas darbības dzirnavās. Dzirnavas ar šauriem nažiem speciāli paredzētas šķiedru saīsināšanai. Eiropā plaši izmanto **nepārtrauktas darbības koniskās dzirnavas** ar vidējo aploces ātrumu 15–17,5 m s^{-1}, kurās lielā ātruma dēļ masas suspensija centrbēdzes spēka ietekmē tiek atsviesta uz statora nažu šķautnēm, kur tās tiek saspiestas un saplēstas, tikai nedaudz izmainot šķiedras garumu.

Koniskajos rafinieros rotors ar nažiem rotē statorā. Atkarībā no masas rakstura nažu platums ir 5–22 mm vai jaukta garnitūra. Atstarpi starp rotoru un statoru regulē, pārvietojot rotoru ass virzienā. Pēdējā laikā izmanto koniskos rafinierus ar tupu 60° konusu.

Disku rafinieriem ir vai nu viens stacionārais un viens rotējošais disks, vai divi pretēji rotējoši diski, vai trīs diski, no kuriem viens ir rotējošs. Aploces ātrums 17–25 m s^{-1}, izmantojot bazalta nažu garnitūru.

5.6.3. Ķīmisko palīgmateriālu izmantošana un ietekme

5.6.3.1. Masas piesūcināšana ar līmi

Piesūcināšana ar sveķiem. Papīra loksni veido garākas un īsākas fibrilizētas šķiedras ar pildvielu daļiņu iekļāvumiem. Lielais kapilāru daudzums šķiedrās un starp tām veicina ūdens uzsūkšanu, kas būtiska tikai dažām papīra šķirnēm, piemēram, filtrpapīram, pergamenta pamatnei. Lielākā daļā gadījumu vajadzīga tieši ūdens necaurlaidība.

Uzsūkšanas spēja samazinās ar malšanas intensitāti, kas samazina kapilāru skaitu. No treknas masas iegūtam papīram raksturīgs caurspīdīgums, jo nav ar gaisu aizpildītu poru, bet tomēr uzsūcamības samazināšanai nepieciešams ievadīt attiecīgas piedevas. Daļēja hidrofobizācija notiek tikai uz šķiedras virsmas, un papīru gatavo no plokošas hidrofobizētas masas, kas ir necaurlaidīga ūdenim, bet ir gaisa caurlaidīga. Hidrofobizācijai izmanto kolofoniju, ko bāziskā vidē pārveido kolofonija ziepēs jeb sveķu ziepēs. Ja sveķu ziepes satur daudz brīvas sveķskābes, tad veidojas emulsija, kuru sauc par balto (sveķu līmes emulsija).

Pēc pievienošanas papīra masai samazinās sveķu ziepju pH un tās sveķskābes kopā ar nepārziepotiem sveķiem izkrīt nogulsnēs. Lai to veicinātu, masai pievieno alumīnija sulfātu, kas samazina pH un veicina nātrija rezināta pārvēršanos nešķīstošā alumīnija rezinātā. Ir arī citi uzskati, kas pieņem, ka veidojas alumīnija hidroksīds un brīvas sveķskābes. Abas teorijas ir nepilnīgas. No šodienas viedokļa var pieņemt, ka masas piesūcināšanu ar līmi var uzskatīt par koloidāli–ķīmisku reakciju. Lai process būtu sekmīgs, jānodrošina, lai pēc alumīnija sulfāta pievienošanas masas pH būtu 4,4–4,7, bet, ja izmanto līmi ar lielu sveķu saturu, tad pH 5–5,5. Papīra žāvēšana jāuzsāk zemā temperatūrā. Žāvēšanas cilindru temperatūra nedrīkst pārsniegt 70 °C, ja papīra sausums ir līdz 50 %. Otro žāvēšanas fāzi veic augstā temperatūrā, lai notiktu līmes saķepšana 120–135 °C, bet ar lielu sveķu saturu 80–90 °C. Līmes emulsiju sagatavo ar koncentrāciju 15–40 g l^{-1}.

Pastiprinātā sveķu līme. Lai ietaupītu deficīto kolofoniju, līmi ķīmiski modificē ar maleīnskābes anhidrīdu, kas piedod palielinātu stabilitāti un uzlabotu hidrofobizācijas īpašības Izmanto arī alkilketonu, akrilskābes maleīnskābes kopolimēru sintētiskās līmes.

Līmes izgulsnēšanai uz šķiedrām lieto $Al_2(SO_4)_3$.18 H_2O un $Al_2(SO_4)_3$.12 H_2O, ko nepieciešams iepriekš izšķīdināt un vienmērīgi iemaisīt masā. Izmanto 10 % šķīdumu. Ar savu buferējošo darbību alumīnija sulfāts nodrošina pH 4,5–5,5. Ja ūdenim ir liela cietība, tad palielinās alumīnija

sulfāta patēriņš. Lai to daļēji kompensētu, pievieno sērskābi pH ieregulēšanai. Izmanto arī nātrija aluminātu, jo tad var hidrofobizēt pie pH 5,5–6.

Sveķu līmes aizvietotāji. Pārziepots montānvasks 20–30 g l^{-1}, bet ar to samazinās papīra stiprība un tas izmantojams tikai ietinamā papīra ražošanai. Izmanto arī parafīnu kopā ar 20 % kolofoniju. Izmanto arī cieti, šķidro stiklu, silikonus. Pietiek ar 0,1 % silikona kopā ar kolofoniju, lai iegūtu papīru rakstīšanai ar tinti.

5.6.3.2. Papīra pildvielu pievienošana.

Papīra pildvielas negatīvi ietekmē papīra stiprību un piesūcināšanu ar līmi. Pievieno kaolīnu piena veidā 200–1000 g l^{-1}. Pildvielas aizturēšana ir 55–80 %, ja ievērots tehnoloģiskais režīms, pretējā gadījumā, nepieciešami 30–40 % pildvielu. Aizturēšanu var palielināt ar alumīnija sulfātu, šķidro stiklu, karboksimetilcelulozi un sintētiskajiem polielektrolītiem (poliakrilamīdu, poliamīdamīnu, polietilēnimīnu).

5.6.3.3. Papīra krāsošana

Ja krāso masu, tad krāsvielu pievieno malšanas laikā: krāsviela → sveķu līme → nogulsnētāja līdzeklis.

5.6.3.4. Papīra ūdensizturības īpašības palielināšana

Iemērcot ūdenī, parastais papīrs zaudē līdz pat 95% izturības. Līmēšana ar sveķiem, montānvasku vai parafīnu nevar nodrošināt papīra stiprības saglabāšanos ūdenī, bet tikai paildzina procesu. 30–50 % stiprības saglabāšanos pēc mērcēšanas ūdenī var nodrošināt tikai ar papildu ķīmikālijām: polietilēnīmīniem, urīnvielas formaldehīda vai melamīna formaldehīda sveķiem. Polietilēnimīnu izmanto tikai uzsūcošu papīra ūdensizturības palielināšanai, piemēram, filtrpapīram. Tas palielina papīra no balinātās celulozes dzeltēšanu.

Urīnvielas formaldehīda sveķus izmanto ūdensizturīga papīra ražošanai. Īpašības izveidojas tikai pēc papīra 2–4 nedēļu izturēšanas, sveķu patēriņš 2–8%.

Melamīna formaldehīda sveķi piedod papīram labāku ūdens izturību nekā iepriekšējie, tāpēc sauso izbrāķēto papīru sadalīt šķiedrās hidroatšķaidītājos var tikai ar speciālu līdzekļu palīdzību.

5.6.3.5. Papīra masas atūdeņošanas intensifikācija

Augsta maluma papīra masas atūdeņošanās papīrmašīnā ir apgrūtināta, tāpēc lieto atūdeņošanās veicinātājus: polietilēnimīnu, akrilskābes katjonās polimerizācijas produktus, katjonos poliamīdus. Visplašāk lieto polietilēnimīnu.

5.6.3.6. Recirkulējamā ūdens koagulanti

No notekūdeņiem šķiedras atdala ar flotāciju, sedimentāciju un filtrēšanu. Tikai sīkās šķiedras un pildvielas ir puskoloidālā veidā un ar mehāniskiem līdzekļiem tās nevar atdalīt, tāpēc izmanto alumīnija sulfātu, kaulu līmi, sulfurētas sveķskābes.

Papīra masas maisīšana un uzglabāšana. Uzglabā baseinos ar horizontālu vai vertikālu propellera tipa maisītāju. Uzglabāšanas laiks no pusstundas līdz divām stundām.

5.6.3.7. Papīra masas atšķaidīšana un attīrīšana pirms papīrmašīnas

Pirms ievadīšanas papīrmašīnā gatavo masu vēlreiz nepieciešams attīrīt; to veic ar stipri atšķaidītu masu. Piesārņojuma avoti ir: pusfabrikātu uzglabāšanas vieta, izmantotais ūdens, baseinu un cauruļvadu piesārņojums, palīgmateriālu nepietiekama ķīmiskā tīrība, gļotu veidošanās.

Masas atšķaidīšanu nosaka papīra mašīnas sieta daļas konstrukcija un garums, masas malums, papīra viena kvadrātmetra masa, šķiedru veids, šķiedru suspensijas temperatūra. Atkarībā no izgatavojamā papīra šķirnes masu atšķaida līdz 0,1–0,3%. Jo lielāka tās koncentrācija, jo tā treknāka un veidojas biezāks papīrs. Atšķaidīšanai izmanto no papīrmašīnas recirkulējošo ūdeni. Atšķaidīšanā izmanto baseinus ar propellera maisītājiem un pat rafinierus.

5.6.3.8. Papīra masas attīrīšana

Smilšu ķērājs ir gara siles veida tekne ar tajā ievietotām 7–20 cm augstām šķērssienām 30–50 cm attālumā cita no citas 45–60° leņķī pret straumes virzienu. Plūsmas ātrums 10–17 m min^{-1}.

Centrbēdzes šķirotāji – atdala piemaisījumus ar centrbēdzes spēku, diemžēl aparāts jāattīra ik pēc 8–24 stundām, tāpēc darbs apstājas un rodas lieli šķiedras masas zudumi.

Izmanto arī virpuļattīrītājus, kuros iespējams atdalīt sīkas smilšu daļiņas, bet darbībai nepieciešams liels spiediena kritums.

Šķiedrai vienāda blīvuma daļiņu atdalīšana. Mezglu atdalīšanai izmanto spraugas, caur tām masu izspiež ar mazu spiedienu. Spraugu platums 0,25–1,0 līdz pat 2,0 mm kartonam. Spraugveida siets vibrē vai sadalīšanu veic separatoros.

5.6.4. Papīra veidošana papīrmašīnā

Masas padošana. Masas padošanas sistēmai jānodrošina masas homogēniskums (vienāda koncentrācija) un vienmērīga padeve.

Masas deaerāciju realizē **virpuļa deaeratoros** vai vakuumkamerās **dekulatorā**, izsmidzinot masu caur daudzām sprauslām.

Masas vienmērīgu padevi nodrošina ar:

- daudzu cauruļu sadalītāju, ko izmanto mūsdienīgās augstražīgās mašīnās;
- daudzu ceļu sadalītāju;
- šķērseniskiem sadalītājiem.

5.6.5. Sieta galda mašīnas

Spiediena kaste. Masas izteces ātrumam no spiediena kastes jābūt nedaudz mazākam par sieta ātrumu, lai nodrošinātu šķiedru orientāciju. Izplūdes spraugas platums atkarīgs no masas patēriņa, koncentrācijas un spiediena augstuma. Visbiežāk izmanto atklāta tipa spiediena kastes, tajās masas augstums atkarīgs no mašīnas ātruma un var sasniegt 12 m pie ātruma 1000 m min^{-1}. Pirms spraugas, lai palielinātu masas dispersitāti, ievieto caurumotu vārpstu vai plākšņveida sadalītāju. Augstražīgām mašīnām, kam kastes augstums ir liels, ievieto šķērssienas masas vienmērīgai plūsmai, lai novērstu masas flokulāciju. Lai samazinātu kastes augstumu, izmanto slēgtas kastes ar gaisa spilvenu virs masas.

Sieta daļa. Ļoti atšķaidīta masa (0,4–1,2%) ātri jāatūdeņo līdz 18–20%.

Papīra formēšana. Tās būtība ir filtrēšana, kurā uz sieta izveidojas šķiedrains slānis. Sevišķi intensīvi tas notiek reģistra daļā, kas veido 1/3 sieta galda garuma. Tajā pieļautās kļūdas nav iespējams pēc tam izlabot. Lai nenotiktu flokulācija, nepieciešams ātri aizvākt ūdeni, bet pārāk strauja ūdens aizvadīšana var līdzi aizraut sīkās šķiedras un pildvielas daļiņas, radot nevienmērīgu sadalījumu biezumā. Maksimālā pildvielas koncentrācija veidojas masas vidū. Ūdens atdalīšana notiek gan smaguma spēka ietekmē, gan ar vakuumu.

Papīra veidošanos uz sieta var iedalīt trīs zonās:

- masas uznešanas uz sieta zona;
- loksnes veidošanās zona;
- nosūkšanas zona ar sekojošu slapjās loksnes noņemšanu.

Galvenais instruments ir siets, ko izgatavo no fosfora, vara un alvas sakausējuma vai sintētiska materiāla. Sieta garums 10–40 m, platums 0,5–12 m.

Spiediena kastes sprauga atrodas apmēram **sieta veltņa** līmenī. Tas ir ar vara apvalku un lielu diametru, lai samazinātu sieta nodilumu lieces deformācijās. To piedzen siets.

Sieta galds. Galda virsmu, kas saskaras ar sietu, izgatavo no koka vai plastmasas.

Reģistra vārpstas ne tikai balsta sietu, bet arī veicina ūdens atdalīšanu. Izgatavo no bronzas, misiņa vai tērauda ar gumijas pārklājumu, kā arī alumīnija ar plastmasas pārklājumu. Sākuma daļā vārpstu attālums mazāks nekā beigu daļā. Vārpstas griežoties līdzi rauj ūdeni. To diametrs 80–350 mm un skaits atkarīgs no ātruma un masas rakstura.

Atstarošanas plāksnes un deflektori novērš ūdens pārnešanu uz nākošo reģistra vārpstu un ūdens noņemšanu no sieta otras puses.

Nosūcošās kastes un hidroplāksnes. Tās kalpo ne tikai sieta balstīšanai, bet arī ir atūdeņošanas elementi, to izmantošana nepieciešama mašīnās ar ātrumu >250 m min^{-1}. Kastēs vakuums

0,3–1 mm H_2O staba. Tās izvieto papīra formēšanas beigu posmā. Samazinoties masas mitrumam nosūcošajā kastē, vakuumu palielina. Lai samazinātu sieta berzi, nosūcošās kastes virsmu izgatavo no teflona vai cita mazas berzes pretestības materiāla.

Sieta vibrācijas nodrošina šķiedru orientāciju ne tikai garenvirzienā. Vibrāciju frekvence 200–400 svārstību minūtē un amplitūda 3–6 mm. Tiek vibrēta galda reģistra daļa.

Izlīdzinātājs ir ar nerūsējoša tērauda sietu apklāta vārpsta, un to novieto virs sieta starp atsūcošām kastēm. Tā diametru nosaka mašīnas darbībās ātrums – no 300 mm pie ātruma < 80 un līdz 800 pie ātruma līdz 400 m min^{-1}. Izlīdzinātāju balsta divas atbalstvārpstas. To attīra ar smidzinātāju, aiz kura novieto to noslaukošu audumu. Tā uzdevums izlīdzināt loksni, izjaukt putas un gaisa burbuļus, sablīvēt papīru un atūdeņot, kā arī izveidot ūdenszīmes.

Gaučprese ir sieta dzinējs un to izmanto tikai papīrmašīnām ar ātrumu <200 m min^{-1}. Tā veidota no divām apakšējām vārpstām un augšējās vārpstas ar novirzi atpakaļ. Apakšējai vārpstai ir mazāks diametrs un tā pārklāta ar varu, augšējā vārpsta pārklāta ar vilnas audumu.

Nosūcošais gaučveltnis veidots no liela diametra nosūcējveltņa un maza diametra piespiedējveltņa, tā izmantošanas trūkums ir papīra abu virsmu atšķirība.

Papīra lentes noņemšana. Tradicionāli to noņem radiāli vai tangenciāli. Radiāli noņemot, lente tiek lauzta. Ātrdarbības mašīnās to veic ar nosūcošiem vakuumcilindriem, kuru auduma pārklājumam tiek piesūkta lente, kuru tālāk prese nodod pirmajai vārpstai.

5.6.6. Cilindra mašīnas

Uz galda tipa mašīnām var izgatavot papīru ar virsmas masu līdz 300 g m^{-2}.

Cilindra vai apaļa sieta mašīnās papīrs tiek veidots no mazas koncentrācijas masas 0,2–0,8% uz nepārtraukti rotējoša cilindriska sieta, atūdeņojot ar līmeņa starpību vannā un cilindrā. Lenti noņem ar noņemšanas velni. Vēsturiski vecākas ir mašīnas ar masā iegremdētu ¾ cilindru.

Mašīnās ar daļēji iegremdētu cilindru masa veidojas tikai uz nelielas cilindra daļas. Lai uzlabotu kvalitāti, izmanto vakuumcilindrus, to ātrums 100–250 m min^{-1}, platums 2000–6000 mm, masas koncentrācija 0,2–1,2 %, lentes masa 40–120 g m^{-2}, cilindra diametrs 1000–1300 mm. Šādas mašīnas sastāv no 6–10 vakuumu formējošiem cilindriem, dodot iespēju iegūt lielas virsmas masas kartonu. Loksni noņem piespiedējveltnis. Ātras darbības mašīnās tam ir nosūcošā darbība ar vakuumu. Kombinētās mašīnās ārējo kartona kārtu veido ar galda mašīnām.

5.6.7. Šķiedru uztvērēji

Lai izmantotu ūdeni, to atgriež masas atšķaidīšanai, bet nelielos daudzumos tas jāattīra. Gan vienā, gan otrā gadījumā nepieciešams atdalīt šķiedras, ko veic šķiedru uztvērējos sedimentācijas, flotācijas, filtrācijas tipa uztvērējos.

5.6.8. Preses daļa

Slapjās preses. Ja enerģijas patēriņš sieta daļā ūdens aizvadīšanai ir 1, tad presē 67, bet žāvētavā 325. Papīra loksnes transportēšana presē notiek ar audumu, kas arī daļēji uzņem ūdeni. Jaunākās iekārtās preses vārpstas ir nosūcošas. Parastās slapjajās presēs augšējais veltnis novirzīts uz formēšanas pusi, bet nosūcošajās – uz žāvēšanas pusi. Mūsdienīgās mašīnās preses daļu veido divas vai trīs preses.

5.6.9. Žāvēšanas daļa

Kontaktžāvēšana ir efektīvāka, jo nodrošina labāku siltuma atdevi papīra loksnei. Konvekcijas žāvēšana ir mazāk efektīva, bet tā notiek starpposmā starp žāvēšanas veltņiem. Žāvēšanas cilindri sadalīti pa grupām, katrā ne mazāk par trim. Ap atsevišķu grupas cilindru apvijas nepārtraukta papīra loksne uz sieta, kas to transportē un piespiež pie sildošās virsmas. Sieta žāvēšanai vēl ir papildu veltnis. Veltņus silda ar tvaiku. Sildīšanas cilindra diametrs 1500 mm. Tā diametrs var sasniegt pat 6000 mm. Cilindrus izgatavo no čuguna. Tvaikus aizvada ar nosūcēju pārsegiem. Daļu enerģijas cenšas atgriezt siltumapmainītājos svaiga gaisa uzsildīšanai, ko pēc tam papildus uzkarsē ar tvaiku. Auduma lenti veido vilnas vai kokvilnas audums attiecīgi 3500 vai 180 g m^{-2}. Kokvilnas audumā izmanto arī karstumizturīgas šķiedras. Papīra sausums nedrīkst pārsniegt 92–94 %. Žāvēšanā papīrs sarūk 1,5–2 reizes biezumā un 1–8 % platumā.

5.6.10. Papīrmašīnas beigu daļa

Dzesēšanas cilindrs atdzesē papīru no 75–85 °C līdz 20–30 °C lai novērstu pāržāvēšanas (sevišķi malās) trauslumu. Parasti 1–2 cilindri. Mašīnas **kalandru** izmanto, lai palielinātu gludumu, izmanto divu valču mitro kalandru, ko izvieto žāvēšanas iecirknī. Parasti tajā ir 5–8 vaļči, kas novietoti cits zem cita. Papīru uztin uz četrstūrainas vārpstas, uz kuras uzmauc čaulu. Ātrgaitas mašīnās izmato sarežģītāku iekārtu, ko sauc par tambūru.

5.6.11. Speciālās iekārtas

Līmes spiede. Par līmi izmanto modificēto cieti, karboksimetilcelulozi, dzīvnieku līmi, kazeīnu, parafīna emulsiju, vasku. Līmes spiedi izvieto papīrmašīnā pirms pēdējās žāvēšanas sekcijas, kad papīra sausums ir > 80 %. Līmi uznes ar valčiem. **Vācu spiede** ļauj iegūt papīru ar vienas puses lielāku gludumu, piemēram, iepakojuma papīram, un darbojas ar lielu spiedienu (50 atm līdz pat 100 atm). Izvieto žāvēšanas iecirknī, kur papīra sausums ap 60 %. Sausā brāķa pārstrādi izdara **hidroatšķaidītājos vai kalandros**.

5.6.12. Papīra apdare

Kontroles pārtīšana. Sagriešana garumā. Samitrināšana pirms kalandrēšanas.

Kalandrēšana. Ar kalandrēšanu saprotama papīra saspiešana starp valčiem, no kuriem viens ir metālisks, bet otrs no papīra. Papīra mitrums pirms kalandrēšanas ir 4–12 %. Kalandrēšanas veltņu diametrs: apakšējā 400–600 mm un augšējā metāliskā 350–450 mm; vidējo metālisko 200–250, papīra 300–400 mm. Vidū ievieto divus papīra veltņus, lai papīru saspiestu no abām pusēm. Spiediens 10– 50 MPa, veltņa platums 1–6 m. Pergamīna kalandrs satur līdz 20 veltņu. **Frikcijas kalandrā**, ko veido trīs veltņi – divi metāla un viens papīra, kas novietots starp metāla veltņiem. Metāliskie veltņi griežas ar atšķirīgiem ātrumiem (pat līdz 100 %). Kalibrācijas kalandru izmanto speciāla veida kartonu ražošanā. Cilspieduma kalandrā panāk papīra virsmas struktūras izmaiņu. Papīram ar vienlaidu cilspiedumu izmanto divus valčus – augšējā virsma izveido pozitīvā iespieduma reljefu un pretējais – negatīvais – veidojas uz papīra valča. Virsmas cilspiedumu iegūst triju valču cilspieduma kalandrā. Virsējais izveido iespiedumu un apakšējais gludais, kas novietots zem papīra valča, novērš iespieduma veidošanos pretējā pusē.

Sagriešana loksnēs. Lokšņu šķirošana un skaitīšana. Iepakošana.

5.6.13. Papīra cildināšana

Krītošana. Izmanto kaolīnu, titāna oksīdu, cinka sulfīdu, kalcija karbonātu, talku. Saistviela – kazeīns, ciete, kaulu līme, sintētiskās līmes. Krītošanas sastāvu uznes ar valčiem no vannas un nogludina ar birstēm vai citādi. Žāvē kanāla tipa žāvētavās. **Papīra piesūcināšanu** veic masā papīra masas sagatavošanas gaitā vai uz virsmas ārpus papīrmašīnas. **Laminēšana** ir papīra noklāšana no vienas vai abām pusēm ar plēvi.

5.6.14. Papīra pārbaudes

Pārbaudē nosakāmie parametri:

- celulozes mitruma noteikšana;
- celulozes uzbriešana;
- masas maluma noteikšana ar mikroskopiju;
- pelnu satura noteikšana;
- pH noteikšana;
- izturība uz izspiešanu un ierāvumiem;
- 1 m^2 masas noteikšana;
- biezuma noteikšana;
- pretestība saraušanai;
- izstiepšanās stiepē;
- relatīvās mitruma izturības noteikšana salīdzinājumā ar sausu stāvokli;
- pretestība caurspiešanai;
- izturība uz lūzumu;

- izturība uz dilšanu;
- mitruma noteikšana;
- pretestība tintes iespiešanai;
- uzsūkšanas spējas noteikšana;
- gaisa caurlaidības noteikšana;
- gluduma noteikšana;
- baltuma noteikšana;
- gaismas caurlaidības un caurspīdīguma noteikšana;
- svešu vielu ieslēgumu noteikšana;
- piemērotības iespiešanai noteikšana.

6. Koksnes hidrolīzes tehnoloģijas

Hidrolīze (no grieķu *hýdör* – ūdens un *lýsis* – sadalīšanās, sabrukšana) ir aizvietošanās (apmaiņas) reakcija starp vielu un ūdeni. Ar hidrolīzi no nepārtikas izejvielām – mežizstrādes un kokapstrādes un lauksaimniecības produkcijas atlikumiem (salmi, sēklu čaulas u. c) iegūst glikozi, metanolu, lopbarības piedevas, tehniskos produktus. Hidrolīzes pamatā ir izejvielas hidrolīze, kuras produktus pēc tam tālāk pārstrādā ķīmiski vai bioķīmiski.

6.1. Augu materiāla hidrolīze

Vēsture. Pirmais mēģinājums rūpnieciski iegūt metanolu no celulozes, to hidrolizējot ar atšķaidītu skābi par glikozi un pēc tam pārraudzējot spirtā, notika 1898. gadā. Etanola iznākums no 100 kg koksnes atlieku bija 7,6 litri. Drīz šo tehnoloģiju uzlaboja, sasniedzot 196 l t^{-1} iznākumu. Plašāku pielietojumu metode ieguva Pirmā un Otrā pasaules kara laikā. Arī Latvijā 20. gadsimta trīsdesmitajos gados izmantoja etanola piedevu benzīnam attiecībā 1:1 vasaras un 1:2 ziemas degvielai ar nosaukumu latols. Tajā laikā Latvijā etanolu ieguva no graudiem, kartupeļiem vai bietēm, tos raudzējot. Lielākais hidrolīzes spirta pielietojums ir motordegvielām. PSRS laikā hidrolīzes etanolu izmantoja arī lētu spirtoto dzērienu ražošanai.

Hidrolīze parasti notiek ar atšķaidītām vai koncentrētām skābēm, retāk skābajiem sāļiem, kas ūdens vidē rada skābu reakciju. Polisaharīdu hidrolīzes rezultātā iegūst hidrolizātus (galvenokārt heksožu un pentožu ūdens šķīdumus), kā arī hidrolīzes lignīnu (iznākums ap 30% – šeit un tālāk, rēķinot uz 1 t absolūti sausas izejvielas masas). Hidrolīzes process ir heterolītisks, jo notiek starp cietu vielu (koksni vai citiem augu valsts produktiem) un reaģentu ūdeni un tajā izšķīdušo katalizatoru, tāpēc izejviela iepriekš jāsasmalcina.

Pēc Čikāgas universitātes pētījumiem ASV Enerģijas Departamenta uzdevumā, etanola iegūve no celulozi saturošiem materiāliem un izmantošana par degvielu samazina siltumnīcas efektu veidojošo gāzu emisiju par 85 % salīdzinājumā ar naftas bāzes degvielu lietošanu. Turpretim tehnoloģiski vienkāršākā etanola ieguve no cieti saturošām izejvielām (graudi, kartupeļi) nesamazina siltumnīcas efektu veidojošo gāzu emisiju, jo tiek vairāk patērēta primārā enerģija.

6.2. Esošās tehnoloģijas

Esošās tehnoloģijas ietver metodes, kurās par reakcijas katalizatoru izmanto skābi, kas rada piesārņojumu apkārtējā vidē.

6.2.1. Hidrolīze ar atšķaidītām skābēm

Pamatā hidrolīzi veic ar 0,4–0,7 % H_2SO_4 120–140 °C temperatūrā un pie 0,6–1,5 MPa. Metodes priekšrocības:

- var izmantot slapju izejmateriālu;
- mazā patēriņa dēļ skābi var nereģenerēt;
- procesa vienkāršība.

Trūkumi:

- liels siltuma patēriņš;
- lieli monosaharīdu zudumi sakarā ar to pārvērtībām reakcijas zonā;
- galaprodukta piesārņojums ar blakusproduktiem, kas samazina kvalitāti.

6.2.2. Hidrolīze ar koncentrētām skābēm

Galvenokārt 30–41 % HCl vai 70–80 % H_2SO_4, temperatūrā, ne augstākā par 60 °C un pie 0,1 MPa spiediena.

Priekšrocības:

- hidrolizāts satur vairāk monosaharīdu;
- veidojas mazāk blakusproduktu.

Trūkumi:

- nepieciešams izžāvēt izejvielas;
- jāreģenerē skābe;
- nepieciešama skābes izturīga aparatūra un infrastruktūra.

6.2.3. Reakcijas nosacījumi

Reakcijas apstākļi un radušos produktu sastāvs atkarīgs no auga audu divu polisaharīdu – viegli hidrolizējamo hemiceluložu un grūti hidrolizējamās celulozes – un daļas hemiceluložu frakciju attiecības, jo pēdējo hidrolīzes ātrums ir daudz reižu mazāks. Reakcijas ātrums ir atkarīgs no koncentrācijas un temperatūras.

Hidrolīzes gaitā neizbēgama ir monosaharīdu sadalīšanās ar nevēlamo furfurāla un hidroksimetilfurfurāla (ja tas nav otrs produkts) veidošanos. Hidroksimetilfurfurāls tālāk sadalās par levulīnskābi (4-oksopentānskābi) un skudrskābi (metānskābi). Sadalīšanās palielinās līdz ar temperatūras paaugstināšanos, turklāt, palielinoties temperatūrai, hidrolīzes ātrums pieaug lēnāk nekā hidroksimetilfurfurāla sadalīšanās ātrums. Pēc hidrolīzes pāri palikušais atlikums satur lignīnu (hidrolīzes lignīnu ar nehidrolizēto polisaharīdu piemaisījumu).

Procesa režīmu (temperatūru, koncentrāciju, ilgumu) cenšas izvēlēties tādu, lai hidrolizētos ap 90% polisaharīdu. Optimālos apstākļos izdodas iegūt 46–50% monosaharīdu no teorētiski iespējamā daudzuma. Viegli hidrolizējamo polisaharīdu hidrolīzi cenšas veikt periodiskas darbības režīmā, kurā hidrolīzes ātruma konstantes $k_{hidr.} >> k_{sadal.}$, iespējams sasniegt gandrīz kvantitatīvu iznākumu. Grūti hidrolizējamu polisaharīdu gadījumā $k_{hidr.} \cong k_{sadal.}$, un tāpēc monosaharīdu sadalīšanās ievērojami palielinās.

Monosaharīdu iznākums periodiskā procesā nepārsniedz 50%. Lai to palielinātu, izmanto **perkolācijas** hidrolīzi – nepārtraukti caur augu izejvielas slāni filtrē šķidrumu ar vienlaicīgu hidrolizāta izvadīšanu. Šķidrums šajā gadījumā izpilda ne tikai katalizatora un reaģenta funkciju, bet arī ekstrahē monosaharīdus no reakcijas vides. Cieto fāzi reaktorā iepilda periodiski. Grūti hidrolizējamās izejvielas gadījumā perkolācijas hidrolīzē polisaharīdi šķīst, kas samazina izejvielas masu vidēji par 70 %, un tā sablīvējas, kas apgrūtina skābes filtrēšanu, tāpēc arī nepārtraukti jāpadod izejvielas un jāaizvāc produkti (šķidrie un cietie).

6.3. Hidrolīzes produktu pārstrāde

No hidrolīzes produktiem var iegūt pārtikas glikozi, tehnisko ksilozi, mannozi. Monosaharīdus hidrogenējot (reducējot ar ūdeņradi), iegūst vairākvērtīgos spirtus (ksilītu, sorbītu un mannītu), šos poliolus hidrogenolizējot (sašķelšana ar ūdeņradi) var iegūt: glicerīnu, etilēnglikolu, propilēnglikolu. Pentozes un heksozes dehidratējot (atšķeļot ūdeni), var iegūt furfurālu un levulīnskābi – izejvielu polimēru monomēru iegūšanai. Pentozes un heksozes oksidējot, var iegūt glikonskābi, trihidroksiglutārskābi u. c. Pentozes un heksozes mikrobioloģiski pārstrādājot, var iegūt etanolu un butanolu, kā arī lopbarības raugu, antibiotikas, fermentus (enzīmus).

No hidrolīzes lignīna ar pirolīzi var iegūt aktīvo ogli un koka darvu. No hidrolīzes lignīna, to ķīmiski pārstrādājot, var iegūt aktivēto lignīnu, skābeņskābi u. c. Hidrolīzes lignīnu apstrādājot ar ūdeni, var iegūt pildvielu plastmasām, bet žāvējot – cieto kurināmo.

6.3.1. Rauga vai spirta-rauga ražošana

Rauga ražošanai par izejvielu izmanto lapkoku koksni, kas bagāta ar pentozāniem, retāk skujkoku koksni. Spirta-rauga ražošanai izmanto skujkoku koksni, kas bagātāka ar heksozāniem. Spirta-rauga ražošanas galaprodukti ir etanols un lopbarības raugs. No pentozāniem veidojas tikai raugs, bet no heksozāniem (iepriekš hidrolizējot līdz heksozēm) veidojas spirts, bet no pentozēm – raugs. Spirta rūgšana notiek anaerobos (bez skābekļa apstākļos), bet rauga masas veidošanās aerobos apstākļos. Protams rauga masa veidojas aerobos apstākļos arī no heksozēm.

Tehnoloģiskā secība: izejvielas piesūcināšana ar sērskābi → karsēšana ar tvaiku, lai hidrolizētu pentozānus → gaisa un gaistošo vielu izvadīšana no reaktora (nopūšanas) → perkolācija → skalošana ar ūdeni → nospiešana → hidrolīzes lignīna izvadīšana.

Mazgājot ar ūdeni, no porām un kapilāriem izskalojas monosaharīdi un skābe, kā arī šķīstošā lignīna fragmenti. Hidrolizātu atdzesē vairākos iztvaicētājos, pakāpeniski samazinot spiedienu, un no pēdējā tas iznāk pie 0,1 MPa spiediena ar temperatūru 100 °C. Tvaikus izmanto hidrolīzei izmantojamā ūdens sildīšanai. No kondensēta ar rektifikāciju atdala furfurālu.

Procesa parametri: temperatūra 120–150 °C (pentožu iegūšanai) un 150–190 °C (heksožu iegūšanai); process ilgst vairākas stundas, kas atkarīgs no aparāta tilpuma un konstrukcijas un perkolācijas ātruma. Šķidruma tilpumu, ko noņem perkolācijas hidrolīzē, raksturo ar hidrolizātu iznākuma moduli: tā tilpuma attiecību pret reaktorā iekrautās izejvielas sausnas masu (optimālais 12–16 $m^3\ t^{-1}$).

Heksozes hidrolizātu pirms bioķīmiskās pārstrādes nepieciešams attīrīt no raugiem neizmantojamiem vai kaitīgiem piemaisījumiem:

- dekstrīniem (polisaharīdu nepilnīgas hidrolīzes produktiem);
- sīki disperģēta lignīna un darvas veida produktiem;
- aldehīdiem furfurola, hidroksimetilfurfurola, formaldehīda;
- lignohumīna kompleksa koloidālām daļiņām;
- dažām organiskām skābēm.

Tālākās pārvērtības:

- inversija, lai hidrolizētu dekstrīnus (polisaharīdu nepilnīgas hidrolīzes produktus), izturot 100 °C temperatūrā un pie 0,1 MPa spiediena vai spiediena > 0,1 MPa pie paaugstinātas temperatūras speciālā aparātā;
- neitralizācija ar kalcija hidroksīdu vai amonija hidroksīdu līdz pH 4,0 – 5,6;
- nešķīstošo daļiņu atdalīšana, koagulējot ar atdzesēšanu līdz 33–37°C un nostādinot;
- adsorbcija ar aktīvo ogli;
- izpūšana ar gaisu.

Iegūtā šķidrumā, ko sauc par misu, esošos monosaharīdus saraudzē dažādu rasu raugi. Veidojas brāga, kas satur 1–2 % etanola, to koncentrē ar rektifikāciju. Iznākums 150–180 $l\ t^{-1}$.Brāgu, kas satur pentozes un organiskās skābes, pēc spirta atdestilēšanas tālāk izmanto lopbarības rauga ražošanai aerobos apstākļos ar iznākumu 220 $kg\ t^{-1}$.

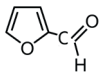
6.3.2. Furfurola-spirta rūpniecība

Izmanto divas furfurola (pareizāks ir nosaukums furfurāls, jo tas satur aldehīda grupu, ko apzīmē izskaņa „-āls", nevis spirta hidroksilgrupu, kuru apzīmē ar „-ols") iegūšanas metodes.

Izdalīšanas no hidrolizāta tvaiku frakcijas metodē ar pentozāniem bagātas izejvielas (kukurūzas serdeņus,auzu, kokvilnas un rīsu pelavas, saulespuķu čaulas, lapkoku koksni) aprasinot piesūcina ar skābi un uzkarsē ar tvaiku līdz 160–170 °C ar sekojošu 2–3 h nopūšanu. Šajos apstākļos pentozāni hidrolizējas līdz pentozēm, kas skābes klātienē dehidratējas par furfurālu, tas kopā ar ūdens tvaiku atdestilējas. Nepārtraukta furfurāla izdalīšana no reakcijas vides aizkavē tā tālākas pārvērtības. Kondensāts satur 3–4 % furfurāla un 1–2 % organisko skābju. Atlikumu pēc furfurāla atdestilēšanas (celolignīnu) pakļauj pekolācijas hidrolīzei, iegūstot heksozes, no kurām ražo spirtu vai lopbarības raugu. Furfurāla iznākums 60–100 $kg\ t^{-1}$.

Ar otro paņēmienu furfurālu iegūst spirta-rauga rūpnīcā, izdalot to ar rektifikāciju (0,2-0,4%) no pentozānu hidrolīzes tvaika frakcijas kondensāta. Furfurāla iznākums 5-6 $kg\ t^{-1}$.

Furfurāls (no latīņu *furfur* – klijas + *oleum* – eļļa) (furān-2-karbaldehīds, α-furilaldehīds, furfurāls $C_5H_4O_2$) ir bezkrāsains šķidrums ar mandeļu smaržu. Furfurāls reakcijā ar gaisa skābekli, kļūst dzeltens un vēlāk brūns. Furfurāls ir heterociklisks aldehīds un satur furāna ciklu.



Furfurālu iegūst no salmiem, kukurūzas stublājiem, zāģskaidām un līdzīgiem materiāliem, kas satur pentozānus: ksilānus vai arabānus, tos karsējot kopā ar koncentrētu sērskābi, kas katalizē hemiceluložu pentožu dehidratāciju par furfurālu ar iznākumu ap 10%. Furfurālu no reakcijas vides atdestilē ar ūdens tvaiku.

Īpašības. Furfurāls šķīst polāros organiskos šķīdinātājos, tam ir slikta šķīdība ūdenī un nepolāros šķīdinātājos. Furfurālam kā aldehīdam un aromātiskajam heterocikliskajam savienojumam piemīt aldehīdu un arēnu ķīmiskās īpašības. Līdzīgi furānam tas ir acidofobs, t.i., skābes klātienē sasveķojas, bet tomēr mazāk nekā neaizvietots furāns. Furfurālam ir lielāka ķīmiskā aktivitāte un pretēji benzolam tam raksturīgas pievienošanās reakcijas. Karsējot virs 250 °C temperatūras, furfurāls dekarbonilējas par furānu un CO.

Izmantošana. Furfurālu izmanto naftas rūpniecībā diēnu ogļūdeņražu ekstrakcijai no naftas krekinga produktiem. Furfurālu un tā reducēšanas produktu – furfurilspirtu kopā ar fenolu un acetonu izmanto par izejvielu polimēru iegūšanā. Šādus polimērus dažreiz lieto stiklplasta izgatavošanai. No furfurāla iegūst furānu un no tā tetrahidrofurānu, kas ir labs šķīdinātājs. 50–70 % pasaules furfurāla produkcijas saražo Ķīnā.

6.3.3. Ksilozes-rauga rūpniecība

Izejvielas – augu atliekas (auzu un kokvilnas sēnalas, kukurūzas serdeņi), kurās ir daudz ksilānu un maz citu organisko vielu. Procesam ir divas stadijas: pirmajā izdala šķīstošās organiskās vielas, izejvielas vispirms piesātinot ar skābi un apstrādājot ar karstu ūdeni, kam seko tālāka pentozānu perkolācijas hidrolīze 140 °C temperatūrā, kas izslēdz celulozes hidrolīzi. Hidrolizātu dzidrina ar aktīvo ogli, atdala disperģētās daļiņas, nostādinot un filtrējot. Tālāk invertē un apstrādā ar jonītiem organisko un neorganisko jonizēto savienojumu atdalīšanai, ietvaicē un kristalizē ksilozi. Iznākums līdz 300 kg t^{-1}. Hidrogenējot (reducējot ar ūdeņradi katalizatora klātienē) iegūst līdz 125 kg ksilīta. Hidrolīzes procesa atlikumu celolignīnu pārstrādā tāpat kā aprakstīts pie furfurāla ražošanas.

6.4. Modernās hidrolīzes tehnoloģijas

Mūsdienīgākās metodes balstās uz bioloģisku katalizatoru – enzīmu (fermentu) izmantošanu. Celulozes sašķelšanu ar bioķīmiskām metodēm sauc par **celulolīzi**.

6.4.1. Celulolīze

Etanola ieguve no celulozi saturošām izejvielām ar celulolīzi notiek 5 vai 6 posmos:

1. „priekšapstrādes" fāze. Tajā lignocelulozes materiālu – koksni vai zāli – sagatavo hidrolīzei (padara to reaģētspējīgu);
2. celulozes un hemiceluložu hidrolīze (celulolīze), kurā polisaharīdus hidrolīzē par monosaharīdiem;
3. monosaharīdu šķīduma izdalīšana no hidrolīzes atliekām, īpaši no lignīna, kas traucē fermentāciju;
4. cukuru šķīduma fermentācija;
5. etanola atdestilācija un rektifikācija, iegūstot apmēram 95% etanolu;
6. etanola atūdeņošana ar molekulāriem sietiem līdz koncentrācijai virs 99,5%.

2010.g. ieguva ģenētiski modificētu raugus, kas spējīgi izdalīt celulozi šķeļošus enzīmus. Tas potenciāli ļaus procesu saīsināt par vienu vai vairākiem posmiem.

6.4.2. Priekšapstrāde

Lai gan lignoceluloze ir visplašāk izplatītais augu materiālu avots, tās trūkums ir stingais polimēru molekulu sapakojums (mikrofibrilas un makrofibrilas un to kristāliskie posmi), kas neļauj enzīmiem piekļūt celulozei. Priekšapstrādes uzdevums ir atbrīvot celulozi no lignīna un celulozes kristalītiem. Pa lielākai daļai to veic ar fizikālu vai ķīmisku iedarbību, kaut ir arī ne mazums

pētījumu ar bioķīmisku metožu izmantošanu. Lai sasniegtu celulolīzes augstu efektivitāti, nepieciešams izmantot gan fizikālu, gan ķīmisku iedarbību. Izmanto:

- daļēju hidrolīzi ar skābi;
- tvaika eksploziju;
- uzbriedināšanu ar amonjaku;
- šķīdināšanu ar organosolvātiem;
- apstrādi ar sulfītiem;
- oksidāciju sārmainā šķīdumā;
- oksidāciju ar ozonu.

Neatkarīgi no tā, kādu apstrādes veidu vai to kombināciju izmanto, jāizvēlas tāda, kas veido mazāk inhibitoru sekojošam hidrolīzes un fermentēšanas procesa. Inhibitori ne tikai samazina bioķīmisko procesu efektivitāti, bet arī atdalīšana samazina procesa kopumā ekonomisko efektivitāti. Šajā ziņā daudzsološa ir amonija tvaiku eksplozija, kurā nerodas enzīmiem toksiskais hidroksimetilfurfurāls.

Diemžēl lielākā daļa uzskaitīto priekšapstrādes metožu nav pielietojamas izejvielām ar lielu lignīna saturu, piemēram, meža biomasai. Tam pielietojams tikai šķīdināšana ar organosolvātiem, kas ir ļoti efektīvs un vienkāršs process un dod lielu cukura iznākumu. Šķīdināšana ar organosolvātiem ir efektīva lapkoku koksnei un ļauj vienkārši iegūt hidrofobu lignīnu pēc šķīduma atšķaidīšanas un lignīna izgulsnēšanas.

Celulozes hidrolīzi pēc priekšapstrādes var realizēt, **hidrolizējot ar skābēm,** analogi kā aprakstītajās tradicionālajās tehnoloģijās vai ar **enzimātisko celulolīzi**.

6.4.3. Enzimātiskā celulolīze

Enzimātisko celulolīzi realizē enzīmi – celulāzes relatīvi maigos apstākļos: temperatūra ap 40 °C un pH 5, efektīvi noārdot celulozi līdz glikozei bez blakusproduktiem, kas var būt fermentācijas inhibitori. Celulāzes rūpnieciski izdala no celulozi noārdošiem mikroorganismiem, piemēram, sēni *Trichoderma reesei*. Izmanto arī ģenētiski modificētus mikroorganismus, kas izdala cellulāzi, ksilanāzi un hemicelulāzi. Procesu veic bioreaktoros, kuros tiek uzturēti enzīmiem optimāli apstākļi.

6.4.3.1. Mikrobioloģiskā fermentācija

Parastie raugi, ko izmanto maizes, alus, vīna un spirta rūpnīcās, pārraudzē etanolā tikai glikozi. Lignocelulozes celulolīzes produkts satur daudz pentožu (ksilozi un arabinozi), kas veidojas hemiceluložu hidrolīzē. Tāpēc bez *Saccharomyces cerevisiae* izmanto arī *Zymomonas mobilis* un *Escheria coli*. Ar bioinženierijas metodēm izveidoti raugi, kas var izmantot arī pentozes un ir izturīgi augstā etanola koncentrācijā pie zema pH. Zems pH pasargā no nevēlama piesārņojuma ar baktērijām.

6.4.3.2. Celulolīzes un fermentācijas kombinācija

Dažas baktērijas, piemēram, *Clostridium thermocellum,* izmantojot enzīmu kompleksu, spēj hidrolizēt celulozi un veidot etanolu. Diemžēl veidojas arī citi produkti, t.sk., acetāts un laktāts. Izmantojot gēnu inženieriju, iespējams, ka izdosies „pārmācīt" *Clostridium thermocellum* tikai uz etanola veidošanu.

6.4.4. Hidrolīzes tehnoloģiju ekonomiskie aspekti

Līdz 2005.–2008. gadam etanolu galvenokārt ieguva no augļiem un graudiem. Celulolīzē iegūtais etanols veidojas no izejvielām, kas nekonkurē ar pārtikas izejvielām, jo celulozi cilvēks nevar sagremot. Lai izslēgtu konkurenci no kokrūpniecības puses, potenciāli izdevīgas ir speciāli audzētas ātraudzīgas kultūras – enerģētiskie meži un zāles. Liela izejvielu rezerve ir arī celulozi saturošo atkritumu pārstrāde, tādējādi novēršot metāna veidošanos. ASV katrs iedzīvotājs izsviež aptuveni 2 kg šādas „izejvielas" dienā. Ar pārstrādi iegūtā viena litra etanola izmaksas novērtētas ar $ 0,28. Šodien etanola ieguve no lignocelulozi saturošām izejvielām pēc esošajām tehnoloģijām ir vismaz divas reizes dārgāka nekā no graudiem.

6.4.5. Vides aizsardzības aspekti

13. tabula. **Oglekļa dioksīda emisija**

Degviela	CO_2 emisija uz 1MJ	CO_2 emisijas izmaiņas, %
Naftas produkti	92	
Etanols no graudiem	74	-20
Etanols no celulozes	28	-70

Lignocelulozes biomasas ražošana prasa mazāk enerģijas, mēslošanas līdzekļu, herbicīdu un mazāk erodē augsni (-90%) un uzlabo tās auglību. Bez tam var iegūt enerģiju, sadedzinot nefermentētos produktus.

Etanola sadedzināšanā veidojas mazāk smoga un mazāk sēra savienojumu. Celulolītiskā etanola ražošanai nepieciešamas mazākas platības nekā no tradicionālajām izejvielām, jo tiek izmantota lielākā koka virszemes daļa, kamēr graudiem tā ir tikai daži procenti.

Celulolītiskā etanola ražošanai ir arī ietekme uz ūdens resursiem, jo samazinās izskalojumi augsnes erozijas samazinājuma dēļ un uzlabojas dzeramā ūdens kvalitāte, kā arī palielinās bioloģiskā daudzveidība.

Izejvielas. Hidrolīzes rūpniecībai ir divu veidu izejvielas: meža (koksnes) biomasa un lauksaimniecības biomasa. Meža biomasai ir lielāks celulozes un lignīna saturs un mazāk hemiceluložu un minerālvielu, tāpēc tai ir priekšrocības salīdzinājumā ar lauksaimniecības biomasu zemākā pentožu satura dēļ. Priekšrocība ir arī meža biomasas lielākam blīvumam, kas samazina transporta un uzglabāšanas izdevumus. Meža biomasas audzēšana palielina arī bioloģisko daudzveidību.

Pagaidām celulolītiskā etanola ražošana ir vēl pilotiekārtu un pirmo lieltonnāžas ražotņu līmenī.

7. Koksnes pirolīze

Koksnes pirolīze vai koksnes sausā pārtvaice ir koksnes sadalīšanās karsējot līdz 450 °C bez gaisa piekļuves, veidojoties gāzveida un šķidriem (to skaitā koksnes darvai) produktiem, kā arī cietam atlikumam – kokoglei. Koksnes sausā pārtvaice ir viens no pirmajiem cilvēka pielietotajiem ķīmiskās tehnoloģijas procesiem. Sākot jau ar pagājušā gadu tūkstoša sākumu, to plaši pielietoja priedes un citu koku darvas iegūšanai, ko izmantoja koka kuģu korpusu darvošanai un tauvu piesūcināšanai. Šo rūpalu sauca par darvas tecināšanu. Attīstoties metalurģijai, radās jauns ar koksnes sauso pārtvaici saistīts rūpals – ogļu dedzināšana. Rūpnieciska koksnes pirolīze izveidojās 19.gs. un par izejvielu izmantoja lapkoku koksni, un tās galvenais produkts bija etiķskābe.

Arī mūsdienās koksnes pirolīzē parasti izmanto lapkoku koksni, retāk skujkoku koksni koksnes kompleksā pārstrādē. Pirolizējot bērza koka koksni(ar mitrumu 10–15%) iegūst:

- 24–25% kokogļu;
- 50–55% šķidro produktu (darvas ūdeni);
- 22–23% gāzveida produktu.

Jo lielāki ir pirolīzē izmantotie koksnes gabali, jo rupjākas ir iegūtās kokogles. Nevienmērīgas izejvielas rukšanas un straujas gaistošo produktu izdalīšanās dēļ notiek pārogļotā materiāla saplaisāšana un veidojas līdz 20% smalkumi ar ogļu daļiņu izmēru līdz 12 mm. Iegūtās ogles pēc šķirošanas nogādā patērētājam vai izmanto tālākai pārstrādei.

Uzglabājot darvas ūdeni, nogulsnējas **darva** (7–10%) un vienlaicīgi notiek daudzas tā komponentu pārvērtības. No darvas izdala plašu vērtīgu produktu klāstu.

Palikušais darvas ūdens ar blīvumu 1025–1050 kg m^{-3} satur:

- 6–9 % etiķskābes un tās homologus;
- 2,5–4,5 % metanola;
- 5–6 % dažādu savienojumu (aldehīdus, ketonus, esterus u. c.);
- 4,5–14 % šķīstošo koka darvu;
- 67–81 % ūdens.

Etiķskābi visbiežāk izdala ar rektifikāciju un pēc ķīmiskas attīrīšanas var izmantot uzturā.

Gāzveida produkti (nekondensējošās gāzes) satur pēc tilpuma:

- CO_2 (45–55 %);
- CO (28–32 %);
- H_2 (1–2 %);
- CH_4 (8–12 %) un citus ogļūdeņražus (1,5–3,0 %).

Nekondensējošo gāzu sastāvs atkarīgs no pirolīzes beigu temperatūras, karsēšanas veida (ar iekšējo vai ārējo siltumnesēja cirkulāciju – parasti dūmgāžu, kas veidojas, sadedzinot degvielu un nekondensētās gāzes; to sadegšanas siltums ir no 3,05–15,2 MJ m^{-3}) un ātruma. Minētie faktori, kā arī koka suga, kvalitāte un mitrums nosaka pirolīzes produktu iznākumu. Palielinoties temperatūrai, palielinās darvas un nekondensēto gāzu iznākums, bet samazinās kokogles, etiķskābes un spirta produktu iznākums, bet kokogle veidojas ar lielāku oglekļa saturu. Vidējais koksnes pirolīzes galveno produktu iznākums, rēķinot uz sausu koksni:

- koksnes darva 10–14 %;
- kokogle (rēķinot pēc negaistošā oglekļa) 23–24 %;
- etiķskābe 5–7 %.

Koksnes pirolīzē notiek hemicelulozes, celulozes un lignīna termiskā sadalīšanās ar brīvo radikālu mehānismu attiecīgi 200–260, 240–350 un 250–400 °C temperatūrā. 320 °C temperatūrā šo procesu ātrumu attiecība ir 10:1:0,25. Dažādu autoru iegūtie koksnes pirolīzes kinētiskie parametri ir atšķirīgi. Uzskaitīto koksnes komponentu pirolīzes reakcijas aktivācijas enerģijas attiecīgi ir 70–80, 135–210 un 55–110 kJ $mols^{-1}$. Koksnes pirolīzes ātruma konstante ir lielāka nekā celulozei un pie 350 °C dažādām koku sugām ir (2,8–8,3) 10^{-3} s^{-1} diapazonā. Koksnes pirolīze ir eksotermisks process, kurā izdalās liels siltuma daudzums (1150 kJ kg^{-1}).

Dažādas ķīmiskās piedevas (rēķinot uz sausu koksni) samazina koksnes un tās komponentu pirolīzes aktivācijas enerģiju, samazina sadalīšanās sākuma temperatūru un var novirzīt procesu kāda produkta veidošanās virzienā. Piemēram, bērza koksnes impregnēšana ar 2 % H_2SO_4 un 0,1% H_2O_2 samazina sadalīšanas sākuma temperatūru no 250 °C līdz 120 °C, termiskās sadalīšanās ātrums palielinās vairāk nekā 10 reizes, aktivācijas enerģija samazinās no 160 līdz 40 kJ $mols^{-1}$, kokogļu iznākums palielinās par 35%. Neorganisko skābju $Fe_2(SO4)_3$, $Al_2(SO4)_3$, $NaHSO_4$ u. c. klātienē 220 °C temperatūrā galvenokārt veidojas furfurāls ar iznākumu 8–10 %; tie paši reaģenti kopā ar $MnCl_2$, HIO_3 (jodskābes) $ClCH_2COOH$ (hloretiķskābes) 320 °C temperatūrā veicina levoglukozāna 10–12 % iznākumu.

Koksnes darvas iznākums palielinās sārma un amonjaka klātienē, kokogles – piesūcinot koksni ar antipirēniem.

7.1. Tehnoloģiskā shēma:

- *koksnes sadalīšana klucīšos → sagatavotās koksnes žāvēšana → pirolīze speciālās krāsnīs vai retortēs;*
- *ogles atdzesēšana un tās stabilizācija* (*lai novērstu pašaizdegšanos*)*;*
- *+ pirolīzei paralēla gaistošo produktu kondensācija.*

Visilgākā un enerģētiski ietilpīgākā ir koksnes žāvēšana no 45 % līdz 15 %.

Koksnes pirolīzes tehnika ir dažāda, bet pasaulē to pa lielākai daļai veic retortēs vai krāsnīs, kas neatbilst modernai ražošanai. Pilnīgāka ir koksnes pirolīze nepārtraukti darbojošās iekārtās, šahtveida žāvētavās un tērauda vertikālās retortēs, pa porcijām tās augšā iekraujot svaigu koksni un kokogli izvadot apakšā.

7.2. Koksnes darva

Koksnes darva (KD) ir sarežģīts organisko savienojumu maisījums (ar molekulas masu M 60–8000), kas veidojas koksnes pirolīzē. Izšķir **nostādināšanas KD**, kas izdalās, nostādinot šķidro pirolizātu, **šķīstošā KD**, kas ir izšķīdušā veidā pirolizāta ūdenī, **ekstrakcijas KD**, ko ar organiskiem šķīdinātājiem izdala no pirolizāta ūdens slāņa. Pēc koksnes termiskās pārstrādes veida iedala pirolīzes (parasti iegūst retortēs), gāzģeneratoru un kurtuvju (iegūst energoķīmiskās iekārtās – kurtuvēs un ģeneratoros). Darvu var iegūt ne vien no skujkoku un lapkoku koksnes, bet arī no pārstrādātas mizas.

Nostādināšanas darva ir viskozs tumši brūns šķidrums, kas satur 45–65 % fenolus, augstākās taukskābes un lielmolekulāras fenolskābes; 10–15 % gaistošās taukskābes (C2–C7) un 25–30 % neitrālas vielas. Pārdestilējot darvu, veidojas 30–60 % **koksnes darvas eļļas** ar lielākās daļas viršanas temperatūru 180–330 °C (satur 50–60 % fenolu, 20–30 % neitrālu vielu; negaistošais atlikums 30–50 % koka piķis. No koksnes **darvas eļļas fenoliem** 10–15 % ir vienvērtīgie, 20–40 % ir divvērtīgie (pirokatehīns, gvajakols un to alkilatvasinājumi), 20–45 % ir trīsvērtīgo fenolu atvasinājumi (pārsvarā pirogallola un tā homologu hidrogenēteri (nepilnīgie ēteri)).

