

# Nye metoder kan forhindre CCA-forureningen fra imprægneret træ

I mere end 50 år er CCA fittigt blevet benyttet til imprægnering af træ. CCA udgør et stigende miljøproblem i forbindelse med nedrivning og bortskaffelse. Med nye, miljøvenlige metoder forventes det, at man kan gøre træet langt mindre toksikt, end tilfældet er i dag

Af Daniel A. Ankrah og Erik G. Sogaard, Department of Chemical Engineering, Aalborg University, Esbjerg, Institute of Technology

Chromated copper arsenate (CCA) er et bredspektret træbeskyttelsesmiddel som gennem mere end 50 år er blevet anvendt til at beskytte træ mod ødelæggelse af insekter, svampe og bakterier. Imprægneringsmidlet har været anvendt til utallige udendørs formål og især i halvfjerdsenerne blev der ikke opført meget byggeri uden at der indgik trykimprægneret træ med CCA i byggeriet. [1] På nedenstående figur 1, ses hvordan selve det yderste lag splintveddet er blevet imprægneret, mens det inderste kerneved er uberørt.



Figur 1. Det inderste kerneved er uberørt af imprægneringen, mens det yderste splintved er farvet af imprægneringen.

I de senere år er der imidlertid dukket en stigende bekymring op i forbindelse med nedrivninger af bygninger og andre genstande, hvor trykimprægneret træ med CCA har været anvendt, og hvor træet ikke har kunnet genanvendes men har måttet deponeres på lossepladser. Hvis træet afbrændes uden kontrol med forbrændingsgasserne, vil man komme til at sende store mængder toksiske gasser ud i omgivelserne [2]. Muligheden for at udlede betydelige mængder kobber, arsen og krom til vandmiljøet fra såvel bygninger som andre genstande, hvor det pågældende trykimprægnerede træ har været anvendt og stadig anvendes, er bestemt også tilstede. De deponier og lossepladser, hvor perkolatet ikke opsamles, kan næsten ikke undgå at skade nærmiljøet gennem udledning af arsen og tungmetaller.

## Stadig mange tons CCA-træ i Danmark

I øjeblikket behandles globalt ca. 30 millioner m<sup>3</sup> træ årligt med

træbeskyttelsesmidler. Der anvendes hertil ca. 500.000 tons træbeskyttelsesmidler og heraf udgør CCA ca. 2/3 af denne mængde [2].

Med opmærksomheden på denne eskalerende produktion af CCA har udviklede lande som Danmark for længst forbudt den fortsatte anvendelse af CCA til almindelige træbeskyttelsesformål. Imidlertid importeres der stadig mindre mængder CCA trykimprægneret træ til Danmark fra de andre EU lande, og en af de mest anvendte erstatninger for CCA imprægneret træ indeholder stadigvæk kobber og også borsyre, hvoraf det sidste er på vej til udfasning. Det forventes, at der vil eksistere en affaldsmængde af CCA-imprægneret træ i Danmark i år 2010 på ca. 100.000 tons. [3]

Der er derfor et behov for en effektiv og økonomisk rentabel måde at behandle den allerede eksisterende masse af CCA trykimprægneret træ, således at træet eventuelt kan genanvendes eller bortskaffes på en miljømæssig forsvarlig måde og ikke risikerer at blive brændt eller deponeret på lossepladser, der ikke er indrettet til at modtage den slags træaffald.

## Miljøvenlige metoder

Der findes mange opskrifter på CCA men den mest anvendte er CCA-C, der er en blanding af oxiderne As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuO og CrO<sub>3</sub>. Heraf bidrager CrO<sub>3</sub> med næsten 50 % af massen, mens As-delen udgør ca. 35 %. [4] Alle tre grundstoffer befinder sig i sit højeste oxidationstrin. I træet må det formodes, at betydelige dele af Cr(VI)-oxidet er omdannet til chromater, dichromater samt, at der gennem oxidation af træets ved er blevet dannet Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, der medvirker til at stabilisere de andre komponenter i træet. Ligeledes vil arsenoxidet gennem hydrolyse være omdannet til arsenater.

I det følgende beskrives nogle metoder, der er blevet undersøgt i laboratoriet, og som fordelagtigt vil kunne anvendes, såfremt der er tale om at genanvende træet i en tilstand så miljøbelastninger undgås.

Ved den ene metode reduceres og ekstraheres arsenforbindelserne ud af træet samtidig med, der anvendes et reduktionsmiddel (NaBH<sub>4</sub>), således at Cr(VI) reduceres til Cr(III), som derved stabiliseres i træet. Dette gælder delvist også for Cu(II), der reduceres til Cu(I). As(V) reduceres til As(III) og As(-III). Begge disse forbindelser skal opsamles i henholdsvis vandfase og gasfase.

Ved den anden metode ekstraheres hovedsageligt kobber men også krom fra træet ved hjælp af karbondioxid i superkritisk tilstand. Som modifier anvendes et af to reagenser, bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinsyre (Cyanex 301) eller bis(2,2,4-trimethylpentyl)monothiophosphinsyre (Cyanex 302).

Begge metoder er undersøgt på noget affaldstræ, der er hentet ►

fra en losseplads i Hjørring, hvor det har henligget et ukendt antal år udsat for forskelligt vejrlig. Det må derfor formodes, at en betydelig mængde af de lettest tilgængelige komponenter allerede har været udvaskede, inden træet er blevet udsat for ekstraktionstest i vores laboratorier. Miljøstyrelsen nævner, at ca. 25% af arsenindholdet sandsynligvis vil blive udvasket de første 2-4 år.[3]

## 1. Udvasningstest med reduktionsmidlet natriumborhydrid

Udvasningstesten blev udført i henhold til en standard beskrivelse: [5]

Af et stykke affaldstræ blev der udsavet træstykker med kendt vægt, som blev neddyppet i hver sin 100 mL  $\text{NaBH}_4$ -opløsning af varierende koncentrationer fra 0 til 100 mg/L. Hver sammensætning blev kopieret 5 gange og efterladt i tre dage ved stuetemperatur. Opløsningerne blev derefter analyseret for As, Cu og Cr ved hjælp af ICP-OES. Det blev også undersøgt, hvor meget As, Cu og Cr, der totalt var indeholdt i træet gennem opløsning med 7M salpetersyre af et antal træstykker i autoklave ved 85°C and 200 bar i en time.

## 2. Ekstraktion i superkritisk $\text{CO}_2$

Kendte mængder af savsmuld fra udsaving af træstykker blev opsamlet, indpakket i et stykke filtreringspapir og placeret i reaktoren til ekstraktion i superkritisk  $\text{CO}_2$ . Reagenserne (Cyanex 1 eller Cyanex 2), der blev anvendt som modifier (additiver), blev dernæst indført i reaktoren (se venligst nedenstående billede figur 2). Eksperimentet forløb på den måde, at systemet fik lov til at ekstrahere komponenterne ud af træet i lukket reaktor i 30 min. (statisk mode), hvorefter ventilerne til reaktoren åbnedes, og ekstraktionen fortsatte ud i en opsamlingsbeholder i yderligere en time (flow mode). Temperaturen var under hele forløbet ca. 65°C, og trykket i reaktoren var 300 bar. Flow hastigheden var ca. 3m<sup>3</sup>  $\text{CO}_2$  /time.

Effektiviteten af ekstraktionerne blev beregnet fra nedenstående udtryk:

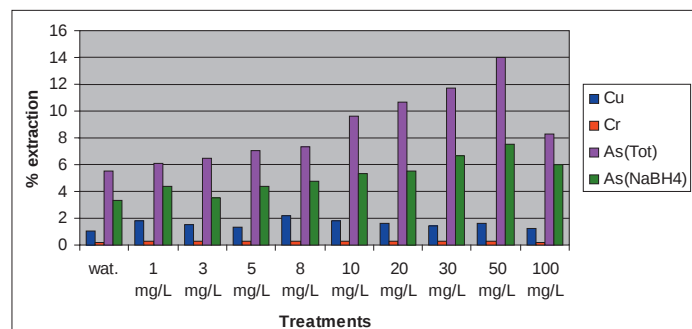
$$\left\{ \frac{M_T - M_R}{M_T} \right\} \times 100$$

hvor  $M_T$  er den totale oprindelige mængde af et bestemt grundstof i træet og  $M_R$  er den mængde, der resterer i træet efter ekstraktionen.

## Resultater og diskussion

Ekstraktionseffektivitet ved ekstraktion med reduktionsmidlet  $\text{NaBH}_4$  (aq):

Effektiviteten af ekstraktionen af CCA med den vandige opløsning af reduktionsmidlet  $\text{NaBH}_4$  er præsenteret grafisk nedenfor (figur 3).



Figur 3. Procentvis ekstraktion af de tre grundstoffer gennem forceret udvaskning med  $\text{NaBH}_4$ (aq).

De mængder af As, Cu og Cr, der blev udvasket ved hjælp af den vandige opløsning af  $\text{NaBH}_4$  er omsat til % ekstraktion effektivitet, som er vist i udtrykket ovenfor. Endvidere er der på figuren skelnet mellem den totale mængde As ( $\text{As(Tot)}$ ), der blev ekstraheret, og som er baseret på den forsvundne mængde As i det CCA-trykimprægnerede træ og så den mængde As, der rent faktisk blev fundet i ekstraktionsvæsken ( $\text{As(NaBH}_4\text{)}$ ).

$\text{As(Tot)}$  består altså af to bidrag nemlig  $\text{As(NaBH}_4\text{)}$  og et bidrag fra den arsin ( $\text{AsH}_3$ ), der sammen med arsensyring ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) er resultatet af reduktionen af arsenat ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ) fra det CCA-imprægnerede træ. At der forsvinder arsin ved reduktionen af CCA med  $\text{NaBH}_4$  er blevet eftervist ved selvstændige laboratorieforsøg og Gibbs fri energi ved den pågældende reduktionsproces er beregnet til -318 kJ/mol arsenat.

Fra figuren ses, at der er en stadig forøget ekstraktionseffektivitet af As fra CCA-trykimprægneret træ til og med koncentrationen af  $\text{NaBH}_4$  er 50mg/L. Den dobbelte koncentration (100 mg/L) giver ikke større ekstraktion end opløsninger med ca. 10 mg/L  $\text{NaBH}_4$ . Især produktionen af arsingas er forringet ved koncentrationen 100 mg/L. Resultaterne er gennemsnitsresultater af flere parallelle forsøg, og spredningerne er forskellige for de enkelte  $\text{NaBH}_4$ -koncentrationer mellem de parallelle forsøg (0,5 % - 2 %) i den skala, der anvendes på figur 2.



Figur 2. viser et billede af den 100 mL reaktor, der blev anvendt til ekstraktionsforsøgene i superkritisk  $\text{CO}_2$ .

Men ved at sammenligne resultatet af ekstraktionen med opløsninger på 50 mg/L  $\text{NaBH}_4$  med ekstraktionen med rent vand, kan det iagttages, at tilsætningen af reduktionsmidlet har en effekt, som allerede spiller en rolle inde i træet.

De to andre komponenter Cu og Cr blev næsten ekstraheret ved hjælp af  $\text{NaBH}_4$  opløsningen. Det formodes derimod, at delmængder af disse to komponenter er blevet stabiliseret i henholdvis  $\text{Cu(I)}$ -oxid og  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Heraf vil  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formentligt blive yderligere stabiliseret ved ældning, mens eventuelle  $\text{Cu(I)}$ -salte må forventes at blive re-oxideret til  $\text{Cu(II)}$ -oxid af oxygen.

Disse forhold er i øjeblikket ikke blevet undersøgt nærmere, men der er kun en ubetydelig højere ekstraktionseffektivitet ved at tilsætte  $\text{NaBH}_4$  til vand i forhold til at ekstrahere med rent vand for Cu og Cr, og en stabilisering af Cr gennem dannelsen af  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  har muligvis også haft indvirkning på det begrænsede udbytte af ekstraktionen af As ved den højeste  $\text{NaBH}_4$  koncen-

tration (100 mg/L) gennem en blokade af reduktionsmidlets adgang til arsenaten.

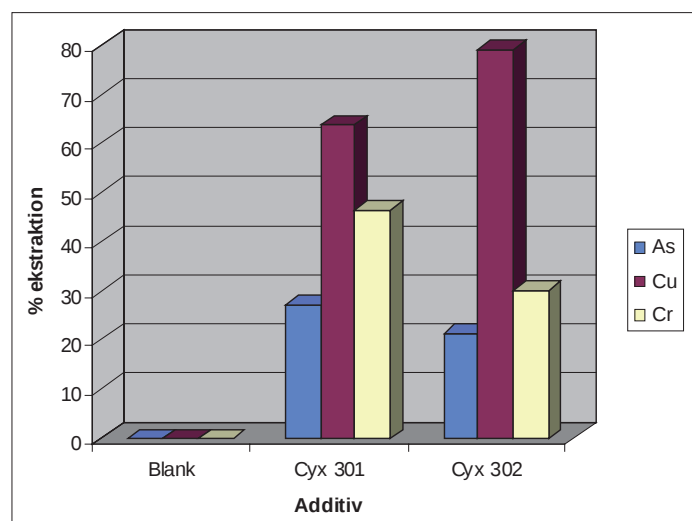
Som nævnt ovenfor har Cr(VI) forbindelserne kunnet oxidere blandt andet hydroxid grupper (OH) indlejret i strukturerne fra lignin, cellulose eller hemicellulose under dannelsen af  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  som er den mest stabile form for krom, der ikke kan oxideres tilbage til Cr(VI) forbindelserne af luftens ilt. Dette betyder, at  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  altid vil være til stede i træmatricen, og at forbindelsen resulterer i enten meget lidt eller ingen ødelæggelse af miljøet, da den ikke er giftig, ligesom den vil være vanskelig at ekstrahere ud af træ matricen ved hjælp af vand. [6]

Kobber(I)oxid er mere stabil ved moderate og høje temperaturer end Kobber(II)oxid. Således omdannes Cu(II)-oxid til Cu(I)-oxid gennem dekomposition ved høje temperaturer. Det er velkendt, at begge oxider er uopløselige i vand.

### Ekstraktionseffektivitet ved ekstraktion af CCA

Ekstraktionseffektivitet ved ekstraktion af CCA med superkritisk karbondioxid og Cyanex 301 eller Cyanex 302 som modifier:

De med denne metode opnåede resultater er indsat i nedenstående figur 4 omregnet til % ekstraheret mængde i forhold til totalmængden af det pågældende grundstof i emnet (se ligning 1).



Figur 4. - Procentvis ekstraktions effektivitet, Cyanex 301 Cyanex 302.

Det kan ses fra figur 3, at tilsætning af et additiv har afgørende indflydelse på effektiviteten af ekstraktionen med superkritisk karbondioxid, idet der overhovedet ikke udtrækkes nogen af grundstofferne uden tilsætning af additiverne. Ved selvstændige forsøg er det vist, at der dannes kemiske komplekser mellem metallerne Cu og Cr og additiverne Cyanex 301 og Cyanex 302. Ekstraktionen af kobber foregår med den største effektivitet.

Værdierne for effektiviteten ligger på 64% ved hjælp af Cyanex 301 og på 79% ved hjælp af Cyanex 302. For krom var de tilsvarende værdier 42% og 30%. I forhold til ekstraktion med superkritisk karbondioxid alene er disse resultater meget påfaldende. Dels er det lettere at ekstrahere kobber end krom, og dels er det lettere at ekstrahere metallerne end arsen, der blev ekstraheret med en effektivitet på henholdsvis 27% og 22%. Metallerne optræder i reaktionen som Lewis syrer, der reagerer med de i superkritisk karbondioxid opløselige additiver, Cyanex 301 og Cyanex 302, der har egenskaber som Lewis baser.

Arsen har ikke på samme måde denne mulighed men ekstraheres alligevel i mindre grad. At Cyanex 301 og Cyanex 302 spiller en rolle også i den forbindelse må bero på en mindre specifik bindingstype mellem arsenater og additiverne hovedsageligt baseret på hydrogenbindinger og med de organiske grupper som garanter for opløseligheden af arsenat-Cyanex kombinationerne i den superkritisk karbondioxid. Den superkritiske karbondioxid fungerer som transportmiddel af additiv ind i træmatricen og af kombinationen arsenat-additiv eller metal-additiv komplekset ud af matricen.[7].

Opløseligheden af Cu-Cyanex 301 og Cu-Cyanex 302 komplekserne i superkritisk karbondioxid stiger betydeligt med trykket. Ved et tryk på 101 bar er opløseligheden af Cu-Cyanex 301 komplekset 0,022 g/L men ved trykket 304 bar er denne steget til 12,06 g/L. Værdierne for Cu-Cyanex 302 komplekset er lidt mindre. Ved 300 bar er opløseligheden af Cu-Cyanex 302 7,83 g/L. [8]. Denne forskel kan være af betydning for ekstraktionseffektiviteten af de to additiver.

At superkritisk  $\text{CO}_2$  ikke alene uden tilsætning af noget additiv kan ekstrahere nogen af grundstofferne ud af træmatricen, skyldes at  $\text{CO}_2$  i denne tilstand har stigende hydrofobe egenskaber med trykket og under alle omstændigheder er ude af stand til at danne komplekser med de to metaller.

### Konklusion

De store effektiviteter, der er vist med hensyn til at ekstrahere kobber og krom ud af savsmuld fra CCA-behandlet træ, burde kunne overføres til f.eks. træspåner. Ligesom ved imprægneringen af træ skal såvel karbondioxid som overskud af Cyanex-additiverne selvfølgelig genanvendes. Metoden er nok for dyr at optimere på hele stykker træ, idet effektiviteten af metalekstraktion ville blive betydeligt nedsat i denne sammenhæng. Træflis kan anvendes til fremstilling af spånplader.

Hvis  $\text{NaBH}_4$  (aq) kan udtrække et betydeligt overskud af arsenater i CCA-imprægneret træ og samtidigt hermed stabilisere de to metaller Cu og Cr i træet, ville træet fremtræde langt mindre toksisk. Træet ville kunne genanvendes samtidigt med, at det beholder noget af sin toksicitet overfor mikroorganismer. Arsenaterne er i øjeblikket det største problem ved CCA imprægneret træ.

egs@aaue.dk

### Referencer

1. Timothy Townsend, T.T., Helena Solo-Gabriele, Brajesh Dubey, Kristin Stook and Lakmini Wadanambi, *Leaching of CCA-treated wood: Implications for waste disposal*. Journal of hazardous materials, 2004. **114**(1-3): p. 75-91.
2. Hingston, J.A., Collins, C.D., Murphy, R.J., Lester, J.N., *Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review*. Environmental pollution, 2001. **111**: p. 53-66.
3. Miljøstyrelsen.
4. Cox, C., *Chromated Copper Arsenate*. Journal of Pesticide and Reform, 1991. **11**(1): p. 2-6.
5. European standard, E., *Wood preservative-accelerated ageing of treated wood prior to biological testing-Leaching procedure*, B.-. Central Secretariat: rue de Stassart 36, Editor. 1997.
6. Vanloon, G.W.a.D., S. J., *Environmental Chemistry, a global perspective*. Second ed. 2005: Oxford University Press.
7. Harris, C.D., *Quantitative Chemical Analysis*, ed. F. Edition. 1998, New York: W.H Freeman and Company. 126.
8. Cansell, F.C., B.; Demourgues. A.; Etourneau, J.; Even, C and Garrabos, Y *Supercritical Processing: a new route of material synthesis*. Mater Science, 1999. **9**: p. 67 - 75.