



## KONTAMINÁCIA KONDENZÁTU PRODUKTMÍ HYDROLÝZY A EXTRAKCIE Z TEPELNÉHO SPRACOVANIA BUKOVÉHO A JAVOROVÉHO DREVA PRI MODIFIKÁCII FARBY DREVA

Dagmar Samešová<sup>1</sup> – Ladislav Dzurenda<sup>1</sup> – Peter Jurkovič<sup>2</sup>

### Abstract

*The paper presents the results of water contamination analysis of hydrolysis products and extractions from the thermal treatment of beech and maple timber to modify the color of wood.*

*From the analyzes carried out follows that the acidity of the condensate pH from 5.49 to 5.60, the content of biological oxygen demand  $BSK_5 = 2310$  to  $2390 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ , chemical oxygen demand  $ChSK_{Cr} = 8056 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , dry mater 0.75%, ash A = 0.08 %, soluble substances  $RL = 6028 - 6326 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  and insoluble substances  $NL = 969 - 1549 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ .*

*The degree of contamination of condensed saturated steam from the thermal process of modification of the color of beech and maple wood in the sense of Government Regulation no. 269/2010 Z. is high and it is necessary to modify before it is discharged into the watercourses.*

**Key words:** wood, saturated steam, wood color modification, hydrolysis, extraction, pollution of the condensate

### ÚVOD

Drevo umiestnené do v prostredia horúcej vody, sýtej vodnej pary či nasýteného vlhkého vzduchu sa nahrieva a mení svoje fyzikálne, mechanické a chemické vlastnosti. Uvedené skutočnosti sa využívajú v drevárskych technológiách varenia a parenia dreva vo výrobe dýh a preglejok, ohýbaného nábytku, či lisovaného dreva *Kollmann – Gote (1968)*, *Sergovsky – Rasev (1987)*, *Trebula (1986)*.

Procesy termickej úpravy dreva sýtou vodnou parou, okrem cielených fyzikálno-mechanických zmien sú sprevádzané aj chemickými reakciami akými sú parciálna hydrolýza a extrakcia vyvolávajúca zmeny farby dreva. Kým v minulosti sa farebné zmeny stmavnutia termicky upravovaného dreva využívali na odstránenie nežiaducich farebných rozdielov medzi svetlou bielou a tmavým jadrom, či odstránenie nežiaducich farebných škvŕn vzniknutých zaparením, zahnednutím či zaplesnením, tak v ostatnom čase je pozornosť výskumu a vývoja zameraná na cielenú zmeny farby dreva jednotlivých drevín do menej či viac výrazných farebných odtieňov, resp. imitácie dreva domácich drevín na exotické dreviny je problematike cielennej zmeny farby dreva jednotlivých drevín venovaná

<sup>1</sup>Technická univerzita vo Zvolene, T.G. Masaryka 24, 96053, Zvolene, Slovensko

<sup>2</sup>VIPO, a.s. Partizánske, Gen. Svobodu1069/4, Slovensko

e-mail: samesova@tuzvo.sk, dzurenda@tuzvo.sk, pjurkovic@vipo.sk

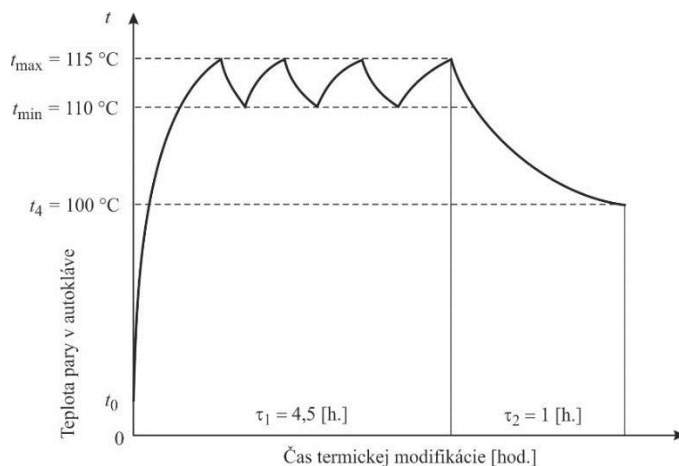
zvýšená pozornosť *Tolvaj – Nemet – Varga – Molnar (2009), Dzurenda (2014,2018), Barcik – Gašparik – Razumov (2015), Baranski et al (2017)*.

