



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Imprægnering af træ uden fungicid

MUDP Rapport

Februar 2022

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Gitte Tang Kristensen, cand.scient.

Søren Sejer Donau, ph.d.

Josefine Karna Corfits Johansen, cand.scient.

Morten Bormann Nielsen, ph.d.

Anders Kjellow, ph.d.

Teknologisk Institut

Ole Dalsgård Nielsen

Finn Imsgard

Superwood

Grafiker/bureau: Teknologisk Institut

Fotos: Teknologisk Institut

ISBN: 978-87-7038-395-0

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

Forord	5
1. Introduktion	6
1.1 Baggrund	6
1.1.1 Problemstilling	6
1.2 Formål med projektet	8
2. Udviklingsstrategi	9
2.1 Performancemål	9
2.2 Mulige strategier	9
2.2.1 Deponeringsstrategi	9
2.2.2 Modifikation af træ	10
2.2.3 Behandling af træ vha. superkritisk kuldioxid	11
2.3 Industrielle rammer og kravspecifikationer	11
2.3.1 Miljø- og sundhedsvurderinger	12
2.4 Identifikation af imprægneringsteknologier	13
2.5 Laboratoriescreening	14
2.5.1 Imprægnering	14
2.5.2 Performancetest i vand	15
2.6 Superkritisk imprægnering i pilotanlæg	18
2.6.1 Standardiserede tests for vurdering af performance	19
3. Screening af teknologier	20
3.1 Identifikation og prioritering af potentielle teknologier	20
3.2 Testresultater	21
3.2.1 Optag af imprægneringsmiddel	21
3.2.1.1 Laboratorieforsøg	21
3.2.1.2 Pilotanlægsforsøg	24
3.2.2 Imprægneringseffekt – stabilitet over for vandoptag i flydende vand	25
3.2.2.1 Masseoptag – Laboratorieimprægneringer	25
3.2.3 Imprægneringseffekt – stabilitet over for vandoptag fra fugt i luften	28
3.2.3.1 Laboratorieforsøg	28
3.2.3.2 Pilotanlægsforsøg	31
3.3 Evaluering af reaktionsgrad og kemisk modifikation af træet	32
3.4 Vurdering af vands indflydelse under imprægnering	35
4. Opsummering og konklusion	38
4.1 Perspektivering	39
5. Referencer	40
Bilag 1. Miljø- og sundhedsdata for konkrete stoffer	41
Bilag 1.1 Miljø- og sundhedsdata for konkrete stoffer	41
Bilag 2. Supplerende figurer	44
Bilag 2.1 Korrelation mellem fugtindhold og kvældning	44

Bilag 2.2	Korrelation mellem ligevægtsfugtindhold ved 85 % RH og estimeret optagsrate fra PSO-model
-----------	---

45

Forord

Denne rapport beskriver mål, metode og opnåede resultater for projektet "Imprægnering af træ uden fungicid". Projektet blev gennemført i et samarbejde mellem Superwood og Teknologisk Institut.

I projektet har Superwood bidraget med stor erfaring dels inden for imprægnering og behandling af træ i en superkritisk CO₂-proces, herunder rammer og krav for behandling af træet i processen, dels i forhold til alternative behandlinger af træ for at beskytte mod trænedbrydning. Teknologisk Institut har bidraget med grundlæggende kemisk forståelse og med identificering af egnede imprægneringskemikalier, sparring om forsøgsplanlægning og udviklingsstrategi samt konkret screening af egnede teknologier til at opnå træ, som er beskyttet mod nedbrydning uden brug af fungicid.

Projektledelsen blev varetaget af Gitte Tang Kristensen, Teknologisk Institut, og de primære kræfter i arbejdet blev lagt af Ole Dalsgård Nielsen og Finn Imsgard (Superwood) samt Josefine Karna Corfits Johansen, Morten Bormann Nielsen og Søren Sejer Donau (Teknologisk Institut). Kristine Hjerring Neldeborg, kandidatstuderende i kemi på Aarhus Universitet, har i forbindelse med sit speciale været tilknyttet projektet i perioden august 2020 til juni 2021 og har ydet væsentlige bidrag til arbejdet med laboratorieforsøg med stabilitet over for vand, spektroskopisk analyse og statistisk analyse af resultater for vandoptag og dimensionsstabilitet.

Projektet blev gennemført i perioden 1. januar 2020 til 30. juni 2021 med økonomisk støtte fra Miljøstyrelsens Miljøteknologisk Udvikling- og Demonstrationsprogram (MUDP).

Projektet blev fulgt af Ole Dalsgård Nielsen (Superwood), Gitte Tang Kristensen (Teknologisk Institut), Helle Simon Elbro og Ingrid Danielsen (Miljøstyrelsen).

1. Introduktion

Biocider anvendes til at sikre holdbarheden af træ i udendørs anvendelser. Biocider kan imidlertid påvirke både mennesker, dyr og miljøet negativt. Derfor strammes lovgivningen, så der må bruges færre og mindre mængder biocider. Men hvordan sikres træets holdbarhed på en bæredygtig måde?

1.1 Baggrund

Biocider er i fokus politisk, industrielt og samfundsmæssigt. Mennesker og miljø eksponeres for biocider fra mange forskellige kilder, og biocider kan have problematiske effekter. I miljøet kan biocider påvirke biodiversiteten, og de kan påvirke mennesker med fx allergene og reproduktionstoksiske effekter.

Biocider anvendes bl.a. i udendørs træprodukter, hvorfra de kan udvaskes til miljø og grundvand. Fungicider, som er en undergruppe af biociderne, sikrer imidlertid træ mod trænedbrydende svampe og er derfor vigtige for træets holdbarhed. Med stigende fokus på træets anvendelse i bæredygtigt byggeri kan der i fremtiden samlet set forventes at blive anvendt endnu mere biocid i byggeriet.

Biocidlovgivningen er løbende blevet strammet over de sidste mange år, og der er et ønske om yderligere begrænsning af biocidernes anvendelse, men manglen på egnede alternativer sænker hastigheden for processen og lovgivningen på området. Med udgangen af 2022 forventes et forbud mod anvendelsen af et af de biocider, propiconazol¹, som p.t. anvendes bredt i træ, og der er derfor et presserende behov for at udvikle nye, biocidfrie løsninger, som sikrer bæredygtigt kvalitetstræ til byggeriet.

1.1.1 Problemstilling

Superwood anvender i dag et blandingsprodukt bestående af tre forskellige fungicider. Det nuværende produkt indeholder biocid i en mængde, som er væsentlig lavere end biocidniveauet i traditionelt trykimprægneret træ og anvender ikke flydende solventer i imprægneringsprocessen. Derudover muliggør Superwoods teknologi gennemimprægnering af 'lukkede' træarter som fx gran, der ellers ikke kan gennemimprægneres med traditionelle trykimprægneringsmetoder. Gennemimprægneringen opnås ved brug af Superwoods patenterede teknologi baseret på imprægnering i en bæredygtig lukket proces med superkritisk CO₂ (scCO₂), som beskrives nærmere i afsnit 2.2.3.

På baggrund af produktet og processen er det nuværende Superwood træ med lavt biocidindhold Cradle-to-Cradle-certificeret på platinniveau, og miljøminister Lea Wermelin har nævnt Superwoods teknologi som et eksempel på *best available technology* (BAT)².

Et miljømæssigt fokusområde er at kunne anvende træsorter, som er let tilgængelige, dvs. inden for kort afstand og med høj forekomst. Netop for dette aspekt er den superkritiske proces

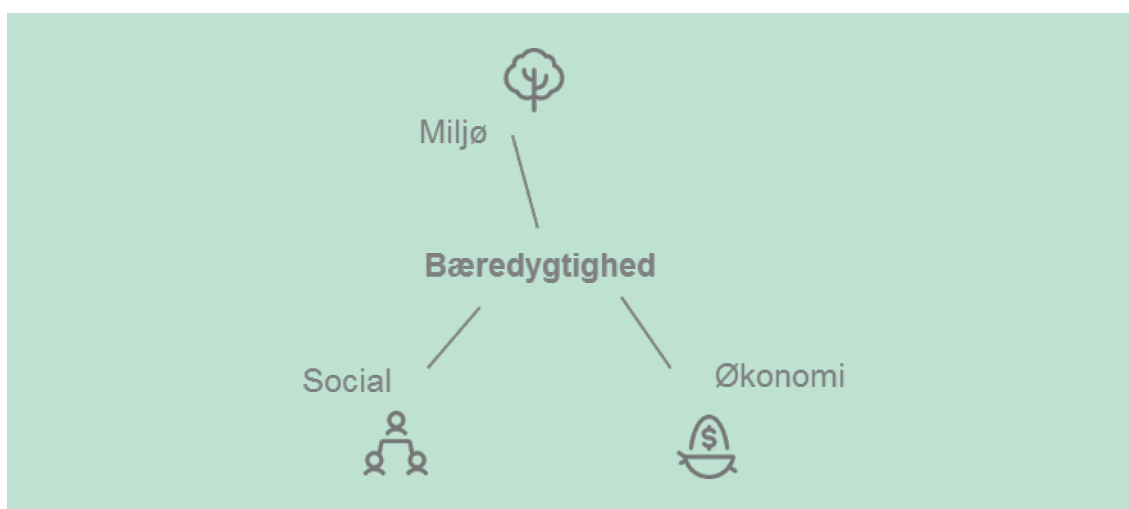
¹ COMMISSION IMPLEMENTING DECISION (EU) 2021/354 of 25 February 2021 postponing the expiry date of approval of propiconazole for use in biocidal products of product-type 8:
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32021D0354&rid=1>

² <https://www.ft.dk/samling/20191/almdel/mof/spm/720/index.htm>

unik, da den kan behandle træ med en tæt cellestruktur som nordisk gran, hvilket andre teknologier ikke er i stand til. Gran kan netop indhentes fra Norden, så transport og tilhørende klimaftryk reduceres, og gran er den hyppigst forekommende træsort i verden generelt og i Norden i særdeleshed.

På baggrund af varslede lovmæssige stramninger forventes propiconazol, som er det ene af de tre fungicider anvendt i Superwood træ i dag, at blive udfaset med udgangen af 2022. Det nuværende produkt forventes således ikke at kunne markedsføres herefter, hvorfor der er brug for at udvikle en alternativ løsning. En biocidfri løsning til træet er et ambitiøst mål, som sikrer produktet mod flere stramninger i biocidforordningen³, og som derudover giver mulighed for at anvende træet i Svanemærkede byggerier, der har nul-tolerance over for biocidholdigt træ.

For at sikre produktets konkurrenceevne er produktets bæredygtighed et kernefokus, dvs. der er fokus på de tre bundlinjer for bæredygtighed (se FIGUR 1), som samlet set sikrer, at produktet er relevant for virksomheden, markedet og samfundet.



FIGUR 1. Illustration af bæredygtighedens tre bundlinjer jf. definitionen i Brundtland-rapporten "Vores Fælles Fremtid" udgivet af FN i 1987.

Traditionelt trykimprægneret træ, udgør i dag ca. 80 % af det trykimprægnerede træ, der anvendes til udendørs facadebeklædning i byggerier i Danmark. De resterende 20 % udgøres primært af Superwoods produkt, en andel, som er mere end fordoblet de seneste tre år. Imprægnerede biocidfrie løsninger, herunder produkterne Accoya og Kebony, som beskrives nærmere i afsnit 2.2, udgør en forsvindende lille andel, primært pga. meget høj pris som følge af meget høje produktionsomkostninger. Den årlige samlede brug af trykimprægneret træ er i Danmark ca. 250.000 m³. Potentialet ved at erstatte trykimprægneret træ med biocidfrit træ til udendørs brug er derfor stort, men stiller også krav til, at den miljømæssige bæredygtighed ikke kompromitteres på anden vis. Udviklingsarbejdet tager derfor også i høj grad stilling til, hvad der er acceptabelt ift. miljø- og sundhedsaspekterne for de teknologier, der arbejdes med.

Titlen på og målet for nærværende projekt er "Imprægnering af træ uden fungicid", hvilket tog udgangspunkt i to overordnede bevæggrunde:

³ EUROPA-PARLAMENTETS OG RÅDETS FORORDNING (EU) Nr. 528/2012 af 22. maj 2012 om tilgængeliggørelse på markedet og anvendelse af biocidholdige produkter:
<https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:167:0001:0123:DA:PDF>

1. At videreudvikle den nuværende Superwoodimprægnering, ved at kombinere den nuværende proces med en anden type kemi, der kan skabe et bedre produkt gennem modifikation af træ
2. At tilpasse Superwood til den politiske dagsorden, ved at gøre dem uafhængig af brugen af fungicider.

I forhold til pkt. 1 er målet meget ambitiøst, da den nuværende Superwoodimprægnering af flere, herunder miljøminister Lea Wermelin i et svar i Folketinget, fremhæves som *best available technology* (BAT).⁴ Dette underbygges af, at Superwoodproduktet er Cradle to Cradle-certificeret på guldniveau og specifikt opnår platin i kategorien "*Material Health*", hvilket primært skyldes det meget lave forbrug af fungicid og den grønne fremstillingsproces.

Samtidig er Superwood A/S over de seneste år vokset fra en omsætning under DKK 5 mio. til nu at runde DKK 100 mio. med udsigt til fortsat betydelig vækst, da kombinationen af nordisk gran, holdbarhed, bæredygtighed og pris rammer præcist i forhold til forbrugernes ønsker.

Det er sandsynligt, at en modifikation, som forsøges identificeret i dette projekt, vil medføre en eller flere af følgende konsekvenser:

- Væsentlig stigning i kemikalieforbrug (dog ikke fungicid)
- Væsentlig stigning i procesomkostninger til tilpasning af anlæg og procesparametre som tryk og tid
- At modifikationen vil kræve fordyrende forbehandling, fx nedtørring, eller efterbehandling
- At den nuværende situation, hvor kombinationen af nordisk gran, holdbarhed, bæredygtighed og pris, rammer præcist i forhold til forbrugernes ønsker, vil blive afløst af et dyrere produkt, hvilket reducerer efterspørgslen.

Det har derfor gennem projektet været et særligt fokuspunkt at vurdere bæredygtighedsaspekterne ikke alene op imod traditionelt trykimprægneret træ, men særligt op imod det eksisterende Superwoodprodukt, som allerede vurderes positivt ift. bæredygtighed og anerkendes som BAT. Vurderingen er foretaget for at sikre, at eksisterende bæredygtige teknologier ikke kompromitteres af et specifikt fokus på enkeltkomponenter, i dette tilfælde biocider.

Mere konkret inkluderer de miljømæssige aspekter et fokus på at undgå et stort kemikalieforbrug som middel til at opnå den ønskede beskyttelse. I dag anvendes 120 g fungicid per kubikmeter Superwoodtræ, hvilket er væsentlig lavere end biocidindholdet i trykimprægneret træ. Det er væsentligt, at Superwoods nuværende løsning ikke erstattes af en biocidfri løsning, der opnås ved et stort forbrug af råvarer og således kompromitterer bæredygtigheden markant på anden vis. Yderligere vil deponering af større mængder af kemikalier i træet udfordre træets muligheder for genbrug og genanvendelse og kan derved skabe en dårlig løsning ift. end-of-life for produktet.

1.2 Formål med projektet

Projektet havde til formål at finde løsninger til biocidfri beskyttelse af træ mod svampeangreb. De biocidfrie løsninger skulle behandle træ med kemiske stoffer vha. Superwoods patenterede scCO₂-proces og derved opnå bestandighed mod svampeangreb på baggrund af behandlings vandafvisende og dimensionsstabiliserende effekter.

⁴ <https://www.altinget.dk/miljoe/ministersvar/carl-valentin-sf-spoerger-miljoeministeren-lea-wermelin-hvilke-eventuelt-danskudviklede-teknologier-der-kan-bringes-i-anvendelse-for-at-gennemfoe>

2. Udviklingsstrategi

I dette kapitel beskrives tilgang og metoder anvendt i projektet. De to performancemål, stabilitet over for vandoptag og dimensionsstabilitet, udgjorde basis for vurdering af effekterne, som blev vurderet ift. de opstillede krav. Først blev der fundet og evalueret teknologier bredt inden for deponering af stoffer i og modifikation af træ, hvorefter der blev udført en laboratoriescreening. Udvalgte teknologier blev yderligere undersøgt i et industrielt pilotanlæg.

2.1 Performancemål

Til evaluering af effekten af træbeskyttelse på udendørs træ anvendes en række standardmetoder. Fælles for mange af metoderne er en meget lang varighed pga. udendørs eksponering over flere år, hvilket ikke er egnet til evaluering hverken i dette projekt eller generelt som evaluering i forbindelse med produktudvikling. Der er derfor også etableret standardiserede accelererede tests, som anvendes i industrien, men som stadig har en varighed af måneder og dermed kan være svært anvendelige i udviklingsarbejde. Fælles for evalueringerne er, at målet er at bevare træet mindst muligt påvirket af tilstedeværelsen af vand, fugt og på sigt svampevækst, hvorfor effekter kan evalueres på baggrund af de to performancemål, dimensionsstabilitet og vandoptag. Disse performancemål anvendes både i standardiserede tests og generelt i litteraturen.

2.2 Mulige strategier

Imprægnering af træ uden anvendelse af biocider har i projektet været inddelt i to overordnede kategorier: i) deponering og ii) modifikation.

2.2.1 Deponeringsstrategi

En deponeringstilgang til problemstillingen vil sige, at træet imprægneres ved at deponere et stof inde i træet, som giver den ønskede effekt på vandafvisning og/eller dimensionsstabilisering. I nærværende projekt om en biocidfri imprægnering er der fokus på, hvorvidt disse effekter kan opnås ved deponering af de rette typer polymerer i træets struktur. Forventeligt vil deponering af fx en hydrofob polymer kunne skabe vandafviselighed, imens deponeringsstrategier ikke forventes at have den store effekt på dimensionsstabiliteten.