Skujkoku koksnes darvā mazāk ir trīsvērtīgo fenolu un ievērojami vairāk divvērtīgo fenolu, salīdzinot ar lapkoku koksnes pirolīzes darvu. **Neitrālas vielas** veido cikliskie aldehīdi, ketoni un spirti, fenolu pilnie ēteri, ogļūdeņraži. **Skābju sastāvs**: etiķskābe, propionskābe, sviestskābe, izobaldriānskābe, kapronskābe, enantskābe, palmitīnskābe u.c. **Piķis** satur 60–80 % lielmolekulāras fenolskābes, kā arī fenolu un aldehīdu kondensācijas produktus.

Šķīstošā darva. Rēķinot uz ne-ūdens vielu, šķīstošās darvas sastāvā ir 25–30 % ogļhidrātu (levoglukozāns u. c. heksožu anhidrīdi), līdz 30 % hidroksiskābju laktonu, 10–20 % gaistošo skābju, 15–25 % fenolu un to atvasinājumu u. c. vielas. Pēc elementsastāva tā satur mazāk oglekļa (55 %) salīdzinājumā ar 75 % nostādināšanas darvā un vairāk skābekļa (38 % pret 18 %).

Ekstrakcijas darva. Satur virs 30% fenolu. Tās sastāvs atkarīgs no izmantotā šķīdinātāja un darvas ūdens sastāva.

7.3. Koksnes darvas pielietošana un pārstrāde

Koksnes darvu izmanto par mīkstinātāju gumijas reģenerācijā un par saistvielu aktīvai oglei. Tās pārziepošanas produktu izmanto par gaisu ievadošu un plastificējošu piedevu betoniem.

Lai izdalītu atsevišķas **darvas frakcijas,** tās pārdestilē. Periodiskā pārdestilācijā vakuumā ar vienlaicīgu pārkarsēta (stipra) tvaika padevi iegūst 6–12 % **koksnes darvas kreozota eļļas** un 20–30 % koksnes darvas inhibitoru. Nepārtrauktā procesā cauruļu krāsnīs inhibitora iznākums palielinās 2 reizes.

7.3.1. Koksnes darvas kreozota eļļa

Koksnes darvas kreozota eļļas (180–260 °C) izmanto koksnes un juhtādas antiseptizēšanai, koksnes darvas – fenola, kreolīna (koksnes darvas eļļu un emulgatora kolofonija ziepju maisījums) iegūšanai, ko ūdens emulsijas veidā izmanto niezes un kašķa ārstēšanai aitām un zirgiem, kā arī dezinfekcijai.

7.3.2. Koksnes darvas inhibitors

Koksnes darvas inhibitors (240–310 °C) pēc efektivitātes un šķīdības ogļūdeņražos tuvs labākajiem oksidēšanās un polimerizācijas inhibitoriem. Darbīgā viela galvenokārt alkilpirogallola un pirokatehīna atvasinājumu dimetilēteri. To izmanto, lai novērstu diēnu termopolimerizāciju to rektifikācijā, butadiēna, izpoprēna u. c. sintētiskā kaučuka manomēru stabilizācijai, par antioksidētāju benzīnam, dīzeļdegvielai un eļļai, lai samazinātu piedegumus cilindrā, koksēšanās novēršanai naftas rūpniecībā. Šķīstošo darvu pārstrādā ūdens šķīduma veidā (skābais ūdens), satur 10–30 % organisko vielu. Šķīdumu ietvaicē līdz 1276–1300 kg m^{-3}, iegūstot fenolus saturošo **liešanas stiprinātāju**, ko kvalitātes palielināšanai, karsējot apstrādā, ar kaļķa pienu un sārma šķīdumu.

Ietvaicējot skābo ūdeni, no kura iepriekš izdalīti fenoli, iegūst bezfenolu liešanas stiprinātāju. Stiprinātājus izmanto par saistvielu čuguna un tērauda liešanas veidņiem.

Ietvaicējot šķīstošo darvu, ar vienlaicīgu oksidāciju ar gaisu iegūst aukstās cietēšanas koksnes darvu, ko izmanto liešanas maisījumiem.

No ekstrakcijas koksnes darvas fenola frakcijas sintezē viskozitātes samazinātāju. Tam nolūkam darvu kondensē ar formaldehīdu skābā vidē 80 °C temperatūrā. Iegūto novolakas eļļu mazgā ar karstu ūdeni, lai atdalītu neitrālas vielas, izšķīdina 42% NaOH sķīdumā un apstrādā ar nātrija oksimetānsulfonātu. Iegūto šķīdumu ietvaicē līdz mitruma saturam ne vairāk kā 7%, atdzesē un sasmalcina drumslās. Tas viegli šķīst ūdenī un sārmainos šķīdumos. Izmanto gāzes un naftas urbumos māla skalošanas šķidrumu īpašību uzlabošanai un urbšanas ātruma palielināšanai. Izmanto arī tērauda liešanā. Keramikas rūpniecībā tā nelielas piedevas pielieto kaolīna māla klinkera tecēšanas spēju palielināšanai.

Skābo ūdeni, kas veidojas koksnes no kolofonija ekstrakcijas rūpnīcām ar koksnes šķeldu piejaukumu termiskā sadalīšanā kurtuvēs – ģeneratoros, pārdestilē. No destilāta gatavo kūpināšanas šķidrumus, ko izmanto gaļas un zivju rūpniecībā. Atlikumu izmanto lietuvēs.

7.3.3. Koksnes darvas piķis

Koksnes darvas piķis (KDP) ir koka darvas pārstrādes ciets, pēc izskata homogēns, termoplastisks, melns ar spīdīgu un dobumainu lūzumu produkts (iznākums vismaz 50 %). Elementu sastāvs, %: C 92–93, H 4,3–4,7, S 0,3–0,85, N 1,7–1,8, O 0,8–1,0; blīvums 1,2–1,3 g cm^{-3}, pelnu saturs 0,2–0,3% ar nenoteiktu kušanas un sacietēšanas temperatūru. Kūst temperatūras intervālā, ko sauc par mīksttapšanas temperatūru. Pēc tās iedala: vidējas temperatūras KDP (65–90 °C; uzliesmošanas temperatūra 200–250 °C), gaistošo vielu iznākums termiskā sadalīšanā 53–63 % un augsttemperatūras KDP (135–150 °C; 360–400 °C; 43–54%). Mīksttapšanas temperatūru paaugstina, destilējot vidējas temperatūras KDP ar ūdens tvaiku un inertām gāzēm, un apstrādi ar gaisu.

Tehnoloģiskiem mērķiem bez vidējā blīvuma KDP ir vēl šādi rādītāji: viskozitāte, virsmas spraigums, slapināšanās, termiskā stabilitāte, saķepēšana un koksa veidošanās, kas atkarīgi no iegūšanas apstākļiem un izejvielas.

Galvenās KDP sastāvdaļas ir kondensētie policikliskie aromātiskie un heterocikliskie savienojumi un to polimerizācijas un polikondensācijas produkti. KDP identificētas vairāk nekā 500 savienojumu, t.sk., benzantracēns, benzopirēni, perilēns, benzofluorēns, fluroantracēns, naftacēns, hrizēns, brazāns, alkilbrazāni, trifenilēns u. c. Tā sastāva sarežģītības dēļ KDP raksturo ar frakciju sastāvu pēc to šķīdības izooktānā, toluolā un hinolīnā, ko sīkāk neaplūkosim, jo, attīstoties hromatogrāfijas metodēm, izmanto precīzākus rādītājus.

KDP ir telpiski strukturēta dispersa sistēma. Dažādiem KDP dispersā fāze, kas raksturo tās saķepināšanos, ir ar salīdzinoši līdzīgu sastāvu un struktūru, bet dispersijas vide, kam piemīt plastiskums, stipri atšķiras.

KDP izmanto **piķa koksa** (pelnainība > 0,25–0,50 %) un **piķa saistītāja** iegūšanai, ko izmanto anoda masas izgatavošanai alumīnija rūpniecībā, elektrodu un elektrodu stieņu, grafīta izstrādājumu, oglekļa grafīta bloku utt., kā arī briketēto kurināmo, mīksto jumta segumu, darvas lakas cauruļu, rezervuāru, metāla konstrukciju u.c. pretkorozijas aizsardzībai.

KDP maisījumā ar akmeņogļu eļļām un akmeņogļu darvas augstas viršanas temperatūras frakcijām veido preparētās darvas. To atsevišķām šķirnēm pievieno plastifikatorus, piem., naftas bitumus, pildvielas, piem., azbesta, slānekļa, dolomīta un talka putekļus. Šīs darvas izmanto jumta segumu un materiālu ražošanā un kartona, ādas piesūcināšanai, kā dažu emalju sastāvdaļu, par martena krāšņu aizdedzināšanas lāpu degvielu, par konvertēru darvas un dolomīta ugunsizturīgiem materiāliem. Kopā ar antracēna eļļu vai antracēna frakciju izmanto ceļa segumiem un akumulatora korpusa izgatavošanai.

KDP ir toksisks produkts, saindēšanās un ādas bojājumi var rasties putekļu un izkausēta KDP tvaiku iedarbībā, kontaktējoties ar ogļu briketēm, izdaloties gaistošiem savienojumiem no anodiem, kā arī KDP iegūšanā. Pieļaujamā maksimālā koncentrācija 0,5 mg m^{-3}. Produkcija pasaulē > 8 milj. tonnu gadā (1987).

7.3.4. Kokogles

Kokogles (KO) ir makroporains produkts ar lielu oglekļa saturu, ko iegūst koksnes pirolīzē bez gaisa klātbūtnes. To struktūru nosaka pirolīzes temperatūra. KO, kas iegūtas 450–550 °C temperatūrā, ir amorfs lielmolekulārs produkts, kas satur arī aromātiskos un alifātiskos savienojumus: 80–92 % C, 4,0–4,8 % H, 5–15 % O, minerālvielu piemaisījumi 1–3 % K, Na Ca, Mg , Si, Al, Fe

karbonātu un oksīdu veidā. Šķietamais kokogļu blīvums 0,26 egles, 0,29 apses, 0,30 priedes, 0,38 bērza, patiesais blīvums 1,43 g cm^{-3}; porainība 75–80 %. Sadegšanas siltums 31500–34000 kJ kg^{-1}. Kokoglēm piemīt paramagnētiskas īpašības stabilu makroradikālu esamības dēļ.

Koksnes termiskā apstrādē notiek tās struktūras blīvināšanās, ko pavada masas zaudēšana ar gāzu izdalīšanos.

Makroradikālu esamība rada kokogles **paaugstinātu reaģētspēju ar skābekli**. Svaigi iegūtas kokogles 30–90 °C temperatūrā vienā stundā no gaisa hemosorbē 0,5–2% skābekļa pēc kokogļu masas, izdalot gaistošos produktus. Gaisā notiek sazarotas oksidācijas ķēdes reakcija, kuras rezultātā var notikt pašaizdegšanās, ja kāds no oksidācijas parametriem: stabilo radikāļu, skābekļa vai KO masas ģeometriskie izmēri pārsniedz noteiktu lielumu. Tāpēc, lai no tā izvairītos, KO stabilizē, izturot KO slāni ne biezāku par 60 mm 50–80 °C temparatūrā vismaz 10 minūtes.

Kokogles ar gabalu lielumu virs 12 mm izmanto par izejvielu aktivētās ogles, CS_2, oksidētās KO, par reducētāju kristāliskā silīcija melno un krāsaino metālu, stiepļu ražošanā. Smalkumus var izmantot lopbarībā. KO izmanto par kurināmo sadzīvē.

7.3.5. Oksidētās kokogles

Oksidējot KO ar gaisu apstākļos, kuros neviens no oksidācijas parametriem nepārsniedz kritisko lielumu, iegūst **oksidētās kokogles** (OKO). Uz OKO virsmas ir funkcionālās grupas – karboksil-, karbonil- hidroksil-, hinonu peroksīdu u.c. grupas, kas kalpo par jonu apmainātājām ar statisko jonu ietilpību pēc NaOH 1,0–8,0 m^2 ekv. g. OKO satur ievērojami vairāk skābekļa (18–40 %) nekā KO, bet mazāk oglekļa (55–75 %) un ūdeņraža (1,5–4,0 %). Minerālvielu saturs tāds pats. Ar minerālskābēm to var samazināt līdz 0,4 %.

OKO piemīt **kompleksu veidojošas, ūdeņraža vai katjonu apmaiņas īpašības** atkarībā no funkcionālo grupu veida, satura. Salīdzinājumā ar jonu apmaiņas sveķiem OKO ir rinda priekšrocību: laba termiskā izturība (līdz 300 °C), izcila radiācijas izturība un ķīmiskā izturība, tās neuzbriest un nesalīp dažādās vidēs, t.sk., sārmainās, nav toksiskas.

OKO izmanto ļoti tīru vielu iegūšanai, piemēram, pārejas vērtības metālu, sārmzemju metālu, reaktīvu dziļai attīrīšanai no piemaisījumiem, izmanto par katalizatoru pāresterificēšanā tauku pārstrādē, cukuru inversijā u. c.

7.3.6. Kokogles karburizators

Kokogles karburizators (KOK) ir KO sārmu metālu katjonu 10–20 % (pārsvarā K un NA) vai sārmzemju metālu katjonu (pārsvarā Ba un Ca) sasmalcināts ciets, granulēts produkts, ko izmanto tērauda izstrādājumu cementizācijai, piesātinot virsmu ar oglekli. Lai piedevas labāk saistītos ar kokoglēm, par saistvielām izmanto cieti, polivinilacetāta emulsiju, mazutu, melasi u. c.

Kokogļu ražošanas apjoms pasaulē ir vairāk nekā 6 miljoni tonnu.

7.3.7. Aktīvā ogle

Aktīvā (aktivētā) ogle (AO) ir KO vai citas izcelsmes oglekli saturošs produkts ar poru ļoti lielu relatīvo virsmu ar oglekļa saturu (87–97%). AO iegūst no KO, to aktivējot ar tvaika gāzu maisījumu $H_2O + CO_2$ (retāk metālu sāļu klātienē $ZnCl_2$, K_2S) pie 850–950 °C. Satur arī ūdeņradi, skābekli un speciāli AO ievadītas vielas. Pelnu saturs 1–15 %, bet dažreiz atpelno līdz 0,1–0,2 %.

AO poras iedala pēc to poru izmēra *x* (pēc puses no platuma spraugveida porām un rādiusa cilindriskām vai sfēriskām porām; **mikroporām** *x* 0,6–0,7 nm; **supermikroporām** 0,6-0,7 < x < 1,5–1,6; **mezoporām** 1,5–1,6 < x < 100–200 nm; **makroporām** x > 100–200 nm.

Adsorbcija mikroporās (relatīvais tilpums 0,2–0,6 cm^3 g^{-1}), kuru izmērs samērojams ar absorbējamo molekulu izmēru, notiek pēc aizpildīšanas mehānisma.

Adsorbcija mezoporās notiek, pakāpeniski veidojot adsorbētās vielas molekulu slāņus (polimolekulārā adsorbcija), kas noslēdzas ar poru aizpildīšanu pēc kapilārā kondensācijas mehānisma.

Supermikroporas, kas pēc izmēra ir vidējās starp mikroporām un mezoporām, adsorbcija notiek gan pēc viena, gan otra mehānisma ar tā pārākumu, kam tuvāks poras izmērs.

Parastās AO mezoporu tilpums 0,02–0,10 cm^3 g^{-1}, īpatnējā virsma no 20 līdz 70 m^2 g^{-1}, dažām AO šķirnēm var sasniegt 0,7 cm^3 g^{-1} un 200 – 450 m^2 g^{-1}.

Makroporas AO izpilda transporta kanālu funkcijas (0,2–0,8 cm^3 g^{-1}, 0,5–2,0 m^2 g^{-1}. Lai piedotu AO specifiskas katalītiskās īpašības, makro un mezoporās ievada speciālas piedevas.

AO parasti ir visu veidu poras un sadalījuma diferenciālajai līknei ir 2–3 maksimumi. Atkarībā no supermikroporu attīstības pakāpes AO iedala: AO ar šauru poru sadalījumu (supermikroporu praktiski nav) un platu sadalījumu (daudz supermikroporu).

AO labi adsorbē vielas ar salīdzinoši augstu viršanas temperatūru, piemēram, benzolu, sliktāk gaistošus savienojumus, piemēram, NH_3. AO maz adsorbē ūdens tvaikus. Bet pie RH 0,3–0,4 novēro ievērojamu adsorbciju un pie RH >> 100 visas poras piepilda ūdens tvaiks, kas var sarežģīt vēlamā produkta adsorbciju.

AO plaši pielieto tvaiku un gāzu adsorbcijai izplūdes ventilācijā, tvaiku saistīšanu rekuperācijas nolūkā, ūdens šķīdumu (cukura sīrupa, alkoholisko dzērienu), dzeramā un notekūdeņu attīrīšanai, gāzmaskās, vakuuma tehnikā, gāzu hromatogrāfijā, smaku adsorberos ledusskapjos, asins attīrīšanai, vēdera darbības traucējumu gadījumos u. c. AO izmanto arī par katalizatoru nesēju un polimerizācijas katalizatoru.

8. Lignocelulozes gazifikācijā

Gazifikācijā notiek materiāla pārvēršana sintēzes gāzē, kas veidojas koksnes vai cita lignocelulozes saturoša produkta daļējas sadegšanas rezultātā.

CO, H_2 un CO_2 var izmantot speciālos fermentatoros ar *Clostridium ljungdahlii*, veidojot etanolu un ūdeni, vai ķīmiski pārvērst vērtīgos ķīmiskos savienojumos.

Bioķīmiska etanola ražošana no sintēzes gāzes var izrādīties efektīvāka par iegūšanu no hidrolīzes produktiem.

Izmantotā literatūra

Acda, M. N., Devera, E.E., Cabangon, R. R., Ramos, H.J. (2012) Effects of plasma modification on adhesion properties of wood. International Journal of Adhesion and Adhesives, 32, 70–75.

Csikós, Á., Faludi, G., Domján, A., Renner, K., Móczó, J., Pukánszky, B. (2015) Modification of interfacial adhesion with a functionalized polymer in PLA/wood composites. European Polymer Journal, 68(7), 592–600.

Fengel, D., Wegener, G. (1984) Wood, chemistry, ultrastructure, reactions: Walter de Gruyter, Berlin and New York, 613 p.

Fernández-Fernández, M., Sanromán, M.Á & Moldes, D. (2015) Wood Hydrophobization by Laccase-Assisted Grafting of Lauryl Gallate. Journal of Wood Chemistry and Technology, 35(2), http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02773813.2014.902966; skatīts 28.04.2015.

Gascón-Garrido, P., Thévenon, M.F., Militz, H., Mai, C. (2015) Resistance of Scots pine (Pinus sylvestris L.) modified with short- and long-chain siloxanes to subterranean termites (Reticulitermes flavipes). Wood Science and Technology, 49(1), 177-18.

Gérardin, P. (2016). New alternatives for wood preservation based on thermal and chemical modification of wood – a review. Annals of Forest Science, 73(3), 559–570.

Gindl, W., Teischinger, A. (2002) Axial compression strength of Norway spruce related to structural variability and lignin content. Composites: Part A, Applied Science and Manufacturing, 33(12), 1623–1628.

Gorin, D.A.I. (1989) The lignin paradigm. In Lignin. Properties and Materials. ACS Symposium series 397. Ed.: W.G.Glasser, S. Sarken, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 2–10.

Hill, C.A.S. (2006) Wood modification. Chemical thermal and other processes. Wiley Series in Renewable Resources, John Wiley & Sons, Chippenham, Wilshire, 239 p.

Irbe, I., Andersons, B., Chirkova, J., Kallavus, U., Andersone, I., Faix, O., (2006) On the changes of pinewood (Pinus sylvestris L.) Chemical composition and ultrastructure during the attack by brown-rot fungi Postia placenta and Coniophora puteana. International Biodeterioration & Biodegradation, 57(2), 99–106.

Joffre, T., Neagu, R.C., Bardage, S.L., Gamstedt, E.K. (2014) Modelling of the hygroelastic behaviour of normal and compression. Journal of Structural Biology, 185(1), 89–98.

Keplinger, T., Cabane, E., Chanana, M., Hass, P., Merk, V., Gierlinger, N., Burgert, I. (2015) A versatile strategy for grafting polymers to wood cell walls. Acta Biomaterialia, 11, 256–263.

Kläusler, O., Clauß, S., Lübke, L., Trachsel, J., Niemz, P. (2013) Influence of moisture on stress–strain behaviour of adhesives used for structural bonding of wood. International Journal of Adhesion & Adhesives, 44, 57–65.

Lande, S., Eikenes, M., Westin, M. (2004). Chemistry and ecotoxicology of furfurylated wood. Scandinavian Journal of Forest Research, 19(5), 14–21.

Lopes, D.B., Mai, C., Militz, H. Mechanical properties of chemically modified portuguese pinewood. Maderas, Ciencia y tecnologia, Versión On-line ISSN 0718-221X, 17(1) 2015 http://dx.doi.org/10.4067/S0718-221X2015005000018; skatīts. 08. 05. 2015

Mantanis, G. I. (2017). Chemical modification of wood by acetylation or furfurylation: A review of the present scaled-up technologies. BioResources, 12(2), 4478–4489.

Mantanis, G.I., Young, R.A., and Rowell, R.M. (1994) Swell of wood. Part II. Swelling in organic liquids. Holzforschung, 48(6), 480-490.

Mayo, S.C., Chen, F., Evans, R. (2010) Micron-scale 3D imaging of wood and plant microstructure using high-resolution X-ray phase-contrast microtomography. Journal of Structural Biology, 171(2), 182–188.

Morozovs, A., Aboltins, A., Zoldners, J., Akerfelds, I. (2003) Wood Modification in Latvia. Proceedings of the First European Conference on Wood Modification, Ghent, Belgium, 3rd – 4th April 2003, 351 – 362.

Morozovs, A., Svalbe, K., Aboltins, A. (2002) Study of Wood Acetylation in Latvia. Proceedings. International conference "Wood science and engineering in the Third Millenium ICWSE, November 2–22th, 2002, Transilvania, University of Brasov, Romania, Faculty of Wood Industry, 205–210.

Page, D.H., El-Hosseiny, F., Winkler, K., Lancaster, A.P.S. (1977) Elastic modulus of single wood pulp fibers. Tappi Journal. 60(4), 114–117.

Peura, M., Müller, M., Serimaa, R., Vainio, U., Sarén, M. P., Saranpää, P., Burghammer, M. (2005) Structural studies of single wood cell walls by synchrotron X-ray microdiffraction and polarised light microscopy. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 238(1-4), 16-20.

Rowell, R.M. (2014) Acetylation of wood – A review. International Journal of Lignocellulosic Products, 1(1), 1–27.

Rowell, R.M. (2005) Chemical Modification of Wood. In Handbook of wood chemistry and wood composites. Ed. Roger M. Rowell. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C. 381–420.

Sandberg, D., Kutnar, A. (2016) Thermally modified timber: recent developments in Europe and North America. Wood and Fiber Science, 48(1), 28–39.

Sjöström, E. (1993) Wood chemistry fundamentals and applications. Second edition. Academic press INC, San Diego, New York, Boston, etc., 305 p.

Stamm, A.J., and Seborg, R.M. (1939) Resin-treated playwood. Industrial and Engineering Chemistry, 31(7), 897-902.

Svešvārdu vārdnīca. (2008) 25 000 vārdu un terminu. Sastādītājas: Indra Andersone u.c., Avots, Rīga, 1023 lpp.

Ulvcrona, T., Lindberg, H., and Bergsten, U. (2006) Impregnation of Norway spruce (Picea abies L. Karst.) wood by hydrophobic oil and dispersion patterns in different tissues. Forestry, 79(1), 123–134.

Древесина (1990) Химическая энциклопедия:. В 5 т., Т. 2, Гл. ред. Кнунянц И.Л., Москва, Болъшая Росснйская энциклопедия, 116–117.

OTRĀ NODAĻA

Koksnes bioloģiskā noārdīšanās

1. Koksnes bojājumu abiotiskie un biotiskie faktori

Augoši koki var sasniegt vairāku simtu gadu vecumu. Savukārt koksne, ko cilvēki izmanto pēc koka nociršanas, noteiktos apstākļos var zaudēt izturību un nebūt ilgmūžīga. Abiotiskie faktori ietver vides nedzīvās daļas ietekmi, bet biotiskie faktori – dzīvo organismu ietekmi uz koksnes īpašībām.

Abiotiskie faktori izraisa koksnes novecošanos atmosfēras apstākļu ietekmē. Koksne reaģē uz mitruma un temperatūras izmaiņām un saules ultravioleto starojumu. Vējš un putekļi padara virsmu raupju. Šo apstākļu iedarbībā notiek lēna virsmas degradācija, noārdās un izskalojas koksnes sastāvdaļas, virsma kļūst mīkstāka, pūkaina, iegūst pelēku vai brūnganu toni. Tomēr šie procesi ir ļoti lēni – simts gados koksnes virskārta izmainās ne vairāk kā tikai pāris milimetru dziļumā.

Ja koksni izmanto būvniecībā, lielāku bojājumu risku rada citi faktori: degamība un bioloģiskā noārdīšanās ar mikroorganismiem (sēnēm un baktērijām) un kukaiņiem. Koksne labi deg, tādēļ neliela izmēra objektus uguns iznīcina īsā laikā. Konstrukciju elementi ar lielu šķērsgriezumu, piemēram, sijas, no ārpuses pārogļojas, izveidojusies ogles kārta pasargā no sasilšanas dziļākos koksnes slāņus. Tādēļ ugunsgrēka gadījumā lielas koksnes konstrukcijas nestspēju saglabā labāk nekā līdzīga izmēra dzelzsbetona konstrukcijas.

2. Koksnes bioloģiskā noārdīšanās

Koksni bojā dažādi mikroorganismi, to skaitā koksnes trupes sēnes (brūnā, baltā un mīkstā trupe), pelējuma un zilējuma sēnes, baktērijas, kā arī kukaiņi. Koksnes noārdīšanās īpatnības nosaka iesaistīto mikroorganismu īpašības, koksnes substrāta specifika, kā arī mikroorganismu, koksnes un vides faktoru savstarpējā mijiedarbība.

Ja koksne ilgstoši samitrinās, tās ilgizturību apdraud koksnes sēnes. Visbīstamākās koksnei ir trupes sēnes, kas noārda koksni, ievērojami pasliktinot konstrukciju tehnisko stāvokli. Mitrā koksnē attīstās arī pelējuma un zilējuma sēnes, taču tās būtiski neietekmē konstrukciju izturību. Pelējuma un zilējuma sēnes pasliktina koksnes dekoratīvās īpašības, iekrāsojot koksni tumšā krāsā. Aktīvi augošu krāsojošo sēņu klātbūtne norāda uz mitruma problēmu koksnē, kas savukārt rada labvēlīgus apstākļus trupes sēņu attīstībai.

Koksnes bioloģiskā noārdīšanās ir svarīgs posms organisko vielu aprites procesā, kas var notikt gan uz zemes, gan ūdenī. Dabā koksni ātri inficē dažādi mikroorganismi, kas izraisa bionoārdīšanos, t. i., koksnes struktūras komponentu (polisaharīdu un lignīna) sašķelšanu līdz CO_2 un ūdenim. Ja šis process notiek cilvēka veidotās koksnes konstrukcijās, tam ir negatīva nozīme. Koksni noārdošās sēnes, baktērijas un kukaiņi katru gadu izraisa konstrukciju bojājumus miljardiem dolāru vērtībā, kas tiek iztērēti bojāto struktūru remontam un aizvietošanai. Ir novērtēts, ka minētie organismi noārda vienu desmito daļu no gadā saražotās koksnes produkcijas. Koksnes noārdīšanās mežā ir nepieciešama ekosistēmas normālai funkcionēšanai, bet šis pats process būvkonstrukciju koksnei ir ļoti nevēlams. Diemžēl dzīvie organismi neatšķir koksnes paliekas mežā no vērtīgās celtniecības koksnes, kuru mēs ilgstoši gribam redzēt bioloģisko bojājumu neskartu.

Attīstoties būvniecībai, cilvēks cenšas aizkavēt koksnes bioloģisko degradāciju. To var panākt ar inženiertehniskiem pasākumiem, dabiski ilgizturīgas koksnes izmantošanu, bet galvenokārt apstrādājot ar ķīmiskiem preparātiem vai ķīmiski un termiski modificējot koksni.

Koksnes nozīmīgākās sastāvdaļas – lignocelulozes – bioloģiskās noārdīšanas process tiek intensīvi pētīts, jo izpratne par šo norišu bioķīmiskiem un mikrobioloģiskiem mehānismiem ir nepieciešama gan koksnes aizsardzības metožu izstrādei, gan destruktīvo procesu izmantošanai biotehnoloģiskiem mērķiem. Pēdējos gados koksnes bionoārdīšanas procesus plaši izmanto biotehnoloģijā. Piemēram, sēņu veidotās oksidatīvās sistēmas tiek izmantotas bioloģiskajā papīrmasas balināšanas procesā, mikroorganismu enzīmi tiek lietoti gan notekūdeņu attīrīšanā, gan biodegvielas ražošanā. Koksni noārdošie organismi rada nopietnas ekonomiskas problēmas, bet tie palīdz arī citu problēmu risināšanā. Šo organismu darbības bioķīmisko, molekulāro un šūnu darbības mehānismu izpratne ir nepieciešama, lai ierobežotu to nevēlamo ietekmi un optimizētu pozitīvo īpašību izmantošanu.

3. Sēņu klasifikācija

Sēnes ir vienšūnas vai daudzšūnu organismi. Sēņu veģetatīvo ķermeni veido plazmodijs vai sēņotne jeb micēlijs. Tas sastāv no smalkiem pavedieniem – hifām, kuras vienkāršākajām sēnēm ir vienšūnas (raugi), bet augstāk attīstītajām sēnēm sadalītas šūnās.

Pasaulē ir aprakstītas aptuveni 120 000 sēņu sugas, bet uzskata, ka varētu būt ap 1,6 miljoniem sugu vai pat 5 miljoni. Latvijā ir zināmas aptuveni 4000 sēņu sugas.

Sistemātiski tās sēnes, kuras agrāk iedalīja vienā Sēņu valstī, tagad iedala trīs valstīs:

1. PROTISTA – Protistu valsts (“zemākās sēnes”)
   - Myxomycota – gļotsēņu nodalījums;
   - Plasmodiophoromycota – plazmodioforomicēšu nodalījums;
   - Acrasiomycota – akrasiomicēšu nodalījums;
   - Dictyosteliomycota – diktiosteliomicēšu nodalījums.
2. CHROMISTA – Hromistu valsts
   - Oomycota – oomicēšu nodalījums;
   - Hyphochytriomycota – hifohitriomicēšu nodalījums;
   - Labyrinthulomycota – labirintulomicēšu nodalījums.
3. FUNGI – Sēņu valsts (“augstākās sēnes”)
   - Chytridiomycota – hitridiomicēšu nodalījums;
   - Zygomycota – zigomicēšu nodalījums;
   - Ascomycota – askusēņu nodalījums;
   - Basidiomycota – bazīdijsēņu nodalījums

un Deuteromycota (jeb *Fungi imperfecti*) – nepilnīgi pazīstamo sēņu grupa.

1.tabulā parādītas sēņu sistemātiskās grupas, kuru pārstāves sastopamas koksnē.

1. tabula. **Sēņu sastopamība koksnē**

Sēņu nodalījumi	Iedarbība uz koksni
Gļotsēnes	Nebojā koksnes struktūru.
Zigomicētes (piemēram, *Mucor, Rhizopus*)	Nebojā koksnes struktūru. Parādās kā apaugums uz koksnes virsmas.
Askusēnes (piemēram, zilējuma, pelējuma un mīkstās trupes sēnes)	Bojā koksnes izskatu. Palielina tās caurlaidību. Lēni noārda koksni.
Nepilnīgi pazīstamās sēnes (piemēram, zilējuma, pelējuma un mīkstās trupes sēnes)	Bojā koksnes izskatu. Palielina tās caurlaidību. Lēni noārda koksni.
Bazīdijsēnes (piemēram, baltās un brūnās trupes sēnes)	Pilnīgi noārda koksni.

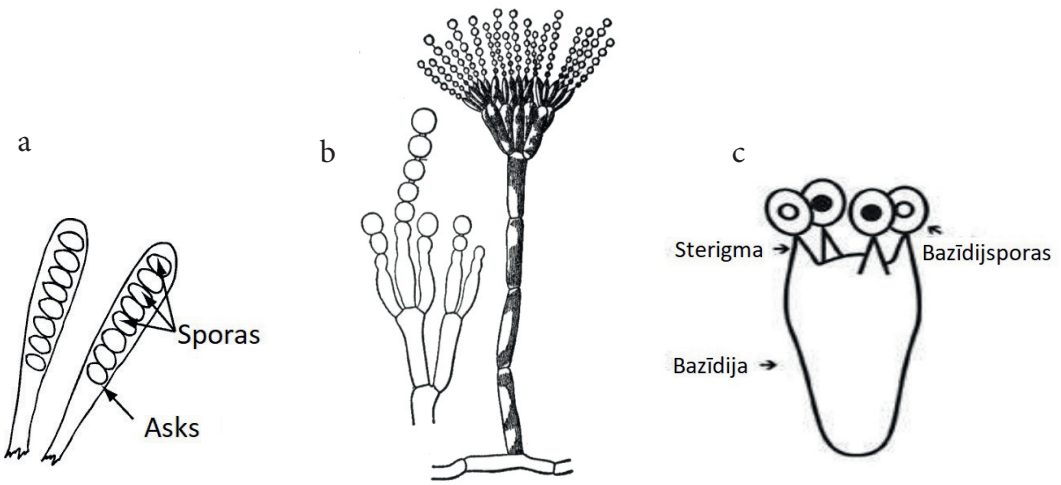
Gļotsēnes ir organismi, kuru veģetatīvo ķermeni veido plazmodijs. Šādus plazmodijus bieži var redzēt mežos uz celmiem un citām trūdošām augu atliekām. Plazmodiji parasti ir košās krāsās: balti, dzelteni, oranži, sarkani. Vēlāk plazmodijos veidojas sporas. Gļotsēnes ir saprotrofi organismi. Tās nebojā koksnes struktūru.

Zigomicētēm ir labi izveidota sēņotne, kas savas attīstības sākumā ir vienšūnas. Novecojošā sēņotnē var parādīties arī starpsienas, kuras tās pavedienus sadala šūnās. Pie zigomicētēm pieder arī t. s. sporangijpelējumi. Zigomicētes nebojā koksnes struktūru, tās parādās kā apaugums uz koksnes virsmas.

Askusēnēm ir labi izveidota, šūnās sadalīta sēņotne. Dzimumvairošanās notiek ar sporām, kas attīstās īpašās tvertnēs – askos (1. att., *a*.). Vairumā gadījumu katrā askā izveidojas 8 askusporas. Daudzām askusēnēm attīstības ciklā veidojas divas stadijas – bezdzimuma jeb *anamorfā* stadija (konīdijas) un dzimuma jeb *teleomorfā* stadija (aski). Pie askusēnēm pieder lielākā daļa zilējuma un pelējuma sēņu, kā arī mīkstās trupes sēnes. Tās bojā koksnes izskatu un palielina tās caurlaidību. Mīkstās trupes sēnes lēnām noārda koksni.

Nepilnīgi pazīstamām sēnēm (*Fungi imperfecti*) pieskaita sugas, kurām ir zināma *anamorfā* stadija, bet līdz šim nav atrasti augļķermeņi (aski) jeb *teleomorfā* stadija, tādēļ tās nevar ievietot dabiskajā sēņu sistēmā. Tās vairojas tikai ar konīdiju sporām jeb konīdijām (1. att., *b*.). Pie tām pieder daudzas zilējuma un pelējuma sēnes, kā arī vairākas mīkstās trupes sēnes. Šīs sēnes bojā koksnes izskatu un palielina tās caurlaidību, bet mīkstās trupes sēnes lēnām noārda koksni.

Bazīdijsēnēm ir labi izveidota sēņotne, kas sadalīta šūnās. Sporas, atšķirībā no askusēnēm, veidojas ārpusē (eksogēni) mazos, parasti četros, cauruļveida vāles izaugumos hifu galos – bazīdijās. Parasti uz katras bazīdijas veidojas 4 bazīdijsporas (1. att., *c*.). Pie bazīdijsēnēm pieder lielākā daļa koksnes trupes sēņu, kuras pilnībā noārda koksni.



1. att. Askusēņu (*a*), nepilnīgi pazīstamo sēņu (*b*) un bazīdijsēņu (*c*) sporu veidošanās.

4. Sēņu bioloģija

4.1. Uzbūve

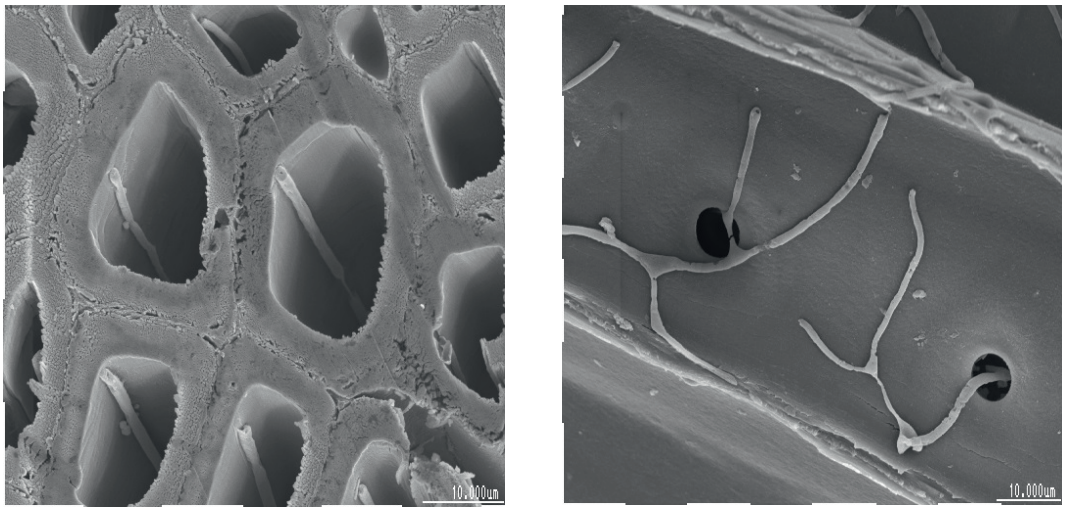
Parasti sēnes veģetatīvais ķermenis sastāv no cauruļveida šūnu pavedienu (hifu) pinuma. Hifas ir ļoti smalkas, to diametrs vidēji ir 2–5 µm, un tās ir redzamas tikai mikroskopā. Tās ir bagātīgi sazarotas, un šūnas atdala šķērssienas.

Sēņu šūnu veido kodols ar membrānu, citoplazmas organoīdi (ribosomas, endoplazmatiskais tīkls, Goldži aparāts, mitohondriji, lizosomas u. c.) un šūnapvalks. Šūnapvalks satur 80–90% polisaharīdu (ar vai bez slāpekļa). Slāpekli saturošs polisaharīds – hitīns (glikozamīns) veido mikrofibrillas

ar diametru 25 nm (hitīns biežāk sastopams dzīvnieku valstī, piemēram, tas veido kukaiņu ķermeņu apvalku). Pārējās vielas – lipīdi, glikāni, proteīni – šīs fibrillas stabilizē. Šūnu uzbūvē ietilpst arī polifosfāti un neorganiskie joni. Vielu transports šūnā notiek difūzijas, molekulārās absorbcijas vai jonu apmaiņas ceļā.

Hifu kopums veido micēliju. Hifu uzdevums ir apgādāt sēni ar barības vielām.

Sēnes izdala enzīmus, kuri, atkarībā no sugas, šķīdina vai nu koksnes šūnas lumena saturu, vai šūnas sieniņas polimērus, kuras sēne izmanto barībai (2. att.).



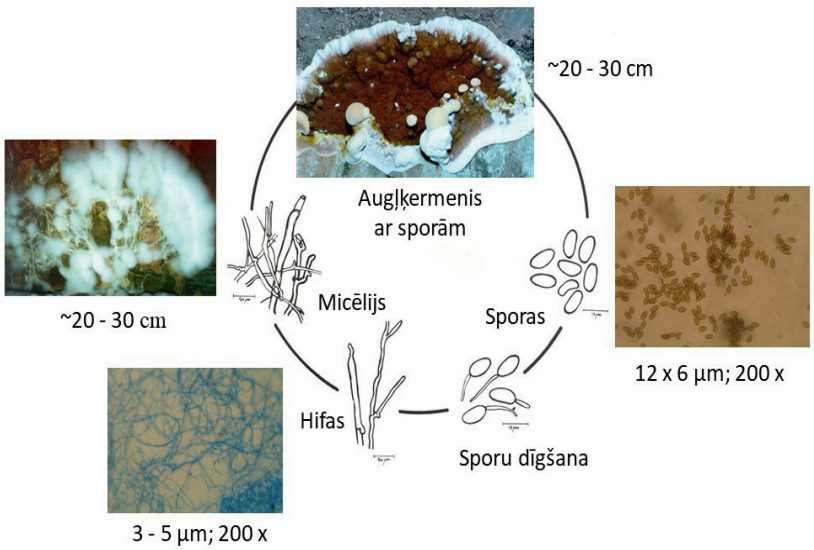
a b

2. att. Trupes sēnes hifas bērza koksnes (*a*) šķiedru lumenos (šķērsgriezums, SEM 2400 x) un priedes koksnes (*b*) traheīdās, kur izplatās cauri traheīdu porām (garengriezums, SEM 2000 x). SEM – skenējošā elektronu mikroskopija.

4.2. Attīstības cikls

Sēnes vairojas ar augļķermeņiem, kas sastāv no pārveidotu un stipri sablīvētu hifu pinuma. Katras sugas sēnei ir raksturīgas formas, lieluma un krāsas augļķermenis, pēc kura var identificēt sēni.

Augļķermenī vai uz tā virsmas veidojas liels daudzums sporu, ar kurām sēne izplatās. Arī sporas ir raksturīgas katrai sugai. Augļķermeņu veidošanās uz koksnes virsmas liecina par dziļu infekciju koksnes iekšienē un īpaši labvēlīgiem augšanas apstākļiem. Vairākām sēnēm augļķermeņi veidojas tikai gaismā.



3. att. Īstās mājassēnes *Serpula lacrymans* attīstības cikls.

Sēnes attīstās no sporām labvēlīgos vides apstākļos, tām nonākot uz piemērota substrāta (3. att.). Sporas dīgst un no tām veidojas hifas, kuras augot sazarojas, veidojot micēliju. Izšķir divu veidu micēliju – substrāta un virsmas. Substrāta micēlijs aug substrātā (piemēram, koksnē), bet virsmas – uz substrāta virsmas. Ja virsmas micēlijs cieši nepieguļ substrāta virsmai, bet plaši izplatās uz visām pusēm, tad runā par gaisa micēliju (piemēram, baltu, vates izskata gaisa micēliju mitrās telpās veido īstā mājassēne *Serpula lacrymans* jeb brants).

Īpaša micēlija forma ir t.s. auklas, kas kalpo kā makroskopiska identifikācijas pazīme. Auklas veidojas no veca virsmas micēlija hifu pārveidojumiem. Īpaši biezas, zīmuļa resnuma auklas veido sēne *Serpula lacrymans.* Tās lūst ar raksturīgu skaņu. Ar auklām šī sēne spēj ātri izplatīties ēkās, pāraugt un izaugt cauri barības vielas nesaturošām zonām (piemēram, mūrim, apmetumam) un transportēt mitrumu no attālāka avota. Daļēji ar to klātbūtni var skaidrot branta intensīvo attīstību ne tikai uz mitras, bet arī sausas koksnes.

Līdzās izplatībai ar sporām sēnes vairojas veģetatīvi – dzīvs micēlijs spēj tālāk turpināt augt uz piemērota substrāta. No micēlija veidojas augļķermenis, uz kura attīstās sporas un attīstības cikls noslēdzas.

4.3. Identifikācija

Sēnes identificē pēc to raksturīgām makroskopiskām un mikroskopiskām pazīmēm. Tradicionālās metodes ietver sēņu noteicēju un rokasgrāmatu izmantošanu un sugu aprakstus. Piemēram, mikroskopisko sēņu (pelējumu) noteikšanai var izmantot noteicēju *Samson* u. c.*, 2002. Introduction to food and airborne fungi*, bet makroskopisko sēņu (bazīdijsēņu) noteikšanai – *Breitenbach and Kränzlin. 1981-2000. Fungi of Switzerland. Vols. 1–5,* kā arī daudzas citas grāmatas.

Identifikāciju veic pēc sēņu morfoloģiskām pazīmēm – augļķermeņiem (forma, virsma, krāsa, smarža, garša), sporām, virsmas un substrāta micēlija (forma, rizomorfas, krāsa), kā arī bojātas koksnes (trupes veidi). Laboratorijā vienkāršākās sēņu identifikācijas metodes ietver mikroskopiju un sēņu izdalīšanu tīrkultūrā. Mikroskopijā izmanto gaismas mikroskopu ar palielinājumiem līdz 1500 reizēm vai stereomikroskopu objekta virsmas novērošanai ar palielinājumiem līdz 100 reizēm. Kā indikatorus sēņu mikroskopisko pazīmju izpētei izmanto *kokvilnas zilo*, Melcera reaģentu, KOH u. c. Skenējošā elektronu mikroskopija (SEM) ir sarežģītāka un dārgāka metode, un to vairāk izmanto zinātniskiem pētījumiem, ne ikdienas sēņu identifikācijas vajadzībām. Ar SEM iegūst objektu palielinājumus līdz 100 000 reizēm.

Mikroskopisko sēņu, piemēram, pelējumu, noteikšanai lieto sporu kvalitatīvās un kvantitatīvās analīzes. Kvalitatīvi sporas un augļķermeņus identificē pēc mikroskopiskām pazīmēm. Kvantitatīvi sporu daudzumu vidē nosaka pēc koloniju veidojošām vienībām (CFU – *colony forming units*). Agara platēs nosaka dzīvo šūnu skaitu, pamatojoties uz to spēju augt un veidot kolonijas specifiskā barotnē, temperatūrā un laika intervālā. Rezultātus šķidrā paraugā izsaka kā CFU/ml (koloniju veidojošās vienības mililitrā) vai cietā paraugā kā CFU/g (koloniju veidojošās vienības gramā).

Molekulārās metodes (proteīnu, antigēnu un nukleīnskābju analīzes) pagaidām kalpo kā palīgmetodes tradicionālām tehnikām, bet nākotnē tām paredzamas plašas iespējas. Tās nav atkarīgas no speciālista subjektīva viedokļa, kā var gadīties ar klasiskajām metodēm, bet pamatojas uz objektīvu informāciju (molekulām) no mērķa organisma.

Molekulārās metodes koksnes trupes sēņu un krāsojošo sēņu noteikšanai attīstījās pagājušā gadsimta astoņdesmitajos gados. Ar tām galvenokārt nosaka sēņu proteīnus (enzīmus) un nukleīnskābes. Šīs nodaļas mērķis nav aprakstīt katru metodi. Tās ir pieejamas speciālajā molekulārās bioloģijas literatūrā. Koksnes sēņu raksturošanai, identifikācijai un filoģenēzei izmanto, piemēram, proteīnu noteikšanas metodes (SDS poliakrilamīda gela elektroforēzi – SDS-PAGE, izozīmu analīzes, imunoloģiskās metodes) un DNS metodes (nukleīnskābju dienvidu blotingu, polimerāzes ķēdes reakciju – PCR, ribosomālo DNS sekvenēšanu, sugu specifisko praiminga PCR - SSPP, mikrosatelītus, amplificēto DNS fragmentu polimorfismu – AFLP).

Ēku apsekošana arī palīdz identificēt sēnes pēc to raksturīgām augšanas vietām – jumta konstrukcijās, pagrabos, starpstāvu konstrukcijās un trepēs, logu rāmjos un ārējā koksnē, kā arī raksturīgiem materiāliem, uz kuriem sēnes attīstās – koksnes un tās produktiem, mūra, ģipškartona un citiem.

5. Sēņu fizioloģija

Sēņu augšanai nepieciešams piemērots barības avots, mitrums, temperatūra, gaiss, vides skābums (pH) un gaisma. Ja kāds no šiem augšanas faktoriem netiek nodrošināts, tad sēņu attīstība nenotiek.

Vissvarīgākais sēņu augšanas faktors ir koksnes mitrums. Ja iespējams nodrošināt pastāvīgu koksnes mitrumu zemāku nekā 20%, t.i., uzturēt koksni sausu, tad pārējie vides faktori nespēs izraisīt sēņu attīstību.

5.1. Barības vielas

Sēnes sastāv no 90% ūdens un 10% sausās masas (ķīmiskās kompozīcijas). Šo sausni sēnes sintezē hifās, tādēļ tām jāuzņem barības vielas no vides. Sēņu augšanai nepieciešami oglekli saturoši savienojumi.

Sēnes ir heterotrofi organismi, jo patērē oglekli no organiskiem savienojumiem, kas radušies autotrofā ceļā (no augošiem kokiem). Koksnes sēnes ir gan parazīti, kuri izmanto dzīvu koku audus, gan saprotrofi, kuri aug uz mirušas koksnes.

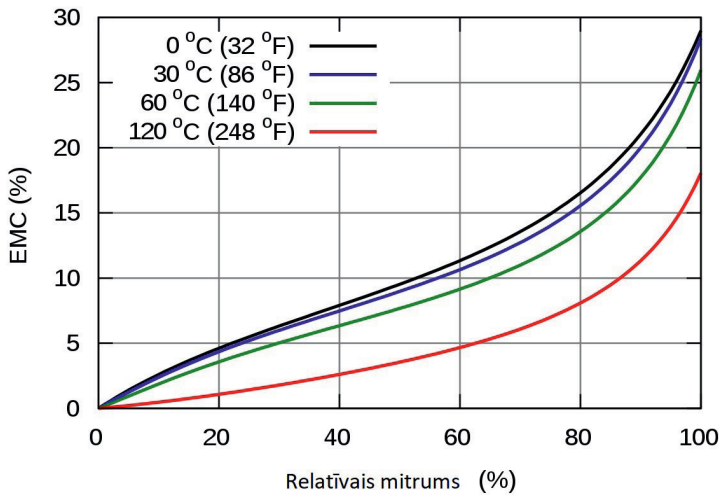
Trupes sēnes barībai izmanto koksnes šūnas sieniņas sastāvdaļas – celulozi, hemicelulozes, lignīnu, bet koksni krāsojošās sēnes (pelējums, zilējums) pārtiek no koksnes šūnas satura – cukuriem, cietes, olbaltumvielām. Turklāt augšanai nepieciešams slāpeklis un minerālvielas (sērs, fosfors, kalcijs, magnijs, dzelzs, kālijs, mangāns, varš, cinks), kā arī B_1 vitamīns.

5.2. Koksnes mitrums

Koksnes mitrums ir svarīgākais nosacījums koksnes sēņu attīstībai. Ūdens ir vajadzīgs gan sporu dīgšanai, gan hifu augšanai. Sēnes aug pie koksnes mitruma no 30 līdz 120%, bet optimālais mitrums ir 40–80%. Ja koksne ir sausa un tās mitrums ir zemāks nekā 20%, tad sēnes neaug. Trupes sēnes ir tolerantas pret ilgstošiem sausuma periodiem. Ja inficēta koksne izžūst, bet pēc laika atkal samitrinās, sēne turpinās augt. Tādēļ ir ļoti svarīgi no konstrukcijām aizvākt visu inficēto koksni, lai arī tobrīd tā ir sausa un trupēšana ir apstājusies.

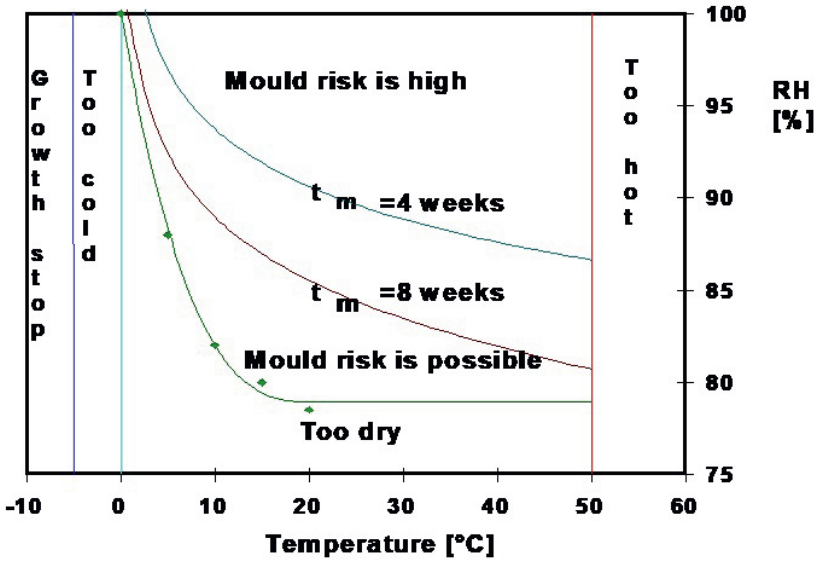
5.3. Gaisa mitrums

Gaisa relatīvajam mitrumam (RM) ir liela nozīme, jo pastāv sakarība starp gaisa un koksnes mitrumu (līdzsvara mitrums) (4. att.). Jo higroskopiskāks materiāls, jo zemāks gaisa mitrums vajadzīgs sēņu attīstībai.



4. att. Sakarība starp relatīvo mitrumu, temperatūru un koksnes līdzsvara mitrumu (EMC) (pēc *A. J. Hailwood – S. Horrobin*).

Augsts gaisa mitrums telpās veicina sēņu attīstību. Pelējuma sēņu augšanu uz koksnes virsmas un citiem koksnes materiāliem veicina RM virs 80%, bet trupes sēņu augšanu – virs 95% (5. att.).



5. att. Kritiskā temperatūra un relatīvais mitrums (RH) pelējuma sēņu augšanai uz koksnes substrāta (pēc *A. Hukka* and *H. Viitanen*).

5.4. Vides temperatūra

Temperatūra ir svarīgs faktors, kas ietekmē sēņu augšanas aktivitāti – sporu dīgšanu, augļķermeņa veidošanos, substrāta noārdīšanas intensitāti. Lielākai daļai sēņu augšanas temperatūra ir starp 3 °C un 40 °C, bet optimāli tā ir robežās no 25 °C līdz 32 °C. Pelējuma sēņu augšanai temperatūra ir starp 0 un +50 °C (5. att.). Īstai mājassēnei (*Serpula lacrymans*) temperatūras optimums ir 21°C, bet maksimālā temperatūra ir 24 °C. Trupes sēnes ir izturīgas pret ilgstošu sasalšanu. Letālās temperatūras ir ļoti zemas (-40 °C līdz -50 °C).

5.5. Gaiss

Koksnes sēnes ir aerobi (gaisa prasīgi) organismi, kuri veido CO_2, ūdeni un enerģiju elpošanas procesā. Tādēļ tām vajadzīgs gaisa skābeklis. Skābekļa daudzums ir atšķirīgs dažādām sēnēm, piemēram, mīkstās trupes sēnēm, kuras aug ļoti slapjā koksnē, skābekli vajag maz. Lai sēnes attīstītos, koksnes porās minimālam gaisa daudzumam ir jābūt no 10 līdz 20%.

Skābekļa trūkums var ierobežot koksnes trupēšanu. Saprotrofie organismi ir jutīgāki pret skābekļa trūkumu nekā parazīti, kuri aug kodolkoksnē. Piemēram, saprotrofās sēnes *Serpula lacrymans* un *Coniophora puteana* bez skābekļa var izdzīvot attiecīgi 2–7 dienas, bet parazītiskā sērpiepe *Laetiporus sulphureus* vairāk nekā 2 gadus.

Skābekļa satura samazināšana koksnē veicina aizsardzību pret sēņu bojājumiem. Šādu aizsardzību nodrošina kokmateriālu slapjā uzglabāšana – iegremdēšana un pludināšana ūdenī vai apsmidzināšana.

5.6. Vides skābums

Vides skābums (pH vērtība) ietekmē sporu dīgšanu, micēlija veidošanos, enzīmu aktivitāti, koksnes degradācijas intensitāti, augļķermeņa un sporu veidošanos. Koksnes vide ir vāji skāba, pH~5. Šis skābums ir tuvu daudzu sēņu attīstības optimālajam skābumam (pH 5–6). Trupes un pelējuma sēņu attīstībai labvēlīgs vides skābums ir pH 3,3–6,4.

5.7. Gaisma

Gaisma nav būtiska sēnēm, jo tās ir heterotrofi organismi. Veģetatīvais micēlijs un rizomorfas vai auklas aug bez gaismas klātbūtnes gan dabā – augsnē un koksnes iekšienē (substrāta micēlijs), gan ēkās – zem pārsegumiem sienās vai grīdās. Gaisa micēlijs arī aug tumsā laboratorijas apstākļos, sēnes kultivējot. Prasība pēc gaismas sēnēm rodas vairošanās iniciācijai un augļķermeņu nobriešanai. Gaisma ir signāls, ka micēlijs ir sasniedzis substrāta virsmu, kur piemērotā vidē var veidot sporas un tās atbrīvot. Gaisma ar īsu viļņu garumu – zilā gaisma – ir efektīva vairošanās funkcijai, kamēr lielo viļņu garumi nē. UV gaismai, īpaši 254 nm, ir letāls un mutagēns efekts. UV – B staru gaisma pie 260 nm izjauc nukleīnskābju pareizu transkripciju un duplikāciju. Tātad saules gaisma var bojāt gan sēņu micēliju un bezkrāsas sporas, gan baktēriju šūnas. Mikrobu pigmentācija, īpaši melnā (piemēram, pelējuma sēnes *Aspergillus niger* melnas sporas) un dzeltenā (piemēram, baktērija *Micrococcus luteus*) aizsargā pret radiāciju. Tādēļ mikrobioloģijas laboratorijās, lai samazinātu baktēriju un sēņu daudzumu gaisā, uz virsmām un iekārtām, lieto UV lampas.

