SVENSKA TRÄSKYDDSINSTITUTET

THE SWEDISH WOOD PRESERVATION INSTITUTE

Meddelanden
Reports

Nr 113 1975

Fixering av Cu-Cr-As baserade träimpregneringsmedel

Fixation of Cu-Cr-As based Wood Preservatives

av

Sven-Eric Dahlgren

STOCKHOLM 1975

Innehållsförteckning

	Sid
Sammanfattning	1
Summary	1
Inledning	2
pH beteende och adsorptionsfenomen hos CCA impregneringsmedel i kontakt med vedsubstans	3
Allmänna kinetiska och kemiska aspekter	5
Fixeringshastighet	7
Initialfixeringen	8
Den primära utfällningen i CCA impregneringslösningar	10
Den primära utfällningsfixeringen	10
Omlagringsperioden	14
Några tillämpningar	17
Referenser	20
Figurer	21-25

FIXERING AV Cu-Cr-As BASERADE TRÄIMPREGNERINGSMEDEL

Sammanfattning

Vid kontakt mellan ved och impregneringsmedel innehållande koppar-krom-arsenik sker en momentan kraftig ökning av pH på grund av jonbytes- och adsorptionsreaktioner. Under utfällning (fixering) av de biologiskt aktiva komponenterna stiger pH kontinuerligt mot ett maximum, som indikerar att all krom fällts ut. Dessförinnan har all koppar och arsenik fällts ut. En del av de primärt bildade reaktionsprodukterna är ej stabila i den nya miljön och en långsam omlagning via upplösning till stabila föreningar äger rum. Omlagringsreaktionerna kan pågå i flera månader. De slutliga jämviktsprodukterna är: jonbytesfixerad koppar till veden, $CrAsO_4$, $Cu(OH)CuAsO_4$ och $Cr(OH)_3$. Ett schema över fixeringsmekanismen visas. Några tillämpningar av fixeringsmekanismen ges.

FIXATION OF Cu-Cr-As BASED WOOD PRESERVATIVES

Summary

At contact between wood and a copper-chrome-arsenic preservative an instant extensive increase of pH takes place, because of ion-exchange and adsorption reactions. During precipitation (fixation) of the biological active elements the pH continuously increases towards a maximum, indicating that all chrome is precipitated. Before this all copper and arsenic have been precipitated. Part of the primarily formed reaction products are not stable in the new environment and a very slow conversion via dissolution into stable compounds occurs. The conversion reactions can extend over several months. The final equilibrium fixation products are: ion-exchanged fixation of copper to the wood, $CrAsO_4$, $Cu(OH)CuAsO_4$ and $Cr(OH)_3$. A scheme over the fixation mechanism is presented. Some applications of the fixation mechanism are given.

FIXERING AV Cu-Cr-As BASERADE TRÄIMPREGNERINGSMEDEL

Sven-Eric Dahlgren*

Det i Sverige dominerande medlet för tryckimpregnering av trä är baserat på koppar, krom och arsenik som aktiva element. Denna typ av impregneringsmedel betecknas internationellt som CCA impregneringsmedel. Till övervägande del impregneras härmed torrt virke med vakuum-tryck förfarande. Utomlands förekommer även impregnering av färskt rundvirke genom olika savförträngningsmetoder. Under impregneringen föreligger medlet som en vattenlösning. Genom reaktioner mellan vedsubstansen och impregneringsmedlet bildas kemiska föreningar, som är så svårlösliga att urlakning av dem vid användning av virket är obetydlig. En viss, men mycket begränsad löslighet är dock nödvändig för att medlet ska vara biologiskt verksamt, dvs skydda mot rötsvampar, bakterier, vedätande insekter och marina organismer, men samtidigt vara ofarligt för högre utvecklade djur och växter.

En studie av förloppet av fixeringen är komplicerad, då reaktionerna sker inne i vedsubstansen. Fixeringsprodukterna är amorfa och kan därför ej identifieras med röntgendiffraktion. I väsentliga delar är man hänvisad till att använda en indirekt teknik. En del forskare har tidigare angripit problemet genom att studera utfällning från lösningar under olika betingelser. Sker utfällningsreaktionerna i trä ändras emellertid utfällningsbetingelserna drastiskt. Trä måste därför anses som en betydelsefull del av reaktionssystemet, vars närvaro är nödvändig för att kunna ge en bild av vad som faktiskt sker, även om utvärderingen av resultaten blir avsevärd försvårad. En sådan studie beaktande tillgängliga kemiska fakta har utförts av Dahlgren och Hartford (1, 2). Härvid beaktades endast de oorganiska reaktionerna och vedsubstansen enbart som ett reduktionsmedel, jonbytare och adsorbens. Avsikten med föreliggande arbete är att ge en samman-

* Boliden Aktiebolag, Kemidivisionen, Fack,
S-251 00 HELSINGBORG, Sweden

fattning av denna studie.

Ett schematiskt diagram över fixeringsförloppet ges i figur 1. Den följande framställningen kommer steg för steg att byggas upp kring detta diagram.

pH beteende och adsorptionsfenomen hos CCA impregneringsmedel i kontakt med vedsubstans

pH-mätningar kan utföras med specialelektrod med plant membran på sågspån vid fuktkvoter ner till något över fibermättnadspunkten, dvs så länge det finns en obruten vätskefilm mellan glaselektrod och referenselektrod. Solitt trä är ej tillräckligt elastiskt för att ge erforderlig kontakt mellan elektroderna. Om uttorkning förhindras kan fixeringsförloppet hos impregnerad sågspån följas med pH. Förhållandet spån:impregneringslösning väljs motsvarande en normal upptagning i splintved.

Den nominella sammansättningen hos undersökta impregneringsmedel ges i tabell 1. Tre av dem är kommerciella produkter och två experimentella. Celcure AP2 skiljer sig från Celcure AP genom att allt sulfat och approximativt en ekvivalent mängd natrium tagits bort. Celcure AP3 är helt fri från både natrium och sulfat.

I kontakt med ved sker en momentan kraftig ökning av pH med alla dessa impregneringsmedel. Vid koncentrationer motsvarande 2 % Boliden K33 minskas H^+ aktiviteten inom 3 minuter till 20 % eller mindre av aktiviteten i den ursprungliga lösningen. Endast jonbytes- och adsorptionsreaktioner mellan impregneringslösning och vedsubstans kan förklara momentana förändringar av denna storleksordning. Adsorptionen av kromsyra på vedsubstansen avtar med stigande pH. Vidare avlägsnas betydligt mer protoner än som svarar mot adsorberad H_2CrO_4. Katjonutbyte eller reaktioner med amfolytiska grupper i vedsubstansen måste därför äga rum. I initialskedet genom jonbyte eller andra reaktioner med veden

uppfångade protoner och adsorberad kromsyra frigörs successivt när fixeringsreaktionerna fortskrider. Jonbytes- och adsorptionsreaktionerna i initialskedet spelar en betydelsefull intermediär roll i fixeringsförloppet.

Tabell 1. Nominell sammansättning hos studerade CCA impregneringsmedel. Angivelser i procent.
Nominal composition of the CCA preservatives studied (% W/W)

	Boliden K33 pasta	Celcure AP pasta	Celcure AP2 pasta *	Celcure AP3 pasta *	Tanalith C pulver
CuO	14.8	2.80	12.8	13.6	-
$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$	-	23.20	-	-	35
CrO_3	26.6	-	22.5	35.7	-
$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2\ H_2O$	-	40.00	16.5	-	-
$K_2Cr_2O_7$	-	-	-	-	45
As_2O_5	34.0	-	-	-	-
$As_2O_5 \cdot 2\ H_2O$	(39.33)	26.26	32.8	34.9	20
H_2O	24.60	7.74	15.4	15.8	-

Lösningskoncentrationer hänför sig till hela sammansättningen och anges i procent.
Solution strengths are calculated on basis of the whole formula composition and given in per cent (W/W)

* experimentellt medel. Övriga är kommerciella produkter.
experimental composition. Others are commercial products

I figur 2 visas pH-förloppet under fixering i splintved av svensk furu. Efter de snabba initialreaktionerna följer en kontinuerlig pH-ökning till ett maximum. Detta maximum sammanfaller med fullständig primär utfällning av kromen och indikerar slutet på huvudfixeringsperioden (primära fixeringsperioden), vartill vi återkommer senare. En del av de föreningar som primärt bildats är ej stabila vid betingelser med höjt pH. En långsam omlagring via upplösning sker under bildning av i den nya omgivningen stabila föreningar. Dessa reaktioner inbegriper såväl protonförbrukande som protonfrigörande reaktioner. Under omlagringsperioden sker därför alternerande höjning och sänkning av pH tills reaktionerna upphör. Detta är mer accentuerat med vissa andra träslag än med furu.

