

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Luka POLLAK

**PREUČEVANJE FIZIKALNIH, MEHANSKIH IN SUŠILNIH
KARAKTERISTIK KSILITA**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**RESEARCH OF PHYSICAL, MECHANICAL AND DRYING
PROPERTIES OF XYLITE**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2007

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija lesarstva. Eksperimentalno delo je bilo opravljeno v laboratoriju Katedre za tehnologijo lesa Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je na seji 7.7.2005 za mentorja diplomskega dela imenoval prof. dr. Željka Goriška, za recenzentko pa prof. dr. Katarino Čufar.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: prof. dr. Marko Petrič

Član: prof. dr. Željko Gorišek

Član: prof. dr. Katarina Čufar

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Luka Pollak

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK 662.642.1
KG	ksilit/lignit/lastnosti/anatomske/fizikalne/mehanske/sušilne/krčitvene
AV	POLLAK, Luka
SA	GORIŠEK Željko (mentor)/ČUFAR Katarina (recenzentka)
KZ	SI-1000 LJUBLJANA, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2007
IN	PREUČEVANJE FIZIKALNIH, MEHANSKIH IN SUŠILNIH KARAKTERISTIK KSILITA
TD	Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP	XIII, 68 str., 10 pregl., 36 sl., 7 vir.
IJ	sl
JJ	sl/en
AI	Kalorične lastnosti ksilita, litotipa lignita, so dobro raziskane, saj se pretežno uporablja kot gorivo. Natančnejše poznavanje njegove anatomske zgradbe ter fizikalnih in mehanskih lastnosti bi omogočilo izdelavo tudi uporabnejših izdelkov. Z mikroskopsko karakterizacijo zgradbe ksilita in proučevanjem osnovnih sorpcijskih in krčitvenih lastnosti smo določili sušilne parametre ter jih preverili v laboratorijskih pogojih. Gostota ksilita ($\rho_0=1229 \text{ kg/m}^3$) je primerljiva z najgostejšimi listavci; to povzroča močno krčenje. Na veliko nestabilnost kažejo tudi neugodno diferencialno nabrekanje, koeficient nabrekanja in sorpcijski kvocient. Sušilna krivulja izkazuje zelo kratek linearni odsek in velik difuzijski upor v 2. in 3. fazi sušenja. Zaradi različnih vključkov, deorientiranosti tkiva in velikih sušilnih napetosti je kohezivnost tkiva slaba, kar zmanjšuje kakovost in izkoristek osušenega ksilita.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN	Dn
DC	UDC 662.642.1
CX	xylite/lignite/properties/anatomic/physical/mechanical/drying/shrinking
AU	POLLAK, Luka
AA	GORIŠEK Željko (supervisor)/ČUFAR Katarina (reviewer)
PP	SI-1000 LJUBLJANA, Rožna dolina, c. VIII/34
PB	University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY	2007
TI	RESEARCH OF PHYSICAL, MECHANICAL AND DRYING PROPERTIES OF XYLITE
DT	Graduation Thesis (University studies)
NO	XIII, 68 p., 10 tab., 36 fig., 7 ref.
LA	sl
AL	sl/en
AB	Calorific properties of xylite, litotype of lignite, are well researched, because it is used mainly as a fuel. If we knew the anatomical structure, physical and mechanical properties better, it would allow us to expand the use of xylite to some other areas. Using microscopic characterization drying parameters were defined and verified in laboratory conditions. Density of xylite ($\rho_0=1229 \text{ kg/m}^3$) is comparable with highest densities of hardwoods. As a result xylite has high shrinking rate, differential shrinkage, shrinking and sorption coefficient. Drying curve has very short linear part and great diffusion resistance in 2nd and 3rd phase of drying. Poor cohesion of xylite tissues, caused by mineral inserts and deorientation of tissues, and great drying tensions are responsible for low efficiency of drying process.

KAZALO VSEBINE

	Stran
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA.....	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO SLIK.....	VII
KAZALO PREGLEDNIC	XII
 1 UVOD	 1
1.1 PREDSTAVITEV PROBLEMA.....	1
1.2 HIPOTEZE	2
1.3 CILJI NALOGE	2
2 SPLOŠNI DEL	3
2.1 KSILIT	3
2.2 NASTANEK PREMOGA	3
2.2.1 Faza nastanka šote	4
2.2.1.1 Kopičenje rastlinskih ostankov	4
2.2.1.2 Vrste barij	5
2.2.1.3 Nastanek šote	6
2.2.2 Faza karbonizacije	7
2.2.2.1 Nastanek rjavih premogov.....	7
2.2.2.2 Nastanek črnih premogov in antracita	8
2.3 FIZIKALNE LASTNOSTI KSILITA	9
2.4 MEHANIZEM SUŠENJA KAPILARNIH IN HIGROSKOPNIH MATERIALOV	 10
3 MATERIAL IN METODE	12
3.1 MATERIAL	12
3.1.1 Ksilit	12
3.1.2 Vzorci	12
3.1.2.1 Vzorci za določitev gostote, krčenja, sorpcijskih lastnosti, dimenzijske stabilnosti in sušilnih karakteristik	 12
3.1.2.2 Vzorci za proučevanje anatomske zgradbe in identifikacijo ter analizo sušilnih napak	 13

3.2	METODE	13
3.2.1	Anatomska zgradba	13
3.2.2	Fizikalne značilnosti ksilita	14
3.2.2.1	Vlažnost	14
3.2.2.2	Gostota	15
3.2.3	Krčenje, sorpcijske lastnosti in dimenzijska stabilnost ksilita	16
3.2.3.1	Krčenje	16
3.2.3.2	Dimenzijska stabilnost	17
3.2.3.3	Sorpcijske lastnosti	19
3.2.4	Sušilne karakteristike	21
4	REZULTATI	23
4.1	ANATOMSKA ZGRADBA	23
4.2	FIZIKALNE LASTNOSTI	27
4.2.1	Vlažnost	27
4.2.2	Gostota	27
4.3	SORPCIJSKE LASTNOSTI IN DIMENZIJSKA STABILNOST	28
4.3.1	Krčenje	28
4.3.2	Sorpcijske lastnosti in dimenzijska stabilnost	30
4.4	SUŠILNE KARAKTERISTIKE	33
4.4.1	Sušenje pri normalni temperaturi ($T = 20^{\circ} \text{C}$)	33
4.4.2	Sušenje pri povišani temperaturi ($T = 40^{\circ} \text{C}$)	39
4.4.3	Značilne sušilne napake ksilita in izkoristek ksilita pri sušenju	43
5	RAZPRAVA	45
5.1	Anatomska zgradba	45
5.2	Fizikalne lastnosti ksilita	46
5.3	Krčenje, sorpcijske lastnosti in dimenzijska stabilnost	46
5.4	Sušilne karakteristike	47
5.5	Glavni vzroki sušilnih napak	47
6	SKLEPI	65
7	POVZETEK (SUMMARY)	66
8	VIRI	68

KAZALO SLIK

Slika 2.1	Značilna sušilna krivulja za les: A–B območje stabilizacije površine, B–C območje konstantne hitrosti sušenja, C–D območje kapilarnega in difuzijskega toka, D–E območje difuzijskega toka.	10
Slika 3.1	Shema uravnovešanja ksilita nad nasičeno solno raztopino.	18
Slika 4.1	Radialni prerez ksilita z vidnim homogenim trakom in piknjami v križnem polju taksodioidnega tipa. Viden je tudi aksilani parenhim z obarvanimi vključki v lumnih.	24
Slika 4.2	Deorientiran ksilit. Levo tipičen izgled radialnega prereza, desno tipičen izgled tangencialnega prereza.	24
Slika 4.3	Tipičen tangencialni prerez ksilita z dobro vidnimi trakovi.	25
Slika 4.4	Prečni prerez ksilita. Viden je kasni les z debelostenimi traheidami, med njimi aksilani parenhim z obarvanimi vključki v lumnih. Rani les je tlačno porušen, zato celice niso razpoznavne.	25
Slika 4.5	Prečni prerez močno deorientiranega ksilita. Do deorientacije je prišlo zaradi velikih sil, ki so delovale na material. Vidne so tudi številne razpoke.	26
Slika 4.6	Povprečne ravnovesne vlažnosti ksilita pri relativnih zračnih vlažnostih $\varphi = 22\%$, $\varphi = 33\%$, $\varphi = 65\%$, $\varphi = 75\%$, in $\varphi = 88\%$, izravnane s trendno črto izračunano s Dentovim modelom sorpcije.	32
Slika 4.7	Relativna izguba mase vzorcev ksilita debelin 6, 12 in 18 mm, pri sušenju iz svežega stanja, v komori z relativno zračno vlažnostjo $\varphi = 33\%$, pri temperaturi $T = 20^\circ \text{C}$	35

Slika 4.8	Relativna izguba mase vzorcev ksilita debelin 6, 12 in 18 mm, pri sušenju iz svežega stanja, v komori z relativno zračno vlažnostjo $\varphi = 65\%$, pri temperaturi $T = 20^\circ \text{C}$.	35
Slika 4.9	Relativna izguba mase vzorcev ksilita debelin 6, 12 in 18 mm, pri sušenju iz svežega stanja, v komori z relativno zračno vlažnostjo $\varphi = 75\%$, pri temperaturi $T = 20^\circ \text{C}$.	36
Slika 4.10	Relativna izguba mase vzorcev ksilita debelin 6, 12 in 18 mm, pri sušenju iz svežega stanja, v komori z relativno zračno vlažnostjo $\varphi = 88\%$, pri temperaturi $T = 20^\circ \text{C}$.	36
Slika 4.11	Relativna izguba mase vzorcev ksilita debeline 12 mm, pri sušenju iz svežega stanja, glede na klimo sušenja doseženo nad nasičenimi raztopinami magnezijevega klorida, natrijevega nitrita, natrijevega klorida in cinkovega sulfata, pri temperaturi $T = 20^\circ \text{C}$.	37
Slika 4.12	Relativna izguba mase vzorcev ksilita debeline 12 mm, pri sušenju iz svežega stanja, glede na klimo sušenja doseženo nad nasičenimi raztopinami magnezijevega klorida, natrijevega nitrita, natrijevega klorida in cinkovega sulfata, pri temperaturi $T = 20^\circ \text{C}$.	38
Slika 4.13	Relativna izguba mase vzorcev ksilita debeline 18 mm, pri sušenju iz svežega stanja, glede na klimo sušenja doseženo nad nasičenimi raztopinami magnezijevega klorida, natrijevega nitrita, natrijevega klorida in cinkovega sulfata, pri temperaturi $T = 20^\circ \text{C}$.	38
Slika 4.14	Relativna izguba mase vzorcev ksilita debelin 6, 12 in 18 mm, pri sušenju iz svežega stanja v komori z relativno zračno vlažnostjo $\varphi = 65\%$, pri temperaturi $T = 40^\circ \text{C}$.	40

Slika 4.15	Relativna izguba mase vzorcev ksilita debelin 6, 12 in 18 mm, pri sušenju iz svežega stanja v komori z relativno zračno vlažnostjo $\phi = 88\%$, pri temperaturi $T = 40^\circ \text{C}$	40
Slika 4.16	Relativna izguba mase vzorcev ksilita debeline 6 mm, pri sušenju iz svežega stanja glede na klimo sušenja doseženo nad nasičenimi raztopinami natrijevega nitrita in cinkovega sulfata, pri temperaturi $T = 40^\circ \text{C}$	41
Slika 4.17	Relativna izguba mase vzorcev ksilita debeline 12 mm, pri sušenju iz svežega stanja glede na klimo sušenja doseženo nad nasičenimi raztopinami natrijevega nitrita in cinkovega sulfata, pri temperaturi $T = 40^\circ \text{C}$	41
Slika 4.18	Relativna izguba mase vzorcev ksilita debeline 18 mm, pri sušenju iz svežega stanja glede na klimo sušenja, pri temperaturi $T = 40^\circ \text{C}$	42
Slika 4.19	Odstotek površine ksilita brez napak, po sušenju v različnih klimah, s koeficientom variacije.	43
Slika 5.1	Značilna deformacija (A) tanjših elementov ksilita ($d = 6\text{mm}$) kot posledica plastne strukture vidne na mikroskopski sliki (B).	49
Slika 5.2	Lasaste razpoke na površini ksilita (A). Vzrok je velika razlika med krčenjem ranega in kasnega lesa (B), ali v izrazitih prevalitvah ranega čez kasni les (C).	50
Slika 5.3	Močno deorientiran potek ksilitnih vlaken (A) je posledica močnega gnetenja in vrivanja tkiva (B). Sivkaste lise na so območja polna anorganskih depozitov (C).	51
Slika 5.4	Razklanost vzorcev s čelne strani (A) je posledica različne zgradbe posameznih plasti tkiva, ki se med sušenjem različno krčijo in s tem povzročajo notranje napetost (B).	52

Slika 5.5	Velike razlike in ostri prehodi med ranim in kasnim lesom ter zdrsi ranega lesa (B) oslabijo trdnost ksilita in predstavljajo osnovno mesto porušitve tkiva, ko se ob sušenju pojavijo napetosti (A).....	53
Slika 5.6	Usločenost vzorca (A) se je pojavila zaradi prevalitve tkiva (B in C) kar povzroči spremenjeno intenzivnost krčenja v sušilnem procesu.....	54
Slika 5.7	Jasno vidna razslojitev na meji med ranim in kasnim lesom v tangencialni smeri (A) zaradi zdrsa nizov močno kolabiranih celic vidnih na mikroskopski sliki (B).	55
Slika 5.8	Na šibke kohezijske vezi tkiva, ki povečajo verjetnost nastanka razpok (A), vplivajo tudi mineralni vključki (B in C), ki so razporejeni pretežno v tangencialni smeri.	56
Slika 5.9	Čelne razpoke, ki se pojavijo v tangencialni smeri (A) so posledica večjih skrčkov v radialni kot v tangencialni smeri, ki so posledica deformiranosti celic ranega in kasnega lesa (B in C).....	57
Slika 5.10	Zaradi samo enorednih trakov (B in C) je natezna trdnost v radialni smeri majhna, kar dodatno pripomore k nastanku razpok v tangencialni smeri na meji med ranim in kasnim lesom (A).	58
Slika 5.11	Zrušitev celičnih sten je značilna za rani les, kjer so močne strižne napetosti povzročile »zdrse« ranega čez kasni les (B in C).	59
Slika 5.12	Zaradi različne plastne strukture ksilita po dolžini vzorca (B in C), se med sušilnim procesom pojavi lokasta ukrivljenost (A), ki je posledica različnega krčenja plasti.	60
Slika 5.13	Nerazpoznavna orientacija večjega števila čelnih razpok (A) je posledica »raztrganega« in prepletenega tkiva (B) ter močnejših kemičnih sprememb...	61

- Slika 5.14 Majhne razpoke v prečni smeri (A) so posledica vzdolžnih napetosti vlaknastega tkiva, ki se pojavijo zaradi različnih intenzitet krčenja v longitudinalni smeri med sušilnim procesom. 62
- Slika 5.15 Na tangencialni površini je razpoka slabše vidna (A), razločna pa je na robovih. Kljub urejeni strukturi je tkivo porušeno v tangencialnih in radialnih smereh (B in C). 63

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 2.1	Nekatere fizikalne lastnosti ksilita, ki sta jih določila Justin in Markič (2005).....	9
Preglednica 3.1	Relativna zračna vlažnost v kadeh nad nasičeno raztopino soli.....	19
Preglednica 4.1	Povprečna začetna vlažnost ksilita in osnovna statistika.....	27
Preglednica 4.2	Gostota v absolutno suhem stanju (r_0) in osnovna gostota (R) ter osnovna statistika.....	28
Preglednica 4.3	Povprečni prečni sušilnični skrčki (β) ksilita in osnovna statistika pri sušenju, iz svežega stanja do ravnovesja pri relativnih zračnih vlažnostih $\varphi = 33\%$, $\varphi = 65\%$, $\varphi = 75\%$ in $\varphi = 88\%$	29
Preglednica 4.4	Povprečni absolutni skrčki ksilita in osnovna statistika pri sušenju, iz svežega do absolutno suhega stanja.....	30
Preglednica 4.5	Ravnovesne vlažnosti ksilita (U_r) pri zračnih vlažnostih $\varphi = 22\%$, $\varphi = 33\%$, $\varphi = 44\%$, $\varphi = 65\%$ in $\varphi = 75\%$ ter osnovna statistika.....	30
Preglednica 4.6	Diferencialno nabrekanje (q), nabrekovalni koeficient (h) v radialni in tangencialni smer, anizotropija (q_T/q_R) in sorpcijski kvocient (s) ter osnovna statistika.....	31
Preglednica 4.7	Povprečni polovični uravnovesni časi ($t_{1/2}$) vseh treh debelin ($d = 6\text{ mm}$, 12 mm in 18 mm) ksilita pri uravnovešanjih iz svežega stanja na štiri relativne zračne vlažnosti ($\varphi = 33\%$, $\varphi = 65\%$, $\varphi = 75\%$ in $\varphi = 87\%$) pri temperaturi 20°C	34

Preglednica 4.8	Povprečni polovični uravnovesni časi ($t_{1/2}$) pri sušenju vzorcev ksilita	
	vseh treh debelin, pri temperaturi $T = 40^{\circ}\text{C}$ in relativnih zračnih	
	vlažnostih $\varphi = 65\%$ in $\varphi = 88\%$	39

1 UVOD

1.1 PREDSTAVITEV PROBLEMA

Dandanes je ebenovina (*Diospyros ebenum* Koen.; *D. celebica* Bakh.) med najdražjimi komercialno dostopnimi vrstami lesa. Na trgu je težko dosegljiva in še to v manjših količinah. Cena za kubični meter se giblje od 20.000 do 100.000 USD, odvisno od razreza in kakovosti. Ker je ebenovec vrsta, ki raste počasi velja, da je vsa svetovna proizvodnja naslednjih desetih let že prodana.

Ebenovina je les svetlo sive do črne barve. Ima visoko trdoto, enakomerno strukturo in visoko gostoto, zato se ga lahko natančno obdeluje in polira. Zaradi svoje cene in estetske privlačnosti se uporablja predvsem kot material za izdelavo luksuznih izdelkov.

Zaradi vseh zgoraj naštetih lastnosti in okoliščin se iščejo nadomestne lesne vrste oziroma se poizkuša pridobiti surovina, ki bi na trgu lahko konkurirala ebenovini. To je ksilit, katerega zgodovina posameznih poskusov uporabe za izdelavo uporabnih in okrasnih predmetov sovпада z začetki velenjskega premogovništva. Vendar pa do sedaj ta dejavnost zaradi različnih zgodovinskih in tehnoloških razlogov ni nikoli tržno zaživela.

Iz dosedanjih izkušenj pri predelavi ksilita, nekaterih njegovih mehanskih lastnostih (upogibna trdnost, odpornost na vlago) ne moremo primerjati z ebenovino. Ksilita je trši, gostejši, ima ohranjeno strukturo lesa in nima vidnih por. Vse našteje lastnosti omogočajo izredno natančno obdelavo, ter poliranje do visokega sijaja.

Z dosedanjimi prizadevanji je bil razvit tehnološki postopek, ki zagotavlja predelavo manjših količin materiala na obrtniški način. Velika težava pri predelavi večjih količin ksilita je zelo skromen količinski, oziroma kakovostni izkoristek materiala v postopku sušenja. Ksilit izkazuje tudi po sušenju higroskopske lastnosti, ki se v nihajočih klimatskih razmerah odražajo v nenehnem krčenju in nabrekanju.

1.2 HIPOTEZE

Po spoznavanju osnovnih značilnosti smo prišli do hipoteze, da lahko s primernim tehnološkim procesom sušenja občutno zmanjšamo število napak in deformacij, ki vplivajo na kakovost ksilita, na njegovo uporabo in posledično njegov izmet.

1.3 CILJI NALOGE

Da bi zagotovili optimalno kakovost osušenega ksilita, ob čim večjem količinskem izkoristku ter ocenili dimenzijsko stabilnost osušenega ksilita, smo kot cilj naloge postavili natančnejše proučevanje naslednjih anatomskih in fizikalnih lastnosti:

- mikroskopsko karakterizacijo in zgradbo ksilita,
- ravnovesna stanja ksilita pri različnih stopnjah vlažnosti,
- krčenje ksilita med sušenjem in do absolutno suhega stanja,
- dimenzijsko stabilnost z merjenjem diferencialnega nabrekanjem (q), nabrekovalnega koeficienta (h) in sorpcijskega kvocienta (s),
- sušilnih parametrov, ki vplivajo na potek sušenja in
- napake, ki se najpogosteje pojavljajo med sušenjem ksilita.

2 SPLOŠNI DEL

2.1 KSILIT

Ksilit je litotip rjavega premoga lignita. Obsega predvsem tiste fosilne ostanke rastlinskih tkiv, ki imajo še dovolj dobro ohranjeno strukturo.

Sestavljen je iz petih sestavin (Drovenik, 1982):

- Ksilinit; najbolj pogosta sestavina, ki je nastala iz lesa vej in debel iglavcev in listavcev.
- Parenhimit; sestavina, ki je nastala iz parenhimskega tkiva. V kolikor njegove celice niso deformirane so bolj ali manj izodiametrične oblike.
- Sklerenhimit; nastane iz sklerenhimskega tkiva, ki je najpogostejše in najpomembnejše mehansko tkivo.
- Korteksinit; sestavljen iz enako velikih odebeljenih celic, s skoraj zaprtimi lumni. Nastane iz drevesne skorje.
- Radiksinit; nastane iz lesa korenin.