Vedľajším produktom termickej modifikácie dreva varením, resp. parením je voda, ktorá je v menšej, či väčšej miere kontaminovaná produktmi hydrolýzy dreva a extrakcie vodou rozpustných látok nachádzajúcich sa v dreve, akými sú: monosacharidy, organické kyseliny, základné stavebné jednotky lignínu s guajacylovou a syringylovou štruktúrou uvádzané v prácach: *Bučko (1995), Trebula – Bučko (1996), Dzurenda – Bučko (1998), Kačík (2001), Laurova – Mamonova – Kučerova (2004), Kačíková – Kačík (2011)*. Kondenzát kumuluje v sebe uvedené produkty z parenia dreva a nie je ho možné vypúšťať bez predchádzajúcej úpravy. Chemické metódy založené na oxidácii patria k štandardným postupom spracovania kondenzátu. *Irmouli – Haluk, (2005)*. K environmentálne prijateľným spôsobom úpravy patria metódy na báze biodegradácie v anaeróbných, resp. aeróbných podmienkach, ktoré boli predmetom výskumu viacerých autorov: *Ma et al. (1999), Ledig – Slavik – Broege (2003)*. Hlavným problémom biologických metód je malá degradácia lignínu. Prvým predpokladom návrhu spôsobu úpravy, využitia, resp. zneškodnenia kondenzátu je analýza jeho zloženia a v prípade biologického spracovania, aj testovanie ekotoxikologických vlastností.

Cieľom danej práce je analyzovanie miery kontaminácie kondenzátu z termického procesu farebnej modifikácie bukového a javorového reziva  $h = 32$  mm sýtou vodnou parou s teplotou  $t = 112 \pm 2,5$  °C po dobu  $\tau = 5,5$  hod v autokláve APDZ 240.

## MATERIÁL A METODA

Režim farebnej modifikácie reziva  $h = 32$  mm sýtou vodnou parou v tlakovom autokláve AZ 240 pre roztrúsenopórovité listnaté drevinu: Buk lesný a Javor mliečny je zobrazený na obr.1.



Obr. 1 Rozpis technologických podmienok pre termický proces modifikácie reziva  $h = 32$  mm roztrúsenopórovitých listnatých drevin.

Sýta vodná para privedená do autoklávu v procese ohrevu dreva, strojnotechnologického zariadenia a krytia tepelných strát, kondenzuje a v priebehu termického procesu modifikácie dreva je kondenzát kontaminovaný produktmi hydrolýzy dreva a extrakcie

vodou rozpustných látok nachádzajúcich sa v dreve. Miera kontaminácie bola hodnotená na základe stanovenia nasledovných parametrov: pH, sušina, strata žíhaním, vodivosť, rozpustené látky, nerozpustené látky, chemická spotreba kyslíka, biochemická spotreba kyslíka, dusičnany, chloridy, sírany, celková tvrdosť, vápnik, horčík.

#### *Stanovenie pH*

Hodnota pH bola stanovené elektrochemicky v zmysle STN EN 12176, STN EN ISO 10523.

#### *Stanovenie sušiny*

Vzorka sa suší do konštantnej hmotnosti v sušiarňi pri  $105\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$ . (STN EN 14346).

#### *Stanovenie straty žíhaním*

Podstatou tejto metódy je spálenie vzorky a žíhanie uhlíkových zvyškov pri  $550\text{ °C}$  do konštantnej hmotnosti. (STN 65 6063 – metóda A ).

#### *Stanovenie elektrolytickej vodivosti*

Použili sme priame stanovenie elektrolytickej vodivosti vodných roztokov pomocou laboratórneho merača vodivosti. (STN EN 27888).

#### *Stanovenie rozpustených a nerozpustených látok:*

Stanovené bolo celkové množstvo všetkých látok odparením vzorky, vysušením odparku pri  $105\text{ °C}$ . Rozpustené a nerozpustené látky sa separujú filtráciou. Množstvo rozpustených látok sa následne určí stanovením sušiny filtrátu. Z rozdielu celkového množstva látok a látok nerozpustených sa stanovia nerozpustené látky (Horáková, 2007, pp. 88-93)

#### *Stanovenie chemickej spotreby kyslíka (ChSK<sub>cr</sub>)*

Princíp metódy je založený na oxidácii organických látok nachádzajúcich sa vo vzorke vody dichrómanom draselným v silne kyslom prostredí kyseliny sírovej počas dvojhodinového varu. (STN ISO 6060).