5.8. Mijiedarbība starp mikroorganismiem

Katru sēnēm pieejamo substrātu var kolonizēt vairāk nekā viena sēnes suga. Dažādas sēnes un baktērijas konkurē par platību, barību, ūdeni un gaisu. Katrai sēnei ir sava stratēģija, lai izturētu konkurenci. Konkurence var notikt starp sugām vai vienas sugas ietvaros. Piemēram, trupes sēnes *Trametes versicolor* kolonizētā koksnē individuālās kolonijas veido melnas barjeras (demarkācijas) līnijas, kur dažādie micēliji mijiedarbojas viens ar otru, lai kavētu tālāku katra micēlija izplatību kontakta vietā.

Dažāda veida mijiedarbību starp sēnēm raksturo antagonisms, sinerģisms un sukcesija. *Antagonisms* ir viena organisma nomākšana ar citu. Tas pamatojas uz toksisku metabolītu veidošanu, sēņu parazītismu un barības vielu konkurenci. Antagonismu pēta kā alternatīvu veidu ķīmiskai aizsardzībai pret sēnēm celtniecības koksnē.

Sinerģismu raksturo viena organisma atbalstīšana ar citu. Tas pamatojas, piemēram, uz pH vērtības maiņu, vitamīnu izdalīšanu vidē vai inhibējošu kodolkoksnes vielu noārdīšanu.

Sukcesijā katra suga izmanto dažādas viena substrāta barības vielas vai, ja barības vielas kļūst pieejamas, pateicoties citas sugas iepriekšējai degradācijai. Koksnes primārie kolonizētāji – baktērijas, gļotsēnes, pelējums, raugi, pārtiek no salīdzinoši viegli pieejamām barības vielām, piemēram, cukuriem, cietes un proteīniem, un paliek uz koksnes virsmas vai tās iekšienē, sagatavojot substrātu sekundārajiem organismiem. Primāriem kolonizētājiem seko trupes sēnes, kuras spēj iespiesties dziļi koksnē un degradēt sarežģītus koksnes šūnas komponentus.

6. Koksnes šūnas noārdīšana

6.1. Enzimātiskā noārdīšana

Ārējie apstākļi bioloģiskās sistēmās (ūdeni saturoša vide ar pH 4–9, temperatūra no 10 līdz 50 °C) ir tādi, ka dzīvu šūnu vielmaiņas bioķīmiskās reakcijas notiktu ļoti lēni. Šo reakciju aktivēšanu veic enzīmi. Tie ir bioloģiski katalizatori, kas nodrošina bioķīmisko reakciju lielu ātrumu un specifiskumu.

Enzīmi ir proteīni jeb olbaltumvielas, t. i., augstmolekulāri savienojumi, kas sastāv no α-L-aminoskābju atlikumiem, kas saistīti viens ar otru ar peptīdu saiti. Tiem ir galvenā loma ģenētiskās informācijas realizācijā un gandrīz visu ķīmisko reakciju katalīzē, kuras noris dzīvos organismos. Turklāt olbaltumvielas veido dzīvo organismu masas lielāko daļu.

Enzīmi ir bieži saistīti ar ne-proteīna savienojumiem (ogļūdeņiem, metāliem, koenzīmiem u. c.), kas ir svarīgi katalītiskai aktivitātei un nosaka dažādas fizikālās īpašības, piemēram, struktūru, šķīdību u. c. Enzīmi var sastāvēt tikai no proteīna vai arī papildus saturēt šo kofaktoru (piemēram, Mg^{+2}, Mn^{+2}) vai koenzīmus (piemēram, B_1 vitamīnu).

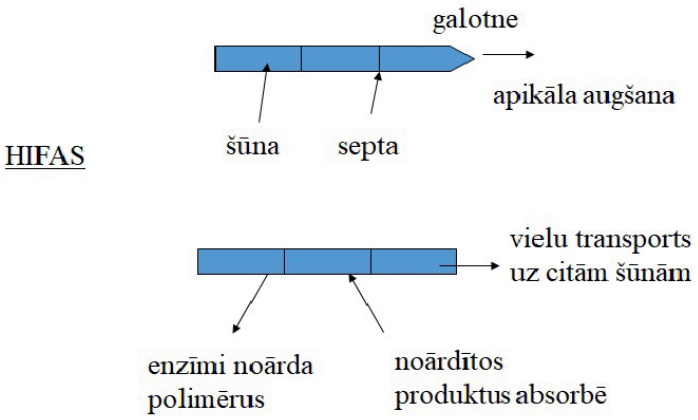
Enzīmu nosaukuma pamatā liek degradējamā substrāta nosaukumu, tam pievienojot galotni – āze (piemēram, ksilanāze sašķeļ polisaharīdu ksilānu).

Izšķir sešu veidu enzīmus: oksidoreduktāzes, transferāzes, hidrolāzes, liāzes, izomerāzes un ligāzes. Hidrolāzes ir visparastākais veids, kam seko oksidoreduktāzes un ligāzes.

Koksne sastāv no apmēram 45 % celulozes un atkarībā no koka sugas 20–30% hemiceluložu un 20–30% lignīna. Starpšūnu vielu veido pektīni, turklāt koksnē ietilpst sveķi, kodolvielas, parenhīmas šūnu vielas, taču šo savienojumu kopīgais daudzums parasti nepārsniedz dažus procentus.

Koksnes noārdīšanai raksturīgas hidrolītiskās un oksidatīvās reakcijas. Lai enzīms sāktu funkcionēt, tam jānonāk saskarē ar substrāta molekulu, tad tā jāpārvērš un beidzot jāizšķīdina. Lai enzīmi varētu atkārtoti darboties, tie parasti jāoksidē vai jāreducē. Daži enzīmi spēj difundēt polimēru matricā un hidrolizēt vai oksidēt substrāta molekulas zināmā attālumā no hifām. Tātad svarīga ir koksni noārdošo enzīmu spēja difundēt tajā. To var ietekmēt koksnes īpašības – izmēri, blīvums, forma, poru sadalījums, enzīmu molekulu izmēri un forma, enzīmu un koksnes virsmas elektriskais lādiņš, ūdens daudzums un sadalījums materiālā un citi faktori.

Enzīmu darbības shēma ir šāda: ekstracelulārie enzīmi noārda polimēru, bet zemmolekulārās izšķīdinātās molekulas difundē hifās un tiek metabolizētas intracelulāri (6. att.).



6. att. Enzīmu darbības shēma.

Celulozi un hemicelulozes lielākoties noārda hidrolāzes, kas šķeļ glikozīdsaites. Celulozi noārda glikanāzes un glikozidāzes. Hemicelulozes – ksilānu un mannānu – noārda ksilanāzes un mannanāzes, kā arī ksilozidāzes un mannozidāzes. Lignīnu noārda peroksidāzes (oksidoreduktāzes), kas iedarbojas uz lignīnu oksidatīvi ar H_2O_2.

Baltās trupes sēnes spēj noārdīt 100 %, bet brūnās un mīkstās trupes sēnes – vairāk nekā 60 % no koksnes masas.

6.1.1. Hemiceluložu noārdīšana

Hemicelulozes šūnas sienā ir cieši saistītas ar celulozi un lignīnu. Hemicelulozes atšķiras no celulozes ar monosaharīdu sastāvu, īsākām ķēdēm un to zarotu struktūru. Galvenie hemiceluložu monosaharīdi ir pieci cukuri: trīs heksozes (D-mannoze, D-glikoze, D-galaktoze) un divas pentozes (D-ksiloze un L-arabinoze). Vairums hemiceluložu satur divus līdz sešus atšķirīgus cukuru atlikumus. Lapu koku hemicelulozēm polimerizācijas pakāpe (PP) caurmērā ir 150-200. Izņemot galaktozi saturošas hemicelulozes ar β-(1-3)-glikozīdsaitēm, vairumam hemiceluložu ir β-(1-4)-glikozīdsaites. Hemicelulozes molekula var sastāvēt no vienādiem posmiem (homopolimērs), piemēram, ksilāni, vai dažādiem monosaharīdiem (heteropolimērs), piemēram, glikomannāni. Svarīgākās lapu koku hemicelulozes (poliozes) ir glikuronksilāns (jeb ksilāns) un o-acetilksilāns, kā arī nedaudz

glikomannāns. Lapu kokos ksilāna saturs ir 15–30 %. Skuju koku hemicelulozes sastāv galvenokārt no heksozēm (mannozēm jeb galaktoglikomannāniem).

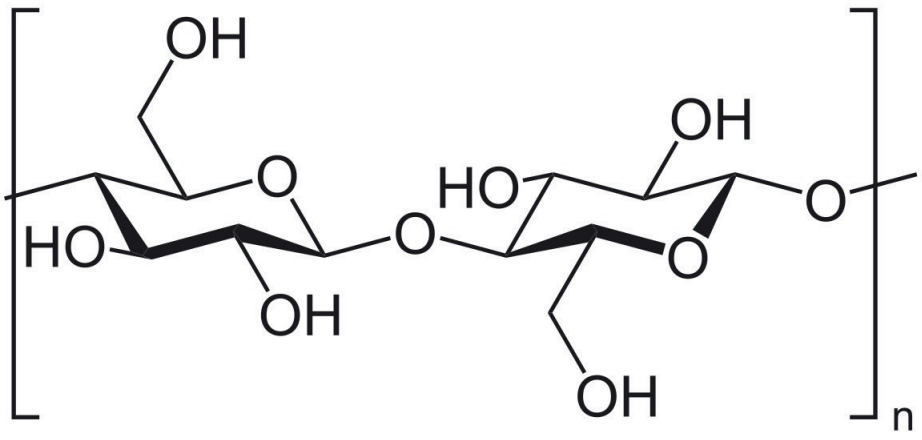
Hemicelulozes noārdošie enzīmi ir ksilanāzes, mannanāzes un poligalakturonāzes. Sēņu mannanāzes un ksilanāzes ir endo-tipa enzīmi, kas hemicelulozes sašķeļ nejaušās vietās. Savukārt mannozidāzes un ksilozidāzes atbrīvo cukuru monomērus no ūdenī šķīstošiem dekstrīniem. Nav zināmi ekso-tipa mannānu vai ksilānu degradējošie enzīmi. Tā kā mannānam un ksilānam nav kristāliska struktūra, tad nav vajadzības pēc endo- un ekso-tipa enzīmu sinerģiskas darbības.

Brūnās trupes sēnes ātri depolimerizē holocelulozi, un noārdīšanās produkti veidojas straujāk, nekā tiek patērēti. Brūnās trupes sēnes, pateicoties holocelulozes depolimerizācijai, daudz ātrāk par baltās trupes sēnēm samazina koksnes stiprību. Piemēram, koksnei ar 2 % masas zudumu lieces stiprības zudumi ir 10–18 %. Baltās trupes sēnes izraisa pakāpenisku holocelulozes PP samazināšanos visās bojājumu stadijās. Citi dati liecina, ka pie 10 % masas zuduma koksnes stiprības zudumi sasniedz 30 % baltās trupes gadījumā (*Trametes versicolor*) un 60 % brūnās trupes gadījumā (*Gloeophyllum trabeum*).

Straujais stiprības zudums brūnās trupes skartai koksnei agrīnās bojājumu stadijās bieži tiek piedēvēts celulozes depolimerizācijai. Tomēr, kā liecina vēlākie pētījumi, tieši hemiceluložu noārdīšana attiecas uz koksnes stiprības zudumiem. Lai gan brūnās trupes celulozes depolimerizācija varbūt ir iemesls zināmam stiprības zudumam, būtiska ietekme uz koksnes stiprības īpašībām noārdīšanās sākumā ir tieši hemiceluložu noārdīšanai.

6.1.2 Celulozes noārdīšana

Celuloze ir lineārs polimērs ar lielu molekulmasu, kuru veido β-D-glikoze. Glikozes molekulas ir saistītas ar β-(1-4)-glikozīdsaitēm, kas veidojas, atņemot ūdens molekulu C_1 un C_4 hidroksilgrupām. Abos ķēdes galos esošās hidroksilgrupas atšķiras pēc savām īpašībām. OH – grupai pie C_1 atoma piemīt reducējošas īpašības, bet OH – grupai C_4 atoma reducējošu īpašību nav (7. att.).

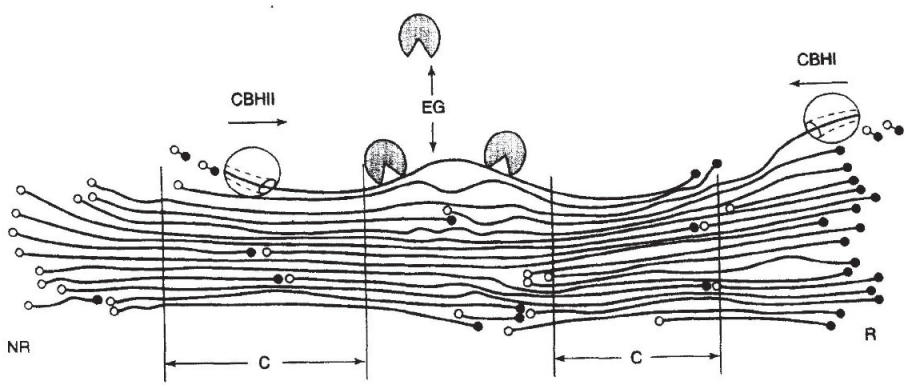


7. att. Celulozes stereoķīmiskā formula.

Celulozes ķēdes garumu raksturo glikozes atlikums PP. Augu celulozes PP ir plašās robežās, no 7000 līdz 15000, skujkokiem parasti ap 8000. Intensīva ķīmiskā apstrāde, ieskaitot mikroorganismu enzimātisku darbību, ievērojami samazina PP.

Sēnes noārda celulozi ar celulolītisko enzīmu sinerģisku darbību (8. att.). Sākumā endoglikanāzes (C_x faktors) hidrolizē celulozes amorfos rajonus, saraujot nejauši izvēlētas β-(1-4)-glikozīdsaites, un palielina gan reducējošo, gan nereducējošo funkcionālo grupu skaitu, un strauji samazina substrāta PP. Tad seko eksoglikanāzes jeb celobiohidrolāzes (CBH) (C_1 faktors), kas no polisaharīda

nereducējošā gala atšķeļ celobiozes vienības. Tātad celulozes noārdīšana notiek endoglikanāžu un eksoglikanāžu reakcijās, kurām seko trešais hidrolītiskais enzīms 1,4-β-D-glikozidāze. Tā darbojas uz atbrīvotajiem ūdenī šķīstošajiem oligosaharīdiem un celobiozi, sašķeļot tos līdz glikozei.

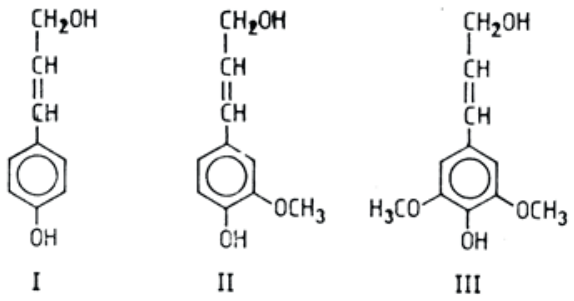


8. att. Dažādas eksoglikanāzes jeb celobiohidrolāzes (CBH) hidrolizē celulozes kristāliskos rajonus no pretējiem ķēdes galiem, bet endoglikanāzes (EG) mazāk sakārtotus rajonus no vidus. Pilnie apļi (R) apzīmē reducējošos galus, bet tukšie apļi (NR) – nereducējošos galus. C apzīmē augsti sakārtotus kristāliskos rajonus (pēc *T. Teeri*).

Brūnās trupes sēnēm ir raksturīga endoglikanāzes veidošana (C_x), bet tām trūkst svarīgāko eksoglikanāžu (C_1) enzīmu. Tās nenoārda kristālisko celulozi, sinerģiski darbojoties endoglikanāzēm un eksoglikanāzēm. Arī brūnās trupes sēņu enzimātiskās sistēmas ir atšķirīgas. Pētījumi parādījuši, ka konioforu dzimtas pārstāves *Coniophora puteana, Leucogyrophana arizonica* un *L. olivescens* spēj noārdīt mikrokristālisko celulozi, kas liecina par pilna celulolītiskā komplementa esamību šīm sugām. Citu dzimtu brūnās trupes sēnes: *G. trabeum, L. lepideus, P. placenta*, nespēj noārdīt mikrokristālisko celulozi, tātad tās veido nepilnīgu celulolītisko sistēmu. Brūnās trupes sēņu spēja veidot eksoglikanāzes acīmredzot variē atkarībā no katras sugas. Tomēr eksoglikanāzes nav izšķiroši svarīgas brūnās trupes sēņu spējai noārdīt koksni, jo arī sugas bez šī enzīma efektīvi noārda celulozi. Uzskata, ka sēnēm koksnes noārdīšanas sākuma stadijā darbojas neenzimātiski mehāmismi, kuri veic primāro iedarbību, pārvarot lignīna barjeru un veicinot celulozes noārdīšanos (sk. sadaļu – 6.2. Neenzimātiskā noārdīšana).

6.1.3. Lignīna noārdīšana

Lignīns ir aromātisks polimērs, kura makromolekulas veido fenilpropāna vienības. Lignīna priekšteči, t. i., pirmējās struktūrvienības, ir n-kumarspirts (I), koniferilspirts (II) un sinapilspirts (III) (9. att.).



9. att. Lignīna struktūrvienības: n-kumarspirts (I), koniferilspirts (II) un sinapilspirts (III).

Lignīnam ir raksturīgas funkcionālās metoksilgrupas. Vienas metoksilgrupas pievienošana fenola gredzenam veido gvajacilvienību (G), bet divu metoksilgrupu pievienošana – siringilvienību (S). Lapkoku koksne satur siringiltipa un gvajaciltipa lignīnus mainīgās attiecībās, savukārt skujkokiem primārais ir gvajacillignīns. Skujkoku koksnē lignīna saturs ir 25–35 %, lapkokos – 20–28 %.

Šūnas veidošanās procesā lignīns kā pēdējais iekļūst tās sienā, kur, iespiežoties starp celulozes mikrofibrillām, nostiprina tās struktūru. Šūnu lignifikācijas procesā lignīns vispirms koncentrējas šūnas stūros un VL (viduslamella). Sekundārās sieniņas slāņu lignifikācija notiek lēnāk, vairāk lignīna uzkrājas S3 slānī.

Lignīnu daudzi mikroorganismi nespēj noārdīt, tādējādi tas lignificētā šūnas sieniņā aizsargā enzimātiski viegli noārdāmos ogļūdeņus. Lignīna rezistences iemesls ir aromātiskie gredzeni, kuri ir grūti noārdāmi, turklāt saites starp lignīna struktūrvienībām ir enzīmiem grūti pieejamas.

Lignīnu efektīgi noārda tikai baltās trupes sēnes, kas spēj sagraut aromātisko gredzenu. Mīkstās trupes sēnes spēj demetilēt aromātiskos gredzenus. Brūnās trupes sēnes modificē lignīnu – samazina metoksilgrupu skaitu un palielina karbonilgrupu un karboksilgrupu saturu, ko izsauc demetilēšanās un oksidatīvā depolimerizācija.

Baltās trupes sēnes satur lignīna peroksidāzi (LiP), mangāna peroksidāzi (MnP), lakāzi un ūdeņraža peroksīdu veidojošus enzīmus. Bez šiem enzīmiem svarīga loma ir arī zemmolekulāriem savienojumiem. Dažādas sēnes veido šo enzīmu atšķirīgas kombinācijas, kas liecina par dažādiem lignīna noārdīšanas mehānismiem.

LiP katalizē H_2O_2 – atkarīgu oksidatīvu lignīna depolimerizāciju. LiP veido radikāļa katjonu vien-elektrona oksidācijā, un šī reakcija noved pie sānu ķēžu sašķelšanas, demetilēšanās un iekšmolekulāriem pārveidojumiem.

MnP ir hēma enzīms, kurš oksidē Mn^{2+} par Mn^{3+}. Organiskās skābes ir nepieciešamas, lai piesaistītu Mn^{3+} jonu un veicinātu tā atbrīvošanu no enzīma. Piesaistītais Mn^{3+} funkcionē kā difūzs oksidants un noārda lignīna fenola savienojumus. Veidojas fenoksiradikāļi, kuri dažādās reakcijās veido produktus, kas ir līdzīgi LiP produktiem.

Lakāze ir varu saturošs enzīms, kam ir nozīmīga loma fenolu oksidēšanā par fenoksiradikāļiem. Lakāze sarauj C_α-C_β - saiti lignīna dimēros.

6.2. Neenzimātiskā noārdīšana

Pastāv uzskats, ka koksnes noārdīšanas sākuma posmā bez enzīmiem piedalās arī zemmolekulāri savienojumi**,** jo pat vismazākās celulāzes ir pārāk lielas, lai iekļūtu koksnes šūnas sienā. Baltās un brūnās trupes sēņu noārdošie enzīmi, ieskaitot celulāzes, ligninācs, Mn peroksidāzes, lakāzes u.c., nav spējīgi iekļūt koksnes šūnu sienās agrīnās bojājumu stadijās. Tātad sēņu hifas veido zemmolekulārus aģentus, kas difundē koksnes šūnas sienā un depolimerizē celulozi un hemicelulozi līdz šķīstošiem degradācijas produktiem, ko tālāk sašķeļ hidrolāzes. Turklāt notiek lignīna demetilēšana, kas parādās jau degradācijas sākuma fāzē.

Pēc vairāku autoru domām, brūnās trupes sēņu neenzimātisko savienojumu iedarbība uz koksni ietver:

- hidroksilradikāļu veidošanu Fentona reakcijā;
- glikopeptīda mehānismu;
- dzelzs reducēšanos ar celobiozes dehidrogenāzi un pašoksidāciju;
- skābju katalizēto hidrolīzi ar ūdeņraža jonu palīdzību;
- dzelzi piesaistošu savienojumu (helatoru) veidošanos.

Visbiežāk pieņemtais uzskats ir, ka primāro iedarbību uz koksnes šūnu nodrošina Fentona reakcija, kurā veidojas hidroksilradikāļi, kas pārvar lignīna barjeru un veicina celulozes noārdīšanos. Sistēma H_2O_2-Fe^{2+} izraisa degradācijas sākuma stadiju, darbojoties pēc brīvo radikāļu mehānisma:

1. $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + HO^{-}$
2. $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HOO^{\bullet} + H^{+}$
3. $H_2O + HOO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + HO^{\bullet}$.

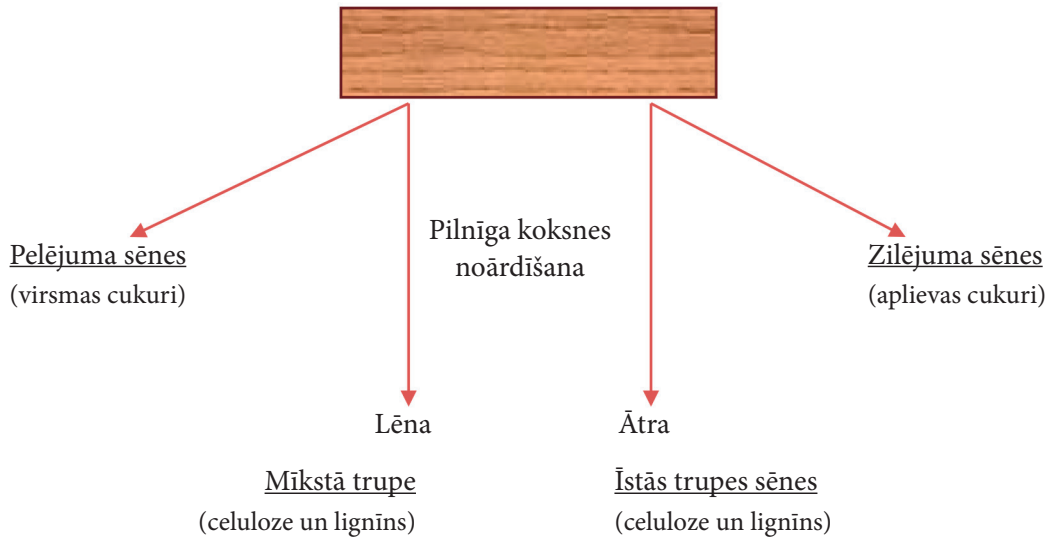
Izveidojies H_2O_2 atkal reaģē ar Fe^{2+}. Izveidojušies radikāļi reaģē ar koksnes polisaharīdiem un lignīnu.

Iespējams, ka šajos procesos piedalās arī skābeņskābe, kas aktivizē Fe^{3+} reducēšanos par Fe^{2+} (koksnē dzelzs ir savā stabilākajā vērtībā Fe^{3+}), kurš savukārt no ūdeņraža peroksīda veido reaģētspējīgo hidroksilradikāli, kurš tālāk depolimerizē celulozi.

7. Sēņu bojājumi koksnē

Koksnē pēc koka nociršanas var iemesties dažādas sēnes (10. att.). Pēc to iedarbības uz koksni izšķir:

- koksni noārdošās sēnes (baltā, brūnā, mīkstā trupe);
- koksni krāsojošās sēnes (pelējums, zilējums).



10. att. Koksnē sastopamās sēnes un to bojājumi.

7.1. Koksni noārdošās sēnes

Koksni noārdošās sēnes izraisa koksnes trupi. Vairums trupes sēņu pieder bazīdijsēņu nodalījumam. Tās noārda sarežģītus koksnes polimērus līdz vienkāršiem produktiem, kurus asimilē sēņu hifas. Koksnes noārdīšanas rezultātā novērojami tās masas un stiprības zudumi.

Tipisks trupēšanas cikls sākas ar koksnes substrāta inficēšanu – sēnes hifas iespiežas un izplatās koksnē, izraisot šūnu bojājumus. Piemērotos apstākļos micēlijs attīstās, veidojot dažādu formu augļķermeņus. Augļķermeņu parādīšanās parasti liecina par progresējušu koksnes trupi. Sēnes tālāku izplatību nodrošina tūkstošiem mikroskopisku sporu, kuras veidojas augļķermeņos, kur nobriestot tiek atbrīvotas un izplatītas gaisā. Piemērotos vides apstākļos sporas dīgst, tā nodrošinot infekcijas izplatīšanos. Otrs izplatīšanās veids ir micēlija auklu vai rizomorfu veidošanās, ar kurām sēnes inficē veselu koksni.

Pēc koksnes noārdīšanas veida izšķir trīs galvenās grupas: brūno, balto un mīksto trupi izraisošās sēnes.

7.1.1. Brūnā trupe

Brūnā trupe jeb destruktīvā trupe ir koksnes bojājumu veids, kas ietver koksnes polisaharīdu (hemicelulozes un celulozes) noārdīšanu līdz ūdenī šķīstošiem cukuriem (glikozei). Tai raksturīga ātra celulozes depolimerizācija un koksnes stiprības samazināšanās. Lignīns netiek noārdīts, bet tikai modificēts (demetoksilēts). Koksnes atlikums ir brūna, lūstoša lignīna masa ar raksturīgu kubveida struktūru, kuru veido garenvirziena un šķērsvirziena plaisas (11. att.). Brūnā trupe ir raksturīga skujkokiem. Brūno trupi izraisa bazīdijsēnes, piemēram, īstā mājassēne (*Serpula lacrymans*), brūnā pagrabsēne (*Coniophora puteana)*, antrodijas (*Antrodia* spp.), sētaspiepes (*Gloeophyllum* spp.*)*.

11. att. Koksnes brūnā trupe ar raksturīgu kubveida struktūru, kuru veido garenvirziena un šķērsvirziena plaisas.

7.1.2. Baltā trupe

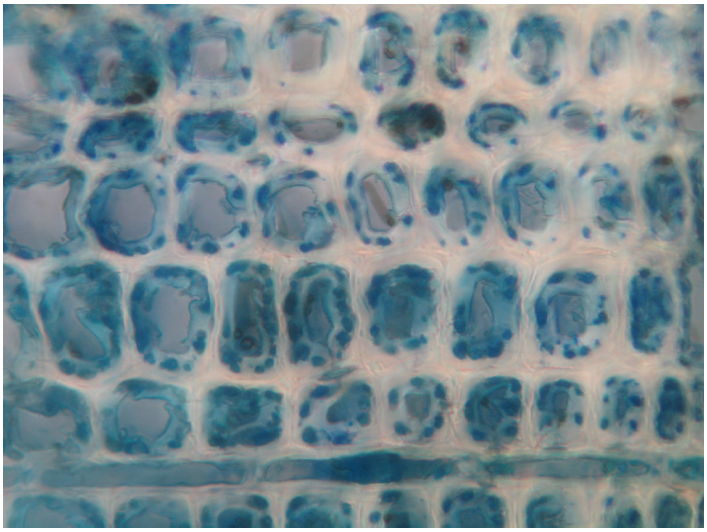
Baltā trupe (jeb korozīvā trupe) ir koksnes bojājumu veids, kas ietver lignīna un polisaharīdu noārdīšanu. Koksnes atlikums ir balta, šķiedraina celulozes masa (12.att.). Izšķir divu formu balto trupi: *vienlaicīgo* (*1*), ja koksnes komponenti – lignīns un polisaharīdi tiek noārdīti vienlaicīgi, un *selektīvo* (*2*), ja lignīns un hemicelulozes tiek noārdīti pirms celulozes. Baltās trupes gadījumā celulozes depolimerizācija notiek ierobežoti. Baltā trupe ir raksturīga lapkokiem. Balto trupi izraisa bazīdijsēnes, piemēram, kortīcijas (Corticiaceae), raibā tauriņpiepe (*Trametes versicolor)*, īstā posaspiepe (*Fomes fomentarius*), cietpiepes (*Phellinus* spp.).

12. att. Koksnes baltā trupe ar raksturīgu baltu, šķiedrainu struktūru.

7.1.3. Mīkstā trupe

Mīkstā trupe ir koksnes bojājumu veids, kur tiek noārdīta celuloze un hemicelulozes, bet lignīns tiek noārdīts ierobežoti. Nozīme ir lignīna veidam un saturam, kas krasi ietekmē trupēšanas ātrumu. Skujkoku lignīns, kas veidots no koniferilvienībām, ir rezistentāks pret mīksto trupi nekā lapkoku lignīns, kas veidots no sinapil-koniferilvienībām. Mīkstās trupes sēnes atšķiras no brūnās un baltās trupes bazīdijsēnēm galvenokārt ar to, ka aug koksnes šūnas sienā. Ir divas mīkstās trupes formas: *dobumu* (1) veidošana koksnes šūnu sienās, ja sēnes hifas izplatās šūnas sienas sekundārajā slānī un veido rombveida dobumus celulozes mikrofibrillu virzienā (13. att., *a*.), un koksnes šūnu *erozija* (2), ja hifas atrodas koksnes šūnas lumenā un erodē šūnas sienu līdz viduslamellai. Mīkstās trupes bojāta koksne kļūst pelēcīga un mīksta (13. att., *b*). Žūstot koksne plaisā, veidojot prizmas. Tā ir raksturīga ārējo konstrukciju koksnei īpaši mitros apstākļos, piemēram, dzesēšanas torņu, dzelzceļa gulšņu, žogu mietu, kuģu un laivu koksnei. Ēkās mīkstās trupes bojājumi skar logu elementus, kur no ārpuses tā veidojas lietus ietekmē, bet no iekšpuses ūdens kondensācijas rezultātā. Bojājumi ir raksturīgi gan skujkoku, gan lapkoku koksnei. Mīksto trupi izraisa askusēnes un nepilnīgi pazīstamās sēnes, piemēram, *Chaetomium globosum* un *Phialophora* sugas.

a



b

13. att. Mīkstās trupes sēnes veidoti dobumi (iekrāsoti ar *kokvilnas zilo*) koksnes šūnas sienā (*a*) un mīkstās trupes sēņu bojāta koksne (*b*).

7.2. Koksni krāsojošās sēnes

Krāsojošās sēnes apdraud koksni visā tās kalpošanas laikā – gan tūlīt pēc nozāģēšanas līdz izžūšanai, gan koksnei atkārtoti samitrinoties ekspluatācijas laikā. Dažas no sēnēm, ilgstoši attīstoties koksnē, izraisa nelielus stiprības zudumus.

7.2.1. Zilējums

Zilējuma sēnes izraisa aplievas krāsošanos koksnē ar augstu mitruma saturu. Pie tām pieder askusēnes un nepilnīgi pazīstamās sēnes. Zilējums neattīstās ūdenī glabātā (pludinātā) koksnē vai koksnē ar mitrumu zem 20%.

Sēnes rada zilu vai pelēki melnu krāsojumu, galvenokārt bojājot skujkoku koksni. Parasti attīstās tikai aplievā, jo tur ir sēnēm izmantojamās barības vielas. Tās barojas no koksnes šūnas dobuma vielām, nebojājot šūnas sieniņu, tādēļ nerada koksnes stiprības zudumus. Šīs sēnes bojā dekoratīvo izskatu un samazina materiāla vērtību. Šādas koksnes izmantošana netiek pieļauta dekoratīvai apdarei un mēbeļu izgatavošanai.

Inficēts materiāls vieglāk samitrinās, tādējādi zilējums rada labvēlīgus nosacījumus trupes sēņu attīstībai. Tomēr sazilējusi koksne ir poraināka un labāk impregnējama. Tā absorbē vairāk ūdens un ir piemērotāka apstrādei ar aizsarglīdzekļiem pret bioloģiskiem noārdītājiem.

Zilējuma sēnes iedala primārā un sekundārā zilējumā.

Primārais zilējums veidojas uz svaigi zāģētiem koku stumbriem mežā un zāģmateriāliem (14. att.). Koku stumbrus bojā dažādas *Ophiostoma (Ceratocystis)* sugas. Starp mizu un koksni var redzēt melnus, cilindriskus sklerocijus. Zilējums no mizas radiālu staru veidā krāso aplievu. Visvairāk sēņu hifu ir sastopamas serdes staros. Kodolkoksne netiek inficēta. Sēnes savai attīstībai izmanto aplievas parenhīmas šūnu hemicelulozes, cukurus un proteīnus.

Optimālie augšanas apstākļi:

- koksnes mitrums 50–100%. Koka mitrums pēc nociršanas ir 120–180%, bet tas ātri samazinās, tātad koks kļūst viegli pieejams zilējumam;
- temperatūra ir 22–29 °C. Dabā augšana turpinās līdz pat +5 °C. Sēnes neaug temperatūrā, kas augstāka par 37 °C.

14. att. Primārais zilējums uz svaigi zāģētiem koku stumbriem mežā.

Zāģmateriālu zilējums rodas glabāšanas laukumos pēc apaļkoka sazāģēšanas uz nepietiekami izžāvētiem, kā arī cieši sakrautiem materiāliem (dēļiem, brusām u. tml.).

Sekundārais zilējums sastopams ēkās iebūvētā, krāsotā un/vai lakotā koksnē, ja koks tiek atkārtoti samitrināts. Micēlijs un augļķermenis izaug cauri vai paceļ lakas plēvi. Šos bojājumus visbiežāk izraisa sēnes *Aureobasidium pullulans* un *Sclerophoma pithophilia* (15.att.). Šīs sēnes attīstās koksnē ar virsmas pārklājumu, inficēšanās notiek virsmas apstrādes laikā.

15. att. Zilējuma sēne *Aureobasidium pullulans* iebūvētā koksnē (durvīs).

Kokmateriālu aizsardzībā pret zilējumu izmanto mākslīgo žāvēšanu vai īslaicīgas iedarbības pretzilējuma fungicīdus, ar kuriem koksni apstrādā, to iegremdējot vai apsmidzinot.

Nav atrasta efektīga metode esoša zilējuma aizvākšanai. Balināšana nespēj to likvidēt selektīvi, tāpēc tiek bojāts koksnes izskats kopumā.

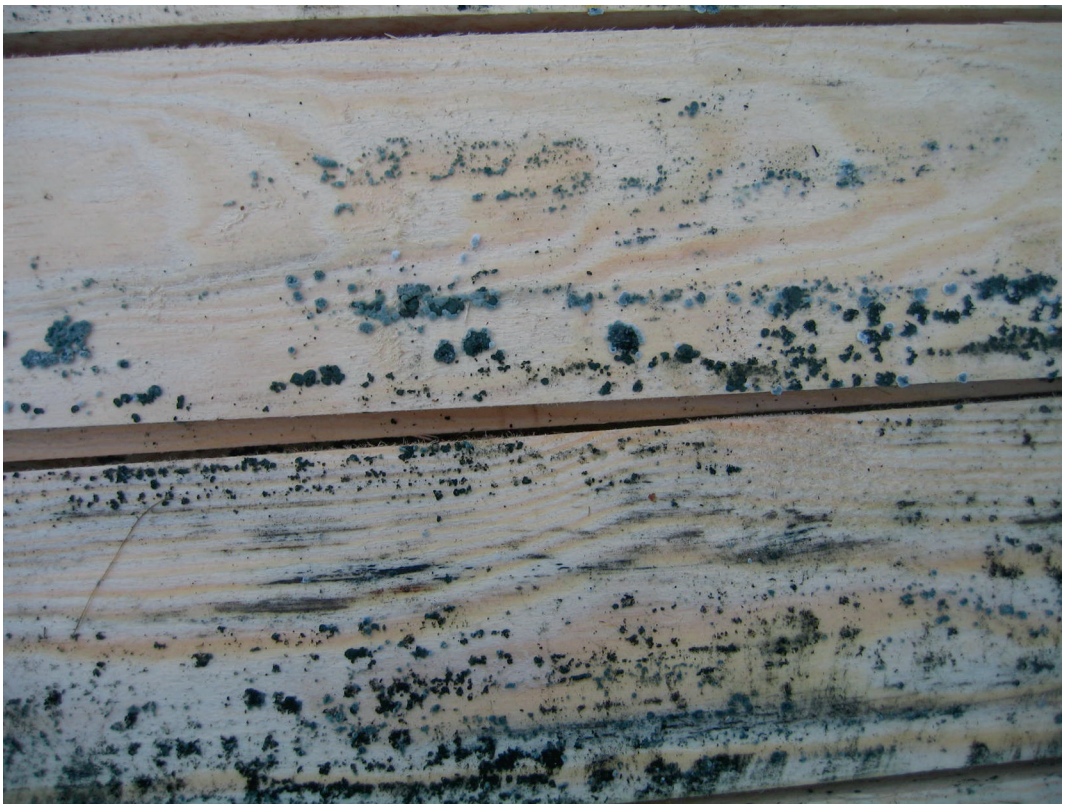
7.2.2. Pelējums

Pelējuma sēnes uz slapjas koksnes virsmas veido zili zaļu, zaļganu, sārtu vai melnu krāsojumu (16. att.). Pie pelējuma sēnēm pieder askusēnes un nepilnīgi pazīstamās sēnes. Svarīgākās ģintis ir *Trichoderma, Gliocladium, Penicillium, Alternaria, Aspergillus*.

Pelējums no zilējuma atšķiras ar relatīvi seklo krāsojumu – sēnes iespiežas dziļi koksnē, bet krāsojums ir galvenokārt uz virsmas vai tās tuvumā (parasti ne dziļāk par 0,5 mm). Krāsojumu veido liels skaits krāsainu sporu. Pelējumu var nomazgāt vai noēvelēt.

Pelējuma sēnes pārtiek no parenhīmas šūnu sastāvdaļām – cietes un cukuriem. Sēnes ietekmē koksnes caurlaidību un izskatu – inficētai koksnei stipri pieaug ūdens caurlaidība. Šī iemesla dēļ sapelējusi koksne vairāk pakļauta trupei.

Īpaša problēma ir koksnes sapelēšana kaltēs. Paaugstinātā temperatūrā svaigā kokā esošie cukuri un slāpekli saturošie savienojumi pārvietojas uz koksnes virsmu, kas ātri inficējas, un uz



16. att. Pelējuma sēnes uz mitras koksnes virsmas.

tās attīstās dažādas *Aspergillus* sugas, piemēram, *A. fumigatus, A. versicolor,* arī *Paecilomyces variotii* (ozola dzelte) *un Penicillium brevicompactum* (zaļgans krāsojums). Pelējumu iedarbībai ir pakļauti svaigi zāģmateriāli, apaļkoki, saplāksnis. Var sapelēt arī mēbeles un ar aizsarglīdzekli apstrādāta koksne. Pelējuma sēņu kaitīgumu iekštelpās nosaka to spēja veidot mikrobiālus gaistošus organiskus savienojumus (MGOS) un mikotoksīnus, kuri cilvēkiem var izraisīt nopietnas alerģiskas saslimšanas.

Pelējums ir sastopams uz skujkoku un lapkoku koksnes. Ēkās pelējums bieži sastopams uz slapjas, svaigas koksnes (rudens un ziemas būvēm).

Optimālie augšanas apstākļi:

- koksnes mitrums 28–32 %;
- temperatūra 20–30 °C.

Lai izvairītos no koksnes pelējumiem, svaigi cirsta koksne iespējami ātri jāizžāvē vai jāapstrādā ar piemērotu fungicīdu.

8. Svarīgākās sēnes ēkās

8.1. Īstā mājassēne (*Serpula lacrymans*)

Īstā mājassēne jeb brants ir bazīdijsēne, kas izraisa koksnes brūno kubisko trupi. Sēne sastopama tikai ēkās atšķirībā no citām ēku sēnēm, kuras atrod arī dabā. Ir ziņas, ka dažviet pasaulē *S. lacrymans* atrasta arī dabā, kalnu rajonos ar īpaši piemērotu klimatu sēnes attīstībai, piemēram, Himalajos Indijā, Šasta kalnā Kalifornijā (ASV) un Sumavas kalnos Čehijā.

Tā ir viena no bīstamākajām konstrukciju koksnes bojātājām Eiropā, tajā skaitā arī Latvijā un citur pasaulē. Sēne ir ļoti destruktīva, dažu gadu laikā tā spēj izplatīties pa visu ēku no pagraba

līdz jumtam, nodarot ievērojamus materiālos zaudējumus (17. att., *a, b*). Tās īpašo ekonomisko nozīmi nosaka ne tikai spēja inficēt salīdzinoši sausu koksni, bet arī straujā izplatība no vienas konstrukcijas vietas uz otru caur inertiem materiāliem, piemēram, mūri.

17. att. Īstās mājassēnes izplatība dzīvojamās mājas pagrabā (*a*) un sēnes augļķermeņi senu dzirnavu griestos (*b*).

Sēne ir izplatīta privātās un sabiedriskās celtnēs, kultūras un arhitektūras pieminekļos. Tā noārda visdažādākos celulozi saturošus materiālus – koku, papīru, skaidu plātnes, izolācijas materiālus un tekstīlijas. Parasti bojā skujkoku materiālus, lai gan sastopama arī uz lapkoku koksnes.

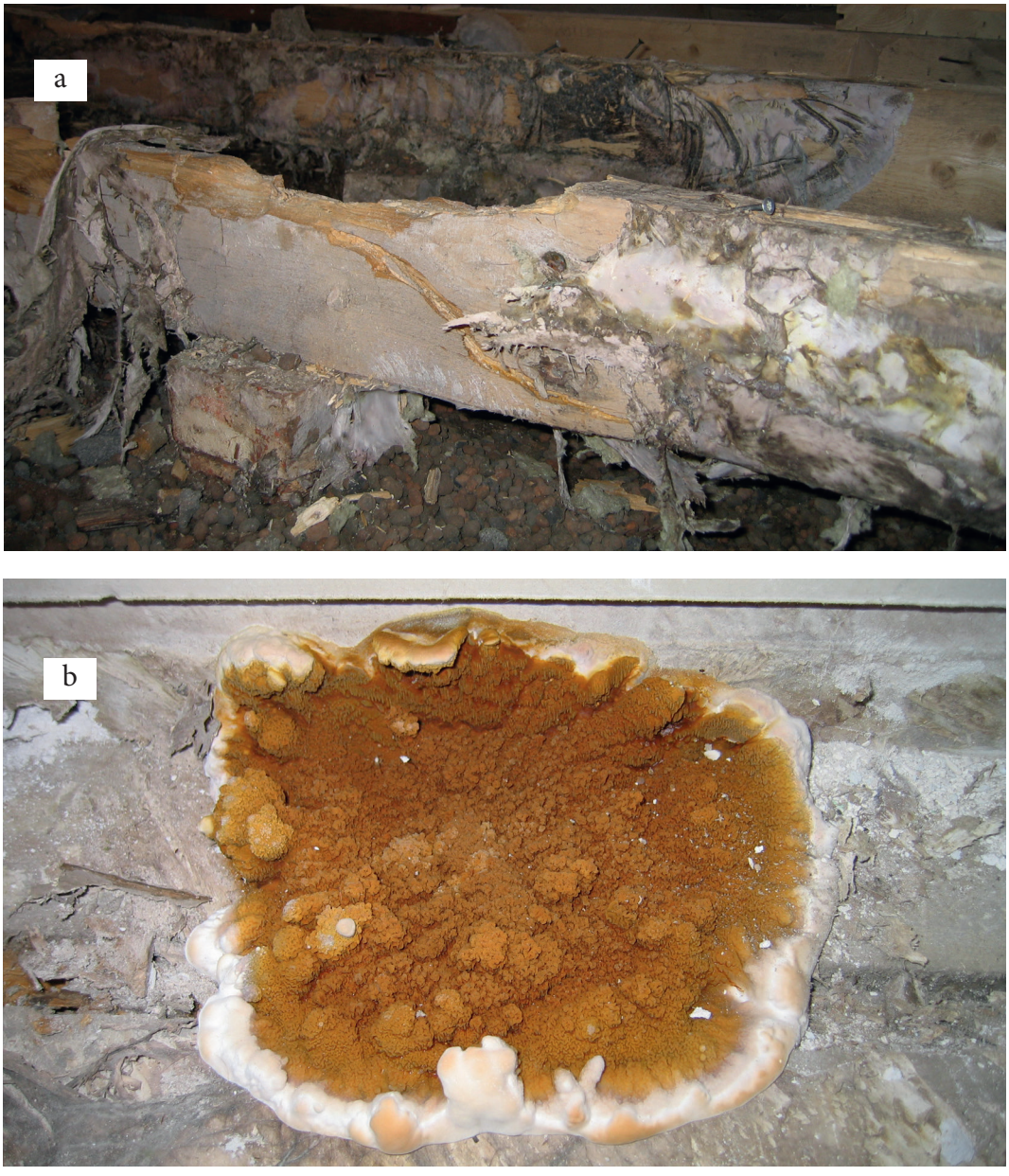
S. lacrymans optimālie augšanas apstākļi:

- koksnes mitrums 30–40%, lai gan spēj inficēt koksni ar 20% mitrumu;
- temperatūra 20 °C.

Sēnes infekcija notiek ar sporām vai micēliju. Jauns micēlijs ir balts, bet vēlāk kļūst pelēks, plēvveidīgs. No micēlija veidojas hifu sakopojumi – auklas (18. att., *a*).

Augļķermeņi pēc formas ir plakani, pieguļoši substrātam, ar rievotu virsmu, līdz 2 cm biezi. Tie vispirms ir dzeltenīgi balti, bet, nogatavojoties sporām, kļūst rūsgani, ar baltu apmali (18. att., *b*).

Ēkās sēne sastopama galvenokārt mitros pagrabos, zemākajos stāvos, mitrās grīdās vai sienās. Sēnes ieviešanos ēkās veicina koka konstrukciju apmūrēšana, jaunas mūra piebūves vecām koka mājām, augsts gruntsūdeņu līmenis, inficēta malka vai būvmateriāli, bojātas notekcaurules, mitruma ilgstoša uzkrāšanās telpās, grīdas dēļi tieši uz zemes, tekoši jumti.



18. att. Īstās mājassēnes micēlijs ar auklām (*a*) un augļķermenis ar brūnām sporām (*b*).

8.2. Brūnā pagrabsēne (*Coniophora puteana*)

Brūnā pagrabsēne ir bazīdijsēne, kas izraisa skujkoku un lapkoku koksnes brūno trupi. Satrupējusi koksne ir sarkani brūna ar biežām šķērsplaisām ik pa 1–2 cm. Tā ir visparastākā trupes sēne ēkās, sastopama arī dabā uz kritušu koku stumbriem un zariem. Sēne iespiežas koksnē, bieži vien neatstājot redzamas pēdas uz virsmas. Augstā gaisa mitrumā sēne veido bāli dzeltenu gaisa micēliju un virves, kas novecojot kļūst brūnas.

Optimālie augšanas apstākļi:

- koksnes mitrums 30–50 %;
- temperatūra 23 °C.

Sēnes augļķermeņi ir klājeniski, pieguļoši substrātam, 0,5–2,0 mm biezi, sākumā dzelteni ar baltu apmali, vēlāk virsma kļūst kārpaina un brūna no sporām (19. att.). Ēkās to atrod zem apmetuma uz dēļiem, grīdas sijās, slapjos pagrabos, jumta konstrukcijās.

19. att. Brūnās pagrabsēnes augļķermenis.

8.3. Antrodijas (***Antrodia*** spp.)

Tās ir bazīdijsēnes, kas izraisa koksnes brūno trupi. Iebūvētā koksnē visbiežāk sastopamas 2 sugas.

Vailanta antrodija (*Antrodia vaillantii*) (20. att.) galvenokārt inficē skujkoku, dažreiz arī lapkoku koksni. Satrupējusi koksne ir gaiši brūna ar šķērsplaisām ik pa 3–5 cm. Augstā gaisa mitrumā (95–100%) sēne veido baltu virsmas micēliju un auklas, kuras var apaugt arī mūri. Uz vēdekļveida micēlija veidojas viengadīgi klājeniski augļķermeņi, līdz 4 mm biezi, ar baltām kausveida porām.

Ēkās to visbiežāk atrod zem vannasistabu grīdām, kāpnēm un grīdā virs mitriem, siltiem pagrabiem.

Optimālie augšanas apstākļi:

- koksnes mitrums 35–55 %;
- temperatūra 28 °C.

20. att. Vailanta antrodijas augļķermenis.

Viļņainā antrodija (*Antrodia sinuosa*) (21. att.) inficē skujkoku koksni. Satrupējusi koksne ir gaiši brūna ar smalkām šķērsplaisām ik pa 1–1,5 cm. Parasti sēni pamana tikai tad, kad tā uz koksnes virsmas izveidojusi augļķermeņus. Tie ir viengadīgi, klājeniski, apmēram 5 mm biezi, sākumā balti, bet drīz kļūst dzeltenīgi brūni. Sēnei nepieciešams augstāks koksnes mitrums nekā īstai mājassēnei.

Optimālie augšanas apstākļi:

- koksnes mitrums 35–55 %;
- temperatūra 28 °C.

Sēni bieži vien atrod jumta konstrukcijās, kur tā izdzīvo augstas temperatūras un koksnes izžūšanas apstākļos. Vietās ar augstu gaisa mitrumu, piemēram, neventilētās jumta konstrukcijās vai zem ruberoīda pārklājumiem, tā veido baltu vēdekļveida micēliju. Sēne sastopama arī uz spārēm un ārējās apdares koksnes.

21. att. Viļņainās antrodijas augļķermenis.

8.4. Sētaspiepes *(Gloeophyllum* spp.)

Sētaspiepes ir bazīdijsēnes, kas izraisa koksnes brūno trupi. Konstrukcijās parasti sastopamas 3 sugas - parastā sētaspiepe, egļu sētaspiepe un rievotā sētaspiepe.

Parastā sētaspiepe *(Gloeophyllum sepiarium)* (22. att.) dabā galvenokārt attīstās uz kritušām eglēm, bet ēkās tā ir parasta uz priedes koksnes. Satrupējusi koksne ir tabakas brūnā krāsā ar sīkiem 2–5 mm kubiņiem, kas redzami zem veselās virsmas. Parasti tā aug apslēpti, tikai izurbjot koksnē caurumu, atklājas, ka tās iekšpuse (kodols) ir pilnībā satrupējusi.

Optimālie augšanas apstākļi:

- koksnes mitrums ir 30–50 %;
- temperatūra 35 °C.

Sēne veido sēdošus pusloka augļķermeņus, kas sākumā ir oranži vai gaiši brūni ar bālu apmali, bet vēlāk kļūst tumši brūni. Sastopama slēgtās jumta konstrukcijās un zem jumta segumiem, logu elementos, ārējās kāpnēs, uz stabiem, mietiem, kā arī guļbūvēs, kur izvirzītās savienojuma vietās lietus ūdens caur plaisām iekļūst koksnē un sēne attīstās koksnes kodolā.

22. att. Parastās sētaspiepes augļķermenis.

Egļu sētaspiepe (*Gloeophyllum abietinum)* (23. att.) parasti sastopama dabā uz kritušām eglēm, bet piemērotos apstākļos attīstās arī ēkās. Satrupējusi koksne ir brūna, ar sīkiem 2–5 mm gariem kubiņiem. Parasti aug apslēpti, noārda koksnes aplievu un kodolu.

Optimālie augšanas apstākļi:

- koksnes mitrums 30–50 %;
- temperatūra 35 °C.

Augļķermeņi parādās, kad koksne jau pilnībā noārdīta. Augļķermeņi sēdoši, puslokveida, brūni, ar baltu apmali. Sastopama guļbūvēs uz baļķiem, stabiem un žogu mietiem.

23. att. Egļu sētaspiepes augļķermenis.

Rievotā sētaspiepe (*Gloeophyllum trabeum*) (24. att.) ēkās sastopama retāk nekā parastā sētaspiepe. Atrod uz skujkoku un lapkoku koksnes, kur, tāpat kā iepriekšējās sugas, attīstās kodola daļā. Par sēnes klātbūtni bieži vien liecina vienīgi augļķermeņi, kuri parādās, kad koksne iekšpusē ir pilnīgi noārdīta. Satrupējusi koksne ir brūna, ar sīkiem 2 – 5 mm kubiņiem.

Optimālie augšanas apstākļi:
- koksnes mitrums 30–50 %;
- temperatūra 35 °C.

Ēkās atrodama logu elementos, jumta konstrukcijās zem ruberoīda.

24. att. Rievotās sētaspiepes augļķermeņi.

8.5. Kortīcijas (*Corticiaceae*)

Kortīciju dzimtas sēnes attīstās iebūvētā koksnē (25. att. *a, b*) un kokmateriālu krautuvēs, izraisot balto trupi skujkoku un lapkoku koksnei. Augļķermeņi parasti ir plāni, bālgani, dzeltenīgi, okera, violeti, brūni, sarkanīgi, gludi vai kārpaini, parasti pieguļoši substrātam. Dabā sastopamas uz mitriem kritušiem stumbriem un zariem, bet ēkās – logu salaidumos vai svaigi iebūvētā koksnē jumta konstrukcijās un griestos. Vecās ēkās kortīcijas sastopamas retāk, galvenokārt sliekšņu dēļos, koka balkonos utt.

Optimālie augšanas apstākļi:
- koksnes mitrums 60–70 % vai augstāks;
- optimālā temperatūra 28 °C.

Iebūvētā koksnē sastopamas vairākas sugas: **pūkainā mizassēne** *(Hyphoderma puberum),* **plānā mizassēne** *(Hyphoderma praetermissum)* (26. att.), **dzeltenā šķeltzobe** *(Hyphodontia alutaria),* **divkrāsu sveķsēne** *(Resinicium bicolor),* **lielā pergamentsēne** *(Phlebiopsis gigantea)* (27. att.), **okera zvaigznene** *(Asterostroma cervicolor),* **tīmekļainā atēlija** *(Athelia arachnoidea),* **Brinkmaņa sistotrema** *(Sistotrema brinkmannii),* **miltainā trehispore** *(Trechispora farinacea)* un *Cylindrobasidium evolvens.*

25. att. Kortīcijas iebūvētā koksnē – jumta dēļos (*a*) un griestos (*b*).

26. att. Plānā mizassēne.

27. att. Lielā pergamentsēne.

9. Trupes sēņu izplatība

Parazītiskās sēnes bojā augošus kokus, bet saprotrofās sēnes – nocirstus kokus, tos uzglabājot krautnēs vai izmantojot ekspluatācijā. 1. pielikumā apkopoti dati par trupes sēņu sastopamību dabā un ēkās, kā arī raksturīgā koksne, ko tās inficē un noārda.

Ēku sēnes ir izplatītas pilsētu un lauku mājās, saimniecības ēkās, noliktavās, siltumnīcās, kultūrvēsturiskās celtnēs – pilīs, muzejos, baznīcās. To izraisītie koksnes bojājumi nodara lielus materiālos zaudējumus gan privātiem, gan valsts īpašumiem. Sēņu ieviešanos ēkās veicina to slikta uzturēšana vai nepareiza ēkas konstrukcija. Tās parasti atrodamas vietās, kur pastiprināti uzkrājas mitrums un nav ventilācijas, piemēram, tekošos jumtos, slapjos pagrabos, neapkurinātās telpās, bojātu ūdensvadu tuvumā.

Sākumā sēņu hifas ar neapbruņotu aci nav pamanāmas, bet ar laiku tās veido micēliju. Dažām mājas sēnēm, piemēram, īstai mājassēnei (*Serpula lacrymans*) un vailanta antrodijai (*Antrodia vaillantii*) micēlijs attīstās īpaši spēcīgi un ir viegli pamanāms.

No micēlija veidojas augļķermeņi, kas pēc ārējā izskata ir ļoti dažādi: klājeniski, pakavveidīgi, cepurītes bez kātiņa vai ar kātiņu, nagveidīgi, spilvenveidīgi. Augļķermeņi veido sporas, kuras ar gaisa plūsmu, dzīvnieku vai cilvēku starpniecību tiek pārnēsātas un piemērotos apstākļos var izraisīt jaunu infekciju. Kā infekcijas avots var kalpot arī micēlijs, ja pārvieto inficētu koksni, piemēram, malku vai celtniecības materiālus.