Stopnja kemičnih sprememb in mehanskih obremenitev vpliva na deformiranost celic. Zaradi postopnih kemičnih sprememb se celice sploščijo. Veliki pritiski krovnih plasti in premiki sedimentov v močvirju pa povzročijo, da se celice nagubajo ali celo zdrsnejo in zgnetejo.

2.2 NASTANEK PREMOGA

Ksilit kot litotip lignita spada po vrsti nastanka med humusne premoge, ki so nastali pretežno ali povsem iz rastlinskih ostankov raznih višjih rastlin, zgrajenih večinoma iz ligninsko-celuloznega tkiva, torej iz lesa. V manjši meri vsebujejo nekateri humusni premogi tudi ostanke nižjih rastlin, kot tudi najbolj odporne ostanke višjih rastlin, kot so spore in pelod. Medtem, ko se celuloza večinoma razkroji, lignin preide v huminske

kisline. Huminske kisline preidejo v nevtralne huminske spojine imenovane tudi humini.

Glede na čas delovanja biokemičnih, geokemičnih in geoloških faktorjev ločimo dve fazi nastajanja humusnih premogov: začetno fazo oziroma fazo nastanka šote ter fazo karbonizacije oziroma fazo nastanka premogov (Drovenik, 1982).

2.2.1 Faza nastanka šote

Faza nastanka šote zajema vse procese, pri katerih pride do nakopičenja in spremembe rastlinskih ostankov v šoto. Šota nastaja v barjih, na površini Zemlje, torej pri atmosferskem tlaku in temperaturah, ki prevladujejo v določenih klimatskih območjih. Slednje se gibljejo v povprečju med 5° in 25° C. Zelo pomembno vlogo pri nastanku šote imajo biokemični procesi, ki potekajo v vodnem okolju in količina kisika v vodi.

Zaradi delovanja mikroorganizmov, zlasti raznih bakterij in gliv, nekatere prvotne rastlinske organske spojine razpadejo v topne produkte, ki se v vodi porazgubijo. Nekatere služijo kot hrana mikroorganizmom, druge pa se spremenijo v obstojnejše spojine, v huminske kisline, ki predstavljajo osnovo nastanku premogov. Največ 10% rastlinskih ostankov se spremeni v šoto, ostalih 90% pa se razkroji med procesi nastajanja šote.

2.2.1.1 Kopičenje rastlinskih ostankov

Le kadar so izpolnjeni ustrezni klimatski, paleogeografski in tektonski pogoji, lahko pride do kopičenja rastlinskih ostankov v tako velikem obsegu, da iz njih pozneje nastane šota.

Velike količine šote so v preteklosti nastale le pri takšnih klimatskih pogojih, ki so omogočali razvoj in obstoj bujne vegetacije. Potrebni so bili takši paleogeografski pogoji, da je rastlinske ostanke prekrila voda in takšni tektonski pogoji, ki so povzročili postopno spuščanje sedimentacijskega bazena.

Bujna vegetacija in obilni prirastek rastlinske mase z ene strani in popoln razpad odmrlih rastlinskih ostankov z druge strani, sta dva nasprotujoča si procesa, ki ju povezuje krožna pot ogljika. Pri rasti, se zaradi asimilacije ogljikovega dioksida iz zraka, ogljik zbira v rastlinah. Pri razkroju rastlinskih ostankov, ob prisotnosti kisika, pa se ogljik zopet kot ogljikov dioksid, vrača v atmosfero. Tam, kjer obstaja med tema procesoma ravnotežje, ni pogojev za pomembnejše kopičenje rastlinskih ostankov. Šota nastaja le, ko je ravnotežje porušeno. Pri tem ima odločilno, dvojno vlogo voda. V obliki vlage omogoča bujen razvoj flore, hkrati pa predstavlja tudi okolje, ki preprečuje dostop kisika do rastlinskih ostankov, ki so v njej potopljeni.

Drovenik (1982) navaja, da so rjavi premogi, ki jih najdemo na našem območju, nastali iz bujne vegetacije, ki je tu rasla v začetku terciarja. Tropski klimatski pas se je raztezal od Indije, Afganistana, Pakistana, Irana, Turčije, Bolgarije, preko Balkana, do srednje in zahodne Evrope ter južnega dela Severne Amerike. Za tropsko floro so bili značilne vrste sekvoj, palm, cimetovcev in lovorjev.

2.2.1.2 Vrste barij

Eden izmed osnovnih pogojev, da v barju lahko nastane šota je, da rastlinske ostanke, ki se kopičijo, čimprej pokrije voda. Nastanek debelejših plasti šote je povezan bodisi z dviganjem vodnega nivoja, ali pa kar je bolj pogosto s spuščanjem območja, kjer se barje nahaja. V kolikor se voda v barju dviga prehitro, tako da šota njenemu dvigu ne more slediti, nastane jezero, ali pa barje zalije morje; in obratno. V kolikor se nivo vode v barju naglo zniža, pride šota v območje oksidacije in zaradi delovanja mikroorganizmov povsem razpade.

Barja, glede na lego delimo na: obmorska, barja v deltah rek in barja na kopnem. Obmorska barja delimo na lagunska in priobalna barja. Lagunska so v stalnem stiku s slano vodo, priobalna pa le občasno. Primer današnjega priobalnega barja je znano močvirje Everglades, ki se nahaja na jugu polotoka ameriške zvezne države Florida in zavzema več kakor 7.000 km².

Pomembna barja z velikimi količinami šote so dandanes tudi v deltah rek Mississippi, Amazonke, Parane in Donava.

Šota je in še vedno nastaja v barjih na kopnem, daleč stran od morja, v okolju kjer je prisotna le sladka voda. Takšna barja nastanejo bodisi pri izsuševanju obstoječih sladkovodnih bazenov (jezer), ali pri zamočvirjanju kopnih območij.

2.2.1.3 Nastanek šote

Šota začne postopoma nastajati, ko rastlinske ostanke prekrije voda,. Odločilni pomen pri tem imajo biokemični procesi, katerih uspešnost je odvisna od okolja, kjer so bili odloženi, od pH vrednosti in temperature vode.

Ločimo avtohtono in alohtono nakopičenje rastlinskih ostankov. O avtohtonem nakopičenju govorimo takrat, ko rastlinski ostanki ostanejo tam, kjer so rastline rasle. O alohtonem nakopičenju pa takrat, ko rastlinske ostanke odplavi in se nakopičijo drugje.

Šota začne nastajati takoj, ko odmrle rastlinske ostanke prekrije voda. Zaradi postopnega spuščanja barja, se ti ostanki kopičijo in tako nastane plast šote. V zgornjem delu te plasti je okolje izrazito oksidacijsko in nekoliko kislo (pH vrednosti so med 6,5 in 7), v globljih delih pa postaja okolje vse bolj redukcijsko in bolj kislo (pH vrednosti so tudi do 3,3). Različne oksidacijske, oziroma redukcijske vrednosti, ter pH pogojujejo različno združbo mikroorganizmov, ki žive v šoti in so protagonisti biokemičnih procesov.

Najmočnejše spremembe nastanejo v globini do 0,5 m, kjer je okolje izrazito oksidacijsko. Rastlinske snovi, ki se zlahka hidrolizirajo (škrob, celuloza in hemiceluloza) razkrojijo aerobne bakterije, aktinomicete in glive. lignin je bolj obstojen in se v šoti počasi koncentrira. Tisti deli rastlin, ki so bolj bogati z ligninom se ohranijo dlje. Enako velja za dele rastlin prepojene s smolo, voski in taninom. Pomembnejše delovanje aerobnih bakterij se konča pri globini približno 10 metrov. Tu zaživijo anaerobne bakterije, ki pridobivajo za življenje potreben kisik iz rastlinskih ostankov in sulfat reducirajoče bakterije, ki uživajo

kisik sproščen pri redukciji sulfatnega iona (SO_4^{2-}).

V globljih delih šote, je najpomembnejši proces nastanek huminskih kislin. Gre za rjave, temno rjave in skoraj črne organske spojine, katere gradijo ogljik, kisik, vodik in dušik. Imajo različno molekularno maso, aromatsko jedro in karboksilno in hidroksilno skupino. Huminske kisline nastajajo iz lignina večinoma v fazi nastajanja šote.

2.2.2 Faza karbonizacije

2.2.2.1 Nastanek rjavih premogov

Plast šote lahko pride zaradi dviganja območja, kjer se nahaja, ali zaradi spuščanja vodnega nivoja pride v okolje oksidacije in razpadanja. Lahko pa jo zaradi spuščanja območja postopoma prekrijejo plasti usedlin, nakar tone v globlje dele litosfere. Samo v zadnjem primeru lahko iz nje nastanejo premogi. Pri normalnih pogojih preide šota v rjavi premog v globini med 200 in 400 metri.

Krovne sedimentne plasti imajo pri nastanku rjavega premoga dvojno vlogo.

- S tem, da prekrijejo šoto, jo bolj ali manj izolirajo od vpliva atmosfere in tako preprečijo dostop zraka in kisika. Nadaljnji procesi spremembe organske snovi in tudi sam proces karbonizacije poteka pri praktično anaerobnih pogojih.
- Krovinske plasti stiskajo šoto ter nato rjavi premog, tako da se zmanjšuje poroznost, hkrati pa organska snov izgublja vodo. Tako se poveča prostorninska masa šote in zmanjša njena vlažnost.

Na zmanjšanje vlažnosti, zlasti na zmanjšanje hidroksilne (-OH) skupine, vplivajo tudi kemične spremembe organskih snovi. V fazi nastajanja rjavih premogov v huminskih kislinah razpadejo hidroksilne funkcionalne skupine. Poleg tega se odcepijo tudi karboksilne (-COOH) in metoksilne (-OCH₃) skupine. Posledica je, da organske snovi oddajo vodo, ogljikov dioksid in metan. Vzrok tem spremembam je postopna

polimerizacija in polikondenzacija huminskih kislin. V času nastajanja rjavega premoga se sorazmerno majhne molekule huminskih kislin pretvorijo v nevtralne huminske kisline, oziroma humine, za katere so značilne makromolekule z visoko molekulsko maso.

Z vse večjo stopnjo zrelosti rjavi premog postaja homogen in pridobi sijaj. Vzrok temu je gelifikacija organskih snovi. Huminske kisline postanejo organske koloidne raztopine.

Zaradi zmanjšanja poroznosti in vlažnosti, ter zaradi postopnega izgubljanja omenjenih funkcionalnih skupin, se v zorečem rjavem premogu postopoma povečuje količina ogljika.

Sprememba šote v rjavi premog je odvisna predvsem od geoloških faktorjev. Poseben pomen ima temperatura, ki se večja, ko se plast premoga spušča v globlje dele litosfere. Raziskave so pokazale, da tlak pozitivno vpliva samo v začetni fazi nastajanja rjavih premogov, saj s stiskanjem organske snovi povzroči zmanjšanje por in izločanje vode. V nadaljevanju pa tlak dejansko zavira proces karbonizacije, ker preprečuje izhajanje novo nastalih hlapljivih komponent.

2.2.2.2 Nastanek črnih premogov in antracita

Črni premogi nastanejo pri normalnih pogojih tako, da se plasti rjavega premoga spustijo še globlje v sedimentacijski bazen. To pomeni, da jih prekrivajo nove in nove plasti mlajših usedlin. Zaradi vse večjega tlaka, se zmanjšanje poroznosti in vlažnost premoga nadaljuje. Rjavi premogi prehajajo v črne pri temperaturah od 100° do 150° C. V odvisnosti od lokalne geotermične stopnje se mora spustiti rjavi premog v globine med 1.500 in 2.600 metrov. Kurilna vrednost črnega premoga je odvisna od hitrosti spuščanja plasti v globino. Daljši kot je ta čas, večja je kurilna vrednost.

V še večjih globinah in posledično pri večjih temperaturah (150° in 200° C) začne črni premog prehajati v antracit.

2.3 FIZIKALNE LASTNOSTI KSILITA

Podatki o fizikalnih lastnostih ksilita so v literaturi zelo skopi. Ker se ksilit pretežno uporablja kot gorivo, je njegova najbolj raziskana lastnost kurilna vrednost in dejavniki, ki na to vrednost najbolj vplivajo. Od fizikalnih lastnosti sta Justin in Markič (2005) proučevala vsebnost vode, delež hlapnih snovi in kurilno vrednost ksilita. Vsebnost vode sta določila kot vsoto "grobe vlage" (sušenje do konstantne mase pri 25° C) in "higrovlage" (sušenje pri 105° C). Z izračunom sta določila dele hlapnih snovi v ksilitu, s kalorimetrično meritvijo pa kurilno vrednost ksilita.

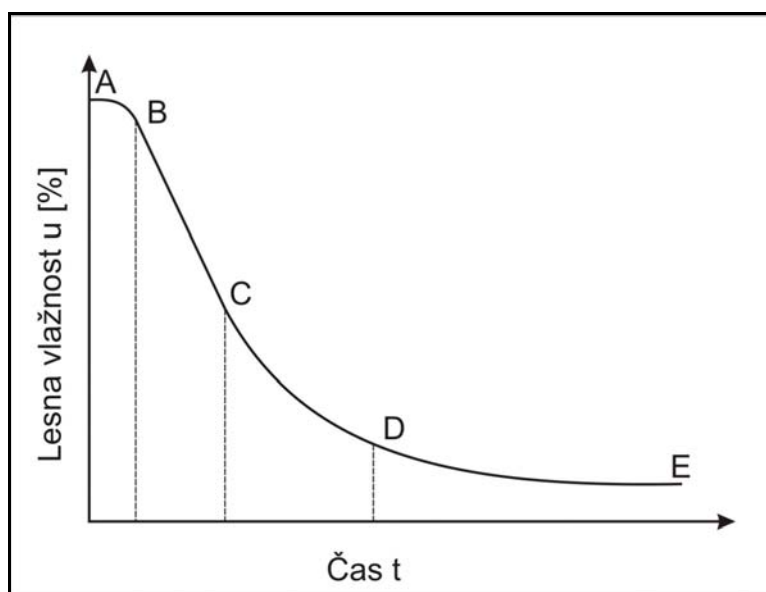
Preglednica 2.1 Nekatere fizikalne lastnosti ksilita, ki sta jih določila Justin in Markič (2005).

Lastnost	Princip določitve	Rezultat
Celotna vsebnost vode (%)	sušenje	26 – 40
Hlapne snovi (%)	izračun	16 – 30
Kurilna vrednost (kJ/kg)	kalorimetrična določitev	5000 – 10400

2.4 MEHANIZEM SUŠENJA KAPILARNIH IN HIGROSKOPNIH MATERIALOV

Ksilit je nastal iz lesnatih rastlin, zato lahko proces sušenja smatramo kot sušenje heterokapilarnega sistema. Na hitrost sušenja vplivajo tako inherentne lastnosti materiala, kot tudi zunanje razmere (temperatura, relativna zračna vlažnost, hitrost kroženja sušilnega medija). Sušenje je odstranjevanje vlage s površine in gibanje vode iz notranjosti materiala na površino.

Gibanje vode skozi kapilarno strukturo ksilita, poteka kot masni pretok proste ali kapilarne vode in kot difuzijski transport vezane vode in pare. Difuzija vezane vode poteka v celičnih stenah, difuzija pare pa skozi porozno strukturo. Hitrost sušenja trdne snovi v odvisnosti od vlažnosti prikazujejo sušilne krivulje.



Slika 2.1 Značilna sušilna krivulja za les: A–B območje stabilizacije površine, B–C območje konstantne hitrosti sušenja, C–D območje kapilarnega in difuzijskega toka, D–E območje difuzijskega toka.

Gorišek s sod.(1994) celoten proces sušenja razdelijo v območje stabilizacije površine in v tri sušilna območja. Začetno območje (sl. 2.1 med točkama A in B) pomeni fazo segrevanja in pregrevanja materiala, ter sušilne komore in vseh potrebnih naprav. V prvem

območju (sl. 2.1 med točkama B in C) je sušilna hitrost konstantna, prosta voda se giblje na površino zaradi kapilarne tenzije, ki je obratno sorazmerna s premerom meniska. Ko se vodna gladina s površine umakne v drobne piknje in nastanejo meniski z majhnim radijem, nastane močan kapilarni vlek iz globin tkiva, pri čemer nastane tlačni in vlažnostni gradient.

V drugem območju (sl. 2.1 med točkama C in D) se poleg konvektivnega upora pojavi še upor proti prenosu snovi v samem materialu (difuzijski upor), ki na samem začetku tega območja še ni pomemben, proti koncu območja pa že določa režim sušenja. To je območje padajoče sušilne hitrosti.

V tretjem območju (sl. 2.1 med točkama D in E) predstavlja upor proti prenosu snovi v samem materialu celoten upor pri sušenju. Za les velja, da upor narašča z zmanjšanjem vlažnosti sušече se snovi.

3 MATERIAL IN METODE

3.1 MATERIAL

3.1.1 Ksilit

Ksilit izhaja iz velenjskega premogovniškega bazena. Za vzorčenje smo izbrali večje kose ksilita, s tekočega traku redne proizvodnje premoga.

3.1.2 Vzorci

Že pri izbiri vzorcev smo poskušali izbrati take, pri katerih smo vizualno ocenili, da imajo čim manj vidnih napak ali deformacij.

3.1.2.1 Vzorci za določitev gostote, krčenja, sorpcijskih lastnosti, dimenzijske stabilnosti in sušilnih karakteristik

Iz sedmih različnih večjih kosov ksilita smo s tračno žago izrezali količke, ki smo jih poskušali orientirati tako, da bi se ploskve ujemale z radialno, tangencialno in longitudinalno ksilotomo ravnino, nato pa smo jih s krožno žago razrezali na:

- 20 vzorcev dimenzij 50 x 20 x 6 milimetrov za določanje sorpcijskih lastnosti in
- 20 vzorcev dimenzij 50 x 20 x 6 milimetrov za določanje dimenzijske stabilnosti.

Teh 40 vzorcev smo uporabili tudi za izračun gostote ter začetnih vlažnosti ksilita.

Za določanje sušilnih karakteristik smo iz večjih kosov razžagali orientirane deščice dimenzij 200 x 60 milimetrov, treh različnih debelin:

- 40 vzorcev debeline 6 milimetrov,

- 40 vzorcev debeline 12 milimetrov in
- 36 vzorcev debeline 18 milimetrov.

3.1.2.2 Vzorci za proučevanje anatomske zgradbe in identifikacijo ter analizo sušilnih napak

Za preučevanje anatomske zgradbe ksilita smo uporabili vzorce, ki smo jih na podlagi vizualnega ocenjevanja izbrali med 116 vzorci, ki so prestali sušenje v različnih klimah, s katerim smo pridobili podatke o sušilnih karakteristikah.

3.2 METODE

3.2.1 Anatomska zgradba

Med vzorci smo izbrali take s tipičnimi porušitvami in iz njih na mestih deformacije odvzeli tkivo, ki je bilo nato uporabljeno za pripravo preparatov za identifikacijo in analizo sušilnih napak.

Priprava preparatov je potekala po standardnih anatomske metodah. Količke smo namakali v vodi, nato pa še v 40, 50 in 70 % alkoholu, vsakič približno 24 ur. Z drsnim mikrotomom Leica SM200R smo narezali rezine z vseh treh ksilotomnih ravnin. Nato je sledilo barvanje; najprej v barvilo safranin rdeče (0,5% barvila v 95% alkoholu) in nato v barvilo astra modro (0,5% barvila v 95% alkoholu + tyomol). Rdeče barvilo v ksilitu obarva lignin, modro pa preostale komponente, predvsem celulozo. Nato smo vzorce sprali z alkoholom in jih vklopili v medij euparal ter namestili krovna stekelca. Preparate smo nato označili in obtežili.

Za mikroskopsko proučevanje materiala smo uporabili optični mikroskop z do 400x povečavo. Pri ovrednotenju osušenega ksilita smo poskušali najti vzroke za nastanke

razpok in ostalih napak v anatomski zgradbi. Za vzorce v prečnem prerezu smo postavili naslednje kriterije:

- prisotnost vključkov,
- razpoke,
- ocena razširjenosti razpok,
- konsistentnost ranega lesa,
- primerjava deleža ranega in kasnega lesa,
- število celic v radialnem nizu v kasnem lesu,
- širina kasnega lesa,
- obliko in izgled celic in
- stopnjo kolabiranosti.

Na vzdolžnih prerezih pa smo iskali:

- pojav helikalnih razpok,
- pojav drsnih in lomnih ravnin,
- prisotnost parenhima in
- prisotnost vključkov.

