北京林业大学学报
JOURNAL OF BEIJING FORESTRY UNIVERSITY

氯化锌浸渍处理对樟子松热处理材尺寸稳定性和处理能耗的影响

王博 何正斌 王振宇 伊松林

Effects of zinc chloride impregnation treatment on dimensional stability and energy consumption of heat-treated Mongolian scots pine

Wang Bo, He Zhengbin, Wang Zhenyu, Yi Songlin

引用本文:
王博, 何正斌, 王振宇, 伊松林. 氯化锌浸渍处理对樟子松热处理材尺寸稳定性和处理能耗的影响[J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(2):123–131. doi: 10.12171/j.1000–1522.20230244
Wang Bo, He Zhengbin, Wang Zhenyu, Yi Songlin. Effects of zinc chloride impregnation treatment on dimensional stability and energy consumption of heat–treated Mongolian scots pine[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(2):123–131. doi: 10.12171/j.1000–1522.20230244

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20230244

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

热处理对表面密实材变形固定及性能影响
Effects of thermal treatment on deformation fixation and properties of surface densified wood
北京林业大学学报, 2018, 40(7): 121–128. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20180175

碱木质素与超支化聚丙烯酸酯乳液复配改性速生青杨的尺寸稳定性研究
Dimensional stability of fast–growing *Populus cathayana* modified with the compound of alkali lignin and hyperbranched polyacrylate emulsion
北京林业大学学报, 2021, 43(11): 118–127. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20210268

复合硅改性热处理杨木的制备及性能
Preparation and properties of heat–treated poplar wood modified with composite silicon modifier
北京林业大学学报, 2021, 43(1): 136–143. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20200266

热处理温度和时间对杉木质量损失和静曲强度的影响
Effects of thermal treatment temperature and duration on mass loss and rupture modulus of *Cunninghamia lanceolata*
北京林业大学学报, 2020, 42(10): 137–144. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20200257

三倍体毛白杨新无性系多性状与环境互作及稳定性分析
Interactions between environment and traits and analysis of stability in new triploid clones of *Populus tomentosa*
北京林业大学学报, 2019, 41(7): 31–38. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20190106

不同产地东北红豆杉幼苗迁地保护的生长稳定性分析
Growth stability analysis of ex situ conservation of *Taxus cuspidata* seedlings from different sources
北京林业大学学报, 2018, 40(12): 27–37. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20180331

DOI:10.12171/j.1000−1522.20230244

氯化锌浸渍处理对樟子松热处理材尺寸稳定性和处理能耗的影响

王 博　何正斌　王振宇　伊松林
（林木资源高效生产全国重点实验室，木材科学与工程北京市重点实验室，木质材料科学与应用教育部重点实验室，北京林业大学材料科学与技术学院，北京 100083）

摘要:【目的】本研究旨在探究弱酸性氯化锌溶液浸渍对热处理材的尺寸稳定性以及处理能耗的影响。**【方法】**采用质量分数 5% 的氯化锌溶液浸渍樟子松试样，并进行不同温度的热处理，通过试样吸湿后的尺寸和质量变化分析，评价浸渍–热处理樟子松试样的尺寸稳定性和吸湿性，并结合红外光谱分析、X 射线衍射分析以及能耗计算，阐明浸渍–热处理对试样尺寸稳定性的影响机制和能量消耗情况。**【结果】**氯化锌浸渍–热处理组的性能提升效果比热处理组更明显；随着热处理温度的升高，木材的吸湿性降低，尺寸稳定性提高，热处理组和浸渍–热处理组的体积湿胀率分别从 3.5%、3.4% 下降到 2.6%、2.1%；两种处理方式下的处理材红外吸收光谱图中均没有产生新的官能团特征峰，但羟基数量均随着温度升高而明显降低；处理材的相对结晶度呈上升趋势，热处理组和浸渍–热处理组分别由 36.05%、38.77% 提升到 48.51%、53.04%；浸渍–热处理组试材在 160 ℃ 达到的处理效果比仅进行 180 ℃ 热处理达到的处理效果更好，同时因为前者的处理温度更低，所以能够减少处理过程中的能耗，在所研究的温度范围内最高可减少 10% 的能耗。**【结论】**相比樟子松热处理改性，氯化锌浸渍–热处理联合改性可以通过更低的热处理温度使樟子松达到相同的尺寸稳定性，有助于热处理工序的节能减排，对于力学性能方面的影响则需要进一步深入研究。

关键词：樟子松；木材热处理；氯化锌浸渍；尺寸稳定性；能耗差异
中图分类号：S781.62；S781.7；S791.253　**文献标志码：**A　**文章编号：**1000−1522(2024)02−0123−09
引文格式：王博，何正斌，王振宇，等. 氯化锌浸渍处理对樟子松热处理材尺寸稳定性和处理能耗的影响［J］. 北京林业大学学报，2024，46(2)：123−131. Wang Bo, He Zhengbin, Wang Zhenyu, et al. Effects of zinc chloride impregnation treatment on dimensional stability and energy consumption of heat-treated Mongolian scots pine［J］. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(2): 123−131.

Effects of zinc chloride impregnation treatment on dimensional stability and energy consumption of heat-treated Mongolian scots pine

Wang Bo　He Zhengbin　Wang Zhenyu　Yi Songlin
(State Key Laboratory of Efficient Production of Forest Resources, Beijing Key Laboratory of Wood Science and Engineering, Key Laboratory of Wooden Material Science and Application of Ministry of Education, School of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: ［**Objective**］This study aimed to investigate the effects of impregnation with mildly acidic zinc chloride solution on the dimensional stability of heat-treated materials as well as the treatment energy consumption. ［**Method**］Mongolian scots pine specimens were impregnated with a 5% zinc chloride solution and subjected to high-temperature heat treatment at different temperatures. Subsequently, we

收稿日期: 2023−09−21　**修回日期:** 2023−12−31
基金项目: 国家重点研发计划课题（2023YFD2201402），中央高校基本科研业务费专项（BLX202235、BFUKF202315）。
第一作者: 王博。主要研究方向：木材热加工。Email: 2975805796@qq.com　地址：100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。
责任作者: 王振宇，博士，讲师。主要研究方向：木材热加工。Email: wangzy0907@bjfu.edu.cn　地址：同上。伊松林，博士，教授。主要研究方向：木材热加工。Email: ysonglin@bjfu.edu.cn　地址：同上。
本刊网址: http://j.bjfu.edu.cn; http://journal.bjfu.edu.cn

assessed the dimensional stability and moisture absorption of these treated Mongolian scots pine samples by examining their dimensional and mass changes after moisture absorption. To deepen our understanding, we complemented this with infrared spectroscopy, X-ray diffraction analysis, and energy consumption assessments. These analyses aimed to clarify both the mechanism and the energy requirements associated with impregnation and heat treatment concerning the specimens' dimensional stability. [**Result**] The performance enhancement effect of the zinc chloride impregnation-heat treatment group was more pronounced than that of the heat treatment group. As the heat treatment temperature increased, the hygroscopicity of sample decreased, and the dimensional stability improved. The volumetric swelling ratios of the heat treatment group and the zinc chloride impregnation-heat treatment group decreased from 3.5% and 3.4% to 2.6% and 2.1%, respectively. Infrared absorption spectra of the treated materials under both methods did not exhibit new functional group characteristic peaks; however, the hydroxyl content decreased significantly with increasing temperature. The relative crystallinity of the treated material increased in both the heat treatment group and the impregnation-heat treatment group, rising from 36.05% and 38.77% to 48.51% and 53.04%, respectively. Notably, the treatment effect achieved by the zinc chloride impregnation-heat treatment group at 160 ℃ was superior to that achieved solely by 180 ℃ heat treatment. Moreover, due to the lower treatment temperature of the former, energy consumption during the process could be reduced, potentially saving up to about 10% within the studied temperature range. [**Conclusion**] Compared with heat treatment modification alone for Mongolian scots pine, the combined modification of zinc chloride impregnation-heat treatment can achieve the similar effect of dimensional stability improvement by adopting lower heat treatment temperatures, which contributes to energy saving and emission reduction of heat treatment process. However, further in-depth study is required to assess its impact on mechanical properties.

Key words: Mongolian scots pine; wood heat treatment; zinc chloride impregnation; dimensional stability; difference of energy consumption

随着天然林和珍贵木材储量的减少，以及禁止天然林商业性采伐政策的实施，国内优质木材供需矛盾日益严峻，如何实现速生材的高值化利用是当前亟待解决的重要问题[1]。速生材具有易吸湿、尺寸稳定性差等弊端，限制了其加工利用[2]。近年来，对于改善木材的性能特征、提高木材及其制品的附加值、实现木材的劣材优用和循环利用等方面的研究受到了越来越多专家学者的关注。木材改性是提高木材性能的常用方式[3]，高温热处理技术作为一种物理改性手段，不仅具有安全环保的优势，且能够赋予木材更好的生物耐久性、尺寸稳定性等关键性能[4]。

关于木材高温热处理技术方面的研究，国内外进行了许多的研究。诸多的研究表明高温热处理能够明显改善木材尺寸稳定性，其中吸湿平衡含水率降低 40% 左右，径向湿胀率降低 40%、弦向湿胀率降低 50% 左右，并且改性效果与热处理时间、温度等密切相关。严明汉等[5]对落叶松（*Larix gmelinii*）进行高温（180、200 ℃）热处理，其平衡含水率以及弦向、径向湿胀率均较对照组呈现降低趋势。吕蕾等[6]和高鑫等[7]研究发现：在 140 ~ 220 ℃ 和 2 ~ 8 h 范围内，随着热处理温度的升高或时间的延长，木材的吸湿性逐渐降低，尺寸稳定性则在逐渐升高。Miklečić等[8]通过对山毛榉（*Fagus longipetiolata*）进行热改性处理（190 和 212 ℃），发现处理材的酸性和水接触角升高，吸湿性能降低。何露茜等[9]在 160 和 180 ℃ 下对大果紫檀（*Pterocarpus macrocarpus*）、奥氏黄檀（*Dalbergia oliveri*）、光亮杂色豆（*Baphia nitida*）3 种热带阔叶树材进行热处理，研究发现在常温低湿（25 ℃、30% 相对湿度）和高温高湿（40 ℃、90% 相对湿度）条件下尺寸稳定性均有明显提高。高温热处理也会对其他重要性能产生影响，如颜色加深均匀[10]、力学性能降低[11−12]等，从而对木材的附加值和应用范围产生影响。

随着研究的深入，部分研究者探索传热介质对高温热处理材的影响。Bessala 等[13]分别在 160、180、200 ℃ 的空气或棕榈油介质下对非洲柚木（*Pericopsis elata*）和纽墩豆（*Newtonia paucijuga*）进行热处理，研究发现棕榈油介质热处理能够进一步提高尺寸稳定性，降低吸湿性。He 等[14]分别以 120、140、160 和 180 ℃ 的桐油为传热介质对榆树（*Ulmus pumila*）进行油热处理 2、4 和 6 h，并与空气介质热

处理对比，研究发现疏水性桐油覆盖在木材表面，占据木材的孔隙结构，起到阻隔水的作用，进一步提高改性效果。也有研究者探索浸渍–热处理联合处理的木材改性方法。Qu 等[15]采用不同浓度（5%、10%、15%）的硫酸铝溶液和不同热处理温度（120、140、160 ℃）对杉木（*Cunninghamia lanceolata*）进行联合处理，研究发现硫酸铝的催化作用导致半纤维素在热处理过程中降解，浓度和温度的提高对半纤维素降解有明显的影响，对木材的尺寸和热稳定性有很大的改善。吴美卉等[16]和 Cao 等[17]以杨树（*Populus tomentosa*）为研究对象，对未处理材、热处理材、脲醛树脂浸渍材以及脲醛树脂浸渍–热处理材（160、180、200 ℃）进行性能测试对比，研究发现脲醛树脂浸渍填充于导管、木纤维等，经过热处理后分布均匀，并且随着热处理温度升高，吸湿率呈降低趋势，尺寸稳定性提高，并且联合处理的改性效果最佳。

近年来，随着“双碳”政策的提出，人们越发重视节能减排，木材高温热处理技术所涉及的能源消耗问题受到了广泛关注，国外的热处理木材的温度都是接近或高于 200 ℃，因此开发中低温热处理工艺是重点研究方向，Yang 等[18]和 Zhang 等[19]通过对比高温（180 ℃）热处理方式与中温（120 ℃）热处理和微晶蜡浸渍相结合的方式对大果紫檀（*Pterocarpus macrocarpus*）的性能影响发现：中温热处理后微晶蜡成功地浸渍到木材内部，并在木材细胞表面均匀分布，显著改善木材的吸湿性，提高尺寸稳定性，较低的处理温度也能够相对减少能耗。

基于以上的研究发现，木材热处理可以提高木材的尺寸稳定性，是因为木材亲水成分在高温条件下会发生降解，但是过高的热处理温度会产生大量的能耗。氯化锌溶液呈弱酸性，能够催化半纤维素在中低温度下的降解[20]，并且氯化锌具有良好的吸附湿胀作用，增加纤维区域的面积[21]，便于木材进行热处理。因此本研究利用氯化锌溶液对樟子松（*Pinus sylvestris*）进行处理，以期改善热处理樟子松的理化性能，提升樟子松的尺寸稳定性，降低所需的热处理温度，进而减少热处理过程中的能耗。

1　材料与方法

1.1　材　料

樟子松气干材，含水率约为 12%，在 103 ℃ 条件下进行干燥，尺寸为 20 mm × 20 mm × 20 mm，无开裂、节子、腐朽等缺陷。使用氯化锌（采购于安徽泽升科技有限公司）配制质量分数 5% 的氯化锌溶液。

1.2　研究方法

1.2.1　樟子松热处理

将樟子松材料按照表 1 分为两组试样，并标号测量其质量。一组为浸渍–热处理组，用配置的质量分数 5% 的氯化锌溶液浸渍处理；另一组为热处理组，浸渍过程在真空干燥箱（上海一恒科学仪器有限公司，BPZ-6090Lc）中进行，真空度为 0.01 MPa，加压 10 min，保压 20 min，循环 3 次。经平衡处理并气干后，使用高温鼓风干燥箱（上海一恒科学仪器有限公司，BPG-9050AH）进行热处理，处理时间为 2.5 h，热处理后测量并记录试样质量和尺寸。

表 1　樟子松试样分组情况统计

Tab. 1　Statistics on grouping of Mongolian scots pine samples

组别Group	热处理温度 Heat treatment temperature			
	120 ℃	140 ℃	160 ℃	180 ℃
热处理组 Heat treatment group	A1 ~ A10	A11 ~ A20	A21 ~ A30	A31 ~ A40
浸渍–热处理组 Impregnation-heat treatment group	B1 ~ B10	B11 ~ B20	B21 ~ B30	B31 ~ B40

1.2.2　性能表征

1.2.2.1　尺寸稳定性分析

将试样均匀放置在 20 ℃、65% 相对湿度的环境中进行吸湿处理，处理时间为 3 周。分别测定处理前后试样的径向、弦向尺寸和质量变化，以湿胀率和吸湿性来表征试样的尺寸稳定性。根据 GB/T1927.8—2021《无疵小试样木材物理力学性质试验方法 第 8 部分：湿胀性测定》和 GB/T1927.7—2021《无疵小试样木材物理力学性质试验方法 第 7 部分：吸水性测定》中的公式来计算[22–23]。

$$\alpha_{rs}=\frac{L_{rs}-L_{r0}}{L_{r0}}\times 100\% \tag{1}$$

$$\alpha_{ts}=\frac{L_{ts}-L_{t0}}{L_{t0}}\times 100\% \tag{2}$$

$$\alpha_{vs}=\frac{L_{rs}L_{ts}L_{hs}-L_{r0}L_{t0}L_{h0}}{L_{r0}L_{t0}L_{h0}}\times 100\% \tag{3}$$

$$A=\frac{m-m_0}{m_0}\times 100\% \tag{4}$$

式中：α_{rs}、α_{ts}、α_{vs} 分别为径向、弦向、体积湿胀率，

%；L_{rs}、L_{ts}、L_{hs} 分别为试样吸湿平衡时径向、弦向和顺纹方向的长度，mm；L_{r0}、L_{t0}、L_{h0} 分别为试样全干时径向、弦向和顺纹方向的长度，mm；A 为试样吸湿率，%；m、m_0 分别为试样吸湿前后的质量，g。

1.2.2.2 红外光谱分析与晶体结构分析

利用高速万能粉碎机对试样进行粉碎处理，筛选出 200 目左右的木粉，将其放入电热恒温鼓风干燥箱（上海一恒科学仪器有限公司，DHG-9425A）中，在 103 ℃ 下进行干燥，直至木粉样品达到全干状态。

采用傅里叶变换红外光谱仪（美国尼高力公司，Nicolet 6 700）在室温条件下对试样进行化学结构分析，将 2 mg 木粉与 200 mg KBr 充分混合，波数范围为 500～4 000 cm^{-1}，扫描次数 32 次，分辨率为 4 cm^{-1}，并从样品光谱中减去纯 KBr 的背景光谱，对比不同处理条件的红外光谱图进行分析。

采用 X 射线衍射仪（日本岛津公司，XRD-7000）对木粉试样进行结晶特性分析，扫描范围 2θ 为 5°～40°，扫描速度为 2 (°)/min，使用 Jade6 分析软件计算相对结晶度。

1.2.3 能耗差异分析

以 1 m^3 的试样为例来模拟热处理设备的工作情况，进行能耗差异分析。热处理设备在工作过程的能耗主要包括窑体加热、木材加热、水分蒸发和透过设备壳体的损失，以及管道和风机的能耗。其中管道部分覆盖保温材料，其能耗可以忽略；窑体加热过程中，空气的比热和密度受到温度的影响，通过积分进行计算。具体的能耗计算可参考董会军[24]的研究，通过式（5）～（10）进行计算。

$$q_1 = V_{am}\int_{T_0}^{T_1} 1.780\,43T^{-0.111\,967}\mathrm{d}T \tag{5}$$

$$q_2 = 1\,000\rho_i(1.591\,0+4.186\,8W_0)(T_1-T_0) \tag{6}$$

$$q_3 = 10\rho_i W_0 H_T \tag{7}$$

$$q_4 = 3.96F_f k_f nt(T_1-T_0) \tag{8}$$

$$k_f = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1}+\frac{a}{\lambda_a}+\frac{b}{\lambda_b}+\frac{c}{\lambda_c}+\frac{1}{\alpha_2}} \tag{9}$$

$$q_5 = P_v t \tag{10}$$

式中：q_1、q_2、q_3、q_4、q_5 分别为窑体加热、木材加热、水分蒸发、壳体热损失和风机的能耗，kJ；k_f 为壳体传热系数，W/(m²·℃)；V_{am} 为设备内空气体积，m^3；ρ_i 为樟子松绝干密度，约为 420 kg/m^3；1.591 0、4.186 8 分别为干木材和水的比热，J/(g·℃)；W_0 为气干材的含水率，约为 12%；T_1、T_0 为热处理温度和设备外部温度，℃；H_T 为不同温度条件下水蒸气的比焓，J/g；F_f 为热处理设备壳体表面积，m^2；n 为系数，高于 50 ℃ 时取值 2.0；α_1、α_2 为热处理设备内外壁与空气的换热系数，分别取 14.00、23.26 W/(m²·℃)；a、b、c 为热处理设备内壁、保温层和外壁的厚度，m；λ_a、λ_b、λ_c 为热处理设备内壁、保温层和外壁的导热系数，W/(m²·℃)；t 为热处理的时间，h。

模拟热处理设备的工作条件。热处理设备位于河南省，根据河南省水利厅公开的概况可知冬季平均气温在−3～3 ℃，极端最低气温−23.6 ℃。实木加工常用厚度为 18、20、25、30 和 40 mm，模拟处理材的厚度与试验中一致（20 mm），浸渍处理并气干后进行热处理。热处理设备尺寸为 2 m × 2 m × 2 m，内外壁均采用 0.2 m 的钢筋混凝土（1.546 W/(m²·℃)），保温层采用 0.1 m 厚的石棉水泥隔热板（0.128 W/(m²·℃)），风机功率 2.2 kW。

2 结果与讨论

2.1 尺寸稳定性分析

2.1.1 湿胀性分析

表 2 和表 3 分别为樟子松试样在吸湿前后径向、弦向的尺寸变化情况。分析发现弦向湿胀率普遍大于径向湿胀率，这可能是由于木射线的径向分布在一定程度上抑制了木材的径向干缩湿胀[25−26]。随着热处理温度的升高，试样的径向湿胀率和弦向湿胀率逐渐降低，热处理组和浸渍–热处理组的径向湿胀率分别降低 0.2%、0.5%，弦向湿胀率分别降低 0.7%、1.2%，说明试样经过热处理工艺后尺寸稳定性有所提高。在相同的热处理温度下，浸渍–热处理组试样湿胀率进一步降低，说明氯化锌溶液浸渍预

表 2 不同处理条件下樟子松试样吸湿前后径向尺寸变化

Tab. 2 Radial dimensional changes of Mongolian scots pine samples before and after moisture absorption under different treatment conditions

项目Item	热处理组 Heat treatment group				浸渍–热处理组 Impregnation-heat treatment group			
	120 ℃	140 ℃	160 ℃	180 ℃	120 ℃	140 ℃	160 ℃	180 ℃
吸湿前径向尺寸 Radial dimension before moisture absorption/mm	19.74	19.84	19.70	19.79	19.92	19.94	19.87	19.84
吸湿后径向尺寸 Radial dimension after moisture absorption/mm	20.00	20.03	19.91	20.00	20.15	20.13	20.06	19.98
径向湿胀率 Radial wetting ratio/%	1.3	1.0	1.1	1.1	1.2	1.0	1.0	0.7

表 3　不同处理条件下樟子松试样吸湿前后弦向尺寸变化

Tab. 3　Tangential dimensional changes of Mongolian scots pine samples before and after moisture absorption under different treatment conditions

项目 Item	热处理组 Heat treatment group				浸渍–热处理组 Impregnation-heat treatment group			
	120 ℃	140 ℃	160 ℃	180 ℃	120 ℃	140 ℃	160 ℃	180 ℃
吸湿前弦向尺寸 Tangential dimension before moisture absorption/mm	19.81	19.84	19.94	19.72	20.04	19.94	19.91	19.78
吸湿后弦向尺寸 Tangential dimension after moisture absorption/mm	20.26	20.19	20.27	20.04	20.46	20.36	20.19	19.96
弦向湿胀率 Tangential dimension wetting ratio/%	2.3	1.8	1.7	1.6	2.1	2.1	1.4	0.9

处理能够进一步提高热处理试样的尺寸稳定性。

表 4 为试样吸湿前后体积数据以及体积湿胀率变化情况，进行拟合回归处理，得到试样体积湿胀率与热处理温度的关系曲线（图 1）和式（11）、（12）。

$$\alpha_{HT} = 129.217\,75T_1^{-0.752\,31} \qquad R^2 = 0.98 \qquad (11)$$

$$\alpha_{IHT} = 1\,070.281\,13T_1^{-1.980\,60} \qquad R^2 = 0.97 \qquad (12)$$

式中：α_{HT}、α_{IHT} 为热处理组和浸渍–热处理组的体积湿胀率，%；T_1 为热处理温度，℃。

表 4　不同处理条件下樟子松试样吸湿前后体积变化

Tab. 4　Volume changes of Mongolian scots pine samples before and after moisture absorption under different treatment conditions

项目 Item	热处理组 Heat treatment group				浸渍–热处理组 Impregnation-heat treatment group			
	120 ℃	140 ℃	160 ℃	180 ℃	120 ℃	140 ℃	160 ℃	180 ℃
全干体积 Full dry volume/mm^3	7.74	7.78	7.75	7.76	7.92	7.89	7.78	7.76
吸湿体积 Moisture absorption volume/mm^3	8.01	8.03	7.97	7.96	8.19	8.13	7.97	7.92
体积湿胀率 Volume wet expansion ratio/%	3.5	3.2	2.8	2.6	3.4	3.0	2.4	2.1

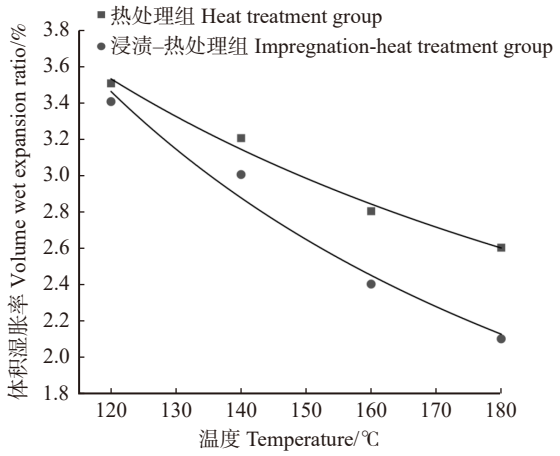


图 1　樟子松体积湿胀率与热处理温度的关系

Fig. 1　Relationship between volume wet expansion ratio of Mongolian scots pine and heat treatment temperature

通过拟合式的计算分析可以得到，氯化锌溶液浸渍–热处理组试样在 118、128、143、155 ℃ 下能够达到的处理效果分别对应热处理组在 120、140、160、180 ℃ 下的效果。由于氯化锌溶液预处理过程中，通过吸附作用使得试样湿胀，一方面纤维区域面积增大，另一方面形成的酸性环境催化了热降解过程，从而使得较低的热处理温度获得良好的改性效果。

2.1.2　吸湿性分析

表 5 为樟子松试样经过热处理后的吸湿情况，随着热处理温度的不断提高，试样的吸湿性逐渐降低，在相同的处理温度下，氯化锌溶液浸渍预处理能够使试样的吸湿性进一步降低。试样中的半纤维素在热处理过程中发生显著降解[27]，导致细胞壁中自由羟基数量减少，降低了水分吸收能力，而氯化锌溶液呈酸性，能够促进樟子松中的半纤维素等物质在热处理过程中的降解，从而使吸湿性进一步降低。

2.2　红外光谱分析

木材中所含的大量游离羟基和其他化学成分在热处理过程中会发生不同的变化，与木材的尺寸稳定性紧密相关[28]。图 2 是不同热处理温度下的樟子松试样在波数 500 ~ 4 000 cm^{-1} 范围内的红外吸收光谱图。3 340 cm^{-1} 处的吸收峰是木材中的 O—H 的伸缩振动引起的，随着热处理温度的升高，两组试样的羟基吸收峰强度逐渐降低。热处理使游离羟基之间发生缩聚反应，形成了醚键，导致了羟基数量降低[29]。在相同的热处理温度条件下，浸渍–热处理组试样羟基吸收峰强度相对更低，可能是由于氯化锌溶液在一定温度下形成的低酸性环境促进了试样在热处理过程中羟基的缩聚和半纤维素的降解过程[30]。这说明氯化锌溶液浸渍预处理能够进一步降低试样内部的游离羟基数量，有利于提高热处理试样的尺寸稳定性。此外，2 970 cm^{-1}（C—H 的伸缩振动）处的吸收峰出现了程度不一的偏移，这可能是由于热处理导致的相对结晶度改变影响了 C—H 的振动频率[31]；1 510 cm^{-1}（木质素中芳香环的 C═C 拉

表 5 不同处理条件下樟子松试样吸湿前后质量变化

Tab. 5 Mass changes of Mongolian scots pine specimens before and after moisture absorption under different treatment conditions

项目 Item	热处理组 Heat treatment group				浸渍–热处理组 Impregnation-heat treatment group			
	120 ℃	140 ℃	160 ℃	180 ℃	120 ℃	140 ℃	160 ℃	180 ℃
吸湿前质量 Mass before moisture absorption/g	2.625	2.681	2.546	2.630	2.973	3.039	2.761	2.313
吸湿后质量 Mass after moisture absorption/g	2.950	2.978	2.810	2.870	3.293	3.309	2.975	2.484
吸湿率 Moisture absorption ratio/%	12.4	11.1	10.4	9.1	10.8	8.9	7.8	7.4

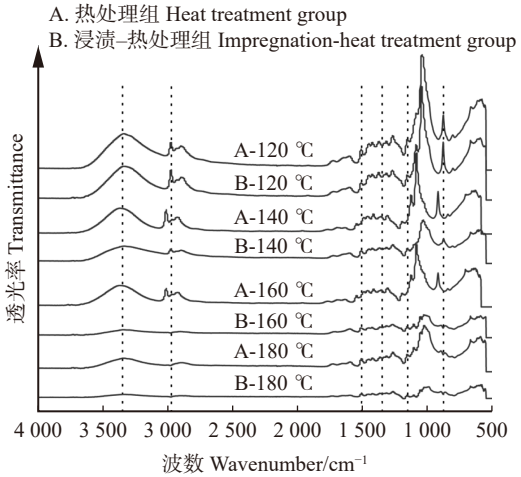


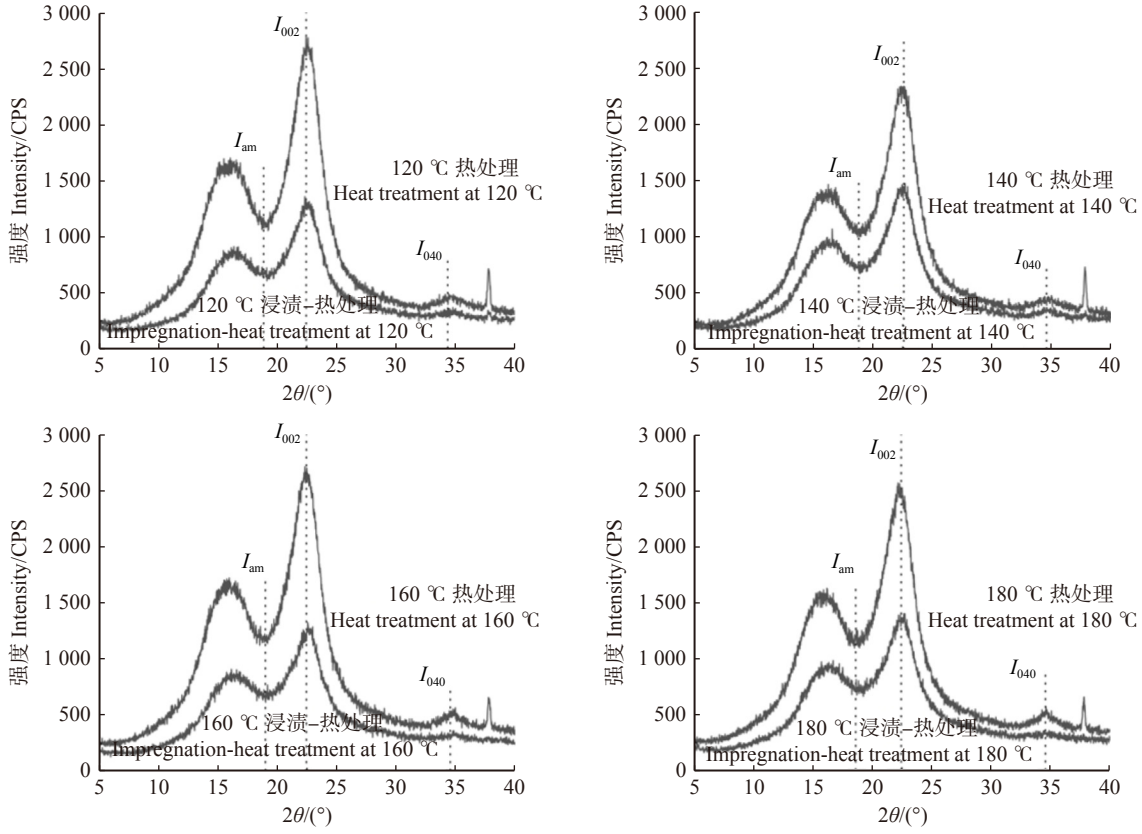
图 2 不同处理条件下的樟子松试样红外吸收光谱图

Fig. 2 Infrared absorption spectra of Mongolian scots pine samples under different treatment conditions

伸)附近的吸收峰强度降低，可能是由木质素中的愈创木基单元降解引起的[32]；1 344 cm^{-1}(苯酚基团的 O—H 拉伸)、1 158 cm^{-1}(半纤维素和纤维素的 C—O—C 拉伸)和 895 cm^{-1}(芳香族 C—H 拉伸)附近的吸收峰强度降低，表明纤维素等非晶体化合物在不同程度上降解[14]。并且这些现象在浸渍–热处理组更明显，也说明了氯化锌溶液浸渍预处理能够促进热处理过程中化学组分的降解变化。

2.3 晶体结构分析

图 3 是不同处理条件下樟子松试样的 XRD 图谱，在 $2\theta = 18.0°$附近的极小峰是无定形区的衍射强度峰，在 $2\theta = 22.5°$附近的极大峰是纤维素(002)结晶面的衍射强度峰，在 $2\theta = 34.0°$附近的小峰是纤维素(040)结晶面的衍射峰[33]。相较于热处理材，浸



I_{002}：002 晶面的最大衍射强度 Maximum diffraction intensity of the 002 crystal plane；I_{am}：非结晶背景衍射的散射强度 Scattering intensity of non-crystalline background diffraction；I_{040}：040 晶面的最大衍射强度 Maximum diffraction intensity of 040 crystal plane

图 3 不同处理条件下樟子松试样 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffractograms of Mongolian scots pine test material under different treatment conditions

渍–热处理材 XRD 图谱上没有新的衍射峰产生，说明氯化锌浸渍处理并未与试样发生反应产生新的结晶物质；浸渍–热处理材与热处理材（002）衍射峰的位置均在 22.5°附近，这说明两种处理方法对试样的结晶区没有产生影响，即晶层的距离没有发生变化[34]。

根据试样的 XRD 图谱，通过软件分析可以得到表 6 中所示的相对结晶度。随着热处理温度的升高，试样的相对结晶度提高，热处理组和浸渍–热处理组分别提高了 13.46%、14.27%。可能是在热处理过程中，半纤维素显著降解以及非结晶区纤维素之间醚键的不断生成，使得相对结晶度提高[35]。同一温度条件下，浸渍–热处理组的相对结晶度更高，可能是氯化锌与半纤维素热处理降解产生的酸性物质共同形成了酸性环境，催化降解了非结晶区的微纤维，从而使相对结晶度进一步提高[36]。随着半纤维素和非结晶区的微纤维降解，吸收水分的游离羟基和水分的容纳空间减少，在宏观上表现为吸湿性的降低和尺寸稳定性的提高。

2.4　能耗差异分析

结合前文中热改性效果对比与拟合计算，以体积湿胀率为评价标准，在表 7 温度区间内对热处理设备工作过程中保温阶段的能耗差异进行分析。通过式（5）~（8）计算可得热处理过程中的能耗。根据表 7 中的数据分析，在同一标准下，浸渍–热处理组所需要的热处理温度较低，所产生的能耗也更低；热处理的温度随着评价标准的提高而增加，两组所需要的温度以及产生能耗差异逐渐增大，氯化锌溶液浸渍–热处理联合改性减少的能耗从 1% 增加到 10%。

表 6　不同处理条件下樟子松试样的相对结晶度对比

Tab. 6　Comparison of relative crystallinity of Mongolian scots pine samples under different treatment conditions

项目 Item	热处理组 Heat treatment group				浸渍–热处理组 Impregnation-heat treatment group			
	120 ℃	140 ℃	160 ℃	180 ℃	120 ℃	140 ℃	160 ℃	180 ℃
相对结晶度Relative degree of crystallinity/%	36.05	41.28	43.64	49.51	38.77	42.07	45.08	53.04

表 7　不同处理条件下通过干燥室壳体产生的能耗和产物排放

Tab. 7　Energy consumption and product emissions through the drying chamber shell under different treatment conditions

项目 Item	热处理组 Heat treatment group				浸渍–热处理组 Impregnation-heat treatment group			
	120 ℃	140 ℃	160 ℃	180 ℃	120 ℃	140 ℃	160 ℃	180 ℃
体积湿胀率 Volume wet expansion ratio/%	3.5	3.2	2.8	2.6	3.5	3.2	2.8	2.6
热处理温度 Heat treatment temperature/℃	120	140	160	180	118	128	143	155
能耗 Energy consumption/kJ	374 556	412 860	451 143	489 415	370 725	389 882	418 605	441 575
标准煤 Standard coal/kg	12.78	14.09	15.39	16.70	12.65	13.30	14.28	15.07
CO_2产量 CO_2 production/kg	33.48	36.91	40.33	43.75	33.14	34.85	37.42	39.48

在“双碳”背景下，二氧化碳排放量已经成为评价能耗的重要指标。根据资料可知：我国规定每千克标准煤的热值为 29 307.6 kJ；同时，工业燃烧 1 t 标准煤，就能够产生 2 620 kg 二氧化碳[37]。以此可将热处理中的能耗转化为二氧化碳排放量，通过对比计算发现：随着热处理温度的升高，减排效果逐渐明显，在表 7 温度区间下最高可以减少 10% 左右的碳排放。

3　结　　论

本研究在 120 ~ 180 ℃ 范围内的 4 个温度条件下分别对樟子松的未处理材和氯化锌溶液浸渍预处理材进行热处理 2.5 h，分析了樟子松的尺寸稳定性变化以及处理的能耗差异。研究结果表明：相比于樟子松热处理改性，氯化锌溶液浸渍–热处理联合改性的效果更好，在氯化锌溶液营造的弱酸性环境下，一方面催化促进半纤维素在较低的温度下发生降解，另一方面其吸附湿胀作用，增大了纤维区域的面积，更多的半纤维素在热处理过程中发生降解，最终导致樟子松的吸湿性进一步降低，尺寸稳定性进一步提高。此外，氯化锌溶液浸渍–热处理联合改性可以通过降低樟子松热处理的温度来降低热处理过程中的能耗，最佳条件下能够降低约 10% 的能耗，将该方法应用到木材加工行业，可以为实现高效节能的人工速生材热处理提供思路和参考。然而，热处理后木材的力学性能会发生显著的变化，这与热处理过程中对木材多尺度结构单元的影响有关，其影响机制和作用关系则需要进一步深入研究。

参　考　文　献

[1] 杨洋, 张蕾, 宋菲菲, 等. 人工林速生材高值化利用研究进展 [J]. 林产工业, 2020, 57(5): 53−55.
Yang Y, Zhang L, Song F F, et al. Research progress on high

value utilization of fast-growing wood in plantation[J]. China Forest Products Industry, 2020, 57(5): 53−55.

[2] 毛逸群, 徐伟. 家居用速生材改性现状研究 [J]. 家具与室内装饰, 2019(6): 13−15.
Mao Y Q, Xu W. The present status and its prospect of modified fast-growing wood for furniture and wooden products[J]. Furniture & Interior Design, 2019(6): 13−15.

[3] Zelinka S L, Altgen M, Emmerich L, et al. Review of wood modification and wood functionalization technologies[J]. Forests, 2022, 13(7): 1004.

[4] 温世龙, 朱代根, 胡本清. 木材高温热处理技术研究现状 [J]. 林业机械与木工设备, 2016, 44(2): 8−13.
Wen S L, Zhu D G, Hu B Q. Research status of wood high-temperature treatment technology[J]. Forestry Machinery & Woodworking Equipment, 2016, 44(2): 8−13.

[5] 严明汉, 胡晓洋, 党建尧, 等. 高温热处理对兴安岭落叶松自由湿胀特性的影响 [J]. 内蒙古农业大学学报 (自然科学版), 2021, 42(3): 35−40.
Yan M H, Hu X Y, Dang J Y, et al. Effect of high temperature heat treatment on the hygroscopic swelling characteristics of larch[J]. Journal of Inner Mongolia Agricultural University (Natural Science Edition), 2021, 42(3): 35−40.

[6] 吕蕾, 周亚菲, 刘珊杉, 等. 热处理对三种木材尺寸稳定性的影响 [J]. 林业科技, 2020, 45(2): 51−54.
Lü L, Zhou Y F, Liu S S, et al. Effect of heart treatment on dimensional stability three kinds of wood[J]. Forestry Science & Technology, 2020, 45(2): 51−54.

[7] 高鑫, 周凡, 付宗营, 等. 高温热处理对欧洲云杉和花旗松吸湿特性的影响 [J]. 林业工程学报, 2018, 3(4): 25−29.
Gao X, Zhou F, Fu Z Y, et al. Sorption isotherms characteristics of high temperature heart-treated *Picea abies* and *Pseudotsuga menziesii*[J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(4): 25−29.

[8] Miklečić J, Jirouš-Rajković V. Influence of thermal modification on surface properties and chemical composition of beech wood[J]. Drvna Industrija, 2016, 67(1): 65−71.

[9] 何露茜, 张天放, 阮智勇, 等. 高温热处理对三种热带阔叶树材颜色和尺寸稳定性的影响 [J]. 木材科学与技术, 2023, 37(2): 25−34.
He L X, Zhang T F, Ruan Z Y, et al. Effect of high-temperature heat treatment on color and dimensional stability of three tropical hardwoods[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2023, 37(2): 25−34.

[10] Liu X Y, Tu X W, Liu M. Effect of light thermal treatments on the color, hygroscopity and dimensional stability of wood[J]. Wood Research, 2021, 66(1): 95−104.

[11] 周凡, 付宗营, 高鑫, 等. 热处理对桃花心木材尺寸稳定性和力学性能的影响 [J]. 木材工业, 2019, 33(5): 49−52.
Zhou F, Fu Z Y, Gao X, et al. Dimensional stability and mechanical properties of heat-treated mahogany wood[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2019, 33(5): 49−52.

[12] 付宗营, 周凡, 高鑫, 等. 热处理对进口辐射松木材抗弯性能和尺寸稳定性的影响 [J]. 木材工业, 2019, 33(6): 47−50.
Fu Z Y, Zhou F, Gao X, et al. Heat treatment effect on bending properties and dimensional stability of imported radiata pine wood[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2019, 33(6): 47−50.

[13] Bessala L F B, Gao J J, He Z B, et, al. Effects of heat treatment on color, dimensional stability, hygroscopicity and chemical structure of afrormosia and newtonia wood: a comparative study of air and palm oil medium[J]. Polymers, 2023, 15(3): 774.

[14] He L X, Zhang T F, Zhao X Y, et, al. Synergistic effect of tung oil and heat treatment on surface characteristics and dimensional stability of wood[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 665: 131233.

[15] Qu L J, Wang Z Y, Qian J, et al. Effects of aluminum sulfate soaking pretreatment on dimensional stability and thermostability of heat-treated wood[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2021, 79(1): 189−198.

[16] 吴美卉, 赵晨鹏, 蔡家斌, 等. 浸渍热处理对杨木微观结构及尺寸稳定性的影响 [J]. 安徽农业大学学报, 2020, 47(5): 738−743.
Wu M H, Zhao C P, Cai J B, et al. Effects of impregnation and heat-treatment on microstructure and dimensional stability of poplar[J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2020, 47(5): 738−743.

[17] Cao S, Cai J B, Wu M H, et al. Surface properties of poplar wood after heat treatment, resin impregnation, or both modifications[J]. BioResources, 2021, 16(4): 7562−7577.

[18] Yang L, Liu H H. Effect of a combination of moderate-temperature heat treatment and subsequent wax impregnation on wood hygroscopicity, dimensional stability, and mechanical properties[J]. Forest, 2020, 11(9): 920.

[19] Zhang J W, Liu H H, Yang L, et al. Effect of moderate temperature thermal modification combined with wax impregnation on wood properties[J]. Applied Sciences-Basel, 2020, 10(22): 8231.

[20] He Z B, Qu L J, Wang Z Y, et al. Effects of zinc chloride-silicone oil treatment on wood dimensional stability, chemical components, thermal decomposition and its mechanism[J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 1601.

[21] 郭西萌, 朱家伟, 黎静, 等. 不同介质对毛竹润胀效果的影响 [J]. 浙江农林大学学报, 2019, 36(1): 170−176.
Guo X M, Zhu J W, Li J, et al. Swelling of *Phyllostachys edulis* with different treatments[J]. Journal of Zhejiang A&F University, 2019, 36(1): 170−176.

[22] 国家标准化管理委员会. 无疵小试样木材物理力学性质试验方法—第 8 部分: 湿胀性测定: GB/T1927.8—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
National Standardization Administration Committee. Test methods for physical and mechanical properties of small clear wood specimens part 8 determination of swelling: GB/T1927.8−2021[S]. Beijing: China Standard Press, 2021.

[23] 国家标准化管理委员会. 无疵小试样木材物理力学性质试验方法—第 8 部分: 吸水性测定: GB/T1927.7—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.

National Standardization Administration Committee. Test methods for physical and mechanical properties of small clear wood specimens part 7 determination of water absorption: GB/T1927.8−2021[S]. Beijing: China Standard Press, 2021.

[24] 董会军. 美洲黑杨单板高温干燥模型和能耗的研究 [D]. 南京: 南京林业大学, 2005.
Dong H J. Water and temperature change model and energy consumption during high temperature drying of cottonwood[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2005.

[25] 王婷欢, 高晶晶, 何正斌, 等. 长时低温热处理对速生杨木材颜色及尺寸稳定性的影响 [J]. 东北林业大学学报, 2022, 50(12): 83−86.
Wang T H, Gao J J, He Z B, et al. Effect of heat treatment with long duration and low temperature on color and dimensional stability of fast-growing poplar[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2022, 50(12): 83−86.

[26] 高鑫, 周凡, 付宗营, 等. 不同干燥方法对杉木吸湿及尺寸稳定性的影响 [J]. 安徽农业大学学报, 2020, 47(5): 730−737.
Gao X, Zhou F, Fu Z Y, et al. Effects of high temperature drying on the hygroscopicity and dimensional stability of Chinese fir[J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2020, 47(5): 730−737.

[27] 高玉磊, 徐康, 詹天翼, 等. 热处理对木材吸湿吸水性的影响及其机理研究概述 [J]. 材料导报, 2022, 36(15): 212−219.
Gao Y L, Xu K, Zhan T Y, et al. Effect of heart treatment on moisture adsorption and water absorption of wood and underlying occurrences: a mini review[J]. Materials Reports, 2022, 36(15): 212−219.

[28] 巫国富, 颜军, 冯昌信, 等. 人工林马尾松木材热处理改性研究 [J]. 广西农学报, 2017, 32(6): 45−48.
Wu G F, Yan J, Feng C X, et al. A research on heat treatment modification of *Pinus massoniana* plantations[J]. Journal of Guangxi Agriculture, 2017, 32(6): 45−48.

[29] 孙润鹤, 李贤军, 刘元, 等. 高温热处理对竹束 FTIR 和 XRD 特征的影响规律 [J]. 中南林业科技大学学报, 2013, 33(2): 97−100.
Sun R H, Li X J, Liu Y, et al. Effects of high temperature heat treatment on FTIR and XRD characteristics of bamboo bundles[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2013, 33(2): 97−100.

[30] 张天放, 何露茜, 高晶晶, 等. 氯化锌–超声波联合预处理对高温热处理毛竹颜色和稳定性的影响 [J]. 东北林业大学学报, 2022, 50(3): 99−102.
Zhang T F, He L X, Gao J J, et al. Effect of combined zinc chloride-ultrasound pretreatment on the color and stability of high-temperature heat-treated moso bamboo[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2022, 50(3): 99−102.

[31] Popescu M C, Froidevaux J, Navi P, et al. Structural modifications of *Tilia cordata* wood during heat treatment investigated by FT-IR and 2D IR correlation spectroscopy[J]. Journal of Molecular Structure, 2013, 1033: 176−186.

[32] Hoseinzadeh F, Zabihzadeh S M, Dastoorian F. Creep behavior of heat treated beech wood and the relation to its chemical structure[J]. Construction and Building Materials, 2019, 226: 220−226.

[33] 张南南, 许民. 二氧化硅联合热处理改性对橡胶木性能的影响 [J]. 林业工程学报, 2019, 4(2): 38−42.
Zhang N N, Xu M. Effect of silicon dioxide combined heat treatment on properties of rubber wood[J]. Journal of Forestry Engineering, 2019, 4(2): 38−42.

[34] 薛振华, 赵广杰. 不同处理方法对木材结晶性能的影响 [J]. 西北林学院学报, 2007, 22(2): 169−171, 175.
Xue Z H, Zhao G J. Influence of different treatments of on wood crystal properties[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2007, 22(2): 169−171, 175.

[35] 娄志超, 袁成龙, 李延军, 等. 饱和蒸汽热处理对竹束化学成分和结晶度的影响 [J]. 林业工程学报, 2020, 5(2): 29−35.
Lou Z C, Yuan C L, Li Y J, et al. Effect of saturated steam treatment on the chemical composition and crystallinity properties of bamboo bundles[J]. Journal of Forestry Engineering, 2020, 5(2): 29−35.

[36] Lee C H, Yang T S, Cheng Y W, et al. Effects of thermal modification on the surface and chemical properties of moso bamboo[J]. Construction and Building Materials, 2018, 178: 59−71.

[37] 国家标准化管理委员会. 综合能耗计算通则: GB/T 2589—2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
National Standardization Administration Committee. General rules for calculation of the comprehensive energy consumption: GB/T 2589−2020[S]. Beijing: China Standard Press, 2020.

（责任编辑　吴　娟
责任编委　于志明）