

Н.С. Черкес, аспирант; В.Н. Марцунь, доцент

ВЫДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ СУШКЕ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ

In work results of research of components of a steam gas mix and a condensate formed at drying wood of a pine with application gas and liquid chromatography are submitted.

Производство изделий из древесины предполагает как механическую обработку, так и термическое воздействие. При повышенной температуре из древесины удаляется не только влага, но и имеет место эмиссия летучих органических соединений (ЛОС).

Известно, что выделение ЛОС происходит даже при рубке деревьев, при складировании и транспортировке бревен, но становится более значительным в процессах, в которых происходит нагрев древесины – при сушке и прессовании. При этом древесина в значительной степени изменяет свои физические свойства и химический состав. Выход ЛОС из древесины в этих процессах оценивается в 0,06–0,23% от сухой массы [1]. Однако, учитывая объемы перерабатываемой древесины, выбросы ЛОС могут быть весьма значительными.

Как известно, ЛОС участвуют в атмосферных фотохимических реакциях с оксидами азота, образуя озон и другие соединения, которые в некоторых случаях являются источниками профессиональных заболеваний [2, 3].

ЛОС образуются не только из сопутствующих летучих компонентов древесины, например эфирных масел и других, но и из основных – целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Химический состав и количество этих веществ зависит от породы, возраста, плотности древесины, сезона обработки, температуры сушки и интенсивности тепловой обработки. Кроме того, температура и кислород, присутствующие в воздухе, приводят к гидролитическим изменениям в древесине. Протекание реакции гидролиза усугубляет окислительные процессы, происходящие в древесине. Летучие соединения, выделяющиеся при сушке, могут реагировать друг с другом, вследствие чего происходит изменение состава и количества ЛОС [3, 4].

Качественный и количественный состав ЛОС, попадающих в окружающую среду в процессе сушки древесины, чрезвычайно разнообразен и в редких случаях подлечит полной идентификации. Чаще всего не все компоненты удастся определить, и, как следствие этого, в настоящее время встает вопрос о необходимости и целесообразности решения этой задачи при нормировании выбросов деревообрабатывающих предприятий и разработке природоохранных мероприятий.

Проведены исследования состава парогазовой смеси и конденсата образующихся при сушке древесины сосны. Сушку проводили на экспериментальной установке в течение 6 ч. при температурах 75, 85, 100, 110⁰С. Образец древесины сосны помещали в герметичный реактор, к которому были предусмотрены подвод нагретого воздуха и отвод парогазовой смеси. Реактор и трубопровод, обеспечивающий нагрев воздуха, помещали в термостат для поддержания заданной температуры процесса сушки. Парогазовая смесь охлаждалась в теплообменнике. Пробы парогазовой смеси для анализа отбирали непосредственно перед тем, как смесь поступала в теплообменник. Конденсат отбирали через каждые 1,5 часа отдельные емкости. Анализировали конденсат и парогазовую смесь. Анализ проводили на хроматографе «Цвет 800» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Оптимальный режим анализа парогазовой смеси был подобран экспериментально. Наиболее эффективно разделение компонентов, содержащихся в парогазовой фазе, происходило при следующих параметрах: Расход газа-носителя – 30 мл/мин, водорода – 30 мл/мин, воздуха – 270 мл/мин, температура детектора – 200⁰С, температура испарителя – 200⁰С. Хроматографирование

продуктов осуществляли с программированным повышением температуры колонок: 50⁰С (1 мин) – 5⁰С/мин – 200⁰С/мин (10 мин). В работе использовалась капиллярная колонка SE 71 длиной 60 м и внутренним диаметром 0,32 мм.

Качественный состав парогазовой смеси определяли по величинам удерживания. Количественное определение идентифицированных примесей проводили методом абсолютной калибровки. Количество определяемых компонентов приводили к единице массы сухой древесины (мг/кг с. д.).

В пробах конденсата для установления суммарного содержания ЛОС проводили определение химического потребления кислорода (ХПК(мгО₂)/кг с. д.). Значение ХПК/кг с. д. изменялось следующим образом: 24,19 – через 1,5 ч после начала сушки, 21,01 – через 3 ч, 14,86 – через 4,5 ч, 13,51 – через 6 ч. Четко прослеживается зависимость величины ХПК/кг с. д. от продолжительности сушки. Содержание органических соединений в конденсате тем меньше, чем выше продолжительность сушки древесины. Среднее значение рН конденсата составило 4,8, что обусловлено наличием в продуктах термодеструкции древесины соединений, имеющих в своем составе кислотные группы.

Согласно имеющимся данным [2, 5], при сушке древесины происходит выделение формальдегида, который является продуктом расщепления древесины. Содержание формальдегида в конденсате, полученном в процессе сушки древесины сосны, определяли фотокolorиметрическим методом. Концентрация формальдегида в конденсате, отобранном через 1,5 ч, 3 ч, 4,5 и 6 ч сушки была практически постоянной, несмотря на снижение влажности. Суммарное содержание формальдегида, выделенного за 6 ч сушки, составило 1,7 мг/кг с. д. Скорее всего, источником формальдегида в конденсате являются полисахариды, которые в кислой среде образуют оксиметилфурфурол. Переход полисахаридов в оксиметилфурфурол катализируется в присутствии различных алифатических кислот. Оксиметилфурфурол представляет собой относительно нестабильное химическое соединение, которое разлагается на формальдегид и фурфурол.