3.2.2 Fizikalne značilnosti ksilita

3.2.2.1 Vlažnost

Vlažnost ksilita kot goriva se izračunava kot razmerje med maso vode in maso vlažnega vzorca kar pomeni absolutno vlažnost:

$$X = \frac{m_{H_2O}}{m_{vl}} \quad [\text{kg/kg, x 100 \%}] \quad \dots(3.1)$$

X – absolutna vlažnost [kg/kg, %]

m_{H_2O} – masa vode [kg]

m_{vl} – masa vlažnega vzorca [kg]

Za analiziranje, vrednotenje in primerjavo podatkov med ksilitom in lesom smo se odločili za določanje relativne vlažnosti, ki se uporablja tudi v lesni tehnologiji. Definirana je z razmerem med količino vode v materialu in absolutno suhim stanjem (Keey, 1978). Kadar vlažnost prevajamo direktno iz angleške literature uporabljamo tudi izraz vsebnost vode (moisture content MC):

$$u = \frac{m_{H_2O}}{m_0} \quad [\text{kg/kg, x 100 \%}] \quad \dots(3.2)$$

u – relativna vlažnost [kg/kg, %]

m_{H_2O} – masa vode [kg]

m_0 – masa absolutno suhega vzorca [kg]

Obe vlažnosti sta med seboj povezani z enačbo, kar nam omogoča preprosto preračunavanje obeh vrednosti:

$$u = \frac{X}{1 + X} \quad \dots(3.3)$$

3.2.2.2 Gostota

Gostota ksilita, kot porozne snovi, je odvisna od njegove vlažnosti in od količine porušenih tkiv znotraj vzorcev. Vzorci z ohranjeno celično strukturo imajo na splošno manjšo gostoto. Od stopnje porušitve celične strukture je odvisno tudi naraščanje gostote pri vlažnosti nad točko nasičenja celičnih sten, saj same stene celic ne nabrekajo več, lumni so lahko porušeni in stisnjeni, kar pomeni majhno količino proste vode. Gostota ksilita je lahko zelo različna zaradi kompleksne narave nastanka iz različnih lesnih vrst, različne zgodovine ter različnih globin izkopavanja, itd...

V praksi najpogosteje določamo gostoto v absolutno suhem stanju:

$$r_0 = \frac{m_0}{V_0} \quad [\text{kg/m}^3] \quad \dots(3.4)$$

r_0 – gostota v absolutno suhem stanju $[\text{kg/m}^3]$

V_0 – volumen absolutno suhega vzorca $[\text{m}^3]$

m_0 – masa absolutno suhega vzorca $[\text{kg}]$

Osnovna gostota je razmerje med maso v absolutno suhem stanju in maksimalnim volumnom, vsaj pri vlažnosti točke nasičenja celičnih sten.

$$R = \frac{m_0}{V_{maks}} \quad [\text{kg/m}^3] \quad \dots(3.5)$$

R – osnovna gostota $[\text{kg/m}^3]$

V_{maks} – maksimalni volumen $[\text{m}^3]$

m_0 – masa absolutno suhega vzorca $[\text{kg}]$

3.2.3 Krčenje, sorpcijske lastnosti in dimenzijska stabilnost ksilita

3.2.3.1 Krčenje

Predvidevamo, da je tako kot pri lesu, tudi pri ksilitu volumensko krčenje in nabrekanje količinsko enako volumnu oddane oziroma sprejete vode, ob upoštevanju njene zgostitve v celični steni. Zaradi izrazite anatomske in fizikalne anizotropije, velikih porušitev celic, ter mikro in makro razpok, sta krčenje in nabrekanje anizotropna.

Poleg volumskega krčenja smo zaradi predvidene anizotropije določili tudi linearno krčenje v radialni, tangencialni in vzdolžni smeri. Krčenje smo določili glede na maksimalne dimenzije pri vlažnosti, ki je enaka ali višja od vlažnosti točke nasičenja celičnih sten.

$$\beta_V = \frac{V_{vl} - V_0}{V_{vl}} \quad [\text{m}^3/\text{m}^3] \quad \dots(3.6)$$

$$\beta_V = \frac{V_{vl} - V_0}{V_{vl}} \cdot 100 \quad [\%] \quad \dots(3.7)$$

$$\beta_{l,r,t} = \frac{l_{vl} - l_0}{l_{vl}} \quad [\text{m}/\text{m}] \quad \dots(3.8)$$

$$\beta_{l,r,t} = \frac{l_{vl} - l_0}{l_{vl}} \cdot 100 \quad [\%] \quad \dots(3.9)$$

β_V – volumensko krčenje [m^3/m^3]

$\beta_{l,r,t}$ – krčenje v vzdolžni, radialni ali tangencialni smeri [m/m]

V_{vl} – volumen vlažnega vzorca [m^3]

V_0 – volumen absolutno suhega vzorca [m^3]

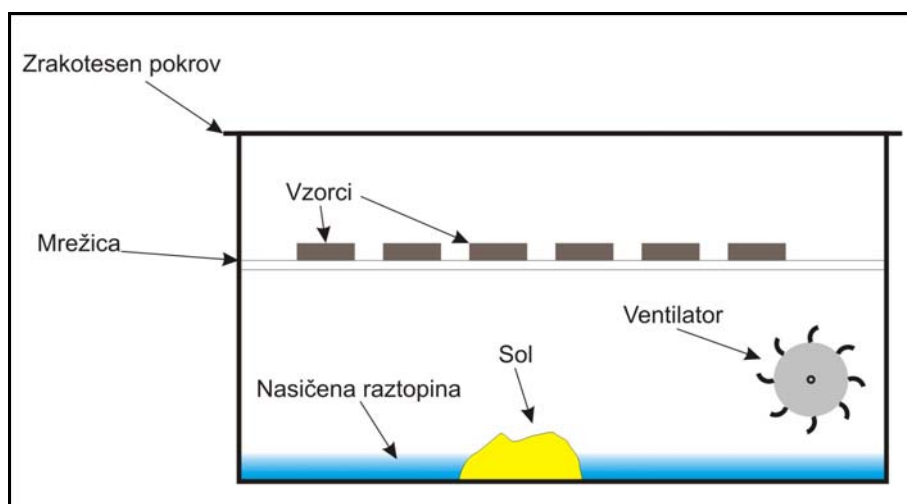
l_0 – dimenzija absolutno suhega vzorca [m]

l_{vl} – dimenzije vlažnega vzorca [m]

3.2.3.2 Dimenzijska stabilnost

S kazalniki dimenzijske stabilnosti, ki se uporabljajo tudi pri ocenjevanju dimenzijske stabilnosti lesa, smo ovrednotili odzivnost ksilita v spreminjajočih klimatskih razmerah.

Vzorci za določevanje kazalnikov dimenzijske stabilnosti smo najprej uravnovesili v normalni klimi, jih stekali in jim izmerili dimenzije. Uravnovešenje in merjenje smo ponovili v klimi z višjo (88%) in z nižjo (33%) relativno zračno vlažnostjo. Cikel smo nato ponovili in vzorce na koncu posušili do absolutno suhega stanja ($u=0\%$), v laboratorijskem sušilniku pri 103 ± 2 °C. Pred vsako spremembo klime smo vse vzorce izmerili in stekali.



Slika 3.1 Shema uravnovešanja ksilita nad nasičeno solno raztopino.

Vzorci smo uravnovešali v zračno tesnih steklenih kadeh nad nasičenimi raztopinami magnezijevega klorida, natrijevega nitrita in cinkovega sulfata, kjer smo dosegli relativne zračne vlažnosti 33%, 65% in 88% (pregl. 3.1).

Dimenzijsko stabilnost ksilita smo ovrednotili z diferencialnim nabrekanjem (q), nabrekovalnim koeficientom (h) in sorpcijskim kvocientom (s), ki smo jih določili za radialno in tangencialno smer.

$$q = \frac{(l_{87\%} - l_{34\%})}{l_0 \cdot (u_{87\%} - u_{34\%})} \cdot 100 \quad [\%/ \%] \quad \dots(3.10)$$

$$h = \frac{(l_{87\%} - l_{34\%})}{l_0 \cdot (\varphi_{87\%} - \varphi_{34\%})} \cdot 100 \quad [\%/ \%] \quad \dots(3.11)$$

$$s = \frac{(u_{87\%} - u_{34\%})}{(\varphi_{87\%} - \varphi_{34\%})} \cdot 100 \quad [\%/ \%] \quad \dots(3.12)$$

q – diferencialno nabrekanje [%/ %]

h – nabrekovalni koeficient [%/ %]

s – sorpcijski koeficient [%/%]

m_{vl} – masa vlažnega vzorca [kg]

m_0 – masa absolutno suhega vzorca [kg]

$l_{87\%}$ – dimenzija vzorca uravnovešenega v klimi $\varphi = 87\%$ [m]

$l_{34\%}$ – dimenzija vzorca uravnovešenega v klimi $\varphi = 34\%$ [m]

l_0 – dimenzija absolutno suhega vzorca [m]

$u_{87\%}$ – ravnovesna vlažnost vzorca v klimi $\varphi = 87\%$ [%]

$u_{34\%}$ – ravnovesna vlažnost vzorca v klimi $\varphi = 34\%$ [%]

3.2.3.3 Sorpcijske lastnosti

Vzorci smo izpostavili zaporedju kontroliranih klimatskih pogojev in tako dobili ravnovesne vlažnosti ksilita za določene relativne zračne vlažnosti. Vzorce smo uravnovešali v steklenih zračno tesnih kadeh (slika 3.1) nad nasičenimi raztopinami soli prikazanih v preglednici 3.1.

Preglednica 3.1 Relativna zračna vlažnost v kadeh nad nasičeno raztopino soli.

Sol	Relativna zračna vlažnost $\varphi_{T=20\text{ °C}}$
ZnSO ₄	88 %
NaCl	75 %
NaNO ₂	65 %
MgCl ₂	33 %
CH ₃ COOK	20 %

Pred vsako spremembo klime smo vzorcem zmerili dimenzije na 0,01 mm natančno in jih stehali na 0,001g natančno. S pomočjo pridobljenih podatkov smo izračunali ravnovesne vlažnosti ksilita. Dobljene ravnovesne vlažnosti smo izravnali z Dentovim modelom sorpcije.

Dentova teorija loči dve kategoriji adsorbirane vode v celični steni;

- primarne molekule so vezane neposredno na sorpcijska mesta,
- sekundarne vodne molekule pa so vezane na že zasedena primarna mesta ali na druga sekundarna mesta (tudi v več slojih).

Enačba Dentovega modela sorpcije nam podaja odnos med aktivnostjo vodne pare in lesno vlažnostjo (Skaar, 1988):

$$\frac{h}{u} = \frac{1}{u_0 b_1} + \frac{(b_1 - b_2)}{u_0 b_1} h - \frac{(b_1 b_2 - b_2^2)}{u_0 b_1} h^2 \quad \dots(3.13)$$

Oziroma

$$\frac{h}{u} = A + Bh - Ch^2 \quad \dots(3.14)$$

$$A = \frac{1}{u_0 b_1} \quad \dots(3.15)$$

$$B = \frac{(b_1 - b_2)}{u_0 b_1} \quad \dots(3.16)$$

$$C = \frac{(b_1 b_2 - b_2^2)}{u_0 b_1} \quad \dots(3.17)$$

Sorpcijske izoterme lahko napovemo, če poznamo konstante u_0 , b_1 in b_2 , ki jih izračunamo iz eksperimentalnih podatkov.

$$b_2 = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4AC}}{2A} \quad \dots(3.18)$$

$$b_1 = 2b_2 + \frac{B}{A} \quad \dots(3.19)$$

$$u_0 = \frac{1}{Ab_1} \quad \dots(3.20)$$

Vlažnost lesa je enaka vsoti dejanskih količin primarno vezanih vodnih molekul (u_1) in sekundarno (u_2) vezanih molekul.

$$\frac{u_1}{u_0} = \frac{b_1 h}{(1 - b_2 h + b_1 h)} \quad \dots(3.21)$$

$$\frac{u_2}{u_0} = \frac{b_1 b_2 h^2}{(1 - b_2 h)(1 - b_2 h + b_1 h)} \quad \dots(3.22)$$

$$u = \frac{u_0 b_1 h}{(1 - b_2 h)(1 - b_2 h + b_1 h)} \quad \dots(3.23)$$

$u_{1,2}$ – lesna vlažnost

b_1, b_2 – razmerje med primarnimi in sekundarnimi molekulami vode

u_0 – vlažnost pri nasičenju primarnih sorpcijskih mest

h – aktivnost vodne pare

u – lesna vlažnost

A, B in C – parametri kvadratne enačbe

3.2.4 Sušilne karakteristike

Sušilne karakteristike smo proučevali s formiranjem sušilnih krivulj. Za njihovo določanje smo uporabili deščice ksilita treh različnih debelin; 6, 12 in 18 milimetrov.

Sušenje smo simulirali tako, da smo vlažne vzorce izpostavili štirim različno ostrim klimam, ki smo jih ponovno uravnavali z nasičenimi raztopinami cinkovega sulfata, natrijevega klorida, natrijevega nitrita in magnezijevega klorida (preg. 3.1), ter spremljali izgubo mase zaradi izločanja vode.

V prvi fazi smo spremljali potek sušenja pri normalni temperaturi (20° C), v drugi pa pri povišani temperaturi (40° C).

Izračunali smo relativno spremembo mase, ki nam poda spremembo mase vode, glede na celotno spremembo mase med dvema ravnovesnima stanjema.

$$E = \frac{m_t - m_k}{m_z - m_k} \quad \dots(3.24)$$

m_t – trenutna masa [g]

m_k – končna masa [g]

m_z – začetna masa [g]

Na podlagi dobljenih vrednosti relativne spremembe mase smo formirali sušilne krivulje za vse tri debeline in štiri različne klime, na dveh temperaturnih nivojih.

4 REZULTATI

4.1 ANATOMSKA ZGRADBA

Mikroskopski pregled je pokazal, da je na preparatih ksilita mogoče prepoznati anatomske znake lesa iglavcev. Les drevesne vrste, iz katere je nastal ksilit iz velenjskega premogovniškega bazena, ima naslednje značilnosti (sl. 4.1. do 4.3.):

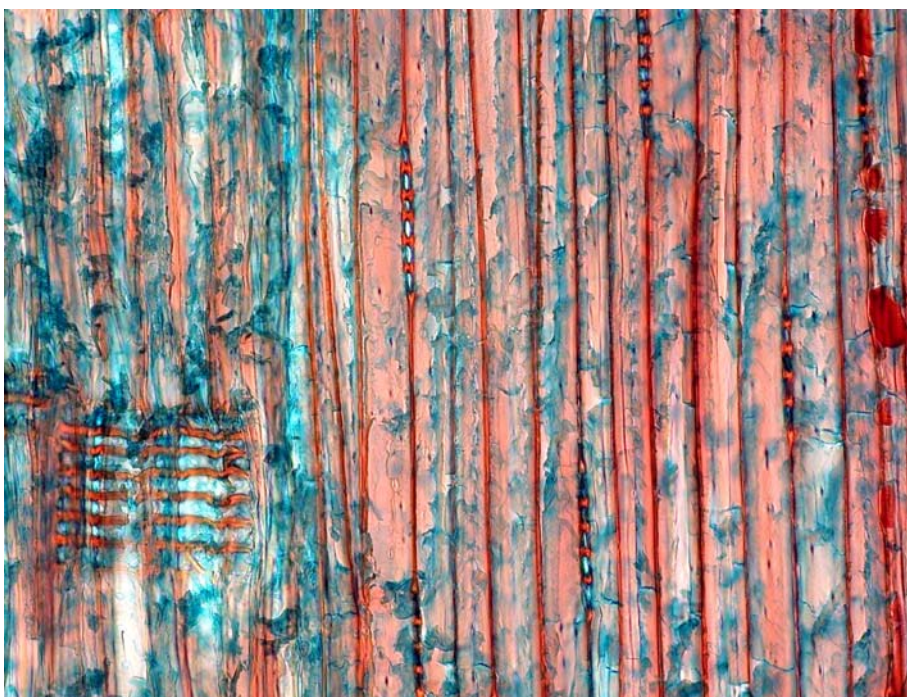
- nima aksialnih in radialnih smolnih kanalov,
- ima homogene enoredne trakove,
- ima oster prehod iz ranega v kasni les,
- piknje v križnih poljih so taksoidenega tipa,
- vsebuje obilen aksialni parenhim in
- ima razmeroma ozke branike (do 40 celic v radialnem nizu).

Lesno tkivo z navedenimi karakteristikami vsebujejo predstavniki družine Taxodiaceae (npr. rodovi *Taxodium*, *Sequoia*, *Sequoiadendron*) ali Cupressaceae (npr. rodovi *Juniperus*, *Chamaecyparis*, *Cupressus*).

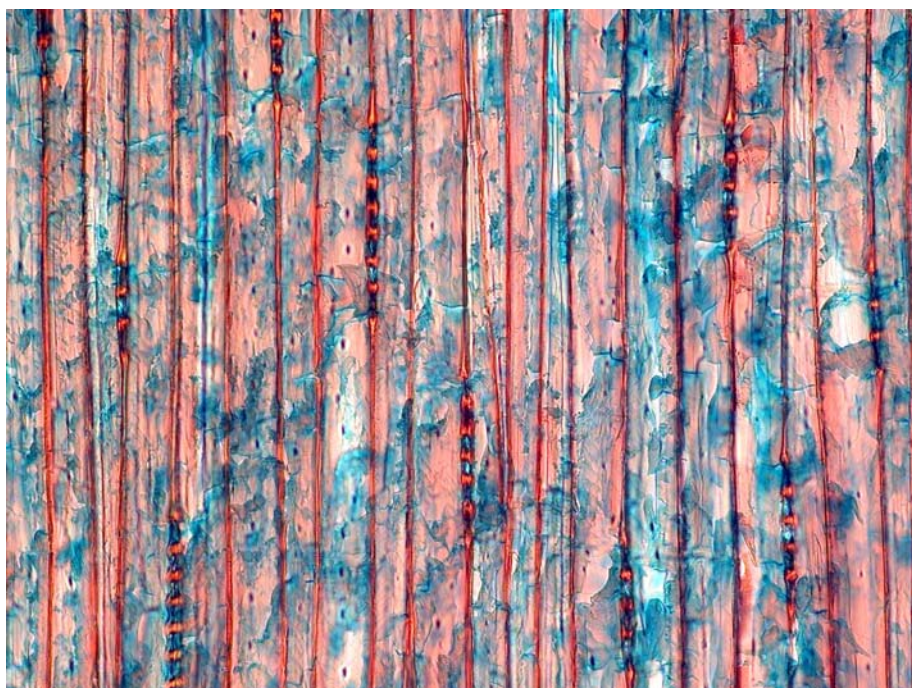
Predstavniki omenjenih drevesnih vrst, so v geološki preteklosti uspevali tudi pri nas, a so v obdobjih poledenitev izumrli. Še vedno pa so dokaj pogosti v Severni Ameriki.



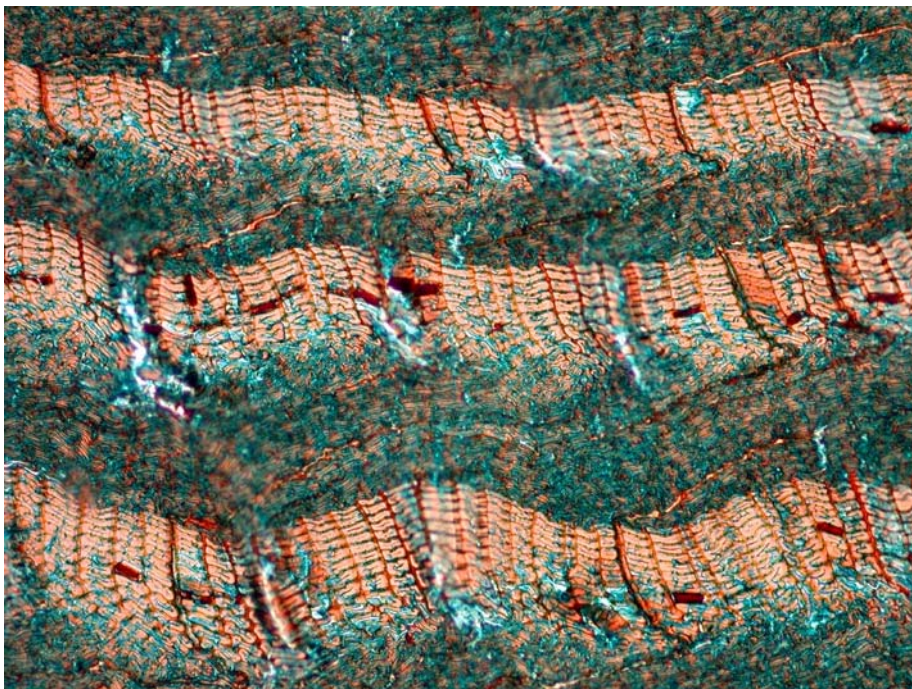
Slika 4.1 Radialni prerez ksilita z vidnim homogenim trakom in piknjami v križnem polju taksodoidnega tipa. Viden je tudi aksilani parenhim z obarvanimi vključki v lumnih.



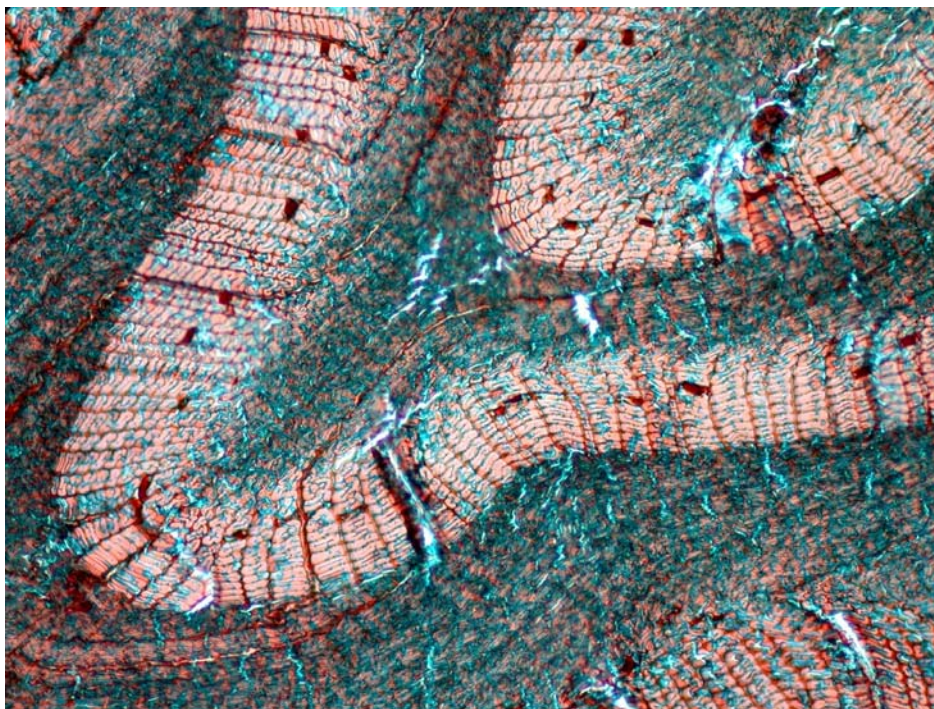
Slika 4.2 Deorientiran ksilit. Levo tipičen izgled radialnega prereza, desno tipičen izgled tangencialnega prereza.



