

文章编号:1005-1538(2020)06-0055-06

DOI: 10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.20181201351

# 超临界 CO<sub>2</sub> 流体干燥海洋出水木质文物的 实验研究

穆 磊,赵巨岩,刘生东,王 菲  
(北京航天长征飞行器研究所,北京 100076)  
李乃胜,胡凤丹  
(中国文化遗产研究院,北京 100029)

**摘要:** 有研究表明,相较于传统的干燥技术,利用超临界 CO<sub>2</sub> 流体干燥技术对出土饱水竹木器进行干燥具有周期短、变形小的优势。与出土饱水竹木器相比,海洋出水木质文物除了含水率高外,还含有较多的难溶性盐分,在文物的长期保存和展览中,盐分与水分、空气、文物本身进行化学反应会加速文物的老化和腐蚀。因此,本研究以“南海 I 号”船体的部分构件为研究对象,开展了将超临界 CO<sub>2</sub> 流体干燥技术应用于海洋出水木质文物的探索实验研究。实验结果表明,在温度 40 ℃,压力 20 MPa 的条件下,超临界 CO<sub>2</sub> 流体干燥海洋出水木质文物效果明显,样品的三向干缩率均低于或者接近健康木材阴干的三向干缩率;含水率大幅度下降,经过超临界技术干燥后不需再做其他干燥处理就能满足文物保存的要求。文物干燥前后含盐率的测量结果表明,此干燥技术还具有明显脱盐的效果。

**关键词:** 超临界 CO<sub>2</sub>; 海洋出水木质文物; 干燥; 脱盐

**中图分类号:** K876.6; TQ051 **文献标识码:** A

## 0 引 言

海洋出水木质文物属于有机类文物,为了实现长期保存,需要首先把里面的水置换出来<sup>[1]</sup>。而出土饱水木质文物的湿胀与干缩理论又与健康木材不同<sup>[2]</sup>,因此需要持续探索新的出水木质文物干燥方法。

超临界 CO<sub>2</sub> 流体干燥萃取技术是一种比较成熟的干燥技术,它在食品<sup>[3-6]</sup>、材料<sup>[7-10]</sup>、化工<sup>[11-12]</sup>、医药<sup>[13-14]</sup>等行业具有广泛的应用。

最早将超临界 CO<sub>2</sub> 流体技术引入文物保护干燥领域的是英国圣安德鲁大学的 Kaye 等<sup>[15-18]</sup>,他通过采用分离技术使超临界流体能够反复分离,达到循环利用效果。1995 年至 2000 年期间,经过多次实验确定了较为优化的干燥过程,首先将文物用甲醇浸泡,置换水分,每次浸泡 2 d,反复 6 次,然后,经过 24 h 的超临界干燥,木质文物横向收缩在 2.5%~5% 之间,纵向收缩为 1%,这样的处理过程

大大缩短了干燥周期,而且木器没有明显的形变。此外,通过对树根、鹿角、骨骼、镶嵌金属等 150 件各种饱水木质文物进行干燥处理,研究结果表明,脱水后文物的平均收缩率仅为 3.3%。法国 Grenoble 文物保护中心的研究员 Coeure 等<sup>[19]</sup>也探索了超临界 CO<sub>2</sub> 与 PEG 渗透相结合的方法对文物进行干燥脱水,处理效果较理想。相较于普通渗透方法 18 个月的处理时间,该方法仅需几天,而且超临界 CO<sub>2</sub> 压力在 30 MPa 以下时,并未使木材变形或老化,其自然形态保留如初。

2000 年以后,国内也开展了相关研究。2002 年上海博物馆的罗曦芸<sup>[20]</sup>从理论上分析了使用超临界流体干燥文物具有处理周期短、干燥过程能杀菌的优势。2010 年中南大学的梁永煌等<sup>[21]</sup>总结了超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取的原理及国外在此方面开展的研究,并对未来的应用进行了展望。随后在 2011 年该研究团队<sup>[22]</sup>研究了饱水竹木漆器的超临界 CO<sub>2</sub> 脱水干燥效果,发现在温度 50 ℃,压力 25 MPa,流

收稿日期:2018-12-03;修回日期:2020-05-18

作者简介:穆 磊(1986—),男,试验物理与计算数学国家重点实验室(北京航天长征飞行器研究所),博士,研究方向为热传导,  
E-mail: 412256457@qq.com