Telpās sēnes visbiežāk sastopamas zem grīdām, starpstāvu pārsegumā, sienās, jumtu un logu konstrukcijās, sanitārajos mezglos. Jumta konstrukcijās parasti sastopama viļņainā antrodija *(Antrodia sinuosa),* brūnā pagrabsēne (*Coniophora puteana*), kortīcijas (Corticiaceae), kamoleņu mietene (*Paxillus panuoides),* pagrabos un zem grīdām – īstā mājassēne (*Serpula lacrymans*), brūnā pagrabsēne, vailanta antrodija (*Antrodia vaillantii)*, bet logos un ārējā koksnē – sētaspiepes (*Gloeophyllum* spp.), kortīcijas u. c.

Šeit minētas tikai dažas trupes sēņu sugas un to izplatības vietas ēkās. Konstrukciju koksnē atrodamo sugu skaits patiesībā ir daudz lielāks. Latvijā celtniecības koksnē līdz šim ir atrasts vairāk nekā 100 trupes sēņu sugu. Identificējot sēni, pilnībā nevar paļauties uz tai raksturīgām augšanas vietām ēkās, jo mēdz būt gadījumi, kad sēne izaug tai pavisam neraksturīgā vietā. Nereti, sēnei augot netipiskās vietās vai vides apstākļos, tās izskats mainās un sēni ir grūti atpazīt. Tad identifikācijai izmanto mikroskopiju, kas palīdz atklāt sugai raksturīgās mikromorfoloģiskās pazīmes.

10. Iemesli sēņu bojājumiem ēkās

Koksnes bioloģisko bojājumu galvenais priekšnosacījums ir paaugstināts mitrums (virs 20%). Koka konstrukcijās mitrums ilgstoši uzkrājas, ja ēka netiek pienācīgi uzturēta vai ir pieļautas konstruktīvas kļūdas, ēku būvējot vai atjaunojot. Var būt arī dabas izraisīti cēloņi, piemēram, plū-

di, augsts gruntsūdens ilgstoša lietus dēļ vai vētrās bojātas ēkas, kas ilgstoši samitrinās. Biežākie iemesli sēņu bojājumiem ir:

- tekoši jumti;
- aizsērējušas vai bojātas ūdens notekcaurules;
- nepareizi iebūvētas grīdas;
- kondensācijas mitruma veidošanās nepareizi ieliktas siltuma vai mitruma izolācijas dēļ;
- pagrabu applūšana augsta gruntsūdens vai plūdu dēļ;
- mitrums pēc ugunsgrēka dzēšanas;
- tekošas ūdens caurules, bojāta sadzīves tehnika;
- būvniecībā izmantota mitra, neizžāvēta koksne;
- nepietiekoši vai nepiemēroti ķīmiski aizsargāta koksne;
- ventilācijas trūkums.

11. Sēņu apkarošanas pasākumi

Ja koksnē ir ieviesušās sēnes, pirmais solis ir precīzi noteikt, vai tās ir trupes vai krāsojošās sēnes. Pareiza sēņu identificēšana var sagādāt grūtības, tādēļ ieteicams vērsties pie speciālista. Atkarībā no identificētās sēnes, veicami to apkarošanas pasākumi. Svarīgākais uzdevums ir atrast un likvidēt mitruma avotu. Trupes sēņu gadījumā konstrukcijai būs vajadzīgs nopietnāks remonts, kas ietver bojātās koksnes izņemšanu un aizvietošanu ar jaunu, kā arī materiālu apstrādi ar fungicīdu. Krāsojošo sēņu gadījumā, ja krāsojumi nav plaši un koksnes izskata pasliktināšanās nav būtiska, pietiks ar fungicīdu apstrādi un koksnes izžāvēšanu. Tomēr katrs sēņu bojājumu gadījums jāizvērtē atsevišķi, lai noteiktu efektīvākos aizsardzības pasākumus. Tālāk sniegti galvenie soļi trupes sēņu apkarošanai.

- Eksperts izvērtē bojājumu apjomu un nozīmīgumu. Nosaka nepieciešamos remonta darbus konstrukcijas saglabāšanai. Lai identificētu sēnes, nepieciešamas speciālas zināšanas sēņu morfoloģijā un izraisīto bojājumu veidos. Nereti viena un tā pati sēne dažādos apstākļos var veidot netipiskas formas vai izmēru augļķermeņus, kā arī koksnes bojājumu pazīmes. Tad jāveic paraugu mikroskopija un identifikācija pēc rokasgrāmatām.
- Lokalizē un novērš mitruma avotus. Mitruma atklāšana un novēršana ir svarīgākais priekšnoteikums, lai apstādinātu sēņu attīstību. Koksnes mitrumam jābūt zem 20%, lai izvairītos gan no trupes, gan krāsojošo sēņu augšanas.
- Veicina ātru struktūras izžūšanu. Kad mitruma avots novērsts, samitrinātā ēkas daļa jāizžāvē, un tikai tad var turpināt remontdarbus.
- Aizvāc visu satrupējušo koksni un veselo koksni pusmetra attālumā aiz redzamām trupes pazīmju vietām. Ir svarīgi aizvākt satrupējušo koksni, jo tajā joprojām ir sēņu hifas, kuras atsāks augt, ja koksne atkārtoti samitrināsies. Sēņu hifas sausā koksnē var saglabāties vairākus gadus, līdz rodas augšanai piemēroti mitruma apstākļi. Koksne, kas ārēji šķiet nebojāta, patiesībā ir caurraugusi ar sēnes hifām, kuras atklājas, paraugu mikroskopējot.
- Apstrādā palikušo veselo koksni ar aizsarglīdzekli (minimums divi pilni otas pārklājumi). Jāskatās, vai aizsarglīdzeklis ir domāts tieši trupes sēņu apkarošanai. Piemēram, pret īsto mājassēni efektīvi ir boru saturoši aizsarglīdzekļi. Svarīgi ir lietot norādītās koncentrācijas šķīdumu. Ja koncentrācija ir par zemu, preparāts nebūs efektīvs.
- Lieto ar aizsarglīdzekļiem apstrādātu aizvietojošo koksni. Trupējušās koksnes vietā iebūvējot jaunu koksni, profilakses nolūkos to vēlams apstrādāt ar aizsarglīdzekli.
- Veic papildu pasākumus, piemēram, nodrošina konstrukcijas ventilāciju, mitruma un siltuma izolāciju. Papildu pasākumi nepieciešami, lai pēc remonta ēka būtu sausa, un tajā atkārtoti neieviestos trupes sēnes.

Īstās mājassēnes jeb branta gadījumā ir būtiski veikt papildu pasākumus sēnes apkarošanai. Tie ietver bojātās koksnes, izolācijas un citu materiālu, kā arī sēnes augļķermeņu un

micēlija drošu iznīcināšanu (piemēram, sadedzinot), inficētā zemgrīdas materiāla (izdedžu, zemes, smilts) aizvākšanu vismaz 15 cm dziļumā, inficētā mūra un apmetuma apstrādi ar boru saturošu aizsarglīdzekli.

12. Baktērijas koksnē

Baktērijas ir ļoti sīki vienšūnas organismi, dažu mikrometru izmēros. Tām nav kodola, bet hromosomas ar ģenētisko informāciju izkaisītas šūnas protoplastā. Vairošanās notiek šūnas dalīšanās procesā, optimālos apstākļos ik pēc 20 minūtēm. Tās ir ļoti daudzveidīgas pēc formas (apaļas, nūjiņas, spirālveida, pavedienveida). Aktinomicētes ir baktēriju grupa, kuras veido hifām līdzīgu tīklojumu, kurš drīz sadalās sīkās šūnās. Baktērijas ir sastopamas koksnē, bieži vien kopā ar sēnēm. Uzskata, ka tās veicina piemērotu apstākļu veidošanos trupes sēņu infekcijai. Pamatā tās bojā koksnes serdes staru parenhīmas šūnas un dobumporu membrānas, kas neietekmē koksnes stiprību. Baktēriju izraisītie bojājumi salīdzinājumā ar sēnēm, noris lēni, tomēr ilgstošu bojājumu gadījumā var notikt nopietna koksnes šūnu noārdīšanās.

Baktēriju bojāta koksne kļūst gaiši brūna, dzeltena vai pelēcīga. Galvenais baktēriju bojājumu faktors ir augsts koksnes mitrums. Tās sastopamas ilgstoši ūdenī mērcētā vai apsmidzinātā koksnē, dzesēšanas torņu koksnē, koksnes konstrukcijās ūdenī vai slapjā zemē. Baktērijas aerobos apstākļos, piemēram, celvibrio (*Cellvibrio*), veido dzelteni brūnas kolonijas uz celulozi saturošiem materiāliem, bet mikromonosporas (aktinomicētes) sašķeļ celulozi mitrā koksnē. Klostrīdijas (*Clostridium*) anaerobos apstākļos noārda celulozes materiālus augsnē. *Bacterium prodigiosum* sastopamas krāsotos logu rāmjos un sienās.

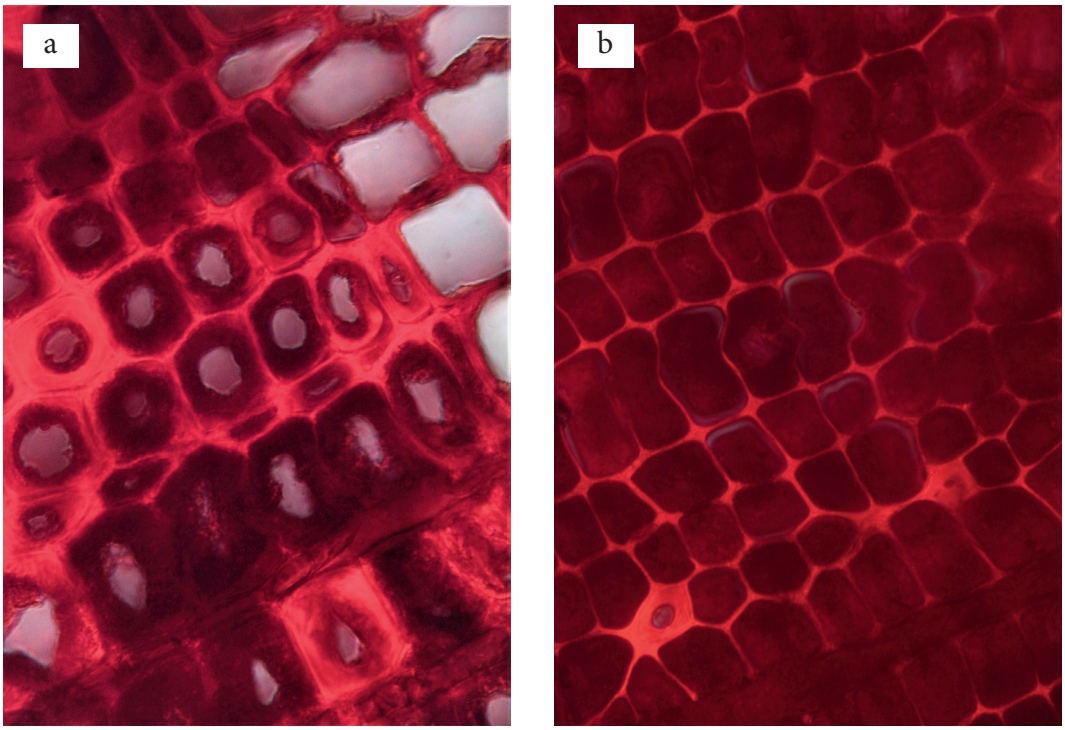
Baktērijas ir satopamas arī arheoloģiskā un pārmitrā (piemēram, pāļu) koksnē. Ilgu laiku ir pastāvējušas diskusijas, vai baktērijas spēj noārdīt lignificētas koksnes šūnas. Tikai pagājušā gadsimta astoņdesmitajos gados ar gaismas un elektronu mikroskopijas metodēm izdevās pierādīt, ka baktērijas noārda lignificētas koksnes šūnas.

Koksnē sastopamas trīs grupu baktērijas – tuneļbaktērijas (1), kas noārda celulozi, hemicelulozes un lignīnu, erozijas baktērijas (2), kas noārda celulozi un hemicelulozes, bet lignīnu ierobežoti, un dobumu baktērijas (3), kas noārda koksnes dobumporu membrānu celulozi un hemicelulozes. Šīs grupas atšķiras ar mikromorfoloģiskās koksnes šūnu noārdīšanas modeļiem. To iedalījums grupās ir veidots pēc koksnes noārdīšanas ainas, ko parāda mikroskopijas novērojumi, nevis pēc taksonomiskās klasifikācijas. Modernās molekulārās DNS metodes ir atklājušas, ka pārmitras arheoloģiskās koksnes baktērijas pieder *Cytophaga-Flavobacterium*-Bacteroides (CFB) kompleksam un *Pseudomonas, Cellvibrio* un *Brevundimonas* grupām.

Uzskats, ka baktērijām nav lielas nozīmes koksnes noārdīšanā, mainījās, kad atklāja tuneļbaktēriju būtisko lomu neapstrādātas koksnes, impregnētas koksnes un dabiski izturīgu koku sugu noārdīšanā. Tuneļbaktērijas noārda koksnes šūnu sienas, to skaitā ar lignīnu bagātās daļas, piemēram, viduslamellu un poru rajonus. Šie bojājumi vairāk notiek aerobā vidē.

Pārmitrā koksnē, kas atrodas gandrīz anaerobos apstākļos, erozijas baktērijas ir galvenās koksnes noārdītājas. Tās ir nosauktas pēc erodējošās iedarbības uz koksnes šūnas sienu. Invāzija sākas no koksnes virsmas caur serdes stariem un porām, pa kurām baktērijas iekļūst traheīdu lumenos. Tur notiek šūnas sienas lokāla erozija, kas turpinās dziļākajos šūnas sienas slāņos, kur tiek noārdīta celuloze, atstājot aiz sevis graudainu atlikumu. Vidēji noārdītas koksnes šķērsgriezumā mikroskopiski var novērot veselas traheīdas starp stipri noārdītām šūnām (28. att., *a*). Garenvirziena griezumos mikroskopiski var novērot erozijas baktērijām raksturīgu dimanta vai V-formas noārdīšanas modeli, kas parāda atšķirības vienas koksnes šķiedras garumā. Viduslamella paliek gandrīz neskarta pat ļoti vēlīnās noārdīšanas stadijās. Neskatoties uz noārdītas arheoloģiskās koksnes trauslumu, tās struktūra saglabājas, kamēr koksne atrodas ūdens vidē. Vēlīnās bojājumu stadijās, koksnes šūnu lumeni un šūnas sienas rajoni ir pildīti ar amorfu noārdītā materiāla masu, kas sastāv no lignīna atlikuma, baktērijām un to gļotām (28. att., *b*).

Koksnes struktūras mikrobioloģiskie bojājumi ūdens vidē ir lēni, vairāku gadsimtu garumā. Noārdīšanās ātrums ir atkarīgs no koka sugas dabiskās ilgizturības, ūdens temperatūras, skābekļa pieejamības un ūdens sāļuma.



28. att. Erozijas baktēriju vidēji noārdīta priedes koksne šķērsgriezumā ar veselām (gaišas) un stipri bojātām traheīdām (tumšas) (*a*) un vēlīna bojājumu stadija ar noārdītu koksnes šūnu amorfu masu (*b*).

13. Koksnes kukaiņi

Ēkās sastopamos koksnes kaitēkļus iedala trīs grupās: svaigas koksnes, sausas koksnes un mitras koksnes kaitēkļos.

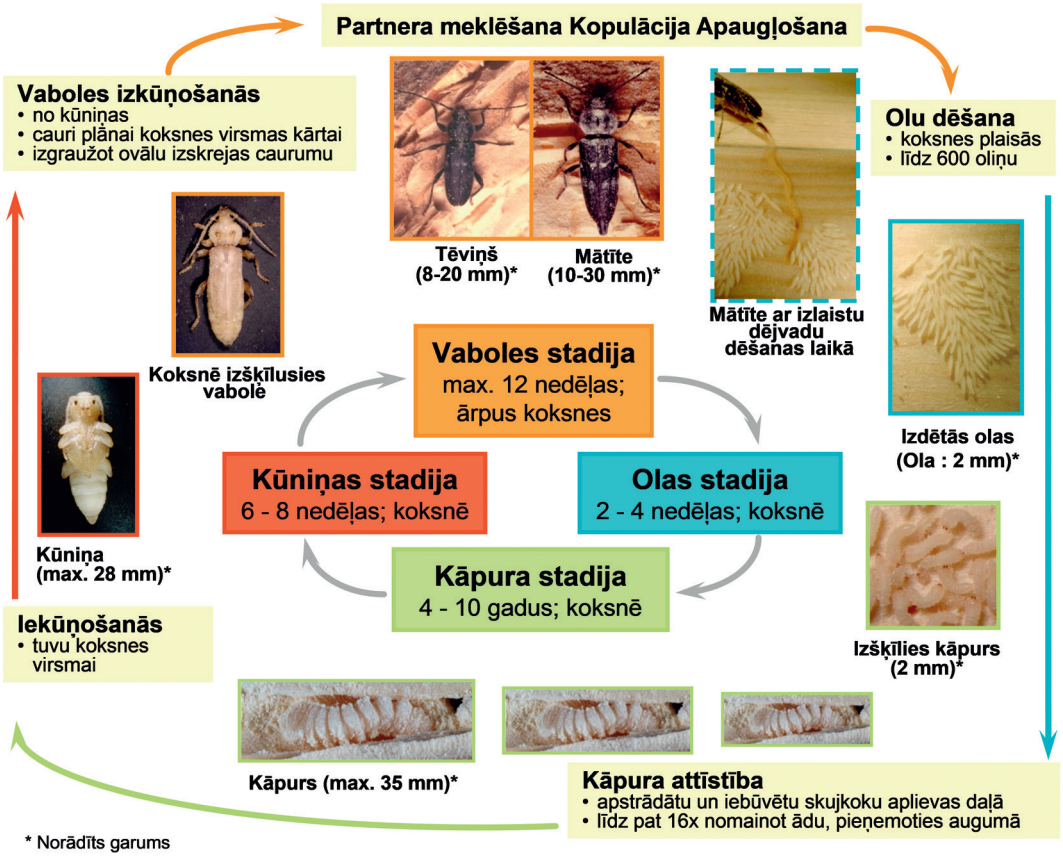
Svaigas koksnes kukaiņi ar svaigu kokmateriālu nokļūstot ēkās, neapdraud sausu un apstrādātu koksni un objektus. Mitras koksnes kukaiņu grupai pieder tikai dažas sugas, kas apdraud apstrādātu un iebūvētu koksni, ja tā ilgstoši samitrinās un sēņu iedarbības rezultātā ir jau daļēji noārdīta.

Bīstamākie no koksnes apdraudēšanas viedokļa ir sausas, apstrādātas un iebūvētas koksnes kukaiņi, kuru darbības rezultātā ēku konstrukcijas un visdažādākie no koka darinātie priekšmeti dažkārt tiek pilnībā sagrauzti, tā radot ievērojamus materiālos zaudējumus.

Pamanot koksnes miltus, kas birst no koksnes, vaboļu izskrejas caurumus uz koksnes virsmas vai pašas vaboles koka priekšmetā, dzīvojamā ēkā, kultūras piemineklī, muzejā vai kur citur, vispirms ar speciālista palīdzību jānosaka bojājuma apjoms. Ņemot vērā gan to, cik draudīgs un plašs ir kukaiņu bojājums, gan arī to, kāda ir sagrauztā objekta vēsturiskā vērtība, izvēlas vai nu vienu, vai vairākas apkarošanas metodes, tās kombinējot. Kukaiņu apkarošana jāuztic speciālistiem ar pieredzi šādu darbu veikšanā.

13.1. Attīstība

Koksnes kukaiņa dzīves cikls ietver attīstību olā, dažādas kāpura attīstības stadijas, iekūņošanos un pieaugušu vaboļu attīstību. Dažādiem kukaiņiem dzīves ilgums atšķiras, piemēram, ēku koksngrauzim (*Hylotrupes bajulus* L.) tas var ilgt līdz 10 gadiem (29. att.). Dzimumgatavību sasniegušu vaboļu stadijā, kas noris ārpus koksnes, pieaudzis īpatnis meklē partneri, ar to pārojas un tēviņš apaugļo mātīti, kas dēj olas koksnes plaisās. No olām izšķiļas kāpuri, kas grauž koksni, līdz sasniedz kūniņas stadiju. Koksnē no kūniņas izkūņojas vabole, bet, lai izkļūtu no koksnes, tā izgrauž izskrejas caurumus uz koksnes virsmas.



29. att. Koksnes kukaiņa dzīves cikls ar četrām attīstības stadijām – olas, kāpura, kūniņas un vaboles. Piemērs ar ēku koksngrauža attīstību (pēc *U. Noldt*)

Vissvarīgākā gandrīz visu koksnes kukaiņu dzīves ciklā ir kāpura attīstības un barošanās stadija koksnē. Tās laikā kāpuri nodara lielus bojājumus, jo grauž koksni, izveidojot savas ejas, kas dažkārt virzās dziļi koksnē un līdz ar to ir izšķirošais faktors koksnes bojājuma pakāpei.

Vaboļu lidošanas un partnera meklēšanas, kā arī izskrejas laiki dažādām koksnes kaitēkļu sugām atšķiras. Koksnes kukaiņu dzīves ilgums ir atkarīgs no barības vielu satura koksnē un tās sastāvdaļām (celulozes, hemicelulozēm, lignīna, cietes, olbaltumvielām), temperatūras un koksnes mitruma pakāpes. Arī koksnes mehāniskās un ķīmiskās īpašības (piemēram, sēņu darbības rezultātā) būtiski ietekmē koksnes kaitēkļu aktivitāti.

13.2. Bojājumu pazīmes

Koksnē no kūniņas izkūņojas pieaudzis īpatnis – vabole, kas izgraužas cauri koksnes virskārtai, atstājot tajā attiecīgajai koksnes kaitēkļu sugai raksturīgus, piemēram, apaļus vai ovālus izskrejas caurumus. Šie bojājumi ir diezgan niecīgi un nenozīmīgi.

Savukārt kāpuru izgrauztās ejas koksnē atkarībā no kaitēkļa sugas variē pēc to lieluma un formas (āķveida, trepjveida u. c.), un tās ir piepildītas ar koksnes skaidiņu un pašu grauzēju ekskrementu daļiņu maisījumu, tā saucamajiem „koksnes miltiem". Tie nereti birst ārā no ejām un ir svarīga bojājumu pazīme. „Koksnes miltu" izskats, forma un krāsa ir sugai specifiska, tādēļ pēc to izpētes iespējama paša koksnes kaitēkļa identificēšana. Piemēram, ēku koksngrauzis veido koksnes miltus, kas sastāv no cilindriskas formas daļiņām, „Nāves pulksteņa" ļoti smalko koksnes miltu atsevišķās daļiņas ir lēcveidīgas. Lāsumaini, ar tumšām koksnes mizas un gaišām koksnes aplievas skaidiņām sajaukti koksnes milti norāda uz ēku zilā koksngrauža darbību.

Koksnes kaitēkļu barības spektrs ir plašs: mēbeļu ķirmis grauž gan skujkoku, gan lapkoku koksni, savukārt „Nāves pulkstenis" izvēlas galvenokārt ozolkoku.

13.3. Svarīgākie koksnes kaitēkļi

13.3.1. Svaigas koksnes kaitēkļi

Svaigas koksnes bojātāji apdraud novājinātus, vēja nogāztus kokus vai no svaigas, nesen cirstas koksnes pagatavotus kokmateriālus.

Šādus materiālus bojā koksngraužu dzimtas (Cerambycidae) pārstāvji. Šai dzimtai pieder kukaiņi, kuru dzīves ciklam nepieciešama koksne ar mizas kārtu, jo tie mizā un mizas plaisās dēj olas. Kāpuri mizā un aplievā grauž platas, kanālveida ejas. Koksnes milti ir lāsumaini (gaišu un tumšu daļiņu maisījums). Nobrieduši kāpuri to pēdējā attīstības stadijā aplievā izgrauž āķveida eju, lai tajā iekūņotos. Savukārt pieaugušas vaboles caur mizas kārtu izgrauž izskrejas caurumus, kas ir mazi, ar gludām malām. Šīs dzimtas pārstāvji ir tipiski malkas kaitēkļi, un tos bieži var atrast uzglabātā malkas kaudzē. Malku ienesot ēkās, kukaiņi pēkšņi parādās pie kamīna vai krāsns, izraisot nepamatotu uztraukumu.

Raksturīgs pārstāvis ir **ēku zilais koksngrauzis** (*Callidium violaceum* L.). Kukainis ir 8–15 mm garš, spilgti zilā vai violetā krāsā. Dzīves cikls ilgst no 1 līdz 3 gadiem. Izlidošanas laiks sākas jūnijā un turpinās līdz augustam. Bojā galvenokārt skujkoku koksni.

13.3.2. Sausas koksnes kaitēkļi

Sausas un nedzīvas koksnes kukaiņi bojā apstrādātu, iebūvētu koksni un dažkārt nodara lielus ekonomiskus kaitējumus. Tālāk minētas nozīmīgākās sausas koksnes kaitēkļu sugas.

Mēbeļu ķirmis *(Anobium punctatum)*. Visizplatītākais kaitēklis koka konstrukcijās.

Vaboles ir 3–5 mm garas, tumši brūnā krāsā. Dzīves cikls ilgst no 2 līdz 3 gadiem. Izlido no aprīļa līdz augustam. Pieaugušas vaboles koksni negrauž un barību neuzņem. Dēj oliņas koksnes plaisās vai vecās kāpuru izgrauztās ejās. Kāpuri grauž gan skujkoku, gan lapkoku koksni. Sastopams gan ēku bēniņos, gan grīdas dēļos, mēbelēs, mākslas priekšmetos un baznīcu interjerā. Masīvu bojājumu gadījumā uz koksnes virsmas novēro neskaitāmus 1–2 mm lielus, apaļus izskrejas caurumus, bet koksnes dziļākos slāņos kāpuru darbības rezultātā koksne var tikt sagrauzta līdz pulverveida masai.

Optimālie apstākļi:

- gaisa temperatūra 5–20 °C;
- koksnes mitrums 18 % un augstāks.

Kukaiņiem patīk vēsa, mitra vide. Neiekļūst lakotā koksnē. No mēbelēm pāriet uz ēkas koka konstrukcijām.

Ēku ķirmis (*Hadrobregmus pertinax*; syn. *Anobium pertinax)*. Kukainis ļoti līdzīgs mēbeļu ķirmim, tomēr pēc izmēra nedaudz lielāks – 4,5–6 mm, brūngani melnā krāsā. Pārsvarā bojā satrupējušu, mitru skujkoku koksni. Arī kāpuri un to izgrauztās ejas salīdzinājumā ar mēbeļu ķirmi ir nedaudz lielāki. Izskrejas caurumi 3 mm diametrā.

Optimālie apstākļi:

- tādi paši kā mēbeļu ķirmim, bet vairāk bojā periodiski mitru koksni.

“Nāves pulkstenis” (*Xestobium rufovillosum*). Vabole ir 5–9 mm gara, drukna. Dzīves cikls ilgst no 3 līdz 6 gadiem. Izlido no marta līdz jūlijam. Olas dēj mitras koksnes plaisās vai vecās kāpuru izgrauztās ejās. Lai pievilinātu pretējā dzimuma pārstāvi, “Nāves pulksteņa” pieaugušas vaboles – gan tēviņi, gan mātītes – noteiktā ritmā klauvē ar galvu pret koksni. No tā ir radies kukaiņa nosaukums. Bojā lapkoku – ozola, vīksnas, gobas, alkšņa, bērza un papeles koksni, ko bieži vien jau inficējušas koksnes trupes sēnes. Praksē bieži sastopams baznīcu konstrukciju daļās – baļķu un mūra savienojuma vietās. Sagrauzta koksne ir poraina, izskatās līdzīga sūklim; no vēlīnās koksnes paliek pāri vien plānas plāksnītes. Kāpuru izgrauztās ejas koksnē nevienādas, neregulāras, bet pieaugušu vaboļu izskrejas caurumi ir apmēram 3–4 mm diametrā.

Ēku koksngrauzis (*Hylotrupes bajulus*). Kukainis ir 8–26 mm garš; tēviņi ar ļoti gariem taustekļiem. Dzīves cikls ilgst no 1 līdz 10 gadiem. Pārsvarā dzīvo ēku bēniņos un nereti no guļbaļķiem celtās mājās. Izlido no maija līdz augustam. Ēku koksngraužu kāpuri grauž un bojā skujkoku koksnes aplievas daļu. Tie sastopami dzīvojamās ēkās, šķūņos un citās celtnēs. Vaboļu izskrejas caurumi uz kokmateriāliem ir ovāli, ar daļēji izrobotām malām. Izskrejas caurumi apaļi vai ovāli, 5–10 mm diametrā.

13.3.3. Mitras koksnes kaitēkļi

Šai grupai pieder koksnes kaitēkļu sugas, kas bojā tikai apstrādātu ilgstoši samitrinātu koksni. Bieži cieš koksne, kas ilgāku laiku atradusies kontaktā ar augsni. Koksni bojā koksngraužu dzimtas (Cerambycidae) pārstāvji, piemēram, **skujkoku sarkanais koksngrauzis** (*Stictoleptura rubra* L.). Vaboles 12–20 mm garas, mātītes gaiši sarkanā krāsā, bet tēviņi dzeltenīgi brūni. Dabā pieaugušas vaboles visbiežāk sastopamas uz puķēm, jo barojas ar ziediem un to nektāru. Kāpuri galvenokārt grauž mitru skujkoku koksni. Praksē bojājumus visbiežāk konstatē logu rāmjos, elektrības mastos, virpotos koka mietos.

13.4. Koksnes kaitēkļu apkarošanas metodes

Koksnes kukaiņu apkarošanai izmanto fizikālās un ķīmiskās metodes.

13.4.1. Fizikālās metodes

Tās ietver karsta gaisa metodi, silta gaisa metodi kombinācijā ar mitruma regulāciju, termiskās kameras metodi, mikroviļņu metodi, augstas frekvences strāvas metodi, rentgena- (*X*) un gamma- (γ) starojuma metodes un saldēšanas metodi.

Karsta gaisa metode. Apkarojot sausas un apstrādātas koksnes kukaiņus, piemēram, ēku koksngrauzi, gadījumos, kad skarta visa ēka vai tās atsevišķas konstrukciju daļas, var izmantot karsta gaisa metodi. Nonākot saskarē ar 50 °C un augstāku temperatūru, kukaiņiem piemetas «drudzis» un to fizioloģiskie šūnu dzīvības procesi apstājas, līdz tie nobeidzas pavisam. Šī metode ir efektīva un tai pašā laikā absolūti nekaitīga gan cilvēka veselībai, gan no vides aizsardzības viedokļa. Eksperimentāli pierādīts, ka, karsējot koksni aptuveni 12–24 stundas tā, lai koksnes iekšienē līdz pat kodolam tās temperatūra sasniegtu 55 °C un vismaz vienu stundu paliktu konstanta, koksnes kaitēkļi aiziet bojā neatkarīgi no tā, kādā dzīves cikla stadijā tie atrodas (oliņa, kāpurs, kūniņa vai vabole). Attiecīgi koksnes apkārtējās vides, respektīvi, telpas temperatūra karsēšanas laikā sasniedz maksimāli 100 °C. Šo metodi var izmantot masīvkoksnes priekšmetiem, kas nav lakoti vai krāsoti.

Diemžēl nav drošas garantijas, ka pēc kāda laika apstrādātajā koksnē no jauna neieviesīsies kaitēkļi. Turklāt pastāv risks, ka karsēšanas laikā koksne var plaisāt, no tās iztecēt sveķi vai parādīties nevēlamas izmaiņas koksnes krāsojumā.

Siltā gaisa metode kombinācijā ar mitruma regulāciju. Termiskās kameras metode. Karsējot vai nu visu ēku kopumā, vai atsevišķus koka priekšmetus 4 dienas, koksnes mitrums ar speciālas tehnikas palīdzību saglabājas konstants, arī telpas temperatūra ir zemāka nekā iepriekš aprakstītās metodes laikā un sasniedz maksimāli 80 °C, līdz ar to šī metode ir saudzīgāka un risks attiecīgo priekšmetu sabojāt ir mazāks.

Mikroviļņu metode. Pēdējos gados to izmanto aizvien biežāk, tomēr tās pielietošanā ir daži ierobežojumi. Praksē šo metodi bieži izmanto kukaiņu apkarošanai parketā, kā arī kāpņu un atklātu baļķu konstrukcijās.

Augstas frekvences strāvas metode. Izmanto 10–30 kW ģeneratorus, kādus lieto koksnes žāvēšanai rūpniecībā. Koksnē nedrīkst būt metāls. Mākslas priekšmetiem – 10 MHz. Koksne neplaisā, nebojājas krāsojums. Temperatūras robežas koksnes iekšienē 45–99 °C.

Rentgena (x-) starojums. Neiedarbīgs, maz ietekmē kukaiņus, bet var izmantot to konstatēšanai.

γ - starojums. Starojuma avots ^{60}Co. Ir lietots pilīs. Bojā spoguļus, stiklus, zeltījumu, krāsojumu.

Saldēšanas metode. Zemas temperatūras nomāc normālu kukaiņu attīstību. Kūniņas var atdzist koksnē līdz -18 °C. Temperatūra no -16 līdz -17 °C 48 stundu laikā iznīcina kukaiņus koksnē 3 cm dziļumā.

13.4.2. Ķīmiskās metodes

Konstatējot kukaiņu bojājumus, bieži vien izmanto ķīmiskos koksnes aizsardzības līdzekļus (insekticīdus). Tos lieto uztriepjot, izsmidzinot uz koksnes virsmas vai ievadot dziļākos koksnes slāņos injekciju veidā. Vispirms apstrādājamā koksnē izurbj caurumus – cieši citu aiz cita ik pa 15 cm – un ar spiedienu tajos ievada attiecīgo ķīmisko aizsardzības līdzekli, piemēram, permetrīnu (piretroīdi). Šīs metodes negatīvās sekas ir stipri izmainītais objekta estētiskais veidols gan no iekšpuses, gan no ārpuses, jo tas ir sacaurumots.

Izvēloties insekticīdus, jāņem vērā, ka daudzas efektīvas ķimikālijas smakas vai toksiskuma dēļ nedrīkst lietot dzīvojamās un sabiedriskās telpās vai produktu noliktavās. Organiskie eļļainie aizsarglīdzekļi der tikai sausai koksnei, tie labi iesūcas koksnē, taču smird un ir ugunsnedroši. Tos nelieto dzīvojamās telpās. Ļoti iedarbīgi ir karbolinejs, akmeņogļu kreozoti vai antracēneļļas otējumi. Neorganiskie insekticīdi (bora, fluora savienojumi vai kombinētie sastāvi) der sausai un mitrai koksnei (paaugstinot šķīduma koncentrāciju), tiem ir ilgstošs efekts un tie ir bez smakas.

Gāzēšana. Šo paņēmienu lieto koka konstrukcijām un mākslas priekšmetiem – skulptūrām, gleznām, kokgriezumiem. Mēbeles, skulptūras, gleznas un etnogrāfiskos priekšmetus lielākoties apstrādā speciālās kamerās. Dažkārt priekšmetus apstrādā zem necaurlaidīgām plēvēm vai piemērotos noslēdzamos traukos.

Gāzēšana ar reaktīvām gāzēm. Praksē visbiežāk izmanto sulfurildifluorīdu [SO_2F_2], cianūdeņradi [HCN], fosforūdeņradi [PH_3] un metilbromīdu [CH_3Br], kas ir toksiskas gāzes un ar tām atļauts strādāt tikai speciālām firmām. Pēdējā laikā metilbromīda lietošana tiek ierobežota, jo tai ir negatīva ietekme uz ozona slāni. Eiropas Savienība metilbromīda izņemšanu no aprites noteikusi ar 2009. gadu, bet Monreālas protokola ietvaros minēts 2015. gads. Līdz šim Latvijā vērienīgos projektos, sadarbojoties Latvijas un Vācijas zinātniekiem, metilbromīds kukaiņu gāzēšanai izmantots vairākas reizes: 2005. gadā apkaroti koksnes bojātāji Lestenes ev. luteriskās baznīcas iekārtas fragmentos, 2008. gadā Liepājas Svētās Trīsvienības baznīcā un 2009. gadā Kuldīgas Svētās Trīsvienības Romas katoļu baznīcā.

Gāzēšanas trūkumi: vielas ir indīgas, slikti iesūcas iemūrētu siju galos, ārsienu ārējās virsmās, koksnē zem apstrādātas virsmas. Gāzēšana garantē letālu efektu tikai speciālās vakuuma kamerās apstrādātiem nelieliem, transportējamiem priekšmetiem (mēbeles, mākslas priekšmeti). Gāzēšana nepasargā no jauna kukaiņu uzbrukuma.

Gāzēšana ar smacējošām gāzēm. Pēdējos gados aizvien biežāk koksnes kaitēkļu apkarošanā izmanto smacējošās gāzes – slāpekli, ogļskābo gāzi, argonu u. c., kas izplešoties izspiež skābekli, tā izraisot visu dzīvības norisēm svarīgu funkciju izmainīšanos, darbības traucējumus, līdz kaitēkļi aiziet bojā. Šī metode ir dārga – 4–6 nedēļas attiecīgo objektu novieto attiecīgās gāzes, piemēram, 99% N_2 vai 60% CO_2 atmosfērā. Strādājot ar CO_2, daļa gāzes reaģē ar ūdeni gan gaisā, gan arī attiecīgajā objektā, kā rezultātā veidojas ogļskābe (H_2CO_3), kas rada viegli skābu vidi un var izraisīt nevēlamas izmaiņas dažādu priekšmetu krāsojumā un lakojumā.

14. Koksnes aizsardzība

Koksnes aizsardzības mērķis ir nodrošināt tās ilgstošu kalpošanas laiku. Tā ietver visus pasākumus, kas novērš priekšlaicīgus, neatgriezeniskus koksnes bojājumus, kurus izraisa mikroorganismi un dzīvnieku valsts noārdītāji.

Celtniecības koksni var aizsargāt ar dažādām metodēm:

- organizatoriskiem paņēmieniem, piemēram, īslaicīgu un atbilstošu koksnes transportēšanu un uzglabāšanu;
- dabiski izturīgu koku sugu izmantošanu;
- konstruktīvo koka aizsardzību, pasargājot koksni no paaugstināta mitruma;
- koksnes aizsardzību pret mitrumu un nokrišņiem;

- ķīmisko koksnes aizsardzību;
- koksnes modifikāciju, kas uzlabo koksnes dimensiju stabilitāti, samazina mitruma uzņemšanu vai padara to bioloģiskajiem noārdītājiem nelietojamu (sk. sadaļu Koksnes modifikācija).

Praksē visplašāk izmanto konstruktīvo un ķīmisko aizsardzību, kā arī koka virsmas apstrādi ar pārklājumiem, lai samazinātu tās samitrināšanās iespējas.

14.1. Organizatoriskie paņēmieni

Pirms iebūvēšanas ēkā kokmateriāli transportēšanas un uzglabāšanas laikā jāpasargā no mitruma. Jāseko, lai koksnes mitrums būtiski nepaaugstinātos no atmosfēras nokrišņiem vai zemes mitruma. Šim nolūkam koka daļas transportēšanas un glabāšanas laikā jānosedz, lai pasargātu no nokrišņiem. Uzglabāšanas laikā tie jāpasargā no tiešas saskares ar zemi. Jumta konstrukcijas pēc iespējas ātri jānosedz.

14.2. Dabiski izturīgas koku sugas

Dažādu sugu kokiem ir atšķirīga izturība pret bioloģiskajiem noārdītājiem. Dažu sugu koksne ir relatīvi dabiski izturīga, jo tajā ir vielas, kuras mikroorganismi vai kukaiņi nevar izmantot saviem dzīvības procesiem. Kodolkoksnē ir vairāk ekstraktvielu un citu komponentu, tādēļ tā ir izturīgāka par aplievu. Ļoti izturīgas ir dažas tropisko sugu koksnes, piemēram, tīkkoks, baltā akācija, izturīgas – sarkanais ciedrs, ozols, dažas lapegļu sugas. Mērenā klimatā, tātad arī Latvijā, augošo koku sugu koksne ir maz izturīga (egle, priede, bērzs). Kaut arī Latvijas koku sugu kodolkoksne ir izturīgāka par aplievu, tomēr tā nenodrošina ilgstošu kalpošanu paaugstināta mitruma apstākļos. Piemēram, dabiski izturīga koksne kontaktā ar augsni kalpos no 10 līdz 12 gadiem, bet vidēji izturīga vai mazizturīga – no 5 līdz 8 gadiem, neizturīga (skābardis) – mazāk par 3 gadiem. Koksnes kalpošanas laiks būs atkarīgs arī no konstrukcijas izmēriem. Konstrukcijas ar lielāku šķērsgriezumu saglabās savas funkcijas ilgāk. Vienīgā Latvijā augošā izturīgākā koka suga ir ozols, kas labi kalpo āra apstākļos, bet arī ne kontaktā ar augsni. Ūdenī ilgizturīgs ir melnalksnis.

Pasaulē dabiski izturīgās koku sugas kļūst arvien mazāk pieejamas, to resursi samazinās. Tiek izcirsti arvien jaunāki koki, kas ir arī mazāk izturīgi. Tiek stādītas mazāk izturīgas ātri augošas sugas. Dabiski izturīga koksne nākotnē kļūs par dārgu izejmateriālu.

14.3. Konstruktīvā koksnes aizsardzība

Koksne ir salīdzinoši izturīga pret atmosfērā esošiem agresīviem ķīmiskiem savienojumiem un ultravioleto starojumu. Tā sāk noārdīties, ja ilgstoši ir mitra, savukārt pārejošs mitrums koksni nebojā. Svarīgākais priekšnoteikums, kā pasargāt koksni no sēņu iedarbības, ir nodrošināt tādu koksnes mitrumu, kas ir nepietiekams sēņu augšanai. Šī mērķa sasniegšanai nozīmīgākā ir konstruktīvā aizsardzība, kuras uzdevums ir ar konstruktīviem paņēmieniem novērst vai samazināt mitruma iesūkšanos koksnē.

Svarīgākie koksnes konstruktīvās aizsardzības paņēmieni ir:
- nokrišņu novadīšana (pēc iespējas maz horizontālu virsmu; slīpumi un iespējami īss ceļš ūdens notecēšanai);
- pareiza malu apdare;
- mitruma kondensēšanās novēršana;
- pietiekama ventilācija (jumta un grīdas konstrukcijām, zem apšuvuma);
- ilgstoša kontakta ar zemi novēršana;
- apdraudēto vietu (piemēram, konstrukciju gali) nosegšana.

Svarīgi ir novērst koksnes samitrināšanos būvēšanas laikā. Konstruktīvie pasākumi, ko jāparedz jau ēkas projektēšanas laikā, ir:
- platas jumta pārkares koka sienu aizsardzībai pret tiešu nokrišņu iedarbību;

- pareizi veidots apšuvums, kas veicina ūdens notecēšanu un zem kura ir nodrošināta ventilācija;
- augsti pamati (vismaz 30 cm virs zemes līmeņa), lai novērstu koksnes samitrināšanos ar atlēkušiem ūdens pilieniem.

Ārējās koka konstrukcijas, kas nav pasargātas no atmosfēras nokrišņiem, ir pakļautas ātrākai sēņu un kukaiņu iedarbībai. Lai saglabātu to ilgizturību:

- jānosedz vaļēji konstrukciju gali, jo caur tiem ūdens īpaši viegli iesūcas koksnē;
- jānovērš savienojumi, caur kuriem mitrums var iekļūt koksnē;
- jānovērš mitruma difūzija koksnē no mitrākiem materiāliem (zemes, mūra, citiem celtniecības materiāliem), izveidojot starp koksni un materiālu necaurlaidīgu hidroizolācijas slāni (bitums, darvots ruberoīds) vai koksni paceļot uz balstiem.

14.4. Koksnes aizsardzība pret mitrumu un nokrišņiem

Šī aizsardzības veida uzdevums ir pasargāt koksni no pārmērīgas, ilgstošas samitrināšanās. Viens no risinājumiem ir virsmas apstrāde ar materiāliem – eļļām, lakām, kas samazina ūdens uzsūkšanos. Apstrādi ar hidrofobiem (ūdeni atgrūdošus) līdzekļiem veic uz sausas materiāla virsmas vai mitras koksnes virsmu apstrādā, lai koksnei būtu iespējams izžūt. Mitrumam ilgstoši saglabājoties koksnē, tiek radīti īpaši labvēlīgi apstākļi mikroorganismu attīstībai.

Pārklājumi, kas veido blīvu plēvi, nav piemēroti masīvām koka konstrukcijām, piemēram, guļbūvēm. Atmosfēras apstākļu ietekmē koksne rūk un uzbriest, mainot izmērus un vienlaikus bojājot mazāk elastīgu pārklājumu. Tajā veidojas mikroplaisas, kurās iekļūst un sāk augt sēņu, īpaši pelējumu un zilējumu, sporas. Pārklājums lobās, uz koksnes virsmas parādās iekrāsojums. Kaut arī šis iekrāsojums nav bīstams liela izmēra konstrukciju elementiem, tas pasliktina dekoratīvās īpašības, un ir grūti novēršamas. Trupes sēņu bojājumi nepareizas apdares dēļ veidojas koka logu stūru salaidumos. Tie ar laiku var bojāt koksni, noārdot tās struktūru. Koksne kļūst tumša un mīksta, ir pastāvīgi mitra.

Pārklājumi, kas samazina koksnes samitrināšanos, daļēji pasargā arī no kukaiņiem, jo kāpuriem, kas ir tikko izšķīlušies, caur pārklājuma kārtu grūti iegraužties koksnē.

Lakas un lazūras lieto virsmas apstrādei. Tām galvenokārt ir dekoratīva funkcija. Sastāviem ar speciālām piedevām piemīt arī aizsardzība pret ultravioleto starojumu, kas ļauj ilgāk saglabāt svaigas koksnes dzelteno toni un palēninât koksnes zilējuma rašanos. Lakas un krāsas zināmā mērā aizsargā no tekoša ūdens un ūdens tvaiku iesūkšanās koksnē, kā arī apgrūtina bioloģisko noārdītāju attīstību.

Lazūras ir caurspīdīgi pārklājumi ar vaļējām porām. Ja tās satur gaismas izturīgus pigmentus – sīkas, cietas daļiņas, kas smalki dispersētas saistvielā un šķīdinātājā, tad vienlaikus virsmu pasargā gan no mitruma, gan ultravioletā starojuma un tajā pašā laikā ļauj no koksnes iztvaikot liekajam mitrumam. Lazūras ir veidotas uz organisko šķīdinātāju vai ūdens bāzes. Bezkrāsainas vai vāji pigmentētas lazūras pietiekami neaizsargā no tiešas atmosfēras un ultravioletā starojuma iedarbības. Šim nolūkam noderīgākas būs difundējošas, pietiekami pigmentētas plāna slāņa lazūras. Pigmenti no saules gaismas atfiltrē ultravioleto starojumu.

Lakas ir plēves veidojošu organisku vielu šķīdumi materiālu virsmas īpašību uzlabošanai (izskata uzlabošana, aizsardzība pret mitrumu un atmosfēras iedarbību). Plēvju veidotāji ir augu vai dzīvnieku izcelsmes dabiskie vai mākslīgie (sintētiskie) sveķi. Tie dod lakai nepieciešamo konsistenci (viskozitāti, uzklājamību) un pēc izžūšanas paliek kā slēgta, izturīga, vairāk vai mazāk spoža kārta bez porām. Lakas satur piedevas: mīkstinātājus, žūšanas paātrinātājus, pigmentus. Žūšana ietver fizikālus procesus (šķīdinātāja iztvaikošana) un ķīmiskus procesus (polimerizācija, oksidācija). No sintētiskajām lakām visplašāk lieto poliesteru, poliuretānu un epoksīdu sveķus. Kā šķīdinātājus parasti izmanto spirtus, esterus un ketonus. Lakas jeb bieza slāņa lazūras pasargā koksni no fizikāliem faktoriem un mehāniskiem bojājumiem.

Būtiska atšķirība starp lazūrām un lakām ir tāda, ka lazūras uz koksnes virsmas veido plānu slāni, ko nepieciešamības gadījumā var atjaunot ar līdzīgu materiālu. Savukārt atmosfēras bojāta lakas kārta pirms jaunas uzklāšanas vispirms ir jānotīra.

Eļļas un vaski vispirms aizsargā koksnes virsmu no fizikālas iedarbības, piemēram, traipiem, netīrumiem, putekļiem un skrāpējumiem. Pareizi izvēlēts produkts un atbilstoši veikta apstrāde

uzlabo koksnes virsmas īpašības, novērš samitrināšanos, tajā pašā laikā netraucējot kokam elpot. Eļļas ir labs produkts, kas uzlabo un saglabā koksnes dekoratīvās īpašības. Taču to efektivitāte pret bioloģiskajiem noārdītājiem koksnei kontaktā ar zemi, ūdeni vai ilgstoši atrodoties mitrumā būs zemāka, salīdzinot ar impregnēšanas līdzekļiem.

14.5. Koksnes ķīmiskā aizsardzība

Koksnes ķīmiskās aizsardzības mērķis ir uzlabot koksnes ilgizturību ar biocīdiem – aktīviem ķīmiskiem savienojumiem, kas iznīcina dzīvos organismus vai kavē to attīstību.

Izšķir divus ķīmiskās aizsardzības veidus:

- profilaktisko – lai novērstu koksnes trupēšanu ilgstošas samitrināšanās apstākļos vai padarītu to izturīgu pret koksnes kaitēkļiem;
- apkarojošo – lai ar aktīvām darbībām apkarotu koksnē jau ieviesušos bojātājus. Satrupējušu koksni remonta laikā nomaina pret jaunu, to iepriekš apstrādājot ar ķīmisku aizsardzības līdzekli.

Lietojot profilaktiskos ķīmiskās aizsardzības paņēmienus, svarīgi ir arī konstruktīvie aizsardzības pasākumi. Celtniecības kļūdas lielākoties nav iespējams kompensēt ar ķīmiskās aizsardzības paņēmieniem.

14.5.1. Koksnes aizsarglīdzekļi

Koksnes aizsarglīdzekļi ir aktīvas vielas (biocīdi) vai tās saturoši sastāvi, kas domāti koksnes profilaktiskai aizsardzībai pret mikroorganismiem un kukaiņiem vai šo organismu apkarošanai. Pie šiem preparātiem pieskaitāmi biocīdus saturoši aizsarglīdzekļi un pārklājumi, akmeņogļu, slānekļa u. c. pārtvaices produkti. Tie nodrošina plaša spektra aizsardzību – pret kukaiņiem, sēnēm un atmosfēras iedarbību.

Biocīdi var būt neorganiskie (metālu sāļi, oksīdi) vai organiskie savienojumi, kas izšķīdināti ūdenī vai organiskos šķīdinātājos. Atsevišķu grupu veido eļļainie aizsarglīdzekļi – akmeņogļu, slānekļa, koka darvu eļļas. Tie izmantojami tikai koksnei āra apstākļos, īpaši kontaktā ar zemi, jo pēc apstrādes koksne kļūst tumša, eļļaina un ilgi saglabā smaku. Ar eļļainiem aizsarglīdzekļiem jāpiesūcina sausa koksne, jo eļļainā kārta traucē koksnei žūt, tādēļ veidojas labi apstākļi sēņu attīstībai koksnes iekšējos slāņos. Rūpnieciski visplašāk lieto sastāvus uz ūdens bāzes ar neorganiskiem vai organiskiem biocīdiem vai ar to kombinācijām. Impregnēšanas sastāvus uz organisko šķīdinātāju bāzes izmanto gatavu sausu konstrukciju, piemēram, logu, piesūcināšanai.

Pamatprasības koksnes aizsarglīdzekļiem:

- tiem ir jābūt toksiskiem sēnēm, kukaiņiem un jūras organismiem;
- tiem nedrīkst būt nevēlamas īpašības lietošanas laikā;
- tie nedrīkst būt korozīvi;
- tiem jābūt lētiem.

Ūdenī šķīstošie aizsarglīdzekļi ir visplašāk lietotie, tie ir individuālie neorganiskie savienojumi (borskābe, bora, fluora, vara sāļi) vai kombinētie preparāti, kuri satur hroma, vara, arsēna, bora, fluora, cinka savienojumus. Pēdējos gados arvien plašāk lieto hromu nesaturošus preparātus, kurus kombinē no ūdenī šķīstošiem organiskiem un neorganiskiem savienojumiem.

Senākie koksnes aizsarglīdzekļi ir hromētie arsēna savienojumi, kas satur hromu, varu un arsēnu. Izplatītākie savienojumi ir vara hroma arsenāts (CCA), amonjakālais vara arsenāts (ACA), skābais vara hromāts (ACC), amonjakālais vara zinka arsenāts (ACZA) u. c. Kopš 20. gs. četrdesmitajiem gadiem koksni zem spiediena apstrādā ar šiem savienojumiem, lai pasargātu no sēņu, kukaiņu un jūras organismu bojājumiem. Kopš 2003. gada ar CCA apstrādātu koksni vairumā gadījumu nelieto iedzīvotāju vidē, piemēram, terasēs un bērnu spēļlaukumos.

Jaunākie koksnes aizsarglīdzekļi ar zemāku toksiskumu ir, piemēram, ACQ, borāti, vara azoli, vara naftenāti, vara-HDO, propikonazols un citi.

ACQ (sārmainais vara kvats) aizsargā koksni pret sēnēm un kukaiņiem. Šobrīd tas ir visplašāk lietotais koksnes aizsarglīdzeklis iedzīvotāju vidē. Tam ir salīdzinoši zems vides risks, jo tas satur

vara oksīdu un četraizvietotos amonija savienojumus. Pēc apstrādes un nožūšanas koksnes virsma ir krāsojama. ACQ ir reģistrēts kokmateriālu, žogu mietu, ēku elementu, balstu, pāļu, terašu, šindeļu un citu koksnes struktūru apstrādei.

Borāti: DOT – dinātrija oktaborāta tetrahidrāts. Parasti lieto mēbeļu un iekštelpu konstrukciju apstrādei, piemēram, ēku karkasiem, palodzēm, stiprinājumiem un savienojumiem.

Vara azols aizsargā koksni pret sēnēm un kukaiņiem. Pēc nožūšanas koksnes virsma ir krāsojama. Lieto koksnes produktu apstrādei, kas paredzēti lietošanai virs zemes, kontaktā ar zemi un saldūdeni, kā arī sālsūdens konstrukcijās. Apstrādā šindeļus, saplāksni, strukturālo koksni, žogu mietus, balstus, pāļus.

Vara naftenāts. Koksni apstrādā ar otēšanu, iegremdēšanu, apsmidzināšanu un spiedienu. Lieto koksnes apstrādei, kas paredzēta virs zemes, kontaktā ar zemi un ūdeni. Tas ir efektīvs pret kukaiņu bojājumiem.

Vara-HDO reģistrēts 2005. gadā, koksni apstrādā zem spiediena un izmanto terašu, karkasu, sētu un stabu apstrādāsanai. Preparāta lietošana ir ierobežota koksnei ūdens vidē un pārtikas iepakojumu ražošanā.

Propikonazols ir triazolu fingicīds kopš 1981. gada. Apstrādā šindeļus, saplāksni, strukturālo koksni un kompozītus, ko lieto tikai virs zemes. Tas nepasargā koksni no kukaiņu bojājumiem.

Organiskie aizsarglīdzekļi satur aktīvās vielas (organiskos alvas savienojumus, naftenātus, pentahlorfenolu u. c.), kas izšķīdinātas organiskos šķīdinātājos (piemēram, vaitspiritā). Šo ķimikāliju lietošana nodrošina ilglaicīgu aizsardzību, jo tās nešķīst ūdenī. Pēc organiskā šķīdinātāja iztvaikošanas aktīvās vielas saglabājas koksnē. Organiskos preparātus galvenokārt lieto ēku restaurācijā, lai koksnē remontējot neienestu papildus mitrumu.

Pentahlorfenols. Penta vai PCP ir nozīmīgākais un plašāk lietotais organiskais aizsarglīdzeklis. Komerciālais produkts, ko ražo tiešā fenola hlorinēšanas ceļā satur apmēram 85 % PCP. Tas ir ekstremāli toksisks savienojums pret sēnēm, ūdenī nešķīstošs, izturīgs pret izskalošanos, negaistošs un nekorozīvs metāliem. Apstrādei lieto 5 % PCP eļļas šķīdumu.

Bis oksīds – tributil-alvas oksīds jeb TBTO, izcils fungicīds, daudz efektīvāks par PCP, ūdenī nešķīstošs, šķīst daudzos organiskajos šķīdinātājos. TBTO ir mazāk toksisks cilvēkiem nekā PCP. Šo aizsarglīdzekli izmanto galvenokārt galdniecības apstrādēm un laivu uzturēšanā. Izmanto 0,5 – 1,0 % TBTO šķīdumu.

Eļļainie aizsarglīdzekļi. *Kreozoti* ir vecākie komerciālie aizsarglīdzekļi, kurus ražo no dabas vielām, bagātām ar oglekli (akmeņoglēm, brūnoglēm, koksnes), tās karsējot bez gaisa (pirolizējot). Kreozoti ir viskozi, brūni līdz melni, eļļaini šķidrumi ar smagu dūmu smaku. Tie parastā temperatūrā nespēj iesūkties koksnē, tādēļ lieto pilnas šūnas vai tukšas šūnas procesu, koksni piesūcinot ar karstu kreozotu zem spiediena. Visplašāk lieto akmeņogļu darvas eļļu, ko iegūst ogļu koksēšanas procesā. Tas ir maisījums no vairāk nekā 200 savienojumiem. Galvenie komponenti: aromātiskie ogļūdeņraži (fenoli, krezoli), policikliskie aromātiskie savienojumi (naftalīns, antracēns, fenantrēns), slāpekli saturoši heterocikliskie savienojumi (piridīns, hinolīns, izohinolīns). Tā efektīgi aizsargā pret sēnēm un kukaiņiem dažādu sugu koksni āra apstākļos (gulšņus, balstus, tiltu konstrukcijas, sētu elementus). Koksnē ievadāmie daudzumi pilnas šūnas procesā ir 400 kg m^{-3}, bet tukšas šūnas procesā – 140 kg m^{-3}. Apstrādāti stabi var kalpot vismaz 60 gadus, pāļi jūrā – 40 gadus un sliežu gulšņi – 30 gadus.

