

废弃 CCA 防腐木材的苯酚液化及 CCA 成分去除工艺研究

张求慧 赵广杰 钟 杰

(北京林业大学材料科学与技术学院)

摘要:为了寻找更适合于废弃 CCA 防腐木材的回收处理方法,该文采用正交试验方法,研究了液化时间、温度、硫酸和磷酸加入量对樟子松 CCA 防腐处理木材苯酚液化效率的影响,并对液化后残渣中的铜、铬、砷去除率进行测定和分析,得到了 CCA 防腐处理木材的苯酚液化优化工艺参数和金属元素去除率的优化工艺参数。结果表明:①温度 160℃、时间 2 h、磷酸和硫酸加入量分别为 1%和 2%时,CCA 防腐木材的苯酚液化残渣率可达到 10.67%。②当温度 160℃、时间 1 h、磷酸和硫酸加入量分别为 3%和 4%时,CCA 防腐木材中的金属去除效果最好,铜去除率达到 100%,铬去除率为 99.34%,砷去除率为 42.73%。

关键词:CCA 防腐木材;苯酚液化;金属去除率;优化工艺

中图分类号:S781.43 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-1522(2009)03-0111-05

ZHANG Qiu-hui; ZHAO Guang-jie; ZHONG Jie. **Liquefaction of waste CCA-treated wood in phenol and the technology of metal removing processing.** *Journal of Beijing Forestry University* (2009)31(3) 111-115 [Ch, 23 ref.] College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, 100083, P. R. China.

In order to find a suitable method to recycle preservative-treated waste to protect environment and to increase the utilization of wood, this research focuses on the optimum liquefaction processing parameters of CCA-treated wood in phenol and on the optimum metals (Cu, Cr and As) removing processing parameters for CCA-treated wood. The effects of liquefaction time, temperature, concentration of sulfuric acid and phosphoric acid on the liquefaction and the corresponding metals removing rate were discussed in this paper. The results indicated that the optimum conditions of liquefaction for CCA-treated wood in phenol were: reaction temperature of 160℃, reaction time of 2 hrs, phosphoric acid content of 1% and sulfuric acid content of 2%, and 10.67% residue rate could be obtained. Under the processing parameters of temperature 160℃, the reaction time of 1 hour, phosphoric acid content of 3% and sulfuric acid content of 4%, the best metal removing rate of Cu, Cr and As could be reached up to 100%, 99.34% and 42.73%, respectively.

Key words CCA-treated wood; liquefaction in phenol; removing rate of metals; optimum technology

木材作为建筑材料使用时,经过防腐处理可以提高其耐腐蚀性能和抗虫害性能,延长使用寿命 5 倍以上^[1],在木建筑、桥梁、电杆、园林庭院以及室外运动场所设施中应用广泛。但是,近年防腐木材特别是含铬酸盐的砷酸铜溶液(简称 CCA)防腐木材的利用和发展受到了很大限制,主要涉及其废弃后的回收处理 and 环境影响问题^[2-5]。防腐木材具有毒成分,废弃后无论是焚烧、掩埋或是直接抛弃在自然环境中都会对人类造成较大危害,因此有必要予以充分重视。废弃 CCA 防腐木材无害化处理的技术水

平,最终决定了能否真正做到提高资源的再利用率并减少对环境的污染。国外对于废弃 CCA 防腐木材的回收处理主要包括重复利用、回收利用,如制成再生木或复合材料,也可进行除毒处理并制成其它材料^[6-8]。但由于这些方法成本较高,无法与目前尚在应用的填埋法相比,难以得到广泛认可。本研究的目的是借鉴目前比较成熟的木材苯酚液化方法^[9-12],考虑将防腐木材中的有害金属元素脱除在残渣中,而将依然留存在防腐木材中的以羟基为代表的活性基团提取出来,作为高分子原料制备改性

收稿日期:2008-05-23

<http://www.bjfujournal.cn>, <http://journal.bjfu.edu.cn>

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAD18B0905)。

第一作者:张求慧,博士,副教授。主要研究方向:木材科学与技术。电话:010-62336314 Email:qzh66@163.com 地址:100083 北京林业大学材料科学与技术学院