量为 20 kg/h,脱水干燥 5 h 后,漆器的含水率下降到了 15% 以下,且漆皮完好如初,色泽鲜亮,样品形状完好、无收缩开裂损坏等现象。2014 年湖北省博物馆的江旭东<sup>[23]</sup>对超临界干燥技术在饱水木质文物中的应用进行了总结回顾。同年,荆州文物保护中心的方北松<sup>[24]</sup>研究了饱水竹木器的超临界干燥,得到结果是器物收缩率大大低于自然干燥脱水的收缩率,且脱水后的颜色基本接近竹木材本色,并且发现预处理工艺是脱水成功的关键。

本研究的内容聚焦在海洋饱水木质文物的超临界干燥工艺的探索,以“南海 I 号”出水木质文物为研究对象,通过实验研究了饱水木质文物超临界干燥效果,重点考察了干燥过程中的脱盐效果。

## 1 超临界干燥实验研究与测量

### 1.1 实验过程

首先将饱水木质文物在无水乙醇中浸泡 24 h,然后将浸泡后的文物放入萃取釜中。关闭萃取釜,打开 CO<sub>2</sub> 储罐阀门,通过加压机缓慢将 CO<sub>2</sub> 流体的压力和温度增加到设定值,并将流体引入萃取釜中。超临界流体流经萃取釜后,将文物中的水、乙醇、盐等携带到分离釜中。分级降低分离釜中的压力,使超临界状态的 CO<sub>2</sub> 与水、乙醇、盐等分离,并将 CO<sub>2</sub> 回收,达到设定工作时间为,结束实验。打开萃取釜,取出干燥后的文物,并测量其尺寸。具体实验流程如图 1 和图 2 所示。

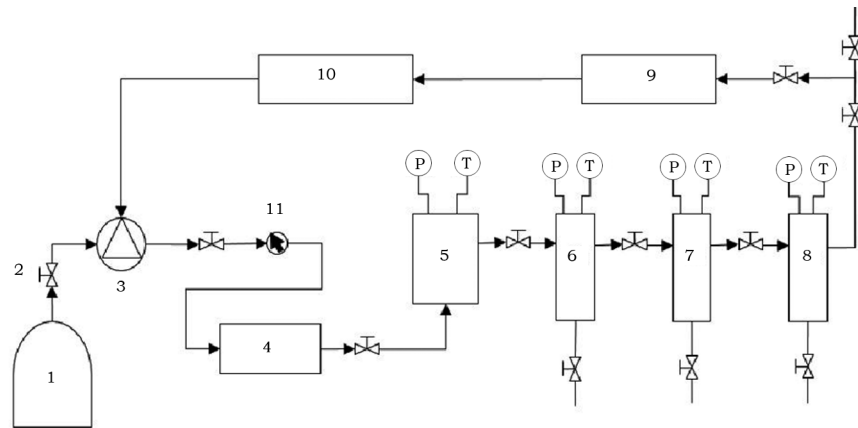


图 1 超临界 CO<sub>2</sub> 流体干燥木质文物实验装置框图

Fig. 1 Block diagram of supercritical CO<sub>2</sub> fluid drying device

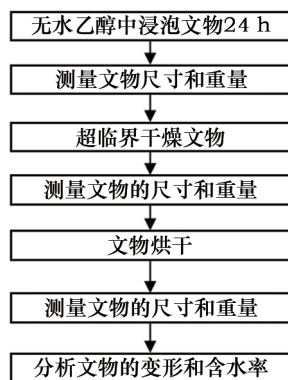


图 2 超临界 CO<sub>2</sub> 流体干燥木质文物流程图

Fig. 2 Flow chart of supercritical CO<sub>2</sub> fluid drying wooden artifacts

### 1.2 含水率测量

依据 GB/T 1931—2009《木材含水率测定方法》测量样品的含水率。分别测量样品干燥前、干燥后和绝干质量  $m_1$ 、 $m_2$  和  $m_0$ 。脱水率  $a$  计算如式(1):

$$a = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100\% \quad (1)$$

样品含水率  $a_0$  计算如式(2):