Slika 4.3 Tipičen tangencialni prerez ksilita z dobro vidnimi trakovi.



Slika 4.4 Prečni prerez ksilita. Viden je kasni les z debelostenimi traheidami, med njimi aksilani parenhim z obarvanimi vključki v lumnih. Rani les je tlačno porušen, zato celice niso razpoznavne.



Slika 4.5 Prečni prerez močno deorientiranega ksilita. Do deorientacije je prišlo zaradi velikih sil, ki so delovale na material. Vidne so tudi številne razpoke.

Ob pregledu vzorcev z optičnim mikroskopom smo ugotovili, da lahko večino napak na vzorcih pripišemo že predhodnim porušitvam materiala, ki so nastopile tekom nastanka ksilita v zemeljskih globinah. Do največ porušitev je prišlo v ranem lesu, kjer so nekateri nizi celic popolnoma zmaličeni. Razpoke se najpogosteje raztezajo v tangencialni smeri, kar je posledica močnega radialnega krčenja. Slabšo trdnost v ksilitu predstavljajo tudi mesta z različnimi neidentificiranimi vključki (sl. 4.4 in 4.5).

4.2 FIZIKALNE LASTNOSTI

4.2.1 Vlažnost

Svež ksilit vsebuje velike količine vode, kar ne zagotavlja dimenzijske stabilnosti in omejuje njegovo nadaljnjo predelavo in obdelavo. Vlažnost ksilita je nekoliko nad točko nasičenja celičnih sten kar pomeni, da vsebuje sorazmerno majhen delež proste vode. Večina vode v ksilitu je vezane v celičnih stenah, kar med sušenjem povzroči močno krčenje, kar povzroča velike napetosti in deformacije. Delež vode v svežem ksilitu je v primerjavi z deležem vode v svežem lesu veliko bolj enakomeren, zato je tudi variabilnost začetne vlažnosti relativno majhna (pregl. 4.1).

Preglednica 4.1 Povprečna začetna vlažnost ksilita in osnovna statistika.

Začetna vlažnost [%]	
Povprečna vrednost [%]	43,3
Najmanjša vrednost	35,3
Največja vrednost	51,9
Standardni odklon	3,1
Koeficient variacije %	7,2

4.2.2 Gostota

Gostota ksilita, kot porozne snovi, je odvisna od njegove vlažnosti in količine porušenih tkiv znotraj vzorcev. Na splošno je gostota ksilita v absolutno suhem stanju primerljiva z najgostejšimi lesnimi vrstami, kar je posledica porušitev tkiv ranega lesa, ki so nastale med procesi nastajanja ksilita v zemeljskih globinah. Zaradi enakih razlogov je osnovna gostota ksilita relativno majhna, saj sama struktura ne dopušča veliko proste vode v celičnih lumnih, ki najbolj vpliva na visoko osnovno gostoto. Pri ksilitu je opazna zelo majhna

variabilnost gostote v absolutno suhem stanju, saj koeficient variacije znaša le 0,1%. (pregl. 4.2).

Preglednica 4.2 Gostota v absolutno suhem stanju (r_0) in osnovna gostota (R) ter osnovna statistika.

	r_0 [kg/m ³]	R [kg/m ³]
Povprečna vrednost	1229	873
Najmanjša vrednost	1116	814
Največja vrednost	1336	954
Standardni odklon	64,9	29,2
Koeficient variacije %	0,1	3,3

4.3 SORPCIJSKE LASTNOSTI IN DIMENZIJSKA STABILNOST

4.3.1 Krčenje

Volumensko krčenje in nabrekanje je količinsko enako volumnu oddane oz. sprejete higroskopske vode, zato je krčenje odvisno tudi od dosežene končne vlažnosti. V preglednici 4.3 opazimo, da so skrčki povezani tudi z debelino vzorcev.

Preglednica 4.3 Povprečni prečni sušilni skrčki (β) ksilita in osnovna statistika pri sušenju, iz svežega stanja do ravnovesja pri relativnih zračnih vlažnostih $\varphi = 33\%$, $\varphi = 65\%$, $\varphi = 75\%$ in $\varphi = 88\%$.

		Relativna zračna vlažnost			
		$\varphi = 33\%$	$\varphi = 65\%$	$\varphi = 75\%$	$\varphi = 88\%$
Debelina 6 mm	Povprečni skrček [%]	11,4	8,3	6,6	3,6
	Najmanjši skrček [%]	7,6	5,8	5,2	2,1
	Največji skrček [%]	14,3	10,1	7,5	4,7
	Standardni odklon	2,8	1,7	0,9	0,9
	Koeficient variacije %	24,8	21,0	13,2	23,7
Debelina 12 mm	Povprečni skrček [%]	8,2	9,7	6,7	2,2
	Najmanjši skrček [%]	5,1	4,7	3,5	1,6
	Največji skrček [%]	15,7	12,0	10,3	3,1
	Standardni odklon	3,4	2,3	2,1	0,4
	Koeficient variacije %	41,3	24,3	31,7	19,7
Debelina 18 mm	Povprečni skrček [%]	9,2	14,1	11,3	2,7
	Najmanjši skrček [%]	6,9	10,2	7,7	2,0
	Največji skrček [%]	10,8	16,6	13,6	3,4
	Standardni odklon	1,4	2,6	2,4	0,4
	Koeficient variacije %	15,1	18,6	21,0	16,4
Skupaj	Povprečni skrček [%]	9,7	10,7	8,3	2,8
	Standardni odklon	3,0	3,4	2,9	0,8
	Koeficient variacije %.	30,9	31,5	34,9	30,0

Nasprotno kot pri lesu, kjer je krčenje in nabrekanje v tangencialni smeri približno dva krat večje kot v radialni (Kifetew s sod., 1997), se pri ksilitu kaže, da so absolutni radialni skrčki približno 50% večji od absolutnih tangencialnih skrčkov (pregl. 4.4). Krčenje oziroma nabrekanje, je v vzdolžni (longitudinalni) smeri majhno, vendar večje kot pri lesu. Odvisno je od zgradbe in strukturnih sprememb, ki jih je les pri pretvorbi v ksilit doživel pod zunanjimi vplivi.

Preglednica 4.4 Povprečni absolutni skrčki ksilita in osnovna statistika pri sušenju, iz svežega do absolutno suhega stanja.

	Absolutni skrčki			
	Radialni	Tangencialni	Vzdolžni	Volumenski
Povprečni skrček [%]	13,0	8,8	1,7	22,0
Najmanjši skrček [%]	11,4	5,2	0,3	19,9
Največji skrček [%]	14,3	11,6	4,2	25,2
Standardni odklon	0,8	2,1	1,4	1,5
Koeficient variacije %	17,4	4,1	1,2	14,9

4.3.2 Sorpcijske lastnosti in dimenzijska stabilnost

Ksilit je tako kot les, zaradi svoje specifične kemične zgradbe ter porozne strukture higroskopen material, ki se nenehno odziva na spremembe vlage v svojem okolju. Ob spremenjeni vlagi okoliškega zraka, se z določenim časovnim zamikom uravnovesi tudi ksilit. Vlažnost, ki jo ksilit pri tem doseže, imenujemo ravnovesno vlažnost.

Preglednica 4.5 Ravnovesne vlažnosti ksilita (U_r) pri zračnih vlažnostih $\varphi = 22\%$, $\varphi = 33\%$, $\varphi = 44\%$, $\varphi = 65\%$ in $\varphi = 75\%$ ter osnovna statistika.

	$U_{r(\varphi=75\%)}$	$U_{r(\varphi=65\%)}$	$U_{r(\varphi=44\%)}$	$U_{r(\varphi=33\%)}$	$U_{r(\varphi=22\%)}$
Povprečna vrednost [%]	26,6	20,0	16,0	10,0	8,0
Najmanjša vrednost [%]	11,7	18,9	14,6	9,4	7,5
Največja vrednost [%]	30,8	22,2	17,0	11,5	9,2
Standardni odklon	2,9	1,0	0,7	0,6	0,5
Koeficient variacije %	10,8	4,8	4,2	6,0	6,1

Kazalniki dimenzijske stabilnosti, ki smo jih uporabili v naši raziskavi, nam kažejo na več kot še enkrat večje krčenje in nabrekanje ksilita v radialni smeri (pregl. 4.6) kot v tangencialni smeri. To je nasprotno krčenju in nabrekanju lesa, ki se krči in nabreka v

tangencialni smeri približno dva krat bolj, kot v radialni smeri.

Preglednica 4.6 Diferencialno nabrekanje (q), nabrekovalni koeficient (h) v radialni in tangencialni smer, anizotropija (q_T/q_R) in sorpcijski kvocient (s) ter osnovna statistika.

	q_R [%/%]	q_T [%/%]	$\frac{q_T}{q_R}$ [%/%]	h_R [%/%]	h_T [%/%]	s [%/%]
Povprečna vrednost	0,67	0,30	0,45	0,079	0,035	0,12
Najmanjša vrednost	0,51	0,03	0,05	0,067	0,004	0,08
Največja vrednost	1,02	0,61	0,63	0,114	0,050	0,14
Standardni odklon	0,130	0,122	0,146	0,011	0,012	0,013
Koeficient variacije %	19,5	40,9	32,8	13,6	34,5	10,3

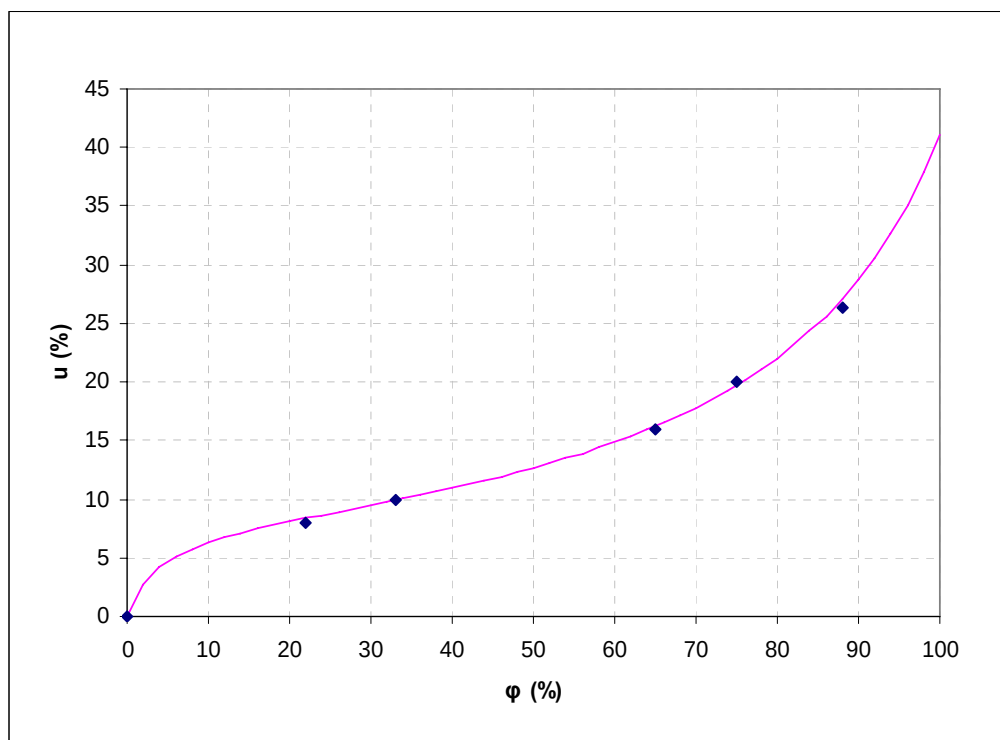
Odvisnost ravnovesne vlažnosti od relativne zračne vlažnosti pri konstantni temperaturi, nam kaže sorpcijska krivulja, ki temelji na Dentovi teoriji adsorbirane vode. Sorpcijska krivulja ksilita je tako kot pri lesu sigmoidne oblike (sl. 4.6), vendar v primerjavi z lesom postavljena nekoliko višje. Ravnovesne vlažnosti ksilita so na splošno višje od ravnovesnih vlažnosti večine lesnih vrst pri isti relativni zračni vlažnosti. Primerja se lahko samo z najbolj higroskopskimi lesnimi vrstami.

Vrednosti koeficientov b_1 , b_2 in u_0 , s pomočjo katerih smo izračunali krivuljo sorpcije po Dentovi teoriji pri ksilitu so:

$$b_2 = -0,002$$

$$b_1 = 0,257$$

$$u_0 = 8,44 \%$$



Slika 4.6 Povprečne ravnovesne vlažnosti ksilita pri relativnih zračnih vlažnostih $\varphi = 22\%$, $\varphi = 33\%$, $\varphi = 65\%$, $\varphi = 75\%$, in $\varphi = 88\%$, izravnane s trendno črto izračunano s Dentovim modelom sorpcije.

4.4 SUŠILNE KARAKTERISTIKE

V sušilnem postopku ima zelo pomembno vlogo t. i. vlažnost točke nasičenja celičnih sten, ki predstavlja tudi zgornjo mejo higroskopskega območja. V sušilnem postopku predstavlja vlažnost nasičenja sten kritično točko, ko se sušenje upočasni kot posledica difuzijskega upora. Zaradi izhajanja vode iz celične strukture se v higroskopskih materialih pojavi tudi krčenje. Kot posledica vlažnostnega gradienta, pa se pojavijo sušilne napetosti, ki ob prekoračitvi trdnosti tkiva povzročijo trajne deformacije. Zaradi manjše poroznosti ksilita je njegova gostota primerljiva z gostejšimi lesovi. To je tudi vzrok, da je v ksilitu zelo malo proste vode, saj je večinski del vezane v celične stene. Posledica je, da se krčenje in s tem generiranje napetosti pojavita takoj na začetku sušenja.

Sušilne karakteristike ksilita smo analizirali na osnovi formiranja sušilnih krivulj za tri debeline elementov in pri dveh različnih temperaturah sušenja. V prvi fazi smo sušili pri normalni temperaturi (20° C), s štirimi različnimi režimi. V drugi fazi smo sušenje ponovili pri povišani temperaturi (40° C), vendar smo zaradi očitnega vpliva ostrine sušenja na kakovost, kasneje uporabili le dva blažja režima. Rezultate sušenja smo predstavili v grafih, ki nam prikazujejo relativno izgubo mase med posameznimi merjenji. Med seboj smo jih primerjali glede na temperaturo sušenja, relativno zračno vlažnost in glede na debelino vzorcev ksilita.

Največja razlika med sušilnima krivuljama lesa in ksilita, je na samem začetku krivulje. Pri ksilitu je linearni, začetni del zelo kratek, kar pomeni, da je v samem materialu zelo malo proste vode.

4.4.1 Sušenje pri normalni temperaturi ($T = 20^{\circ} \text{C}$)

Polovični uravnovesni čas sušenja je bil nad nasičeno raztopino magnezijevega klorida najkrajši. Polovični uravnovesni čas za elemente debeline 6 mm je znašal 26 ur; približno še enkrat daljši je bil polovični uravnovesni čas vzorcev debeline 12 mm. Polovični

uravnovesni čas vzorcev debeline 18 mm je skoraj tri krat daljši od polovičnega uravnovesnega časa vzorcev debeline 6 mm (sl. 4.7).

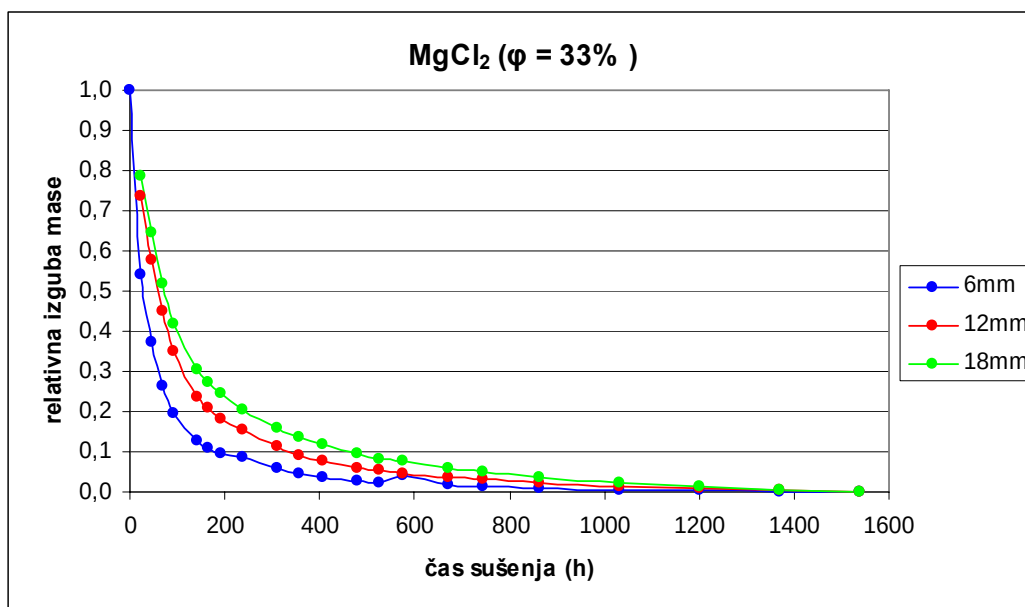
Pri relativni zračni vlažnosti $\varphi = 65\%$, je najtanjši vzorec (6 mm) dosegel polovično uravnovešenost po 77 urah. Skoraj dva krat daljša sta polovična uravnovesna časa za vzorce debelin 12 mm in 18 mm (sl. 4.8).

Najtanjši vzorec debeline 6 mm, je pri zračni vlažnosti $\varphi = 75\%$, dosegel polovični uravnovesni čas po 78 urah. Polovična uravnovesna časa debelejših vzorcev (12 mm in 18 mm) sta ponovno skoraj dva krat daljša (sl. 4.9).

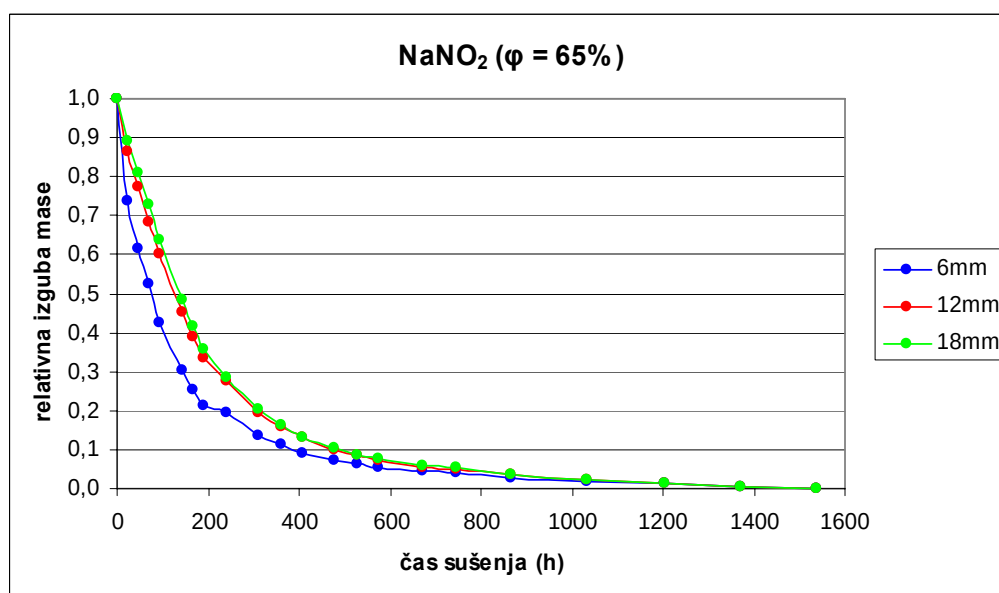
Pri relativni zračni vlažnosti $\varphi = 87\%$, so vzorci debeline 6 mm in 12 mm, dosegli polovični uravnovesni čas relativno blizu, s 14 urami zamika, uravnovesni čas vzorcev debeline 18 mm pa je bil še enkrat daljši (sl. 4.10).

Preglednica 4.7 Povprečni polovični uravnovesni časi ($t_{1/2}$) vseh treh debelin ($d = 6$ mm, 12 mm in 18 mm) ksilita pri uravnovešanjih iz svežega stanja na štiri relativne zračne vlažnosti ($\varphi = 33\%$, $\varphi = 65\%$, $\varphi = 75\%$ in $\varphi = 87\%$) pri temperaturi 20°C .

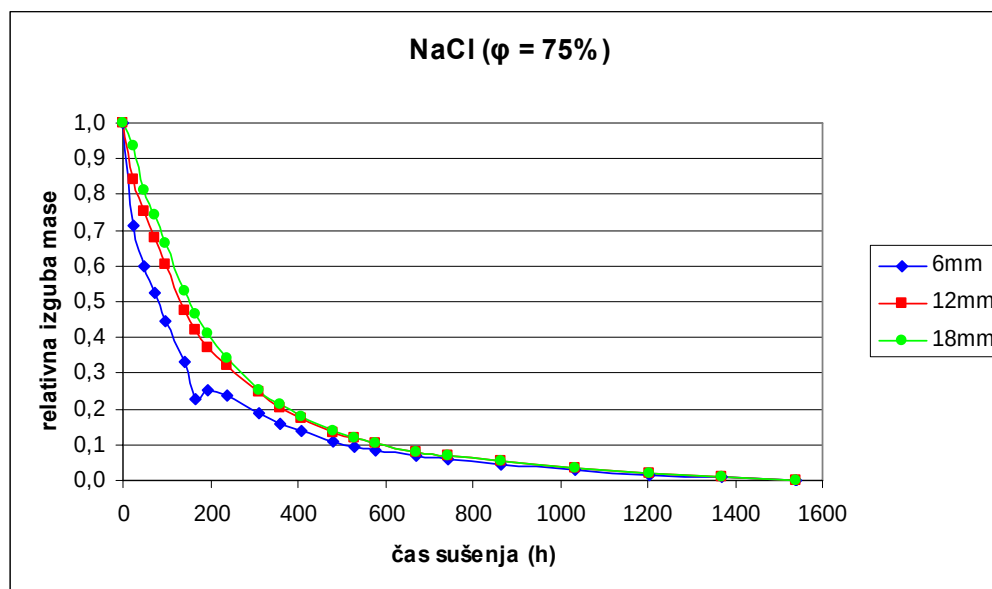
φ [%]	Polovični uravnovesni čas $t_{1/2}$ [h]		
	$d = 6\text{mm}$	$d = 12\text{mm}$	$d = 18\text{mm}$
33	26	60	74
65	77	128	138
75	78	135	154
88	132	146	271



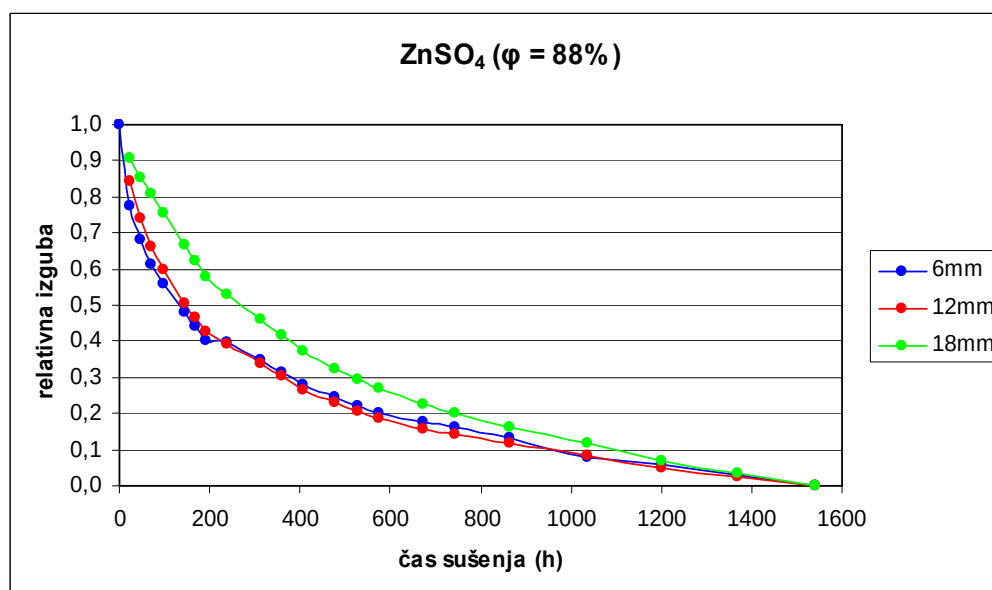
Slika 4.7 Relativna izguba mase vzorcev ksilita debelin 6, 12 in 18 mm, pri sušenju iz svežega stanja, v komori z relativno zračno vlažnostjo $\varphi = 33\%$, pri temperaturi $T = 20^\circ\text{C}$.



Slika 4.8 Relativna izguba mase vzorcev ksilita debelin 6, 12 in 18 mm, pri sušenju iz svežega stanja, v komori z relativno zračno vlažnostjo $\varphi = 65\%$, pri temperaturi $T = 20^\circ\text{C}$.



Slika 4.9 Relativna izguba mase vzorcev ksilita debelin 6, 12 in 18 mm, pri sušenju iz svežega stanja, v komori z relativno zračno vlažnostjo $\varphi = 75\%$, pri temperaturi $T = 20^\circ \text{C}$.



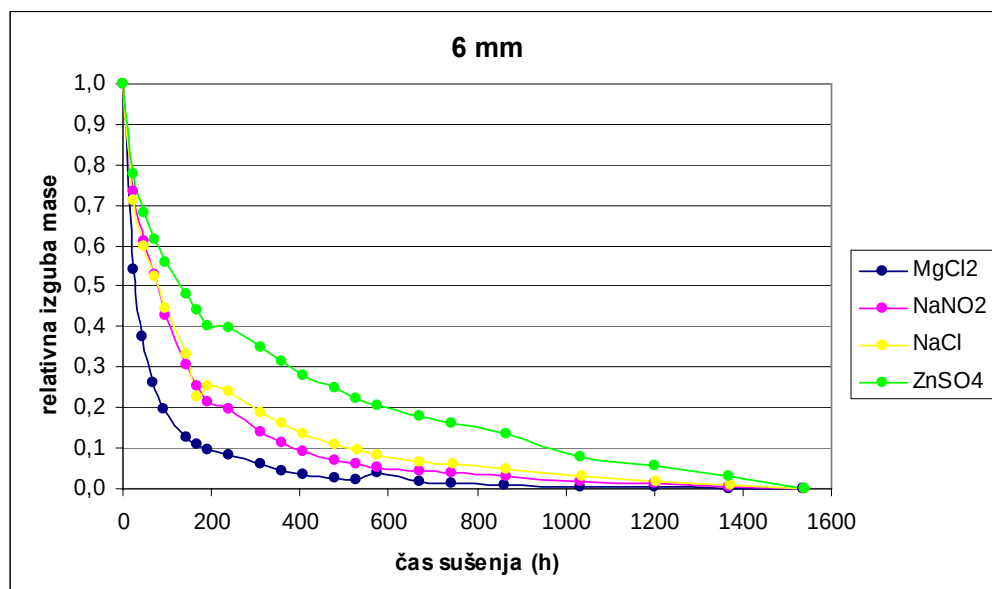
Slika 4.10 Relativna izguba mase vzorcev ksilita debelin 6, 12 in 18 mm, pri sušenju iz svežega stanja, v komori z relativno zračno vlažnostjo $\varphi = 88\%$, pri temperaturi $T = 20^\circ \text{C}$.

Primerjava hitrosti uravnovešanja vzorcev enake debeline, pri različnih relativnih zračnih vlažnostih, kaže sledeče rezultate.

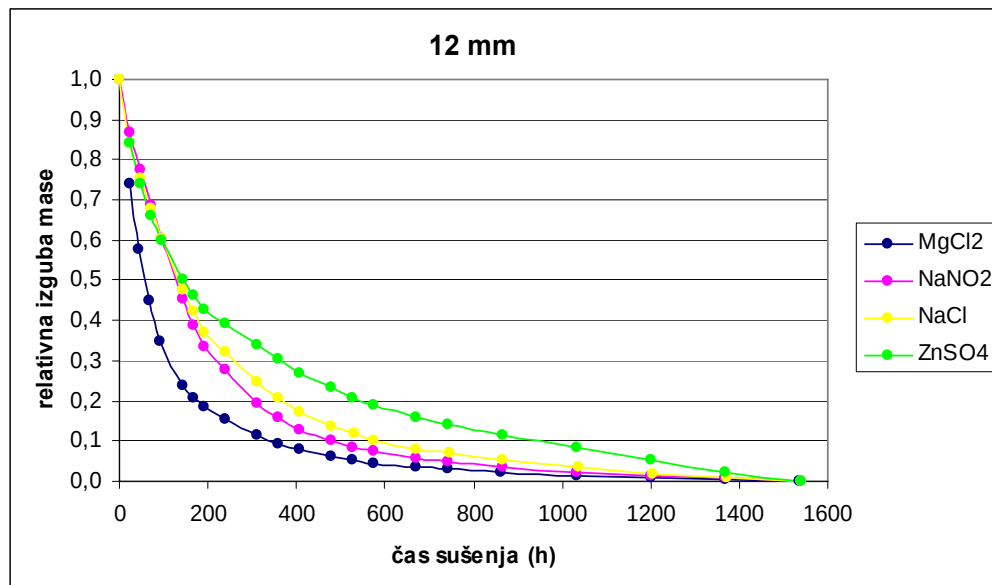
Pri elementih debeline 6 mm, je bila polovična uravnovešenost nad nasičeno raztopino magnezijevega klorida, dosežena po 26 urah. Polovična uravnovešenost vzorcev nad nasičenima raztopinama natrijevega nitrita in natrijevega klorida, je bila dosežena v tri krat daljšem času. Za polovično uravnovešenost vzorcev nad raztopino cinkovega sulfata, pa smo potrebovali pet krat več časa (sl. 4.11).

Elementi debeline 12 mm, so dosegli polovično uravnovešenost v najbolj suhi klimi ($\varphi = 33\%$) po 60 urah, uravnovesni časi nad nasičenimi raztopinami natrijevega nitrita, natrijevega klorida in cinkovega sulfata, pa so bili 2,1 do 2,4 krat daljši (sl. 4.12).

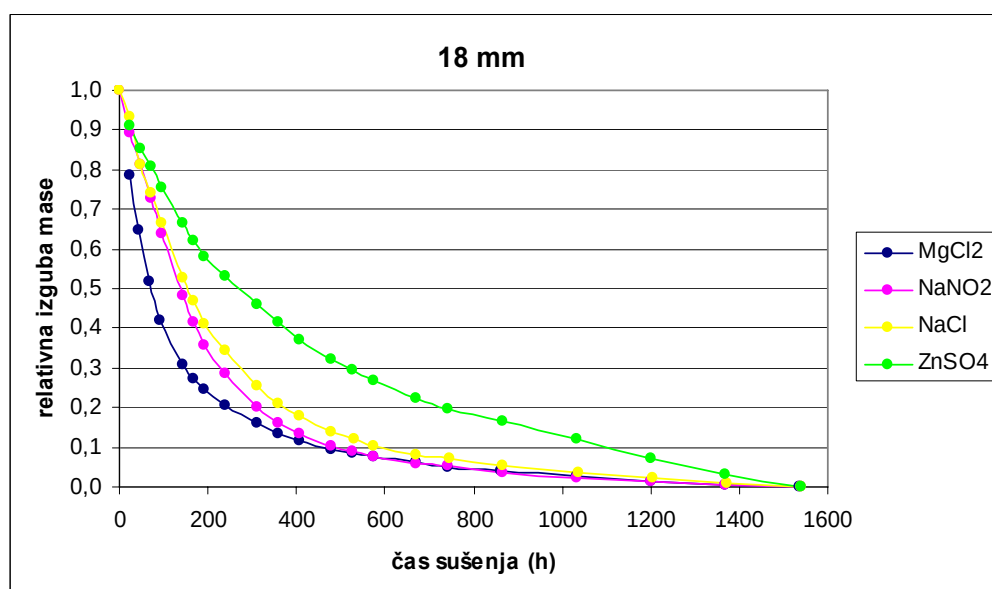
Po 74 urah uravnovešanja, so polovični uravnovesni čas dosegli vzorci debeline 18 mm, pri relativni zračni vlažnosti $\varphi = 33\%$. V razmerju 1 : 1,9 : 2,1 : 3,7 pa si sledijo polovični uravnovesni časi, pri relativnih zračnih vlažnostih $\varphi = 65\%$, $\varphi = 75\%$ in $\varphi = 88\%$ (sl. 4.13).



Slika 4.11 Relativna izguba mase vzorcev ksilita debeline 12 mm, pri sušenju iz svežega stanja, glede na klimo sušenja doseženo nad nasičenimi raztopinami magnezijevega klorida, natrijevega nitrita, natrijevega klorida in cinkovega sulfata, pri temperaturi $T = 20^{\circ}\text{C}$.



Slika 4.12 Relativna izguba mase vzorcev ksilita debeline 12 mm, pri sušenju iz svežega stanja, glede na klimo sušenja doseženo nad nasičenimi raztopinami magnezijevega klorida, natrijevega nitrita, natrijevega klorida in cinkovega sulfata, pri temperaturi $T = 20^{\circ}\text{C}$.



Slika 4.13 Relativna izguba mase vzorcev ksilita debeline 18 mm, pri sušenju iz svežega stanja, glede na klimo sušenja doseženo nad nasičenimi raztopinami magnezijevega klorida, natrijevega nitrita, natrijevega klorida in cinkovega sulfata, pri temperaturi $T = 20^{\circ}\text{C}$.

4.4.2 Sušenje pri povišani temperaturi ($T = 40^{\circ}\text{C}$)

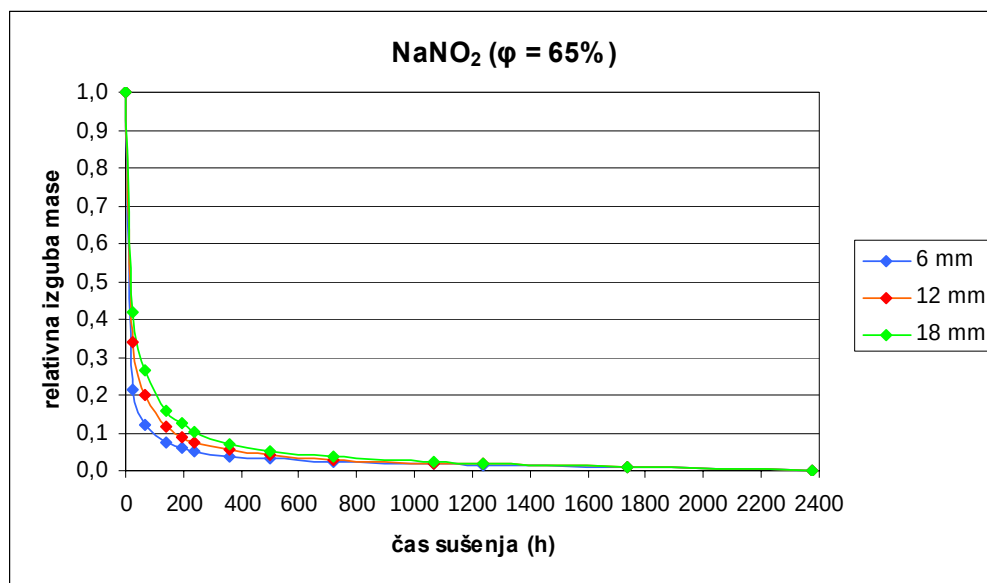
Kot smo pričakovali, je sušenje pri povišani temperaturi hitrejše, kar se kaže v strmejših krivuljah in krajših polovičnih uravnovesnih časih (pregl. 4.7).

Preglednica 4.8 Povprečni polovični uravnovesni časi ($t_{1/2}$) pri sušenju vzorcev ksilita vseh treh debelin, pri temperaturi $T = 40^{\circ}\text{C}$ in relativnih zračnih vlažnostih $\varphi = 65\%$ in $\varphi = 88\%$.

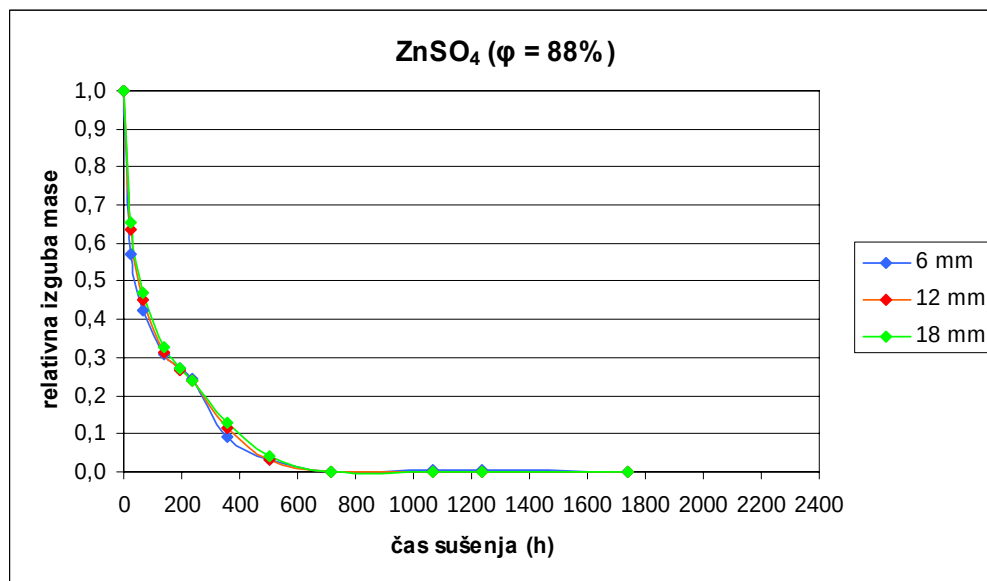
φ [%]	Polovični uravnovesni čas $t_{1/2}$ [h]		
	6 mm	12 mm	18 mm
65	15	18	21
88	33	38	40

Po 15 urah, v klimi z relativno zračno vlažnostjo $\varphi = 65\%$, so vzorci debeline 6 mm, dosegli polovični uravnovesni čas. Polovična uravnovesna časa vzorcev debelin 12 mm in 18 mm, pa sta bila daljša od vzorcev debeline 6 mm za 3 in 6 ur (sl. 4.14).

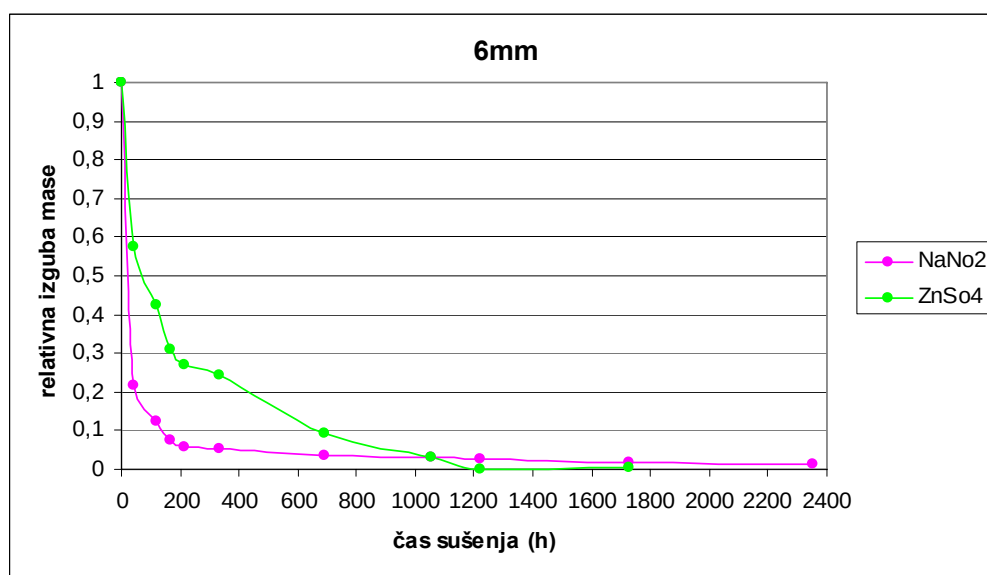
V klimi z relativno zračno vlažnostjo $\varphi = 88\%$, so vzorci debeline 6 mm, dosegli polovični uravnovesni čas po 33-ih urah. Polovična uravnovesna časa vzorcev debelin 12 mm in 18 mm, sledita v razmerju 1 : 1,2 : 1,2 (sl. 4.15).



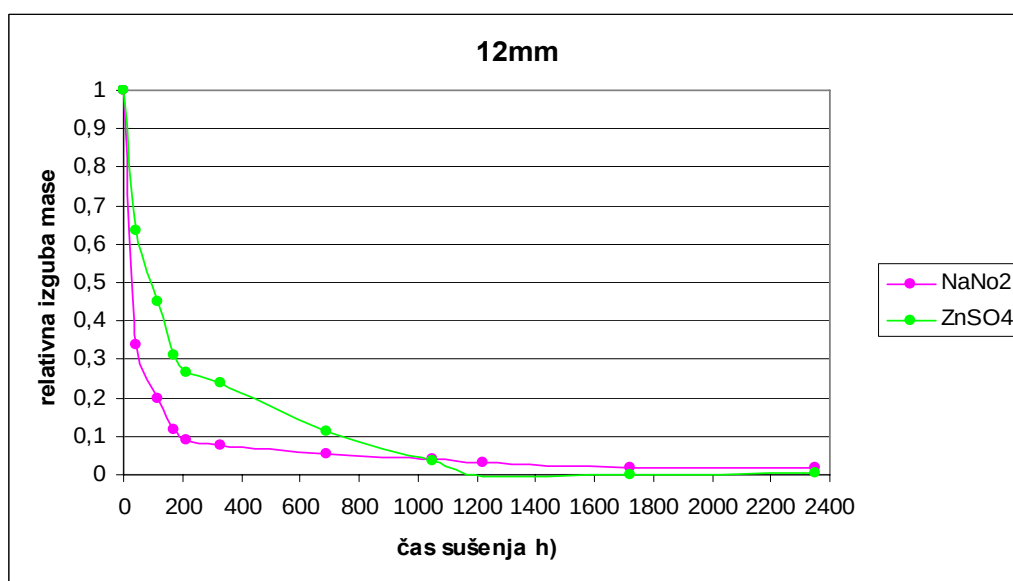
Slika 4.14 Relativna izguba mase vzorcev ksilita debelin 6, 12 in 18 mm, pri sušenju iz svežega stanja v komori z relativno zračno vlažnostjo $\phi = 65\%$, pri temperaturi $T = 40^\circ \text{C}$.



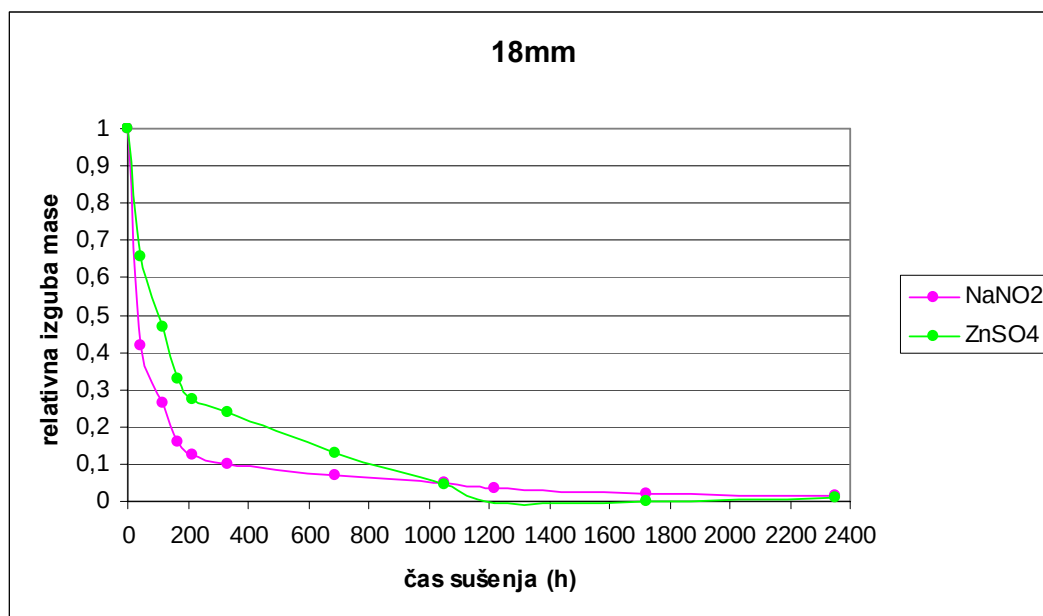
Slika 4.15 Relativna izguba mase vzorcev ksilita debelin 6, 12 in 18 mm, pri sušenju iz svežega stanja v komori z relativno zračno vlažnostjo $\phi = 88\%$, pri temperaturi $T = 40^\circ \text{C}$.



Slika 4.16 Relativna izguba mase vzorcev ksilita debeline 6 mm, pri sušenju iz svežega stanja glede na klimo sušenja doseženo nad nasičenimi raztopinami natrijevega nitrita in cinkovega sulfata, pri temperaturi $T = 40^{\circ}\text{C}$.



Slika 4.17 Relativna izguba mase vzorcev ksilita debeline 12 mm, pri sušenju iz svežega stanja glede na klimo sušenja doseženo nad nasičenimi raztopinami natrijevega nitrita in cinkovega sulfata, pri temperaturi $T = 40^{\circ}\text{C}$.



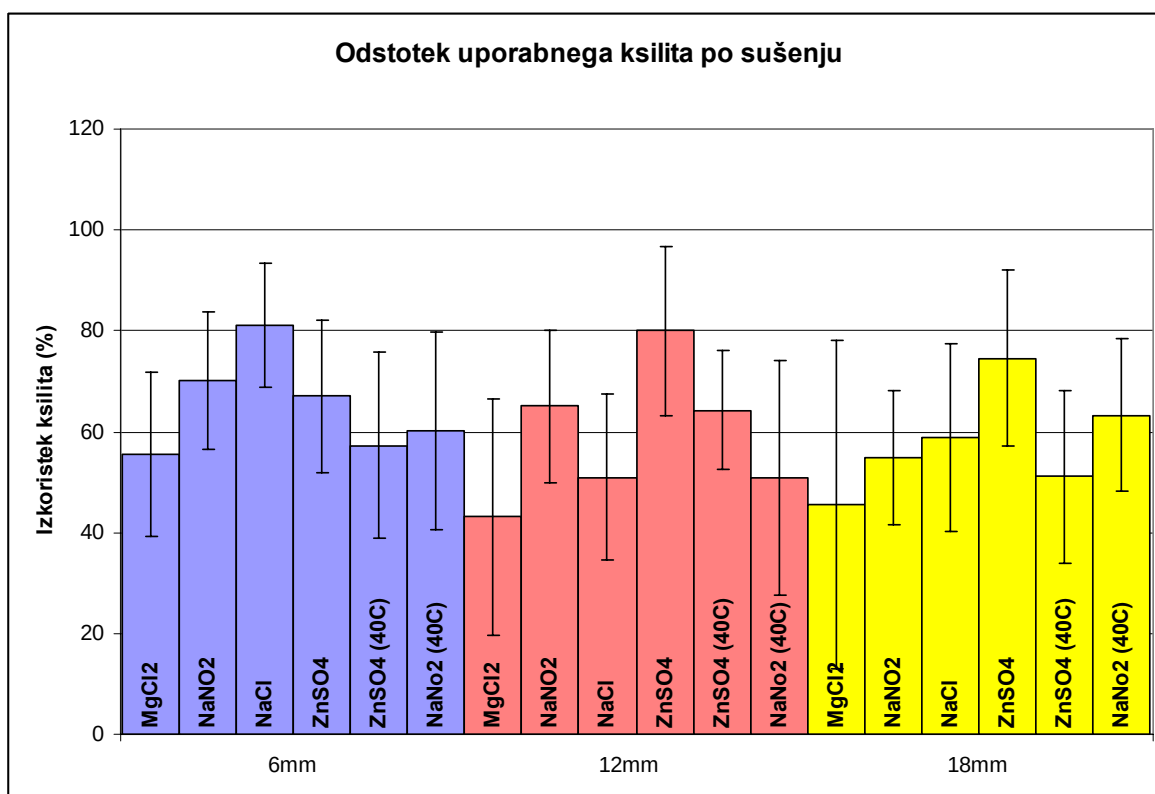
Slika 4.18 Relativna izguba mase vzorcev ksilita debeline 18 mm, pri sušenju iz svežega stanja glede na klimo sušenja, pri temperaturi $T = 40^{\circ}\text{C}$.

Polovični uravnovesni čas, pri vzorcih vseh treh debelin (6 mm, 12 mm in 18 mm), je bil pri vseh vzorcih v klimi z relativno zračno vlažnostjo $\varphi = 88\%$ približno še enkrat daljši, kot pri ostrejši klimi, z relativno zračno vlažnostjo $\varphi = 65\%$ (pregl. 4.7 in sl. 4.23 in 4.24).

Razlike v hitrosti sušenja različnih debelin pri povišani temperaturi v odvisnosti od ostrine sušenja niso značilne (sl. 4.17 in 4.18).

4.4.3 Značilne sušilne napake ksilita in izkoristek ksilita pri sušenju

Opazili smo, da največji delež napak predstavljajo razpoke in močno krivljenje vzorcev, ki povzročijo, da je odstotek uporabnega ksilita pri nekaterih vzorcih samo nekaj odstotkov. Izmerili in izračunali smo uporabno površino deščic ksilita po sušenju in tako ocenili izkoristek pri sušenju materiala.



Slika 4.19 Odstotek površine ksilita brez napak, po sušenju v različnih klimah, s koeficientom variacije.

Najboljši izkoristek smo dosegli pri uravnovešanju v milih klimah, to je nad nasičenimi raztopinami soli natrijevega klorida (NaCl) in cinkovega sulfata (ZnSO₄). Preseneti dejstvo, da pri sušenju v zmerni klimi pri zračni vlažnosti $\varphi = 65\%$ (NaNO₂) in višji temperaturi (40° C), kljub opazno višji hitrosti sušenja, praktično ni prihajalo do zmanjšanja odstotka uporabnega ksilita, v primerjavi s sušenjem pri zračni vlažnosti $\varphi = 65\%$ in normalni temperaturi (20° C).

Slika 4.19 nam pokaže, da ni bistvenih razlik v odstotku uporabne površine glede na debelino uravnovešanih elementov. V povprečju je odstotek uporabne površine največji pri elementih debeline 6 mm, vendar tudi odstotek uporabne površine, pri vzorcih drugih dveh debelin bistveno ne zaostaja.

Velik delež napak predstavljajo napake, ki so posledica anomalij v samem tkivu. Tem napakam se ne moremo izogniti tudi z najbolj blagim in počasnim sušenjem. Posledično je potrebno usmeriti dodaten trud v pravilno izbiro materiala.

5 RAZPRAVA

5.1 ANATOMSKA ZGRADBA

Mikroskopska analiza je pokazala, da je ksilit med nastajanjem doživel hude spremembe. Tako fizikalne, ki so posledica visokih pritiskov in temperatur, kot kemijske, ki so posledica delovanja mikroorganizmov in kasneje višje temperature.

Prečni prerezi kažejo, da je prišlo do porušitev celičnih sten v lumne, kot tudi do strižnih deformacij, še posebej v radialni smeri. Rani les, ki ima tanjše celične stene, je v večini primerov popolnoma porušen in zgneten do nerazpoznavnosti, kar povzroči različno plastno strukturo in nastanek razpok. Pri večjih povečavah prečnih prerezov je mogoče videti številne razpoke tudi v celičnih stenah.

Na nekaterih mikroskopskih slikah so lepo vidni anorganski vključki, ki dodatno oslabijo kohezijsko trdnost materiala. Na sliki 4.2 se jasno vidi močna deorientiranost materiala, ki prehaja iz radialne v tangencialno smer, kar zopet povzroča različno plastno strukturo. Na sliki 4.5 vidimo izrazito prevalitev tkiva ksilita, ki povzroča različne intenzivnosti krčenja v različnih smereh. Vse naštetu pojasnjuje velike deformacije vzorcev pri sušenju in krhkost nekaterih kosov materiala, kar se je še posebej pokazalo pri nadaljnji obdelavi.

Žal mikroskopski pregled ne omogoča ocene kemičnih sprememb v celičnih stenah, kjer bi dobili boljši pregled nad stopnjo prehoda lignita v humine, ter posledično tudi vpliv na trdnost celičnih sten.

5.2 FIZIKALNE LASTNOSTI KSILITA

Tako kot velja za les, je tudi ksilit kapilarni porozni material, ki je zgrajen iz heterogenih celičnih elementov sekundarnega ksilema. Medtem, ko pri lesu k poroznosti največ prispevajo lumni, moramo pri ksilitu upoštevati še razpoke med celičnimi elementi, manjše odprtine (razpoke) v celični steni, poudarjene intercelularne prostore in kanale ter žepe, v katerih se pretežno nahajajo tudi anorganski vključki.

Gostota ksilita je zaradi velikih tlačnih porušitev ranega lesa zelo velika. Zaradi enakega razloga je visoka tudi osnovna gostota, saj se le ta računa z maso absolutno suhega vzorca in maksimalnim volumnom vzorca, pri vlažnosti nad točko nasičenja celičnih sten.

5.3 KRČENJE, SORPCIJSKE LASTNOSTI IN DIMENZIJSKA STABILNOST

Zaradi izrazite anatomske, kemične in fizikalne anizotropije, se krčenje in nabrekanje razlikuje glede na anatomske smeri. Zaradi težav pri vizualnem orientiranju materiala, je težka tudi ocena krčenja v prečni smeri ksilita, ki je z vidika pojavnosti napak najpomembnejša.

V spreminjajočih klimatskih razmerah niha tudi vlažnost ksilita, ki vzpostavlja vlažnostno ravnovesje s klimo v kateri se nahaja. Ksilit je torej, tako kot les higroskopni material. Higroskopnost pripisujemo specifični kemični zgradbi, kapilarni kondenzaciji v mikro razpokah celične stene in veliki notranji površini. Ksilit je zato vselej bolj ali manj vlažen. Sorpcijska krivulja na vzorcih proučevanega ksilita ni kazala na tolikšno variabilnost, kot jo poznamo pri različnih vrstah lesa. Nakazuje pa manjše neskladje pri nižjih vlažnostih in dokaj veliko neskladje pri visokih relativnih zračnih vlažnostih. Sorpcijske histereze nismo raziskovali, vendar glede na raziskave pri dolgotrajnem uravnovešanju (Yutaka s sod., 2001) menimo, da tudi ksilit ob sušenju in ponovnem navlaževanju, še vedno izkazuje histerezne lastnosti.

Ravnovesna vlažnost ksilita je v tesni zvezi s temperaturo in relativno zračno vlažnostjo okolja, v katerem je. Večjega ali manjšega delovanja ksilita zaradi nihajočih klimatskih razmer ne moremo preprečiti.

5.4 SUŠILNE KARAKTERISTIKE

V primerjavi s sušilnimi karakteristikami lesa, se sušenje ksilita razlikuje že na samem začetku, saj je prva faza zelo kratka. Delež kapilarnega toka je zanemarljiv, kar se lepo vidi tudi na sušilni krivulji, ki ne vsebuje konstantne hitrosti sušenja (na grafu bi bila konstantna hitrost sušenja vidna kot raven del sušilne krivulje), ki jo vsebujejo sušilne krivulje lesa. Začetek sušilne krivulje je zelo strm, posledica je intenzivno krčenje, ki v povezavi z vlažnostnim gradientom privede do prvih deformacij. To so povečini razpoke, se pa v tem času pojavijo tudi deformacije, ki so posledice deorientacije tkiva, zgoščenin, porušenega tkiva in ostalih anomalij. Ugotovili smo, da je sušenje ksilita v potrebnih blagih pogojih dolgotrajno, vendar najbolj prizanesljivo do materiala. Ugotovili smo tudi, da povišana temperatura ugodno vpliva na hitrost difuzijskega toka in s tem tudi na celotno hitrost sušenja. Zmanjša se vlažnostni gradient, ter s tem tudi notranje napetosti, ki so vzrok porušitvam.

5.5 GLAVNI VZROKI SUŠILNIH NAPAK

Po pregledu makroskopskih in mikroskopskih slik vzorcev ksilita, odvzetih z mest označenih z belo puščico, smo lahko opisali naslednje napake:

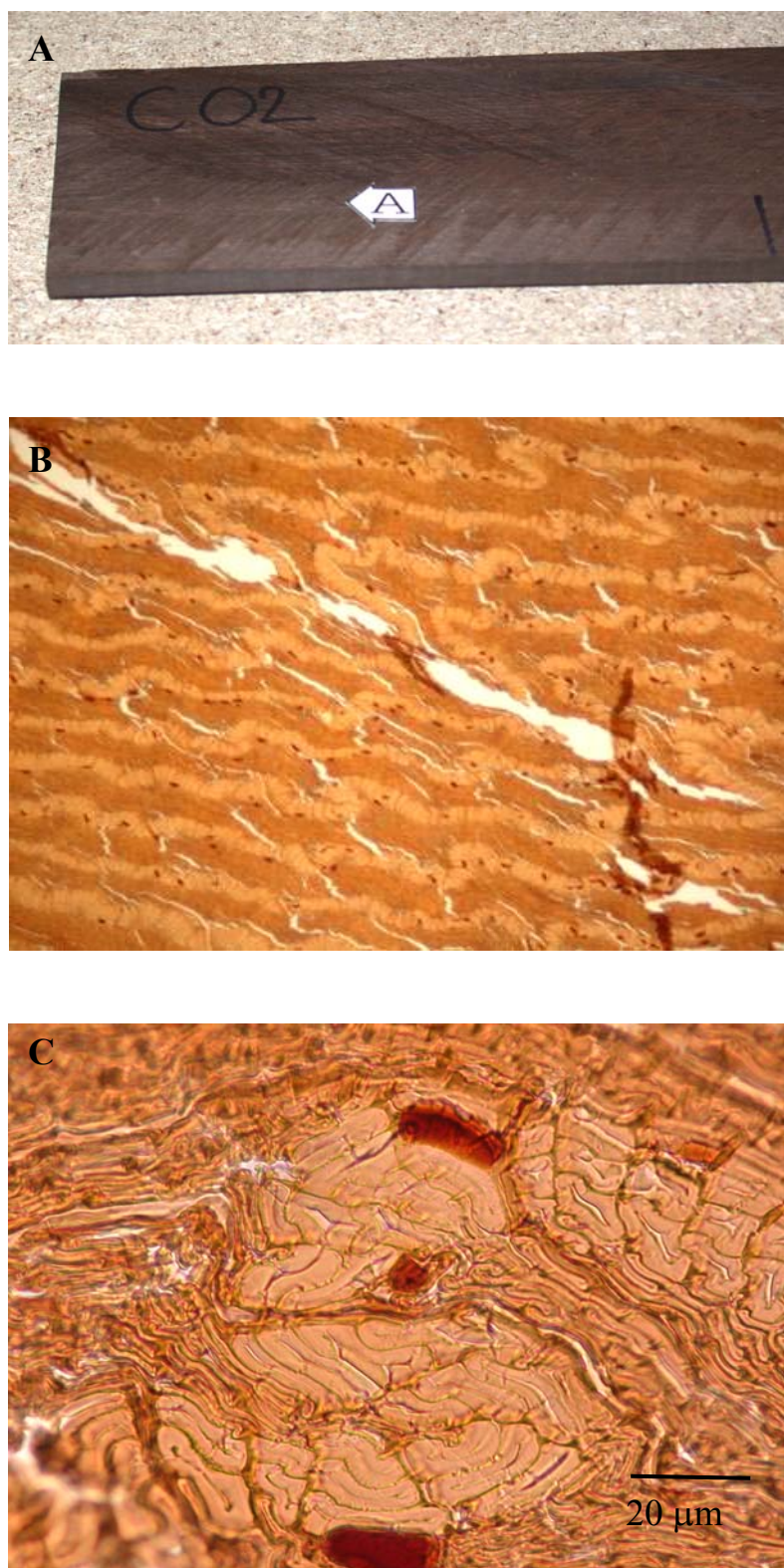
- Izrazito krivljenje v vzdolžni smeri, kjer različna plastna struktura ksilita vpliva na usločenje tanjših elementov (sl. 5.1),
- v smeri poteka meje med ranim in kasnim lesom potekajo razpoke, katerih vzrok je velika razlika med krčenjem ranega in kasnega lesa in v izrazitih prevalitvah ranega čez kasni les (sl. 5.2),
- močno deorientiran potek ksilitnih vlaken, ki je posledica močnega gnetenja in vrivanja tkiva (sl. 5.3),

- razklanost vzorcev s čelne strani, je posledica različne zgradbe posameznih plasti tkiva, ki se med sušenjem različno krčijo in s tem povzročajo notranje napetosti (sl. 5.4),
- velike razlike in ostri prehodi med ranim in kasnim lesom ter zdrsi ranega lesa oslabijo trdnost ksilita in predstavljajo osnovno mesto porušitve tkiva, ko se ob sušenju pojavijo napetosti (sl. 5.5),
- usločenost vzorca se pojavi zaradi prevalitve tkiva, kar povzroči spremenjeno intenzivnost krčenja v sušilnem procesu, ki se odraža v krivljenju vzorcev (sl. 5.6),
- razslojitev na meji med ranim in kasnim lesom v tangencialni smeri se pojavi zaradi zdrsa nizov močno kolabiranih celic, kar zmanjša kohezijsko trdnost ksilita (sl. 5.7),
- na šibke kohezijske vezi tkiva, ki povečajo verjetnost nastanka razpok, vplivajo tudi mineralni vključki, ki so razporejeni pretežno v tangencialni smeri (sl. 5.8),
- čelne razpoke, ki se pojavijo v tangencialni smeri, so posledica večjih skrčkov v radialni kot v tangencialni smeri, ki so posledica deformiranosti celic ranega in kasnega lesa povzročenega med nastankom ksilita v zemeljskih globinah (sl. 5.9),
- zaradi samo enorednih trakov je natezna trdnost v radialni smeri majhna, kar poleg močnih deformacij celic in posledično različnega krčenja v radialni in tangencialni smeri, dodatno pripomore k nastanku razpok v tangencialni smeri, na meji med ranim in kasnim lesom (sl. 5.10),
- zrušitev celičnih sten, ki je nastala zaradi močnih strižnih napetosti v zemeljskih globinah, je značilna za rani les, kar med sušilnim procesom povzroči nastanek razpok in krivljenje vzorcev (sl. 5.11),
- zaradi različne plastne strukture ksilita po dolžini vzorca, se med sušilnim procesom pojavi lokasta ukrivljenost, ki je posledica različnega krčenja plasti,
- skupek razpok brez orientacije je posledica »raztrganega« in prepletenega tkiva ter močnejših kemičnih sprememb (sl. 5.13),
- majhne razpoke v prečni smeri so posledica vzdolžnih napetosti vlaknastega tkiva, ki se pojavi zaradi različnih intenzitet krčenja v longitudinalni smeri med sušilnim procesom (sl. 5.14) in
- na tangencialni površini so nekatere razpoke slabše vidne, razločno pa se jih vidi na