Deponering kan overordnet set inddeles i to typer:

- Direkte deponering af stoffet/polymeren, hvor fx en polymer bæres ind og deponeres i træet
- Indirekte deponering, hvor stoffet/polymeren først dannes under eller efter, at deponeringen har fundet sted.

Der anvendes almindeligvis en strategi med direkte deponering ved imprægnering af træ med biocider. Den direkte deponering giver ofte fordele som bl.a. simpel recirkulering af kemikalier. Denne form for deponering kræver en tilstrækkelig opløselighed af det pågældende stof i det solvent, som skal bære stoffet ind i træet. Netop dette faktum er den største udfordring ved udviklingen af et bæredygtigt og økonomisk rentabelt biocidfrit produkt. Generelt er opløseligheden af polymerer i scCO_2 lav set ift. den mængde, som formodes nødvendig ift. en effektiv imprægnerende effekt på træ (forventeligt en vægtforøgelse af træet på mere end 5 %). For nogle polymerer kan en kemisk modifikation øge opløseligheden, ligesom der oftest anvendes hjælpesolventer for at øge opløseligheden af polymerer i scCO_2 . I et projekt med det mål at

udvikle et bæredygtigt og økonomisk rentabelt produkt er muligheden for anvendelse af hjælpesolventer begrænset, da hjælpesolventer ikke må kompromittere diverse sundheds-/miljøeffekter, ligesom at det i industrielle processer kan blive markant fordyrende at introducere hjælpesolventer, hvis disse udgør en større mængde, som skal fjernes efter endt imprægnering.

En anden mulighed er indirekte deponering. Her deponeres udgangsstoffer i træet, som under eller efter deponeringen reagerer med hinanden, så det ønskede stof/polymer dannes. Udgangsstofferne kan være små polymerer/oligomerer, som færdigpolymeriseres efterfølgende, eller det kan være monomerer, som polymeriseres under eller efter imprægneringsprocessen. Strategien kendes bl.a. fra imprægnering af træ med furfurylalkohol, som polymeriseres til furanpolymer, hvilket giver træ gode vandafvisende egenskaber, men som ikke øger dimensionsstabiliteten (Kebony⁵; Mantanis, 2017). En af de store udfordringer ved indirekte deponering er at kontrollere, hvor og hvornår polymererne dannes, således at polymeriseringen ikke sker uden for træet. Dette løses ofte ved en 2-trinsproces; 1) deponering af monomerer, 2) polymerisation.

2.2.2 Modifikation af træ

I modsætning til deponeringsstrategien skal udvalgte stoffer til en modificeringsstrategi ikke alene kunne transporteres ind i træet, men også kunne reagere med selve træet. Modifikation af træ er i sig selv ikke nyt og har været udført i årtier, men det involverer ofte uønskede kemikalier og/eller solventer som fx pyridin og tetrahydrofuran, eller det involverer dyre procestrin for fjernelse af restkemikalier og solventer. Et af de mest kommercielt kendte eksempler på modifikation af træ (Accoya⁶) er acetylering, hvor eddikesyreanhydrid reagerer med alkoholgrupperne i cellulosen. Acetylering er en af de mest udbredt anvendte teknologier til at modificere på træ (Rowell, 2014). Industrielt er denne behandling dyr, da den kræver ekstra nedtørring af træet inden imprægnering, og den kræver fjernelse af rester af eddikesyre og eddikesyreanhydrid efter imprægneringen. Yderligere er metoden industrielt begrænset til meget specifikke træsorter fx Pinus Radiata.

For at modificere et materiale er der brug for kemisk reaktive grupper, og på træ er alkoholgrupperne på cellulose oplagte til modifikation, da det forventes at have større effekt sammenlignet med fx reaktion med lignin. Kemisk modifikation af alkoholgrupperne i træ giver en øget dimensionsstabilitet af træet, da modifikationen indirekte påvirker, hvor meget vand træet kan optage. Ved modifikation begrænses det, hvor meget træet udvider sig, og derved, hvor meget vand det optager, når kaviteterne er fyldt ud. Derved sænker en øget dimensionsstabilitet fugtindholdet i træet ved ligevægt og derved vandet der er nødvendigt for svampe for at nedbryde træet (Mantanis, 2017).

Grænsen imellem de to strategier er ikke skarp, og for nogle stoffer vil både en deponering/polymerisering og en modifikation kunne finde sted, ligesom den endelige løsning eventuelt vil skulle findes ved en blanding af flere stoffer, dvs. en kombination af begge strategier. I projektet arbejdes der med en hypotese om, at både dimensionsstabilitet og vandafviselighed er nødvendigt for den bedste imprægnering af træet. Det forventes samtidig, at dimensionsstabilitet kommer fra modifikation af alkoholgrupperne i træet, og at en deponering inde i træet giver vandafviselighed, hvorfor de to strategier er opdelt.

⁵ <https://kebony.com/dk>

⁶ <https://www.accoya.com/uk/>

2.2.3 Behandling af træ vha. superkritisk kuldioxid

scCO₂-processen til imprægnering af træ er udviklet og patenteret af Superwood. scCO₂ er et bæredygtigt alternativ til imprægnering med organiske opløsningsmidler, hvor scCO₂-processen gør det muligt at gennemimprægner træ – også træ med tæt cellestruktur, som ellers kun behandles i overfladen med andre metoder.

Gennemimprægneringen af flere træsorter, også sorter med tæt cellestruktur, sikrer en fleksibilitet ift. råvaren og helt specifikt, at gran kan gennemimprægneres. Flexibiliteten ift. træsorter giver en god ressourcesikkerhed, idet gran er den hyppigst forekommende træsort i verden generelt, og i særdeleshed i Norden, hvor træsorten er let tilgængelig. Dette er fordelagtigt ift. lokal produktion med reducerede transportomkostninger og tilhørende reduceret klimaaftryk. Derudover bidrager fleksibiliteten ift. træråvaren til at sikre tilgængeligheden af råmaterialer. Endelig har processen den store tekniske fordel, at det behandlede træ er tørt både før, under og efter imprægneringen. Træet kan derfor videreforarbejdes og/eller sendes til – og anvendes – af aftageren umiddelbart efter imprægneringen, da der ikke er behov for at tørre træet efter imprægneringen. Processen reducerer derfor mængden af træ, som får tørreskader som f.eks. revnedannelse som følge af nedtørring efter imprægnering.

2.3 Industrielle rammer og kravspecifikationer

Ud over at opnå et mere sundheds- og miljøvenligt alternativ til det eksisterende produkt danner de industrielle muligheder rammerne for at skabe et produkt, som vil udgøre et reelt alternativ for forbrugerne. Derfor er alle teknologier evalueret ift. følgende overvejelser:

1. Dannes der store mængder spildkemikalier i CO₂-gassen/væsken? Hvordan kan de håndteres, fx ved destruktion eller genanvendelse som råvare i processen?
2. Temperaturer >> 100 °C vil forventeligt resultere i en øget kassation og have en stor økonomisk og ressourcemæssig omkostning ved opvarmning af store beholdere. Selvom temperaturer omkring 100° C ville være muligt, sigter projektet efter at opnå imprægnering i temperaturintervallet 40-70° C.
3. Tankene ved Superwood kan arbejde op til 170 bar, hvorefter sikkerhedsventilerne går. Trykket vil som minimum skulle være højt nok til at sikre superkritisk tilstand ved den valgte temperatur – for CO₂ er det kritiske punkt, dvs. laveste tryk og temperatur, hvor CO₂ bliver superkritisk, >74 bar ved 33° C, så arbejdsområdet for imprægneringsprocessen ligger i intervallet 74–170 bar. Densiteten af scCO₂ stiger med trykket, og der er en kendt sammenhæng imellem opløselighed af stoffer i scCO₂ som funktion af det tryk, der anvendes. Trykket kan således også bruges til at manipulere opløseligheden af et imprægneringsmiddel, ligesom opbygning af tryk også kan bidrage til at drive imprægneringsmidlet ind i træet.
4. Præ- og postbehandling kan muligvis løse eventuelle problemstillinger ift. proceskompatibilitet og aktivering af reaktioner på specifikke tidspunkter. Disse ekstra steps kan være fordyrende (fx kræve helt nye anlæg) og kan hæve produktionstiden betragteligt.
5. Træet anvendt i Superwoods proces har et fugtindhold på 16-20 %. Yderligere nedtørring af træet fordyrer produktet betragteligt og giver en højere grad af kassation, og for lavt vandindhold kan ødelægge scCO₂-processen. Der vil være små mængder vand til stede i scCO₂, ligesom der frigives en lille mængde fra træet. Om dette vand udgør et reelt problem under procesbetingelserne for de kemiske stoffer, vil skulle vurderes.
6. Opløselighed i scCO₂ vil for mange stoffer forventes at være relativt lav sammenlignet med den mængde, som forventes nødvendig for en effektiv imprægnering. Det er muligt at ændre procesparametre for at forbedre opløselighedsegenskaberne af scCO₂, men det stiller krav til det industrielle udstyr og til de reaktioner, der vælges til imprægneringen. Anvendelsen af hjælpesolventer er ikke udelukket, men grundet det store volumen skal en sådan løsning anvendes med forsigtighed for at sikre en fortsat økonomisk rentabel og bæredygtig løsning.
7. Mulighed for genbrug af imprægneringsmiddel. Superwood anvender i dag en proces, der gør det muligt at genanvende biocidblandingen et antal gange, indtil forureningen i form af

udtræk fra træet bliver opkoncentreret over tid. Derfor vil det være ideelt at anvende imprægneringsmidler, der ikke reagerer/reagerer kontrolleret med scCO_2 .

8. Tilgængeligheden af kemikalierne. Superwood har ikke mulighed for selv at fremstille kemikalier. Fremstilling af specialkemikalier i projektet har været begrænset til test af hypoteser, da langt de fleste specialkemikalier vil fordyre produktet markant. Derfor er der primært taget udgangspunkt i kemikalier, som allerede anvendes industrielt i andre brancher for på den måde at opnå leverancesikkerhed og et fornuftigt prisniveau.
9. Vand-/fugtindhold i træet: Superwood anvender træ, som har 15-20 % fugtindhold. At nedtørre træ yderligere koster energi og resulterer i højere grad af kassation grundet revnedannelse. Derfor er det nødvendigt, at den biocidfri løsning kan anvendes på træ, som ikke er tørret ekstra ned. Dette forventes at kunne give problemer for nogle typer af reaktioner, men hvordan reaktionerne forløber under superkritiske betingelser, vil det være nødvendigt at undersøge.

2.3.1 Miljø- og sundhedsvurderinger

Ved screeningen af teknologier vurderes udvalgte stoffer inden for hver teknologi. De industrielle rammer for produktet og imprægneringsmidlet sammenholdes med de konkrete kravsspecifikationer ift. sundheds- og miljøeffekter for imprægneringsmidlet og det færdige produkt. Første trin bestod i at undersøge mærkningen af stofferne ift. kriterierne opstillet i TABEL 1.

TABEL 1. Kravsspecifikationer ift. mærkning af imprægneringsstof og færdige produkt.

Mærkning jf. CLP	Mærkning af imprægneringsstof	Mærkning af træ efter imprægnering	Forklaring og bemærkning
	Ikke acceptabel	Ikke acceptabel	Ud fra et sikkerheds- og arbejdsmiljø-mæssigt perspektiv er stoffer eller blandinger mærket med <i>Ekspllosiv</i> ikke acceptable i produktionen.
	Kan accepteres	Ikke acceptabel	<i>Brandfare</i> kan accepteres i imprægneringsmidlet, men mærkningen må ikke overføres til produktet.
	Kan accepteres	Ikke acceptabel	<i>Ætsende</i> kan accepteres i imprægneringsmidlet, men mærkningen må ikke overføres til produktet.
	Kan accepteres	Ikke acceptabel	Mærkningen <i>Sundhedsfare</i> kan ikke accepteres på det endelige produkt, da det vil være en forringelse ift. det nuværende produkt, som ikke er mærket. I produktionen kan Superwood håndtere kemikalier mærket <i>Sundhedsfare</i> , men der tages stilling til, hvilken faresætning der giver ophav til mærkningen, og såfremt et kemikalie eller en blanding giver en god imprægnerende effekt, overvejes det, hvordan dette skal håndteres forsvarligt i produktionen ved Superwood.

	Kan delvist accepteres	Ikke acceptabel	<i>Akut giftig</i> kan ikke accepteres for det færdige produkt. Dog kan <i>Akut tox 4</i> accepteres for imprægneringsmidlet under forudsætning af, at stoffet ikke anvendes til direkte deponering, men kun hvor en reaktion (med træet eller en polymerisering) resulterer i, at kemikaliet forbruges under processen uden dannelse af andre uønskede stoffer. Ved en god imprægneringseffekt vil det være nødvendigt at sikre, at der ikke forekommer udvaskning og/eller eksponering af stoffet fra produktet.
	Kan delvist accepteres	Ikke acceptabel	<i>Kronisk sundhedsfare</i> accepteres ikke i det færdige produkt. Stoffer mærket <i>Kronisk sundhedsfare</i> kan ikke anvendes til direkte deponering, men kun hvor en reaktion (med træet eller en polymerisering) resulterer i, at kemikaliet forbruges under processen uden dannelse af andre uønskede stoffer. I produktionen kan der således arbejdes med stoffer mærket med <i>Kronisk sundhedsfare</i>, men der tages stilling til, hvorfor stoffet har denne mærkning, om man ønsker at introducere det i produktionen, og hvilke forholdsregler der i så fald ville skulle tages. Som for akut giftig, ville det for stoffer med gode imprægnerende egenskaber, også være nødvendigt at sikre, at der i slutproduktet ikke forefindes rest-kemikalier.
	Kan delvist accepteres	Ikke acceptabel	<i>Miljøfare</i> kan ikke accepteres på det færdige træprodukt. Stoffer mærket <i>Miljøfare</i> kan ikke indgå i anvendelse ved direkte deponering, men kun hvor en reaktion (med træet eller en polymerisering) resulterer i, at kemikaliet forbruges under processen uden dannelse af andre uønskede stoffer. Da imprægneringsmidlet anvendes på udendørs træ, skal der ikke være risiko for, at stoffet udtrækkes fra træet af vand og frigives til vandmiljøet.

2.4 Identifikation af imprægneringsteknologier

For at identificere teknologier inden for de to strategier til behandling af træ uden fungicider blev der gennemført et screeningsforløb bestående af fire stadier:

- Opstilling af kravspecifikationer for teknologier
- Indledende screening for identifikation af mulige teknologier til en bruttoliste
- Laboratoriescreening
- Test af teknologi i scCO₂-anlæg.

Gennem et effektivt screeningsforløb blev der identificeret teknologier, der blev vurderet egnede og implementerbare i et effektivt workflow med hurtigt gennemløb fra indledende screening til test under de relevante betingelser.

I et samarbejde mellem Teknologisk Institut og Superwood blev der opstillet kravspecifikationer for teknologierne, herunder de kemiske stoffer, som potentielt vil blive anvendt ved den alternative behandling af træ. Kravspecifikationerne omfattede tekniske, markedsmæssige og miljø- og sundhedsmæssige krav, bl.a. til teknisk performance, kommerciel tilgængelighed, pris og sundheds- og miljøeffekter, herunder en evaluering af bæredygtigheden af den samlede løsning.

Ud fra disse kravsspecifikationer blev der i den indledende screening opstillet en bruttoliste af teknologier. I den indledende screening blev der søgt bredt efter anvendelige teknologier, der forventes at have en vandafvisende og dimensionsstabiliserende effekt på træet på basis af bl.a. relevant litteratur, forståelse af mulige kemiske reaktioner og modifikationer, indsigt i andre brancher og allerede eksisterende viden hos begge parter.

Listen blev efterfølgende holdt op mod de identificerede kravspecifikationer for teknologierne og rangeret internt i forhold til forventet succes og sandsynlighed for implementering. Teknologierne blev evalueret i et samarbejde mellem Teknologisk Institut og Superwood, hvor teknologiernes miljø- og sundhedsmæssige egenskaber, ud fra deres datablade og information fra anerkendte databaser⁷, tilgængelighed på markedet og forventede reaktioner med træet er eksempler på kravsspecifikationer.

I laboratoriescreeningen blev de identificerede teknologier testet op mod en række forskellige krav og forsøg, der effektivt og hurtigt giver resultater. Derved kan der i projektperioden blive udført screeningsforsøg på et maksimalt antal af de identificerede stoffer, der afdækker en bred vifte af teknologierne. I denne forbindelse har det været nødvendigt for Teknologisk Institut at designe og opstille en række screeningstest for at sikre hurtig fremdrift i projektet (se afsnit 2.5).

Den sidste og afsluttende fase i screeningsforløbet indebar test i pilotskala af de bedste stoffer identificeret i laboratoriescreeningen. Pilotskalaforsøg blev foretaget på Superwoods anlæg, og den efterfølgende bestemmelse af imprægneringens vandafvisende og dimensionsstabiliserende effekt blev foretaget af Teknologisk Institut (se afsnit 2.6).

2.5 Laboratoriescreening

Teknologisk Institut udviklede indledningsvist en række simple metoder, der skulle gøre det muligt at foretage indledende evaluering af imprægneringsmidler i laboratoriet. Disse bestod i en imprægneringsreaktor med et model-bæresolvent som simulant for scCO₂ og en simpel vandoptagsmetode til vurdering af imprægneringsmidlernes vandafvisende og/eller dimensionsstabiliserende effekter. De mest lovende imprægneringsmidler, forstået som de midler, der udviste højt optag af stoffet og enten vandafvisende eller dimensionsstabiliserende effekter, blev derefter ført videre til forsøg med imprægnering i scCO₂ på pilotanlæg.