Karbolinejs (antracēna eļļa) ir darvas eļļa, koksnē impregnē zem spiediena, uznes ar otu vai iegremdē, tomēr iesūkšanās ir ierobežota.

Lignīta eļļa ir darvas eļļa no lignīta.

Slānekļa eļļu iegūst, destilējot bitumena slānekļa darvu. Ir lietota sliežu gulšņu impregnēšanai.

14.5.2. Koksnes aizsardzības metodes

Spiediena impregnēšana

Koksni ievieto metāla autoklāvā ar koksnes aizsarglīdzekli. Palielinot spiedienu, ķimikālijas tiek ievadītas koksnē. Izšķir pilnas šūnas un nepilnas šūnas procesus.

Pilnas šūnas process (pēc *Betela*) nodrošina maksimālu ievadītā aizsarglīdzekļa daudzumu. Vispirms vakuumā no koksnes aizvāc iespējami daudz gaisa, kas nodrošina lielāku aizsarglīdzekļa šķīduma uzņemšanu. Uzkarsētu aizsarglīdzekli ievada autoklāvā bez gaisa klātbūtnes. Zem spiediena ievada vēlamo aizsarglīdzekļa daudzumu koksnē. Procesa beigās lieko šķīdumu aizvāc ar

īsu beigu vakuumu. Izmanto ūdenī šķīstošus vai eļļainos preparātus. Trūkums – koksnē ievadītie daudzumi ir ļoti augsti, tādēļ metodi lieto reti. Parasti izmanto, ar darvu eļļām piesūcinot koksni ar mitrumu zem šķiedru piesātināšanas punkta (gulšņus un stabus).

Tukšas šūnas process (pēc *Rūpinga*) nodrošina dziļu iesūkšanos ar relatīvi zemu aizsarglīdzekļa daudzumu. Vispirms koksni autoklāvā pakļauj gaisa spiedienam. Tad aizsarglīdzekli ievada autoklāvā un gaisu aizvada izlīdzinātāja tvertnē tādā apjomā, lai saglabātu konstantu spiedienu autoklāvā. Spiedienu paaugstina, līdz vajadzīgais aizsarglīdzekļa daudzums ir ievadīts koksnē. Lieko šķīdumu no šūnu dobumiem aizvāc ar vakuumu. Priekšrocība – koksnē neievada pārmērīgi daudz preparāta.

Koksnes aizsarglīdzekļa efektivitāte lielā mēra ir atkarīga no iesūkšanās dziļuma un ievadītā daudzuma. Iesūkšanās dziļums ir atkarīgs no koka sugas, aplievas un kodolkoksnes attiecības un izmantotā apstrādes procesa. Spiediena apstrādē aizsarglīdzeklis izžāvētā aplievā vairumam koka sugu iesūcas vieglāk nekā kodolkoksnē. Pat ar atbilstošu aizsarglīdzekļa iesūkšanos efektīvu aizsardzību nevar sasniegt, ja koksnē neievada pietiekoši daudz aizsarglīdzekļa. Ievadīto daudzumu mēra kg m^{-3} koksnes.

Eļļainie aizsarglīdzekļi praktiski ir inerti koksnē, un tiem nav ķīmiskas iedarbības uz koksnes stiprību. Ķimikālijas, ko parasti lieto ūdenī šķīstošos sāļu aizsarglīdzekļos, piemēram, hroms, varš, arsēns un amonijs reaģē ar koksni, potenciāli samazinot tās mehāniskās īpašības.

Spiediena apstrādes priekšrocības salīdzinājumā ar bezspiediena metodēm:

- dziļa, vienmērīga iesūkšanās;
- precīza ievadītā daudzuma kontrole;
- ātrāks un drošāks process.

Bezspiediena metodes

Bezspiediena metodes ietver virsmas apstrādes: otēšanu, apsmidzināšanu, iegremdēšanu, auksto piesūcināšanu, karstās un aukstās vannas (termālais process), difūziju un aizsarglīdzekļu bandāžas. Metodes atšķiras ar šķīduma iesūkšanās dziļumu un uzņemto daudzumu. Spiediena apstrāde parasti dod labāku aizsardzību nekā bezspiediena metodes. Tomēr bezspiediena metodes ir pieņemamas, ja spiediena apstrāde ir nepraktiska vai situācijās, kad pietiek ar ierobežotu koksnes aizsardzību.

Otēšanu vai apsmidzināšanu parasti veic uz zāģētām vai ēvelētām virsmām. Aizsarglīdzekļa iespiešanās koksnē kapilārās darbības rezultātā ir virspusēja, apmēram 1–5 mm. Izmanto gan kreozotus, gan citus eļļainos savienojumus vai ūdenī šķīstošos sāļus. Apstrādi veic siltā temperatūrā, lai nodrošinātu iespējami lielāku iesūkšanos. Šķīdumam ir jānosedz koksnes virsma, lai aizpildītu plaisas. Otru apstrādi veic, kad koksne pēc pirmās apstrādes ir nožuvusi.

Iegremdēšana pamatojas uz koksnes iegremdēšanu aizsarglīdzekļa šķīdumā uz vairākām sekundēm līdz minūtēm. Tā nodrošina labāku iesūkšanos koksnes plaisās. Šādu apstrādi neiesaka koksnei, kas saskaras ar zemi.

Aukstā piesūcināšanā izžāvētu koksni 2 līdz 7 dienas iztur tvertnē ar zemas viskozitātes eļļaino aizsarglīdzekli. Metode ir vienkārša un salīdzinoši lēta. Uzskata, ka tā dod labāku aizsardzības efektu nekā iegremdēšana.

Termālais process ietver koksnes iegremdēšanu atsevišķās vannās ar karstu un aukstu aizsarglīdzekli, vai nu eļļaino vai ūdenī šķīstošo. Karstās vannas laikā gaiss koksnē izplešas un daļēji tiek izspiests ārā. Karsēšana uzlabo aizsarglīdzekļa iesūkšanos. Aukstajā vannā, gaiss koksnē saraujas, veidojot daļēju vakuumu, un atmosfēras spiediens koksnē iespiež vairāk aizsarglīdzekļa. Temperatūra ir kritiskais faktors, tādēļ lieto tikai aizsarglīdzekļus, kuri iztur karsēšanu.

Dubultās difūzijas procesā svaigu vai daļēji žāvētu koksni piesūcina vispirms ar vienu ūdenī šķīstošo aizsarglīdzekli, pēc tam ar citu. Abas ķīmikālijas difundē koksnē un reaģējot veido kombināciju, kas ir izturīga pret izskalošanos. Šajā procesā viegli izskalojami aizsarglīdzekļi pārvēršas stabilos savienojumos.

Aizsarglīdzekļu bandāžas lieto vietējai aizsardzībai iepriekš apstrādātā koksnē, kad tuvojas tās kalpošanas beigas, piemēram, balstiem. Aizvāc zemi apkārt stabam un aizsarglīdzekli (eļļaino, ūdenī šķīstošo vai pastu) uznes uz koksnes virsmas, injicē vai ievada izurbtos caurumos. Apstrādāto laukumu tad ietin izturīgā, ūdens necaurlaidīgā papīrā vai plastikāta plēvē, lai saglabātu aizsarglīdzekli pielietojuma vietā.

1. Pielikums

Trupes sēņu izplatība (*pēc J. Bech-Andersen*)

Sēne	Koks	Dabā	Konstrukcijās
Coniophora marmorata			akmens un cementa celtnēs
Coniophora puteana	skujkoki un lapkoki, ozols	uz celmiem, kritušiem kokiem mežu zemsedzē	zem apšuvuma uz dēļiem un grīdas sijās, pagrabos siju galos, zem tekošiem logiem
Leucogyrophana mollusca	skujkoki	mežā, uz augsnes	
Leucogyrophana pinastri			
Leucogyrophana pulverulenta	skujkoki		ēku grīdās
Serpula himantioides	skujkoki	zem kritušiem skujkokiem	siltumnīcās, uz mitrām sienām, telegrāfu un žoga stabiem, pārklājumos virs pagrabiem, pagrabos
Serpula lacrymans	skujkoki un lapkoki	nav	tekošos jumtos, zem grīdām, sienu apšuvuma, pie notekām, skursteņos
Antrodia serialis	baltegle un priede	uz atmirušiem kokiem, celmiem	slapjos, vēsos pagrabos un raktuvēs, jumtos, uz žoga stabiem
Antrodia sinuosa	priede un egle	uz kritušiem bezmizas stumbriem, celmiem	starpstāvu pārklājumos, žoga stabos; jumtos, ārējā koksnē
Antrodia vaillantii	priede un egle	nav atrasta (Dānijā)	raktuvēs, kur bojā tuneļu balstus, slapjos pagrabos grīdā un sienās, zem vannasistabu grīdas
Antrodia xantha	skujkoki, bieži lapegle	reti uz kokiem, celmiem, mežu krautuvēs	bēniņu pārklājumos uz latām
Daedalea quercina	ozols,kastaņa	uz celmiem, zaru vietās kā ievainojuma parazīts	mūra-koka ēku ozolkoka detaļās, ozolkoka kuģos, dzelzceļa gulšņos
Fomitopsis rosea	skujkoki	kalnu apvidos	kalnu mājās uz spārēm
Gloeophyllum sepiarium	priede, egle	uz vējgāztiem kokiem	logu daļās, jumtos, ārējā koksnē – trepēs, stabos
Gloeophyllum trabeum	skujkoki un lapkoki	bieži uz bezmizas stumbriem (saulē)	logos, jumtos zem ruberoīda
Gloeophyllum. abietinum	egle	uz vējgāztiem kokiem (saulē)	uz baļķiem, sētas un elektrības stabiem (saulē)
Laetiporus sulphureus	ozols, robīnija, apse, ķirsis, bumbiere	uz stumbriem	ozolkoka kuģos; mūra-koku ēkās
Meruliporia incrassata	skujkoki; lapkoki (reti)	uz kritušiem kokiem mežā; koksnes krautuvēs Ziemeļamerikā	mājās pēc remonta, ja inficēta koksne
Tyromyces caesius	skujkoki	uz vējgāztiem kokiem, celmiem	koksnē zem notekām, sliekšņos
Tyromyces placenta (Poria)	lapegle, egle	parasti ASV un kalnos Eiropā, Danijā nav atrasta	galvenokārt stabos
Donkioporia expansa	ozols, arī kastaņa, osis, egle, priede, apse	reti	baznīcās, pilīs, arī tiltos un šahtās

Sēne	Koks	Dabā	Konstrukcijās
Phellinus contiguus	lapkoki (ozols, robīnija), krūmi, skujkoki (priede)		tekošos jumtos, logos
Phellinus nigrolimitatus	egle, arī priede u. c.	Dānijā nav atrasta, citur Eiropā kalnos	zem grīdām, patrepēs, logos
Physisporius sanguinolentus			
Physisporius vitreus	Lapkoki un skujkoki	uz celmiem, kritušiem kokiem, koku saknēm, augsnes	raktuvēs, tuneļos, ēku pāļos (ja ūdens krītas)
Trametes versicolor	lapkoki (bērzs)	uz celmiem, stumbriem	logos, fasādēs, parketa grīdās
Trichaptum abietinum	skujkoki (baltegle)	uz kritušiem kokiem	nemizotā koksnē (stabos, mietos, kārtīs)
Asterostoma cervicolor	lapkoki un skujkoki, arī uz augsnes		ļoti slapjās vietās – jumtos, pagrabos uz mūra
Hyphoderma praetermissum	lapkoki un skujkoki		sliekšņos, logos, durvīs
Hyphoderma puberum	lapkoki un skujkoki	mežu zemsedzē, uz celmiem	sliekšņos, logos, durvīs
Phlebiopsis gigantea	priede u. c. skujkoki		svaigā koksnē ēkās – grīdās, arī tiltos, pagrabos, šahtās
Coprinus domesticus	lapkoki	mežā uz augsnes vai kritušiem zariem	slapjās apmetuma sienās un jumtos ar niedru vai salmu pamatu (no tā pārtiek)
Lentinus lepideus	skujkoki (priede, egle, lapegle)	uz celmiem, kritušiem stumbriem	slapjā koksnē:sliežu gulšņos, balstos, stabos, zem notekām, pagrabos, šķūņos
Paxillus panuoides	skujkoki (priede)	uz celmiem, kritušiem zariem	slapjā koksnē: bojātās notekās, šahtu balstos, zem grīdām
Pleurotus ostreatus	lapkoki (apse, vītols, bērzs)	(caur zaru brūcēm) inficētiem kokiem	slapjās vietās – zem notekām, uz ārējā apšuvuma plātnēm
Schizophyllum commune	bērzs, egle u. c.	svaigi cirstiem kokiem (saulainās vietās)	uz jumtu ruberoīda, ārējā finiera apšuvuma, logiem
Dacrymyces stillatus	skujkoki (priede, egle) un lapkoki (bērzs, ozols)	meža zemsedzē	slapjos logos, ārējā apšuvumā, dārza mēbelēs, žogos, sliekšņos
Hyphodontia alutaria	skujkoki (egle, priede)		telefona stabos un balstos, sētas stabos, arī logos, sliekšņos

Izmantotā literatūra

Bech-Andersen, *J. The dry rot fungus and other fungi in houses*. Hussvamp Laboratoriets Forlag, Denmark, 1995, 139 p.

Breitenbach, J., Kränzlin, F. *Fungi of Switzerland*. Mycologia Luzer, Lucerne, Vols. 1-5, 1981-2000.

Eaton, R.A., Hale, M.D.C. *Wood: decay, pests and protection.* Chapman & Hall, London, NY, 1993, 546 p.

Eriksson, K.E., Blanchette, R.A., Ander, P. *Microbial and enzymatic degradation of wood and wood components.* Springer Verlag, Berlin, 1990, 407 p.

Goodell, B., Nicholas, D.D., Schultz, T.P. *Wood Deterioration and Preservation. Advances in Our Changing World*. American Chemical Society, Washington DC, 2003, 465 p.

Hukka, A., Viitanen, H. A. mathematical model of mould growth on wooden material. *Wood Science and Technology* 33, 1999, 475–485.

Irbe, I., Andersone, I., Andersons, B. Distribution of the true dry rot fungus *Serpula lacrymans* in Latvia. *Folia Cryptogamica Estonia* 38, 2001, 9–12.

Irbe, I., Andersone, I., Andersons, B. Koksnes trupes sēņu un krāsojošo sēņu daudzveidība un izplatība Latvijas ēkās. *LLU Raksti* 23 (318), 2009, 91–102.

Irbe, I. Brūnās trupes sēņu destruktīvā iedarbība uz lignocelulozi. Apskats. *LLU Raksti* 4, 2001, 23–34.

Irbe, I., Karadelev, M., Andersone, I., Andersons, B. Biodeterioration of external wooden structures of the Latvian cultural heritage. *Journal of Cultural Heritage* 135, 2012, 579–584.

Irbe, I., Karadelev, M. Latvijas Etnogrāfiskā brīvdabas muzeja koka celtņu mikoloģiskā izpēte. *LLU Raksti* 23 (318), 2009, 103–116.

Irbe, I., Noldt, U., Noldt, G. *Bioloģiskie bojājumi kultūrvēsturiskās ēkās: sēnes un koksnes kukaiņi*. Valsts kultūras pieminekļu aizsardzības inspekcija, dokumenti, pētījumi, 2014.

Irbe, I. Sēnes ēkās. *Vides vēstis* 3, 2008, 52–55.

Irbe, I. *Sēņu bojājumi koksnē. Koks būvniecībā.* STILUS, Rīga, 2007, 217–227.

Noldt, U. Holzzerstörende Insekten in unseren Häusern – Arten, Schäden, Lebensbedingungen, ausgewählte Fallstudien. *Holzforschung Austria, HFA-Schriftenreihe* 35, 2011, 1–25.

Noldt, U. Noldt, G. Koksnes bojātāji Latvijā. *Latvijas arhitektūra* 110, 2013, 98–103.

Noldt, U., Noldt, G. Ķirmji un citi koksnes bojātāji. *Vides vēstis* 3, 2007, 56–57.

Rayner, A.D., Boddy, L. *Fungal decomposition of wood.* Wiley & Sons Ltd., England, NY, 1988, 586 p.

Samson, A. R., Hoekstra, E. S., Frisvad, J. C., Filtenborg, O. *Introduction to food and airborne fungi*. Centraalbureau voor Schimmelcultures, Utrecht, The Netherlands, 2002, 389 p.

Schmidt, O. *Wood and Tree Fungi*. Springer-Verlag, Berlin Heidelber, 2006, 334 p.

Teeri, T. Crystalline cellulose degradation: new insight into the function of cellobiohydrolases. *Trends in Biotechnology* 15, 1997, 160–167.

Vimba, E. *Latvijas sēnes.* Latvijas Universitāte, Botānikas katedra, 1996, (manuskripts).

TREŠĀ NODAĻA

Koksnes aizsardzība pret uguni

Ievads

Koksnes izmantošanas būvniecībā veicināšana ir viena no aktuālākajām 21. gadsimta kokrūpniecības un būvniecības attīstības tendencēm. Koksne ir videi draudzīgs un ekoloģisks atjaunojamais dabas resurs, kuram ir būtiskas priekšrocības veselīgas un estētiskas dzīves telpas nodrošināšanai cilvēkiem. Koksnes būvniecības izaicinājumi saistās ar diviem būtiskiem jautājumiem: ēku ekspluatācijas ilgums un ugunsdrošība. Lai šīs nozares sekmīgi attīstītos, ir jāatrod risinājumi un jāpārņem labās prakses atziņas no zinātnes un prakses. Vēsturiski ir atrodamas liecības par plašiem koka pilsētu ugunsgrēkiem, un koksnes izmantošana būvniecībā krasi sarukusi 20. gadsimtā. Koksne ir degošs materiāls, bet mūsdienīgi inženiertehniskie risinājumi spēj nodrošināt gan cilvēku ugunsdrošību, gan parūpēties par ilgstošu koka ēku mūžu. Šī nodaļa veltīta koksnes degšanas procesa izpratnei, normatīvās vides apskatam par ugunsdrošības jautājumiem, konstruktīvām un ķīmiskām koksnes pretuguns aizsardzības metodēm, kā arī ekspluatācijas īpašību ietekmējošajiem faktoriem.

Terminu un saīsinājumu skaidrojums

Antipirēns *– ķīmiski aktīvas vielas, kas kavē un samazina organisku vielu degšanas procesu un uguns attīstību.*

Degšana *– Degtspējīgas vielas eksotermiska oksidēšanās reakcija, kurā parasti izdalās liesmas un dūmi.*

DSC *– diferenciālā skanējošā kalorimetrija.*

EGOLF *– Eiropas uguns testēšanas, inspicēšanas un sertifikācijas organizāciju apvienība.*

ESM *– elektronu skanējošā mikroskopija.*

FIGRA$_{0,2MJ}$ *– maksimālais parauga siltuma jaudas pieauguma koeficients ar THR robežlieluma vērtību 0,2 MJ un šīs robežvērtības sasniegšanas laiks.*

FIGRA$_{0,4MJ}$ *– maksimālais parauga siltuma jaudas pieauguma koeficients ar THR robežlieluma vērtību 0,4 MJ un šīs robežvērtības sasniegšanas laiks.*

FTIR *– Furjē pārveidojuma infrasarkanā spektroskopija.*

Gruzdēšana *– materiāla lēna degšana bez redzamas gaismas. Gruzdēšanu parasti apliecina dūmi un temperatūras paaugstināšanās.*

HRR *– parauga degšanas laikā izdalītā siltuma jauda no parauga aizdegšanās brīža līdz testa beigām, izslēdzot galvenā degļa degšanas jaudu, par pamatu ņemot 60 s vidējo degšanas jaudu.*

HRR$_{max}$ *– maksimālā degšanas jauda.*

LFS *– liesmas sāniska izplatīšanās no parauga stūra pa garākā spārna virsmu līdz tā tālākai malai augstuma robežās no 500 mm līdz 1000 mm un stabila malas degšana pārbaudes pirmajās 1560 sekundēs.*

NMR *– kodolmagnētiskā spektrometrija.*

Pirolīze – materiāla neatgriezeniska ķīmiska sadalīšanās paaugstinātā temperatūrā bez oksidēšanās.

SMOGRA *– maksimālais dūmu veidošanās ātruma koeficients no dūmu veidošanās daudzuma parauga degšanas laikā un laiks, kad tas tiek sasniegts.*

SPR *– parauga degšanas laikā izdalītais dūmu daudzums no parauga aizdegšanās brīža līdz testa beigām, izslēdzot galvenā degļa degšanas laikā izdalīto dūmu daudzumu, par pamatu ņemot 60 s vidējos degšanas parametrus.*

TGA *– termogravimetriskā analīze.*

THR_{600s} *– no parauga izdalītais kopējais siltuma daudzums 600 s no brīža saskarei ar galvenā degļa liesmu.*

TSP_{600s} *– kopējais izdalījušos dūmu daudzums pārbaudes pirmajās 600 s no galvenā degļa aizdedzināšanas.*

Ugunsaizsardzība *– projekta risinājums, sistēmas, iekārtas, ēkas vai citas būves cilvēku un īpašuma apdraudējuma mazināšanai ar ugunsgrēka atklāšanu, ierobežošanu vai dzēšanu.*

Ugunsizturība *– ēkas, tās sastāvdaļas vai konstrukcijas elementa spēja noteiktu laika periodu atbilst nepieciešamajām ugunsnoturības, viengabalainības un/vai termiskās izolācijas vai citām prasībām, ko nosaka ugunsizturības standartkritēriji.*

Ugunsnoturība *– ēkas konstrukcijas nesošā vai nenesošā elementa spēja noteiktu laika periodu pretoties sagrūšanai pārbaudes apstākļos atbilstoši ugunsizturības standartkritērijiem.*

Ugunsreakcija *– materiāla reakcija, to noteiktos apstākļos pakļaujot uguns iedarbībai.*

Ugunsslodze *– SI vienībās izteikts siltuma daudzums, kas ugunsgrēka gadījumā, ieskaitot būvkonstrukciju degšanu, var izdalīties telpā.*

Vispārēja uzliesmošana *– p*ēkšņa pāreja uz stāvokli, kad aizdega*s visas telpā esošo degtspējīgo materiālu virsmas.*

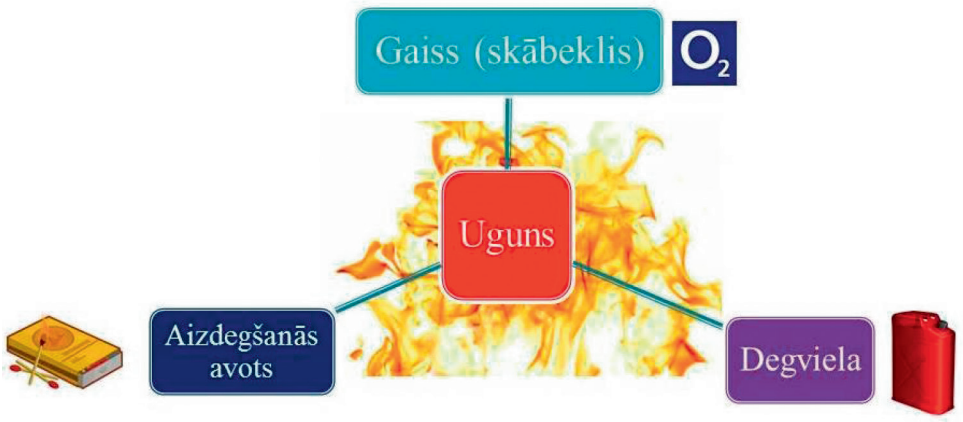
XRD *– rentgena staru difrakcija.*

1. Koka konstrukciju aizsardzība pret uguni

1.1. Ugunsgrēku izcelsme un norise

Ugunsgrēka izcelsmes iemesli var būt visdažādākie. Tie rodas sadzīvē vai darba vidē mehāniskās, elektriskās, ķīmiskās vai staru enerģijas iedarbības rezultātā, atkarībā no situācijas: vai ir nomests nenodzēsts izsmēķis, vai berzes rezultātā detaļā ir paaugstinājusies temperatūra, vai notiek statiskās elektrības lādiņa izlāde. Šo iedarbību rezultātā var rasties liesma, dzirkstele vai sakarsēta virsma, kas savukārt var kalpot kā aizdedzināšanas avots. Gan liesma, gan dzirkstele, gan sakarsētā virsma ir ar paaugstinātu temperatūru, kas saskarē ar degošu vidi atkarībā no apstākļiem var izraisīt materiāla gruzdēšanu vai degšanu ar liesmu. Ja degtspējīgs materiāls ir nonācis saskarē ar augstu temperatūru un ir nodrošināta gaisa vide ar skābekli vai kāds cits oksidētājs, tad degšanas process kļūst stabils, sākas eksotermiskā reakcija, kuras rezultātā izdalās siltums, gaisma, dūmi. Izdalītais siltums savukārt iedarbojas uz degošo materiālu un degšana vēl vairāk paātrinās, izdalot gaismu un dūmus. Degšanas procesā radīto enerģiju raksturo izstarotā siltuma plūsma.

Tātad varētu teikt, ka degšanai nepieciešami trīs pamatnosacījumi: degt spējīgs materiāls (jeb kurināmais), gaisa skābeklis (oksidētājs) un siltums (eksotermiskās reakcijas izraisīšanai un uzturēšanai). Shematiski to var attēlot ar trijstūri, un, ja kāds no nosacījumiem neizpildās, tad degšanas process nav iespējams. (1. att.)



1. att. Degšanas procesa priekšnosacījumi.

Ēku būvēšanā daudz izmanto polimēru (dažādu plastmasu) materiālus un koka konstrukcijas. Ugunsgrēka gadījumā šie materiāli iesaistās degšanas procesā un palielina ēkas ugunsslodzi. Ja šķidrumi parasti deg horizontālā stāvoklī, kad no tiem izdalās noteikts tvaiku daudzums, tad cieti materiāli var degt jebkurā orientācijā. Plastmasas parasti kūst un veido degošus pilienus. Cieti materiāli siltuma iedarbībā izdala gāzveida vielas, kas uzliesmo. Plastmasu degšanas laikā izdalās daudz dūmgāzu, kas satur dzīvībai ļoti bīstamas toksiskas vielas. Degšana vertikālā plaknē notiek daudz intensīvāk nekā horizontālajā. Cietiem materiāliem ir būtiski to atrašanās vieta; piemēram, pie griestiem telpas augšējā plaknē vai grīdas līmenī. Šajās plaknēs ugunsgrēka gadījumā ir krasi atšķirīgi temperatūru apstākļi, kas veicina materiālu uzliesmošanu. Degšanas laikā parasti pieaug siltuma starojuma plūsma, kas savukārt palielina degšanas ātrumu un arī ugunsgrēka izplatīšanās ātrumu. Reālos ugunsgrēkos izolēta degšana notiek tikai tā sākumstadijā līdz brīdim, kad tā izplatās tālu no izcelsmes vietas. Šo efektu var sagaidīt jebkurā telpā, kur ir degošu materiālu virsma. No šī viedokļa bīstamākie ir koridori, tukšumi nišās, kas apdarīti ar degošiem materiāliem un izplata liesmas.

Atšķirībā no plastmasām koksne ir neviendabīgs dabīgo polimēru materiāls. Tās īpašības mainās atšķirībā no virziena (garenvirzienā vai šķērsvirzienā). Galvenās koksnes sastāvdaļas ir celuloze, hemiceluloze un lignīns. Koksnē ir arī mitrums, kas atkarīgs no apkārtējiem apstākļiem. Koksnes sastāvdaļas temperatūras ietekmē sadalās gaistošajās vielās. Koksnes sastāvā ir arī sveķi, kas arī iesaistās degšanas procesā. Ja ugunsgrēka laikā temperatūra sasniedz 1100 °C, tad siltuma starojuma plūsma var sasniegt pat 200 kW m^{-2}.

Lai arī no cik nedegošiem materiāliem tiek būvētas ēkas, vienalga tajās būs lielāka vai mazāka ugunsslodze. Telpās galveno uguns slodzi rada ienesti priekšmeti, mēbeles un iekārtas. Jebkurā telpā ir elektroinstalācija un citas komunikācijas, kuru sastāvā ir degoši materiāli. Līdz ar to vienmēr pastāv aizdegšanās risks.

Degšana var sākties ar gruzdēšanu un tad pāriet degšanā ar liesmu vai arī sākties uzreiz ar liesmu.

Runājot par iekštelpu ugunsgrēka attīstību, vispārēju uzliesmošanu definē kā pāreju no priekšmetu secīgas aizdegšanās (no tieša liesmas kontakta, siltuma starojuma, konvekcijas ceļā vai no atrašanās karsto gāzu slānī) uz situāciju, kad visi telpā esošie degtspējīgie priekšmeti deg (ir pilnībā liesmu apņemti), turklāt deg tik strauji, cik cauri logiem un durvīm piekļūst gaiss (skābeklis). Šī pāreja cauri visai telpai var notikt dažās sekundēs (ja telpa maza un tajā ir daudz degtspējīgu priekšmetu), minūšu laikā (lielās telpās) vai arī nenotikt nemaz – uguns nepietiekama izmēra (līdz ar to – maza siltuma izdalīšanās ātruma) dēļ. Atgriežoties pie vispārējas uzliesmošanas, visaugstākā caurmēra temperatūra ir konstatēta augšējā jeb "karsto gāzu" slānī. Temperatūra apakšējā zonā ir ļoti tuva apkārtējās vides temperatūrai. Tas rada skaidri nošķirtu termisku bojājumu zonu sienu augšdaļā un griestos – sakarā ar karstuma starojamu un konvektīvo pārnesi no ugunsgrēka gāzēm.

Ja karsto gāzu slāņa vidējā temperatūra pārsniedz 600 °C (ar vai bez karsto dūmu aizdegšanās ar liesmu, ko sauc par augšslāņa uzliesmojumu), tad siltuma starojams no šī slāņa pārsniedz telpā esošo degmateriālu aizdedzināšanai nepieciešamo siltuma starojuma plūsmas minimumu; šie degmateriāli pārogļojas un tad aizdegas. Tā ir pāreja uz vispārēju uzliesmošanu. Ja notiek vispārēja uzliesmošana, temperatūra visā telpā tiecas uz maksimumu (800–1000 °C nav nekas neparasts), jo telpas divslāņu vide sabrūk un visa telpa kļūst par sajauktas, nevaldāmas degšanas zonu – no grīdas līdz griestiem. Aktīva sajaukšanās sekmē ļoti efektīvu degšanu, kur ir ļoti augstas temperatūras. Šīs vides ietekmē rodas siltuma starojuma plūsmas, kuru vērtība ir vismaz 120 kW m^{-2}, visu apstaroto degmateriālu virsmas ātri aizdegas un ilgstoši deg.

Pie degmateriālu virsmām pieder paklāji, grīdas klājums, tādi zemu novietoti degmateriāli kā grīdlīstes. Paklāju aizdegšanās rada grīdas līmeņa liesmas, kas pārvietojas zem galdiem un pa citām virsmām, kuras būtu pasargātas no karstuma, ja karstumu radītu tikai lejupslīdošais karsto gāzu siltuma starojums. Tad degšana turpinās visā telpā, līdz pietrūkst degmateriāla vai ugunsgrēku mēģina nodzēst.

Diemžēl telpas degšana pēc vispārējas uzliesmošanas rada daudzus efektus, par kuriem kādreiz domāja, ka tos var izraisīt vienīgi ar uzliesmojoša šķidruma (piemēram, benzīna) palīdzību ļaunprātīgi izraisīti ugunsgrēki.

Sienu apdegums vai pārogļojums no grīdas līdz griestiem var būt radies, gan telpai degot pēc vispārējas uzliesmošanas (neatkarīgi no tā, kā sācies ugunsgrēks), gan no benzīna tvaiku eksplozijas. Paklāju un paliktņu degšana ir normāla parādība telpās, kur ir mūsdienīgi materiāli ar lielu siltuma atdevi – putu poliuretāns un sintētiskie (termoplastiskie) audumi. Šo problēmu saasina tādu šķiedru kā polipropilēns aizvien plašākais pielietojums mazo paklāju augšpuses diegu un visu lielo paklāju pamatņu izgatavošanā. Šie paklāji kūst, sarūk un aizdegas siltuma starojuma plūsmas ietekmē, likdami aizdegties zem sevis esošajiem degtspējīgā putu poliuretāna paliktņiem. Uguns bojājumus zem galdiem un krēsliem, ko agrāk uzskatīja par grīdas līmenī sadegušu šķidrumu pēdām, var būt radījušas paklāja liesmas, kā tas notiek vispārējas uzliesmošanas laikā.

Būvējot ēkas un iekārtojot interjeru, jāapzinās, kādi nosacījumi var radīt visaptverošu aizdegšanos un cik tajā iesaistās būvmateriāli, kā arī tas, kā ar konstrukcijām var ierobežot liesmu un dūmu izplatību.

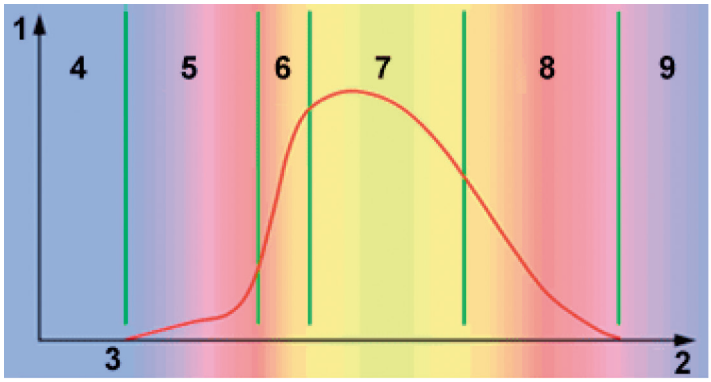
Zinātniskie pētījumi parādīja, ka vispārēja uzliesmošana telpā un laiks, kad tā iestājas, ir lielā mērā atkarīga no:

- aizdedzināšanas avota laukuma;
- aizdedzināšanas avota atrašanās vietas telpā;
- sienu un griestu materiāla.

Telpas forma vispārējo uzliesmošanu ietekmē maz.

Pēc vispārējas uzliesmošanas visi telpas priekšmeti būs aptverti ar liesmām, izdalīsies liels karstuma daudzums un temperatūra telpā var sasniegt 1100 °C. Šajā laikā sāk brukt sienu konstrukcijas, jo uz tām iedarbojas ļoti liela termiskā slodze.

Otrajā attēlā ir parādītas vairākas ugunsgrēka norises fāzes. Maksimālā temperatūra telpā, atkarībā no degšanas apstākļiem, var tikt sasniegta 1–10 minūšu laikā (ja tā nav ilgstoša gruzdēšana). Izvēloties būvmateriālus, svarīgi, lai tie būtu tādi, kas nodrošinātu maksimālo ugunsdrošību; t. i., mazāk degtu paši, mazāk izdalītu siltumu un dūmus telpā, kā arī mazāk pakļautos degšanai, ja gadījumā telpā aizdegas tur ienestie priekšmeti.



2. att. Ugunsgrēka norises fāzes: *1* – temperatūra; *2* – laiks; *3* – aizdegšanās; *4* – 1. fāze – aizdegšanās sākums; *5* – 2. fāze – degšanas lēna attīstība; *6* – 3. fāze – degšanas strauja attīstība; *7* – 4. fāze – vispārēja uzliesmošana; *8* – 5. fāze – degšanas nodzišana; *9* – 6. fāze – degšana nodzisusi.

1.2. Koka izstrādājumi ugunsgrēka apstākļos

Var izdalīt četru veidu cietvielu aizdegšanās tipus. Visizplatītākais aizdegšanās tips ir cietvielu pirolīzes gāzu aizdegšanās. Šajā kategorijā ietilpst arī koksnes materiāli. Vēl ir aizdegšanās no gruzdēšanas vai no iekšējas temperatūras pieauguma, tiešā aizdegšanās – oksidēšanās, aizdegšanās ķīmiskās reakcijas rezultātā, piemēram, sprāgstvielu eksplozija (*V. Babrauskas*, 2003). Turpmāk tiks apskatīts tikai uz koksnes materiālu attiecināmais aizdegšanās tips.

1.2.1. Koksnes degšanas process

Koksnes degšana ir komplicēts process, ņemot vērā, ka koksne ir anizotrops materiāls ar mainīgām fizikālajām īpašībām. Dažādām koku sugām ir atšķirīga uzbūve, turklāt radikāli atšķirīga situācija ir, salīdzinot skujkokus un lapkokus. Koksnes blīvums ir būtisks faktors degšanas procesa norisē, un tas svārstās ļoti plašās robežās – apmēram no 100–1200 kg m^{-3} dažādos ģeogrāfiskajos reģionos augušām koku sugām (*L. Bowyer* u. c., 2003). Koksne vienmēr satur noteiktu ūdens daudzumu, kas ir atkarīgs no gaisa relatīvā mitruma, taču tas ekspluatācijas laikā ir mazāks par šķiedru piesātinājuma mitrumu (25–30 %) dažādām koku sugām, pie nosacījuma, ka koksne nesaņem tiešu ūdens iedarbību no ārējiem faktoriem. Koksnes mitruma saturs ieņem būtisku lomu koksnes degšanas procesā.

Koksnes degšana notiek netieši. Tas nozīmē, ka koksne var aizdegties tikai tad, kad ārējais siltuma starojuma avots ir uzkarsējis koksni līdz pirolīzes temperatūrai, kā rezultātā izdalās pirolīzes gāzes, kas, savienojoties ar skābekli, aizdegas un redzamas kā liesmas. Pirolīzes blakusprodukts ir ogles veidošanās, kas arī piedalās degšanas procesā, bet atšķiras ar tiešu oksidēšanos, kas redzama kā kvēlošana (*T. Hakkarainen* u.c., 2005, *J. König*, 2006).

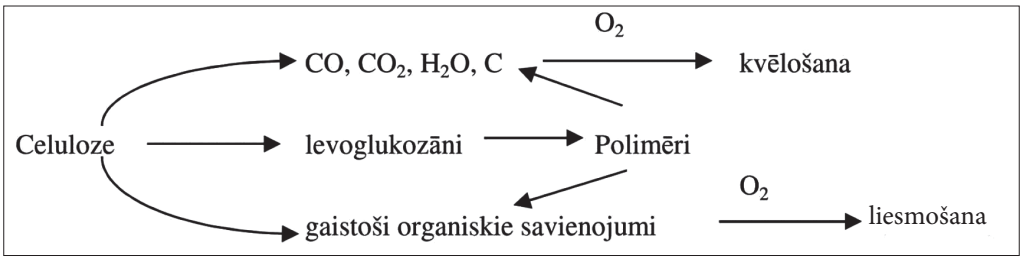
Koksnes degšanu var sadalīt trijos savstarpēji mijiedarbojošos procesos jeb zonās. Pirmajā zonā koksne izžūst un uzsilst ārēja termiskā enerģijas avota ietekmē līdz sadalīšanās temperatūrai ap 573 K (*R. White* un *M. Dietenberger*, 1999), kam seko pirolīze. Pirolīze ir endotermiska materiāla sadalīšanās reakciju virkne ar mazas molekulas masas gaistošos savienojumu un pārogļotā materiāla (ogles) veidošanos. Ogle ir galvenais produkts, ja temperatūra ir zemāka par 573 K, kamēr gaistošo savienojumu pārākums veidojas temperatūrā virs 573 K (*R. White* un *M. Dietenberger*,

1999). Otrajā zonā notiek gaistošo un degtspējīgo savienojumu tvaiku maisījuma ar gaisu atbilstošā attiecībā degšana gāzes fāzē ar liesmu temperatūras intervālā ir no 673 K līdz 773 K (*R. White* un *M. Dietenberger*, 1999). Ja ir pietiekama gaisa skābekļa piekļuve, tad būtiska ogles oksidācija sākas ap 473 K ar divām intensitātes smailēm 633 K un 793 K. Šī ogles oksidācija izpaužas kā kvēlošana ar nedegoša neorganiskā atlikuma – pelnu veidošanu. Šī cietās fāzes oksidācija nenotiks, ja sadegšana ar liesmu liedz svaiga gaisa piekļuvi ogles virsmai (*R. White* un *M. Dietenberger*, 1999).

Koksne ir daudzu komponentu savienojums ar neviendabīgu struktūru un sastāvu. Bez degošiem savienojumiem koksne satur nelielu daudzumu neorganisko vielu, gan koksnes komponentu sastāvā, gan piemaisījumu veidā, piemēram, smiltis, māli. Pirolīzes norise ir atkarīga ne tikai no koksnes sastāva un uzbūves, bet arī no koksnes izplešanās un pārogļotās daļas saraušanās, pārneses procesiem porās un uz reakcijām un fizikāliem procesiem, uz pārogļotās koksnes un neizreaģējušās koksnes virsmas veidojoties otrējiem pirolīzes produktiem un to sekojošām pārvērtībām. Koksni veidojošo vielu ķīmisko saišu saraušanā veidojas fragmenti vienkāršu vielu un radikāļu veidā. Reaģētspējīgie radikāļi un vienkāršāki savienojumi ar aktīvām funkcionālām grupām difundē no veidošanās vietas gan pretēji pirolīzes frontes virzībai, gan neizreaģējušās koksnes virzienā un savstarpējās reakcijās veido gan vienkāršākus, gan sarežģītus savienojumus. Zināšanas par pirolīzi ir mazāk detalizētas nekā par gāzes fāzē notiekošiem procesiem. Eksistējoši modeļi ir balstīti tikai uz empīriskiem datiem, un to trūkums ir tas, ka tie pareizi tikai šaurās apstākļu robežās un ekstrapolēšana uz citiem apstākļiem noved pie nereālistiskām prognozēm.

Lai notiktu koksnes aizdegšanās un degšana ar liesmu, nepieciešama gaisa skābekļa un koksnes termiskās sadalīšanās gāzveida produktu degmaisījuma izveidošanās. Novērojama liela atšķirība visu triju koksnes galveno sastāvdaļu celulozes, hemicelulozes un lignīna pirolīzē. Hemiceluloze sadalās visvieglāk, un tā gandrīz pilnīgi sadalās 220–315 °C intervālā. Celulozes pirolīze galvenokārt notiek 315–400 °C intervālā ar konversiju apmēram 70 %, kamēr lignīna sadalīšanās notiek ļoti izstieptā temperatūru diapazonā 150–900 °C un puse lignīna pārvēršas oglē. Relatīvi zemā temperatūrā (>500 °C) hemicelulozes un lignīna pirolīze bija eksotermiskas reakcijas, kamēr celulozes pirolīze notika endotermiski. Augstā temperatūrā situācija ir pretēja (*H. Yang* u. c., 2007). H. Jangs, izmantojot ar termogravimetrisko iekārtu (TGA) līnijā saslēgtu infrasarkano spektrometru (FTIR), konstatēja, ka CO_2 izdalīšanos galvenokārt nosaka primārā pirolīze, kamēr sekundārā pirolīze ir galvenā CO un CH_4 emisijas avots. CO_2 un CH_4 galvenokārt izdalījās 400–600 °C, ūdeņradis sāka izdalīties 400 °C temperatūrā un tā izdalīšanās palielinājās līdz ar temperatūras paaugstināšanos. Hemicelulozei bija lielāks CO_2 un CO iznākums, kamēr lignīnam lielāka ir metāna emisija. Celulozei lielāko CO iznākumu dod karbonilgrupu atdalīšanās. Karbonilsavienojumi un ēteri galvenokārt izdalījās zemākā temperatūrā – 200–400 °C no hemicelulozes un 300–450 °C no celulozes. Atšķirība izskaidrojama ar trim komponentiem raksturīgo ķīmisko uzbūvi: hemicelulozes satur vairāk karboksilgrupu (COOH), kamēr celulozei vairāk hidroksilgrupu (OH) un C-O saišu, bet lignīnam vairāk metoksilgrupu (-OCH_3). Aromātiskās sistēmas un metoksigrupu esamība lignīnā ir cēlonis lielākai H_2 un CH_4 izdalīšanai. Pirolizējot komponentus caurulē, kas saslēgta līnijā FTIR, hemiceluložu lielāks karboksilgrupu saturs nosaka lielāko CO_2 iznākumu (*H. Yang* u. c., 2007).

Koksnes struktūras galvenajai sastāvdaļai – celulozei ir viduvēja termiskā stabilitāte. Tās termiskās sadalīšanās agrīnajās stadijās, kad temperatūra vēl ir relatīvi zema, notiek depolimerizācija dehidratācijas dēļ. Galvenie produkti ir CO, CO_2, ūdens un ogle, kam skābekļa klātienē notiek kvēlojoša aizdegšanās, kas palielina temperatūru. Augstākā temperatūrā depolimerizācijā sāk dominēt anhidromonosaharīdu, ieskaitot levoglukozānus, veidošanās *trans*-glikozīdēšanās reakcijās (*S. Hribernik* u. c., 2007). Gaistošajiem organiskiem savienojumiem augstā temperatūrā sajaucoties ar gaisa skābekli, tie uzliesmo.



3. att. Celulozes pirolīze un sadegšana.

Celulozes sadalīšanā, pakāpeniski paaugstinot temperatūru, novēro vairākus sadalīšanās posmus. Pirmie masas zudumi veidojas 100 °C temperatūrā, zaudējot mitrumu, kam seko ātra masas izmaiņa 150–350 °C temperatūrā, kad notiek galvenā celulozes sadalīšanās, un 350 °C temperatūrā seko lēna ogles oksidācija ar lēnu masas izmaiņu. Temperatūru diapazons, kurā notiek katra sadalīšanās fāze, ir atkarīgs no celulozes parauga un temperatūras izmaiņas ātruma (*J. Sunol* u. c., 2003; *S. Liodakis* u. c., 2002; *J. Kaloustian* u. c., 2001; *P. Aggarwal* u. c., 1997).

J. Domínguez u. c., (2008) novēroja, ka ar organosolviem izdalīta lignīna 17 paraugu aprēķinātā maksimālā sadalīšanās temperatūra (T_d) pēc termogravimetriski noteiktā maksimālā reakcijas ātruma ir robežās no 262 °C līdz 389 °C ar vidējo vērtību 340 °C. Desmit procentu lignīna konversijas temperatūra ($T_{10\%}$) attiecīgi bija 251–320 °C un 270 °C. Pelnu saturs zem 4%. Pēc *Borchardt-Daniels* metodes aprēķinātās n-tās kārtas aktivācijas enerģija ir no 17,9 līdz 42,5 kJ $mols^{-1}$ ar vidējo vērtību 28,1 kJ $mols^{-1}$

Apskatot koksnes elementa degšanas procesu, var izdalīt vairākas fāzes viena kokmateriāla elementa šķērsgriezumā. Aprakstot degšanas modeli (4. att.), attēloti koksnes elementu degšanas pamatprincipi un notiekošie procesi (*H. Janssens*, 2004, *T. Hakkarainen* u. c., 2005). Sākotnēji ir nepieciešams ārējs siltuma starojuma avots, kas var būt gan tiešas liesmas, gan siltuma starojuma veidā. Pakļaujot koksni uzsilšanas procesam virzienā no septītās zonas uz pirmo zonu (4. att.), var izdalīt piecas zonas, kurās ir dažādas temperatūras. Šo zonu platums nav noteikts, bet tas var atšķirties atkarībā no dažādiem apstākļiem. Pirmajā zonā koksnes ir ar noteiktu mitruma saturu, kāds tas bija pirms parauga aizdegšanās, un temperatūra šajā zonā nekad nav lielāka par 100 °C. Otrā zona ir mitruma iztvaikošanas zona, kur koksnes temperatūra ir sasniegusi 100 °C un tā turpina pieaugt virzienā uz liesmas pusi. Iztvaicētais mitrums pārvietojas abos virzienos, gan liesmas virzienā, gan pretējā, kur vēsākajā koksnes daļā tas atkal kondensējas. Trešajā zonā koksne ir pilnībā izžuvusi un turpinās temperatūras pieaugšana līdz aptuveni 200–250 °C. Ceturtajā zonā notiek pirolīzes process, kad ķīmisko reakciju rezultātā rodas pirolīzes gāzes, kas pārvietojas virzienā uz liesmu caur ogles slāni piektajā zonā un sadeg ar redzamu liesmu septītajā zonā. Piektajā zonā noris tiešs oksidēšanās process, kad ogle reaģē ar gaisa skābekli, un tas redzams kā kvēlošana. Ogles apjoms ir ievērojami mazāks nekā koksnes sākotnējais tilpums, līdz ar to novērojama ogles sarukšana, plaisāšana un mazu daļiņu atdalīšanās (*H. Janssens*, 2004, *T. Hakkarainen* u. c., 2005). Viens nevēlams faktors ir ogles kvēlošana, ko veicina gaisa plūsma, pienesot oglei skābekli, kā rezultātā ogle oksidējas un kvēlošanas temperatūra ir apmēram 600–700 °C vai pat augstāka lielākas gaisa plūsmas gadījumā (*F. Browne*, 1957). Ogles oksidēšanās temperatūra koksnei var sasniegt pat 1450 – 1515 °C temperatūru (*K. Ragland*, 1991).

4.att. Koksnes elementa degšanas principiālā shēma.

Analizējot dziļāk pirolīzes procesu no ķīmijas viedokļa, koksne jāsadala trīs pamatsastāvdaļās – celuloze, lignīns un hemicelulozes. Visātrāk noārdās un pirolīzes produktus sāk izdalīt lignīns – apmēram 200 °C, tad hemicelulozes – ap 225 °C un beidzot arī celuloze – ap 370 °C temperatūrā (*R. Rowell*, 2005).

Koksnes pirolīzes produkti un to procentuālais sadalījums: (*F. Shafizadeh*, 1984)

- acetaldehīds 2,3 %;
- furāns 1,6 %;
- acetons 1,5 %;
- propenāls 3,2 %;
- metanols 2,1 %;
- 2,3-butadiēns 1,3-butadiēns 2,0 %;
- 1-hidroksipropān-2-ons 2,1 %;
- glioksāls 2,2 %;
- etiķskābe 6,7 %;
- 5-metil-2-furaldehīds 5-hidroksimetilfurfurāls 0,7 %;
- skudrskābe 0,9 %;
- 2-fufurolalkohols α-furilspirts 0,5 %;
- oglekļa dioksīds 12,0 %;
- ūdens 18,0 %;
- ogle 15,0 %;
- darva (pie 600 °C) 28,0 %.

Daudzi autori ir modelējuši koksnes degšanas procesu un ir izstrādāti vairāk nekā 50 dažādi matemātiskie modeļi koksnes pirolīzes modelēšanai. Sarežģītībā tie ievērojami atšķiras atkarībā no pieņēmumiem un vienkāršojumiem, izslēdzot kādu no ietekmējošajiem faktoriem. Ir izstrādāts vispārīgs koksnes degšanas modelis (1. vienādojums), kas balstīts uz enerģijas nezūdamības likumu (*I. Wichman*, 1989):

$$\rho \cdot c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla\left(\rho_g \cdot \overline{v}_g \cdot c_g \cdot T\right) = \nabla\left(k \cdot \nabla T\right) - \dot{r}_v\left(\Delta h_v + \Delta h_w\right) - \dot{r}_p \cdot \Delta h_p\,, \qquad (1.)$$

kur ρ – koksnes, daļēji pārogļojušās koksnes vai ogles blīvums, kg m^{-3};
c_p – īpatnējais sadegšanas siltums koksnei, daļēji pārogļojušai koksnei vai oglei, J kg^{-1} K^{-1};
T – temperatūra, K;
t – laiks, s;
ρ_g – pirolīzes gāzu blīvums, kg m^{-3};
v_g – gaisa plūsmas vektors, m s^{-1};
c_g – īpatnējais pirolīzes gāzu sadegšanas siltums, J kg^{-1} K^{-1};
k – koksnes, daļēji pārogļojušās koksnes vai ogles siltumvadītspēja, W m^{-1} K^{-1};
$\dot{r}_v$ – ūdens iztvaikošanas intensitāte, kg s^{-1};
Δh_v – ūdens iztvaikošanai nepieciešamais siltuma daudzums, J kg^{-1}
Δh_w – papildu siltuma daudzums, kas nepieciešams ūdens iztvaicēšanai no koksnes, J kg^{-1};
$\dot{r}_p$ – pirolīzes gāzu izdalīšanās intensitāte, kg s^{-1};
Δh_p – pirolīzei nepieciešamais siltums.

Lai gan šis vienādojums šķiet samērā vienkāršs, ir ļoti grūti to atrisināt, jo materiāla īpašībām ir momentāns raksturs, piemēram, koksnes siltumvadītspēja ir izsakāma kā funkcija no temperatūras, koksnes blīvuma un mitruma satura. Eksperimentāli ir mēģināts iegūt rezultātus, kas šo mainīgo faktoru ietekmi aizvietotu ar tuvinātu konstanti, kas attiecināma noteiktam temperatūras, koksnes blīvuma un mitruma satura diapazonam (*M. Janssens*, 2004).

Vienu no vispilnīgākajiem modeļiem ir izstrādājis *B. Fredlund* (1993). Šis modelis ietver masas pārnesi un ogles oksidēšanās algoritmus, bet tajā nav ietverts ogles sarukšanas faktors. Savukārt *M. Janssen* (1994) izstrādājis mehānismu, kā ietvert koksnes, daļēji pārogļojušās koksnes un ogles termiskās īpašības, un izstrādājis vienas dimensijas matemātisko modeli, kas arī balstās uz enerģijas nezūdamības likumu (2. vienādojums):

$$\rho \cdot c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial}\left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial x}\right) - \left(\Delta h_v + \Delta h_w\right)\rho_0 \frac{\partial u}{\partial t}\,, \qquad (2.)$$

kur x – garuma koordināte, m;

ρ_0 – absolūti sausas koksnes blīvums, kg m^{-3};

u – mitruma saturs pēc masas, kg.

2. vienādojums balstīts uz šādiem pieņēmumiem:

- koksnes īpašības tiek piemērotas, kad T≤ 200 °C;
- ogles īpašības izmanto, ja T≥800 °C;
- masas vidējās svērtās metodes pielietošana, ja 200 °C < T < 800 °C;
- ūdens iztvaikošanas temperatūra T=100 °C;
- pirolīzes siltums vienāds ar 0;
- ogles sarukšana tiek ņemta vērā;
- vienādojumu risina, izmantojot ātri mainīgu funkciju diferencēšanas metodi.

1.2.2. Koksnes aizdegšanās un pārogļošanās

Koksnes produktiem īpaši izteikta aizdegšanās un uguns attīstība atkarībā no materiāla biezuma. *T. Hakkarainen* u. c. (2005) izdala termiski biezus un termiski plānus materiālus, un, runājot par koksnes materiāliem, tiek minēts, ka termiski plāni ir koksnes materiāli, kuru biezums nepārsniedz 10 milimetrus.

Termiski plāniem koksnes materiāliem aizdegšanās laiku nosaka pēc sakarības (*T. Hakkarainen* u. c., 2005):

$$t_{ig} = \frac{\rho \cdot c \cdot L_0 (T_{ig} - T_0)}{q''_{net}}, \tag{3.}$$

bet termiski bieziem koksnes materiāliem aizdegšanās laiku nosaka pēc sakarības (*T. Hakkarainen* u. c., 2005):

$$t_{ig} = \frac{\frac{\pi}{4} \rho \cdot c \cdot k (T_{ig} - T_0)^2}{q''^{\,2}_{net}}, \tag{4.}$$

kur t_{ig} – materiāla aizdegšanās laiks, s;

ρ – materiāla blīvums, kg m^{-3};

c – materiāla īpatnējā siltumietilpība, kJ kg^{-1} K^{-1};

L_0 – materiāla biezums, m;

T_0 – apkārtējās vides temperatūra, °C;

T_{ig} – materiāla aizdegšanās temperatūra, °C;

q''_{net} – siltuma starojums, kW m^{-2};

k – materiāla siltumvadītspēja, J kg^{-1} K^{-1}.

Vissvarīgākais faktors ugunsgrēku attīstībā ir dažādu materiālu aizdegšanās spēja jeb reakcija uz uguni vai siltuma starojumu. Daudzām cietvielām, to skaitā arī koksnei, ir pašaizdegšanās temperatūra, pie kuras materiāls uzliesmo bez ārēja liesmas avota, notiekot spontānam oksidēšanās procesam. Koksnes pašaizdegšanos zinātnieki ir pētījuši jau no 19. gs. *V. Babrauskas* (2001) apkopojis dažādu pētījumu datus un secinājis, ka nav vienota viedokļa par koksnes pašaizdegšanās temperatūru. Dažādos avotos norādītas temperatūras no 204 līdz 530 °C. Šāda datu atšķirība saistīta ar diviem mainīgajiem faktoriem, kas ietekmē koksnes pašaizdegšanos, – tie ir siltuma starojums un laiks. Zemākā temperatūrā un ilgākā laikā var notikt koksnes pašaizdegšanās, un, ja eksperimenti veikti īsā laika periodā, tad minimālā pašaizdegšanās temperatūra ir augstāka.

