

温度对 CCA在木材中固着的影响和加速固着方法的初步研究

张厚培 邵 勇 周 明

(中国林科院木材工业研究所 北京 100091)

摘要 为提高木材防腐处理效果,研究了温度和时间对 CCA在马尾松中固着的影响。结果表明,提高温度,可显著提高 CCA的固着率,在室温(15~17℃)、处理 300小时,固着率为 92%~94%,而 70℃时,仅 21~45小时即可达到 95%~98%。采用热湿空气(70℃,RH 80%~83%)只需 9~12小时可使 CCA完全固着。此法可以减少 CCA可能带来的环境污染,简便可行,提高生产效率。

关键词 CCA; 固着率; 热湿空气

1 前言

CCA(铜、铬、砷)是世界各国被广泛应用的木材防腐剂。它能长期固着在木材内从而有效地防止木材腐朽菌和白蚁的侵害。

Dahlgren和 Pizzi等认为 CCA固着是由于各成分间生成不溶于水的化合物并与木素、纤维素络合而固定在木材内^[2~8]。但温度和时间对固着关系很大,Dahlgren认为常温下 CCA与木材开始反应到形成沉淀产物须 100~250h,pH值由 2.5增高到 5.5^[8]。在实验条件下,CCA处理试块须在 25℃、RH50%条件下放置 21天^[4]。室内试验和工业应用处理表明,CCA在木材中达到完全的固着需要 20~30天。否则,可能带来 As、Cr 有毒元素的流失,降低防腐能力,污染环境。近十年来,为了缩短固着时间,不少人研究 CCA固着与温度的关系。Pizzi试验研究 Cr、As与 D(+)-葡萄糖反应,温度增加,固着时间迅速减少。Hickson^[2]研究了 CCA-C型中 Cr、Cu固着与温度的依赖关系。结果表明,温度增加,CCA固着时间缩短,固着率也提高。同时,为了缩短和消除 CCA后续固着期,加速固着的实际应用方法也相继出现。有热空气固着;热水固着^[5];蒸汽加热固着^[6],有些

已进入工业应用阶段。国内,近十年来 CCA相继在铁道枕木和煤矿坑木的防腐处理中得到应用,但对 CCA处理材“固着”养护期未引起注意。笔者曾实验研究 CCA成分不同对比对固着的影响,找出防腐和固着效果最佳的比例范围^[1],现就温度对 CCA固着影响及加速固着的方法作实验研究,了解温度与固着的关系,为加速 CCA固着,减少和防止环境污染,向有关生产和使用部门提供应用依据。

2 试验材料和方法

2.1 试材

马尾松(*Pinus massoniana*)边材,试块尺寸 2 cm×2 cm×2 cm,健康无节,试块之间年轮和密度较一致;沙兰杨(*Populus euramericana*),试块尺寸 2 cm×2 cm×2 cm,健康无节,无色变。

2.2 CCA-C型防腐剂的配制

按 CCA-C型比例采用重铬酸钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和五氧化二砷(As_2O_5),配制浓度为 1%的溶液 2 000 ml。

2.3 真空吸药处理

试块于 105℃烘至恒重,置于干燥器内。

吸药处理前试块称重,然后放入真空干燥器内,减压至 13.33 kPa,保持 30 min后通入 CCA药液,解除真空后保持 30 min,待试块充分吸药后取出称重(此时试块应沉浸在药液中)。

2.4 后续固着试验

吸药后的试块,置于烘箱、冰箱和恒温恒湿箱中进行不同温度下继续处理,并测定处理温度和时间对 CCA在木材内固着率的影响。

2.5 流失试验程序

依据各种加热温度,每种温度 6个试块放置在 300 ml的锥瓶中,加入 200 ml的蒸馏水,不断搅拌,按 6、24、48 h的不同时间间隔换水一次,然后取出试块放置 48 h,再重复上述程序进行第二次流失操作,收集流失水定容,待分析。

2.6 定量分析

2.6.1 流失试块酸溶解处理 将试块劈成小木条并粉碎至 40~60目,取定量粉末,用硫酸(H_2SO_4)加少量过氧化氢(H_2O_2)进行溶解处理,溶液经过滤定容后分析。

2.6.2 流失水和试块溶液的 Cu、Cr、As 含量分析 根据 AWP A标准分析方法 A11-83和 A10-82,分别采用 PE-703原子吸收光谱仪和 U-3210型紫外-可见分光光度分析仪测定铜、铬、砷。砷在碱性条件下用钼酸铵作显色剂,在 560 nm波长比色测定。