酚醛树脂、模压材料或碳纤维^[13-16]。这样不但可以最大限度地利用木材资源,而且可以将防腐木材中的金属元素浓缩在少量的木材残渣中,便于进一步处理和消解。

1 材料与方法

1.1 材 料

樟子松(*Pinus sylvestris* var.) CCA 防腐木材:取自北京芬林景观科技发展有限公司,CCA-C 型防腐剂处理。木材粉碎成 0.9~0.18 mm(20~80 目)木粉,在 105℃ 的干燥箱中干燥 12 h,然后放在干燥器中自然冷却至室温,置于广口瓶中供液化试验使用。试剂:液化用苯酚、磷酸和硫酸,稀释用丙酮和氢氧化钠,以及测定金属去除率用的试剂硝酸和高氯酸均为分析纯。仪器:100 mL 消解管、天平、ORG 瓶口分配器、DTD-25 型数字程控恒温消解仪(江苏余姚市检测仪表厂)、AAS320N 原子吸收分光光度计(上海精科有限公司)。

1.2 木材液化

将防腐木材、苯酚、磷酸和硫酸按设定量加到三口瓶中,置于预热油浴,开动冷凝器和搅拌装置进行液化反应,反应完后随即用大量丙酮稀释液化物,直至滤液变成无色,用过滤器(G4)真空抽滤,将残渣放入干燥箱中干燥至恒重(105℃ 下干燥 6 h 以上),随后放入干燥器中冷却到室温后称重,计算残渣率。残渣率计算公式:

$$R = \frac{W_r}{W_0} \times 100\%$$

式中: R 为残渣率(%), W_r 为绝干木粉残渣重(g), W_0 为液化前绝干木粉重(g)。

1.3 金属去除率测定

1.3.1 样品的消解

精确称量一定量的待测木粉或液化残渣,加入至消解管中,然后用瓶口分配器(1~10 mL)加入 5 mL 硝酸,静置一夜。将消解管置于数字程控恒温消解仪中,升温消解。具体步骤:①首先缓慢升温至 120℃,保持温度 30 min。②然后加入 2 mL 的高氯酸,升温至 220℃,保持温度 1 h。③接着降温至 100℃,保持温度 1 h。④最后停止加热,降至室温。消解管中的样品溶液用去离子水稀释成 100 mL 的溶液。

1.3.2 消解液中铜、铬含量的测量

将液化残渣所得的消解溶液用去离子水进行稀释。配制好待测溶液后,用原子吸收分光光度计进行定量分析,并计算得出残渣中 Cu、Cr 的浓度。木粉和残渣中的金属含量及金属去除率计算公式如

下:

木粉金属含量($\mu\text{g/g}$)=待测溶液中金属离子含量 $\times 100 \times$ 稀释倍数/木粉消解液加入量

液化残渣金属含量($\mu\text{g/g}$)=待测溶液中金属离子含量 $\times 100 \times$ 稀释倍数/残渣消解液加入量

金属去除率(%)=液化残渣金属含量 \times 液化残渣量 $\times 100\%$ /(木粉金属含量 \times 木粉液化加入量)

1.3.3 消解液中砷含量的测量

根据《水和废水检测分析方法》^[17]中的 ICP-AES 法,消解液不经稀释,直接检测。

2 结果与讨论

2.1 CCA 防腐木材苯酚液化的优化工艺

在预备试验的基础上^[18],对 CCA 防腐木材苯酚液化进行正交试验的因素水平选择如表 1 所示,表 2 是正交试验方案和结果,表 3 是试验结果的极差分析。

表 1 CCA 防腐木材苯酚液化试验因素水平表

TABLE 1 Experimental factors and levels of CCA-treated wood liquefaction in phenol				
水平	因素			
	温度/℃	时间/h	磷酸加入量/%	硫酸加入量/%
1	140	1.0	1	1
2	150	1.5	2	2
3	160	2.0	3	3
4	170	2.5	4	4