$$a_0 = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100\% \quad (2)$$

### 1.3 变形率测量

使用游标卡尺测量文物干燥前后的尺寸,并计算其变形率  $b$ 。计算公式如式(3):

$$b = [(l_1 - l_2) / l_1] \times 100\% \quad (3)$$

式中: $l_1$  为干燥前的尺寸; $l_2$  为干燥后的尺寸。

## 2 结果与分析

### 2.1 干燥条件

结合前期的探索性实验,设定样品的干燥条件如表 1 所示。

表 1 干燥实验参数设定

Table 1 Parameters of the drying experiment

温度/℃	压力/MPa	夹带剂	萃取时间/h	流体流量/(L·h <sup>-1</sup> )
45	20	无水乙醇 浸泡 24 h	6	40~50(非设定)

2.2 中轻度腐蚀样品干燥结果

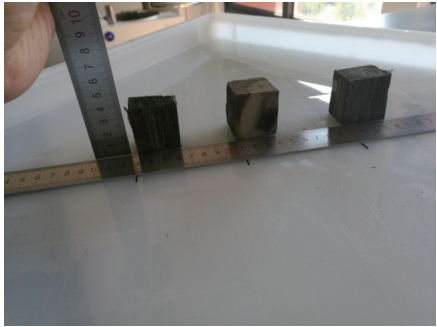
根据设定的工作条件,在干燥釜中干燥饱水木

质文物的结果如表 2 所示。干燥后文物的变形率如

表 3 所示。干燥前后文物的含水率如表 4 所示。

表 2 饱水文物实验前后顶侧和正面观测图

Table 2 Top and side view of wooden artifacts before and after the experiment

时间	顶侧	正面
实验前		
超临界干燥后		
烘至全干后		

注: 从左至右依次为 1、2、3 号样品,1 号较软,2 号适中,3 号较硬。

表 3 1、2 和 3 号样品干燥后变形率

Table 3 Deformation rate after drying of Sample 1, 2 and 3

样品编号	时间	三向尺寸/mm			收缩率/%		
		纵向长度	径向长度	弦向长度	纵向	径向	弦向
1 号	实验前	36.24	34.61	24.21			
	实验后	36.13	34.39	23.81	0.30	0.64	1.65
2 号	实验前	32.28	37.54	34.61			
	实验后	32.31	37.38	34.39	0.22	0.43	0.64
3 号	实验前	37.92	39.76	27.15			
	实验后	37.80	39.55	26.69	0.32	0.53	1.69

从表 2 可以看出,超临界干燥前后文物的外貌和形状没有明显的变化,在烘干后文物的表面出现

明显的干缩裂纹。

用处理前后样品各向的尺寸变化来评价样品的

尺寸稳定性。木材湿胀干缩具有很强的各向异性,变化规律为:纵向 < 径向 < 弦向。一般健康的木材阴干的干缩率为纵缩:0.1% ~ 0.3%,径缩:3% ~ 6%,弦缩:6% ~ 12%<sup>[25]</sup>。根据表 3 可以看出,在超临界干燥以后,3 个样品的三向变形率均低于或者接近健康木材阴干的尺寸变形率。说明用该方法来

干燥出水木质文物以减少木质文物由于干缩应力较大而产生不规则的收缩是有效的。

对比表 4 可以看出,在超临界干燥前文物含水率超过 100%,在超临界干燥后其含水率降为 15% 左右,该含水率低于或者接近文物保存的环境湿度,利于文物后期的保存。

表 4 1、2 和 3 号样品干燥前后含水率变化

Table 4 Moisture content change of Sample 1, 2 and 3

样品编号	实验前质量/g	超临界干燥后质量/g	绝干后质量/g	实验前含水率/%	超临界干燥后含水率/%
1 号	33.019 6	17.186 7	14.927 8	121.20	15.13
2 号	44.703 6	19.301 1	16.691 4	167.82	15.63
3 号	37.815 2	14.814 6	12.708 6	197.56	16.57

注:表中样品质量为重复测量 3 次取其平均值的结果。

### 2.3 重度腐蚀样品干燥效果

取新的海洋出水文物编号为 4、5 和 6 号样品,进行干燥和脱盐实验。

经过实验测得文物干燥前后的含水率以及三向收缩率如表 5 所示。

对处理前后样品本体中的部分盐类含量进行离

子色谱分析。操作方法为:将处理前后的样品用微波消解仪消解后,用 Shimadzu HIC-SP 型抑制柱高效离子色谱对消解溶液中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量进行测试。图 3 为这 3 个样品用超临界  $\text{CO}_2$  技术干燥脱盐前后的几种常见离子含量情况,计量单位为  $\text{mg/g}$ 。