#### *Stanovenie biochemickej spotreby kyslíka (BSK<sub>5</sub>)*

Stanovenie biochemickej spotreby kyslíka (BSK) slúži k nepriamemu stanoveniu organických látok, ktoré podliehajú biochemickému rozkladu pri aeróbných podmienkach. Vzorka skúšanej vody sa upraví a riedi rôznymi objemami riediacej vody s dostatočnou koncentráciou rozpusteného kyslíka s inokulom aeróbných mikroorganizmov s potlačením nitrifikácie. Inkubácia sa uskutočňuje pri teplote  $20\text{ °C}$  po dobu 5 dní v úplne naplnenej a uzavretej nádobe. Rozpustený kyslík sa stanoví na začiatku, pred jej inkubáciou a po jej ukončení. (Horáková, 2007, pp. 243-245)

#### *Stanovenie dusičnanov*

Princíp metódy spočíva v nitračnej reakcii dusičnanov s kyselinou salicylovou v prostredí kyseliny sírovej. Absorbancia sa meria spektrofotometrom pri vlnovej dĺžke 415 nm. Hmotnostná koncentrácia dusičnanov vyjadrená ako  $\text{NO}_3^-$  sa určí z kalibračnej závislosti (STN ISO 7890-3).

#### *Stanovenie dusitanov*

Metóda je založená na diazotačnej reakcii dusitanov so sulfoamidom v kyslom prostredí kyseliny fosforečnej. Absorbancia sa meria pri 540 nm a hmotnostná koncentrácia dusitanov sa vyhodnotí z kalibračnej čiary (STN EN 26777).

*Stanovenie amónnych iónov*

Stanovenie je založené na reakcii amoniaku a hydroxidov alkalických kovov s tetraortuťnanom sodným alebo draselným za vzniku Millonovej bázy.. Absorbancia sa meria pri 400 – 410 nm (STN 83 0530-26b).

*Stanovenie síranov*

Ióny  $\text{SO}_4^{2-}$  reagujú v slabo okyslenom prostredí s iónmi  $\text{Ba}^{2+}$  za vzniku veľmi málo rozpustnej zrazeniny síranu bárnateho. Zrazenina síranu bárnateho sa kvantitatívne zachytí na sklenenej frite, dokonale premyje horúcou destilovanou vodou a vysuší pri teplote 105 °C do konštantnej hmotnosti a odváži (Horáková 2007, pp 228 - 231).

*Stanovenie celkovej tvrdosti, vápnika a horčíka*

Stanovenie celkovej tvrdosti sa vykonalo priamou titráciou odmerným roztokom chelatónu III v amoniakálnom prostredí na eriochrómovú čerň T do jasného modrého sfarbenia.  $\text{Ca}^{2+}$  sa určilo titráciou odmerným roztokom chelatónu III. na murexid. Obsah  $\text{Mg}^{2+}$  sa vypočíta z rozdielu. (STN ISO 6059).

**VÝSLEDKY A DISKUSIA**

V priebehu termického procesu farebnej modifikácie dreva sa tvorí kondenzát červeno hnedej až šedočiernej farby charakteristického zápachu v množstve 170 – 200 dm<sup>3</sup> na 1 m<sup>3</sup> termicky modifikovaného reziva. Teplota kondenzátu na konci cyklu termického procesu je 98 – 99 °C.

Výsledky analýz sú v tabuľke 1. Z výsledkov vyplýva vysoké zaťaženie kondenzátu organickými látkami s vysokým podielom rozpustených látok a mierne kyslou reakciou. Podiel BSK<sub>5</sub> voči CHSK je pod hranicou 0,5 (0,29), čo naznačuje obmedzený biochemický rozklad prítomných organických látok, tieto namerané hodnoty korešponujú s výsledkami iných autorov MCDONALD et al., 1999, WOJTASZ-MUCHA, 2017.

