

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Simon HOČEVAR

**ANALIZA VZROKOV ONESNAŽENJA LESNIH
OSTANKOV Z ANORGANSKIMI ONESNAŽILI V
LESNEM PODJETJU**

Diplomski projekt
Visokošolski strokovni študij (1. stopnja)

Ljubljana, 2010

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Simon HOČEVAR

**ANALIZA VZROKOV ONESNAŽENJA LESNIH OSTANKOV Z
ANORGANSKIMI ONESNAŽILI V LESNEM PODJETJU**

DIPLOMSKI PROJEKT
Visokošolski strokovni študij (1. stopnja)

**ANALYSIS OF WOODEN RESIDUES POLLUTION CAUSES
WITH INORGANIC POLLUTANTS IN A WOOD PROCESSING
COMPANY**

B. Sc. THESIS
Professional Study Programmes

Ljubljana, 2010

Diplomski projekt je zaključek Visokošolskega strokovnega študija Tehnologije lesa in vlaknatih kompozitov – 1. stopnje na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Delo je bilo opravljeno na Katedri za tehnologijo lesa Oddelka za lesarstvo, kjer so bile opravljene laboratorijske analize.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenoval prof. dr. Miho Humarja, za recenzenta pa prof. dr. Primoža Ovena.

Mentor: prof. dr. Miha Humar

Recenzent: prof. dr. Primož Oven

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisani se strinja z objavo svojega diplomskega projekta na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je delo ki sem ga oddal v elektronski obliki identično tiskani verziji.

Simon Hočevar

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dv1
DK	UDK 674.8:504.054
KG	les/onesnaževala/XRF/klor/lesni ostanki
AV	HOČEVAR, Simon
SA	Humar, Miha (mentor)/OVEN, Primož (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2010
IN	ANALIZA VZROKOV ONESNAŽEVANJA LESNIH OSTANKOV Z ANORGANSKIMI ONESNAŽEVALI V LESNEM PODJETJU
TD	Diplomski projekt (Visokošolski strokovni študij – 1. stopnja)
OP	VIII, 24 str., 9 pregl., 8 sl., 18 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Zaradi vse večjega povpraševanja po lesu tudi lesni ostanki in odslužen les vse bolj pridobivajo na pomenu. To surovino najpogosteje uporabljamo v energetske namene ali za izdelavo ivernih plošč. Žal je predvsem odslužen les pogosto onesnažen z različnimi kemikalijami (površinski premazi, biocidi, ostanki gradbene ali transportnega materiala, itd). Z željo osvetliti prisotnost anorganskih onesnaževal v odsluženem lesu in lesnih ostankih smo v lesnoindustrijskem podjetju Novoles odvzeli 20 vzorcev ter 2 vzorca vrbovih klonov iz plantaž in jih kvantitativno analizirali z rentgenskim fluorescenčnim spektrometrom (XRF). Vrednosti smo primerjali z mejnimi vrednostmi onesnaževal predpisanimi v naši in EU zakonodaji in skušali pojasniti vzroke za prisotnost onesnaževal v lesu. V lesu smo z metodo XRF določili prisotnost naslednjih elementov: Cl, Cu, Fe, Pb, Zn, Cr, Br. Ugotovili smo, da koncentracija klorovih spojin v večini lesnih ostankov presega mejno vrednost predpisano v Uredbi o predelavi nenevarnih odpadkov v trdno gorivo.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN	Dv1
DC	UDC 674.8:504.054
CX	wood/pollutants/XRF/chlorine/wooden residues
AU	HOČEVAR, Simon
AA	HUMAR, Miha (supervisor)/OVEN, Primož (reviewer)
PP	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB	University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY	2010
TI	ANALYSIS OF WOOD RESIDUES POLLUTION CAUSES WITH INORGANIC POLLUTANTS IN A WOOD PROCESSING COMPANY
DT	B. Sc. Thesis (Professional Study Programmes)
NO	VIII, 24 p., 9 tab., 8 fig., 18 ref.
LA	sl
AL	sl/en
AB	Due to increasing demand for wood even the wooden residues and old wood are gaining importance. The raw material is then used for energy purposes and the production of splinter plates. It is often contaminated with various chemicals (surface coatings, biocides, residues from construction or transport, etc.). Wanting to shed some light on the presence of inorganic pollutants in old wood and wooden residues in a wood processing company (Novoles), we took 20 samples of disused wood and wooden residues, and 2 samples of willow tree clones from plantations, and analysed their quantity with an x-ray fluorescent spectrometer (XRF). We compared the values with the allowed values set by EU legislation, and tried to find reasons for the presence of pollutants in wood. Using the XRF method we determined the presence of the following chemical elements: Cl, Cu, Fe, Pb, Zn, Cr, Br. We discovered that quantity of chloro compounds in most cases exceeded the allowed value prescribed by the Regulation on the processing of innocuous waste into solid fuel.

KAZALO VSEBINE

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA.....	Napaka! Zaznamek ni definiran.
KEY WORDS DOCUMENTATION.....	Napaka! Zaznamek ni definiran.
KAZALO VSEBINE	Napaka! Zaznamek ni definiran.
KAZALO PREGLEDNIC.....	Napaka! Zaznamek ni definiran.
KAZALO SLIK	Napaka! Zaznamek ni definiran.
1 UVOD.....	1
2 PREGLED LITERATURE	2
2.1 ONESNAŽILA V LESU	2
2.2 VZROKI ZA PRISOTNOST ONESNAŽEVAL V LESU	2
2.3 ODSLUŽEN LES IN LESNI OSTANKI	3
2.3.1 Pomen lesnih ostankov	3
2.3.2 Raba lesa v energetske namene.....	3
2.3.3 Raba okroglega lesa od leta 2004 do leta 2006	4
2.3.4 Odslužen les kot surovina za iverne plošče.....	4
2.4 ANORGANSKA ONESNAŽEVALA V ODSLUŽENEM LESU IN LESNIH OSTANKIH	5
2.4.1 Klor	5
2.5 ZAKONSKE OSNOVE UPORABE ODSLUŽENEGA LESA	5
2.6 PLANTAŽE HITRORASTOČIH LESNIH VRST.....	6
2.7 TEORETIČNE OSNOVE SPEKTOMETRIJE ŽARKOV X	7
2.7.1 Osnove delovanja rentgenskega fluorescenčnega spektrometra XRF.....	7
2.7.2 Kvalitativna in kvantitativna analiza	8
2.7.3 Uporabnost metode	8
2.8 PREDSTAVITEV PODJETJA NOVOLES	8
3 MATERIALI IN METODE	10
3.1 MATERIALI.....	10

3.1.1	Vzorci skorje.....	10
3.1.2	Vzorci lesnih ostankov iz primarne obdelave.....	10
3.1.3	Vzorci masivnega lesa	10
3.1.4	Vzorci lesnega prahu.....	10
3.1.5	Ostanki lesnih ploščnih kompozitov	11
3.1.6	Vzorci vrbovega lesa iz plantaž.....	11
3.2	METODE.....	11
3.2.1	Sušenje vzorcev.....	11
3.2.2	Mletje posušenih vzorcev	12
3.2.3	Priprava tablet za analizo XRF	13
3.2.4	XRF analiza	14
4	REZULTATI IN RAZPRAVA.....	15
4.1	VSEBNOST ONESNAŽEVAL V SKORJI	15
4.2	VSEBNOST ONESNAŽEVAL ODVZETIH NA MESTU PRIMARNE OBDELAVE LESA.....	16
4.3	VSEBNOST ANORGANSKIH ONESNAŽEVAL V VZORCIH LESA ODVZETIH NA MESTU OBDELAVE MASIVNEGA LESA.....	17
4.4	VSEBNOST ANORGANSKIH ONESNAŽEVAL V PRAHU IZ LAKIRNICE.....	17
4.5	VSEBNOST ANORGANSKIH ONESNAŽEVAL V LESNIH PLOŠČNIH KOMPOZITIH.....	18
4.6	VZORCI VRBOVEGA LESA S PLANTAŽ	19
5	SKLEPI.....	21
6	POVZETEK.....	22
7	VIRI.....	23
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Vzroki za prisotnost posameznih onesnažil v odsluženem lesu in povprečne vrednosti posameznih kemijskih elementov v neobdelanem lesu (Humar, 2008).....	3
Preglednica 2: Meje vrednosti za vsebnost nevarnih snovi v lesu, ki je obdelan z zaščitnimi sredstvi in premazi (EPF. 2004; UL RS 57/2008; Humar, 2009)	6
Preglednica 3: Koncentracija onesnaževal v vzorcih skorje.....	15
Preglednica 4: Koncentracija onesnaževal v vzorcih primarne obdelave	17
Preglednica 5: Koncentracija onesnaževal v vzorcih masivnega lesa	17
Preglednica 6: Koncentracija onesnaževal v vzorcih prahu iz lakirnice	18
Preglednica 7: Koncentracija onesnaževal v vzorcih iz ostankov lesnih plošč	18
Preglednica 8: Povprečna koncentracija posameznih onesnaževal v lesnoindustrijskem podjetju Novoles.....	19
Preglednica 9: Povprečna koncentracija onesnaževal v vrbovih (inge in tora) iz plantaže	19

