

讨论与建议

水载型木材防腐剂有效成分的加速固着方法

于丽丽, 曹金珍

(北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要: 以铬化砷酸铜(CCA)为代表的水载型防腐剂, 逐渐被其他主要有效成分为铜的水载型防腐剂取代, 这类防腐剂中的。针对水载型防腐剂抗流失性差的缺点, 介绍4种用于加速防腐剂中有效成分在木材中固着的方法, 分析了这些方法对水载型防腐剂中有效成分的固着效果, 并就如何加速ACQ中有效成分的固着研究进行了分析和展望。

关键词: 水载型防腐剂; 木材防腐; 流失; 固着

中图分类号:S782.33 文献标识码:A 文章编号:1001-8654(2007)05-0025-04

Approaches to Accelerate the Fixation of Active Ingredients of Water-borne Preservatives in Treated Wood

YU Li-li, CAO Jin-zhen

(College of Materials Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: Arsenic and chromium based water-borne preservatives, especially CCA (chromated copper arsenate), have been partly replaced by some copper based preservatives. To improve the poor leaching resistance of water-borne preservatives, this paper presented four approaches to accelerate the fixation of active ingredients in treated wood. It also analyzed the fixation effects of these approaches on the active ingredients of CCA and other preservatives in treated wood, and predicted the future research on how to accelerate the active ingredients of ACQ preservative in treated wood.

Key words: water-borne preservatives; wood preservation; leaching; fixation

防腐剂中有效成分如果能够完全固着在木材中, 就可以使防腐处理材具有足够的防护性能, 以抵抗微生物及各种虫害的破坏; 还可避免防腐剂中的有效成分流失到外界, 给环境和人畜安全构成危害。实践证明, 合理的后处理工艺能够加速防腐剂中有效成分在木材中固着, 即使在寒冷的冬季, 也能在较短时间内生产出质量较好的防腐处理木制品。笔者介绍4种加速防腐剂有效成分固着的后处理方法, 并对环保型季铵铜(ACQ)防腐剂的应用进行分析和展望。

1 水载型防腐剂及其有效成分

到目前为止, 由于化学药剂防腐具有使用方便、

溶剂成本低、处理材表面干净、不增加可燃性等优点, 特别是水载型防腐剂, 为使用最广泛的木材防腐剂。水载型防腐剂主要有: 酸性铬酸铜(ACC)、砷酸铜铵(ACA)、砷酸锌铜铵(ACZA)、铬化砷酸铜(CCA)、烷基氨基化合物(DDAC, AAC)、硼酸盐氧化物(SBX)、季铵铜(ACQ)、二甲基二硫代氨基甲酸铜(CDDC)、柠檬酸铜(CC)等。大部分水载型防腐剂的有效成分为铬、砷和铜, 其中ACZA防腐剂中还填加了锌成分, 而ACQ、CDDC、CC防腐剂中则不含有铬和砷成分。目前生产中使用最多的是CCA和ACQ防腐剂。CCA分为A、B、C三种类型, 其中以C型应用最为广泛。ACQ防腐剂则包括A、B、C、D四种类型, 其中ACQ-B型是以无机氮作溶剂, 氨味比较重; ACQ-D型是以有机胺作溶剂, 氨味比较小。

水载型防腐剂虽具有诸多优点, 但由于防腐剂中

收稿日期: 2006-11-17; 修改稿: 2007-08-07

基金项目: 霍英东教育基金会第十届高等院校青年教师基金优选资助课题(101028)。

作者简介: 于丽丽(1983—), 女, 北京林业大学硕士研究生。

的有效成分易溶于水,在潮湿的环境中使用,其有效成分容易流失,并对人类、土壤、水资源等造成污染。因此,加速防腐剂中有效成分在木材中的固着,提高处理材的防腐性能和使用时间,成为木材防腐行业急需解决的关键问题。