2.5.1 Imprægnering

Standardiserede træklodser af fyr (jf. EN113) blev imprægneret med forskellige kemiske stoffer i en specielt designet reaktor, se FIGUR 2, på Teknologisk Institut. Hexan blev anvendt som model-bæresolvent for scCO₂ i imprægneringerne, da opløselighedsparametrene for hexan ligner opløselighedsparametrene for scCO₂, hvorfor opløseligheden af kemikalierne i scCO₂

⁷ ECHA's C&L-database (<https://echa.europa.eu/da/information-on-chemicals/cl-inventory-database>), CoRAP- (https://echa.europa.eu/da/information-on-chemicals/evaluation/community-rolling-action-plan/corap-table/-/dislist/name/-/ecNumber/-/casNumber/-/lec_submitter/-/cse_public_lifecycle/Not+star-ted/haz_detailed_concern/-/), SIN- (<https://sinlist.chemsec.org/>) og Kandidatlisten over problematiske stoffer (<https://echa.europa.eu/da/candidate-list-table>).

derfor kan simuleres med hexan. Ved enkelte forsøg, hvor opløseligheden af kemikaliet i hexan var for dårlig, blev tetrahydrofuran (THF) anvendt som bæresolvent i stedet (se afsnit 3.2.1).

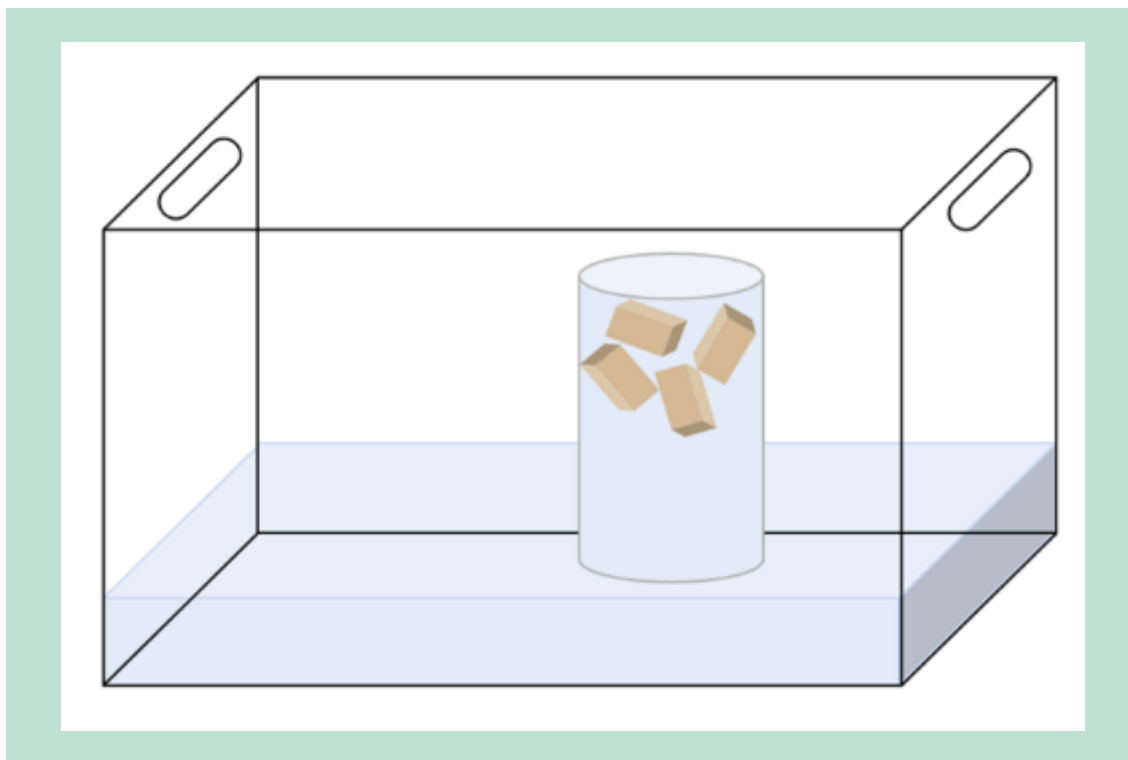


FIGUR 2. Forsøgsopsætning til imprægnering af træklodser.

Imprægneringerne blev typisk udført i batch bestående af seks klodser, som alle blev mærket og vejlet inden imprægnering. Efter behandlingen og efter afdampning ved stuetemperatur i min. 3 døgn blev klodserne igen vejlet for at sikre, at alt bæresolvent var fordampet, og at klodsernes fugtindhold havde indstillet sig til ligevægt med fugt i luften. Efterfølgende blev de imprægnerede klodser karakteriseret vha. vandforsøg, se afsnit 2.5.2.

2.5.2 Performancetest i vand

Effekten af de forskellige imprægneringsmidler efter laboratorieimprægnering blev evalueret med en metode, hvor vandoptag (i form af masseændring) og dimensionsændringer over tid blev målt på klodser nedsænket i vand. Forsøgsopstillingen er illustreret i FIGUR 3 og består af en kasse med vand, hvori klodserne placeres under et fyldt bægerglas, så det sikres, at de er dækket af vand under hele forsøget.

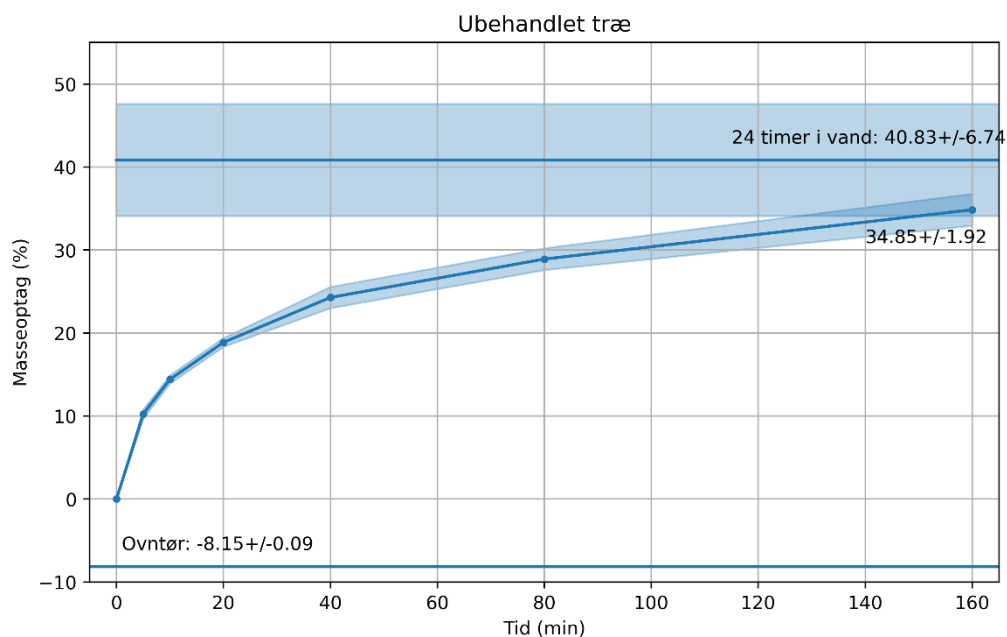


FIGUR 3. Illustration af opsætning til vandforsøg.

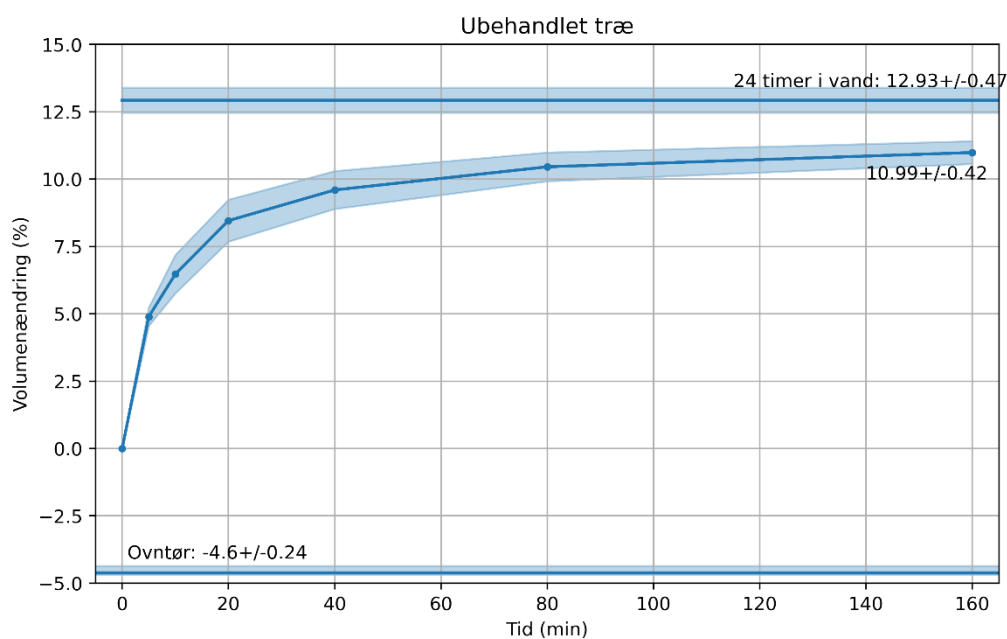
Volumen og masse blev herefter målt for hver enkelt klods efter 5, 10, 20, 40, 80 og 160 minutters nedsænkning, og i visse tilfælde også efter 24 timer. Volumen blev anvendt til at vurdere dimensionsstabiliserende effekter, og vandoptag (masseændring) blev anvendt til at vurdere vandafvisende effekter. I hvert forsøg blev der benyttet fire klodser fra samme imprægneringsbatch for at tage højde for træets variation. Idet de fleste imprægneringsmidler kan reagere med vand, blev forsøget typisk gentaget på de samme klodser efter nogle dage for at vurdere, om effekten ved det andet vandoptag var markant anderledes end ved det første.

Det er naturligt at vurdere imprægneringsmidlernes effekt ved at sammenligne imprægnerede klodseres vandoptag og volumenændringer med tilsvarende målinger foretaget på ubehandlet træ. Dette udgangspunkt er vist i FIGUR 4 for vandoptag og i FIGUR 5 for volumenændring. Her ses det, at kurverne for vandoptag og volumenændring stiger hurtigt i starten af eksperimentet, hvorefter de flader ud i takt med, at træet nærmer sig det maksimale optag. Det er antaget, at et døgn's nedsænkning er tilstrækkeligt til at mætte træet fuldstændigt, og her er klodsernes vægt øget med ca. 40 %, mens deres volumen er øget med ca. 13 %. Ud fra disse kurver blev det vurderet, at det var tilstrækkeligt at måle på imprægnerede klodser op til 160 minutter, idet ubehandlede klodser efter denne tid er nået meget tæt på mætning.

Ved ovntørring ses det tilsvarende, at klodsernes vægt falder med ca. 8,2 %, og volumen reduceres med ca. 4,6 %. Dette svarer til, at klodser opbevaret i laboratoriet har et vandindhold på ca. 8,9 vægt-%.



FIGUR 4. Vandoptag i procent for ubehandlede klodser af fyrretræ over tid ved nedsænkning i vand (stigende kurve), efter et døgn nedsænkning i vand (øverste linje) og efter ovntørring (nederste linje). Gennemsnit (tykkere linjer) og standardafvigelse (udfyldte område) er beregnet på baggrund af fire klodser.



FIGUR 5. Volumenændring i procent for ubehandlede klodser af fyrretræ over tid ved nedsænkning i vand (stigende kurve), efter et døgn nedsænkning i vand (øverste linje) og efter ovntørring (nederste linje). Gennemsnit (tykkere linjer) og standardafvigelse (udfyldte område) er beregnet på baggrund af fire klodser.

Hastighederne for vandoptag og dimensionsændring er i projektet kvantificeret ved modellering af de målte data. For dimensionsændring blev det fundet tilstrækkeligt at plotte volumen på en logaritmisk tidsakse og herefter beskrive udviklingen med en ret linje gennem de målte punkter. Hældningen af denne linje repræsenterer en rate, som kunne sammenlignes på tværs af imprægneringsmidlerne. Imprægneringsmidler betragtes som havende dimensionsstabiliserende effekt, hvis raten eller den endelige volumen er reduceret signifikant efter imprægnering med stoffet.

For vandoptag var det nødvendigt at benytte en mere avanceret model, inspireret af videnskabelige undersøgelser af forskellige kinetikmodeller for optag af vandopløselige farver i træ (Ho og McKay, 1998). Det blev fundet, at vandoptaget i træklodserne kunne beskrives godt med en pseudo-anden-ordensmodel af formelen:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2,$$

hvor q_e er den estimerede masse af vand absorberet per gram træ ved ligevægt, q_t er massen af vand absorberet ved tiden t , og k er en ratekonstant. Ved at integrere denne model med grænsebetingelserne fra $t = 0$ til $t = t$ og fra $q_t = 0$ til $q_t = q_t$, fås:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + kt \Leftrightarrow \frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t$$

Det betyder, at der ved at plotte datapunkterne t/q_t versus t opnås en ret linje, hvorfra tallene q_e og $h = kq_e^2$ kan bestemmes ud fra hhv. hældning og skæring. Modellen giver således et bud på optaget af vand i ligevægt uden at skulle afvente, at denne ligevægt er opnået. Samtidig opnås et mål for, hvor hurtigt vandoptaget sker indledningsvist i form af tallet h , som også kaldes *initial sorption rate* eller her optagsrate. Imprægneringsmidler betragtes som havende vandafvisende effekt, hvis enten ligevægtsoptag eller optagshastighed er reduceret signifikant i forhold til ubehandlet træ efter imprægnering med stoffet. For de ubehandlede klodser af fyrretræ resulterer denne modellering i et estimeret ligevægtsoptag på 38 ± 3 % og en optagsrate på $20,5 \pm 3,1$ mg/(g min), hvor usikkerheden i begge tilfælde er angivet i form af én standardafvigelse. Det bemærkes her, at det estimerede ligevægtsoptag ikke er signifikant forskelligt fra det observerede vandoptag efter 24 timers nedsækning i vand.

2.6 Superkritisk imprægnering i pilotanlæg

Der blev foretaget pilotskalaimprægneringer i scCO₂ med den patenterede proces fra Superwood med de imprægneringsmidler, der viste de bedste resultater baseret på vandforsøg i laboratorieskala. Imprægneringen i pilotskala blev foretaget for at undersøge:

- Optag af stof i de imprægnerede emner (målt ved vægtforøgelse)
- Effekt af imprægnering på imprægnerede emners dimensionsstabilitet
- Effekt af imprægnering på imprægnerede emners vandoptag.

Inden pilotskalaforsoget blev der fremstillet prøveemner i fyrsplint (*Pinus sylvestris*) til hver af de tre undersøgelser a), b) og c). Til undersøgelse af vægtoptag blev der anvendt emner i dimension 50 mm x 25 mm x 15 mm (l x b x h), mærket E1-E5. Til undersøgelse af dimensionsstabilitet blev der anvendt emner med dimension 15 mm x 120 mm x 18 mm (l x b x h), mærket L1-L4, og til undersøgelse af kapillær vandabsorption blev der anvendt emner 250 mm x 20 mm x 20 mm (l x b x h), mærket A-C1, se FIGUR 6. Alle emner blev indstillet til ligevægtsfugt ved 23 °C, 65 % relativ luftfugtighed (RH) inden imprægnering, og deres vægt blev registreret.



FIGUR 6. Sæt af prøveemner til superkritisk imprægnering.

2.6.1 Standardiserede tests for vurdering af performance

Efter imprægnering blev de imprægnerede emner igen indstillet til ligevægt ved 23° C, 65 % RH, og deres vægt blev registreret.

Imprægneringens effekt på emnernes dimensionsstabilitet blev undersøgt ved at måle dimensionen ved høj og lav fugtighed og sammenligne resultaterne med ubehandlede referenceemner. Der eksisterer ikke en vedtaget standard for undersøgelsen, men den kan principielt udføres på en af to måder: 1) sammenligning af dimensionsændring efter neddykning af emner i vand til fuld vandabsorption efterfulgt af fuld udtørring af emnet ved ovntørring, eller 2) sammenligning af dimensionsændring efter indstilling til ligevægt ved høj og lav relativ fugtighed. Der er her valgt metode 2, da metode 1 ofte vil medføre revner i træet, der tilføjer usikkerhed ift. tolkning af resultatet. De ubehandlede emner var udtaget fra samme udgangsemne som de behandlede emner for at nedsætte den naturlige variation mellem prøveemnerne. De undersøgte emner blev indstillet til ligevægt ved skiftevis 20° C, 25 % RH og 20° C, 85 % RH, og deres dimension i tangentiell retning blev målt med skydelære.

Imprægneringens effekt på vandoptag blev målt via kapillært vandoptag, hvor emnerne først indstilles til ligevægt ved 20° C og 65 % RH og herefter stilles lodret i 1 cm vand. Masseændringen af staven blev efterfølgende registreret efter 144 timer og anvendt til at beregning af vandoptag i kg/m².

3. Screening af teknologier

I dette kapitel beskrives projektets resultater. Der blev samlet identificeret flere end 11 potentielt egnede teknologier. Af disse blev fire vurderet egnede til laboratoriescreeningen, hvor stabilitet over for vandoptag og dimensionsstabilitet af mange stoffer inden for de udvalgte teknologier blev undersøgt. Det blev fundet, at det er muligt at deponere stoffer i træet, men at tilstrækkelig effekt kræver deponering af store mængder, hvilket kompromitterer produktets bæredygtighed. Modifikation af træ blev fundet relevant, men belyste også udfordringer med at opnå tilstrækkelig reaktion med træ i processen pga. træets indhold af vand.

3.1 Identifikation og prioritering af potentielle teknologier

Indledningsvist i projektet blev der identificeret en række teknologier inden for de to strategier deponering og modifikation. For deponering blev der primært kigget på dannelsen af polymermateriale under/efter deponeringen, da en direkte deponering af tilstrækkeligt polymermateriale blev vurderet usandsynlig. Superwood og Teknologisk Institut udarbejdede i fællesskab en bruttoliste over potentielle teknologier til imprægnering af træ, se TABEL 2.