KAZALO SLIK

Slika 1: Laboratorijski sušilnik vzorcev (Kambič)	11
Slika 2: Laboratorijski mlin (Retch).....	12
Slika 3: Mini krožni žagalni stroj (Proxxon)	12
Slika 4: Laboratorijska stiskalnica Chemplex.....	13
Slika 5: Stisnjene tablete za analizo XRF	13
Slika 6: Rentgenski fluorescenčni spektrometer (Oxford instruments)	14
Slika 7: Prikaz odpadle bukove skorje na skladišču hlodovine	16
Slika 8: Prikaz kupa raznega odpadnega lesnega materiala za energetske uporabe	19

1 UVOD

Zaradi tehnološkega razvoja ogrevalnih sistemov (moderne kotli na sekance in pelete), povpraševanja v velikih energetskih sistemih (termoelektrarne), potreb nekaterih sektorjev lesne industrije (proizvodnja vlaknenih in ivernih plošč) in povečanega izvoza v tujino postajajo lesni ostanki vse pomembnejša surovina, ki bo v prihodnosti še pridobivala svoj pomen (Piškur in Krajnc, 2009).

Lesni ostanki postajajo vedno pomembnejša surovina tako za energetske potrebe kot tudi za izdelavo ivernih plošč. Po podatkih Gozdarskega inštituta Slovenije letno v Sloveniji nastane od 650.000 ton do 850.000 ton lesnih ostankov (Piškur in Krajnc, 2009).

Ocenjuje se, da se 57 % lesnih ostankov porabi v energetske namene, 24 % pa za proizvodnjo lesnih ploščnih kompozitov (Krajnc in sod., 2008).

Uporabo lesnih ostankov v največji meri omejuje prisotnost onesnaževal, ki jih vnesemo v les, na žagarskem obratu, z biocidno zaščito po poseku in med transportom, obrabne kovine, itd. (SIST-TS CEN/TS 14961, 2004; Merl, 2004). Med lesne ostanke predvsem preko odsesovalnega sistema zaidejo tudi primesi, ki niso nujno povezane z obdelavo lesa, kot so smeti, zemlja, prah, sol, itd. (SIST-TS EN/TS 14961, 2004; Krook in sod., 2006; Humar, 2008 in 2009).

Poleg tega v Evropi proizvajalci uporabljajo vedno več neustreznega odsluženega lesa. Glavni vzroki za to so vedno višje cene (Peek, 2004). Ocenjujemo, da bo v prihodnje pomen odsluženega lesa samo še naraščal.

V okviru tega diplomskega projekta smo osvetlili problematiko onesnaževanja s klorovimi spojinami. Pri nekontroliranem sežiganju lesa, kontaminiranega s klorom, lahko nastanejo zelo strupeni dioksini. V primeru, da sežigamo les, ki vsebuje veliko težkih kovin, le te ostanejo v pepelu. Takšnega pepela ne smemo odlagati na običajna odlagališča, temveč na posebna odlagališča, ki pa jih v Sloveniji ni (Humar, 2008).

V zadnjem obdobju je na področje porabe lesnih ostankov v energetske namene močno posegla Uredba o predelavi nenevarnih odpadkov v trdno gorivo. Ta dokument predpisuje mejne koncentracije posameznih onesnaževal v lesnih ostankih za uporabo v industrijskih kotlih. Še posebej nizka je mejna vrednost za klor, zato bomo v sklopu tega diplomskega projekta skušali osvetliti kje v industrijskem procesu lahko pride do onesnaževanja s klorovimi spojinami.

Cilj naloge je določiti koncentracijo izbranih anorganskih onesnaževal v ostankih izbranega lesnopredelovalnega podjetja.

2 PREGLED LITERATURE

2.1 ONESNAŽILA V LESU

Zaradi vedno večjega povpraševanja po lesu vedno bolj pridobiva na pomenu tudi odslužen les, ki ga najpogosteje uporabljamo v energetske namene ali za izdelavo ivernih plošč. To surovino smo med uporabo pogosto onesnažili z različnimi kemikalijami (površinski premazi, biocidi, ostanki gradbenega materiala, itd), ki nam povzročajo težave po koncu življenske dobe (Humar, 2008).

Največ težav v odsluženem lesu na splošno povzročajo spojine arzena. V Veliki Britaniji ocenjujejo, da bo leta 2020, kar 8 % vsega odsluženega lesa impregniranega s pripravki CCA, ki vsebujejo tudi arzen. V kolikor takšen les sežigamo pri temperaturah višjih od 275 °C, arzen preide v plinasto agregatno stanje in skozi dimnik onesnaži okolico. V Veliki Britaniji in ZDA poročajo o zelo pogostih rakavih obolenjih dihal pri ljudeh, ki so za ogrevanje in pripravo hrane uporabljali takšen les (Townsend in Solo Gabriele, 2006). Na srečo smo v Sloveniji pripravke na tej osnovi umaknili iz uporabe že pred skoraj 20 leti (Pohleven, 1998), tako da je pri nas odsluženega lesa zaščitene s takimi pripravki relativno malo. Večjo težavo pa v Sloveniji povzroča les onesnažen s težkimi kovinami in spojinami klora. Pri nekontroliranem sežiganju lesa kontaminiranega s klorom lahko nastajajo zelo strupeni dioksini. V primeru, da sežigamo les, ki vsebuje veliko težkih kovin pa te ostanejo v pepelu, ki ga ne smemo odlagati na vsa odlagališča, temveč le na posebna odlagališča, ki pa jih v Sloveniji primanjkuje. Pogosto se dogaja, da nevedni domači kurjači takšen pepel posujejo po domačem zelenjavnem vrtu (Humar, 2008).

2.2 VZROKI ZA PRISOTNOST ONESNAŽEVAL V LESU

Vzroki za prisotnost onesnažil so lahko različni. Glavni vzrok se velikokrat skriva v dejstvu, da želimo v praksi preseči slabosti lesa z uporabo takšnih ali drugačnih kemikalij. Pogosto so to biocidi, sikativi v površinskih premazih ali lepila (preglednica 1). Velikokrat pa ne pride do onesnaževanja namenoma. Les skladiščen ob cesti v zimskem času pogosto nenamerno poškropimo z vodno raztopino natrijevega klorida in s tem v les vnašamo nezaželene klorove ione (Humar, 2010).

Kot smo že omenili, so pogost vzrok onesnažilom v lesu tudi dodatki površinskim premazom. Ti dodatki so navadno služili kot sikativi. V te namene so se najpogosteje uporabljale svinčeve, stroncijeve in cinkove spojine. Te spojine so bile lahko tudi sestavine pigmentov. Poleg sikativov so v novejših premazih prisotne še titanove spojine, ki služijo kot UV zaščita (Petrič, 2008).