2.6.3 流失率和固着率计算

$$P_F = 100\% - P_L (\%)$$

$$P_L = (V \times M) / (W \times C)$$

式中: P_F —固着率(%);

P_L —流失率(%);

V —流失水体积(ml);

M —流失水中成分含量(mg/ml);

W —试块的吸药量(g);

C —处理药液的浓度(mg/g)。

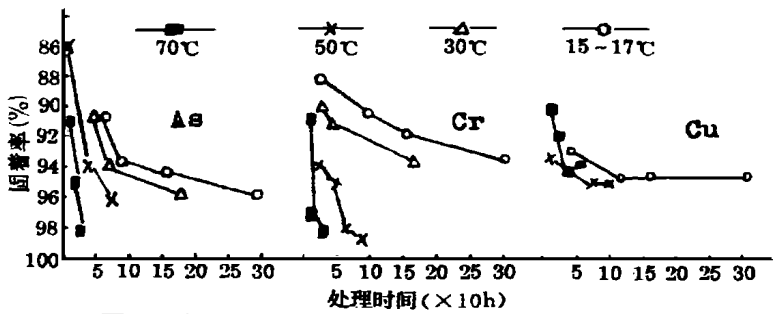


图 1 处理温度和时间与 Cu、Cr、As 固着率的关系

3 试验结果与讨论

3.1 固着处理温度对 CCA在木材中固着率的影响

3.1.1 试验温度 室温(15~17℃); 30、50、70℃, (试块置于恒温干燥箱内加热); 后补充 3~5℃ (试块置冰箱内)。树种马尾松。

3.1.2 15~70℃温度下固着率与时间的关系 不同温度下 Cu、Cr、As固着率与时间关系如图 1所示。

由图 1中的处理温度、时间与固着率变化曲线表明,提高温度可以缩短固着时间,提高固着率。现将 15~17℃和 70℃时的试验结果列于表 1。

表 1 温度、时间对 CCA固着率影响

CCA成分	加热温度(℃)	保持时间(h)	在木材中固着率(%)
As	15~17	300	94
	70	21	98
Cr	15~17	300	92
	70	45	98~99
Cu	15~17	300	93
	70	21	95

表 1结果显示,常温(15~17℃)下处理 300 h, CCA的固着率在 92%~94%; 70℃处理 21~45 h,其固着率达到 95%~98%。大大缩短了固着时间,固着率也相应提高,可以实现 CCA的完善固着。

3.1.3 在温度为 3~5℃时处理时间与 As、Cr、Cu固着率的关系 试验时间 12、24、48 h; 树种: 马尾松和沙兰杨。其时间与固着率变化曲线如图 2所示。

根据分析结果,在 3~5℃条件下处理 12~48 h, CCA在木材中固着率非常低,只有 30%~50%。Hickson在实验室做过 5℃的

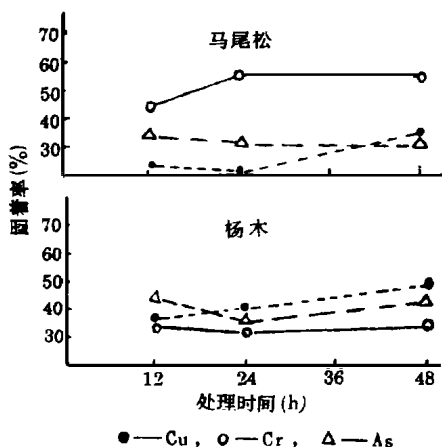
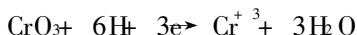


图 2 在 3~5°C 下, 处理时间与 CCA 在木材中固着率的关系

固着试验, 经过 100 h, Cu Cr 的固着率达到 80%。也说明在低温范围内 (5°C 以下) CCA 的固着非常慢且不完全。

Dahlgren^[8]认为 CCA 固着过程是一系列的无机化学反应生成沉淀物的过程。分为三个阶段: 1. 初期反应阶段; 2. 产生一系列沉淀物时期; 3. 反应产物最后转化固定。其中最关键的反应是六价铬依靠强的配位键结合在纤维素和木素上, 发生氧化还原反应, 其化学式表示如下:



反应体系 pH 值增高, 随着反应时间延长, 相继产生一系列砷酸铬类中间产物。最后生成稳定的砷酸铬 (CrAsO_4), 氢氧化铬 ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) 和碱式砷酸铜 ($\text{Cu}(\text{OH})\text{CuAsO}_4$)。这些反应都受到 pH 值和时间的制约。温度决定了铬被木素和纤维素的还原速度和数量, 也影响 pH 值的变化, 从而决定固着产物形成的时间表。Dahlgren 估计形成最后产物时期需要 100~250 h。因此, 在低温 3~5°C 时, 铬的吸附和氧化还原反应缓慢, 沉淀产物生成也随之缓慢且不完全, 木材中 CCA 流失率大。这一试验结果表明, 寒冷的冬天 CCA 处理材需要放置相当长的时间, 且避免雨水淋湿。