TABEL 2. Overblik over relevante teknologier identificeret i screening.

Teknologi	Strategi	Forventet effekt
Silanering	Deponering (silanpolymer)	Vandafvisning
	Modifikation (silanering af -OH)	Dimensionsstabilisering
Epoxidering/ epoxypolymer	Modifikation	Dimensionsstabilisering
	Deponering	Vandafvisning
Acrylatpolymer	Deponering	Vandafvisning
Cyanoacrylatpolymer	Deponering	Vandafvisning
Ketendimer	Modifikation	Dimensionsstabilisering
Acetylering	Modifikation	Dimensionsstabilisering
Ring-opening polymerization	Deponering	Vandafvisning
Carbamatdannelse	Modifikation	Dimensionsstabilitet
Acylering	Modifikation	Dimensionsstabilitet
Dialdehyd cross-linking	Modifikation	Dimensionsstabilitet
Kulhydratkemi beskyttelsesgrupper	Modifikation	Dimensionsstabilitet

Listen blev efterfølgende holdt op mod de identificerede kravspecifikationer for teknologierne (afsnit 2.3) og rangeret internt i forhold til forventet succes og sandsynlighed for implementering. Allerede indledningsvist blev teknologier som acrylatpolymerer, acetyleringer og beskyttelsesgrupper fra kulhydratkemi frasorteret på baggrund af nærmere tekniske vurderinger. Fra valg skyldtes fx reaktionsprocessen, som viste sig for omkostningstung og ressourcekrævende pga. mange reaktionstrin eller særlige/umulige reaktionsbetingelser, eller en nedjustering af det vurderede tekniske potentiale.

Inden for hver teknologi eksisterer der mange forskellige stoffer, og dermed forskellige muligheder, som udvælges og undersøges mere specifikt, efter at teknologien er blevet evalueret ift. industrielt potentiale, miljø og sundhed. Resultaterne af opslag af stoffernes kendte miljø- og sundhedsegenskaber, med primært udgangspunkt i data fra ECHA's klassificerings- og mærkningsdatabase (ECHA C&L), fremgår af Bilag 1. I tilfælde, hvor der ikke fandtes information om stofferne i databasen, blev stoffernes datablade, såfremt de var tilgængelige, gennemgået, og det blev vurderet, om der var tilstrækkelige data tilgængelige om stofferne til at kunne evaluere egenskaberne.

Som følge af resultaterne af opslag af stoffernes miljø- og sundhedsegenskaber blev yderligere fire teknologier (epoxidering, cyanoacrylatpolymer, ring-opening polymerization og dialdehyd cross-linking) frasorteret. Eksempelvis blev teknologien di-aldehyd cross-linking valgt fra, da stofferne i denne teknologi er antimikrobielle, hvorfor de potentielt kan betragtes som biocider. Biocider og stoffer, som risikerer at kunne anses som biocider, ligger uden for projektets rammer. Klassificering og mærkning af flere af de resterende stoffer var særlige opmærksomhedspunkter for efterfølgende overvejelse jf. beskrivelserne i TABEL 1, men ekskluderede ikke teknologierne fra at indgå i screeningsarbejdet.

Dette resulterede i en reduceret bruttoliste på fire teknologier, inklusive 23 stoffer, som overgik til laboratoriescreening:

- Silanering, herefter kaldet teknologi A
- Ketendimer, herefter kaldet teknologi B
- Acylering, herefter kaldet teknologi C
- Carbamatdannelse, herefter kaldet teknologi H.

Disse teknologier blev ligeledes rangeret internt baseret på kravsspecifikationerne, så teknologierne med forventet størst potentiale blev testet først i laboratoriescreeningen.

3.2 Testresultater

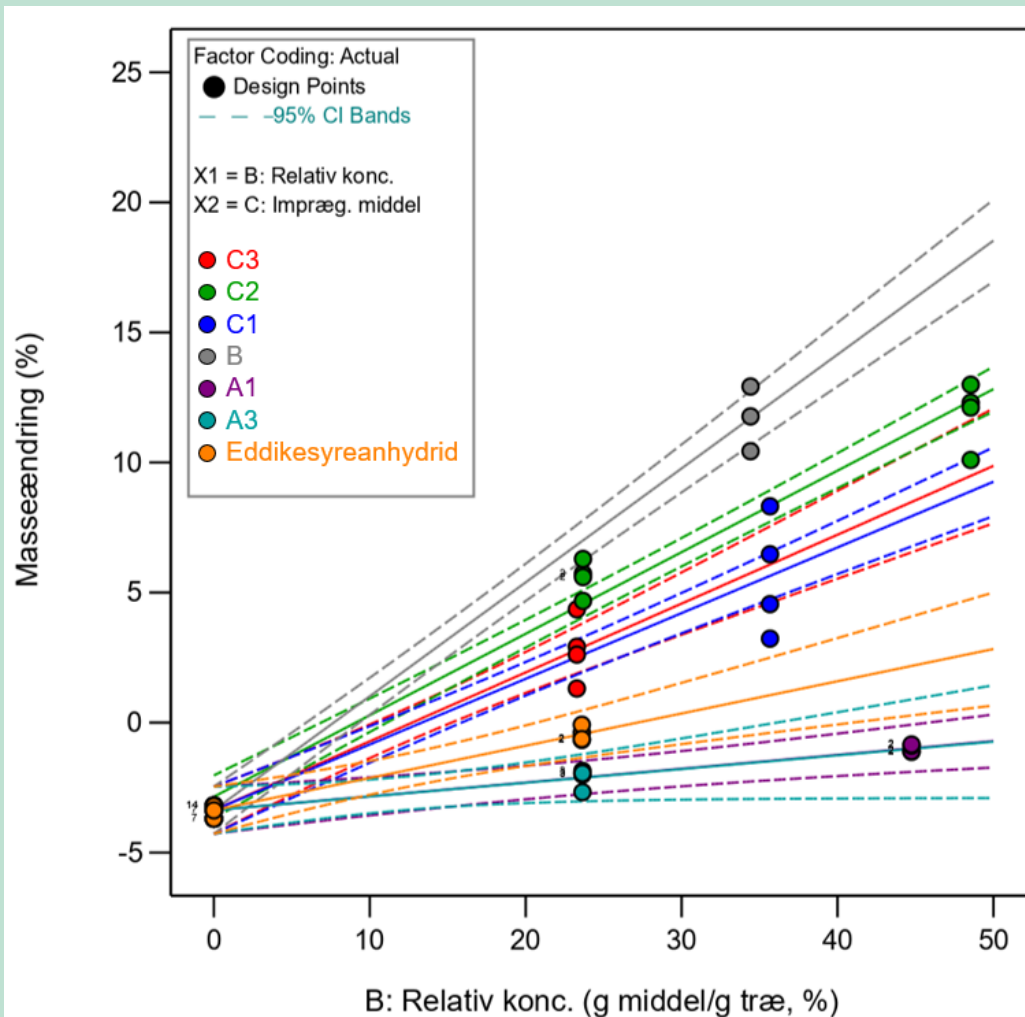
I dette afsnit beskrives resultater for undersøgelser af optaget af imprægneringsmidler inden for teknologierne A-C i træet og performancetests af de imprægnerede klodser for både laboratorie- og pilotforsøg.

Teknologi H med fokus på carbamatdannende stoffer blev som noget af det sidste i projektet undersøgt med isocyanater som modelstoffer for teknologien. Isocyanater er ikke egnede i en industriel implementering, men de kunne relativt simpelt anvendes som modelstoffer for at undersøge effekten af træmodifikation via carbamatdannelse i laboratorieskala. Det blev dog hurtigt vha. spektroskopisk analyse konstateret, at de ønskede reaktioner med træ ikke var opnået. Resultaterne er derfor ikke inkluderet i nedenstående.

3.2.1 Optag af imprægneringsmiddel

3.2.1.1 Laboratorieforsøg

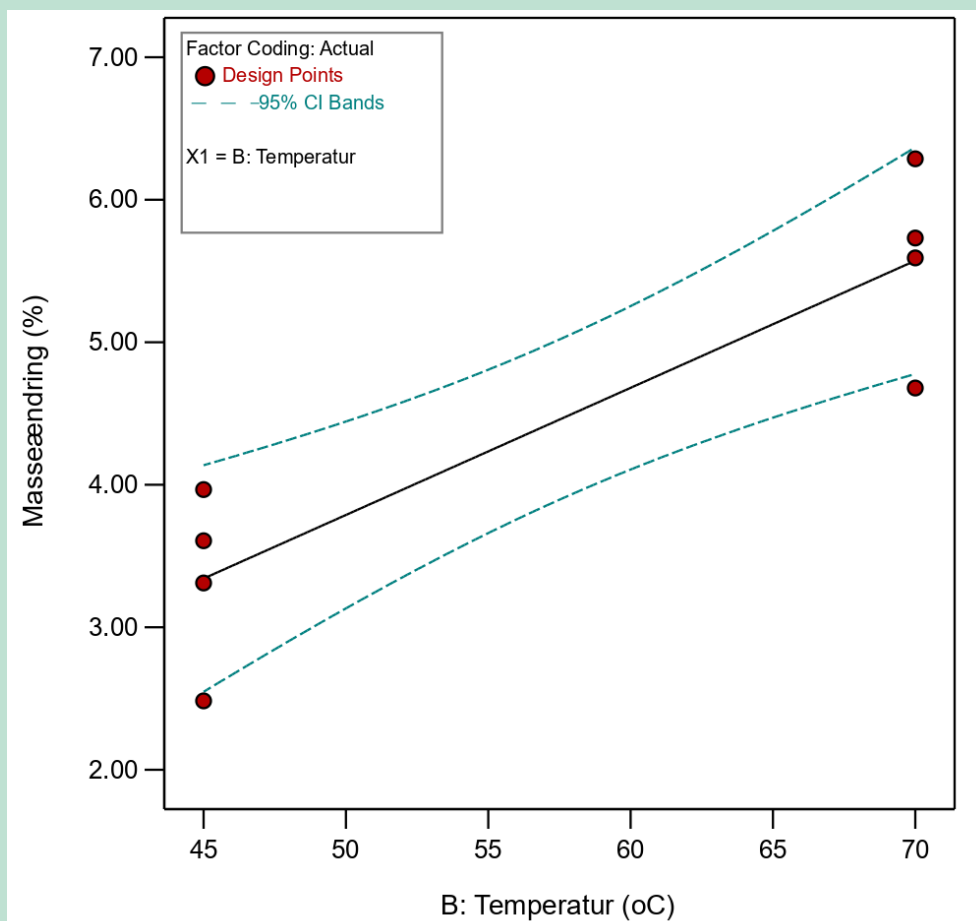
Det er forventeligt, at effekten af et imprægneringsmiddel i udbredt omfang er proportionalt med mængden af stof, der er optaget i træet. Det er derfor vigtigt, at analyserne af vandoptag og dimensionsstabilitet tager højde for, at masseændringerne af de imprægnerede klodser ikke nødvendigvis er ens for forskellige stoffer ved de samme betingelser. Masseændringerne som funktion af relativ koncentration for en række undersøgte imprægneringsmidler er vist i FIGUR 7. Disse testimprægneringer blev alle udført i hexan i 5 timer ved 70 °C.



FIGUR 7. Masseændring som funktion af den benyttede relative koncentration af imprægneringsmiddel i laboratorieimprægneringerne i hexan ved 70° C. Der er benyttet samme batch af fire klodser som nulpunktsreference for alle stoffer.

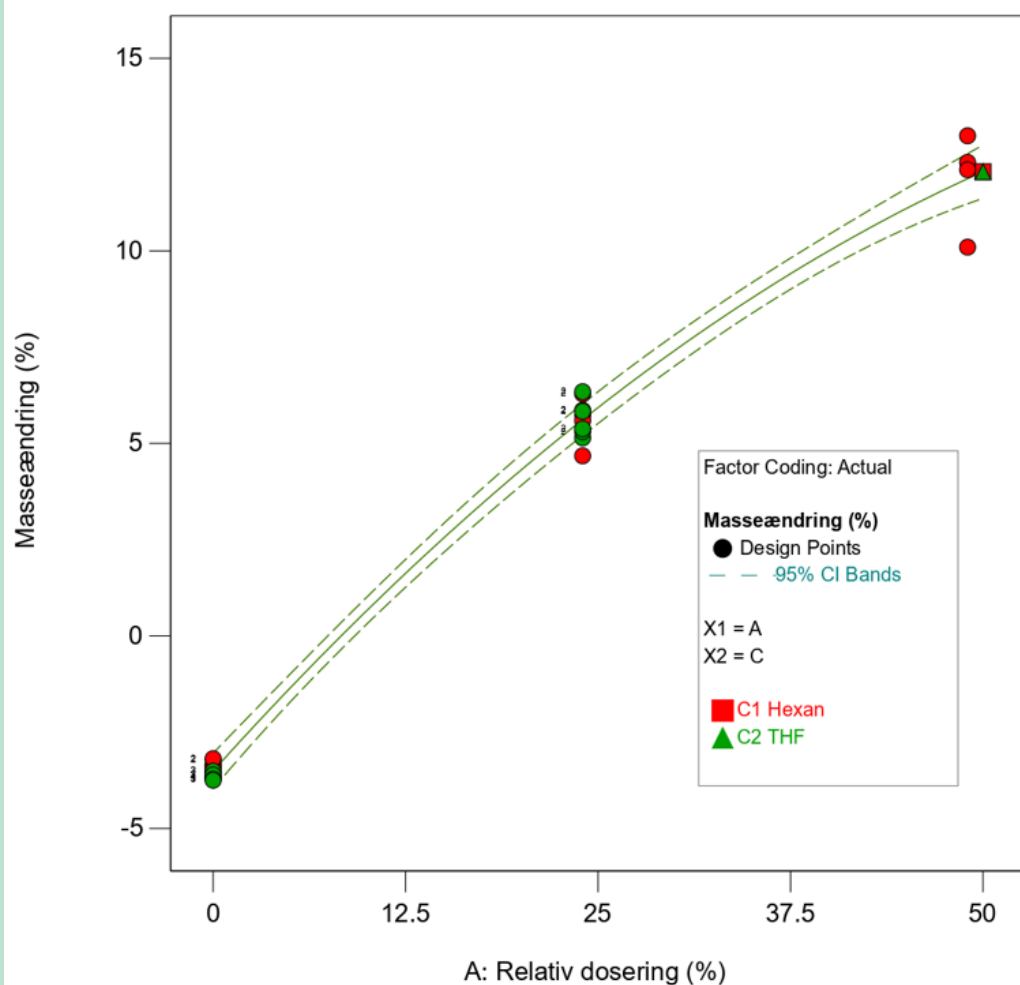
Resultaterne viser, at middel B har lettest ved at trænge ind i træet, efterfulgt af de forskellige varianter af C-midlet og eddikesyreanhydrid, mens de to silaner (A1 og A3) optages i meget begrænset omfang. For middel B og C1-C3 ses det, at der kan opnås meget store vægtmæssige optag i træet under testimprægneringerne på næsten 15 procentpoint over referencebehandlingens med rent hexan (der leder til et vægttab på 3,5 %). Ingen af de undersøgte midler optages fuldstændigt i træet og det er derfor nødvendigt at bruge forholdsvis kraftig overdosering, når målet er at maksimere optaget af imprægneringsmiddel i træet. Fx er imprægnerings-effektiviteten for C2 omkring 20 %, idet en dosering på 0,5 g middel per gram træ kun resulterer i en masseændring på 0,1 g. Det overskydende imprægneringsmiddel vil derfor være at finde i solventet efter endt imprægnering, hvorfra det i en praktisk implementering bør genindvindes eller genbruges direkte for at sikre en bedre ressourceudnyttelse.

Der er udført én testimprægnering ved lavere temperatur med stoffet C2 i hexan over 5 timer. Masseændringen som funktion af temperatur er vist i FIGUR 8 og illustrerer, at lavere temperatur leder til væsentligt lavere optag. Det er ikke muligt på baggrund af dette forsøg alene at skelne mellem, om lavere temperaturer sænker opløseligheden af stoffet i træet og/eller blot reducerer hastigheden, hvormed stoffet trænger ind i træet.



FIGUR 8. Masseændring som funktion af imprægneringstemperatur for laboratorieimprægnering med C2 i hexan over 5 timer, med en relativ dosering på 23,7 vægt-%.

Enkelte af de undersøgte imprægneringsmidler er dårligt opløselige i hexan, og det blev derfor undersøgt, om optaget af C2 var signifikant anderledes ved brugen af tetrahydrofuran (THF), så dette kunne benyttes som alternativ solvent. FIGUR 9 viser den målte masseændring efter laboratorieimprægnering af C2 med de to solventer over 5 timer. Det ses, at behandling med de rene solventer begge leder til et massetab på ca. 3,5 %, mens der ses identisk masseforøgelse på ca. 5,5 % ved en relativ dosering på 25 %, uanset hvilket solvent der bruges. THF er derfor benyttet som bæresolvent i de tilfælde, hvor hexan ikke kunne opløse imprægneringsmidler der var vurderet som værende relevante kandidater.



FIGUR 9. Masseændring som funktion af relativ dosering for laboratorieimprægninger med C2 med de to forskellige solventer hexan og tetrahydrofuran. Der observeres ikke nogen signifikant forskel i masse optag mellem de to solventer.

3.2.1.2 Pilotanlægsforsøg

Der er foretaget testimprægninger med scCO_2 i Superwoods pilotanlæg for fire forskellige blandinger af imprægneringsmiddel. Af disse rapporteres her kun resultaterne for forsøg med C2, idet der for de øvrige blandinger ikke blev observeret noget optag i de behandlede emner. I TABEL 3 vises en oversigt over den gennemsnitlige masseændring for de tre forskellige emnetyper, der blev benyttet i reaktoren. Af resultaterne i tabellen kan det udledes, at det største optag opnås i emner med et stort relativt areal af endetræ i forhold til volumen. Dette kan enten indikere lav opløselighed af C2 og/eller for kort imprægneringstid ved de benyttede procesbetingelser.