Preglednica 1: Vzroki za prisotnost posameznih onesnažil v odsluženem lesu in povprečne vrednosti posameznih kemijskih elementov v neobdelanem lesu (Humar, 2008)

Onesnažila	Vzroki za prisotnost v odsluženem lesu	Povprečna vrednost v lesu (ppm)
Cl	Biocidi v zaščitnih pripravkih za les kontaminacija med skladiščenjem ali transportom zaradi soljenja cest, klorirana voda za izdelavo plošč in ostanki mas.	1000
Cr	Vezava biocidnih učinkovin v les, antioksidanti v površinskih premazih, ostanki motornih olj in obraba kovin zaradi mehke obdelave.	1
Fe	Korozija jekla v stiku z lesom, obraba kovin zaradi mehanske obdelave.	25
Cu	Biocidi v zaščitnih pripravkih za les.	2
Zn	Dodatek v površinskih premazih.	10
Br	Ostanki protipožarnih premazov.	
Pb	Dodatek v površinskih premazov, kontaminacija med transportom in dodatek v plastiki.	2
Ca	Ostanki gradbenega materiala.	900
Ni	Obraba kovin zaradi mehanske obdelave (mletje) ter ostanki motornih olj.	0,5
As	Biocidi v zaščitnih pripravkih za les.	<0,1
Mo	Ostanki motornih olj.	
Sn	Biocidi v zaščitnih pripravkih za les.	
Cd	Dodatek v površinskih premazih ter dodatek v plastiki laminatov.	0,1
Ti	Antioksidant v površinskih premazih.	<20

2.3 ODSLUŽEN LES IN LESNI OSTANKI

2.3.1 Pomen lesnih ostankov

Lesni ostanki postajajo vedno pomembnejša surovina tako za energetske potrebe kot tudi za izdelavo ivernih plošč. Po podatkih Gozdarskega inštituta Slovenije letno v Sloveniji nastane od 650.000 ton do 850.000 ton lesnih ostankov (Piškur in Krajnc, 2009). Ocenjuje se, da se 57 % lesnih ostankov porabi v energetske namene, 24 % pa za proizvodnjo lesnih ploščnih kompozitov (Krajnc in sod., 2008).

2.3.2 Raba lesa v energetske namene

Raba okroglega lesa v energetske namene je skoraj izključno vezana na porabo v gospodinjstvu za ogrevanje stanovanjskih površin ter za segrevanje sanitarne vode in kuhanje. Neposredna raba okroglega lesa v večjih energetskih objektih je zanemarljiva (4.000 m³). Večji biomasni energetski sistemi (sistemi sočasne proizvodnje elektrike in toplote, daljinski sistemi za ogrevanje naselij ter sistemi za proizvodnjo procesne toplote v industriji) uporabljajo kot gorivo predvsem lesne ostanke in odslužen les (ZGS, 2005).

Z vidika doseganja zastavljenih ciljev pri rabi obnovljivih virov energije bi bilo treba oceniti potencialne količin odsluženega lesa, ki bi ga lahko smotrno porabili za proizvodnjo energije v skladu z zakonodajo.

Potrebno bi bilo s čim večjo vnetostjo promovirati kaskadno rabo lesa, ki je z vidika emisij toplogrednih plinov optimalna. Kaskadna raba lesa pomeni, da se, npr. kakovosten okrogel les najprej porabi za proizvodnjo masivnega pohištva, ki se ga po koncu življenske dobe lahko uporabi še za druge proizvode, zadnja vrsta rabe pa je uporaba za proizvodnjo energije. Nacionalne politike in strategije bi zato morale usklajeno promovirati in pospeševati kaskadno rabo lesa za izdelke in za proizvodnjo energije (npr. Piškur in Krajnc, 2008).

2.3.3 Raba okroglega lesa od leta 2004 do leta 2006

Ocena rabe lesa v referenčnem obdobju temelji na modelu tokov okroglega lesa v Sloveniji za leto 2004. Zaradi nihanj v proizvodnji in v rabah okroglega lesa smo obravnavali povprečje za referenčno obdobje 2004 – 2006. Uvoz in izvoz okroglega lesa je predstavljen ločeno. Domača raba okroglega lesa je vključena delno v rabo v predelovalnih dejavnostih, večinoma pa v energetske rabe. Uradno smo v Sloveniji v obdobju 2004 - 2006 proizvedli povprečno 2.821.000 m³ okroglega lesa (neto). Povprečna letna raba okroglega lesa v predelovalnih dejavnostih v obdobju 2004 – 2006 je bila 2.491.000 m³, za proizvodnjo energije pa smo v referenčnem obdobju v povprečju porabili še 1.100.000 m³ (Piškur in Krajnc, 2009).

Poraba okroglega lesa pri poslovnih subjektih je skoncentrirana pri žagarskih obratih (70 %) in pri proizvodnji celuloze (18 %). Večina lesa, ki ga predelajo poslovni subjekti, izvira iz slovenskih gozdov, le 15 % se ga uvozi predvsem za proizvodnjo celuloze, ivernih in vlaknenih plošč. Sektorji predelave lesa, kjer je uvoz pomemben vir surovine, so proizvodnja celuloze (50 %), proizvodnja furnirja (40 %), raba drugega industrijskega lesa (50 %) in proizvodnja ivernih ter vlaknenih plošč (29 %). Industrijska raba okroglega lesa, ki izvira iz slovenskih gozdov, je skoncentrirana pri žagarskih obratih, ki porabijo skoraj 80 % razpoložljivih količin (Piškur in Krajnc, 2008).

2.3.4 Odslužen les kot surovina za iverne plošče

Veliko odsluženega lesa se uporablja tudi za izdelavo ivernih plošč. Enotnih standardov o mejnih vrednostih za onesnažila v kontaminiranem lesu ni. Ker se veliko odsluženega lesa (EU – 3 milijone ton/letno) se predvsem v Belgiji, Španiji, Nemčiji, Italiji, Veliki Britaniji in na Danskem porabi za izdelavo ivernih plošč (Van Acker in Van Riet, 2005) je Evropska federacija proizvajalcev ivernih plošč za vzhodno surovino postavila prostovoljne standarde, ki pripisuje maksimalne koncentracije anorganskih onesnažil v odsluženem lesu. Kljub temu proizvajalci uporabljajo vedno več neustreznega odsluženega lesa. Glavni vzrok za to so vedno višje cene lesa na trgu (Peek, 2004).

Načeloma anorganski biocidi v ivernih ploščah ne predstavljajo velike nevarnosti za uporabnike, vendar menim, da bi le ta moral biti obveščen ali kupljeno pohištvo vsebuje ostanke strupov ali ne. Eden izmed najpomembnejših argumentov, zakaj se kupci še odločajo za les, je ravno občutek, da je to naraven, okolju prijazen material (Humar, 2008).

2.4 ANORGANSKA ONESNAŽEVALA V ODSLUŽENEM LESU IN LESNIH OSTANKIH

Ko les odsluži svoj namen, se ga še dokončno izkoristi za energetske potrebe ali za izdelavo ivernih plošč. V odsluženem lesu se skriva ogromno onesnaževal (Cl, Cr, Fe, Cu, Zn, Br, Pb,...), ki lahko škodijo okolju, predvsem če se ta les izkoristi v energetske potrebe. Eden od pomembnejših onesnaževal je klor, saj se je v večjih raziskavah izkazalo, da klor presega najpogosteje predpisane mejne vrednosti.

Jasno je, da onesnaževanje lesa s klorom pride na več načinov in sicer: soljenje cest in servisnih površin, klorirana voda, biocidi, katalizatorji v lepilih, PVC ali tudi kot naravno prisoten klor v lesu (Humar, 2010).

Ne izključujejo se vzroki za prisotnost ostalih onesnaževal (preglednica 1). V proizvodnji so to pogosto biocidi, sikativi, ko se les zaščiti s površinskimi premazi ali uporabe lepila. Velikokrat pa ne pride do onesnaževanja namenoma. Les skladiščen ob cesti v zimskem času pogosto namenoma poškopimo z vodno raztopino natrijevega klorida in s tem v les vnašamo nezaželene klorove ione.