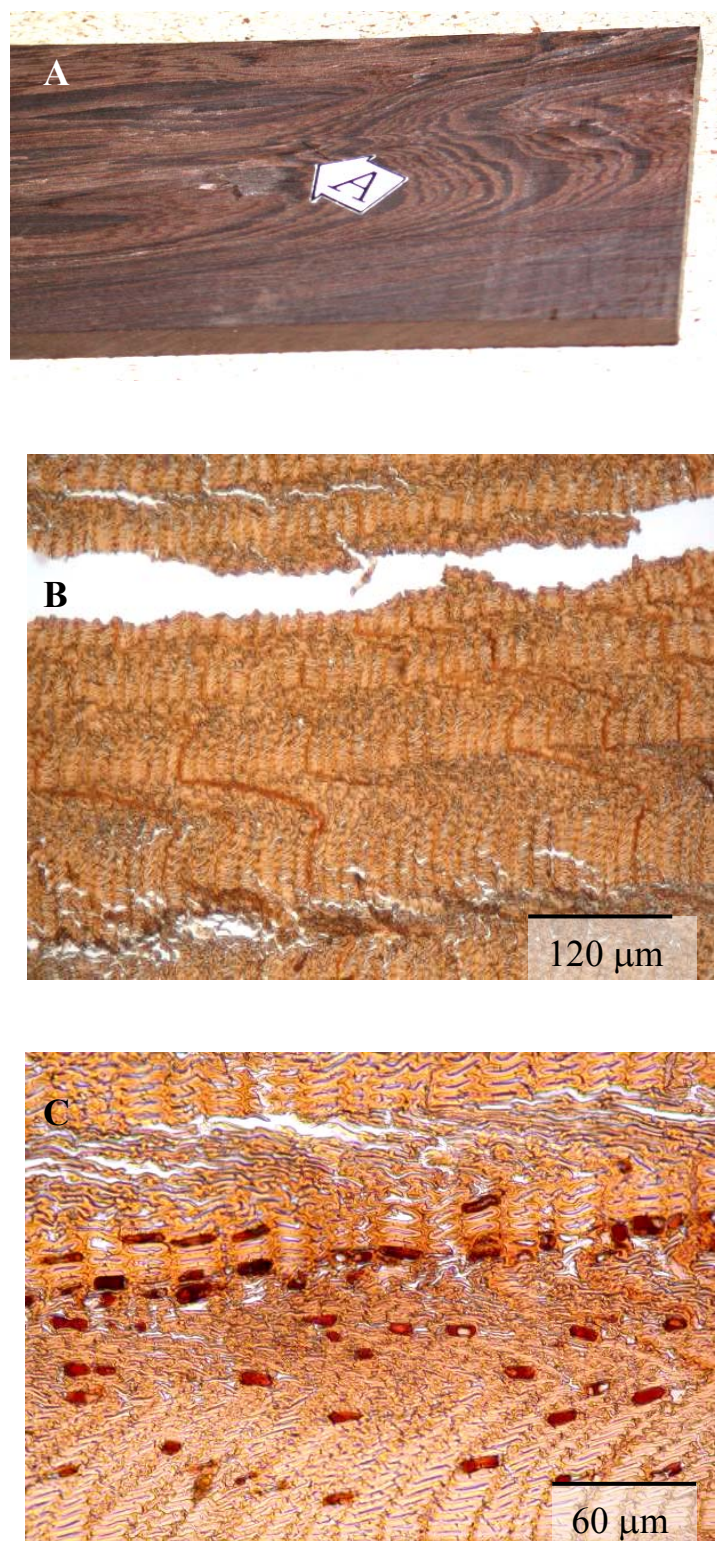
robovih vzorca. Pod mikroskopom vidimo, da je kljub urejeni strukturi tkivo porušeno v tangencialnih in radialnih smereh (sl. 5.15).



Slika 5.1 Značilna deformacija (A) tanjših elementov ksilita ($d = 6\text{mm}$) kot posledica plastne strukture vidne na mikroskopski sliki (B).



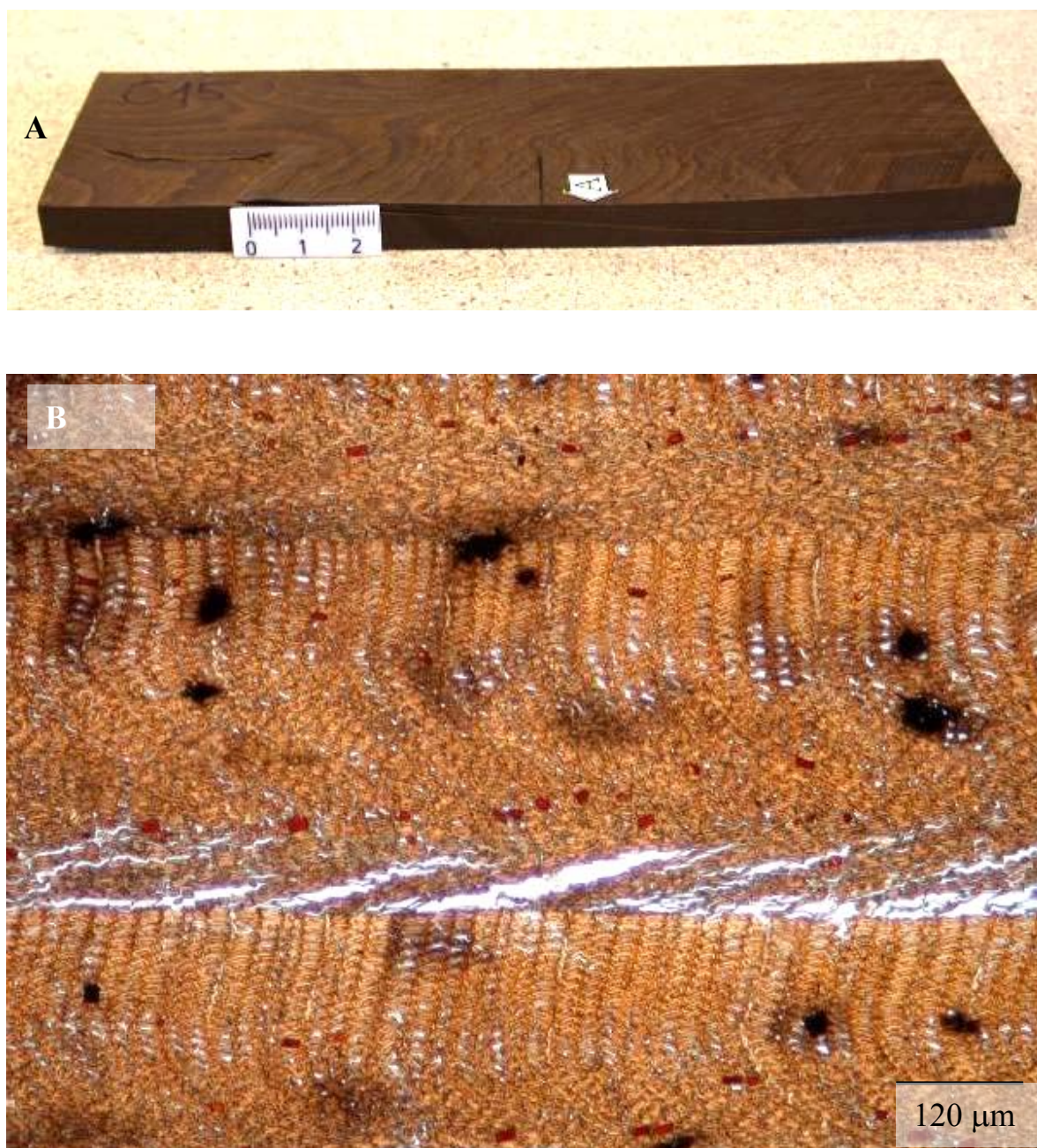
Slika 5.2 Lasaste razpoke na površini ksilita (A). Vzrok je velika razlika med krčenjem ranega in kasnega lesa (B), ali v izrazitih prevalitvah ranega čez kasni les (C).



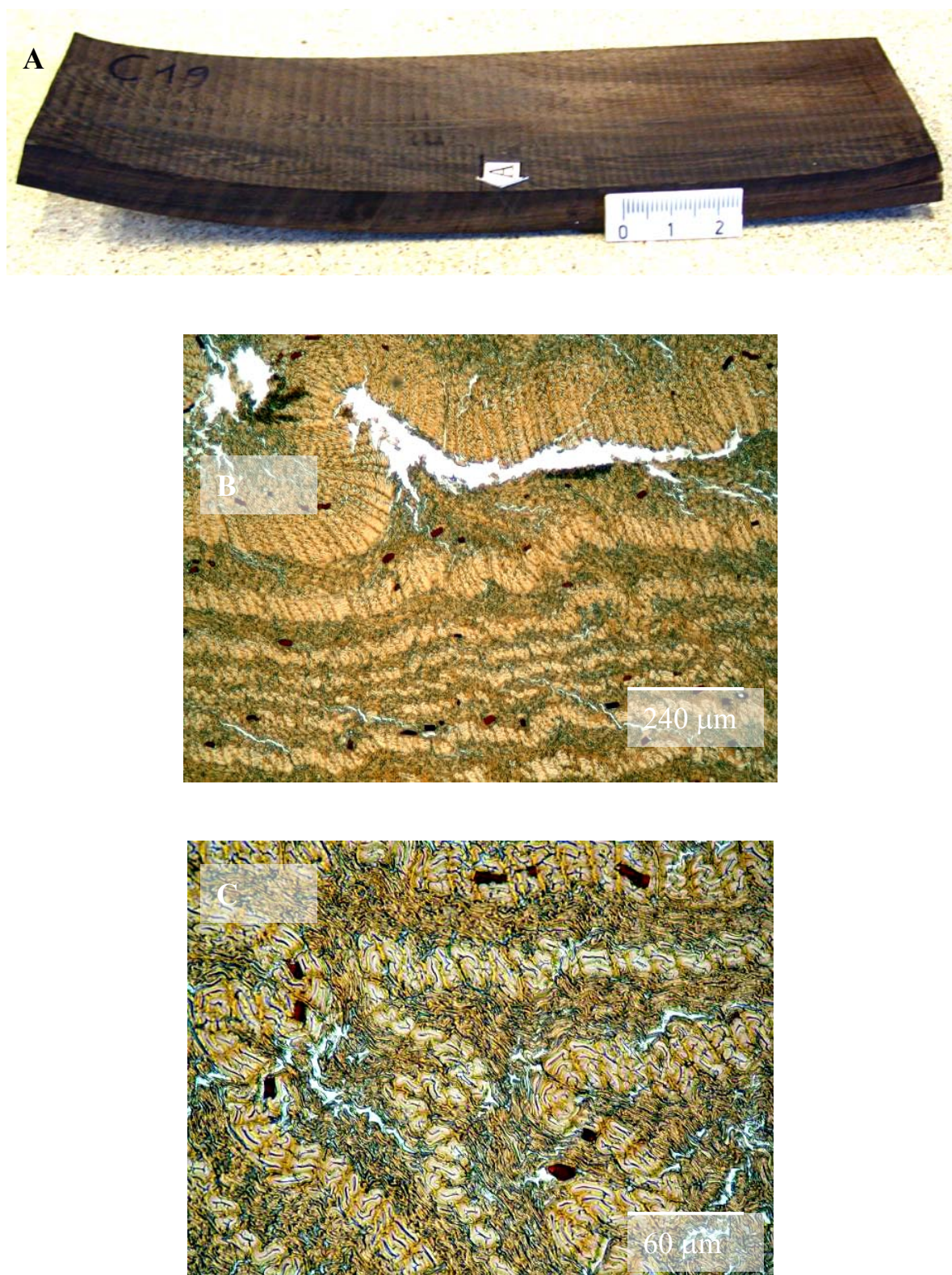
Slika 5.3 Močno deorientiran potek ksilitnih vlaken (A) je posledica močnega gnetenja in vrivanja tkiva (B). Sivkaste lise na so območja polna anorganskih depozitov (C).



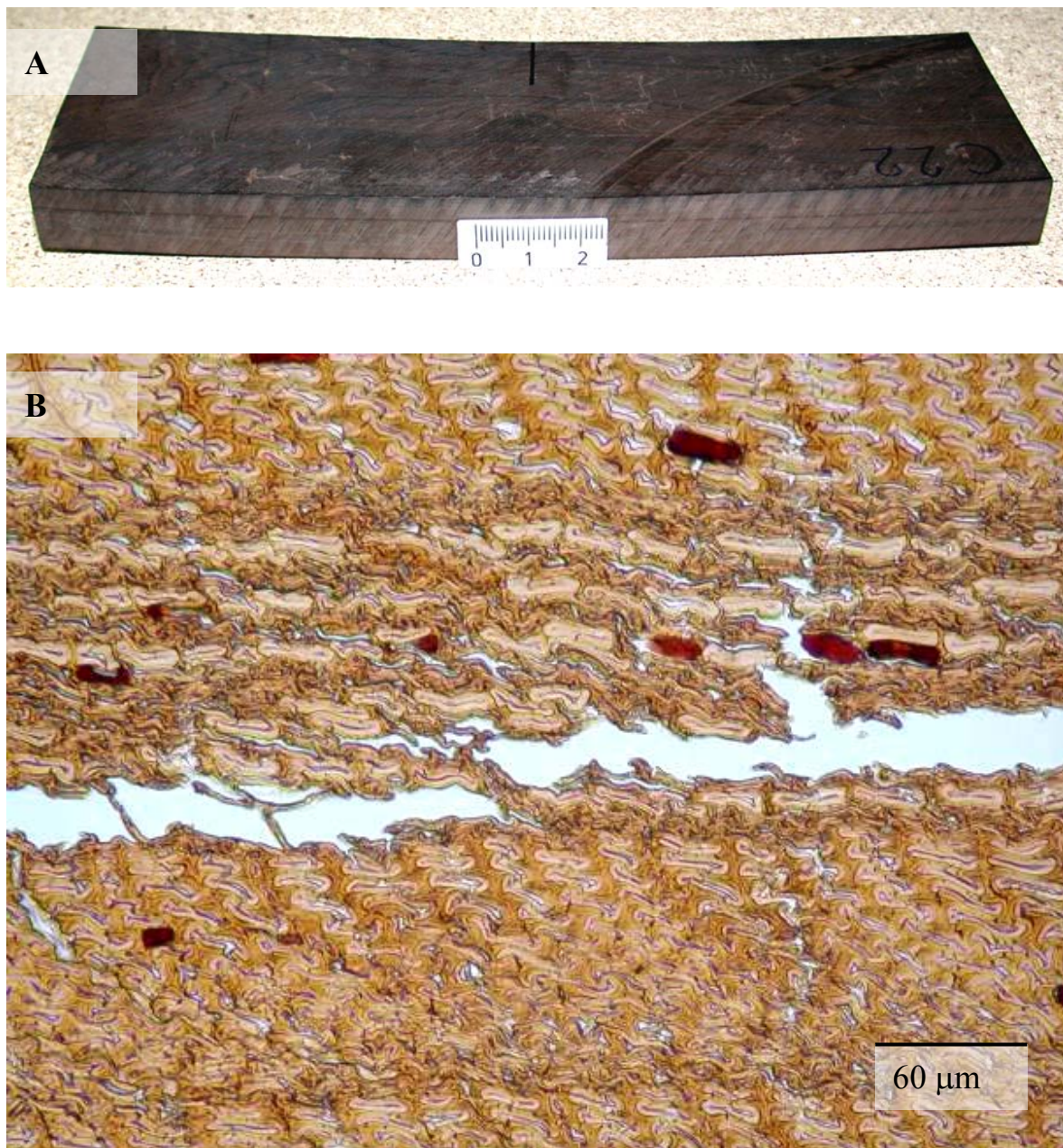
Slika 5.4 Razklanost vzorcev s čelne strani (A) je posledica različne zgradbe posameznih plasti tkiva, ki se med sušenjem različno krčijo in s tem povzročajo notranje napetost (B).



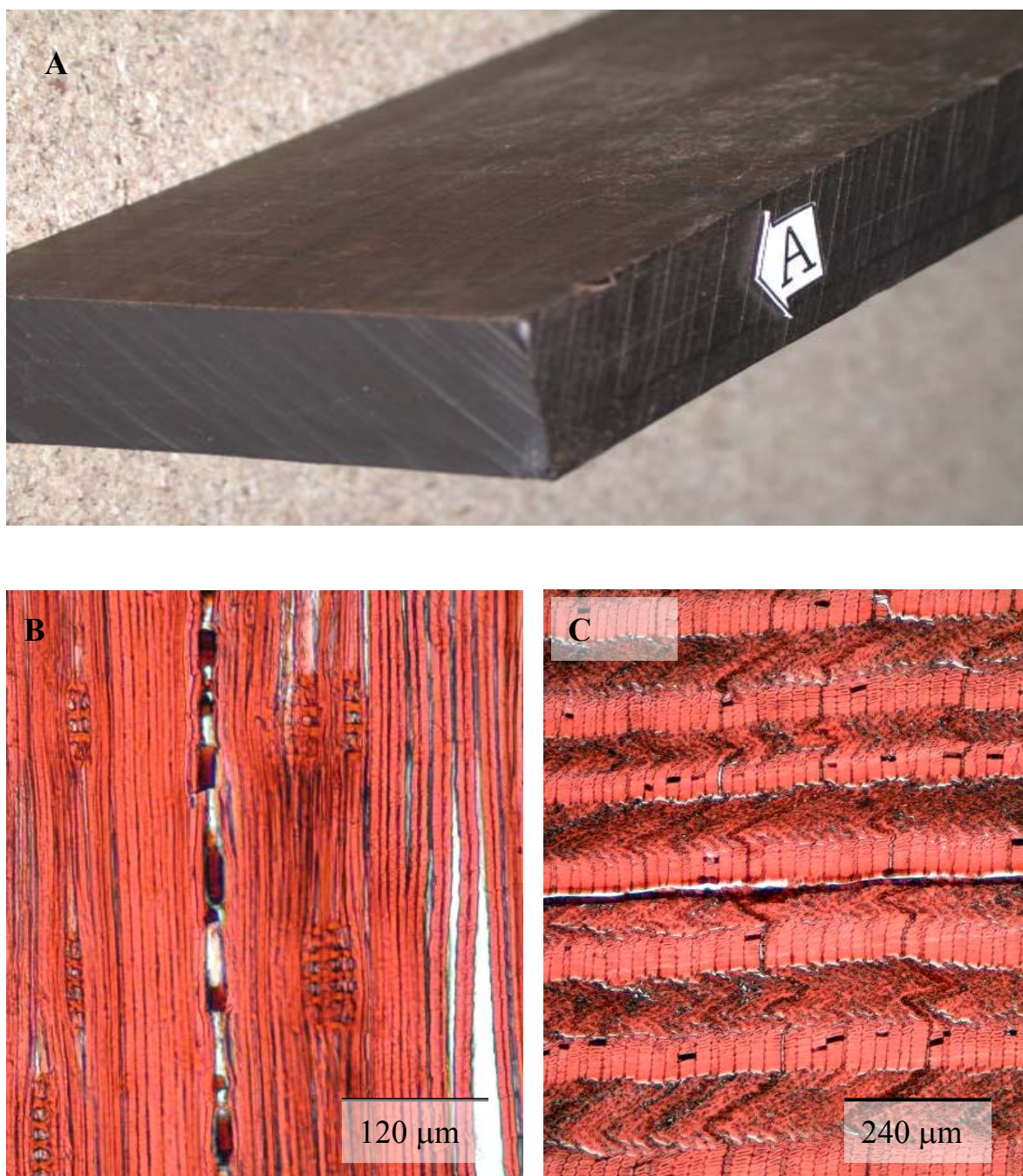
Slika 5.5 Velike razlike in ostri prehodi med ranim in kasnim lesom ter zdrsi ranega lesa (B) oslabijo trdnost ksilita in predstavljajo osnovno mesto porušitve tkiva, ko se ob sušenju pojavijo napetosti (A).