Allmänna kinetiska och kemiska aspekter

Den primära reaktionen som bestämmer alla andra reaktioner under huvudfixeringsperioden är reduktionen av kromsyra till 3-värd krom. Denna reduktion är i sig själv ett komplicerat system av reaktionssteg och är ej helt klarlagd. En kritisk översikt av mekanismen för kromsyrans reduktion har givits av Westheimer (3). Inne i vedsubstansen är direkta mätningar av de deltagande jonslagen ej möjlig. Det har därför varit nödvändigt att för utvärdering av resultaten använda en förenklad och mindre informativ hastighetsekvation än den som Westheimer presenterat. Den allmänna karaktären hos de erhållna kurvorna för kromfixering överensstämde med reaktioner av andra ordningen i avseende på hexavalent krom i den flytande fasen. Direkt bestämning av krom i den flytande fasen är emellertid ej möjlig, men man kan indirekt erhålla en mot koncentrationen av hexavalent krom proportionell storhet genom att bestämma halten i veden fixerad krom efter snabbuttvättning av icke utfälld krom. Efter integrering erhölls då följande hastighetsekvation.

$$k \cdot t = (a-x)^{-1} - (a-x_o)^{-1} \qquad \text{ekv 1}$$

där k = hastighetskonstanten

a = koncentrationen av i veden fixerad krom vid fullständig utfällning

x = koncentrationen av i veden fixerad krom vid tidpunkten "t"

x_o = extrapolerad koncentration av i veden fixerad krom vid tiden noll

Genom att avsätta $(a-x)^{-1}$ mot "t" bestäms "k" från lutningen av de linjära delarna av kurvan och "x_o" genom linjär extrapolering till tiden noll.

Trä är ett heterogent material. Det är därför ej överraskande att finna att efter de momentana initialreaktionerna kromsyran ger en typ av attack på veden under ett begynnande skede och därefter en annan typ av attack med en annan hastighetskonstant. Värdet på x_o blir då också olika.

Innan vi diskuterar fixeringsmekanismen närmare, är det nödvändigt att ge en kemisk bakgrund om möjliga fixeringsprodukter. I figur 3 visas schematiskt föreningarna i jämvikt i tre aktuella enkla system som funktion av pH. I det låga pH-området existerar två lösliga komplexa krom(III)-kromat. En basisk elektropositiv dispersoid $\left[Cr(OH)_2\right]_2CrO_4$ bildas i ett mellanliggande pH-område. Den är kolloidal inom den lägre delen av intervallet, men fälls ut då pH stiger. I det högsta pH-intervallet bildas ett ännu mera basiskt kromkromat $Cr_4(OH)_{10}CrO_4$. Dessa kromkromat medverkar i fixeringsprocessen som intermediära bildningar.

Vidare framgår att det basiska koppararsenatet är en slutlig fixeringsprodukt, men ej det sura eller det neutrala koppararsenatet. De senare kommer dock in i bilden som intermediära föreningar. $CrAsO_4 \cdot 2\ H_2O$ beter sig som en svagt sur

katjonbytare. Den visar påtagliga jonbytesegenskaper gentemot t ex H^+ och Cu^{2+} men mycket litet mot Cr^{3+}. Därför kan den behandlas som en förening med varierande sammansättning, beroende på betingelserna vid bildningen, med den allmänna formeln

$$H_mCu_nCr_{\frac{3-2n-m}{3}}AsO_4.$$

pH indikationerna i figur 3 gäller endast för de rena enkla systemen. Vid tillämpning på aktuella impregneringsmedelslösningar är de endast approximativa.

Vid tillräckligt högt pH och brist på hexavalent krom bildas kromhydroxid. Detta är en av de slutliga fixeringsprodukterna. I närvaro av joner av alkalimetaller måste möjligheten till bildning av alkali-kopparkromat beaktas. Deras eventuella förekomst har dock ej undersökts. Då de vid pH över ca 4 hydrolyseras till basiska kopparkromat, kan de endast uppträda som intermediära föreningar.

Fixeringshastighet

Fixeringshastigheten hos Boliden K33 har studerats på furu och gran. En serie fixeringstider från 3 minuter (erforderligt för homogenisering) upp till fullständig kromutfällning har undersökts. Figurerna 4 och 5 visar tillämpning av ekv 1. Figur 4 är en uppförstoring av de tidigare stadierna av figur 5. När kromutfällningen närmar sig slutstadiet blir de experimentella värdena på $(a-x)^{-1}$ osäkra, då det därvid rör sig om en liten differens mellan två tal, vart och ett med en viss osäkerhet. Sådana data har ej utnyttjats vid utvärderingen.

En motsvarande experimentell undersökning av fixering av Tanalith C har utförts av Wilson (4, 5). Då dessa data endast täckte fixeringstider från 2 h och uppåt, har utan tvekan mycket värdefull information missats. Wilson gjorde ej någon matematisk utvärdering av sina resultat. Wilsons primärdata bearbetades av Dahlgren och Hartford (1).

Med ovan anförda inskränkning fastställdes för Boliden K33 två regioner med olika fixeringshastighet för krom. Med Tanalith C påvisades i ett fall ytterligare en region med avvikande fixeringshastighet i det inledande skedet. De höga värdena på x_o för Tanalith C visar att data om en första region kunde ha erhållits, om studien hade täckt kortare fixeringstider än 2 h. Med Boliden K33 antingen uppträder denna första region ej eller är av så kort varaktighet och liten omfattning att den ej kunnat påvisas. För att underlätta jämförelse betecknas de med Boliden K33 konstaterade regionerna som 2. och 3. regionen. I några fall med Boliden K33 var även varaktigheten av 2. regionen så kort att den ej kunde påvisas. Med Tanalith C, som har ett högre kromöverskott än Boliden K33 observerades i några fall även en 4. region med högre kromfixeringshastighet än den närmast föregående.

Ett urval kinetiska data ges i tabell 2. För furu och gran är kromreduktionen i genomsnitt 5 till 9 gånger snabbare med Boliden K33 än med Tanalith C. Skillnaden i hastighet är större vid låg temperatur än vid hög temperatur. Detta kunde också förutses från data på aktiveringsenergi genom att tillämpa Arrhenius' ekvation.

Fixeringshastigheten påverkas av vissa tillsatser. I en 2 % Boliden K33 lösning minskas den ungefär till hälften vid tillsats av 0,4 % borsyra eller 0,1 % $MnSO_4$ eller 0,5 % Na_2SO_4. Borsyra och Mn^{2+}-joner är kända att orsaka blockering i mekanismen för reduktion av hexavalent krom. Natriumsulfattillsatsen höjer pH och minskar aktivitetskoefficienterna och verkar därigenom sänkande på hastigheten. Enligt Westheimer (3) är reduktionshastigheten proportionell mot protonaktiviteten.