2.4.1 Klor

Pri sežiganju ligno-celuloznih materialov, onesnaženih s klorom, lahko nastanejo zelo strupeni dioksini (Hartner, 2005), zato onesnaženje s klorom zelo zmanjšujejo možnost nadaljne uporabe lesnih ostankov in odsluženega lesa (Humar, 2010). Še posebej problematično je sežiganje s klorom onesnaženih surovin, ki vsebujejo aromatske obročje, kot je les ali premog. Pri tem nastanejo dioksini.

Dioksini se akumulirajo v maščobnem tkivu ljudi in živali in s tem povzročajo številne zdravstvene težave. Zato onesnaženje s klorom zelo zmanjšuje možnost nadaljnje uporabe lesnih ostankov in odsluženega lesa (Timbrell, 2008).

Klor je kemični element, ki ima v periodnem sistemu simbol Cl in atomsko število 17. Ta plin je halogen iz 17. skupine, zelenkasto rumen, dvainpolkrat težji od zraka, z močnim vonjem. Masovno se je uporabljal tudi kot bojni strup, predvsem v prvi svetovni vojni. Predvsem je imel bolj posledice kot psihološki učinek do uporabe prvih plinskih mask, ko se je njegova učinkovitost skoraj povsem izničila. Je močan oksidant, belilo, in dezinfekcijsko sredstvo. V stiku z natrijem se burno spaja v natrijev klorid (navadno sol). Človeško telo vsebuje klor in sicer 1,2 g na kilogram telesne teže. V odraslem človeškem telesu, ki tehta 80 kg je tako 96 g klora. Kot del kuhinjske soli in drugih spojin ga je v naravi dovolj in je potreben za večino oblik življenja. Dodajajo ga tudi kot čistilno sredstvo za pitno vodo in bazene (wikipedija, 2010).

2.5 ZAKONSKE OSNOVE UPORABE ODSLUŽENEGA LESA

Odslužen les najpogosteje uporabljamo v energetske namene ali za izdelavo ivernih plošč. To surovino smo med uporabo pogosto onesnažili z različnimi kemikalijami, kot so površinski premazi, biocidi, ostanki gradbenega materiala, itd. To področje uravnava Uredba 57/2008

določa pogoje za predelavo biomase v trdno gorivo, ter pogoje za predelavo nenevarnih odpadkov v trdno gorivo. Uredba predpisuje maksimalne dovoljene vrednosti izbranih onesnažil v lesu za energetske namene. Kot v primer maksimalne dovoljene vrednosti v lesu za energetske namene je prikazano v preglednici 2.

Preglednica 2: Mejne vrednosti za vsebnost nevarnih snovi v lesu, ki je obdelan z zaščitnimi sredstvi in premazi (EPF, 2004; UL RS 57/2008; Humar, 2009)

Onesnaževalo		Mejne vrednosti za obdelan les** (ppm)	Priporočila EPF* (ppm)
As	(arzen)	3	25
Cd	(korm)	/	50
F	(fluor)	30	100
Hg	(živo srebro)	0,4	2,5
PCP	(pentaklorofenol)	/	0,5
Cl	Brez PVC oplemenitenja	150	1000
	S PVC oplemenitenjem	350	
Cr	(krom)	1	25
Fe	(železo)	/	/
Cu	(baker)	/	40
Zn	(cink)	/	/
Br	(brom)	/	/
Pb	(svinc)	/	90
Cd	(kadmij)	/	50

*EPF, 2004

** (UL RS 57/2008)

Preglednica 2 nam prikazuje maksimalne mejne vrednosti posamezne spojine, ki ne sme presegati vsebnost nevarnih snovi v naravnem lesu.

Prisotnost onesnaževal v lesnih ostankih v Sloveniji obravnavata dva dokumenta, ki obravnavata meje onesnaževal za različne rabe: standard (priporočilo) EPF (EPF, 2004) in Uredba o predelavi nenevarnih odpadkov v trdno gorivo (2008) (Uredba). Priporočilo EPF (EPF, 2004) je nastalo na podlagi zahtev za igrače (SIST-TP CEN/TR 13387, 2005. Izdelki za otroke – Varnostna navodila). V preteklih raziskavah (Humar, 2008, 2009) se je izkazalo, da predpisane mejne vrednosti v lesnih ostankih najpogosteje presega klor.

2.6 PLANTAŽE HITRORASTOČIH LESNIH VRST

Potrebe po lesu v energetske namene se povečujejo. Zunajgozdni nasadi hitrorastočih drevesnih ali grmovnih vrst dajejo velik hektarski donos lesne biomase ter ne posegajo v naravne gozdove. Hitrorastoče drevesne in grmovne vrste, kot so topol, vrba, breza, jelša, kostanj, robinija (so drevesne vrste z velikim letnim prirastkom in sposobnost po sečnji

ponovne rasti iz panja) s kratko obhodnjo so zelo hitre rasti in količine biomase zanimive za zunajgozdno sajenje na marginalnih zemljiščih, na slabo ali neizkoriščenih (opuščenih) kmetijskih površinah oz. na površinah, kjer kmetijska proizvodnja ni rentabilna. (Krajnc, 2009).

Plantaže hitrorastočih vrst se pogosto nahajajo tudi na degradiranih območjih, kjer zaradi onesnaženosti tal ne moremo pridelovati živil. V te namene so še posebej primerne deponije jalovine, pepela, komunalnih odpadkov, itd. Pri tem pa se postavlja vprašanje, koliko težkih kovin.

2.7 TEORETIČNE OSNOVE SPEKTOMETRIJE ŽARKOV X

2.7.1 Osnove delovanja rentgenskega fluorescenčnega spektrometra XRF

Rentgenska spektrometrija temelji na vzbujanju atoma s hitrimi elektroni ali z rentgenskimi žarki ter na nastanku novega karakterističnega žarčenja (Veber, 2007).

Z elektroni vzbujaemo v primarni rentgenski spektrometriji, ki je pomembna predvsem za analizo zelo majhnih površin (tehnika elektronske mikrosonde) in za določevanje lahkih elementov (primarna rentgenska spektrometrija). Najbolj pogosta pa je rentgensko fluorescenčna tehnika, pri kateri obsevamo preiskovani vzorec s primarnim rentgenskim žarkom iz rentgenske cevi ter merimo valovno dolžino in intenziteto sekundarnega sevanja, ki je značilno za element v vzorcu (Veber, 2007).

Rentgenski spekter:

Rentgenski žarki so del elektromagnetnega spektra med 0,1 Å - 100 Å, v rentgenski fluorescenci se dela predvsem z žarki dolžine 0,1 Å – 15 Å (Veber, 2007).

Če obsevamo atome elementa s pospešenimi elektroni, α delci ali fotoni, lahko vzbudimo elektrone notranjih elektronskih orbital. Praznina na teh orbitalah se nemudoma zapolni s prehodom elektronov iz energetske višjih nivojev. Posledica teh prehodov je emisija karakteristične rentgenske svetlobe, katere energija ustreza energetskim razlikam posameznih elektronskih stanj. Spektralne črte rentgenske svetlobe označimo s simboli kot so npr. NiK, FeK, FeL, CuL, itd. Simboli predstavljajo kemijski element; K, L, M, N so oznake elektronskih lupin grške črke pa lupine/podlupine s katerih prehajajo elektroni. Številke označujejo intenzitete črt v posamezni seriji, npr. K je intenzivnejši od NiK (Veber, 2007).

Če obsevamo atome elementa s pospešenimi elektroni, dobimo pri določenih pogojih rentgenski spekter. Tak spekter bi sevala rentgenska cev z volframovo anodo pri različnih delovnih napetostih. Meje valovne dolžine so odvisne od energije pospešenih elektronov (od napetosti med katodo in anodo) in so neodvisne od materiala, iz katerega je anoda. Zvezni spekter je posledica serije trkov med elektroni in atomi, ki sestavljajo anodo. Pri teh trkih elektroni zavirajo in oddajajo svojo kinetično energijo kot elektromagnetno valovanje (Veber, 2007).

2.7.2 Kvalitativna in kvantitativna analiza

Rentgenski spekter je primeren za kvalitativno analizo, saj vsaka črta določa navzočnost elementa v vzorcu. V primerjavi z emisijko spektralno analizo pa je rentgenska fluorescenčna kvalitativna analiza manj občutljiva, ker so meje detekcije slabše. Pri enkratnem snemanju spektra (nespremenjeni eksperimentalni pogoji) se težko določi elemente pod 0,01 % (Veber, 2007).