2 防腐剂中有效成分的加速固着方法

从 20 世纪 70 年代后期开始,国外就开始研究加速防腐剂中有效成分在木材中的固着方法。目前在生产中应用或仍处在研究阶段的加速固着方法主要有:窑干后处理、蒸汽后处理、加热液体后处理及电磁能加热后处理等。

2.1 窑干后处理

使用中温或高温的热空气加速防腐剂成分在木材中的固着,在国外木材防腐企业应用最普遍。该方法不仅可以控制和预测防腐剂成分与木材细胞壁物质的反应过程,而且还可以减少防腐处理材对放置场所的污染。窑干后处理的固着效果取决于多种因素,如:干燥窑中的温度、相对湿度以及风速等。

Karimi 等^[1]发现 ACC 在桦木中的固着速率,与温度有很大关系,17℃及 21℃达到完全固着所需时间分别为 1 075 和 501 h,而在 50℃,仅用 109 h 就可以达到完全固着,这表明温度是加速固着的主要因素。Arramidis 等^[2]指出,相对湿度是影响防腐剂成分固着的另一重要因素,在较高相对湿度条件下,可避免处理材表面因水分蒸发导致的致冷作用,减少木材开裂等缺陷的产生。如在相对湿度 90%、干球温度 55℃条件下,CCA 中的六价铬离子需要 16~30 h 就可与木材完全固着;当相对湿度下降到 50%时,需要 48 h 以上。因此,除湿干燥窑是保证处理材固着质量比较理想的选择。但也有研究表明,如果固着条件选择合适,在真空干燥窑中也可以达到比较理想的固着效果,而且所需的完全固着时间要比用除湿干燥窑短得多,如在真空干燥窑中处理 7 h,可达到与除湿干燥窑中处理 100 h 相同的固着质量^[3]。而对于传统干燥窑来说,则需配备良好的空气循环装置及供应充足的蒸汽,以确保木材内部的防腐剂成分能够在很短的时间内达到完全固着。

窑干后处理可能会引起处理材性能的一些改变,这成为研究者十分关注的问题。试验表明,CCA 防腐处理材在高温条件下固着,会造成其物理力学性能下降。因此研究者建议,在利用窑干方法,加速 CCA 中有效成分在南方松锯材中固着时,窑内加热温度最

好不超过 71℃。

Conradie 等^[4]考察了升温对 CCA 防腐处理材防腐性能的影响。结果表明,经过不同加热温度的窑干处理后,处理材的抗白蚁及防腐性能都有所降低,处理温度越高,抗白蚁及防腐性能下降得越快。并指出,引起性能下降的原因,主要在升温过程中,CCA 中有效成分发生转变所致。另外,在温度较高、相对湿度较低条件下进行窑干后处理,可能会使水载型防腐剂中的有效成分通过毛细管作用,沉积到处理材表面,引起木材表面变色及出现斑点,当处理材置于室外或直接使用时,这些成分极易流失。

2.2 蒸汽后处理

许多研究表明,在高温高湿条件下,可以加快防腐剂中有效成分在木材中的固着速率,增强其抗流失性。Peek 等^[5]使用 110、120℃的饱和蒸汽,加热处理铜铬氟(CCF)防腐剂浸注的松木试材。结果显示,当木材内部温度达到 85~90℃时,在木材内的防腐剂中有效成分开始自发地进行固着,完全固着的时间取决于树种、防腐剂保持量、固着时的深度以及蒸汽处理条件。当蒸汽温度为 100~120℃时,防腐剂中有效成分可实现快速固着。

另外,丹麦木材处理有限公司(DWT)发明了木材防腐处理系统,采用低于 100℃的蒸汽以获得更有效的热传递。在固着前期抽真空,利用一个小型的蒸汽发动机提供蒸汽,蒸汽通过负压被吸入处理罐中,冷凝在木材表面,使能量快速进入木材内部,冷凝的蒸汽还可以被收集起来反复利用。当蒸汽冷凝时,处理罐再次抽真空以保持真空度,使处理材内部的温度快速升高至 60~80℃。该工艺非常适合圆木类木材进行防腐剂有效成分加速固着的后处理。