表 2 CCA 防腐木材苯酚液化正交试验方案及结果

TABLE 2 Orthogonal test scheme and results of CCA-treated wood liquefaction in phenol								
试验号	液化温度/℃	液化时间/h	磷酸加入量/%	硫酸加入量/%	残渣率/%	铜去除率/%	铬去除率/%	砷去除率/%
1	140	1.0	1	1	30.00	59.75	96.49	23.60
2	140	1.5	2	2	14.67	92.68	81.36	24.04
3	140	2.0	3	3	21.00	100.00	98.73	7.30
4	140	2.5	4	4	25.33	80.11	82.53	51.80
5	150	1.0	2	3	20.00	60.90	90.93	54.52
6	150	1.5	1	4	16.67	75.09	82.48	43.32
7	150	2.0	4	1	38.00	62.27	100.00	43.00
8	150	2.5	3	2	21.00	100.00	99.16	40.80
9	160	1.0	3	4	24.33	100.00	99.34	42.73
10	160	1.5	4	3	16.00	100.00	87.43	0.00
11	160	2.0	1	2	10.67	82.72	70.94	9.57
12	160	2.5	2	1	18.33	100.00	88.27	16.33
13	170	1.0	4	2	30.33	63.98	78.80	21.34
14	170	1.5	3	1	13.67	100.00	89.06	36.47
15	170	2.0	2	4	14.00	36.37	89.64	40.34
16	170	2.5	1	3	16.33	86.95	84.70	45.61

由表 2 可以看出,在一定范围内采用不同的液化工艺时,CCA 防腐木材苯酚液化的残渣率在 10.67%~38.00%之间。当液化反应温度为 160℃、时间为 2 h,磷酸和硫酸加入量分别为 1%和 2%时,

CCA 防腐木材的苯酚液化残渣率可达到相对最小值 10.67%。与近似液化条件下的普通木材苯酚液化效果比较^[19],CCA 防腐木材的苯酚液化残渣率相对较高,这也许是因为防腐木材液化后的残渣中含有一定量的金属元素,导致残渣重量较大。对于经过防腐处理的木材,其液化后的金属去除率被作为衡量防腐木材液化效果的质量指标之一。表 2 表明,选择适宜的苯酚液化处理工艺,可以有效地将铜和铬金属元素去除至液化残渣中,对砷的去除率最高也可以达到 54.52%。第 9 号试验的结果表明,当液化反应温度为 160℃、时间为 1 h、磷酸和硫酸加入量分别为 3%和 4%时,CCA 防腐木材中的综合金属去除效果最好,铜去除率达到 100%,铬去除率为 99.34%,砷去除率为 42.73%。在此条件下,CCA 防腐木材的液化残渣率为 24.33%。

表 3 各影响因素的极差分析结果									
TABLE 3 Results of each factor analysis by max range									
因素	水平	残渣率/%		铜去除率/%		铬去除率/%		砷去除率/%	
		均值	极差	均值	极差	均值	极差	均值	极差
液化温度/℃	140	22.75		83.14		95.06		26.69	
	150	23.92	6.59	74.57	23.88	97.68	4.86	45.41	28.26
	160	17.33		95.68		92.81		17.16	
	170	18.58		71.80		94.08		35.94	
液化时间/h	1.0	26.17		71.14		96.67		35.55	
	1.5	15.25	10.91	91.94	21.60	93.57	3.10	25.96	13.58
	2.0	20.92		70.34		94.15		25.05	
	2.5	20.25		91.77		95.25		38.64	
磷酸加入量/%	1	18.42		76.13		90.47		30.53	
	2	16.75	10.67	72.49	27.51	96.28	9.02	33.81	4.77
	3	20.00		100.00		99.49		31.83	
	4	27.42		76.57		93.39		29.04	
硫酸加入量/%	1	25.00		80.51		98.75		29.85	
	2	19.17	6.67	84.82	14.07	88.54	10.22	23.94	20.61
	3	18.33		86.96		97.33		26.86	
	4	20.08		72.89		95.01		44.55	
空列		5.91		11.45		7.01		20.61	