Najvažnejša je uporaba rentgenske fluorescenčne spektrometrije v kvalitativni analizi. Detektor postavimo na spektralno črto elementa in merimo intenziteto določen čas ali do določenega števila impulzov (T). Relativna statistična napaka je podana z $1/\sqrt{t}$ pri 5000 impulzih/s in času merjenja 3 minute relativna napaka 0,1 %. Zaradi nestabilnosti cevi in ostalih delov instrumenta navadno znaša 0,25 % (Veber, 2007).

Večje pa so možnosti sistematičnih napak. Za analize namene je mogoče le relativno vrednotenje rezultatov s pomočjo umeritvenih krivulj, ki jih dobimo s standardnimi vzorci. Razlike med standardnim in analiznim vzorcem, ki se kažejo predvsem v nehomogenosti vzorca, površinskih neenakomernosti in različni kemični sestavi, vplivajo na pravilnost dobljenih rezultatov. Da bi zmanjšali razliko v absorpciji in velikosti delcev v preiskovalnih vzorcih, uporabljamo tehniko taljenja in raztapljanja vzorca, v mnogih primerih pa vpliv elementov, ki motijo, korigiramo matematično (Veber, 2007).

2.7.3 Uporabnost metode

Z metodo lahko določamo vse elemente od F (9) do U (92) v prašnatih, trdnih in tekočih vzorcih. Meje zaznavnosti so za elemente z atomskim številom $20 \cdot 10^{-4} \%$ do $40 \cdot 10^{-4} \%$ (1 ppm) in za elemente od $Z = 40 \cdot 10^{-3} - 90 \cdot 10^{-3}$ (10 ppm), vendar na splošno smatramo, da je rentgenska fluorescenca primerna predvsem za višja koncentracijska območja (0,01 % - 70 %). Meja zaznavnosti na splošno tudi zelo odvisna od osnovnega elementa (matriksa), v organskih spojinah in lahkih matriksah (npr. aluminiju, lesu, papirju) lahko določamo nizke koncentracije elementov kot v težkih matriksih (jeklo, cement, zlitine) (Veber, 2007).

Izdelava standardnega postopka je navadno dolgotrajna, zato je metoda primerna predvsem za analizo večjega števila vzorcev, še posebno pa za elemente v višjih koncentracijah. Rentgenska fluorescenčna analiza lahko zato uspešno nadomesti tako imenovane klasične mokre postopke (Veber, 2007).

Rentgenska fluorescenčna analiza se je obnesla v analizi kompliciranih vzorcev, kjer je elementna sestava zapletena in odpovejo klasična ločenja: v jeklarstvu za analizo rud, ferozlitin, legiranih jekel in žlinder, v barvni metalurgiji, industriji silikatov in cementa (celotna analiza) in geološki analizi. Njena uporabnost pa sega tudi v analizo organskih in anorganskih produktov, v medicini in biologijo, analizo živil, vode in zraka (Veber, 2007).

2.8 PREDSTAVITEV PODJETJA NOVOLES

Tovarna vezanih plošč, deluje v okviru Novolesa, delniške družbe, kot profitni center. Njena glavna dejavnost je proizvodnja vezanih plošč, vse bolj pa se uveljavlja tudi proizvodnja polizdelkov za pohištveno industrijo. Polizdelki so večinoma krivljeni elementi iz več slojev

furnirja ali več slojev tankih ivernih ali vlaknenih plošč. Za svoj proizvodni program porabi tovarna letno okoli 20.000 m³ hlodovine, od katere predstavlja 95 % bukovina ostalih 5 % pa smrekovina, hrastovina in delno tudi les akacije. Surovino dobavljajo največ domači gozdarji GG Novo mesto, sledijo pa GG Ljubljana in GG Celje. Privatnega odkupa nimajo, ker imajo vso nabavo organizirano preko gozdnih gospodarstev, ki imajo dobro organizirano mrežo privatnega odkupa. Kar se tiče lesa hrasta, akacije ali polizdelkov, iščejo kupce tudi na Balkanu (Hrvaška, Bosna,...), kjer poskušajo odkupit surovino z nižjo ceno.

Zaradi vse večjega izkoriščanja gozdov včasih pa tudi zaradi problemov s plačili, se kvaliteta hlodovine vsako leto slabša. To se odraža na manjšanju premerov hlodovine, ki je eden od glavnih dejavnikov izkoristka pri furnirskih vezanih ploščah, kot tudi v vse večjem številu napak lesa oblika debla, grče, pojav reakcijskega lesa, juvenilni les, biotska in abiotska poškodovanja.

Vendar pa je po drugi strani Novoles vse bolj pod pritiskom prodajnega trga, ki je vse bolj zasičen s temi izdelki iz vzhodne Evrope in daljnega vzhoda, ki ponujajo vse cenejše izdelke in se kupci vse bolj preusmerjajo na te trge. Kupci zahtevajo vse boljšo kvaliteto izdelkov, ki pa jo lahko zagotovijo le s popolnim obvladovanjem celotnega proizvodnega procesa (www.Novoles.si).

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

V slovenskem podjetju Novoles smo v letu 2010 pridobili 20 vzorcev iz različnih stopenj proizvodnega procesa. V mesecu maju smo prvič vzorčili raznolike oblike ostankov od žagovine, oblancev, lubja, praha, ostružkov in ostalih ostankov (oplemenitene vezane plošče, širinsko in dolžinsko lepljene plošče, furnir, laminat, iverne plošče, itd.), ki se je nabiral na kupu za mletje ter nadaljnje energetske potrebe. Večino vzorčenega lesa je bukovine, za tem pa sledi hrastovina in les akacije, ki so bili v tistem času uvoženi iz tujine. Bukovina je v veliki večini izvirala iz domačih gozdov. Vsak vzorec posebej smo shranili v PE vrečke in jih označili. Drugič smo vzorčili v mesecu juniju.

3.1.1 Vzorci skorje

Vzorke skorje smo odvzeli v skladišču hlodovine, kjer smo odvezemali direktno iz več kot šest posameznih hlodov iste drevesne vrste zaradi približka realnemu povprečju. Odvezemali smo iz drevesnih vrst bukove, hrastove in akacijeve hlodovine. Izjemoma smo odpadlo bukovno skorjo odvzeli tudi iz tal skladišča hlodovine (slika 7).

3.1.2 Vzorci lesnih ostankov iz primarne obdelave

Vzorčena oblika lesnih ostankov je bila večinoma žagovina odvzeta iz izpihovalnega sistema pri procesu primarne obdelave ter direktni odvzem izpod žaginih listov na čelilni postaji (prvi vstop hlodovine v primarni proces) in žaginih listov primarnih tračnih žagalnih strojev.

Oblanci so bili odvzeti ob štiristranskem skobeljnem stroju. V tem lesnem podjetju se je v času vzorčenja večinoma obdeloval bukov les. Vzorčili smo tudi ostružke rezkane češnje, ki pa ni šla skozi primarni obhod tega podjetja, ampak je bila naročena od drugod.

3.1.3 Vzorci masivnega lesa

Hrastov in akacijev les je bil odvzet iz skladišča hlodovine, s tem da je bil akacijev les odvzet iz večih hlodov, je bil hrastov les odvzet iz čela samo enega hloda zaradi oteženosti odvzema. Bukov les je bil odvzet iz treh posameznih desk in treh posameznih zložajev v decimirnici. Te vzorce smo med sabo pomešali. Vzorci širinsko lepljene plošče pa so bili odvzeti iz kontejnerja ostankov na oddelku lepilnice.

3.1.4 Vzorci lesnega prahu

Vzorci lesnega prahu so bili odvzeti iz vreč, ki so del odsesovalnega sistema na oddelku lakirnice. Kot vse ostale vzorce smo tudi lesni prah odvzeli v dveh različnih obdobjih (v mesecu maju in mesecu juniju), da smo dobili reprezentativno povprečje.