Lai gan koksne ir degošs materiāls, pareizi projektētas koka konstrukciju ēkas ir pazīstamas ar labiem ugunsdrošības rādītājiem ugunsgrēku laikā. Viens no skaidrojumiem meklējams koksnes degšanas procesa norisē un ogles fizikālajās īpašībās. Ogles slānim ir ļoti labas siltumizolācijas īpašības, kas pasargā koksni no uzkaršanas. Kombinācijā ar masīvām koka konstrukcijām šī koksnes

īpašība nodrošina konstrukciju augsto ugunsizturību, pie tam koksnes pārogļošanās ātrums ir konstants un viegli prognozējams (*R. White*, 2000). Uz pārogļošanās ātruma paredzēšanu darbojas arī ugunsdrošu konstrukciju projektēšanas normas LVS EN 1995-1-2. Standarts nosaka dažādus pārogļošanās ātrumus –0,5–1 mm min^{-1} dažādiem kokmateriāliem. Pārogļošanās ātrums ir atkarīgs no koksnes blīvuma, mitruma satura un ārējā siltuma starojuma.

Koksnes pārogļošanās ātrumu ir pētījuši daudzi autori. Iegūtie rezultāti svārstās plašās robežās – no 0,5 līdz 2 mm min^{-1}, kas skaidrojams ar dažādiem ietekmējošajiem faktoriem. Visi pētījumi veikti augstos siltuma starojuma apstākļos 35–100 kW m^{-2}. No koksnes degšanas teorijas ir skaidrs, ka galvenais faktors koksnes degšanai ir koksnes uzsilšana līdz pirolīzes temperatūrai (*E. Schaffer*, 1967; *R. White,* 2000; *T. Hakkarainen* u. c. 2005; *J. Hientaniemi*, 2005; *E. Hugi* u. c., 2007). *J. Urbas* un *W. Pārker* (1993) veikuši pētījumu, mērot koksnes temperatūru, kas pakļauta dažādam siltuma starojumam. Tika iegūti dati, ka zemākā siltuma starojuma ietekmē – 20 kW m^{-2} koksnes virsmas temperatūra bija 600 °C, bet, paaugstinot siltuma starojumu 35, 65 un 80 kW m^{-2}, novērota 800 °C temperatūra, kas apliecina, ka, paaugstinot siltuma starojumu virs noteiktas kritiskās siltuma starojuma vērtības, koksnes virsmas temperatūra vairs nepieaug. Arī *P. Rezka* un *J. Torero* (2006) veikuši pētījumu ar koniskā kalorimetra metodi, nosakot koksnes uzsilšanu dažādos siltuma starojumos. Autori strādājuši pie koksnes degšanas modeļa izstrādes. Iegūtie rezultāti parāda, ka, samazinoties siltuma starojumam, radikāli mainās temperatūras sadalījums koksnē.

Veicot pētījumu par dažādu koku sugu koksnes pārogļošanās ātrumu, to pakļaujot standarta ISO 834 temperatūras iedarbībai, secināts, ka egles pārogļošanās ātrums ir 0,8 mm min^{-1}, priedes 0,6 mm min^{-1}, ozola un bangosi pārogļošanās ātrums ir 0,43 mm min^{-1} un tīkkokam tas ir 0,38 mm min^{-1}.

Savukārt rādītāji, kas iegūti, veicot pētījumu, kur egles paraugiem mitrums ir 8 % un 20 % un blīvums 350 kg $m^{-3} \leq p \leq 500$ kg m^{-3}. Savukārt dižskābarža paraugiem mitrums ir 8% un 20%, blīvums 690 kg $m^{-3} \leq p \leq 720$ kg m^{-3}.

1. tabula. **Dažādu koku sugu pārogļošanās ātrums pēc ISO 834 temperatūras iedarbības pārbaudes metodes**

Nr.	Koku suga	Mitrums, %	Blīvums, kg m^{-3}	Kontrolmērījums, mm min^{-3}	Mērījums pēc pārbaudes, mm min^{-3}
1 2	Egle	8 20	433 459	0,74 0,68	0,71 0,63
1 2	Dižskābardis	8 20	700 689	0,82 0,59	0,80 0,72

Pēc šī pētījuma veikšanas tika secināts, ka koksnes blīvuma ietekme uz kokmateriāla degšanas ātrumu nav visai liela, kā agrāk tas tika pieņemts (*Deutsches Gesellschaft fur Holzforschung* e.V, 1995).

1.2.3. Koksnes materiālu degšanas ietekme uz ugunsgrēka attīstību

Skandināvijas valstīs un arī Latvijā daudzas ēkas tiek būvētas no dažāda veida koka konstrukcijām, tās tiek izmantotas ārsienu, pārsegumu, starpsienu un arī dizaina elementu izveidē.

Koka konstrukcijas ugunsgrēka gadījumā neizliecas, kā tas notiek ar metāla konstrukcijām, kad tās sasniedz kritisko temperatūru, bet sabrūk, kad tiek sasniegts kritiskais šķērsgriezums, jo notiek vienmērīga koksnes uzsilšana un pirolīze. Pašlaik populāra ir ēku renovācija ar moderniem materiāliem, kur vecās koka konstrukcijas saglabājas kā pamatelementi, bet tās ēkas iekšpusē apšuj ar ģipša plāksnēm un izolācijas vati. Praksē arvien vairāk sastopami varianti, kad ēku nosiltina no ārpuses, apdarot koka konstrukcijas ar dekoratīviem un siltumizolācijas materiāliem (*A. Buchman*, 2006).

Ugunsgrēka gadījumā koka konstrukcijas diemžēl sastāda ievērojamu uguns slodzi un aktīvi piedalās degšanas procesā, tādēļ zinātnieki jau ilgstoši strādā pie dažādu koksnes uguns aizsarglīdzekļu izveides.

Ugunsgrēku attīstībā galvenā loma ir materiālu sadegšanas siltumam un pirolīzes ātrumam. Attiecinot uz visām koku sugām, *V. Babrauskas* (2003) norāda, ka pilnais sadegšanas siltums koksnei ir 18,5 MJ kg^{-1}, bet – salīdzinājumam – polietilēnam 44,2 MJ kg^{-1}.

Ar skābekļa bumbas metodi noteiktais augstākais sadegšana siltums ir atšķirīgs no faktiskā, jo netiek ņemts vērā koksnes mitruma saturs, un būvkonstrukcijām tas ir ap 13 MJ kg^{-1} (*M. Dietenberger*, 2002). Koksnes sadegšanas siltums galvenokārt ir atkarīgs no lignīna, celulozes un ekstraktvielām, kas ietekmē dažādu koku sugu sadegšanas siltumu. Lignīna sadegšanas siltums ir 25–28 MJ kg^{-1}, bet celulozei tikai 15–17 MJ kg^{-1} (*P. Niemz*, 1993). Jo mazāks ir materiāla sadegšanas siltums un pirolīzes ātrums, jo lēnāk attīstās ugunsgrēks un var pat būt situācija, ka materiālu degšanā izdalītais siltums ir nepietiekams, lai uzturētu degšanas procesu. Pētījumā par pirolīzei nepieciešamo siltuma daudzumu noskaidrots, ka minimālais siltuma daudzums degšanas norisei ir 2,5–3,2 MJ kg^{-1}. Dažādām koku sugām šīs vērtības ir atšķirīgas, turklāt skujkokiem šis rādītājs ir par 20% lielāks nekā lapkokiem. Tas nozīmē, ka koksnei ir jāpievada ap 3 MJ enerģijas uz 1 kg, lai varētu notikt pirolīzes process. Turklāt vēl ir nepieciešams noteikts siltuma daudzums ūdens iztvaicēšanai un izvadei no koksnes – aptuveni 2,5–3 MJ kg^{-1}, kas liela mitruma satura gadījumā sastāda ievērojamu daļu no maksimāli iespējamās siltumenerģijas, kas tomēr būtiski mazāka par koksnes vielas sadegšanā izdalīto siltuma enerģiju (*M. Janssens*, 1993). Pirolīzei nepieciešamais siltuma daudzums ir atkarīgs no šķiedru orientācijas 1,5–3,0 MJ kg^{-1} šķiedru virzienā un 2,5–3,5 MJ kg^{-1} šķērsām šķiedrām. Šī īpatnība varētu būt skaidrojama ar koksnes īpatnējo siltumvadītspēju, kas ir atšķirīga šķiedru virzienā un šķērsām šķiedrām (*M. Spearpoint* un *J. Quintiere*, 2000).

1.2.4. Koksnes konstrukciju ugunsdrošību ietekmējošie faktori

Koksnes materiālu ugunsizturība, ugunsreakcija un uguns attīstība ir atkarīga no ļoti daudziem faktoriem (*M. Spearpoint* un *J. Quintiere*, 2000). Visu faktoru ietekme nav noskaidrota.

Izanalizējot literatūras avotus saistībā ar koksnes materiālu degšanas procesiem, var izdalīt sekojošus ietekmējošos faktorus (*T. Hakkarainen* u. c., 2005):

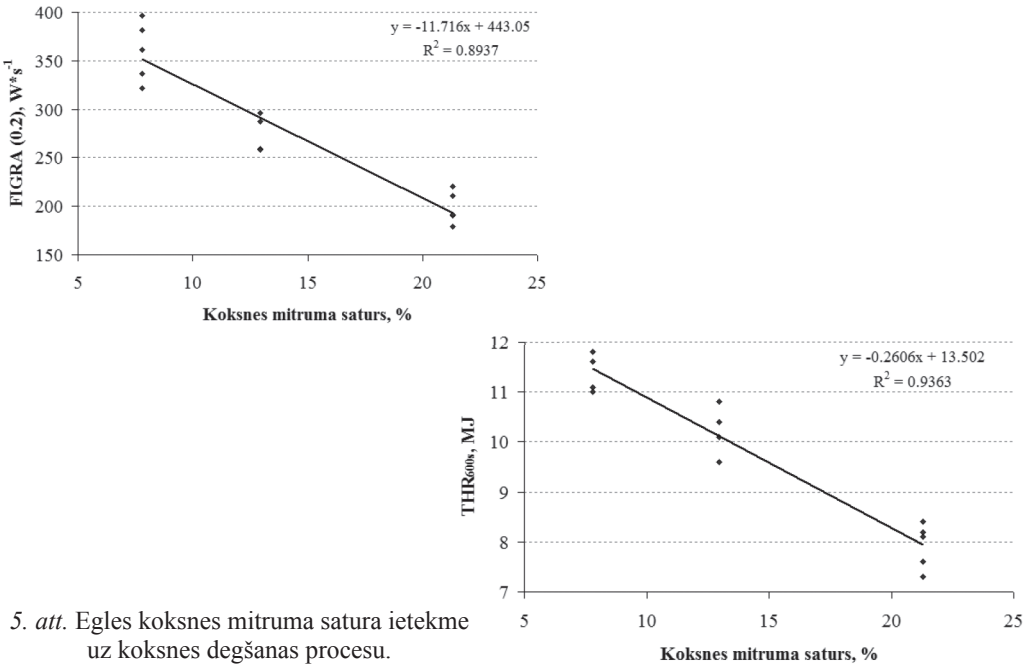
- atsevišķu elementu izmēri – šķērsgriezums;
- koksnes mitruma saturs;
- konstruktīvais risinājums;
- koku suga;
- koksnes materiālu veids, kompozītu materiāli;
- koksnes modifikācija (ķīmiskā, termiskā, mehāniskā);
- apdares materiāli, to veids un daudzums;
- apstrāde ar antipirēniem;
- materiālu kombinācijas.

Visi šie faktori var atstāt lielāku vai mazāku iespaidu uz ēku ugunsdrošību. Turklāt visu faktoru ietekme uz koka konstrukciju ugunsdrošību ir maz pētīta. Koksnes ugunsreakciju ietekmējošie faktori plašāk pētīti *E. Bukšāna* promocijas darbā, (2010).

Minētie koksnes konstrukciju ugunsdrošību ietekmējošie faktori var radīt savstarpējās mijiedarbības efektu, kas var gan uzlabot ugunsizturību, gan radīt neparedzētus riskus.

Koksnes mitruma saturs tieši ietekmē koksnes degšanas procesu. Pastāv cieša korelācija starp mitruma saturu koksnē un rādītājiem FIGRA un THR_{600s}. Lai gan visi būvizstrādājumi tiek testēti kondicionētā stāvoklī un mitruma saturs faktiski neietekmē būvizstrādājuma klasifikāciju, tomēr jāņem vērā fakts, ka reālais koksnes mitrums var būtiski atšķirties no standarta 10 % mitruma un būtiski ietekmēs koka izstrādājumu degšanu konkrētos apstākļos. Pastāvot dažādām ēku ekspluatācijas klasēm, koksnes līdzsvara mitrums var būt no 8 līdz 25 %, un pie šāda koksnes mitruma satura izkliedes diapazona ir vērojamas krasas koksnes materiālu ugunsreakcijas parametru izmaiņas. Piemēram, FIGRA sausiem (7%) egles zāģmateriāliem ir par 81% augstāks nekā mitriem (21 %) egles koksnes zāģmateriāliem un THR attiecīgi par 44 % augstāks.

Egles koksnes degtspēja atkarībā no koksnes mitruma satura ir parādīta 5. attēlā.



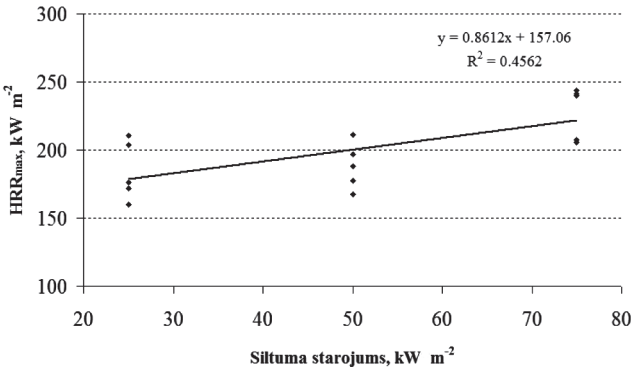
5. att. Egles koksnes mitruma satura ietekme uz koksnes degšanas procesu.

Koksnes mitruma saturs neietekmē arī dūmu veidošanās rādītājus SMOGRA un TSP_{600s}, kas gan vairāk ir saistīts ar ūdens tvaiku pieaugumu dūmgāzēs, nevis nepilnīgu sadegšanu.

Koku sugu ietekme uz ugunsreakcijas parametriem ir būtiska – līdz 20 % FIGRA indeksa un līdz 80 % THR_{600s} starpība starp Latvijā augošajām koku sugām, un tā ir atkarīga galvenokārt no koksnes uzbūves īpatnībām. Daudzu zinātnieku paustā teorija, ka koksnes blīvums ir galvenais degšanas procesu ietekmējošais faktors, neapstiprinājās, salīdzinot dažādu koku sugu ar līdzīgu blīvumu degšanas parametrus.

Degot lapkoku koksnei, izdalīto dūmu daudzums ir būtiski mazāks nekā degot skujkokiem, kas ļauj koksnes materiālus klasificēt ar s1 ugunsreakcijas papildu indeksu.

Ārējam siltuma starojumam ir būtiska ietekme uz koksnes aizdegšanās laiku, kas mainās kā pakāpes funkcija no siltuma starojuma vērtībām, kā arī ievērojama ietekme uz koksnes degšanas jaudu, kas mainās pēc lineāras funkcijas atkarībā no siltuma starojuma. Siltuma plūsmas ietekme uz koksnes degšanas procesu dota 6. attēlā.



6. att. Ārējā siltuma starojuma ietekme uz maksimālo koksnes degšanas jaudu.

Zinot faktu, ka koksne reālā ugunsgrēka apstākļos var tikt pakļauta lieliem siltuma starojumiem, kas pārsniedz 100 kW m^{-2}, būtu jāņem vērā šī faktora ietekme uz koksnes pārogļošanās procesu.

Koksnes materiālu izmantošana dažādos konstruktīvajos risinājumos maina arī konstrukciju ugunsreakcijas un ugunsdrošības parametrus. Konstrukciju ugunsreakcijas parametrus ietekmē virsmu kvalitāte, koksnes šķiedru orientācija, kā arī atsevišķu elementu izmēri un to izvietojums, ko, veiksmīgi izmantojot, var panākt labu ēku ugunsdrošību bez ķīmiskiem ugunsaizsardzības līdzekļiem. Koka būvizstrādājumu konstruktīvā aizsardzība ir labi attīstīta tādās valstīs kā Vācija, Austrija, Šveice, savukārt koksnes ķīmisko ugunsaizsardzību vairāk praktizē Eiropas ziemeļvalstis. Ja koksnes materiāli ir definējami kā termiski biezi, tad to ugunsreakcijas klase nav zemāka par D, tomēr atsevišķu elementu izmēri un to izvietojums var vairākkārtīgi palielināt kopējo izdalīto siltuma daudzumu, kas savukārt paātrina vispārējo uzliesmošanu ugunsgrēka gadījumā.

Pētījumos ir konstatēts, ka apdares materiāli neatstāj būtisku ietekmi uz ugunsreakcijas klasifikācijas parametriem ar antipirēniem neapstrādātai koksnei, jo to daudzums ir mazs uz laukuma vienību. Savukārt ar antipirēnu apstrādātas koksnes papildu apdares procesi ļoti bieži samazina ugunsaizsardzību, pat līdz neaizsargātas koksnes degšanas līmenim. Līdz ar to katrs ugunsaizsardzības risinājums jāizvērtē kombinācijā ar paredzētajiem bioloģiskās aizsardzības apdares materiāliem.

Koksnes termiskā modifikācija un acetilēšana pasliktina ugunsreakcijas parametrus, un ietekme var būt kritiska materiāla pāriešanai zemākā ugunsreakcijas klasē.

1.3. Ugunsdrošības testēšanas metodes un būvizstrādājumu klasifikācija

Lai nodrošinātu harmonizētu pieeju ugunsdrošības jautājumiem Eiropas Savienībā, ir izveidota būvizstrādājumu ugunsdrošības klasifikācijas sistēma, ko aptver standartu EN 13501 grupa. Obligātu būvizstrādājumu klasifikāciju nosaka Eiropas Parlamenta un Padomes Regula (ES) Nr. 305/2011.

EN 13501 standartu grupa:

- EN 13501-1 Būvkonstrukciju un būvelementu klasifikācija pēc to reakcijas uz uguni. 1. daļa: Klasifikācija, izmantojot testēšanas datus no ugunsreakcijas testiem;
- EN 13501-2 Būvkonstrukciju un būvelementu klasifikācija pēc to reakcijas uz uguni. 2. daļa: Klasifikācija, pielietojot ugunsizturības testa datus, izņemot ventilācijas sistēmām paredzētos izstrādājumus;
- EN 13501-3 (ēku inženieriekārtu instalācijas);
- EN 13501-4 (dūmu kontroles sistēmu ugunsizturība);
- EN 13501-5 (jumtu ugunsizturība);
- EN 13501-6 (kabeļu ugunsizturība).

Klasifikācijas sistēma iedalās sešās daļās, taču visplašāk būvizstrādājumiem piemērotā klasifikācija ir materiālu ugunsreakcijas klasifikācija un ugunsizturības klasifikācija. Visplašāk praksē lieto pirmās divas daļas. Standarts EN 13501-1 nosaka būvmateriālu klasifikāciju pēc to reakcijas uz uguni, savukārt standarts EN 13501-2 nosaka būvelementu un konstrukciju ugunsizturības klasifikāciju. Galvenā atšķirība starp šīm divām metodēm ir novērtēšanas princips. Ugunsreakcija apraksta materiālu īpatnējās īpašības ugunsgrēka attīstības sākuma stadijā, galvenos raksturlielumus nosakot 600 s no testa sākuma. Ugunsreakcija tiek raksturota ar tādiem rādītājiem kā ugunsgrēka attīstības ātruma indekss (FIGRA), kopējā siltuma izdalīšanās 600 s laikā (THR_{600s}), dūmu palielināšanās ātrums (SMOGRA), kopējā dūmu izdalīšanās 600 s laikā (TSP_{600s}), liesmas izplatība (FS) un liesmu izplatīšanās uz sāniem (LFS), kopējais sadegšanas siltums (PCS), masas zudums (Δm), temperatūras pieaugums (ΔT), kritiskā siltuma plūsma (CHF).

Standarts EN 13501-1 nosaka, kādi testi veicami materiālu ugunsreakcijas klasifikācijai, un visus materiālus var iedalīt septiņās ugunsreakcijas klasēs – A1, A2, B, C, D, E un F, no kurām A1 ir visaugstākā ugunsreakcijas klase. Standartu un kritēriju saraksts dots 2. tabulā.

Būvizstrādājumu klasifikāciju CE marķējuma saņemšanai var veikt tikai paziņota institūcija. Turklāt, veicot produktu ugunsreakcijas klasifikāciju, ir jāievēro Eiropas Komisijas vadlīnijas, un ir virkne citu dokumentu, kas apraksta klasifikācijas procedūru. Klasifikācijas procedūra ir standartizēta un ir spēkā Eiropas standarts CEN/TS 15117, kurā detalizēti aprakstīta klasifikācijas procedūra.

Tieši tādā pašā veidā ir strukturētas ugunsreakcijas klasifikācijas tabulas grīdas segumiem un apšuvuma materiāliem. Grīdas materiālu testēšanai standarta EN 13823 metodes vietā lieto speciālu grīdas materiālu ugunsreakcijas testu atbilstoši standarta LVS ISO 9239-1 metodikai. Atšķirība starp grīdas materiālu ugunsreakcijas klasi, apšuvuma materiāliem un pārējiem būvizstrādājumiem tiek norādīta ar indeksiem pie pamatklases, piemēram, A, A_{fl}, A_{L}.

Cita standartu grupa ir orientēta uz ugunsizturības noteikšanu, kas atšķirībā no ugunsreakcijas pēta, cik ilgu laiku konstrukcijas vai to elementi var izturēt līdz sagrāvei. Ugunsizturības praksē tiek izmantotas dažādas testēšanas metodes ar mērķi maksimāli tuvināt apstākļus reāla ugunsgrēka gadījumam. Piemēram, standarti EN 1363, EN 1365 un ISO 834, kuriem ir vairākas daļas, paredz konstrukciju un to elementu testēšanu gan vertikālā, gan horizontālā orientācijā. Standarts EN 13381–7 paredz īpašas prasības tieši koka konstrukciju ugunsizturības testēšanai, taču testa metodes balstītas uz standartu LVS EN 1365 grupas.

Būvkonstrukciju ugunsizturības robežu klasifikācijas kritēriju nosaukumi sastāv no burtiem un ugunsizturības rādītāja minūtēs. Ar burtiem apzīmē klasifikācijas kritērijus, bet klasifikācija minūtēs tiek veikta ar šādu laika intervālu: 15/20/30/45/60/90/120/180/240.

Visbiežāk tiek izmantota ugunsizturības klasifikācija ar indeksiem R; E un I, kuru atšifrējums ir šāds:

- R – nestspēja (noturība);
- E – integritāte (viengabalainība);
- I – termoizolētība.

2. tabula. **Ugunsreakcijas klasifikācijas kritēriji būvizstrādājumiem, izņemot grīdas segumus**

Klase	Testa metodes	Klasifikācijas kritēriji	Papildu klasifikācija
A1	LVS EN ISO 1182 [a] un	DT ≤ 30 °C un Dm ≤ 50% un t_f = 0 (t. i., nedeg ar noturīgu liesmu)	–
	LVS EN ISO 1716	PCS ≤ 2.0 MJ kg^{-1} [a] un PCS ≤ 2.0 MJ kg^{-1} [b c] un PCS ≤ 1.4 MJ m^{-2} [d] un PCS ≤ 2.0 MJ kg^{-1} [e]	–
A2	LVS EN ISO 1182 [a] vai	DT ≤ 50 °C un Dm ≤ 50% un t_f ≤ 20s	–
	LVS EN ISO 1716 un	PCS ≤ 3.0 MJ kg^{-1} [a] un PCS ≤ 4.0 MJ m^{-2} [b] un PCS ≤ 4.0 MJ m^{-2} [d] un PCS ≤ 3.0 MJ kg^{-1} [e]	–
	LVS EN 13823	FIGRA ≤ 120 W s^{-1} un LFS< parauga malu, un THR_{600s} ≤ 7.5 MJ	Dūmu veidošanās [f] un Liesmojoši pilieni, daļiņas [g]
B	LVS EN 13823 un	FIGRA ≤ 120 W s^{-1} un LFS< parauga šķautne, un THR_{600s} ≤ 7.5 MJ	Dūmu veidošanās [f] un Liesmojoši pilieni, daļiņas [g]
	LVS EN ISO 11925-2 [i] Laiks = 30s	Fs ≤ 150 mm 60 s	
C	LVS EN 13823 un	FIGRA ≤ 250 W s^{-1} un LFS< parauga šķautne, un THR_{600s} ≤ 15 MJ	Dūmu veidošanās [f] un Liesmojoši pilieni, daļiņas [g]
	LVS EN ISO 11925-2 [i] Iedarbība = 30 s	Fs ≤ 150 mm 60 s laikā	
D	LVS EN 13823 un	FIGRA ≤ 750 W s^{-1}	Dūmu veidošanās [f] un Liesmojoši pilieni, daļiņas [g]
	LVS EN ISO 11925-2 [i] Iedarbība = 30 s	Fs ≤ 150 mm 60 s laikā	

Klase	Testa metodes	Klasifikācijas kritēriji	Papildu klasifikācija
E	LVS EN ISO 11925-2 [i] Iedarbība = 15 s	Fs ≤ 150 mm 20 s laikā	Liesmojoši pilieni, daļiņas [g]
F	Ugunsreakcija netiek testēta		

[a] Viendabīgiem produktiem un neviendabīgu izstrādājumu pamatsastāvdaļām.
[b] Neviendabīgu izstrādājumu jebkurai ārējai nebūtiskai sastāvdaļai.
[c] Alternatīvi, jebkura ārējā nebūtiskā sastāvdaļa, kam ir PCS ≤ 2.0 MJ m^{-2} ar nosacījumu, ka izstrādājums atbilst šādiem LVS EN 13823 kritērijiem: FIGRA ≤ 20 W/s^{-1}, un LFS < parauga šķautne, un THR_{600s} ≤ 4 MJ, un s1, un d0.
[d] Neviendabīgu izstrādājumu jebkurai iekšējai nebūtiskai sastāvdaļai.
[e] Visam izstrādājumam.
[f] Testa procedūras izstrādes pēdējā posmā ir ieviestas dūmu mērīšanas sistēmas izmaiņas, kuru ietekme ir turpmāk jāpēta. Tas var būt par cēloni dūmu veidošanās novērtējuma robežvērtību un /vai parametru grozījumiem. s1=SMOGRA ≤ 30 m^2 s^{-2} un TSP_{600s} ≤ 50 m^2; s2=SMOGRA ≤ 180 m^2 s^{-2} un TSP_{600s} ≤ 200 m^2; s3 nav ne s1 ne s2.
[g] d0 = Nav liesmojošu pilienu, daļiņu standarta LVS EN 13823 600 s laikā. d1= nav liesmojošu pilienu, daļiņu, kas liesmo ilgāk par 10 s standarta LVS EN 13823 600 s laikā, d2 = nav ne d0, ne d1.
[h] Iztur = papīrs neaizdegas (neklasificē), neiztur = papīrs aizdegas (klasificē kā d2)
[i] Virsmas iedarbības apstākļos un ja tas atbilst izstrādājuma galīgā pielietojuma apstākļiem, šķautnes liesmas iedarbībā.

Ir vēl otrs būvizstrādājumu ugunsreakcijas klasifikācijas veids – klasifikācija bez produkta testēšanas, pamatojoties uz Eiropas Komisijas lēmumiem. Šie lēmumi tiek pieņemti standarta produktiem, kuriem ir standartizēts ražošanas process un tehnoloģija. Piemēram, 3. tabulā ir dots izvilkums no Eiropas Komisijas lēmuma 2007/348/EC, kas paredz standarta koksnes plātņu materiālu ugunsreakcijas klasifikāciju bez produkta testēšanas. Būtiska vērība jāpievērš produkta specifikācijai – blīvumam, biezumam un montāžas shēmai. Šie ir ļoti būtiski ugunsdrošību ietekmējošie faktori, un šī klasifikācija attiecināma tikai produktiem ar noteiktajām īpašībām. Klasifikācijas bez testēšanas iespējas tiek atspoguļotas arī harmonizētajos produktu standartos.

3. tabula. **Standartizētās ugunsreakcijas klases koksnes izstrādājumiem, izvilkums no Eiropas Komisijas lēmuma 2007/348/EC**

Izstrādājums	Izstrādājuma standarts EN	Beigu pielietojuma nosacījums	Minimālais blīvums, kg m^{-3}	Minimālais biezums, mm	Klase (izņemot grīdas segumus)	Klase (grīdas segumi)
Cementa-kokskaidu plātnes	EN 634-2	bez gaisa spraugas paneļa aizmugurē	1000	10	B-s1, d0	Bfl-s1
Cietās kokšķiedru plātnes	EN 622-2	bez gaisa spraugas koka paneļa aizmugurē	900	6	D-s2, d0	Dfl-s1
Cietās kokšķiedru plātnes	EN 622-2	ar noslēgtu gaisa spraugu koka paneļa aizmugurē, kuras platums nepārsniedz 22 mm	900	6	D-s2, d2	—
Kokskaidu plātnes	EN 312	bez gaisa spraugas koka paneļa aizmugure	600	9	D-s2, d0	Dfl-s1
Cietās un vidēji cietās kokšķiedru plātnes	EN 622-2 EN 622-3					
MDF	EN 622-5					
OSB	EN 300					
Saplāksnis	EN 636	bez gaisa spraugas koka paneļa aizmugurē	400	9	D-s2, d0	Dfl-s1
Masīvkoksnes plātnes	EN 13353			12		
Linu šķiedru plātnes	EN 15197	bez gaisa spraugas koka paneļa aizmugurē	450	15	D-s2, d0	Dfl-s1

Ja koksnes materiāli ir plānāki vai ar mazāku blīvumu, vai arī to izgatavošanā izmantotas materiālu kombinācijas, veikta koksnes modifikācija vai apstrāde ar ugunsdrošiem materiāliem, produkta ugunsreakcijas klasifikācija bez testēšanas nav pieļaujama, un šiem produktiem jāveic atbilstoša testēšana un klasifikācija.

1.3.1. Ugunsreakcijas klasifikācijas standarti un testa metožu problemātika

Viskomplicētākā ugunsreakcijas testu metode ir pēc standarta LVS EN 13823 vienotajā dedzināšanas iekārtā SBI (*single burning item*). Šī metode attīstīta nesen, tikai pagājušā gadsimta deviņdesmitajos gados. 1997. gadā tika veikts pirmais salīdzinošais tests starp 15 Eiropas vadošajām ugunstestēšanas laboratorijām, testējot 30 dažādus produktus. Rezultāti tika salīdzināti ar istabas stūra testa metodi pēc LVS EN ISO 9705 un tika konstatēta ļoti laba korelācija starp šīm divām dažāda mēroga metodēm. SBI testa metode ir attīstīta, lai aizstātu istabas stūra testa metodi ar jaunu harmonizētu ugunsreakcijas testēšanas standartu, kas sniegtu pilnīgāku informāciju, kas ļoti labi korelē ar liela mēroga testa metodi (*B. Sundström*, 1999). Šāda pieeja sniedz iespēju samazināt testēšanas izmaksas, iegūstot pilnvērtīgus rezultātus.

Daudzi autori ir strādājuši pie SBI metodes attīstīšanas un ir saskārušies ar daudzām problēmām, kas vēl līdz pat šim brīdim nav pilnībā atrisinātas. Tehniskas dabas jautājumi tiek risināti tādās organizācijas kā EGOLF (Eiropas uguns testēšanas, inspicēšanas un sertifikācijas organizāciju apvienība) un FSG (uguns sektora grupa), izstrādājot vadlīnijas un ieteikumus; tās arī ietekmē standartu pārskatīšanu, novēršot tehniskās nepilnības *(http://www.egolf.org.uk)*. Par jauno klasifikācijas sistēmu un saistošajām testēšanas metodēm ir rakstījuši daudzi autori, mēģinot apskatīt dažādas problēmas, kas saistās ar eiroklasifikācijas sistēmu, taču vēl joprojām visās Eiropas valstīs būvizstrādājumu regulas prasības attiecībā uz eiroklasifikāciju netiek pildītas (*D. Smith* un *K. Shaw*, 1999; *B. Sundström*, 1999; *Sette* u. c., 2004; *A. Hofmann* u. c., 2004). Vēl joprojām eiroklasifikācijas sistēmas ieviešana ir aktuāla un ir jāveic plaši informēšanas pasākumi valstīs, kur šī sistēma vēl nav ieviesta vai arī ieviesta nesen (*C. Lukas*, 2007).

Ugunsreakcijas testēšanas metodes atbilstoši standartiem LVS EN ISO 1182, LVS EN ISO 1716, LVS EN ISO 11925-2 un LVS EN ISO 9239-1 ir samērā vienkāršas testēšanas metodes, savukārt LVS EN 13823 testēšanas metode ir ļoti komplicēta un ilgus gadus ir diskusiju objekts. Precīzi ievērojot testēšanas metodiku un FSG vadlīnijas, ir iespējams nodrošināt labu atkārtojamību dažādās laboratorijās. Galvenokārt problēmas saistās ar kritiskajiem produktiem, kuru ugunsreakcijas vērtības ir tuvas vai vienādas ar robežvērtībām no klasifikācijas standarta. Testēšanas metožu harmonizēšana ir būtisks solis katras laboratorijas darbībā. Ugunstestēšanas jomā Eiropā darbojas EGOLF, kuru biedri iegūst harmonizētu apmācību un veic ievērojamu darbu ugunstestēšanas metožu harmonizētai izpildei dažādu valstu laboratorijās.

Daudzi zinātniskie pētījumi veltīti tieši SBI metodes izpētei un ietekmējošo faktoru analīzei. *A. Hofman* u. c. (2004) veikuši pētījumu par gaisa plūsmas ātruma dūmvadā ietekmi uz SBI testu rezultātiem. Testa laikā laboratorijā veidojas mainīgs mikroklimats, jo dūmgāzu nosūkšanas rezultātā telpā ieplūst āra gaiss ar citu temperatūru un mitruma saturu. Paraugam sadegot, veidojas karstas gāzes, kas samazina gaisa plūsmas ātrumu dūmvadā, ko izraisa gaisa izplešanās temperatūras ietekmē. Gaisa plūsmas ātrums dūmvadā ietekmē temperatūras sadalījumu iekārtā un dūmvadā, kas savukārt var ietekmēt parauga aizdegšanos un liesmu izplatību, savukārt telpas gaisa temperatūras un mitruma ietekme uz testa rezultātiem nav skaidri zināma (*A. Hofman* u. c., 2004).

Veiktajos pētījumos par SBI iekārtas liesmas radīto siltuma starojumu uz parauga virsmas, mērot arī temperatūru dažādās plaknes vietās, noteikts temperatūras un siltuma starojuma plūsmas sadalījums, kā rezultātā izveidojas priekšstats par kritisko parauga daļu, kas tiek pakļauts maksimālajam siltuma starojumam un temperatūrai standarta liesmas iedarbībā. Autori ir mainījuši arī propāna degļa jaudu no 30 kW līdz 60 kW, tāpēc tika iegūtas atšķirīgas temperatūras un siltuma starojuma līknes, taču vislielāko siltuma starojumu, neatkarīgi no degļa jaudas, saņem paraugs 40 cm augstumā. Teorētiski pat standarta ietvaros pieļaujamā propāna degļa siltuma jaudas novirze no 30 kW var ietekmēt parauga aizdegšanos un uguns attīstību (*H. Yang* u. c., 2007).

EN 13823 ir kritiskā testu metode koka izstrādājumu klasifikācijai D; C vai B eiroklasē. Ne vienmēr šis tests ir objektīvs, runājot par ar antipirēniem apstrādātu koksni. Ir gadījumi, kad koksne, kas apstrādāta ar labiem ugunsaizsardzības līdzekļiem, nespēj izturēt B ugunsreakcijas prasības pēc FIGRA indeksa kritērija, jo antipirēnu darbības mehānisms balstīts uz CO_2 gāzes pastiprinātu

izdalīšanu, ko SBI iekārtas mērinstrumenti uzskata par degšanas procesu, bet faktiski degšana ar liesmu nenotiek.

Plānojot koka konstrukciju un ēku ugunsdrošību, ir svarīgi pārliecināties, ka izmantotajiem būvizstrādājumiem ir atbilstību apliecinoši dokumenti un ka klasifikācija ir spēkā būvprojektā paredzētajam izmantošanas veidam.

1.4. Koka konstrukciju ugunsdrošības uzlabošanas pamatprincipi

1.4.1. Konstruktīvā ugunsaizsardzība

Ēku ugunsdrošības nodrošināšana jau aizsākas projektēšanas stadijā, kad ir ļoti būtiski ņemt vērā daudzos faktorus, lai nodrošinātu nepieciešamo drošības līmeni dažāda tipa ēkās.

Ēku ugunsdrošības nodrošināšanu var saistīt ar sekojošiem pamatprincipiem:

- aizdegšanās prognozēšana – izmantojot dažādu materiālu specifiskās īpašības un to reakciju uz uguni, var paredzēt ugunsgrēka izcelšanās iespējamību;
- evakuācijas ceļu nodrošināšana, paredzot drošu evakuāciju ugunsnelaimes gadījumā;
- ugunsgrēka atklāšanas sistēmas, kas nodrošina ugunsgrēka identificēšanu agrīnā attīstības stadijā;
- uguns izplatības kontrole – nepieciešams lokalizēt uguns izplatību, izmantojot dažādus paņēmienus;
- ēkas stabilitātes nodrošināšana pret nesošo elementu sabrukšanu (*J. Purkiss*, 2007).

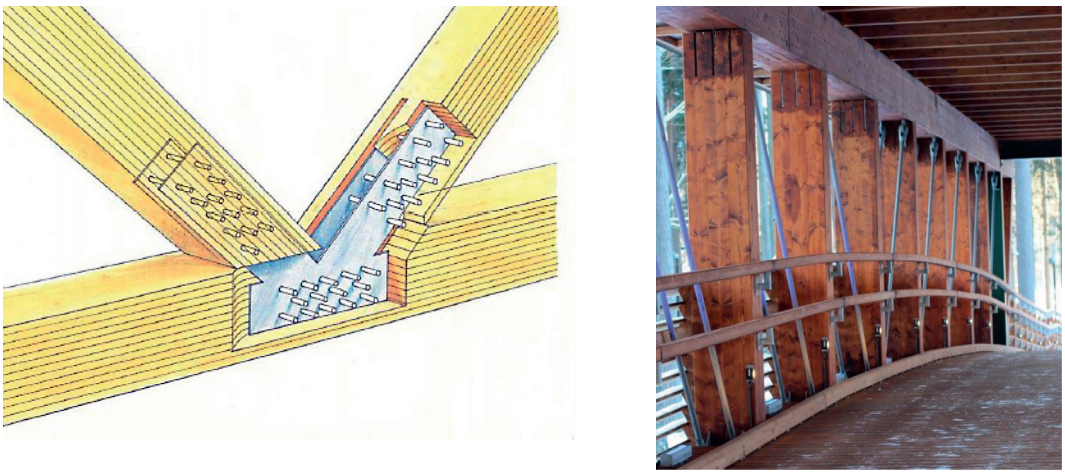
Projektējot jaunas ēkas, koksnes produktiem ir jāpievērš īpaša vērība. Nepieciešamas plašas zināšanas par koksni kā materiālu un tās īpatnībām salīdzinājumā ar citiem materiāliem. Tas ir vēl būtiskāk, ņemot vērā, ka koksne ir degošs organisks materiāls un šo īpašību nevar mainīt. Jau senā pagātnē koksne kā būvniecības materiāls ir biedējusi cilvēkus, jo tas saistās ar vērienīgiem ugunsgrēkiem, kas viduslaikos ir nopostījuši ne vienu vien pilsētu. Lai gan koksne ir degošs materiāls, ir iespējams ļoti veiksmīgi to izmantot būvniecībā. Masīvām koka konstrukcijām ir kāda ļoti laba īpašība, kas padara koksni pārāku par betona un tērauda konstrukcijām. Masīvās koksnes konstrukcijas deg lēni (ar pārogļošanās ātrumu apmēram viens milimetrs minūtē) un nezaudē nestspēju, tādējādi nodrošinot ilglaicīgu konstrukcijas noturību ugunsgrēka laikā, kas ir īpaši svarīgi daudzstāvu ēkās (*A. Buchman*, 2006). Ļoti plaši praksē izmanto līmētās sijas un konstrukciju elementus, kas var radīt nopietnus draudus, ja nav ievērota izgatavošanas tehnoloģija. Viens no galvenajiem nosacījumiem ir izmatot termoreaktīvās līmes nesošo konstrukciju izgatavošanā. Termoplastiskās līmes paaugstinātā temperatūrā atslāņojas un var izraisīt konstrukcijas sagrāvi. *T. Harada* un *S. Uesugi* (1999) veikuši pētījumu par līmēto koka siju ugunsizturības robežu, izmantojot dažādas līmes un divas dažādas slodzes – 3434 kg un 6868 kg uz siju ar šķērsgriezumu 150 x 300 mm. Ugunsizturības robeža sijai ar mazāko slodzi bija 40–60 min, bet lielākās slodzes gadījumā 20–40 min, kas skaidrojams ar kritiskā šķērslaukuma atšķirību. Turklāt tika novērota korelācija starp ugunsizturības robežu un koksnes elastības moduli katram paraugam. Šis pētījums uzskatāmi parāda koksnes materiāla īpašības reāla ugunsgrēka apstākļos. Arī *R. White* (2004) pētījis ugunsizturību dažāda šķērsgriezuma kokmateriāliem, slogojot tos stiepē. Arī šajā pētījumā līmētā sija ar izmēriem 128x224 mm, kas slogota ar 50% no maksimālās slodzes, spēja izturēt 60 min līdz sagrāvei.

Cita būtiska koksnes priekšrocība ir iespēja uzlabot koka konstrukciju ugunsdrošību, izmantojot dažāda veida apstrādi. Koksnes ugunsdrošības uzlabošanai ir gadsimtiem sena vēsture. Pirmsākumos tika izmantoti māli un kaļķi, lai uzlabotu konstrukciju ugunsdrošību. Attīstoties ķīmijas zinātnēm, attīstījās arī dažādi principi un metodes koksnes konstrukciju pretuguns aizsardzībā, un šobrīd ir pieejami efektīvi risinājumi koksnes konstrukciju ugunsdrošības uzlabošanā.

Tā kā koksnes ir anizotrops materiāls ar mainīgām fizikāli mehāniskajām īpašībām, tad arī degšanas parametri koksnes materiāliem var krasi atšķirties. Koksnes degšanas procesu var ietekmēt daudzi faktori, tādi kā mitruma saturs, koku sugas, materiāla veids, konstruktīvais risinājums, apdare u. c. Koksnes materiālu ugunsreakcija ir pētīta salīdzinoši maz, ņemot vērā faktu, ka jēdziens „ugunsreakcija" ir radies nesen un faktiski ir bijuši tikai nedaudzi pētījumi par koksnes materiālu ugunsreakciju. Daudzi pētījumi līdz šim ir veltīti koksnes degšanas procesa izzināšanā un pārogļošanās ātruma noteikšanā, kas ir vērsta uz konstrukcijas stabilitātes nodrošināšanu un ugunsgrēka lokalizēšanu.

Vēl viens efektīvs veids koksnes konstrukciju ugunsdrošības nodrošināšanai ir atbilstošu materiālu kombināciju izmantošana. Piemēram, viens no kritiskākajiem punktiem ugunsgrēka laikā ir starpstāvu pārsegumi, jo, pēc fizikas likumiem, karstais gaiss pārvietojas augšup un pie griestiem veidojas karstākā gaisa temperatūra telpā, kurā izcēlies ugunsgrēks. Ja starpstāvu pārseguma nesošie elementi uzkarst ātrāk un sadeg, tad augšējais stāvs iegrūst. Lai uzlabotu šādu konstrukciju ugunsizturību, izmanto dažādu materiālu kombināciju. Ja pārsegumu skatās griezumā, tad tā uzbūvei vajadzētu būt šādai: divas ugunsdrošas ģipškartona plātnes, minerālvates slānis, nesošā koka sija, grīdas pārsegums. Šādā izpildījumā koksnes nesošā sija tiek pasargāta no tiešas liesmas iedarbības, minerālvate nodrošina ilgu temperatūras izolāciju, savukārt ugunsdrošajām ģipškartona plātnēm jāspēj norobežot liesmu iedarbību uz minerālvati. Grīdas konstrukcijai nav nepieciešami papildu ugunsdrošību uzlabojoši faktori (*K. Faherty* un *T. Williamson*, 1999).

Noteikti ir jāapskata tāds faktors, bez kura gandrīz neviena koka konstrukcija nevar tikt uzbūvēta, un tie ir savienotājelementi. Praksē tiek izmantoti dažādi savienotājelementi no tērauda – nagluplātnes, skrūves, tapas un citi izstrādājumi. Taču no ugunsdrošības viedokļa šīs metāla daļas ļoti labi vada siltumu atšķirībā no koksnes un ugunsgrēka laikā veicina savienojuma vietu paātrinātu izdegšanu. Ir atrasti daudzi veidi, kā uzlabot savienojuma vietas ugunsizturību, un viens no šādiem veidiem ir tērauda elementu iestrādāšana masīvajā koksnē (7. att.).



7. att. Līmēto siju savienošana ar iestrādātām metāla plātnēm un tapām.

Ir arī citi tehniskie risinājumi, kas var atrisināt metāla daļu pārkaršanu, piemēram, metāla nagluplātņu nosegšana ar koka dēļiem vai uzputojošo apdares materiālu lietošana, kas paaugstinātā temperatūrā uzputo un veido nedegošu putu slāni, kas savukārt kavē metāla daļu uzsilšanu. Pretējā gadījumā nagluplātnes deformējas un notiek savienojuma sagrāve slodzes iedarbībā (8. att.). *L. Richardson* (2004), apskatot dažādu koksnes konstrukciju ugunsizturību, atzīmē, ka nagluplātņu savienojumi ugunsgrēka laikā ātri deformējas un veicina koksnes uzkaršanu, turklāt salīdzinoši īsie nagluplātnes dzelkšņi ātri izslīd no kokmateriālu virskārtas.

8. att. Nagluplātņu savienojuma sagrāve uguns iedarbībā.

Plaši praksē izmanto vieglo sienu būvniecību, par pamatu ņemot koksnes karkasu. *J. Mehaffey* u. c. (1999) ir veicis pētījumu, pārbaudot vieglo sienas konstrukciju uz ugunsizturību un papildus izmērot temperatūru dažādās sienas vietās. Pētījumā konstatēja, ka norobežojošais ģipškartona slānis efektīvi pasargā koka konstrukcijas no uzsilšanas. Šādā tehniskajā izpildījumā vieglās konstrukcijas sienas var nodrošināt augstu ugunsizturības robežu pie nosacījuma, ka starpsienās izmantots minerālvates siltumizolācijas materiāls.

Latvijā privātmāju būvniecībā praktiski nepastāv ierobežojumi attiecībā uz izmantoto materiālu ugunsreakciju, kas pamatojas ar pieņēmumu, ka no divstāvu ēkas cilvēks var evakuēties bez īpašām grūtībām un ievērojama riska. Taču līdzko ēkas stāvu skaits ir 3 un vairāk, normatīvu prasības ievērojami pieaug. Koksnes materiālu izmantošana būvniecībā ir atkarīga no konkrētās valsts būvnormatīvu prasībām. Eiropas Savienībā un arī pasaulē ir tendences izmantot koksnes būvmateriālus arvien augstāku ēku būvniecībā.

Bet, tā kā koksni nav iespējams padarīt par nedegošu materiālu, tad dažkārt ir jāveic papildu drošības pasākumi aktīvajā ugunsaizsardzībā, aprīkojot ēkas ar uguns un dūmu detektoriem un izsmidzinātājiem. Kāds ir minimālais stāvu skaits, lai aprīkotu ēku ar izsmidzinātāju sistēmu, ir diezgan diskutabls jautājums, par kuru dažādās valstīs ir atšķirīgi viedokļi.

Lai gan privātmāju sektorā netiek noteiktas prasības izmantotajiem materiāliem, ir jānodrošina noteikts attālums starp mājām. Viens no bīstamākajiem faktoriem ugunsdrošības nodrošināšanai blīvi apbūvētās teritorijās ir siltumstarojuma ietekme uz tuvumā esošajām būvēm (*P. Hovde* un *H. Landro*, 2004). Varētu izdarīt secinājumu, ka ir jāpalielina attālums starp koka konstrukciju būvēm. Taču, pieaugot iedzīvotāju skaitam, kā arī migrācijai, dažos rajonos ir liels pieprasījums pēc apbūves platībām un tiek domāts par minimālo attālumu optimizāciju starp divām būvēm. Tieši attālums starp divām blakusesošām būvēm ir svarīgs ugunsgrēku lokalizācijai. Tieši pārmērīgā ēku blīvuma dēļ senatnē ir bijuši postoši pilsētu ugunsgrēki. *J. Hietaniemi* (2007) Somijā ir veicis pētījumu par apbūves platību optimizāciju, izmantojot modelēšanas programmas. Ugunsgrēku var izraisīt ne tikai iekšējie faktori, bet arī ārējie, piemēram, automašīnas aizdegšanās uz ielas. Autors parāda, ka ir iespējams ievērojami samazināt normatīvos noteikto attālumu starp divām mājām, ja tiek veikta apbūves teritorijas optimizācija, izveidojot atsevišķu stāvlaukumu un mājas aprīkojot ar ārējām automātiskajām ugunsdzēsības sistēmām.

Būtisks faktors, kas ietekmē konstrukciju ugunsdrošību, ugunsreakciju un ugunsizturību, ir arī dažādi konstruktīvie risinājumi. Ar jēdzienu konstruktīvais risinājums saprotam būvkonstrukciju veidošanas principus. Galvenais akcents tiek likts uz uzmantotajiem materiāliem, to kombinācijām un ventilētām gaisa spraugām, kas rodas jebkurā konstrukcijā. Ja aiz paneļiem ir brīva ventilējama sprauga, tad tā rada papildu ugunsbīstamību ugunsgrēka attīstīšanās laikā. SBI testēšanas metode paredz produktu testēšanu gan ar neventilētu gaisa spraugu, gan ar ventilētu. Tādējādi tiek sniegta iespēja pārbaudīt produktu visugunsnedrošākajā montāžas variantā.

Divu koka konstrukciju degšanas procesa norise salīdzināta 9. attēlā. Koka konstrukciju instalācijas ar gaisa spraugām bieži tiek izmantotas moderna dizaina radīšanā, taču no ugunsdrošības

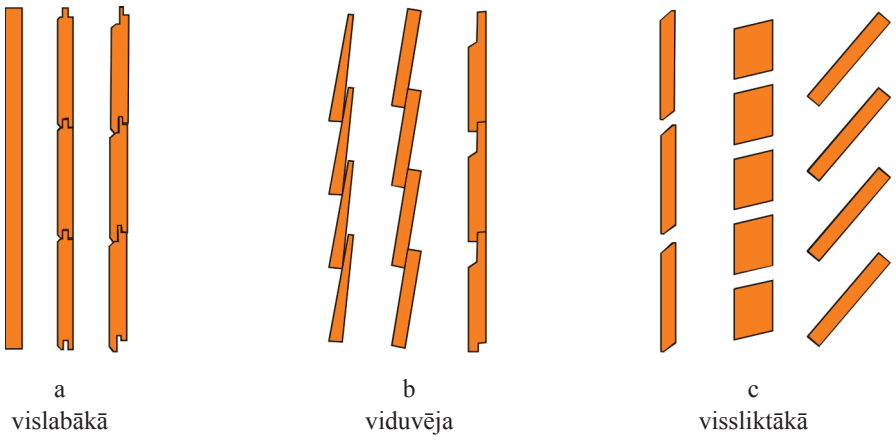
a b

9. att. Uguns attīstība dažādu konstruktīvo risinājumu gadījumā: *a* – labi ventilēta konstrukcija, *b* – neventilēta konstrukcija.

viedokļa šādas instalācijas ir visnedrošākās. 9. att., *b* uguns izplatību un attīstību samazina koka elementu blīvā montāža bez gaisa spraugām. No koksnes degšanas procesa viedokļa, abos scenārijos notiek identisks process, taču 9. att., *a* gadījumā liesmu un siltuma starojuma iedarbībai ir pakļauta lielāka koka konstrukciju virsma, kas izraisa straujāku ugunsgrēka attīstību un vispārējo uzliesmošanu, lai gan abu konstruktīvo risinājumu būvmateriāla ugunsreakcijas klase ir vienāda D-s2-d0.

Ne tikai gaisa spraugu esamība konstrukcijās ietekmē uguns attīstību, bet tikpat būtiski var izrādīties citi faktori, piemēram, savienojumi un to veidi, koksnes šķiedru virziens attiecībā pret horizontu, atsevišķu elementu izvietojums u. c.

Tā, piemēram, Eiropas ugunsdrošas koka būvniecības rokasgrāmatā (2010) doti ieteikumi faktiskās ugunsdrošības novērtēšanai atkarībā no koka apšuvuma tipa (10. att.). Vislabāko ugunsdrošības līmeni un liesmu izplatības ierobežošanu var panākt ar (10. att., *a*) gropes-tapas savienojuma tipa savienojumiem, jo tiek izveidots ciešs savienojums un uguns var izplatīties apšuvuma otrā pusē tikai pie pilnīgas caurdegšanas. Koka apšuvuma ugunsdrošība vērtējama kā viduvēja gadījumos, kad tiek lietots pārklājošais savienojums (10. att., *b*). Fasādes hermētiskums tiek saglabāt tikai ugunsgrēka sākumā, bet, sākoties dēļu deformācijai, uguns izplatās abās apšuvuma pusēs. No ugunsdrošības viedokļa vissliktākais variants ir brīvi stāvoša koka apšuvuma instalācija (10. att., *c*), kad fasādes dēļi uzreiz tiek pakļauti uguns iedarbībai no visām pusēm un ir iespējama ātra ugunsgrēka attīstība pa ēkas fasādēm.

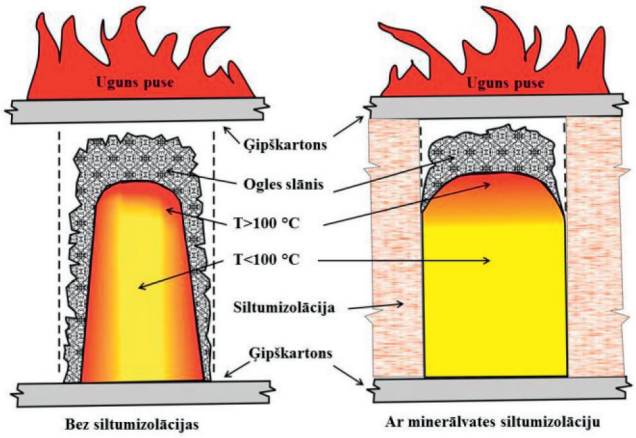


10. att. Koka apšuvuma tipu ugunsdrošības novērtējums (*Fire safety in timber buildings*, 2010)**.**

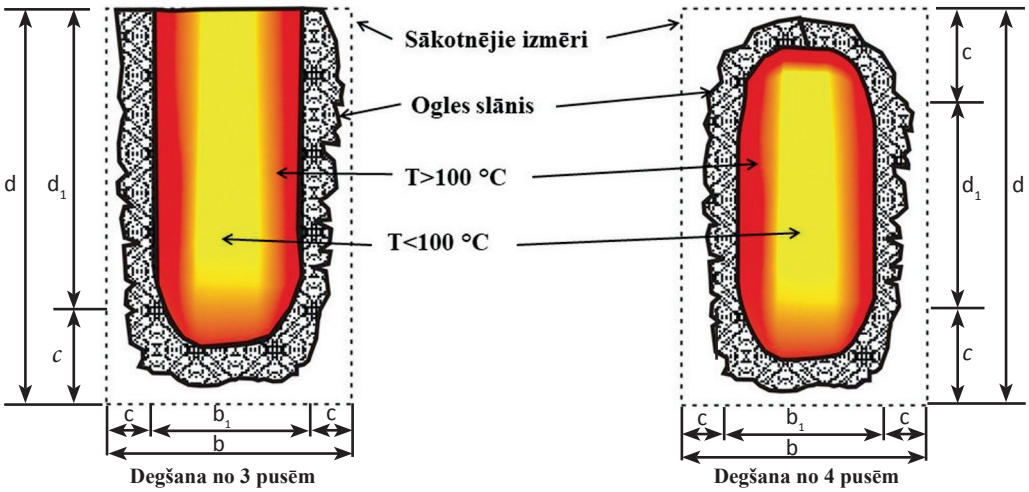
Savienojumiem būvkonstrukcijās ir ļoti liela nozīme. No ugunsdrošības viedokļa savienojumi konstrukcijās parasti ir vājā vieta. Savienojumus plaknes konstrukcijās iedala vertikālajās un horizontālajās. Uguns attīstība katrā no tiem var būt krasi atšķirīga, turklāt būtiska nozīme ir savienojumu izpildījumam un to veidošanā izmantotam materiālam. Dažreiz sastopami arī gadījumi, kad savienojumos izmantoti degoši polimēru materiāli, kas ievērojami pasliktina ugunsizturību un veicina ugunsgrēka attīstību.

Vēl viens paņēmiens, kā konstruktīvi uzlabot konstrukcijas ugunsdrošību, ir aizpildīt tukšās koka karkasa šahtas ar nedegošu siltumizolācijas materiālu (11. att.). Attēlā parādītas vieglās koka karkasa sienas, kas apšūtas ar ģipškartona plātnēm, vienā gadījumā bez siltumizolācijas materiāla, otrā ar. Siltumizolācijas materiāls nodrošina koksnes karkasa elementu degšanu tikai šaurajā skaldnē, un šādas sienas ugunsizturības robeža, atkarībā no sienas biezuma, ir ļoti augsta.