由表 3 可知,4 个影响残渣率和铜去除率的极差值均大于空列的,即各因素的效应均存在。影响液化效果的 4 个因素的主次关系为:液化时间>磷酸加入量>硫酸加入量>液化温度。影响铜去除率的 4 个因素的主次关系为:磷酸加入量>液化温度>液化时间>硫酸加入量。影响铬去除率的因素中,液化温度和时间的极差值都小于空列的,即这两个因素的影响效应不存在,其他因素的主次关系为:硫酸加入量>磷酸加入量。同样,影响砷去除率的液化时间和磷酸加入量的因素效应也不存在,其余两因素的主次关系为:液化温度>硫酸加入量。

2.2 CCA 防腐木材苯酚液化的影响因素

图 1~4 分别是液化时间、液化温度、磷酸和硫酸催化剂加入量对 CCA 防腐木材苯酚液化效率的

影响。

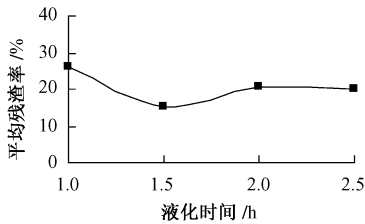


图 1 液化时间对平均残渣率的影响
FIGURE 1 Effects of liquefaction time on residue rate

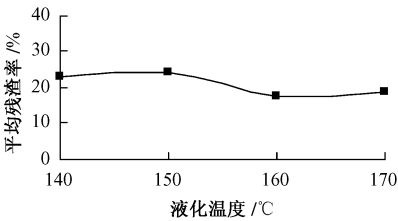


图 2 液化温度对平均残渣率的影响
FIGURE 2 Effects of liquefaction temperature on residue rate

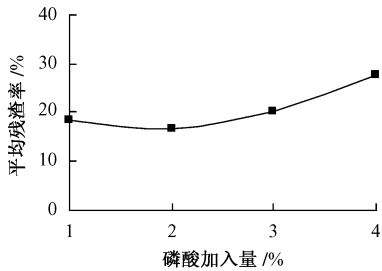


图 3 磷酸加入量对平均残渣率的影响
FIGURE 3 Effects of phosphoric acid content on average residue rate

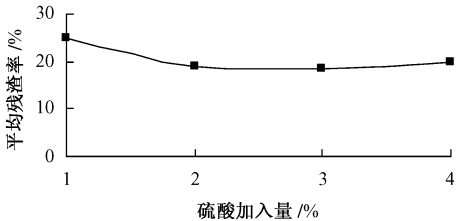


图 4 硫酸加入量对平均残渣率的影响
FIGURE 4 Effects of sulfuric acid content on average residue rate

由图 1 可知,随反应时间的延长,在开始的 1~1.5 h 内,液化物残渣率明显下降,在 1.5 h 达到最低的 15.25%。超过 1.5 h 后,残渣率曲线呈现缓慢上升趋势,液化时间从 1.5 h 延长至 2 h,液化物残渣率增加了 5.67%。这可能是因为残渣中陆续有金属沉淀物增加而导致的。当液化时间继续延长,残渣率基本维持在 20%左右。结果表明,CCA 防腐木材在反应初始阶段即能迅速液化,液化反应的效率可达 73.83%。延长液化时间,对提高液化效率效果不明显。图 2 表明,液化温度提高对 CCA 防腐木材的液化效率有一定程度的影响,当温度达到 160℃时,液化效率基本稳定在 80%左右。图 3、4 表明,当反应体系中的酸性加强时,液化残渣有上升的趋势,这也许是因为酸性提高能使 CCA 防腐木材中的各种金属和纤维素、木素的络合物结构破坏,铜、