表 5 含水率及处理后三向收缩率

Table 5 Moisture content and deformation rate after drying

(%)

样品编号	含水率	处理后湿含量	收缩率		
			纵向	径向	弦向
4 号	469.54	35.23	0.29	0.65	1.65
5 号	449.35	55.91	0.32	0.52	1.67
6 号	382.19	37.88	0.23	0.43	0.62

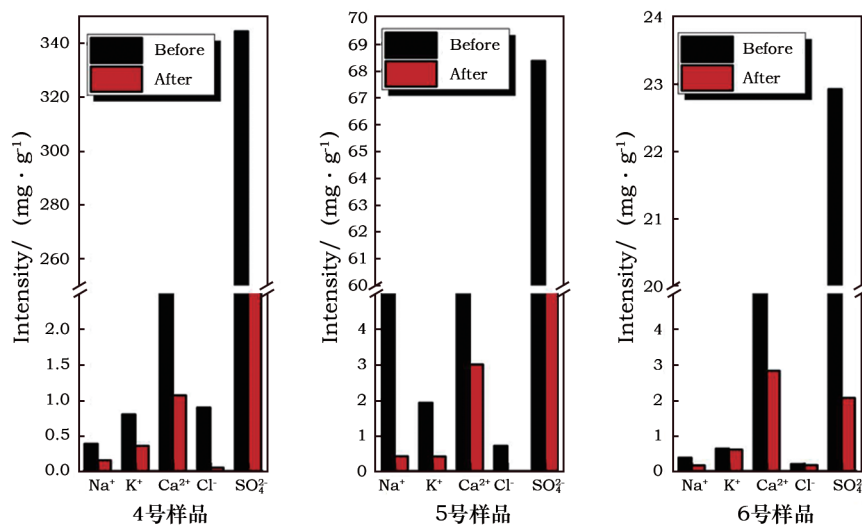


图 3 4、5 和 6 号样品的离子色谱分析结果柱状图

Fig. 3 Histogram of ion chromatographic results of Sample 4, 5 and 6

### 3 结论

本研究的探索实验表明,在温度 40 ℃,压力 20 MPa 的条件下,超临界 CO<sub>2</sub> 流体对海洋出水木质文物具有很好的干燥效果,表现为外表无收缩开裂损坏等现象,含水率下降到接近甚至低于存放环境的湿度,同时还能有效除去文物中的盐分,即同时实现对文物的脱盐干燥效果。

#### 参考文献:

- [1] 段新芳,李坚,赵有科. 出土木材文物的保护处理方法[J]. 北京木材工业,1995(1):13-16.  
DUAN Xinfang, LI Jian, ZHAO Youke. Protection and treatment methods for unearthed wood cultural relics [J]. Beijing Wood Industry,1995(1):13-16.
- [2] 胡东波,胡一红. 考古出土饱水木器的腐朽、收缩变形原理[J]. 文物,2001(12):80-85.  
HU Dongbo, HU Yihong. The principle of decay, shrinkage and deformation of water-saturated woodware from archaeological excavations[J]. Cultural Relics,2001(12):80-85.
- [3] 高官俊,胡瑞生,杨绪壮,等. 浅谈超临界二氧化碳流体萃取及其应用[J]. 内蒙古石油化工,2004(6):19-20.  
GAO Guanjun, HU Ruisheng, YANG Xuzhuang, et al. Supercritical carbon dioxide fluid extraction and its application [J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry,2004(6):19-20.
- [4] 刘蒙佳,陈锦屏,卢大新. 超临界流体提取技术及其在食品工业中的应用[J]. 食品与药品,2006,8(11):20-23.  
LIU Mengjia, CHEN Jinping, LU Daxin. Supercritical fluid extraction technology and its application in food industry[J]. Food and Drug, 2006,8(11):20-23.
- [5] 胡小泓,贺祥柯,郭小燕,等. 超临界 CO<sub>2</sub> 对整粒松仁萃取的研究[J]. 中国油脂,2004,29(3):62-64.  
HU Xiaohong, HE Xiangke, GUO Xiaoyan, et al. Extraction of whole pine nut kernel with supercritical CO<sub>2</sub> [J]. China Oils and Fats,2004,29(3):62-64.
- [6] 葛保胜,张立峰. 超临界 CO<sub>2</sub> 脱除大豆分离蛋白异味的研究[J]. 西部粮油科技,2001,26(3):23-25.  
GE Baosheng, ZHANG Lifeng. Study on deodouring from isolated soy-protein by supercritical carbon dioxide [J]. Grain and Oil Science and Technology in Western China,2001,26(3):23-25.
- [7] 何春茂,梁忠云,刘雄民. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取桂花和茉莉花浸膏的研究[J]. 精细化工,1998,15(2):22-24.  
HE Chunmao, LIANG Zhongyun, LIU Xiongmin. Study on extraction of concretes from Osmanthus fragrans and Jasminum sambac by supercritical carbon dioxide[J]. Fine Chemicals,1998,15(2):22-24.
- [8] 刘博,陈开勋,陈渭萍,等. 肉豆蔻超临界二氧化碳萃取工艺及其精油的 GC-MS 分析研究[J]. 香料香精化妆品,2003(4):17-19.  
LIU Bo, CHEN Kaixun, CHEN Weiping, et al. Study on extraction of nutmeg by supercritical carbon dioxide and GC-MS analytical [J]. Flavour Fragrance Cosmetics,2003(4):17-19.
- [9] 邓丹雯,张彬,周武. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取樟树籽油脂的实验研究[J]. 食品科学,2003,24(9):108-109.  
DENG Danwen, ZHANG Bin, ZHOU Wu. Experimental study on supercritical CO<sub>2</sub> extraction of camphor oil [J]. Food Science, 2003,24(9):108-109.
- [10] 余德顺,秦军,吕晴,等. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取花椒挥发油及化学组分研究[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版),2003,21(1):1-2.  
YU Deshun, QIN Jun, LYU Qing, et al. The study on extraction of volatile oil of zanthoxylum bungeanum maxim by supercritical CO<sub>2</sub> and its chemical components[J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences),2003,21(1):1-2.
- [11] 刘秉智,杨一帆. 超临界流体技术在煤焦油加工中的应用研究进展[J]. 化工科技,2017,25(5):78-81.  
LIU Bingzhi, YANG Yifan. Application of supercritical fluid technology in coal tar processing [J]. Science & Technology in Chemical Industry,2017,25(5):78-81.
- [12] 李宏俊,黄波,代正华,等. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取对石油焦化特性的影响[J]. 石油学报(石油加工),2017,33(3):480-481.  
LI Hongjun, HUANG Bo, DAI Zhenghua, et al. Effects of supercritical CO<sub>2</sub> extraction on gasification reactivity of petroleum cokes [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processinu Section), 2017,33(3):480-481.
- [13] 王景昌,袁浩琪,王文焕,等. 超临界 CO<sub>2</sub> 中合成医用生物可降解高分子材料的研究进展[J]. 化工新型材料,2017,45(9):20-22.  
WANG Jingchang, YUAN Haoqi, WANG Wenhuan, et al. Research progress of biomedical degradable material synthesized in supercritical CO<sub>2</sub> [J]. New Chemical Materials, 2017,45(9):20-22.
- [14] 何红霞,文震,陈庆,等. 超临界 CO<sub>2</sub> 流体制备白术内酯脂质体及其表征[J]. 食品工业,2017,38(10):102-105.  
HE Hongxia, WEN Zhen, CHEN Qing, et al. Preparation of atractylenolide loaded liposome in supercritical carbon dioxide and its characterization [J]. The Food Industry,2017,38(10):102-105.
- [15] KAYE B, COLE-HAMILTON D J. Conservation of knife handles from the Elizabethan warship Makeshift [J]. The International Journal of Nautical Archaeology,1995,24(2):147-158.
- [16] KAYE B, COLE-HAMILTON D J. Supercritical drying of waterlogged archaeological wood [J]. Pacific Rim Archaeology Vancouver,1998,45(4):63-68.
- [17] KAYE B, COLE-HAMILTON D J. Supercritical fluids in conservation [C]//Proceedings of the 6th Meeting on Supercritical Fluids. Vandoeuvre; Institut National Polytechnique de Lorraine,1999:107-113.
- [18] KAYE B, COLE-HAMILTON D J, MORPHET K. Supercritical drying: a new method for conserving waterlogged archaeological materials [J]. Studies in Conservation,2000,45(4):233-252.
- [19] COEURE P, CHAUMAT G, TAN Q K, et al. Blocking the conservation of lumber: try using polyethylene glycol in supercritical carbon dioxide "liquid" [J]. Worksheets Booklet for Restorers,