Konstruktīvi veidojot koka konstrukcijas, visbiežāk sastopams risinājums, kad koka karkasa elementi ir brīvi stāvoši vai arī viena skaldne nosegta. 12. attēls uzskatāmi parāda degšanas procesu abos gadījumos. Attēlā apzīmējumi *b* un *d* ir kokmateriāla sākotnējie izmēri, bet b_1 un d_1 veido efektīvo šķērslaukumu, kas ugunsgrēka laikā uzņem slodzi, savukārt *c* raksturo pārogļojošās koksnes daudzumu. No ugunsdrošības viedokļa pareizāk ir veidot koka konstrukcijas, kurām vismaz viena skaldne ir nosegta. Šāds konstruktīvais risinājums palielina efektīvo šķērslaukumu un piešķir konstrukcijai ilgāku ugunsizturības robežu.



11. att. Koka karkasa sienas degšana ar siltumizolāciju un bez tās (*A. Buchman*, 2006).



12. att. Koksnes konstrukciju trīspusēja un četrpusēja degšana (*A. Buchman*, 2006).

Vēl viens būtisks konstruktīvais faktors, ar kuru jārēķinās, ir dažādu materiālu lietošana zem virsējā materiāla klājuma. Sadegot virsējam slānim, var sākties spontāna ugunsgrēka attīstība, ja pamatnē izmantoti labi degoši materiāli (*M. Dietenberger*, 1999; *M. Hagge-Kenneth*). Tā kā būvniecības praksē vienmēr ir situācija, kad pamatnes materiāls atšķiras no segmateriāla, tad jāņem vērā arī katras materiālu kombinācijas iespējamā ietekme uz ugunsgrēka attīstību. Šādu materiālu mijiedarbība ir jānovērtē ar dažādām testēšanas metodēm.

Pie konstruktīvo risinājumu ietekmējošo faktoru kopas jāpieskaita arī koksnes šķiedru virziens un virsmas raupjums. *L. Sorensen* un *A. Poulsen* (2007) ir veikuši liesmas izplatības pētījumus atkarībā no virsmas raupjuma un gaisa plūsmas ātruma šķiedru virzienā un šķērsvirzienā. Gaisa plūsmas ātrumam ir vērā ņemama ietekme uz liesmu sānisko izplatīšanos: jo ātrums ir lielāks, jo liesmu sāniskā un vertikālā izplatība ir lielāka, un, jo lielāks ir koksnes virsmas raupjums, jo novērota lielāka liesmu sāniskā un vertikālā izplatība.

Norvēģijā, plānojot daudzstāvu autostāvvietas būvniecību no koksnes, ir veikts nestandarta uguns tests koka konstrukciju novērtēšanai. *V. Stenstad* un *B. Karlsson* (2007) secinājuši, ka ugunsgrēka attīstību ievērojami ietekmē izvirzītu koka siju esamība. Autori veikuši divus testus – vienu ar izvirzītām koka sijām un otru ar nosegtu klājumu. Atklāto siju gadījumā veidojas stūri, kur koncentrējas paaugstināta temperatūra, kas veicina uguns attīstību, bet plaknes gadījumā griestu aizdegšanās notiek vēlāk un attīstās lēnāk, jo liela daļa siltumenerģijas aizplūst, nesasildot koka griestus. Tātad griestu konstrukcijās labāku ugunsdrošību var nodrošināt plakanas konstrukcijas bez izvirzījumiem.

Šo pašu uguns izplatības parādību var izmantot arī, lai uzlabotu ugunsdrošību, daudzstāvu ēkās veidojot izvirzījumus ēkas fasādes plaknē, novēršot liesmu izplatību pa fasādi. Efektīvākai uguns izplatības ierobežošanai šos izvirzījumus var veidot ar nedegošu materiālu, piemēram, cementa-šķiedru plātņu apdari.

Koksnes produktu degšanas parametri ir atkarīgi no atsevišķu elementu izmēriem. Dažādiem koksnes materiāliem var būt dažāds kritiskais šķērsgriezums, pie kura uguns izplatība stipri pieaug. Lai vieglāk būtu uztvert koksnes elementu izmēru ietekmi uz ugunsgrēka attīstību, ir jāiepazīstas ar koksnes degšanas pamatprincipiem.

Izprotot degšanas procesu, kas ir vienāds visu koku sugu koksnei, kļūst skaidrs, ka koksnes elementu dimensijām ir izšķiroša nozīme ugunsdrošības uzlabošanā.

Koksnes degšanas parametru izmaiņas atkarībā no elementu izmēriem nav raksturojamas ar funkcionālu atkarību, jo katram materiāla veidam ir savs kritiskais šķērsgriezums, kuram samazinoties attīstās straujāk degšana. Koksnes degšana ir tieši saistīta ar koksnes mitruma migrāciju konstrukcijas šķērsgriezumā ugunsgrēka laikā.

Masīvām koka konstrukcijām ir panākama ļoti augsta ugunsizturība un nestspējas saglabāšana. Piemēram, 13. attēlā industriāla tipa ēka ar masīvām līmētajām koka sijām ir izgājusi caur visām ugunsgrēka attīstības fāzēm, beigās saglabājot ne tikai nestspēju, bet uzrādot mazu šķērslaukuma samazinājumu pēc ugunsgrēka. Masīvu koka konstrukciju degšana nav spējīga izdalīt tik daudz siltuma, cik nepieciešams patstāvīgai degšanai. Praksē masīvo konstrukciju degšanas process apstājas, kad ārējo degšanas avotu izdalītā siltumjauda samazinās. Koka konstrukciju masivitātes palielināšana ir saistīta arī ar nesošo konstruktīvo elementu attālumu palielināšanu. Ja atstatums starp divām sijām ir vismaz 0,5 m, tad patstāvīgs koksnes degšanas process bez ārēja siltuma starojuma nav iespējams. Tikai divi tuvu stāvoši koksnes konstruktīvie elementi spēj uzturēt nepieciešamo siltuma starojumu, lai notiktu koksnes pirolīzes process.

13. att. Līmētās koka sijas pēc ugunsgrēka industriālā ēkā (*A. Buchman*, 2006).

Pie šī punkta noteikti ir jāņem vērā potenciālā uguns slodze, no kuras ir atkarīga koksnes uzsilšana. Dažādos pētījumos ir pierādīts, ka koksnes materiāli ir jāpakļauj vismaz 5 kW m^{-2} siltuma plūsmai, lai degšanas process varētu notikt. E. Bukšāns (2007) koka grīdas uzsilšanas dinamikas pētījumos secināja, ka pat pie 14 kW m^{-2} siltuma starojuma nav novērojama koksnes pašaizdegšanās. Masīvām koka konstrukcijām attālums starp diviem nesošajiem elementiem ir pietiekami liels, lai tie savā starpā nespētu uzturēt koksnes degšanas procesu.

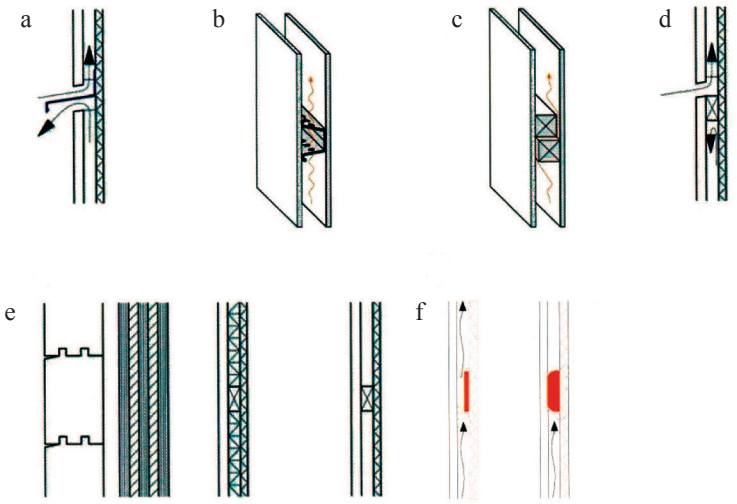
Līmētajām, redzamajām masīvajām koka konstrukcijām nevajadzētu izmantot papildus ķīmiskās ugunsaizsardzības metodes – antipirēnus, bet gan rūpēties par estētiskjām koka konstrukciju īpašībām, jo nepieciešamo ugunsizturības līmeni šīs konstrukcijas var nodrošināt bez ugunsaizsardzības līdzekļu izmantošanas.

Uguns izplatības ierobežošanas barjeras

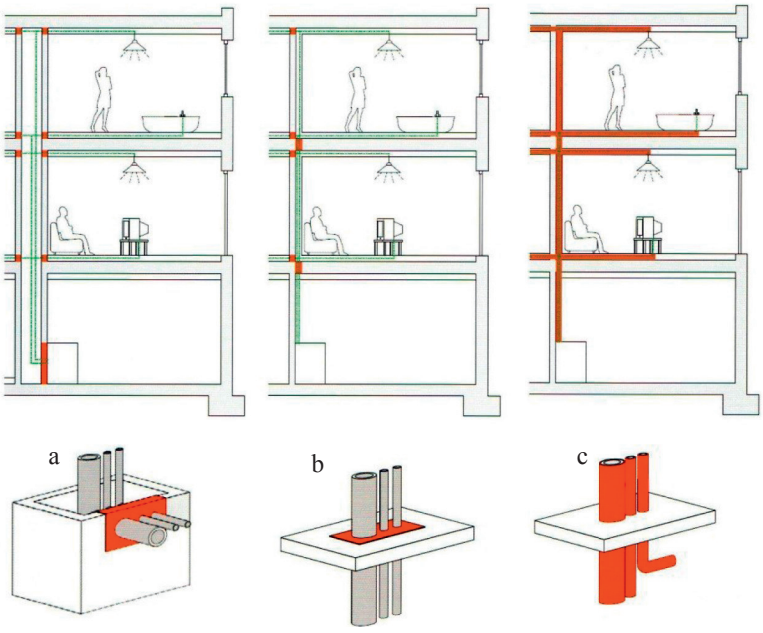
Viens no visefektīvākajiem koka konstrukciju ugunsdrošības inženierijas instrumentiem ir uguns izplatīšanās barjeru izmantošana. Fizikāli ugunsgrēka attīstība un izplatība ir cieši saistīta ar konvekcijas principu. Karstās dūmgāzes ir ar relatīvi mazu blīvumu un ugunsgrēka laikā cenšas pārvietoties uz augšu, un to vietā pieplūst svaigs gaiss un skābeklis, kas nodrošina turpmākos degošu produktu oksidēšanās procesus.

Koka konstrukciju pareizai ekspluatācijai ir nepieciešams rūpēties par koksnes mitrumu ēku ekspluatācijas gaitā, ko panāk ar labi ventilētu konstrukciju veidošanu. Šis pamatprincips savukārt

ir nevēlams no ugunsdrošības viedokļa, jo kalpo par pamatu ātrai uguns izplatībai ēkās. Tāpēc jāmeklē inženiertehniski risinājumi, lai koka konstrukcijas tiktu labi ventilētas un ugunsgrēka gadījumā tiktu ierobežota uguns izplatība pa ēkas ugunsdrošajiem nodalījumiem. Daudz problēmu saistās ar koka fasāžu ugunsdrošības jautājumiem, jo koka fasādēm ir jābūt labi ventilētām, tās ir pakļautas nokrišņu un saules iedarbībai, tāpēc daudzi koksnes aizsardzības līdzekļi nav piemērojami šādiem ekspluatācijas apstākļiem. Viens no efektīvākajiem uguns izplatību ierobežojošajiem pasākumiem ēku fasādēs ir ugunsdrošo barjeru izmantošana (14. att., *a*). Šajā gadījumā tas ir metāla lāsenis, kas tiek iestrādāts daudzstāvu ēku fasādēs starp stāviem, vienlaikus nodrošinot ventilāciju un uguns izplatības bloķēšanu ugunsgrēka gadījumā. (14. attēlā parādītie *b*; *c* un *d*) gadījumi ir ierobežotas ventilācijas risinājumi, kas pilnībā nebloķē arī uguns izplatību, tomēr sniedz būtisku uguns izplatības samazinājumu. 14. att., *e* gadījumā tiek izmantota neventilēta konstrukcija ar pieguļošu siltumizolācijas materiālu, kas kalpo kā siltuma plūsmu ierobežojošs risinājums, *f* gadījumā tiek izmantots mūsdienīgs inženiertehnisks risinājums ar karstumā uzbriestošiem–nedegošiem materiāliem. Normālā stāvoklī ventilētās fasādes atstarpe brīvi strādā ēkas mitruma izvadīšanai, savukārt ugunsgrēka gadījumā šī lente uzbriest un nobloķē uguns tālāku izplatību ventilācijas kanālā.



14. att. Ugunsdrošības barjeras koka ēku fasādēs (*Fire safety in timber buildings*, 2010).



15. att. Ugunsdrošības barjeru izvietošanas pamatprincips daudzstāvu koka ēkās: *a* – inženiertehnisko komunikāciju izolācija kanālā; *b* – katra elementa individuāla izolācija; *c* – visas komunikācijas līnijas individuāla izolācija (*Fire safety in timber buildings*, 2010).

Diezgan bīstama ir ugunsgrēka izplatība starp ēkas ugunsdrošajiem nodalījumiem caur inženiertehniskajām komunikācijām. Tāpēc būtiska vērība jāpievērš inženiertehnisko komunikācijas tīklu kanālu aprīkošanai ar ugunsdrošības barjerām–blīvējumiem. Uguns izplatības ierobežošanai inženiertehniskajās līnijās var izmantot kādu no trīs 15. attēlā aprakstītajām koncepcijām: *a* gadījumā uguns izplatība tiek ierobežota tikai inženiertehnisko komunikāciju kanālā, savukārt *b* un *c* gadījumā uguns ierobežojošās barjeras strādā katrā ugunsdrošā nodalījuma pārejā.

Ēku ugunsdrošības nodrošināšanas pamatprincipi

Ēkās var izmantot divus ugunsaizsardzības principus: pasīvo un aktīvo ugunsaizsardzību. Pasīvās ugunsdrošības pasākumus parasti iekļauj būves projektā.

Pasīvās ugunsdrošības galvenie pasākumi:

- Ēkās iebūvē būvmateriālus, kas mazāk reaģē ar uguni, neizdala dūmus un degošus pilienus, tādējādi nepieļaujot liesmām strauji izplatīties ēkā, kā degmateriālu izmantojot būvmateriālus. Parasti tie ir A1, A2 ugunsreakcijas klases būvmateriāli vai ar antipirēniem apstrādātas koka konstrukcijas, kas atbilst B ugunsreakcijas klasei.
- Ēkas sadalīšana sekcijās, starp kurām atrodas ugunsdrošās starpsienas un citas konstrukcijas (piemēram, ugunsdrošās durvis).
- Paaugstināta uguns riska vietu nodalīšana vai atdalīšana ar ugunsizturīgām konstrukcijām. Parasti ēkās papildus norobežo dažādas šahtas ar komunikācijām, kabeļkanālus vai atsevišķas ugunsbīstamas telpas.
- Koka konstrukciju virsmu apstrāde ar antipirēnu sastāviem.
- Metāla vai koka kolonnu un siju ugunsaizsardzība – aplikšana ar nedegošiem (A1, A2 klases) materiāliem.

Kolonnu un siju ugunsaizsardzības veidi:

- Iebetonēšana ir efektīvs aizsardzības paņēmiens. Lieto, piemēram, nostiprinot kolonnas. Betonu uzklāj ar armēta sieta palīdzību, 5 cm biezs slānis nodrošina 2 stundu aizsardzību.
- Apmūrēšanu ar ķieģeļiem visbiežāk izmanto kolonnām, labāk izmantot māla ķieģeļus. Metāla un ķieģeļa termiskās izplešanās koeficienti atšķiras 3 reizes, tādēļ starp šiem materiāliem jābūt atstarpei. Ķieģeļu mūrējumu armē ar stiepli, 2 stundu aizsardzībai pietiek ar 6,5 cm biezu ķieģeļu mūrējuma kārtu.
- Aizsardzība ar apmetumu ir tradicionāls kolonnu aizsardzības veids, 2 stundu aizsardzībai nepieciešams 5 cm biezs smilšu-cementa apmetuma slānis, taču ir liela darba ietilpība, vajag armēto sietu, liela slodze uz pamatiem, nepieciešama metāla antikorozijas apstrāde. Labāk lietot ģipša vai speciālo apmetumu.
- Aplikšana ar ģipša plāksnēm. Izmantojot ģipša plāksnes, konstrukcija būs vieglāka nekā ķieģeļu apmūrējumam. Plākšņu konstrukciju var izjaukt, un, ja nepieciešams, var pastiprināt konstrukciju, pārbaudīt tās antikorozijas stāvokli. Telpu starp plāksnēm un siju var izmantot komunikāciju ierīkošanai. Ugunsaizsardzību var nodrošināt no 30 līdz 180 minūtēm. Ja metāla konstrukcija ir aizsargāta ar ģipša plāksnēm, tad ugunsgrēka iedarbībā no plāksnēm izdalītais mitrums var tikt aizvadīts tikai vienā virzienā – uz apsildāmās virsmas pusi. Tā kā ūdens iztvaicēšanai nepieciešams daudz siltuma un tvaiks virzās pret siltuma plūsmu, rodas papildu efekts, kas bremzē metāla konstrukcijas sasilšanu ugunsgrēka apstākļos.
- Aplikšana ar akmens vates plāksnēm. Tas ir viegls materiāls, kuru var pielīmēt ar speciālu līmi vai piestiprināt ar speciālām skavām. Aizsardzību var nodrošināt no 30 līdz 120 minūtēm.
- Aizsargpārklājumi (krāsas) – bieži izmantojams ugunsaizsardzības veids. Aizsargpārklājumu uznes samērā plānā kārtā. Sastāvi saskarsmē ar liesmu veido sausu putu slāni (ir arī tādi, kas neveido). Nav darbietilpīgs process, taču šie ugunsaizsardzības materiāli ir dārgi.

Aktīvais ugunsdrošības princips ietver vairākus pasākumus, kuru īstenošana notiek ēkas visas ekspluatācijas laikā:

- stacionāru ugunsdzēsības un dūmu kontroles sistēmu ierīkošana;

- ugunsdzēsības aparātu pareiza izvēle un uzstādīšana;
- kontakts ar ugunsdzēsēju komandu, kopēju mācību rīkošana;
- rīcības plānu un instruktāžu izstrādāšana;
- uguns riska novērtējuma sastādīšana.

1.4.2. Koksnes ķīmiskā ugunsaizsardzība

Koka konstrukciju ugunsdrošības uzlabošanas pasākumi ir saistīti ar koksnes materiālu jaunu izmantošanu. Koksnes materiāliem ir daudz pozitīvu īpašību, un viena no tām ir ugunsdrošības uzlabošanas iespēja. Šīs iespējas ir ļoti plašas un visas nevar tikt apskatītas, jo materiālu un materiālu kombināciju ar antipirēnu īpašībām ir ļoti daudz.

Otrs koksnes materiālu uguns aizsardzības paņēmiens ir saistīts ar ķīmiskajām tehnoloģijām, kas maina koksnes dabisko degšanas procesu. Koksnes ķīmiskās aizsardzības līdzekļus var iedalīt divās lielās grupās: 1) pārklājumu veidojošie (lakas, krāsas), 2) impregnējošie aizsardzības līdzekļi (piesūcina kokmateriālu ar antipirēnu, izmantojot zemspiediena, augstspiediena vai normāla spiediena apstrādes tehnoloģijas).

Ir atsevišķa koksnes produktu grupa – koksnes kompozītu materiāli. Virknes tehnoloģisku procesu izmantošana masīvkoksnes pārstrādē ļauj iegūt jaunus koksnes izcelsmes produktus, kuru sastāvā vēl ir sastopamas citas vielas, piemēram, saistvielas. Populāri koksnes kompozītu materiāli ir saplāksnis, vidēja blīvuma kokšķiedru plātnes MDF, kokskaidu plātnes, orientēto skaidu plāksnes OSB, krusteniski līmētie paneļi CLT u. c.

Koksnes kompozītu materiālu ugunsdrošības uzlabošanas iespējas ir daudz plašākas nekā masīvkoksnei. Ja masīvkoksnes ugunsizturību var paaugstināt galvenokārt ar piesūcināšanu vai ārējo apdari, tad koksnes kompozītu materiāliem papildus izgatavošanas tehnoloģijā var iestrādāt sastāvdaļas vai komponentus ar antipirēnu īpašībām. Koksnes kompozītu materiālu ugunsdrošību var paaugstināt ar šādiem pasākumiem:

- piesūcināšana vai impregnēšana ar antipirēniem;
- virskārtas apstrāde ar apdares materiāliem – antipirēniem;
- var apvienot gan piesūcināšanu, gan virskārtas apstrādi;
- piedevu vai sastāvdaļu pievienošana ar antipirēna īpašībām;
- daudzkomponentu kompozītu veidošana ar ugunsdrošu materiālu kā sastāvdaļu.

Koksnes kompozītu materiālu izgatavošana ar augstu ugunsizturību ir dārgs process, jo materiālu ar antipirēnu īpašībām cenas ir augstas. Koksnes kompozītu materiālus var izmantot būvniecībā arī bez jebkādas apstrādes ar antipirēniem. Tādā gadījumā tiek izmantota materiālu ugunsreakcijas klasifikācija standarta materiālam.

1.5. Antipirēni koka konstrukciju ugunsdrošības uzlabošanai

1.5.1. Antipirēni koksnes ugunsdrošības uzlabošanai

Lai gan mūsdienās ir daudz sasniegts koksnes aizsardzībā, vēl nav izveidota efektīva metode, kura ļautu būtiski samazināt tās degamību. Eksistējošo metožu galvenie trūkumi ir sarežģītās aizsargapstrādes tehnoloģijas, augstās aizsargmateriālu izmaksas, kā arī tas, ka koksne apstrādes procesā zaudē savas vērtīgās fizikāli-mehāniskās, dekoratīvās un ekoloģiskās īpašības.

Lai gan koksnes degamību nevar būtiski samazināt, tomēr ugunsreakciju un ugunsizturību koksnei var uzlabot. *O. Grexa* (2000) veicis dažāda mēroga testus ar antipirēnu apstrādātai koksnei, un visos gadījumos konstatējis lielu atšķirību no neapstrādātas koksnes. Antipirēnu efektivitāte ir atšķirīga dažādiem materiāliem. Ja parasti koksne tiek klasificēta D ugunsreakcijas klasē, tad, izmantojot materiālus, kas uzlabo koka ugunsizturību, var sasniegt B Eiroklasi, kas ir par 2 klasēm augstāka nekā neapstrādātai koksnei (*B. Kristoffersen* un *A. Hansen*, 2004). Ar antipirēniem apstrādātai koksnei samazinās tādi rādītāji kā ugunsreakcija, liesmas izplatība, degšanas jauda un dažos gadījumos sekmē palielināta ogles slāņa veidošanos, kas pasargā koksni no uzkaršanas (*T. Hakkarainen* u. c., 2005). *R. Nussbaum* (1988) norāda, ka parastie neorganiskie antipirēni

būtiski neietekmē pārogļošanās ātrumu. Tas saistīts ar koksnes neizbēgamo pirolīzes procesu, kad temperatūra sasniedz 200 – 300 °C.

Ugunsaizsardzības pasākumos būtiski ir aizkavēt degšanas sākuma stadiju attīstību. Šim mērķim izmanto piesūcināšanu vai apsmidzināšanu ar ugunsaizsardzības šķidrumiem – antipirēniem. Eksistē vairākas antipirēnu darbības teorijas (*S. Hribernik* u. c., 2007):

- barjeras mehānisms, kurā antipirēns izveido barjeru skābekļa piekļūšanai aizsargājamam materiālam;
- siltuma teorija, kas pamatojas uz siltuma absorbciju ar antipirēnu, aizkavējot uzliesmošanu;
- nedegošo gāzu teorija, kas pamatojas uz antipirēna sadalīšanos nedegošās gāzēs, kas samazina gan gaistošo savienojumu, gan skābekļa koncentrāciju to maisījumā zem uzliesmošanas koncentrācijas;
- brīvo radikāļu slazdu teorija, saskaņā ar kuru antipirēns, mijiedarbojoties ar termiskā sadalīšanā iniciētiem aktīviem radikāļiem, veido radikāļus, kas nevar turpināt ķēdes reakciju un veicina ķēdes apraušanos;
- palielinātas pārogļotās un samazinātas gaistošo savienojumu masas teorija, antipirēnam samazinot pirolīzes temperatūru, pie kuras notiek koksnes pārogļošanās, veidojot vairāk kokogles un mazāk gaistošo savienojumu. Biežāk antipirēnos izmantoti amonija dihidrogenfosfāts, amonija hidrogenfosfāts un amonija polifosfāts, kas ar skābes katalīzi veicina koksnes dehidratēšanos (ūdens izdalīšanos) un dekarboksilāciju, kas kopā ar ūdens lielo iztvaikošanas siltumu samazina pirolīzes temperatūru, un gaistošu savienojumu (spirtu un aldehīdu) veidošanos, vienlaicīgi palielinot koksnes pārogļoto masu.

Uzskata, ka antipirēni, kuru darbība pamatojas uz ķīmisku iedarbību, ir efektīvāki par tiem, kam darbības pamatā ir fizikālas parādības. Tomēr vairumā gadījumu ir jārunā par fizikāli-ķīmisku iedarbību. Antipirēnu efektivitāti var prognozēt, ar tiem apstrādātu koksni sadedzinot atbilstošās iekārtās un nosakot masas zuduma ātrumu, enerģijas izdalīšanos un sadegšanas atlikumu (*S. Ļiodakis* u. c., 2006).

1.5.2. Antipirēnu vielas un to darbības mehānisms

Amonija hidrogenfosfāta ($(NH_4)2HPO_4$) fosfāta antipirēna darbības pamatojumam ieteikta sekojoša tā sadalīšanās shēma:

$$(NH_4)_2\,HPO_4 \rightarrow NH_3 + NH_4H_2PO_4 \quad (155°C);$$
$$NH_4H_2PO_4 \rightarrow NH_3 + H_3PO_4;$$
$$2H_3PO_4 \rightarrow H_2O + H_4P_2O_7 \quad (170°C);$$
$$H_4P_2O_7 \rightarrow 2H_2O + P_2O_5.$$

Arī amonjaks var veicināt sadalīšanos, reaģējot ar starpproduktu karbonilgrupām un veidojot ar tām Šifa bāzes. Līdzīgi var izskaidrot amonija sulfāta darbību, tomēr amonija sulfāts vispirms jau ietekmē degšanu ar liesmu, kas nebija šajā gadījumā (*R. Stevens* u. c., 2005).

Bikarbonāti (piemēram, NH_4HCO_3, $NaHCO_3$) un sāļu hidrāti (piemēram, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$) darbojas nedegošu gāzu (piemēram, CO_2 un H_2O) izdalīšanu.

$NaHCO_3$ sadalīšanās gāzveida produkti ir gan CO_2, gan H_2O, kā arī ar negatīva entalpija (ΔH), kas samazina degšanas temperatūru:

$$2NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g) + 0,81kJg^{-1} \quad (270°C).$$

Turklāt izveidojušies karbonāti un ūdens savstarpējā reakcijā veido hidroksilanjonus:

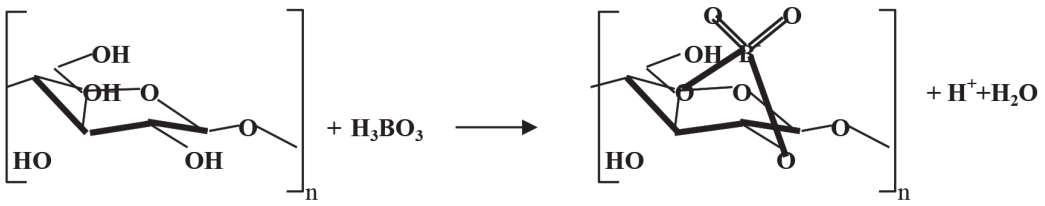
$$CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + OH^-.$$

Hidroksīdi kā bāzes paātrina celulozes ātrāku dehidratāciju, veidojot karbanjonus.

Halogenīdi (piemēram, NaCl, KCl, KBr, KI, NH_4Cl, NH_4Br $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) ietekmē galvenokārt sadegšanu gāzes fāzē ar brīvo radikāļu (piemēram, $Br^{\bullet}$) veidošanu, kas pārtrauc degšanas ķēdes turpināšanos. Starp pārbaudītajiem halogenīdiem efektīvākie bija bromīdi, jo veidojas pietiekami neaktīvs broma radikālis.

Boraks ($Na_2B_2O_7 \cdot 10H_2O$) ietekmē galvenokārt liesmas izplatīšanos, turklāt tas samazina arī gruzdošo degšanu. Ir vispārpieņemts, ka bora savienojumu antipirēnu aktivitāte vispirms izpaužas ar aizsargkārtiņas uz koksnes virsmas veidošanos augstā temperatūrā. Turklāt boraka borskābe katalizē koksnes dehidratāciju un veicina pārogļošanos. Kļūdains šķiet autoru secinājums, ka sadalīšanā izveidojusies borskābe katalizē celulozes sadalīšanos ar skābes katalīzi. Boraka gadījumā tas nav iespējams (*S. Liodakis* u. c., 2006).

Tā ar cis-1,2-dioliem, piemēram, hemicelulozes mannozes atlikumiem, var veidot aduktus (16. att.), kas ir stiprākas skābes par borskābi un var katalizēt koksnes ogļhidrātu komponentu dehidratāciju zemās temperatūrās (100–300 °C) un izveidojušos jauno polimēru pārvērtību aromātiskos savienojumos.



16. att. Borskābes reakcija ar polisaharīdu (*Q. Wang* u. c., 2004).

Pirolizējot ar sārmu metālu sāļus saturošu antipirēnu piesūcinātu koksni, konstatēts, ka sārmu metālu sāļus saturošā antipirēna (A) ietekmē analītiskās pirolīzes procesā samazinās celulozes destrukcijas produkti.

Ar fosforskābes sāļus saturošo antipirēnu (B) apstrādātas koksnes pirolīzē veidojas jauni gaistoši ogļūdeņražu savienojumi – 1,4; 3,6-dianhidrogluko-piranoze, 1,6-anhidro-3-oksigluko-piranoze, kuri neparādās, gan koksni apstrādājot, gan neapstrādājot ar antiprēnu A. B gadījumā gaistošo savienojumu sastāvā 6 reizes palielinās levoglukozāna daudzums. Levoglukozāns ir galvenais celulozes depolimerizācijas produkts, kura veidošanos katalizē ar skābju reaģentiem. Antipirēns B rada mazāk būtisku ietekmi uz fenolu tipa savienojumu rašanos, kas ir lignīna galvenie degradācijas produkti. Tika identificēts tāds toksisks savienojums kā metilspirts, savukārt formaldehīda veidošanās tiek inhibēta (*I. Urbanovičs* u. c., 2006).

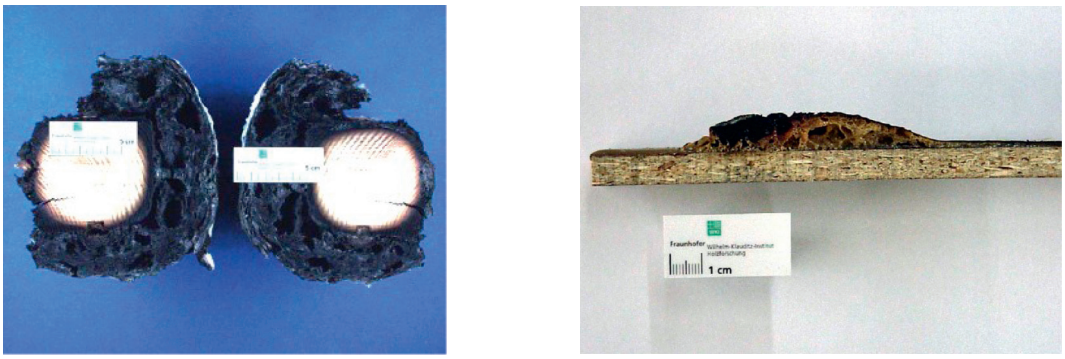
Bez augstāk minētajām antipirēnu sastāvdaļām izmanto arī citus – gan organiskos, gan neorganiskos savienojumus. Bieži antipirēnu sastāvs un pat to komponenti ir ražotāju komercnoslēpums.

Karstumā uzbriestošus antipirēnus izgatavo, izmantojot par divkomponentu matricu nepiesātināto poliesteru un epoksīda sveķus. Par skābes cietinātāju izmanto amonija polifosfātu, par uzbriedinātāju aģentu – melamīnu, par oglekļa avotu – pentaeritrolu un par sinenerģētiķi – uzbriestošu grafītu un titāna oksīdu. Divu milimetru biezs šī sastāva uzputojošā antipirēna slānis nodrošināja 210 minūšu ugunsizturību. Pārklājuma pētīšanai izmantoja termogravimetrisko analīzi (TGA), diferenciālo skanējošo kalorimetriju (DSC) (elektronu skanējošo mikroskopiju (ESM), rentgena staru difrakciju (XRD), Furjē pārveidojuma infrasarkano spektroskopiju (FTIR). Pārklājums ir stabils līdz 277 °C un sadalās, karsējot 290 – 500 °C temperatūrā, izdalot NH_3 un H_2O. Sadalīšanās pakāpe 500–700 °C sasniedz 81 %, kas saistīta ar fosforskābes, polifosforskābes un metafosforskābes izdalīšanos. Ap 790 °C svara zudums sasniedz 88 %. Melanīns 100 % sadalās temperatūrā, kas zemāka par 370 °C, izdalot NH_3, kas uzputo izkususo un pārogļoto polimēru, veidojot uzbriedušu sīkporainu pārogļojuma slāni. Ja amonija polifosfāta: pentaeritrola : melamīna attiecība ir 8 : 3 : 5, tad pārogļotais slānis ir kompaktāks un homogenāks ar pastiprinātu pārogļojumu, un ugunsaizsardzība ir vislabākā. Jo biezāks un homogenāks ir šis slānis, jo labāka ugunsizturība. Dehidratācijas katalizatora temperatūrai un uzbriedinātāja sadalīšanās temperatūrai jābūt pēc iespējas tuvākai pārogļojošā aģenta kušanas temperatūrai (*J. Gu* u. c., 2007).

Karstumā uzbriestoši antipirēni paaugstina koka konstrukciju ugunsizturības robežu, papildaizsardzība ar virsmas lakām palielina ekspluatācijas laiku no 12 līdz 15 gadiem. Uzbriestošie apvalki ir uguns aizsardzības sistēmas, kuras lieto, lai aizsargātu materiālus pret degšanu, kā arī

lai aizsargātu tēraudu un citus materiālus no uguns augstās temperatūras, tādējādi novēršot vai kavējot struktūras, celtniecības konstrukciju bojājumus uguns laikā. Vācijā izstrādāts paaugstinātā temperatūrā uzbriestošs antipirēns, kas ļoti efektīvi aizsargā koksni no uzkaršanas, veidojot biezu nedegošu putu slāni (17. att.).

Šobrīd tirgū ir pieejami daudzu ražotāju antipirēni ar šādu darbības mehānismu. Tie ir klasificējami kā pārklājumu veidojošie antipirēni, kas pieejami gan kā krāsas, gan kā lakas. Augstas vizuālās kvalitātes pārklājumus ar šiem līdzekļiem panākt ir ļoti grūti, jo normatīvais patēriņš parasti ir augsts – pārsniedz 300–400 g m^{-2}. Ņemot vērā uzputojošā antipirēna darbības mehānismu, parasti šie līdzekļi neveido ūdens noturīgu pārklājumu. Šie antipirēni ir fiziski žūstoši un pēc atkārtotas saskares ar mitrumu var atkal izšķīst. Daudzi ražotāji piedāvā pārklāt šos antipirēnus ar seglaku, kas pasargātu virsmas no īslaicīga mitruma iedarbības. Šo antipirēnu izplatība ir ierobežota augstās cenas un mitrumneizturības dēļ, lai gan no uguns aizsardzības viedokļa tie uzrāda visaugstākās ugunsaizsardzības īpašības, kas saistīts ar koksnes norobežošanu no ugunsgrēka siltuma starojuma.



a b

17. att. Termoķīmiski reaģējošie antipirēni, pēc izmēģinājumiem masīvai koksnei (*a*) un kokskaidu plātnei (*b*) (S. *Simon* un *D. Kruse*, 2004).

Ar UV cietināmu, ļoti sazarotu polifosfāta akrilātu (HPPA) ieguva tri(akriloiloksietil) fosfātu (TAEP) reakcijā ar piperazīnu. TAEP galvenokārt darbojas kā uguns aizkavētājs gāzes fāzē, kamēr HPPA galvenokārt ir iedarbīgs kondensētā fāzē, veicinot pārogļojuma veidošanos. Gāzes fāzes ugunsaizsardzības efektivitāte to maisījumam ir dominējošā (*Z. Huang* un *W. Shi*, 2007).

Noskaidrots, ka masas zudumi samazinājās par 67 % un maksimālā pirolīzes temperatūra bija 308,5 °C, piesūcinot koksni ar dietil-N1,N-bis (akroiloksietil) aminometilfosfonātu kopā ar šķērssaites veidojošo trimetilolpropāna trimetilakrilātu (*R. Ibach* un *R. Rowell*, 2001).

Zāģu skaidu impregnēšanai izmantoti dietil-, di-n-butil-, di-n-heksil-, di-n-oktil-, di-n-dodecil-, difenil- hlorofosfāti, kā arī fenil-dihlorofosfāts, -dihlorofosfonāts un difenil-hlorofosfināts. Dialkil-, fenil-, difenilfosfāta hlorīdi kopā ar sausu piridīnu reaģēja ar zāģu skaidu hidroksilgrupām saskaņā ar reakcijas vienādojumu:

$$R_2P(O)Cl + HO - Koksne + Py \rightarrow R_2P(O) - O - Koksne + PyH^+Cl^-.$$

Pēc reakcijas izskaloja ar koksni nesaistītos savienojumus, mazgājot ar piridīnu un ūdeni. Ar kodolmagnētiskās spektrometrijas palīdzību (NMR) pierādīta kovalentā fosfororganiskās grupas saistīšanās ar koksni, veidojot neizskalojamu, ilgstošu koksnes apstrādi. Koksnes modifikācijas pakāpe atkarīga no fosfororganiskā reaģenta dabas, koncentrācijas un reakcijas laika. Koksnes modifikācijas ar dialkilfosfātiem pakāpe samazinājās, palielinoties alkilgrupas lielumam sakarā ar to higroskopiskumu un telpiskiem traucējumiem. Monofenilfosfororganiskie savienojumi deva lielāku modifikācijas pakāpi nekā attiecīgie difenilanalogi. Dialkilfosfātu grupai ir zema termiskā stabilitāte β-eliminēšanās dēļ, kas nav iespējama ar fenilanalogiem un difenilanalogiem, tāpēc tiem ir daudz augstāka termiskā stabilitāte. Fenilfosfogrupas pie koksnes palielināja tās stabilitāti, jo ir stiprākas skābes. Grupu skābuma pakāpe samazinās līdz ar fosfora oksidācijas pakāpes samazināšanos rindā: fosfāti > fosfonāti > fosfīnāti (*R. Stevens* u. c., 2005).

Atzīstami panākumi koksnes ugunsizturības paaugstināšanā iegūti ar sārmu metālu silikātiem ar silīcija/sārma molāro attiecību 2,5÷3,0/1,0. Virsmas spraiguma samazināšanai līdz 38 mN m^{-1} pievieno nātrija dodecilsulfātu. Lai veicinātu silikātu polimerizāciju, pievienoja 10 % dibutilamīna fosfāta šķīdumu etenolā. Polimerizāciju veica diennakti, karsējot impregnētos paraugus 90 °C temperatūrā (*C. Gludice* u. c., 2007).

Ugunsaizsardzībai mēģināts izmantot arī nanotehnoloģiju, veidojot silīcija dioksīda nanodaļiņu uzklājumu uz celulozes šķiedrām, ko ieguva no tetraetilortosilikāta metanola šķīdumā ar sekojošu apstrādi – ar 25% amonija hidroksīda šķīdumu, kas darbojās kā siltuma izolators un skābekļa barjera. Tas paaugstināja pirmās sadalīšanās stadijas temperatūru par 20 °C, gaistošo savienojumu sadegšanas temperatūru arī par 20 °C un pārogļotās masas sadegšanas temperatūru vairāk nekā par 40 °C salīdzinājumā ar paraugu bez silīcija dioksīda pārklājumu (*S. Hribernik* u. c., 2007).

28 dažādu neorganisko savienojumu ietekme uz *Pinus halepensis* sasmalcinātu (mitrums 2.8%) (antipirēna piedeva pulvera veidā 1g uz 9 g parauga) gruzdošas degšanas efektivitātes pārbaudē par efektīvākajiem atzīti amonija fosfāti, kam seko amonija sulfāti un silikagels. Augsto amonija fosfātu efektivitāti izskaidro ar fosfora un slāpekļa sinenerģētisko efektu. Starp pārbaudītajiem halogenīdiem efektīvākie bija bromīdi (*S. Liodakis* u. c., 2006).

Koksnes ugunsreakcijas uzlabošana ar koksnes neorganisko kompozītu veidošanu

TiO_2 neorganiskie gēli

J. Li un citi (2010) ziņo par titāna dioksīda anatases polimorfās formas daļiņām, kas uzaudzētas uz koksnes virsmas, hidrolizējot tetrabutilortotitanoātu un kam ir saistība ar koksnes ogļhidrātiem pēc rentgenstaru enerģijas izkliedes analīzes un Furjē infrasarkanās spektroskopijas datiem.

Izmantojot dažādus izgulsnēšanas režīmus, var sasniegt ap 32,6 % TiO_2 uz koksnes virsmas. Izmantojot vakuuma impregnēšanas tehnoloģiju, priedes aplievas koksnē impregnēja nanomēroga prekursoru šķīdumus, ko pagatavoja no titāna (IV) n-butoksīda un Titāna (IV) izoprooksīda. Slapjos paraugus žāvēja pēc speciālas programmas līdz pat 103 °C; iegūts masas palielinājums līdz pat 25 %. Impregnēšana notika visā parauga masā. Titāniāti novietojās lumenos un daļēji šūnu sieniņās. Titaniāts samazināja ūdens tvaiku absorbciju līdz 12 % pēc masas un 5 % pēc tilpuma, ja relatīvais gaisa mitrums 99 %. Dimensiju izmaiņu samazināšanās par 60 % samazina degšanu (*Hubert* u. c., 2010).

SiO_2 sadalījums koksnē

Metiltrimetoksisilāns (MTMOS) izmantots SiO_2 un koksnes kompozītu pagatavošanai. Lai uzlabotu tā īpašības, izmantots 2-heptadecifluorooktiletiltrimetoksilāns (HFOETMOS). Kompozītiem ar mazāku WPG bija labākas ūdeni atgrūdošās īpašības nekā ar lielāku WPG. SEM-EDXA parādīja, ka HFOETMOS veidotās paliekas bija koncentrētas uz šūnas sieniņas un šūnas tilpuma robežas gan ar mazāku, gan lielāku WPG, kamēr silikagels bija vienmērīgi izvietojies šūnas sieniņā kompozītos ar mazāku WPG. Kompozītos ar lielāku WPG silikagels bija izvietojies līdzīgi šūnas sieniņā, tikai tā koncentrācija uz šūnas sieniņas un lumena robežvirsmas bija lielāka. No tā var secināt, ka kompozītos ar mazu WPG HFOETMOS palieku garās alkilgrupas noklāja robežvirsmu, kamēr kompozītos ar lielu WPG šūnu sieniņā izveidojies silikagels traucēja vienmērīgu HFOETMOS palieku izvietošanos, kas liecina par topoķīmiskajiem efektiem (*H. Miyafuji* un *S. Saka*, 1999).

Lai pagatavotu neorganiskos kompozītus, pētīta nātrija metoksīda (SM) un nātrija acetāta (SA) izmantošana binārās sistēmās. Abi iegūtie Na_2O-SiO_2 kompozīti var tikt uzlaboti līdz pat 600 °C–700 °C (kvēlošana) izturībai. Stiklveida un uzputotais slānis uz šūnas sieniņas virsmas, domājams, aizkavēja oksidēšanos un siltuma pārnesi dziļāk šūnas sieniņā. Reakcijas vide ar SM ir stipri bāziska, kamēr ar SA gandrīz neitrāla un ar pēdējo gatavotiem kompozītiem lielākā daļa neorganiskā gēla veidojās šūnas sieniņā, saglabājot koksnes poraino struktūru, tāpēc šādi kompozīti praktiskiem mērķiem ir labāki nekā ar SM iegūtie (*H. Miyafuji* un *S. Saka*, 2001).

SiO_2-$P_2O_5B_2O_3$ koksnes neorganiskie kompozīti no elementalkoksīdu monomēriem uzrādīja augstu ugunsizturību. Tomēr ar šiem kompozītiem saistītas dažas problēmas ar P_2O_5 and B_2O_3 gēlu stabilitāti un apkārtējās vides drošību to pagatavošanā. Tāpēc SiO_2-$P_2O_5B_2O_3$ koksnes neorganisko kompozītu pagatavošanai izmantoja silikona alkoksīdu oligomērus ar etilfosfīta paliekām un bora hidroksīdu. Iegūtajiem kompozītiem bija augsta ugunsizturība un aizsardzība pret gēlu

izskalošanos. Oligomēri nav toksiski, kas samazina riskus apkārtējai videi. Pievienojot 2-heptadecifluorooktiletiltrimetoksilānu (HFOETMOS), palielinājās P_2O_5 and B_2O_3 gēlu aizsardzība pret izskalošanos.

Ļoti būtiska ir gēla izvietošanās koksnē koksnes neorganiskajos kompozītos. Lai uzlabotos ugunsreakcija, nepieciešama gela deponēšanās šūnas sieniņā, kamēr šūnas lumenā depozitētam gēlam nav ietekmes uz kompozīta ugunsreakciju (*H. Miyafuji* un *S. Saka*, 1997).

Acetilētas un propionilētas koksnes neorganiskie kompozīti

Acetilēšana parasti pasliktina koksnes ugunsreakciju (*A. Morozovs* un *E. Bukšāns*, 2010). Acetilētas un propionilētas koksnes ugunsizturība palielinājās ar silikagela ievadīšanu, un acetilētas un propionilētas koksnes silikagela kompozītiem bija augstāks skābekļa indekss nekā neapstrādātai koksnei (*J. Li* u. c., 2000).

Māla daļiņas

L. Zhao un līdzautori ieguva organomodificētu montmorillonītu (slāņaini māli, kas ķīmiski ir hidratēts nātrija, kalcija alumīnija, magnija silikāta hidroksīds $(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$, izmantojot cerilalkiltrimetilamīna bromīdu (OMMT) koksnes miltus, kam virsma modificēta ar silāna savienotājaģentu. Tos veltņos sajauc ar polivinilhlorīdu un ekstrūdē par plastmasas kompozītiem. 0,5% OMMT lietošana paaugstināja kompozīta mehāniskās īpašības, kas paaugstinājās, palielinot OMMT piedevas. Bet ļoti lielas OMMT piedevas īpašības pasliktināja vājas robežvirsmas un lielāku spriegumu koncentrēšanās dēļ. Pārbaudes koniskajā kalorimetrā liecināja, ka OMMT piedevas stipri uzlabo kompozīta pretuguns spējas un nomāc dūmu veidošanos (*L. Zhao* u. c., 2006).

Cinka borāta nanodaļiņas

Nano amorfs cinka borāts tika iegūts no cinka oksīda un borskābes (ar mola attiecību 1:1) ar cietās fāzes beršanas reakciju, kas ļauj izvairīties no piemaisījumu atdalīšanas un šķīdinātāja iztvaicēšanas. Sadedzināšanas pārbaudēs ar nano cinka borātu ieguva par 22,7% lielāku pārogļoto masu. Amonija polifosfāta un cinka borāta kompozīcijas antipirēns palielināja kokogles masu par 44,5% ar ievadītā kombinētā antipirēna masas daļu 50%. Kompleksās iedarbības efekts ir 22,2% (Y*C. Hu* u. c., 2006).

1.5.3. Antipirēnu iedarbība uz koksni

Koksnes aizdegšanas temperatūru ietekmē daudzi faktori, ko var iedalīt divās grupās. Ar koksni saistītie faktori:

- koka suga, blīvums, mitruma saturs, izstrādājuma izmēri;
- biezums un virsmas laukums; siltumvadāmība, īpatnēja siltumietilpība, ekstraktvielu saturs.

Ar apkārtējo vidi saistītie faktori:

- koksnes pakļaušanas siltuma iedarbībai ilgums un vienmērīgums;
- karsēšanas ātrums;
- skābekļa piekļuve;
- gaisa cirkulācija un ventilācija;
- koksnes izstrādājumam apkārtējās telpas plašums un ģeometrija;
- ar koksni kontaktējošā materiāla īpašības un temperatūra;
- enerģijas starojuma intensitāte (*C. Holmes*, 1977).

Parasti koksnes apstrāde ar antipirēnu paaugstina aizdegšanās temperatūru, tomēr dažām ķimikālijām, nepietiekami piesūcinot ar tām koksni, tā sāk degt vai gruzdēt nedaudz zemākā

temperatūrā vai siltuma plūsmā. Koksnes sadalīšanās temperatūrā zem 200 °C ir lēna, bet konstatējama. Vienpadsmit koku sugu koksnes masas zudumi 93 °C temperatūrā bija 2,7% gadā un 21,4% 102 stundās 167 °C temperatūrā. Temperatūrā virs 200 °C notiek strauja koksnes pirolīze, degošo gāzu un darvas sadegšana (*C. Holmes*, 1977).

Plašāk izplatītās teorijās par antipirēnu darbības mehānismu pieņemts, ka ķimikālijas izmaina pirolīzes reakciju gaitu, samazinot degošu gāzu un darvu un palielinot pārogļotās daļas un ūdens izdalīšanos. Antipirēnu pirmējā funkcija ir veicināt celulozes dehidratāciju un pārogļošanos, samazinot levoglukozānu un darvas veidošanos no celulozes (*C. Holmes*, 1977).

Koksnes īpašību pretoties temperatūras pieaugumam koksnes iekšienē un uzturēt strukturālās funkcijas sauc par ugunsizturību. Laiku līdz sabrukšanai, ko iztur materiāls uguns pārbaudes apstākļos, sauc par ugunsizturību (*C. Holmes*, 1977).

1.5.4. Antipirēnu ietekme uz koksnes fizikāli-mehāniskajām īpašībām

Apstrādājot koksni ar dažāda veida antipirēniem, nākas saskarties arī ar negatīviem blakusfaktoriem. Šie blakusfaktori galvenokārt raksturīgi antipirēniem, kas paredzēti lietošanai ar piesūcināšanas metodi. Parasti antipirēni rada skābu reakciju koksnē, kas var pat sasniegt pH 2,6. Šādos apstākļos neizbēgami notiek pārmaiņas koksnes uzbūvē un mikrostruktūrā, kā rezultātā koksnes mehāniskās īpašības samazinās (*S. Lebow* un *J. Winandy*, 1997).

Liela daļa impregnēšanā izmantoto sāļu ir labi elektrolīti, tāpēc mitros apstākļos tie var izraisīt ar impregnētu koksni kontaktējošo metāla daļu elektroķīmisko koroziju. Par pretkorozijas līdzekļiem var izmantot antipirēna kompozīcijai pievienotu nātrija dihromātu vai amonija tiocionātu, vai samazinot kompozīcijas pH skaitli. Metāla korozijas produkti var pastiprināt koksnes noārdīšanos (*C. Holmes*, 1977).

S. LeVan un *M. Collet* (1989) pētījuši saplākšņa izmantošanu jumtu konstrukcijās un tā apstrādi ar antipirēniem. Autori ir secinājuši, ka jumta konstrukcijas var sasniegt augstu temperatūru, jumtam saulē uzkarstot, kas savukārt izraisa antipirēna ķīmiskās reakcijas ar koksni. Šāda reakcija var bīstami ietekmēt koksnes stiprību, tāpēc jau pirms antipirēnu izvēles ir jānoskaidro to fizikālās un ķīmiskās īpašības.

Antipirēni samazina ar tiem piesātinātas koksnes elastības moduli un nedaudz palielina higroskopiskumu. Stiprības samazinājumu antipirēnu ietekmē var izskaidrot ar skābes katalizēto koksnes hidrolīzi. Sāļi kā stipri elektrolīti ar ūdeni veido hidratācijas apvalku, kas palielina ar tiem impregnētās koksnes higroskopiskumu. Jo lielāks gaisa mitrums, jo lielāks ir saistītā ūdens daudzums. Palielinātais saistītā ūdens daudzums izraisa koksnes uzbriešanu, kas daļēji ir cēlonis arī stiprības samazinājumam (*C. Holmes*, 1977).

Ar antipirēniem apstrādātas koksnes līmējuma kvalitāte parasti ir sliktāka nekā neapstrādātai koksnei, sevišķi cikliska mitruma izmaiņas apstākļos (*C. Holmes*, 1977).

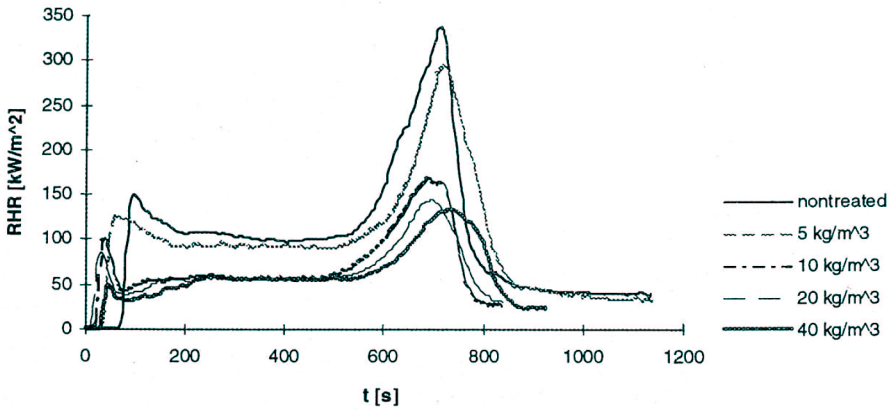
Antipirēni, kas veidoti kā apdares pārklājumi, sākotnēji var nebūt pH neitrāli, taču, apdares klājumam sacietējot, tie kļūst pH neitrāli un neatstāj ietekmi uz koksnes mehāniskajām īpašībām un arī problēmas ar korozivitāti parasti nav novērojamas.

1.5.5. Antipirēnu iedarbība uz konstrukciju ugunsreakcijas un ugunsizturības rādītājiem

Komerciālie antipirēni būtiski neizmaina koksnes konstrukciju izturību. Ar antipirēnu rūpīgi impregnēta koksne pēc aizdedzināšanas ar liesmu pati nodziest, kad noņem primāro siltuma avotu. Ar antipirēnu rūpīgi impregnētai koksnei nevajadzētu kvēlot pēc degšanas apstāšanās. Antipirēna darbību pēcliesmas kvēlošanas novēršanā var izskaidrot gan ar fizikāliem iemesliem, traucējot skābekļa pieplūdi pārogļotai koksnei, izveidojot antipirēna pārklājumu, gan ķīmisku iedarbību, palielinot CO / CO_2 attiecību, jo oglekļa oksīda veidošanā izdalās tikai 28 % no siltuma, kas veidojas, sadegot līdz CO_2 (*C. Holmes*, 1977).

Ar koksnes antipirēniem apstrādātas koksnes degšana notiek savādāk nekā neapstrādātas koksnes. Veiktajā pētījumā noskaidrota dažādas koncentrācijas antipirēna $(NH_4)H_2PO_4$ ietekme uz koksnes degšanu. Visiem antipirēniem ir raksturīga maza degšanas jauda uguns attīstības sākumā (18. att.). Attēlā uz vertikālās ass izdalītais siltuma daudzums kW m^{-2} un uz horizontālās ass – laiks. Tests veikts koniskajā kalorimetrā pie siltuma starojuma 40 kW m^{-2}. Attīstoties degšanas procesam, antipirēni savu iedarbību sāk zaudēt un apmēram pēc 10 min ir vērojama uguns straujāka attīstība.

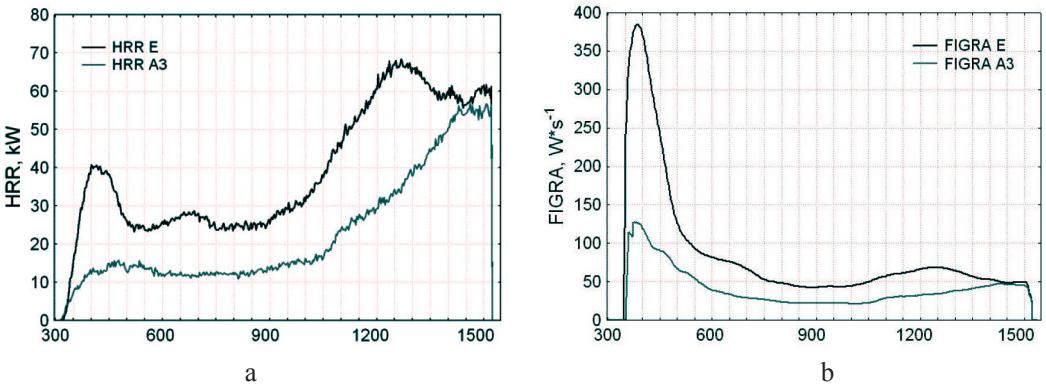
Šajā pētījumā var saskatīt vēl vienu būtisku iezīmi attiecībā uz antipirēnu uzklāšanas tehnoloģiju. Mazākās koncentrācijas antipirēnam bija ļoti maza ietekme uz degšanas procesu. Lielākoties koksni nevar apstrādāt ar antipirēnu vienā reizē, dažreiz ir nepieciešamas trīs un pat četras apstrādes (*O. Grexa* un *E. Horvathova*, 1996).