3.1.5 Ostanki lesnih ploščnih kompozitov

Ostanki oplemenitenih vezanih plošč ter ostanki hrastovega furnirja so izdelava lesnoindustrijskega podjetja v katerem smo odvezemali vzorce. Iverne plošče in laminati so nabave iz tujih podjetij in tudi tej ostanki so se nabrali na kupu za mletje (slika 8) ter nadaljnje energetske potrebe. Vsi vzorci so bili odvzeti iz celotnega kupa za mletje v mesecu maju in mesecu juniju.

3.1.6 Vzorci vrbovega lesa iz plantaž

V raziskavo smo vključili dva klona vrbe (*Salix. sp.*) (inge in tora). Vzorci vrbe so bili nabrani na večjih mestih plantaže, da smo dobili reprezentativen vzorec. Vzorci vrbe so imeli debela premera od 4 mm do 12 mm in dolžine okoli 2 m.

Kot vsi ostali vzorci sta bila tudi vrbi inge in tora sušena v sušilniku Kambič (slika 1) ter zmleta z laboratorijskim mlinčkom (slika 2). Za vsak klon vrbe (inge in tora) posebej so bile stisnjene s pomočjo laboratorijske stiskalnice (slika 4) tri tablete za analizo XRF.

3.2 METODE

3.2.1 Sušenje vzorcev

Vzorci smo najprej posušili v sušilniku Kambič (103 ± 2 °C). S tem smo preprečili delovanje gliv in po drugi strani poenotili vlažnost lesa. Poleg tega tudi mletje zahteva suhe vzorce (slika 1).



Slika 1: Laboratorijski sušilnik vzorcev (Kambič)

3.2.2 Mletje posušenih vzorcev

Posušene vzorce smo zmleli v laboratorijskem mlinu Retch (slika 2). Velikost zmletih delcev je bila manjša od 1 mm. Če je bil vzorec večje velikosti ali visoke trdote (hrast, akacija), smo jih pred mletjem razžagali na laboratorijskem krožnem žagalnem stroju (slika 3). Vsak mleti vzorec smo pretresli v posamezno označen stekleni kozarček. Po mletju smo mlin skrbno očistil, da ni prišlo do nezaželenih kontaminacij.



Slika 2: Laboratorijski mlin (Retch)



Slika 3: Mini krožni žagalni stroj (Proxxon)

3.2.3 Priprava tablet za analizo XRF

Ko so bili vzorci zmleti, smo s stiskalnico Chemplex (slika 4) iz prahu izdelali tablete za analizo XRF. Zmleti vzorec smo stisnili s tlakom 12 bar in tlak vzdrževali 10 minut. Za vsak vzorec smo pripravili po tri vzporedne tablete premera 32 mm in debeline okoli 6 mm (slika 5). Vzorci v obliki tablet so bili pripravljeni za nadaljnje analize.



Slika 4: Laboratorijska stiskalnica Chemplex



Slika 5: Stisnjene tablete za analizo XRF

3.2.4 XRF analiza

Za izbrane elemente (Cl, Cr, Cu, Fe, Zn, Br in Pb) smo pripravili umeritvene krivulje in z rentgenskim fluorescenčnim spektrometrom (XRF, TwinX, Oxford instruments) kvantitativno analizirali lesne vzorce. Večino meritev smo izvedli s PIN detektorjem ($U = 26 \text{ kV}$, $I = 115 \mu\text{A}$, $t = 300 \text{ s}$). Prisotnost klora smo pri istih pogojih določili s proporcionalnim detektorjem v helijevi atmosferi. (slika 6). Nato smo še posamično pregledali spektre in izvedli še kvalitativno analizo. Vsebnost B in F zaradi tehničnih omejitev spektrometra nismo spremljali.

Iz treh vzporednih meritev smo s pomočjo programske opreme Microsoft Excel izračunali povprečne vrednosti.



Slika 6: Rentgenski fluorescenčni spektrometer (Oxford instruments)

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 VSEBNOST ONESNAŽEVAL V SKORJI

V skladišču hlodovine, kjer se dostavi in prevzema pripeljana hlodovina smo nabrali vzorce skorje (slika 7). V skladišču hlodovine žerjavist sortira hlodovino po vrsti lesa (bukev, akacija, hrast...). V vzorcih skorje je zaznanega ogromno železa (preglednica 3), saj je hlodovina od začetka spravila veliko v stiku z različnimi jeklenimi izdelki, kot so spravila z gozdnimi traktorji, spravilo z verigo po vlaki do gozdnih poti, prevzem s transportnimi tovornjaki na prikolico (železne klešče, ki oprimejo hlod, prikolica obdana z jeklom). To so verjetno najpomembnejši vzroki za visoke koncentracije železa v skorji. V skorji smo določili med 200 ppm in 339 ppm železa (preglednica 3). V posameznih vzorcih smo določili tudi visoke koncentracije klora. Zanimivo je, da je koncentracija klora nihala med 0 ppm in 646 ppm. Predvidevamo, da je najpomembnejši vzrok visokim koncentracijam klora v skorji zaradi soljenja cest in ostalih transportnih površin. Verjetnost kontaminacije s klorom potrjuje dejstvo, da smo vzorčili kmalu po zimskem obdobju. Predvidevamo, da v letnem času zasledimo manjši delež klora. Najvišjo koncentracijo klora smo zaznali v skorji akacije. Ta rezultat sovпада z domnevo o izvoru klora, saj naj bi bila glede na informacije, akacija pripeljana iz tujine (Balkan) v zimskem času in naj bi se s klorom onesnažilo med transportom. Po drugi strani v skorji bukeve ni bilo zaznati klora. Tudi ta rezultat je razumljiv, saj smo skorjo vzorčili na sveže pripeljani, najbolj čistemu delu bukove hlodovine. Pri starejših vzorcih bukove skorje smo zaznali višje koncentracije klora (250 ppm). Večina bukove skorje je prekrita z mahom. Bukova skorja z mahom prestreže tudi mejne vrednosti ostalih onesnaževal in ne le klora (preglednica 3). Glede, na to da je bil hlod, iz katerega smo odvzeli vzorce v stiku s tlemi, je možno da se je skorja onesnažila tudi preko zemlje. V kolikor bi želeli preveriti to domnevo, bi morali analizirati tudi vzorce zemlje, kar pa ni bil namen naše raziskave.

Preglednica 3: Koncentracija onesnaževal v vzorcih skorje

skladišče hlodovine-skorja	Onesnaževala	Cl	Cr	Cu	Fe	Zn	Br	Pb
	skorja bukeve	0	35	0	212	0	0	0
	skorja bukeve z mahom	250	25	0	339	3	0	1
	skorja hrasta	24	44	0	228	0	0	0
	skorja akacije	646	25	0	201	0	0	0

*koncentracija 0 pomeni, da je koncentracija analiziranih elementov pod mejo detekcije spektrometra XRF



Slika 7: Prikaz odpadle bukove skorje na skladišču hlodovine

4.2 VSEBNOST ONESNAŽEVAL ODVZETIH NA MESTU PRIMARNE OBDELAVE LESA

Vzorci žagovine smo nabrali na čelilni žagi (prva postaja od skladišča hlodovine), na primarni tračni žagi ob žaginem listu in na koncu izpihovalnega sistema ki je povezan s celotno postajo žagarskega obrata, kjer se hlodovina razžaguje v žaganice različnih debelin. Vse vzorce žagovine smo nabrali pri obdelavi bukovega lesa.

V teh vzorcih smo zaznali bistveno nižje koncentracije anorganskih onesnaževal kot v skorji. Očitno je, da skorja ne ščiti lesa le pred biotskimi dejavniki razkroja, temveč tudi pred onesnaževanjem. Opazili pa smo nekaj izjem. V nekaj vzorcih smo zaznali nekoliko povišane koncentracije Fe (62 ppm). Vzrok temu je verjetno obraba orodij in transportnega sistema. V enem vzorcu smo zaznali tudi povečano koncentracijo broma (11 ppm). Brom se uporablja predvsem v protipožarnih premazih. Možno je, da se je med obdelavo odkrušil del protipožarne zaščite stroja. Poleg tega smo v nekaj vzorcih zaznali tudi povišane koncentracije svineca. Po navedbah literature je glavni vzrok za onesnaževanje s svincem transport (preglednica 4).