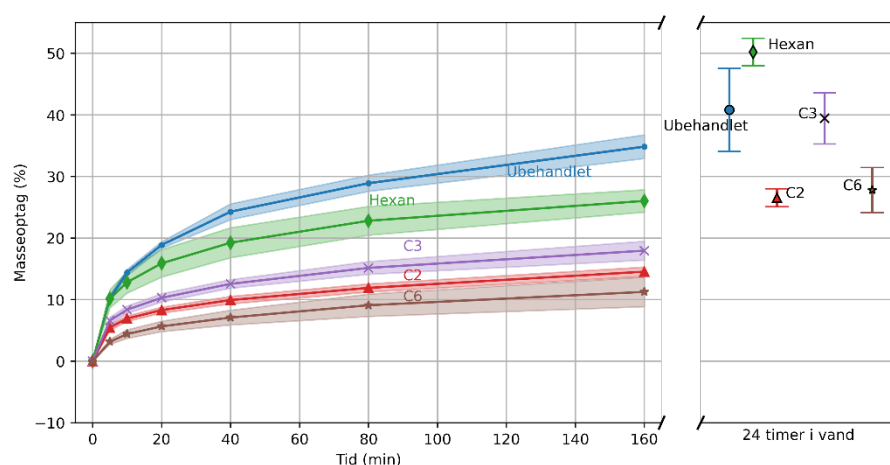
TABEL 3. Masseændring af emner imprægneret med C2 i scCO_2 .

Imprægneringsmiddel	Emnetype	Masseændring
C2	Vægtforøgelse	2,4 %
	Dimensionsstabilitet	3,6 %
	Kapillært vandoptag	1,1 %

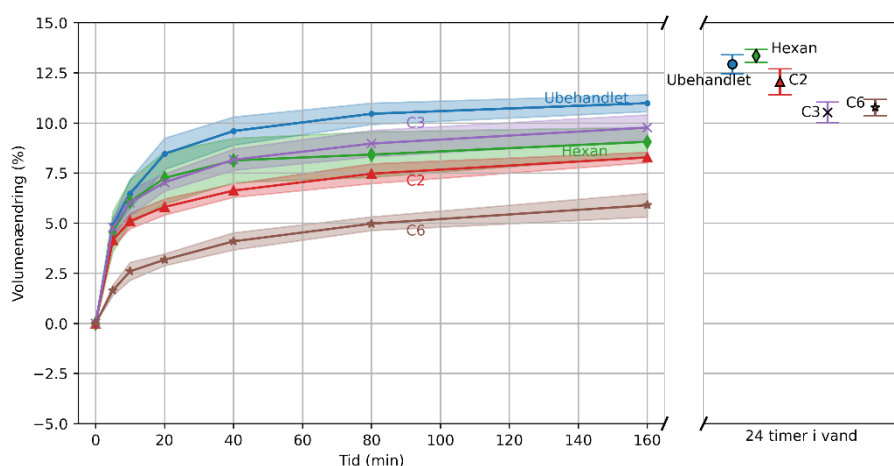
3.2.2 Imprægneringseffekt – stabilitet over for vandoptag i flydende vand

3.2.2.1 Masseoptag – Laboratorieimprægneringer

Resultaterne for vandoptag og volumenændring for udvalgte laboratorieimprægneringer er vist i FIGUR 10 og FIGUR 11. Ud fra disse plot er det tydeligt, at flere af de imprægnerede emner optager vand langsommere end ubehandlet træ og på tilsvarende vis udviser langsommere volumenændring. Dette er også reflekteret i de beregnede vandoptagsrater fra PSO-modellen, hvor fx C3 har en optagsrate på $12,3 \pm 1,2$ mg/(g min), mens ubehandlet træ til sammenligning har en optagsrate på $20,5 \pm 3,1$ mg/(g min). Efter 24 timers nedsænkning i vand har klodserne imprægneret med C3 optaget lige så meget vand som ubehandlede klodser, mens emner behandlet C2 og C6 har medført optag af signifikant mindre vand. Der observeres således ikke direkte sammenhæng mellem lavere optagsrater og lavere endeligt vandindhold ved mætning.

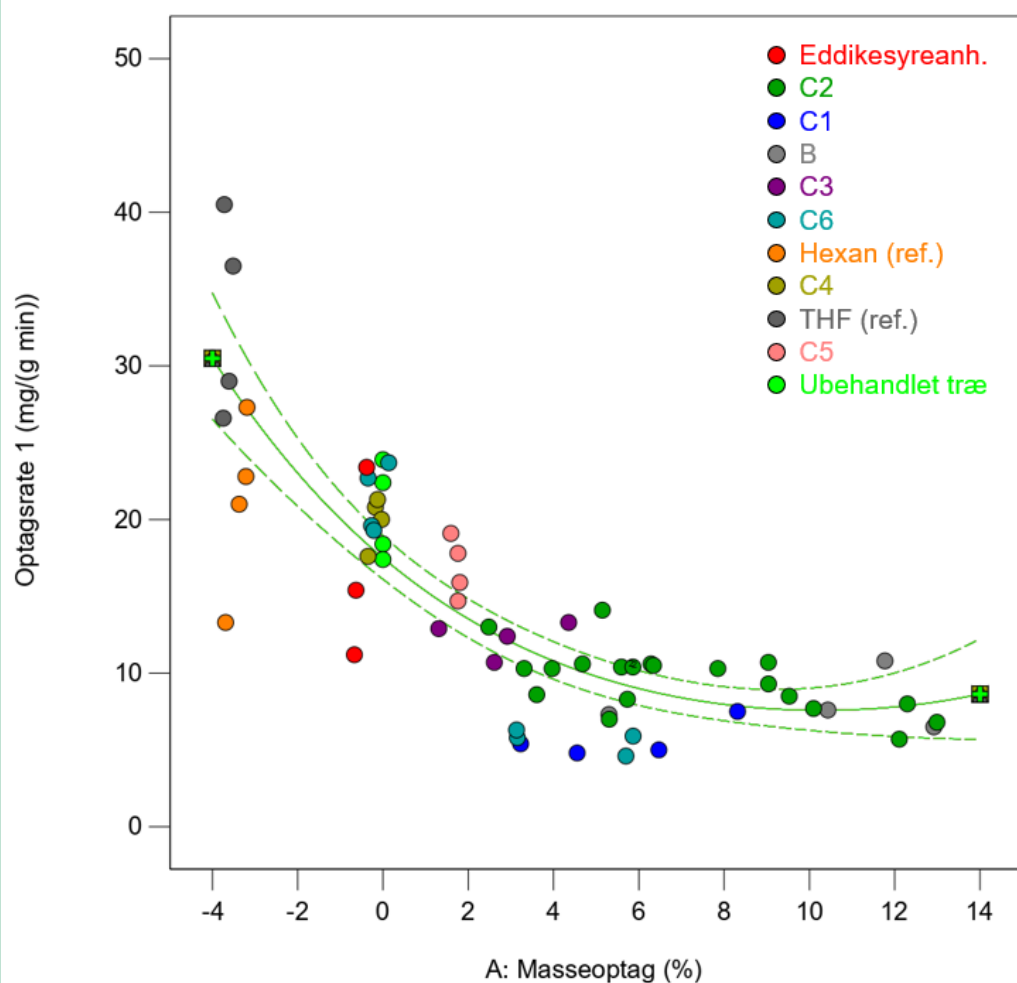


FIGUR 10. Vandoptag over tid ved nedsænkning i vand for emner imprægneret i laboratoriet i hexan ved 70° C. Hvert punkt repræsenterer et gennemsnit over fire emner, mens det udfyldte område repræsenterer $\pm$ én standardafvigelse for emnerne.



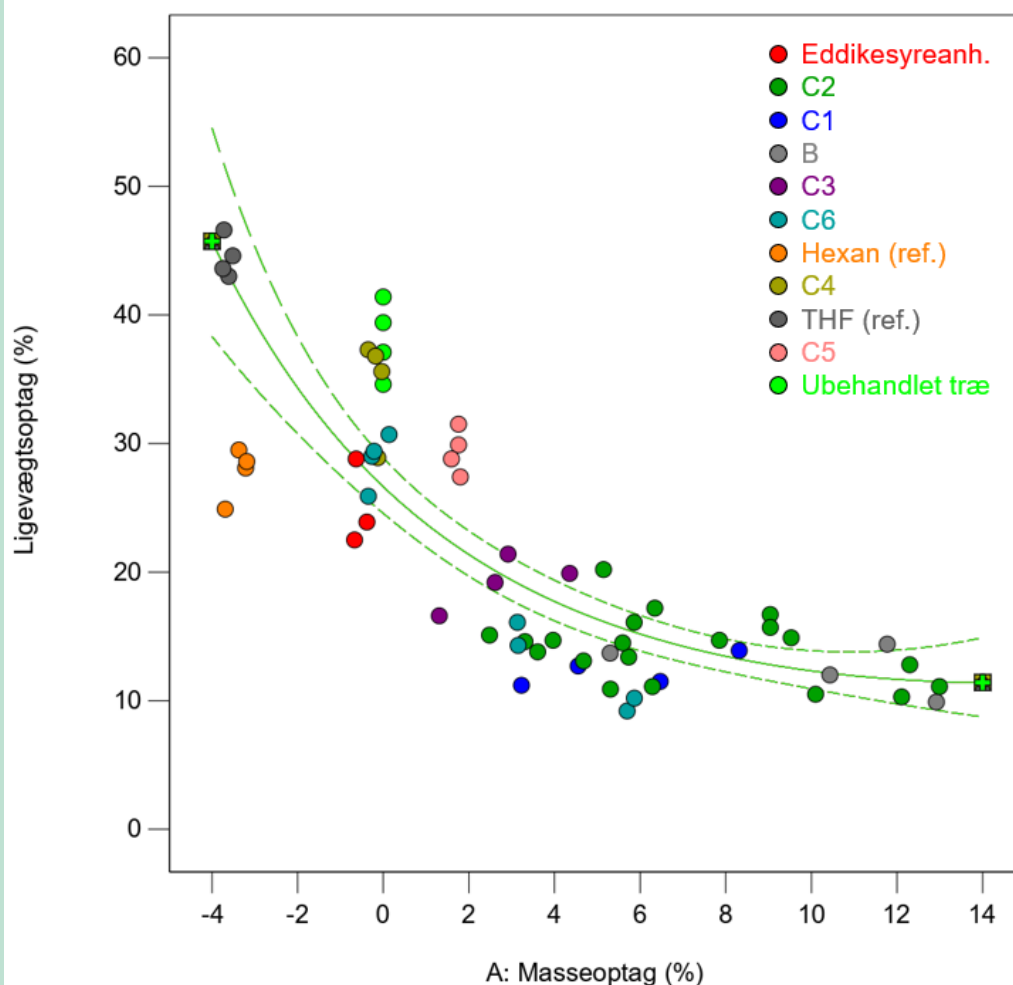
FIGUR 11. Volumenændring over tid ved nedsækning i vand for emner imprægneret i laboratoriet i hexan ved 70° C. Hvert punkt repræsenterer et gennemsnit over fire emner, mens det udfyldte område repræsenterer $\pm$ én standardafvigelse for emnerne.

De viste vandforsøg er udført med klodser, der alle har optaget forskellige mængder af det respektive imprægneringsmiddel, hvilket skal tages med i betragtning i vurderingen af midlernes vandafvisende effekter. I FIGUR 12 vises optagsraten som funktion af den optagne masse af imprægneringsmiddel, for den første nedsækning i vand for alle udførte forsøg. Variationen i den observerede optagsrate afhænger tydeligt af, hvor meget imprægneringsmiddel der er optaget i de behandlede klodser, mens der ikke observeres nogen signifikant afhængighed af, hvilket imprægneringsmiddel der er benyttet. Dette tolkes som indikation af, at der er en fælles (ikke molekylespecifik) mekanisme, som forårsager det langsommere vandoptag på tværs af de undersøgte imprægneringsmidler. Effekten stiger derfor blot, i takt med at der kommer mere imprægneringsmiddel ind i emnerne. Den største reduktion i optagsrate sker i takt med optag af de første ca. 5 % imprægneringsmiddel, hvorefter raten ikke reduceres yderligere.



FIGUR 12. Optagsrate i første nedsænkning i vand for emner imprægneret i laboratoriet versus den samlede optagne masse af imprægneringsmiddel. Optagsratens sammenhæng med den optagne masse imprægneringsmiddel er ikke signifikant afhængig af, hvilket middel der er benyttet.

I FIGUR 13 vises den estimerede ligevægtsfugt fra PSO-modellen som funktion af den optagne masse af imprægneringsmiddel, for den første nedsænkning i vand for alle udførte forsøg. I lighed med optagsraten observeres der en signifikant afhængighed af den optagne masse af imprægneringsmiddel, men ingen afhængighed af, hvilket middel der er benyttet. Effekten stiger derfor blot, i takt med at der kommer mere imprægneringsmiddel ind i emnerne. Den største reduktion i estimeret ligevægtsfugt sker i takt med optag af de første ca. 7 % imprægneringsmiddel, hvorefter den estimerede ligevægtsfugt ikke reduceres yderligere.



FIGUR 13. Ligevægtsvandoptag i første nedsækning i vand for emner imprægneret i laboratoriet versus den samlede optagne masse af imprægneringsmiddel. Ligevægtsoptagets sammenhæng med den optagne masse imprægneringsmiddel er ikke signifikant afhængig af, hvilket middel der er benyttet.

Når det estimerede ligevægtsoptag for C3 eller C6 fra PSO-modellen i FIGUR 13 sammenlignes med det observerede optag efter 24 timers nedsækning i vand i FIGUR 10, ses det, at PSO-modellen lader til at undervurdere, hvor meget vand der kan optages ved mætning. I de følgende afsnit vil det ses, at dette stemmer overens med en antagelse om, at imprægneringernes effekt ikke skyldes kemisk reaktion med alkoholgrupper, men primært udfyldning af hulrum og porer i træet. Denne fysiske blokering af de primære adgangsveje for flydende vand bremser optaget over kortere tid, men uden at dette har en effekt på træets ligevægtsfugt eller fiberætmætningsgrad.

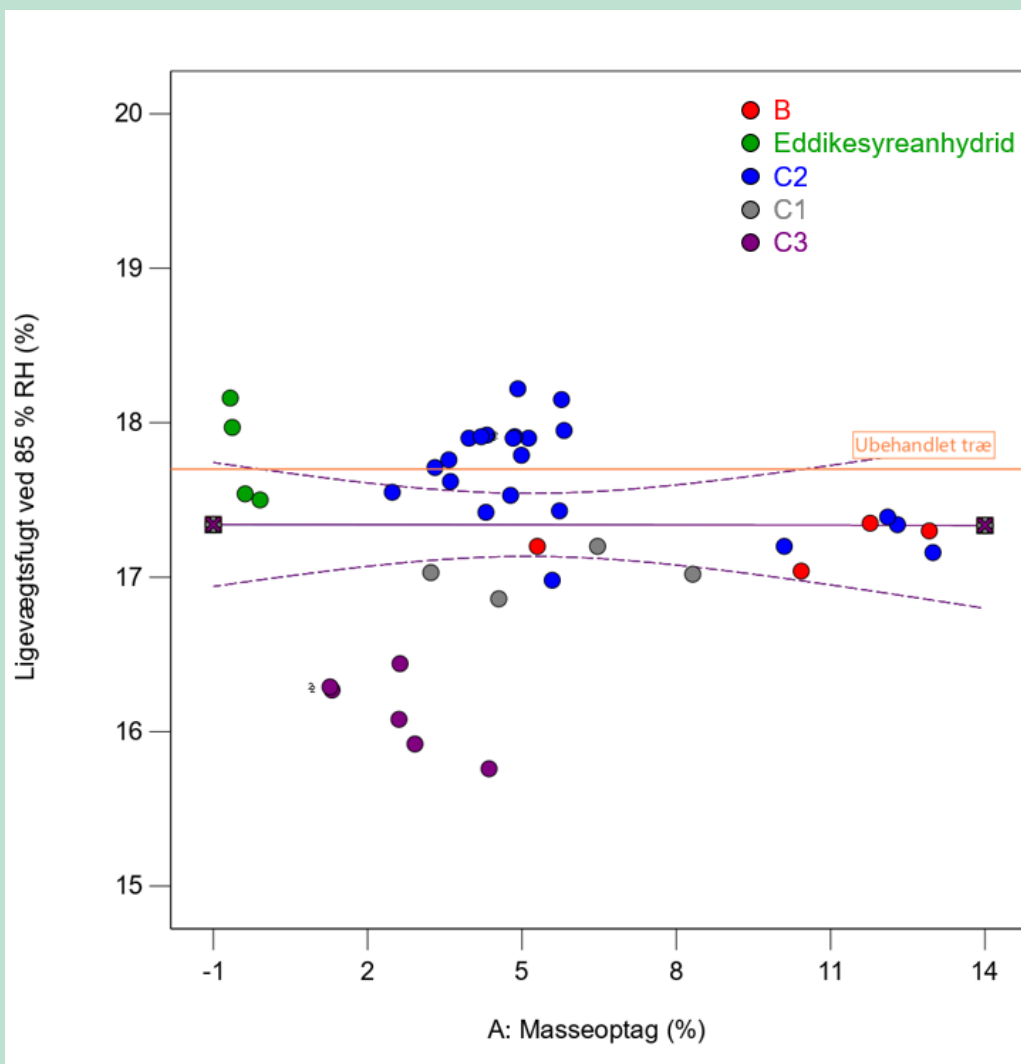
3.2.3 Imprægneringseffekt – stabilitet over for vandoptag fra fugt i luften

3.2.3.1 Laboratorieforsøg

Det er forventeligt, at ligevægtsfugtindholdet for træ ved en given relativ luftfugtighed (RH) vil sænkes, såfremt det lykkes at modificere alkoholgrupperne i laboratorieimprægneringerne. Et eventuelt fald i ligevægtsfugtindhold bør i udpræget omfang være faldende proportionalt med den optagne masse af imprægneringsmidlet. Ligevægtsfugten blev derfor testet for en række

af de laboratorieimprægnerede emner, der samlet set dækkede et bredt spænd af masseoptag for de forskellige imprægneringsmidler.

