



ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ
ФАКУЛТЕТ „ГОРСКА ПРОМИШЛЕННОСТ“
Катедра „Механична технология на дървесината“

ЯСМИНА ЖОРЖ ХАЛАФ

**ОПОЛЗОТВОРЯВАНЕ НА СЕЛСКОСТОПАНСКИ
ОТПАДЪЦИ ЗА РАЗРАБОТВАНЕ
НА МНОГОФУНКЦИОНАЛНИ КОМПОЗИТНИ МАТЕРИАЛИ**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертационен труд за присъждане на образователна
и научна степен „доктор“

Област на висшето образование: 5. Технически науки
Професионално направление: 5.13 Общо инженерство
Научна специалност: „Технология, механизация и автоматизация на
дървообработващата и мебелната промишленост“

Научен ръководител: доц. д-р Юлия Михайлова

Научен ръководител: проф. д-р Роланд Ел Хаге

Рецензенти:

проф. д-р инж. Виктор Петров Савов

проф. д-р инж. Иво Владимиров Вълчев

София, 2025

Дисертацията е с общ обем 205 страници. В текста са използвани 15 формули, 16 таблици и 67 фигури. Списъкът с литература включва 285 източника. Направени са общо 5 научно-приложни приноса и 6 приложни приноса. Работата е структурирана във въведение, 3 глави и заключение. Номерирането на главите в автореферата съответства на това в дисертацията.

Защитата на дисертационния труд ще се проведе на 23.09.2025 г., от 8:30 ч. в зала „Акад. М. Даков“ на Лесотехническия университет, София, бул. „Климент Охридски“ 10 на открито заседание на научно жури, одобрено със Заповед ЗПС-405/20.06.2025 г. на ректора на Лесотехническия университет в състав:

Председател:	проф. д-р Виктор Савов – вътрешен
Членове:	проф. д-р Петър Антов – вътрешен
	проф. д-р Иво Вълчев – външен
	проф. д-р Санчи Ненкова – външен
	проф. д-р Ненчо Делийски – пенсионер
Резервни членове:	проф. д-р Димитър Ангелски – вътрешен
	проф. д-р Славчо Соколовски – пенсионер

Тази дисертационна работа е разработена по време на задочно обучение за придобиване на образователна и научна степен „доктор“ в катедра „Механичната технология на дървесината“, факултет „Горска промишленост“ на Лесотехническия университет, София.

Изследователската работа е проведена в сътрудничество с Ливанския университет (Ливан) и Университета в Лотарингия (Франция).

Материалите за защитата са достъпни за заинтересованите на сайта на Лесотехническия университет (<http://www.ltu.bg/>) и в деканата на факултет „Горска промишленост“, стая № 221, Лесотехнически университет, София, бул. „Климент Охридски“ 10.

УВОД

Нарастващото световно население и потребление оказват огромен натиск върху околната среда, което води до изчерпване на ресурсите, замърсяване, изменение на климата и значителни количества (милиарди тона) селскостопански остатъци. Тези селскостопански остатъци, които са биомаса от нехранителни отпадъци, могат да бъдат отличен кандидат за безопасно и зелено бъдеще, ако се използват правилно, тъй като тяхната устойчивост за дългосрочно използване е гарантирана. Използването на селскостопански остатъци може да допринесе за забавяне на изменението на климата и намаляване на натрупването на остатъчни вещества (Blasi et al., 2023; Naque et al., 2017). Тези остатъци, особено лигноцелулозните с ниска плътност, ниска цена и добри механични свойства, могат да се използват като подсилващи пълнители в полимерни матрици, намалявайки въздействието върху околната среда, като същевременно подобряват механичните свойства на получените композити. Тези композити показват обещаващ потенциал в различни приложения, включително изолационни материали и интериорни плочи (Blasi et al., 2023).

За да се подобри допълнително устойчивостта и функционалността на тези биобазирани композити, изследователите проучват използването на лепила и обработки на биологична основа – замяна на съществуващите синтетични лепилни системи с алтернативни продукти от възобновяеми ресурси с нулеви токсични емисии, като например биополимери (Pizzi, 2016). Технологиията за парна експлозия, заедно с модификацията на химическата структура чрез фосфорен забавител на горенето като фитин може да се използва като екологично чист процес за модифициране на свойствата на селскостопанските остатъци, отключвайки техния потенциал за широк спектър от приложения. Крайната цел на това изследване е да се разработят многофункционални композити с изцяло биологичен произход, използвайки селскостопански остатъци и устойчиви свързващи вещества, потенциално предлагащи ценно решение за смекчаване на екологичните проблеми и насърчаване на по-устойчиво бъдеще. Това изследване се фокусира върху използването на различни селскостопански остатъци и отпадъци като *Miscanthus × giganteus*, маслинови отпадъци, субстрат от отработени гъби, оризови люспи и текстилни отпадъци за разработване на многофункционални композити с напълно биологич-

чен произход (*Miscanthus* × *giganteus* известен още като гигантски мискантус, е стерилен хибрид на *Miscanthus sinensis* и *Miscanthus sacchariflorus*. Това е многогодишна трева с подобни на бамбук стъбла, която може да достигне височина от 3 – 4 m за един сезон).

ГЛАВА I. СЪСТОЯНИЕ НА ВЪПРОСА

В резултат на извършения преглед и анализ на литературата относно използването на селскостопански лигноцелулозни остатъци и отпадъци, главно *Miscanthus* × *giganteus*, маслинови отпадъци, субстрат от отработени гъби, оризови люспи, текстилни отпадъци и хитозан като свързващо вещество в производството на композити, както и предварителната обработка на лигноцелулозни материали за подобряване на техния състав и поведение при пожар, могат да се направят следните основни изводи:

Проучени и решени проблеми

1. Промислеността за композитни материали на основата на дървесина разчита на дървесината като основен източник на частици и влакна в различните ѝ форми (ламели, фурнир, стърготини, лико или влакна), което причинява сериозен екологичен проблем.

2. Смолите на основата на формалдехид са най-използваните свързващи вещества в дървообработването. Световното потребление на карбамид-формалдехидни (UF) свързващи вещества се оценява на 11 милиона тона твърдо вещество годишно.

3. Излагането на формалдехид може да причини тежки раздразнения (нос, гърло и очи) и усложнения (алергичен контактен дерматит, менструални нарушения, проблеми с бременността, астма и различни видове рак) при хората.

4. Хитозанът, вторият най-разпространен естествен полизахарид след целулозата, се използва като свързващо вещество на биологична основа за екологично чисти дървесни плочи през последното десетилетие, показвайки обещаващи резултати.

5. Селскостопанските остатъци и отпадъци са широко достъпни и имат състав, сравним с този на дървесината. Годишното им производство надхвърля 50 милиарда тона.

6. Селскостопанските остатъци и отпадъци са от голямо значение при производството на композитни материали на дървесна

основа като заместители на дървесината. Постигнат е напредък по отношение на използването им в производството на композити с благоприятни механични и екологични свойства.

7. Сред селскостопанските отпадъци и отпадъци всяка година в огромни количества се получават отпадъци от *Miscanthus × giganteus*, маслиново кюспе, субстрат от отработени гъби, оризови люспи и текстилни отпадъци, които напоследък се оползотворяват като възможни заместители на дървесината в производството на композити.

8. Модифицирането на *Miscanthus × giganteus* чрез парна експлозия е успешно извършено, за да се получат плочи от дървесни влакна с висока плътност без употреба на свързващо вещество.

9. Подобряването на огнеустойчивостта на лигноцелулозните материали напоследък предизвиква все по-голям интерес. Сега изследванията се фокусират върху използването на фосфор (нехалогениран) като екологично средство за забавяне на горенето за лигноцелулозни материали.

10. Разработен е метод за нова вид огнезащитна обработка на лигноцелулозни материали без разтворители, използващ фитинова киселина на биологична основа за получаване на огнеустойчиви лигноцелулозни материали. Този вид обработка показва обещаващи резултати за повишаване на огнеустойчивостта на конопените влакна.

Нерешени проблеми

1. Не е изследвана употребата на хитозан като свързващо вещество на биологична основа за композити от маслинови отпадъци, субстрат от отработени гъби или за смесване на тези лигноцелулозни материали с текстилни отпадъци, частици от *Miscanthus × giganteus* или оризови люспи.

2. Не е проучена потенциалната употреба на частици от *Miscanthus × giganteus*, текстилни отпадъци и оризови люспи за производство на екологични свръхлеки изолационни плочи. Техните механични и топлоизолационни свойства не са установени.

3. Не е проучена възможната употреба на маслиновото кюспе, комбинирано с частиците *Miscanthus × giganteus*, отработения гъбен субстрат или текстилни отпадъци за създаването на нови екологични плочи от дървесни частици. Механизмите или взаимодействията на тези материали и ефектът им върху механичната якост и водоустойчивостта не са изяснени.

4. Ефектът от новата огнезащитна обработка чрез фосфорно термично присаждане на частици от фитинова киселина върху частици от *Miscanthus* × *giganteus* за подобряване на тяхната огнеустойчивост все още не е изследван.

5. Ефектът от обработката с парна експлозия върху състава на частиците мискантус не е изследван.

6. Понастоящем няма налични изследвания за производството на плочи от дървесни частици на основата на мискантус без употреба на свързващо вещество, което прави това неизследвана област на изследване.

7. Все още не е проучено производството на смесени плочи без свързващо вещество, по-специално комбинацията от взривени с пара частици от мискантус с маслиново кюспе.

ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Въз основа на направените изводи относно прегледаната литература, решени и нерешени проблеми в областта на изследвания проблем, **целта** на настоящата дисертация е:

Оползотворяване на някои селскостопански лигноцелулозни остатъци и отпадъци (*Miscanthus* × *giganteus*, маслинови отпадъци, субстрат от отработени гъби, оризови люспи и текстилни отпадъци) в различни формулировки със и без хитозан като свързващо вещество за разработване на биоизолационни плочи с ниска плътност, плочи от дървесни частици и огнеупорни плочи от дървесни частици без свързващо вещество.

За постигане на така дефинираната цел е необходимо да се решат следните експериментални **задачи**, като се използва избрана и описана методика:

- А. Производство и характеризиране на свръхлеки изолационни плочи с използване на свързващо вещество от хитозан и частици от *Miscanthus* × *giganteus*, оризови люспи и текстилни отпадъци в различни пропорции.
- Б. Производство и характеризиране на плочи от дървесни частици с използване на *Miscanthus* × *giganteus*, маслинови отпадъци, субстрат от отработени гъби и текстилни отпадъци в различни формулировки и хитозан като свързващо вещество.