铬和砷元素更容易进入残渣中,导致残渣中的金属含量增加。

2.3 CCA 防腐木材苯酚液化的金属去除率

图 5~8 分别是液化时间、液化温度、磷酸和硫酸催化剂加入量对 CCA 防腐木材苯酚液化过程中,铜、铬和砷金属元素平均去除率的影响。从图 5~8 的整体结果可以看出,苯酚液化处理对铜和铬的去除效果比较好,但对砷的去除率则较低。此现象也许是因为 CCA 防腐木材内,约有 85%的砷与铬反应生成结构稳定的 CrAsO_4 , 只有剩余的砷与木素、纤维素生成完全溶解的络合物^[20], 液化过程仅破坏了比例较少的砷与木素、纤维素络合物结构,导致砷脱离效率不高。

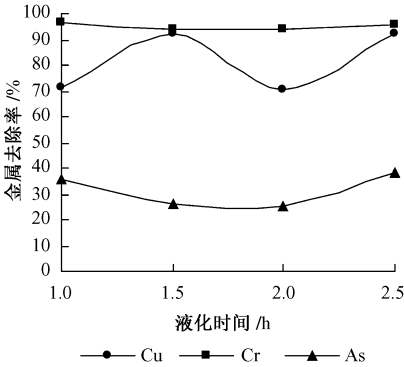


图 5 液化时间对铜、铬、砷去除率的影响
FIGURE 5 Effects of liquefaction time on the removing rates of copper, chromium and arsenic

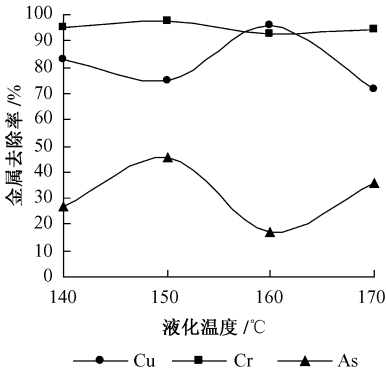


图 6 液化温度对铜、铬、砷去除率的影响
FIGURE 6 Effects of liquefaction temperature on the removing rates of copper, chromium and arsenic

由图 5 可知,液化时间对铜去除率有明显影响,但对铬和砷的去除率影响甚微,此结果与表 3 的极差分析结果是一致的。在选定的范围内,液化时间对铜去除率的影响表现为 3 个阶段:1~1.5 h 内,铜去除率呈上升趋势,直至达到 91.94%;继续延长至 2 h,铜去除率又下降;继续延长时间至 2.5 h 时,铜去除率又升至 91.70%。显然,在本试验条件下,CCA 防腐木材液化的铜去除率随液化时间变化并不稳定,原因可能是随时间延续,防腐木材中的分布在不同位置上的金属离子^[21]与陆续从木材木素、半

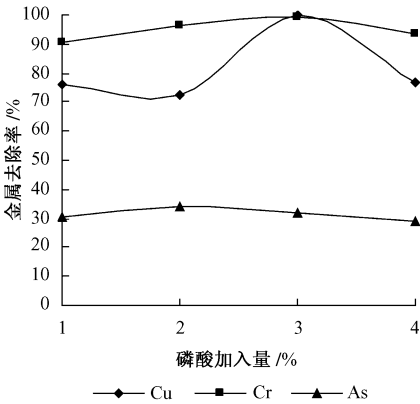


图 7 磷酸加入量对铜、铬、砷去除率的影响
FIGURE 7 Effects of phosphoric acid content on the removing rates of copper, chromium and arsenic

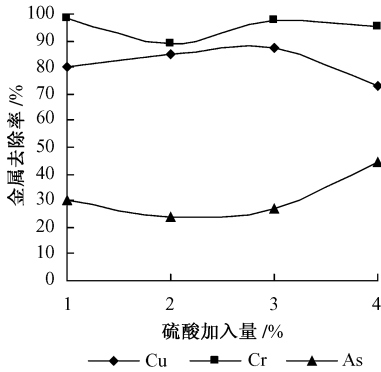


图 8 硫酸加入量对铜、铬、砷去除率的影响
FIGURE 8 Effects of sulfuric acid content on the removing rates of copper, chromium and arsenic