В составе парогазовой смеси было обнаружено более 15-ти веществ. Восемь основных компонентов (метанол, этанол, уксусная кислота, фурфурол, α -пинен, β -пинен, 3-карен, лимонен) были идентифицированы и определены количественно. Можно предположить, что помимо обнаруженных нами соединений, при сушке древесины сосны в атмосферу будут выделяться муравьиная и левоулиновая кислоты, этилацетат, ацетальдегид и целый ряд терпеновых углеводов.

Сравнение хроматограмм продуктов термодеструкции древесины сосны, полученных после 1,5-часовой, 3-часовой и 4,5-часовой сушки, показало, что продолжительность термообработки древесины сосны незначительно повлияла на содержание в парогазовой смеси фурфурола, α -пинена и β -пинена. В то время как количество метанола, этанола, уксусной кислоты, 3-карена и лимонена заметно уменьшилось. Через 6 ч в парогазовой смеси в следовых количествах обнаружены только фурфурол, α -пинен и β -пинен. Хроматограмма парогазовой смеси продуктов термодеструкции древесины сосны после 4,5 часа сушки при 110⁰С представлена на рисунке.

Содержание метанола в парогазовой смеси после 4,5 часа сушки образца сосны при 110⁰С составило – 1,22 мг/кг с. д., этанола – 6,09 мг/кг с. д., уксусной кислоты – 3,67 мг/кг с. д., фурфурола – 18,22 мг/кг с. д., α -пинена – 182,2 мг/кг с. д., β -пинена – 78,85 мг/кг с. д., 3-карена – 4,2 мг/кг с. д. и лимонена – 7,3 мг/кг с. д. Суммарное содержание идентифицированных соединений составило 0,03% от массы сухой древесины.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при сушке древесины сосны наряду с гигроскопической влагой в атмосферу выделяются летучие органические соединения, в составе которых идентифицировано восемь веществ. С увеличением продолжительности процесса сушки изменяется как качественный, так и количественный состав ЛОС.

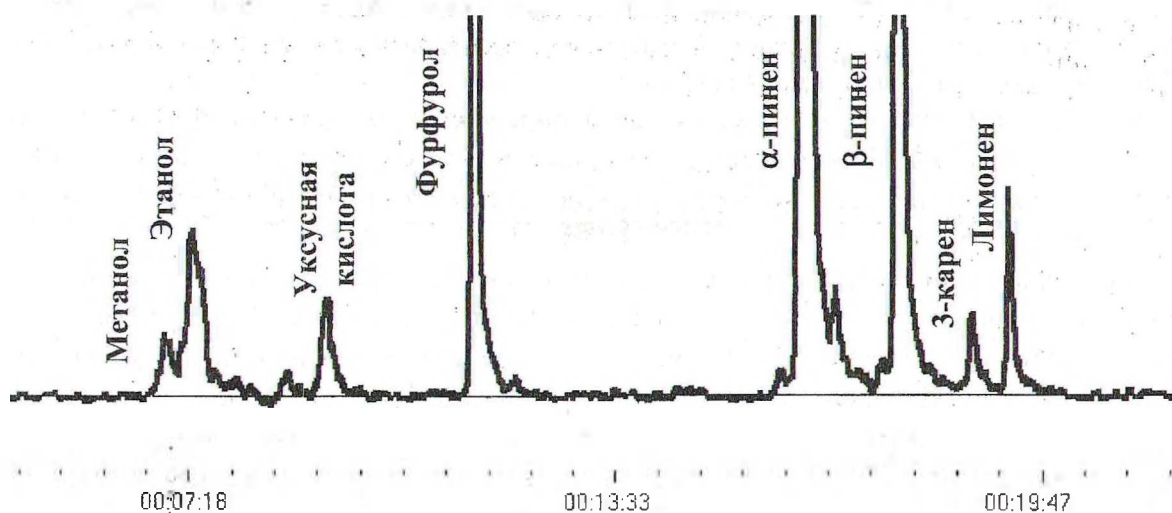


Рис. Хроматограмма парогазовой смеси продуктов термодеструкции древесины сосны при 110°C

ЛИТЕРАТУРА

1. A. G. McDonald, J. S. Gifford, P. H. Dare, D. Steward. Characterization of the condensate generated from vacuum-drying of radiata pine wood // Holz Roh-und Werkst. – 1999. 57. – № 4. – P. 251–258.
2. Michael R. Milota. Emissions from wood drying // Forest product journal. – 2000. 50. – № 6. – P. 10–20.
3. Mark R. Lavery, Michael R. Milota. Measurement of VOC emissions from ponderosa pine lumber using commercial and laboratory kilns // Drying technology journal. – 2001. 19(9). – P. 2151–2173.
4. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) / Пер. с англ. А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая; Под ред. А.А. Леоновича. – М.: Лесная пром-сть, 1988. – 512 с.
5. Выделение формальдегида из древесностружечных плит / Пер. с нем. Ролфаэль Э.; Предисл. А.А. Эльберта / Под ред. д-ра. техн. наук, проф. А.А. Эльберта. – М.: Экология, 1991. – 160 с.