- В. Предварителна обработка на *Miscanthus* × *giganteus* чрез експлозия с пара и присаждане на фосфор (смес от фитинова киселина и карбамид), за да се модифицира повърхността им и да се подобри поведението им при пожар преди включването им във състава от дървесни частици с и без маслиново кюспе.

ГЛАВА II. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Подробно са описани експерименталните процеси, използвани за подготовка и предварителна обработка на лигноцелулозните материали, процесът на придаване на огнеустойчивост на частиците мискантус, получаването на свързващо вещество от хитозан и подходът, следван при създаването на различните видове композити.

II.1. Подготовка на лигноцелулозните материали

Първо, важно е да се уточни, че текстилните отпадъци и оризовите люспи не са претърпели никаква обработка преди употребата им. Въпреки това, мискантусът, отработеният субстрат от гъби и маслиновите отпадъци изискват различна предварителна обработка преди употреба.

Субстратът от отработени гъби (SMS) преминава през стъпка на смилане със кафемелачка Moulinex, последвана от стъпка на пресяване с помощта на електромагнитно сито Mateste. Частиците SMS, задържани от филтъра с порьозност 850 µm, се оползотворяват и използват при производството на плочи от дървесни частици. Частиците мискантус (М) също преминават през същата стъпка на смилане. След това част от получения смлян мискантус се подлага на ръчно пресяване до два различни размера на частиците: малък размер Ms от 0.2 – 0.5 cm и среден размер Mm от 1 – 2 cm, и двата използвани при производството на свръхлеки изолационни плочи. Друга част от смления М се пресява с помощта на електромагнитно сито MATEST. Частиците мискантус, задържани от филтъра с порьозност 850 µm, се събират и използват при производството на плочи от дървесни частици. Маслиновите отпадъци (OW) се смилат с помощта на кафемелачка Moulinex, след което се пресяват ръчно с помощта на сито с размер на отворите 2 mm, за да се отдели мазното кюспе (OP) от маслиновите костилки (OS). OS се смилат механично в циментов завод, преди

да бъдат пресяти. OS и OP се пресяват отделно с помощта на електромагнитното сито MATEST. OS и OP частици, задържани от филтъра с порьозност 1.18 mm, се събират и използват при производството на плочи от дървесни частици и плочи от дървесни частици без свързващо вещество. За да се получи безмаслено кюспе (OF), част от пресятото 1.18 mm OP се претегля точно, поставя се в целулозен патрон и след това се измива първо в смес от толуен/етанол (2/1 v/v), след това само с етанол с помощта на екстрактор Soxhlet, оборудван с охладител отгоре. За да се елиминира останалото масло, сместа от разтворители се нагръва до кипене в продължение на 24 часа. Накрая OF се изсипва върху метална плоча с тefлоново покритие и се изсушава напълно в пещта в продължение на 2 часа при 105°C преди да се използва в производството на плочи от дървесни частици.

Химичният състав по отношение на екстрактивни вещества, захари и лигнин на мискантус, мазно кюспе, маслинови костилки и отработен гъбен субстрат е определен чрез три независими повторения.

II.2. Парна експлозия на частици мискантус

Частиците мискантус, както са получени, се използват по време на обработката чрез парна експлозия. Предварителната обработка на частици мискантус с парна експлозия включва три основни етапа: импрегниране, експлозия на потока и сушене. Парната експлозия се извършва с помощта на парен реактор. Частиците се подготвят с помощта на пара в устойчив на налягане реактор. Експлозията се причинява от внезапен спад на налягането. Експлодиралите частици се освобождават в изпускателния резервоар, където се събират. Получените чрез експлозия образци от мискантус след това се измиват чрез филтриране през 40-микрометрово сито, разстилат се и се сушат при стайна температура. Накрая тези частици се съхраняват в торбички при стайна температура до употребата им. Различни импрегниращи разтвори и условия на парна експлозия са тествани, за да се проучи тяхното въздействие върху получените чрез парно взривяване частици мискантус. Различните условия на импрегниране и експлозия с пара са представени в Таблица 1.

Таблица 1. Условия на импрегниране и парна експлозия за частици *Miscanthus*

Име на пробата	Вид им-прегниране	Продължителност на импрегнирането (h)	Температура на парата (°C)	Време за предварителна обработка (min)
Mse-B-1	NaOH 8%	15	190	4
Mse-A-1	H ₂ SO ₄	15	190	4
Mse-N4-1	H ₂ O	15	190	4
Mse-N4-2	H ₂ O	15	190	8
Mse-N8-1	H ₂ O	15	210	4
Mse-N8-2	H ₂ O	15	210	8

Химичният състав по отношение на екстрактивни вещества, захари и лигнин на обработените с парна експлозия частици мискантус, получени при различни условия, е оценен чрез три независими повторения. Измерванията на дължина и ширина също са извършени на различни частици мискантус, експлодирани с пара и сурови частици мискантус, както са получени. Частиците от всеки тип са сканирани в 5 различни партии на хартия А4 с помощта на офис скенер. След това са направени 100 измервания на дължина и ширина за всяка проба с помощта на линейка.

II.3. ПРОЦЕС НА ПРИДАВАНЕ НА ОГНЕУСТОЙЧИВОСТ НА ЧАСТИЦИ МИСКАНТУС ЧРЕЗ ОБРАБОТКА С ФОСФОР

Получените чрез парна експлозия частици мискантус Mse-N8-2 се обработват с воден разтвор на фитинова киселина и карбамид по време на процеса на придаване на огнеустойчивост. Името на частиците Mse-N8-2 ще бъде опростено до Mse в целия анализ на процеса за огнеустойчивост.

Процесът на обработка с фосфор включва четири стъпки. Първо, частиците Mse се напръскват с воден разтвор на фитинова киселина и карбамид. След това напръсканите частици Mse се сушат във сушилня при температура 60°C в продължение на 15 часа. След изсушаване следва етапът на присаждане, който включва нагриване на изсушения Mse при температура 150°C за определено време (1 или

2 часа). В края на обработката фиксираните Mse-g частици се измиват 3 пъти обилно с дестилирана вода, след което се филтрират с вакуум, преди да се изсушат в пещ за една нощ при 60°C преди употреба или анализ. За да се проучи ефектът на съотношенията на фитинова киселина и карбамид и продължителността на обработка върху процеса на присаждане, бяха приготвени шест партии фиксирани чрез парна експлозия частици мискантус. Таблица 2 обобщава различните експериментални условия.

Таблица 2. Експериментални условия, използвани за изследване на процеса за огнеустойчивост

Име на пробата	Фитинова киселина (тегловна %)	Карбамид (тегловни %)	Температура на обработка (°C)	Продължителност на готвене (h)	Измиване 3 пъти
Mse-g1	5	10	150	1	+
Mse-g2	10	10	150	1	+
Mse-g3	20	10	150	1	+
Mse-g4	5	10	150	2	+
Mse-g5	10	10	150	2	+
Mse-g6	20	10	150	2	+

Съдържанието на фосфор в обработените с парна експлозия частици мискантус преди и след обработка за придаване на огнеустойчивост беше количествено определено с помощта на рентгенов флуоресцентен (XRF) анализ. Елементарният анализ на азот, въглерод, кислород и водород в обработените с парна експлозия частици мискантус преди и след придаване на огнеустойчивост е наблюдаван с помощта на «Thermo Finnigan Flash EA 112 Series». Огнеустойчивостта на фиксираните проби от частици мискантус се изследва с помощта на пиролизен калориметър за горивния поток (PCFC). Определят се пикът на отделяне на топлина (pHRR), температурата при pHRR (TpHRR), общото отделяне на топлина (THR), топлината на горене (Δh) и крайната норма на остатъчните вещества (%).

II.4. ПРИГОТВЯНЕ НА РАЗТВОР НА ХИТОЗАНОВО СВЪРЗВАЩО ВЕЩЕСТВО

Свързващо вещество с хитозан 4% (w/v) се приготвя чрез разтваряне на 4.5 g хитозан на прах в 108 ml 2% (w/v) разтвор на ледена оцетна киселина при стайна температура чрез механично разбъркване (1560 об/мин) в продължение на 30 минути, докато се получи хомогенен разтвор.

II.5. ПРОИЗВОДСТВО НА УЛТРА ЛЕКИ ИЗОЛАЦИОННИ ПЛОЧИ

Пет вида изолационни плочи са произведени с различни компоненти (малък и среден по размер мискантус, текстилни отпадъци и оризови люспи), както е представено в Таблица 3.

Таблица 3. Обозначение на изолационните плочи и съответните им състави

Име на плоча	Частици мискантус (g)		Оризова обвивка (g)	Текстилни отпадъци (g)	Хитозан (g)	Разтвор на оцетна киселина (ml)	Матрица тегловни %
	Ms	Mm					
M_s	60	-	-	-	4.5	108	7
M_m	-	60	-	-	4.5	108	7
M_s 60T40	36	-	-	24	4.5	108	7
M_m 60T40	-	36	-	24	4.5	108	7
Rh60T40	-	-	36	24	4.5	108	7

Първо, нетното количество частици от мискантус, текстилни отпадъци и оризови люспи се претеглят според съответния състав на плочата. Частиците и влакната се смесват ръчно в продължение на 10 минути за комбинирани плочи, за да се получи добро разбъркване на суровините. След това в тази смес се изсипват 108 ml свързващо вещество с хитозан, последвано от ръчно смесване. След това сместа се оставя да престои 30 минути, за да се осигури омокрянето на армировките. След това сместа се пълни във форма от неръждаема стомана с размери 200 x 50 x 70 mm³, покрита със самозалепващ тефлонов лист и се уплътнява при стайна температура с помощта на ръчна преса и подложка до достигане на дебелина от 1,7 cm. Уплътняването се

поддържа през целия период на сушене. След това уплътнената смес се поставя в сушилни при 60°C за 24 часа. След това десният и левият ръб на матрицата се демонтират, за да се ускори сушенето, което продължава 19 часа. Накрая плочата се изважда от формата и се оставя в сушилни за 12 часа, за да изсъхване напълно.

Ултралеките изолационни плочи са подробно описани. Относителната плътност на ултралеките изолационни плочи се изчислява като съотношение между масата на дървесината и нейния обем. Обемната плътност е измерена на шест проби от всеки състав с помощта на газовия пикнометър AccuPyc 133. Степента на порьозност (ϵ) е изчислена. Теплопроводимостта (λ), ефузията (β) и дифузивността (α) на ултралеките изолационни плочи са определени с помощта на устройство FP2C-NeoTIM при стайна температура на шест проби от всеки състав. След това топлинната фазова разлика (ϕ), топлинният капацитет (C_p) и термичното съпротивление (R) са изчислени. Определени се механичните свойства на ултралеките изолационни плочи. Триточковото изпитване за огъване е проведено съгласно ASTM D790 при стайна температура на четири проби от всеки състав. Модулът на еластичност (MOE), а именно модулът на Юнг, максималното напрежение (MPa) и удължението при максимално напрежение (максимално удължение) (%), бяха изчислени и предоставени от изпитвателната машина. Тестовите за натиск бяха проведени с помощта на изпитвателната машина MTS Criterion press (модел 45). Направени са измервания на четири проби от всеки състав. Модулът на Юнг на натиск (MPa), максималното напрежение (MPa) и деформацията на уплътняване при максимално напрежение (%) бяха изчислени и записани от изпитвателната машина.

II.6. Производство на плочи от дървесни частици

Девет състава на плочи от дървесни частици са произведени с различни компоненти (мискантус с тегло 850 μm (M), SMS, текстилни отпадъци и маслинови отпадъци (OP, OS или OF), както е представено в Таблица 4.

Първо, 24 g OP, OS или OF според всеки състав се претеглят и се добавят към предварително приготвения разтвор на хитозаново свързващо вещество, след което се разбъркват в продължение на 5 минути, за да се осигури добра дисперсия на тези частици в разтвора.

След това тази смес се излива върху 36 g M, T или SMS, последвано от ръчно смесване. Цялата смес се оставя да престои 30 минути, за да се осигури добрата омокряемост на армировките. След това сместа се загрява предварително до 105°C за 60 минути, за да се постигне относителна влажност от 30 тегловни процента. После идва етапът на формоване, по време на който предварително загрялата смес се пълни във форма от неръждаема стомана с размери 180 x 50 x 70 mm³, покрита със самозалепващ се тефлонов лист. Формованата смес се уплътнява при стайна температура, за да достигне дебелина от 1 cm, като се използва подложна матрица и хидравлична преса. Уплътнената смес се поставя в сушилня при 105°C за една нощ (15 часа) до пълно изсъхване, като се поддържа уплътняването. Накрая получени- те плочи от дървесни частици се изваждат от матрицата и се конди- ционират в продължение на 2 дни в помещение с климатичен контрол с относителна влажност 50% и температура 23°C преди изпитване.

Таблица 4. Обозначение на плочите от дървесни частици и съответните им състави

Име на съста- ва	Вид отпадък (36 g/24 g)	Сух хито- зан (g)	Оцет- на кисели- на 2% (ml)	Маса на отпадъци- те (g)	Съотношение отпадъци/ свързващо вещество (%/% m/m)
MOP	Мискантус / мазно кюспе	4.5	108	60	93/7
MOS	Мискантус / маслинови костилки	4.5	108	60	93/7
MOF	Мискантус/ безмаслено кюспе	4.5	108	60	93/7
SMSOP	Отработен субстрат от гъби /мазно кюспе	4.5	108	60	93/7
SMSOS	Отработен гъбен субстрат / маслинови костилки	4.5	108	60	93/7

SMSOF	Отработен субстрат от гъби / безмаслено кюспе	4.5	108	60	93/7
TOP	Текстилни отпадъци / мазно кюспе	4.5	108	60	93/7
TOS	Текстилни отпадъци/маслинови костилки	4.5	108	60	93/7
TOF	Текстилни отпадъци / безмаслено кюспе	4.5	108	60	93/7

Плочите от дървесни частици са широко описани. Относителната плътност на плочите от дървесни частици се изчислява като съотношението между масата на дървесината и нейния обем. Обемната плътност е измерена на малки кубчета от всяки състав с помощта на комплект за плътност чрез измерване на масата (m) на малък куб във въздуха и след това в етанол. Степента на порьозност (ϵ) е изчислена съответно. Теплопроводимостта (λ) е определена с помощта на FP2C FP2C-NeoTIM устройство при стайна температура на три проби от всяки състав. Наблюдението на повърхностите и страничните повърхности на плочите от дървесни частици са оценени с помощта на тринокулярен стереомикроскоп Ladybird MZ1240 преди и след изпитването за потапяне във вода. Омокряемостта на повърхностите на плочите от дървесни частици се оценява с помощта на гониометър за контактен ъгъл. Водопоглъщането и набъбването по дебелина на плочите от дървесни частици са измерени чрез записване на промените в пробите от всяки състав след наkisването им в студена вода. При различни времена на потапяне се измерват масата и дебелината на всяка плоча от дървесни частици и след това се изчислява водопоглъщането и набъбването по дебелина. Потапянето се прекратява при достигане на насищане на всички плочи от дървесни частици. Определят се механичните свойства на плочите от дървесни частици. Триточко-

вото изпитване за огъване е извършено съгласно EN 310:1999 и е определено за поне три плочи от всеки състав. Изчисляват се якостта на огъване (MOR) и модулът на еластичност (MOE). Определянето на якост на опън перпендикулярно на равнината на плочата (IB) е извършена съгласно EN 319:1999, като се използват най-малко три проби от всеки състав. Изпитването на натиск е извършено в посока, обратна на налягането на уплътняване на плочата по време на производство, за да се измери якостта на натиск на всяка плоча от дървесни частици както преди, така и след потапянето във вода.

II.7. ПРОИЗВОДСТВО НА ПЛОЧИ ОТ ДЪРВЕСНИ ЧАСТИЦИ БЕЗ СВЪРЗВАЩО ВЕЩЕСТВО

Четири вида плочи от дървесни частици без свързващо вещество са произведени с различни компоненти (експлодирани с пара частици мискантус, т.нар. Mse, експлодирани с пара, фиксирани огнеупорни частици на мискантус, така наречените Mseg, и мазно кюспе (OP), както е представено в Таблица 5.

Таблица 5. Обозначение на плочите от дървесни частици без свързващо вещество и съответните им състави

Име на състава	Състав на компонентите	Съотношение на мазното кюспе (тегловни %)
Mse	Частици от мискантус, получени чрез парна експлозия	0
MseOP	Частици от мискантус, получени чрез парна експлозия / мазно кюспе	40
Mseg	Частици от мискантус, получени чрез парна експлозия и фиксирани с фосфор	0
MsegOP	Частици от мискантус, получени чрез парна експлозия и фиксирани с фосфор / мазно кюспе	40

Първо, частиците мискантус преминават през етап на парна експлозия, като се използват условията на Mse-N8-2 (вж. Таблица 3), за да се възстановят експлодиралите частици мискантус (Mse). След

това някои от частиците Mse преминават през етап за придаване на огнеустойчивост, като се използва методът на част II.2.3, за да се получи Mseg. 150 g частици се претеглят (150 g Mse или Mseg или 90 g Mse или Mseg, смесени ръчно с 60 g OP) и след това се поставят във форма с размери 20 cm x 20 cm. След това плочите от дървесни частици без свързващо вещество се приготвят с помощта на горещо пресоване чрез пресоване на сместа от частици при 220°C. Пресоването се извършва чрез прилагане на натоварване от 12 МПа за 5 минути, последвано от едноминутно разреждане (дишане) при 0 МПа и второ натоварване от 12 МПа за 2 минути. След пресоване получените плочи от дървесни частици се оставят да се охладят до стайна температура, преди да се изпитат.

Плочите от дървесни частици без свързващо вещество са широко описани. Плътността се изчислява като съотношение между масата на дървесината и нейния обем. Изпитването за огъване е проведено, за да се определи модулът на еластичност при огъване и якостта при огъване съгласно стандарт EN 310:1999. Якостта на опън, перпендикулярно на равнината на повърхностния слой (IB) е оценена съгласно стандарт EN 311:2002. Набъбването по дебелина след потапяне във вода е определено съгласно стандарта EN 317:2005. Масата и размерите (дължина, ширина и дебелина) на плочите от дървесни частици са измерени с помощта на шублер преди и след потапяне във вода както след 60 минути, така и след 24 часа. Поведението при пожар на плочите от дървесни частици без свързващо вещество се оценява предварително с помощта на нестандартизирано изпитване за запалимост чрез прилагане на пламък в горната част на всяка проба за 30 секунди. Конусният калориметър също е използван за изпитване на поведението на тези плочи при пожар. Определени се максималната скорост на нагриване (pHRR), времето до запалване (TTI), общата отделена топлина (THR), ефективната топлина на горене (ENC) и крайната скорост на остатъчните вещества.

ГЛАВА III. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

III.1. ХИМИЧЕН СЪСТАВ НА ЛИГНОЦЕЛУЛОЗНИТЕ СУРОВИНИ

Съставът на основните компоненти на мискантуса, мазното кюспе, маслиновите костилки и субстрата от отработени гъби е представен в Таблица 6. Всички тези суровини съдържат целулоза, хемицелулоза, лигнин и екстрактивни вещества в различни пропорции. Във всички случаи съдържанието на лигнин е приблизително еднакво, около 26%. М частиците имат най-високо съдържание на целулоза (40 тегловни %) и най-ниско съдържание на екстрактивни вещества (0,95 тегловни %). SMS има най-ниско съдържание на хемицелулоза (≈ 10 тегловни %). ОП има най-високо съдържание на екстрактивни вещества (26 тегловни %), което се очаква, като се има предвид че маслиновото кюспе съдържа остатъчни фенолни съединения и мастни киселини (Medouni-Haroune et al., 2018).

Таблица 6. Химичен състав на тестваните лигноцелулозни суровини

Суровина	Целулоза (%)	Хемицелулоза (%)	Лигнин (%)	Екстрактивни вещества (%)
ОП	22.55 ± 1.59	21.6 ± 0.97	28.37 ± 0.26	26.28 ± 0.13
SMS	20.91 ± 0.21	9.99 ± 0.35	25.08 ± 0.96	5.06 ± 0.49
OS	22.92 ± 2.50	24.75 ± 2.06	26.03 ± 0.52	6.16 ± 0.13
M	40.07 ± 2.54	21.20 ± 1.40	26.72 ± 0.37	0.95 ± 0.01

III.2. ЕФЕКТ НА ПАРНА ЕКСПЛОЗИЯ ВЪРХУ ЧАСТИЦИТЕ НА МИСКАНТУС

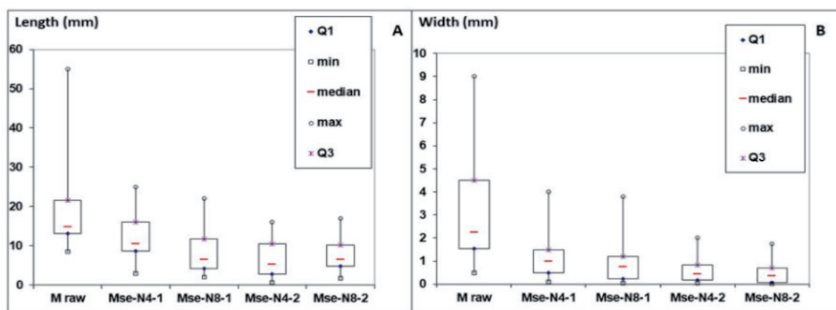
Химичният състав на различните частици мискантус, получени чрез парна експлозия, е представен в Таблица 7.

Таблица 7. Химичен състав на мискантус след предварителна обработка чрез SE

Име на пробата	Целулоза (%)	Хемицелулоза (%)	Лигнин (%)	Екстрактни вещества (%)
Mse-B-1	62.11 ± 9.73	3.09 ± 0.75	5.29 ± 0.31	2.69 ± 0.21
Mse-A-1	53.27 ± 2.41	3.75 ± 1.15	30.5 ± 1.63	13.13 ± 0.18
Mse-N4-1	44.72 ± 1.06	21.19 ± 1.54	$20 \pm 0,67$ г.	6.9 ± 0.34
Mse-N4-2	46.1 ± 2.17	11.5 ± 0.79	22.09 ± 0.33	0.49 ± 0.02
Mse-N8-1	45.06 ± 2.25	15.29 ± 1.65	27.32 ± 0.46	1.75 ± 0.1
Mse-N8-2	47.43 ± 2.75	8.55 ± 1.3	36.19 ± 1.77	5.36 ± 0.42

Установено е, че импрегнирането на М частици с NaOH преди третиране със SE позволява възстановяване на най-високото съдържание на целулоза и най-ниското съдържание на лигнин за Mse-B-1. Обратно, киселинното импрегниране на М частици води до увеличаване на съдържанието на лигнин с увеличаване на съдържанието на целулоза и намаляване на съдържанието на хемицелулоза. Тези резултати са в съответствие с литературата, в която авторите изследват влиянието на обработката с парна експлозия, комбинирана с предварителна импрегнация със сярна киселина, върху мискантус, тополя и пшенична слама (Auxenfans et al., 2017). По отношение на водната импрегнация на М частици, всички изпитвани експериментални условия доведоха до повишаване на съдържанието на целулоза и намаляване на съдържанието на хемицелулоза. Когато температурата на предварителната обработка се повиши от 190 на 210°C, съдържанието на лигнин и целулоза се увеличава, докато съдържанието на хемицелулоза намалява. Когато времето за престой преди третирането се увеличи от 4 минути на 8 минути, съдържанието на целулоза остава почти същото, докато съдържанието на хемицелулози намалява. Междувременно съдържанието на лигнин се увеличава и достига 36% за Mse-N8-2. Увеличаването на съдържанието на целулоза и лигнин след третирането може да се обясни въз основа на литературата, тъй като предишни проучвания посочват, че хемицелулозната фракция лесно се хидролизира по време на обработката с парна експлозия, докато разграждането на целулозата е ограничено и изисква висока степен на тежест на обработката. Деполимеризация на лигнин може да бъде индуцирана и поради високата реактивност на неговите хидроксилни групи или реполимеризация чрез образуване на C-C връзка (Jacket et al., 2010; Moussa et al., 2020; Ziegler-Devin et al., 2021; Moukani et al., 2022).

Размерът на частиците мискантус, получени след SE обработка, комбинирана с водна предварителна импрегнация, се оценява по отношение на дължината и ширината на частиците. Фигура 1 показва диаграмите на дължината и ширината на частицата (Фигура 1-A, Фигура 1-B).



Фиг. 1. Квадратични диаграми, представящи размерите на суровия М и различните М частици, обработени чрез SE: А) дължина на частиците (mm); В) ширина на частиците (mm)

Резултатите показват намаляване на дължината и ширината на М частиците след третиране с SE в сравнение с тези на нетретираните М частици. Средната стойност на дължината на частиците намалява от около 15 mm за суровото М на 7 mm за Mse-N8-2, а средната стойност на ширината на частиците намалява от около 2 mm за суров М до около 0.4 mm за Mse-N8-2. От това статистическо проучване става ясно, че Mse-N8-2 има най-добрия хомогенен размер на частиците.

Въз основа на литературата се препоръчва по-високо съдържание на лигнин за приготвяне на плочи от дървесни частици без свързващо вещество (Hashim et al., 2011). Пробата Mse-N8-2, която е резултат от импрегниране с вода на М частици, последвано от SE обработка при 210°C в продължение на 8 минути, има най-високо съдържание на лигнин и най-добър хомогенен размер на частиците. За това тази проба е избрана да се използва в процеса за огнезащита и в концепцията за получаване на плочи от дървесни частици без свързващо вещество.

III.3. ОГНЕУСТОЙЧИВОСТ НА МИСКАНТУС С ФИТИНОВА КИСЕЛИНА И КАРБАМИД

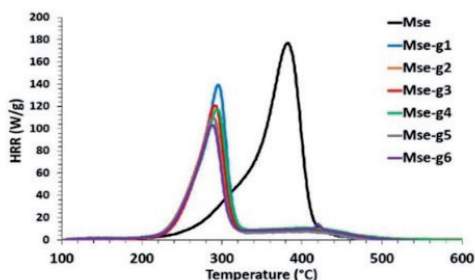
Изследва се ефектът на съотношението фитинова киселина и карбамид и продължителността на обработка върху процеса на присаждане. Данните от PCFC, съдържанието на азот и фосфор, присадени върху експлодиралите частици мискантус, са показани в Таблица 8.

Таблица 8. Данни от PCFC, съдържание на фосфор и азот, присадени върху частици мискантус, получени след SE обработка

Име на пробата	Елементарен състав		PCFC				
	N (тегловни %)	P (тегловни %)	pHRR (W/g)	ТpHRR (°C)	THR (kJ/g)	Оста-тък (%)	ΔH (kJ/g)
Mse	0	0.01	178	381	12.4	7.4	13.3
Mse-g1	1.05	0.49	136	295	7.6	25.8	10.2
Mse-g2	1.07	0.66	110	290	6.3	25.6	8.4
Mse-g3	1.03	0.76	125	292	6.7	26.0	9.0
Mse-g4	1.23	0.64	112	290	6.0	26.3	8.0
Mse-g5	1.39	0.96	108	287	6.1	27.8	8.5
Mse-g6	1.25	0.99	107	288	6.0	28.0	8.4

Получените резултати показват, че фитиновата киселина е източник на присаден фосфор и че съдържанието на фосфор (присаден Р) върху частиците Mse се увеличава пропорционално на нивата на фитинова киселина, използвани в разтвора за импрегниране. По същия начин карбамидът е източник на азот. Също така беше ясно, че увеличаването на продължителността на обработка води до увеличаване на съдържанието на фосфор и азот.

Фигура 2 показва HRR кривите за седемте партии частици, тествани чрез PCFC.



Фиг. 2. Еволюция на скоростта на отделяне на топлина (HRR) като функция на температурата на частици Miscanthus, получени след SE обработка, със и без присаждане

HRR кривите като функция на температурата показват, че интензитетът на рHRR рязко намалява с увеличаване на съдържанието на фосфор от 178 W.g⁻¹ за Mse (неприсаден) до 107 W.g⁻¹ за Mse-g6 с 1 тегловни % фосфор. Температурата на рHRR също намалява от 381 на 288°C. Същата тенденция се наблюдава и при THR, който намалява с 49% при достигане на прага от 6.1 kJ.g⁻¹ за Mse-g6, присаден с 1 тегловен % фосфор, в сравнение с 12.4 kJ.g⁻¹ нетретиран Mse. Обратно, тъй като процентът на фосфор, присаден върху частиците мискантус, се увеличава, процентът на остатъка се увеличава, достигайки 28% за Mse-g6, присаден с 1 тегловен % фосфор. Наблюдаваното увеличение на стойностите на рHRR и THR може да се обясни с увеличаването на образуването на овъгляване, насърчавано от присадените фосфорни съединения. Фосфорните киселини, образувани при термичното разлагане на целулозата, катализират нейната дехидратация, като отстраняват водата и насърчават образуването на въглерод – въглеродни връзки. Този процес е последван от дехидрогениране (отделяне на водород) и увеличаване на степента на ненасищане, като по този начин се насърчава образуването на ароматни структури. Получените ненаситени ароматни структури преминават през реакции на омрежване, за да образуват стабилен слой овъгляване (Norrocks et al., 2000; Norrocks et al., 2001). Присаждането на карбамид/РА (обработка с фосфор) води до намаляване на термичната стабилност, рHRR, THR и ΔH и до увеличаване на овъгляването.

III.4. УЛТРАЛЕКИ ИЗОЛАЦИОННИ ПЛОЧИ

Ултралеки изолационни плочи са произведени с помощта на селскостопански и промишлени странични продукти (мискантус, текстилни отпадъци и оризови люспи) с хитозан като свързващо вещество на биологична основа. Представени са физичните, механичните и термичните изолационни свойства на плочите. Подчертано е влиянието на размера на частиците от мискантус и съдържанието на компонентите върху свойствата на тези плочи.

Стойностите на плътността и порьозността на изготвените ултралеки изолационни плочи са представени в Таблица 9.

Таблица 9. Стойности на плътността и порьозността на изготвените ултралеки изолационни плочи

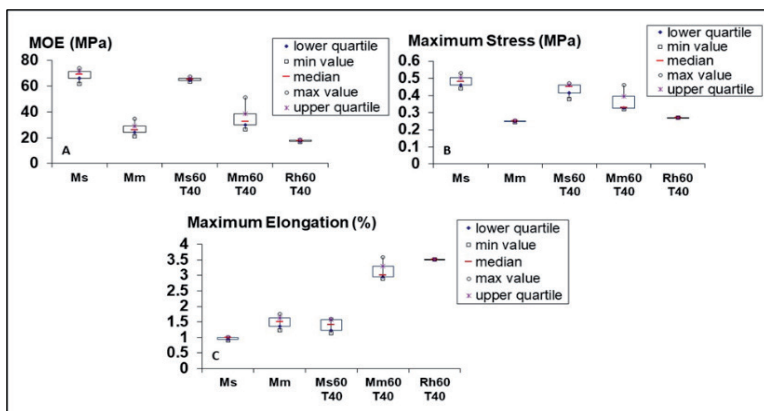
	Плътност (kg.m ⁻³)	Порьозност (%)
M_s	367.9 ± 1	60.0
M_m	354.0 ± 6	59.6
M_s 60 T40	356.7 ± 8	72.1
M_m 60 T40	334.4 ± 8	71.8
Rh60 T40	405.0 ± 6	73.0

Различните свойства на изготвените свръхлеки изолационни плочи са събрани в Таблица 10.

Таблица 10. Топлинни свойства на ултралеки изолационни плочи

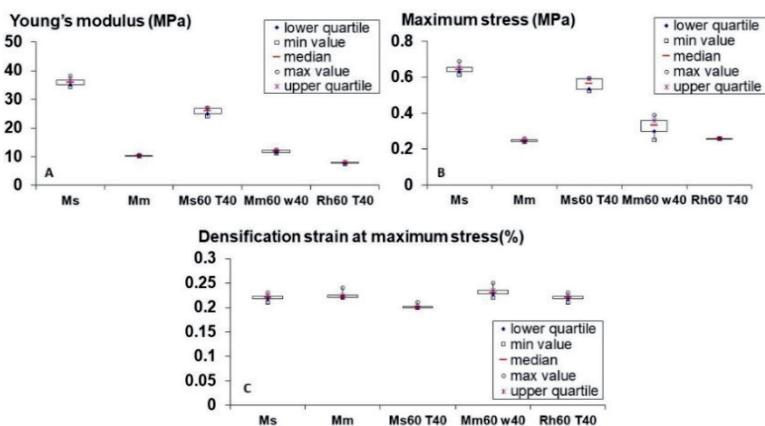
	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	α (10 ⁻⁰⁷ .m ² s ⁻¹)	B (W.s ^{1/2} m ⁻² k ⁻¹)	φ (h)	Cp (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	R (m ² . KW ⁻¹)
M_s	0.084 ± 0.004	3.6 ± 0.7	171 ± 2	4.6	946	1.43
M_m	0.080 ± 0.004	3.8 ± 0.1	179 ± 2	4.5	1132	1.50
M_s 60 T40	0.081 ± 0.004	4.6 ± 0.7	166 ± 14 г.	4.1	965	1.50
M_m 60 T40	0.079 ± 0.002	4.2 ± 0.3	176 ± 6	4.3	1167	1.52
Rh60 T40	0.076 ± 0.005	4.4 ± 0.6	176 ± 2	4.2	1006	1.58

Фигура 3 представя различните свойства на огъване: А) МОЕ, В) Максимално напрежение и С) максимално удължение.



Фиг. 3. Резултати от огъване на ултралеки изолационни плочи: А) MOE (MPa), В) максимално напрежение (MPa), С) максимално удължение (%)

Фигура 4 представя различните свойства на натиск: А – модул на Юнг, В – максимално напрежение и С – деформация на уплътнение при максимален натиск (деформация).



Фиг. 4. Резултати за натиск на изолационни плочи: А) модул на Юнг (MPa), В) максимално напрежение (MPa), С) уплътняване при максимално напрежение (%).

Всички произведени плочи притежават ниска плътност, която варира от 334 kg.m^{-3} за Mm60T40 до 405 kg.m^{-3} за Rh60T40 и показ-

ват висока степен на порьозност. Подготвените плочи имат стойности на топлопроводимост от 0.076 до 0.084 W.m⁻¹.K⁻¹; те се считат за изолационни плочи, тъй като тяхната топлопроводимост е по-малка от 1 W.m⁻¹.K⁻¹ (Jelle, 2011). По-високата порьозност води до по-ниска проводимост, докато по-високата плътност води до по-висока проводимост. Освен това по-големите размери на частиците са склонни да намаляват проводимостта, вероятно поради уплътняване и подравняване на частиците, което увеличава плътността на изолационната плоча. Това от своя страна води до по-висока топлопроводимост, като по този начин намалява ефективността на изолационната плоча (Stacy et al., 2014).

При огъване най-високата стойност за медиана на MOE (69 MPa) съответства на Ms плочи, които съдържат малки частици мискантус. MOE значително намалява, когато се използват частици мискантус със среден размер (Mm), вероятно поради ограничаване на размера на частиците и въздействие върху връзката частица/матрица. Стойността на твърдост обаче не е сериозно засегната от замяната на 40 тегловни % от частиците Ms с текстилни отпадъци (Т). Значително увеличение на MOE се наблюдава, когато 40 тегловни % от Mm са заменени с Т (Mm60T40), вероятно поради подобрена омокряемост. Това се дължи на хидрофобния характер на оризовите люспи (Rh), което води до лоша адхезия и намалена твърдост (Park et al., 2003). Добавянето на текстилни отпадъци подобрява стойностите на напрежението само при наличие на Mm.

Модулът на Юнг и максималното напрежение при натиск следват същата тенденция като изпитването за огъване. Стойностите на модула на натиск са приблизително половината от тези, получени при огъване. Най-високите стойности на модула и максималното напрежение са открити за Ms плочи (съответно 36 MPa и 0.64 MPa). Повишената твърдост на Mm60T40 в сравнение с Mm при натиск допълнително потвърждава, че добавянето на 40% текстилни отпадъци (Т) с по-висока омокряемост подобрява твърдостта на плочите.

И накрая, всички подготвени свръхлеки изолационни плочи отговарят на изискванията на европейския стандарт EN 13171:2012, който често изисква напрежение на натиск от 0.20 до 0.50 MPa за повечето изолационни материали на дървесна основа, използвани в сградите (EN 13171:2012). Изолационните плочи, които съдържат

малки частици мискантус (изолационни плочи Ms и Ms60T40), показват значително високо напрежение на натиск от приблизително 0.6 МПа, което надхвърля диапазона, определен в EN 13171:2012 за изолационни материали на дървесна основа. Поради изключителната си механична здравина, тези изолационни плочи са много подходящи за приложения, изискващи подобрени носещи способности.

III.5-Плочи от дървесни частици

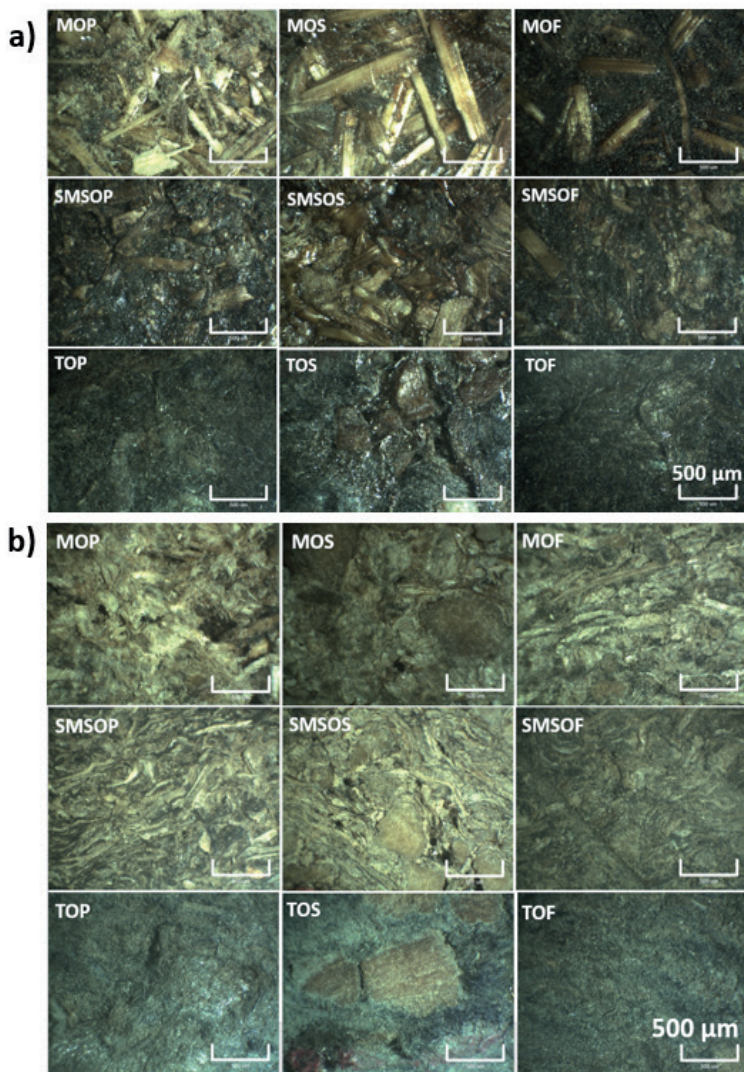
Плочите от дървесни частици са произведени от селскостопански и промишлени странични продукти, като се използват различни части от маслинови отпадъци (мазно кюспе, маслинови костилки и безмаслено кюспе), комбинирани с мискантус, субстрат от отработени гъби или текстилни отпадъци с хитозан като свързващо вещество на биологична основа. Представено е влиянието на лигноцелулозния материал върху различните свойства на плочите от дървесни частици.

Стойностите за обемната плътност, относителната плътност и порьозността на подготвените плочи от дървесни частици са обобщени в Таблица 11.

Таблица 11. Стойности на плътност и порьозност, получени за плочи от дървесни частици

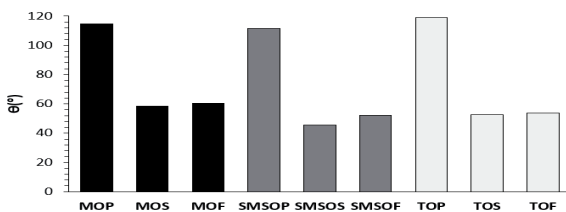
Име на плочите от дървесни частици	Обемна ρ (kg/m ³)	Средна относителна ρ (kg/m ³)	Порьозност (%)
MOP	824	665 ± 80	16.2
MOS	821	685 ± 9	19.4
MOF	993	710 ± 42	11.4
SMSOP	994	899 ± 47	10
SMSOS	1029	806 ± 14	15.8
SMSOF	1022	907 ± 28	3.4
TOP	945	695 ± 14	21.6
TOS	974	695 ± 14	15.5
TOF	945	774 ± 20	10.5

Фигура 5-а и 5-б съответно показват наблюденията на повърхността и напречното сечение на различните плочи.



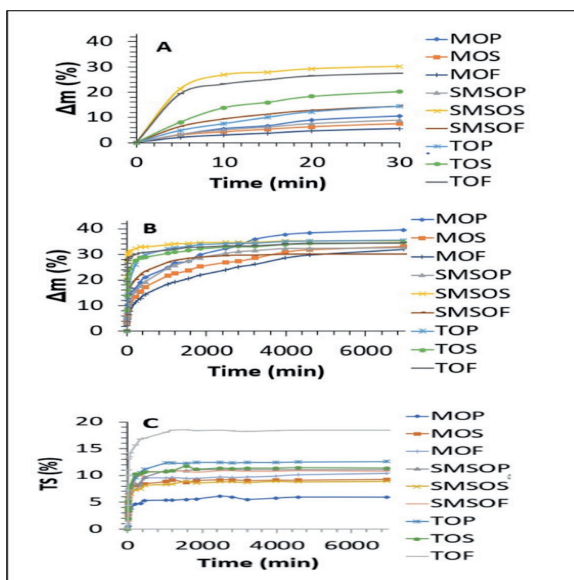
Фиг. 5. а) Повърхностни и б) микроскопски наблюдения на напречното сечение на различните плочи от дървесни частици.

Фигура 6 представя стойностите на контактния ъгъл θ на плочите от дървесни частици.



Фиг. 6. Контактни ъгли на плочите от дървесни частици

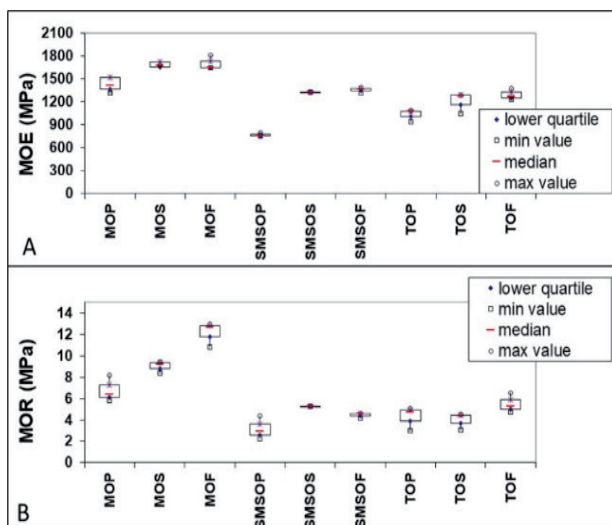
Фигура 7 показва изменението на водопогълщателния капацитет (Δm) на плочите от дървесни частици през първите 30 минути потапяне (Фигура 7a), изменението на Δm през 5-те дни (Фигура 7b) и набъбването по дебелина (TS) през 5-те дни (Фигура 7c).



Фиг. 7. Резултати от изпитването за потапяне във вода за различните видове плочи от дървесни частици:

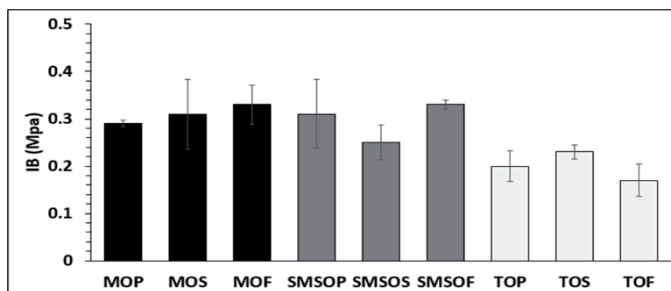
а) водопогълщане за 30 минути; б) водопогълщане за 6000 минути (5 дни); в) набъбване по дебелина за 5 дни.

Модулът на еластичност (MOE) и якостта на огъване (MOR) на произведените плочи от дървесни частици са представени съответно на Фигура 8А и Фигура 8В.



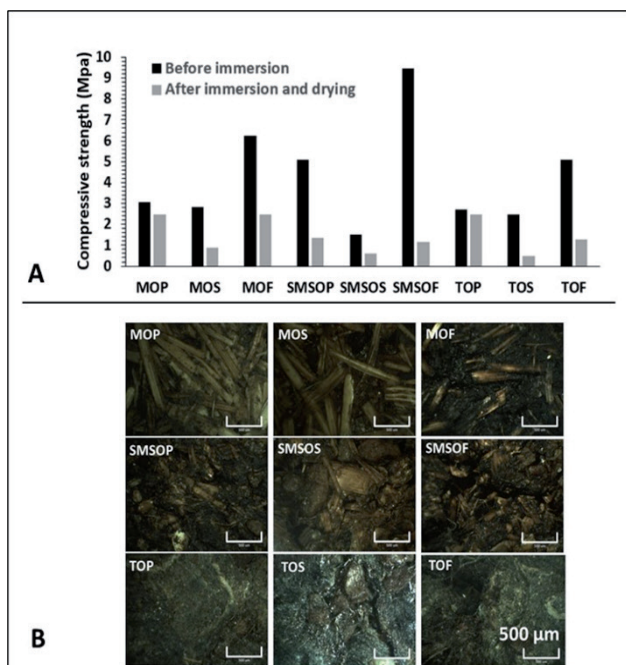
Фиг. 8. Свойства на огъване на различни плочи от дървесни частици:
А) модул на еластичност (MPa); В) якост на огъване (MPa).

Фигура 9 представя средните стойности на IB якостта на плочите от дървесни частици.



Фиг. 9. IB стойности на якостта на плочите от дървесни частици

Фигура 10А показва якостта на натиск на различните плочи от дървесни частици преди и след потапяне и сушене, докато Фигура 10В представя повърхностните микроскопични наблюдения на плочите от дървесни частици след потапяне и сушене.



Фиг. 10. А – Стойности на якост на натиск (МПа) на плочите от дървесни частици преди и след изпитването за потапяне; В – Микроскопски наблюдения на повърхността на различните плочи от дървесни частици след потапяне и изсушаване.

Насипната плътност на плочите от дървесни частици варира от 665 ± 80 до $907 \pm 28 \text{ kg/m}^3$, като плочите, базирани на SMS, показват по-висока плътност поради свиване на обема, причинено от рязко свиване на микропорите и адхезия на мицела (Khoo et al., 2020). Стойностите на порьозността, вариращи между 3.4 и 21.6%, намаляват с увеличаване на насипната плътност. Частиците показват лъскав слой хитозаново свързващо вещество, което гарантира, че са добре навлажнени, като М, SMS и Т частиците са равномерно разпределени и подравнени успоредно на повърхността. Плочите от дървесни частици, базирани на OF, показват големи пори поради липсата на екстрактивни вещества, за разлика от плочите, базирани на OP, където екстрактивните вещества намаляват видимата порьозност, докато кухините между OS и други частици предполагат проблеми с

взаимодействието. Плочите от дървесни частици на основата на OS показват хидрофобни свойства с високи стойности на θ , вероятно поради мастни киселини „например олеинова киселина“ в маслиното кюспе (Medouni-haroune et al., 2018). За разлика от тях плочите от дървесни частици, получени от OS и OF, показват хидрофилно поведение, с контактни ъгли, вариращи от 45.33 до 60.55°.

Абсорбционната способност на всички плочи от дървесни частици зависи частично от естеството на маслинените отпадъци и другите използвани частици. За кратко време на потапяне, плочите от дървесни частици SMSOP и М-базираните плочи показват ниска абсорбционна способност ($\Delta m < 10$ тегл.%), докато плочите от дървесни частици SMSOS и TOF показват най-висока абсорбция ($\Delta m = 27 - 30$ тегл.%). За дълго време на потапяне (5 дни), MOP плочите от дървесни частици достигат най-високо увеличение на масата при 40 тегл.%, докато SMSOF плочите от дървесни частици показват най-ниско увеличение от около 30 тегл.%, вероятно поради липсата на масла в OF и мицелното усилване в SMS. TOF плочите от дървесни частици показват най-високо набъбване по дебелина (19%) поради липсата на масла във OF и хидрофилния характер на текстилните отпадъци, докато плочите MOP показват най-ниско TS (6%), вероятно поради ефекта на хитозановото свързващо вещество върху овлажняемостта на частиците и наличието на екстрактивни вещества в OP.

MOS плочите от дървесни частици показват най-висока твърдост, превъзхождайки другите плочи, базирани на OS. Плочите на базата на мискантус показват превъзходна твърдост, особено тези, базирани на OF, благодарение на подобреното уплътняване и взаимовръзки, като MOF постига MOR от 12.7 МПа, отговаряйки на стандартите EN 312:2010 за употреба с общо предназначение. В сравнение със стойностите, докладвани в литературата, стойностите на MOE и MOR, получени в това проучване, са подобни на тези на плочите от дървесни частици от оризова слама и фъстъчени обвивки, но по-ниски от плочите от дървесни частици от захарна тръстика и слънчогледови стъбла. Всички плочи от дървесни частици, базирани на М и SMS, отговарят на изискванията на стандарта EN 312:2010 за използване на плочи от дървесни частици с общо предназначение в сухи условия, като плочите на базата на М и SMS, комбинирани с OF, показват най-високите стойности на IB (0.33 МПа). MOS показва превъзходна

IB здравина сред OS-базираните плочи (0.31 MPa). Тези резултати потвърждават, че използването на хитозан като свързващо вещество с биологичен произход подобрява стойността на IB, което го прави конкурентен на други изпитвани свързващи вещества и свързващи вещества на основата на формалдехид. Плочите от дървесни частици SMSOF имат най-висока якост на натиск (9.5 MPa) поради наличието на мицел, който действа като допълнително вътрешно свързващо вещество. Удълженото потапяне във вода (5 дни) влошава механичните свойства на всички плочи от дървесни частици, като тези на базата на ОР запазват по-добра якост на натиск, въпреки разтварянето на хитозановото свързващо вещество и повишената порьозност.

III.6. Плочи от дървесни частици без свързващо вещество

Плочите от дървесни частици без свързващо вещество с размери 200 mm x 200 mm x 5 mm са произведени чрез горещо пресуване на частици мискантус, предварително експлодирани с пара, самостоятелно или с мазно кюспе. Представени са механичните, водопоглещащите и огнеустойчивите свойства на тези плочи от дървесни частици. Подчертава се въздействието на използването на огнеустойчиви експлодирани частици от мискантус и добавяне на маслиново кюспе върху различните свойства.

Резултатите за плътност и различните механични свойства на подготвените плочи от дървесни частици без свързващо вещество са обобщени в Таблица 12.

Таблица 12. Плътност и механични свойства на плочи от дървесни частици без свързващо вещество

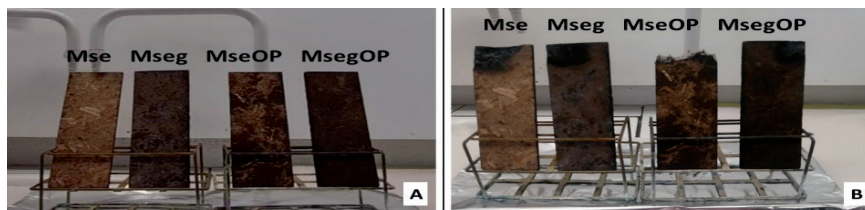
	Плътност (kg/m ³)	IB сила (MPa)	MO (MPa)	MOP (MPa)
Mse	699 ± 33	0.07 ± 0.013	2628.09 ± 168.24	7.52 ± 0.86
MseOP	697 ± 43	0.04 ± 0.003	1271.00 ± 2.55	2.66 ± 0.61
Mseg	702 ± 53	0.07 ± 0.004	1164.97 ± 110.48	2.58 ± 0.05
MsegOP	717 ± 30	0.04 ± 0.007	1284.54 ± 93.00	0,98 ± 0,25

Стойностите за водопоглъщане и набъбване по дебелина след 1 час и 24 часа на кисване във вода са представени в Таблица 13.

Таблица 13. Стойности за водопоглъщане и набъбване по дебелина на плочи от дървесни частици без свързващо вещество след 1 час и 24 часа на кисване във вода

	Δm (%)	TS (%)	Δm (%)	TS (%)
	след 1 час		след 24 часа	
Mse	28.19 ± 2.74	16.01 ± 3.52	53.91 ± 1.51	23.96 ± 3.67
MseOP	28.22 ± 6.17 г.	14.22 ± 0.64	48.33 ± 4.44	30.96 ± 3.27
Mseg	10.18 ± 1.01 г.	4.08 ± 0.88	29.52 ± 2.26	12.87 ± 0.46
MsegOP	25.65 ± 1.67	5.82 ± 0.52	46.57 ± 5.97	14.87 ± 0.11

Фигура 11 показва плочите от дървесни частици преди и след излагане на пламък (Фигура 11А и Фигура 11В).



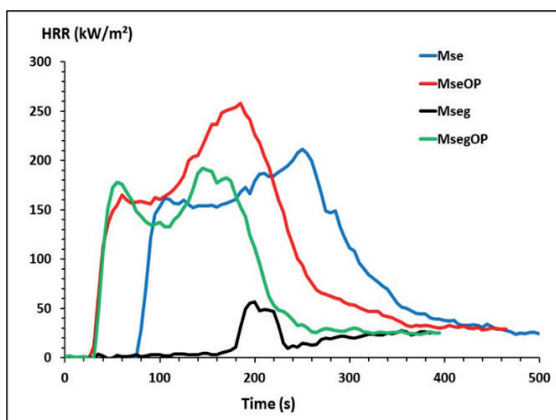
Фиг. 11. Плочи от дървесни частици без свързващо вещество:
А) преди изпитване за запалимост; В) след изпитване за запалимост

Основните данни, получени с помощта на конусен калориметър, включително максималната скорост на отделяне на топлина (pHRR), времето до запалване (TTI), общото отделяне на топлина (THR), ефективната топлина на горене (ЕНС) и крайната норма на остатъчните вещества, са представени в Таблица 14.

Таблица 14. Основни данни, измерени с конусен калориметър за плочите от дървесни частици без свързващо вещество

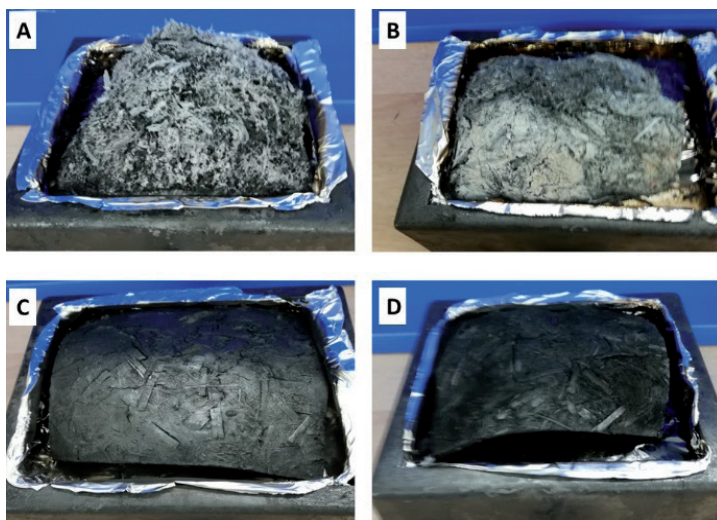
	Mse	MseOP	Mseg	MsegOP
TTI (и)	76	32.5	192	38.5
pHRR1 (kW.m ⁻²)	162	183	56	144.5
pHRR2 (kW.m ⁻²)	231.5	279	-	245
THR (MJ.m ⁻²)	46.75	50.3	5.8	33.4
THR (KJ.g ⁻¹)	12.6	13.7	0.7	8.6
ЕНС (KJ.g ⁻¹)	14.1	16	1.3	12.8
Остатък (%)	10.5	14	44.7	33.2

Фигура 12 показва развитието на кривите на HRR за различни плочи от дървесни частици при облъчване (топлинен поток) от 35 kW.m⁻².



Фиг. 12. HRR криви, получени с конусен калориметър при излъчване 35 kW.m⁻² за плочи от дървесни частици без свързващо вещество

Снимките на различните плочи от дървесни частици след изпитване с конусен калориметър са показани на Фигура 13.



Фиг. 13. Снимки на плочи от дървесни частици след изпитване с конусен калориметър – A: Mse; B: MseOP; C: Mseg; и D: MsegOP.

Плочите от дървесни частици показват постоянна плътност във всички вариации, варираща между 697 и 717 kg.m³ (Таблица 12). IB стойностите на плочите са ниски (0.04 – 0.07 MPa). Въпреки това, наличието на ОР значително намалява стойностите на IB с 43% (от 0.07 MPa на 0.04 MPa), което се дължи на присъствието му в голямо количество (40 тегловни %) и на намаленото свързване от повърхностен лигнин (Quintana et al., 2009). Присаждането на фосфор, от друга страна, не влияе на силата на IB. Необработените плочи от дървесни частици мискантус (Mse) показват превъзходни механични свойства, като могат да се похвалят с най-висок модул на еластичност (MOE, 2628 MPa) и якост на огъване (MOR, 7.52 MPa). Както присаждането на ОР, така и фосфорното присаждане доведоха до значително намаляване на MOE (съответно с 52 и 55%) и MOR (съответно с 65 и 66%) поради лошо свързване и отслабени присадени частици (Antoun et al., 2022).

Както е показано в Таблица 13, водопоглъщането Δm след 1 час варира от 10 до 28%. След 24 часа Δm достига 30 – 54%, набъбването по дебелина (TS) следва подобни тенденции и TS варира от 13 до 31%. Добавянето на ОР значително увеличава абсорбцията на вода (Δm) и набъбването по дебелина (TS) поради високото съдържание

на хемицелулоза (Turciauskas et al., 2021). Обратно, замяната на Mse с Mseg (присаден фосфор) драстично намалява както Δm , така и TS, поради намаления капацитет за задържане на вода, причинен от обработка с фосфор на целулозата (Nasir et al., 2019; Zhang et al., 2011).

По време на излагане на пламък (Фигура 11), плочите от дървесни частици без свързващо вещество показват три различни поведения на пожароустойчивост. Плочите Mse и MseOP, съдържащи необработен мискантус (неприсаден с фосфор), са лесно запалими и губят значителна маса по време на изпитването. Плочите от дървесни частици MsegOP, комбиниращи присаден с фосфор мискантус и мазно кюспе (OP), са самозагасващи се, запалват се за кратко, но бързо изгасват. Междувременно плочите от дървесни частици Mseg, направени изцяло от присадени с фосфор частици мискантус, демонстрират изключителни огнеустойчиви свойства, не показват запалване или разпространение на пламък и могат да се считат за огнеустойчиви.

По-нататъшното изследване с помощта на конусен калориметър разкрива следните констатации (Таблица 14, Фигура 12 и Фигура 13). Mseg плочите показват значително по-високо време до запалване (TTI) от Mse (192 срещу 76 секунди), което показва забавяне на запалването поради присаждане на фосфор (Hernandez et al., 2018). OP обаче ускорява запалването, което води до стойности на TTI от 32.5 секунди за MseOP и 3.5 секунди за плочи от дървесни частици MsegOP, с 18.5% увеличение поради присадения фосфор.

По отношение на скоростта на отделяне на топлина (HRR), плочите от дървесни частици Mse и MsegOP показват криви на HRR с двоен пик, съответстващи на запалване и последващо термично разлагане. Докато плочите Mseg показват един pHRR, което предполага по-малко запалим газ и превъзходна огнеустойчивост. Следователно ефективната топлина на горене (EHC) спада значително от 14.1 kJ.g⁻¹ за Mse до 1.3 kJ.g⁻¹ за Mseg, свързана с повишаване на пожароустойчивостта на фосфора (Hajj et al., 2018; Sonnier et al., 2015). Плочите от дървесни частици MseOP показват увеличение на pHRR1 (183 kW.m⁻²), pHRR2 (279 kW.m⁻²) и общото отделяне на топлина (THR: 13.7 kJ.g⁻¹), което предполага, че включването на OP води до по-интензивно изгаряне, дължащо се на запалимите екстракти на OP (Guizani et al., 2016).

След конусно-калориметрични тестове, плочите от дървесни частици Mse дадоха 10.5 тегл.% остатък, докато MseOP показва леко

увеличение до 14 тегл.%. За разлика от това, Mseg и MsegOP запазиха структурата си, образувайки значително повече въглен – съответно 44.7 и 33.2%, действайки ефективно като противопожарна бариера, която забавя разлагането (Horrocks et al., 2001; Antoun et al., 2022). Това образуване на въглен се дължи на присадения фосфор и способността му да насърчава дехидрогенирането на въглехидратите и омрежването.

ЗАКЛЮЧЕНИЯ И ПРИНОСИ

Тази дисертация изследва разработването на композитни материали с изцяло биологичен произход, използвайки селскостопански лигноцелулозни остатъци и отпадъци. Тя изследва използването на *Miscanthus x giganteus*, маслинови отпадъци, субстрат от отработени гъби, оризови люспи и текстилни отпадъци в различни формулировки със и без хитозаново свързващо вещество за концепцията на свръхлеки изолационни плочи, плочи от дървесни частици и огнеустойчиви плочи от дървесни частици без свързващо вещество. В резултат на изпълнението на задачите, поставени в настоящата дисертация, бяха направени следните констатации:

Първо, химичният анализ разкри различен състав сред суровините, подчертавайки високото съдържание на целулоза в мискантус (40%) и високото съдържание на лигнин (28%) и екстрактивни вещества (26%) в маслиновите отпадъци.

Предварителната обработка на частици от мискантус чрез експлозия с пара, по-специално при 210°C в продължение на 8 минути, ефективно намалява съдържанието на хемицелулоза и променя дължината и ширината на частиците, което води до частици, по-богати на лигнин (36%) и по-хомогенни по размер (7 mm дължина и 0.4 mm ширина). Освен това, екологичният процес на огнеустойчивост, приложен чрез присаждане на фитинова киселина и карбамид, успешно модифицира поведението на термично разлагане на частици мискантус, взривени с пара, демонстрирайки, че двучасовото време за обработка е от съществено значение за повишено присаждане на фосфор и азот върху частиците. Импрегнирането с 20 тегловни % фитинова киселина и 10 тегловни % разтвор на карбамид води до получаване на огнеупорни частици с минимално съдържание на фосфор и азот (1 тегловен % P и 1.5 тегловни % N).

Освен това, ултралеки изолационни плочи бяха успешно произведени с помощта на *Miscanthus x giganteus*, оризови люспи и текстилни отпадъци като армировка с хитозаново свързващо вещество. Тези плочи показват висока порьозност (60 – 75%), плътност (350 – 400 kg.m⁻³) и показват добри топлоизолационни и механични свойства. Плочите показват топлопроводимост между 0.076 и 0.0874 W.m⁻¹. K⁻¹, считани за плочи с умерена изолация с малко по-висока от типичната топлопроводимост от тази на изолационните материали на дървесна основа съгласно EN 13171:2012. За разлика от тях, тези плочи показват якост на натиск по-висока от 0.2 МПа, отговаряйки на изискванията на същия стандарт. Механичният анализ показва, че плочите, изработени от малки частици мискантус (Ms), показват най-висока твърдост и напрежение.

Екологични плочи от дървесни частици с плътност между 685 и 907 kg/m³ също са успешно произведени с помощта на *Miscanthus x giganteus*, маслинен отпадъци, субстрат от отработени гъби и текстилни отпадъци със свързващо вещество от хитозан. Плочите от дървесни частици, базирани на обезмаслено маслиново кюспе и мискантус (MOF) или субстрат от отработени гъби (SMSOF), показва обещаващо цялостно представяне. Плочата MOF отговаря на стандартните изисквания на EN 312:2010 по отношение на якост на огъване MOR и IB, докато SMSOF плочата показва по-добри характеристики на натиск и отговаря на стандартните изисквания на EN 312:2010 за IB якост, което ги прави подходящи за обща употреба в сухо състояние.

И накрая, в проучването успешно са разработени плочи от дървесни частици без свързващо вещество с плътност около 700 kg/m³, като се използват взривени с пара частици мискантус, със и без огнеупорна обработка и мазно кюспе. IB здравината на плочите от дървесни частици е повлияна от наличието на мазно кюспе, но не и от огнеупорната обработка на частиците мискантус. Плочите, изработени от необработени частици мискантус (Mse), показваха най-добри свойства на огъване. Устойчивостта на влага е подобрена с помощта на огнеупорни частици мискантус, но намалява с включването на мазно кюспе. Плочите от дървесни частици без свързващо вещество, приготвени от обработени с присаждане частици мискантус (Mse), показващи значителна огнеустойчивост, се считат за огнеустойчиви

и имат потенциал за използване в пожарочувствителни приложения.

Като цяло това изследване демонстрира потенциала на селскостопанските лигноцелулозни остатъци и отпадъци като устойчиви алтернативи на традиционните материали, проправяйки пътя за кръгова икономика и насърчавайки разработването на високоефективни композитни материали.

В резултат на проведените експериментални проучвания за оползотворяване на различни селскостопански лигноцелулозни остатъци и отпадъци (*Miscanthus × giganteus*, маслинови отпадъци, субстрат от отработени гъби, оризови люспи и текстилни отпадъци) със и без хитозаново свързващо вещество за концепцията на изцяло биологични свръхлеки изолационни плочи, плочи от дървесни частици и огнеупорни плочи от дървесни частици без свързващо вещество, бяха получени следните основни научно-приложни и приложни приноси от разработката на дисертацията:

Научно-приложни приноси

1. Доказано е, че е необходима обработка с пара при 210°C в продължение на 8 минути след импрегниране с вода, за да се получат частици от *Miscanthus × giganteus*, с високо съдържание на лигнин (36%) и еднакви размери (7 mm дължина и 0.4 mm ширина), което ги прави идеални за производство на плочи от дървесни частици без използване на свързващи вещества.

2. Доказано е, че е възможно получаването на екологично устойчиви огнеупорни частици от *Miscanthus × giganteus*, като се използва комбинация от фитинова киселина (20 тегловни процента) и карбамид (10 тегловни процента). Оптимална огнеустойчивост е постигната при 2-часово време за обработка.

3. Успешно са произведени ултралеки изолационни плочи със стойности за средна изолация и плътност между 350 и 400 kg.m⁻³, използвайки *Miscanthus × giganteus*, оризови люспи и текстилни отпадъци в различни формулировки с хитозан като биобазирано лепило.

4. Успешно са произведени екологични плочи от дървесни частици с плътност между 685 и 907 kg.m⁻³ с помощта на *Miscanthus × giganteus*, отпадъци от маслини, субстрат от използвани гъби и текстилни отпадъци в различни формулировки и хитозаново лепило.

5. Успешно са произведени плочи от дървесни частици с плътност около 700 kg.m⁻³ с използване на парно взривени частици от

мискантус, третиран с фитинова киселина и разтвор на карбамид или необработени, със или без маслиново кюспе.

Приложни приноси

1. Установено е, че увеличаването на нивата на фитиновата киселина и продължителността на третиране по време на процеса на огнеупорна обработка води до увеличаване на фосфора и азота, присадени върху частиците *Miscanthus* × *giganteus*.

2. Доказано е, че използването на хитозан като биобазирано лепило в производството на композити подобрява вътрешното им свързване, което го прави конкурентноспособен с други видове лепила.

3. Доказано е, че ултралеките изолационни плочи отговарят на механичните изисквания за натиск на съответния европейски стандарт EN 13171:2012.

4. Установено е, че поради изключителната си механична якост изолационните плочи, които съдържат малки частици *Miscanthus* × *giganteus* (плочи Ms и Ms60T40), са много подходящи за приложения, изискващи подобрена носеща способност.

5. Установено е, че екологичните плочи от дървесни частици на базата на хитозан, произведени с *Miscanthus* × *giganteus* и обезмаслено маслиново кюспе, както и тези, произведени с отработен гъбен субстрат и обезмаслено маслиново кюспе, отговарят на изискванията на европейския стандарт EN 312:2010 за плочи с общо предназначение в суха среда.

6. Успешно са разработени огнеупорни плочи от частици при използване на частици мискантус с присаден фосфор без свързващи вещества, показващи значителна устойчивост на огън и влага и запазващи структурата си при изгаряне.

ПУБЛИКАЦИИ И КОМУНИКАЦИЯ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Публикации

Khalaf, Y., Sonnier, R., Brosse, N. and El Hage, R. 2025. An extensive study of an eco-friendly fireproofing process of lignocellulosic *Miscanthus* × *Giganteus* particles and their application in flame retardant panels. *Polymers*, 17(2), pp. 241. <https://doi.org/10.3390/polym17020241>. Impact Factor: 5.0 (2025). Cite Score: 8.0; Quartile: Q1 (Chemistry) and Q1 (Polymers and Plastics).

Khalaf, Y., El Hage, P., Mansour, S., Brosse, N., Mihajlova, J.D., Bergeret, A., Lacroix, P. and El Hage, R. 2024. Eco-Friendly Chitosan Composites: Transforming Miscanthus, Mushroom, Textile and Olive Waste into Sustainable Materials. *AppliedChem*, 4, pp. 302 – 319. <https://doi.org/10.3390/appliedchem4030019>. ISSN 2673-9623. Indexed in Scopus.

El Hage, R., **Khalaf, Y.,** Abou Fayssal, S., Hammoud, M., El Sebaaly, Z. and Sassine, Y.N. 2021. Harvest and postharvest technologies. *Mushrooms: Agaricus bisporus*, pp. 357 – 426, CABI. ISBNs :1800620411 and 9781800620414.

Khalaf, Y., El Hage, P., Mihajlova, J.D., Bergeret, A., Lacroix, P. and El Hage, R. 2021. Influence of agricultural fibres size on mechanical and insulating properties of innovative chitosan-based insulators. *Construction and Building Materials*, 287, p. 123071. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123071>. Impact Factor: 7.4; Cite Score: 13.8; Quartile: Q1 (Building and Construction); Q1 (Civil and structural Engineering) and Q1 (Materials Science).

Khalaf, Y., Hajj, P., Mihajlova, J., Lacroix, P. and El Hage, R. 2021. Innovative fireproof insulating panels from agricultural waste. *Innovations in Wood-working and Engineering Design*, 19, pp. 24 – 28. ISSN 1314-6149.

Коммуникации

Oral presentation at EuroFillers. **Khalaf, Y.,** El Hage, P., Mansour, S., Brosse, N., Bergeret, A., Lacroix, P., & El Hage, R. Eco-friendly chitosan-based composites from olive waste, Miscanthus, spent mushroom substrate, and recycled textile: meeting standards for sustainable wood alternatives. In *Eurofillers Polymer Blends*, 2025 January 27 – 30; Lyon, France

Oral presentation at CYSENI. **Khalaf, Y.,** El Hage, P., El Hage, R., Mihajlova, J. D., Brosse, N., Bergeret, A., & Lacroix, P. New formaldehyde-free particle panels made from agricultural wastes and chitosan. In *CYSENI The 18th International Conference of Young Scientists on Energy and Natural Sciences Issues*, 2022 May 24 – 27; Kaunas, Lithuania

Oral presentation at ECOFRAM. **Khalaf, Y.,** Brosse, N., Sonnier, R., Mihajlova, J. D., & El Hage, R. Flame retardancy of Phytic acid/Urea grafted steam-exploded Miscanthus-based materials. In *ECOFRAM The 3rd International Conferences on ECO-friendly Flame Retardant Additives and Materials*, 2022 May 17 – 18; Ales, France

Poster presentation at INNO. **Khalaf, Y.,** Hajj, P., Mihajlova, Y., Lacroix, P. & El Hage, R. Innovative fireproof insulating panels from agricultural wastes. In *INNO The 10th Scientific and technical conference 'Innovations in Forest Industry and Engineering Design'*, 2020 October 1 – 3; Sofia, Bulgaria