Tab. 1. *Výsledky analýz kontaminácie kondenzátu z procesu termickej úpravy - farebnej modifikácie bukového a javorového dreva*

Označ. vzorky	pH	Vodivosť mS/m	BSK <sub>5</sub> mg O <sub>2</sub> /l	ChSK <sub>Cr</sub> mg.l <sup>-1</sup>	sušina %	popol %	RL mg.l <sup>-1</sup>	NL mg.l <sup>-1</sup>
<b>Buk lesný</b>	5,60	109	2 390	8 056	0,75	0,08	6 028	1 549
<b>Javor mliečny</b>	5,49	111	2 310	8 056	0,75	0,08	6 326	969

Tab. 2. *Výsledky analýz kontaminácie kondenzátu z procesu termickej úpravy - farebnej modifikácie bukového a javorového dreva*

Označ. vzorky	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg.l <sup>-1</sup>	Cl <sup>-</sup> mg.l <sup>-1</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg.l <sup>-1</sup>	Celk. tvrdosť mmol.l <sup>-1</sup>	Mg <sup>+</sup> mg.l <sup>-1</sup>	Ca <sup>+</sup> mg.l <sup>-1</sup>
<b>Buk lesný</b>	245,4	0	257,25	37,5	243,1	1 102,2
<b>Javor mliečny</b>	209,8	0	823,25	37,5	243,1	1 102,2

Stanovené koncentrácie ukazovateľov:  $\text{ChSK}_{\text{Cr}}$ ,  $\text{BSK}_5$ , nerozpustené látky sú niekoľko násobne vyššie než sú limitné hodnoty znečistenia vypúšťaných odpadových vôd a osobitných vôd v zmysle Nariadenia vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd (tab. 3). Zaujímavým zistením je vysoká hodnota dusičnanov a vápnika, ktoré vysoko prekračujú imisné koncentrácie pre povrchové vody.

Tab. 3. Ukazovatele prípustného znečistenia odpadových vôd pre kategóriu: 6.4 Chemického priemyslu (výroba celulózy)

Ukazovateľ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	Hodnota
$\text{BSK}_5$	50
$\text{CHSK}_{\text{Cr}}$	400
Nerozpustné látky	50

Kondenzát z procesu farebnej modifikácie pred vypustením do recipienta je nutné najprv ochladiť na teplotu 20 – 30°C a prítomné znečistenie odstrániť na prípustnú mieru znečistenia podľa platnej legislatívy.

## ZÁVER

Na základe vykonaných analýz a stanovenia kyslosti kondenzátu  $\text{pH} = 5,49 - 5,60$ , obsahu  $\text{BSK}_5 = 2310 - 2390 \text{ mg O}_2/\text{l}$ ,  $\text{ChSK}_{\text{Cr}} = 8056 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , sušiny 0,75 %, popola A = 0,08 %, rozpustných látok  $\text{RL} = 6028 - 6326 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  a nerozpustných látok  $\text{NL} = 969 - 1549 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  v kondenzáte je možné konštatovať, že miera znečistenia skondenzovanej sýtej pary z termického procesu farebnej modifikácie dreva listnatých roztrúsenopórovitých drevín: Buk lesný a Javor mliečny sa musia v zmysle Nariadenia vlády SR č. 269/2010 Z. z. pred vypúšťaním do recipientu nevyhnutne upraviť. Podľa našich zistení je kondenzát nutné chemicky predčistiť a zvyškové organické znečistenie je možné odstrániť na biologickej čistiarni odpadových vôd.

**POĎAKOVANIE:** Táto práca bola vypracovaná v rámci riešenia grantového projektu: VEGA–SR No:1/0563/16 a projektov APVV-17-0456, APVV-15-0124, ako výsledok práce autorov a výraznej pomoci agentúry VEGA–SR a APVV.