研究者也对蒸汽后处理影响处理材的防腐性能进行过专门的研究。如 Peek 等^[6]将不同防腐剂处理材进行分组试验,一组在 120℃条件下蒸汽处理 1 h,立即进行流失试验;另一组未经蒸汽处理、存放 48 h 后进行流失试验。将两组流失后的试材分别进行耐腐蚀性试验发现,2 组试材的耐腐蚀性能都比较理想,铜铬硼(CCB)及 CCF 防腐剂的防腐性能都未降低。

Conradi 等^[4]指出,经过蒸汽后处理,CCA 抗软腐菌的能力会有所下降,然而经过 110℃、2 h 的蒸汽处理,防腐处理材还能保证耐腐要求。蒸汽后处理对防腐处理材力学性能的影响,在国际木材防腐组织的第 15 届大会上,曾有详细的报道^[6]。仅用蒸汽后处理不会对处理材的力学强度造成明显影响,只是防

腐剂浸注后,防腐剂成分会沉积在处理材内部,使处理材的显微构造发生改变。另外,由于蒸汽的升温加热,可能会导致处理材开裂。云杉等树种在防腐剂保持量较低情况下,发生开裂的现象要比在较高保持量下明显增多。但只要蒸汽温度不超过 110℃,出现开裂的几率很低;但蒸汽温度超过 120℃时,还会导致松属及一些阔叶树材的表面出现溢脂现象。

2.3 液体加热后处理

液体加热后处理避免了蒸汽和窑干后处理的不足,然而,该方法也可能导致处理材中防腐剂保持量过低,以及产生大量污水等问题。但该方法效果好、工艺简单,因此,一直是研究者致力于完善的处理工艺。

20世纪70年代中期,密西西比林产品实验室研发的改良空细胞法(MSU)防腐处理工艺,不仅包括空细胞法的整个循环周期,而且增加了加速防腐剂有效成分固着的后处理过程。在此工艺中,木材被放入处理罐中,施加前空压 0.007~0.207 MPa,并保持 10 min。然后将防腐剂注入处理罐中,升压至 1.03 MPa,并保持此压力直至要求的吸收量为止。在稍高于前空压($\Delta P=0.1\sim0.2$ MPa)的压力下排出防腐剂,再将 70~115℃的热水注入处理罐中加热木材,通过处理罐底部的蒸汽圈保持此水温 1~8 h(保温时间的长短根据木材的规格而定),使防腐剂的有效成分固着在木材中。加热后再将处理罐中的液体抽出,当压力降低到大气压时,此时木材内未被固着的防腐剂溶液会反冲出来,需将其收集后,经特殊的处理可再利用或排放;最后抽真空,排出残留的液体,并使木材得到一定程度的干燥。

Barnes等^[7]利用该工艺处理规格为 2.9 m 长的扭叶松电线杆,并利用 111℃的热水加热 CCA 处理材 3 h,检测到处理材中的六价铬离子减少了 95%以上。Weaver^[8]也曾利用 MSU 工艺处理南方松试材,发现当水温达到 83℃时,防腐剂中的铜成分就能够最大程度地沉淀在木材中,铜的固着率可高达 96%。试验证明,利用液体作为加速固着的介质,可以快速、高效地使防腐剂成分固着在木材中,并且处理材表面无防腐剂滴落现象及松脂溢出现象。

2.4 电磁能后处理

常用的电磁辐射能有微波及射频电流(RF)。利用电磁能加热防腐处理材,可以使防腐剂中有效成分在短时间内,迅速固着在木材中,而不存在木材强度下降及其他降等问题。由于加热迅速,还可避免处理材表面因水分蒸发所导致的致冷作用,以及木材含