3.1.4 低温和高温对 CCA 固着率影响的比较 为了比较温度对 CCA 固着率的影响,

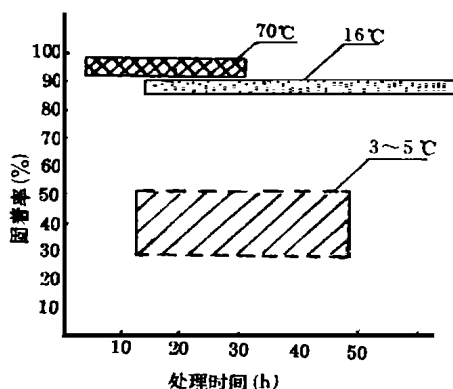


图 3 在不同温度时 CCA 固着率比较

选择 70 16 3~5°C 三个温度条件在 48 h 内对 CCA 固着率作一比较, 如图 3 所示。在 70°C, 3~21 h 内的固着范围 92%~98%; 16°C, 12~48 h 内的固着范围 86%~92%; 3~5°C, 12~48 h 内的固着范围 30%~50%。说明提高温度可以大大缩短固着时间, 提高固着率。

3.2 热湿空气加速 CCA 固着

据国外报导, 热湿空气加速 CCA 固着, 它的优点是可以利用窑干设备及工艺, 容易操作, 加热温度不能过高, 采用湿空气, 避免木材强度降低。本试验在温度试验的基础上, 确定在恒温恒湿箱内 70°C, RH 80%~83% 进行热固着处理。选择加热时间为 3 6 9 12 21 45 h; 同时, 采用常温 (15~17°C) 放置 3 天 (72 h) 作对照。试材树种为马尾松和沙兰杨。

3.2.1 马尾松的试验结果如图 4 所示

试验结果表明, 随着温度的提高和时间的延长, 固着率随之提高, 加热时间 9~12 h,

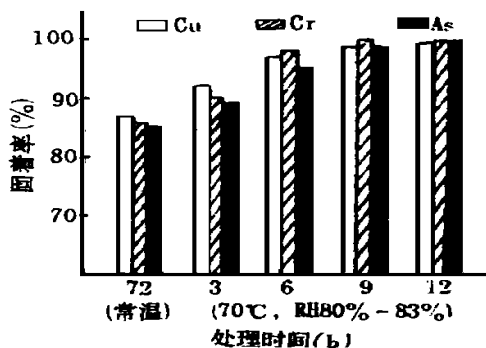


图 4 热湿空气处理时间与 CCA 固着率的关系

CCA的固着率可以达到 97% ~ 98% ,与表 1 结果相对照,湿度似也有加速固着的作用;继续延长加热时间至 21和 45 h,固着率不再增加。

3.2.2 热湿空气对杨木中 CCA固着率的影响

表 2 热湿空气处理时间与 CCA在杨木中固着率的关系

时间 (h)	固 着 率 (%)			处理条件
	CrO ₃	CuO	As ₂ O ₅	
3	92.0	89.6	94.8	T= 70℃ , RH= 80% ~ 83%
6	93.4	91.2	95.3	
12	94.4	90.8	96.8	

表 2结果表明:① 增加温度,Cu Cr的固着率增加至 91%和 94% ,As 可以达到 97%;② 固着率处在 90% ~ 94% 范围,较马尾松低。其原因可能与杨木木材的结构和成分有关,国外有一种解释是:针叶树材木素较阔叶树材含有较多的松柏醇,可以形成更多的铬酸酯,因而 CCA在针叶树材内的固着率比在阔叶树材要强

3.3 汽蒸对 CCA固着率的影响

试验采用铝锅盛水加热至沸,其蒸汽加热 CCA处理的马尾松和沙兰杨试块,加热时间分别为 0.5 1.0 2 h 经流失试验后的化学分析结果是:马尾松试块中 Cu Cr最大固着率 93% ~ 97% ;As 的固着率 89% ~ 93%。与热湿空气比较,温度增高,固着率降低。杨木中,Cu Cr As的固着率处在 89% ~ 93%。也低于热湿空气处理的固着率。其原因,主要是蒸汽冷凝成水珠滴落在试块表面或蒸汽直接在试块表面冷凝,形成对 CCA试块淋洗,Cu Cr As的流失量增多。蒸汽加热固着对 CCA木材表面冷凝的影响国外还在研究,Peek采用过热蒸汽加热^[5],木材表面出现蒸汽冷凝,冷凝水中药剂量约为 1/10

3.4 铜、砷在含 P-N系阻燃剂中的固着

3.4.1 P-N系阻燃剂 阻燃剂自制,固体含量 45% ,pH 3.5 按 1%浓度 CCA溶液中 Cu As含量加到阻燃剂中,配制成处理液。

真空吸药处理后,试块置于 80℃条件下,固化 1.5 h

3.4.2 流失后分析结果 CuO 在木材中固着率 94% ;As₂O₅ 达到 97%。初步试验结果表明,P-N阻燃剂有较好的固着效果 根据初步测试结果,氧指数为 45~ 50,显示良好的阻燃性

4 基本结论

4.1 温度和时间对 CCA固着影响显著

对马尾松试块,在 3~ 5℃处理 48 h,固着率为 30% ~ 50% ;15~ 17℃ ,300 h固着率到达 92% ~ 94% ;70℃ ,21~ 45 h可以达到 95% ~ 98%。提高温度可以大大缩短固着时间,提高固着率。

4.2 采用 70℃、RH80% ~ 83%的热湿空气,9~ 12 h内对马尾松(2 cm× 2 cm× 2 cm)可以实现 CCA固着,固着率达到 97% ,常温(15~ 17℃)固着时间需要 300 h以上;100℃蒸汽加热,由于蒸汽冷凝,试块被淋洗,其固着率较热湿空气低,因此,必需解决蒸汽冷凝对流失的影响才能有实用意义;Cu As在 P-N系阻燃剂中也有较好的固着效果

4.3 热湿空气和蒸汽加热固着试验结果表明,CCA在马尾松中固着率高于沙兰杨,其原因可能与针叶树材的结构和成分有关。

4.4 热湿空气加速固着方法经济实用,且与木材干燥结合进行,可以减少 CCA处理材堆放场地,减少 CCA可能带来的环境污染但在实际应用中需根据木材种类、规格尺寸,确定适宜的加热固着工艺,也须考虑对木材强度可能的影响。

5 参考文献

1 张厚培等. 建筑材用防腐剂配方及其化学性能的试验.木材工业,1991,5(4): 21~ 27
2 张力平译. 铬铜防腐剂处理木材的加速固着. 木材保护,1991,No. 14, 37~ 53
3 Thompson R. The Chemistry of Wood Preservation. The Rofal Society of Chemistry Press, Cambridge.

1991, 101~ 115	62
4 Standard Method to Determine the Leachability of Preservatives, AWPA Standards, 1985, M11-06	7 Anderson D. G. The Accelerated Fixation of Chromated Copper Preservative Treated Wood. AWPA Proceeding, 1990(86): 129~ 151
5 Barnes H M. Treatment of Lodgepole Lising the MSU Process. AWPA Proceeding, 1988(84): 201~ 210	8 Dahlgren S E. Kinetics and Mechanism of Fixation of Cu-Cr-As Wood Preservatives. Holzforschung, 1974, 28 (2): 58~ 61
6 Peek R D. Accelerated Fixation of Chromate-containing Preservatives through Treatment with Super-heated Steam. Holz als Roh-und Werkstoff, 1987, Vol. 45. 59~	

Primary Study on Effect of Temperature on CCA Fixation in Wood and on Methods of Accelerating the Fixation

Zhang Houpei
(Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091)

Abstract The effect of both treatment temperature and time on CCA fixation in wood was experimentally investigated in order to improve the fixation in CCA treated wood. The results showed that the CCA fixation rate in wood increased rapidly with a rise of temperature. It took 300 hours for 92% ~ 94% fixation rate at ambient temperature(15~ 17℃) and 21~ 45 hours for 95% ~ 98% at 70℃. Furthermore, it took only 9~ 12 horus for a complete CCA fixation by hot-wet air heating process (70℃ , RH80% ~ 83%). This process could be operated easily and can be used to reduce environmental pollution from CCA treated wood and improve the production efficiency.

Keywords CCA preservatives ; Fixation rate ; Hot-wet air heating

(上接第 20页)

Discussion on Designing Main Structural Components of Single-opening Frame-type Hot Press

Qin Shaofang
(Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091)

Abstract According to structural characteristics of single-opening frame-type hot press, the influence of main designing parameters on strength and stiffness of the main structural components were discussed on the basis of intensive calculations. The principle of selecting these parameters was also presented.

Keywords Single-opening hot press; Hot press; Frame structure