## LITERATÚRA

1. BARCIK, Š., GAŠPARÍK, M., RAZUMOV, E.Y. 2015: Effect of thermal modification on the colour changes of oak wood. In: Wood Research. 60 (3):385-396, ISSN 002-6136.
2. BUČKO, J. 1995.: Hydrolyzne procesy. Zvolen: Vydavateľstvo TU Zvolen, 1995. 116s.
3. DZURENDA, L. – BUČKO, J. 1998: Príčiny poklesu vlhkosti dreva mokrých bukových podvalov v prpocese parenia nasýtenou vodnou parou. [Reasons of decrease of the moisture content of wood of green beech sleepers during the steaming process with saturated water steam] In: Acta facultatis xylollogiae 40 (1): 67-75.
4. DZURENDA, L., DELIISKI, N.: Tepelné procesy v technológiách spracovania dreva. Zvolen: Vydavateľstvo TU Zvolen, 2010. 273 s.

5. DZURENDA, L. 2014: Sfarbenie bukového dreva v procese termickej úpravy sýtou vodnou parou. In: *Acta facultatis xylogologiae Zvolen*, 56 (1):13 – 22, ISSN 1366-3824.
6. DZURENDA, L. 2018: The Shades of Color of *Quercus robur* L. Wood Obtained through the Processes of Thermal Treatment with Saturated Water Vapor. In: *BioResources* 13(1), 1525 - 1533; doi: 10.1063/biores.13.1.1525-1533
7. IRMOULI, M., HALUK, J.P. 2005.: Chemical remediation of beech condensates. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 281, Issue 1., 253-254 s.
8. HORÁKOVÁ, M. et al.: *Analytika vody*, druhé vydanie, Praha: VŠCHT, 2007, 335 s., ISBN 978-80-7080-520-6
9. KAČÍK, F. 2001: Tvorba a chemické zloženie hydrolyzáto v systéme drevo-voda-teplo. Zvolen: Vydavateľstvo TU Zvolen, 2001. 75 s.
10. KAČÍKOVÁ, D., KAČÍK, F. 2011: Chemické a mechanické zmeny dreva pri termickej úprave. Zvolen: Vydavateľstvo TU Zvolen, 2011. 71 s.
11. KOLLMANN, F., COTE, W. A. 1968: *Principles of Wood Sciences and Technology*, Vol. 1. Solid Wood, Springer Verlag: Berlin – Heidelberg - New York, 592 s.
12. LAUROVA, M., MAMONOVA, M., KUČEROVA, V. 2004: Proces parciálnej hydrolyzy bukového dreva (*Fagus sylvatica* L.) parením a varením. [Vedecké štúdie 2/2004/A], Zvolen: TU Zvolen. 58 s.
13. LEDIG, S. F., SLAVIK, I., BROEGE, M. 2003: Characterization and Treatment of the Condensate Generated from Steaming of Beech Timber prior to Kiln-Drying. In: 8th International IUFRO Wood Drying Conference – 2003., 231 – 236 s.
14. MA, W.; KAMDEN, D.P.; LOCONTO, P.; PAN Y.; GAGE, D.; DAWSON-ANDOH, E.B. 1999: Characterization and Bioremediation of Birch Condensate. *Wood and Fiber Science* 31 (4), 370-375 s.
15. MCDONALD, A. G., GIFFORD J. S., DARE P. H., STEWARD, D., 1999, Characterisation of the condensate generated from vacuum-drying of radiata pine wood In: *Holz als Roh- und Werkstoff*, Volume 57, Issue 4, 251–258 s.
16. SERGOVSKIJ, P. S., RASEV, A. I. 1987: *Gidrotermičeskaja obrabotka i konservirovanije drevesiny*. Lesnaja promyšlennost, Moskva, 360 s.
17. TOLVAJ, L., NEMETH, R., VARGA, D., MOLNAR, S., 2009: Colour homogenisation of beech wood by steam treatment. In: *Drewno*. 52 (181): 5-17, ISSN 1644-3985.
18. TREBULA, P., BUČKO, J. 1996: Vákuové sušenie dreva, technické, technologické a ekologické aspekty. [Vedecké štúdie 5/1996/B], Zvolen: Vydavateľstvo TU Zvolen, 2001, 70 s.
19. TREBULA, P. 1996: Sušenie a hydrotermická úprava dreva. Zvolen: Vydavateľstvo TU Zvolen, 2001, 255 p.
20. WOJTASZ-MUCHA, J., HASANI, M., THELIANDER, H. 2017: Hydrothermal pretreatment of wood by mild steam explosion and hot water extraction, In: *Bioresource Technology*, **241**, (120)