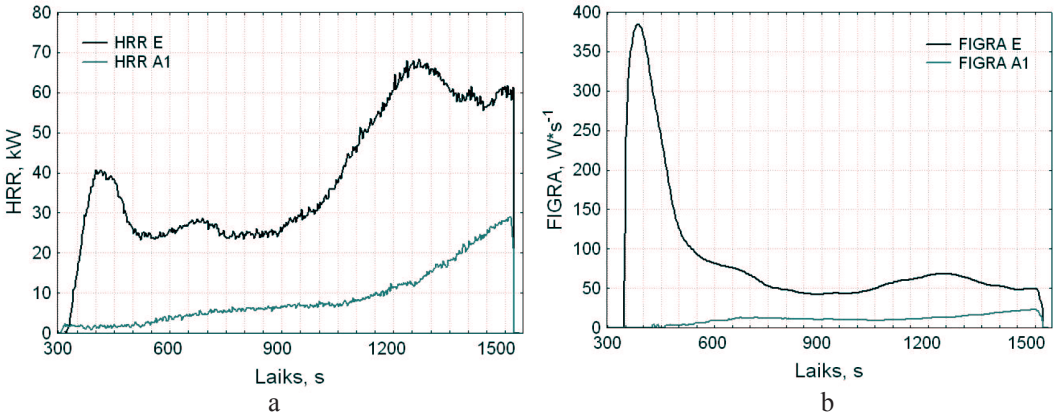
18. att. Ar dažādu antipirēnu piesātinājumu apstrādātas koksnes degšanas jaudas (RHR) dinamika: (*O. Grexa* un *E. Horvathova*, 1996).

18. attēlā nepārtrauktā līnija raksturo neapstrādātu koksni un pārējās līnijas raksturo koksnes apstrādi ar antipirēnu no 5 kg m^{-3} līdz 40 kg m^{-3}; pētījumi veikti 40 kW m^{-2} siltuma starojumā.

Galvenais ar antipirēniem apstrādātas koksnes produktu ugunsreakcijas tests ir EN 13823. Divu dažādu darbības mehānismu antipirēnu efektivitātes principiālais salīdzinājums, testējot ar dažādiem antipirēniem apstrādātu un neapstrādātu egles koksni, ir dots 19., 20. un 21. attēlā. Būtiskākā antipirēnu darbības atšķirība ir ugunsgrēka attīstības ātruma indeksā (FIGRA), ko ar uzputojošiem antipirēniem var panākt ļoti zemu un bez grūtībām izpildīt B ugunsreakcijas klases prasības. Savukārt impregnējoša rakstura antipirēni vienmēr saskaras ar koksnes pirmējo reakciju uz liesmu iedarbību, kas sakarsē koksni un izraisa pirolīzes procesu un uzrāda būtisku FIGRA pieaugumu. Visos gadījumos varam redzēt antipirēnu tipisku darbības modeli, kad neapstrādātas koksnes aizdegšanās sākumā veidojas straujš degšanas jaudas (HRR) pieaugums, bet ar antipirēniem apstrādātai koksnei šāds pīķis neveidojas.



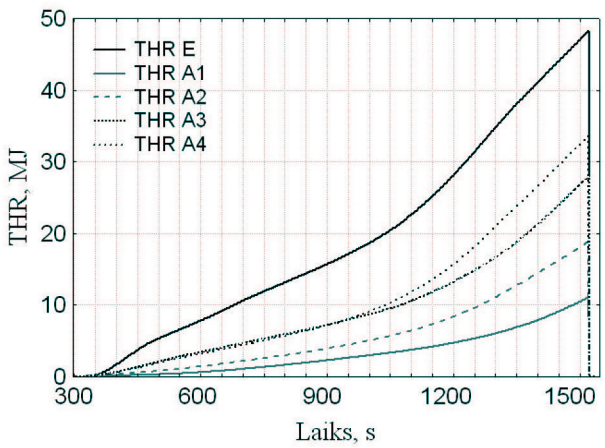
19. att. Ar impregnējoša rakstura antipirēnu (A3) apstrādātas egles koksnes degšanas jaudas (HRR) (*a*) un ugunsgrēka attīstības ātruma indeksa (FIGRA) (*b*) dinamikas salīdzinājums ar neapstrādātas koksnes (E) degšanas procesu.



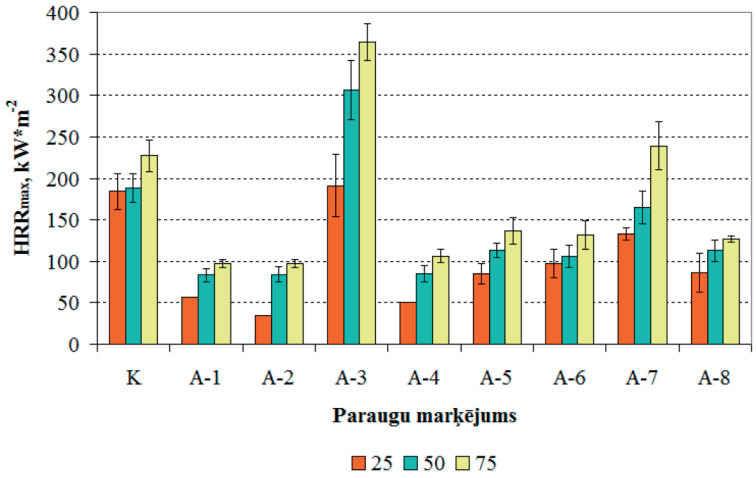
20. att. Ar virsmas pārklājuma-uzputojoša rakstura antipirēnu (A1) apstrādātas egles koksnes degšanas jaudas (HRR) (*a*) un ugunsgrēka attīstības ātruma indeksa (FIGRA) (*b*) dinamikas salīdzinājums ar neapstrādātas koksnes (E) degšanas procesu.

Salīdzinot ar dažādiem antipirēniem apstrādātas koksnes degšanas laikā izdalīto siltuma daudzumu, var secināt, ka, sadegot neapstrādātai koksnei un ar antipirēniem apstrādātai koksnei, izdalās vienāds siltuma daudzums. Antipirēni samazina degšanas intensitāti un izdalīto siltuma daudzumu laika vienībā, bet nespēj samazināt koksnes materiāla uguns slodzi. 21. attēlā šo siltuma slodzes samazinājumu var novērot 1500 s laika periodā starp dažādiem antipirēniem apstrādātu un neapstrādātu koksni, bet, ja tiktu salīdzināta sadegušās koksnes masa, tad proporcionāli varētu secināt, ka neapstrādāta koksne noteiktā laika vienībā ir sadegusi vairāk.

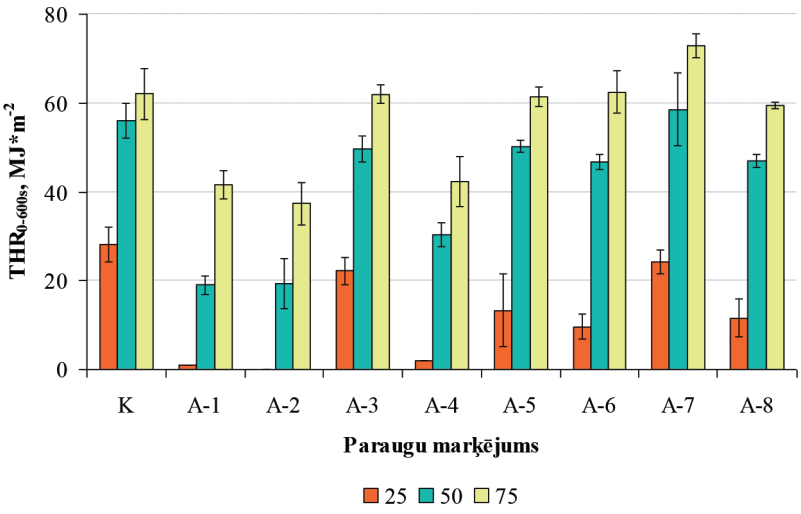
Atziņas par izdalītā siltuma daudzumu un uguns slodzi ir īpaši svarīgas, analizējot potenciālo ugunsgrēka attīstību. Daudzi pētījumi pierāda, ka, palielinoties siltuma starojumam uz antipirēniem apstrādātām koka virsmām, antipirēnu efektivitāte būtiski samazinās un lēnām tuvojas neapstrādātas koksnes degšanas procesam, tāpēc pilnībā attīstījies ugunsgrēks var norisēt pēc līdzīga scenārija gan ar antipirēniem apstrādātai koksnei, gan neapstrādātai. E. Bukšāna (2010) veiktajos pētījumos, izmantojot koniskā kalorimetra testa metodi saskaņā ar ISO 5660-1 standartu, salīdzināta 8 dažādu antipirēnu darbības efektivitāte 3 dažādos siltuma starojumos 25, 50 un 75 kW m^{-2}. Maksimālā pīķa degšanas jauda salīdzināta 22. attēlā, bet kopējais izdalītais siltuma daudzums pirmajās 10 minūtēs THR(0-600s) 23. attēlā. Ja ar antipirēniem apstrādātai koksnei var novērot būtisku pīķa jaudas samazinājumu, tad izdalītā siltuma daudzuma gadījumā pie 75 kW m^{-2} siltuma starojuma ar antipirēnu apstrādāta koksne ir pielīdzināma neapstrādātai koksnei, izņemot uzputojošo pārklājumu gadījumu A-1 un A-2.



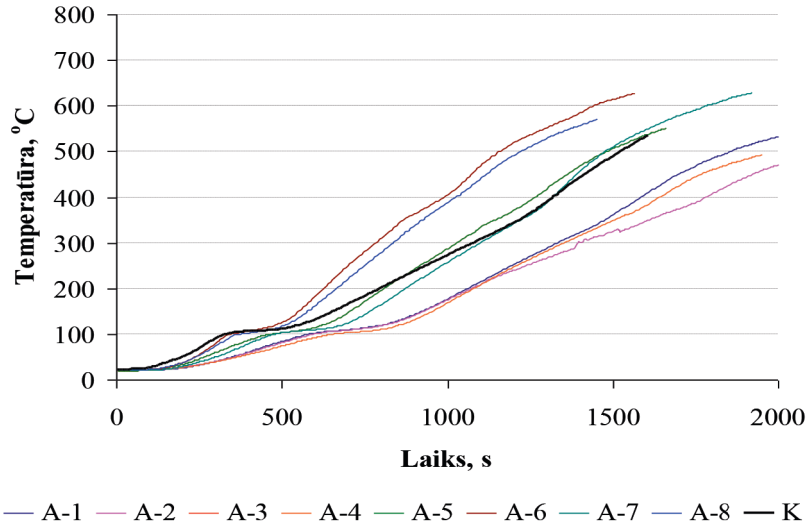
21. att. Ar dažādiem antipirēniem apstrādātas egles koksnes kopējā izdalītā siltuma daudzuma (THR) salīdzinājums ar neapstrādātas koksnes (E) THR: A1 un A2 ir uzputojoša raksura virsmas pārklājumi, A3 un A4 impregnējoša rakstura antipirēni.



22. att. Dažādu antipirēnu darbības efektivitātes 25; 50 un 75 kW m^{-2} siltuma starojumā: A-1 un A-2 ir uzputojoša rakstura pārklājumi, un no A-3 līdz A-8 impregnējoša rakstura antipirēni, K – neapstrādāta egles koksne.



23. att. Kopējā siltuma izdalīšanās pirmajās 600 s trīs siltuma starojumos (25, 50 un 75 kW m^{-2}) dažādiem antipirēniem.



24. att. Ar dažādiem antipirēniem apstrādātas koksnes uzsilšanas dinamika 15 mm dziļumā, 50 kW m^{-2} siltuma starojumā.

Arī koksnes uzsilšanas dinamikas pētījumi parādīja, ka impregnējoša rakstura antipirēni nekādā mērā nesamazina koksnes uzsilšanas procesu un nenovērš pirolīzes procesu sākšanos. 24. attēlā var novērot, ka koksnes uzsilšanas līknes identiski sakrīt visos gadījumos, izņemot ar uzputojošiem pārklājumiem apstrādātai koksnei.

Ņemot vērā faktu, ka reāla ugunsgrēka apstākļos siltuma starojums var pieaugt pat 100–200 kW m^{-2}, prognozējams vēl lielāks antipirēnu darbības efektivitātes kritums. Šīs atziņas nenozīmē, ka antipirēniem nav nozīmes. Antipirēni efektīvi spēj novērst strauju koksnes aizdegšanos, kā to varam vērot neapstrādātas koksnes gadījumos. Bet, izvērtējot ēku ugunsdrošību reālos ugunsgrēka apstākļos, vajadzētu ņemt vērā antipirēnu efektivitātes zudumus pie augstiem siltuma starojumiem un saprātīgi izvēlēties antipirēnu izmantošanu tajās vietās, kur tas ir nepieciešams, un apsvērt iespēju neizmantot antipirēnus gadījumos, kad tas nemaina ugunsdrošības līmeni un konstrukciju ugunsizturības pakāpi ēkās.

1.5.6. Dūmu izdalīšanās

Ugunsreakcijas klasifikācijā dūmu toksicitāte netiek ņemta vērā, piešķirot ugunsreakcijas papildklases indeksu "s". Līdz ar to jautājums par dūmu izdalīšanos nav viennozīmīgi vērtējams, ja runa ir par izmantotajiem pretuguns aizsardzības līdzekļiem.

Gandrīz ¾ nāves gadījumu dažādos ugunsgrēku gadījumos izraisījusi nosmakšana. Būtisks faktors ir dūmi, kas ierobežo redzamību ugunsgrēka laikā un traucē ugunsdzēsējiem. Dūmi vairāk veidojas degšanā bez liesmas. Amonija dihidrogenfosfāts, borskābe un cinka hlorīds palielina dūmu veidošanos, savukārt nātrija borāts, nātrija dihromāts, amonija sulfāts un hidrogenfosfāts to samazina (*C. Holmes*, 1977).

Antipirēnu ietekme uz dūmu klasifikācijas indeksu var būt dažāda. Daži antipirēni uzlabo dūmu klasifikācijas indeksu no s 2 uz s1, bet dažiem antipirēniem ir vērojams efekts palielināt dūmu apjomu no s1 uz s 2 klasi. Katrs gadījums ir jāizvērtē kā cits no cita atšķirīgs ķīmiskās reakcijas process. Svarīgākais jautājums, runājot par cilvēku drošību koka konstrukciju ugunsgrēkos, ir nevis dūmu veidošanās indekss s1 vai s2, bet dūmu toksicitāte, kas materiālu ugunsreakcijas klasifikācijas sistēmā netiek reglamentēts.

1.5.7. Antipirēnu ietekme uz vidi

Antipirēnu lietošanai ir sena vēsture, jo ap 450. gadu pirms Kristus senie ēģiptieši izmantoja alaunu ēku degamības samazināšanai un ap 200. gadu pirms Kristus romieši alaunam pievienoja arī etiķi (*R. Hindersinn*, 1990).

Tagad izmanto vairākus simtus dažādu antipirēnu, kurus var iedalīt 4 grupās:

1) neorganiskie;
2) halogenēti organiskie;
3) fosfororganiskie;
4) slāpekli saturošie savienojumi.

Halogēnus saturošos savienojumus sīkāk iedala pēc tā, kādu halogēnu tie satur: hlorētos un bromētos antipirēnos (BFR). BFR var iedalīt tālāk reaktīvos vai piedevu materiālos. Pirmie BFR satur polimērā ķīmiski saistītu, piemēram, tetrabromobifenilu A (TBBPA) vai tā atvasinājumus. Piedevu BFR satur polibromētus difenilēterus (PBDE) un heksabromociklododekānu (HBDD) kā piedevas dažādiem polimēriem. Pēdējie var vieglāk no tiem izdalīties. PBDE ir globāli piesārņotāji. To klātbūtne atrasta Baltijas jūras, Ziemeļjūras, Ledus okeāna un citu jūru un okeānu zivis ēdošos putnos un zīdītājos. Baltijas jūras dienviddaļas Borholmas ieplakas nogulsnēs konstatēta eksponenciāla polihlorētobifenilu, dioksīnu, DDT un PBDE koncentrācijas palielināšanās, sākot ar 1970 gadu. Augsts PBDE līmenis konstatēts cilvēku taukaudos, asins serumā un mātes pienā Japānā, Eiropā un Ziemeļamerikā. PBDE palielina vairogdziedzeri un tā hormonu izdalīšanos (*M. Alaee* un *R. Wenning*, 2002).

D. D'Silva publicējusi 308 publikāciju apskatu par polibromēto difenilēteru un polibromēto bifenilu, kas tiek izmantoti antipirēnu sastāvā, kā arī par bromēto un jaukti hlorēti bromēto dibenzodioksīnu un dibenzofurānu, kas var veidoties, sadegot ar šiem antipirēniem impregnētiem izstrādājumiem.

1.6. Antipirēnu darbības efektivitāti ietekmējošie faktori

1.6.1. Ekspluatācijas apstākļi

Viens no būtiskākajiem antipirēnu efektivitāti ietekmējošajiem faktoriem ir ekspluatācijas apstākļi. Lielāko daļu antipirēnu pamatsastāvu veido neorganiskie sāļi, kurus ir grūti nofiksēt koksnē. Koksne ir higroskopisks materiāls, un, uzņemot un atdodot mitrumu, notiek sāļu izskalošanās no koksnes un pazemināsaizsardzības efekts. Ja koka izstrādājumi ir pakļauti tiešiem atmosfēras apstākļiem, tad antipirēnu efektivitāte zūd ļoti ātri. Uzputojoša rakstura antipirēniem nav pietiekama pārklājuma stabilitāte pret ūdens iedarbību, kas apgrūtina šo antipirēnu izmantošanu āra ekspluatācijas apstākļiem.

Saistībā ar antipirēnu sāļu migrāciju un efektivitātes pazemināšanos neatrisināms jautājums ir saistība ar antipirēna darbības laiku. Ar eiroklasifikācijas testu metodēm jau uzbūvētiem objektiem šādas pārbaudes nav iespējamas, jo indikatīvā testa veikšanai ir nepieciešams vismaz 2,25 m^2 kokmateriāla, ko no ēku konstrukcijām nav iespējams paņemt.

Arī atkārtotas pretuguns apstrādes var būt neefektīvas un pat bīstamas, ja tiek savietoti divi dažādi antipirēni. Starp dažādiem antipirēniem var notikt savstarpēja ķīmiska reakcija, un koksne var pazaudēt gan sākotnējās uguns aizsardzības īpašības, gan var degradēties koksnes struktūra un mehāniskās īpašības.

1.6.2. Apdares ietekme uz koksnes materiālu ugunsdrošību

Apdares ietekme uz koksnes materiālu ugunsreakcijas parametriem nav vienkārši apskatāms jautājums. Apdares veidi un materiāli ir ļoti atšķirīgi un ar dažādām īpašībām. Koksnes materiālu apdari varētu iedalīt šādās nosacītajās grupās:

- klasiskā apdare ar virsmu pārklājumiem (smidzināšana, uzliešana utt.);
- pulvertehnoloģija;
- virsmu laminēšana;
- virsmu piesūcināšana (eļļošana, vaskošana, impregnēšana u. c.);
- virsmu modifikācija (ķīmiskā, termiskā, mehāniskā).

Par apdares ietekmi uz koksnes materiālu ugunsreakciju ir ļoti maz informācijas. Tas saistīts ar ļoti plašo apdares veidu un materiālu spektru, turklāt šī ietekme tiek uzskatīta par maznozīmīgu un vērā neņemamu, tāpēc šie jautājumi maz tiek pētīti. Vairākos pētījumos ir sastopami secinājumi, ka klasiskie koksnes aizsardzības apdares materiāli neietekmē kokmateriālu ugunsreakcijas īpašības. Šiem secinājumiem var viegli piekrist, jo parastas koksnes D ugunsreakcijas klases robežas ir ļoti plašas un pat tad, ja kāds labi degošs materiāls pasliktinās ugunsreakcijas rādītājus, tā ietekme nebūs tik liela, lai konkrēto materiālu neiekļautu ugunsreakcijas klasē.

Citāda situācija veidojas gadījumos, kad tiek izmantota kombinācija no antipirēna apstrādes un virsmas apdares sistēmas. Antipirēni lielākoties nav noturīgi pret izskalošanos no koksnes, un tiek meklēti risinājumi, kā ar papildu apdares sistēmām uzlabot noturību pret izskalošanos un dabisko novecināšanos. Veiktie pētījumi parāda, ka papildu apdares materiāli vienmēr pasliktina ugunsreakcijas īpašības salīdzinājumā tikai ar antipirēnu apstrādātu koksni. Ļoti bieži novērojama situācija, kad papildu apdare pazemina maksimālo koka izstrādājumu ugunsreakcijas klasi no B uz C vai D. Tas ir skaidrojams ar papildu apdares materiālu ķīmisko struktūru. Apdares materiāli, kas praksē tiek izmantoti koksnes aizsardzībai no atmosfēras iedarbības, parasti ir labi degoši un testa sākumā veido strauju degšanas jaudas pieaugumu, kas izmaina produkta kopējo ugunsreakcijas klasi. Antipirēnu un apdares materiālu kombinācijas meklējumi ir ļoti sarežģīti, laikietilpīgi un dārgi, bet tā ir aktuāla problēma koka izstrādājumu ražotājiem, kas piedāvā izstrādājumus āra ekspluatācijas apstākļiem.

1.6.3. Ugunsgrēka attīstības scenārija ietekme

Ļoti grūti aprakstāms antipirēnu darbības efektivitāti ietekmējošs faktors ir degšanas procesu norises apstākļi. Ir ļoti daudz ietekmējošo faktoru ugunsgrēku attīstībā, un tieši tāpēc šādi modelēšanas uzdevumi ir grūti risināmi. Neaprakstāmi ir ienestās uguns slodzes un laikapstākļu faktori. Šiem diviem faktoriem ir viena no lielākajām ietekmēm uz jebkura ugunsgrēka attīstību. Antipirēnu

izmantošana palīdz agrīnajā ugunsgrēka attīstības stadijā un efektīva ir tikai ugunsreakcijas parametru uzlabošanas ziņā, savukārt ugunsizturību koka konstrukcijām antipirēni visbiežāk neuzlabos, un tas jādara konstruktīvā ceļā, izmantojot 5. eirokodeksu koka konstrukciju ugunsizturības projektēšanai.

1.7. Antipirēni iekšējiem un ārējiem ekspluatācijas apstākļiem

Pēdējo laiku aktualitāte antipirēnu izmantošanā saistīta ar izaicinājumiem izmantot antipirēnus koka izstrādājumiem, kas pakļauti atmosfēras apstākļu iedarbībai. Āra ekspluatācijas apstākļi saistīti ar daudziem koksnei agresīviem faktoriem, ar kuriem ir jārēķinās, izstrādājot produktus.

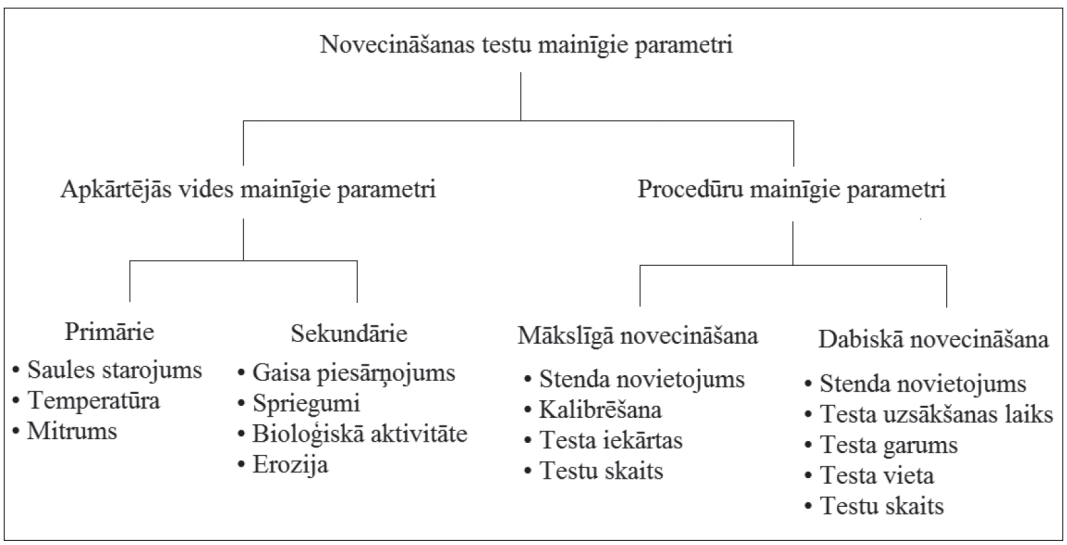
1.7.1. Bioloģiskie riski koksnes ekspluatācijai āra apstākļos

Ārējās vides faktoru ietekme uz koksni

Galvenie ārējās vides faktori, kas izraisa koksnes degradāciju, ir:

- saules elektromagnētiskais starojums (ultravioletais starojums [UV] un redzamā gaisma);
- molekulārais skābeklis (O_2);
- ūdens un siltums;
- atmosfēras piesārņojums;
- vēja pūstās cietās daļiņas;
- daži mikroorganismi.

Lai piedāvātu tirgū kvalitatīvus apdares un aizsardzības risinājumus, ražotājiem ir jāveic virkne laikietilpīgu testu. Vislabāko reprezentāciju dod dabiskās novecināšanas testi, kas visobjektīvāk parāda, kā koka izstrādājumi kalpos noteiktos apstākļos. Testus ietekmējošo faktoru kopums ir parādīts 25. attēlā.



25. att. Novecināšanas procesu ietekmējošie faktori (*P. Rüther*, 2006).

Saules radiācija

Maksimālais saules starojuma daudzums uz Zemes virsmas skaidrā dienā var sasniegt 1000 W m^{-2}. Šāds starojums sastāv no aptuveni 5 % UV starojuma (286–380 nm), 45 % redzamās gaismas (380–780 nm), un 50% infrasarkanā starojuma (780–3000 nm). Saules starojums ir galvenais ārējās vides ietekmējošais faktors, kas izraisa koksnes virsmas novecošanu. UV starojums īpaši UVB (280–320 nm) ir enerģiskāks nekā redzamās gaismas starojums, un tas spēj sašķelt

oglekļa-oglekļa, oglekļa-skābekļa un oglekļa-ūdeņraža saites, kas savieno polimēru sastāvu koksnē, tas ir celuloze, hemiceluloze un lignīns (5. vienādojums). Tomēr, pakļaujot koksni pilnam saules starojuma spektram, redzamās gaismas starojums degradē pusi no materiāla daudzuma. Redzamās gaismas starojuma sastāvā ir pietiekami daudz enerģijas, lai noārdītu / fotodegradētu lignīnu (*Y. Kataoka* u. c., 2007). Gaismai ar viļņu garumiem, kas lielāki par 400 nm, ir nepietiekami daudz enerģijas, lai būtiski ietekmētu lignīnu. Lai gan koksnes mazmolekulārās ekstraktvielas var noārdīt redzamās gaismas starojums, kura viļņa garums pārsniedz 400 nm (*Y. Kataoka* u. c., 2007).

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \qquad (5.)$$

kur: E – fotona enerģija, J;
h – Planka konstante, J·s;
c – gaismas ātrums, m s^{-1}
λ - viļņa garums m.

Koksnes virsmas fotodegradācija (arī masas zudumi) ir straujāka, kad saules starojuma līmenis ir paaugstināts (*P. Evans*, 1993). Saskanot šiem novērojumiem, (*Williams* u. c., 2001), konstatēja, ka koksnes degradācija dabiskās novecināšanas laikā galvenokārt ir lielāka paraugiem, kas tika novietoti horizontāli.

Skābeklis

Skābeklis ir bagātīgi sastopams gaisā, un tam ir liela loma fotoķīmiskos procesos (*W. Feist* un *D. Hon* 1984). Skābeklis iesaistās brīvo radikāļu reakcijās, kas izraisa koksnes fotodegradāciju. *E. Wengert* (1966) novērojis, ka, UV starojumam iedarbojoties uz bērza un sarkankoka koksni gaisa, skābekļa, slāpekļa vai argona vidē, koksne pirmajās stundās kļūst tumšāka. Vēlāk paraugi, kas atrodas gaisa un skābekļa vidē, kļuva gaišāki, bet paraugi, kas atrodas argona un slāpekļa vidē, kļūst tumšāki. *E. Wengert* (1966) secināja, ka UV staru ietekmē sarkankoka un bērza koksne izbalē, jo tas ir saistīts ar foto oksidācijas procesu.

Ūdens

Ūdens ir būtisks faktors koksnes novecināšanā. Koksne uzņem un atdod mitrumu, kas izraisa koksnes izmēru maiņu, kuras rezultātā rodas virsmas stiepes spriegumi, izraisot kokmateriālu plaisāšanu un deformācijas. Koksnes kompozītmateriāli ir īpaši jutīgi pret dimensiju maiņu, ko izraisa mitruma svārstības koksnē. Ūdens izskalo degradētā lignīna fragmentus un atvasinātos hemicelulozes cukurus no fotodegradētajām virsmām, līdz ar to, dabiski novecinoties, koksnei samazinās masa (*P. Evans* et al., 1993). Koksnei novecinoties, sākotnēji tā iekrāsojas dzeltena, bet, procesam turpinoties, kļūst pelēka, ko izskaidro ar noārdītā lignīna produktu izskalošanos ar lietu. Trūkums izskalošanai ir tāds, ka fotodegradētā lignīna fragmenti visi neizskalojas, bet uzkrājas arī koksnē un tā kļūst tumšāka.

Siltums

Pakļaujot koksni āra ekspluatācijas apstākļiem, koksnes virsmas temperatūra var sasnieg 50–60 °C (ASV), kas atkarīga no gaisa temperatūras un koksnes spējas atstarot saules radiāciju (*E. Wengert*, 1966). Šīs temperatūras ne tuvu nav tik lielas kā lignīna noārdīšanās temperatūra (130–150 °C) vai temperatūra ap 200 °C, kas izraisa ievērojamu strukturālu degradāciju koksnes ķīmiskajiem komponentiem. Tādēļ ir maz ticams, ka siltums tieši izraisa koksnes virsmas degradāciju mērenā klimatā, bet paātrina foto oksidāciju un hidrolīzi, ko attiecīgi izraisa gaisma un ūdens. Siltuma ietekme paātrina koksnes virsmas žūšanu, tādējādi radot spriegumus, kas izraisa koksnes virsmas plaisāšanu.

Vides piesārņotāji un cietās daļiņas

Pētījumi āra vidē un laboratorijā liecina, ka koksnes novecināšanās piesārņotā vidē norisinās straujāk nekā nepiesārņotā vidē. Galvenie piesārņotāji atmosfērā ir putekļu un dūmu daļiņas un gaistošie piesārņotāji, to skaitā sēra savienojumi, amonjaks, slāpekļa oksīdi, oglekļa monoksīds,

un piesātināti / nepiesātināti alifātiskie un aromātiskie ogļūdeņraži un to atvasinājumi. Slāpekļa dioksīds ir iniciators foto oksidācijai, un sēra dioksīds atmosfērā var tikt pārvērsts par sērskābi, kas var degradēt koksnes virsmu.

Koksnes degradāciju aukstā klimatā var izraisīt nodilums, ko rada vēja pūstās ledus daļiņas. Vēja pūstas smilšu un sāls daļiņas rada līdzīgus nobrāzumus, ja koksne pakļauta āra ekspluatācijas apstākļiem. Sāls kristālu pieaugums koksnes šūnās veido sālsūdeni, kas var izraisīt mikroplaisu rašanos. Šis efekts veido izplūdušu koksnes virsmu, kas dažkārt attīstās uz piestātņu pāļiem un ēkām.

Mikroorganismi

Plašs diapazons ar mikroorganismiem spēj dzīvot uz koksnes virsmām, kas pakļautas āra ekspluatācijas apstākļiem. Mikroorganismi ir sēnes, baktērijas un aļģes. Sēņu kolonijas, kas dzīvo uz vecinātas koksnes virsmām, galvenokārt pieder pie askusēņu (*ascomycota)* sugas apakšsugas.

Sēnes vairojas apstākļos, kad koksnes mitrums pārsniedz 20%. Ja sēnes ir attīstījušās uz koksnes, tad norisinās nepārtraukts bojājumu process.

Koksnes izstrādājumi pakļauti bioloģiskam riskam, ja sakrīt 3 nosacījumi – optimāla temperatūra, koksnes mitruma saturs un skābekļa klātbūtne.

1.7.2. Antipirēnu ietekme uz koksnes dabisko noārdīšanos

Normālos apstākļos impregnētā koksne ir ilgmūžīga, bet paaugstinātā temperatūrā antipirēni var katalizēt koksnes oksidēšanos, kas samazina tās stiprību, piemēram, impregnēta saplākšņa izmantošana zem metāla jumtu pārsegumiem saules siltuma starojuma ietekmē. Ilgmūžību pazemina arī antipirēna izskalošanās, ja pārklājums nepasargā pret ūdens iesūkšanos (*C. Holmes*, 1977).

Koksnes piesūcināšana ar skābiem fosfātiem – monoamonija fosfātu (MAP), guanilurīnvielas fosfātu/borskābi (GUP) un diciāndiamīda-fosforskābes-formaldehīda sastāviem – veicina patstāvīgu termisko noārdīšanos temperatūrā ap 80 °C, veidojot brūnu puvei līdzīgu struktūru, kas paberžot viegli sabirzt. Tas sevišķi raksturīgs jumta segumiem zem virsējā pārklājuma pēc mazāk nekā 3 nedēļām pēc uzklāšanas. To izskaidro ar antipirēna veicinātu celulozes skābes katalizētu hidrolīzi, ko veicina paaugstināts mitrums. Lai gan visi minētie antipirēnos ietilpstošie savienojumi nesadalās, tos īslaicīgi uzkarsējot līdz 165 °C, tomēr ilgstoša paaugstinātas temperatūras iedarbība un celulozes un citu koksnes komponentu klātiene var veicināt koksnes hidrolīzi temperatūrā, kas zemākā par 165 °C. Nav pieļaujama ar antipirēniem impregnētas koksnes intensīva žāvēšana par 165 °C augstākā temperatūrā (*J. Winandy*, 1990).

Ar daudziem antipirēniem apstrādātai koksnei ir raksturīga bioloģiskās noturības degradēšanās. Visbiežāk sastopamais defekts ir pelējuma sēņu attīstība (26. att.). Tas ir saistīts ar sēnēm labvēlīgu barības vielām bagātu vides radīšanu uz koksnes virsmas. Ļoti bieži koksnes pretuguns aizsardzības līdzekļi darbojas pretēji bioloģiskās noturības uzlabošanas līdzekļiem, lai gan ir atsevišķi gadījumi, kad antipirēniem piemīt arī antiseptiskas īpašības.

26. att. Pelējuma sēņu attīstība uz antipirēniem apstrādāta koka apšuvuma.
Par antipirēniem izmantotie fenilfosfātu savienojumi samazina koksnes līdzsvara mitrumu (*R. Stevens* u. c., 2005).

1.7.3. Antipirēnu ilgmūžības novērtēšanas metodes

Antipirēnu klasifikācijai pēc to izmantošanas veida var izmantot jauno Eiropas standartu EN 16755, kas iedala antipirēnus 3 ekspluatācijas klasēs.

1. "INT 1" – koka konstrukcijas izmantotas tikai sausos ekspluatācijas apstākļos – koksnes mitrums ekspluatācijas laikā nepārsniedz 12 %.
2. "INT 2" – koka konstrukcijas izmantotas mitros apstākļos, bet nenotiek tieša ūdens iedarbība – gaisa relatīvais mitrums var pārsniegt 85 % dažas dienas gadā.
3. "EXT" – koka izstrādājumi pakļauti atmosfēras nokrišņu iedarbībai.

Šis standarts paredz ar antipirēnu apstrādātas koksnes ugunsreakcijas testēšanu uzreiz pēc apstrādes un pēc dabiskās vai mākslīgās novecināšanas. Koksnes dabiskās un mākslīgās novecināšanas metodes saistītas ar ievērojamu rezultātu nesakritību, kas ir būtisks šķērslis viennozīmīgu un atkārtojamu rezultātu iegūšanai.

Eiropas tehniskā apstiprinājuma izstrādei nestandarta ar antipirēnu apstrādātiem produktiem tiek izmantots vadlīniju dokuments ETAG 028 (Guideline for European Technical Approval of Fire Retardant Products), kurā arī ir atrodamas prasības antipirēnu efektivitātes pārbaudei pēc mākslīgās novecināšanas procedūras.

1.7.4. Mākslīgās novecināšanas salīdzinājums ar dabiskās novecināšanas metodi

Ir divi pamatjautājumi, kas jāņem vērā, izvēloties mākslīgās novecināšanas metodi. Tie ir korelācija un paātrinājums. Termins korelācija attiecas uz spēju paātrināt testa rezultātus, kas būtu savienojami ar dabiskās novecināšanas rezultātiem. Piemērojot korelāciju novecināšanas testam, parasti to attiecina uz vienošanos par mākslīgās novecināšanas paņēmieniem ar āra testēšanas vērtējumiem, izpildes atšķirībām un dažādiem paraugiem ar atšķirīgu izturību. Terminu korelācija arī izmanto, atsaucoties uz radušos virsmas degradācijas veidu un fizikālajām īpašībām atkarībā no laika vai starojuma avota iedarbības. Paātrinājums ir rādītājs, cik ātri var veikt testu, izmantojot mākslīgās novecināšanas ierīci salīdzinājumā ar dabisko novecināšanu. Tikai tad, ja pastāv laba korelācija ar dabiskās novecināšanas rezultātiem, ir atļauts novērtēt mākslīgās novecināšanas paātrinājumu. Paātrinājuma faktors ir laiks, līdz notiek īpašību izmaiņas ar mākslīgo vecināšanu, kas izdalīts ar laiku, līdz notiek īpašību izmaiņas, veicot dabisko novecināšanu, abas metodes vērtējot pēc vienādas tehnikas (*M. Crewdson*, 2011).

Nosakot paātrinājuma faktorus, balstoties uz izstarotās radiācijas līmeņiem, tie vienmēr būs kļūdaini vairāku iemeslu dēļ. Vairumam polimēru materiālu degradācijas ātrumu nav vienkārša lineāra funkcija, kas būtu atkarīga no starojuma līmeņa arī tad, ja nav vērā ņemta temperatūras, mitruma un citu novecinošo faktoru ietekme. Sakarā ar sarežģīto dabas mijiedarbību un laikapstākļu kombinācijām pašlaik nav vienkārša veida, kā novērtēt paātrinājuma faktorus. Līdz ar to šeit nav aizstājēja, lai eksperimentāli noteiktu paātrinājumu faktoru konkrētam materiālam. Visvarīgākais paātrinājuma faktors ir materiāla specifiska un formulējuma atšķirība. Līdz ar to nav iespējams izveidot vienotu paātrinājuma faktoru, ekstrapolējot testēšanas rezultātus, prognozējot līdz mūža galam dabiskos novecināšanas apstākļos, dažādiem materiāliem un formulējumiem. Paātrinājuma faktors jebkuram paraugam būs atkarīgs ne tikai no mākslīgās novecināšanas testa, bet arī no ģeogrāfiskiem, sezonālajiem un vides apstākļiem dabiskajā novecināšanā. Tas var mainīties vērtību diapazonā no 1 līdz 100. Tomēr mākslīgās novecināšanas apstākļi, kas saistīti ar dabisko novecināšanu, to ietekmējošie faktori, parasti ir no 2 līdz 10; jo vairāk faktoru, jo mazāka iespēja korelācijai (*G. Fedor* u. c., 2011).

Ja rodas problēmas, kas saistītas ar paātrināto novecināšanas testu rezultātu reproducēšanu, vaina bieži tiks likta tikai uz novecināšanas pārbaudi. Tomēr testa paraugu vienveidība ir ļoti svarīgs apstāklis. Bieži vien tiek aizmirsts, ka paraugu sagatavošanai un to apstrādei var būt būtiska ietekme uz testa rezultātiem. Pat tad, ja tiek garantēts, ka paraugi nāk no vienas partijas, ir vērts pārbaudīt, kā tie tika uzglabāti vai apstrādāti starp paraugu izgatavošanas laiku un testēšanas sākumu. Nevienādu nosacījumu gadījumā, veicot produkcijas paraugiem novecināšanas testu, rezultātus būs grūti atkārtot. Pirms izdarīt jebkādus galīgos secinājumus par polimēra spēju izturēt ārā vides ekspluatācijas apstākļus, balstoties uz mākslīgās novecināšanas testiem, dabiskās novecināšanas testi ir jāveic pieņemamā laikā. Mākslīgā vecināšana neaizstāj dabisko vecināšanu; tas

ir bezmaksas paņēmiens, kuru īpašības lielā mērā ir atkarīgs no tā, cik apzinīgi tas tiek izmantots. Mākslīgā vecināšana neaizstāj dabisko iedarbību, tas ir dabisks bezmaksas paņēmiens, kura rezultāti ir atkarīgi no tā, cik apzinīgi to izmanto. Precīzas izturības prognozes ir atkarīgas no derīgām mākslīgās novecināšanas pārbaudēm. Visiem svarīgajiem novecināšanas faktoriem jābūt atbilstoši atdarinātiem mākslīgās novecināšanas testa laikā. Mākslīgās novecināšanas tests ir paredzēts, lai modelētu sliktākā gadījuma ekspluatācijas apstākļus. Mākslīgās novecināšanas pamatprincips ir: "imitēt, tad paātrināt novecināšanu" (http://atlas-mts.com/).

Izmantotā literatūra

Aggarwal, P., D. Dollimore and K. Heon, Comparative thermal analysis study of two biopolymers, starch and cellulose, Journal of Thermal Analysis 50,1997, 7–17.

Alaee M., Wenning R. J. The significnce of brominated flame retardants in the environment: current understanding, issues and challenges. *Chemosphere,* Vol.46(5), 2002. P.579-582.

Babrauskas V. *Ignition Handbook*. Issaquah WA: Fire science publishers, 2003. 1116 p.

Babrauskas V. Ignition of wood: A review of the state of the art. *In: Proceedings of 9th international conference Interflam 2001*.London, P.71-88.

Bowyer L., Shmulsky R., Haygreen J.G. *Forest Products and Wood Science. An Introduction. Fourth edition*. Ames; Iowa: Iowa State Press, 2003. 554 p. (2003)

Browne F.L. *Theories of the combustion of wood and its control. Report No 2136*. U.S. Dept. of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1957.

Browne F.L. *Theories of the combustion of wood and its control. Report No 2136*. [online]. U.S. Dept. of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1957

Buchman A. *Structural design for fire safety*. England: West Sussex: John Wiley &Sons Ltd, 2006, 421 p.

Buksans E. Temperature distribution in wood floorings exposed to fire. *In: Research for rural development 2007*: international scientific conference proceedings. LLU. Jelgava, 2007. P.167 -173.

Bukšāns E., Promocijas darbs "Koksnes materiālu ugunsdrošību ietekmējošie faktori un ugunsreakcijas prognozēšana", LLU, 2010.

Crewdson M. (2008) Outdoor weathering must verify accelerated testing technical paper presented at The Waterborne Symposium, New Orleans, Louisiana.

D'Silva D., Fernandes A., Rose M. Brominated organic micropollutants – igniting the flame retardant issue. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol.34(2), 2004. P.141-207.

Deutsche Gesellschaft für Holzforschung e.V.(Hrsg.), Holz Brandschutz Handbuch, Ausgabe 1995 Ernst& Sohn München

Dietenberger M. Effect of backing board on the heat release rate of wood. *In: Proceedngs of international conference on Fire Safety*. Columbus, 1999. P.62-73.

Dietenberger M. Update for combustion properties of wood components. *Fire and Materials*, Vol.26, 2002. P.255-267.

Domínguez, J.C., M. Oliet, M.V. Alonso, M.A. Gilarranz and F. Rodríguez. Thermal stability and pyrolysis kinetics of organosolv lignins obtained from Eucalyptus globulus. Industrial Crops and Products. 27, (2), 2008, 150-156.

Eastman, S.A., Lesser, A.J. & McCarthy, T.J. J Mater Sci (2009) 44: 1275. https://doi.org/10.1007/s10853-008-3224-7

Evans P.D., Schmalzl K.J., and Michell A.F. (1993) Rapid loss of lignin at wood surfaces during natural weathering. In: Kennedy J.F., Phillips G.O., Williams P.A. (Eds.), Cellulosics: Pulp, Fibre and Environmental Aspects, Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK, P. 335–340.

Faherty K.F., Williamson T.G. *Wood engineering and construction handbook*. New York; London: McGraw-Hill, 1999. 624 p.

Fedor G.R., Brennan P.J. (1996) Comparison between natural weathering and fluorescent UV exposures: UVA-340 lamp test results, durability testing of non-metallic materials, ASTM STP 1294, Robert J. Herling, Ed., American Society for Testing and Material, Philadelphia.

Feist W.C., Hon D.N.S. (1984) Chemistry of weathering and protection- In: The chemistry of solid wood, R.M. Rowel ed. Advancces in chemistry series 207, Am. Chem. Soc., Washington D.C.

Fire safety in timber buildings - Technical guideline for Europe, 2010, SP report 2010:19.

Fredlund B. Modelling of heat and mass transfer in wood structures during fire. *Fire Safety Journal,* Vol.20, 1993. P.39–69.

Gludice C.A., Pereyra A.M. Fire resistance of wood impregnated with solulable alkaline silicates. *In: Research Letters in Materials Science:* Vol.2007: Article ID 31956. New York. 4 p.

Grexa O. Flame retardant treated wood products [online]. *In: The proceedings of Wood and Fire safety (part one)*. Technical university of Zvolen. Zvolen, 2000.
Grexa O., Horvathova E. Cone calorimeter studies of wood treated with flame retardant. *In: Proceedings of the Flame Retardants 1996 conference*. London, 1996. P.125-132.
Gu J., Zhang G., Dong S., Zhang Q., Kong J. Studie on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant. *Surface & Coatings Technology*, Vol.201(18), 2007. P.7835-7841.
Guo, G.; Wang, K. H.; Park, C. B.; Kim, Y. S.; Li, G. J Appl Polym Sci, 2007, 104, 1058.
Hagge-Kenneth M.J., Dietenberger M. Effects of backing board materials on wood combustion performance. *In: Proceedings of 5th international conference Wood & Fire Safety:* April 18-22. Slovak Republic, 2004. P.51-58.
Hakkarainen T., Mikkola E., Östman B. a.o. *State-of-the-art* [online]. Innovative ecoefficient high fire performance wood products for demanding applications: InnoFireWood, 2005.
Harada T., Uesugi S. Fire resistance of engineered wood for structural members. *In: Proceedings of 8th international conference Interflam 1999*: Vol.2. Interscience communications. London, 1999. P.1241-1246.
Hietaniemi J. *A probabilistic approach to wood charring rate* [online]. VTT Technical Research Centre of Finland working papers 31. Espoo, 2005.
Hietaniemi J. Fire safety engineering design of densely built residential areas. *In: Proceedings of 11th international conference Interflam 2007:* Vol.2. Interscience communications. Greenwich; London, 2007. P.1243- 1252.
Hindersinn R.R. Historical aspects of polymer fire retardance. *In: Fire and polymers Hazard identification and prevention*: American Chemical Society Symposium Series. American Chemical Society, New York, 1990. 415 p.
Hofmann A., Schneider U. Variation of testing conditions in single burning item tests. *In: Proceedings of 10th international conference Interflam 2004*. Vol.1. Interscience communications. London, 2004. P.17- 23.
Holmes C.A. Effect of fire-retardant treatments on performance properties of wood. *In: Wood technology: chemical aspects*: American Chemical Society ACS Symposium series No. 43. American Chemical Society. Washoington D.C., 1977. P.82-106.
Hovde P., Landrø H. Fire safety of wooden buildings in urban areas. *In: Proceedings of 10th international conference Interflam 2004*. Vol.1., Interscience communications Ltd., Greenwich; London, 2004. P.525- 530.
Hribernik S., Smole M.S., Kleinschek K.S. a. Flame retardant activity of SiO2-coated regenerated cellulose fibres. *Polymer Degradation and Stability*, Vol.92(11), 2007. P.1957-1965.
Huang Z., Shi W. Synthesis and propeties of a novel hyperbranched polyphosphate acrylate to UV curable flame retardant coatings. *European Polymer Journal*, Vol.43(4), 2007. P.1302-1312.
Hugi E., Wuerch M., Risi W. a.o. Correlation between charring rate and oxygen permeability for 12 different wood species. *Journal of wood science*, Vol.57(1), 2007. P.71-75.
Hu YC, Wu ZP, Sun HZ, Zhou Y, Liu Y. Synthesis and flame retardantion of an ammonium polyphosphate. Journal of Functional Materials, 2006; 37:424–427.
Ibach R.E., Rowell R.M. Wood preservation based on in situ polymerization of bioactive monomers. Part 2. Fungal resistance and thermal properties of treated wood. *Holzforschung*, Vol.55(4), 2001. P.365-372.
Janssens M.L. Cone calorimeter measurements of the heat of gasification of wood. *In: Proceedings of 6th international conference Interflam 1993*. Interscience communications Ltd. London, 1993. P.549-558.
Janssens M.L. Modeling of the thermal degradation of structural wood members exposed to fire. *Fire and Materials*, Vol.28(2/4), 2004. P.199–207.
Janssens M.L. Thermo-physical properties for wood pyrolysis models. *In*: *Proceedings of Pacific Timber Engineering Conference*. Timber Research and Development Advisory Council. Gold Coast, 1994. P.607–618.
J. Li, H. Yu, Q. Sun, Y. Liu, Y. Cui and Y. Lu: 'Growth of TiO2 coating on wood surface using controlled hydrothermal method at temperatures', Appl Surf Sci, 2010, 256, (16).
Kaloustian, J., A.M. Pauli and J. Pastor, Kinetic study of the thermal decompositions of biopolymers extracted from various plants, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 63, 2001, 7–20.
Kataoka Y., Kiguchi M., Williams R.S., Evans P.D. (2007) Violet light causes photodegradation of wood beyond the zone affected by ultraviolet light. Holzforschung, Vol. 61, No. 1, p. 23–27.
Konig J. Effective thermal actions and thermal properties of timber members in natural fires. *Fire and Materials*, Vol.30(11), 2006. P.51–63.

Kristoffersen B., Hansen A. Using the cone calorimeter for screening and control testing of fire retarded treated wood products. *In: Proceedings of 10th international conference Interflam 2004:* Vol.2. Interscience communications Ltd. London, 2004. P.1397-1408.

Lebow S.T., Winandy J.E. Effect of fire-retardant treatment on plywood pH and relationship of pH to strength properties. *Wood science and technology*, Vol.33(4), 1999. P.285-298.

LeVan S.L., Collet M. *Choosing and applying fire retardant treated plywood and lumber for roof designs*: General Technical Report FPL-GTR-62. U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. Madison, 1989, 11 p.

Li, J.Z.; Furuno, T.; Katoh, S. Chemical modification of wood by anhydrides withoutsolvents or catalysts. J. Wood Sci. 2000, 46, 215–221.

Liodakis S., Vorisis D., Agiovlasitis I.P. Testing the retardancy of various inorganic chemicals on smoldering combustion of Pinus halepensis needles. *Thermochimica Acta*, Vol.444(2), 2006. P.157-165.

Liodakis, S., D. Bakirtzis and E. Lois, TG and autoignition studies on forest fuels, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 69, 2002, 519–528.

Lukas C. Implementation of the construction products directive (CPD) in Europe related to fire performance- how it is going. *In: Proceedings of 11th international conference Interflam 2007*: Vol.2. Interscience communications Ltd. London, 2007, P.1095- 1104.

Mehaffey J., Huczek J., Jansens M. Fire performance of wood-based room lining materiāls. *In: Proceedings of 11th international conference Interflam 2007*: Vol.1. Interscience communications Ltd. London, 2007. P.21-31.

Miyafuji, H. & Saka, S. Wood Sci.Technol. (1997) 31: 449. https://doi.org/10.1007/BF00702567

Niemz P. *Physik des holzes und der holzwerkstoffe*. Zürich: DRW-Verlag Weinbrenner GmbH&Co, 1993. 243 p.

Nussbaum R.M. The effect of low concentration fire retardant impregnations on wood charring rate and char yield. *Journal of Fire Sciences*, Vol.6(4),1988. P. 290-307.

Osvald A., Reh R. The methods of fire safety of wood-based materiāls. *In: Proceedings of 8th international conference Interflam 1999:* Vol.2. Interscience communications Ltd. London, 1999. P.1455-1460.

Purkiss J.A. *Fire safety engineering design of structure*. Oxford: Elsevier Ltd, 2007. 389 p.

Ragland K.W., Aerts D.J. Properties of wood for combustion analysis. Bioresource *technology*, Vol.37(2), 1991. P.161-168.

Rezka P., Torero J.L. (2006) In-depth temperature measurements of timber in fires. ***In:*** *Proceedings of the 4th international workshop*: Structures in fire. Universidade de Aveiro. Aveiro, 2006. P.921-930.

Richardson L. Failure of floor assemnlies constructed with timber joists, wood trusses or I-joists during fire resistance tests. *In: Proceedings of 10th international conference Interflam 2004*: Vol.1. Interscience communications Ltd. London, 2004. P.603-608.

Rowell R.M. Chemical Modification of Wood. *Wood Science,* Vol.15(2), 1983. P.172-182

Rowell R.M. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. Taylor&Francis group, London, 2005. 487 p.

Rüther P. (2006) Color changes in wooden boards during natural and artificial ageing. Wood as a building material International PhD workshop, Trondheim, NTNU Norwegian University of Science and Technologyineering. 11 p.

Schaffer E. Charring rate of selected woods- transverse to grain [online]. ***In:*** *U.S. Forest service research paper FPL 69*. U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. Madison, 1967.

Shafizadeh F. The chemistry of pyrolysis and combustion. *In: The chemistry of solid wood: Advances in chemistry*: Vol.207. American Chemical Society. Washington, 1984. P.489-529.

Simon S., Kruse D. High performance fire retardant coatings. *In: Proceedings of fourth international woodcoatings congress*: Woodcoatings developments for a sustainable future. Paint Research Association. Hague, 2004. 23 p.

Smith D., Shaw K. The single burning item (SBI) test, the euroclasses and transitional arrangements. *In: Proceedings of 8th international conference Interflam 1999*: Vol.1. Interscience communications Ltd. London, 1999. P.1-10.

Sørensen L., Polusen A. (2007) Ignition and flame spread properties of wood, elaborated during a new test method based on convective heat flux, Proceedings of 11th international conference Interflam 2007 volume 2., Interscience communications Ltd., West yard house, Guildford Grove, Greenwich, London SE10 8JT, pp. 1501-1506

Spearpoint M.J., Quintiere J.G. Predicting the piloted ignition of wood in the cone calorimeter using an integral model- effect of species, grain orientation and heat flux. *Fires safety journal,* Vol.36(4), 2001. P.391-415.

Stenstad V. and Karlsson B. „Flame Spread on a Solid Wooden Ceiling", Conference Proceedings of Interflam 2007, 1, Interscience Communications, London.

Stevens R., VanEs D.S., Bezemer R. a.o.. The structure-activity relationship of fire retardant phosphorus compounds in wood. *Polymer Degradation and Stability*, Vol.91(4), 2005. P.832-841.

Sundström B. European classification of Building products. *In: Proceedings of 8th international conference Interflam 1999:* Vol.2. Interscience communications Ltd. London, 1999. P.769-780.

Sunol, J.J., Taurina, F. Carrello and X. Colom, Comparison of the thermal behavior of three cellulose fibers mercerized or submitted to solar degradation, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 72, 2003, 753–758.

Tingaut, P., Weigenand, O., Militz, H., De Jéso, B., Sébe, G., 2005: Chemical grafting of reactive triethoxysilane end groups in maritime pine sapwood (Pinus pilaster Soland) – Chemical modification of wood with silicon compounds. In: Wood Modification: Processes, Properties a Commercialisation, 2nd European Conference on Wood Modification, Gottingen, Germany. P. 215-221.

Tsantaridis L., Hakkarainen T., Mikkola E. Tools for developing wood based products with improved fire performance. *In: Proceedings of 11th international conference Interflam 2007:* Vol.1. Interscience communications Ltd. London, 2007. P.745-750

Urbanovičs I., Dobele G., Kampars V. Thermal degradation of wood treated with fire-retardants: Ar pretuguns aizsarglīdzekļiem (antipirēniem) apstrādātas koksnes termiskā degradācija [online]. *In: International conference EcoBalt 2006*: research paper. Riga, 2006.

Urbas J., Parker W. Surface temperature measurements on burning wood specimens in the cone calorimeter and the effect of grain orientation. *Fire and Materials*, Vol.17(5), 1993. P.205-208.

Wang Q., Li J., Winandy J. Chemical mechanism of fire retardance of boric acid on wood. *Wood Science and Technology*, Vol.38(5), 2004. P. 375-389

Wengert, E.M. (1966) Effect of atmospheric gases on color changes in wood exposed to ultraviolet light. J. Paint Technology. Vol. 38, No. 493, P. 71-76.

White R.H. Charring rate of composite timber products. *In: Proceedings Wood and fire safety 2000.* Technical University of Zvolen. Zvolen*,* 2000. P. 353-363.

White R.H. Fire resistance of exposed wood members. *In: Proceedings of 5th international scientific conference Wood & fire safety.* Štrbske Pleso, 2004. P. 337-344.

Wichman I.S. A Continuum-Mechanical Derivation of the Conservation Equations for the Pyrolysis and Combustion of Wood. *In: Research Report 591*. Technical Research Centre of Finland. Espoo, 1989.

Winandy J.E. Fire-retardant-treated wood: Effects of elevated temperature and guidelines for design. *Wood Design Focus*, Vol.1(2), 1990. P. 8-10.

Yang H., Yan R., Chen H., Lee D. H. and Zheng C., "Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis," Fuel, Vol. 86, No. 12-13, 2007, P. 1781-1788.

Zho L., Y. Sun, X. Zhang, X. Yang and C. F. Drury, 2006. Soil organic carbon in clay and silt sized partieles in Chinese mollisols: Relationship to the predicted capacity. Geoderma, 132: 315-323.

Reģistrācijas apl. nr. 000330791.
SIA «Izdevniecība Avots», Puškina ielā 1a, Rīgā, LV 1050.