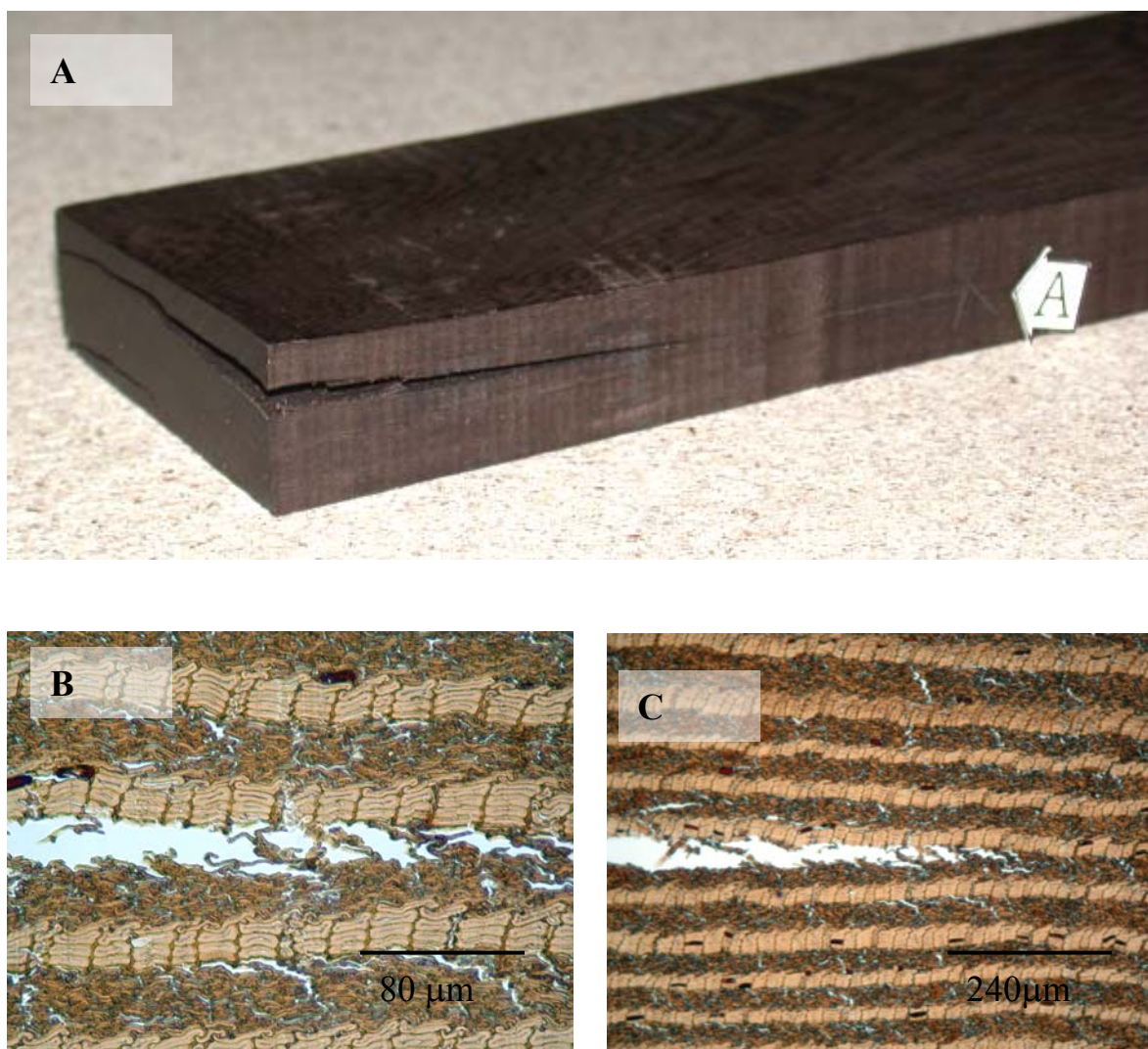
Slika 5.6 Usločenost vzorca (A) se je pojavila zaradi prevalitve tkiva (B in C) kar povzroči spremenjeno intenzivnost krčenja v sušilnem procesu.



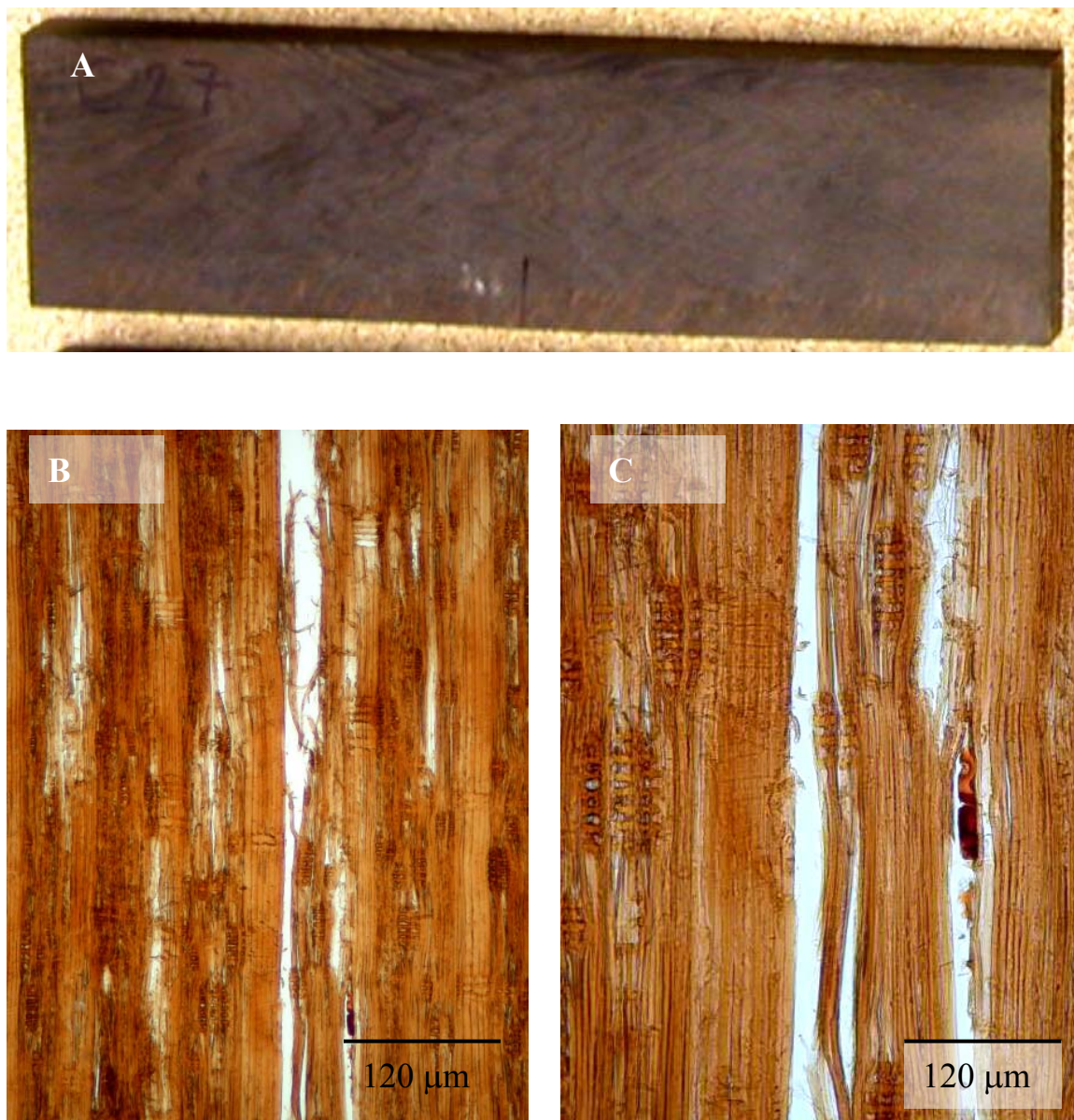
Slika 5.7 Jasno vidna razslojitev na meji med ranim in kasnim lesom v tangencialni smeri (A) zaradi zdrsa nizov močno kolabiranih celic vidnih na mikroskopski sliki (B).



Slika 5.8 Na šibke kohezijske vezi tkiva, ki povečajo verjetnost nastanka razpok (A), vplivajo tudi mineralni vključki (B in C), ki so razporejeni pretežno v tangencialni smeri.



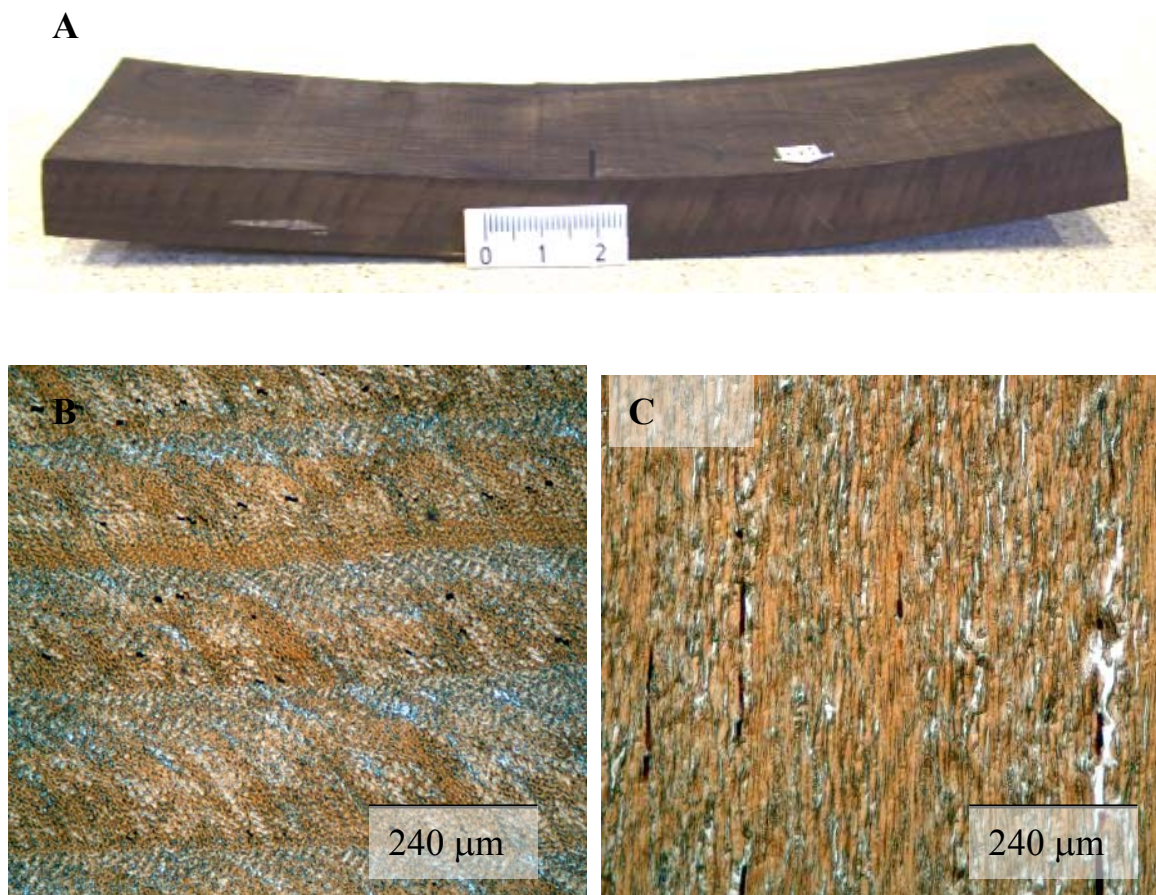
Slika 5.9 Čelne razpoke, ki se pojavijo v tangencialni smeri (A) so posledica večjih skrčkov v radialni kot v tangencialni smeri, ki so posledica deformiranosti celic ranega in kasnega lesa (B in C).



Slika 5.10 Zaradi samo enorednih trakov (B in C) je natezna trdnost v radialni smeri majhna, kar dodatno pripomore k nastanku razpok v tangencialni smeri na meji med ranim in kasnim lesom (A).



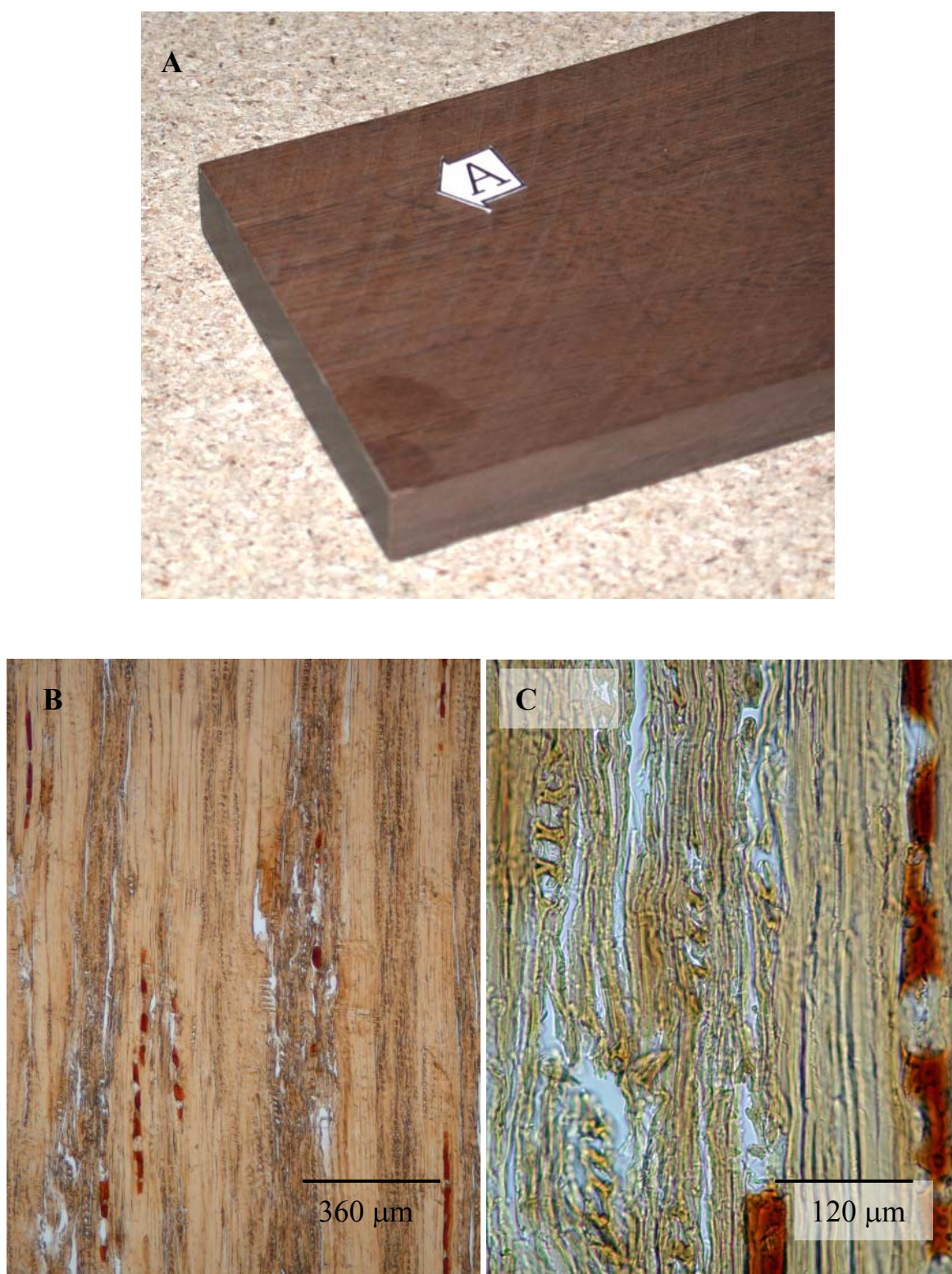
Slika 5.11 Zrušitev celičnih sten je značilna za rani les, kjer so močne strižne napetosti povzročile »zdrse« ranega čez kasni les (B in C).



Slika 5.12 Zaradi različne plastne strukture ksilita po dolžini vzorca (B in C), se med sušilnim procesom pojavi lokasta ukrivljenost (A), ki je posledica različnega krčenja plasti.



Slika 5.13 Nerazpoznavna orientacija večjega števila čelnih razpok (A) je posledica »raztrganega« in prepletenega tkiva (B) ter močnejših kemičnih sprememb.



Slika 5.14 Majhne razpoke v prečni smeri (A) so posledica vzdolžnih napetosti vlaknastega tkiva, ki se pojavijo zaradi različnih intenzitet krčenja v longitudinalni smeri med sušilnim procesom.



Slika 5.15 Na tangencialni površini je razpoka slabše vidna (A), razločna pa je na robovih. Kljub urejeni strukturi je tkivo porušeno v tangencialnih in radialnih smereh (B in C).

Za boljši pregled nad končnimi rezultati sušenja smo izdelali sistem ovrednotenja, kjer smo določili še uporabno površino po sušenju, glede na celotno površino vzorca. Rezultate smo statistično obdelali in jih prikazali z grafom. Največji izkoristek pri elementih debeline 12 in 18 milimetrov smo dobili pri sušenju v klimi z relativno zračno vlažnostjo 88%, to je klima nad nasičeno raztopino cinkovega sufata. Samo pri elementih debeline 6 mm pa je bil izkoristek večji pri sušenju v klimi z relativno zračno vlažnostjo 75%. Izkoristek pri sušenju s povišano temperaturo je malo slabši kot pri normalni temperaturi, vendar je potrebno upoštevati, da je čas sušenja skoraj razpolovljen. Če imamo na razpolago dovolj materiala in le ta ni drag, je za sušenje zagotovo bolj smotrno uporabljati povišano temperaturo.

6 SKLEPI

Z uporabo v lesarstvu uveljavljenih metod smo prišli do naslednjih sklepov:

- Ksilit, ki je nastal iz lesa iglavcev, ki so v preteklosti uspevali pri nas, je doživel velike fizikalne in kemijske spremembe, kar bistveno vpliva na ostale preučevane lastnosti,
- iz sorpcijske krivulje je razvidno, da so ravnovesne vlažnosti ksilita v primerjavi z lesom nekoliko višje, kar pomeni, da se ksilit nekoliko močnejše odziva na spremembe v vlažnosti okolja,
- krčenje ksilita se začne takoj na začetku sušenja in je vseskozi nekoliko večje kot krčenje pri sušenju lesa. Velike probleme povzroča deorientacija tkiv v ksilitu, ki povzroči nastanek številnih deformacij med sušenjem,
- rezultati meritev dimenzijske stabilnosti nam kažejo na veliko razliko med vrednostmi diferencialnega nabrekanja in nabrekovalnega koeficienta v radialni in tangencialni smeri, kar vpliva na bolj pogost pojav deformacij,
- od sušilnih parametrov sta najbolj pomembna ostrina sušenja in temperatura pri kateri se ksilit suši. Za najbolj primerno se je izkazala kombinacija relativno milega sušenja ob povišani temperaturi, ki nam zagotavlja največji izkoristek materiala ob krajšem času sušenja,
- posledice vseh zgoraj naštetih lastnosti so ukrivljenost vzorcev, razpoke, anorganski vključki, porušeno tkivo in močna deorientacija vzorcev. Te napake so pogoste in povzročijo velik izmet materiala ob koncu sušilnega procesa.

7 **POVZETEK (SUMMARY)**

S preučevanjem anatomskih in fizikalnih in mehanskih lastnosti ksilita smo poizkušali izboljšati izkoristek in kakovost sušenja ksilita, ki je litotip rjavega premoga lignita, naši vzorci pa so prišli iz velenjskega premogovniškega bazena.

Anatomske značilnosti smo preučevali z optičnim mikroskopom, preparati pa so bili pripravljeni po standardnih anatomskih metodah. Mikroskopski pregled nam je pokazal, da je ksilit nastal iz lesa iglavcev družine Taxodiaceae ali Cupressaceae, ki so v geološki preteklosti uspevali tudi pri nas. Večino napak na vzorcih lahko pripišemo porušitvam, ki so nastopile tekom nastanka ksilita v zemeljskih globinah. Največ porušitev je opaznih v ranem lesu.

Do fizikalnih, sorpcijskih in krčitvenih lastnosti ter sušilnih karakteristik smo prišli z metodo uravnovešanja vzorcev v klimah z različno relativno zračno vlago. Od fizikalnih lastnosti sta nas zanimali vlažnost, kjer je delež vode v lesu precej bolj enakomeren, kot pri svežem lesu in relativna ter osnovna gostota ksilita, ki sta na splošno primerljivi z najgostejšimi lesnimi vrstami.

Krčenje ksilita v vzdolžni smeri je majhno, vendar večje kot pri lesu, v prečni smeri pa je krčitvena anizotropija ravno nasprotna tisti pri lesu. Krčenje ksilita je približno dva krat večje v radialni kakor v tangencialni smeri, kar je verjetno posledica močnih deformacij celic ranega lesa.

Sorpcijska krivulja ksilita je tako kot pri lesu sigmoidne oblike. Sušilne karakteristike ksilita, ki smo jih dobili s sušenjem v različno ostrih klimah, se od sušilnih karakteristik lesa najbolj razlikujejo na samem začetku sušenja, kjer je pri ksilitu začetni linearni del zelo kratek, kar pomeni, da je v samem materialu zelo malo proste vode.

Količinski izkoristek pri sušenju ksilita je okrog 60%. Opisali smo najbolj pogoste napake, ki se pojavijo pri sušenju. Menimo, da večina napak izhaja iz anomalij v samem ksilitu.

Tem napakam se ne da izogniti tudi z najbolj milim in previdnim sušenjem, zato je potrebno usmeriti dodaten trud v pravilno izbiro materiala.

8 VIRI

Drovenik M. 1982. Nahajališča premogov. Ljubljana, Univerza Edvarda Kardelja v Ljubljani, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo: 120 str.

Gorišek Ž., Geršak M., Velušček V., Čopi T., Mrak C. 1994. Sušenje lesa. Ljubljana, Lesarska založba: 254 str.

Justin B., Markič M. 2005. Mikroskopska analiza velenjskega ksilita. Velenje, ERICo Velenje, Inštitut za ekološke raziskave: 22 str.

Keey, R. B., 1978. Introduction to Industrial Drying Operations. Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, Pergamon Press: 373 str.

Kifetew G., Lindberg H., Wiklund M. 1997. Tangential and radial deformation field measurements on wood during drying. Wood Science and Technology , 31,1:35-44

Skaar, C. 1988. Wood-water relations. Berlin, New York, Springer-Verlag: 283 str.

Yutaka I., Kazutoshi A., Masato M., Katsuhito O., Ikuho I. 2001. Physical and mechanical properties of wood after moisture conditioning. J Wood Sci, 47:185-191