纤维素和纤维素的降解产物之间发生了复杂多变的络合反应。

由图 6 可知,液化温度对铬去除率影响很小,铬去除效果理想,在 92%~98%之间。但温度对铜和砷的去除效果影响明显,而且对两者的影响趋势似乎是相反的:150℃时,铜去除率低而砷去除率相对较高;160℃时则现象相反,铜去除率高而砷去除率低。此现象与不同温度下液化反应产物的结构有关,这也进一步说明了 CCA 防腐处理木材苯酚液化产物结构的复杂多变性。

图 7 表明,只有铜去除率受磷酸影响的因素效应较大。当磷酸加入量为 3%时,3 种金属均可以取得相对理想的去除效果。图 8 表明,硫酸加入量对铜、铬、砷去除率均有一定程度的影响,当硫酸加入量为 4%时,3 种金属的综合去除率均较好。酸性条件提高有利于木材苯酚液化反应的进行^[22-23],因此对铜、铬和砷 3 种金属的去除效果均有促进作用。

3 结 论

1)当液化反应温度为 160℃、时间为 2 h、磷酸和硫酸加入量分别为 1%和 2%时,CCA 防腐木材的苯酚液化残渣率可达到相对最小值 10.67%。

2)影响液化效果的4个因素的主次关系为:液化时间>磷酸加入量>硫酸加入量>液化温度。影响铜去除率的4个因素的主次关系为:磷酸加入量>液化温度>液化时间>硫酸加入量。影响铬去除率的2个因素的主次关系为:硫酸加入量>磷酸加入量。影响砷去除率的2个因素的主次关系为:液化温度>硫酸加入量。

3)当液化反应温度为160℃、时间为1h、磷酸和硫酸加入量分别为3%和4%时,CCA防腐木材中的综合金属去除效果最好,铜去除率达到100%,铬去除率为99.34%,砷去除率为42.73%。在此条件下,CCA防腐木材的液化残渣率为24.33%,该数值高于优化条件下的残值率,其原因主要是此时残渣中3种金属元素的含量高、金属去除率较大。

参 考 文 献

[1] ROBERT L S, RENJ S. An industry evaluation of the reuse, recycling, and reduction of spent CCA wood products [J]. *Forest Products Journal*, 1999, 48(28):44-48.

[2] 刘秀英, 李小燕, 李华, 等. 人居环境中防腐木材安全使用限量标准现状与发展趋势[J]. *中国人造板*, 2007(5):4-6.

LIU X Y, LI X Y, LI H, *et al.* Present condition and trend of safety utilization criteria for preservative treated timber in residential environment [J]. *China Wood-based Panels*, 2007(5):4-6.

[3] REEMAN F, HUPE S, LOSKY V, *et al.* Past, present, and future of the wood preservation industry [J]. *Proudest Agriculture Journals*, 2003, 53(10):8-15.

[4] 方桂珍. 木材防腐剂使用与环境安全性 [J]. *中国安全科学学报*, 2004, 14(2):66-70.

FANG G Z. Use of wood preservative and environment safety [J]. *China Safety Science Journal*, 2004, 14(2):66-70.

[5] 李玉栋. 我国木材防腐工业的状况、问题与对策[J]. *木材工业*, 2004, 18(1):20-23.

LI Y D. The Chinese wood preservation industry, a review of the current situation, problems and their solutions [J]. *China Wood Industry*, 2004, 18(1):20-23.

[6] 陶以明. 新西兰、澳大利亚木材防腐产业发展给我们的启示 [J]. *林产工业*, 2007, 34(4):52-54.

TAO Y M. Enlightenment arisen from development of Australia's and New Zealand's wood reservation industry [J]. *China Forest Pruducts Industry*, 2007, 34(4):52-54.

[7] 蒋明亮. 国外木材防腐新技术的开发与应用[J]. *木材工业*, 2006, 20(2):23-25.

JIANG M L. Current status of research and development of new preservation technology [J]. *China Wood Industry*, 2006, 20(2):23-25.

[8] 王罗春, 陈胜, 赵由才. 建筑垃圾中废木料的资源化途径 [J]. *环境卫生工程*, 2005, 13(1):42-44.