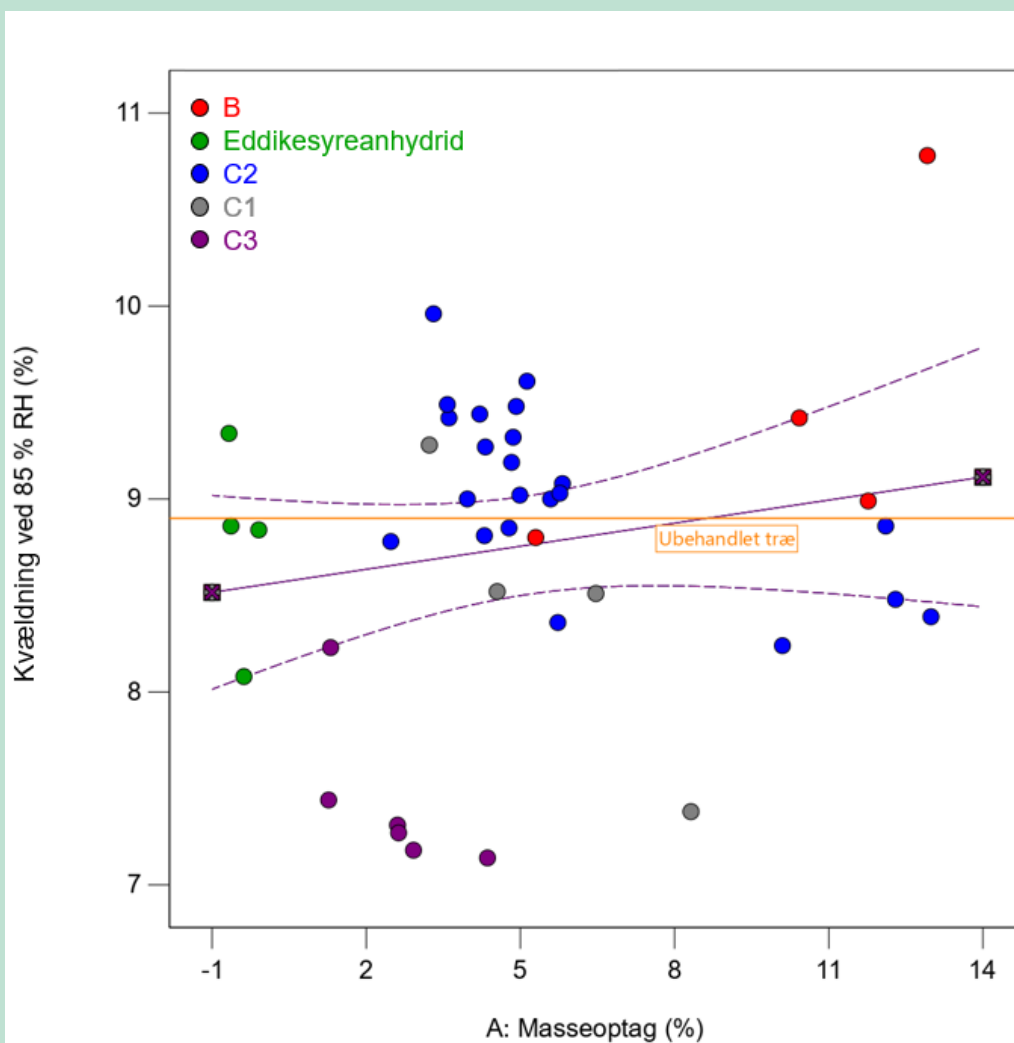
I FIGUR 14 vises ligevægtsfugtindholdet ved 85 % RH som funktion af masseoptaget sammen med en referencelinje for ubehandlet træ. Der observeres ingen signifikant sammenhæng mellem ligevægtsfugten og massen af det optagne imprægneringsmiddel og ingen signifikant forskel målt imod ubehandlet træ. Dette indikerer, at laboratorieimprægneringerne ikke har reageret med alkoholgrupperne i træet, selv ved optag på mere end 10 % imprægneringsmiddel.



FIGUR 14. Ligevægtsfugtindhold ved 85 % relativ luftfugtighed for emner imprægneret i laboratoriet versus den samlede optagne masse af imprægneringsmiddel. Der observeres ingen sammenhæng med mængden af optaget imprægneringsmiddel og ingen forskel fra ubehandlet træ.

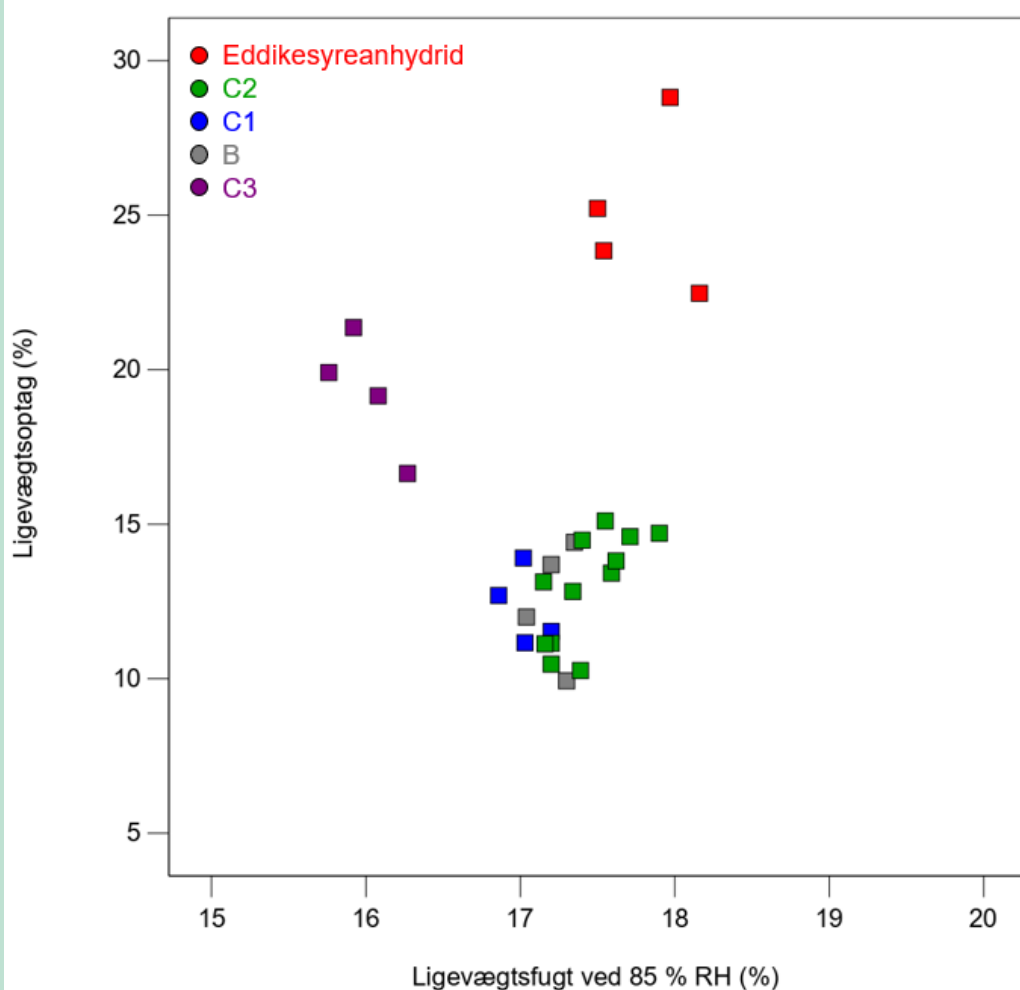
Hvis laboratorieimprægneringerne, mod forventning, skulle resultere i større mekanisk styrke i træet, ville dette komme til udtryk i form af mindre kvældning ved et givent fugtindhold af træet. I FIGUR 15 vises kvældning ved 85 % RH som funktion af masseoptaget sammen med en referencelinje for ubehandlet træ. Der observeres ingen signifikant sammenhæng mellem kvældning og massen af det optagne imprægneringsmiddel og ingen signifikant forskel målt imod ubehandlet træ. Dette stemmer overens med det faktum, at kvældning i udgangspunktet er direkte proportionalt med træets fugtindhold (se Bilag 2.1) og med resultaterne fra FIGUR 14,

der viser, at fugtindholdet ved 85 % RH ikke er ændret som resultat af laboratorieimprægneringerne.



FIGUR 15. Kvældning ved 85 % relativ luftfugtighed for emner imprægneret i laboratoriet versus den samlede optagne masse af imprægneringsmiddel. Der observeres ingen sammenhæng med mængden af optaget imprægneringsmiddel og ingen forskel fra ubehandlet træ.

Hvis laboratorieimprægneringerne har reageret med alkoholgrupper i træet, forventes det, både at ligevægtsfugtindholdet i træet sænkes, og at optaget af flydende vand samtidig både mindskes og foregår langsommere. I FIGUR 16 sammenlignes ligevægtsfugtindholdet ved 85 % RH med den estimerede ligevægtsfugt fra PSO-modellen for optag af flydende vand for de laboratorieimprægnerede emner, hvor begge værdier er målt. De to værdier korrelerer ikke med hinanden (korrelationskoefficient 0,02), hvilket ses som en indikation af, at imprægneringsmidlet ikke har reageret med træet, men blot er blevet deponeret i hulrum og porer i træet. På tilsvarende vis observeres der ingen korrelation mellem ligevægtsfugtindholdet ved 85 % RH og optagsraten for flydende vand (se Bilag 2.2), hvilket også stemmer overens med en antagelse om deponering af imprægneringsmidlet frem for reaktion med træet.



FIGUR 16. Plot af ligevægtsfugt ved 85 % RH og estimeret ligevægtsoptag fra PSO-modellen for optag af flydende vand for laboratorieimprægnerede emner. De to værdier korrelerer ikke med hinanden (korrelationskoefficient 0,02).

3.2.3.2 Pilotanlægsforsøg

Emnerne fra testimprægneringen med C2 i scCO₂ i pilotanlægget blev karakteriseret i forhold til dimensionsstabilitet og kapillært vandoptag. I TABEL 4 vises den målte tangentielle bredde af emnerne ved hhv. lav og høj relativ luftfugtighed, samt den tilhørende dimensionsændring. Dette resultat stemmer overens med resultaterne fra laboratorieimprægneringerne, hvor der heller ikke blev observeret dimensionsstabiliserende effekter for C2 eller andre midler.

TABEL 4. Data fra karakterisering af dimensionsstabilitet.

Emne	Bredde (tangentiell), mm		Dimensionsændring (%)	
	20° C, 25 % RH	20° C, 85 % RH	Enkelte emner	Gennemsnit
L1 (behandlet)	117,65	121,29	3,09	3,05
L2 (behandlet)	117,71	121,26	3,02	
L23 (ubehandlet)	117,61	121,29	3,13	
L24 (ubehandlet)	117,63	121,25	3,08	

I TABEL 5 vises resultaterne for kapillært vandoptag for emnerne behandlet med C2 i scCO₂. Optaget for de behandlede og ubehandlede emner er ens inden for usikkerheden af målingerne og imprægneringen har således ikke haft nogen vandafvisende effekt på optag af flydende vand via kapillær opfugtning. Dette er ikke overraskende, idet masseændringen efter imprægnering for disse emner kun var 1,1 %, mens det for de laboratorieimprægnede emner krævede optag på over 5 %, før der kunne observeres en reduktion i optagsraten for flydende vand (se FIGUR 12).

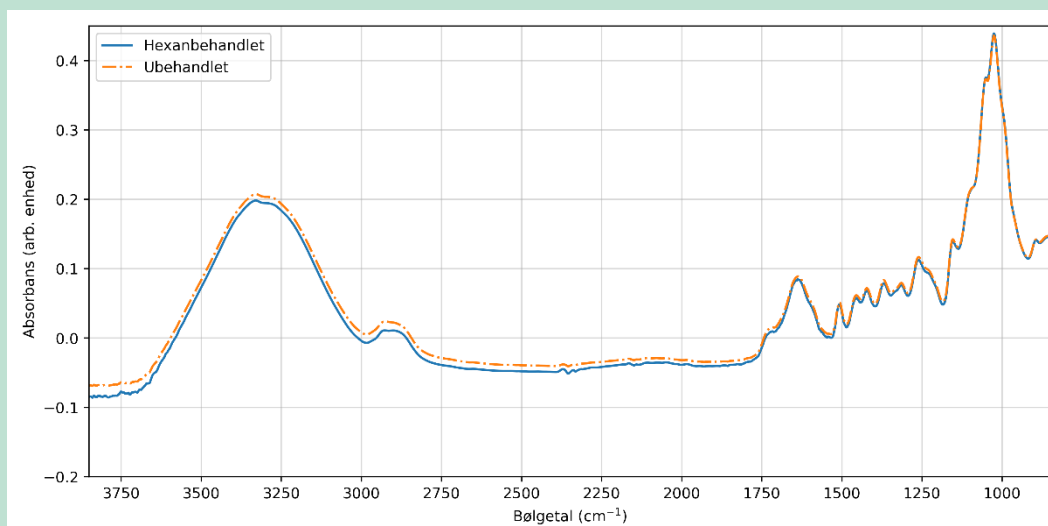
TABEL 5. Kapillært vandoptag over 144 timer for ubehandlede og C2-behandlede emner.

Emne	Startvægt (g) 20° C, 65 % RH	Slutvægt (g) 1 cm vand, 144 timer	Vandoptag (kg/m ²)	Gennemsnit (kg/m ²)
A1 (behandlet)	57,7	72,5	37,1	35,5 ± 1,5
B1 (behandlet)	59,0	72,6	34,0	
C1 (behandlet)	56,7	70,9	35,6	
A4 (ubehandlet)	54,6	69,4	37,1	37,0 ± 0,7
B4 (ubehandlet)	57,5	72,5	37,6	
C4 (ubehandlet)	56,0	70,5	36,2	

3.3 Evaluering af reaktionsgrad og kemisk modifikation af træet

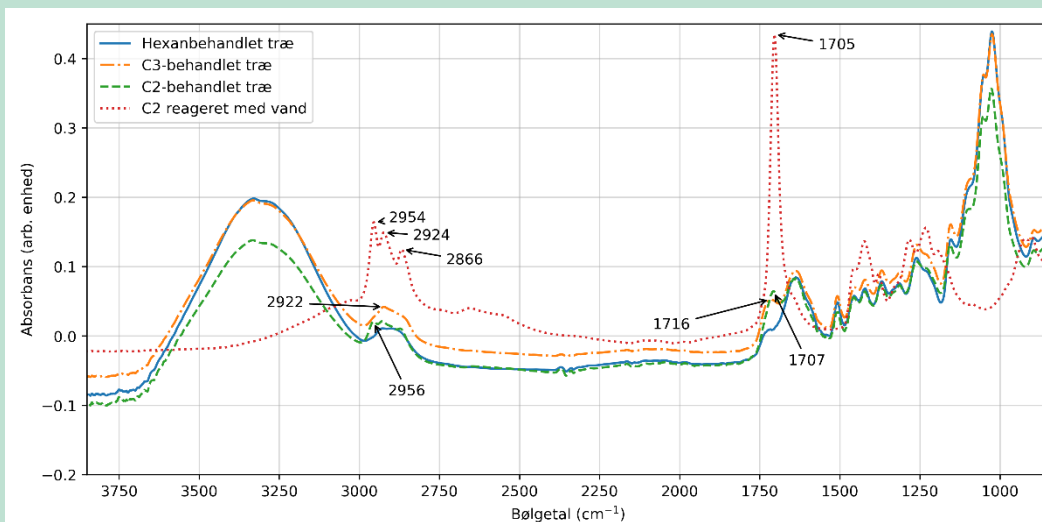
Til undersøgelse af, om de benyttede imprægneringsmidler har reageret med træet under laboratorieimprægneringerne, er der benyttet Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spektroskopi. Denne teknik giver information om de kemiske bindinger, der er til stede i overfladen af en prøve, via IR-spektre, der indeholder karakteristiske signaler fra forskellige typer bindinger. Metoden kan derfor bl.a. bruges til at evaluere, i hvilket omfang imprægneringsmidlerne har reageret med alkoholgrupperne i cellulose eller alternativt med vand.

I FIGUR 17 vises IR-spektre målt på savsmuld fra en ubehandlet klods fyrretræ og fra en klods behandlet med ren hexan og typiske imprægneringsbetingelser. Spektrenes form matcher databasespektre for cellulose, og idet de to spektre er ens inden for målingens usikkerhed, viser figuren, at behandling med det rene opløsningsmiddel ikke giver anledning til ændringer i fordelingen af kemiske bindinger i cellulosen i træet.