- 1998, **31**(1):262 – 265.
- [20] 罗曦芸. 饱水文物传统脱水方法与超临界流体干燥技术的应用[J]. 文物保护与考古科学, 2002, **14**(增刊1):101 – 107.  
LUO Xiyun. The application of supercritical drying in dehydrating waterlogged archaeological artifacts[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2002, **14**(Suppl 1):101 – 107.
- [21] 梁永煌, 满瑞林, 倪网东, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取干燥技术及其在饱水文物脱水中的研究进展[J]. 应用化工, 2010, **39**(3):437 – 440.  
LIANG Yonghuang, MAN Ruilin, NI Wangdong, *et al.* Development of supercritical CO<sub>2</sub> extraction drying technology and its application in dehydration of water logged archaeological artifacts[J]. Applied Chemical Industry, 2010, **39**(3):437 – 440.
- [22] 梁永煌, 满瑞林, 王宜飞, 等. 饱水竹木漆器的超临界 CO<sub>2</sub> 脱水干燥研究[J]. 应用化工, 2011, **40**(5):839 – 843.  
LIANG Yonghuang, MAN Ruilin, WANG Yifei, *et al.* Study on supercritical CO<sub>2</sub> extraction for the dehydration drying of waterlogged bamboo and wooden lacquer[J]. Applied Chemical Industry, 2011, **40**(5):839 – 843.
- [23] 江旭东. 超临界干燥技术原理及其在饱水木质文物中的应用[J]. 江汉考古, 2014(2):107 – 111.  
JIANG Xudong. The principle of supercritical drying technology and its application in saturated wooden relics [J]. Jiangnan Archaeology, 2014(2):107 – 111.
- [24] 方北松. 饱水竹木质文物超临界干燥脱水技术预研究[J]. 江汉考古, 2014(增刊1):74 – 79.  
FANG Beisong. Preliminary study on supercritical drying and dewatering technology of saturated bamboo wooden cultural relics [J]. Jiangnan Archaeology, 2014(Suppl 1):74 – 79.
- [25] 张振军. 乳糖醇处理出土饱水古木的研究[D]. 南京:南京林业大学, 2006.  
ZHANG Zhenjun. Study on the treatment of unearthed water – saturated ancient trees with lactitol[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2006.

## Experimental research on supercritical CO<sub>2</sub> fluid drying for water – saturated wooden relics

MU Lei, ZHAO Juyan, LIU Shengdong, WANG Fei  
(Beijing Institute of Space Long March Vehicle, Beijing 100076, China)

LI Naisheng, HU Fengdan  
(Chinese Academy of Cultural Heritage, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Some studies have shown that compared with traditional drying technologies, supercritical CO<sub>2</sub> technology has some advantages, such as a shorter drying time, smaller deformation, etc. Compared with unearthed waterlogged bamboo and wood wares, undersea wooden cultural relics contain more insoluble salts. In the case of long – term preservation and exhibition of cultural relics, the chemical reactions of salts with water, air or the cultural relics themselves will accelerate the aging and corrosion of the cultural relics. In this research, some components from *Nanhai I* shipwreck were taken as the research objects. The experimental results show that under the conditions of 40 °C and 20 MPa, the effect of supercritical CO<sub>2</sub> fluid drying on the undersea wooden cultural relics was obvious in that the three – dimensional shrinkage of the samples was lower than or close to those of the healthy wood. After drying, the water content met the requirements of cultural relic preservation and the salt content of the samples also decreased significantly.

**Key words:** Supercritical CO<sub>2</sub>; Undersea wooden cultural relic; Drying; Desalination

(责任编辑 谢 燕;校对 潘小伦)