

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΑΛΑΤΩΝ CCA (ΧΑΛΚΟΥ, ΧΡΩΜΙΟΥ, ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ) ΑΠΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΕΜΠΟΤΙΣΜΕΝΟΥ ΞΥΛΟΥ.

ΚΑΛΑΪΤΖΗ Σ.¹ και Ι.ΦΙΛΙΠΠΟΥ²

¹Δασοαρχείο Θεσσαλονίκης, Υποψήφια διδάκτορας Α.Π.Θ. e-mail: tkalaitz@for.auth.gr

²Σχολή Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος, Δ/ντής Εργαστηρίου Τεχνολογίας Ξύλου και Επίπλου, e-mail: jfilippo@for.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι ανησυχίες για την ασφάλεια και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της εμποτισμένης με άλατα χαλκού, χρωμίου και αρσενικού (CCA) ξυλείας, ιδιαίτερα μετά τη χρήση της, υπαγορεύουν έρευνες, για περιβαλλοντική διαχείριση τέτοιων απορριμμάτων. Κύριο πρόβλημα είναι ότι συνεχίζουν να εμπεριέχουν τις τοξικές ουσίες με τις οποίες εμποτίστηκαν και σε ορισμένες περιπτώσεις εκλύονται στο έδαφος και στο νερό καθιστώντας τα επικίνδυνα τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το περιβάλλον. Η παρουσία τέτοιων αποβλήτων στις χωματερές, όπως και η καύση, αυξάνει πολύ τις συγκεντρώσεις μετάλλων στο έδαφος και στα υπόγεια νερά. Παρά τους κινδύνους περιβαλλοντικής μόλυνσης παραμένουν οι πιο συνήθεις τρόποι διάθεσης τους στην Ευρώπη. Επιπλέον, το 2006 η Ευρωπαϊκή Ένωση εξέδωσε την με αριθμ. 2006/139/ΕΟΚ Οδηγία που αφορά τους περιορισμούς κυκλοφορίας στην αγορά και χρήσης ενώσεων αρσενικού, και κατά συνέπεια του CCA. Απαιτούνται λοιπόν, εναλλακτικοί τρόποι διαχείρισης αυτών των απορριμμάτων. Η ανακύκλωση δείχνει να είναι η πιο βιώσιμη επιλογή, αλλά απαιτεί την απομάκρυνση των μετάλλων από τα απορρίμματα. Διάφορες μέθοδοι σχετικά με την απομάκρυνση του CCA από τα απορρίμματα εμποτισμένης ξυλείας είναι υπό έρευνα ή έχουν τεθεί σε εφαρμογή σε πειραματικό στάδιο. Στις μεθόδους αυτές περιλαμβάνονται η ανακύκλωση και ανάκτηση των μετάλλων με καύση, η θερμική αποικοδόμηση (πυρόλυση), η βιοαποικοδόμηση, η χημική εκχύλιση και η ηλεκτροδιάλυση.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ανακύκλωση των προϊόντων ξύλου παρουσιάζει ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον τόσο από περιβαλλοντική, όσο και από οικονομική άποψη. Αποτελεί μια διεθνώς αποδεκτή και, σε μεγάλο βαθμό, παγιωμένη πρακτική στη διαχείριση των απορριμμάτων και αμβλύνει την αυξανόμενη διεθνώς πίεση προς τα δάση για αύξηση του λήμματος από αυτά. Η ανακύκλωση των προϊόντων ξύλου, πέραν των περιβαλλοντικών, παρουσιάζει επίσης σημαντικά οικονομικά και αναπτυξιακά πλεονεκτήματα, γιατί τα απορρίμματα ξύλου αποτελούν μία φθηνή, οικολογική πρώτη ύλη για την παραγωγή καινοτομικών υλικών με μεγάλη προστιθέμενη αξία, τα οποία επιπλέον είναι και φιλικά προς το περιβάλλον.

Στην Ελλάδα οι ποσότητες των ξύλινων απορριμμάτων εκτιμώνται σε 450.000 τόνους ετησίως (δηλ. περίπου ίσο με το 60% της σημερινής ετησίας κατανάλωσης προϊόντων ξύλου), αλλά μόνο ένα μικρό ποσοστό επαναχρησιμοποιείται στην παραγωγή άλλων προϊόντων. Το 60% περίπου των ξύλινων υπολειμμάτων αποτελείται από

συγκολλημένα προϊόντα ξύλου με ή χωρίς συνθετικές επικαλύψεις και από προϊόντα εμποτισμένα με μυκητοκτόνες και εντομοκτόνες ουσίες. Η διαχείριση των παραπάνω προϊόντων μετά τη χρήση τους αποτελεί περιβαλλοντικό πρόβλημα.

Ιδιαίτερα οξύ είναι το περιβαλλοντικό πρόβλημα με τα απορρίμματα των εμποτισμένων με άλατα CCA (αρσενικού, χρωμίου, χαλκού) προϊόντων ξύλου (στύλοι, στρωτήρες, ξυλεία σε αποβάθρες λιμανιών, πάσσαλοι, ξυλεία θερμοκηπίων, έπιπλα εξοχής, παλέτες κ.α.). Ο εμποτισμός του ξύλου με CCA χρησιμοποιείται ευρέως από το 1950 και θεωρείται από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους για την παρεμπόδιση της σήψης και αύξηση της διάρκειας χρήσης του ξύλου μέχρι και 30 έτη (Φιλίππου 1996, Kakaras and Philippou 1996). Τα μέταλλα Cu και Cr και το μεταλλοειδές As (στη συνέχεια για συντομία θα αναφέρονται όλα ως μέταλλα) εμφανίζονται με τη μορφή οξειδίων CuO, CrO₃ και As₂O₅, αντίστοιχα. Ο εμποτισμός του ξύλου με άλατα CCA (αρσενικού, χρωμίου, χαλκού) γίνεται μέσω κενού – πίεσης σύμφωνα με τα Βρετανικά πρότυπα (BSI 1987a, BSI 1987b, BSI 1989). Έχουν αναπτυχθεί τρεις τύποι CCA-A, CCA-B και CCA-C, ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής του κάθε μετάλλου, οι οποίοι διαφέρουν ελάχιστα στη σύστασή τους (Johnson 2007). Περισσότερο εμπορικά διαδεδομένο είναι το διάλυμα CCA τύπου C.

Οι ποσότητες των απορριμμάτων εμποτισμένου ξύλου που αποσύρονται από την υπηρεσία εκτιμάται να φθάσουν σε πολύ μεγάλες ποσότητες (Solo-Gabriele et al. 2005). Για παράδειγμα, έχει υπολογιστεί ότι στη Φλόριντα το 2015 θα φθάσει τα 30 εκατ. ft³ (Solo-Gabriele and Townsend 2000) και στη Δανία τους 100.000 τόνους ετησίως το 2020 (Affald 21 1999). Στην Ελλάδα εκτιμάται να φθάσει τα 40.000 κυβ.μέτρα.

Κύριο πρόβλημα των απορριμμάτων εμποτισμένης ξυλείας είναι ότι συνεχίζουν να εμπεριέχουν τις τοξικές ουσίες με τις οποίες εμποτίστηκαν (Humar et al. 2007) και σε ορισμένες περιπτώσεις εκλύονται στο έδαφος και στο νερό. Προτάσεις για επαναχρησιμοποίηση ή ανακύκλωση εμποτισμένου με CCA ξύλου χωρίς την απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων προσκρούουν σε περιβαλλοντικούς περιορισμούς (Kamdem 2006). Ο Belluck κ.α. υπολόγισαν πως από το 1975 χρησιμοποιήθηκαν, για τον εμποτισμό ξύλινων κατασκευών που προορίζονταν για αστική χρήση στην Αμερική, 300.000 τόνοι αρσενικού (As) με το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών των κατασκευών να παραμένουν μέχρι και σήμερα σε χρήση. Από το 2004, η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας στις ΗΠΑ δεν επιτρέπει τη χρήση εμποτισμένου με CCA σε αστικές εφαρμογές (Jambeck et al. 2006). Η επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση των προϊόντων αυτών έχει απαγορευθεί στις περισσότερες χώρες. Ακόμη και η καύση τους πρέπει να γίνεται με αυστηρά μέτρα ασφάλειας σε ειδικούς κλιβάνους και να ανακτώνται τα μέταλλα από την τέφρα (Gann 2007).

Το 2006, η Ευρωπαϊκή Ένωση εξέδωσε την με αριθμ. 2006/139/ΕΟΚ Οδηγία της Επιτροπής της 20^{ης} Δεκεμβρίου του 2006, που αφορά τους περιορισμούς κυκλοφορίας στην αγορά και χρήση ενώσεων αρσενικού, και κατά συνέπεια του CCA. Σύμφωνα με την παραπάνω οδηγία, ενώσεις αρσενικού δεν επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται για την προστασία του ξύλου. Κατά παρέκκλιση, επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται μόνο για εμποτισμό του ξύλου μέσω κενού – πίεσης και αποκλειστικά με διάλυμα CCA τύπου C. Απαγορεύεται η διάθεσή αυτών των προϊόντων στην αγορά πριν την ολοκλήρωση της σταθεροποίησης του συντηρητικού. Επίσης, δεν επιτρέπεται η χρήση του σε οικιακές

κατασκευές, σε εφαρμογές που υπάρχει κίνδυνος δερματικής επαφής και σε κάθε εφαρμογή κατά την οποία το επεξεργασμένο ξύλο μπορεί να έρθει σε επαφή με ενδιάμεσα ή τελικά προϊόντα που προορίζονται για κατανάλωση από τον άνθρωπο ή τα ζώα (Καμπερίδου και Μπαρμπούτης 2009). Τέλος, επιτρέπεται να διατίθεται στην αγορά για επαγγελματική και βιομηχανική χρήση, όπως δομική ξυλεία σε δημόσια κτίρια, βιομηχανικές εγκαταστάσεις, έργα γεφυροποιίας κ.α.

Τα τελευταία χρόνια καταβάλλονται προσπάθειες να αναπτυχθούν μέθοδοι απομάκρυνσης των ανεπιθύμητων ουσιών από τα ξύλινα απορρίμματα και την ανάκτηση καθαρού ξύλου σε μορφή κυρίως ξυλοτεμαχιδίων και ινών. Οι μέθοδοι στρέφονται στην απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων από εμποτισμένα με άλατα CCA προϊόντα και τη χρησιμοποίηση του ανακτημένου υλικού για την παραγωγή νέων προϊόντων (Song et al. 2006, Humar et al. 2007).

ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Για την απομάκρυνση των μετάλλων από το εμποτισμένο ξύλο έχουν αναπτυχθεί διάφορα Πρότυπα (AWPA 1983, BSI 1994, BSI 1997). Αν και τα πρότυπα αυτά αναφέρονται σε σχετικά απλές και εύκολα επαναλαμβανόμενες διαδικασίες τα αποτελέσματα δε δίνουν απαραίτητα ακριβή εκτίμηση της απώλειας των μετάλλων. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας των διαφορετικών φυσικών πιέσεων και περιβαλλοντικών συνθηκών στις οποίες ήταν εκτεθειμένα τα προϊόντα κατά τη διάρκεια χρήσης τους (Hingston et al. 2001). Αποτέλεσμα ήταν ο κάθε ερευνητής να σχεδιάζει ένα δικό του πρότυπο επισημαίνοντας ένα πλήθος παραμέτρων που επηρεάζουν τη διαδικασία απομάκρυνσης των μετάλλων από το εμποτισμένο ξύλο (μέγεθος δοκιμίων, χρονική διάρκεια, θερμοκρασία, pH, εκχυλιστικό μέσο, κ.α.). Το γεγονός αυτό καθιστά πολύ δύσκολη τη σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Διάφορες μέθοδοι σχετικά με την απομάκρυνση του CCA από τα απορρίμματα εμποτισμένης ξυλείας είναι υπό έρευνα ή έχουν τεθεί σε εφαρμογή σε πειραματικό στάδιο (Humar et al. 2007, Rogers et al. 2007). Στις μεθόδους αυτές περιλαμβάνονται η ανακύκλωση και ανάκτηση των μετάλλων (recycling and metal recovery) με καύση, η θερμική αποικοδόμηση (πυρόλυση), η βιοαποικοδόμηση, η χημική εκχύλιση και η ηλεκτροδιάλυση.

ΠΥΡΟΛΥΣΗ

Η πυρόλυση – υγροποίηση του ξύλου επιτρέπει απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων σε ποσοστό 99% αλλά ο καθαρισμός του πυροληπτικού υγρού απαιτεί δύσκολες συνθήκες χειρισμού (Helsen and Van den Bulck 2005, Gezer and Cooper 2009).

ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΙΣΗ

Η μέθοδος της βιοαποικοδόμησης στοχεύει στη διάλυση της δομής του ξύλου και την επανάκτηση των τοξικών ουσιών από το εμποτισμένο ξύλο με τη χρήση μυκήτων, όπως είδη του γένους *Antrodia*, ο *Fomitopsis palustris*, *Aspergillus sp.* κ.α. Το κλειδί για ικανοποιητικά αποτελέσματα βιοαποικοδόμησης των απορριμμάτων ξύλου, εμποτισμένα με CCA, είναι η επιλογή σωστού οργανισμού (μύκητα) και ο έλεγχος της δράσης του σε ειδικές περιβαλλοντικές συνθήκες (Clausen 2006). Η μέθοδος αυτή δεν επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση του ξύλου (Illman and Yang 2006) γι' αυτό και

προτείνεται από τους ερευνητές ο συνδυασμός της με τη χημική εκχύλιση. Η Alvarez (2009) αναφέρει πως μετά από συνδυασμό των δύο αυτών μεθόδων το απαλλαγμένο από βαρέα μέταλλα ξύλο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στην παραγωγή χαρτοπολτού.

ΧΗΜΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ

Η χημική εκχύλιση έχει προταθεί ως ικανοποιητικός τρόπος απομάκρυνσης των τοξικών ουσιών από το εμποτισμένο με CCA ξύλο επειδή η χημική αντίδραση πάνω στην οποία βασίζεται γίνεται γρήγορα. Διάφορες έρευνες έχουν δημοσιευθεί κατά καιρούς οι οποίες προσπαθούν να μελετήσουν την αποτελεσματικότητα διάφορων αραιών οξέων (Shupe and Hse 2006, Moghaddam and Mulligan 2008, Sabo et al. 2008, Janin et al. 2009), οξειδωτικών μέσων (Kazi and Cooper 2006), συνδυασμό καυστικού νατρίου και οξαλικού οξέος με έλεγχο του pH (Kakitani et al. 2009) και οι οποίες έχουν δώσει σημαντικά ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων, 91-99% ανάλογα με τη μέθοδο, ή συνδυασμού οργανικών οξέων και βιοαποικοδόμησης (Alvarez 2009). Τελευταία αναφέρθηκε και η χρησιμοποίηση του ScCO_2 (supercritical carbon dioxide) (Wang and Chiu 2008), αλλά με μικρότερη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση των μετάλλων.

Η χημική εκχύλιση ή ο συνδυασμός βιοαποικοδόμησης και χημικής εκχύλισης δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα απομάκρυνσης των τοξικών μετάλλων, αλλά παρουσιάζουν δύο μειονεκτήματα. Έχουν μεγάλο κόστος και προκαλούν εκτεταμένη υδρόλυση του ξύλου και των ημικυταρρινών (Kazi and Cooper 1998). Η χρήση του ανακτημένου ξύλου δεν ενθαρρύνεται για παραγωγή μορισανιδών, ινοσανιδών ή άλλων σύνθετων προϊόντων γι' αυτό προτείνεται να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή λιπασμάτων για γεωργικούς ή οικιστικούς σκοπούς (Banegas et al. 2007) ή στην παραγωγή βιοαιθανόλης (Cardona and Sanchez 2007).

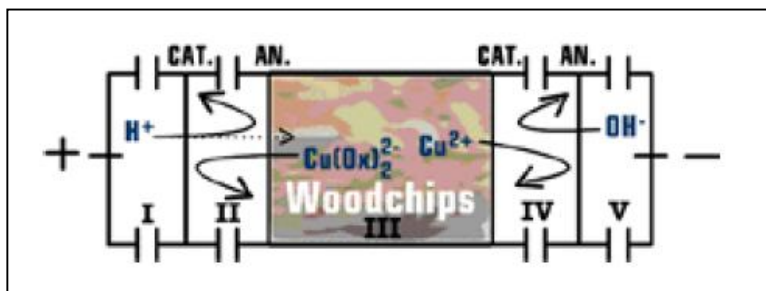
Η έρευνα των Clausen κ.α. (2001) είναι η μόνη αναφορά για τη χρήση ανακτημένων ξυλοτεμαχιδίων, που προέκυψαν με συνδυασμό των μεθόδων βιοαποικοδόμησης και χημικής εκχύλισης, στην παραγωγή μέσης πυκνότητας μοριοπλακών. Από δοκιμές που έγιναν προέκυψε ότι οι μορισανίδες είχαν μειωμένες μηχανικές αντοχές και το κόστος παραγωγής ήταν πολύ μεγάλο σε σχέση με το κόστος παραγωγής των μορισανιδών από φυσικό ξύλο. Τελική αξιολόγηση των προϊόντων που παρήχθησαν δεν έχει γίνει και λείπουν από τη βιβλιογραφία πληροφορίες σχετικά με την αξιοποίηση του ανακτημένου ξύλου.

ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΛΥΣΗ

Η ηλεκτροχημική εκχύλιση (ηλεκτροδιάλυση) των τοξικών ουσιών Cu, Cr και As, άρχισε να αναπτύσσεται πρωταρχικά στο έδαφος (Ottosen and Hansen 1992) και κατοχυρώθηκε με πατέντες το 1995 (PCT/DK95/00209) και το 2007 (Droguet et al. 2007). Η μέθοδος της ηλεκτροδιάλυσης χρησιμοποιεί ένα χαμηλό άμεσο ρεύμα ως "μέσο καθαρισμού" συνδυάζοντας την ηλεκτροκινητική κίνηση των ιόντων As, Cu, Cr στη μήτρα με την αρχή της ηλεκτροδιάλυσης.

Η διαδικασία της ηλεκτροδιάλυσης γίνεται ως εξής. Τα ξυλοτεμαχίδια ή η ξυλόσκονη τοποθετούνται στο μεσαίο χώρο (Τμήμα III) της συσκευής και εμποτίζονται με νερό και κάποιο οξύ. Με τη δίοδο ηλεκτρικού ρεύματος μέσω του ξύλου διαχωρίζονται τα άλατα

του Cu, Cr και As σε ανιόντα και κατιόντα και οδηγούνται αντίστοιχα προς τα ηλεκτρόδια της καθόδου και ανόδου και θα συγκεντρώνονται στους χώρους συλλογής (Τμήματα II και IV). Για την ανταλλαγή των ιόντων χρησιμοποιούνται μεμβράνες ανταλλαγής κατιόντων και ανιόντων στα αντίστοιχα τμήματα. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται συνήθως το NaNO_3 .



Σχήμα 1. Σχηματική διάταξη της συσκευής ηλεκτροδιάλυσης
I και V τμήματα ηλεκτροδίων, II και IV τμήματα (χώρος) συγκέντρωσης των ιόντων,
III χώρος τοποθέτησης των ξυλοτεμαχιδίων.

AN = μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων, CAT= μεμβράνη ανταλλαγής κατιόντων.

Schematic diagram of the electro-dialytic cell

Compartment I & V: electrode compartments. Compartment II & IV: Collecting compartments. Compartment III: Middle compartment

AN=anion-exchange membrane, CAT=cation-exchange membrane

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου τα ποσοστά απομάκρυνσης κυμαίνονται σε ικανοποιητικά επίπεδα σε ξυλόσκονη (93–95% Cu, 90–95% Cr και 96–99% As) (Moreira et al 2005), ενώ σε ξυλοτεμαχίδια είναι χαμηλότερα (90% Cu και 85% Cr και As) (Christensen et al 2006, Ribeiro et al 2007). Προσθήκη οξέων στο υγρό εμποτισμού του ξύλου φαίνεται να αυξάνει το ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων στην ηλεκτροδιάλυση (Velizarova et al. 2004). Η τάση και η ένταση του ρεύματος καθώς και ο χρόνος ηλεκτροδιάλυσης επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου (Moreira et al. 2005).

Η ηλεκτροδιάλυση φαίνεται να αποτελεί πρακτικότερη μέθοδο καθαρισμού - "θεραπείας" ξύλου εμποτισμένου με CCA και εκτιμάται ότι επηρεάζει σε μικρότερο βαθμό τη χημική σύσταση και τις ιδιότητες του ξύλου. Μελέτες των ιδιοτήτων ανακτημένου ξύλου δεν αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Τα μέταλλα που απομακρύνονται μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν και τα «καθαρά» πλέον απορρίμματα ξύλου μπορούν θεωρητικά να ανακυκλωθούν σε διάφορα προϊόντα ξύλου (Velizarova et al. 2007). Μπορούν να υδρολυθούν σε απλά σάκχαρα και να μετατραπούν σε προϊόντα όπως αιθανόλη ή οργανικά οξέα και ξυλιτόλη (Amarthey et al. 2002). Μελέτες αξιοποίησης του ανακτημένου ξύλου σε συγκολλημένα ή άλλα προϊόντα ξύλου δεν αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η ποσότητα των απορριμμάτων εμποτισμένης με άλατα χαλκού, χρωμίου και αρσενικού ξυλείας αναμένεται να αυξηθεί στο μέλλον. Η διασφάλιση της ασφάλειας τόσο των ανθρώπων όσο και του περιβάλλοντος θέτουν το θέμα των εναλλακτικών μεθόδων διαχείρισης αυτών των απορριμμάτων στην κορυφή της παγκόσμιας έρευνας τα τελευταία χρόνια. Πρέπει να ερευνηθούν και να αναπτυχθούν νέες περιβαλλοντικές μέθοδοι διάθεσης των απορριμμάτων αυτών, με χαμηλό κόστος, εναλλακτικές της εναπόθεσης στις χωματερές και της καύσης.

Επίσης πρέπει να ερευνηθούν οι δυνατότητες αξιοποίησης της ανακτημένης με τις διάφορες μεθόδους ξυλείας. Παραπάνω, αναφέρθηκαν κάποιες προτάσεις από τους ερευνητές, όπως χρήση στην παραγωγή μέσης πυκνότητας μοριοπλακών, χαρτοπολτού, λιπασμάτων για γεωργικούς ή οικιστικούς σκοπούς και βιοαιθανόλης. Παρ' όλα' αυτά λείπουν πολλές πληροφορίες από τη βιβλιογραφία για τις ιδιότητες των προϊόντων αυτών αλλά και για άλλες μορφές αξιοποίησης.

Στα πλαίσια αυτού του ενδιαφέροντος, το Εργαστήριο Τεχνολογίας Ξύλου και Επίπλου του Α.ΠΘ., ασχολείται τα τελευταία δύο χρόνια με τις μεθόδους απομάκρυνσης εμποτισμένης με CCA ξυλείας, έπειτα από 25 χρόνια χρήσης, καθώς και με την αξιοποίηση του ανακτημένου ξύλου. Πραγματοποιήθηκαν χημικές εκχυλίσεις με διάφορα αραιά οργανικά οξέα (οξαλικό οξύ, κιτρικό οξύ, κ.α.). Τα αποτελέσματα βρίσκονται στο στάδιο της επεξεργασίας για τη διατύπωση των τελικών μετρήσεων. Επίσης, κατασκευάζονται wpc (wood plastic composites) με πρώτη ύλη το «καθαρό», χωρίς μέταλλα ξύλο, και άμυλο. Ελπίζουμε σύντομα να είμαστε σε θέση να ανακοινώσουμε σημαντικά αποτελέσματα.

REMEDIATION AND LEACHING OF CCA TREATED WOOD WASTE.

Kalaitzi, S¹. and I. Filippou²

¹Forestry Department of Thessaloniki, PhD candidate, Aristotle University of Thessaloniki, e-mail: tkalaitz@for.auth.gr

²Faculty of Forestry and Natural Environment, Laboratory of Wood Technology e-mail: jfilippo@for.auth.gr

ABSTRACT

Concerns about the safety and environmental impact of impregnated with salts of copper, chromium and arsenic (CCA) wood, particularly after its service life, dictate researches for environmental handling and treating this waste wood. The main problem with impregnated waste wood is that it still contains the preservatives which were impregnated and in certain cases leaching into the soil and water rendering them thus potentially harmful to humans and to the environment. The disposal of this waste wood in landfill, and the incineration, increases the amount of metals in the soil and in underground waters. Despite of dangers for environmental pollution, they are currently the most frequent management solutions for CCA treated waste wood in Europe. Furthermore, in 2006 the European Union published the 2006/139/EOK Directive that

concerns the restrictions of circulation in the market and the use of arsenic (As) and CCA. Alternative management methods to incineration and landfill are required. Recycle seems to be the most viable choice but requires the removal of metals from this waste wood. About the remediation of CCA – treated wood waste there are a lot of research methods or have been in experimental scale. These methods are recycling and remediation of metals with combustion, thermal degradation (pyrolysis), bioremediation, chemical extraction, and electro-dialytic remediation.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Affald 21. 1999. Regeringens affaldsplan 1998-1994. Miljø-og Energi Ministeriet (waste 21) ISBN.
- Allen, S.E. 1974. Chemical Analysis of Ecological Materials. 2nd Edition. Edited by Blackwell Scientific Publication.
- Alvarez, R.S. 2009. Removal of copper, chromium and arsenic from preservative-treated wood by chemical extraction-fungal bioleaching. *Waste Management* 29 (6):1885–1891.
- Amartey, S.A., Humar, M., Pohleven, F. 2003. Recycling of CCA/CCB treated wood waste through bioremediation. *Drevarsky.vyskum*, (48):1-12.
- Banegas, V., Moreno, J.L., Moreno, J.I., Garcia, C., Leon, G., and T. Hernandez. 2007. Composting anaerobic and aerobic sewage sludges using two proportions of sawdust. *Waste Manag.* (27):1317–1327.
- Belluck, D. A., Benjamin, S. L., Sampson, J. and B. Johnson. 2003. *International journal of Txicology* (22):109-128.
- BSI, 1987a. B.S. 4072. Wood Preservation by Means of Copper/Chromium/Arsenic Compositions. Part 1: Specifications for Preservatives. British Standards Institution, London.
- BSI, 1987b. B.S. 4072. Wood Preservation by Means of Copper/Chromium/Arsenic Compositions. Part 2: Methods for Timber Treatment. British Standards Institution, London.
- BSI, 1989. B.S. 5589. British Standard Code of Practice for Preservation of Timber. British Standards Institution, London.
- Cardona, C.A. and O.J. Sanchez, 2007. Fuel ethanol production: process design trends and integration opportunities, *Bioresource Technol.* 98 (2007):2415–2457.
- Christensen, I.V., Pedersen, A.J., Ottosen, L.M. and A.B Ribeiro. 2006. Electro-dialytic remediation of CCA-treated waste wood in a 2 m³ pilot plant. *Science of the Total Environment* (364):45–54.
- Clausen, C.A., Kartal, S.N. and J. Muehl. 2001. Particleboard made from remediated CCA-treated wood. Evaluation of panel properties. *Forest Product Journal* 51 (7/8): 61–64.
- Clausen, C.A. 2006. Bioremediation of treated wood with bacteria. Environmental impacts of treated wood. Eds: Townsend T.G., Solo-Gabriele H. Taylor & Francis, Boca Raton, pp:401-411.

- Drogui, P., Blais, J.F. and G. Mercier. 2007. Electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Patents Eng.* (1):257–272.
- Gann, M. 2007. Toxicological aspects of recovered wood. In *Proceedings 3rd European COST E31 Conference: Management of Recovered Wood*. Edit. Ch. Gallis. Klagenfurt, Austria.
- Gezer, E.D. and P.A.Cooper. 2009. Factors affecting sodium hydroxide extraction of CCA from treated wood. *Waste Management* 29 (2009):3009–30013.
- Helsen, L. and E. van den Bulck. 2005. Review of disposal technologies for chromate copper arsenate CCA treated wood waste, with detailed analyses of thermochemical conversion processes. *Environmental Pollution* (134):301–314.
- Humar, M., Ribeiro A., Amartej S., Helsen L. and L. Ottosen. 2007. Remediation of CCA treated wood waste.3rd European COST E31 Conference. Management of Recovered Wood. Klagerfurt. Austria.
- Illman, B.L. and V.W Yang. 2006. Bioremediation of treated wood with fungi. In: *Environmental impacts of treated wood*. Eds: Townsend T.G., Solo-Gabriele H. Taylor and Francis, Boca Raton, 401-411.
- Jambeck, J.R., Townsend, T., Solo-Gabriele, H. 2006. Leaching of CCA treated wood in a simulated monofill and its potential impacts to landfill leachate. *Journal of Hazardous materials A* (135):21-31.
- Janin, A., Blais, J-P. Mercier, G. and P. Drogui. 2009. Optimization of a chemical leaching process for decontamination of CCA-treated wood. *Journal of Hazardous Materials* (169):136–145.
- Kakaras, I. and J. Philippou. 1996. Treatability of several greek wood species with water soluble preservative. *Holz als Roh und Werkstoff*, (54): 407-410.
- Kakitani, T., Hata T., Kajimoto T., Koyanaka H. and Y. Imamura. 2009. Characteristics of a biocelate chelating extraction process for removal of chromium, copper and arsenic from treated wood. *Journal of Environmental Management* (90):1918–1923.
- Kamdem, D.P. 2006. Recycling of wood Treated with Chromated Copper Arsenate into composite construction materials. In *Environmental Impacts of Treated Wood*. Ed. Towensend, T.G. and H. Solo-Gabriele. CRC Press, Boca Raton.
- Kazi, F.K.M. and P.A. Cooper. 2006. Method to recover and reuse chromated copper arsenate Wood preservative from spent treated wood. *Waste Manag.* (26):182–188.
- Moghaddam, A.H. and C.N. Mulligan. 2008. Leaching of heavy metals from chromate copper arsenate (CCA) treated wood after disposal. *Waste Management* (28):628–637.
- Moreira, E.E., Ribeiro, A.B., Mateus, E.P., Mexia, J.T. and L.M. Ottosen. 2005. Regressional modeling of electrodiolytic removal of Cu, Cr and As from CCA treated timber waste: application to sawdust. *Wood Science Technology* (39):291–309.
- Ottosen, L.M., H.K., Hansen. 1992. Elecytokinetic cleaning of heavy metal polluted soil. Internal Report, FKI and IGG. Technical University of Denmark, pp.:9.
- Ribeiro, A.B., Rodriguez-Maroto, J.M., Mateus, E.P., Velizarova, E. and L.M. Ottosen. 2007. Modeling of electrodiolytic and dialytic removal of Cr, Cu and As from CCA-treated wood chips. *Chemosphere* (66):1716–1726.

- Rogers, J.M., Stewart, M., Petrie, J.G. and S.B. Haynes. 2007. Deposition and management of metals produced during combustion of CCA treated timbers. *Journal of Hazardous materials* A139: 500–505.
- Sabo, R., Clausen, C.A. and J.E. Winandy. 2008. Thermochemical Remediation of Preservative-Treated Wood. The international group research of wood protection. IRG/WP 08-50254. Paper prepared for the 39th Annual Meeting Istanbul, Turkey.
- Shupe, T.F. and C.Y. Hse. 2006. Recycling of preservative treated wood using chemical extraction technologies. In: *Environmental Impacts of treated wood*. Eds Townsend T.G., Solo-Gabriele, H. Taylor and Francis, Boca Raton. 383–411.
- Solo-Gabriele, H., Townsend T. 2000. Florida Center for Solid and Hazardous waste management. Report. 00-03.
- Solo-Gabriele, H., Townsend T.G., Jacobi, G., Fernandes, J., Lam, E., Dubey, B. 2005. Wood waste management practices in the U.S. with emphasis on the management of wood treated with metal-based preservatives. 2nd European COST E31 Conference. Management of recovered wood. Bordeaux.
- Song, J., Dubey, B., Jang, Y.C., Townsend, T., and H. Solo-Gabriele. 2006. Implication of chromium speciation on disposal of discarded CCA-treated wood. *J. Hazard. Mater.* 128 280–288.
- Velizarova, E., Ribeiro, A.B., Mateus, E. and L.M. Ottosen. 2004. Effect of different extracting solutions on the electro-dialytic remediation of CCA-treated wood waste Part I. Behaviour of Cu and Cr. *Journal of Hazardous Materials (B107)*:103–113.
- Velizarova, E., Ribeiro, A.B. and E.P.Mateus. 2007. Removal of heavy metals from CCA-treated wood by ion exchange membrane-assisted methods. In: Edward C. Bookings, Editor, *Trends in Hazardous Materials Research*, Nova Science Publishers, Inc., New York, USA (2007) ISBN 1-60021-335-9, pp.:165-181 (Chapter 6).
- Wang, J.S. and K. Chiu. 2008. Extraction of chromated copper arsenate from wood wastes using green solvent supercritical carbon dioxide. *Journal of Hazardous Materials (158)*:384–391.
- Καμπερίδου Β. και Ι. Μπαρμπούτης. 2009. Περιβαλλοντικές ανησυχίες για τα συντηρητικά του ξύλου. 14^ο Πανελλήνιο Συνέδριο της Ελληνικής Δασολογικής Εταιρείας, Πάτρα 2009.
- Οδηγία 2006/139/ΕΟΚ, της Επιτροπής της 20^{ης} Δεκ. 2006. Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης. L384. (29.12.2006).
- Φιλίππου, Ι. 1996. Χημεία και Χημική Τεχνολογία Ξύλου. Εκδόσεις Γιαχούδης – Γιαπούδης, Θεσσαλονίκη.