WANG L C, CHEN S, ZHAO Y C. Recycling methods for wood residuals in construction and demolition wastes [J]. *Environmental Sanitation Engineering*, 2005, 13(1):42-44.

[9] 罗蓓, 秦特夫, 李改云. 木材的液化及其利用[J]. *木材工业*, 2004, 18(5):5-7.

LUO B, QIN T F, LI G Y. Liquefaction of wood and its application [J]. *China Wood Industry*, 2004, 18(5):5-7.

[10] 张求慧, 赵广杰. 木材的苯酚及多羟基醇液化[J]. *北京林业大学学报*, 2003, 25(6):71-76.

ZHANG Q H, ZHAO G J. Liquefaction of wood by using phenol or polyhydric alcohols [J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2003, 25(6):71-76.

[11] LEE S H, OHKITA T. Rapid wood liquefaction by supercritical phenol [J]. *Wood Science and Technology*, 2003, 37:29-38.

[12] ZHANG Q H, ZHAO G J, JIE S J. Effects of phosphoric acid on liquefaction of wood in phenol and optimum liquefaction processing parameters [J]. *Forestry Studies in China*, 2004, 6(3):50-54.

[13] LEE S H, TERAMOTO Y, SHIRASHI N. Resol-type phenolic resin from liquefied phenolated wood and its application to phenolic foam [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84:468-472.

[14] ZHANG Q H, ZHAO G J, YU L L, *et al.* Preparation of liquefied wood-based resins and their application in molding material [J]. *Forestry Studies in China*, 2007, 9(1):51-56.

[15] 马晓军, 赵广杰. 木材苯酚液化产物制备碳纤维的初步研究 [J]. *林产化学与工业*, 2007, 27(2):29-32.

MA X J, ZHAO G J. Preliminary study on preparation of carbon fiber from wood-phenol liquefaction products [J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2007, 27(2):29-32.

[16] YOSHIDA C, OKABE K, YAO T, *et al.* Preparation of carbon fibers from biomass-based phenol-formaldehyde resin [J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 4:335-339.

[17] 魏复盛. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2006.

WEI F S. *Water and wastewater monitoring method* [M]. Beijing: China Environmental Science Publishing House, 2006.

[18] 钟杰. CCA、ACQ防腐木材苯酚液化的初步研究 [D]. 北京:北京林业大学, 2007.

ZHONG J. *Preliminary study on CCA or ACQ-treated wood liquefaction in phenol* [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2007.

[19] 揭淑俊, 张求慧, 李建章. 杉木苯酚液化物合成热固型酚醛树脂的研究[J]. *生物质化学工程*, 2007, 41(5):9-12.

JIE S J, ZHANG Q H, LI J Z. Studies on synthesis of resol phenol-formaldehyde resin from liquefied Chinese fir wood in phenol [J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2007, 41(5):9-12.

[20] 周慧明. 木材防腐[M]. 北京:中国林业出版社, 1991.

ZHOU H M. *Wood preservation* [M]. Beijing: China Forest Publishing House, 1991.

[21] 潘定如, 殷宁. CCA三组分在处理材中的分布[J]. *北京林业大学学报*, 1988, 10(3):33-36.

PAN D R, YIN N. Study on the distribution of CCA components in treated mason pine wood [J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 1988, 10(3):33-36.

[22] 李改云, 秦特夫, 黄洛华. 酸催化下苯酚液化木材的制备与表征[J]. *木材工业*, 2005, 19(2):28-31, 42.

LI G Y, QIN T F, HUANG L H. Preparation and characterization of liquefied wood in presence of phenol under acid catalysis [J]. *China Wood Industry*, 2005, 19(2):28-31, 42.

[23] 张求慧, 赵广杰, 陈金朋. 酸性催化剂对木材苯酚液化能力的影响[J]. *北京林业大学学报*, 2004, 26(5):66-70.

ZHANG Q H, ZHAO G J, CHEN J P. Effects of acid catalysts on liquefaction of wood in phenol [J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2004, 26(5):66-70.

(责任编辑 李文军)