水率的明显下降,从而保证处理材中含有足够的自由水,有利于固着反应的进行。

研究者曾利用 RF(75 MHz)及微波(2 450 MHz)辐射能处理防腐材。利用高频电磁辐射能加热 CCA 处理材,在 10 min 左右就使木材内部的温度达到 100℃,在 30 min 之内就可以使 99%以上的铬成分固着在木材中,对于铜和砷成分也具有相同的加速固着效果。而与此相比,处理材在 20℃条件下固着 6 天,仍然还会有 12%的水溶性防腐剂成分从木材中流失^[9]。微波处理 20 min 后,铜保持量为 6.4 kg/m³的乙醇铵铜(Cu-EA)防腐处理材,铜离子的流失率会下降 49%,流失率由未经微波处理时的 41.7%下降至 21.2%;铜保持量为 3.2 kg/m³的 Cu-EA 处理材,铜离子的流失率会下降 45%,流失率由未处理时的 15.4%下降至 8.4%^[10]。由此可见,电磁能后处理可以明显提高防腐剂中有效成分的抗流失性。

电磁能作为加热方式,主要还是用于一些有特殊要求、需要快速加热的锯材,及加速胶黏剂固化,直到最近才成功地将其应用于处理较大规格的材堆。许多研究主要集中于利用电磁能干燥生材及单板,而对于利用电磁能加速防腐剂中有效成分在木材中的固着,在生产中还没有得到应用,这主要是成本问题,限制了该技术的广泛应用;另外是缺乏相应的设备。

从以上研究可看出,采用各种后处理方法,均可有效地加速处理材防腐剂的有效成分在木材中的固着。而对于某些非金属元素来说,由于固着机理不同,因此达不到同样的效果。如无机硼类防腐剂,硼在处理材中很容易流失,因此,目前仍很少用于户外用材的处理。这是由于其中的硼酸盐成分不能与木材中的活性吸附场所羧基及羟基形成稳定的化合物,无法直接与木材成分固着在一起,通常是采用对防腐剂进行改性的方法来提高其固着性能^[11]。

3 研究展望

近年来,随着环保意识的增强,开发出环保型防腐剂势在必行。对于 ACQ 等以铜为主要有效成分的防腐剂,防腐效果好、价格适中、对环境友好、对人畜影响小。然而作为水载型防腐剂,抗流失性差是其主要缺点,只有保证防腐剂中有效成分在木材中的固着质量,才能有效地保证防腐效果及抗流失性能。

1) 借鉴国内外,尤其是参考国外对加速防腐剂中有效成分在木材中固着因素的研究,考察其对

ACQ 处理材的固着性能及抗流失性能的影响,并借助相关仪器,探明 Cu^{2+} 在木材中的固着机理。

2) 在采用后处理工艺加速防腐剂中铜成分固着的同时,应注重考察其化合价转变情况,并考察该转变对防腐处理材性能所产生的影响程度,以保证防腐处理材的质量。

参考文献:

- [1] Karimi A, Ghorbani M. Investigation of temperature effect on fixation of Celcure preservative (ACC) [J]. Int Res Group on Wood Preserv, IRG/WP 01-40200, 2001.
- [2] Avramidis S, Ruddick N R. Effect of temperature and moisture on CCA fixation [J]. Holz als Roh- und Werkstoff, 1989, 47(8): 328.
- [3] Peek R D, Klipp H. Fixation of chromated wood preservatives through technical drying [C]. Int Res Group on Wood Preserv, Doc IRG/WP, 1990: 22-23.
- [4] Conradie W E, Pizzi A. Progressive heat-inactivation of CCA biological performance [J]. Proc Am Wood-Preservers' Ass, 1987(83): 32-49.
- [5] Peek R D, Willeitner H. Fixation of chromated wood preservatives through super-heated steaming [J]. Holz Roh-Werkstoff, 1981 (39): 495-502.
- [6] Peek R D. Strength properties of preservative treated pine and spruce wood after super-heated steaming [J]. Int Res Group on Wood Preserv, Doc IRG/WP, 1984: 331.
- [7] Barnes H M. Treatment of lodgepole pine poles using the MSU process [J]. Proc Am Wood-Preservers' Ass, 1988(84): 201-210.
- [8] Weaver F W. A modified empty-cell process for treatment of wood with chromated copper arsenate [D]. Mississippi State University, 1981.
- [9] Fang F, Ruddick N R, Avramidis S. Application of radio-frequency heating to utility poles. Part 2. Accelerated fixation of chromated copper arsenate [J]. Forest Prod J, 2001, 51(9): 53-58.
- [10] Cao J, Kamdem D P. Microwave treatment to accelerate fixation of copper-ethanolamine (Cu-EA) treated wood [J]. Holzforschung, 2004, 58(5): 569-571.
- [11] Thevenon M F, Pizzi A, Haluk J P. Albumin borate: A new non-toxic, wide-spectrum, long-term wood preservative [J]. Int Res Group on Wood Preserv, Doc IRG/WP, 1998: 30167.

(责任编辑 鲍加芬)

欢迎订阅 2008 年《北京林业大学学报》

国内外公开发行,中文核心期刊、中国自然科学核心期刊、科技部“中国科技论文统计源期刊”和中国科学院“中国科学引文数据库统计源期刊”。先后荣获第二届国家期刊奖提名奖、第三届国家期刊奖百种重点期刊、中国高校精品科技期刊奖。

连续被美国工程索引(EI)、美国《化学文摘》(CA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、英国“国际农业与生物科学研究中心”数据库(CABI)、英国《动物学记录》(ZR)、中国科技论文引文数据库(CSTPCD)、中国科学引文数据库、《中国学术期刊文摘》、《中国生物学文摘》、中国林业科技文献数据库等收录。

重点报道林木遗传育种学、森林培育学、森林经理学、森林生态学、树木生理学、森林土壤学、森林植物学、森林保护学、自然保护区学、园林植物与观赏园艺、水土保持与荒漠化防治、森林工程、木材科学与技术、林产化学加工工程、其他学科等方面的论文。

双月刊(CN 11-1932/S),大 16 开本,160 页左右,单月月底出版。每期定价 50 元。各地邮局发行,邮发代号:82-304。也可直接联系本编辑部订阅。

地址:100083,北京市海淀区清华东路 35 号

《北京林业大学学报》编辑部 电话:010-62338397

联系人:刘大林 liudalin@bjfu.edu.cn

欢迎订阅 2008 年《家具与室内装饰》杂志(月刊)

CN 43-1247/TS ISSN 1006-8260 邮发代号:42-138 每月 5 日出版

《家具与室内装饰》是家具和室内装饰行业内的专业杂志,中国家具协会设计委员会会刊,扩版增容到 116 页。全铜版纸彩色精印,图文并茂、信息量大、专业品位高,国内外公开发行。

《家具与室内装饰》杂志致力于传播健康向上的室内文化和家具文化,传播家具设计、室内装饰的新观念、新思想、新方法;通过展示国内外新家具设计精品,引导大众消费潮流;通过介绍优秀室内设计案例,以提高室内装饰品位;通过推介新的建筑装饰材料与家具材料,向厂家与大众展示家具与室内装修发展趋势。

■ 重点栏目:家具广场 设计论坛 设计教育 管理与策划 专论与综述 设计史论 资讯前沿
环境艺术 中国品牌 异域采风 民居与家具 工艺与技术 意大利设计资讯

■ 2008 年定价:20 元/期,全年 12 期,全年 240 元。

全国各地邮局,或本刊发行部邮购订阅(挂号邮寄,请另加 2 元/期)。

■ 邮局汇款 湖南省长沙市韶山路 498 号 中南林业科技大学《家具与室内装饰》杂志社
邮编:410004 电话:0731-5623185 传真:0731-5623183 Email: fjdjournal@163.com