Initialfixeringen

Genom att extrapolera fixeringsdata till tiden noll erhålls data på initialfixeringen. För furu och gran är jonbytesfixeringen ca 0,10 % Cu räknat på torra vedvikten. Samma resultat

Tabell 2. Kinetiska data för kromfixering vid 20°C
Kinetic data of chrome fixation at 20°C

Träslag *Wood species*	Impregneringsmedel *Preservative*	Lösningskonc *Solution strength* %	a	Region 2 X_{02}	Region 2 k_2*	Region 3 X_{03}	Region 3 k_3*	Vid slutet av 2. regionen *At the end of 2nd region* Fixeringstid *Fixation time* h	Grad av kromfixering *Degree of Cr fixation* %	pH	Aktiveringsenergi 3. regionen *Activation energy 3rd region* joule/mol Cr
furu *Scots pine*	Boliden K33	2	0,37	-	-	0,03	2,39	-	-	3,0	62 500
		4	0,74	0,05	2,24	0,13	1,52	1½	32	2,85	60 000
gran *European spruce*	Boliden K33	2	0,37	0,04	3,43	0,08	1,85	1½	32	3,2	51 700
		4	0,72	0,07	2,44	0,18	1,48	2	42	2,9	57 500
furu *Scots pine*	Tanalith C	1,5	0,32	-	-	0,04	1,56	-	-	-	
		2,5	0,53	0,08	0,82	0,20	0,40	10	50	4,0	
		5,0	1,06	0,04	0,53	0,37	0,18	6½	43	3,6	
gran *European spruce*	Tanalith C	1,5	0,32	0,02	1,26	0,06	0,92	8	40	-	medelvärde *average*
		2,5	0,53	0,04	0,80	0,16	0,40	9	44	4,1	75 800 ± 2 000
		5,0	1,06	0,03	0,60	0,30	0,18	4½	35	3,6	

Not. pH värden har erhållits från svensk furu och gran, medan Wilsons experiment med Tanalith C utförts på furu och gran från Finland resp U K.

Note pH values were obtained from Swedish grown pine and spruce, while Wilson's experiments with Tanalith C were carried out on pine and spruce from Finland and UK, resp

* k^{-1} = mol Cr·h/kg trä
mole Cr.h/kg wood

erhålls vid direkt bestämning av jonbyteskapaciteten med kopparsulfat. Jonbytesfixeringen är oberoende av lösningskoncentrationen, men varierar med träslaget som framgår av tabell 3. För trevärd krom har jonbytesfixering om 0,01 % erhållits, vilket nära nog ligger inom felgränserna. Arsenikhalterna för initialskedet ligger inom felgränserna för den experimentella tekniken. Praktiskt behöver man ta hänsyn till jonbytesfixering endast av koppar.

Den primära utfällningen i CCA impregneringslösningar

För att studera den primärt bildade utfällningen var det nödvändigt att fälla från lösning i frånvaro av trä. Härvid reducerades kromsyran med väteperoxid, som reagerar inom några minuter utan att kontaminera. Den primära fällningen är ett surt arsenat med huvudsakligen krom och något koppar. Den innehåller ej någon hexavalent krom. Sammansättningen motsvarar den tidigare angivna föreningen med den allmänna formeln $H_mCu_nCr_{\frac{3-2n-m}{3}}AsO_4$ som har jonbytaregenskaper.

Sammansättningen varierar därför med betingelserna i den omgivande lösningen. För att simulera pH-ökningen i början av fixeringen neutraliserades vid 20°C en 2 % Boliden K33 lösning partiellt med natriumhydroxid och gränskoncentrationen Cr^{3+} joner för utfällning bestämdes. Gränskoncentrationen avtar med stigande pH och blir praktiskt taget noll vid pH 3,0. Ovanför detta pH är jämviktskoncentrationen Cr^{3+} nära noll. Utan kromreduktion utfälldes kopparmonovätearsenat vid pH 2,8. Andra koncentrationer, temperaturer och impregneringsmedel kan ge andra pH gränser.

Den primära utfällningsfixeringen

Vi knyter här an till det schematiska diagrammet över fixering, figur 1. Efter de momentana initialreaktionerna med jonbyte och adsorption börjar fixering genom utfällning. Fyra regioner med olika fixeringshastighet för krom har konstaterats. Till en

Tabell 3. Jonbytesfixering av koppar i olika träslag

6 g sågspån räknat på ugnstorr vikt + 8 ml $CuSO_4$ lösning

A = Cu konc motsvarande en 2 % Boliden K33 lösning

B = Cu konc motsvarande en 4 % Boliden K33 lösning

Ion exchange fixed copper in different wood species.

6 g sawdust (oven dry weight) + 8 ml $CuSO_4$ solution

A = Cu conc. corresponding to 2 % Boliden K33 solution

B = Cu conc. corresponding to 4 % Boliden K33 solution

Träslag *Wood species*	Jonbytesfixerad Cu i % av torr trävikt *Ion exchange fixed Cu in % of weight of dry wood*	
	A	B
Furu, Sverige *Scots pine, Sweden*	0,10	0,11
Gran, Sverige *European spruce, Sweden*	0,10	0,11
Lärk, Österrike *European larch, Austria*	0,10	0,10
Bok, Sverige *European beech, Sweden*	0,19	0,20
Radiatatall, Nya Zeeland *Radiata pine, New Zealand*	0,11	0,11
Eukalyptus sp. Korsika *Eucalyptus sp. Corsica*	0,13	0,13
Söderns gultall, USA *Southern yellow pine, USA*	0,13	0,14
Douglasgran, USA *Douglas fir, USA*	0,09	0,09
Gultall, USA *Ponderosa pine, USA*	0,09	0,09

början attackerar kromsyran vedsubstansen snabbare (lättangripna beståndsdelar i veden, region 1) och därefter med en långsammare hastighet. Den första typen av attack kan i många fall vara av så kort varaktighet och litet omfång att den ej upptäcks. Ett antagande att ingen hexavalent krom fixeras inom region 1 och 2 leder i många fall till mer än tre ekvivalenter Cu^{2+} + Cr^{3+} per mol As, vilket strider mot sammansättningen hos den primära fällningen och data rörande region 3. Den primära fällningen håller ingen hexavalent krom, men med 4,5 dihydroxy- 2,7 naftalendisulfonsyra har fastslagits att hexavalent krom de facto finns fixerad vid slutet av region 2. Fixering av hexavalent krom måste därför ske till vedsubstansen. Det finns skäl att anta att det sker som $\left[Cr(CrO_4)_3\right]^{3-}$ komplex till veden, då denna komplexjon existerar i det aktuella pH-intervallet.

Mekanismen för kromsyrans reduktion och dess hastighetskonstant antas vara oförändrad i region 2 och följande. Den högre kromfixeringshastigheten i region 2 beror på samtidig fixering av hexavalent och trivalent krom, medan i region 3 endast trivalent krom fixeras. Från differensen i fixeringshastighet mellan region 2 och 3 kan mängden fixerad hexavalent krom beräknas. Fällningen i region 1 har en sammansättning motsvarande surt koppar-kromarsenat och surt koppararsenat. Detta gäller också för region 2, men den genomsnittliga sammansättningen förändras gradvis mot tertiära krom- och koppararsenat efterhand som pH stiger. Beroende på de aktuella betingelserna i det enskilda fallet kan övergången till tertiära arsenat inträffa i slutet av region 2 eller under region 3. Stökiometriska beräkningar baserade på den beskrivna mekanismen har utförts för Boliden K33, vilka lett till kemiskt acceptabla resultat. Ju lägre temperaturen och ju högre koncentrationen av impregneringsmedel är under fixeringen, ju mera hexavalent krom fixeras i relation till arsenik. Vidare ju lägre temperaturen är ju surare är de primärt bildade arsenaternas genomsnittliga sammansättning.

Vid initialskedet adsorberad kromsyra och protoner uppfångade genom jonbyte frigörs successivt under region 1 och 2. Även om jonbyte är en reversibel reaktion, finns inget stöd för att den jonbytesfixerade kopparn elueras under här aktuella betingelser. Stökiometriska beräkningar har endast utförts på ett impregneringsmedel fritt från alkalimetaller. Därför kan ej avgöras om med medel innehållande alkalimetaller det bildas intermediära alkalikopparkromat.

Genom att från momentanvärdena fixerad Cu, Cr och As under region 3 subtrahera de vid slutet av region 2 fixerade mängderna har fixeringen under region 3 isolerats. Ekvivalenter AsO_4^{3-} och summan Cu^{2+} + Cr^{3+} per kg trä avsattes mot tiden. Ett exempel ges i figur 6. I de flesta fall sammanfaller inom försöksfelen AsO_4 och Cu + Cr kurvorna upp till en viss punkt. Detta indikerar utfällning som tertiära arsenat. Om i början av region 3 AsO_4-kurvan är brantare än Cu + Cr kurvan och de därefter går parallellt, innebär detta bildning av sura arsenater upp till kurvorna blir parallella.

Som tidigare angivits är med en 2 % Boliden K33 lösning Cr^{3+} koncentrationen mycket låg vid pH över 3,0 på grund av den mycket låga lösligheten hos tertiärt kromarsenat. Med Tanalith C ligger motsvarande gräns betydligt högre, se tabell 2, delvis beroende på att detta medel har högre kromhalt och lägre arsenikhalt än Boliden K33, se tabell 1. Ovanför denna pH-gräns och intill dess att all AsO_4 förbrukats är Cr^{3+} koncentrationen alltför låg för att kromkromater ska kunna fällas ut.

Under sista delen av arsenikfixeringen divergerar AsO_4 och Cu + Cr kurvorna. Detta förklaras av att pH blivit tillräckligt högt för att medge samtidig utfällning av $CrAsO_4$ och Cu_2OHAsO_4. Kromfixeringshastigheten förblir konstant. Med såväl Boliden K33 som med Tanalith C är all koppar och arsenik förbrukad långt före slutet av kromutfällningen. Vid slutet av huvudfixeringsperioden

och sedan all arsenik utfällts, är pH tillräckligt högt för utfällning av $Cr_4(OH)_{10}CrO_4$ och möjligen även $[Cr(OH)_2]_2CrO_4$. Med oförändrad hastighet på kromreduktionen från region 3 ökar kromfixeringshastigheten då även hexavalent krom ingår i fällningen. Detta betecknas som region 4. Region 4 har konstaterats med Tanalith C, som har ett stort kromöverskott. Med ett lägre kromöverskott är den svår att konstatera. Även om region 4 ej kunnat bestämmas med Boliden K33, har vi anledning tro att den uppträder även här.

Omlagringsperioden

Huvudfixeringsperioden avslutas med den fullständiga primära utfällningen av krom, vilket markeras av att pH, som under huvudfixeringsperioden kontinuerligt ökat, når ett maximum, se figur 2. En del av de primärt utfällda föreningarna är instabila vid betingelserna efter huvudfixeringsperiodens slut och via upplösning och återutfällning sker en omlagring till föreningar som är stabila vid de slutliga betingelserna. På grund av den låga lösligheten hos dessa instabila föreningar sker upplösningen och omlagringen mycket långsamt. I listan över omlagringsreaktioner finner vi att en del är protonavgivande och andra protonförbrukande. Under omlagringsperioden kommer därför pH att växelvis sjunka och stiga, beroende på vilka reaktioner som momentant överväger, tills efter flera månader ett sluttillstånd uppnås. Fixeringsprodukterna vid en slutlig jämvikt är

jonbytesfixerad koppar till veden
$CrAsO_4$
$Cu(OH)CuAsO_4$
$Cr(OH)_3$

I tabell 4 ges den slutliga fördelningen av aktiva element för tre CCA medel med 0 % och 25 % av kopparn jonbytesfixerad under förutsättning att jämvikt uppnåtts. För alla tre medlen föreligger ett kromöverskott, men på olika nivåer. Det kan här ej avgöras om under praktiska förhållanden den slutliga jämvikten uppnås.

Lista över omlagringsreaktioner *List of conversion reactions*

1. $2CuHAsO_4 + H_2O \longrightarrow Cu_2OHAsO_4 + H_3AsO_4$
2. $2Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O \longrightarrow 3Cu_2OHAsO_4 + H_3AsO_4 + 5H_2O$
3. $H_mCu_nCr_{\frac{3-2n-m}{3}}AsO_4 + \frac{n}{2}H_2O \longrightarrow \frac{3-2n-m}{3}CrAsO_4 + \frac{n}{2}Cu_2OHAsO_4 + \frac{n+2m}{6}H_3AsO_4$
4. $Cr_4(OH)_{10}CrO_4 + 2H_2O \longrightarrow 4Cr(OH)_3 + H_2CrO_4$
5. $Cr_2(OH)_4 + 2H_2O \longrightarrow 2Cr(OH)_3 + H_2CrO_4$
6. $2\left[Cr(CrO_4)_3\right]^{3-}$ (till veden) $+ 6\,H^+ + 9H_2O \longrightarrow 8Cr(OH)_3 + 90$ (syre för oxidation av ved)*
7. $4H_3AsO_4 + Cr_4(OH)_{10}CrO_4 \longrightarrow 4CrAsO_4 + H_2CrO_4 + 10H_2O$
8. $2H_3AsO_4 + Cr_2(OH)_4CrO_4 \longrightarrow 2CrAsO_4 + H_2CrO_4 + 4H_2O$
9. $2H_2CrO_4 + H_2O \longrightarrow 2Cr(OH)_3 + 30$ (syre för oxidation av ved)*
10. $H_3AsO_4 + Cr(OH)_3 \longrightarrow CrAsO_4 + 3H_2O$

Reaktionerna 1 - 5 frigör protoner och reaktionerna 6 - 10 förbrukar protoner.

The reactions 1 - 5 are liberating protons and the reactions 6 - 10 are consuming protons.

* *oxygen for oxidation of wood*

Tabell 4. Distributionen av aktiva element hos fixerade CCA impregneringsmedel vid slutlig jämvikt.

Final equilibrium distribution of active elements of fixed CCA preservatives

Impregneringsmedel *Preservative*	Distribution i mol per mol As *Distribution in moles per mole As*			
	Cu fixerad genom jonbyte *Cu fixed by ion exchange*	Cu_2OHAsO_4	$CrAsO_4$	$Cr(OH)_3$ i överskott *in excess*
Boliden K33	0 0	0,315	0,685	0,214
	0,157*	0,236	0,764	0,135
Celcure AP	0	0,324	0,676	0,682
	0,162*	0,243	0,757	0,601
Tanalith C	0	0,465	0,535	1,500
	0,233*	0,349	0,651	1,384

* 25 % av totala kopparmängden *25 % of total copper content*

Omlagringsreaktionerna sker även vid fuktkvoter under fibermättnadspunkten, så länge fukthalten är tillräcklig för att medge jontransport. Under fibermättnadspunkten försvåras dock jontransporten successivt med avtagande fuktkvot.

Några tillämpningar

Urlakning

En betydelsefull faktor vid bedömning av ett impregneringsmedels skyddsverkan och beständighet är lakbarheten, bestämd enligt något standardiserat förfarande. Lakbarheten påverkas av flera faktorer, varav de viktigaste är medlets sammansättning (relationen Cu:Cr:As), impregneringslösningens koncentration, vedslag samt torknings- och lagringsförhållanden (1). Vedens naturliga pH är högst olika hos olika träslag. Härigenom påverkas pH efter avslutade fixeringsreaktioner. Korrelation har konstaterats mellan slutligt pH och relativ urlakning av Cu och As (kvoten urlakad mängd: ursprunglig mängd). Urlakningen avtar med stigande slutligt pH. Urlakningen av Cr påverkas ej signifikant av pH. Fixeringstemperaturen har en viss inverkan på urlakningen, men bedöms ej vara av teknisk betydelse. Närvaron av ett lösligt salt i impregneringsmedlet såsom natriumsulfat påverkar det slutliga pH-värdet, men ej urlakningen.

Den primära fixeringsperiodens längd

Så länge den primära fixeringen är ofullständig bör det impregnerade virket skyddas från regn. Detta dels för att undvika förlust av impregneringsmedel i virkets yta och dels för att förhindra kontaminering av jorden på upplagsplatsen. Så länge det finns en påtaglig halt löslig hexavalent krom i virket orsakar partiell ljusexponering och olikformig torkning en ojämn färgning (6), som det gäller att undvika på virke på vilket det ställs estetiska krav. Det finns även en medicinsk aspekt. Löslig 6-värd krom kan framkalla hudallergier. Direkt beröring med nyimpregnerat virke måste därför undvikas, så länge den primära fixeringen pågår. För en korrekt hantering av det impregnerade

virket är därför kännedom om längden på den primära fixeringsperioden vid aktuella betingelser betydelsefull.

Periodens längd påverkas av ett flertal faktorer och samspel mellan dem. De viktigaste är: träslag (anatomi, naturligt pH, reduktionsmedlens tillgänglighet), temperatur samt sammansättning och koncentration hos impregneringsmedlet (1). I figur 7 visas temperaturens inverkan på periodens längd hos furusplint impregnerad med olika koncentrationer av Boliden K33. Den långsamma fixeringen vid låga temperaturer måste beaktas. Om av någon anledning det impregnerade virket levereras från impregneringsanläggningen innan det är färdigtorkat, måste ett minimivillkor bl a ur arbetsskyddssynpunkt vara att den primära fixeringen är avslutad. Att virket ska vara torrt innan det används är en självklarhet, som det ofta syndas emot. Fördelarna visavi den primära fixeringen av kontrollerad torkning vid måttlig temperatur, omkring 40°C, är påtaglig. Torkar för en sådan temperatur är relativt billiga i anskaffning och drift och borde vara en integrerad del i varje större impregneringsanläggning för sågat virke.

Impregneringslösningens kondition

I CCA impregneringslösningar konstateras ibland en viss slambildning. Detta slam består av surt kromarsenat med en låg halt koppar. Ju snabbare omsättningen av lösning är, ju mindre är tendensen till bildning av slam. Detta beror på att ju lägre andelen trevärd krom är i lösningen ju längre tid erfordras för att kromarsenatet ska bildas. Genom eftervakuum vid vanlig vakuum-tryck impregnering kommer en del i veden reducerad krom liksom en del reducerande ämnen från veden ut i lösningen. En ökning i lösningstemperaturen ökar tendensen till slambildning. Slambildningen är normalt ej något problem vid en välskött vakuum-tryck anläggning. Vid OPM-impregnering (växeltryckmetoden) av färskt virke i varmt klimat kan slambildningen ge problem. Kvoten trevärd krom till sexvärd krom är ett mått på lösningens

kondition. Lösningens kondition kan enkelt övervakas genom att bestämma lösningens densitet med areometer och pH och föra in dessa data i diagrammet figur 8. Där finns även en gränskurva för utfällning angiven, som är framtagen under laboratoriemässiga förhållanden med utvärdering efter sju dygn. Under praktiska förhållanden kan gränskurvan förväntas ligga något lägre, då ympning kan ske genom kontakt med inkruster på kärlväggar och i rörledningar och utlösas rent mekaniskt i pumparna.

Figurerna är återgivna med benägen tillåtelse från "Holzforschung".

Referenser

1. S-E Dahlgren: Kinetics and mechanism of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives.
Part I (till m W H Hartford). pH behaviour and general aspects on fixation
Holzforschung 26 (1972) 62-69
Part II (tills m W H Hartford). Fixation of Boliden K33
Ibid 26 (1972) 105-113
Part III (tills m W H Hartford). Fixation of Tanalith C and comparison of different preservatives
Ibid 26 (1972) 142-149
Part IV. Conversion reactions during storage
Ibid 28 (1974) 58-61
Part V. Effect of wood species and preservative composition on the leaching during storage
Accepted for publication in Holzforschung (1975)
Part VI. The length of the primary precipitation fixation period
Accepted for publication in Holzforschung (1975)

2. S-E Dahlgren: The course of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives
Rec 1972 Annual Conv Brit Wood Pres Ass 109-128

3. F H Westheimer: The mechanism of chromic acid oxidations
Chem Revs 45 (1949) 419-451

4. A Wilson: A study of the effects of temperature, solution strength and timber species on the rate of fixation of a copper-chrome-arsenate wood preservative.
Thesis Institute of Wood Science, London 1969

5. A Wilson: The effects of temperature, solution strength and timber species on the rate of fixation of a copper-chrome-arsenate wood preservative.
J Inst Wood Science 5 (1971)/6/ 36-40

6. S-E Dahlgren: Variability in colour intensity of CCA treated wood
J Inst Wood Science 6 (1973)/4/ 28-30

Figur 1. Schematiskt diagram över fixering av CCA impregneringsmedel

Momentana initialreaktioner	Utfällningsfixering, tid →	
	Huvudfixeringsperiod	Omlagringsperiod
Jonbytesfixering av koppar till ett mättnadsvärde. Temporär upptagning av protoner genom jonbyte och adsorption av kromsyra.	Regioner med olika fixeringshastighet av krom 1 | 2 | 3 | 4 1. typen Cr(VI) reaktion med vedsubstans 2. typen Cr(VI) reaktion med vedsubstans eller intermediära reaktionsprodukter Avgivning av protoner och adsorberad kromsyra från vedsubstansen $Cr_4(OH)_{10}CrO_4$ och $[Cr(OH)_2]_2CrO_4$ eluering av jonbytesfixerad Cu ? Fixering till vedsubstans som $[Cr(CrO_4)_3]^{3-}$ alkali-kopparkromat ? $H_mCu_nCr_{\frac{3-2n-m}{3}}AsO_4 \rightarrow CrAsO_4$ $H_mCu_{\frac{1-m}{2}}AsO_4 \rightarrow Cu_3(AsO_4)_2$ Cu_2OHAsO_4	Mycket långsamma reaktioner via upplösning av instabila primärt utfällda reaktionsprodukter. Protonfrigörande reaktioner: sura och tertiära Cu arsenat → basiska Cu arsenat sura CuCr arsenat → tertiära Cr arsenat + basiska Cu arsenat hydrolys av basiska kromkromat Protonförbrukande reaktioner: kromater → $Cr(OH)_3$ kromsyra (frigjord) → $Cr(OH)_3$ arseniksyra (frigjord) → $CrAsO_4$ Slutliga fixeringsprodukter vid jämvikt: jonbytesfixerad Cu till vedsubst. $CrAsO_4$ $Cu(OH)CuAsO_4$ $Cr(OH)_3$
Kraftig pH-ökning	Netto kontinuerlig ökning i pH mot ett maximum. Protonförbrukning genom kromatreduktion dominerar.	Alternerande minskning och ökning av pH tills reaktionerna upphör.

$k_1 > k_2 > k_3 < k_4$. k = hastighetskonstant för kromfixering. Index anger region.

[ ] = kan äga rum beroende på träslag, impregneringsmedel, lösningskoncentration och temperatur.

Den momentana sammansättningen av utfällda sura arsenat förskjuts mot tertiära arsenat under förloppet.

Region 1 förekommer ej alltid eller kan ibland vara av så litet omfång och varaktighet att den ej upptäcks.

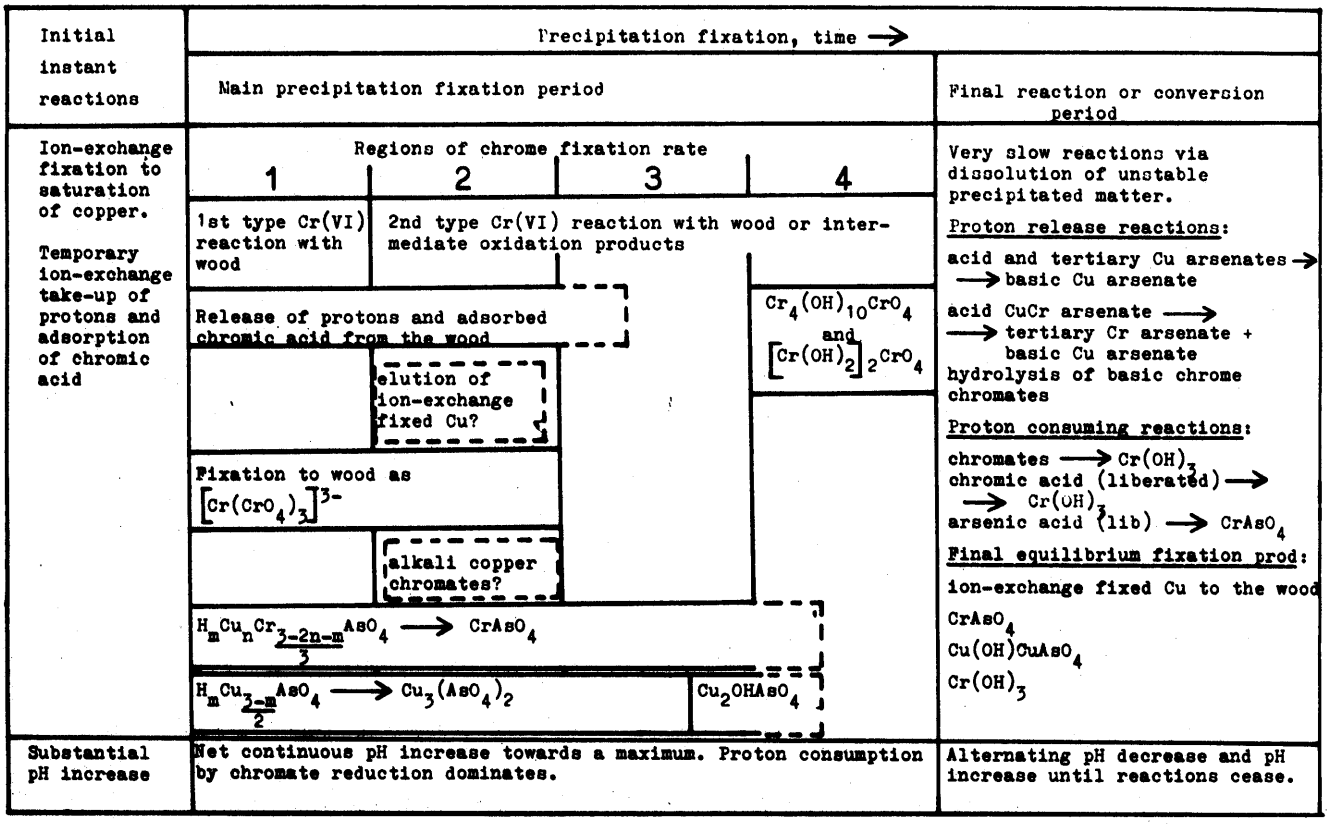
Region 2 upphör när fixering som kromat till vedsubstansen upphör.

Region 4 begynner när basiska kromkromater börjar fällas ut.

pH vid regionsgränserna är olika för olika CCA impregneringsmedel.

Huvudfixeringsperioden avslutas när all primärutfällning av krom avslutats.

Figure 1. Schematic diagram of fixation of CCA preservatives



Remarks

$k_1 > k_2 > k_3 < k_1$ k = rate constant of Cr fixation, index refers to region

[- - -] = may occur depending on wood species, preservative, concentration and temperature

The composition of the momentary precipitated acid arsenates changes towards tertiary arsenates during the reaction course

Region 1 sometimes does not occur or is of such a small extent and duration, that it cannot be detected

Region 2 finishes, when fixation as chromate to the wood ceases

Region 4 starts, when basic chromic chromates precipitate

pH at region boundaries are different for different preservatives

All Cr is precipitated at the end of the main fixation period.

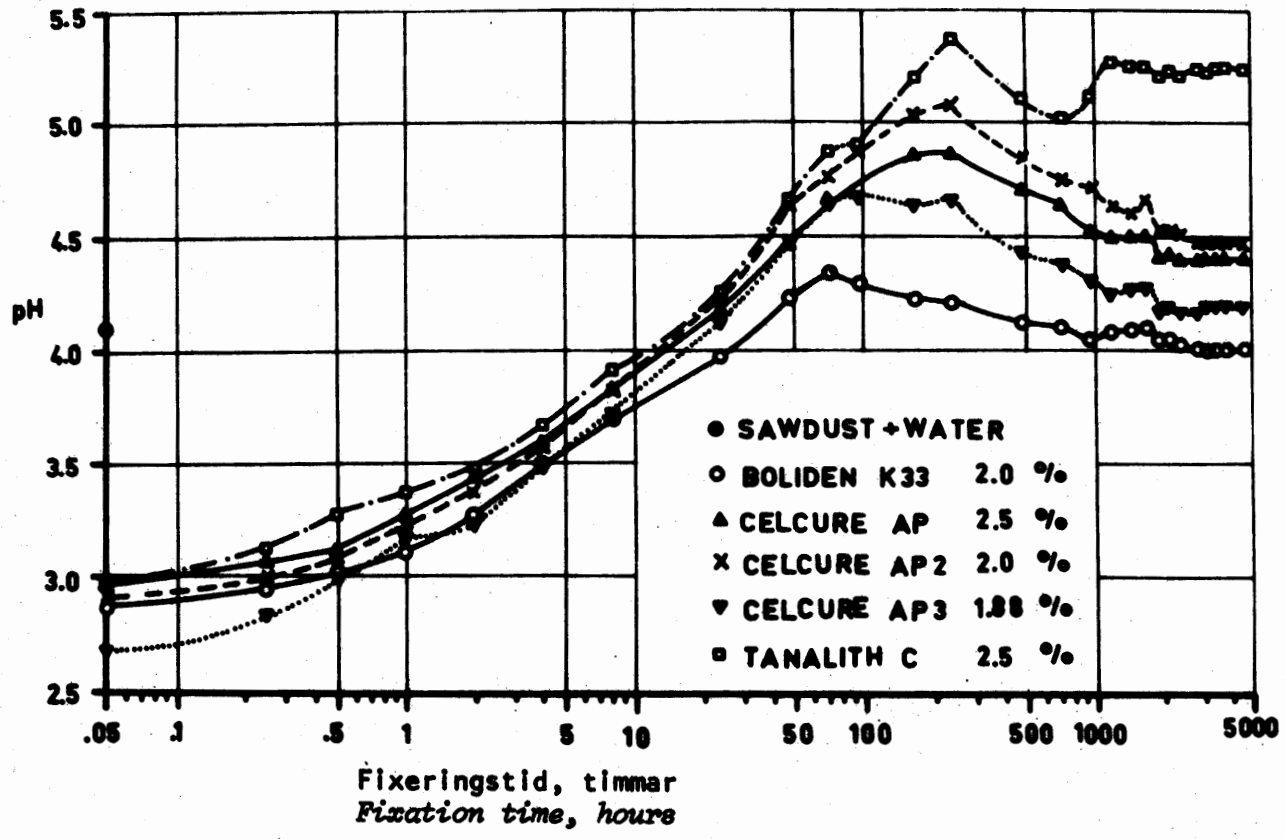


Fig. 2. pH-förloppet hos furusplint vid 20°C under fixering av olika impregneringsmedel
The pH course with Scots pine sapwood at 20°C during fixation of different preservatives.

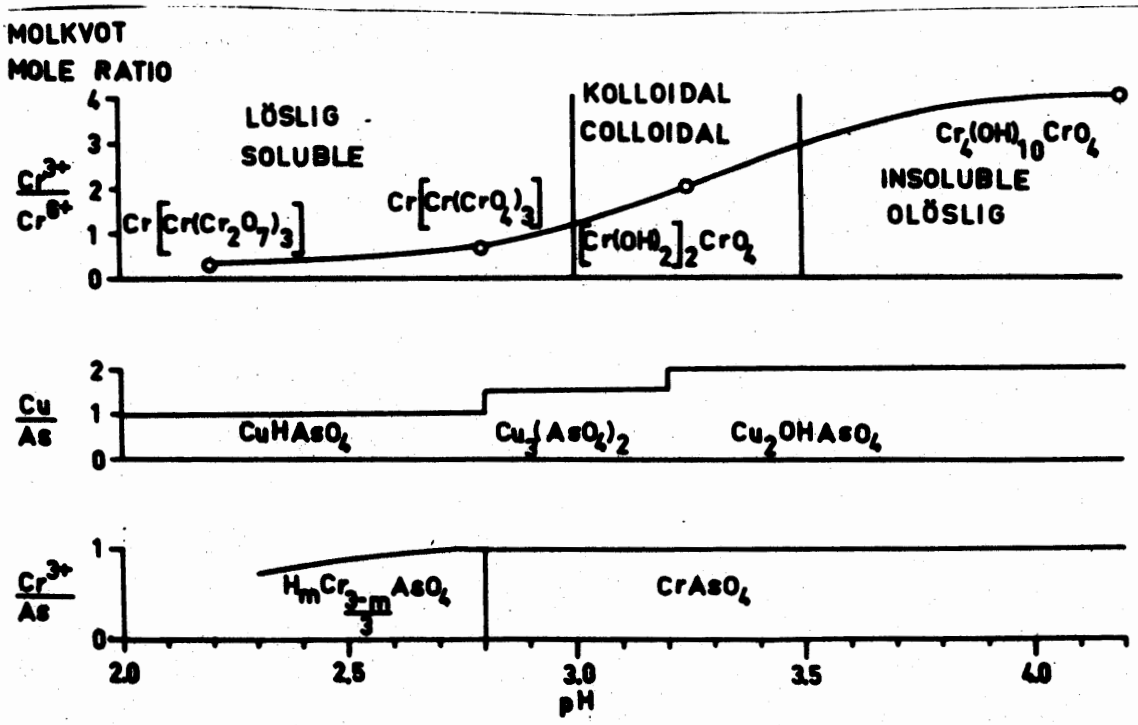


Fig. 3. Föreningar i jämvikt i CCA-impregneringsmedel som funktion av pH
Equilibrium compounds in CCA type preservatives as a function of pH.

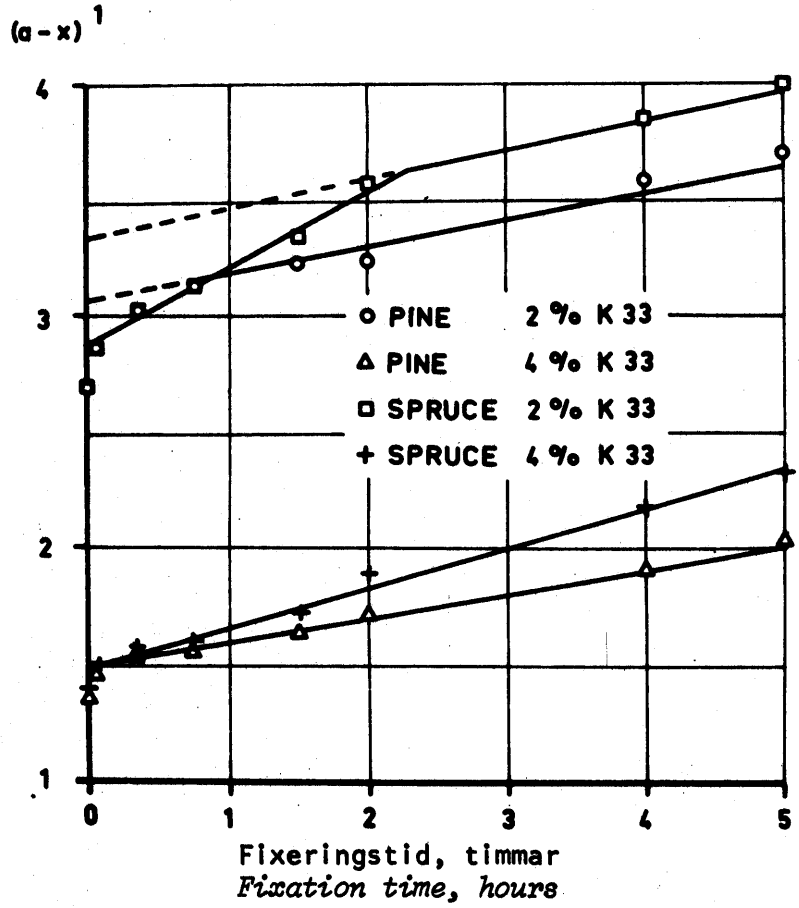


Fig. 4. Kromfixering av Boliden K33 vid 5°C
Chrome fixation of Boliden K33 at 5°C. a and x given as Cr content in per cent of weight of dry wood.

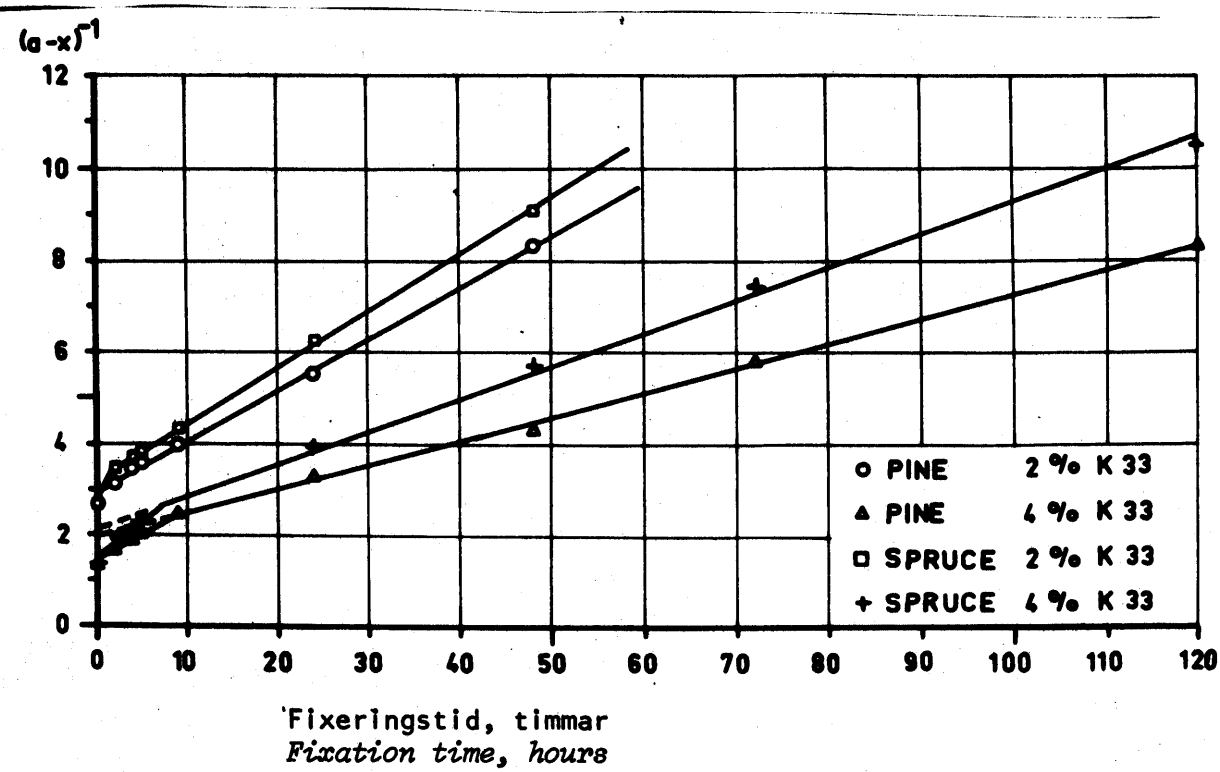


Fig. 5. Kromfixering av Boliden K33 vid 5°C
Chrome fixation of Boliden K33 at 5°C.

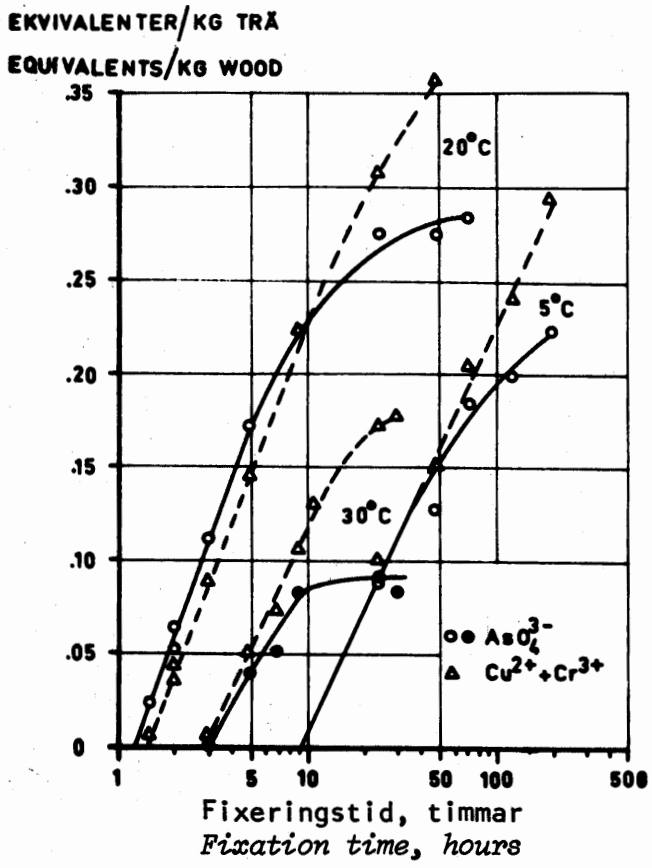


Fig. 6. Fixering inom region 3 med 4 % Boliden K33 i furusplint
3rd region fixation of 4 % Boliden K33 solution in Scots pine sapwood.

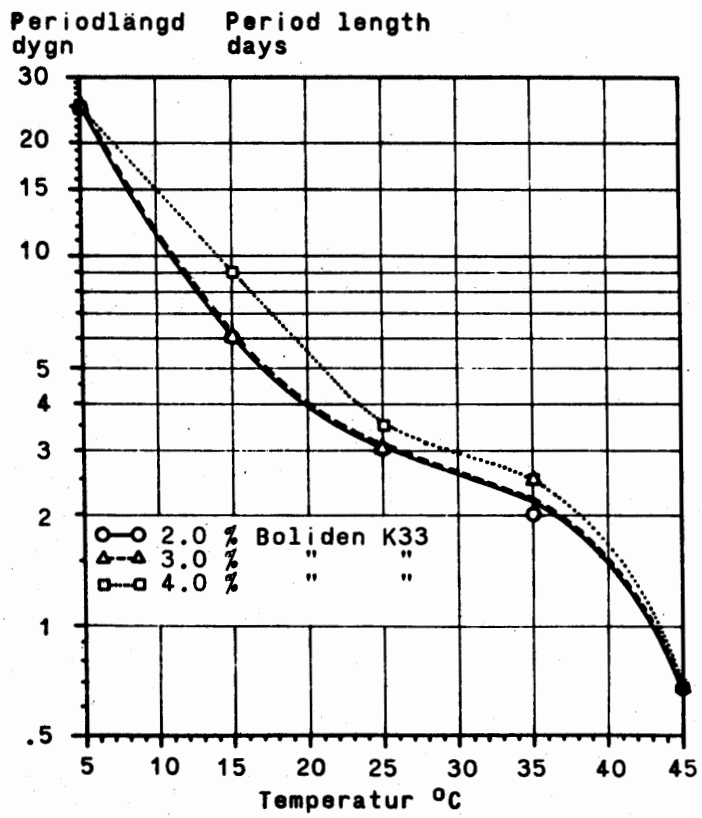


Fig. 7. Temperaturens inverkan på längden av den primära fixeringsperioden hos Boliden K33 i furusplint
Length of the primary fixation period of Boliden K33 in Scots pine sapwood versus temperature.

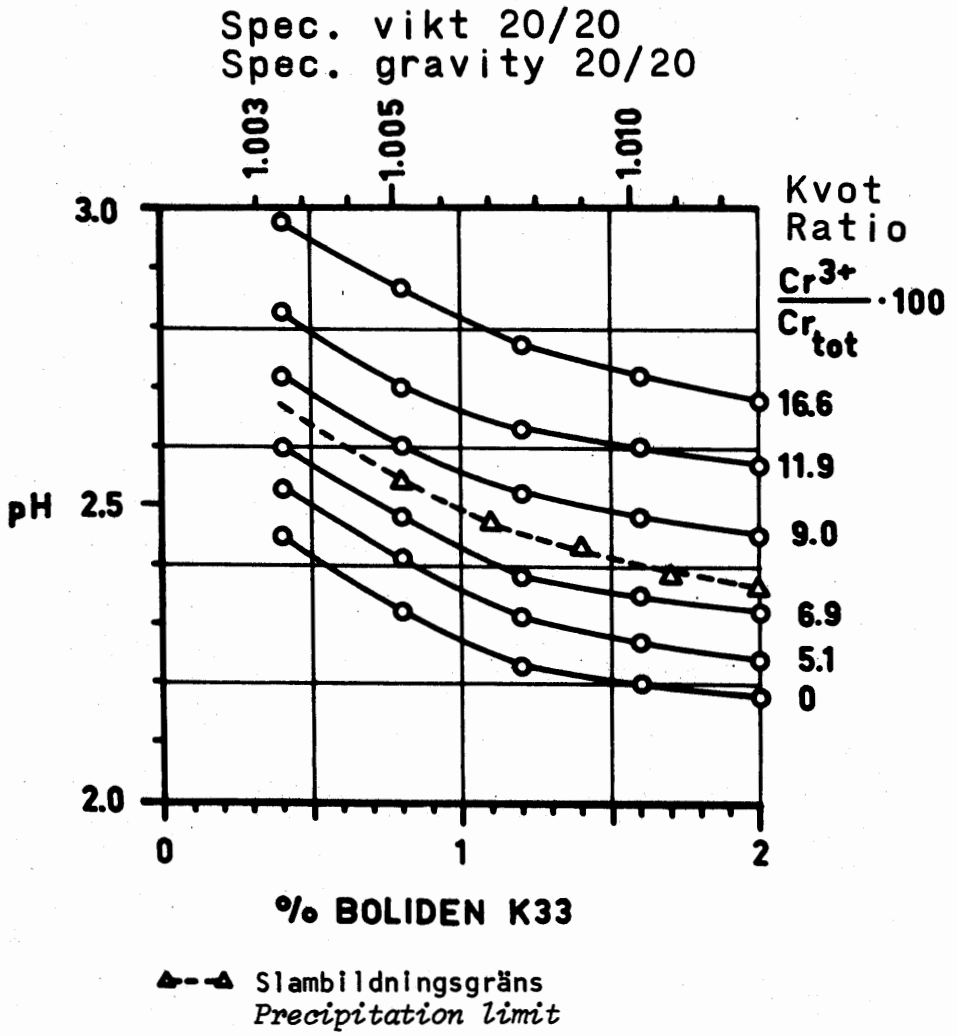


Fig. 8. Sambandet pH - lösningskoncentration - relativ kromreduktion vid 20°C för Boliden K33 lösningar
The relationship pH - solution strength - relative chrome reduction at 20°C for Boliden K33 solutions.