Preglednica 4: Koncentracija onesnaževal v vzorcih primarne obdelave

žaga-primarna obdelava	Onesnaževala	Cl	Cr	Cu	Fe	Zn	Br	Pb
	čelilna žaga-bu	5	0	0	61	0	0	1
	izpihvalni sistem-bu	0	0	0	62	0	0	1
	debelinsko skobljanje-bu	0	0	0	0	0	0	2
	rezkanje češnje	0	0	0	0	0	11	2
	primarna tračna žaga-bukev	0	0	0	0	0	0	2

*koncentracija 0 pomeni, da je koncentracija analiziranih elementov pod mejo detekcije spektrometra XRF

4.3 VSEBNOST ANORGANSKIH ONESNAŽEVAL V VZORCIH LESA ODVZETIH NA MESTU OBDELAVE MASIVNEGA LESA

V to skupini smo poleg masivnega lesa prišteli tudi širinsko lepljeno ploščo izdelano iz parjene, tehnično sušene bukovine. Pri analizi širinsko lepljene plošče smo v analizo vključili tudi lepilni spoj.

Iz rezultatov je razvidno, da les praktično ne vsebuje višjih koncentracij onesnaževal. Koncentracije večine analiziranih elementov je bila pod mejo detekcije. Edina izjema so v enem primeru bromove spojine (širinsko lepljene plošče). Ocenjujemo, da je vzrok povišani koncentraciji broma abrazija protipožarne zaščite na strojih. Edino povišano koncentracijo analiziranih onesnaževal smo zaznali pri železu. V nekaterih primerih smo zaznali povišane koncentracije železa (hrastov les 143 ppm): menimo, da je do kontaminacije prišlo od abrazije in korozije, ki jo še posebej pospešuje kisel hrastov les (preglednica 5).

Preglednica 5: Koncentracija onesnaževal v vzorcih masivnega lesa

masiva	Onesnaževala	Cl	Cr	Cu	Fe	Zn	Br	Pb
	širinsko lepljena plošča	0	0	0	12	0	3	2
	hrastov les	0	0	0	143	0	0	1
	akacijev les	0	0	0	10	0	0	0
	decimirana bukev	0	0	0	13	0	0	0

*koncentracija 0 pomeni, da je koncentracija analiziranih elementov pod mejo detekcije spektrometra XRF

4.4 VSEBNOST ANORGANSKIH ONESNAŽEVAL V PRAHU IZ LAKIRNICE

Prah smo nabrali iz vreč, ki so del odsesovalnega sistema. Te vreče prestrežejo fine delce lakov in lesnih vlaken. Majhna količina prahu se nabere tudi izven vreče zaradi slabega tesnila. Ko smo drugič vzorčili prah, je bilo deževno vreme in zaradi tega je bil namočen tudi prah, vendar ni večje razlike koncentracije onesnaževal med suhim in z deževnico namočenim prahom. Po rezultatih sodeč prah iz lakirnice vsebuje večje koncentracije klora (342 ppm), kroma (11 ppm), bakra (12 ppm), železa (159 ppm), cinka (377 ppm) in broma (20 ppm) (razpredelnica 3). Vzrok za povečane koncentracije onesnaževal so lesni premazi, abrazija strojne opreme in obraba brusnega papirja (preglednica 6).

Preglednica 6: Koncentracija onesnaževal v vzorcih prahu iz lakirnice

Onesnaževala	Cl	Cr	Cu	Fe	Zn	Br	Pb
prah	336	12	16	139	321	26	3
prah-dež	349	9	8	179	432	14	2

*koncentracija 0 pomeni, da je koncentracija analiziranih elementov pod mejo detekcije spektrometra XRF

4.5 VSEBNOST ANORGANSKIH ONESNAŽEVAL V LESNIH PLOŠČNIH KOMPOZITIH

Najvišjo koncentracijo onesnaževal vsebuje vzorec križno lepljene vezane plošče iz lesa smreke in bukve. Ta vzorec vsebuje najvišjo koncentracijo klora (732 ppm). Takoj za tem ji sledi iverna plošča (699 ppm). Točni vzroki za tako močno kontaminacijo niso znani. Glede na to da se plošče transportirajo v zaprtih vozilih, je malo verjetno, da bi do kontaminacije prišlo med transportom. Verjetnejši vzrok za kontaminacijo je lepilna mešanica, uporabljena za izdelavo teh kompozitov. Za utrjevanje nekaterih lepil se namreč še vedno uporabljajo kloridi. Vzrok za povišano koncentracijo klora pri iverni plošči pa je uporaba onesnažene surovine za izdelavo. Tudi lesnit, hrastov furnir in vezana plošča iz bukovega lesa so bile nabrane iz kupa (slika 8) za mletje in koriščenje v energetske namene, vendar niso vsebovale toliko klora kot vezana plošča oziroma iverne plošče (preglednica 6).

Preglednica 7: Koncentracija onesnaževal v vzorcih iz ostankov lesnih plošč

ostanki lesnih plošč	Onesnaževala	Cl	Cr	Cu	Fe	Zn	Br	Pb
	vezana plošča bu-sm	732	0	1	5	1	0	2
	ivp	699	0	2	159	10	0	2
	lesonit	80	0	0	109	12	0	2
	hr fur	80	0	0	34	0	0	3
	sloj. Vezana plošča-bu	20	0	0	1	0	0	2

*koncentracija 0 pomeni, da je koncentracija analiziranih elementov pod mejo detekcije spektrometra XRF

Poleg klora, so nekateri kompoziti vsebovali še povišane koncentracije železa in cinka. Vzork za povišani koncentraciji teh elementov je po vsej verjetnosti obraba in korozija jeklenih delcev.



Slika 8: Prikaz kupa raznega odpadnega lesnega materiala za energetske uporabe
(za kupom je naprava za mletje)

Na podlagi podatkov v preglednici 9 smo izračunali povprečne vrednosti onesnaževal v lesnoindustrijskem podjetju Novoles. Iz preglednice 7 je jasno razvidno, da je v lesnih ostankih največ klora (161 ppm), sledi mu železo (95 ppm) in cink (39 ppm).

Preglednica 8: Povprečna koncentracija posameznih onesnaževal v lesnoindustrijskem podjetju Novoles

Onesnaževala	Cl	Cr	Cu	Fe	Zn	Br	Pb
Povprečje	161	7	1	95	39	3	1

*koncentracija 0 pomeni, da je koncentracija analiziranih elementov pod mejo detekcije spektrometra XRF

4.6 VZORCI VRBOVEGA LESA S PLANTAŽ

Za primerjavo smo v raziskavo vključili še dva plantažna klona vrb (*Salix. sp.*), ki uspevata na deponiji pepela. Vzorci vrb so bili nabrani na večjih mestih plantaže, da smo dobili reprezentativen vzorec. Vzorci vrb so bili odvzeti na močno degradiranem zemljišču (deponije pepela), kjer je gojenje kulturnih rastlin prepovedano.

Preglednica 9: Povprečna koncentracija onesnaževal v vrbovih (inge in tora) iz plantaže

plantaže vrb	Onesnaževala	Cl	Cr	Cu	Fe	Zn	Br	Pb
	inge	67	0	0	45	61	0	1
	tora	8	2	3	54	65	0	1
	Povprečje	38	1	2	50	63	0	1

*koncentracija 0 pomeni, da je koncentracija analiziranih elementov pod mejo detekcije spektrometra XRF

Iz podatkov v preglednici 9 je razvidno, da vrbov les iz deponije pepela in sadre (kalcijev sulfat z vezano kristalno vodo) ne vsebuje veliko klora, po drugi strani pa vsebuje višje koncentracije železovih in cinkovih spojin. Ta podatek nakazuje, da bi te klone vrbov lahko uporabili za biorudarjenje ali fitoremediacijo.