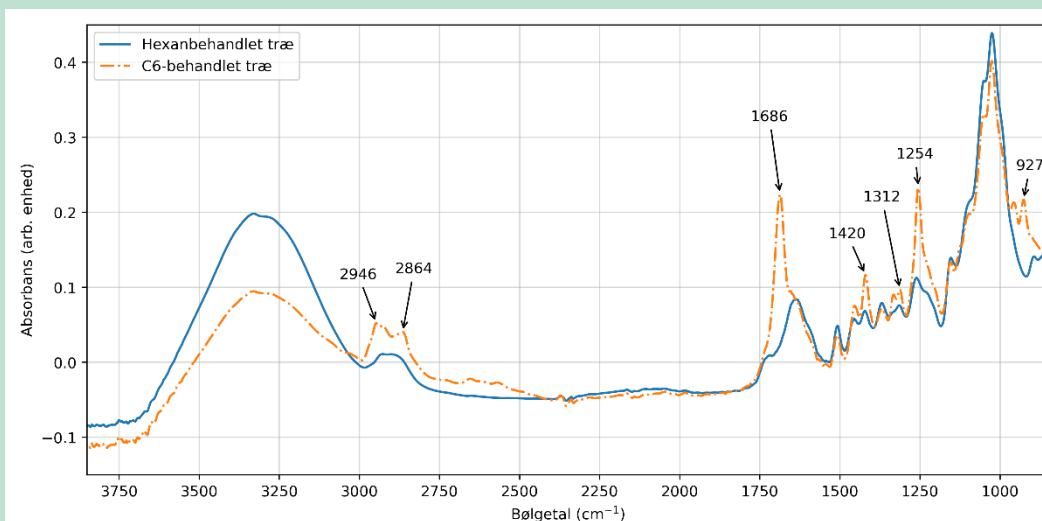
FIGUR 17. Sammenligning af IR-spektre fra savsmuld fra en ubehandlet fyrretræsklods (orange) og en hexanbehandlet fyrretræsklods (blå). De to spektre er ens inden for målingens usikkerhed og matcher begge databasespektre for cellulose.

I FIGUR 18 vises IR-spektre målt på savsmuld fra C2- og C3-behandlet træ samt fra rent C2, der har reageret med vand. Spektret fra hexanbehandlet fyrretræ er vist som reference. Der er to mulige reaktionsveje for disse imprægneringsmidler: 1) reaktion med en fri OH-gruppe på cellulosen med dannelse af en esterbinding eller 2) reaktion med vand med dannelse af en carboxylsyre. Disse to scenarier kan skelnes på positionen af det kraftige signal fra C=O-bindingen, som vil ligge ved 1750-1735 cm^{-1} , hvis der er dannet en ester, eller ved lavere bølgetal (ca. 1700 cm^{-1}), hvis der er dannet en carboxylsyre. I spektret fra rent C2, der har reageret med vand, ses signalet fra carboxylsyren tydeligt ved ca. 1700 cm^{-1} . Spektrene fra de to imprægnerede prøver matcher i vid udstrækning referencespektret, bortset fra ved 1700 cm^{-1} , hvor begge spektre indeholder et lille ekstra signal. Dette indikerer, at imprægneringsmidlerne har dannet carboxylsyrer. Da der desuden ikke observeres noget signal i området 1750-1735 cm^{-1} , konkluderes det for begge prøver, at imprægneringsmidlet ikke har reageret med alkoholgrupper i træet, men i stedet har reageret med vand.



FIGUR 18. Sammenligning af IR-spektre fra hexanbehandlet fyrretræ, C2- og C3-behandlet fyrretræ samt rent C2, der har reageret med vand. For C2 reageret med vand skyldes den kraftige top ved ca. 1700 cm^{-1} C=O-bindingen i den resulterende carboxylsyre. En tilsvarende top observeres for de C2- og C3-behandlede prøver, hvorfra det kan konkluderes, at disse også har dannet carboxylsyrer.

I FIGUR 19 vises et tilsvarende IR-spektrum målt på savsmuld fra C6-behandlet fyrretræ. I dette tilfælde ses der både et tydeligt carboxylsyre C=O-signal ved 1686 cm^{-1} og yderligere toppe, der stemmer med bindinger i carboxylsyren ved 1420 cm^{-1} (O-H bøj), 1254 cm^{-1} (C-O stræk) og 927 cm^{-1} (O-H bøj). Da der desuden ikke observeres noget signal i området $1750\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$ konkluderes det, at imprægneringsmidlet ikke har reageret med alkoholgrupper i træet, men i stedet har reageret med vand.



FIGUR 19. Sammenligning af IR-spektre fra hexanbehandlet fyrretræ og C6-behandlet fyrretræ. Den kraftige top ved 1686 cm^{-1} fortolkes som en C=O-binding fra en carboxylsyre dannet ved reaktion med vand. De yderligere toppe ved hhv. 1420 , 1254 og 927 cm^{-1} stemmer også med bindinger i en carboxylsyre.

3.4 Vurdering af vands indflydelse under imprægnering

Det er i dette projekt blevet prioriteret, at alle testimprægneringer skulle benytte træ, der *ikke* var ovntørret inden imprægnering. Årsagen til dette er, at Superwoods proces i dag ikke benyttes eller er afhængig af ovntørring, hvilket er en stor miljømæssig fordel, da tørring er ekstremt energikrævende. En naturlig konsekvens af dette er, at træet indeholder vand i et omfang, der er bestemt af temperaturen og den relative luftfugtighed, hvorved de opbevares. Nedenfor gennemgås en række teoretiske betragtninger omkring antallet af tilgængelige alkoholgrupper, målt i forhold til antallet af vandmolekyler i fyrretræ. Disse betragtninger bruges efterfølgende til at vurdere omfanget af vands indflydelse på imprægneringsprocessen, når der arbejdes med stoffer, der potentielt kan reagere med vand frem for med alkoholgrupperne i træ.

I det følgende skelnes der mellem *træ* som rent (tørt) materiale og *substrat*, forstået som træ, der indeholder vand. Til en start ønskes det vurderet, hvor mange alkoholgrupper der kan modificeres under en imprægneringsproces for tørt træ. Beregningen tager udgangspunkt i sammensætningen af fyrretræ, givet i TABEL 6, hvor hver materialetype indeholder forskellige mængder alkoholgrupper.

TABEL 6. Approsimativ kemisk sammensætning af fyrretræ, baseret på Gurunathan *et al.*, 2015.

	Fyrretræ	Cellulose	Hemicellulose	Lignin
Vægtprocent:	100 %	40 %	27 %	27 %

Antallet af alkoholgrupper i et stykke træ, $n_{træ}^{OH}$, kan estimeres som:

$$n_{træ}^{OH} = m_{træ} \cdot (vt\%_C \cdot R_C + vt\%_{HC} \cdot R_{HC} + vt\%_L \cdot R_L)$$

hvor $m_{træ}$ er massen af træet, R_X er antallet af alkoholgrupper, der kan reagere med imprægneringsmidlet per molekyle af hhv. cellulose (C), hemicellulose (HC) og ligning (L), og $vt\%_X$ er andelen i vægtprocent, som hver materialetype udgør af træet. Da strukturen af ligning er yderst kompleks og forgrenet, antages det her, at lignin ikke reagerer med imprægneringsmidlerne, således at $R_L \equiv 0$. Hvis vi betragter 1 gram træ, bliver udtrykket således:

$$n_{træ}^{OH} = 1 \text{ g} \cdot \left(\frac{0,40}{M_C} \cdot R_C + \frac{0,27}{M_{HC}} \cdot R_{HC} \right)$$

Hemicellulose, med dets kortere kæder, indeholder mange forskellige monomerer, som arabinose, mannose, galactose, glucose og xylose (Gurunathan *et al.*, 2015). For at lette de følgende beregninger betragtes hemicellulose som ren mannose, da denne har samme molar-masse som cellulose, $M_C = M_{HC} = 162 \text{ g/mol}$. Både cellulose og mannose har tre alkoholgrupper, som potentielt kan reagere med imprægneringsmidlet, men for cellulose skal der tages højde for, at langt de fleste molekyler indgår i mikrofibriller hvor kun 30-33 % af alkoholgrupperne er tilgængelige på overfladen (O'sullivan, 1997). Derfor sættes $R_C = 1$ og $R_{HC} = 3$, så det endelige udtryk lyder:

$$n_{træ}^{OH} = \frac{0,4 \text{ g} \cdot 1 + 0,27 \text{ g} \cdot 3}{162 \text{ g/mol}} \approx 7,5 \text{ mmol}$$

Dette betyder, at der i 1 gram *tørt* fyrretræ er ca. 7,5 mmol alkoholgrupper tilgængelige, og hvis det ønskes, at alle disse grupper modificeres, skal der som minimum tilsættes 7,5 mmol imprægneringsmiddel.

Dette estimat gælder dog kun for træ og ikke for de substrater (træ plus vand), der er benyttet i projektet. Det antages, at vand har lettere ved at reagere med imprægneringsmidlet end alko-

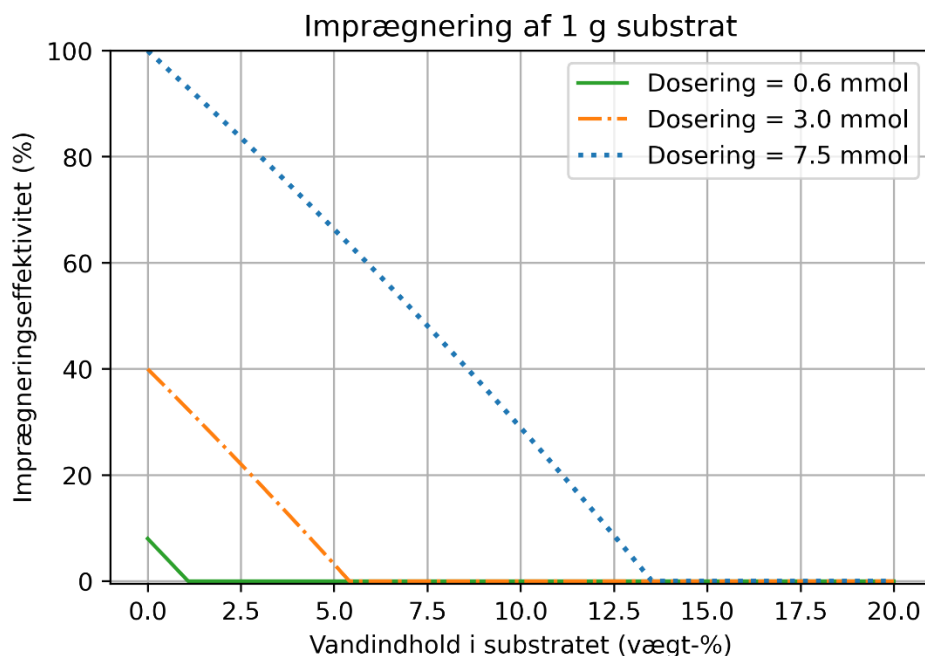
holgrupperne i træet, da vand i høj grad er mobilt. Hvert vandmolekyle, der bringes ind i processen via substratet, kan reagere 1:1 med imprægneringsmidlet med den konsekvens, at vand "fjerner" imprægneringsmiddel fra puljen af molekyler, der kan reagere med træet. Det er således muligt at estimere en teoretisk øvre imprægneringseffektivitet for en situation, hvor der til 1 gram substrat tilsættes fx 7,5 mmol imprægneringsmiddel (netop nok til at reagere med alle alkoholgrupperne i 1 gram tørt træ) via formelen:

$$Effektivitet = \frac{7,5 \text{ mmol} - \left(\frac{1 \text{ g} \cdot vt\%_{H_2O}}{M_{H_2O}} \right)}{7,5 \text{ mmol} \cdot vt\%_{træ}} \cdot 100\%$$

hvor der i udtrykket tages højde for, at antallet af alkoholgrupper per gram substrat falder, i takt med at vandindholdet stiger. I afsnit 2.5.2 blev det vist, at de ubehandlede klodser af fyrretræ, der blev benyttet i laboratorieimprægneringerne, havde et vandindhold på ca. 9 vægtprocent, hvilket giver en teoretisk imprægneringseffektivitet på:

$$Effektivitet = \frac{7,5 \text{ mmol} - \left(\frac{1 \text{ g} \cdot 0,09}{18,02 \text{ g/mol}} \right)}{7,5 \text{ mmol} \cdot 0,91} \cdot 100\% = 36,7\%$$

Dette indikerer, at hvis 1 gram typisk substrat imprægneres ved den "ideelle" dosering til 1 gram tørt træ, så vil det kun være ca. 1/3 af træets alkoholgrupper, der i praksis blokeres. I FIGUR 20 vises den teoretiske imprægneringseffektivitet for 1 gram substrat som funktion af substratets vandindhold ved den ideelle dosering samt ved 0,6 og 3,0 mmol. De sidste to tal repræsenterer hhv. den laveste og den højeste relative dosering, der er benyttet under laboratorieimprægneringerne.



FIGUR 20. Teoretisk imprægneringseffektivitet for 1 gram substrat som funktion af vandindhold i substratet i vægtprocent ved forskellige doseringer.

Figuren viser, at hvis antagelsen om at imprægneringsmidlet reagerer med *alt* vand, inden det kan reagere med alkoholgrupperne i træet, så vil ingen af alkoholgrupperne blive blokeret i de

benyttede substrater, der har et vandindhold på ca. 9 vægtprocent. I praksis er det ikke alt vand i træet, der er frit tilgængeligt, da disse er bundet af hydrogenbindinger, og det vurderes derfor som mere realistisk, at vand udgør en konkurrent til alkoholgrupperne i træet i et vist omfang. Hvorvidt den relative reaktivitet over for vand i forhold til træets alkoholgrupper i praksis er 1:1, 10:1 eller noget helt tredje er svært at vurdere.

På trods af de antagelser, der er gjort for at lette de ovenstående beregninger, illustrerer disse, at det faktiske vandindhold i substratet forventeligt har meget stor indflydelse på, om imprægneringsmidlerne rent faktisk er i stand til at reagere med alkoholgrupperne i træet.

4. Opsummering og konklusion

Baseret på de omfattende indledende litteraturstudier blev det vurderet, at den mest lovende strategi i forhold til at opnå vandafvisende og tilhørende dimensionsstabiliserende effekter var at sigte efter modifikation af alkoholgrupper i træets cellulose. De undersøgte imprægneringsmidler blev valgt ud fra en bred vifte af krav, omfattende tekniske, markedsmæssige og miljø- og sundhedsmæssige krav, bl.a. til teknisk performance, kommerciel tilgængelighed, pris og sundheds- og miljøeffekter, herunder en evaluering af bæredygtigheden af den samlede løsning.

Der er i projektet udført et stort antal testimprægneringer i laboratoriet, hvori det er lykkedes at bære op til 10 vægt-% af flere interessante stoffer ind i testemner af fyrretræ. Der blev observeret en betydelig reduktion i optagsraten for flydende vand over kortere tid for de emner, der optog signifikante mængder imprægneringsmiddel. Den observerede reduktion afhang udelukkende af mængden af optaget imprægneringsmiddel frem for det specifikke molekyle, der blev benyttet.

Der blev i projektet udført et mindre antal testimprægneringer i scCO_2 . For stoffet C2 lykkedes det at bære mellem 1,1 og 3,6 vægt-% ind i en række forskelligt dimensionerede emner. Dette optag anses som positivt, idet der ikke er arbejdet med optimering af procesparametrene for dosering, reaktionstid, temperatur og tryk for at opnå maksimalt optag. Fx var reaktionstiden for scCO_2 -imprægneringen under det halve af, hvad der bruges i laboratorieimprægneringerne med hexan, temperaturen 25 °C lavere og doseringen 10 vægt-% (mod op til 50 vægt-% i laboratorieimprægneringerne).

Måling af ligevægtsfugtindholdet i de imprægnerede klodser og ATR-FTIR-spektroskopi indikerede, at det optagne imprægneringsmiddel *ikke* har reageret med alkoholgrupper i træet i laboratorieimprægneringerne. I stedet blev det vurderet, at imprægneringsmidlerne fortrinsvis havde reageret med vand i træet under dannelse af carboxylsyrer. Imprægneringsmidlerne var således blot deponeret inde i træet uden at ændre træets kapacitet for optag af fugt fra luften.

På tilsvarende vis blev der for scCO_2 -imprægneringen med stoffet C2 ikke observeret nogen signifikant forskel i dimensionsstabilitet eller kapillært vandoptag set i forhold til ubehandlede emner. Denne observation stemmer overens med en antagelse om, at vand i træet selv forhindrer imprægneringsmidlet i at reagere med træets alkoholgrupper – også i scCO_2 .

Teoretiske beregninger viste, at vandindholdet i ikke-tørret træ må antages altid at have bestemmende indflydelse på imprægneringseffektiviteten, når der benyttes imprægneringsmidler, der kan undergå uønskede sidereaktioner med vand. Dette betyder i praksis, at vand fra træet selv er en for stor konkurrent til de alkoholgrupper i cellulosen, som ønskes modificeret. Størstedelen af imprægneringsmidlerne forbruges derfor uden den ønskede effekt på træet. I fremtidigt udviklingsarbejde kan derfor fokuseres på nye, ikke-vandfølsomme reaktionskemiske strategier, som projektgruppen har identificeret.

Derudover vil udviklingsarbejdet kræve et større fokus på opløselighed i scCO_2 , idet det er væsentligt, at imprægneringsmidlet opløses ved relativt lav temperatur og tryk, således at der er et rimeligt trykoverhead til at sikre, at yderligere trykforøgelse driver imprægneringsmidlet ind i

træet. Hvis opløsningen sker for sent i processen, er diffusion afgørende for indtrængning i træet, hvilket betyder, at en gennemimpregnering ikke kan opnås i et acceptabelt tempo.

4.1 Perspektivering

En biocidfri løsning, som skal erstatte det eksisterende produkt fra Superwood, skal bevare og udnytte de elementer, som kendetegner produktet: En stærk bæredygtighedsprofil opbygget omkring den unikke scCO₂-proces og høj kvalitet på baggrund af bl.a. gennemimpregnering samt ikke mindst anvendelsen af nordisk gran.

Deponering viste sig at kompromittere bæredygtigheden i en uacceptabel grad, hvorimod alternativet i form af reaktion med funktionelle grupper i træet vurderes at være en relevant fremadrettet strategi for biocidfrit træ til udendørs anvendelse. En sådan kemisk modifikation af træet vil være effektiv ved reaktion på alkoholgrupperne i træets hemicellulose, så disse blokeres og kan skabe dimensionsstabilitet. Viden om modifikationen af træ, som er opbygget i projektet, har lagt grundstenene til en strategi med anvendelse af en helt anden type kemi på træ. Der var i dette projekt ikke mulighed for at opstarte udviklingen af denne kemi ift. anvendelse på træ, men baseret på erfaringerne fra projektet vurderes de nyligt identificerede strategier til træmodifikation at kunne overkomme de problemstillinger, som hæmmer almindelig træmodifikationskemi, herunder modifikation af træ med fugtindhold på 15-20 %.