5 SKLEPI

V slovenskem podjetju Novoles smo med mesecem majem in mesecem junijem 2010 pridobili 20 vzorcev iz različnih stopenj proizvodnega procesa. Nabirali smo raznolike vzorce od žagovine, oblancev, lubja, praha, ostružkov in ostalega odpadnega materiala (oplemenitene vezane plošče, širinsko in dolžinsko lepljene plošče, furnir, laminat, iverne plošče, itd.), ki se je nabiral na kupu za mletje ter nadaljnje energetske potrebe.

Večinoma lesa iz lesnih vzorcev je bukovine, za tem pa sledi hrastovina in les akacije, ki so bili v tistem času uvoženi iz tujine. Bukovina je v veliki večini izvirala iz domačih gozdov. Vzorcena sta bila tudi vrbova klona (inge in tora) odvzeta iz plantažnih nasadov.

V lesnih ostankih nabranih v podjetju Novoles smo v povprečju določili 161 ppm klora, 95 ppm železa, 39 ppm cinka, 7 ppm kroma, 3 ppm broma in 1 ppm bakra in svinca. Najbolj so bili onesnaženi ostanki s primarne obdelave ter lakirnice, najmanj pa vzorci iz masivnega lesa iz proizvodnje.

Vzrok onesnaževanja v lesnih vzorcih iz lesnopredelovalnega podjetja Novoles je izpostavljenost polizdelkov ali hlodovine med transportom (soljenje cest, zemlja, stik s kovino, itd.), ter onesnaževanje med industrijskim procesom, kot so kovinski ostružki žaginega lista, skobeljne glave, transportnih valjev, lepila, klorirana voda, itd.

V vrbovem lesu iz plantažnih nasadov smo v povprečju določili 63 ppm cinka, 50 ppm železa, 38 ppm klora, 2 ppm bakra, 1 ppm kroma in svinca ter 0 ppm broma.

6 POVZETEK

Lesne ostanki postajajo vedno pomembnejša surovina. Večina ostankov se porabi v energetske namene ali pa iz njih izdelajo iverne plošče. To surovino smo med uporabo pogosto onesnažili z različnimi kemikalijami (površinski premazi, biocidi, lepila, stik s kovinami pri transportu, itd.), ki nam povzročajo težave po koncu življenjske dobe.

V zadnjem obdobju je na to področje močno posegla Uredba o predelavi nenevarnih odpadkov v trdno gorivo. Ta dokument predpisuje mejne koncentracije posameznih onesnaževal v lesnih ostankih za uporabo v industrijskih kotlih. Še posebej nizka je mejna vrednost za klor, zato bomo v sklopu tega diplomskega projekta skušali osvetliti kje v industrijskem procesu lahko pride do onesnaženja s klorovimi spojinami

Z namenom osvetliti prisotnost anorganskih onesnaževal v lesu za energetske potrebe, smo v podjetju Novoles odvzeli 20 vzorcev in 2 vzorca vrbovih klonov iz plantaž in jih kvantitativno analizirali z rentgenskim fluorescenčnim spektrometrom (XRF). Te vrednosti smo primerjali z mejnimi vrednostmi posameznih onesnaževal, ki jih je določila Uredba o predelavi nenevarnih odpadkov v trdno gorivo.

Iz izbranih podatkov je razvidno, da najbolj izstopa element klor. Klor je v nekaterih vzorcih zelo presegel dovoljeno koncentracijo, kot jo predpisuje Uradni list RS-57/2008. Glede na pojavljanje onesnažil v lesu največkrat zaznamo klor in železo.

7 VIRI

- EPF Industry standard. 2004. The use of recycled wood for wood. Based panels: Bruselj: 3
- Hartner H. 2005. Incineration of metal. Organics preserved timber
- Humar M. 2008. Anorganska onesnažila v odsluženem lesu in ploščah iz dezintegriranega lesa. Les, 60: 98 – 102
- Humar M. 2010. Vsebnost klora v lesnih ostankih slovenske pohištvene industrije. Les, 60: 56 – 102 str.
- Humar M. 2009. Vsebnost anorganskih onesnažil v lesnih ostankih slovenske pohištvene industrije. Les, 60: 354 – 357
- IPCC. 2007. Climate change 2007 - Synthesis Report. An Assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change: 73
- Klor. Wikipedija: prosta enciklopedija. <http://sl.wikipedia.org/wiki/Klor> (6.9.2010)
- Krajnc N., Piškur M., Premrl T. 2008. Strokovne podlage za opredelitev definicij in kategorizacijo lesne biomase za proizvodnjo zelene elektrike. Ljubljana: Gozdarski inštitut Slovenije: 24 str.
- Krajnc N. 2009. Zunajgozdni nasadi hitrorastočih drevesnih in grmovnih vrst. Ljubljana: Silva Slovenica: 2 – 4
- Krook J., Martensson A., Eklund M. 2006. Sources of heavy metal contamination in Swedish wood waste used for combustion. Waste Management, 26: 158 – 166
- Merl A. 2004. Sustainable Resource Management in the Building Sector – management of recovered Wood in the City of Vienna. V: Gallis C. (Ur.) Management of recovered wood recycling, bioenergy and other options, Thessaloniki: 136 – 142
- Petrič M. 2008. Nelesni materiali v izdelkih lesnopredelovalne in pohištvene industrije: univerzitetni učbenik, Ljubljana. Biotehniška fakulteta, oddelek za lesarstvo: 148 str.
- Peek RD. 2004. Latest developments in Waste Management – The German Ordinance on Waste Wood. V: Gallis C. (Ur.) Management of recovered wood recycling, bioenergy and other options, Thessaloniki: 143 – 156
- Piškur M., Krajnc N. 2009. Struktura rabe lesa v Sloveniji = Structure of roundwood use in Slovenia. V: Trajnostna raba lesa v kontekstu sonaravnega gospodarjenja z gozdovi. Ur. Humar M., Kraigher H. Ljubljana, Gozdarski inštitut Slovenije: 99 – 106
- Pohleven F. 1998. The current status of use of wood preservatives in some European Countries – summary of the answers to the questionnaire – the last correction in February 1998. COST E2, Bruselj: 2

Novoles - predstavitev podjetja Novoles.

<http://www.novoles.si/o-podjetju/predstavitev-podjetja> (22.9.2010)

SIST-TS CEN TS 14961. Trdna biogoriva – Specifikacije goriv in razred. 2005: 41 str.

SIST-TP CEN/TR 13387: Izdelki za otroke. Varnostna navodila

Timbrell J. A. 2008. Paradoks strupa. Kemikalije kot prijatelji in sovražniki. Ljubljana: Inštitut za varovanje zdravja Republike Slovenije. 2005: 364 str.

Townsend TG, Solo – Gabriele HM. 2006. Environmental impacts of treated wood. CRC/Taylor & Francis, Boca Raton: 501 str.

Uredba o trdnih gorivih. Ur. l. RS. 57/2008: 6210 - 6223

Van Acker J., Van Riet C. 2005. Recovered wood for wood – based panels. Joint Workshop COST action E31/E37, Anatibes: 12 str.

Veber M. 2007. Teoretične osnove spektrometrije žarkov X. <http://www.farma-drustvo.si>

ZGS. 2005. Končno poročilo projekta. Preskrba in raba bioenergije ob sočasnem zagotavljanju trajnostnega gospodarjenja z gozdom. Ljubljana: Zavod za gozdove Slovenija, delovno gradivo: 185 str.

ZAHVALA

Prvo bi se zahvalil mojemu mentorju prof. dr. Mihi Humar za vse usmeritve in nasvete pri laboratorijskem delu in izdelavi diplomskega projekta.

Zahvaljujem se tudi recenzentu prof. dr. Primožu Oven za usmerjanje in pomoč pri izdelavi diplomskega projekta.

Zahvalil bi se tudi podjetju Novoles za omogočitev dostopa do lesnih ostankov za analizo, na osnovi katerih sem prišel do rezultatov za dani diplomski projekt in zahvaljujem se g. Marku Pečjak za informacije, ki so bile v sklopu tega diplomskega projekta.

Zahvalil pa bi se rad tudi ostalim, ki so mi kakorkoli pomagali in bili vstrajni z mano.