Vand og fugt i træet var en forventet problemstilling, men som for vandfølsomme kemikalier, blev forsøgt overkommet med scCO₂-processen. Dette viste sig dog stadig som en væsentlig hindring for at opnå tilstrækkelig modifikation af træet, hvorfor der er behov for at modvirke effekten af tilstedeværelse af vand. Nedtørring af træet for at fjerne vand vil være økonomisk og energimæssigt omkostningsfuldt og desuden medføre revnedannelse og kassation af træ, hvorved både miljø- og forretningsmæssig bæredygtighed kompromitteres i en grad, så det ikke vurderes at kunne implementeres. Et stort overskud af imprægneringsmidlet kunne være en løsning, men vil også være både dyrt og et spild af ressourcer. Der er derfor behov for at arbejde med andre typer af kemi, hvor tilstedeværelsen af vand ikke hindrer modifikationen af træ. I løbet af screeningsfasen af projektet blev der identificeret en anden form for kemi, som involverer *in-situ* dannelse af de reaktive specier. Disse metoder forventes at kunne overkomme vandproblemet, men vil skulle tilpasses til træ og kræver udvikling for at kunne vise sit potentiale i en prototype og for implementering.

5. Referencer

Gurunathan *et al.*, 2015. "A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives". T. Gurunathan, S. Hohanty, S.K. Nayak. (2015). Composites: Part A, 77, 1-25.

Ho og McKay, 1998. "Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood". Y.S. Ho, G. McKay. (1998). Process Safety and Environmental Protection, 76, 183-191.

Mantanis, 2017. "Chemical Modification of wood by acetylation or furfurylation: a review of the present scaled-up technologies". R. Rowell (2014). International Journal of Lignocellulosic Products, 1, 1-27

O'sullivan, 1997. "Cellulose: the structure slowly unravels". A.C. O'sullivan. (1997). Cellulose, 4, 173-207.

Rowell, 2014. "Acetylation of wood – A review". R.M. Rowell. (2014). International Journal of Lignocellulosic Products, 1, 1-27.

Bilag 1. Miljø- og sundhedsdata for konkrete stoffer

Bilag 1.1 Miljø- og sundhedsdata for konkrete stoffer

TABEL 7. Liste over miljø- og sundhedsrelevante data for konkrete stoffer, inkluderet i den indledende søgning efter mulige teknologier, opdelt efter stofgruppe/teknologi.

Stofgruppe, reaktion	ID	Klassifikation	Mærkning	Kilde	CoRAP	SIN-listen	Kandidatlisten
Silan/silanhybrid, silanering	A1	Skin Sens. 1B	Sundhedsfare	Harmoniseret C&L	Harmoniseret	Nej	Nej
Silan/silanhybrid, silanering	A2	Acute Tox. 4, Skin Corr 1B, Eye Dam. 1	Sundhedsfare, Ætsende	REACH C&L	Nej	Nej	Nej
Silan/silanhybrid, silanering	A3	Flam. Liq. 3, Eye Irrit. 2, Acute Tox. 4, STOT SE 3	Brandfare, Sundhedsfare	Harmoniseret C&L	Harmoniseret	Nej	Nej
Silan/silanhybrid, silanering	A4	Skin Corr. 1B	Ætsende	REACH C&L	Nej	Nej	Nej
Silan/silanhybrid, silanering	A5	Ikke klassificeret	-	REACH C&L	Nej	Nej	Nej
Silan/silanhybrid, silanering	A6	Acute Tox. 3, Skin Sens. 2	Akut giftig	Safety Data Sheet	Nej	Nej	Nej
Silan/silanhybrid, silanering	A7	Acute Tox. 4, Eye Irrit. 2, Skin Sens. 1	Sundhedsfare, Brandbar	Safety Data Sheet	Nej	Nej	Nej
Silan/silanhybrid, silanering	A8	Ikke klassificeret		REACH C&L	Nej	Nej	Nej
Silan/silanhybrid, silanering	A9				Nej	Nej	Nej
Silan/silanhybrid, silanering	A10	Acute Tox. 4, Skin Corr 1C, Eye Dam. 1	Sundhedsfare, Ætsende	REACH C&L	Nej	Nej	Nej
Silan/silanhybrid, silanering	A11	Skin Irrit. 2, Aquatic Chronic 2	Sundhedsfare, Miljøfare	REACH C&L	Nej	Nej	Nej
Ketendimer	B	Angivet som 'ikke reguleret', manglende data	Ingen angivet	Safety Data Sheet	Nej	Nej	Nej
Syreanhydrid, acylering	C1	Skin Irrit. 2, Skin Sens. 1, Eye Dam. 1	-	Notificeret C&L	Nej	Nej	Nej

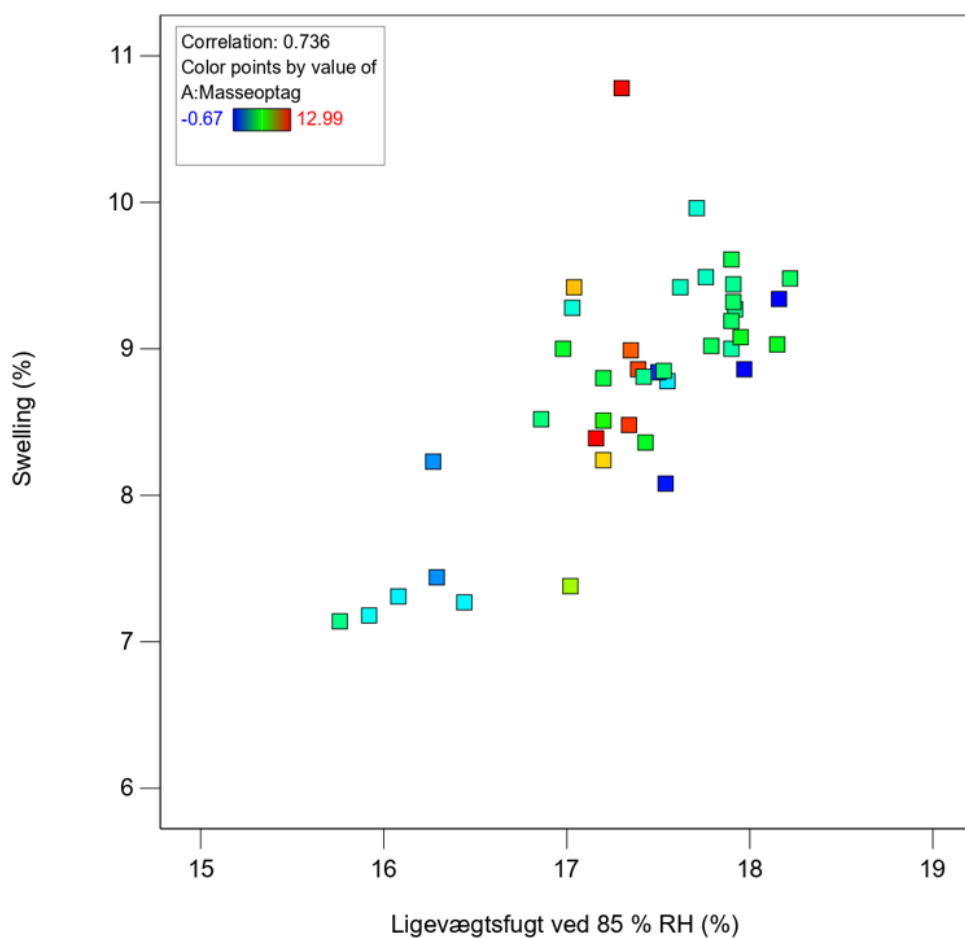
Syreanhydrid, acylering	C2	Skin Sens. 1A, Eye Irrit. 2, Aquatic Chronic 4	Sundhedsfare	REACH C&L	Nej	Nej	Nej
Syreanhydrid, acylering	C3	Acute Tox. 4, Acute Tox. 4, Skin Irrit. 2, Skin Sens. 1A, Eye Irrit. 2	Sundhedsfare	REACH C&L	Nej	Nej	Nej
Syreanhydrid, acylering	C4	Acute Tox. 4, Skin Corr. 1, Eye Dam. 1, Skin Sens. 1, Resp. Sens. 1	Kronisk sundhedsfare, Sundhedsfare, Ætse	Harmoniseret C&L	Harmoniseret	Nej	Nej
Syreanhydrid, acylering	C5	Eye Dam. 1, Skin Sens. 1, Resp. Sens. 1, Aquatic Chronic 3	Kronisk sundhedsfare, Ætse	Harmoniseret C&L	Harmoniseret	Nej	Nej
Syreanhydrid, acylering	C6	Eye Dam. 1, Skin Sens. 1, Resp. Sens. 1	Kronisk sundhedsfare, Ætse	Harmoniseret C&L	Harmoniseret	Ja	Ja
Syreanhydrid, acylering	C7	Acute Tox. 4, Skin Corr. 1B, Eye Dam. 1, Skin Sens. 1A, Resp. Sens. 1, STOT RE 1	Kronisk sundhedsfare, Sundhedsfare, Ætse	Harmoniseret C&L	Harmoniseret	Nej	Nej
Syreanhydrid, acylering	C8	Acute Tox. 4, Skin Irrit. 2, Eye Dam. 1, Skin Sens. 1, STOT SE 3, Resp. Sens. 1	Kronisk sundhedsfare, Sundhedsfare, Ætse	Harmoniseret C&L	Harmoniseret	Nej	Nej
Antimikrobiel, dialdehyd crosslinking	D1	Skin Irrit. 2, Eye Irrit. 2, Skin Sens. 1, Acute Tox. 4, Muta. 2	Kronisk sundhedsfare, Sundhedsfare	Harmoniseret C&L	Harmoniseret	Nej	Nej
Antimikrobiel, dialdehyd crosslinking	D2				Nej	Nej	Nej
Antimikrobiel, dialdehyd crosslinking	D3	Acute Tox. 3, Skin Corr. 1B, Skin Sens. 1A, Acute Tox. 2, STOT SE 3, Resp. Sens. 1, Aquatic Acute 1, Aquatic Chronic 2	Kronisk sundhedsfare, Akut giftig, Ætse, Miljøfare	Harmoniseret C&L	Harmoniseret	Nej	Nej
Ring-opening polymerisering	E1	Eye Dam. 1	-	REACH C&L	Nej	Nej	Nej
Ring-opening polymerisering	E2	Eye Irrit. 2	Sundhedsfare	REACH C&L	Nej	Nej	Nej
Ring-opening polymerisering	E3	Eye Irrit. 2	Sundhedsfare	REACH C&L	Nej	Nej	Nej
Epoxy	F1				-		
Epoxy	F2			Ikke registreret i ECHA C&L	Nej	Nej	Nej

Epoxy	F3	Skin Irrit. 2, Skin Sens. 1, Muta. 2, Aquatic Chronic 2	Kronisk sundhedsfare, Sundhedsfare, Miljøfare	Harmoniseret C&L	Harmoniseret	Nej	Nej
Epoxy	F4	Skin Irrit. 2, Skin Sens. 1, Eye Irrit. 2, Aquatic Chronic 3	Sundhedsfare	Notificeret C&L	Nej	Nej	Nej
Cyanoakrylat	G				Nej	Nej	Nej
Isocyanat, carbamatdannere	H1	Skin Irrit. 2, Eye Irrit. 2, Skin Sens. 1, Acute Tox 3, STOT SE 3, Resp. Sens. 1	Kronisk sundhedsfare, Akut giftig	Harmoniseret C&L	Harmoniseret	Nej	Nej
Isocyanat, carbamatdannere	H2	Flam. Liq. 3, Acute Tox. 4, Skin Sens. 1, Resp. Sens. 1	Kronisk sundhedsfare, Sundhedsfare, Brandfare	Notificeret C&L	Nej	Nej	Nej
Isocyanat, carbamatdannere	H3	Skin Irrit. 2, Eye Irrit. 2, Skin Sens. 1, Acute Tox. 3, STOT SE 3, Resp. Sens. 1	Kronisk sundhedsfare, Akut giftig	Harmoniseret C&L	Harmoniseret	Nej	Nej
Nuværende fungicidblanding		Skin Sens. 1, Eye Dam. 1, Repr. 2, STOT RE 2, Aquatic Chronic 2	Ætsende, Sundhedsfare, Kronisk sundhedsfare, Miljøfare	SDS			
Fungicid i nuværende blanding	Tebuconazol	Acute Tox. 4, Aquatic Acute 1, Aquatic Chronic 1, Repr. 2	Sundhedsfare, Kronisk sundhedsfare, Miljøfare	Harmoniseret C&L	Harmoniseret	Nej	Nej
Fungicid i nuværende blanding	Propiconazol	Acute Tox. 4, Skin Sens. 1, Aquatic Acute 1, Aquatic Chronic 1, Repr. 1B	Sundhedsfare, Kronisk sundhedsfare, Miljøfare	Harmoniseret C&L	Harmoniseret	Ja (klassificeret CMR-stof jf. REACH)	Nej
Fungicid i nuværende blanding	IPBC	Acute Tox. 4, Eye Dam. 1, Skin Sens. 1, Acute Tox. 3, STOT RE 1, Aquatic Acute 1, Aquatic Chronic 1	Kronisk sundhedsfare, Akut giftig, Ætsende, Miljøfare	Harmoniseret C&L	Harmoniseret	Nej	
Opløsningsmiddel i nuværende blanding	DPnB	Ikke klassificeret	-	REACH C&L	Nej	Nej	Nej

Bilag 2. Supplerende figurer

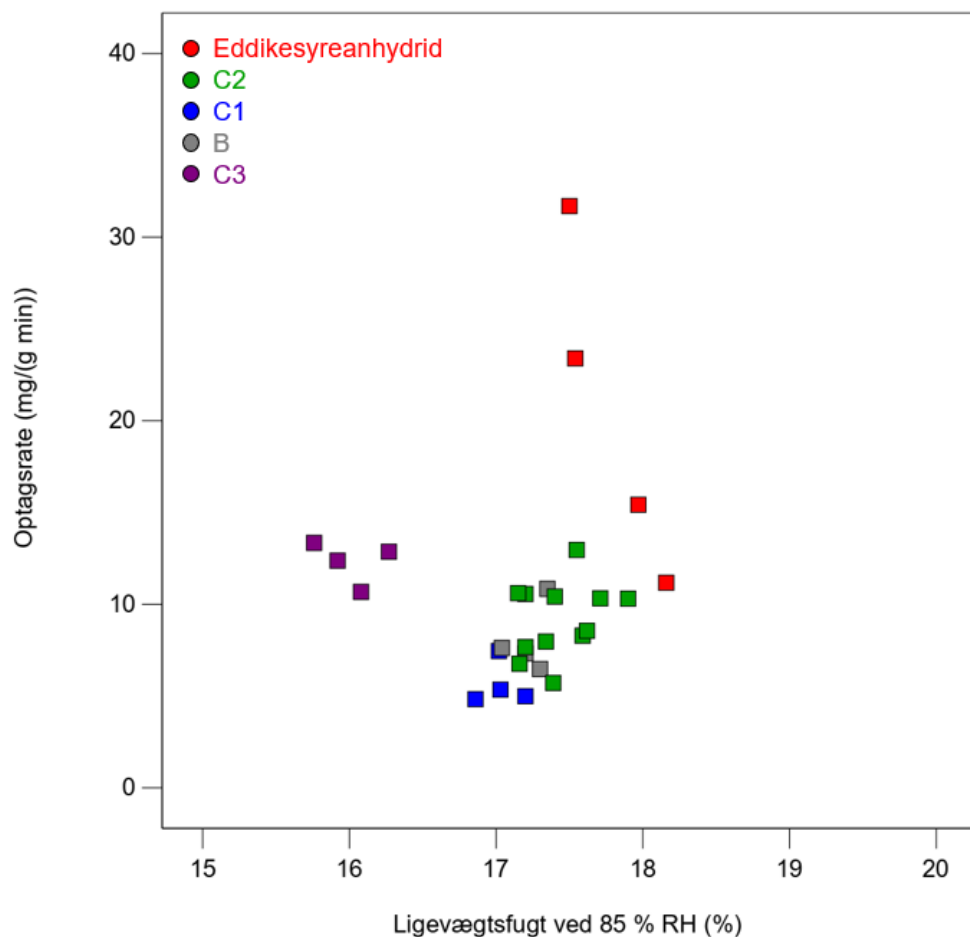
Bilag 2.1 Korrelation mellem fugtindhold og kvældning

Plot af ligevægtsfugt ved 85 % RH og kvældning for laboratorieimprægnede emner. Figuren viser, at kvældning er direkte proportionalt med fugtindholdet, hvorfor de mekaniske egenskaber af emnerne forventeligt ikke er ændret.



Bilag 2.2 Korrelation mellem ligevægtsfugtindhold ved 85 % RH og estimeret optagsrate fra PSO-model

Plot af ligevægtsfugt ved 85 % RH og estimeret optagsrate fra PSO-modellen for optag af flydende vand for laboratorieimprægnede emner. De to værdier korrelerer ikke med hinanden (korrelationskoefficient 0,09).



Imprægnering af træ uden fungicid

Denne rapport beskriver mål, metode og opnåede resultater for MUDP projektet "Imprægnering af træ uden fungicid".

I projektet undersøges mulighederne for at behandle træ i en fungicid-fri superkritisk CO₂-proces, herunder rammer og krav for behandling af træet i processen, dels i forhold til alternative behandlinger af træ for at beskytte mod trænedbrydning.

Projektet blev gennemført i et samarbejde mellem Superwood og Teknologisk Institut.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk