

Université du Québec  
Institut national de la recherche scientifique  
Centre Eau, Terre et Environnement

**DÉVELOPPEMENT D'UN PROCÉDÉ CHIMIQUE DE DÉCONTAMINATION DE  
BOIS USAGÉ TRAITÉ À L'ARSENATE DE CUIVRE CHROMATÉ**

Par

**Amélie Janin**

Master 2 - Chimie et microbiologie de l'eau  
B.Sc. with Honours - Chemistry

Thèse présentée  
Pour l'obtention du grade de Philosophiae doctor (Ph.D.) en sciences de l'eau

**Jury d'évaluation**

Président du jury et examinateur externe	Mostafa Benzaazoua Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
Examineur externe	Gérald Zagury École Polytechnique de Montréal
Examineur interne	Mario Bergeron INRS-Eau, Terre et Environnement
Directeur de recherche	Jean-François Blais INRS-Eau, Terre et Environnement
Codirecteurs de recherche	Guy Mercier INRS-Eau, Terre et Environnement
	Patrick Drogui INRS-Eau, Terre et Environnement

Mai 2009



## REMERCIEMENTS

Je souhaite adresser, en tout premier lieu, mes remerciements les plus sincères à mon directeur de recherche, Jean François Blais, pour son encadrement infallible, stimulant et, sans conteste, valorisant. Poursuivre mon projet de doctorat en compagnie d'un professeur si compétent, ingénieux et consciencieux était pour moi une opportunité inouïe. Jean François, je te suis particulièrement reconnaissante de l'engagement dont tu as fait preuve avec moi.

La seconde personne que je souhaite remercier, mais non la moindre, est mon co-directeur de recherche, Guy Mercier, qui m'a accompagnée tout au long de ce projet avec des conseils perspicaces et avisés ainsi qu'un enthousiasme sans pareil. Guy, c'était une véritable chance de travailler en ta compagnie. Merci.

Il m'est évidemment impossible de poursuivre ces remerciements sans mentionner Patrick Drogui, mon co-directeur de recherche, dont les connaissances en électrochimie sont incontestables. Je te remercie, Patrick pour ta disponibilité et ton aide au cours de ce projet.

Bien sur, c'est grâce à mes parents, Luc et Françoise Janin, et à leur soutien infallible que j'ai eu la chance de me rendre jusqu'ici. Du fond du cœur, je vous en remercie. Merci également à mes deux sœurs et amies de toujours, Lucile et Cécile.

Je souhaite également remercier tous ceux qui m'ont apporté leur aide au cours de ce doctorat, à savoir Myriam Chartier pour sa gentillesse et son amitié, Michèle Bordeleau pour son aide précieuse à l'ICP, Zied Djedidi pour ses conseils en modélisation, Aurélie Dhenain, Sébastien Duval, Jean François Crémer, ainsi que mes collègues de laboratoire et amis.

Je profite également de cette occasion pour remercier très sincèrement François Zaviska et Heipua Kervella, dont j'ai beaucoup apprécié leur contribution et leur investissement dans ce projet de recherche.

Finalement, je souhaite remercier Jean Philippe Chenel qui m'a apporté son soutien, ainsi que Pierre Luc Fortin qui a su supporté mes sautes d'humeur pendant la période de rédaction.

## PRÉFACE

L'objectif de ce travail était de développer une filière technologique de décontamination du bois traité à l'ACC. La majeure partie des connaissances acquises lors de ce travail ont fait l'objet de publications et de communications.

### **Article publié et/ou acceptés dans une revue avec comité de lecture**

**Janin A.**, J.F. Blais, P. Drogui, F. Zaviska et G. Mercier (2009) Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate waste using electrochemical technology and chemical precipitation. *Hydromet.* 96, 318-326.

**Janin A.**, J.F. Blais, G. Mercier et P. Drogui (2009) Optimization of a chemical leaching process for decontamination of CCA-treated wood waste. *J. Hazard. Mater.* (Accepté pour publication le 30 mars 2009).

**Janin A.**, J.F. Blais, G. Mercier et P. Drogui (2008) Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate treated wood using ion exchange resins and chemical precipitation. *J. Hazard. Mater.* (Accepté pour publication le 15 avril 2009).

### **Article accepté pour conférence avec comité de lecture**

**Janin A.**, J.F. Blais, G. Mercier et P. Drogui (2008) Optimization and economical study of a chemical leaching process for decontamination of CCA-treated wood waste. Canadian Wood Preservation Association 29<sup>th</sup> meeting, 29 octobre 2008, Vancouver (BC).

### **Demande de brevet déposée au Canada**

**Janin A.**, J.F. Blais, G. Mercier et P. Drogui (2008) Process for decontamination of chromated copper arsenate treated wood. Demande formelle de brevet au Canada, No. 2.628.642, 8 avril 2009.

## RÉSUMÉ

Les rejets sans cesse grandissants de déchets de bois traité à l'arséniate de cuivre chromaté (ACC) imposent le développement de nouvelles technologies de traitement et de recyclage, afin d'éviter l'accumulation des déchets de bois traité dans les sites d'enfouissement, ainsi que la dispersion des contaminants dans l'environnement. Le but de cette étude est d'identifier un procédé de lixiviation chimique et de traitement des lixiviats qui permet l'extraction de l'arsenic, du chrome et du cuivre dans le bois traité à l'ACC et qui soit applicable à grande échelle, c'est-à-dire à des coûts d'exploitation compétitifs en comparaison aux autres filières de gestion de ces matériaux contaminés.

Dans un premier temps, les conditions de lixiviation chimique ont été étudiées afin d'optimiser les paramètres tels que le choix du réactif chimique de lixiviation, sa concentration, le ratio solide/liquide, la température, le temps de lixiviation et la taille des particules de bois pour la rémédiation de bois traité à l'ACC. Les résultats démontrent que l'acide sulfurique est un réactif à la fois peu coûteux et très efficace. Les conditions optimales d'opération lors de la lixiviation de bois traité à l'ACC par l'acide sulfurique sont une température de 75°C, avec une concentration de 0.2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et une teneur en solides de 150 g de bois par litre. Dans ces conditions, trois étapes de deux heures de lixiviation successives permettent l'extraction de 99% de l'arsenic et du cuivre, et 91% du chrome, tandis que la concentration d'arsenic dans les lixiviats de tests standards TCLP (*toxic characteristic leaching procedure*) et SPLP (*synthetic precipitation leaching procedure*) est réduite de 86% et 82% respectivement. Ces résultats rapportent une baisse significative du risque de contamination de l'environnement. Les coûts d'opération de l'étape de lixiviation seule sont de 25 \$US par tonne de bois traité (tbt). Ces résultats démontrent la faisabilité de l'étape de décontamination par voie chimique. En effet, la

lixiviation par l'acide sulfurique est une option prometteuse pour une gestion durable des déchets de bois traité à l'ACC.

Dans un deuxième temps, cette étude explore différentes options pour extraire les métaux (As, Cr et Cu) depuis les lixiviats métalliques issus de la rémédiation chimique du bois traité à l'ACC. Tout d'abord, la précipitation-coagulation avec du chlorure ferrique a été testée. Ce traitement, conduit à pH 7 avec de l'hydroxyde de sodium et un polymère anionique (Magnafloc 10), permet d'extraire simultanément 99% de chacun des trois métaux. Ce procédé génère 37 kg de boues sèches par tonne de bois traité, ce qui correspond à une réduction du volume des déchets métalliques de 99.7%. Les coûts d'opération de la lixiviation suivie de la précipitation totale à pH 7 avec NaOH et FeCl<sub>3</sub> ont été estimés à 80\$ US tbt<sup>-1</sup>. Bien que très efficace dans ces conditions, l'emploi combiné de NaOH et FeCl<sub>3</sub> ne permettait toutefois pas de récupérer sélectivement les métaux.

Par la suite, l'extraction et la récupération du cuivre a été étudiée par électrodéposition. Cette technologie est efficace et permet la récupération à la cathode de 99% du cuivre après 90 min de traitement à 10 A. Par contre, l'arsenic a été identifié comme étant un agent perturbateur lors de l'électrodéposition du cuivre. En effet, l'arsenic et le cuivre se déposaient simultanément à la cathode sous forme de Cu<sub>3</sub>As. En revanche, si une précipitation est conduite préalablement à pH 4 avec du chlorure ferrique, il est possible d'éliminer 99% de l'arsenic et 88% du chrome par précipitation, puis de poursuivre par l'électrodéposition du cuivre. Dans ce cas, un réajustement de pH à 1.3 est nécessaire avant l'imposition du courant électrique, ce qui permet l'extraction de 99% du cuivre sous une forme solide et de bonne qualité (pur à 99%). Ce procédé comprenant la lixiviation chimique du bois traité, la précipitation des lixiviats à pH 4, le réajustement de pH



puis l'électrodéposition coûterait environ 101 \$US tbt<sup>-1</sup>, tandis que les revenus de vente du cuivre récupéré sont estimés à 8 \$US tbt<sup>-1</sup>.

L'utilisation de résines échangeuses d'ions a également été étudiée pour l'extraction sélective à la fois du chrome et du cuivre depuis les lixiviats acides issus de la rémédiation du bois traité à l'ACC. Des essais préliminaires en mode cuvée ont révélé que la résine chélatante Dowex M4195 offre une très forte sélectivité pour le cuivre, tandis que la résine cationique forte Amberlite IR120 a une capacité d'échange élevée pour le chrome et le cuivre. La combinaison des résines M4195 et IR120 en colonnes successives permet l'élimination de 96% du cuivre et 68% du chrome. La régénération des résines et leur recyclage a également été étudiée. L'hydroxyde d'ammonium s'est révélé être un éluant très efficace pour le cuivre (94% du cuivre solubilisé depuis la résine chélatante), tandis que l'acide sulfurique à 10% permet de solubiliser 81% du chrome immobilisé sur la résine IR120. Par ailleurs, l'étude de cycles successifs d'adsorption et d'élution des résines M4195 et IR120 a mis en avant la stabilité des capacités d'échange des résines M4195 et IR120 tout au long de cinq cycles de traitement. La détérioration des résines n'a pas été observée après les cinq étapes d'élution. En outre, ces résultats laissent entrevoir une rétention de l'arsenic par diffusion dans les colonnes de résine M4195, ce qui nécessite une adaptation du débit afin d'éviter des problèmes de contamination des éluats de la résine M4195 par l'arsenic. Le traitement successif des lixiviats acides de bois traité à l'ACC par les résines M4195 et IR120 permet l'extraction sélective du cuivre, puis du chrome, tandis que l'arsenic peut être extrait des effluents par précipitation-coagulation avec le chlorure ferrique à pH 5.7. Ce procédé permet l'enlèvement de 99.9% de l'arsenic présent initialement. Au final, les effluents contiennent moins de 1 mg L<sup>-1</sup> d'arsenic, de chrome et de cuivre et peuvent potentiellement être réutilisés à l'étape de lixiviation ou rejetés dans le réseau d'égouts.



# TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	iii
PRÉFACE.....	v
RÉSUMÉ .....	vii
TABLE DES MATIÈRES .....	xi
LISTE DES TABLEAUX.....	xvii
LISTE DES FIGURES .....	xix
LISTE DES ÉQUATIONS .....	xxiii
1. CHAPITRE I : SYNTHÈSE.....	1
1.1. Introduction.....	1
1.2. Revue de littérature.....	3
1.2.1. Généralités concernant l'ACC .....	3
1.2.2. Chimie de l'arsenic, du chrome et du cuivre .....	4
1.2.2.1. Arsenic .....	4
1.2.2.2. Chrome.....	5
1.2.2.3. Cuivre.....	6
1.2.3. Procédé de fixation de l'ACC dans le bois .....	7
1.2.4. Teneurs en métaux dans le bois .....	10
1.2.5. Toxicité des métaux .....	10
1.2.6. Risque de lixiviation naturelle des métaux lors de l'utilisation de bois traité .....	11
1.2.7. Renforcement des législations concernant l'utilisation du bois traité à l'ACC .....	14
1.2.8. Réglementations actuelles et recommandations gouvernementales .....	14
1.2.9. Volume de déchets de bois produits .....	15
1.2.10. Enfouissement des déchets de bois traité.....	17
1.2.11. Incinération des déchets de bois traité .....	18

1.2.12.	Développement durable et perspectives de gestion de déchets de bois traité à l'ACC .....	19
1.2.12.1.	Situation actuelle.....	19
1.2.12.2.	Objectifs d'une gestion adaptée .....	19
1.2.12.3.	Réutilisation des déchets de bois traité .....	20
1.2.12.4.	Collecte, tri et traitement des déchets de bois traités à l'ACC.....	21
1.2.12.5.	Fabrication de compost.....	22
1.2.12.6.	Fabrication de bioéthanol.....	22
1.2.12.7.	Potentiel de revalorisation du cuivre, du chrome et de l'arsenic .....	23
1.2.13.	Rémédiation physique ou biologique des déchets de bois traité.....	24
1.2.13.1.	Électrodialyse.....	24
1.2.13.2.	Traitement thermique.....	25
1.2.13.3.	Biorémédiation.....	25
1.2.14.	Rémédiation chimique des déchets de bois traité .....	27
1.2.14.1.	Réactifs de lixiviation .....	28
1.2.14.2.	Influence de la préparation du bois sur l'extraction chimique.....	32
1.2.14.3.	Influence de la durée d'extraction.....	33
1.2.14.4.	Influence de la température.....	34
1.2.15.	Traitement des effluents métalliques .....	35
1.2.15.1.	Précipitation-coagulation .....	35
1.2.15.2.	Électrodéposition .....	37
1.2.15.3.	Électrodéposition du cuivre .....	38
1.2.15.4.	Électrodéposition du chrome .....	39
1.2.15.5.	Échange d'ions.....	39
1.2.15.6.	Extraction du chrome par résine échangeuse d'ion .....	41
1.2.15.7.	Extraction du cuivre par résine échangeuse d'ion .....	42

1.3.	Objectifs et approche méthodologique .....	45
1.3.1.	Hypothèse de recherche .....	45
1.3.2.	Objectifs spécifiques de recherche.....	45
1.3.2.1.	Décontamination du bois traité à l'ACC.....	46
1.3.2.2.	Traitement des lixiviats de décontamination .....	46
1.3.3.	Originalité du projet.....	47
1.3.4.	Démarche méthodologique .....	48
1.3.4.1.	Lixiviation chimique.....	49
1.3.4.2.	Précipitation chimique .....	50
1.3.4.3.	Extraction sélective du cuivre par électrodéposition .....	51
1.3.4.4.	Extraction sélective du cuivre et du chrome par échange d'ions.....	51
1.4.	Principaux résultats et discussion générale.....	53
1.5.	Conclusions et recommandations .....	66
1.6.	Références.....	68
2.	CHAPITRE II : OPTIMISATION D'UN PROCÉDÉ CHIMIQUE DE LIXIVIATION POUR LA DÉCONTAMINATION DU BOIS TRAITÉ À L'ACC .....	85
2.1.	Abstract.....	88
2.2.	Introduction.....	90
2.3.	Materials and methods.....	92
2.3.1.	Wastes material sampling and preparation .....	92
2.3.2.	Wood characterization .....	93
2.3.3.	Wood decontamination .....	94
2.3.4.	Leaching balance and decontaminated wood characterization.....	95
2.3.5.	Analytical techniques.....	95
2.3.6.	Economic analysis .....	96

2.4.	Results and Discussion .....	96
2.4.1.	Wood characteristics .....	96
2.4.2.	Selection of the leaching reagent .....	97
2.4.3.	Effect of the leaching reagent concentration .....	100
2.4.4.	Effect of total solids concentration .....	101
2.4.5.	Effect of temperature and reaction time.....	101
2.4.6.	Effect of wood particle size .....	102
2.4.7.	Leaching process characteristics.....	103
2.4.8.	Mass balance and wood residue characterization .....	104
2.4.9.	Economic analysis .....	106
2.5.	Conclusion .....	107
2.6.	References.....	108
3.	CHAPITRE III : RÉCUPÉRATION SÉLECTIVE DES MÉTAUX DES LIXIVIATS DE BOIS TRAITÉ PAR ÉLECTROCHIMIE ET PRÉCIPITATION .....	125
3.1.	Abstract.....	128
3.2.	Introduction.....	130
3.3.	Materials and methods .....	133
3.3.1.	CCA-treated wood leachate production.....	133
3.3.2.	Chemical precipitation and coagulation.....	133
3.3.3.	Chemical equilibrium modelling .....	135
3.3.4.	Electrochemical treatment .....	135
3.3.5.	Analytical techniques.....	136
3.3.6.	Economic analysis .....	137
3.4.	Results and discussion .....	138
3.4.1.	Characteristics of the CCA wood leachates.....	138
3.4.2.	Chemical coagulation.....	138

3.4.2.1.	Metals removal from synthetic solutions.....	138
3.4.2.2.	Metal removal from wood leachates.....	141
3.4.3.	Selective recovery of metals using electrochemical treatment and chemical coagulation.....	143
3.4.3.1.	Copper electrolytic deposition study .....	143
3.4.3.2.	Chemical coagulation prior to electrolytic deposition for selective recovery of copper .....	147
3.4.4.	Economic aspect .....	148
3.5.	Conclusion .....	149
3.6.	References.....	151
4.	CHAPITRE IV : RÉCUPÉRATION SÉLECTIVE DES MÉTAUX DES LIXIVIATS DE BOIS TRAITÉ PAR RÉSINES ÉCHANGEUSES D'IONS ET PRÉCIPITATION.....	169
	Abstract .....	172
	Keywords .....	172
	Nomenclature.....	173
4.1.	Introduction.....	174
4.2.	Materials and methods.....	176
4.2.1.	CCA-treated wood leachate production.....	176
4.2.2.	Ion exchange resins capacity study.....	177
4.2.2.1.	Batch tests.....	178
4.2.2.2.	Column tests.....	178
4.2.3.	Coagulation-precipitation .....	180
4.2.4.	Analytical techniques.....	180
4.3.	Results and discussion .....	181
4.3.1.	Characteristics of the CCA-treated wood leachates.....	181

4.3.2.	Batch ion exchange equilibrium .....	181
4.3.2.1.	Removal of metals from a synthetic solution .....	181
4.3.2.2.	Application to the wood leachates .....	183
4.3.3.	Column tests.....	183
4.3.3.1.	Sorption.....	183
4.3.3.2.	Elution.....	184
4.3.3.3.	Sorption and elution cycles.....	186
4.3.4.	Process design.....	188
4.4.	Conclusion .....	188
	Acknowledgments.....	189
	References.....	190
5.	ANNEXE 1 .....	205



## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Pourcentage d'enlèvement du cuivre, du chrome et de l'arsenic par traitement chimique .....	30
Tableau 1.2	Évaluation des capitaux et des coûts d'opération de procédés de traitement d'effluents industriels (Agrawal <i>et al.</i> 2006).....	36
Table 2.1	Extraction yields of As, Cr and Cu by chemical remediation, as reported in the literature .....	112
Table 2.2	Metal concentrations ( $\text{mg L}^{-1}$ ) in leachates from TCLP, SPLP and tap water leaching tests on CCA-treated wood.....	113
Table 2.3	Maximum yields of metal extraction (%) and associated chemical costs by leaching with various reagents* .....	114
Table 2.4	DOC concentrations in leachates after 6 and 12 h of reaction at various temperatures (25, 50 and 75°C).....	115
Table 2.5	Metal solubilization ( $\text{mg L}^{-1}$ ) based on ground and unground wood of various particle sizes .....	116
Table 2.6	TCLP, SPLP and tap water leaching test ( $\text{mg L}^{-1}$ ) results for CCA-treated wood and decontaminated wood.....	117
Table 2.7	Economic analysis of the CCA-treated wood decontamination process.....	118
Table 3.1	CCA treated wood leachate characteristics.....	156
Table 3.2	Sludge volume, dry sludge weight, and soluble metal concentrations in 75°C CCA treated wood leachates for various Magnafloc 10 concentrations after coagulation-precipitation with ferric chloride and NaOH. $[\text{FeCl}_3] = 11 \text{ mM}$ ; $\text{pH} = 7$ ; produced leachate volume = 5 567 L/t treated wood.....	157

Table 3.3	Metal concentrations and removal yields from CCA-treated wood leachates after coagulation at pH = 4. [FeCl <sub>3</sub> ] = 11 mM; [Magnafloc] = 5 mg/L; samples collected from filtrate.....	158
Table 3.4	Economic analysis of the leaching and pH = 7 total precipitation (L+ TP) process and the leaching followed by pH = 4 precipitation and electrolytic deposition (L+ P + ED) process .....	159

## LISTE DES FIGURES

Figure 1-1	Diagramme de Pourbaix de l'arsenic d'après d'après Takeno (2005).....	5
Figure 1-2	Diagramme de Pourbaix du chrome d'après Takeno (2005) .....	6
Figure 1-3	Diagramme de Pourbaix cuivre d'après Takeno (2005) .....	7
Figure 1.4	Modèle d'un « cluster » Cr/As. L'oxygène est présenté en rouge, le chrome en vert, le carbone en gris, l'hydrogène en blanc et l'arsenic en rose .....	9
Figure 1-5	Évolution du volume de déchets de bois traité à l'ACC au cours du temps au Canada d'après (Cooper 2003) .....	16
Figure 1-6	Diminution des teneurs résiduelles en métaux selon le temps d'extraction (a) dans les sciures et (b) dans les copeaux lors d'une extraction par l'oxalate de sodium à 75°C (1 g de bois dans 20 mL) d'après (Kakitani <i>et al.</i> 2006) .....	33
Figure 1-7	Effet de la durée d'extraction sur l'élimination de l'ACC du bois par le peroxyde d'hydrogène à 10% à 50°C d'après (Kazi et Cooper 2006).....	34
Figure 1-8	Influence de la température sur l'extraction de l'ACC du bois durant 2 h par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> à 10% d'après (Kazi et Cooper 2006) .....	35
Figure 1-9	a) Groupement fonctionnel acide iminodiacétique. b) Groupement fonctionnel Bis-picolyamine (®- symbolise la structure polymérique de la résine) .....	41
Figure 1-10	Élution de Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> et Mn <sup>2+</sup> depuis une colonne de résine Dowex M4195, éluant premièrement avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 M) puis NH <sub>4</sub> OH (4 M) (Débit = 2 mL min <sup>-1</sup> , température = 25.8°C). Résultats tirés de (Diniz <i>et al.</i> 2005) .....	44
Figure 1-11	Schéma du montage réalisé pour les tests d'échanges d'ions en mode continu .....	52

Figure 1-12	Schéma de procédé incluant l'étape de lixiviation suivi des trois filières possibles de traitement des lixiviats avec ou sans recyclage des métaux .....	65
Figure 2-1	As, Cr and Cu solubilization from CCA-treated wood after sulphuric-acid leaching. Leaching conditions: wood content = 50 g L <sup>-1</sup> , T = 25°C, reaction time = 22 h, wood particle size from 0.5 to 2 mm .....	119
Figure 2-2	As, Cr and Cu solubilization and extraction rates from CCA-treated wood after sulphuric acid leaching at various total solids (wood) concentration. Leaching conditions: 0.2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , T = 25°C, reaction time = 22 h, wood particle size from 0.5 to 2 mm .....	120
Figure 2-3	Kinetics of As, Cr and Cu solubilization from CCA-treated wood during sulphuric acid leaching at various temperatures (25, 50 and 75°C). Leaching conditions: wood content = 150 g L <sup>-1</sup> , 0.2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , wood particle size from 0.5 to 2 mm .....	121
Figure 2-4	Metal concentrations versus DOC in leachates. Leaching conditions: wood content = 150 g L <sup>-1</sup> , 0.2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , T = 75°C, particle size from 0.5 to 2 mm .....	122
Figure 2-5	Mass balance in process No. 3. Leaching conditions: wood content = 150 g L <sup>-1</sup> , 0.2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , T = 75°C, reaction time = 2 h, particle size from 0.5 to 2 mm, three leaching and three washing steps.....	123
Figure 3-1	Arsenic, chromium and copper removal in mono- and tri-metallic synthetic solutions by coagulation-precipitation with ferric chloride and NaOH. [FeCl <sub>3</sub> ] = 17 mM; no settling; sample collected from supernatant; initial concentrations in mono-metallic solutions: [As] <sub>0</sub> = 793 mg/L; [Cr] <sub>0</sub> = 517 mg/L; [Cu] <sub>0</sub> = 515 mg/L;	

initial concentrations in tri-metallic solutions: $[As]_0 = 805 \text{ mg/L}$ ; $[Cr]_0 = 540 \text{ mg/L}$ ; $[Cu]_0 = 523 \text{ mg/L}$ .....	160
Figure 3-2 MINEQL simulations results for soluble iron and arsenic and solids $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ and $Fe(OH)_3$ and comparison with experimental results .....	161
Figure 3-3 Effect of pH on arsenic, chromium and copper removal yields from CCA- treated wood leachates by coagulation-precipitation with ferric chloride and NaOH. $[FeCl_3] = 17 \text{ mM}$ ; settling time = 24 h; sample collected from supernatant; $[As]_0 = 685 \text{ mg/L}$ ; $[Cr]_0 = 694 \text{ mg/L}$ ; $[Cu]_0 = 438 \text{ mg/L}$ .....	162
Figure 3-4 Effect of ferric chloride concentration on arsenic, chromium and copper removal yields from CCA-treated wood leachates by coagulation-precipitation with ferric chloride and NaOH. pH = 7; settling time = 24 h; sample collected from supernatant; $[As]_0 = 685 \text{ mg/L}$ ; $[Cr]_0 = 694 \text{ mg/L}$ ; $[Cu]_0 = 438 \text{ mg/L}$ .....	163
Figure 3-5 Copper removal from 25°C CCA-treated wood leachates by electrodeposition at 1, 2, 4 and 10 A. $pH_i = 1.3$ ; $[Cu]_0 = 303 \text{ mg/L}$ .....	164
Figure 3-6 SEM picture of the black deposit on electrode. Picture size: 1 024 × 768 pixels; magnification: 2 722 x.....	165
Figure 3-7 Copper and arsenic removal from synthetic solutions during electrodeposition. Time = 90 min; I = 10 A ; $[Cu]_0 = 357 \text{ mg/L}$ .....	166
Figure 3-8 Copper electrodeposition yield in leachates at various values of pH. Time = 90 min; I = 10A; Initial Cu concentration varies from 185 to 306 mg/L.....	167
Figure 3-9 Coagulation-precipitation process followed by pH adjustment and electrochemical treatment for metals removal from 25°C CCA-treated wood leachates. pH = 4; $[FeCl_3] = 11 \text{ mM}$ ; [Magnafloc 10] = 5 mg/L.....	168

Fig. 4-10. Exchange isotherms of (a) $\text{Cr}^{3+}$ and (b) $\text{Cu}^{2+}$ with IRC748, M4195 and IR120 exchangers (monometallic synthetic solution containing (a) $[\text{Cr}]_0 = 48.9 \text{ mg l}^{-1}$ and (b) $[\text{Cu}]_0 = 518 \text{ mg l}^{-1}$ ; reaction time = 24 h).....	198
Fig. 11-3. Breakthrough curves of chromium out of a series of four IR120 columns ( $C_0 = 450 \text{ mg l}^{-1}$ ; column volume = 56 ml; BV = 224 ml; $[\text{As}]_0 = 579 \text{ mg l}^{-1}$ ; $[\text{Cu}]_0 = 5.1 \text{ mg l}^{-1}$ ). .....	200

## LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1.1	Solubilisation du cuivre par un agent complexant (EDTA-H) : .....	27
Équation 1.2	Réaction de précipitation : $M^{n+} + n(OH)^- \leftrightarrow M(OH)_n \downarrow$ .....	35
Équation 1.3	Réduction cathodique : $M^{x+}_{(aq)} + x e^- \rightarrow M_{(s)}$ .....	38
Équation 1.4	Oxydation anodique : $2OH^- \rightarrow O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$ .....	38
Équation 3.1	Reduction of metallic species: $M^{n+}_{(aq)} + ne^- \rightarrow M_{(s)}$ .....	132
Équation 3.2	$2H_2O + AsO_4^{3-} + Fe^{3+} \rightarrow FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ .....	139
Équation 3.3	$Cr(OH)_2^+ + H_2O \rightarrow H^+ + Cr(OH)_3$ .....	140
Équation 3.4	$Cu^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2H^+ + Cu(OH)_2$ .....	140
Équation 3.5	$3Cu^{2+} + 2AsO_4^{3-} + 2H_2O \rightarrow Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$ .....	141
Équation 3.6	$Cu^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow CuCrO_4$ .....	141
Équation 3.7	$Cr^{3+} + AsO_4^{3-} \rightarrow CrAsO_4$ .....	141
Équation 3.8	$3Cu_{(s)} + As_{(s)} \rightarrow Cu_3As_{(s)}$ .....	146
Équation 3.9	$3Cu^{2+} + HAsO_2 + 3H^+ + 9e^- \rightarrow Cu_3As + 2H_2O$ .....	146





# **1. CHAPITRE I : SYNTHÈSE**

## **1.1. Introduction**

Le bois exposé aux conditions extérieures est sujet à la dégradation par divers organismes vivants dont les insectes et certains champignons. L'imprégnation du bois avec des substances chimiques, à des fins de préservation, retarde ou empêche sa destruction par ces agents. Depuis les années 1970, l'arséniate de cuivre chromaté (ACC) a été très largement utilisé en Amérique du Nord et dans le monde en tant qu'agent de préservation du bois. En outre, il est reconnu maintenant que l'utilisation de l'ACC est dangereuse pour l'environnement, ainsi que pour les êtres humains. Certains composés d'arsenic et de chrome sont notamment cancérigènes.

À l'heure actuelle, l'utilisation d'ACC pour la préservation du bois est réduite dans les industries et est interdite en usages résidentiels à cause des risques qu'elle comporte, mais les problèmes concernant la gestion des millions de tonnes de déchets de bois traité à l'ACC produits par année persistent. En revanche, quelque soit la teneur en métaux ou les risques de lixiviation associés à ces déchets, les déchets de bois sont, dans tous les cas, exclus du règlement québécois sur les matières résiduelles dangereuses. Par conséquent, l'enfouissement et l'incinération sont actuellement les modes de disposition majoritaires même s'ils comportent de forts risques de dissémination des contaminants dans l'environnement par lixiviation à partir du bois ou des cendres.

À cause des fortes teneurs en arsenic, chrome et cuivre, la décontamination des déchets de bois traité à l'ACC est devenue une priorité. En outre, il n'existe pas, pour le moment, de filière de traitement et de décontamination de ce type déchets à grande échelle. Plusieurs technologies de décontamination du bois traité à l'ACC, soit par lixiviation chimique, bio-rémediation,

électrodialyse ou traitement thermique ont été évaluées en laboratoire, mais aucune d'entre elle n'a vu le jour sur le marché. Le manque d'efficacité et/ou le coût de ces procédés est, bien souvent, un obstacle à leur développement. Pour cette raison, il est impératif de poursuivre des études visant l'amélioration des procédés de décontamination de ces déchets.

Par ailleurs, à l'heure du développement durable, de nombreux efforts sont menés pour développer des filières de gestion intelligente incluant la revalorisation et la réutilisation des déchets. Le recyclage est devenu un des axes prioritaires des politiques environnementales. Le bois traité à l'ACC, étant avant tout du bois, a un fort potentiel de revalorisation. Par conséquent, l'objectif de cette recherche est de développer un procédé de décontamination du bois usagé traité à l'ACC qui permet son recyclage et qui soit à la fois simple et peu coûteux.

Les technologies testées dans le cadre de ce projet sont la lixiviation, la coagulation-précipitation, l'électrodéposition ainsi que l'échange d'ion. Par ailleurs, cette étude entend démontrer la faisabilité d'implantation de ce procédé à plus grande échelle grâce à une étude économique.

Pour simplifier la discussion, le terme « métaux » désigne le chrome, le cuivre et l'arsenic, même si ce dernier est un métalloïde et non un métal.

## **1.2. Revue de littérature**

### **1.2.1. Généralités concernant l'ACC**

L'utilisation de traitements chimiques pour augmenter la durée de service du bois date du début du 20<sup>ème</sup> siècle. Ces traitements permettent de protéger le bois contre l'attaque des insectes, des champignons, de l'humidité et du soleil. Le brevet proposant la première formulation de l'arséniate de cuivre chromaté, ou ACC, a été déposé par Sonti et Dehra (1938) en Inde. Aujourd'hui, la formulation la plus courante est appelée ACC de type C et contient 19% d'oxyde de cuivre ( $\text{CuO}_2$ ), 50% d'oxyde de chrome ( $\text{CrO}_3$ ) et 31% d'oxyde d'arsenic ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ) (Tascioglu 1997). Le cuivre est utilisé pour ses propriétés fongicides et son efficacité contre la pourriture molle, il donne une coloration verte au bois traité. L'arsenic est insecticide (insectes xylophages) et le chrome agit comme agent fixateur pour aider l'immobilisation de l'arsenic et du cuivre dans le bois.

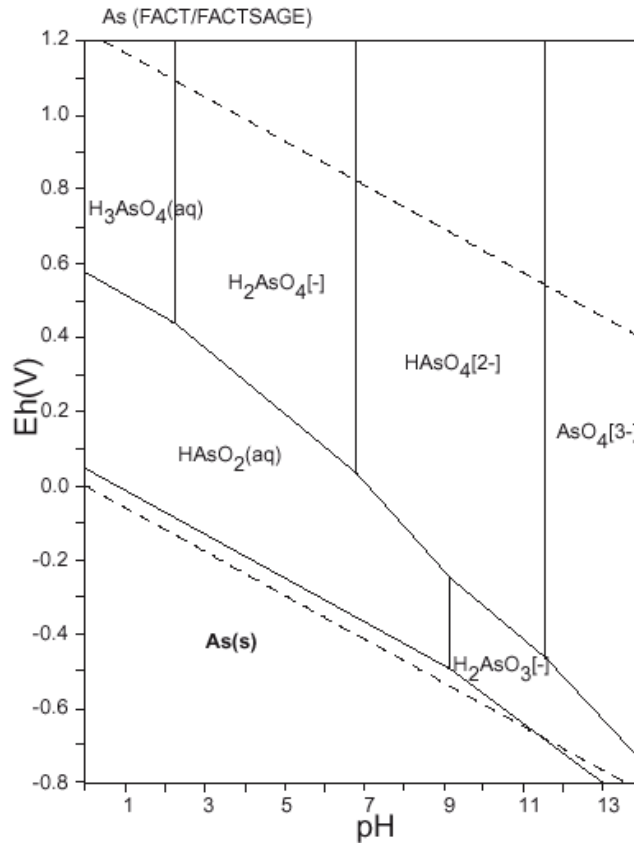
La durée de vie moyenne du bois traité à l'ACC-C est de 20 à 50 ans. Grâce à ses performances, son coût modique et sa facilité d'exploitation, l'ACC est un traitement de choix depuis les années 50 pour de nombreuses applications. En 1999, le bois traité à l'ACC représentait 90% du bois traité au Canada (Environnement Canada 2001). Dans l'industrie, le bois traité à l'ACC est utilisé pour la fabrication de poteaux, piquets, pilotis de quai, silos tandis qu'il est utilisé dans les résidences privées pour construire des patios, chalets, abris, balustrades, escaliers, tables d'extérieur, etc. Les ouvrages publics tels que les poteaux de téléphones et d'électricité, les garde-fous d'autoroutes, les escaliers, les trottoirs de bois, etc. sont communément faits de bois traité à l'ACC. Clausen (2004) estiment que 20 millions de mètres cubes de bois sont traités tous les ans avec l'ACC à travers le monde. D'après Morris et Wang (2006), la majorité du bois traité au Canada provient de la famille des épinettes-pins-sapins.

## 1.2.2. Chimie de l'arsenic, du chrome et du cuivre

### 1.2.2.1. Arsenic

Le numéro atomique de l'arsenic est 33, son symbole chimique est As. Sa masse molaire est de 74.922 g mol<sup>-1</sup> et sa configuration électronique à l'état fondamental est [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>3</sup>. L'arsenic possède les propriétés d'un « métalloïde », mais sera communément appelé « métal » dans ce manuscrit par soucis de simplicité. Son nom vient du latin *arsenicum*, tiré du grec *arsenikon* (« qui dompte le mâle ») en raison de sa forte toxicité (Wikipédia 2008). Les degrés d'oxydation de l'arsenic les plus courants sont l'arsénite As(III), l'arséniat As(V) et l'As(-III). Les formes organiques majoritaires sont le monométhylarsenic et l'acide diméthylarsinique. Les espèces d'arsenic (III) inorganiques incluent : H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> (acide arsénieux), H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Les espèces d'arsenic (V) inorganiques incluent : H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> (acide arsénique), H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. L'arsénite (As(III)) est plus mobile et beaucoup plus toxique que l'arséniat (As(V)). L'arsenic existe également sous forme gazeuse AsH<sub>3</sub> (arsine) très toxique et sous forme d'arséniures telles que l'arséniure de gallium (GaAs) ou l'arséniure d'indium (InAs).

À fort potentiel d'oxydoréduction, la forme pentavalente prédomine et à pH neutre la forme H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> prédomine (Figure 1.1). Dans un milieu plus réducteur, les espèces d'arsenic (III) sont majoritaires et l'arsine peut se former en conditions très réductrices.

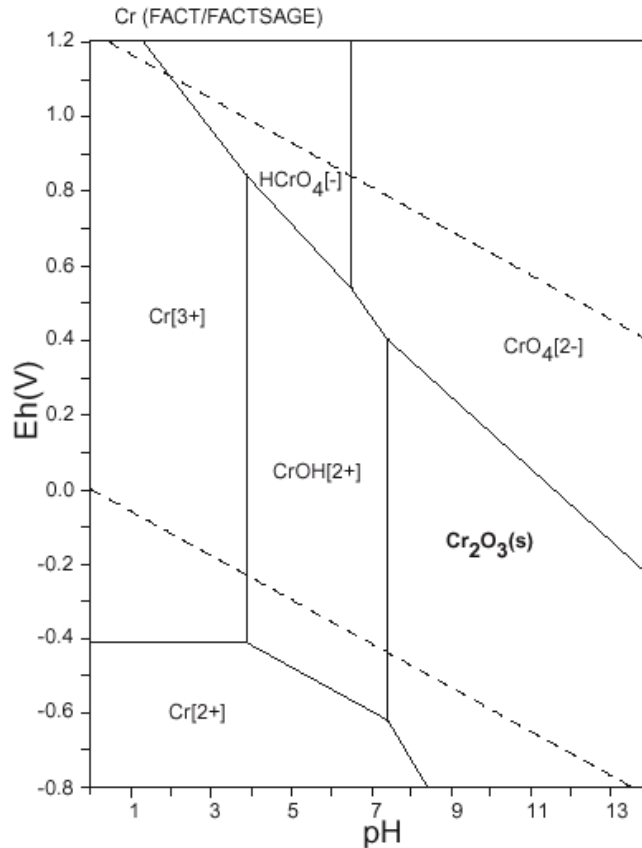


**Figure 1.1 Diagramme de Pourbaix de l'arsenic d'après d'après Takeno (2005)**

### 1.2.2.2. Chrome

Le chrome est un métal de transition dont le numéro atomique est le 24 et le symbole Cr. Sa configuration électronique à l'état fondamental est  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$  tandis que sa masse atomique est de  $51.996 \text{ g mol}^{-1}$ . Le chrome peut exister sous état d'oxydation 0, +2, +3, +4 et +6. En revanche, seules les formes oxydées trivalentes et hexavalentes sont pertinentes dans le cas de bois traité. La Figure 1.2 illustre les formes de chrome en fonction des conditions de pH et d'oxydo-réduction. Les espèces de chrome (III) incluent :  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ . Les espèces de chrome (VI) incluent :  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{NaCrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

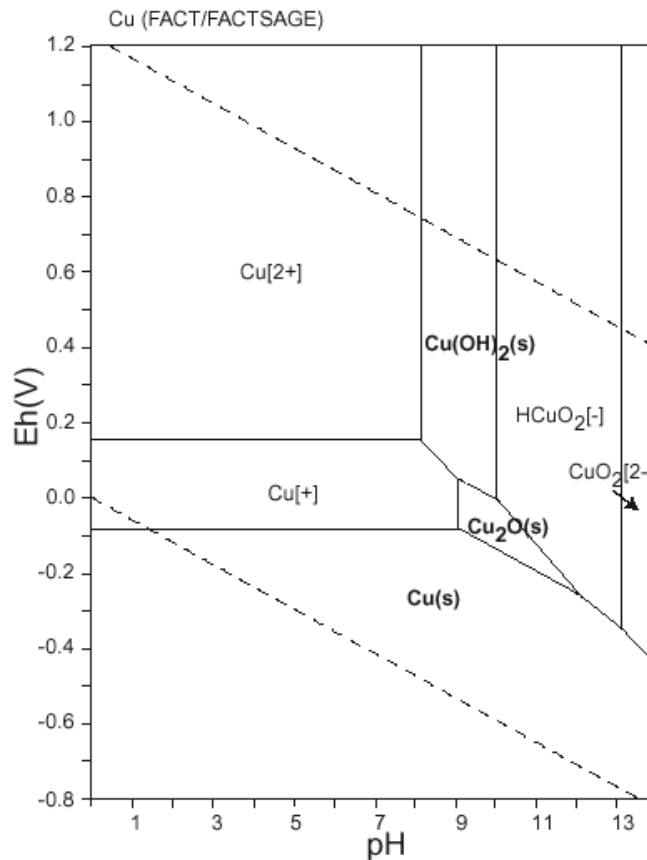


**Figure 1.2 Diagramme de Pourbaix du chrome d'après Takeno (2005)**

### 1.2.2.3. Cuivre

Le cuivre est également un métal de transition avec un numéro atomique de 29. Sa configuration électronique à l'état fondamental est de  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ . Sa masse molaire est de  $63.546 \text{ g mol}^{-1}$ . Le cuivre existe sous trois états d'oxydation : 0, +1 et +2. Le cuivre (II) est plus stable en solution aqueuse que le cuivre (I). Le cuivre peut former, entre autre, des oxydes et sulfites ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,

CuS, Cu<sub>2</sub>S) et des composés halogénés (CuCl<sub>2</sub>, CuBr<sub>2</sub>, CuCl, CuBr). Le cuivre (II) existe aussi sous forme de Cu(OH)<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(SO<sub>4</sub>) et Cu(CO<sub>3</sub>). Quelques complexes de cuivre (III) ont été parfois observés. La Figure 1.3 montre la répartition des formes de cuivre selon les conditions de pH et d'oxydo-réduction.



**Figure 1.3 Diagramme de Pourbaix cuivre d'après Takeno (2005)**

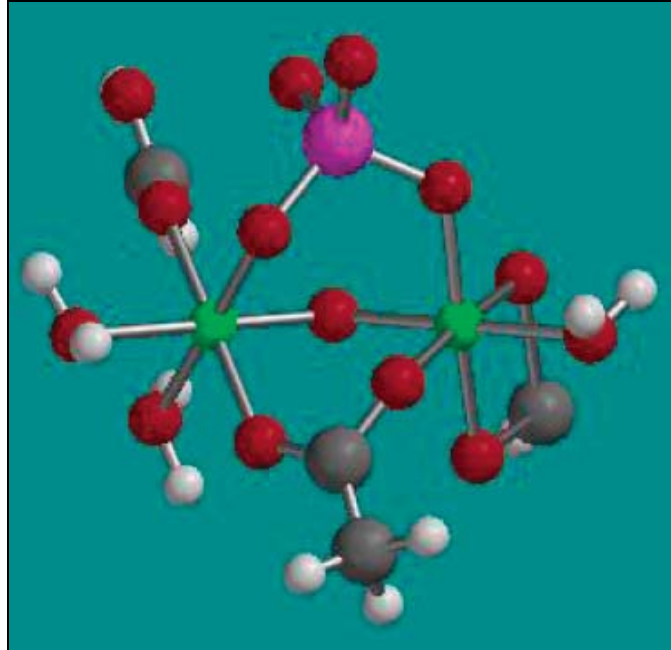
### 1.2.3. Procédé de fixation de l'ACC dans le bois

En Amérique du Nord, l'ACC est appliqué sur le bois selon des procédés d'imprégnation sous pression en autoclave. Le mécanisme de fixation de l'ACC dans le bois est dirigé par la

réduction du chrome (VI) en chrome (III) (Townsend *et al.* 2005). La réduction du chrome est possible grâce à la présence de lignine et de carbohydrates (Tascioglu 1997). Les extraits de bois, tels que les acides gras et résiniques, les composés phénoliques sont également impliqués dans la réduction du chrome (VI) (Bull 2001). La consommation de protons  $H^+$  provoque une augmentation du pH. Cette augmentation encourage à son tour la précipitation des matériaux inorganiques, la fixation du  $Cu^{2+}$  et  $Cr^{3+}$  sur les groupements donneurs du bois, puis la formation de « clusters » chrome-arsenic (Bull *et al.* 2000).

Plusieurs auteurs ont cherché à déterminer les formes chimiques du chrome, arsenic et cuivre dans le bois traité. Le complexe  $CrAsO_4^-$ , où l'arsenic est à l'état d'oxydation (III), serait formé après réduction du chrome (VI) (Waldron 2005). Il est possible aussi qu'il s'agisse d'un précipité de la forme  $CrAsO_4 \cdot nH_2O$  (Bull *et al.* 2000). Le chrome (III) semble également être présent sous la forme d'hydroxydes ou de carbonates de chrome (Nico *et al.* 2006) ou complexé par la lignine sous la forme  $CrO_4^{2-}$  (Bull *et al.* 2000; Hingston *et al.* 2001). Grâce à une étude poussée des spectres EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) et XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure), Nico *et al.* (2004) ont identifié la structure la plus probable du complexe d'arsenic (V) et de chrome (III) présent dans le bois après fixation de l'ACC. Cette structure est présentée en Figure 1.4. Dans ce modèle, les oxygènes donneurs sont représentés par des molécules d'eau et d'acétate, mais en réalité il s'agit probablement d'eau et d'oxygène provenant des composantes intrinsèque du bois. En revanche, d'après la revue de littérature de Hingston *et al.* (2001), 10% du chrome serait présent sous forme hexavalent dans le bois traité mais Song *et al.* (2006) ont mesuré, après digestion alcaline, seulement 0.7 à 4.0% de chrome hexavalent dans des morceaux de bois traité neuf, et 0.7 à 7.1% dans des morceaux de bois traité âgé.





**Figure 1.4** Modèle d'un « cluster » Cr/As. L'oxygène est présenté en rouge, le chrome en vert, le carbone en gris, l'hydrogène en blanc et l'arsenic en rose

Par ailleurs, une étude du bois traité à l'ACC par EXAFS n'identifie aucune évidence d'un cluster Cu/As dans le bois (Bull et al. 2000). Ces auteurs, de même que Hingston *et al.* (2001), concluent que le cuivre est fixé directement sur le bois par précipitation et par complexation avec la lignine et la cellulose du bois, sans interactions évidentes avec le chrome et l'arsenic présents simultanément.

La distribution des métaux dans le bois est hétérogène. En effet, La concentration en métaux diminue avec la profondeur dans le bois. Le cœur de la pièce de bois contient généralement très peu de métaux.

#### **1.2.4. Teneurs en métaux dans le bois**

La teneur en métaux dépend de la formulation initiale de l'ACC utilisé. Chirenje *et al.* (2003) parlent de rétention variant entre 4 et 40 kg ACC m<sup>-3</sup> de bois selon le type d'applications auxquelles est destiné le bois. S'il s'agit de bois d'extérieur terrestre, les valeurs de rétention oscillent autour de 4 kg ACC/m<sup>3</sup>. En revanche, si le bois est en contact continu avec l'eau, les valeurs de rétention visées sont de 6.4 kg ACC m<sup>-3</sup> voire même de 12 à 40 kg ACC m<sup>-3</sup> s'il s'agit de contact avec de l'eau de mer.

Song *et al.* (2006) ont mesuré entre 0.001 et 15.8 g Cr kg<sup>-1</sup> de bois traité dans le bois neuf (analyse par ICP-AES après digestion par acides forts et peroxyde). Kazi *et al.* (1998) ont mesuré 0.2 g Cu kg<sup>-1</sup>, 0.4 g Cr kg<sup>-1</sup> et 0.6 g As kg<sup>-1</sup> dans des sciures de pin traité neuf (type C), déterminé par fluorescence à rayons-X (XRF) des sciures. En outre, après dissolution complète de bois traité neuf (pruche de l'ouest) par HNO<sub>3</sub>, Kakitani *et al.* (2006) ont mesuré des teneurs de 3.69 g Cu kg<sup>-1</sup>, 3.89 g Cr kg<sup>-1</sup> et 6.12 g As kg<sup>-1</sup> par XRF.

#### **1.2.5. Toxicité des métaux**

Certains composés de l'arsenic sont cancérigènes et peuvent provoquer des cancers de la peau, du foie, des poumons, des reins, de la vessie (Brown et Ross 2002; Gebel 1997; Ng *et al.* 2003). Ce métal est capable d'interagir avec les groupements sulfhydriles des protéines et enzymes (Duker *et al.* 2005) et peut provoquer une multitude d'effet non cancéreux, tels que des problèmes de peau ou du système circulatoire, ou encore, d'augmenter le risque de cancer (Ng *et al.* 2003). L'arsenic peut également engendrer des troubles des systèmes cardiovasculaire, nerveux, gastro-intestinal et génital (Graeme et Pollack 1998; Mandal et Suzuki 2002) ou du système immunitaire (Duker *et al.* 2005). De plus, l'arséniate a une structure similaire au

phosphore et peut interagir dans l'organisme à la place de ce nutriment, ce qui engendre, entre autre, une accumulation d'arsenic dans les os.

Le chrome hexavalent est également dangereux pour la santé et est classé parmi les composés cancérigènes pour l'être humain d'après Santé Canada (Environnement Canada et Santé Canada 1994). L'USEPA indique que le chrome peut provoquer des dommages à long terme sur le foie, la circulation rénale, les tissus nerveux et provoquer des irritations de la peau. D'autres études rapportent qu'il peut provoquer des cancers des poumons, des irritations nasales, des ulcères, de l'asthme et affecter le système immunitaire (Cieslak-Golonka 1996; Shrivastava *et al.* 2002), mais ces auteurs rapportent aussi que certains sels de chrome (III) sont bénéfiques pour les animaux et être humains et sont parfois utilisés comme suppléments nutritionnels. La toxicité du chrome (VI) pour les êtres vivants semble due à sa forte capacité d'oxydation et de corrosion.

Le cuivre est avant tout un nutriment nécessaire au bon fonctionnement des êtres vivants. En revanche, en trop forte quantité le cuivre peut provoquer des dommages au foie et aux reins (USEPA 2006).

#### **1.2.6. Risque de lixiviation naturelle des métaux lors de l'utilisation de bois traité**

Les métaux contenus dans le bois traité à l'ACC sont susceptibles à la lixiviation. Avec une formulation de type C, l'arsenic est lixivié plus rapidement lors de l'utilisation, suivi du cuivre, puis du chrome, alors que le chrome est pourtant l'élément présent en plus grande quantité dans la formulation (Chirenje *et al.* 2003). Le taux de lixiviation est très élevé dans les premiers mois suivant la production du bois traité à l'ACC, puis diminue au fur et à mesure des années tandis que la concentration en métaux dans la couche périphérique du bois diminue. En service, le

cuiivre contenu dans le bois traité semble migrer de l'intérieur vers la périphérie du bois, à travers les cellules par des mécanismes électrolytiques (Hingston *et al.* 2001).

Le bois traité en contact avec le sol provoque une hausse des teneurs en arsenic, cuivre et chrome dans l'environnement immédiat du morceau de bois traité. Au pied de barrières d'autoroutes, Stilwell et Graetz (2001) ont mesuré des teneurs en arsenic vingt fois supérieures aux teneurs normales de ce sol, tandis que Zagury *et al.* (2003) ont observé des teneurs maximales en As, Cr et Cu de 410, 287 et 1460 mg kg<sup>-1</sup> dans des sols adjacents à des poteaux traités à l'ACC. D'après Zagury *et al.* (2008), la majorité de l'arsenic (78%) présent dans les échantillons prélevés à proximité de poteaux de bois traités à l'ACC sont sous forme d'As(V). Chirenje *et al.* (2003) ont observé que les teneurs en arsenic atteignent 23 mg kg<sup>-1</sup> de sol au pied de patio de bois traité au lieu de 3 mg As kg<sup>-1</sup> de sol à 1.5 m de cette structure. De même, Solo-Gabriele *et al.* (2003) ont mesuré 28.5 mg kg<sup>-1</sup> d'arsenic au lieu de 1.5 mg As kg<sup>-1</sup>. Une autre équipe de recherche en Floride a analysé des sols au dessous de patios de bois traité au CCA. Ces sols contenaient respectivement 21, 3 et 6 fois plus d'arsenic, de chrome et de cuivre entre 0 et 20 cm de profondeur que ce que ces sols contiennent normalement (Townsend *et al.* 2003). L'arsenic est donc mobile et semble se disséminer plus rapidement dans le sol que le cuivre et le chrome (Kim *et al.* 2007).

En revanche, l'humidité et le type de sol influence la quantité de métaux lixiviés et leurs migration dans le sol. En effet, plus l'humidité du sol est élevée, plus il y a de risques de lixiviation (Garcia-Valcarcel et Tadeo 2007). D'autre part, les sols sablonneux favorisent la migration de l'arsenic (Zagury 2007). Khan *et al.* (2006) ont construit des pontons extérieurs en bois traité, puis ont mesuré les teneurs en métaux des eaux collectées en dessous des pontons à 0.7 m de profondeur dans un sol sablonneux. Après un an, l'eau collectée contenait 18 µg L<sup>-1</sup>

sous le ponton de bois traité, alors que la concentration initiale était de  $3 \mu\text{g L}^{-1}$ . Le même type d'étude avec des pontons de bois contrôlés pendant trois ans a également mis en évidence une élévation significative de la concentration en arsenic à la fois dans le sol environnant et l'eau interstitielle (Shibata *et al.* 2007). Il existe donc un risque de migration des métaux vers les eaux souterraines. Par ailleurs, l'utilisation de bois traité à l'ACC en contact avec des eaux de surfaces provoque des dommages sur l'environnement aquatique (Edwin *et al.* 2006).

Le relargage des métaux à partir du bois traité est un phénomène bien connu. Elles peuvent être dues à plusieurs mécanismes comme la lixiviation par les eaux de pluies ou les eaux marines, les coulures, la dispersion de sciures de bois traité, la décomposition du bois vieillissant (Solo-Gabriele *et al.* 2004). Le type de bois, le mode de traitement, le taux de rétention initial, la taille et le volume des pièces de bois, la perméabilité du bois, le pH des pluies, la température et le degré d'exposition au soleil sont autant de facteurs qui influencent la lixiviation des métaux du bois (Moghaddam 2002). Lors de tests de laboratoire simulant la lixiviation accélérée par l'eau de pluie, Cui (2004) a observé que 28%, 0.5% et 6% de l'arsenic, du chrome et du cuivre initialement contenus dans du bois traité sont perdus par le bois. Une étude de Townsend *et al.* (2004) montre que dans 11 des 13 échantillons étudiés de bois neuf traité à l'ACC de type C, les teneurs en arsenic des lixiviats issus de tests TCLP dépassent les valeurs au-delà desquelles un déchet est considéré dangereux (définies à  $5 \text{mg L}^{-1}$  aux États-Unis et au Québec).

En outre, l'arsenic lixivié depuis le bois jeune serait composé d'arsenic (V) en quasi-totalité tandis que dans le cas de bois vieilli, les teneurs en arsenic (III) seraient particulièrement significatives (Solo-Gabriele *et al.* 2004). Khan *et al.* (2004) évoquent la possible conversion de l'arsenic (V) en arsenic (III) au fil des années par des phénomènes biologiques ou physico-chimiques selon les conditions du milieu.

### **1.2.7. Renforcement des législations concernant l'utilisation du bois traité à l'ACC**

Depuis que les dangers associés à la présence de bois traité à l'ACC ont été reconnus, la réglementation encadrant la production et l'utilisation de l'ACC a été durcie. Les 12 février et 3 avril 2002, l'USEPA (United State Environmental Protection Agency) et l'ARLA (Agence de Réglementation de la Lutte Antiparasitaire) ont respectivement annoncé que l'ACC ne sera plus utilisé aux États-Unis ni au Canada pour la préservation du bois de construction des structures pour les aires de jeux, des terrasses, des tables de pique-nique, des aménagements paysagers, des clôtures domestiques, des passerelles et des trottoirs en bois et ce, à partir du 1 janvier 2004 (Pedersen *et al.* 2005). Le bois traité à l'ACC est réservé à des applications industrielles (poteaux téléphoniques, poteaux électriques et garde-fous d'autoroute principalement). En revanche, les structures de jeux pour enfants ainsi que les constructions résidentielles ou commerciales existantes et construites en bois traité à l'ACC resteront en service jusqu'à leur remplacement.

### **1.2.8. Réglementations actuelles et recommandations gouvernementales**

Le *Règlement sur les matières dangereuses* au Québec et le *Code of Federal Regulation, Section 261* aux États-Unis identifient les déchets dangereux, entre autre, selon la concentration de certains métaux dans les lixiviats obtenus par le test TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*). Ces textes réglementaires indiquent que si les lixiviats des déchets dépassent 5 mg L<sup>-1</sup> en arsenic et/ou en chrome, ces déchets sont jugés dangereux. En outre, même si les teneurs maximales dans les lixiviats sont dépassées, le bois, traité ou non, est à l'heure actuelle exclu des règlements québécois et américains à cause du très grand volume de déchets de bois produit et de

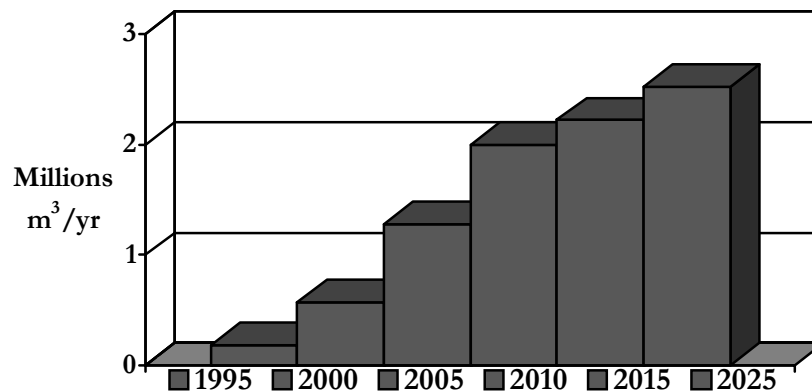
l'absence d'installations de décontamination des déchets de bois traité. Le bois traité à l'ACC ne peut constituer en aucun cas un déchet dangereux.

Par ailleurs, le MDDEP (Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs) du Québec privilégie les filières de recyclage ou de revalorisation des rebus bois traité mais, le cas échéant, autorise la disposition de ces déchets dans des lieux d'enfouissement protégés (MDDEP 2009). Dans ce type de déchèteries, les rebuts sont isolés du sol par une membrane imperméable. Les lixiviats sont récoltés et traités. Le coût de disposition des déchets dans ce type d'installations coûte à l'heure actuelle entre 60 et 100 \$CAN par tonne métrique de déchets. L'autre option recommandée est d'envoyer le bois traité en revalorisation énergétique dans des centres autorisés à incinérer des déchets métalliques par le MDDEP, par exemple, les cimenteries. En revanche, lorsqu'il s'agit de bois démantelé par des particuliers non avertis, ce bois est parfois dirigé vers les dépotoirs non sécurisés ou incinéré sur leurs propres terrains.

### **1.2.9. Volume de déchets de bois produits**

Le bois traité a connu une popularité croissante depuis les années 50. D'après McQueen et Stevens (1998), la production de bois traité à l'ACC a quadruplé entre 1980 et 1990. Puisque la durée de vie moyenne du bois traité se situe entre 20 et 50 ans, les importantes productions de bois traité des décennies précédentes commencent seulement à être rejetées (Jambeck *et al.* 2007). Par conséquent, même si la production de bois neuf traité est aujourd'hui fortement ralentie, le volume de déchets de bois augmente. Dans une revue de littérature, Cooper (2003) présentent les quantités produites estimées de déchets de bois traité à l'ACC au Canada (Figure 1.5). Le volume de déchets de bois traité augmentera jusqu'à environ 2.5 million de m<sup>3</sup> par année en 2025 puis devrait ensuite commencer à décroître doucement. En outre, cet auteur

estime à 9 millions de mètres cubes le volume de déchets produits annuellement aux États-Unis en 2015.



**Figure 1.5** Évolution du volume de déchets de bois traité à l'ACC au cours du temps au Canada d'après (Cooper 2003)

Stern (2006) évalue la quantité rejetée d'arsenic, de chrome et de cuivre en provenance du bois traité à au moins 10 000 tonnes par année en Amérique du nord tandis que des auteurs américains estiment la quantité total d'arsenic déjà rejetée dans les sites d'enfouissement de Floride seulement, à 13 000 kg en 2007 (Saxe *et al.* 2007). La disposition du bois traité à l'ACC est également devenue préoccupante en Europe (Ribeiro *et al.* 2000; Hingston *et al.* 2001). En Allemagne et en France, le montant total de déchets de bois traité à l'ACC se situait autour de 3.4 millions de tonnes par année en 2005 (Pedersen *et al.* 2005). Les pays asiatiques n'échappent pas non plus à ce problème (Helsen et Van den Bulck 2000; Helsen et Van den Bulck 2005). La gestion des déchets de bois traité à l'ACC est donc un enjeu mondial.



### 1.2.10. Enfouissement des déchets de bois traité

Cooper *et al.* (2001) ont montré que des vieux poteaux traité à l'ACC et mis hors service contiennent toujours de l'ACC. Même après plusieurs décennies d'utilisation sous les intempéries, le bois contient de 4.6 à 10.2 kg m<sup>-3</sup> d'ACC. La présence d'ACC dans des pièces de bois usagée implique que les risques de lixiviation subsistent lors de leur rejet dans les sites d'enfouissement. Townsend *et al.* (2005) ont mesuré des concentrations en arsenic supérieures à 5 mg L<sup>-1</sup> dans des échantillons de tests TCLP préparés avec du bois traité âgé de 5, 10, 15 et même 20 ans.

Moghaddam et Mulligan (2008) ont étudié l'influence de plusieurs paramètres sur la lixiviation des métaux à partir de bois traité à l'ACC à l'intérieur des sites d'enfouissement. Les conditions acides dans les lieux d'enfouissement peuvent favoriser la perte de métaux par lixiviation. Khan *et al.* (2006) se sont intéressés spécifiquement aux conséquences de l'enfouissement de bois traité à l'ACC. Ils ont tout d'abord construit des lysimètres, c'est-à-dire des colonnes de 6.1 m de haut remplies de déchets. Les proportions de bois (sous forme d'ancien poteaux ou planches de bois traité à l'ACC) dans les déchets ont été choisies pour représenter des déchets typiques de site d'enfouissement municipaux (2% de bois traité dont la moitié neuf et l'autre vieux) et de sites d'enfouissement de déchets de construction (34% de bois dont 23% de bois non traité, 5% de bois neuf traité et 5% de bois traité et vieilli). Chaque test a été fait avec deux lysimètres, l'un contenant du bois traité à l'ACC et l'autre n'en contenant pas. La durée d'expérimentation était de 11 mois. Leurs résultats montrent qu'en présence de bois traité, les lixiviats récupérés en bas des lysimètres simulant les sites d'enfouissement municipaux contiennent quatre fois plus d'arsenic. Dans les lysimètres représentant les sites d'enfouissement de déchets de construction, la teneur en arsenic est 400 fois supérieure lorsque le bois traité à l'ACC est présent parmi les

déchets. Une autre étude du même type plus longue a également prouvé que le bois traité à l'ACC augmente grandement les teneurs en arsenic dans les lixiviats récoltés en bas des colonnes de simulation (Khan *et al.* 2006). Cette équipe de recherche s'est ensuite intéressée aux teneurs en arsenic dans les eaux souterraines situées sous 21 sites d'enfouissement. Ils ont observé que la teneur moyenne en arsenic sous les sites d'enfouissement est légèrement supérieure à la teneur de fond géochimique normalement observée. Ils concluent que cette différence est possiblement due à la présence du bois traité mais cette hypothèse a été réfutée dans la littérature par Kavanaugh *et al.* (2006), ainsi que Bessinger *et al.* (2007) en raison de plusieurs suppositions utilisées par ces auteurs.

#### **1.2.11. Incinération des déchets de bois traité**

L'incinération permet la revalorisation énergétique des déchets. L'étude de risques de Moy *et al.* (*in press*) conclut que l'incinération de déchets selon les critères MACT (Maximum Achievable Control Technology) de l'USEPA est cinq fois moins dommageable pour la santé de la population que le rejet de déchets par enfouissement. En revanche, dans le cas de déchets de bois traité à l'ACC, l'incinération pose des risques élevés dus à la volatilisation de l'arsenic et à la production de cendres très fortement chargées en métaux (Jang *et al.* 2006). Lundholm *et al.* (2007) ont observé que 5% du cuivre, 15% du chrome et 60% de l'arsenic sont volatilisés lors de la combustion de bois traité à l'ACC. Par ailleurs, les cendres produites lors de la combustion de ce type de bois contiennent de très fortes teneurs en métaux, 36% du poids des cendres sont composés de l'arsenic, du chrome et du cuivre d'après Solo-Gabriele *et al.* (2002). En outre, ces auteurs ainsi que Rogers *et al.* (2007), ont mesuré une très forte disponibilité de ces métaux lors de tests de lixiviation effectués sur les cendres d'incinération. Selon l'étude de thermodynamique de Helsen et Van den Bulck (2005), les meilleurs modes de disposition du bois traité à l'ACC

seraient thermodynamiquement parlant la co-incinération, la pyrolyse à basse température ou la gazéification à haute température. Wu *et al.* (2006) conseille l'utilisation de filtres à particules efficaces pour l'immobilisation de l'arsenic volatile et proposent d'utiliser des filtres fabriqués à partir d'oxyde de fer ou de mélange de ciments. Même si l'utilisation de nouvelles technologies permet de réduire les risques lors de l'incinération des déchets de bois traité, cette filière ne répond pas aux exigences de gestion durable des déchets.

### **1.2.12. Développement durable et perspectives de gestion de déchets de bois traité à l'ACC**

#### ***1.2.12.1. Situation actuelle***

À l'heure actuelle, les déchets de bois traité à l'ACC sont le plus souvent redirigés vers des lieux d'enfouissements et parfois incinérés (Jambeck *et al.* 2007). L'enfouissement ou l'incinération de ce type de matériaux causent des problèmes dus à la présence de métaux toxiques. Par ailleurs, l'opinion publique est de moins en moins favorable à la création de nouveaux sites d'enfouissement ou d'incinération et les réglementations lors de leur construction sont de plus en plus strictes et les coûts d'acceptation des déchets dans ces centres augmentent (Communication personnelle avec Benoit Nadeau du MDDEP 2006).

Le rejet de déchets par enfouissement ou incinération ne s'intègre pas dans les politiques actuelles de développement durable. Le Sommet Mondial sur le Développement Durable, de 2002, a clairement mis en évidence l'importance d'une gestion adéquate des déchets incluant la réutilisation et la réduction du volume (United Nations 2002).

#### ***1.2.12.2. Objectifs d'une gestion adaptée***

Lors de son étude sur la gestion des déchets de bois traité à l'ACC, Cooper (2003) conclut que l'objectif devrait avant tout être la réduction du volume de déchets et l'augmentation de la durée

de vie des installations de bois traité à l'ACC. En revanche, les installations de bois vieillissent et finissent indéniablement par être démantelées. Dans ce cas, l'objectif devrait d'abord être de réutiliser ces matériaux. Enfin, si la réutilisation n'est pas possible, la collecte et le traitement du bois peuvent être envisagés. Cependant, la destruction ou la disposition, incluant l'incinération et l'enfouissement, devraient être effectués en dernier recours.

Les lignes directrices du MDDEP relatives à la gestion du bois traité indiquent très clairement la volonté du gouvernement québécois à favoriser le recyclage et la revalorisation des déchets de bois traité (MDDEP 2009). En effet, ce document indique que « *Le MDDEP encourage et favorise la réutilisation, le recyclage et le réemploi des matières. Toute activité visant à redonner une nouvelle vie à un matériau tel que le bois traité s'inscrit au premier rang de ces modes de gestion* ».

### ***1.2.12.3. Réutilisation des déchets de bois traité***

Concernant le bois résidentiel, les auteurs McQueen et Stevens (1998) ont évalué la moyenne d'âge du bois lors du démantèlement des patios à 9 ans, soit bien en deçà de l'espérance de vie du bois. Le rejet de ces morceaux de bois est plus souvent dû au manque d'esthétisme du bois vieilli, plutôt qu'à la perte de ses propriétés structurelles. Par conséquent, la réutilisation des déchets de bois traité est intéressante et a été envisagée de plusieurs façons. Premièrement, la plupart des pièces ou poteaux de bois ont été traités seulement au niveau de l'aubier. Après séparation mécanique de l'aubier, le cœur du bois, qui a été préservé des attaques extérieures et qui n'est pas contaminé, peut être réutilisé pour toutes sortes d'applications et constructions (Clausen 2003).

La réutilisation du bois traité à l'ACC a également été envisagée sous forme de particules de bois agglomérées ou de composites bois-plastiques ou ciment-bois (Clausen 2003; Kamdem *et al.* 2004; Li *et al.* 2004). Ces techniques impliquent premièrement un déchiquetage des morceaux de bois en particules de quelques centimètres de large ou en sciures, puis la compression de ces résidus avec des résines adhésives. Ces auteurs relèvent des problèmes, soit de lixiviation des métaux, soit de diminution des propriétés mécaniques du produit fini. Par contre, en utilisant 50% de bois provenant d'anciens poteaux traités à l'ACC et 50% de bois neuf, Munson et Kamdem (1998) n'observent pas de lixiviation significative de métaux. Parmi les matériaux composites, Yaguang et Kamdem (2002) ont observé qu'un ratio ciment/bois traité de 3.0 permet la fabrication d'un matériau ayant de bonnes propriétés mécaniques.

#### ***1.2.12.4. Collecte, tri et traitement des déchets de bois traités à l'ACC***

Afin de faciliter la collecte des déchets de bois usagé, Smith (2006) recommande d'améliorer la communication entre les différents partis impliqués (industries, gouvernements, résidents) et d'entreprendre le rejet de ces déchets dans des centres de tri sélectif, sur une base volontaire ou grâce à des incitatifs financiers. En revanche, dans le cas où les rejets de bois traités et non-traités sont communs, des méthodes de tri ont été mises au point par Blassino (2002), Jacobi *et al.* (2007) et Solo-Gabriele *et al.* (2004). Ces méthodes de tri incluent le tri manuel selon l'apparence, une méthode colorimétrique utilisant le 1-1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, ainsi que la fluorescence à rayons X.

Un fois la collecte et le tri des déchets mis en place, de nouvelles méthodes de gestion peuvent être développées pour décontaminer et revaloriser les déchets de bois traité à l'ACC. Les méthodes potentielles de traitement des déchets de bois traité à l'ACC incluent des procédés physiques, chimiques ou biologiques et sont présentées dans le chapitre suivant.

Une fois décontaminé, le bois peut potentiellement être réutilisé sous plusieurs formes. D'une part, le risque de lixiviation des métaux à partir de planches de bois recyclées et agglomérées serait moindre si le bois subi un traitement préliminaire de décontamination. Par ailleurs, ces résidus fortement composés de matière organique peuvent être utilisés pour la fabrication de compost, de bioéthanol ou pour la production d'énergie.

#### **1.2.12.5. Fabrication de compost**

Le compostage permet de transformer un mélange de déchets carbonés et azotés en composés humiques à valeur ajoutée utiles à la fertilisation des sols. Des déchets de bois tels que d'anciennes palettes ou du bois de construction sont parfois recyclés sous forme de compost (Townsend *et al.* 2003). Lors d'essais de compostage en tas, Banegas *et al.* (2007) ont montré que les sciures de bois peuvent agir à titre d'agent de structuration en augmentant la masse et la porosité du matériau produit à partir de boues d'épuration. L'utilisation d'un ratio boues/sciures de 1:1 leur paraît optimale dans le cas de l'utilisation de boues d'épuration.

Les résidus de bois traités puis décontaminés pourraient probablement être utilisés comme source de carbone dans la fabrication de compost tout en respectant les normes relatives aux teneurs en métaux dans le compost de « type AA » au Québec. En effet, les teneurs maximales en arsenic, chrome et cuivre sont respectivement de 13, 210 et 400 mg kg<sup>-1</sup> pour du compost de type AA (certification CAN BNQ 0413-200/2005).

#### **1.2.12.6. Fabrication de bioéthanol**

La fabrication de bioéthanol est une nouvelle avenue dans le domaine du recyclage. En effet, la hausse de la demande en combustibles encourage la fabrication d'éthanol à partir de ressources renouvelables, tel que le maïs. En revanche, la production de maïs serait trop insuffisante pour

espérer remplacer l'utilisation du pétrole par du biofuel (Hahn-Hagerdal *et al.* 2006). Par conséquent, de nombreux chercheurs se sont tournés vers la fabrication de bioéthanol à partir de matériaux ligno-cellulosiques. La fabrication d'éthanol à partir de ces matériaux nécessite tout d'abord un prétraitement physique ou chimique avec dépolymérisation de la cellulose et hémicellulose afin de libérer leurs monomères, soit les sucres. Ces sucres sont ensuite fermentés pour produire de l'éthanol. (Hahn-Hagerdal *et al.* 2006 ; Cardona et Sanchez 2007; Prasad *et al.* 2007).

Les déchets de bois traité à l'ACC, une fois décontaminés, pourrait être une matière première intéressante et servir de source de fibres ligno-cellulosique lors de la fabrication de bio-ethanol.

#### ***1.2.12.7. Potentiel de revalorisation du cuivre, du chrome et de l'arsenic***

Le bois traité à l'ACC contient plusieurs métaux, dont le recyclage paraît prometteur. En date du 14 mai 2009, le cuivre a une valeur marchande de 4 308 \$US t<sup>-1</sup> d'après le London Metal Exchange. Il est le second métal utilisé après le fer pour toutes sortes d'applications, notamment la fabrication de pièces de monnaie, d'ustensiles, de conducteurs électriques, de condensateurs. Il est aussi très utilisé dans la fabrication d'alliages, tels que le bronze et le laiton.

L'utilisation du chrome dans les industries est également très répandue. Il est utilisé notamment dans l'industrie textile pour la production de pigments, dans les industries de tannerie ainsi que dans les industries métallurgiques pour la production d'aciers inoxydables et résistants aux hautes températures et les finitions de surfaces métallique par électro-plaquage entre autres (Agrawal *et al.* 2006). Le chrome est majoritairement utilisé sous forme de chrome (III) excepté dans les industries de préservation du bois qui utilisent du chrome (VI).

Le potentiel de valorisation du cuivre et du chrome justifie une étude de décontamination du bois traité à l'ACC avec extraction des métaux sous une forme réutilisable. En revanche, l'arsenic était beaucoup utilisé dans le passé comme insecticide ou herbicide, mais ces utilisations ont cessé depuis (Leist *et al.* 2000). L'intérêt économique de l'arsenic est très limité de nos jours. Qui plus est, l'arsenic est de moins en moins utilisé dans le traitement du bois et sera probablement banni sous peu par les législateurs. Les déchets contenant de l'arsenic sont dangereux et difficiles à valoriser. Par conséquent, le recyclage de l'arsenic n'est pas envisagé dans cette étude. Les résidus contenant l'arsenic, peuvent être transférés vers un centre de stockage sécuritaire des déchets ultimes et dangereux, tel que Stablex au Québec. Les coûts élevés de stockage dans ce type de centre, évalués à 300 \$US t<sup>-1</sup> de déchets dans le cas de Stablex, encouragent la concentration et la réduction du volume de déchets dangereux.

### **1.2.13. Rémédiation physique ou biologique des déchets de bois traité**

#### ***1.2.13.1. Électrodialyse***

L'électrodialyse utilise le courant électrique comme « agent nettoyant » (Ribeiro *et al.* 2000). Le bois, sous forme de sciure, est placé au centre d'une cellule à trois compartiments. Deux électrodes (anodes et cathodes) sont placées dans chacun des compartiments extérieurs. Ces compartiments sont séparés par des membranes à échange d'ions (membrane d'échange d'anion à l'anode et membrane d'échange de cation à la cathode). En utilisant de l'acide oxalique à 2.5% avec un temps de réaction de 30 jours, Ribeiro *et al.* (2000) ont extrait 93% de cuivre, 95% de chrome et 99% d'arsenic. En revanche, le cuivre et le chrome forment des composés chargés positivement et négativement en présence d'acide oxalique et migrent vers les deux compartiments extérieurs, soit vers l'anode et la cathode et s'accumulent dans les électrolytes ou



dans les membranes (Virkyute *et al.* 2005). Si l'EDTA est employé au lieu de l'acide oxalique, la totalité du cuivre migre vers le compartiment anodique (Velizarova *et al.* 2004). Cette technologie a été testée à échelle pilote dans une cellule à six compartiments (Christensen *et al.* 2006; Pedersen *et al.* 2005), avec du bois déchiqueté en particules de tailles comprises entre 2 et 4 cm et préalablement baigné dans une solution d'acide phosphorique à 0.5 M pendant 18 h, puis dans une solution d'acide oxalique à 5%, les performances de l'électrodialyse sont particulièrement bonnes. Christensen *et al.* (2006) obtiennent 87%, 81% et 95% d'extraction du cuivre, chrome et arsenic respectivement après 21 jours d'électrodialyse à 5 A. En outre, ces auteurs ne donnent aucune indication concernant les coûts associés à ces conditions. Considérant les fortes concentrations en produits chimiques et le temps d'imposition du courant, il est possible de soupçonner des coûts très élevés. Dans ces études, il n'est pas question non plus du devenir des effluents fortement concentrés en métaux.

L'électrodialyse a aussi été appliquée sur des cendres de combustion de bois traité. Ces cendres contenaient 35 g d'arsenic par kg de cendres. Cinq jours d'électrodialyse ont permis d'en éliminer 92% (Ottosen *et al.* 2003).

#### **1.2.13.2. Traitement thermique**

Une autre étude propose de liquéfier le bois usagé traité à l'ACC (et réduit en fine poudre) par utilisation de fluides acides supercritiques (Catallo *et al.* 2004). Lorsque le bois est liquéfié, les métaux sont facilement extraits par séparation de phases liquides.

#### **1.2.13.3. Biorémédiation**

Quelques études ont été menées sur la biorémédiation du bois traité à l'ACC. Le principal intérêt de l'utilisation de microorganismes est le coût généralement faible des procédés de

biorémédiation comparé aux procédés chimiques (Kartal et Imamura 2003). Sierra-Alvarez (2007) a testé trente quatre espèces de champignon pour détoxifier le bois traité à l'ACC par fermentation. Certains de ces champignons sont tolérants à la forte présence de cuivre, mais la décontamination du bois est limitée au maximum à 52% de solubilisation du chrome et 15% du cuivre. En revanche, un champignon filamenteux, *Aspergillus niger*, a été cultivé en présence de sciures de bois traité à l'ACC. Ce champignon produit de grandes quantités d'acide oxalique capable de lixivier les métaux. D'autre part, les métaux peuvent possiblement se biosorber à la surface des champignons. En 10 jours, Kartal *et al.* (2004a) ont obtenu 97% d'élimination d'arsenic, 55% de chrome et 49% de cuivre. Lors d'une étude semblable avec deux autres champignons producteurs d'acide oxalique *Fomitopsis palustris* et *Laetiporus sulphureus*, Kartal *et al.* (2004b) ont obtenu respectivement 100% et 85% d'élimination d'arsenic avec ces microorganismes. Une étude très récente a testé plusieurs microorganismes pour leurs capacités d'extraction de l'ACC dans les sciures de bois. Pour l'arsenic, les meilleurs microorganismes testés sont *Penicillium funiculosum*, *Aspergillus niger* et *Rhizopus javanicus* (55 à 90% d'extraction d'arsenic en 10 jours). Pour le chrome, les meilleurs microorganismes testés sont *Aspergillus niger*, *Trichoderma viride* et *Penicillium funiculosum* (45 à 55% d'extraction en 10 jours). La biorémédiation peut également être combinée avec la rémédiation chimique. Sierra-Alvarez (2009) a obtenu 80% et plus d'extraction du Cu, Cr et As après traitement par l'acide citrique et 28 jours de fermentation par le champignon *Antrodia vaillantii*. En outre, ces études ne proposent pas encore de solutions pour la gestion des boues fortement concentrées en métaux issues de la biorémédiation.

Par ailleurs, une équipe de recherche s'est intéressée à la phytoremédiation de l'ACC par les jacinthes d'eau (*Eichhornia crassipes*), mais malheureusement ces plantes ne sont pas adaptées pour hyperaccumuler l'arsenic, le chrome et le cuivre (Keith *et al.* 2006).

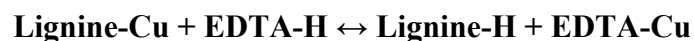
#### **1.2.14. Rémédiation chimique des déchets de bois traité**

L'objectif de la rémédiation chimique est de renverser le processus de fixation de l'ACC sur le bois et de rendre les métaux solubles en milieu aqueux. Plusieurs approches ont été testées dans ce but, soit utiliser des acides, des oxydants ou des agents complexants.

Les acides sont utiles pour casser les liaisons fortes entre le chrome et la lignine du bois, ainsi que pour dissoudre les métaux. D'après Kakitani *et al.* (2006), le pH du solvant doit obligatoirement être inférieur à 5 pour casser les liaisons lignine-métaux (notamment chrome-lignine et cuivre-lignine). Par contre, si le milieu de lixiviation est trop acide, il y a des risques d'abîmer la structure du bois et de solubiliser involontairement des composés organiques.

Les agents complexants sont surtout propices à solubiliser le chrome et le cuivre par complexation (EDTA, acide oxalique, acide citrique) (Kartal 2003). Le chrome est souvent soluble dans des milieux acides mais non oxydants, tel que l'acide oxalique (Kakitani *et al.* 2006). La réaction de complexation peut être résumée par l'Équation 1.1.

**Équation 1.1 Solubilisation du cuivre par un agent complexant (EDTA-H) :**



Le peroxyde d'hydrogène est un fort oxydant. Ce type de réactif permet d'oxyder le chrome trivalent peu soluble en chrome hexavalent très soluble mais plus toxique. Le cuivre est également soluble en milieu oxydant (Kakitani *et al.* 2006).

#### **1.2.14.1. Réactifs de lixiviation**

Kakitani *et al.* (2006) ont étudié plusieurs procédés d'extraction chimique basés sur la combinaison de deux agents chimiques différents. Ils ont utilisé des agents complexants (acide oxalique et acide citrique), des acides inorganiques (acide sulfurique et acide phosphorique) et un oxydant (peroxyde d'hydrogène). Les résultats obtenus sont exposés au Tableau 1.1. Ces procédés sont très efficaces, par contre, certains d'entre eux ne sont pas réalisables en industrie d'après ces auteurs. Les acides inorganiques forts tendent à détruire les composants organiques et les effluents deviennent trop concentrés en matières organiques. Le traitement par peroxyde d'hydrogène à 3% avec du NaOH à 1% forme un effluent très visqueux provoquant également la décomposition du bois. Une autre étude s'intéresse à un procédé plus facile comportant une seule étape avec de l'acide oxalique et de l'hydroxyde de sodium (à pH 3.2, il y a formation d'oxalate). Leurs résultats sont très encourageants (entre 88 et 94% d'élimination de chacun des métaux dans des copeaux). En revanche, Clausen et Smith (1998) rapportent seulement 42, 14 et 16% d'élimination d'arsenic, chrome et cuivre respectivement par l'acide oxalique à 1% à pH 2 en 24 h. Avec de l'acide oxalique à 10%, Kazi et Cooper (1998) ont remarqué que le taux de cuivre extrait du bois par l'acide oxalique diminue de 70 à 55% lorsque le temps d'extraction augmente de 1 à 6 h. Ces auteurs interprètent ce phénomène par la formation d'un précipité d'oxalate de cuivre dans le bois.

Kartal (2003) a testé les performances de l'EDTA (acide éthylènediaminetrétraacétique) à 1% pour extraire les métaux du bois. Il obtient 93%, 38% et 36% respectivement d'enlèvement du cuivre, du chrome et de l'arsenic après 24 h de réaction. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement efficace et permet l'enlèvement de plus de 94% de chacun des métaux d'après Kazi et Cooper (2006) à 50°C pendant 6 h. La chitine et le chitosane ont été testés par Kartal et Imamura (2005) et permettent l'extraction de 30 à 74% des métaux. Après 3 jours de réaction avec de l'acide oléique, Gezer *et al.* (2006) ont obtenu l'élimination de 97%, 96% et 78% respectivement d'arsenic, de cuivre et de chrome.

Certains auteurs ont testé des combinaisons de réactifs dans des procédés à deux étapes. Kakitani *et al.* (2006) obtient 77 à 100% d'extraction en combinant un agent complexant (acide oxalique ou acide citrique) avec des acides inorganiques ou des oxydants (acide sulfurique, phosphorique, ammoniac ou peroxyde d'hydrogène). Kartal et Kose (2003) ont obtenu 79 à 100% d'extraction en combinant l'acide oxalique avec l'EDTA ou le NTA (acide nitriloacétique). Les résultats de ces études sont résumés au Tableau 1.1.

**Tableau 1.1 Pourcentage d'enlèvement du cuivre, du chrome et de l'arsenic par traitement chimique**

	1 <sup>ère</sup> étape	2 <sup>ième</sup> étape	Résultats (% élimination)			Références	Analyses
			As	Cr	Cu		
Pruche de l'ouest traité	Ac. oxalique (1 h, 1 N)	Ac. sulfurique (3 h, 1 N)	100	88	91.6	Kakitani <i>et al.</i> (2006)	XRF du liquide obtenu
	Ac. oxalique (1 h, 1 N)	Ac. phosphorique (3 h, 1 N)	98	77.1	74.9		
	Ac. citrique (1 h, 1 N)	Ac. sulfurique (3 h, 1 N)	100	90	87.7		
	Ac. citrique (1 h, 1 N)	Ac. phosphorique (3 h, 1 N)	100	95.7	99.1		
	Ac. citrique (1 h, 1 N)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /NaOH (3 h, 3%/1%)	97.3	95.6	85.7		
	Ac. oxalique (1 h, 1 N)	Ammonia (3 h, 10%, 15°C)	93.3	100	74.4		
	Ac. oxalique (1 h, 1 N)	NaHC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3 h, pH 3.2)	100	100	95.8		
Bois traité neuf (Extérieur du bois, chips)	Bioxalate de sodium		94.1	89.4	88.2	Kakitani <i>et al.</i> (2007)	XRF sur résidus solides digérés et devenus liquides
Bois traité neuf	EDTA/Ac. oxalique	Extraction électrocinétique	88	74	97	Sarahney <i>et al.</i> (2005)	
Bois âgé 3 ans						Clausen et Smith (1998)	AAS
- chips	Ac. oxalique (1%, pH 2)	-	42	14	16		
- sciure	Ac. oxalique (1%, pH 2)	-	89	62	81		
- sciure	Ac. oxalique (1%, pH 2)	Culture- <i>Bacillus licheniformis</i>	100	79	99		
Pin traité neuf	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10%, 50°C, 6 h)		98	95	94	Kazi et Cooper (2006)	XRF des résidus solides digéré
Pin traité neuf	Ac. oléique (pH 2, 3 jrs)		97.0	78.3	96.5	Gezer <i>et al.</i> (2006)	XRF de résidus de bois rassemblé en pellet
Pruche et pin traité - sciure	Chitin (12.5 g L <sup>-1</sup> , 10 jrs) Chitosan (12.5 g L <sup>-1</sup> , 10 jours)		63	62	74	Kartal et Imamura (2005)	XRF du bois digéré
			30	43	57		
Pruche de l'ouest	Ac. sulfurique (1 N)		87	83	79	Kakitani <i>et al.</i> (2004a)	XRF sur sciure digérée
	Ac. phosphorique (1 N)		94	73	98		

- sciure	Ac. citrique (1 N)		63	50	70		
	Ac. oxalique (1 N)		99	83	89		
Pruche Ouest	Bioxalate (ac. oxalique					Kakitani <i>et al.</i>	XRF sur sciure
- chips	0.125 M + NaOH à pH 3.2)		89	88	94	(2006)	digérée
- sciure			100	92	91		
Pin traité neuf						Kartal et Kose	XRF sur résidus
- chips	Ac. oxalique (1%, 24 h)	EDTA (1%, 24 h)	88	79	91	(2003)	solides
	Ac. oxalique (1%, 24 h)	NTA (1%, 24 h)	83	80	87		
- sciure	Ac. oxalique (1%, 24 h)	EDTA (1%, 24 h)	99	90	100		
	Ac. oxalique (1%, 24 h)	NTA (1%, 24 h)	98	90	99		
Pin traité neuf	EDTA (1%, 24 h)					Kartal (2003)	XRF sur sciure
- chips			25	13	60		
- sciure			38	36	93		

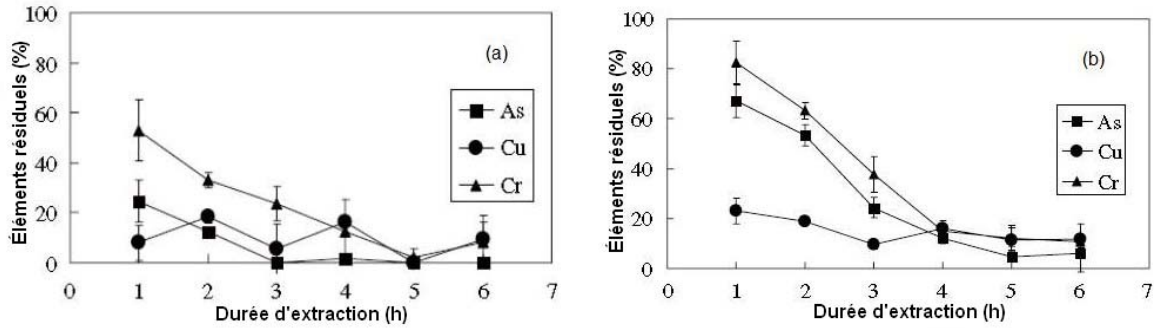
---

Certains des traitements proposés dans ces études sont très efficaces, mais ils sont très coûteux. L'utilisation de réactifs tels que l'EDTA, le NTA, l'acide oxalique, le peroxyde d'hydrogène, l'acide oléique peut entraîner un coût de traitement inenvisageable pour son application à échelle industrielle. De surcroît, la réduction du bois en sciure ou le choix de temps de réaction longs augmentent le coût de traitement.

#### ***1.2.14.2. Influence de la préparation du bois sur l'extraction chimique***

Les poteaux usagés de bois traité à l'ACC peuvent difficilement être décontaminés tel quel. Le bois est la plupart du temps découpé en blocs, copeaux ou sciure avant d'être traité chimiquement. En théorie, plus la granulométrie est faible, plus la surface spécifique est élevée, plus il y a de contact entre le solvant et les métaux et meilleurs sont les performances d'extraction. En revanche, les coûts de procédés augmentent avec la réduction de la granulométrie du bois à décontaminer. Les études de Clausen et Smith (1998) et Kakitani *et al.* (2004a) ont comparé les performances obtenues avec deux granulométries différentes et observent de meilleures performances avec la moins grande granulométrie. Pourtant, lors de l'étude d'extraction de l'ACC par l'EDTA, Kartal (2003) a mesuré très peu de différence entre les performances obtenues avec copeaux ou avec sciure (90 vs 91% pour l'arsenic, 86 vs 90% pour le chrome, 97 vs 100% pour le cuivre après 24 h d'extraction). De même, Kakitani *et al.* (2004a) ont obtenu des performances similaires dans le cas de bois en copeaux ou en sciure après 6 h, excepté pour l'arsenic (100% d'élimination dans les sciures contre 89% dans les copeaux). Par contre, la vitesse d'extraction varie grandement selon la granulométrie (Figure 1.6).





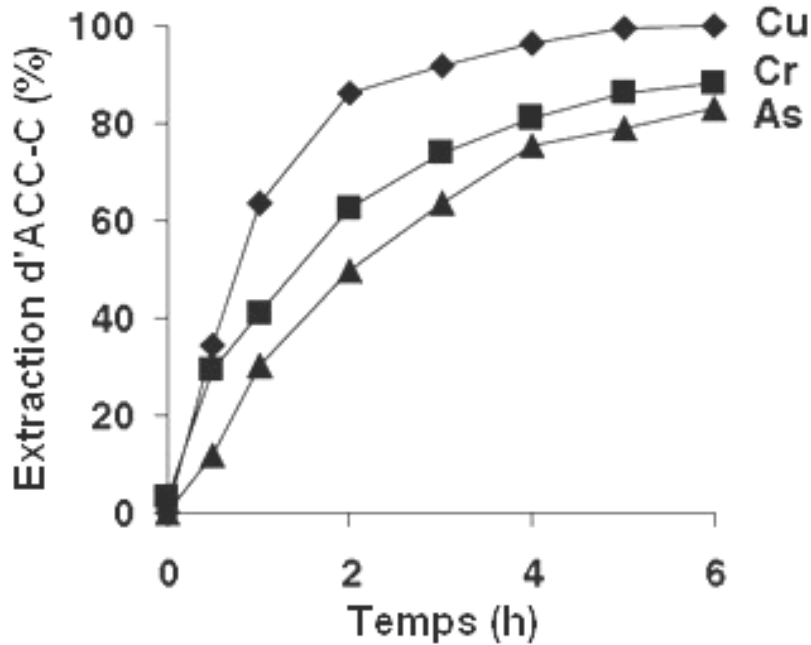
**Figure 1.6 Diminution des teneurs résiduelles en métaux selon le temps d'extraction (a) dans les sciures et (b) dans les copeaux lors d'une extraction par l'oxalate de sodium à 75°C (1 g de bois dans 20 mL) d'après (Kakitani *et al.* 2006)**

D'autres études ont évalué l'intérêt d'utiliser des traitements physiques avant la décontamination, notamment la pyrolyse (Kakitani *et al.* 2004b; Shiau *et al.* 2000) ou l'explosion par la vapeur (Clausen et Smith 1998). L'explosion de la structure du bois par la vapeur n'a pas vraiment d'effet sur l'efficacité de l'extraction par l'acide oxalique, sauf pour le cuivre (Clausen et Smith 1998). Kakitani *et al.* (2004a) ont observé que la solubilité des métaux dans les résidus de pyrolyse est nettement plus faible que dans les échantillons non pyrolysés.

### 1.2.14.3. Influence de la durée d'extraction

La durée de l'extraction chimique est un paramètre important. Kakitani *et al.* (2006) ont mesuré les teneurs résiduelles en métaux après 1 à 6 h d'extraction par l'acide oxalique à 0.125 M ajusté à pH 3.2 par NaOH (Figure 1.6). Kazi et Cooper (2006) ont mesuré les quantités de métaux

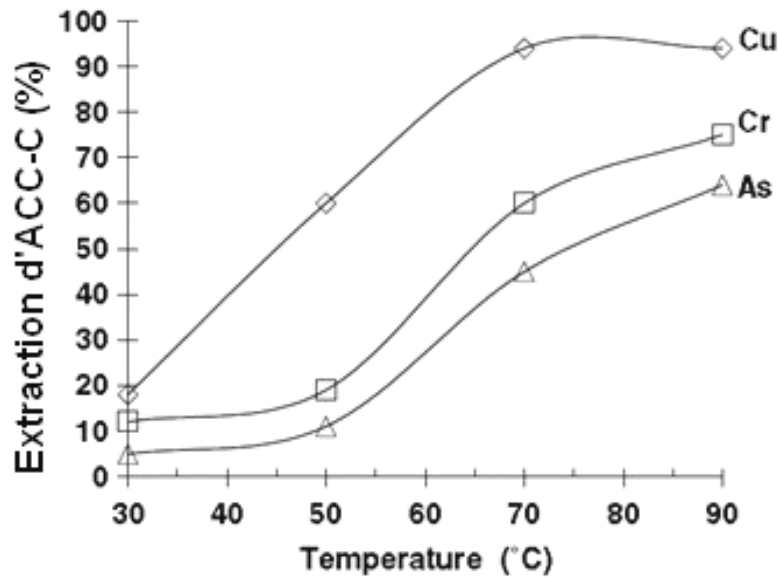
extraites par le peroxyde d'hydrogène à 10% entre 1 et 6 h (Figure 1.7). Dans les deux cas, il semblerait que l'extraction atteigne un pallier d'élimination maximal après 5-6 h.



**Figure 1.7** Effet de la durée d'extraction sur l'élimination de l'ACC du bois par le peroxyde d'hydrogène à 10% à 50°C d'après (Kazi et Cooper 2006)

#### **1.2.14.4. Influence de la température**

La température du réacteur influence toutes les réactions chimiques et accélère la solubilisation des métaux. Kazi et Cooper (2006) ont mesuré cet impact lors de l'extraction de l'ACC par du peroxyde d'hydrogène (Figure 1.8). Kakitani *et al.* (2004a) ont aussi remarqué de grosses différences de performances entre les températures d'extraction de 25°C et 75°C.



**Figure 1.8** Influence de la température sur l'extraction de l'ACC du bois durant 2 h par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 10% d'après (Kazi et Cooper 2006)

## 1.2.15. Traitement des effluents métalliques

### 1.2.15.1. Précipitation-coagulation

La précipitation est décrite par Blais *et al.* (2008) comme étant un phénomène complexe de formation de formes métalliques insolubles ayant lieu dans des conditions de sursaturation. La précipitation sous formes d'hydroxyde est couramment utilisée lors du traitement d'effluents industriels. La réaction de formation d'hydroxyde peut être généralisée par l'Équation 1.2.



Agrawal *et al.* (2006) ont rédigé une revue de littérature sur la rémédiation du chrome dans les effluents de tanneries et d'industrie d'électro-plaquage de chrome. Cette étude suggère plusieurs techniques d'extraction, mais la précipitation-coagulation reste la solution la moins coûteuse comparée à l'adsorption, la microfiltration ou l'échange d'ions (Tableau 1.2). La précipitation-coagulation est aussi relativement facile à mettre en œuvre et est donc la technique la plus répandue à l'heure actuelle dans le traitement des effluents.

**Tableau 1.2 Évaluation des capitaux et des coûts d'opération de procédés de traitement d'effluents industriels (Agrawal *et al.* 2006)**

Coûts (en US\$/m <sup>3</sup> )	Technologie			
	Précipitation*	Adsorption	Microfiltration	Échange d'ion
Capital dans le cas A	12.5	500	12.5	100
Capital dans le cas B	8	250	11	75
Coûts d'opération	0.003-0.013	0.020-0.050	0.013-0.050	0.050-0.250

*Cas A Usine avec une capacité de 1 000 m<sup>3</sup> par jour.*

*Cas B Usine avec une capacité de 10 à 20 000 m<sup>3</sup> par jour.*

\* *La précipitation inclus la neutralisation, la coagulation, la floculation et la séparation.*

La coagulation chimique peut être une option de traitement intéressante. Un rapport de l'USEPA (2000) résume plusieurs études de coagulation filtration de l'arsenic. Dans certains cas, cette technique permet plus de 95% d'abattement de l'arsenic (V). En revanche, l'arsenic (III) est moins bien éliminé de cette façon (Kumar *et al.* 2004). Il est possible d'améliorer les performances de coagulation par une oxydation préalable de l'arsenic (III) en arsenic (V) (Gaid *et al.* 1997). D'une manière générale, la coagulation par le chlorure ferrique fonctionne mieux que celle par le sulfate d'aluminium. En revanche, cette technique est très sensible au pH et aux

conditions du milieu (USEPA 2002). Par ailleurs, Mirza *et al.* (1988) ont étudié la précipitation de l'arsenic en présence de cuivre et ont montré que les ions arséniate peuvent former un précipité de  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$  en présence d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ . L'utilisation de calcium aide également la précipitation de l'arsenic par génération de  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ . En revanche, ce composé est peu stable en présence de  $\text{CO}_2$  (Mirza *et al.* 1988)

L'inconvénient de la précipitation-coagulation est souvent le manque de contrôle sur la séparation des contaminants. Teodorescu *et al.* (2002) se sont justement intéressés à la précipitation de métaux courant ayant des gammes de pH de précipitation relativement distinctes d'après ces auteurs (chrome, cuivre, fer et aluminium). Même après augmentation graduelle du pH, la séparation par précipitation sélective des métaux reste ardue.

#### **1.2.15.2. Électrodéposition**

L'électrodéposition (ED) réfère à un procédé électrochimique permettant la récupération de métaux. Cette technologie est largement utilisée pour l'enlèvement de métaux toxique (Pb, Cd, Cu, Ni, Zn, Cr etc.) d'effluents industriels, ou la récupération de métaux précieux (Ag, Pt, Au, etc.) de solutions (Adhoum *et al.* 2004; Meunier *et al.* 2004; Meunier *et al.* 2006). Cette technologie ne requiert pas d'ajout de produits chimiques et ne produit pas de boues, c'est une technologie « verte ».

Le mécanisme impliqué lors de la récupération électrochimique des métaux est basé sur la réduction cathodique. Le courant électrique, appliqué via les électrodes, favorise la réduction d'un métal en solution sous forme cationique afin de former une couche de métal sous forme élémentaire selon l'Équation 1.3. Cette réduction a lieu à la cathode et le métal se dépose à la surface de l'électrode (Chen 2004; Merit Partnership Pollution Prevention for Metal Finishers

1997). À l'anode, l'oxydation des ions hydroxide,  $\text{OH}^-$ , en oxygène gazeux permet le transfert du courant électrique vers la solution (Équation 1.4) (Stern 2006). Le chrome et le cuivre sont deux métaux qui peuvent être électrodéposés.



*x représente le nombre d'électron à échanger*



L'électrodéposition permet d'extraire un métal sous sa forme neutre solide. Cette technique est particulièrement intéressante dans le cadre du traitement d'effluents, puisqu'elle permet le recyclage des métaux et ainsi leur revalorisation.

### ***1.2.15.3. Électrodéposition du cuivre***

Le potentiel standard d'électrodéposition du couple ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ ) est de 0.34 V. Après l'étude de la stabilité électrochimique, Stern (2006) conclut que l'électrodéposition du cuivre est optimisée à pH acide. Veglio *et al.* (2003) récupère 100% du cuivre présents dans des effluents d'une industrie d'électronique après 2 h avec un voltage de 0.4 V. Dans des conditions similaires, Fornari et Abbruzzese (1999) obtiennent plus de 80% de récupération du cuivre en une heure et 99% en 2 h. Evans *et al.* (2005) obtient 100% d'élimination du cuivre après 8 h sur des électrodes à surface très étendue (lit à particules agitées).

#### **1.2.15.4. *Électrodéposition du chrome***

Étant donné qu'une des applications industrielles majeures du chrome est l'électro-plaquage, l'électrodéposition semble être une alternative envisageable pour la séparation du chrome depuis des effluents. Le potentiel standard d'oxydoréduction du couple ( $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0$ ) est de -0.74 V. En revanche, le chrome a plusieurs états d'oxydation stables en forme aqueuse et les conditions de déposition du chrome sont plus strictes que celles du cuivre. Le potentiel d'oxydoréduction nécessaire à sa déposition doit être inférieur à -1.1 V à pH acide d'après Stern (2006). Saba *et al.* (2002) ont étudié un procédé de récupération électrochimique du chrome à partir d'un effluent d'industrie de plaquage de chrome. Ces auteurs abaissent la concentration en chrome hexavalent de  $5 \text{ g L}^{-1}$  à  $1.5 \text{ g L}^{-1}$ . Ils utilisent une cathode rotative cylindrique. L'anode, cylindrique également, est placée autour de la cathode. Avec ce type de montage, la déposition du chrome n'est pas linéaire avec l'intensité utilisée. D'après eux, une forte intensité cause une augmentation de température au voisinage des électrodes. Cette chaleur serait néfaste. En revanche, l'ajout d'acide sulfurique améliore l'efficacité de l'électrodéposition. En outre, ces auteurs ont remarqué qu'en dessous de  $1.5 \text{ g Cr l}^{-1}$  en solution, le solide déposé est foncé, friable et de mauvaise qualité. Ils proposent un régime électrochimique à 3 étapes avec l'intensité diminuant au fil des étapes.

#### **1.2.15.5. *Échange d'ions***

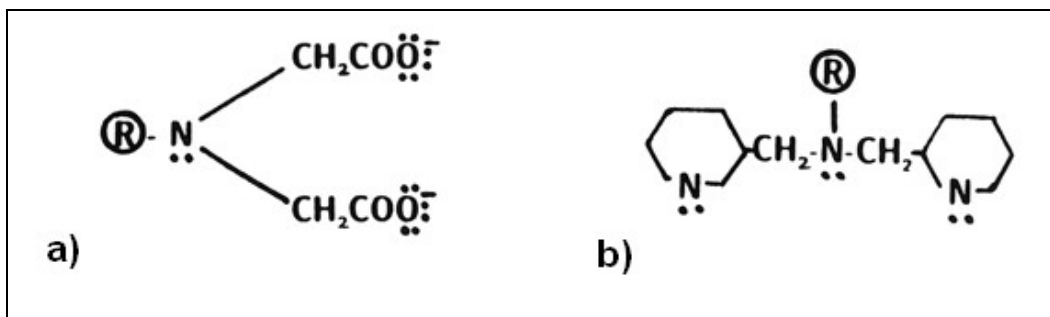
Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles ayant, dans leur structure moléculaire des radicaux acides ou basiques susceptibles de permuter (sans modification apparente de leur aspect physique), des ions positifs ou négatifs fixés sur ces radicaux contre les ions de mêmes signes se trouvant en solution. Cette permutation ionique est appelée échange d'ions. Elle permet de modifier la composition ionique du liquide faisant l'objet d'un traitement,

sans modification du nombre total de charges existant dans le liquide avant l'échange. L'échange ionique est une technique conservative bien établie de nos jours.

Selon les spécificités des résines échangeuses d'ions utilisées, cette technologie permet une extraction soit totale, soit sélective d'un ou plusieurs métaux dans des effluents. La sélection d'un contaminant est établie en fonction de ses caractéristiques chimiques et de son affinité pour le matériau échangeur d'ions choisi (Dabrowski *et al.* 2004). Il existe une grande variété de résines échangeuses d'ions. Les résines appelées communément « cationiques fortes » et « cationiques faibles » possèdent souvent un groupement sulfonique (sous la forme : résine-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>/H<sup>+</sup>) et carboxylique (sous la forme : résine-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>/H<sup>+</sup>) respectivement, tandis que les résines chélatantes peuvent supporter, entre autres, des groupements iminodiacétiques ou bis-picolylamine. Ce groupement fonctionnel bis-picolylamine, tel qu'inclus dans la structure de la résine Dowex M4195, est faiblement basique. Les trois atomes d'azote agissent à titre de donneurs d'électrons (base de Lewis) face à certains métaux de transition (acides de Lewis) (Figure 1.9) (Diniz *et al.* 2005). Par contre, le groupement fonctionnel iminodiacétique agit comme acide faible et base faible de Lewis avec son atome d'azote donneur et ses deux atomes d'oxygène présents dans sa structure (Figure 1.8) (Sengupta *et al.* 1991). Le squelette de la résine est fait de polymère et se présente sous forme de gels ou de billes poreuses.

L'intérêt d'utiliser des matériaux échangeurs d'ions est qu'ils peuvent être régénérés et recyclés. L'élution permet également de resolubiliser les métaux extraits des effluents et d'obtenir une solution métallique qui peut être réutilisée pour d'autres applications. Cette étude s'intéresse à l'extraction sélective du chrome et du cuivre. En revanche, l'extraction de l'arsenic par résine échangeuse d'ion ne sera pas étudiée ici, puisque le recyclage de l'arsenic n'est pas souhaité.





**Figure 1.9** a) Groupement fonctionnel acide iminodiacétique. b) Groupement fonctionnel Bis-picolylamine (®- symbolise la structure polymérique de la résine)

#### 1.2.15.6. Extraction du chrome par résine échangeuse d'ion

Les performances de la résine cationique faible Amberlite IRC86 pour l'enlèvement de chrome trivalent ont été testées par Kocaoba et Akcin (2004). Ces auteurs ont mesuré une capacité d'échange de 1.28 eq L<sup>-1</sup> lors d'essai en solution synthétique. En revanche, l'adsorption du chrome (III) depuis des solutions synthétiques sur des résines cationiques fortes (Amberlite IRN77, Amberjet 1200H, Amberjet 1500H et Amberlite IRN97H) est plus efficace lorsque le pH initial de la solution à traiter est acide et que la formation d'hydroxyde de chrome Cr(OH)<sub>3</sub> est limitée (Rengaraj *et al.* 2003; Rengaraj *et al.* 2002). Ces derniers auteurs ont observé une cinétique réversible d'adsorption du chrome de premier ordre, de même que Gode et Pehlivan (2006) lors d'essais avec la résine cationique forte Lewatit S 100. Ces résultats laissent entrevoir un fort potentiel d'utilisation de cette technologie à échelle industrielle. Deux résines contenant des groupements chélatants iminodiacétiques (IDA) (Lewatit TP207 et Chelex-100) ont été

testées par Gode et Pehlivan (2003). La sorption du chrome (III) sur ces résines obéit à l'isotherme de Langmuir.

Par ailleurs, l'extraction de chrome trivalent des effluents industriels d'électro-plaquage par une résine chélatante (Diaion CR11) et une résine faiblement acide (Amberlite IRC86) a été étudiée par Cavaco *et al.* (2007). Ces deux résines sont performantes dans le cas du chrome trivalent. L'essai en colonne révèle que la résine Amberlite IRC86 a une faible sélectivité et extrait le cuivre en même temps que le chrome. Ces auteurs observent une saturation complète de la colonne après 75 volumes de lits, tandis que la percée du chrome et du cuivre débute après 11 volumes de lits avec des effluents contenant initialement  $729 \text{ mg L}^{-1}$  de chrome trivalent et un débit de  $10 \text{ mL min}^{-1}$ .

Lors de l'enlèvement de chrome trivalent et hexavalent depuis des effluents d'industrie de plaquage, Tenorio et Espinosa (2001) proposent l'utilisation en série d'une résine cationique forte (Amberlite IR120 Na) et d'une résine anionique faible (Amberlite IR67 RF). Les concentrations en chrome total et hexavalent sont inférieures à  $0.3 \text{ mg L}^{-1}$  après passage des effluents au travers des deux colonnes. La régénération de la résine cationique est conduite avec aisance grâce à l'acide sulfurique à 2%, tandis que la résine anionique est éluée avec de l'hydroxyde de sodium à 4%.

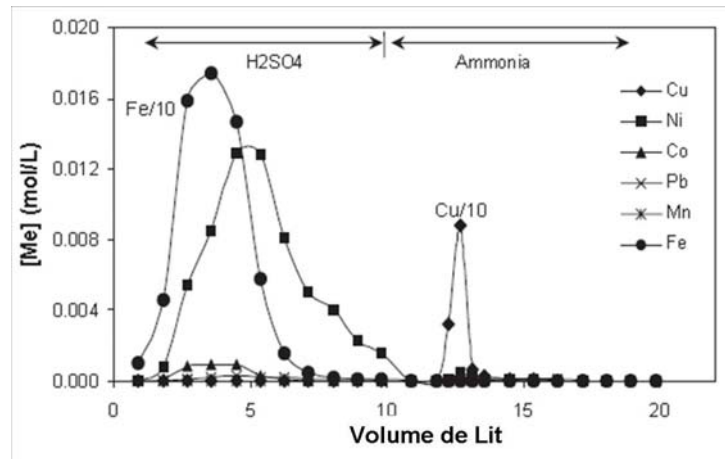
#### ***1.2.15.7. Extraction du cuivre par résine échangeuse d'ion***

Lin *et al.* (2008) ont utilisé la résine chélatante Amberlite 748 pour l'extraction du cuivre et du nickel depuis une solution synthétique en mode cuvée et en colonnes. Leurs résultats montrent que le cuivre et le nickel sont efficacement adsorbés par la résine IR748 selon l'isotherme de Langmuir et, également, que ces métaux peuvent être désorbés par l'EDTA. En effet, l'affinité

de ces métaux est plus forte pour le groupement EDTA que pour le groupement iminodiacétique. Par ailleurs les essais en colonnes montrent que la courbe de percée du cuivre débute après approximativement 12 volumes de lit à pH 2 ou 40 volumes de lit à pH 4.

L'extraction du cuivre, manganèse, nickel, cobalt, plomb et fer par la résine Dowex M4195 en colonne depuis des effluents miniers a été étudiée par Diniz *et al.* (2005). Ces auteurs ont observé que l'affinité apparente de la résine M4195 est, en ordre décroissant,  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Mn}$ . De plus, Sengupta *et al.* (1991) ont montré que l'extraction du cuivre par la résine chélatante Dowex 4195 (groupement bis-picolylamine) n'est pas sensible au pH. Cette résine peut être utilisée à pH acide sans perte de performance. En revanche, dans le cas de la résine Amberlite IRC718 (groupement IDA), la capacité d'extraction du cuivre diminue à pH acide. Elle a été mesurée proche de zéro à pH 1, tandis qu'elle est de  $2.5 \text{ mmol g}^{-1}$  à pH 4 (Sengupta *et al.* 1991). En effet, le groupement iminodiacétique est sensible à la présence d'ions compétiteurs  $\text{H}^+$  à faible pH.

Curieusement, l'élution du fer et du nickel depuis la résine M4195 est performante avec l'acide sulfurique, alors que le cuivre est très peu solubilisé par cet acide. En revanche, l'hydroxyde d'ammonium 4 M montre de très bonnes capacités d'élution du cuivre depuis la résine chélatante M4195 (Figure 1.10) (Diniz *et al.* 2005; Sengupta *et al.* 1991).



**Figure 1.10** Élu­tion de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  depuis une colonne de résine Dowex M4195, éluant premièrement avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M) puis  $\text{NH}_4\text{OH}$  (4 M) (Débit =  $2 \text{ mL min}^{-1}$ , température =  $25.8^\circ\text{C}$ ). Résultats tirés de (Diniz *et al.* 2005)

### **1.3. Objectifs et approche méthodologique**

#### **1.3.1. Hypothèse de recherche**

Le Canada et les États-Unis rejettent à l'heure actuelle plusieurs millions de tonnes de déchets de bois traité à l'ACC. En revanche, il n'existe pas, pour le moment, de technologies de décontamination et de revalorisation applicables à ce type de déchets à une échelle industrielle. Dans ce contexte, il est important de développer de nouveaux procédés de traitement innovateurs.

L'hypothèse de recherche de ce projet est qu'il est possible de développer un procédé chimique de décontamination du bois traité par l'ACC pouvant permettant, ensuite, la revalorisation du bois, du cuivre et du chrome tout en ayant des coûts d'opération faibles, permettant son développement au niveau industriel et que la lixiviation chimique est une technologie de traitement efficace. En effet, de nombreuses études ont prouvé son efficacité et sa facilité d'opération lors de l'extraction de contaminants des matrices solides tels que les sols ou les cendres.

#### **1.3.2. Objectifs spécifiques de recherche**

Tel que mentionné antérieurement, l'objectif général de cette étude est de développer un procédé à coûts modérés qui soit performant pour la décontamination du bois traité à l'ACC. La première partie de l'étude s'intéresse à l'extraction des métaux du bois par lixiviation chimique, tandis que la deuxième partie s'intéresse au traitement et à la décontamination des effluents, appelés lixiviats, produits lors de la lixiviation.

### ***1.3.2.1. Décontamination du bois traité à l'ACC***

Les objectifs spécifiques de cette étude sur la décontamination du bois traité par lixiviation chimique peuvent se résumer ainsi :

- Caractériser l'échantillon initial de bois par digestion acide et par des tests standards de lixiviation (TCLP, SPLP, eau du robinet);
- Identifier un réactif chimique efficace à coûts modérés;
- Optimisation des paramètres de lixiviation (concentration de réactif, durée de réaction, température de réaction, teneur en solides totaux);
- Vérifier l'influence de la granulométrie du bois traité sur les performances de lixiviation;
- Caractériser le bois issu de l'étape de décontamination (teneurs en métaux et tests standards de lixiviation).

### ***1.3.2.2. Traitement des lixiviats de décontamination***

Les objectifs spécifiques associés à l'étude des techniques de traitement des lixiviats de décontamination du bois traité se définissent comme suit :

- Vérifier le comportement de l'arsenic, du chrome, du cuivre et du fer dans des solutions synthétiques lors de l'augmentation du pH et comparer ceux-ci avec ceux obtenus par modélisation à l'aide du logiciel d'équilibres chimiques MINEQL+;
- Évaluer la performance de la précipitation-coagulation avec du chlorure ferrique et les conditions optimales pour l'élimination de l'arsenic dans les lixiviats de bois traité à l'ACC;

- Identifier le pH optimal pour une précipitation totale ou une précipitation sélective des métaux présents dans les lixiviats de bois traité à l'ACC;
- Déterminer l'efficacité de l'électrodéposition et identifier les conditions optimales pour l'extraction du cuivre et du chrome à partir des lixiviats de bois traité à l'ACC;
- Mesurer les capacités d'échange de différentes résines pour la récupération de l'arsenic, du chrome et du cuivre à partir des lixiviats de bois traité à l'ACC;
- Tester les capacités des différentes résines au fil de plusieurs cycles d'adsorption, élution et de régénération.

L'objectif de cet aspect de l'étude est d'identifier les filières possibles selon les particularités de chaque technologie étudiée (précipitation, électrodéposition et échange d'ion) et l'ordre idéal des étapes de traitement pour obtenir une extraction totale des métaux ou une extraction sélective du chrome et/ou du cuivre.

Par ailleurs, un des objectifs de cette étude est de déterminer les coûts d'opération des différentes filières de traitement incluant la lixiviation, la précipitation et l'électrodéposition.

### **1.3.3. Originalité du projet**

Plusieurs études ont porté sur l'extraction de l'arsenic, du chrome et du cuivre depuis le bois traité à l'ACC soit par des procédés chimique, biologiques ou physique. En revanche, les études de lixiviation chimique sont limitées à l'étude des performances de quelques réactifs chimiques tout en ignorant les paramètres économiques. Certaines études ont identifiées des méthodes de lixiviation très efficaces mais malheureusement celles-ci n'ont pas été développées outre mesure par manque de viabilité économique. Les conditions d'opération identifiées dans ces études

reflètent des coûts trop onéreux pour envisager le développement de ces technologies à échelle industrielle. L'originalité de ce projet réside, entre autres, dans la combinaison d'une étude des performances chimiques et d'une analyse économique lors du développement d'un procédé de lixiviation chimique.

Par ailleurs, les études de lixiviation présentées dans la littérature ne tiennent pas compte du devenir des effluents ou des lixiviats contaminés. En revanche, cette étude s'intéresse spécifiquement au développement d'un procédé qui inclut à la fois la décontamination du bois traité et le traitement des lixiviats produits afin de permettre le recyclage du chrome et du cuivre. Cette approche globale du traitement des déchets de bois traité à l'ACC est une nouveauté.

#### **1.3.4. Démarche méthodologique**

Les travaux de recherche en laboratoire, dans le cadre de ce doctorat, ont tout d'abord commencé par l'identification des conditions optimales de lixiviation chimique de pin rouge traité à l'ACC. Dès que ces paramètres ont été optimisés et que l'étape de lixiviation a été jugée performante, la production de larges volumes de lixiviats a suivi, afin d'étudier trois filières de traitement des lixiviats, soit la précipitation, l'électrodéposition et l'échange d'ion.

Le démarche méthodologique utilisée, si possible, lors de l'étude des différentes technologies est : 1) variations successives des paramètres d'opération, 2) comparaison des performances, 3) identification des meilleures conditions, 4) caractérisation du ou des résidu(s), 5) calculs des coûts d'opération, et 6) validation du procédé. De plus, pour certaines technologies, des solutions synthétiques ont été utilisées au cours de l'étude, afin de vérifier l'impact de l'une ou l'autre des technologies sur le comportement des métaux.



En revanche, la méthodologie utilisée lors de l'étude de l'échange d'ion est légèrement différente, due à la possibilité de traitement en continu, ainsi que la possible régénération du matériau échangeur d'ion.

Tout au long de l'étude, les teneurs en métaux ont été mesurées par ICP AES, ou Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy. L'ICP AES permet l'analyse de nombreux métaux solubles dans les lixiviats (Gode et Pelhivan 2005 ; Mendes et Martins 2004; Rengaraj *et al.* 2002) et dans les résidus solides après solubilisation par l'acide ( $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (Chang *et al.* 2009 ; Song *et al.* 2006). Par ailleurs, chacun des essais, hormis l'échange ionique, ont été réalisés en triplicata afin de mesurer l'écart type relatif à l'erreur expérimentale. L'erreur analytique a, quant à elle, été vérifiée par l'analyse de solutions standards.

#### ***1.3.4.1. Lixiviation chimique***

L'étude de la littérature a permis d'identifier les principaux paramètres qui gouvernent la lixiviation chimique, soit le réactif de lixiviation (R), sa concentration (C), la température (T) de réaction, la durée de la lixiviation (t), la teneur en solides totaux (TS) dans le réacteur, ainsi que la granulométrie (G) de la phase solide. Afin de vérifier indépendamment l'influence de chacun de ces paramètres sur les performances d'extraction, des séries d'essais de lixiviation ont été réalisés en triplicata en faisant varier un seul paramètre à la fois, tandis que les autres paramètres sont initialement fixés à des valeurs similaires à celles trouvées dans la littérature ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t = 22$  h,  $\text{TS} = 5\%$ ,  $G = 0.5\text{-}2$  mm). Lorsque la valeur optimale d'un paramètre est identifiée, elle est appliquée aux essais subséquents. Le bois utilisé lors de cette étude, du pin rouge traité à l'ACC, a été fourni par Stella Jones.

Lorsque toutes les conditions de lixiviation ont été identifiées, l'étude s'est poursuivie par la construction de trois bilans de masse (incluant 1, 2 ou 3 rinçages) avec mesure des teneurs en contaminants à l'entrée et à la sortie du procédé de lixiviation dans les phases liquides et solides. Les performances d'extraction des contaminants du bois traité ont été mesurées à partir de ces bilans. De plus, des essais standards de lixiviation (TCLP, SPLP et le test « eau du robinet ») ont été conduits avec les résidus solides de l'étape de lixiviation.

#### ***1.3.4.2. Précipitation chimique***

Les tests de précipitation chimique ont débuté par des essais préliminaires conduits avec des solutions synthétiques afin de vérifier les comportements chimiques de l'arsenic, du chrome, et du cuivre en présence ou non de fer. La modélisation de ce système a été étudiée en parallèle avec MINEQL, un programme de prédiction d'équilibres chimiques (Schecher et McAvoy 1992), afin de comparer les résultats réels et modélisés (Maketon et Ogden 2009 ; Liu *et al.* 2008 ; Mohan et Pittman 2006). Par la suite, les essais se sont poursuivis, en triplicata, avec des lixiviats issus de la décontamination du bois traité. Le pH, la concentration en chlorure ferrique, ainsi que le type de flocculant et sa concentration ont été testés successivement, afin d'identifier les meilleures conditions d'extraction et de séparation des métaux. Lorsque ces conditions ont été identifiées, les essais suivants ont eu pour but de caractériser les quantités et concentrations métalliques des effluents liquides et des boues formées. En parallèle, les calculs des coûts d'opération ont été effectués en fonction des conditions d'opération utilisées.

#### ***1.3.4.3. Extraction sélective du cuivre par électrodéposition***

Les premiers essais d'électrodéposition ont eu pour but de vérifier l'efficacité d'extraction du cuivre depuis les lixiviats de bois traité en fonction de l'intensité du courant imposé et du temps d'imposition du courant. De même qu'effectué précédemment, lorsque les conditions optimales sont identifiées, l'étude se poursuit par une caractérisation des effluents et du dépôt métallique, ainsi que par une analyse économique de ce procédé.

#### ***1.3.4.4. Extraction sélective du cuivre et du chrome par échange d'ions***

Dans un premier temps, des essais en mode cuvée sont réalisés avec des solutions synthétiques, puis avec les lixiviats afin de caractériser les capacités d'échange et de sélection des résines et, ainsi, imaginer une filière d'extraction sélective des métaux. Par la suite, des essais d'adsorption et d'élution en continu sont réalisés en colonnes de Plexiglass. Un montage de cinq tubes de Plexiglass en série de hauteur 21 cm, et de diamètre intérieur 1.9 cm a été réalisé (Figure 1.11). Le débit est ascendant et fourni par une pompe péristaltique. Une trappe de prélèvement a été ajoutée entre chaque colonne pour suivre l'évolution des effluents au fil des colonnes. Par ailleurs, cinq cycles d'adsorption, puis de régénération des résines en continu sont réalisés afin de vérifier la durabilité du matériau adsorbant au cours des cinq traitements. En dernier, des tests de précipitation-coagulation sont réalisés dans le but de finaliser la chaîne de traitement des lixiviats et éliminer les contaminants résiduels. En revanche, aucune tentative d'analyse des coûts d'opération de cette filière n'a été faite, puisque la plupart des données d'exploitation des résines en continu ne sont pas mesurées dans le cadre de cette étude.

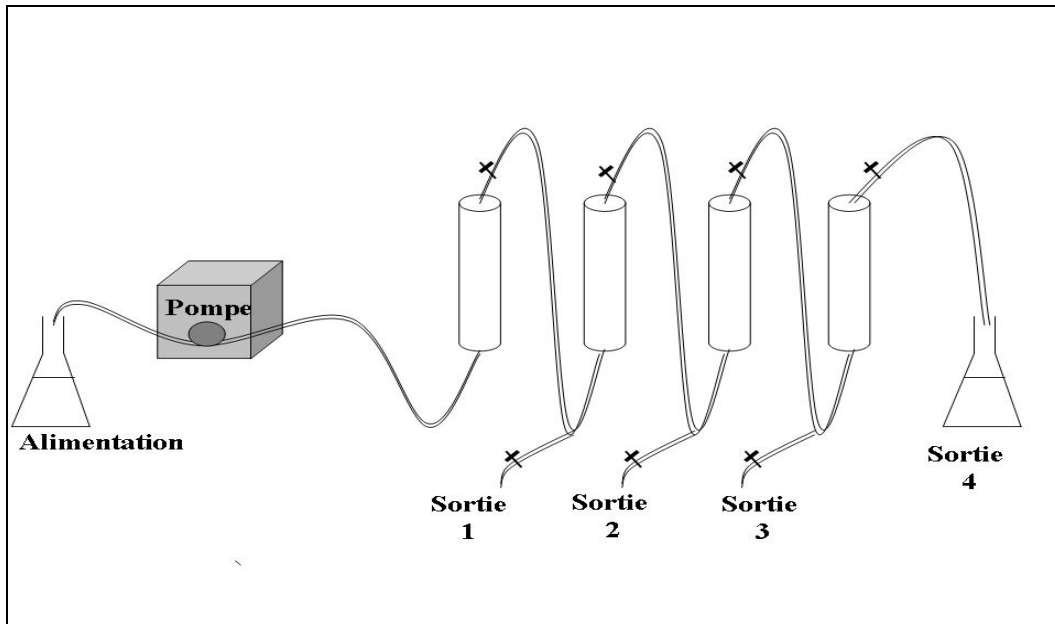


Figure 1.11 Schéma du montage réalisé pour les tests d'échanges d'ions en mode continu

## 1.4. Principaux résultats et discussion générale

Les résultats de la présente étude ont permis d'identifier les étapes possibles d'un procédé de décontamination des déchets de bois traité à l'ACC. L'objectif principal était de développer un procédé à la fois performant et ayant de faibles coûts d'opération, afin de faciliter son implantation à grande échelle. Ce chapitre consiste en une discussion générale des résultats obtenus lors de la première étape du traitement, la lixiviation chimique, ainsi que ceux obtenus, dans un deuxième temps, lors des essais de traitement des lixiviats par précipitation-coagulation, électrodéposition et échange d'ions. Les recherches ont ensuite été concentrées sur l'analyse économique des filières de traitement.

La caractérisation de l'échantillon de bois traité à l'ACC obtenu à l'usine de Stella Jones (Delson, QC) a été conduite préalablement aux essais de lixiviation. Quatre méthodes de digestion acide ont été testées sur ces échantillons, puis comparées. Les meilleurs résultats, selon les valeurs des moyennes et des écarts types, ont été obtenus avec la méthode de digestion partielle par le peroxyde d'hydrogène et l'acide nitrique. Selon cette méthode, les échantillons de bois contiennent  $5230 \pm 122$  mg kg<sup>-1</sup> d'As,  $5306 \pm 73$  mg kg<sup>-1</sup> de Cr et  $2616 \pm 209$  mg kg<sup>-1</sup> de Cu. Les tests TCLP, SPLP et « à l'eau du robinet » réalisés avec des copeaux de bois de taille comprise entre 0 et 8 mm relarguent respectivement  $6.0 \pm 0.2$  mg L<sup>-1</sup>,  $3.9 \pm 0.5$  mg L<sup>-1</sup>, et  $3.3 \pm 0.1$  mg L<sup>-1</sup> d'As. Par ailleurs, les échantillons de bois de 0 à 0.5 mm provenant de la couche extérieure du poteau qui est fortement traité simulent le vieillissement du bois et représentent la fraction du poteau qui peut être sujet à une dissémination dans l'environnement. Les concentrations en As dans les effluents des tests TCLP, SPLP et « à l'eau du robinet » faits avec cette fraction de bois atteignent respectivement  $13.5 \pm 0.1$  mg L<sup>-1</sup>,  $11.3 \pm 0.4$  mg L<sup>-1</sup>, et  $8.8 \pm 0.5$  mg L<sup>-1</sup>. Dans les réglementations québécoises, les déchets sont définis comme étant

dangereux si la teneur en As dans les effluents de tests TCLP dépasse  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . La majorité des échantillons testés dépassent cette limite, ce qui signifie que ces matériaux pourraient être considérés comme « dangereux » aux yeux de la loi s'ils n'étaient pas spécifiquement exclus du règlement sur les matières dangereuses. Ces résultats montrent également que l'arsenic présent dans ces échantillons de bois est disponible et sujet à la lixiviation en cas de disposition dans l'environnement.

Les essais de décontamination du bois traité à l'ACC et déchiquetés en particules de 0.5 à 2 mm ont débuté avec des tests de lixiviation réalisés avec plusieurs réactifs de lixiviation, soit l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide oxalique, le peroxyde d'hydrogène et l'EDTA. Il a été observé que l'efficacité d'extraction des métaux augmente avec la concentration en acide sulfurique, en acide oxalique ou en peroxyde d'hydrogène mais que, par contre, l'EDTA et l'acide phosphorique ne semblent pas solubiliser efficacement ces métaux piégés dans le bois. Les coûts en réactifs de lixiviation ont été comparés, dans les mêmes conditions, en fonction de leur quantité nécessaire pour solubiliser 60% de l'arsenic. L'acide sulfurique est le réactif le moins onéreux et représente un coût d'opération de  $8 \text{ \$ tbt}^{-1}$ , comparativement à l'acide oxalique qui représente  $48 \text{ \$ tbt}^{-1}$  et le peroxyde d'hydrogène au environ de  $3550 \text{ \$ tbt}^{-1}$ . Les expériences suivantes, conduites avec l'acide sulfurique, comparent les performances d'extraction avec le coût en réactif. Ces résultats ont permis d'identifier 0.2 N d'acide sulfurique comme étant la concentration optimale selon nos critères.

Par la suite, les essais de lixiviation complétés avec une gamme variable de teneur en solides totaux, montrent que les pourcentages d'extraction des métaux du bois ne sont pas influencés par ce paramètre dans la mesure où le bois est toujours immergé dans la solution. La teneur en solides totaux a été fixée à 15% pour les essais suivants. Les expériences conduites à 25, 50 et

75°C montrent une forte augmentation de la solubilisation de l'arsenic et du chrome dans la solution d'acide sulfurique avec la hausse de la température, tandis que la solubilisation du cuivre est moins touchée. Par ailleurs, la teneur en carbone organique dissous (COD) dans les lixiviats est également fortement augmentée lors du chauffage. À haute température, la structure du bois est possiblement endommagée, ce qui aurait pour conséquence une dépolymérisation avec libération d'une partie de la lignine entraînant une libération des métaux fixés sur la lignine. L'augmentation de la température et des performances est fortement appréciable dans le cas de ce procédé de décontamination du bois traité d'autant plus qu'à échelle industrielle, l'énergie nécessaire au chauffage serait directement produite par le bois décontaminé. Les coûts de chauffage sont donc très faibles. De plus, les essais de cinétique à 75°C ont montré que la quasi-totalité de l'extraction est quasiment complétée après six heures de lixiviation seulement. Par conséquent, la durée de lixiviation est donc optimisée à six heures.

Le 7<sup>ème</sup> paramètre de lixiviation étudiée est la granulométrie du bois. Les essais conduits avec du bois broyé et/ou tamisé à moins de 2 mm ne montrent pas de meilleures performances qu'avec le bois simplement déchiqueté par la machinerie industrielle et de taille comprise entre 0 et 8 mm. Ces résultats permettent de simplifier les conditions de lixiviation et limiter les coûts d'opération. En effet, les poteaux de bois ont simplement besoin d'être déchiquetés avant l'entrée dans le procédé de décontamination.

Finalement, les conditions optimisées du procédé de lixiviation sont l'utilisation d'acide sulfurique à 0.2 N et de bois déchiqueté entre 0 et 8 mm, à 15% de solides totaux avec une température de 75°C constante pendant 6 h. Dans ces conditions, les lixiviats produits contiennent  $647 \pm 16 \text{ mg L}^{-1}$  d'As,  $629 \pm 16 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr,  $360 \pm 9 \text{ mg L}^{-1}$  de Cu et une quantité relativement importante de carbone organique dissous de  $2\,369 \pm 221 \text{ mg L}^{-1}$ .

Un bilan de masse est réalisé dans ces conditions, avec trois étapes de lixiviation de deux heures chacune, soit six heures au total ainsi qu'un, deux ou trois rinçage(s) réalisé(s) avec de l'eau déminéralisée à 5% de solides totaux. Chacun des trois bilans de masse effectués dans le cadre de cette étude sont considérés valides car les quantités d'intrants et d'extrants sont similaires avec moins de 20% d'erreur, exceptés pour l'arsenic qui montre une erreur maximum de 22%. Cette erreur, légèrement trop élevée, peut être due à la difficulté d'analyse et à une légère variabilité des mesures d'arsenic lors des digestions acides du bois. Lors des essais de bilan, les premiers lixiviats obtenus après 2 h de réaction à 75°C sont particulièrement chargés en métaux. Les concentrations en arsenic varient entre 540 et 620 mg L<sup>-1</sup>. Les concentrations en chrome varient entre 500 et 570 mg L<sup>-1</sup>, tandis que le cuivre se situe entre 330 et 390 mg L<sup>-1</sup>. Les lixiviats suivants contiennent entre 5 et 20 fois moins de métaux. Par ailleurs, quelque soit le nombre de rinçage, le bois décontaminé contient en moyenne 73% d'humidité, 42 mg As kg<sup>-1</sup> de bois sec, 438 mg Cr kg<sup>-1</sup> et 31 mg Cu kg<sup>-1</sup>, ce qui correspond respectivement à 99%, 91% et 99% d'extraction d'arsenic, de chrome et de cuivre.

Par ailleurs, les tests standards de lixiviation réalisés avec le bois décontaminé montrent une réelle diminution de la disponibilité de l'arsenic. En effet, la concentration en arsenic dans les effluents des tests TCLP, SPLP et « eau du robinet » est respectivement de  $0.82 \pm 0.14$  mg L<sup>-1</sup>,  $0.69 \pm 0.07$  mg L<sup>-1</sup> et  $0.72 \pm 0.12$  mg L<sup>-1</sup>, ce qui correspond à une réduction respective de 86%, 82% et 78%. À la lumière de ces résultats, le procédé de lixiviation du bois traité à l'ACC identifié est jugé très performant.

Le bois issu de la lixiviation, contenant des teneurs en métaux beaucoup plus faible, pourrait être réutilisé de plusieurs façons. Premièrement, le bois décontaminé peut servir de combustible pour chauffer le réacteur de lixiviation et, ainsi, limiter grandement les coûts en énergie associés



au chauffage à 75°C. Deuxièmement, puisque le bois a subi un fort traitement acide, on peut supposer qu'une partie de sa structure polymérique est dégradée. Le bois a possiblement perdu une partie de ses propriétés mécaniques, en revanche, sa biodégradabilité est très probablement accrue et son taux d'humidité est élevé. Par conséquent, la réutilisation de ce bois dans des procédés de dégradation biologique est favorisée. Ce bois pourrait servir de source de carbone et d'agent de structuration dans la fabrication de compost, ou bien, de source de cellulose pour la fabrication de bioéthanol, un produit à très haute valeur ajoutée.

La seconde partie de cette recherche s'intéresse au traitement des lixiviats issus de la décontamination du bois traité à l'ACC par trois technologies : la coagulation-précipitation, l'électrodéposition et l'échange d'ion.

Les premiers essais de coagulation-précipitation, en solutions synthétiques, montrent que l'arsenic (V) ne précipite pas quelque soit le pH, sauf en présence de chlorure ferrique. En effet, la solubilité de l'arsenic en présence de fer est grandement réduite, possiblement grâce à la précipitation de l'arséniate de fer,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , et à l'adsorption de l'arsenic sur l'oxyde de fer solide. Ces hypothèses sont appuyées par les résultats de comparaison avec la modélisation par MINEQL. 99% de l'arsenic est éliminé de l'effluent à pH 4 en présence de chlorure ferrique. Par ailleurs, la gamme de pH à laquelle est observée la précipitation du chrome est décalée depuis 6 à 10.5 sans chlorure ferrique vers 2 à 5 en présence de chlorure ferrique grâce à la possibilité de coprécipitation du fer et du chrome. La précipitation du cuivre est dans une moindre mesure touchée par la présence de fer, en revanche, la présence d'arsenic et de chrome dans la solution synthétique tri-métallique décale significativement la gamme de précipitation du cuivre vers de plus faible pH. Ce phénomène est observé également lors de l'étude de précipitation de l'arsenic et du chrome et est dû à des interactions métal-métal et à la précipitation de composés mixtes,

tels que  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCrO}_4$  et  $\text{CrAsO}_4$ . Néanmoins, l'ajout de chlorure ferrique à la solution tri-métallique permet une nette amélioration de la précipitation de l'arsenic dans chacun des cas étudiés.

Les essais de coagulation-précipitation conduits avec des lixiviats de bois traité à l'ACC à pH compris entre 3 et 8 en présence de chlorure ferrique montrent que la précipitation de l'arsenic est totale (> 99%) au delà de pH 4, tandis que la précipitation de l'ensemble des métaux As, Cr et Cu est totale et 99% de ces métaux sont éliminés à pH 7. Les essais suivants ont montré que la concentration de chlorure ferrique minimale nécessaire à la précipitation totale est de 11 mM.

L'étude se poursuit par une comparaison des méthodes de séparation solide-liquide. Il a été observé qu'à pH 7 en présence de 11 mM de  $\text{FeCl}_3$ , les concentrations mesurées dans le filtrat (après filtration sur un filtre de 1.5  $\mu\text{m}$  de porosité) sont très supérieures aux concentrations mesurées dans le surnageant (prélevé en surface). Cette différence est due au fait que les particules précipitées sont de petite taille. L'ajout de 5  $\text{mg L}^{-1}$  du flocculant Magnafloc 10 permet d'augmenter la taille des particules précipitées de sorte que la filtration au travers de filtres de 1.5  $\mu\text{m}$  est efficace. Dans ces conditions, les concentrations en As, Cr et Cu dans le filtrat sont respectivement de 0.23  $\text{mg L}^{-1}$ , 0.56  $\text{mg L}^{-1}$  et 1.21  $\text{mg L}^{-1}$ , ce qui correspond à une réduction de plus de 99%. Le volume des boues produites est de 3 117 L  $\text{tbt}^{-1}$  pour un poids de 37.4 kg  $\text{tbt}^{-1}$ . Au final, la précipitation totale en présence de  $\text{FeCl}_3$  permet une réduction du volume de déchets de 99.7% et une réduction de poids de 96% comparée à l'échantillon de bois traité initial. Les boues produites sont très fortement concentrées en métaux (156  $\pm$  3 g Fe  $\text{kg}^{-1}$  de boue sèche, 120  $\pm$  2 g Cr  $\text{kg}^{-1}$  de boue sèche, 116  $\pm$  2 g As  $\text{kg}^{-1}$  de boue sèche et 76  $\pm$  2 g Cu  $\text{kg}^{-1}$  de boue sèche). Elles doivent être considérées comme déchets ultimes et devront être disposées dans un centre spécialisé de stabilisation de déchets métalliques dangereux.

L'étape suivante de l'étude sur le traitement des lixiviats de bois traité à l'ACC est l'extraction sélective des métaux par électrodéposition. Les premiers essais d'électrodéposition ont été réalisés sur les lixiviats avec une intensité fixée à 1, 2, 4 et 10 ampères. À 10 ampères, la déposition du cuivre est particulièrement efficace et sa concentration passe de 306 mg L<sup>-1</sup> à 1.3 mg L<sup>-1</sup> en 90 min. En revanche, l'électrodéposition du chrome n'a pas été observée dans les conditions étudiées (au maximum 10 A pendant 120 min). La présence de sulfates en forte concentration, qui est due à l'utilisation d'acide sulfurique lors de la lixiviation, pourrait être la cause de l'absence de déposition du chrome. En effet, d'après Stern (2006), les ions sulfates pourraient complexer les atomes de chrome et empêcher leur déposition sur la cathode.

En outre, après le traitement par électrodéposition des lixiviats, les cathodes n'apparaissent pas rose-orange métallisée comme ça devrait être le cas si le cuivre était déposé sous sa forme métallique. Le dépôt sur les cathodes est noir mat, ce qui signifie que le cuivre déposé est impure. L'étude des cathodes par microscopie électronique à balayage couplée à un spectromètre a permis d'observer, étonnamment, la présence d'arsenic dans le dépôt noir. Les essais suivants ont démontré que l'arsenic se dépose sur la cathode en présence de cuivre lors de l'imposition du courant. Ce phénomène est du à la formation de Cu<sub>3</sub>As d'après les auteurs Hiskey et Maeda (2003) et Stern (2006). Par conséquent, pour obtenir un dépôt de cuivre pur par électrodéposition, il faut préalablement éliminer l'arsenic des lixiviats.

Lors des essais de coagulation-précipitation, il avait été remarqué que l'arsenic et le chrome sont éliminés à 99% et 88% respectivement à pH 4 en présence de FeCl<sub>3</sub>, tandis que la majorité du cuivre (76%) reste soluble dans ces conditions. Des tests de coagulation-précipitation à pH 4 suivi d'une électrodéposition à 10 A ont donc été conduits. Les résultats de ces essais sont médiocres, avec 27% seulement de déposition de cuivre. En effet, la série d'essais suivante a mis

en évidence le fait que les performances d'électrodéposition du cuivre dépendent étroitement du pH. Plus le pH est acide et meilleure est l'efficacité de déposition du cuivre. Lorsque le pH est réajusté avec de l'acide sulfurique entre les étapes de précipitation-coagulation à pH 4 et d'électrodéposition à 10 A, 99%, 88% et 25% respectivement d'arsenic, de chrome et de cuivre sont extraits des lixiviats sous forme de boue, tandis que 75% du cuivre initialement présent est récupéré sous forme métallique par électrodéposition. Sous cette forme, le cuivre obtenu peut facilement être revendu et revalorisé sur le marché.

La troisième technologie étudiée pour l'extraction des métaux des lixiviats de bois traité à l'ACC est l'échange d'ion. Cette étude a débuté par la mesure des capacités d'échange des résines dans des solutions synthétiques mono- et tri-métalliques lors d'essais en mode cuvée. Les isothermes d'adsorption montrent dans un premier temps que le chrome est très peu retenu par les résines chélatantes M4195 et IRC748, tandis qu'il est fortement retenu sur la résine cationique forte IR120. Le cuivre, par contre, montre une bonne rétention sur les deux résines IR120 et M4195. Dans les conditions utilisées, les capacités maximales d'échange du chrome observées sont respectivement de 0.48 mg g<sup>-1</sup>, 0.31 mg g<sup>-1</sup> et 21.5 mg g<sup>-1</sup> pour les résines IRC748, M4195 et IR120. Les capacités maximales d'échange du cuivre observées sont respectivement de 16.2 mg g<sup>-1</sup>, 106.0 mg g<sup>-1</sup> et 129.5 mg g<sup>-1</sup> pour les mêmes résines. Les essais réalisés en mode cuvée avec des lixiviats issus de la décontamination du bois traité mettent en avant la forte sélectivité de la résine M4195 pour le cuivre, tandis que la résine IR120 adsorbe fortement le cuivre et le chrome. Par ailleurs, la présence de matière organique dans les lixiviats ne semble pas limiter de façon significative la sorption des métaux sur les résines.

Ces résultats laissent entrevoir la possibilité d'utiliser la résine M4195 dans un premier temps pour retenir le cuivre, puis d'utiliser la résine IR120 en second et en l'absence de cuivre, afin de

retenir le chrome. Les essais en colonnes de Plexiglass sont conduits de cette façon, soit un traitement par la résine chélatante en premier et par la résine cationique en deuxième. Les mesures des concentrations en sortie de colonnes ont permis de produire les courbes de percée des résines. Avec un débit de  $10 \text{ mL min}^{-1}$  et une concentration initiale de cuivre de  $456 \text{ mg L}^{-1}$ , la percée du cuivre apparaît seulement après 482 volumes de lit et les  $224 \text{ cm}^3$  de résines M4195 peuvent retenir efficacement le cuivre dans approximativement 10 L de lixiviats. En revanche, dans le cas de la résine IR120, une importante fraction de chrome (environ 45%) n'est pas retenue dans les colonnes. Il s'agit de chrome résiduel qui pourrait être du chrome (III) complexé par les ions sulfates présents en solution. La concentration de chrome en sortie des colonnes est stabilisée autour de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  et la percée du chrome non-réfractaire n'est toujours pas observée après 964 volumes de lit.

Les essais d'élution de la résine M4195 conduit avec  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 4 M sont très concluants. Alors que 96% du cuivre des lixiviats est adsorbé sur cette résine, 94% du cuivre adsorbé est élué sous forme de  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , un complexe de couleur bleue très intense. De la même façon, le chrome est élué efficacement de la résine IR120 par l'acide sulfurique à 10%. Le chrome adsorbé par la résine depuis les lixiviats (prétraité par M4195) représente 68%. Aussi, parmi cette fraction de chrome adsorbé, 88% est solubilisée par l'acide sulfurique lors de l'élution.

Les essais suivants avaient pour but d'étudier la durabilité des résines IR120 et M4195 au cours de cinq cycles d'adsorption et d'élution successifs. Comme prévu, la concentration de cuivre en sortie de colonne durant le temps d'adsorption est très faible, tandis qu'elle augmente jusqu'à  $768 \text{ mg L}^{-1}$  lors de l'élution. Le comportement est le même au cours des cinq cycles. En parallèle, on observe une libération d'arsenic pendant l'élution, probablement due à une diffusion de l'arsenic dans la résine M4195 pendant l'adsorption. Cette diffusion serait, à priori, réduite

avec une réduction du débit. En ce qui concerne la résine IR120, les mêmes caractéristiques sont observées, à savoir une rétention partielle du chrome lors de l'adsorption et une libération très nette lors de l'éluion. En revanche, on observe aussi, dans une moindre mesure, une adsorption et élution du fer due au fait que le fer est un cation trivalent présent en petite quantité dans les lixiviats et qu'il est efficacement retenu sur la résine cationique forte IR120.

Au final, la succession des résines M4195 puis IR120 permet une rétention de 96% du cuivre et 68% du chrome. À ce niveau, les effluents contiennent  $619 \text{ mg L}^{-1}$  d'As,  $227 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr et  $0.35 \text{ mg L}^{-1}$  de Cu. Le traitement est poursuivi par une étape de coagulation-précipitation à pH 5.7 en présence de  $\text{FeCl}_3$  dans le but d'éliminer l'arsenic et le chrome résiduel. Après ce traitement incluant les deux résines échangeuses d'ions et la coagulation-précipitation, les effluents contiennent en moyenne  $0.8 \text{ mg L}^{-1}$  d'As,  $0.7 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr et  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$  de Cu, ce qui correspond à un enlèvement global de 99.9% des trois contaminants depuis les lixiviats de bois traité. De plus, le chrome et le cuivre peuvent être récupérés par élution puis revendus pour recyclage sous forme de solution de Cr(III) et Cu(II).

Globalement, l'étude de traitement des lixiviats a permis d'identifier trois filières de traitement intéressantes :

- (i) La précipitation totale à pH 7. Il s'agit d'un traitement simple et efficace, en une seule étape. Par contre, il ne permet pas la revalorisation d'aucun métal.
- (ii) La précipitation partielle à pH 4, suivi d'un réajustement de pH et d'une électrodéposition à 10 A. Ce traitement, quoique composé de trois étapes, est relativement simple à mettre en place et opérer. Cette filière permet le recyclage du cuivre sous forme métallique.

- (iii) Le traitement par la résine chélatante M4195, puis par la résine cationique forte IR120, suivi par une précipitation finale à pH 5.7. L'opération de cette filière de traitement semble un peu plus délicate, par contre, elle permet le recyclage des deux métaux Cr et Cu.

L'ensemble de ces filières est présenté dans la Figure 1.12. Les deux premières options de traitement incluant la coagulation-précipitation et l'électrodéposition on fait l'objet d'une analyse économique. En revanche, les coûts d'opération des technologies d'échange ionique n'ont pas été calculés. En effet, plusieurs données sont manquantes et l'analyse économique aurait été incomplète (par exemple, la durée de vie des deux résines, leur taux de dégradation en fonction du temps et du nombre d'équivalent échangé, le taux de remplacement de chaque résine, etc.).

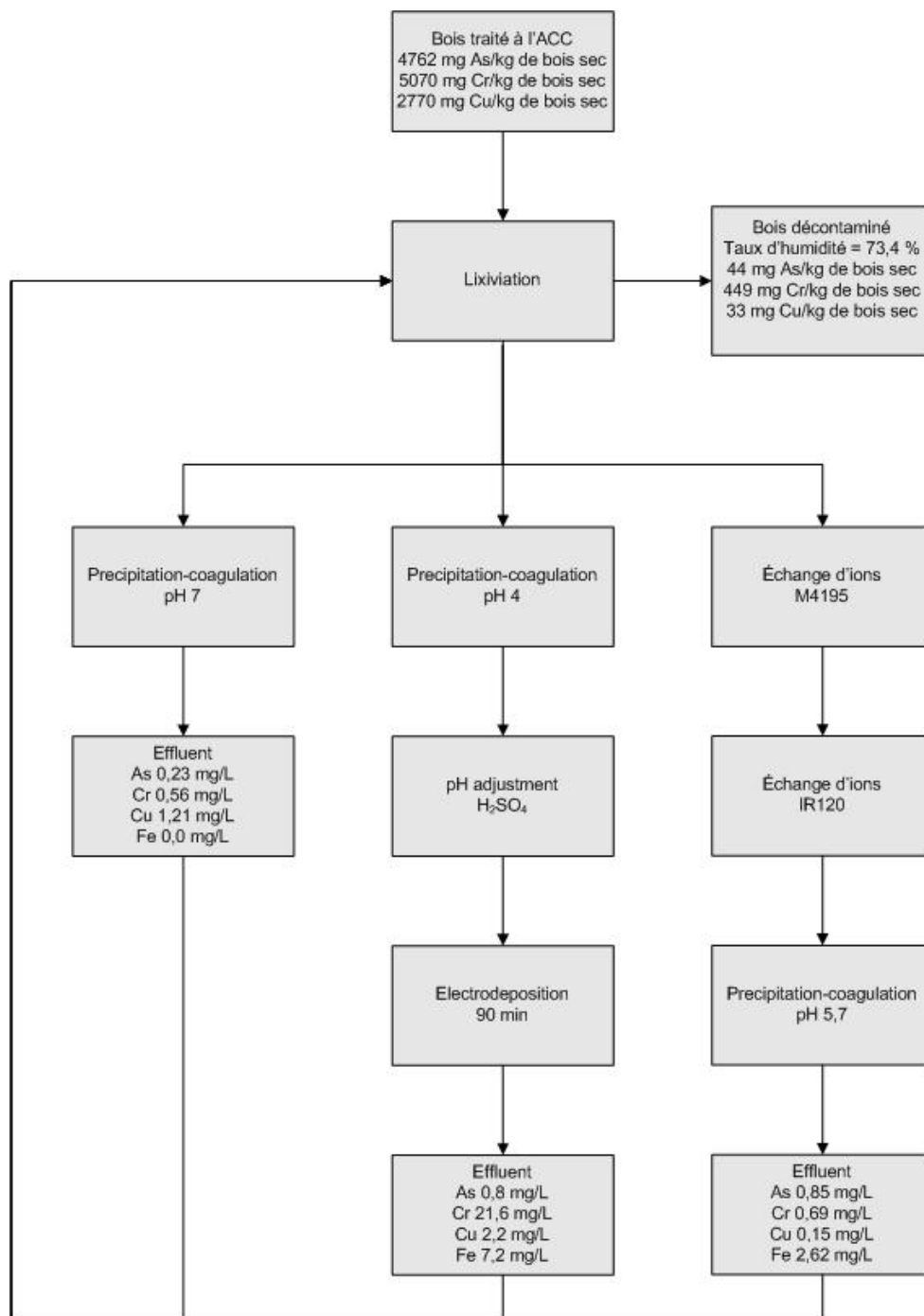
L'étude économique réalisée comprend les coûts d'opération, tels que le coût des produits chimiques, de la main d'œuvre, de l'énergie (incluant le carburant et l'électricité, mais pas l'énergie de chauffage qui est assurée par le bois décontaminé), de l'eau de procédé (en revanche, le volume d'eau de procédé est moindre puisque les effluents décontaminés sont recyclés en priorité lors de l'étape de lixiviation), de disposition des déchets dangereux, tels que les boues métalliques, l'entretien et la réparation de l'équipement, les matériaux courants et les frais de laboratoire. En parallèle, les coûts indirects et généraux, tels que les taxes, les assurances, l'administration, la distribution, la vente, la recherche et le développement, le financement, l'amortissement ont été inclus dans l'analyse.

La consommation d'acide sulfurique pendant l'étape de lixiviation représente 8.2 \$US tbt<sup>-1</sup> avec un cout d'acide sulfurique estimé à 0.125 \$US/kg tandis que le chlorure ferrique représente 6.1 \$US tbt<sup>-1</sup> (cout initial du chlorure ferrique : 1.610 \$US/kg) et l'hydroxyde de sodium 33.0 \$US tbt<sup>-1</sup> et 35.7 \$US tbt<sup>-1</sup> (cout initial de l'hydroxyde de sodium : 0.600 \$US/kg) dans le

cas de la coagulation-précipitation à pH 7 et pH 4, respectivement. Le coût de disposition des boues métalliques est considéré à 300 \$US t<sup>-1</sup> dans les centres de disposition de déchets dangereux. Dans ce cas, le coût de disposition des boues est de 14.0 \$US tbt<sup>-1</sup> et 10.6 \$US tbt<sup>-1</sup> dans le cas de la coagulation à pH 7 et pH 4 respectivement. Au total, les coûts en produits chimiques et disposition des boues sont de 61.4 \$US tbt<sup>-1</sup> dans le cas de la filière incluant la lixiviation et une étape de coagulation précipitation à pH 7. Par ailleurs, le coût en électricité durant l'étape d'électrodéposition est de 18.1 \$US tbt<sup>-1</sup>, tandis que la vente du cuivre produit est estimée à 8,5 \$US tbt<sup>-1</sup>. De plus, les coûts d'électrodéposition du cuivre pourraient possiblement être réduits avec l'utilisation d'un réacteur à électrodes cylindriques. Ce type de réacteur favorise une meilleure distribution des effluents à proximité des électrodes en mode continu (Morales et Bertazolli 2005 ; Drogué *et al.* 2007).

L'ensemble des coûts directs sont de 80 \$US tbt<sup>-1</sup> et 101 \$US tbt<sup>-1</sup> pour les deux filières lixiviation et précipitation à pH 7 ou bien lixiviation, précipitation, réajustement de pH et électrodéposition. En incluant les coûts indirects et généraux, les coûts d'opération sont respectivement de 142 \$US tbt<sup>-1</sup> et 197 \$US tbt<sup>-1</sup>. Par ailleurs, la prise en charge des déchets de bois, ainsi que la revente du bois décontaminé génèrent des revenus. On estime à 80 \$US tbt<sup>-1</sup> le coût de disposition des déchets de bois traité (coût proche du prix de disposition de déchets dans un centre d'enfouissement de déchets non-dangereux) et à 120 \$US tbt<sup>-1</sup> le prix du bois décontaminé et revendu pour du compostage ou de la fabrication d'éthanol. En incluant les coûts d'opération et les revenus, les bénéfices seraient de 22.0 \$US tbt<sup>-1</sup> et 13.3 \$US tbt<sup>-1</sup> selon l'option de traitement des lixiviats choisie. Ces résultats d'analyse économique démontrent le potentiel d'application de ce procédé. Cet aspect de l'étude est important et garantit la possibilité de développement de cette filière de gestion des déchets de bois traité à l'ACC.





**Figure 1.12 Schéma de procédé incluant l'étape de lixiviation suivi des trois filières possibles de traitement des lixiviats avec ou sans recyclage des métaux**

## 1.5. Conclusions et recommandations

Cette étude a permis de produire un procédé de décontamination des déchets de bois traité à l'ACC qui soit performant (99% d'extraction de l'arsenic et du cuivre et 91% d'extraction du chrome). L'originalité de cette étude réside toutefois dans son approche appliquée globale. En effet, cette étude avait pour objectif de répondre à une problématique actuelle, à savoir la gestion et le recyclage de déchets, et de développer un procédé efficace dont les coûts seraient compatibles à son développement à grande échelle.

Cette étude a permis d'identifier à la fois un procédé de décontamination du bois, la gestion de ses résidus (traitement des lixiviats) et une approche économique dont découlent des coûts modérés d'opération. L'étape d'extraction des métaux du bois est réalisée par lixiviation avec de l'acide sulfurique à 75°C, tandis que trois choix sont possibles pour effectuer le traitement des lixiviats et retirer les métaux. La première option est de réaliser une coagulation-précipitation à pH 7 avec du chlorure ferrique et de l'hydroxyde de sodium, ce qui élimine la quasi-totalité des métaux et produit des boues fortement chargées en métaux. La deuxième option est de débiter le traitement des lixiviats par coagulation-précipitation, puis de réajuster le pH à 1.3 avec l'acide sulfurique pour obtenir une récupération efficace du cuivre par électrodéposition avec un courant de 10 A. La dernière option possible, favorisant le recyclage du cuivre et du chrome, est d'utiliser successivement deux résines échangeuses d'ions en mode continu : la résine Dowex M4195 et la résine Amberlite IR120 suivies d'un traitement de finition pour éliminer l'arsenic par coagulation-précipitation à pH 7.

L'attrait de ce procédé réside, entre autre, dans la possibilité de recycler le bois sous forme d'énergie, de compost ou de bioéthanol et, possiblement, le cuivre et le chrome. Ce type de procédé permet de tirer profit des matériaux initialement destinés à l'enfouissement ou

l'incinération en tant que déchets et s'inscrit dans le cadre d'un développement durable. Ce procédé prometteur pourrait trouver sa place sur la scène industrielle environnementale. Évidemment, le développement à plus grande échelle d'un tel procédé implique la conduite d'une étude pilote, afin d'ajuster les paramètres, ainsi qu'une étude poussée des possibilités de revalorisation du bois décontaminé. La mise à l'échelle devra, entre autre, inclure une étude sur la configuration des réacteurs de grande contenance pour les étapes de lixiviation, de coagulation-précipitation et d'électrodéposition en plus d'une étude sur l'écoulement hydraulique au sein des colonnes de plus gros volume.

En outre, cette nouvelle opportunité de gestion des déchets de bois traité à l'ACC ne pourra pas se développer sans l'implication des gouvernements afin, entre autre, de sensibiliser et d'inciter les industries et les particuliers au recyclage de ces matériaux et permettre ainsi leur collecte et transport vers un centre de décontamination et de revalorisation.

## 1.6. Références

- Adhoum N., L. Monser, N. Bellakhal et J.E. Belgaied. 2004. Treatment of electroplating wastewater containing  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cr(VI)}$  by electrocoagulation. *J. of Haz. Mat.* 112 (3), 207-13.
- Agrawal A., V. Kumar et B.D. Pandey. 2006. Remediation Options for the Treatment of Electroplating and Leather Tanning Effluent Containing Chromium - a Review. *Mineral Processing and Extractive Metall. Rev.* 27 (2), 99-130.
- Banegas V., J. L. Moreno, J. I. Moreno, C. García, G. León et T. Hernández. 2007. Composting anaerobic and aerobic sewage sludges using two proportions of sawdust. *Waste Manag.* 27 (10), 1317-27.
- Bessinger B., B. Redding et Y. Lowney. 2007. Comment on "Release of Arsenic to the Environment From Cca-Treated Wood. 2. Leaching and Speciation During Disposal". *Environ. Sci. and Technol.* 41 (1), 345-46.
- Blais J.F., S. Dufresne et G. Mercier. 2000. État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Rev. des Sci. de l'eau.* 12 (4), 687-711.
- Blais J.F., Z. Djedidi, R.B. Cheikh, R.D. Tyagi et G. Mercier. 2008. Metals Precipitation from Effluents. A Review. *Pract. Periodical of Haz., Toxic, and Radioactive Waste Manag.* 12 (3), 135-49.
- Blassino M., H. Solo-Gabriele et T. Townsend. 2002. Pilot scale evaluation of sorting technologies for CCA treated wood waste. *Waste Manag. Res.* 20, 290-301.

- Brown K.G., G. Kenneth et G.L. Ross. 2002. Arsenic, Drinking Water, and Health: A Position Paper of the American Council on Science and Health. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 36 (2), 162-74.
- Bull D.C. 2001. The chemistry of chromated copper arsenate II. Preservative-wood interactions. *Wood Sci. and Tech.* 34 (6), 459-66.
- Bull, D.C, P.W. Harland, C. Vallance et G.J. Foran. 2000. EXAFS study of chromated copper arsenate timber preservative in wood. *J. of Wood Sci.* 46 (3), 248-52.
- Cardona C.A. et J. Sanchez. 2007. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. *Biores. Tech.* 98 (12), 2415-57.
- Catallo W.J., T.E. Shupe et R.R. Gambrell. 2004. Hydrothermal Treatment of CCA- and Penta-Treated Wood. *Wood and Fiber Sci.* 36 (2), 152-60.
- Cavaco S.A., S. Fernandes, M.M. Quina et L.M. Ferreira. 2007. Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins. *J. of Haz. Mat.* 144 (3), 634-38.
- Chang C.Y., C.F. Wang, D.T. Mui, M.T. Cheng et H.L. Chiang. 2009. Characteristic of elements in waste ashes from a solid waste incinerator in Taiwan. *J. Hazard. Mat.*, 165, 766-773.
- Chen G. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. and Pur. Tech.* 38, 11-41.
- Chen P.J. et L.L. Lim. 2005. Recovery of precious metals by an electrochemical deposition method. *Chemosphere.* 60 (10), 1384-92.
- Chirenje T., L.Q. Ma, C. Clark et M. Reeves. 2003. Cu, Cr and As distribution in soils adjacent to pressure-treated decks, fences and poles. *Environ. Pol.* 124 (3), 407-17.

- Christensen I.V., A.J. Pedersen, L.M. Ottosen et A.B. Ribeiro. 2006. Electrodialytic Remediation of CCA-Treated Waste Wood in a 2 m<sup>3</sup> Pilot Plant. *Sci. of the Tot. Environ.* 364 (1-3), 45-54.
- Cieslak-Golonka M. 1996. Toxic and mutagenic effects of chromium (VI). A review. *Polyhedron.* 15 (21), 3667-89.
- Clausen C.A. 2003. Reusing Remediated CCA-Treated Wood. Séminaire special du American Wood-Preservers' Association, Utility Solid Waste Activities Group, Boston, Massachusetts, États-Unis.
- Clausen C.A et R.L. Smith. 1998. Removal of CCA from treated wood by oxalic acid extraction, steam explosion, and bacterial fermentation. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 20 (3-4), 251-57.
- Clausen C. 2004. Improving the two-step remediation process for CCA-treated wood: Part I. Evaluating oxalic acid extraction. *Waste Manag.* 24 (4), 401-5.
- Cooper P.A. 2003. A review of issues and technical options for managing spent CCA treated wood. American Wood Protection Agency Annual Meeting, April 3, 2003, Boston, Massachusetts, États-Unis.
- Cooper P.A., D. Jeremic et J.L. Taylor. 2001. Residual CCA Levels in CCA-Treated Poles Removed From Service. *For. Prod. J.* 51 (10), 58-62.
- Cui W. 2004. Characterisation of arsenic, chromium and copper from chromated copper arsenate type-C (CCA-C) treated southern pine. Thèse de Doctorat, Michigan State University, États-Unis.

- Dabrowski A., Z. Hubicki, P. Podkoscielny et E. Robens. 2004. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*. 56 (2), 91-106.
- De Guardia A., C. Petiot et S. Rogeau. 2007. Influence of aeration rate and biodegradability fractionation on composting kinetics. *Waste Manag.* 28 (1), 73-84.
- Diniz C.V., V.S.T. Ciminelli et F.M. Doyle. 2005. The use of the chelating resin Dowex M-4195 in the adsorption of selected heavy metal ions from manganese solutions. *Hydromet.* 78 (3-4), 147-55.
- Drogui P., J.F. Blais et G. Mercier. 2007. Review of enlectrochemical technologies for environmental applications. *Recent Pat. Eng.* 1 (3), 257-272.
- Duker A.A., E.J.M. Carranza et M. Hale. 2005. Arsenic geochemistry and health. *Environ. International*. 31 (5), 631-41.
- Edwin L, M.A. Peter, B. Meenakumari et P.M. Ashraf. 2006. Leaching of chromated copper arsenate (CCA) wood preservative into the aquatic environment - a review. *Fish. Tech.* 43 (1), 1-16.
- Environnement Canada. 2001. Summary of the results of Environment Canada's assessment 2000 program for the Canadian Wood Preservation Industry – Rapport final. Page web disponible à l'adresse : [www.ec.gc.ca/toxics/wood-bois/pubs/assessmentsection1\\_e.html](http://www.ec.gc.ca/toxics/wood-bois/pubs/assessmentsection1_e.html).
- Environnement Canada et Santé Canada. 1994. Liste des substances d'intérêts prioritaires - Rapport d'évaluation - Le chrome et ses composés. Page Web disponible à l'adresse : [www.ec.gc.ca/substances/ese/fre/pesip/lcip1\\_chrome.cfm](http://www.ec.gc.ca/substances/ese/fre/pesip/lcip1_chrome.cfm).

- Evans J.W., R. Ding, F.M. Doyle et V. Jiricny. 2005. Copper electrodeposition onto extended surface area electrodes and the treatment of copper-containing waste streams. *Scandinavian J. of Met.* 34 (6), 363-68.
- Fornari, P. et C. Abbruzzese. 1999. Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions. *Hydromet.* 52 (3), 209-22.
- Gaid A., I. Raguenes et P. Ravarini. 1997. L'élimination de l'arsenic sur l'usine d'eau potable de Baudricourt (Vosges). *L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances.* 205, 54-63.
- Garcia-Valcarcel A.I. et J.L. Tadeo. 2007. Evaluation of Laboratory Assays for the Assessment of Leaching of Copper and Chromium From Ground-Contact Wood. *Environ. Toxicol., Chem.* 26 (10), 2115-21.
- Gebel T. 1997. Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology. *Chemico-Biological Interactions.* 107 (3), 131-44.
- Gezer E.D., U. Yildiz, S. Yildiz, E. Dizman et A. Temiz. 2006. Removal copper, chromium and arsenic from CCA-treated yellow pine by oleic acid. *Build. and Env.* 41 (3), 380-385.
- Gode F. et E. Pehlivan. 2003. A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium (III) from aqueous solution. *J. Hazard. Mat.* 100 (1-3), 231-43.
- Gode F. et E. Pehlivan. 2006. Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature. *J. Hazard. Mat.* 136 (2), 330-337.
- Graeme M.D. et C.V. Pollack. 1998. Heavy Metal Toxicity, Part I: Arsenic and Mercury. *J. of Emergency Med.* 16 (1), 45-56.



- Hahn-Hägerdal B., M. Galbe, M.F. Gorwa-Grauslund, G. Lidén et G. Zacchi. 2006. Bioethanol - the fuel of tomorrow from the residues of today. *Tr. In Biotech.* 24 (12), 549-56.
- Helsen L., et E. Van den Bulck. 2000. Kinetics of the low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate-treated wood. *J. of Anal. and App. Pyrolysis.* 53 (1), 51-79.
- Helsen L. et E. Van den Bulck. 2005. Review of disposal technologies for chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermochemical conversion processes. *Environ. Pol.* 134 (2), 301-14.
- Hingston J.A., C.D. Collins, R.J. Murphy et J.N. Lester. 2001. Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review. *Environ. Pol.* 111 (1), 53-66.
- Jacobi G., H. Solo-Gabriele, T. Townsend et B. Dubey. 2007. Evaluation of methods for sorting CCA-treated wood. *Waste Manag.* 27 (11), 1617-25.
- Jambeck J., K. Weitz, H. Solo-Gabriele, T. Townsend et S. Thorneloe. 2007. CCA-Treated wood disposed in landfills and life-cycle trade-offs with waste-to-energy and MSW landfill disposal: Life Cycle Assessment in Waste Management. *Waste Manag.* 27 (8), S21-S28.
- Jang Y.C., H. Yoon et H. Kang. 2006. Leaching Behavior and Flux of Toxic Metals From Chromated Copper Arsenate-Treated Wood and Chromated Copper Arsenate-Treated Wood Ash. *Bull. of Environ. Contam. Toxicol.* 76 (3), 471-80.
- Kakitani T., T. Hata, T. Kajimoto et Y. Imamura. 2006. Designing a Purification Process for Chromium-, Copper- and Arsenic-Contaminated Wood. *Waste Manag.* 26 (5), 453-58.
- Kakitani T., T. Hata, N. Katsumata, T. Kajimoto, H. Koyanaka et Y. Imamura. 2007. Chelating Extraction for Removal of Chromium, Copper, and Arsenic From Treated Wood With Bioxalate. *Environ. Eng. Sci.* 24 (8), 1026-37.

- Kakitani T., T. Hata, T. Kajimoto et Y. Imamura. 2004a. Effect of pyrolysis on solvent extractability of toxic metals from chromated copper arsenate (CCA)-treated wood. *J. of Haz. Mat.* 109 (1-3), 53-57.
- Kakitani T., T. Hata, T. Kajimoto et Y. Imamura. 2004b. Two possible pathways for the release of arsenic during pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA)-treated wood. *J. of Haz. Mat.* 113 (1-3), 247-52.
- Kakitani T., T. Hata, T. Kajimoto et Y. Imamura. 2006. A Novel Extractant for Removal of Hazardous Metals from Preservative-Treated Wood Waste. *J. Environ. Qual.* 35 (3), 912-17.
- Kandem D.P., H. Jiang, W. Cui, J. Freed et L.M. Matuana. 2004. Properties of wood plastic composites made of recycled HDPE and wood flour from CCA-treated wood removed from service. 2002. *Composites Part A.* 35 (3), 347-55.
- Kartal N.S. 2003. Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-C treated wood by EDTA extraction. *Waste Manag.* 23 (6), 537-46.
- Kartal N.S., T. Kakitani et Y. Imamura. 2004a. Bioremediation of CCA-C treated wood by *Aspergillus Niger* fermentation. *Holz Als Roh- Und Werkstoff.* 62 (1), 64-68.
- Kartal N.S. et C. Kose. 2003. Remediation of CCA-C treated wood using chelating agents. *Holz Als Roh- Und Werkstoff.* 61 (5), 382-87.
- Kartal N.S., E. Munir, T. Kakitani et Y. Imamura. 2004b. Bioremediation of CCA-treated wood by brown-rot fungi *Fomitopsis palustris*, *Coniophora puteana*, and *Laetiporus sulphureus*. *J. of Wood Sci.* 50 (2), 182-88.

- Kartal N.S. et Y. Imamura. 2003. Chemical and biological remediation of CCA-treated waste wood. *Wood Res.* 90, 111-15.
- Kartal N.S. et Y. Imamura. 2005. Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-treated wood onto chitin and chitosan. *Biores. Tech.* 96 (3), 389-92.
- Kavanaugh M.C., N. Kresic et A.P.S. Wright. 2006. Comment on "Release of Arsenic to the Environment From CCA-Treated Wood. 2. Leaching and Speciation During Disposal". *Environ. Sci. Technol.* 40 (15), 4809-10.
- Kazi F.K.M. et P.A. Cooper. 2006. Method to Recover and Reuse Chromated Copper Arsenate Wood Preservative From Spent Treated Wood. *Waste Manag.* 26 (2), 182-88.
- Kazi F.K.M. et P.A. Cooper. 1998. Solvent extraction of CCA-C from out-of-service wood. International Research Group on Wood Protection Annual Meeting, Maastricht, Pays-Bas.
- Keith C., H. Borazjani, S.V. Diehl, Y. Su et B.S. Baldwin. 2006. Removal of Copper, Chromium, and Arsenic by Water Hyacinths. Poster Session at the 36th Annual Mississippi Water Resources Conference, Jackson, Mississippi, États-Unis.
- Khan B.I., J. Jambeck, H.M. Solo-Gabriele, T.G. Townsend et Y. Cai. 2006. Release of Arsenic to the Environment From CCA-Treated Wood. 2. Leaching and Speciation During Disposal. *Environ. Sci. Technol.* 40 (3), 994-99.
- Khan B.I., H.M. Solo-Gabriele, B.K. Dubey, T.G. Townsend et Y. Cai. 2004. Arsenic Speciation of Solvent-Extracted Leachate from New and Weathered CCA-Treated Wood. *Environ. Sci. Technol.* 38 (17), 4527-34.

- Khan B.I., H.M. Solo-Gabriele, T.G. Townsend et Y. Cai. 2006. Release of Arsenic to the Environment From CCA-Treated Wood. 1. Leaching and Speciation During Service. *Environ. Sci. Technol.* 40 (3), 988-93.
- Kim H., D.J. Kim, J.H. Koo, J.G. Park et Y.C. Jang. 2007. Distribution and mobility of chromium, copper, and arsenic in soils collected near CCA-treated wood structures in Korea. *Sci. of the Tot. Environ.* 374 (2-3), 273-81.
- Kocaoba S. et G. Akcin. 2004. Chromium(III) Removal From Wastewaters by a Weakly Acidic Resin Containing Carboxylic Groups. *Adsorption Sci. Tech.* 22 (5), 401-10.
- Kumar P.A., S. Chaudhari, K.C. Khilar et S.P. Mahajan. 2004. Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere.* 55 (9), 1245-52.
- Leist M., R.J. Casey et D. Caridi. 2000. The management of arsenic wastes: problems and prospects. *J. of Haz. Mat.* 76 (1), 125-38.
- Li W., T.F. Shupe et C.Y. Hse. 2004. Leaching of Flakeboard Produced From Recycled CCA-Treated Wood Into Deionized Water. *For. Prod. J.* 54 (3), 38-41.
- Lin L.C., J.K. Li et R.S. Juang. 2008. Removal of Cu(II) and Ni(II) from aqueous solutions using batch and fixed-bed ion exchange processes. *Desalination.* 225 (1-3), 249-59.
- Liu C., R. Bai et Q.S. Ly. 2008. Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: behaviours and mechanism. *Water Res.* 42, 1511-1522.
- Lundholm K., D. Bostrom, A. Nordin et A. Shchukarev. 2007. Fate of Cu, Cr, and as During Combustion of Impregnated Wood With and Without Peat Additive. *Environ. Sci. Technol.* 41 (18), 6534-40.

- Maketon W. et K.L. Ogden. 2009. Synergistic effects of citric acid and polyethyleneimine to remove copper from aqueous solutions. *Chemosphere*. 75, 206-211.
- Mandal B.K. et K.T. Suzuki. 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58 (1), 201-35.
- McQueen J. et J. Stevens. 1998. Disposal of CCA-treated wood. *For. Prod. J.* 48 (11-12), 86-90.
- MDDEP. 2009. Lignes directrices relatives à la gestion du bois traité. Ministère du Développement Durable, de l'environnement et des Parcs, Québec, Canada. Rapport, ISBN978-2-550-54988-8.
- Merit Partnership Pollution Prevention for Metal Finishers. 1997. Metal recovery and wastewater reduction using electrowinning. Page web disponible à l'adresse : [www.p2pays.org/ref/02/01140.pdf](http://www.p2pays.org/ref/02/01140.pdf).
- Meunier N., P. Drogui, C. Gourvenec, G. Mercier, R. Hausler et J.F. Blais. 2004. Removal of Metals in Leachate From Sewage Sludge Using Electrochemical Technology. *Environ. Technol.* 25 (2), 235-45.
- Meunier N., P. Drogui, C. Montane, R. Hausler, J.F. Blais et G. Mercier. 2006. Heavy Metals Removal From Acidic and Saline Soil Leachate Using Either Electrochemical Coagulation or Chemical Precipitation. *J. of Envir. Engrg.* 132 (5), 545-54.
- Mirza A.H., D. Tahija, K. Chen et H.H. Haung. 1988. Formation and stability studies of iron-arsenic and copper-arsenic compounds from copper electrorefining sludges. *Mettalurgical Society*, 37-58.
- Moghaddam A.H. 2002. Leaching of heavy metals from chromated copper arsenate (CCA) treated wood. Mémoire de Maitrise, Concordia University, Canada.

- Moghaddam A.H. et C.N. Mulligan. 2008. Leaching of heavy metals from chromated copper arsenate (CCA) treated wood after disposal. *Waste manag.* 28 (3), 628-37.
- Mohan D. et C.U. Pittmann Jr. 2006. Review: Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium. *J. of Haz. Mat.* B137, 762-811.
- Moraes P.B. et R. Bertazzoli. 2005. Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor. *Chemosphere.* 58, 41-46.
- Morris P.I et J. Wang. 2006. Wood preservation in Canada. Rapport. China Wood Protection. Page Internet disponible à l'adresse : [www.cwc.ca/NR/rdonlyres/9F351FCA-86B1-4C9E-8F04-7E87285CAA85/0/Canadianpreservationindustry.pdf](http://www.cwc.ca/NR/rdonlyres/9F351FCA-86B1-4C9E-8F04-7E87285CAA85/0/Canadianpreservationindustry.pdf).
- Moy P., N. Krishnan, P. Ulloa, S. Cohen et P.W. Brandt-Rauf. 2008. Options for management of municipal solid waste in New York City: A preliminary comparison of health risks and policy implications. *J. of environ. Manag.* 87(1), 73-79.
- Munson J.M. et D.P. Kamdem. 1998. Reconstituted Particleboards From CCA-Treated Red Pine Utility Poles. *For. Prod. J.* 48 (3), 55-62.
- Ng J.C., J. Wang et A. Shraim. 2003. A global health problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere.* 52 (9), 1353-59.
- Nico P.S., M.V. Ruby, Y.W. Lowney et S.E. Holm. 2006. Chemical Speciation and Bioaccessibility of Arsenic and Chromium in Chromated Copper Arsenate-Treated Wood and Soils. *Environ. Sci. Technol.* 40 (1), 402-8.
- Ottosen L.M., A.J. Pedersen, I.V. Kristensen et A.B. Ribeiro. 2003. Removal of Arsenic From Toxic Ash After Combustion of Impregnated Wood. *J. De Physique IV.* 107, 993-96.

- Pedersen A.J., I.V. Kristensen, L.M. Ottosen, A.B. Ribeiro et A. Villumsen. 2005. Electrodialytic Remediation of CCA-Treated Waste Wood in Pilot Scale. *Eng. Geol.* 77 (3-4), 331-38.
- Prasad S., A. Singh et H.C. Joshi. 2007. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues. *Ressources, Conservation and Recycling.* 50 (1), 1-39.
- Rengaraj S., C.K. Joo, Y. Kim et J. Yi. 2003. Kinetics of Removal of Chromium From Water and Electronic Process Wastewater by Ion Exchange Resins: 1200H, 1500H and IRN97H. *J. of Haz. Mat.* 102 (2-3), 257-75.
- Rengaraj S., K.H. Yeon, S.Y. Kang, J.U. Lee, K.W. Kim et S.H. Moon. 2002. Studies on adsorptive removal of Co(II), Cr(III) and Ni(II) by IRN77 cation-exchange resin. *J. of Haz. Mat.* 92 (2), 85-98.
- Ribeiro A.B., E.P. Mateus, L.M. Ottosen et G. Bech-Nielsen. 2000. Electrodialytic Removal of Cu, Cr, and As from Chromated Copper Arsenate-Treated Timber Waste. *Environ. Sci. Technol.* 34 (5), 784-88.
- Rogers J.M., M. Stewart, J.G. Petrie et B.S. Haynes. 2007. Deposition and Management of Metals Produced During Combustion of Cca-Treated Timbers. *J. of Haz. Mat.* 139 (3), 500-505.
- Saba A.E., A.E. Elsherief et E.M. Elsayed. 2002. Electrorecovery of chromium from waste solution. *Egyptian J. of Chem.* 45 (1), 139-50.
- Sarahney H., J. Wang et A. Alshwabkeh. 2005. Electrokinetic Process for Removing Cu, Cr, and as From CCA-Treated Wood. *Env. Eng. Sci.* 22 (5), 642-50.

- Saxe J.K., E.J. Wannamaker, S.W. Conklin, T.F. Shupe et B.D. Beck. 2007. Evaluating Landfill Disposal of Chromated Copper Arsenate (CCA) Treated Wood and Potential Effects on Groundwater: Evidence From Florida. *Chemosphere*. 66 (3), 496-504.
- Schecher W.D. et D.C. McAvoy. 1992. MINEQL+: A software environment for chemical equilibrium modeling. *Computer, Environ. and Urban Syst.* 16(1), 65-76.
- Sengupta A.K., Y. Zhu et D. Hauze. 1991. Metal(II) ion binding onto chelating exchangers with nitrogen donor atoms: some new observations and related implications. *Environ. Sci. Technol.* 25 (3), 481-88.
- Shiau R.J., R.L. Smith et B. Avellar. 2000. Effects of Steam Explosion Processing and Organic Acids on Cca Removal From Treated Wood Waste. *Wood Sci. Tech.* 34 (5), 377-88.
- Shibata T., H.M. Solo-Gabriele, L.E. Fleming, Y. Cai et T.G. Townsend. 2007. A mass balance approach for evaluating leachable arsenic and chromium from an in-service CCA-treated wood structure. *Sci. of the Tot. Env.* 372 (2-3), 624-35.
- Shrivastava R., R.K. Upreti, P.K. Seth et U.C. Chaturvedi. 2002. Effects of chromium on the immune system. *FEMS Immunol. Med. Microbiol.* 34 (1), 1-7.
- Sierra-Alvarez R. 2007. Fungal bioleaching of metals in preservative-treated wood. *Process Biochem.* 42 (5), 798-804.
- Smith R., D. Baileys, D. Aldermann, P. Araman. 2006. *The reuse of treated wood*. Dans : Environmental Impacts of Treated Wood. Townsend T.G., Solo-Gabriele H. (éditeurs), Groupe Taylor et Francis, Boca Raton, FL, États-Unis.



- Solo-Gabriele H., T. Townsend , J.K. Song, J. Jambeck, B. Dubey, Y.C. Yang et Y. Cai. 2004. Arsenic and Chromium Speciation of Leachates from CCA-Treated Wood. Rapport du : Florida center for solid and hazardous waste management.
- Solo-Gabriele H.M., T.G. Townsend et J.D. Schert. 2003. Environmental Impacts of CCA-Treated Wood: A Summary from Seven Years of Study Focusing on the U.S. Florida Environment. International Research Group on Wood Protection Annual Meeting, Brisbane, Australie.
- Solo-Gabriele H.M., T.G. Townsend, D.W. Hahn, T.M. Moskal, N. Hosein, J. Jambeck et G. Jacobi. 2004. Evaluation of XRF and LIBS technologies for on-line sorting of CCA-treated wood waste. *Waste Manag.* 24 (4), 413-24.
- Solo-Gabriele H.M., T.G. Townsend, B. Messick et V. Calitu. 2002. Characteristics of chromated copper arsenate-treated wood ash. *J. of Haz. Mat.* 89 (2-3), 213-32.
- Song J., B. Dubey, Y.C. Jang, T. Townsend et H. Solo-Gabriele. 2006. Implication of chromium speciation on disposal of discarded CCA-treated wood. *J. of Haz. Mat.* 128 (2-3), 280-288.
- Sonti K. et D. Dehra. 1938. Wood preservative composition. Brevet enregistré numéro US 2106978.
- Stern H.A.G. 2006. Electrolytic remediation of chromated copper arsenate wastes. Thèse de doctorat, Massachusetts Institut of Technology, États-Unis.
- Stilwell D.E. et T.J. Graetz. 2001. Copper, Chromium, and Arsenic Levels in Soil Near Highway Traffic Sound Barriers Built Using Cca Pressure-Treated Wood. *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.* 67 (2), 303-8.

- Takino N. 2005. Atlas of Eh-pH diagrams – Intercomparison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan Open File no 419. Document disponible à l'adresse internet : [www.gsj.jp/GDB/openfile/files/no0419/openfile419e.pdf](http://www.gsj.jp/GDB/openfile/files/no0419/openfile419e.pdf).
- Tascioglu C. 1997. Differential adsorption and absorption of copper-based wood preservatives in southern pine. Thèse de doctorat, State University of New York, College of Environmental Science and Forestry, États-Unis.
- Tenorio J.A.S. et D.C.R. Espinosa. 2001. Treatment of chromium plating process effluents with ion exchange resins. *Waste Manag.* 21 (7), 637-42.
- Teodorescu R., M. Ulmanu, I. Anger, E. Moreh et D. Tanase. 2002. Technological aspects regarding chromium valorification from electroplating sludge for environment depollution. *J. of Env.l Protec. and Ecology* 3 (3), 719-28.
- Townsend T., B. Dubey, T. Tolaymat et H. Solo-Gabriele. 2005. Preservative Leaching From Weathered CCA-Treated Wood. *J. of Env. Manag.* 75 (2), 105-13.
- Townsend T., H. Solo-Gabriele, T. Tolaymat, K. Stook et N. Hosein. 2003. Chromium, Copper, and Arsenic Concentrations in Soil Underneath CCA-Treated Wood Structures. *Soil Sediment Cont.* 12 (6), 779-98.
- Townsend T., T. Tolaymat, H. Solo-Gabriele, B. Dubey, K. Stook et L. Wadanambi. 2004. Leaching of CCA-Treated Wood: Implications for Waste Disposal. *J. of Haz. Mat.* 114 (1-3), 75-91.
- Townsend T.G., H. Solo-Gabriele, T. Tolaymat et K. Stook. 2003. Impact of chromated copper arsenate (CCA) in wood mulch. *The Sci. of the Tot. Environ.* 309 (1-3), 173-85.

- United Nations. 2002. Report of the World Summit on Sustainable Development, 26 août-4 septembre, Johannesburg, Afrique du Sud.
- USEPA. 2000. Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water. Rapport EPA 815-R-00-028
- USEPA. 2002. Arsenic treatment technologies for soil, waste and water. Rapport EPA 542-R-02-004
- USEPA. 2006. Consumer Factsheet on: copper. Page Web disponible à l'adresse : [www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html](http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html).
- Veglio F., R. Quaresima, P. Fornari et S. Uboldini. 2003. Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. *Waste Manag.* 23 (3), 245-52.
- Velizarova E., A.B. Ribeiro, E. Mateus et L.M. Ottosen. 2004. Effect of different extracting solutions on the electrolytic remediation of CCA-treated wood waste Part I.: Behaviour of Cu and Cr. *J. of Haz. Mat.* 107 (3), 103-13.
- Virkutyte J., E. Velizarova, A.B. Ribeiro et M. Sillanpaa. 2005. Copper and Chromium Electrolytic Migration in CCA-Treated Timber Waste. *Water Air Soil Pollut.* 160 (1-4), 27-39.
- Waldron L. 2005. Diffusion modelling of the leaching of inorganic wood preservatives from pressure-treated wood. Thèse de doctorat, Université de Toronto, Canada.
- Wikipédia. 2008. Arsenic. Page Web disponible à l'adresse : [fr.wikipedia.org/wiki/Arsenic](http://fr.wikipedia.org/wiki/Arsenic).

- Wu C.Y., T. Townsend et H. Solo-Gabriele. 2006. Evaluation of thermal processes for CCA wood disposal in existing facilities. Rapport du : Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management.
- Yaguang Z. et D.P. Kamdem. 2002. Effect of cement/wood ratio on the properties of cement-bonded particleboard using CCA-treated wood removed from service. *For. Prod. J.* 52 (3), 77-81.
- Zagury GJ, L. Deschênes et R. Samson. 2003. Occurrence of metals in soil and groundwater near Chromated Copper Arsenate (CCA)-treated utility poles. *J. Environ. Qual.* 32, 507-515.
- Zagury G.J, S. Dobran, S. Estrela et L. Deschenes. 2007. Inorganic arsenic speciation in soil and groundwater near in-service chromated copper arsenate-treated wood poles. *Environ. Tox. Chem.* 27 (4), 799-807.
- Zagury GJ, S. Dobran, S. Estrela et L. Deschênes. 2008. Arsenic speciation in soil and groundwater near in-service CCA-treated utility poles. *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 799-807.

**2. CHAPITRE II : OPTIMISATION D'UN PROCÉDÉ  
CHIMIQUE DE LIXIVIATION POUR LA  
DÉCONTAMINATION DU BOIS TRAITÉ À L'ACC**



OPTIMIZATION OF A CHEMICAL LEACHING PROCESS  
FOR DECONTAMINATION OF CCA-TREATED WOOD

Amelie Janin<sup>1</sup>, Jean-François Blais<sup>2,\*</sup>, Guy Mercier<sup>3</sup>, Patrick Drogui<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Ph.D. student, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, Phone : (418) 654-4462, Fax : (418) 654-2600, email: [amelie.janin@ete.inrs.ca](mailto:amelie.janin@ete.inrs.ca)

<sup>2</sup> Professor, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, Phone : (418) 654-2541, Fax : (418) 654-2600, email: [blaisjf@ete.inrs.ca](mailto:blaisjf@ete.inrs.ca)

<sup>3</sup> Professor, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, Phone : (418) 654-2633, Fax : (418) 654-2600, email: [guy\\_mercier@ete.inrs.ca](mailto:guy_mercier@ete.inrs.ca)

<sup>4</sup> Professor, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, Phone : (418) 654-3119, Fax : (418) 654-2600, email: [patrick.drogui@ete.inrs.ca](mailto:patrick.drogui@ete.inrs.ca)

\* Corresponding author

November, 2008

## 2.1. Abstract

Increasing volumes of discarded Chromated Copper Arsenate (CCA)-treated wood require the development of new treatment and recycling options to avoid the accumulation of wood wastes in landfill sites, resulting in dispersion of contaminants in the environment. The aim of this study is to design an economic chemical leaching process for the extraction of arsenic, chromium and copper from CCA-treated wood. Choice of chemical reagent, reagent concentration, solid-to-liquid ratio, temperature, reaction time and wood particle size are parameters which have been optimized. Sulphuric acid was found to be the cheapest and most effective reagent. Optimum operation conditions are 75°C with 0.2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 150 g wood L<sup>-1</sup>. Under these conditions, three leaching steps lasting 2 h each allowed for 99% extraction of arsenic and copper, and 91% extraction of chromium. Furthermore, arsenic concentration in TCLP leachate is reduced by 86% so the environmental hazard is reduced. Decontamination process cost is estimated to 115 US\$ per ton of treated wood. These results demonstrate the feasibility of chemical remediation and that sulphuric acid leaching is a promising option for CCA-treated wood waste management.

### Keywords

Metal leaching; Arsenic; Chromium, Chromated copper arsenate; CCA-treated wood.



## **Nomenclature**

C&D	construction and demolition
CCA	chromated copper arsenate
DOC	dissolved organic carbon
EDTA	ethylenediaminetetraacetic acid
NTA	nitriloacetic acid
SPLP	synthetic precipitation leaching procedure
TCLP	toxicity characteristics leaching procedure
TS	total solids
t.t.w.	ton of treated wood

## 2.2. Introduction

Chemical treatments are applied to the wood to increase their service life by protecting against insects and fungi. Obviously, the chemicals used for such a purpose are toxic to the organisms and consequently may be harmful if discharged in the environment. Chromated copper arsenate (CCA) has been commonly used for wood protection since the 70s [1]. Arsenic and hexavalent chromium are known to be highly toxic to human life and the environment, and numerous studies show that leaching of metals occurs from in-service treated materials [2-5].

Another problem arises from CCA-treated wood usage: discarded CCA-treated wood still contains high metal concentrations [6]. However, since governmental organisations define treated wood material as non-hazardous waste, it is regularly dumped into landfills even if it is highly susceptible to metal-leaching and dispersion [7]. Townsend *et al.* [8] showed that the quantity of metals leached from CCA-treated wood can exceed the toxicity guidelines generally used for hazardous waste identification. Even if these studies are criticized [9-10], Khan *et al.* [11] and Jambeck *et al.* [12] demonstrate the potential of arsenic release from CCA-treated wood wastes in C&D landfills or municipal landfills. Based on today's in-service CCA-treated wood and expected service life-time, Cooper [13] estimated that about 2.5 million m<sup>3</sup> of CCA-treated wood waste would be produced in Canada by 2020 and over 9 million m<sup>3</sup> in USA by 2015.

The goal of current research is to develop new CCA-treated wood waste management and recycling options [13-14]. One attractive method consists of separately recycling the wood and the metals, except for arsenic, which does not have any value except in the form of wood preservatives. This option requires wood and metal separation; in other words, a reversal of the original CCA fixation mechanism. Numerous studies have reported chemical remediation methods of CCA-treated wood using different solvents (Table 1). Wood grain size, reaction time

and acid concentration should be compared carefully as these parameters usually differ among various authors' experiments.

Oxalic acid has been used repeatedly by itself and in combination with additional chemical or biological agents. This acid is one of the strongest organic acids available and it has chelating and reducing properties [15]. When oxalic acid was combined with sulphuric acid, phosphoric acid or sodium oxalate, it led to 98-100% removal of arsenic and 88-100% removal of chromium and copper from CCA-treated wood reduced to sawdust [16-17]. Bioxalate obtained by addition of sodium hydroxide to oxalic acid with pH control led to 88-94% removal of the three components [18]. Using oxalic acid and oxalic-acid-producing bacteria, Clausen and Smith [19] removed 100 and 99% of the arsenic and copper, respectively. Oxalic acid also performs well in extractions when it is used in combination with reactants like EDTA and NTA [15]. EDTA is a well-known chelating agent and is frequently used for metal solubilization. Nevertheless, leaching of CCA by EDTA may be inefficient. Kartal [20] obtained 38, 36 and 93% removal efficiencies, for arsenic, chromium, and copper respectively after 24 h of reaction with sawdust. Kazi and Cooper [21] chose to use an oxidizing agent as it allows for the reuse of Cu(II), As(V) and Cr(VI) in the wood treatment industry. Hydrogen peroxide extracted up to 98, 95 and 94% of arsenic, chromium and copper, respectively. Problems arose in these studies when reagent costs were considered, as most of the reagents used are expensive. In the remediation and recycling fields, operational costs are a major factor of development at large scale, as fees can be prohibitive.

The objective of this study is to design an efficient chemical extraction process while keeping in mind economic considerations at each step of the process design, especially when choosing the leaching reactant and operational conditions. In the province of Quebec, landfill costs 60 to

120 US\$ t<sup>-1</sup> dry wood (personal communication with Benoit Nadeau, Ministry of Environment of Quebec, 2008). Efficient chemical leaching processes involving leachate treatment and wood revalorization are possible alternatives to land filling of CCA-treated wood as well as being an important step towards sustainable waste management. We want to identify a leaching process which can be used to develop a new, competitive CCA-treated wood waste treatment facility. Effective and cheap chemical reagents need to be identified as well as optimal reagent concentration, reaction temperature, solid-to-liquid ratio and suitable wood particle size. Finally, we want to ensure that environment hazardousness of the waste be reduced and that the process be economically feasible.

## **2.3. Materials and methods**

### **2.3.1. Wastes material sampling and preparation**

As used treated wood available in waste discarding centers has an unknown in-service time span and varies in metal concentrations from one piece to another, it is impossible to guarantee uniformity of wood samples for analytical purposes. The choice of using relatively new CCA-treated wood has been made to ensure the homogeneity of the starting material. CCA type-C treated red pine poles were obtained from Stella Jones (QC, Canada). According to the guidelines from the Québec Ministry of Transport, 90% of sapwood or 95 mm sapwood depth must hold more than 6.4 kg CCA m<sup>-3</sup>. The wood used for this study was treated in autumn 2005 and stored outside for winter. In June 2006, the poles were ground into chips using a log chipper. A grinder (Ika®Werke M20 S3 unit, Germany) was used in the laboratory to further crush the chips which were then screened through 8, 2 or 0.5 mm sieves.

In some cases, characterization experiments required only the use of wood from the treated external circumference of the log. Therefore, the chipped wood was separated by color and green pieces were manually picked out for the study. The green particles were then crushed and screened. Only the particulate fraction of the particles that passed through the 0.5 mm screen was used for the characterization tests.

### **2.3.2. Wood characterization**

Metal concentrations in CCA-treated wood were determined by ICP-AES after digestion with analytical grade nitric acid (50% w w<sup>-1</sup>, 20 mL) and hydrogen peroxide (30% w w<sup>-1</sup>, 10 mL). A mass of 1.0 g of dry wood was used for wood digestion. Each wood sample was digested in triplicate to get an average metal concentration value.

The metal availability in CCA-treated wood was estimated using two standard leaching tests. These TCLP and SPLP tests were developed by USEPA in order to assess for metal mobility in wastes [22-23]. The TCLP test is used to reproduce leaching conditions in C&D landfill sites. The SPLP test reproduces acid rain conditions and estimates metal mobility when wastes are disposed in an open area. Another test is called the “Tap water test” and is used to examine metal mobility when wastes are soaked in non acidified tap water. For all three tests, 50 g of wood were placed in 1 L plastic bottles which were filled with solvents. In the case of the TCLP test, the solvent was a diluted acetic acid solution. A mixture of diluted sulphuric and nitric acids was used in the SPLP test, and tap water was used in the Tap water test. Bottles were rotated on an eight-bottle wheel for 24 h. After filtering, the remaining acid solutions were analyzed for metals concentrations by ICP.

### **2.3.3. Wood decontamination**

This study focused on the design of a cheap and operational acid-leaching process to remove arsenic, chromium and copper from CCA-treated wood. Various tests were conducted to successively measure the influence of six operating parameters to achieve high metal removal yields and to determine the most promising leaching conditions. Parameters are varied individually while all others remained fixed. Variable conditions included the choice of reagent, reagent concentration, total solid content, reaction temperature, leaching time and wood particle size.

In the first step, two inorganic acids (sulphuric and phosphoric acids), one organic acid (oxalic acid), one oxidizing agent (hydrogen peroxide) and one complexing agent (EDTA) were tested as extracting reagents. Leaching solutions were prepared using analytical grade reagents diluted in deionised water. Total Solid (TS) content was fixed at 15% and the particle size fraction was 0.5 to 2 mm. A mass of 10 g of sieved wood was mixed with 200 mL of leaching solution in a 500 mL baffled shaker flask (Cole Parmer, Montréal, Canada). The flasks were placed in an oscillating shaker at 200 rpm at 25°C. The leaching time was 22 h. Liquid/solid separation was carried out using vacuum filtration on Whatman 934-AH glass fiber membranes. All pieces of glassware were washed with a detergent (Comet, Prestige Brand International) and rinsed three times with tap water and three times with deionised water.

Once the best leaching reagent was identified, a large range of acid concentrations were tested to select the most appropriate one. TS content, temperature and leaching time were kept constant throughout the series of experiments. Once the optimal acid concentration was determined, this parameter was kept constant too. The third step involved the optimization of the solid (wood) content while the reaction temperature was maintained at 25°C, and reaction time, at 22 h. Using

the optimal reagent concentration and TS content, kinetic studies were conducted at 25°C, 50°C and 75°C for 2, 4, 6, 12, 22 and 24 h to identify the best reaction time and temperature. The temperature inside the flasks was controlled by adjusting the ambient temperature in the shaker enclosure for experiments conducted at 25°C and 50°C. For the tests performed at 75°C, the flasks were stirred in a temperature-controlled water bath. The flasks were corked to prevent evaporation. The temperature inside the flasks was verified occasionally using a digital thermometer. Finally, the influence of wood particle size was evaluated. All leaching experiments were carried out in triplicate.

#### **2.3.4. Leaching balance and decontaminated wood characterization**

In order to assess the efficiency of the leaching process, final tests were done with measurements of all inputs and outputs. The leaching operation consisted of three leaching steps plus one, two or three washing steps. Wet wood samples were weighed before and after each leaching treatment. For each wood sample, water content was calculated in triplicate by measuring the weight before and after oven-drying at 105°C for 24 h. Leachate volumes and metal concentrations in leachates were also measured. As well, metal concentrations in the wood samples were determined before and after the leaching treatment.

#### **2.3.5. Analytical techniques**

The pH was determined using a pH-meter (Fisher Acumet model 915) equipped with a double-junction Cole-Palmer electrode with a Ag/AgCl reference cell. Metal concentrations were measured with an ICP-AES (Varian, model Vista-AX). Quality controls were performed with certified liquid samples (multi-element standard, catalogue number 900-Q30-002, lot number SC0019251, SCP Science, Lasalle, QC, Canada) to ensure conformity of the measurement

apparatus. The Dissolved Organic Carbon (DOC) content was measured with a Shimadzu TOC-5000A apparatus.

### **2.3.6. Economic analysis**

The operating and capital costs associated with the decontamination of CCA-treated wood were estimated for a 500 t.t.w. d<sup>-1</sup> treatment plant capacity (annual operating days: 250 d yr<sup>-1</sup>; 24 h per day) and including a process water treatment plant (coagulation-precipitation process using ferric chloride, hydrated lime, and polymer for As, Cr and Cu removal from the wood leachate). The estimation was conducted on the basis of the following unit prices: sulphuric acid (solution at 93% w/w) was evaluated at a cost of 125 US\$ t<sup>-1</sup>; ferric chloride, at a cost of 1610 US\$ t Fe<sup>-1</sup>; polymer, at a cost of 5 US\$ kg<sup>-1</sup>; labor, at an average cost of 22.5 US\$ h<sup>-1</sup>; electricity, at a cost of 0.06 US\$ kWh<sup>-1</sup>; hazardous waste disposal, at a cost of 300 US\$ t<sup>-1</sup>; and process water (tap water), at a value of 0.5 US\$ m<sup>-3</sup>. Depreciation and annual interest charges have been estimated using a 15-yr equipment lifetime, and 6% annual interest rate.

## **2.4. Results and Discussion**

### **2.4.1. Wood characteristics**

As expected, the chemical analysis of CCA-treated wood revealed high metal contents. Concentrations were 5230 ± 120 mg As kg<sup>-1</sup>, 5310 ± 70 mg Cr kg<sup>-1</sup> and 2620 ± 210 mg Cu kg<sup>-1</sup> of wood. A key question in waste management is whether or not contaminants are easily released from wood when discarded. TCLP, SPLP and « tap water » tests allow for estimation of the contaminant availability in various conditions. Results of arsenic release during TCLP, SPLP and



Tap water tests from various grain size fractions of the CCA-treated wood and from the external part of the log are shown in Table 2.

As wood particle size decreased, arsenic release increased. Hence as wood is ground into smaller pieces, specific wood surface increases and metals become more available. Arsenic concentrations in TCLP tests made with unsorted ground wood varied between 4.3 and 9.2 mg L<sup>-1</sup>. In three cases out of four, the arsenic concentration surpassed 5 mg L<sup>-1</sup>, meaning that this material would be considered as hazardous waste if American hazardous waste regulations were applied to CCA-treated wood. These results are consistent with those recorded by Townsend *et al.* [8]. They observed arsenic concentrations of over 5 mg L<sup>-1</sup> in 11 out of 13 TCLP leachate samples. This material is clearly hazardous even if unregulated.

The same standard tests were carried out with colour-based sorting, selecting for green wood coming from the external part of the log and grinding it to under 0.5 mm. These tests simulated the slow degradation of a log after it has been discarded. It was observed that wood decomposition causes the progressive release of saw dust from the outer, highly treated portion of log. This, in turn, leads to very high metal availability. Arsenic concentrations in TCLP, SPLP and Tap water leachates from these samples reached 13.5, 11.3 and 8.8 mg L<sup>-1</sup>, respectively.

Concentrations of chromium and copper released from sorted and ground treated wood during TCLP tests were 2.6 ± 0.0 and 23.2 ± 0.5 mg L<sup>-1</sup>, respectively. Chromium is relatively well bonded to the wood and is not easily released into the environment.

#### **2.4.2. Selection of the leaching reagent**

Different authors studied metal extraction from CCA-treated wood using one or a combination of the following: inorganic (sulphuric, phosphoric) acids, an organic (oxalic) acid, a complexing

agent (EDTA) and an oxidizing agent (hydrogen peroxide) [15-17.19-21.24]. In this study, these five reagents were tested for their ability to extract metals from wood at various concentrations in the range 0.002 to 0.07 N for sulphuric acid, 0.005 to 0.06 N for phosphoric acid, 0.002 to 0.07 N for oxalic acid, 1 to 20 g EDTA L<sup>-1</sup>, and 0.1 to 10% for hydrogen peroxide. Table 3 presents the results of extraction experiments with the highest concentrations of each of the five extracting agents.

With the exception of EDTA, the higher the reagent concentration, the more effective is the extracting agent at solubilising metals. At concentrations between 5 and 20 g EDTA L<sup>-1</sup>, metal concentrations in the leachates stay stable with less than 20% of arsenic and 4% of chromium being removed from CCA-treated wood. Metal extraction efficiencies observed in this study were lower than observed by Kartal [20], probably because this author worked with a lower particle size fraction than us. Specific surface area is greater in the case of sawdust particles than in the case of the 0.5-to-2 mm particle size fraction. Metal extraction is expected to increase with increasing specific surface area. On the other hand, extensive grinding increases wood preparation costs, which is why we chose not to use sawdust.

Sulphuric acid gives good extraction yields under the tested conditions. 0.07 N sulphuric acid yields 67.3%, 48.2% and 100.0% extraction of arsenic, chromium and copper, respectively. In comparison, Kakitani *et al.* [24] obtained 87%, 83% and 79% extraction, respectively, for the same metals with 1 N sulphuric acid. Performances might differ due to high sulphuric acid concentration differences. On the other hand, acid cost is low, at 9.1 US\$ t.t.w.<sup>-1</sup>, in the case where the concentration was 0.07 N. This is of great interest considering the potential yield upgrade with the improvement of leaching conditions.

Hydrogen peroxide has high metal-extraction ability. We obtained 71.2%, 57.7% and 82.7% extraction yields for arsenic, chromium and copper whereas Kazi and Cooper [21] obtained respective values of 98%, 95% and 94%. The higher extraction performance in this study might be due to a higher reaction temperature, which was 50°C whereas we used 25°C. Under the tested conditions, hydrogen peroxide cost 4620 US\$ t.t.w.<sup>-1</sup>. In our opinion, this is far too expensive to consider further study.

As in the case of EDTA, phosphoric acid is not efficient at chromium solubilization from treated wood. Chromium extraction yield is 11% using 0.06 N H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at 25°C and after 22 h of leaching. Kakitani *et al.* [24] obtained much better results with 1 N H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Again, poor metal solubilization might be due to low acid concentration but H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at 0.06 N costs 166 US\$ t.t.w.<sup>-1</sup>. An increase in acid concentration would increase the acid cost and the overall remediation operation costs would largely surpass landfill disposal costs. This is not in agreement with our objectives.

Oxalic acid costs less than phosphoric acid and gives higher extraction yields: 79.9% of arsenic, 61.2% of chromium and 49.3% of copper were solubilized. Kakitani *et al.* [24] study resulted in 99%, 83% and 99% solubilization of arsenic, chromium and copper, respectively. However, sawdust was once again used. For a concentration of 0.07 N in the tested conditions, the cost of oxalic acid is 84 US\$ t.t.w.<sup>-1</sup>.

In order to compare cost versus efficiency of sulphuric and oxalic acids, cost was calculated on the basis of arsenic solubilization. Accordingly, to reach 60% arsenic solubilization, the cost of oxalic acid is 48 US\$ t.t.w.<sup>-1</sup> whereas that of sulphuric acid is 8 US\$ t.t.w.<sup>-1</sup>. Therefore, the cheapest reagent is sulphuric acid although, at this stage, it does not allow for more than 67%

removal of arsenic. Leaching condition optimization, especially an increase in acid concentration, might enhance sulphuric acid's metal solubilization yields.

### **2.4.3. Effect of the leaching reagent concentration**

Sulphuric acid content in the leaching solution needs to be optimized for better metal extraction yields. Therefore, leaching experiments were conducted with different acid concentrations (0.002 to 1 N) under the same conditions as before. Figure 1 shows arsenic, chromium and copper concentrations in leachate versus acid concentration.

As in the previous experiment, increasing the acid concentration increased the metal extraction but between 0.5 and 1 N, metal extraction did not improve. Metal leaching attained a maximum at 187 mg As L<sup>-1</sup>, 151 mg Cr L<sup>-1</sup> and 109 mg Cu L<sup>-1</sup> corresponding respectively to 110, 87 and 115% extraction yields. Yield values were obtained by comparing initial content in solids measured by digestion and final concentrations in leachates for easier handling of the results. As a consequence, dissimilar analysis methods sometimes allowed for yields above 100%.

A solution of 1.0 N sulphuric acid seemed to solubilize the entire content of arsenic and copper, and left a low amount of chromium in the remaining wood. Compared to Kakitani *et al.* [24] results, metal solubilization increased to some extent in our 22 h experiments. Differences might come from leaching duration which was set up at 6 h in those authors' experiments. Figure 1 shows that for acid concentrations over 0.2 N, gains in metal extractions are relatively low, and cost increases greatly. Hence 0.2 N sulphuric acid is a good compromise between high performance and low cost and corresponds to 20 US\$ t<sup>-1</sup> of dry wood within the chosen experimental conditions. The following experiments were conducted with 0.2 N sulphuric acid.

#### **2.4.4. Effect of total solids concentration**

The total solid (TS) content is an important parameter as it greatly influences capital costs by affecting the dimensions of the leaching reactor. Leaching tests were carried out with 2.5, 5, 10, 12.5 and 15% of TS content (Figure 2). 15% TS is the highest proportion of wood tested because 30 g wood is the largest amount that is able to sink into 200 mL of solution. With greater amounts, part of the wood would stay dry and untreated by the leaching solution.

As expected, the more wood in the reactor, the higher the metal concentration found in leachates. With 15% TS, these concentrations reached 463 mg As L<sup>-1</sup>, 348 mg Cr L<sup>-1</sup> and 342 mg Cu L<sup>-1</sup>. As shown in Figure 2b, extraction yields stayed stable over the solid content range meaning that, from 2.5% to 15%, the extraction efficiency does not depend on wood content. These results diverge from those of Clausen [25], who observed a decrease in performance while increasing the solid-to-liquid ratio with oxalic acid leaching. TS content was therefore set at 15% or 150 g of wood L<sup>-1</sup> for the remainder of the experiments.

#### **2.4.5. Effect of temperature and reaction time**

Temperature and retention time are key parameters in chemical processes. To assess their effects, kinetics tests were carried out at 25, 50 and 75°C. During the assays, 10 mL samples were withdrawn after 1, 2, 4, 6, 12, 22 and 24 h of treatment time for metal analysis. The results are presented in Figure 3.

Cu is not influenced much by temperature but As and Cr extractions are. High temperatures speed up metal solubilization from wood and increase the extraction yield. These results are consistent with those observed by Kazi and Cooper [21] and Kakitani *et al.* [18]. In both of these

studies increased extraction yields were observed with, respectively, hydrogen peroxide and a sodium bioxalate agent when the temperature was higher.

DOC was also measured to evaluate the effect of acid treatment on the wood structure at different temperatures. Results are shown in Table 4. Increased temperature greatly increased the DOC release during the leaching process, meaning that exposure to acid results in wood solubilization as well as metal solubilization. Control assays at high temperature without acid showed that acid is required for metal solubilization. When the acid is absent, metal release is negligible (less than 10% solubilization). Two mechanisms can coexist: acid can split apart the lignin-metal bond or it can break up the wood structure by de-polymerisation of cellulose. By plotting metal concentration in leachates versus DOC (Figure 4) it appears that the values are fairly proportional. It could be that a portion of the acid breaks apart the wood structure and solubilizes organic matter to which metals are bonded. At 75°C metal extraction is particularly fast during the first 120 min and the reaction is almost complete after 6 h (Figure 3). Therefore, although a high temperature usually implies high operational costs, it was decided to carry out the leaching process at 75°C for 6 h. Under these conditions, metal concentrations in the leachate reached 697 mg As L<sup>-1</sup>, 658 mg Cr L<sup>-1</sup> and 368 mg Cu L<sup>-1</sup>.

#### **2.4.6. Effect of wood particle size**

Up to now, all tests have been carried out with 0.5 to 2 mm chopped and ground wood. The next step evaluated acid leaching with different wood particle sizes. Wood ground using the laboratory grinder was separated into 0.5-to-2 mm and 2-to-8 mm particles ranges. The laboratory grinder produced cylindrical wood particles. The wood samples that had not been further ground in laboratory, were simply screened through an 8 mm sieve and appeared as fine

flat squares. Thus, the appearance of the wood pieces depended on whether they had been chipped or ground. Table 5 presents results of leaching experiments on wood that had, and had not, been ground.

The smaller the particle size, the more effective the leaching reaction owing to the higher active surface of the particles. For instance, the concentrations of metals recorded in leachates obtained from wood particles having a diameter of 0.5 to 2 mm were 1.2 times higher than in the case of those having a diameter measuring 2 to 8 mm. However, when the wood was simply chopped by the industrial chopper but not ground in laboratory, the extraction performance was much greater. Surface examination would be needed to understand why metals are more solubilised from wood particles measuring 0 to 8 mm. The observations made here helped to facilitate further leaching experiments as they showed that there was no need for supplementary grinding. Further mass balance experiments were conducted with chopped wood particles screened through 8 mm sieves.

#### **2.4.7. Leaching process characteristics**

Finally, the optimized parameters for acid leaching of CCA-treated wood are as follows:

Wood content : 150 g L<sup>-1</sup>;

Acid type and concentration : 0.2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

Temperature : 75°C;

Reaction time : 6 h;

Wood particle size : < 8 mm

In these conditions, the final leachate was highly concentrated (647 mg As L<sup>-1</sup>, 629 mg Cr L<sup>-1</sup>, 360 mg Cu L<sup>-1</sup>). The final pH was 1.5 while the oxidation-reduction potential was 250 mV. The concentration of organic matter in the solution reached 2370 mg COD L<sup>-1</sup>.

According to the Pourbaix diagram (not shown) arsenic was predicted to be in oxidation state +V while chromium was to be in the +III state. MINEQL simulations (version 4.5) were carried out with the following concentrations: 5 mM of As(V), Cr(III) and Cu(II) and 200 mM of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Speciation calculations predicted the formation of 4 mM of CrSO<sub>4</sub><sup>+</sup> and H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, 3 mM CuSO<sub>4</sub>, 2 mM Cu<sup>2+</sup> and 1 mM of Cr<sup>3+</sup> and H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

The amount of sulphuric acid required to decrease the pH was 65.7 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> t<sup>-1</sup>. At a unit cost of 100 \$ t<sup>-1</sup> of sulphuric acid (93%), the decrease in pH involved a cost of 7.0 US\$ per ton of dry treated wood. This estimate does not take into account the possibility of recycling the acid leachate after metal recovery. Further studies should examine the feasibility of a closed-loop system to reduce operating costs.

#### **2.4.8. Mass balance and wood residue characterization**

As leaching parameters have been identified, the following studies examine the leaching process. It is well known that a 6-h period is needed for metals to be solubilized from CCA-treated wood. In order to ensure that all metals were solubilized and extracted from the wood with excellent yields, three short (2 h) leaching steps were tested, instead of one long (6 h) leaching step. As well, the leaching treatment was followed by one, two or three washing steps. Rinsing ensured that extracted metals, which were trapped in wood pores after acid leaching, were expelled into the liquid phase. Washings were done with 600 mL volumes of distilled water. Metal concentrations were measured in each leachate. Furthermore, the wood entering or escaping the



system was digested and analysed for metal quantification. The flow sheet of the process including the three washing steps is presented in Figure 5.

The first observation is that, in the three cases (results not shown), water content in wood increased from 21% to 72% as the wood got wet during the first leaching step. Consequently, the weight of the wood rose from 30 to around 80 g. The leachates obtained after the two first hours of leaching had high metal concentrations. Arsenic varied between 540 and 623 mg L<sup>-1</sup>; chromium, between 500 and 574 mg L<sup>-1</sup> and copper, between 330 and 392 mg L<sup>-1</sup>. The second and third leachates were much less concentrated than the first. Arsenic and chromium concentrations were lower than 55 mg L<sup>-1</sup> in the third leachate, while the copper concentration was as low as 17 mg L<sup>-1</sup>.

Also, there was no difference in metal contents in decontaminated wood produced by 1, 2 or 3 washings. This means that three leaching steps plus one washing step is enough to remove metals trapped inside wood pores. Remediated wood, as a final product, contained on average 42 mg arsenic, 438 g chromium and 31 g copper per kg of dry wood. Compared to the initial wood sample, these values represent extractions of 99, 91 and 99% of arsenic, chromium and copper from contaminated wood, respectively.

Availability of the metals in the decontaminated wood was also examined and compared with non-decontaminated wood. Results of TCLP, SPLP and tap water tests are presented in Table 6. The arsenic concentration in TCLP leachates was reduced from 6.09 to 0.82 mg L<sup>-1</sup>, corresponding to an 86% reduction in arsenic mobility. More importantly, the arsenic concentration was brought down from a value exceeding the limit of hazardousness for most wastes to a much lower value. As for the SPLP and tap water tests, the reductions were 82 and 78%, respectively. Cu concentrations were also reduced in TCLP, SPLP and tap water tests.

Chromium, in contrast, posed problems as its concentration in standard test leachates tended to increase somewhat. It should be mentioned that chromium concentrations were already very low in leachates produced from CCA-treated wood and that they were also low in remediated wood, having concentrations of 0.67, 1.16 and 1.20 mg L<sup>-1</sup> in TCLP, SPLP and tap water tests, respectively. Finally, a comparison of metal content and metal mobility in freshly treated wood and in remediated CCA-treated wood showed that the acid leaching process is a great success. Moreover, wood residues can be used in compost production as a carbon source for agricultural or residential purposes [26-27], as a ligno-cellulosic feedstock for bioéthanol production [28-29] or as a source of energy.

#### **2.4.9. Economic analysis**

The results of the economic analysis are presented in Table 7. For this decontamination process, acid cost is estimated at only 8.2 US\$ t.t.w.<sup>-1</sup>. Hazardous sludge disposal represents the most important economic parameter with an estimated cost of 30.6 US\$ t.t.w.<sup>-1</sup>. The overall decontamination cost has been calculated at 115 US\$ t.t.w.<sup>-1</sup> corresponding to 14.4 M US\$ yr<sup>-1</sup>. The decontamination cost appears to be close to the landfill cost.

This economic study takes into account the treatment of the leachate. Obviously, leachates need to be treated, inevitably increasing the operational costs. On the other hand, a treated-wood recycling facility would include processes for a wood revalorization network including operations such as composting, burning and producing ethanol, and the wood would be sold for use in these applications. Chromium and copper could be removed from the leachate in revalorization processes using selective technologies such as electrolytic deposition or ion exchange, for example. Hence wood and metal recycling would generate revenues. On the

whole, this study demonstrates that the sulphuric acid leaching process seems truly feasible in terms of operation costs.

## **2.5. Conclusion**

Various chemical and physical parameters were varied to determine the most suitable leaching conditions in order to design an efficient process with limited costs. The best conditions were obtained using sulphuric acid 0.2 N with chopped wood (< 8 mm particle size) at 150 g L<sup>-1</sup>, and with a 6-h leaching period at 75°C. Temperature greatly influences extraction performances but a high process temperature does not necessarily mean high operating costs as heating energy can be provided by the remediated wood resulting from this process. Furthermore, as the extraction operation produces highly concentrated leachates, complementary studies should be focused on extraction and recycling of chromium and copper, discarding of arsenic recirculation of hot acidic water in closed loops and wood residue reuse. Overall, this study highlights the potential application of the chemical leaching process in treated-wood recycling facilities.

## **Acknowledgments**

Sincere thanks are extended to NSERC (strategic grant program) and Filter Innovations for their financial contribution to this study.

## 2.6. References

- [1] T. Townsend, B. Dubey, T. Tolaymat, H.M. Solo-Gabriele, Preservative leaching from weathered CCA-treated wood, *J. Environ. Manag.* 75 (2005) 105-113.
- [2] D.E. Stilwell, T.J. Graetz, Copper, chromium, and arsenic levels in soil near highway traffic sound barriers built using CCA pressure-treated wood, *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.* 67 (2001) 303-308.
- [3] H.M. Solo-Gabriele, T.G. Townsend, T.D. Schert, Environmental impacts of CCA-treated wood: A summary from seven years of study focusing on the U.S. Florida environment, in: International research group on wood protection annual meeting, Brisbane, Australia, May 18-23, (2003).
- [4] T. Townsend, H.M. Solo-Gabriele, T. Tolaymat, K. Stook, N. Hosein, Chromium, copper, and arsenic concentrations in soil underneath CCA-treated wood structures, *Soil Sediment Contamin.* 12 (2003) 779-798.
- [5] B.I. Khan, H.M. Solo-Gabriele, T.G. Townsend, Y. Cai, Release of arsenic to the environment from CCA-treated wood. 1. Leaching and speciation during service, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 988-993.
- [6] P.A. Cooper, D. Jeremic, J.L. Taylor, Residual CCA levels in CCA-treated poles removed from service, *Forest Products J.* 51 (2001) 58-62.
- [7] J. Jambeck, K. Weitz, H.M. Solo-Gabriele, T. Townsend, S. Thorneloe, CCA-treated wood disposed in landfills and life-cycle trade-offs with waste-to-energy and MSW landfill disposal: Life cycle assessment in waste management, *Waste Manag.* 27(8) (2007) S21-S28.

- [8] T. Townsend, T. Tolaymat, H.M. Solo-Gabriele, B. Dubey, K. Stook, L. Wadanambi, Leaching of CCA-treated wood: Implications for waste disposal, *J. Hazard. Mater.* 114 (2004) 75-91.
- [9] M.C. Kavanaugh, N. Kresic, A.P.S. Wright, Comment on release of arsenic to the environment from CCA-treated wood. 2. Leaching and speciation during disposal, *Environ. Sci. Technol.* 40(15) (2006) 4809-4810.
- [10] B. Bessinger, B. Redding, Y. Lowney, Release of arsenic to the environment from CCA-treated wood. 2. Leaching and speciation during disposal, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 345-346.
- [11] B.I. Khan, J. Jambeck, H.M. Solo-Gabriele, T.G. Townsend, Y. Cai, Release of arsenic to the environment from CCA-treated wood. 2. Leaching and speciation during disposal, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 994-999.
- [12] J. Jambeck, T. Townsend, H.M. Solo-Gabriele, Leachate quality from simulated landfills containing CCA-treated wood, in: *Environmental impacts of preservative-treated wood conference*, Orlando, FL, February 8-11, (2004).
- [13] P.A. Cooper, A review of issues and technical options for managing spent CCA-treated wood, in: *American wood protection agency annual meeting*, Boston, MA, April 3, (2003).
- [14] L. Helsen, E. Van den Bulck, Review of disposal technologies for chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermochemical conversion processes, *Environ. Pollut.* 134 (2005) 301-314.

- [15] N.S. Kartal, C. Kose, Remediation of CCA-C treated wood using chelating agents, *Holz als Roh- und Werkstoff* 61 (2003) 382-387.
- [16] T. Kakitani, T. Hata, T. Kajimoto, Y. Imamura, A novel extractant for removal of hazardous metals from preservative-treated wood waste, *J. Environ. Qual.* 35 (2006) 912-917.
- [17] T. Kakitani, T. Hata, T. Kajimoto, Y. Imamura, Designing a purification process for chromium-, copper- and arsenic-contaminated wood, *Waste Manag.* 26 (2006) 453-458.
- [18] T. Kakitani, T. Hata, N. Katsumata, T. Kajimoto, H. Koyanaka, Y. Imamura, Chelating extraction for removal of chromium, copper, and arsenic from treated wood with bioxalate, *Environ. Eng. Sci.* 24 (2007) 1026-1037.
- [19] C.A. Clausen R.L. Smith, Removal of CCA from treated wood by oxalic acid extraction, steam explosion, and bacterial fermentation, *J. Industr. Microbiol. Biotechnol.* 20 (1998) 251-257.
- [20] N.S. Kartal, Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-C treated wood by EDTA extraction, *Waste Manag.* 23 (2003) 537-546.
- [21] F.K.M. Kazi, P.A. Cooper, Method to recover and reuse chromated copper arsenate wood preservative from spent treated wood, *Waste Manag.* 26 (2006) 182-188.
- [22] USEPA. Synthetic precipitation leaching procedure, method 1312, Internet site: [www.EPA.gov/SW-846/1312.pdf](http://www.EPA.gov/SW-846/1312.pdf), 2002.
- [23] USEPA. Toxicity characteristic leaching procedure, method 1311, Internet site: [www.EPA.gov/SW-846/1311.pdf](http://www.EPA.gov/SW-846/1311.pdf), 2002.

- [24] T. Kakitani, T. Hata, T. Toshimitsu, T. Kajimoto, Y. Imamura, Effect of pyrolysis on solvent extractability of toxic metals from chromated copper arsenate (CCA)-treated wood, *J. Hazard. Mater.* 109 (2004) 53-57.
- [25] C. Clausen, Improving the two-step remediation process for CCA-treated wood: Part I. Evaluating oxalic acid extraction, *Waste Manag.* 24 (2004) 401-405.
- [26] V. Banegas, J.L. Moreno, J.I. Moreno, C. Garcia, G. Leon, T. Hernandez, Composting anaerobic and aerobic sewage sludges using two proportions of sawdust, *Waste Manag.* 27 (2007) 1317-1327.
- [27] A. de Guardia, C. Petiot, S. Rogeau, Influence of aeration rate and biodegradability fractionation on composting kinetics, *Waste Manag.* 28(1) (2007) 73-84.
- [28] C.A. Cardona, O.J. Sánchez, Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities, *Bioresource Technol.* 98 (2007) 2415-2457.
- [29] B. Hahn-Hägerdal, M. Galbe, M.F. Gorwa-Grauslund, G. Lidén, G. Zacchi, Bioéthanol - the fuel of tomorrow from the residues of today, *Trends Biotechnol.* 24 (2006) 549-556.
- [30] H. Sarahney, J. Wang, A. Alshwabkeh, Electrokinetic process for removing Cu, Cr, and as from CCA-treated wood, *Environ. Eng. Sci.* 22 (2005) 642-650.
- [31] E.D. Gezer, U. Yildiz, S. Yildiz, E. Dizman, A. Temiz, Removal copper, chromium and arsenic from CCA-treated yellow pine by oleic acid, *Building Environment* 41 (2006) 380-385.
- [32] N.S. Kartal, Y. Imamura, Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-treated wood onto chitin and chitosan, *Bioresource Technol.* 96 (2005) 389-392.

**Table 2.1 Extraction yields of As, Cr and Cu by chemical remediation, as reported in the literature**

Wood	First leaching step	Second leaching step	Metal removal (%)			References
			As	Cr	Cu	
West spruce	Oxalic acid (1 h, 1N)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3 h, 1N)	100	88	92	[17]
		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (3 h, 1N)	98	77	75	
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3 h, 1N)	100	90	88	
		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (3 h, 1N)	100	96	99	
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /NaOH (3 h, 3%/1%)	97	96	86	
		Ammonia (3 h, 10%, 15°C)	93	100	74	
		NaHC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3 h, pH 3.2)	100	100	96	
New treated wood (chips)	Sodium bioxalate		94	89	88	[18]
New treated wood	EDTA/oxalic acid	Electrokinetic extraction	88	74	97	[30]
3-year old wood	Oxalic acid					[19]
- chips		-	42	14	16	
- sawdust		-	89	62	81	
- sawdust		<i>Bacillus licheniformis</i>	100	79	99	
New treated pine	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10%, 50°C, 6 h)		98	95	94	[21]
New treated pine (2×2×2 cm)	Oleic acid (pH 2, 3 days)		97	78	97	[31]
Spruce and pine - sawdust	Chitin (12.5 g L <sup>-1</sup> , 10 days)		63	62	74	[32]
		Chitosan (12.5 g L <sup>-1</sup> , 10 days)	30	43	57	
West spruce - sawdust	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 N) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1 N) Citric acid (1 N) Oxalic acid (1 N)		87	83	79	[24]
			94	73	98	
			63	50	70	
			99	83	89	
West spruce - chips - sawdust	Bioxalate (oxalic acid 0.125 M + NaOH at pH 3.2)		89	88	94	[16]
			100	92	91	
New treated pine - chips - sawdust	Oxalic acid (1%, 24 h)	EDTA (1%, 24 h)	88	79	91	[15]
		NTA (1%, 24 h)	83	80	87	
		EDTA (1%, 24 h)	99	90	100	
		NTA (1%, 24 h)	98	90	99	
New treated pine - chips - sawdust	EDTA (1%, 24 h)		25	13	60	[20]
			38	36	93	



**Table 2.2 Metal concentrations (mg L<sup>-1</sup>) in leachates from TCLP, SPLP and tap water leaching tests on CCA-treated wood**

Metals	Leaching tests	Unsorted wood			Green wood	
		0 to 2 mm	2 to 8 mm	> 8 mm	0 to 8 mm	< 0.5 mm
As	TCLP	9.2 ± 0.2	4.3 ± 0.2	6.5 ± 0.1	6.0 ± 0.2	13.5 ± 0.1
	SPLP	5.5 ± 1.3	5.5 ± 0.0	4.6 ± 0.3	3.9 ± 0.5	11.3 ± 0.4
	Tap water	5.7 ± 0.0	4.4 ± 0.2	3.8 ± 0.1	3.3 ± 0.1	8.8 ± 0.5
Cr	TCLP	1.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.7 ± 0.1	2.6 ± 0.1
	SPLP	0.9 ± 0.3	0.7 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.1	2.0 ± 0.2
	Tap water	1.0 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1	2.5 ± 1.7
Cu	TCLP	17.1 ± 0.5	2.3 ± 0.1	9.0 ± 0.2	11.8 ± 0.1	23.2 ± 0.5
	SPLP	3.5 ± 0.9	2.8 ± 0.1	1.9 ± 0.1	1.3 ± 0.3	4.2 ± 0.3
	Tap water	3.7 ± 0.1	2.3 ± 0.1	1.6 ± 0.2	1.1 ± 0.8	3.4 ± 0.1

**Table 2.3 Maximum yields of metal extraction (%) and associated chemical costs by leaching with various reagents\***

<b>Metals</b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	<b>EDTA</b>	<b>Oxalic acid</b>
Reagent concentration	0.07 N	10%	0.06 N	20 g L <sup>-1</sup>	0.07 N
As (%)	67.3	71.2	31.1	19.7	79.9
Cr (%)	48.2	57.7	11.0	3.5	61.2
Cu (%)	100.0	82.7	92.6	99.7	49.3
Chemical cost (\$ t.w.t. <sup>-1</sup> )	9.1	4.616	166	960	84.0

*Note* Leaching conditions: wood content = 50 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C, reaction time = 22 h, particle size = from 0.5 to 2 mm.

\* Highest concentrations tested.

**Table 2.4 DOC concentrations in leachates after 6 and 12 h of reaction at various temperatures (25, 50 and 75°C)**

Reaction time (h)	DOC (mg L <sup>-1</sup> )		
	25°C	50°C	75°C
6	475 ± 138	835 ± 71	2 369 ± 221
12	506 ± 45	1 056 ± 94	3 534 ± 178

*Note* Leaching conditions: wood content = 150 g L<sup>-1</sup>, 0.2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, T = 75°C, particle size = from 0.5 to 2 mm.

**Table 2.5** Metal solubilization ( $\text{mg L}^{-1}$ ) based on ground and unground wood of various particle sizes

<b>Metals</b>	<b>Grinded wood 0.5 to 2 mm</b>	<b>Grinded wood 2 to 8 mm</b>	<b>Ungrinded wood &lt; 8 mm</b>
As	$572 \pm 32$	$460 \pm 15$	$647 \pm 16$
Cr	$551 \pm 29$	$437 \pm 17$	$629 \pm 16$
Cu	$316 \pm 17$	$254 \pm 11$	$360 \pm 9$

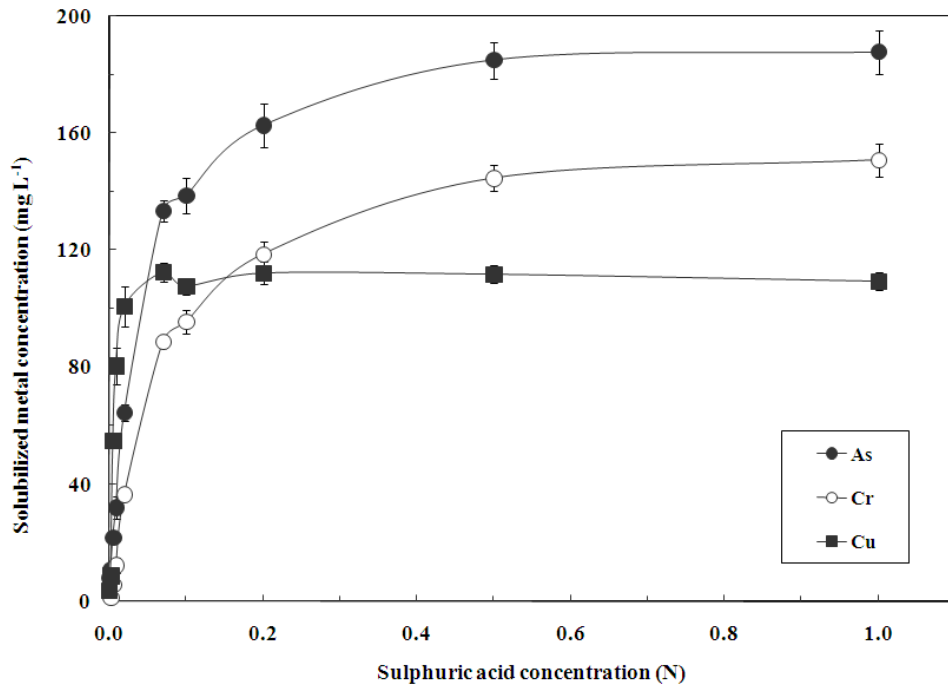
*Note* Leaching conditions: wood content =  $150 \text{ g L}^{-1}$ ,  $0.2 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ,  $T = 75^\circ\text{C}$ , reaction time = 6 h.

**Table 2.6** TCLP, SPLP and tap water leaching test ( $\text{mg L}^{-1}$ ) results for CCA-treated wood and decontaminated wood

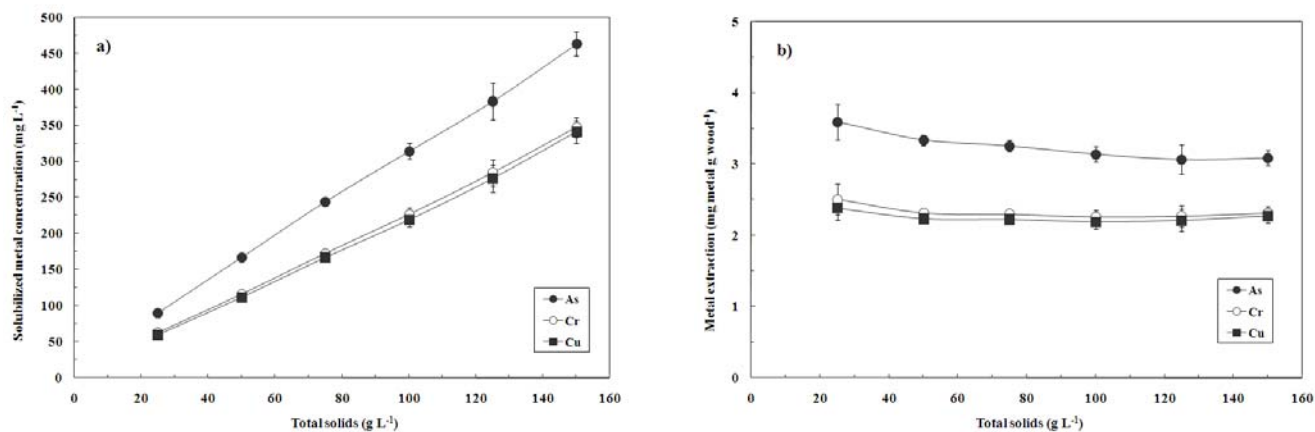
	TCLP			SPLP			Tap water		
	As	Cr	Cu	As	Cr	Cu	As	Cr	Cu
CCA-treated wood	6.09 ± 0.23	0.70 ± 0.05	11.82 ± 0.15	3.89 ± 0.55	0.59 ± 0.11	1.27 ± 0.26	3.30 ± 0.12	0.49 ± 0.03	1.07 ± 0.07
Decontaminated wood	0.82 ± 0.14	0.67 ± 0.44	0.13 ± 0.05	0.69 ± 0.07	1.16 ± 0.02	0.19 ± 0.00	0.72 ± 0.12	1.20 ± 0.07	0.23 ± 0.03
Decrease (%)	86	4	99	82	-	85	78	-	78

**Table 2.7 Economic analysis of the CCA-treated wood decontamination process**

Description		Cost (US\$ t.t.w. <sup>-1</sup> )
Direct operating costs		
Chemicals		
<i>Sulphuric acid</i>	(32.69 t d <sup>-1</sup> x 125 \$ t <sup>-1</sup> / 500 t.t.w. d <sup>-1</sup> )	8.17
<i>Ferric chloride</i>	(2.95 t d <sup>-1</sup> x 1.610 \$ t <sup>-1</sup> / 500 t.t.w. d <sup>-1</sup> )	9.49
<i>Lime</i>	(42.87 t d <sup>-1</sup> x 150 \$ t <sup>-1</sup> / 500 t.t.w. d <sup>-1</sup> )	12.86
Labor	(132.5 h d <sup>-1</sup> x 22.5 \$ h <sup>-1</sup> / 500 t.t.w. d <sup>-1</sup> )	5.96
Electricity	(21.19 MWh d <sup>-1</sup> x 60 \$ MWh <sup>-1</sup> / 500 t.t.w. d <sup>-1</sup> )	2.54
Process water	(3796 m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> x 0.50 \$ m <sup>-3</sup> / 500 t.t.w. d <sup>-1</sup> )	3.80
Sludge disposal	(51 t d <sup>-1</sup> x 300 \$ t <sup>-1</sup> / 500 t.t.w. d <sup>-1</sup> )	30.60
Maintenance	(3% of capital cost yr <sup>-1</sup> )	6.53
Total direct operating costs		79.95
Capital costs		
Total investment cost:	27.216.000 US\$	
Annual interest charges	(6% annual interest rate)	13.06
Depreciation	(15-yr equipment lifetime)	21.77
Total capital costs		34.83
Total		114.78

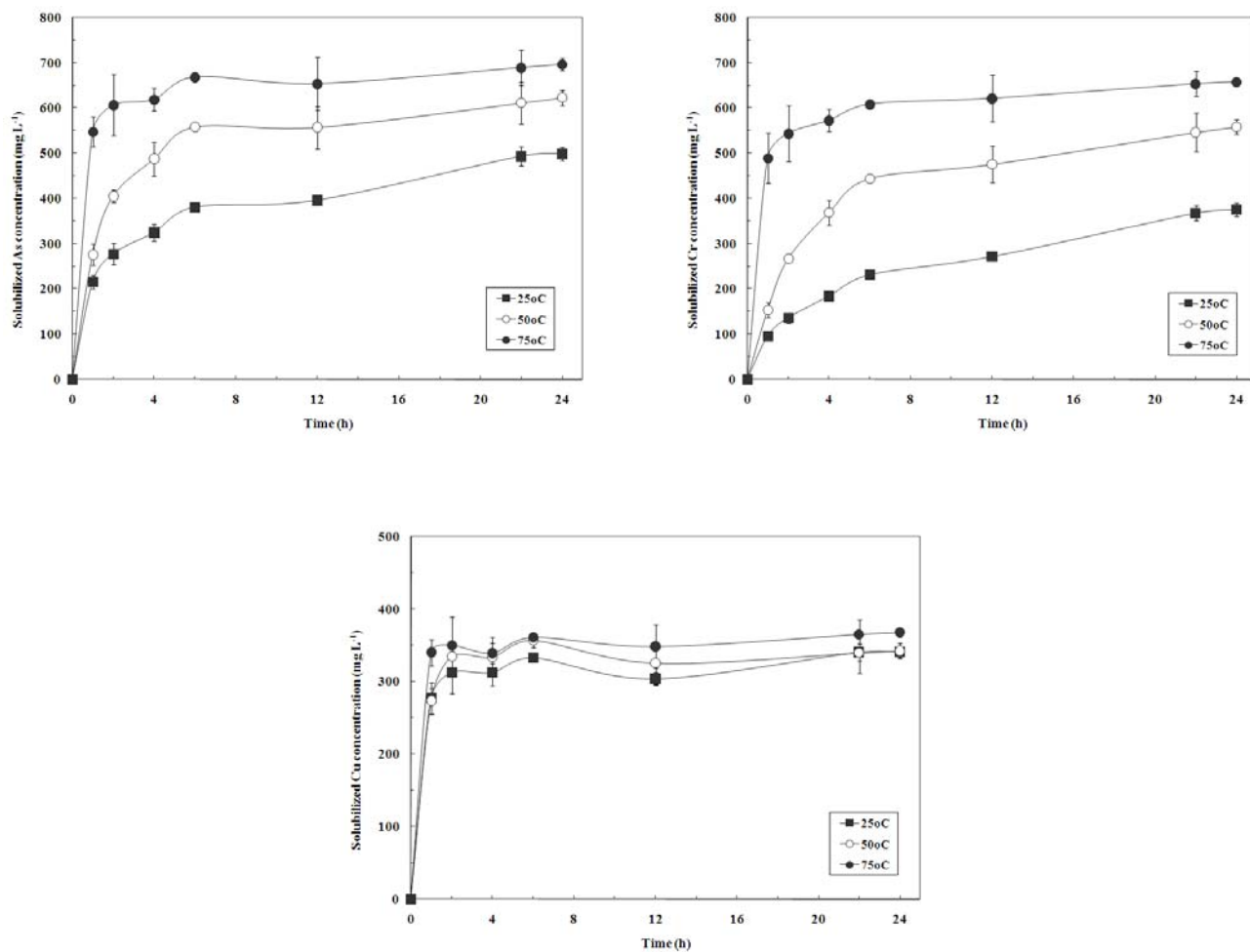


**Figure 2.1** As, Cr and Cu solubilization from CCA-treated wood after sulphuric-acid leaching. Leaching conditions: wood content = 50 g L<sup>-1</sup>, T = 25°C, reaction time = 22 h, wood particle size from 0.5 to 2 mm

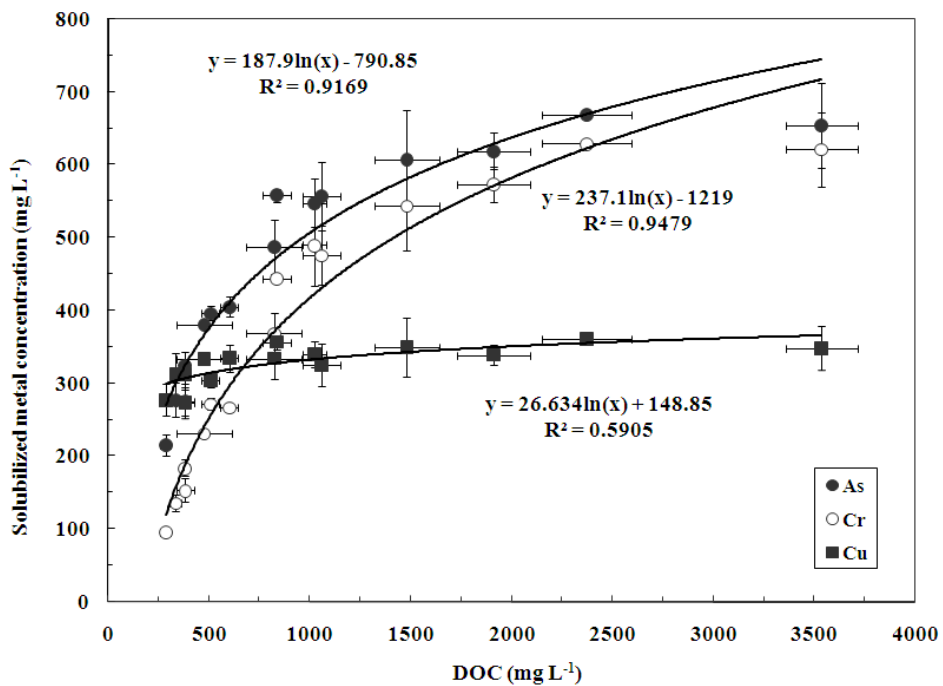


**Figure 2.2** As, Cr and Cu solubilization and extraction rates from CCA-treated wood after sulphuric acid leaching at various total solids (wood) concentration. Leaching conditions: 0.2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, T = 25°C, reaction time = 22 h, wood particle size from 0.5 to 2 mm

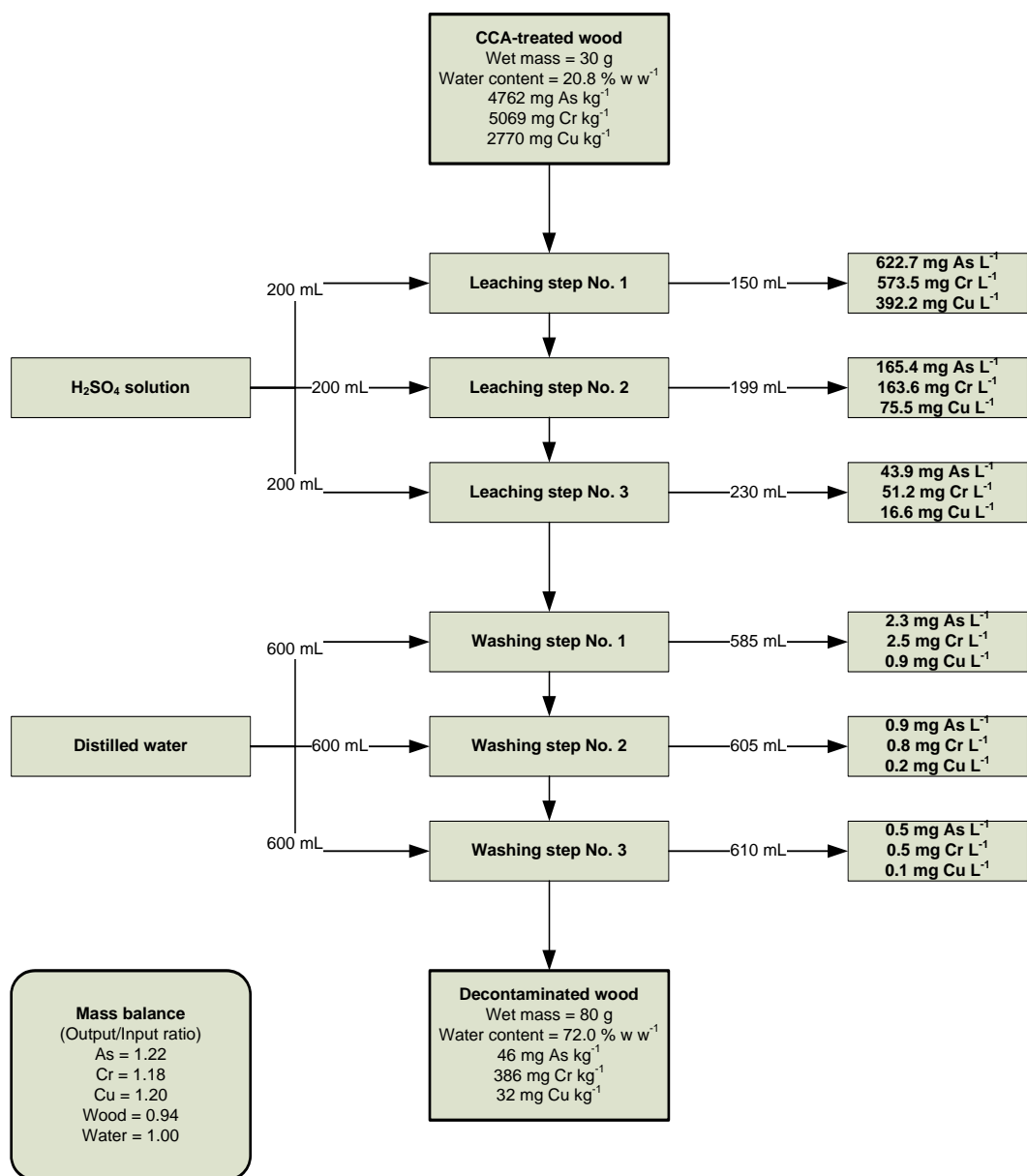




**Figure 2.3 Kinetics of As, Cr and Cu solubilization from CCA-treated wood during sulphuric acid leaching at various temperatures (25, 50 and 75°C). Leaching conditions: wood content = 150 g L<sup>-1</sup>, 0.2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wood particle size from 0.5 to 2 mm**



**Figure 2.4** Metal concentrations versus DOC in leachates. Leaching conditions: wood content = 150 g L<sup>-1</sup>, 0.2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, T = 75°C, particle size from 0.5 to 2 mm



**Figure 2.5** Mass balance in process No. 3. Leaching conditions: wood content = 150 g L<sup>-1</sup>, 0.2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, T = 75°C, reaction time = 2 h, particle size from 0.5 to 2 mm, three leaching and three washing steps



**3. CHAPITRE III : RÉCUPÉRATION SÉLECTIVE DES  
MÉTAUX DES LIXIVIATS DE BOIS TRAITÉ PAR  
ÉLECTROCHIMIE ET PRÉCIPITATION**



Manuscript No. HYDROM-D-08-00161

**Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate treated wastes  
using electrochemical technology and chemical precipitation**

Amélie Janin, François Zaviska, Patrick Drogui, Jean-François Blais\* and Guy Mercier

Institut national de la recherche scientifique (INRS-ETE), Université du Québec,

490, rue de la Couronne, Québec, QC, G1K 9A9, Canada

Phone: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600, email: [blaisjf@ete.inrs.ca](mailto:blaisjf@ete.inrs.ca)

\* Corresponding author

November, 2008

### **3.1. Abstract**

This research explores different ways of recovering metals (As, Cr and Cu) and treating leachates from an acid leaching process used for the decontamination of chromated copper arsenate (CCA) treated wood. Total precipitation at pH = 7 with ferric chloride and an anionic polymer (Magnafloc 10), leads to 99% removal of the three metals from the leachate. Copper electrodeposition is very efficient with more than 99% of copper recovery, while arsenic was observed as a disruption in the process of copper deposition. Arsenic and copper are able to deposit as  $\text{Cu}_3\text{As}$  while applying an electrical current. In order to remove arsenic in the leachate prior to electrochemical treatment, coagulation at pH = 4 was tested, followed by pH readjustment and electrodeposition. This process produces a good quality of elemental copper by electrodeposition (+ 99% pure copper), whereas 99% of arsenic and 88% of chromium are concentrated in the metallic sludge resulting from the coagulation-precipitation treatment. These results show that these two techniques are promising for the management of CCA leachate, one being very simple as it consists of only one precipitation step, the other one allowing recycling of valuable copper via electrochemical treatment. Operation costs have been estimated at 92 \$/ton of treated wood (t.t.w.) undergoing leaching treatment followed by precipitation with sodium hydroxide at pH = 7. Acid leaching followed by precipitation at pH = 4 and electrolytic deposition costs 110 \$/t.t.w. with copper sale revenue of 15 \$/t.t.w.

#### **Keywords**

CCA-treated wood; Chromated copper arsenate; Leaching; Copper; Arsenic; Chromium; Copper electrodeposition; Metal precipitation.



## **Nomenclature**

CCA Chromated copper arsenate

DOC Dissolved organic carbon

ORP Oxidoreduction potential

SEM Scanning Electron Microscope

### 3.2. Introduction

Treated wood has been used since 1920 for protection against environmental hazards like insects, bacteria and fungi. Chemical treatments help to preserve wood, which is especially useful when it is meant to be exposed to the elements. A very popular treatment is CCA, which is made out of copper, chromium and arsenic oxides. Leaching of metals from wood treatments is a well-known phenomenon (Solo-Gabriele *et al.*, 2003; Townsend *et al.*, 2005; Khan *et al.*, 2006a). As such, concerns have recently been raised in the scientific community regarding the disposal of used treated wood (Cooper *et al.*, 2001; Townsend *et al.*, 2004; Song *et al.*, 2006). Estimations of the production rate of CCA-treated wood waste is predicted to reach 2.5 million m<sup>3</sup> per year in Canada by 2025, and 9 million m<sup>3</sup> per year by 2015 in the United States (Cooper, 2003).

Treated wood wastes are excluded from Canadian and American hazardous waste regulation. Hence landfilling is the most common disposal method despite environmental contamination risks. Khan *et al.* (2006b) proved that the presence of such wastes in landfills greatly increases metal concentrations in the nearby soil; groundwater may also be contaminated. Alternate methods of managing this type of waste are urgently needed. Recycling appears to be the most viable option for sustainable development but it implies waste decontamination. A major barrier to recycling development is the lack of cheap and industrially viable technology.

Wood liquefaction followed by precipitation with iron allows for 99% extraction of arsenic, chromium and copper and produces CCA-containing residues and metal-free liquefied wood but it requires harsh operating conditions (Shupe and Hse, 2006). Electrodialysis using low-level direct current shows potential effectiveness for metal separation in CCA-containing wastes (Christensen *et al.*, 2006) and can remove 96%, 82% and 88% of As, Cr and Cu respectively, from wood chips over a treatment period of three weeks (Pedersen *et al.*, 2005). However, such a

long treatment time diminishes the economic potential of this type of technology. Studies involving the screening of micro-organisms for bioleaching of CCA-treated wood have led to the identification of metal-tolerant fungi (Sierra-Alvarez, 2007). After a 10-day period of fermentation with *Fomitopsis palustris* and *Laetiporus sulfureus*, Kartal *et al.* (2004) eliminated 100% and 85% of the arsenic present in a wood sample, respectively. However, fungi-based decontamination is still at an early stage of development and involves a long fermentation time.

On the other hand, treatment of wood wastes by chemical leaching can be efficient for contaminant extraction from CCA-treated wood since the chemical reactions upon which it is based occur quickly. Acids (Gezer *et al.*, 2006; Kabitani *et al.*, 2006a,b; Janin *et al.*, 2008) and oxidants (Kazi and Cooper, 2006) are efficient at solubilising metals found in wood. One particular sulfuric-acid leaching process leads to a 99% extraction of copper and arsenic and a 91% extraction of chromium (Janin *et al.*, 2008). Moreover, wood residues can be used as raw materials in the production of new composite wood products such as flakeboards, particleboard panels, and wood-cement or wood-plastic composites (Cooper, 2003; Kamdem, 2006). Wood chips can also be used as a carbon source in composting for agricultural or residential purposes (Banegas *et al.*, 2007; De Guardia *et al.*, 2007) or as a source of heating energy.

Leaching technologies lead to the production of highly concentrated metal leachates and, to our knowledge, no study has yet examined their fate. The purpose of this study is to develop management options for As-, Cr- and Cu-containing liquid residues. Electrolytic deposition is an upcoming green technology for wastewater treatment as it allows for the removal of soluble metals which are purified. The resulting solid metals can be recycled and made into new products. Application of a current between immersed electrodes forces the reduction of metals in solution according to Eq. (1) (Chen, 2004; Drogui *et al.*, 2007). Redox reactions take place on

the electrodes. Hence, the metal is deposited onto cathode plates and the deposit grows thicker with time when an electric potential is applied.

**Équation 3.1 Reduction of metallic species:  $M^{n+}_{(aq)} + ne^{-} \rightarrow M_{(s)}$**

Copper and chromium are frequently deposited on electrodes in industrial applications using electrical currents (Saba *et al.*, 2002; Evans *et al.*, 2005). The (Cu<sup>2+</sup>/Cu) standard redox potential is +0.34 V and the (Cr<sup>3+</sup>/Cr) redox potential is -0.74 V. Because of the great difference between these two values, electrolytic deposition of wood leachates can lead to selective separation and recovery of valuable solid copper (Fornari and Abbruzzese, 1999; Stern, 2006). Hence electrolytic deposition is examined and optimised in this work for copper removal from CCA-treated wood leachates.

Chemical coagulation-precipitation is the oldest wastewater treatment still in use today and its advantages are numerous. This simple and usually cheap treatment is easy to install in wastewater treatment plants and its operation is straightforward. Coagulation-precipitation allows for the removal of suspended solids, organic matter and many contaminants. Arsenic, chromium and copper can be removed from effluents using this technique (Leist *et al.*, 2000; Blais *et al.*, 2008).

This work examines the feasibility of using a single coagulation-precipitation step in order to eliminate all metallic contaminants as well as performing the selective recovery of copper from CCA-treated wood leachates by electrolytic deposition.

### **3.3. Materials and methods**

#### **3.3.1. CCA-treated wood leachate production**

The CCA wood leachates were prepared according to the leaching procedure which was previously described (Janin *et al.*, 2008). Wood samples provided by Stella Jones (Delson, QC, Canada) were initially ground into chips using an industrial wood chopper. The 2-to-8 mm fraction was kept for leachate preparation. A 0.1 M sulfuric acid solution was used as a leaching solvent. The leachates were prepared either by mixing wood in the acid solution for 6 h at 75°C or for 24 h at 25°C. The total suspended solids concentration in the reactors was adjusted to 150 g/L. The leaching experiments at 25°C were carried out in a stirred-tank reactor having a capacity of 40 L, whereas leaching treatments at 75°C were carried out in 500 mL Erlenmeyer shake flasks. After leaching, the wood/solvent mixture was filtered on Whatman 934-AH membranes (Whatman International Ltd, Maidstone, England, 1.5 µm pore size).

#### **3.3.2. Chemical precipitation and coagulation**

To understand metal interactions occurring in precipitation and coagulation experiments, mono-metallic (containing only As(V) or Cr (III) or Cu (II)) and tri-metallic (containing As(V), Cr(III) and Cu(II)) synthetic solutions were prepared by dissolving As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CrCl<sub>3</sub> and CuCl<sub>2</sub> in 250 mL of deionised water and acidified with sulfuric acid. As(V), Cr(III) and Cu(II) species were chosen so as to represent oxidation states expected to be observed in the leachate. This point is further discussed later on. A sodium hydroxide solution (100 g/L) was added to adjust the pH of the synthetic solutions. Samples of 5 mL were drawn at all pH units in the range of 3 to 11. Initial metal concentrations and pH of the synthetic solutions were measured before each treatment.

Coagulation experiments were carried out in 200 mL beakers with magnetic stirring at approximately 100 rpm using a Teflon-covered bar. A ferric chloride solution ( $\text{FeCl}_3$ ) was added to a 50 mL aliquot of the 75°C leachate, the pH of the leachate was adjusted by addition of a sodium hydroxide solution (NaOH 97% ACS reagent, ACP Chemical, Montreal, QC, Canada) (100 g/L). Solutions were mixed at 250 rpm for 10 min then were left to stand for 24 h. The supernatant was collected and filtered using Whatman 934-AH membranes for soluble metal analysis. An iron solution was made by dissolving ferric chloride salts ( $\text{FeCl}_3$ ) in deionised water acidified with sulfuric acid to pH 1. The ferric ion concentration reached 45.9 g/L. Experiments were performed in triplicate with the 25°C and the 75°C leachates undergoing the best coagulation conditions.

After each coagulation treatment, the suspension was conditioned by adding a non-ionic polymer (1 g Magnafloc 10/L) (Ciba Specialty Chemicals Canada, Mississauga, ON, Canada). Ferric chloride addition and pH adjustment were carried out and a known volume of Magnafloc solution was added while gently stirring for 2 min. Either the supernatant or the entire mixture of effluent and sludge was collected and filtered on Whatman 934-AH membranes for further soluble metal analysis.

Finally, a process combining electrodeposition and coagulation treatment was carried out using a  $\text{FeCl}_3$  solution provided by Eaglebrook Environmental Corporation, Varennes, QC, Canada ( $\text{Fe}^{3+}$  content of 162 g/L) as this iron source would be cheaper than pure  $\text{FeCl}_3$  salt when used at the industrial scale. The mass balance of this process was calculated.

### **3.3.3. Chemical equilibrium modelling**

Solubility domains were calculated using the chemical equilibrium modelling system MINEQL+ (version 4.5). This program can be used to compute equilibrium quantities of aqueous and solid species of each component using the appropriate thermodynamic stability constants. In the present study, models were constrained to include only those solid phases that were found to govern solubility (example: oxides are not considered due to kinetic considerations). As well, the ionic strength function was disabled. All calculations were performed at a constant temperature of 298K and the number of iteration cycles was constrained to 100. Chloride (Cl<sup>-</sup>) was selected to be the counter-ion of all metals. Similar simulations had been conducted with sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) as the counter-ion but solid species production was not influenced. Therefore the results of these simulations are not presented). The metal concentrations were 0.0106, 0.0099, 0.0082 and 0.0170 M for arsenic, chromium, copper and iron respectively. Calculations were made for all systems over the pH range 0.5 to 14.

### **3.3.4. Electrochemical treatment**

The electrochemical treatment was conducted using a batch electrolytic cell made of acrylic material with dimensions of 12 cm (width) x 12 cm (length) x 19 cm (depth). The electrode sets (anode and cathode) consisted of eight parallel pieces of metal plates, each having a surface area of 220 cm<sup>2</sup>, situated 1.5 cm apart and submerged in the wood leachate. Titanium coated with oxide iridium (Ti/IrO<sub>2</sub>) was used as the anode, whereas stainless steel (SS, 316L) was used as the cathode. Four anodes and four cathodes were placed alternately in the electrode pack. The electrodes were installed on a perforated acrylic plate which was supported at 2 cm from the bottom of the cell. The cell's contents were mixed with a Teflon-covered magnetic stir bar that

was placed between the perforated plate and the bottom of the cell. A working volume of 1.8 L of the 25°C leachate was used for all experiments. Samples of 10 mL were drawn after 10, 20, 30, 40 and 60 min and monitored for pH and residual metal concentrations. Between assays, electrolytic cells (including the electrodes) were cleaned with 5% (v/v) nitric acid solution and then rubbed and rinsed with deionised water. The anode and cathode sets were connected to the negative and positive outlets of the DC power supply Xantrex XFR40-70 (Aca Tmetrix inc., Mississauga, ON, Canada). The imposed current intensity varied from 0 to 10 A. The current intensity was held constant for each run with a retention time of 90 min. The electrical current was divided among all the electrodes.

For further experiments performed with the aim of evaluating copper-arsenic interactions during electrodeposition, synthetic solutions were made using  $\text{As}_2\text{O}_5$  and  $\text{CuCl}_2$  in deionised water and sulfuric or hydrochloric acid.

### **3.3.5. Analytical techniques**

Soluble metals were analyzed using a Vista-AX CCO with a simultaneous inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) apparatus manufactured by Varian (Palo Alto, CA, USA). Metal concentrations in CCA-treated wood were determined by ICP-AES after digestions performed in triplicate with analytical grade nitric acid and hydrogen peroxide (Method MENVIQ.89.12/213.Mét 1.3). A 1.0 g (dry mass) sample of wood was subjected to digestion. Quality controls were also performed with certified liquid samples (multi-element standard, catalogue number 900-Q30-002, lot number SC0019251, SCP Science, Lasalle, QC, Canada) to ensure conformity of the measurement apparatus. Hexavalent chromium concentration was measured by Bodycote Laboratory (Quebec, QC, Canada) using the



3500-Cr B colorimetric standard method (USEPA, 1986). DOC was measured using a TOC-5000A apparatus from Shimadzu (Kyoto, Japan). pH was measured using an Accumet Research pH-meter (model AR 25 Dual Channel pH/Ion meter, Fisher Scientific, Nepean, ON, Canada) equipped with a double-junction Cole-Palmer electrode and an Ag/AgCl reference cell (Anjou, QC, Canada).

Structural analysis of the electrode deposit was studied using an EVO50 scanning electron microscope (SEM) from Zeiss (Germany) equipped with an INCAx-sight energy dispersive spectrometer (EDS) from Oxford Instruments (United Kingdom).

### **3.3.6. Economic analysis**

Once operational parameters were determined, an assessment of chemical and electrical costs during the leaching, coagulation and electro-deposition steps were calculated using raw material prices. The cost of sulfuric acid was estimated at 0.125 \$/kg, sodium hydroxide, at 0.6 \$/kg and ferric chloride (11%), at 1.61 \$/kg of Fe. The ferric chloride cost assessment was based on a recycled ferric chloride solution provided by Eaglebrooks Environmental Corporation. The value of pure copper in the industrial market is estimated to be 7.7 \$/t according to London Metal Exchange price reports. Inorganic hazardous waste disposal is estimated at 300 \$/t.

### **3.4. Results and discussion**

#### **3.4.1. Characteristics of the CCA wood leachates**

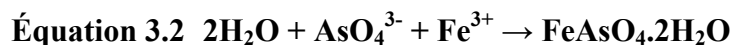
Table 1 shows the characteristics of leachates obtained from CCA wood leaching with sulfuric acid at 25°C for 24 h and at 75°C for 6 h. Arsenic concentrations recorded in CCA-leachates were 431 mg/L and 613 mg/L while respectively maintaining the temperature at 25°C and 75°C during the leaching procedure. By comparison, chromium concentrations reached 315 mg/L and 547 mg/L respectively, whereas 366 mg/L and 452 mg/L were recorded for copper. Moreover, a fraction of wood components was dissolved under the applied acidic leaching conditions. Leachates appeared dark and slightly turbid. DOC had a concentration of  $445 \pm 10$  mg/L and  $2\ 370 \pm 220$  mg/L at 25°C and 75°C, respectively. Because of sulfuric acid, sulfur content in the leachates was around 3 000 mg/L. The final pH of the leachates was approximately 1.5, while ORP was around +250 mV. Chromium was mainly present in the trivalent state. The Cr(VI) concentration was measured at 0.077 mg/L in the 25°C leachate. According to the Pourbaix diagram (not shown) arsenic should have had an oxidation state of five (As(V)) (Vink, 1996), while chromium should have had an oxidation state of three (Cr(III)) (Barnhart, 1997).

#### **3.4.2. Chemical coagulation**

##### **3.4.2.1. *Metals removal from synthetic solutions***

The influence of both the solution pH and the presence of a coagulant on arsenic solubility have been assessed in synthetic solutions. Fig. 1 illustrates arsenic, chromium and copper removal as a function of pH in synthetic solutions with or without ferric chloride. As well, iron behaviour in various synthetic solutions is presented.

As(V) solubility is not affected by an increase in pH in synthetic mono-metallic solutions and does not precipitate. On the other hand, arsenic removal is greatly enhanced with the addition of an iron coagulant and its solubility curve shows a straight drop at pH = 2. Arsenic removal reaches 96% at pH = 2 and 99% at pH = 4. As seen in the literature, the high performance of arsenic coagulation is due to both the precipitation of iron arsenate (FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) and the adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxides (Eq. (2), Song *et al.*, 2006; Le Berre *et al.*, 2007).

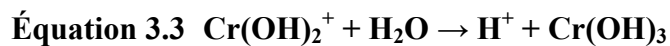


Log K = 20.3

MINEQL simulation results are shown in Fig. 2. Based on MINEQL modelling, it appears that solid FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O is formed at very low pH values. This could be the reason for which the soluble iron concentration decreases so rapidly at low pH values in the presence of arsenic (Fig. 1d). On the other hand, MINEQL results diverge from experimental results in very acidic conditions: it predicts total FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O precipitation at pH values of 0.5 and higher. In contrast, under laboratory conditions, a solid is formed only at pH = 2 and higher. Ferrihydrite (Fe(OH)<sub>3</sub>) starts to form as the pH is further increased and replaces FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O which dissolves at pH = 7 according to the model. Iron arsenate dissolution is theoretically accompanied by a rapid arsenic release in solution. Experimentally, only a very slight arsenic concentration is seen at pH values of 7 and higher, probably because arsenic remains in the solid phase, adsorbed onto ferrihydrite (Le Berre *et al.*, 2007). Differences between experimental and

MINEQL modelling results stem from the inability of MINEQL to take into account the phenomenon of adsorption.

In the aqueous phase, soluble chromium is mainly present in the hydroxi-complex form, according to Sass and Rai (1987). This component is able to precipitate as indicated in Eq. (3). A decrease in soluble chromium concentration is observed in synthetic solutions between pH 6 and 10.5 due to chromium hydroxide precipitation as pH increases (Fig. 1b). Moreover, in the presence of iron, chromium co-precipitates so as to form an amorphous solid in the form of  $[\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3]$ , which is less soluble than  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (Sass and Rai, 1987). As seen in Fig. 1b, ferric chloride addition decreases the pH at which chromium precipitation occurs by two and a half pH units so that the chromium aqueous concentration drops in the pH range of 2 to 5.



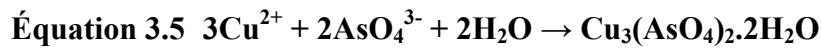
Log K = 0.750 (amorphous) (NIST, 1997)

Above pH 5 copper is able to precipitate as hydroxides (Eq. (4)) and co-precipitate with ferric hydroxides.

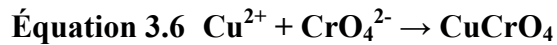


Log K = -8.674 (NIST, 1997)

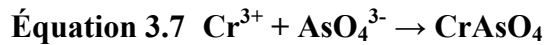
In the case of the tri-metallic synthetic solution, arsenic solubility follows a mild slope between pH = 2.5 and 6. In a similar fashion, chromium solubility drops at pH = 6 in the mono-metallic solution but drops between pH = 2.5 and 6 in the tri-metallic solution. The copper solubility drop is also shifted to lower pH values in the tri-metallic synthetic solution. The presence of the three metals in solution influences individual precipitation behaviour of arsenic, chromium and copper. This could be explained by metal-metal interactions as arsenic, chromium and copper are able to form mixed compounds like  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Eq. (5)),  $\text{CuCrO}_4$  (Eq. (6)) and  $\text{CrAsO}_4$  (Eq. (7)).



Log K = 35.3 (Blais *et al.*, 2008)



Log K = 5.44 (Blais *et al.*, 2008)



Log K = 19.82 (Lee and Nriagu, 2007)

#### **3.4.2.2. Metal removal from wood leachates**

As seen previously, chemical coagulation is effective in removing metals from the CCA-treated wood leachates. Because pH is a key parameter in chemical coagulation, tests were carried out in the pH range of 3 to 8. The ferric chloride concentration is fixed at 17 mM. Results are shown in Fig. 3. Complete arsenic extraction (> 99%) is achieved at pH = 4, while chromium and copper

were completely removed from the leachate at pH values greater than 6 and 7, respectively. Therefore, increasing the pH from 1.3 in CCA-treated wood leachates to 7 is a very good option for simultaneous extraction of arsenic, chromium and copper. It allows for as much as 99.99% metal removal.

In order to optimize the coagulant concentration, variation of ferric chloride concentration was carried out at pH = 7. Results are shown in Fig. 4. At 11 and 17 mM, coagulation performances are similar, meaning that a concentration of 11 mM is optimal.

Up to now, samples were withdrawn from the supernatant after settling. However, large scale solid to liquid separation usually requires filtration. Therefore, filtration of the metallic sludge produced during the ferric chloride coagulation-precipitation process was conducted. The filtrate showed higher metallic concentrations (superior to 70 mg/L of arsenic and chromium and 50 mg/L of copper) than that measured in the supernatant. This means that part of the metallic precipitate is able to go through the 1.5 micron pore size filter. As observed by Song *et al.* (2006) coagulation of arsenic with ferric ions produces very fine particles (0.5 to 20  $\mu\text{m}$ ). Obviously, particle size needs to be increased to allow an efficient filtration. Thus, flocculation tests were carried out using different concentrations of polymer (5, 10 and 20 mg Magnafloc 10/L). The reagent Magnafloc 10 is a sodium acrylate and acrylamide copolymer, a slightly anionic flocculent. Addition of the flocculent to metallic sludge caused immediate changes in appearance.

Results are shown in Table 2. Metal concentrations in the filtrates are very low and independent of polymer content, meaning that Magnafloc 10 flocculation is efficient and metallic particles are retained by the filter. However, the polymer content greatly influences sludge volume. The smaller, the sludge volume, the easier the sludge management. Thus, 5 mg Magnafloc 10/L is

retained as the optimal concentration. Metal contents in precipitation sludge are, on average,  $156 \pm 3$  g Fe/kg of dry sludge,  $120 \pm 2$  g Cr/kg of dry sludge,  $116 \pm 2$  g As/kg of dry sludge and  $76 \pm 2$  g Cu/kg of dry sludge. This metallic residue must be confined in hazardous waste containment centers. Precipitation produces 37 kg dry sludge/t of treated wood, and waste weight is reduced by 96% following wood leaching and leachate treatment. Moreover, precipitation produces 3 117 L/t of treated wood. For a wood density of 0.4, the volume of disposable waste is reduced by 99.7%.

Up to now, coagulation experiments have been conducted with leachates containing especially high concentrations of As, Cr and Cu. In order to test the applicability of the coagulation conditions where the leachate is held at 25°C and 75°C, both leachates were treated in triplicate using exactly the same operating conditions (pH = 7 with Magnafloc 10 and filtration), giving consistent results. The effluents from 25°C and 75°C leaching experiments contained respectively  $1.23 \pm 0.21$  mg As/L and  $1.93 \pm 0.65$  mg As/L,  $0.73 \pm 0.29$  mg Cr/L and  $1.05 \pm 0.84$  mg Cr/L, and  $0.96 \pm 0.16$  mg Cu/L and  $0.79 \pm 0.15$  mg Cu/L. It is assumed that the identified coagulation conditions work adequately for a large range of metallic contents in CCA treated wood leachate.

### **3.4.3. Selective recovery of metals using electrochemical treatment and chemical coagulation**

#### ***3.4.3.1. Copper electrolytic deposition study***

Recovery of different metals like copper, chromium and arsenic with various properties can be complex and could require several types of technology. As copper is highly valued on the industrial market, emphasis is put on the recovery of pure metallic copper via electrolytic deposition.

Experiments began with the screening of copper electrodeposition behaviour for various imposed current intensities while treating CCA wood leachates. Fig. 5 illustrates copper removal on a time scale for various applied intensities. As intensity increases, so does copper deposition. This proved to be an efficient process. Cu was formed and deposited on stainless steel electrodes. At 10 A, the copper concentration goes from 306 mg/L to 1.3 mg/L, yielding up to 99% removal in a 90 min period.

In contrast to copper's efficient removal from solution, the chromium concentration stays stable during electrodeposition assays. Chromium is not electrodeposited in these conditions even if the applied potential is large (3.5 V). This might be due to the presence of sulfate ions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). The chromium electrodeposition reaction scheme is well described in Stern (2006). It attests for intermediate reactive chromium species which are able to form hydrogen bonds with sulfate ions. When sulfate ions are present in large quantities, they can surround chromium atoms, preventing them from being deposited on the cathode (Stern, 2006).

One problem that occurred over the course of this study was the unexpected deposition of a black substance on the electrodes, meaning that the deposited copper was impure. Impurities in the copper deposit could have come from the leachates, which are inherently of a complex nature. To eliminate the influence of organic by-products on the wood leachate, we undertook experiments with synthetic metallic solutions. These synthetic solutions contained As, Cr, Cu and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  to attain  $\text{pH} = 1.3$ . Electrolytic deposition experiments showed once again, that a black deposit had formed. Thus the organic by-products proved not to be the black deposit point source.

Sulfates were suspected as the cause of impure copper deposition during electrolytic treatments. Hence we conducted electrochemical experiments with synthetic solutions made of



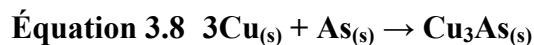
hydrochlorhydric acid (HCl), chloride salts ( $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ) and arsenic pentoxide; no sulfates were present. Nevertheless, electrodeposition of this synthetic solution produced yet again a black copper deposit, proving that sulfates were not the black deposit point source.

Another hypothesis was that copper was oxidised on the electrode to form black  $\text{CuO}$ . Energy-dispersed X-ray microanalysis of the electrodeposited samples in the present study was performed using a Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with an Energy Dispenser Spectrometer (EDS) (Fig. 6). Copper represented  $86.8 \pm 1.6\%$  (mol/mol) of the black deposit while oxygen accounted for only  $4.4 \pm 1.0\%$  (mol/mol). Because of such low oxygen detection with respect to that of copper,  $\text{CuO}$  might have been present on the electrodes, but was certainly not the main component.

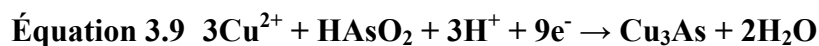
Arsenic, on the other hand, was present in all four analyses and was the second most common element in the black deposit and represented  $5.3 \pm 0.6\%$  (mol/mol) of its composition. Arsenic presence in a copper structure was puzzling. A synthetic solution containing only copper and chromium in sulfuric acid produced a red colour, indicating that copper had been deposited on the cathode. However, as soon as arsenic was added to the synthetic solution under electrolytic deposition, the deposit turned rapidly black. Thus, arsenic seems to be the cause of the black-deposit onset.

To determine if arsenic was adsorbed or electro-deposited on the electrode, a test was done by first conducting electrolytic deposition of a copper synthetic solution for 90 min. Second, arsenic was added to the electrolytic cell in the presence or absence of an electric current. When a current went through the cell, the deposit became black but when there was no current, the deposit colour did not change. This means that arsenic deposition on the electrode is electrically governed. Stern (2006) and Hiskey and Maeda (2003) made the same observations: arsenic

undergoes deposition on cathodes in the presence of copper, forming a black sponge-like deposit. Hiskey and Maeda (2003) identified  $\text{Cu}_3\text{As}$  production during deposition by interpreting results from cyclic voltametry and Auger electron spectroscopy. Stern (2006) used X-ray diffraction to confirm the presence of  $\text{Cu}_3\text{As}$  in the black deposit obtained by electrolytic deposition of copper and arsenic in a sulfuric acid solution. However, these authors do not agree on the way arsenic is deposited. On one hand, copper arsenide is said to be formed from metallic copper and metallic arsenic rearrangement into  $\text{Cu}_3\text{As}$  according to Eq. (8) (Stern, 2006). On the other hand copper arsenide is thought to be deposited electrically from copper and arsenic in solution according to Eq. (9) (Hiskey and Maeda, 2003).



Gibbs free energy = -3 kcal/mol (Stern, 2006)



$E^0 = 0.323 \text{ V}$  (Hiskey and Maeda, 2003)

Further experiments have been done to assess the influence of arsenic on copper electrolytic deposition yield. Fig. 7 illustrates copper removal versus arsenic concentration. In all cases, copper electrodeposition deposition yielded more than 98%. Without As in the synthetic solution, the deposit formed is pink-brown. As arsenic is added to the synthetic solution, even in tiny concentrations, the deposit turned black. Therefore, great care should be taken in treating leachates free of arsenic if a pure copper deposit is desired.

### ***3.4.3.2. Chemical coagulation prior to electrolytic deposition for selective recovery of copper***

The selective recovery of metals allows for easy recycling and the production of valuable materials. Therefore emphasis is put on the study of arsenic, chromium and copper separation from leachates. As it can be seen in Fig. 1, coagulation at pH = 4 is an attractive separation option as arsenic was entirely removed in this process. Hence coagulation experiments were carried out with parameters set as identified previously (11 mM ferric chloride, 5 mg Magnafloc 10/L). Results are shown in Table 3. Coagulation at pH = 4 allows for more than 99% and 88% removal of arsenic and chromium respectively, while 76% of the copper is kept solubilized.

Tests have been conducted on the chemical coagulation of leachates at pH = 4 followed by electrolytic deposition at 10 A. Surprisingly, copper electrodeposition yield was low (27% recovery after 90 min). No pH adjustment was made after the hydrometallurgical treatment. Therefore poor electrodeposition might have been caused by a change in pH (4.0 instead of 1.3 as tested previously). Hence the effect of pH on electrodeposition was tested. A NaOH solution was used to increase the pH of the leachates to 1.6, 2.2, 3.0, 3.8 and 4.4. Obviously, a portion of the copper was lost by precipitation prior to electrochemical treatment so that the initial copper concentration varied from 306 mg/L at initial pH to 185 mg/L at pH = 4.4. Thus, results are shown as electrodeposition yields against pH in Fig. 8. The results clearly show that pH has a great influence on the deposition yield. The copper deposition rate decreased from 99% at pH = 1.3 to 23% at pH = 4.4.

To develop a process where electrochemical treatment follows coagulation, the pH needed to be re-adjusted between steps. Tests have been conducted with 1 200 mL of leachate. Effluents from coagulation (at pH = 4) were filtered and then the pH was lowered using sulfuric acid.

Electrodeposition was conducted with effluents adjusted at  $\text{pH} = 1.3$ . During electrochemical treatments, electrodes were covered with shiny metallic copper and with pink mat copper. As predicted, electrodeposition yielded 99% of copper removal. Hence, the combination of coagulation at  $\text{pH} = 4$  and electrodeposition allowed for selective recovery of about 75% of pure copper initially contained in CCA treated wood and extraction of 88% of the chromium and 99% of the arsenic. In Fig. 9 a flow sheet is presented, outlining the steps involved in the coagulation and electrodeposition treatment of the leachate.

#### **3.4.4. Economic aspect**

On one hand, total precipitation of CCA-treated wood leachate at  $\text{pH} = 7$  allows for complete metal removal using one single treatment. On the other hand, coagulation at  $\text{pH} = 4$  followed by a  $\text{pH}$  adjustment and electrolytic deposition allows for complete metal removal and offers options for copper recycling. An economic analysis of both processes is presented in Table 4. The heating cost is not included in this table as the heat energy is provided by the decontaminated wood. Acid consumption during the leaching step costs 8.2 \$/t.t.w. while the cost of hydroxide consumption during the coagulation step represents 33.0 \$/t.t.w. and 35.7 \$/t.t.w. respectively for the leaching and total precipitation processes (L+TP) and the leaching followed by coagulation and electrolytic deposition of copper process (L+P+ED) at  $\text{pH} = 4$ . Considering a disposal cost of 300 \$/t. of hazardous waste in a specialised center, sludge disposal costs 14.0 \$/t.t.w. in the case of wood leachate precipitation carried out at  $\text{pH} = 7$  and 10.6 \$/t.t.w. for precipitation performed at  $\text{pH} = 4$ . Overall, chemical and residue disposal costs are 61.4 \$/t.t.w. for the L+TP process. In the case of copper recycling, electricity consumption during copper electrolytic deposition induces 18.1 \$/t.t.w. additional cost while copper sale generate 15.2 \$/t.t.w. revenues. Copper recycling may not be income-generating under the tested

conditions, but it is worth putting into practise, from an environmental point of view. The difference between chemical, electricity and residue disposal costs and copper sale revenues incurred in the L+P+ED process is estimated at 67.5 \$/t.t.w.

Taking into account labour, maintenance, energy, materials and supplies, water and laboratory expenses, the overall operation costs for the L+TP process are 91.8 \$/t.t.w. while those for L+P+ED are 110.4 \$/t.t.w. These results demonstrate that decontaminating and recycling facilities using sulfuric acid leaching could be affordable and economically comparable with MSW landfill.

### **3.5. Conclusion**

This study on the experimental precipitation behaviour of arsenic, chromium and copper in synthetic solutions shows evidence of metal-metal interactions while ferric chloride addition lowers metal solubility, especially in the case of arsenic. Various chemical and physical parameters were varied so as to identify the best CCA-treated wood leachate coagulation parameters. Complete elimination of arsenic, chromium and copper was achieved at pH = 7 (> 99% elimination) and produced to 45 kg dry sludge/t dry wood. On the other hand, electrochemical treatment can be used for selective recovery of copper but arsenic is able to co-deposit with copper. However, adjusting the pH to 4.0 during chemical coagulation, and then readjusting the pH for electrochemical treatment has been identified as an efficient process and led to 99% recovery of pure copper, 99% and 88% elimination of arsenic and chromium respectively. Complementary studies should focus on the recirculation of the treated effluents at the head of the process in the leaching procedure in order to recycle process water.

## **Acknowledgments**

Sincere thanks are extended to the Canada Research Chairs and to the National Sciences and Engineering Research Council of Canada for their financial contribution to this study as well as to Zied Djedidi for his help in the chemical modelling studies.

### 3.6. References

- Banegas, V., Moreno, J.L., Moreno, J.I., Garcia, C., Leon, G., Hernandez, T. 2007. Composting anaerobic and aerobic sewage sludges using two proportions of sawdust. *Waste Manag.* 27, 1317-1327.
- Barnhart, J. 1997. Occurrences, uses, and properties of chromium. *Regulatory Toxicol. Pharmacol.* 26, S3-S7.
- Blais, J.F., Djedidi, Z., Ben Cheikh, R., Tyagi, R.D., Mercier, G. 2008. Metals precipitation from effluents – A review. *Practice Periodical Toxic Hazard. Radioactive Waste Manag.* 12(3), 135-149.
- Chen, G. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* 38, 11-41.
- Christensen, I.V., Pedersen, A.J., Ottosen, L.M., Ribeiro, A.B. 2006. Electrodialytic remediation of CCA-treated waste wood in a 2 m<sup>3</sup> pilot plant. *Sci. Tot. Environ.* 364, 45-54.
- Cooper, P.A. 2003. A review of issues and technical options for managing spent CCA treated wood. AWWA annual meeting, April 2003, Boston, MA.
- Cooper, P.A., Jeremic, D., Taylor, J.L. 2001. Residual CCA levels in CCA-treated poles removed from service. *For. Prod. J.* 51, 58-62.
- De Guardia, A., Petiot, C., Rogeau, S. 2007. Influence of aeration rates and biodegradability fractionation on composting kinetics. *Waste Manag.* 28, 73-84.
- Drogui, P., Blais, J.F., Mercier, G. 2007. Electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Patents Eng.* 1, 257-272.

- Evans, J.W., Ding, R., Doyle, F.M., Jiricny, V. 2005. Copper electrodeposition onto extended surface area electrodes and the treatment of copper-containing waste streams. *Scand. J. Metal.* 34, 363-368.
- Fornari, P., Abbruzzese, C. 1999. Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions. *Hydrometallurgy* 52, 209-222.
- Gezer, E.D., Yildiz, U., Yildiz, S., Dizman, E., Temiz, A. 2006. Removal copper, chromium and arsenic from CCA-treated yellow pine by oleic acid. *Building Environment* 41, 380-385.
- Hiskey, J.B., Maeda, Y. 2003. A study of copper deposition in the presence of group-15 elements by cyclic voltammetry and Auger-electron spectroscopy. *J. Appl. Electrochem.* 33, 393-401.
- Janin, A., Drogui, P., Blais, J.F., Mercier, G. 2008. Optimization of a chemical leaching process for decontamination of CCA-treated wood. *J. Hazard. Mater.* (submitted paper).
- Kakitani, T., Hata, T., Kajimoto, T., Imamura, Y. 2006a. A novel extractant for removal of hazardous metals from preservative-treated wood waste. *J. Environ. Qual.* 35, 912-917
- Kakitani, T., Hata, T., Kajimoto, T., Imamura, Y. 2006b. Designing a purification process for chromium-, copper- and arsenic-contaminated wood. *Waste Manag.* 26, 453-458.
- Kandem, D.P. 2006. Recycling of wood treated with chromated copper arsenate into composite construction materials. *In: Environmental impacts of treated wood*, Townsend, T.G., Solo-Gabriele H. (Eds.), CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, Florida, USA, pp. 367-382.
- Kartal, S.N., Muni, E., Kakitani, T., Imamura, Y. 2004. Bioremediation of CCA-treated wood by brown-rot fungi *Fomitopsis palustris*, *Conophora puteana*, and *Laetiporis sulfureus*. *J. Wood Sci.* 50, 182-188.



- Kazi, F.K.M., Cooper, P.A. 2006. Method to recover and reuse chromated copper arsenate Wood preservative from spent treated wood. *Waste Manag.* 26, 182-188.
- Khan, B.I., Jambeck, J., Solo-Gabriele, H.M., Townsend, T.G., Cai, Y. 2006a. Release of arsenic to the environment from CCA-treated wood. 2. Leaching and speciation during disposal. *Environ. Sci. Technol.* 40, 994-999.
- Khan, B.I., Solo-Gabriele, H.M., Townsend, T.G., Cai, Y. 2006b. Release of arsenic to the environment from CCA-treated wood. 1. Leaching and speciation during service. *Environ. Sci. Technol.* 40, 988-993.
- Le Berre, J.F., Gauvin, R., Demopoulos, G.P. 2007. Characterization of poorly-crystalline ferric arsenate precipitated from equimolar Fe(III)-As(V) solutions in the pH range 2 to 8. *Metal. Mater. Trans. B* 38B, 751-762.
- Lee, J.S. and Nriagu, J.O. 2007. Stability constants for metals arsenates. *Environ. Chem.* 4, 123-133.
- Leist, M., Casey, R. J., Caridi, D. 2000. The management of arsenic wastes: problems and prospects. *J. Hazard. Mater.* 76, 125-138.
- NIST. 1997. Critical stability constants of metal complexes database. Version 4.0. National Institute of Standards and Technology (NIST), Standard Reference Database 46.
- Pedersen, A.J., Kristensen, I.V., Ottosen, L.M., Ribeiro, A.B., Villumsen, A. 2005. Electrodialytic remediation of CCA-treated waste wood in pilot scale. *Eng. Geol.* 77(3-4), 331-338.

- Saba, A.E., Elsherief, A.E., Elsayed, E.M. 2002. Electrorecovery of chromium from waste solution. *Egypt. J. Chem.* 45, 139-150.
- Sass, B.M., Rai, D. 1987. Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solution. *Inorg. Chem.* 26, 2228-2232.
- Shupe, T.F., Hse, C. 2006. Recycling of preservative treated wood using chemical extraction technologies. *In: Environmental impacts of treated wood*, Townsend, T.G., Solo-Gabriele H. (Eds.), CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, Florida, USA, pp. 383-400.
- Sierra-Alvarez, R. 2007. Fungal bioleaching of metals in preservative-treated wood. *Process Biochem.* 42, 798-804.
- Solo-Gabriele, H.M., Townsend, T.G., Schert, J.D. 2003. Environmental impacts of CCA-treated wood: A summary from seven years of study focusing on the U.S. Florida environment. International Research Group on Wood Protection, Brisbane, Australia.
- Song, J., Dubey, B., Jang, Y.C., Townsend, T., Solo-Gabriele, H. 2006. Implication of chromium speciation on disposal of discarded CCA-treated wood. *J. Hazard. Mater.* 128, 280-288.
- Stern, H.A.G. 2006. Electrolytic remediation of chromated copper arsenate wastes. Ph.D. thesis, Massachusetts Institut of Technology, Boston, MA.
- Townsend, T., Dubey, B., Tolaymat, T., Solo-Gabriele, H. 2005. Preservative leaching from weathered CCA-treated wood. *J. Environ. Manag.* 75, 105-113.
- Townsend, T., Tolaymat, T., Solo-Gabriele, H., Dubey, B., Stook, K., Wadanambi, L. 2004. Leaching of CCA-treated wood: Implications for waste disposal. *J. Hazard. Mater.* 114, 75-91.

USEPA 1986. Method 7195 - Chromium hexavalent (coprecipitation). United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C.

Vink, B.W. 1996. Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chem. Geol.* 130, 21-30.

**Table 3.1 CCA treated wood leachate characteristics**

Elements	Leaching temperature	
	25°C (mg/L)	75°C (mg/L)
Al	2.5 ± 1.4	3.4 ± 1.6
As	431 ± 48	613 ± 110
B	0.8 ± 0.5	1.1 ± 0.1
Ba	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.1
Co	0.1 ± 0.1	0.0 ± 0.0
Cr	315 ± 46	547 ± 194
Cu	366 ± 62	452 ± 24
Fe	7.1 ± 5.6	19.8 ± 14.8
K	31.5 ± 4.9	36.5 ± 0.6
Mg	24.9 ± 3.2	31.2 ± 2.0
Mn	14.6 ± 1.5	17.5 ± 2.7
Na	13.2 ± 4.1	16.2 ± 1.6
Ni	0.8 ± 1.0	1.1 ± 1.8
P	2.5 ± 0.6	5.0 ± 0.4
S	3.170 ± 200	2.638 ± 68
Zn	2.6 ± 1.0	3.9 ± 1.3
DOC	445 ± 10	2.370 ± 220

**Table 3.2 Sludge volume, dry sludge weight, and soluble metal concentrations in 75°C CCA treated wood leachates for various Magnafloc 10 concentrations after coagulation-precipitation with ferric chloride and NaOH. [FeCl<sub>3</sub>] = 11 mM; pH = 7; produced leachate volume = 5 567 L/t treated wood**

[Magnafloc 10] (mg/L)	Sludge volume (L/t treated wood)	Dry sludge weight (kg/t treated wood)	Soluble metal concentrations (mg/L)		
			As	Cr	Cu
0	3 006	27.0	73.2	74.7	53.7
5	3 117	37.4	0.23	0.56	1.61
10	4 230	35.4	0.24	0.58	2.07
20	*	34.8	0.27	0.48	1.21

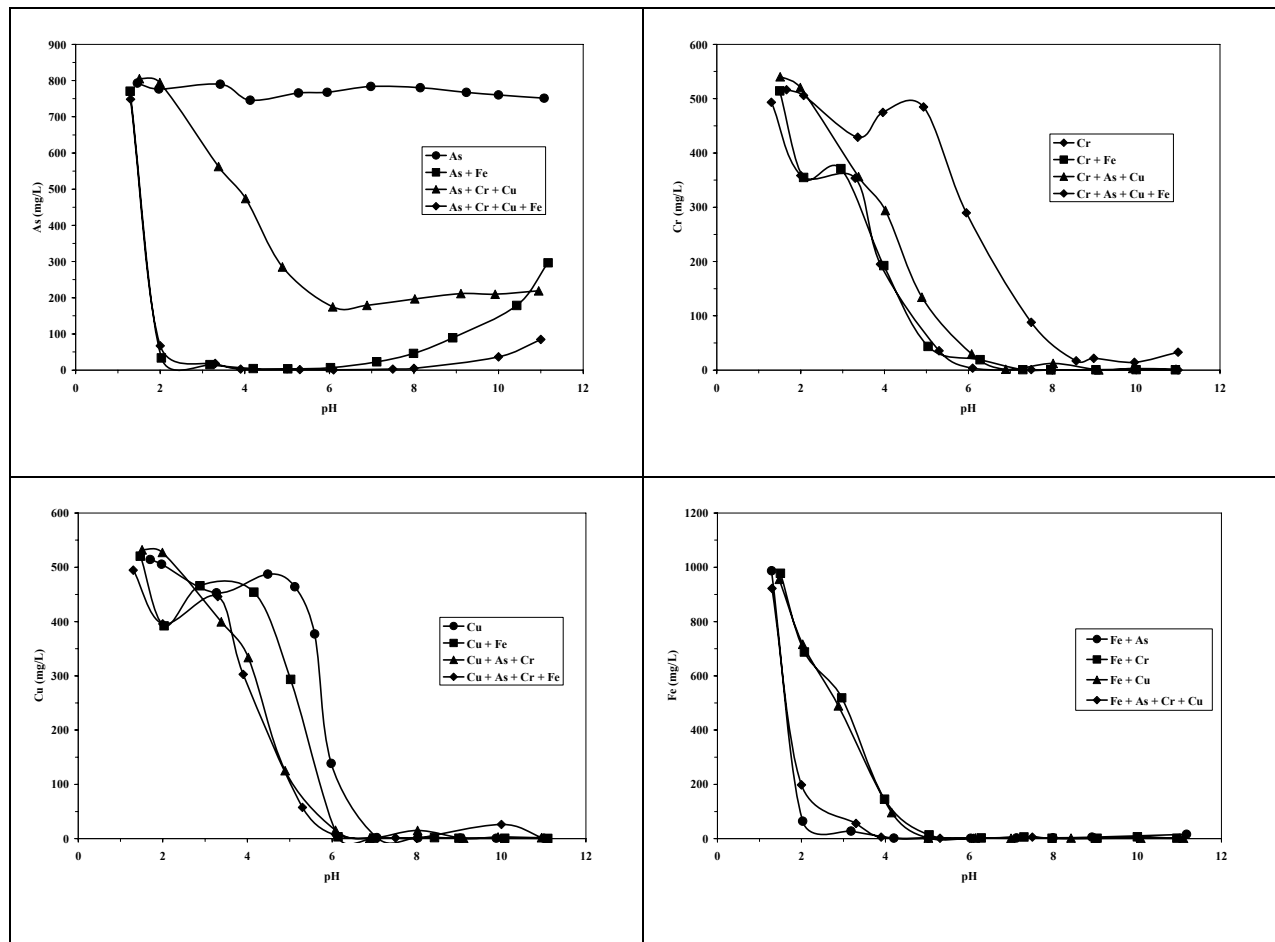
\* *With 20 mg/L of polymer, a portion of the “flocs” does not settle so the volume of the settled sludge can not be measured.*

**Table 3.3** Metal concentrations and removal yields from CCA-treated wood leachates after coagulation at pH = 4. [FeCl<sub>3</sub>] = 11 mM; [Magnafloc] = 5 mg/L; samples collected from filtrate

Metals	Soluble concentration (mg/L)		Removal (%)
	Initial	Final	
As	471	2.5 ± 2.4	99.5
Cr	346	40.2 ± 17.4	88.4
Cu	437	332 ± 52	24.0

**Table 3.4 Economic analysis of the leaching and pH = 7 total precipitation (L+ TP) process and the leaching followed by pH = 4 precipitation and electrolytic deposition (L+ P + ED) process**

	<b>Items</b>	<b>Unitary Price</b>	<b>L + TP (\$/t.t.w.)</b>	<b>L+ P + ED (\$/t.t.w.)</b>
Acid leaching	Sulfuric acid	0.125 \$/kg	8.17	8.17
Chemical precipitation	Ferric chloride	1.610 \$/kg	6.09	6.09
	Sodium hydroxide	0.6 \$/kg	32.98	35.74
	Magnafloc 10	5 \$/kg	0.16	0.16
	Sludge disposal	300 \$/t.	14.03	10.58
pH adjustment	Sulfuric acid	0.125 \$/kg	0.00	3.85
Electrolytic deposition	Electricity	0.6 \$/kWh	0.00	18.06
	Copper sale revenues	7.7 \$/kg	0.00	15.17
Total	Operating costs	-	61.43	82.65
	Costs – copper sale revenues	-	Not applicable	67.48



**Figure 3.1** Arsenic, chromium and copper removal in mono- and tri-metallic synthetic solutions by coagulation-precipitation with ferric chloride and NaOH.  $[\text{FeCl}_3] = 17 \text{ mM}$ ; no settling; sample collected from supernatant; initial concentrations in mono-metallic solutions:  $[\text{As}]_0 = 793 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{Cr}]_0 = 517 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{Cu}]_0 = 515 \text{ mg/L}$ ; initial concentrations in tri-metallic solutions:  $[\text{As}]_0 = 805 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{Cr}]_0 = 540 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{Cu}]_0 = 523 \text{ mg/L}$



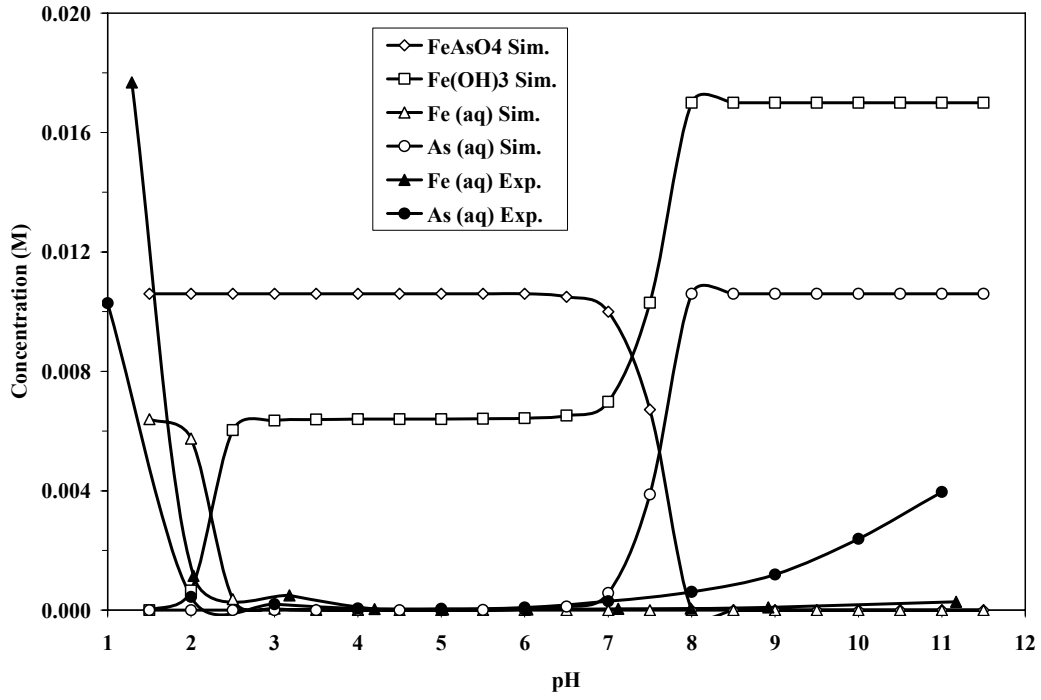
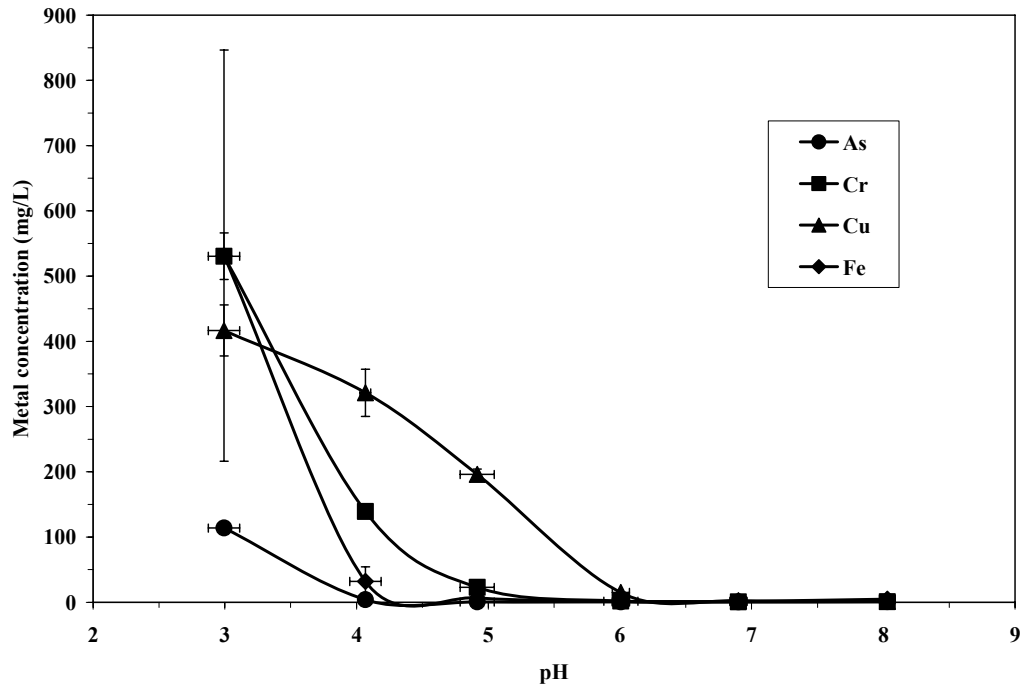
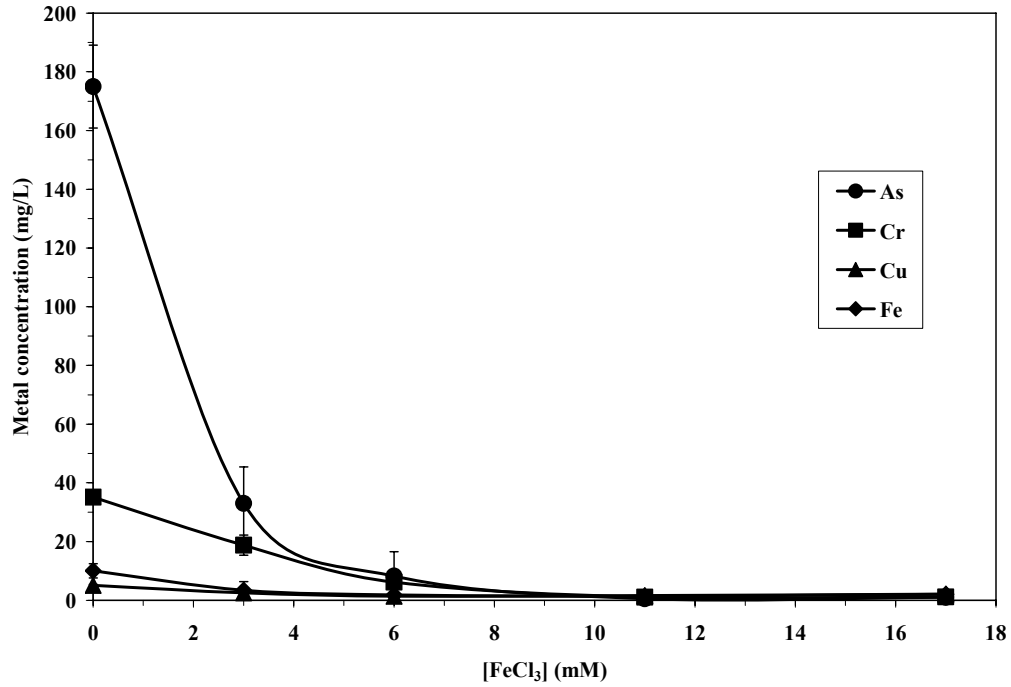


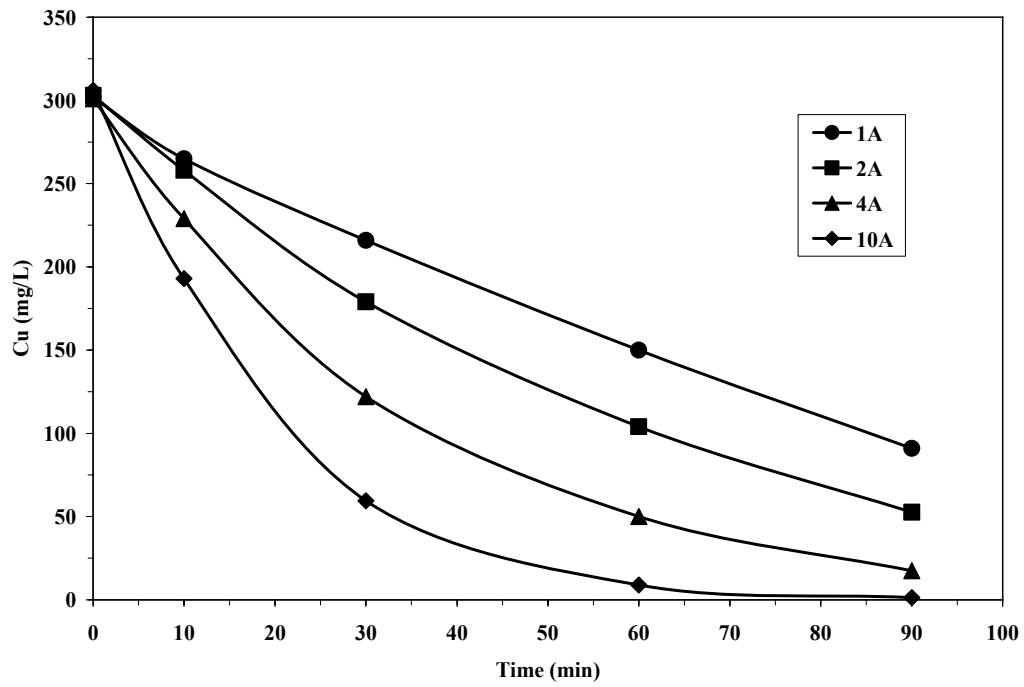
Figure 3.2 MINEQL simulations results for soluble iron and arsenic and solids  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  and comparison with experimental results



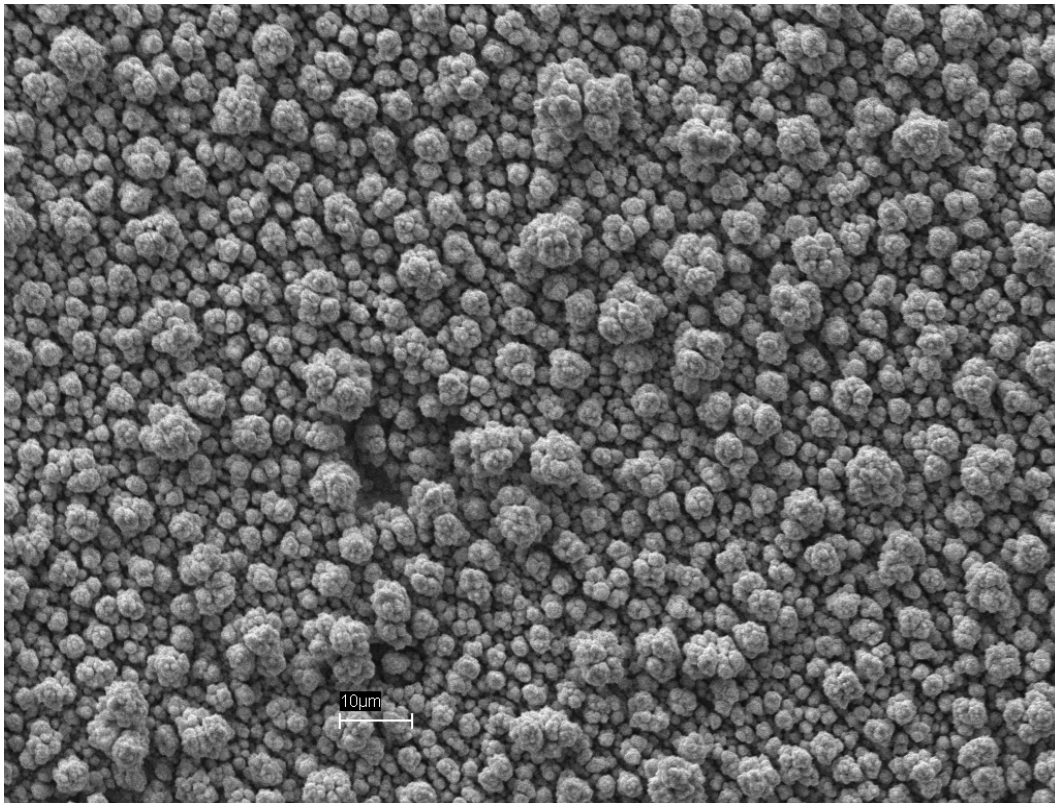
**Figure 3.3** Effect of pH on arsenic, chromium and copper removal yields from CCA-treated wood leachates by coagulation-precipitation with ferric chloride and NaOH.  $[\text{FeCl}_3] = 17 \text{ mM}$ ; settling time = 24 h; sample collected from supernatant;  $[\text{As}]_0 = 685 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{Cr}]_0 = 694 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{Cu}]_0 = 438 \text{ mg/L}$



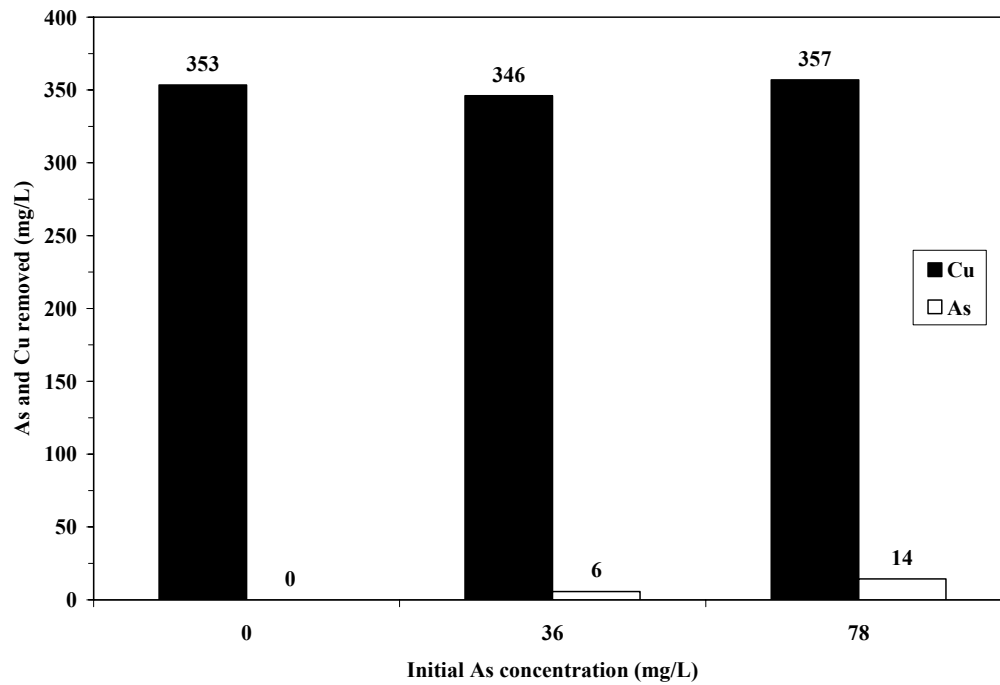
**Figure 3.4** Effect of ferric chloride concentration on arsenic, chromium and copper removal yields from CCA-treated wood leachates by coagulation-precipitation with ferric chloride and NaOH. pH = 7; settling time = 24 h; sample collected from supernatant; [As]<sub>0</sub> = 685 mg/L; [Cr]<sub>0</sub> = 694 mg/L; [Cu]<sub>0</sub> = 438 mg/L



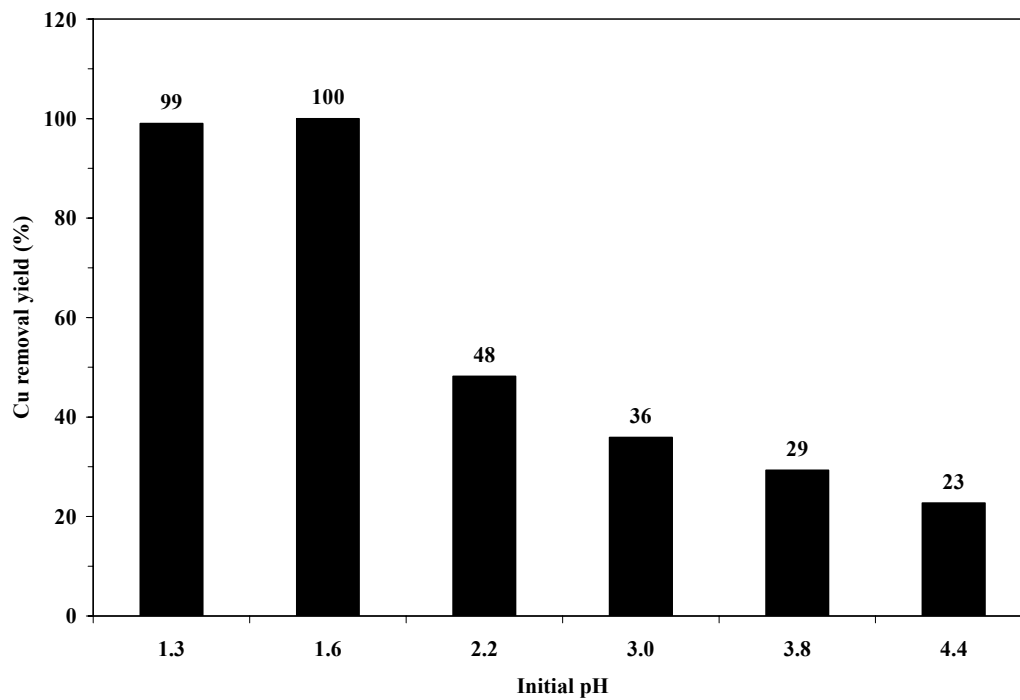
**Figure 3.5** Copper removal from 25°C CCA-treated wood leachates by electrodeposition at 1, 2, 4 and 10 A.  $\text{pH}_i = 1.3$ ;  $[\text{Cu}]_0 = 303 \text{ mg/L}$



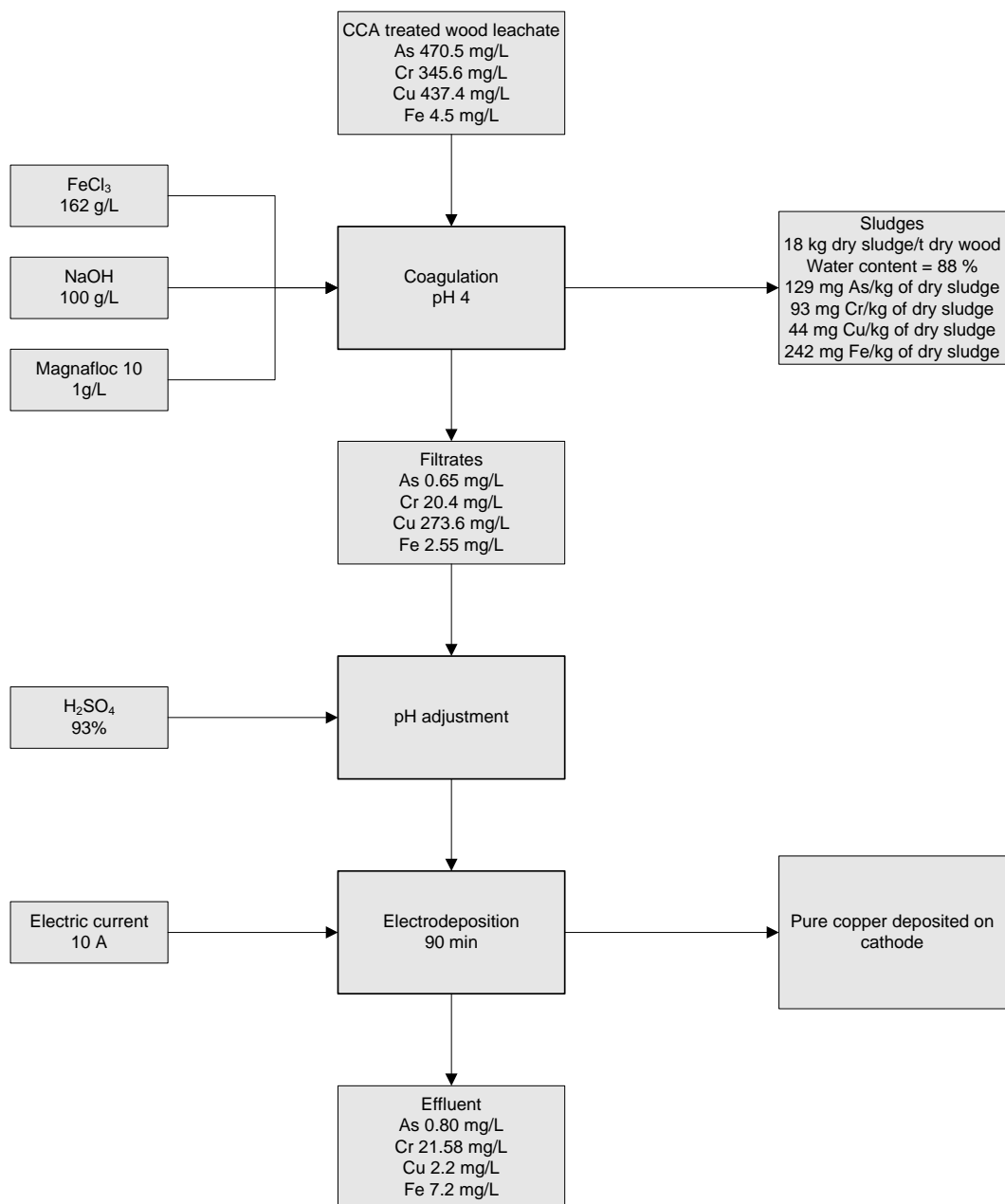
**Figure 3.6 SEM picture of the black deposit on electrode. Picture size: 1 024 × 768 pixels; magnification: 2 722 x**



**Figure 3.7** Copper and arsenic removal from synthetic solutions during electrodeposition. Time = 90 min;  $I = 10 \text{ A}$  ;  $[\text{Cu}]_0 = 357 \text{ mg/L}$



**Figure 3.8** Copper electrodeposition yield in leachates at various values of pH.  
Time = 90 min; I = 10A; Initial Cu concentration varies from 185 to 306 mg/L



**Figure 3.9** Coagulation-precipitation process followed by pH adjustment and electrochemical treatment for metals removal from 25°C CCA-treated wood leachates. pH = 4; [FeCl<sub>3</sub>] = 11 mM; [Magnafloc 10] = 5 mg/L



**4. CHAPITRE IV : RÉCUPÉRATION SÉLECTIVE DES  
MÉTAUX DES LIXIVIATS DE BOIS TRAITÉ PAR  
RÉSINES ÉCHANGEUSES D'IONS ET PRÉCIPITATION**



**Selective recovery of Cr and Cu in leachate from chromated copper arsenate treated wood  
using chelating and acidic ion exchange resins**

**Amélie Janin, Jean-François Blais<sup>\*</sup>, Guy Mercier and Patrick Drogui**

Institut national de la recherche scientifique (INRS-ETE), Université du Québec,  
490, rue de la Couronne, Québec, QC, G1K 9A9, Canada  
Phone: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600, email: [blaisjf@ete.inrs.ca](mailto:blaisjf@ete.inrs.ca)

\* Corresponding author

**February, 2009**

## **Abstract**

The purpose of this study was to selectively remove chromium and copper from CCA-treated wood acid leachates (Initial concentrations of 447 to 651 mg As l<sup>-1</sup>, 374 to 453 mg Cu l<sup>-1</sup> and 335 to 622 mg Cr l<sup>-1</sup>) using ion exchange resins and precipitation techniques. Batch experiments revealed that the chelating resin Dowex M4195 had a high copper selectivity in the presence of chromium while the Amberlite IR120 resin had a high chromium sorption capacity. Combining M4195 and IR120 resins in four successive columns, made with Plexiglas tube, led to 96% copper extraction and 68% chromium extraction. NH<sub>4</sub>OH (4 M) efficiently eluted copper from the chelating resin while H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10% v/v) was used for IR120 resin elution. Copper and chromium recovery by elution reached 94% and 81% respectively. Successive sorption and elution steps using M4195 and IR120 ion exchange resins presented similar metal removal capacities over the five cycles. No resin deterioration was observed but the results suggested arsenic bulk diffusion into the M4195 resin. Successive treatments of CCA-treated wood leachate with M4195 and IR120 allowed for copper and chromium removal while arsenic could be extracted by coagulation treatment with ferric chloride and precipitation with Ca(OH)<sub>2</sub> at pH 5.7. This final process led to 99.9% arsenic removal. The final effluent contained less than 1 mg l<sup>-1</sup> of arsenic, chromium and copper.

## **Keywords**

Copper; Arsenic; Chromium; Chromated copper arsenate; CCA-treated wood; Ion exchange resin; Chelating resin.

## Nomenclature

CCA          Chromated Copper Arsenate

DOC          Dissolved Organic Carbon

IER          Ion Exchange Resin

M4195        Dowex™ M4195

IR120        Amberlite® IR120

IRC748        Amberlite™ IRC748

## 4.1. Introduction

CCA-preserved wood, which is treated with  $\text{As}_2\text{O}_5$  (31%),  $\text{CrO}_3$  (50%) and  $\text{CuO}$  (19%) solution (CCA type C), is extensively used for industrial applications as copper and arsenic are efficient fungicides and insecticides [1]. However, residential uses of CCA-treated wood have been forbidden in USA and Canada since 2004 because of growing concerns regarding the risks associated with the presence of carcinogenic components in the preserved wood [2-3]. Furthermore, toxic metal content in CCA-treated wood waste endangers the environment and often surpasses hazardous waste limits [2,4]. Once woody materials reach the end of their lifetime, they are usually disposed of in landfills or burned in incinerators. Presence of CCA-treated wood in landfill increases metal content in the leachate [5] whereas incineration of these wastes produces arsenic-containing gases and contaminated ashes and requires appropriate gas treatment and ash disposal [6]. CCA-treated wood waste production is actually growing and expected to reach 9 million tons yearly in 2015 in USA and 2.5 million tons yearly in Canada [7]. New sustainable options for the management of this type of waste are urgently needed. Chemical decontamination of CCA-treated wood with recycling of the decontaminated wood is proposed as an option for reducing environmental impact. Previous studies show that metals can be efficiently extracted from wood using sulphuric acid leaching [4]. However this process produces acidic leachates containing very high concentrations of As, Cr and Cu. Arsenic is a well-known poison as it is carcinogenic for humans [8-9]. On the other hand, chromium and copper are essential trace elements, but excessive release in the environment is harmful for humans and wildlife [10-11]. Therefore, the metals contained into the acidic leachate produced during the wood decontamination process have to be removed prior to release in the environment.

The oldest technique known for metal removal from effluents is coagulation with ferric chloride, followed by precipitation. The ease and low costs of this technique are the reasons it is widely applied in industries, especially for As removal, as Fe and As are able to react together [12]. Although very efficient, coagulation/precipitation is not selective in CCA-treated wood leachate treatment [13].

The challenge of this study is to separate metals with various chemical properties. As(V) is usually present in anionic form at low pH, whereas Cu and Cr are transition metals with oxidation states (II) and (III) respectively in CCA-treated leachate [13]. Cu(II) is present as a cation whereas Cr(III) can be found in solution in cationic or anionic form.

Ion exchange is a well established environmentally-friendly technology with metals recovery opportunities. Inorganic contaminants are selectively recovered according to their chemical properties. The main advantages of the exchange technique are its high selectivity, the lack of sludge production and the recovery of valuable metals. Ion exchange resins (IER) are made of a polymeric structure and tailored for selectivity of various metals with various acidic or chelating functional groups. Acidic IER have a high affinity for positively-charged metals. Various studies report that there is good potential for Cr(III) removal from plating process effluents [14-15], tannery wastewater [16], nuclear plant cooling water [17], and electronic process wastewater [18].

Chelating resins have been developed especially for transition metal separation as their functional groups are comprised of one or more donor atoms (Lewis base) and act as ligands in the presence of certain types of cations [19]. Chelating resins usually show higher selectivity for metals than acidic resins. In numerous studies, iminodiacetic acid-bearing resins were shown to have good potential for metal removal [20-22]. On the other hand, the bis-picolylamine

functional group-bearing polymer of the chelating resin Dowex M4195 have been identified as being highly selective for metals like Cu and Ni [23-25]. This particular functional group has three nitrogen donor atoms which act as a weak base. The sorption mechanism of copper on this chelating exchanger has been described as a “molar exchange” by Sengupta and co-authors [19]. Unlike more commonly used chelating resins, the sorption performances of the Dowex M4195 resin is not disadvantaged by acidic pH.

Since the aim of this study is to selectively extract and recover copper and chromium from CCA-treated wood leachates to subsequently allow for recycling, a strong cationic ion exchange resin and two chelating resins are assessed for CCA-treated wood leachate treatment. Please note that arsenic is a metalloid; however it is called “metal” in this study for simplicity.

## **4.2. Materials and methods**

### **4.2.1. CCA-treated wood leachate production**

The CCA-treated wood leachates were prepared according to the leaching procedure determined by Janin and co-authors [4]. The CCA type C-treated red pine used in the study was provided by Stella Jones (Delson, Canada) and it was ground into chips using an industrial wood chipper and screened through a 10 mm sieve. The CCA-treated wood leachate was obtained by acidifying 3 kg of chopped wood maintained at pH  $1.3 \pm 0.2$  using  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M (Fisher Scientific, ACS reagent). CCA-treated wood chips were leached at room temperature ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) for 24 h in a 40 l polypropylene stirred-tank reactor containing 20 l of the wood chip suspension. Mixing was done using an agitator (Caframo RZR50 rotor, Labcor Technical Sales, Montreal, Canada) having a rotational speed of 500 rpm and using two triple-blade axial impellers (Stainless steel SS-316L, Labcor Technical Sales) with a 7.5 cm diameter. Other experiments were carried out in



5 l flasks, containing 4 l of the wood chip suspension. The samples were agitated at a constant temperature of 75°C for 6 h with the triple-blade axial impellers. After the leaching procedure, the chopped wood suspension was filtered through a Whatman 934-AH membrane (Whatman International Ltd, Maidstone, England, England, 1.5 µm pore size) to eliminate any trace of wood chips. The filtrate was then kept at room temperature until metal recovery assays were performed.

#### **4.2.2. Ion exchange resins capacity study**

Several commercial resins have been screened for their suitability to separate Cu and Cr in very acidic media. The resins employed in this study were Amberlite™ IRC748 made by Rohm and Haas and Dowex™ M4195 made by Dow Chemicals which are both chelating exchanger and Amberlite® IR120, which is a strongly acidic cation exchange resin made by Rohm and Haas. Resin characteristics are shown in Table 1.

All resins were rinsed three times with deionised water. Cationic and chelating resins were further washed with a 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution as advised by the manufacturers. For batch tests, resins were withdrawn using 10 ml disposable syringes (Cole Parmer, Montréal, Canada). The resin sample settled down inside the syringe for 5 min before the volume was read. A bulk density measurement was obtained after determining the volume of resin suspension using the syringe after which this amount of resin was let to dry overnight in an oven set at 105°C. The operation was done in triplicate and the values for bulk density used in this study are average values.

#### **4.2.2.1. Batch tests**

Batch tests were conducted in 500 ml baffled shaker flasks (Cole Parmer, Montréal, Canada). Various volumes of resins were poured into 200 ml synthetic monometallic solutions or into CCA-treated wood leachates. Flasks were shaken for 24 h at 250 rpm to ensure that the equilibrium point was reached at ambient temperature. Synthetic solutions of copper, trivalent and hexavalent chromium and arsenic were prepared by dissolving  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  and  $\text{As}_2\text{O}_5$  in deionized water and acidified with sulphuric acid (pH 1.3). The 75°C CCA-treated wood leachate was used for batch tests. After mixing, the resin was allowed to settle. Samples were withdrawn from the top of the flasks using pipettes. The quantity of sorbed metal ions was determined by comparing metal quantities in the reactor solution before and after resin sorption. The difference was divided by the resin volume to obtain the value of the sorption capacity, expressed in molar equivalents of metal per litre of resin in the wet form ( $\text{eq l}^{-1}$ ). The bulk density of the resin was measured by dividing the resin weight after overnight drying at 105°C by the volume measured after resin settlement.

#### **4.2.2.2. Column tests**

Columns were made with Plexiglas tubes (19 mm diameter and 210 mm height) and were filled with resin, which was retained inside using glass wool supported by perforated plastic disks at both ends of the column. Maximum bed volume was 56  $\text{cm}^3$ . To allow for optimum flow properties, resins were first backwashed for 15 min with acidified water at 30  $\text{ml min}^{-1}$ . The sorbent bed expanded and then settled down gently when the flow rate was decreased. Feed solution was then introduced at the bottom of the column. The inlet flow rate was set at 10  $\text{ml min}^{-1}$  using a peristaltic pump. The flow rate at the outlet of the columns was monitored by measuring the liquid volume during a known period of time. Series columns were connected

using Masterflex 6424-17 tubing (Cole Parmer, Montréal, Canada). Taps were installed in between the columns so as to be able to sample effluent from each individual column. Each column resin bed had a capacity of  $56 \text{ cm}^3$ , hence total resin bed volume in the system was  $224 \text{ cm}^3$ . Sampling was made either by collecting small effluent aliquots at known time intervals at the outlet of columns or by collecting the entire amount of effluent over a known time period. This procedure allowed for instantaneous plotting of the metal concentration in the outlet solution while simultaneously measuring the overall quantities of metals able to go through the columns without retention. These column experiments were conducted either with original feed or with M4195-pretreated  $25^\circ\text{C}$  leachate. M4195-pretreated leachates were prepared by circulating leachate at  $25^\circ\text{C}$  through a series of four M4195 columns in order to remove copper from the leachate. The copper concentration in M4195 effluent was measured and used for IR120 column experiments for copper concentrations lower than  $10 \text{ mg l}^{-1}$ .

Elution of M4195 and IR120 resins was conducted respectively with  $\text{NH}_4\text{OH}$  (4 M) and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10%) in columns. As for sorption, elution reagents were fed from the bottom of the column at  $10 \text{ ml min}^{-1}$  and samples were collected from the outlet of each column every 3 or 5 min.

To assess the extraction capacity of M4195 and IR120 ion exchange materials after successive regeneration, a sequence of five cycles comprised of a 30 min sorption phase and a 30 min elution phase were conducted with half-filled columns (Bed volume = 19.8 ml). Distilled water was circulated through the columns for 5 min, between the sorption and elution phases. Hence, filling the column with water prevented undesired reactions between the leachate and elution reagent. The  $25^\circ\text{C}$  leachate was fed into the M4195 column during the sorption phase and the  $\text{NH}_4\text{OH}$  (4 M) solution fed into this column during the regeneration phase. In a similar fashion,

the IR120 column feed was M4195-pretreated leachate during the sorption phase and sulphuric acid (10%) during the elution phase.

Consequently, the feed solution during one cycle of sorption-elution was as follows: leachate (30 min), water (5 min), elution reagent (30 min), water (5 min). During the experiments, a total of five successive cycles were carried out. Samples were withdrawn at the outlet of the columns at 3 or 5 min intervals. Furthermore, the sorption phase effluent and the elution phase effluent were kept for calculation of the total metal uptake and release by the sorbent media.

#### **4.2.3. Coagulation-precipitation**

Coagulation and precipitation experiments were carried out in duplicate with 940 ml of effluent coming out of M4195 columns and IR120 columns. A concentration of 19 mM of iron was added to the effluent using ferric chloride solution provided by Eaglebrook Environmental Corporation (Varenes, Canada, Fe(III) content of 2.9M). The effluent was heated to 40°C, using a laboratory heating plate, and stirred at 100 rpm using a magnetic stirrer. A mass of 17 g Ca(OH)<sub>2</sub> (Graymont Inc, Joliette, Canada) was added to the warm effluent to get a pH of 5.7 while stirring for a further 90 min. The mixture was let to stand overnight to allow the solids to settle, then it was filtered through Whatman 934-AH membranes for effluent and sludge separation and the liquid phase was analysed for metal quantification.

#### **4.2.4. Analytical techniques**

The pH was determined using a pH-meter (Fisher Acumet model 915) equipped with a double-junction Cole-Palmer electrode with an Ag/AgCl reference cell. Metal concentrations were measured using an ICP-AES (Varian, Vista-AX model). Quality controls were performed with

certified liquid samples (multi-element standard, catalogue number 900-Q30-002, lot number SC0019251, SCP Science, Lasalle, Canada) and with 1 mg l<sup>-1</sup> yttrium solution used as internal standard to ensure conformity of the measurement apparatus. Dilutions of the certified liquid sample (1% and 10% v/v dilutions) were measured regularly during the analysis and were expected to be close to the theoretical value ± 1%. Hexavalent chromium analyses were conducted by Bodycote Laboratory (Québec, Canada) using the 3500-Cr B colorimetric standard method. The Dissolved Organic Carbon (DOC) content was measured with a Shimadzu TOC-5000A apparatus.

### **4.3. Results and discussion**

#### **4.3.1. Characteristics of the CCA-treated wood leachates**

Table 2 shows the characteristics of leachates obtained from CCA-treated wood leaching with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 25°C over 24 h and at 75°C over 6 h. Average arsenic, chromium and copper concentrations were respectively 447 ± 70 mg l<sup>-1</sup>, 335 ± 78 mg l<sup>-1</sup> and 374 ± 65 mg l<sup>-1</sup> in the 25°C leachate and 651 ± 82 mg As l<sup>-1</sup>, 622 ± 145 mg Cr l<sup>-1</sup> and 453 ± 20 mg Cu l<sup>-1</sup> in the 75°C leachate. The pH of the leachates was very low, around 1.3. Concentrations of 445 ± 10 mg l<sup>-1</sup> and 2370 ± 220 mg l<sup>-1</sup> of dissolved organic carbon (DOC) were measured in the 25°C and 75°C leachates, respectively.

#### **4.3.2. Batch ion exchange equilibrium**

##### ***4.3.2.1. Removal of metals from a synthetic solution***

The table 1 presents the maximal sorption capacity of chromium and copper for the IRC748, M4195 and IR120 resins determined experimentally. First of all, it appears that Cr was poorly

adsorbed onto the chelating exchangers IRC748 and M4195, whereas IR120 had a strong affinity for Cr(III) ions. On the other hand, Cu was effectively adsorbed onto IR120 and M4195. This result was not surprising, seeing as Dowex M4195 was developed for removal of Cu, Ni and Co. The bis-picolylamine functional group is highly selective and metal adsorption does not depend on pH [21, 26-27]. The maximum calculated sorption capacity of this functional group, in mmol of sorbed metal per g of resin, was 1.67 mmol g<sup>-1</sup> for Cu while As and Cr maximal sorption capacities were 0.062 and 0.06 mmol g<sup>-1</sup>, respectively, in mono-metallic synthetic solutions. The experimental sorption capacity of copper was slightly higher than resin manufacturer indications which were 0.66 mmol l<sup>-1</sup>, corresponding to 1.42 mmol g<sup>-1</sup>. This was probably due to different experimental conditions. However, the IRC748 chelating resin did not adsorb Cu or Cr efficiently. Mendes and Martins [21] observe the same results at pH 1, whereas this resin performed well at pH 3 and 4. The iminodiacetic group is affected by pH as the functional group has to be dissociated for metal adsorption. At low pH, few acidic groups are dissociated.

Strong cationic exchangers with sulphonic functional groups usually have a high affinity for cations. Indeed, IR120 had a good exchange capacity for both Cr and Cu at pH 1.3. Maximum sorption capacities were 2.04 and 0.41 mmol g<sup>-1</sup> for Cu and Cr respectively, in mono-metallic synthetic solution. Assuming that Cr(III) was present under the form of an hydroxi-complex, Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> [28, 13], and Cu(II) under the form of a divalent cation Cu<sup>2+</sup>, the addition of copper and chromium ions exchange capacities in molar equivalent of positive charge per liter of resin (corresponding to 4.08 meq g<sup>-1</sup> for Cu<sup>2+</sup> and 0.41 meq g<sup>-1</sup> for Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>) indicated that the ions exchange capacity of the IR120 was 4.49 meq g<sup>-1</sup>. This experimental sorption capacity was 21% higher than the manufacturer indications for the IR120 ion exchange capacity of 3.71 meq g<sup>-1</sup>.

#### **4.3.2.2. Application to the wood leachates**

Fig. 1a and Fig. 1b present results of sorption of arsenic, chromium and copper in leachate using resins M4195 and IR120. M4195 is highly selective for copper removal. 1.42 mmol copper were removed from leachate, whereas only 0.28 and 0.23 mmol of arsenic and chromium were sorbed respectively, using 4.6 g of M4195 resin. Hence, this adsorbent can be used as copper-selective extractant in CCA-treated wood leachate. Maximal Cu sorption capacity in leachate was 1.32 mmol g<sup>-1</sup>. On the other hand, IR120 had a high sorption capacity for copper (maximal value: 0.61 mmol g<sup>-1</sup>) and chromium (maximal value: 0.98 mmol g<sup>-1</sup>) in leachates, but was not selective (Fig. 2b). Slight diminution of the maximal Cu and Cr sorption capacities in leachate compared to the sorption capacities in synthetic solutions was observed and it might be due to the presence of organic matter. However the sorption capacities in the CCA-treated wood leachate were interesting. Hence, for metal-selective recovery, resin M4195 could be used first, followed by IR120 when no copper remains in the leachates.

#### **4.3.3. Column tests**

##### **4.3.3.1. Sorption**

The ratio ( $C/C_0$ ) of copper concentrations versus the number of Bed Volumes (BV) obtained with the four 56 ml-bed volume columns is presented in Fig. 2.  $C$  represents the concentration of copper in the outlet solution and  $C_0$  represents the concentration in the inlet solution. The first column was quickly saturated at the beginning of the experiment and its breakthrough already appeared at 54 bed volumes, whereas breakthrough in columns 2, 3 and 4 appeared respectively at 214, 321 and 482 bed volumes. As the M4195 resin sorbed copper, its colour changed from green to turquoise blue. The initial copper concentration in the leachate was 456 mg l<sup>-1</sup>. The

224 cm<sup>3</sup> of M4195 resin contained in the four columns successfully extracted the entire amount of copper from approximately 10 l of leachate. In these conditions, the sorption capacity was 44.1 mg Cu g<sup>-1</sup> in the column. The Dowex M4195 resin had a high sorption capacity combined with a high selectivity for copper. Given these qualities, this resin gave the highest potential for copper recovery in this study.

On the other hand, the IR120 resin was used for chromium removal after treatment with the M4195 resin. At this stage, the residual copper and chromium concentrations were respectively 2.37 and 450 mg l<sup>-1</sup>. The ratio ( $C/C_0$ ) of chromium concentration versus the number of bed volumes is shown in Fig. 3. It was surprising to see that, in the outlet of the fourth column, the chromium concentration was stable around 200 mg l<sup>-1</sup> along the experiment. This meant that approximately 45% of the Cr was refractory with respect to IR120 sorption. At first, it seemed that refractory Cr might be in the form of Cr(VI). Consequently, a hexavalent chromium analysis was conducted in various fractions of the effluent. The residual hexavalent chromium concentration measured in the outlet solution of the column stayed under 1 mg l<sup>-1</sup>. The hexavalent chromium concentration was measured at 0.44 mg l<sup>-1</sup> in the IR120 effluent after treatment in 964 bed volumes. Finally, trivalent chromium might be complexed by sulphate ligands available in the leachate in large concentration produced from the sulphuric acid used during the leaching step. Dabrowski and co-authors [29] report that sulphates might cause difficulties because trivalent chromium complexes are not sorbed by sulphonic cation exchangers.

#### **4.3.3.2. Elution**

The strong cationic exchanger IR120 was well eluted with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10%) as recommended by the manufacturer. In contrast, the copper, adsorbed onto the M4195 resin, was poorly solubilized by



sulphuric acid (results not shown) because copper was tightly bound to the nitrogen donor atoms of the bis-picolylamine group and it did not undergo the copper-to-hydrogen ion switch easily [25]. On the other hand, addition of the strong Lewis base  $\text{NH}_4\text{OH}$  (4 M) had been reported as very efficient at solubilizing copper [23]. Fig. 4 shows the results of the M4195 elution assay using  $\text{NH}_4\text{OH}$  (4 M) and the IR120 elution assay using  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

The interpretation of the elution curve of copper is straightforward. When the column was fed with leachate, the concentration of copper in the outlet solution was very low (less than  $3 \text{ mg l}^{-1}$ ) because it accumulated in the M4195 material until breakthrough appeared after 8 bed volumes. When the feed was changed for the  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution, an intense blue colour appeared in the effluent while the resin changed from turquoise blue to light brown. At this point, the Cu concentration was boosted in the outflow. The maximum measured Cu concentration was  $763 \text{ mg l}^{-1}$  after a 6 min elution, corresponding to 3 bed volumes. Addition of  $\text{NH}_4\text{OH}$  in the column enabled the formation of  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  which is a dark blue complex. Moreover, it appeared that the sulphur concentration in the effluent followed the same trend as the copper concentration and was boosted at the same time. The major source of sulphur in the column was the sulphate ions in the leachate, but these anions were not supposed to adsorb onto the bis-picolylamine functional groups. On the other hand, MINEQL+ (version 4.5) simulations show that the major form of Cu(II) in the leachate solution was  $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$  [4]. This indicated that sulphate might undergo co-sorption with Cu onto M4195 uncharged functional groups, as well as co-desorption in the presence of  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

A similar elution profile was observed for chromium in the IR120 column, except that a fraction of chromium was not adsorbed by the sulphonate-group-bearing material as it was already observed in previous sorption experiments. The maximum measured chromium concentration

was 394 mg l<sup>-1</sup> after 5 bed volumes. The blackish resin became brown as chromium ions were displaced by hydrogen ions during elution.

Table 3 gives metal concentrations in column effluents during sorption, elution and rinsing steps. During the sorption process, 96% of the copper was removed, while 94% of the copper was eluted using M4195 as the sorbent. This Dowex chelating resin was especially efficient for both sorption and elution processes. On the other hand, the IR120 chromium sorption yield was only 68% because of the refractory chromium fraction, whereas elution was effective (81%) with sulphuric acid after 15 bed volumes. Moreover, the rinsing with water between the elution and sorption steps caused the release of a significant amount of chromium, meaning Cr recovery could be improved by elution flow rate optimisation.

Table 3 shows that M4195 and IR120 effluents obtained after elution contained arsenic and iron to some extent. The M4195 elution effluent was composed of 70% Cu, 21% As, 7% Cr and 1% Fe. The IR120 elution effluent was composed of 57% Cr, 25% Fe, 17% As. IR120 has a very high affinity for trivalent iron [15, 29]. This resin is able to extract iron from leachates, even if it was present at a low concentration, and released it during elution. On the other hand, M4195 had lower affinity for trivalent iron than for copper [23], so that iron was present at a very low concentration in elution effluent. Arsenic presence in the elution effluent was surprising because arsenic was expected neither to react with sulphonic nor bis-picolylamine groups consequently, it should not have bonded with the resin.

#### **4.3.3.3. Sorption and elution cycles**

Figs 5 and 6 show successive sorption and elution profile of M4195 and IR120 resins. As expected, the copper outlet concentration in M4195 column was very low during the sorption

phases but was sharply eluted during the desorption phases. In contrast, arsenic and chromium concentrations in M4195 effluents were high during sorption phases. It means that these metals were not well retained and go quickly through the M4195 column. Moreover, during the elution step with  $\text{NH}_4\text{OH}$  used as column feed, the arsenic concentration in the column outlet decreased slowly. Arsenic took longer to escape the column than chromium. The shape of the curve might be a sign of arsenic bulk diffusion into the M4195 resin. As a consequence, the elution effluent contained arsenic, as it was observed in previous experiments. Arsenic presence in effluents was undesired but diffusion might be reduced by decreasing the inlet flow rate.

In Fig. 6, chromium shows the same sorption and elution pattern in the five sequences. A fraction of chromium was not retained by the IR120 material, whereas the extracted chromium exited the column during strong acid elution. As well, the iron profile is noteworthy. The iron concentration peaked at the same time as that of chromium. Both trivalent metals were scattered onto the resin until the column was fed with a strong acid when both metals are solubilized. This explained why iron concentration in the elution effluent was high. Moreover, arsenic diffusion in IR120 was much less important than in the M4195 column.

Furthermore, the cyclic experiments were designed to assess the resins performances evolution during several sorption and elution sequences and, more especially, to look for dissolved organic matter negative impact on the resin sorption capacities. As a result, both resins, M4195 and IR120, did not show any signs of performances diminution over the five cycles. Metals removal and elution by the resins stayed stable over the five cycles, meaning the DOC did not affect severely the performances of the chelating and acidic ion exchange resins.

#### 4.3.4. Process design

Treatment using the M4195 resin followed by IR120 allows for 96% and 68% extraction of copper and chromium, respectively. After passing CCA-treated wood leachate through M4195 and IR120 columns, the effluent contained  $619 \text{ mg As l}^{-1}$ ,  $227 \text{ mg Cr l}^{-1}$  and  $0.35 \text{ mg Cu l}^{-1}$ . In order to enhance chromium removal and extract arsenic, a coagulation-precipitation step was conducted using  $\text{Ca(OH)}_2$ . A previous study showed that raising the pH in presence of ferric chloride enables arsenic and chromium removal from CCA-treated wood leachate [13]. Hence, duplicate tests were conducted with M4195 + IR120 effluent using  $\text{Ca(OH)}_2$  to raise the pH up to 5.7. The filtered effluent, issuing from the coagulation-precipitation step, contained, in average, concentrations of  $0.8 \text{ mg As l}^{-1}$ ,  $0.7 \text{ mg Cr l}^{-1}$  and  $0.1 \text{ mg Cu l}^{-1}$ . Therefore, precipitation seemed to be an efficient finishing treatment for arsenic, chromium and copper removal after using an ion exchange resin. Fig. 7 shows a schematic drawing of the set-up of the overall process that can be used for treatment of CCA-treated wood leachate.

Moreover, the M4195 and IR120 treatment of CCA-treated wood leachate followed by coagulation and precipitation treatment with ferric chloride at pH 5.7 allowed for high As, Cr and Cu leachate concentration reduction to values, in the final effluent, underneath the permitted guidelines for effluent discharge in the Québec City urban sewers which are  $1 \text{ mg l}^{-1}$  for As and  $5 \text{ mg l}^{-1}$  for Cr and Cu [30].

#### 4.4. Conclusion

While Amberlite IRC748 showed low extraction capacity in CCA-treated wood leachate, M4195 and IR120 were very efficient. Use of chelating M4195 resin followed by a strong acidic IR120 resin allowed for the selective recovery of 96% of copper and 68% of chromium. Chromium-

sulphate complexes might be responsible for the approximately 200 mg l<sup>-1</sup> refractory chromium fraction. On the other hand, arsenic gone through M4195 and IR120 columns with very low retention. Ion exchange resins effluents containing high arsenic and moderate chromium concentrations were efficiently treated by ferric chloride coagulation and precipitation. 99.9% of metals were removed from the effluent. Final effluents contained less than 1 mg l<sup>-1</sup> of arsenic, chromium and copper and met the Québec City regulations for effluent discharge in urban sewers. NH<sub>4</sub>OH (4 M) and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10%) were efficient elution solutions for M4195 and IR120 resins, respectively. 94% of the copper and 81% of the chromium could be recovered from the column. The sequence of five consecutive sorption and elution cycles suggested that arsenic diffuses through M4195 which led to arsenic contamination of the extracted copper solution. This might be overcome by flow rate adjustment during sorption. In this case, the copper and chromium produced by elution could be used in applications in industries like tanneries where chromium solutions are used for leather treatment, or in the manufacturing of cellulose-derived products where the Schweitzer reagent (the tetraamminediaquacopper complex) is used for cellulose solubilization.

## **Acknowledgments**

Sincere thanks are extended to the Canada Research Chairs, the National Sciences and Engineering Research Council of Canada and Filter Innovations for their financial contribution to this study.

## References

- [1] J.A. Hingston, C.D. Collins, R.J. Murphy, J.N. Lester, Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review. *Environ. Pol.* 111 (1) (2001), 53-66.
- [2] T. Townsend, B. Dubey, T. Tolaymat, H. Solo-Gabriele, Preservative leaching from weathered CCA-treated wood, *J. Environ. Manag.* 75 (2) (2005) 105-113.
- [3] G.J. Zagury, S. Dobran, S. Estrela, L. Deschênes, Arsenic speciation in soil and groundwater near in-service CCA-treated utility poles, *Environ. Toxicol. Chem.* 27 (2008), 799-807.
- [4] A. Janin, J.F. Blais, G. Mercier, P. Drogui, Optimization of a chemical leaching process for decontamination of CCA treated wood, *J. Hazard. Mat.* (2009), DOI 10.1016/j.jhazmat.2009.03.064.
- [5] J. Jambeck, D. Dubey, T. Townsend, H. Solo-Gabriele, Disposal of preservative-treated wood in landfills, in: T.G. Townsend, H. Solo-Gabriele (Eds.), *Environmental Impact of Treated Wood*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, 2006, pp. 467-485.
- [6] L.M. Ottosen, A.J. Pedersen, I.V. Kristensen, A.B. Ribeiro, Removal of arsenic from toxic ash after combustion of impregnated wood, *Journal De Physique IV* 107 (2003) 993-996.

- [7] P.A. Cooper, A review of issues and technical options for managing spent CCA treated wood. *American Wood Protection Agency Annual Meeting*, April 3, 2003, Boston, Massachusetts, USA.
- [8] S. Wang, X. Shi, Molecular mechanisms of metal toxicity and carcinogenesis, *Molec. Cell. Biochem.* 222 (2001) 3-9.
- [9] C.K. Jain, I. Ali, Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques, *Water Res.* 34 (17) (2000) 4304-4312.
- [10] S.S. Sadhra, A.D. Wheatley, H.J. Cross, Dietary exposure to copper in the European Union and its assessment for EU regulatory risk assessment, *Sci. Total Environment* 374 (2-3) (2007) 223-234.
- [11] H.W. Ma, M.L. Hung, P.C. Chen, A systemic health risk assessment for the chromium cycle in Taiwan, *Environment Int.* 33 (2) (2007) 206-218.
- [12] S. Song, A. Lopez-Valdivieso, D.J. Hernandez-Campos, C. Peng, M.G. Monroy-Fernandez, I. Razo-Soto, Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite, *Water Res.* 40 (2) (2006) 364-372.
- [13] A. Janin, J.F. Blais, F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate wastes using electrochemical technology and chemical precipitation, *Hydrometallurgy* 96 (2009) 318-326.
- [14] S.A. Cavaco, S. Fernandes, M.M. Quina, L.M. Ferreira, Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins, *J. Hazard. Mater.* 144 (3) (2007) 634-638.

- [15] J.A.S. Tenorio, D.C.R. Espinosa, Treatment of chromium plating process effluents with ion exchange resins, *Waste Manag.* 21 (7) (2001) 637-642.
- [16] S. Kocaoba, G. Akcin, Chromium(III) removal from wastewaters by a weakly acidic resin containing carboxylic groups, *Adsorption Sci. Technol.* 22 (5) (2004) 401-410.
- [17] S. Rengaraj, K.H. Yeon, S.Y. Kang, J.U. Lee, K.W. Kim, S.H. Moon, Studies on adsorptive removal of Co(II), Cr(III) and Ni(II) by IRN77 cation-exchange resin, *J. Hazard. Mater.* 92 (2) (2002) 185-198.
- [18] S. Rengaraj, C.K. Joo, Y. Kim, J. Yi, Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H, *J. Hazard. Mater.* 102 (2-3) (2003) 257-275.
- [19] A.K. Sengupta, Y. Zhu, D. Hauze, Metal(II) ion binding onto chelating exchangers with nitrogen donor atoms: some new observations and related implications, *Environ. Sci. Technol.* 25 (3) (1991) 481-488.
- [20] L.C. Lin, J.K. Li, R.S. Juang, Removal of Cu(II) and Ni(II) from aqueous solutions using batch and fixed-bed ion exchange processes, *Desalination* 225 (1-3) (2008) 249-259.
- [21] F.D. Mendes, A.H. Martins, Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins, *Int. J. Miner. Proc.* 74 (1-4) (2004) 359-371.
- [22] F. Gode, E. Pehlivan, A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium(III) from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 100 (1-3) (2003) 231-243.



- [23] C.V. Diniz, V.S.T. Ciminelli, F.M. Doyle, The use of the chelating resin Dowex M-4195 in the adsorption of selected heavy metal ions from manganese solutions, *Hydrometallurgy* 78 (3-4) (2005) 147-155.
- [24] C.V. Diniz, F.M. Doyle, V.S.T. Ciminelli, Effect of pH on the adsorption of selected heavy metal ions from concentrated chloride solutions by the chelating resin Dowex M-4195, *Sep. Sci. Technol.* 37 (14) (2002) 3169-3185.
- [25] A.K. Sengupta, Y. Zhu, Metals sorption by chelating polymers: a unique role of ionic strength, *AIChE J.* 38 (1) (1992) 153-157.
- [26] W. Ewing, J.W. Evans, F.M. Doyle, The effect of plating additives on the recovery of copper from dilute aqueous solutions using the chelating resin DOWEX M4195, 5<sup>th</sup> International Symposium on Hydrometallurgy of The Mineral, Metals and Materials Society, August 24-27, Vancouver, Canada, 2003.
- [27] S. Nagib, K. Inoue, T. Yamaguchi, T. Tamaru, Recovery of Ni from a large excess of Al generated from spent hydrodesulfurization catalyst using picolylamine type chelating resin and complexane types of chemically modified chitosan, *Hydrometallurgy* 51 (1) (1999) 73-85.
- [28] B.m. Sass, D. Rai, Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solution. *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2228-2232.
- [29] A. Dabrowski, Z. Hubicki, P. Podkoscielny, E. Robens, Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, *Chemosphere* 56 (2) (2004) 91-106.

- [30] Ville de Québec, Règlement sur la quantité et la qualité des eaux usées, Règlement R.V.Q. 416, Québec, QC, Canada, 2004, 19 p. (in French).

**Table 4.1 Resins specifications, experimentally measured bulk density and maximal Cr and Cu sorption capacities determined in monometallic synthetic solutions**

Resin	Type	Material	Functional group	Density (g l <sup>-1</sup> of resin)	Max. Cr sorption capacity (mmol g <sup>-1</sup> )	Max. Cu sorption capacity (mmol g <sup>-1</sup> )
IRC 748	Chelating	Styrene DVB	Iminodiacetic acid	431	0.006	1.669
M4195	Chelating	Styrene DVB	Bis-picolylamine	462	0.002	0.255
IR120	Strongly cationic	Styrene DVB	Sulphonic acid	539	0.413	2.038

*Conditions for experimental sorption capacities measurements: IRC748 resin concentration = 2.15 g l<sup>-1</sup>; M4195 resin concentration = 3.45 g l<sup>-1</sup>; IR120 resin concentration = 1.35 g l<sup>-1</sup>; Initial concentration in Cr monometallic solution : [Cr]<sub>0</sub> = 0.94 mmol l<sup>-1</sup>; Initial concentration in Cu monometallic solution : [Cu]<sub>0</sub> = 8.15 mmol l<sup>-1</sup>*

**Table 4.2 CCA treated wood leachates characteristics (in mg l<sup>-1</sup>, values are expressed as mean measured concentrations with corresponding standard deviation)**

Elements	Temperature leaching	
	25°C	75°C
Al	2.5 ± 1.4	3.4 ± 1.6
As	447 ± 70	651 ± 82
B	0.8 ± 0.5	1.1 ± 0.1
Ba	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.1
Co	0.1 ± 0.1	0.0 ± 0.0
Cr	335 ± 78	622 ± 145
Cu	374 ± 65	453 ± 20
Fe	7.1 ± 5.6	19.8 ± 14.8
K	31.5 ± 4.9	36.5 ± 0.6
Mg	24.9 ± 3.2	31.2 ± 2.0
Mn	14.6 ± 1.5	17.5 ± 2.7
Na	13.2 ± 4.1	16.2 ± 1.6
Ni	0.8 ± 1.0	1.1 ± 1.8
P	2.5 ± 0.6	5.0 ± 0.4
S	3170 ± 200	2638 ± 68
Zn	2.6 ± 1.0	3.9 ± 1.3
DOC	445 ± 10	2370 ± 220

**Table 4.3 Metals concentration in M4195 and IR120 effluents during adsorption and elution and balance between metals coming out and in the column**

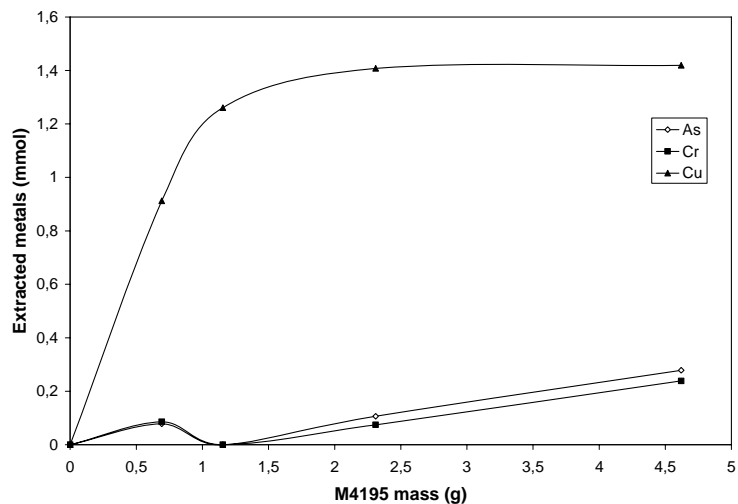
$$(\Delta = ([\text{metals}]_{\text{out}} - [\text{metals}]_{\text{in}}) \times \text{Vol.}; \text{Flow rate} = 10 \text{ ml min}^{-1}; \text{BV} = 19.8 \text{ ml})$$

		M4195 <sup>a</sup>		IR120 <sup>b</sup>	
		Outlet conc. (mg l <sup>-1</sup> )	Δ (mg)	Outlet conc. (mg l <sup>-1</sup> )	Δ (mg)
Adsorption	As	290	-50.4	389	-20.8
	Cr	257	-24.9	108	-69.5
	Cu	12.3	-96.3	0.7	-0.1
	Fe	60.2	15.9	0.7	-1.7
	S	1922	-367.7	2756	-114.4
Rinsing	As	554	27.7	438	21.9
	Cr	419	20.9	140	7.0
	Cu	98.4	4.9	0.1	0.0
	Fe	97.5	4.9	0.3	0.0
	S	32.2	160	2677	134
Elution	As	91.7	27.5	56.0	16.8
	Cr	31.2	9.4	185	55.4
	Cu	301	90.2	0.4	0.1
	Fe	5.3	1.6	82.9	24.9
	S	2266	680	38057	11417
Rinsing	As	4.1	0.2	2.6	0.1
	Cr	2.4	0.1	46.8	2.3
	Cu	27.9	1.4	0.1	0.0
	Fe	0.3	0.0	9.5	0.5
	S	123	6.2	45500	2275

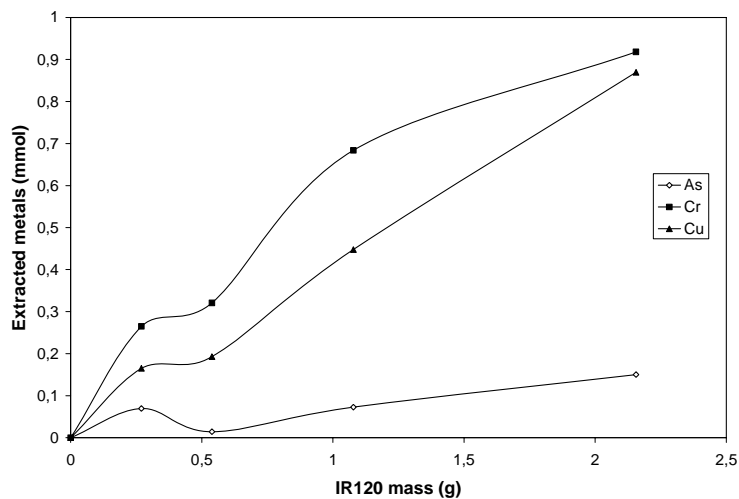
<sup>a</sup> M4195 feed: [As] = 608 mg l<sup>-1</sup>, [Cr] = 530 mg l<sup>-1</sup>, [Cu] = 456 mg l<sup>-1</sup>, [S] = 3148 mg l<sup>-1</sup>, [Fe] = 7.3 mg l<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> IR120 feed: [As] = 579 mg l<sup>-1</sup>, [Cr] = 521 mg l<sup>-1</sup>, [Cu] = 5.1 mg l<sup>-1</sup>, [S] = 3138 mg l<sup>-1</sup>, [Fe] = 6.4 mg l<sup>-1</sup>.

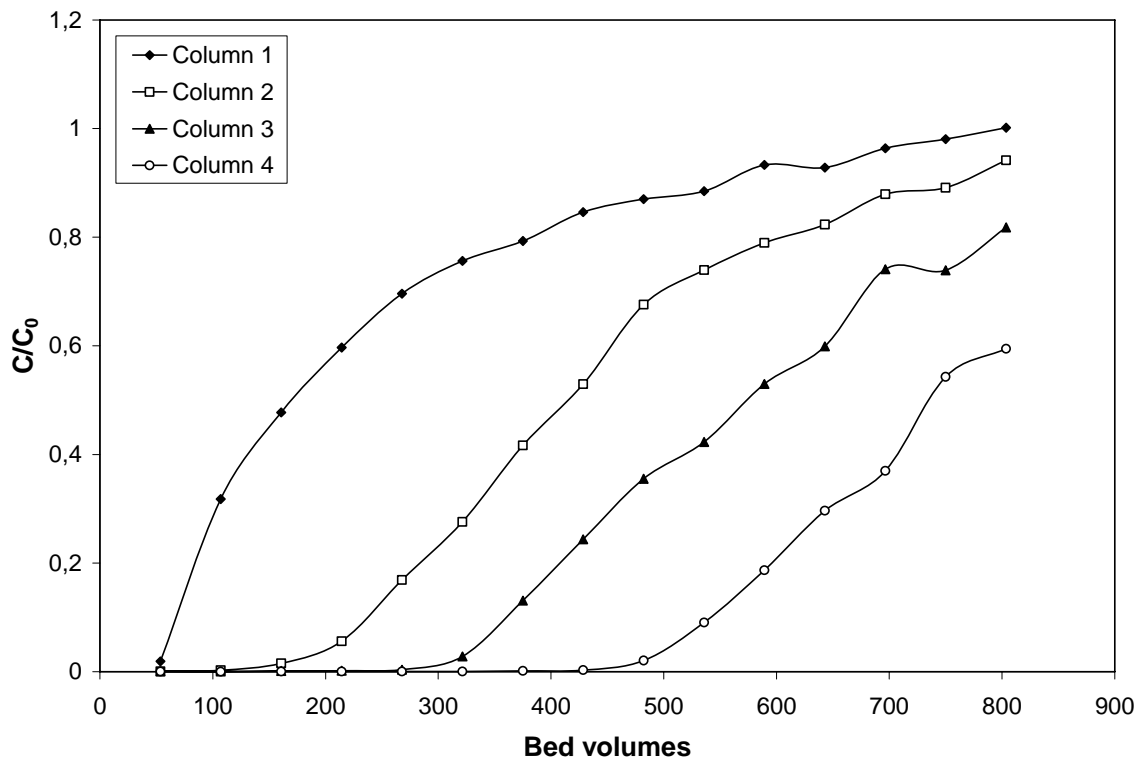
a)



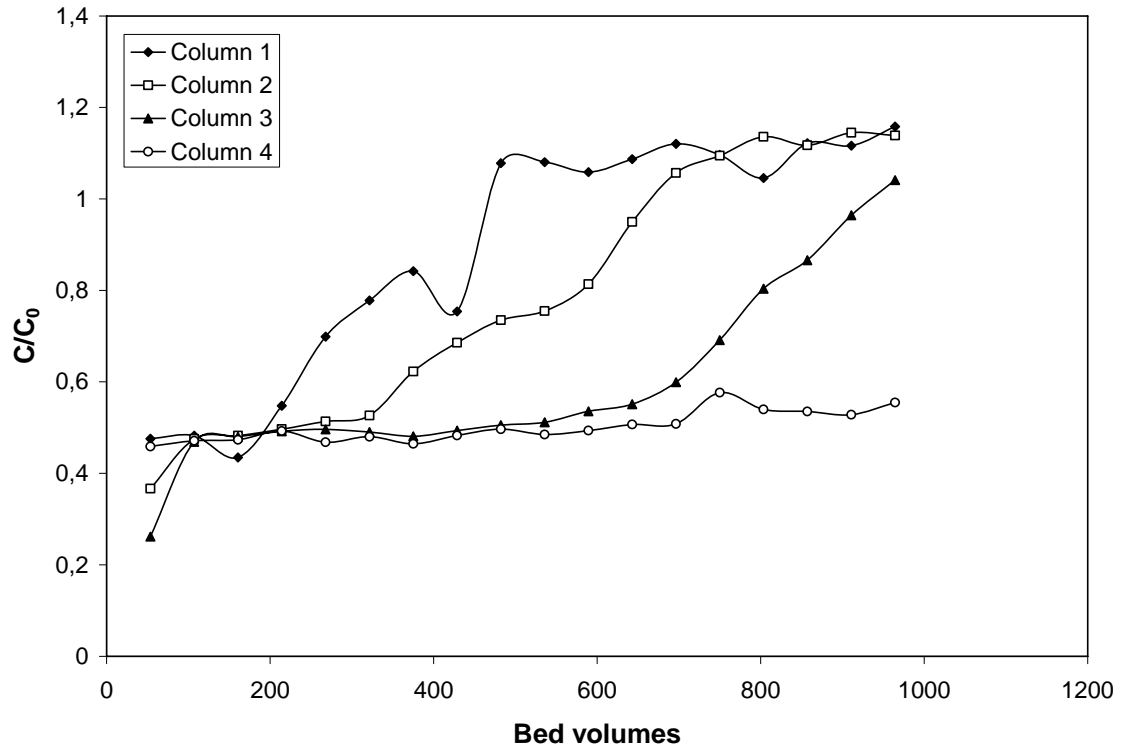
b)



**Fig. 4.1** Exchange isotherms of (a)  $Cr^{3+}$  and (b)  $Cu^{2+}$  with IRC748, M4195 and IR120 exchangers (monometallic synthetic solution containing (a)  $[Cr]_0 = 48.9 \text{ mg l}^{-1}$  and (b)  $[Cu]_0 = 518 \text{ mg l}^{-1}$ ; reaction time = 24 h)

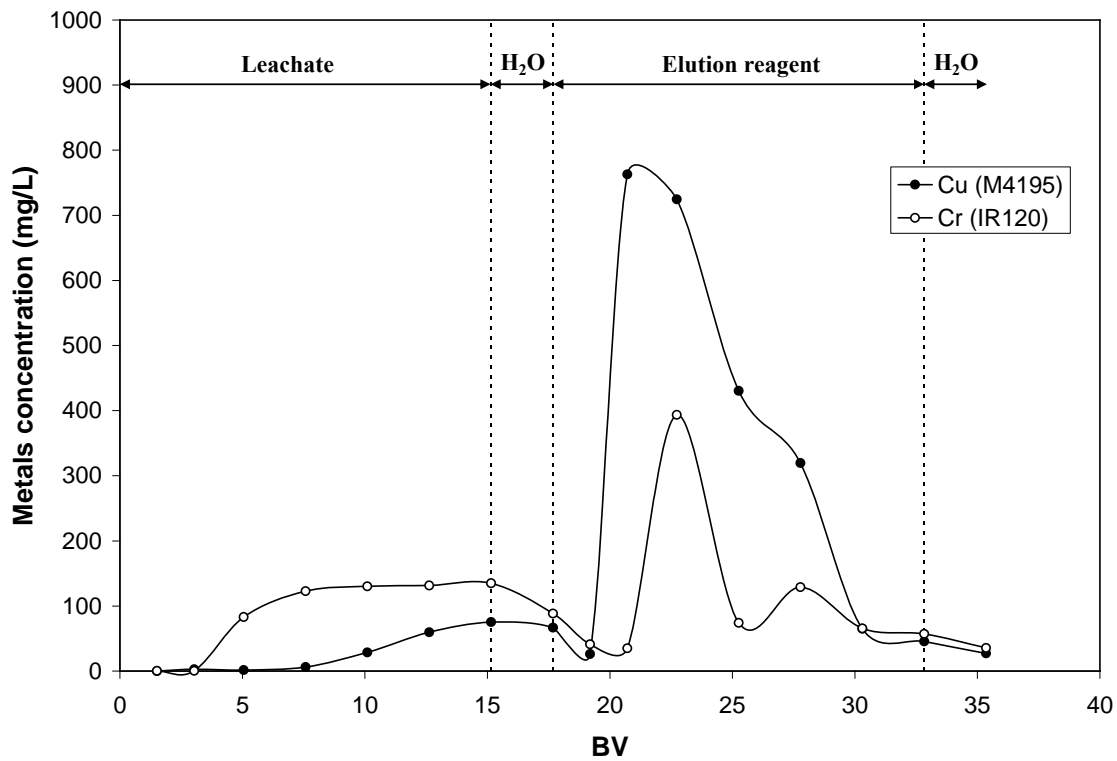


**Fig. 4.2** Breakthrough curves of copper out of a series of four M4195 filled columns ( $C_0 = 456 \text{ mg/L}$ ; column volume = 56 ml; BV = 224 ml;  $[\text{As}]_0 = 608 \text{ mg l}^{-1}$ ;  $[\text{Cr}]_0 = 530 \text{ mg l}^{-1}$ )

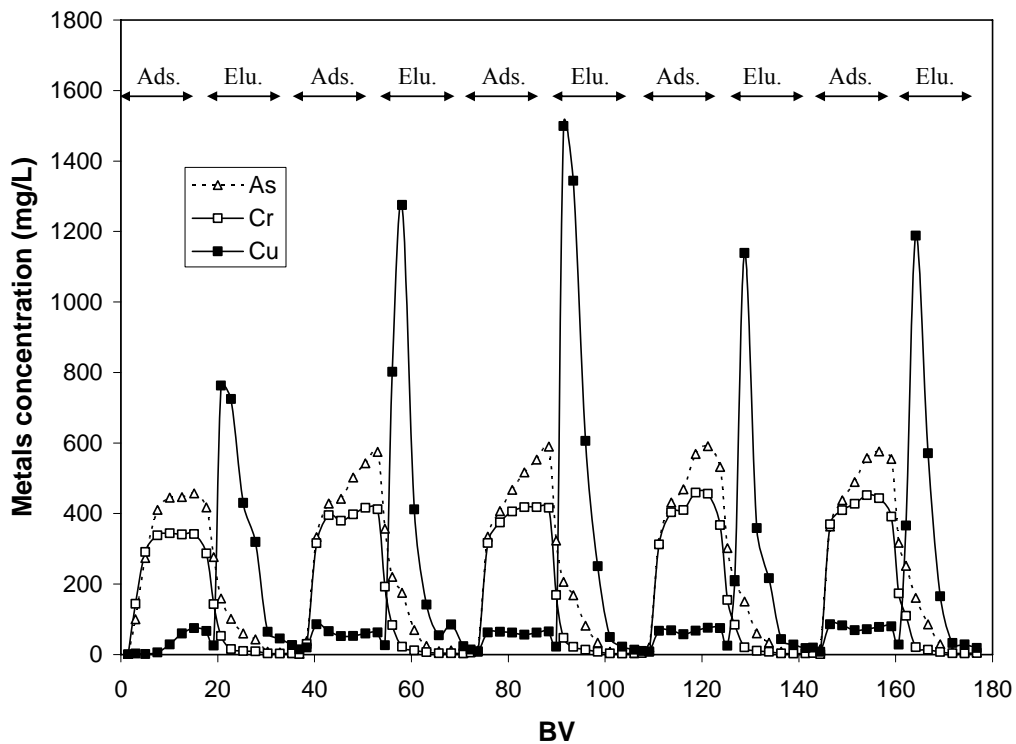


**Fig. 4.3** Breakthrough curves of chromium out of a series of four IR120 columns ( $C_0 = 450 \text{ mg l}^{-1}$ ; column volume = 56 ml;  $BV = 224 \text{ ml}$ ;  $[As]_0 = 579 \text{ mg l}^{-1}$ ;  $[Cu]_0 = 5.1 \text{ mg l}^{-1}$ )

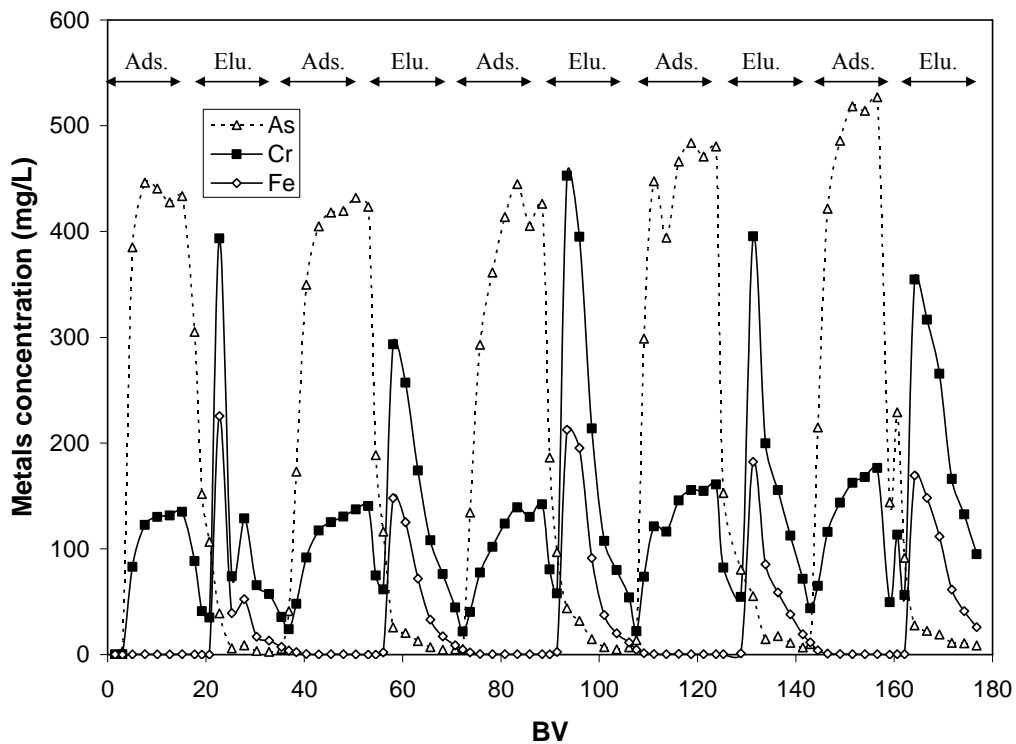




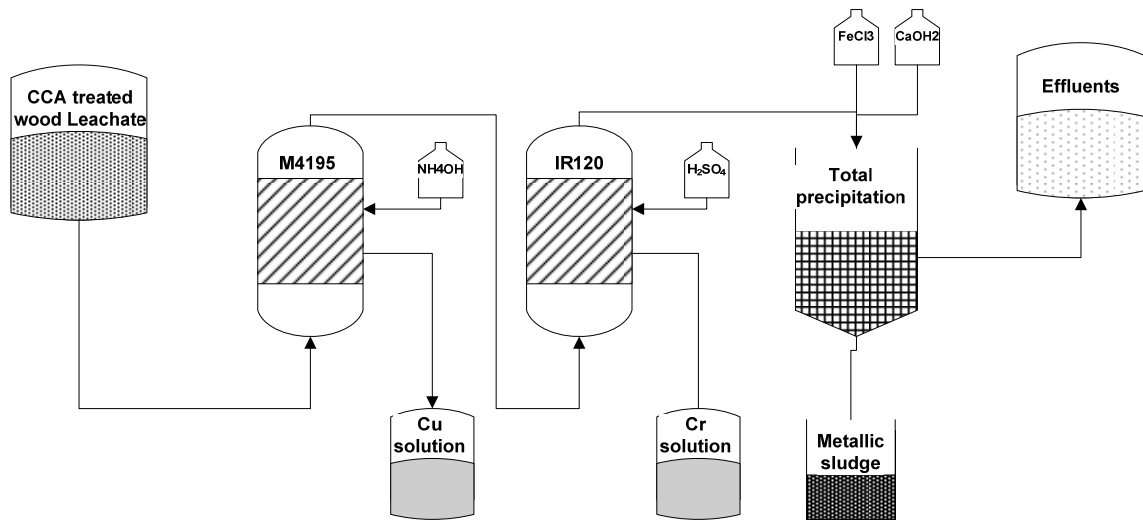
**Fig. 4.4 Sorption and elution profile of copper from M4195 resin and chromium from IR120 resin (BV = 19.8 cm<sup>3</sup>; Flow rate = 10 ml min<sup>-1</sup>; Feed (M4195) = 25°C leachate, H<sub>2</sub>O and 4 M NH<sub>4</sub>OH; Feed (IR120) = M4195 effluent, H<sub>2</sub>O and 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**



**Fig. 4.5** Successive sorption and elution profile of M4195 resin (Sequence = adsorption (Ads.) 30 min, rinsing 5 min, elution (Elu.) 30 min and rinsing 5 min; Adsorption feed = 25°C leachate,  $[As]_0 = 608 \text{ mg l}^{-1}$ ;  $[Cr]_0 = 530 \text{ mg l}^{-1}$ ;  $[Cu]_0 = 456 \text{ mg l}^{-1}$ ; Elution feed =  $\text{NH}_4\text{OH } 4 \text{ M}$ ; flow rate =  $10 \text{ ml min}^{-1}$ ; BV = 19.8 ml)



**Fig. 4.6** Successive sorption and elution profile of IR120 resin (Sequence = adsorption (Ads.) 30 min, rinsing 5 min, elution (Elu.) 30 min and rinsing 5 min; Adsorption feed = M4195 effluents,  $[As]_0 = 579 \text{ mg l}^{-1}$ ;  $[Cr]_0 = 521 \text{ mg l}^{-1}$ ;  $[Cu]_0 = 5.13 \text{ mg l}^{-1}$ ; Elution feed = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10%; flow rate = 10 ml min<sup>-1</sup>; BV = 19.8 ml)

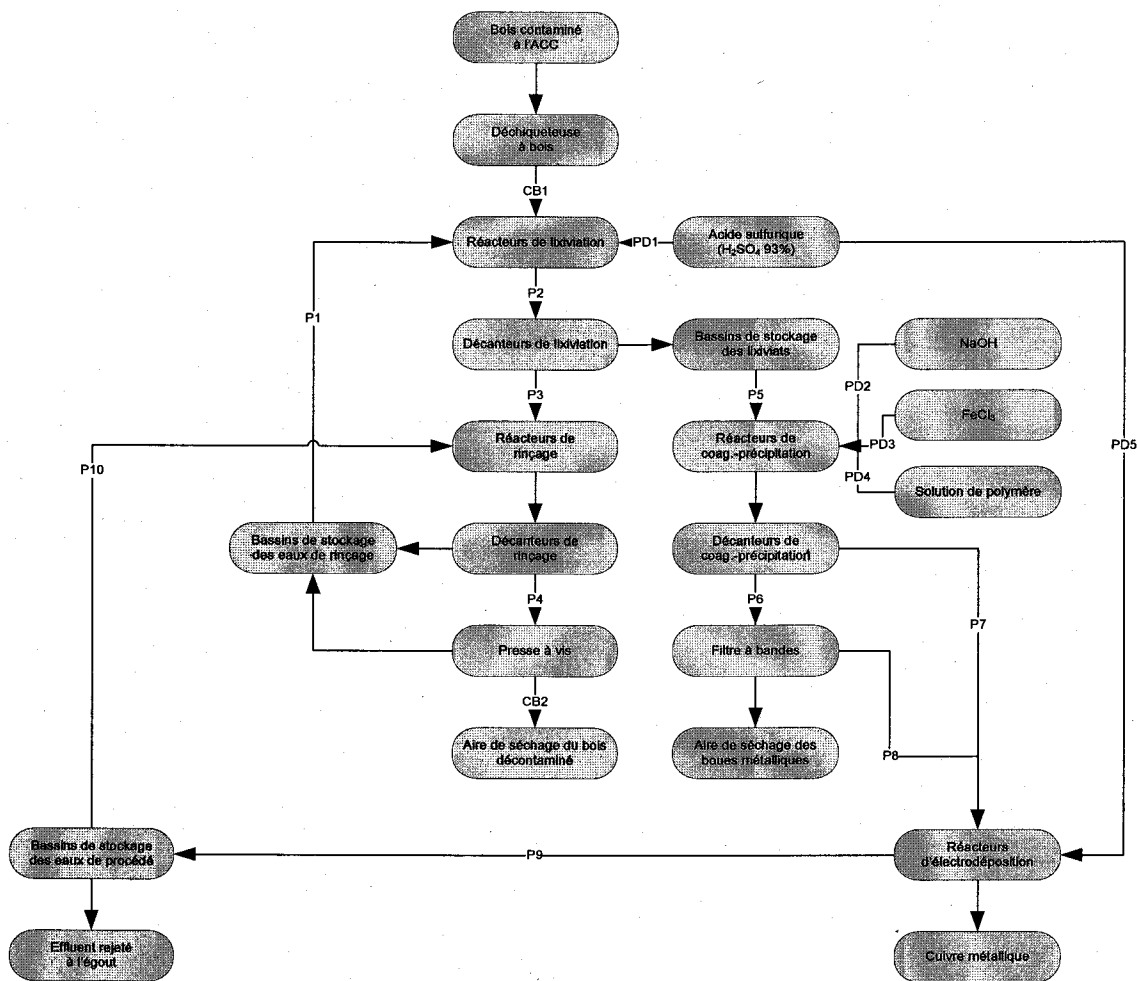


**Fig. 4.7** A scheme for the process of successive IER and precipitation for treatment of CCA-treated wood leachates

## **5. ANNEXE 1**

Cette annexe présente les détails de coûts et de revenus d'exploitation de la filière de traitement incluant la lixiviation des métaux du bois traité par acidification avec l'acide sulfurique et la précipitation totale des métaux présents dans les lixiviats par neutralisation à l'hydroxyde de sodium.

## Schéma du procédé de décontamination du bois traité à l'ACC



## Scénario économique de décontamination du bois traité à l'ACC

### Paramètres d'évaluation technico-économique

Items	Unités	Code	Valeurs
<b>Paramètres d'exploitation de base</b>			
Période d'opération	jrs/an	FJOA	250
Capacité de traitement de l'usine	t.m./jr	FCAJ	500
Nombre d'heures d'opération par jour	h/jr	FNHO	24
Facteur d'efficacité d'opération	%	FEFF	90
<b>Paramètres de marché</b>			
Taux d'inflation annuel	%	FINF	2,0
Taux d'intérêt annuel	%	FINT	6,0
Taux d'escompte annuel	%	FTES	8,0
Imposition sur le revenu	%	FIMP	30
Taux d'échange (U.S./Can)	(\$US/\$US)	FTAC	1,00
<b>Paramètres de capitalisation</b>			
Frais d'installation et isolation des équipements	% équipements livrés	FIIE	20
Frais d'instrumentation et de contrôle	% équipements livrés	FICE	5
Frais de conduites et tuyauterie	% équipements livrés	FCTY	15
Frais du système électrique	% équipements livrés	FSEL	7
Frais des bâtiments de procédés et de services	% équipements livrés	FBPS	15
Frais d'aménagement du terrain	% équipements livrés	FATE	5
Frais de facilités et services	% équipements livrés	FFSE	25
Frais d'acquisition du terrain	% équipements livrés	FACT	3
Frais d'ingénierie et supervision	% équipements livrés	FDIN	15
Frais de dépenses de construction	% équipements livrés	FDCO	15
Frais de gestion de la construction	% capital	FGCO	3
Frais contingents	% capital	FCON	10
Période d'amortissement	années	FAMO	10
Durée de vie moyenne des équipements	années	FVIE	10
Fonds de roulement	mois d'opération	FROP	1
Gestion de l'inventaire	mois d'opération	FGIN	3
<b>Paramètres d'opération</b>			
Coût unitaire de l'électricité	\$US/kWh	FCUE	0,06
Coût unitaire de l'eau de procédé	\$US/m <sup>3</sup>	FEAU	0,5
Coût unitaire de transport et disposition de déchets réguliers	\$US/t.m.	FTDR	60
Coût unitaire de transport et disposition de déchets spéciaux	\$US/t.m.	FTDS	120
Coût unitaire de transport et disposition de déchets dangereux	\$US/t.m.	FTDD	300
Coût unitaire de la main-d'œuvre	\$US/h	FTMO	22,5
Acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 93%)	\$US/kg (100%)	FCPA	0,125
Chlorure ferrique (11% Fe)	\$US/kg (100%)	FCPB	1,610
Chaux (Ca(OH) <sub>2</sub> 50 g/L)	\$US/kg (100%)	FCPE	0,150
Hydroxyde de sodium (NaOH 50%)	\$US/kg (100%)	FCPC	0,600
Polymère	\$US/kg (100%)	FCPD	5,000
Prix du cuivre sur le marché	\$US/kg Cu	FPCU	4,3
Prix du diesel	\$US/L	FPDI	1,30
Prix de gestion du bois contaminé	\$US/t.m. bois	FPGC	80,00
Prix du bois décontaminé et utilisé comme combustibles	\$US/t.m. bois	FPBC	0
Prix du bois décontaminé et valorisé en compostage	\$US/t.m. bois	FPGB	120
Frais de supervision et main-d'œuvre de bureau	% M.O. opération	FSUB	15
Frais d'entretien et de réparation	% capital	FMAI	1
Frais des matériaux courants	% entretien et réparation	FMCO	15
Frais de laboratoire	% M.O. opération	FLAB	15
Taxes	% capital	FTAX	1,5
Assurances	% capital	FASS	0,5
Dépenses générales	% M.O.	FDEG	60
Administration	% M.O.	FADM	15
Distribution et ventes	% coûts direct + indirect	FDVE	10
Recherche et développement	% coûts direct + indirect	FRDE	5
Royautés	\$US/t.m.	FCUR	5

## Scénario économique de décontamination du bois traité à l'ACC

### Paramètres opératoires

Items	Unités	Code	Valeurs
<b>Lixiviation chimique</b>			
Densité de pulpe (lixiviation)	kg ST/m <sup>3</sup>	FDEP	150
Nombre d'étapes de lixiviation	Nb	FNEL	1
Dosage d'acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 93%)	kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /m <sup>3</sup>	FCAS	9,806
Temps de lixiviation (par étape)	min	FTLI	360
Temps de décantation - lixiviation (par étape)	min	FTDL	10
Temps de stockage des lixiviats	min	FTSL	120
Température de lixiviation	°C	FTEM	75
Rendement énergétique (chauffage)	% de conversion	FREC	90
Rendement énergétique (agitation)	kW/m <sup>3</sup>	FREA	0,5
Densité de pulpe (rinçage)	kg ST/m <sup>3</sup>	FDPR	150
Nombre d'étapes de rinçage	Nb	FNER	3
Temps de rinçage (par étape)	min	FTRI	10
Temps de décantation - rinçage (par étape)	min	FTDI	10
Temps de stockage des eaux de rinçage	min	FTSR	120
Temps de stockage des eaux de procédé	min	FTSE	120
Teneur initiale en Cu dans le bois	g/tbt	FTIU	2770
Teneur initiale en Cr dans le bois	g/tbt	FTIR	5070
Teneur initiale en As dans le bois	g/tbt	FTIA	4762
Rendement d'enlèvement du Cu	%	FRCU	99
Rendement d'enlèvement du Cr	%	FRCR	91
Rendement d'enlèvement de As	%	FRAS	99
Teneur initiale en eau du bois	% p/p	FTIE	25
Teneur en eau du bois décontaminé et décanté	% p/p	FTEA	75
Teneur en eau du bois décontaminé et déshydraté (presse à vis)	% p/p	FTEB	50
Teneur en eau du bois décontaminé et séché	% p/p	FESE	15
Perte de masse de bois	%	FPMB	5
<b>Coagulation-précipitation</b>			
Temps de coagulation-précipitation	min	FTCO	20,0
Temps de décantation	min	FTDE	60,0
Teneur en eau des boues métalliques décantées	% p/p	FEBM	90,0
Teneur en eau des boues métalliques déshydratées (filtre à bandes)	% p/p	FEBD	85,0
Teneur en eau des boues métalliques séchées	% p/p	FEBS	20,0
Dosage d'acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 93%)	kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /m <sup>3</sup>	FDAS	0,0
Dosage de chlorure ferrique (11% Fe)	kg Fe/m <sup>3</sup>	FDCF	0,6
Dosage de chaux (Ca(OH) <sub>2</sub> 50 g/L)	kg Ca(OH) <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	FDHC	0,0
Dosage d'hydroxyde de sodium (NaOH 50%)	kg NaOH/m <sup>3</sup>	FDHS	8,9
Dosage de polymère	kg polymère/m <sup>3</sup>	FDPO	0,005
Concentration de la solution de polymère	kg polymère/m <sup>3</sup>	FCSP	1,0
Temps de stockage de la solution de polymère	h	FTSP	1,0
Production de boues métalliques (sèches)	kg/tbt	FPSB	37,4
Rendement de précipitation du Cu	%	FCPU	99,9
Rendement de précipitation du Cr	%	FCPR	99,9
Rendement de précipitation de As	%	FCAP	99,9
<b>Électrodéposition du cuivre</b>			
Temps d'électrodéposition	min	FTED	0,0
Intensité	A	FIED	0,0
Tension	V	FTEN	0,0
Rendement d'électrodéposition du Cu	%	FREU	0,0
Rendement d'électrodéposition du Cr	%	FRECR	0,0
Rendement d'électrodéposition de As	%	FRES	0,0



## Bilan d'exploitation du procédé de décontamination (An 1)

Items	Coût (\$US/tbt)	Coût (\$US/an)
<b>I. Coûts directs</b>		
A. Matériaux bruts (produits chimiques)	47,4	5 925 154 \$
B. Main-d'œuvre d'opération	7,5	931 318 \$
C. Supervision et main-d'œuvre de bureau	1,1	139 698 \$
D. Utilités		
1. Carburants	0,0	0 \$
2. Électricité	2,5	312 611 \$
3. Eau de procédé	4,0	500 971 \$
4. Disposition des déchets	14,0	1 753 125 \$
E. Entretien et réparation	2,0	250 711 \$
F. Matériaux courants	0,3	37 607 \$
G. Frais de laboratoire	1,1	139 698 \$
<b>Total des coûts directs</b>	<b>79,9</b>	<b>9 990 891 \$</b>
<b>II. Coûts indirects</b>		
A. Taxes	3,0	376 066 \$
B. Assurances	1,0	125 355 \$
C. Dépenses générales	6,3	793 036 \$
<b>Total des coûts indirects</b>	<b>10,4</b>	<b>1 294 457 \$</b>
<b>III. Coûts généraux</b>		
A. Administration	1,6	198 259 \$
B. Distribution et ventes	9,0	1 128 535 \$
C. Recherche et développement	4,5	564 267 \$
<b>Total des coûts généraux</b>	<b>15,1</b>	<b>1 891 061 \$</b>
<b>Financement (intérêt sur le capital)</b>	<b>12,0</b>	<b>1 504 264 \$</b>
<b>Amortissement</b>	<b>20,1</b>	<b>2 507 107 \$</b>
<b>Royautés</b>	<b>5,0</b>	<b>625 000 \$</b>
<b>Coûts totaux de décontamination (\$US/an)</b>	<b>142,5</b>	<b>17 812 781 \$</b>

## Bilan massique

Paramètres	Unités	Code	Valeurs
<b>Solides</b>			
Bois traité initial (b.s.)	kg/tbt	BMS1	750
Bois traité initial (b.h.)	kg/tbt	BMS2	1000
Bois traité décontaminé (b.s.)	kg/tbt	BMS3	713
Bois traité décontaminé et décanté (b.h.)	kg/tbt	BMS4	2850
Bois traité décontaminé et déshydraté (presse à vis) (b.h.)	kg/tbt	BMS5	1425
Bois traité décontaminé et séché (b.h.)	kg/tbt	BMS6	838
Boues métalliques produites (b.s.)	kg/tbt	BMS7	37
Boues métalliques décantées (b.h.)	kg/tbt	BMS8	374
Boues métalliques déshydratées (filtre à bandes) (b.h.)	kg/tbt	BMS9	249
Boues métalliques séchées (b.h.)	kg/tbt	BMS10	47
<b>Liquides</b>			
Eau de lixiviation requise	m <sup>3</sup> /tbt	BML1	6,67
Eau de rinçage requise	m <sup>3</sup> /tbt	BML2	20,00
Eau dans le bois traité initial	m <sup>3</sup> /tbt	BML3	0,25
Eau dans le bois décontaminé et déshydraté	m <sup>3</sup> /tbt	BML4	0,71
Lixiviats générés	m <sup>3</sup> /tbt	BML5	6,20
Eau dans les boues métalliques déshydratées	m <sup>3</sup> /tbt	BML6	0,21
Eau en fin de procédé	m <sup>3</sup> /tbt	BML7	5,99
Eau de procédé recyclée	m <sup>3</sup> /tbt	BML8	5,99
Eau de procédé consommée	m <sup>3</sup> /tbt	BML9	8,02
<b>Cuivre</b>			
Concentration en solution (après lixiviation)	mg/L	BMC1	411,55
Concentration en solution (après coagulation-précipitation)	mg/L	BMC2	0,41
Concentration en solution (après électrodéposition)	mg/L	BMC3	0,41
Teneur résiduelle en cuivre dans le bois décontaminé	g/tbt	BMC4	27,70
Teneur en cuivre dans les boues métalliques	g/kg	BMC5	73,29
Cuivre en solution (après lixiviation)	g/tbt	BMC6	2743,69
Cuivre en solution (après coagulation-précipitation)	g/tbt	BMC7	2,47
Cuivre en solution (après électrodéposition)	g/tbt	BMC8	2,47
Cuivre résiduel dans le bois décontaminé	g/tbt	BMC9	26,32
Cuivre dans les boues métalliques	g/tbt	BMC10	2741,22
Cuivre récupéré par électrodéposition	g/tbt	BMC11	0,00
Bilan (Extrants/Intrants)			1,00
<b>Chrome</b>			
Concentration en solution (après lixiviation)	mg/L	BMR1	695,48
Concentration en solution (après coagulation-précipitation)	mg/L	BMR2	0,70
Concentration en solution (après électrodéposition)	mg/L	BMR3	0,70
Teneur résiduelle en chrome dans le bois décontaminé	g/tbt	BMR4	456,30
Teneur en chrome dans les boues métalliques	g/kg	BMR5	123,86
Chrome en solution (après lixiviation)	g/tbt	BMR6	4636,52
Chrome en solution (après coagulation-précipitation)	g/tbt	BMR7	4,17
Chrome en solution (après électrodéposition)	g/tbt	BMR8	4,17
Chrome résiduel dans le bois décontaminé	g/tbt	BMR9	433,49
Chrome dans les boues métalliques	g/tbt	BMR10	4632,35
Chrome récupéré par électrodéposition	g/tbt	BMR11	0,00
Bilan (Extrants/Intrants)			1,00
<b>Arsenic</b>			
Concentration en solution (après lixiviation)	mg/L	BMA1	707,51
Concentration en solution (après coagulation-précipitation)	mg/L	BMA2	0,71
Concentration en solution (après électrodéposition)	mg/L	BMA3	0,71
Teneur résiduelle en arsenic dans le bois décontaminé	g/tbt	BMA4	47,62
Teneur en arsenic dans les boues métalliques	g/kg	BMA5	126,00
Arsenic en solution (après lixiviation)	g/tbt	BMA6	4716,76
Arsenic en solution (après coagulation-précipitation)	g/tbt	BMA7	4,24
Arsenic en solution (après électrodéposition)	g/tbt	BMA8	4,24
Arsenic résiduel dans le bois décontaminé	g/tbt	BMA9	45,24
Arsenic dans les boues métalliques	g/tbt	BMA10	4712,52
Arsenic récupéré par électrodéposition	g/tbt	BMA11	0,00
Bilan (Extrants/Intrants)			1,00

## Dimensionnement des équipements

Paramètres	Unités	Valeurs
<b>Pelle mécanique</b>		
Capacité requise	t.m/h	20,8
Capacité (par unité)	t.m/h	23,1
Nombre d'unités requises	Nb	1
Capacité installée (totale)	t.m/h	23,1
<b>Déchetuse à bois</b>		
Capacité requise	t.m/h	20,8
Capacité (par unité)	t.m/h	23,1
Nombre d'unités requises	Nb	1
Capacité installée (totale)	t.m/h	23,1
<b>Convoyeur à bandes (CB1)</b>		
Capacité requise	t.m/h	20,8
Capacité (par unité)	t.m/h	23,1
Nombre d'unités requises	Nb	2
Capacité installée (totale)	t.m/h	46,3
<b>Réacteurs de lixiviation</b>		
Volume utile requis	m <sup>3</sup>	833
Volume utile des réacteurs (par unité)	m <sup>3</sup>	926
Nombre d'unités requises	Nb	1
Volume utile des réacteurs (total)	m <sup>3</sup>	926
<b>Décanteurs (après lixiviation)</b>		
Volume utile requis	m <sup>3</sup>	23
Volume utile des décanteurs (par unité)	m <sup>3</sup>	26
Nombre d'unités requises	Nb	1
Volume utile des décanteurs (total)	m <sup>3</sup>	26
<b>Bassins de stockage des lixiviats</b>		
Volume utile requis	m <sup>3</sup>	259
Volume utile des bassins (par unité)	m <sup>3</sup>	287
Nombre d'unités requises	Nb	1
Volume utile des bassins (total)	m <sup>3</sup>	287
<b>Réacteurs de rinçage</b>		
Volume utile requis	m <sup>3</sup>	23
Volume utile des réacteurs (par unité)	m <sup>3</sup>	26
Nombre d'unités requises	Nb	3
Volume utile des réacteurs (total)	m <sup>3</sup>	77
<b>Décanteurs (après rinçage)</b>		
Volume utile requis	m <sup>3</sup>	23
Volume utile des décanteurs (par unité)	m <sup>3</sup>	26
Nombre d'unités requises	Nb	3
Volume utile des décanteurs (total)	m <sup>3</sup>	77
<b>Presse à vis</b>		
Capacité requise	t.s/h	14,8
Capacité (par unité)	t.s/h	16,5
Nombre d'unités requises	Nb	2
Capacité installée (totale)	t.s/h	33,0
<b>Convoyeur à bandes (CB2)</b>		
Capacité requise	t.m/h	21,2
Capacité (par unité)	t.m/h	23,5
Nombre d'unités requises	Nb	2
Capacité installée (totale)	t.m/h	47,0
<b>Bassins de stockage des eaux de rinçage</b>		
Volume utile requis	m <sup>3</sup>	250
Volume utile des bassins (par unité)	m <sup>3</sup>	277
Nombre d'unités requises	Nb	1
Volume utile des bassins (total)	m <sup>3</sup>	277
<b>Réacteurs de coagulation-précipitation</b>		
Volume utile requis	m <sup>3</sup>	43
Volume utile des réacteurs (par unité)	m <sup>3</sup>	48
Nombre d'unités requises	Nb	1
Volume utile des réacteurs (total)	m <sup>3</sup>	48
<b>Décanteurs (après coagulation-précipitation)</b>		
Volume utile requis	m <sup>3</sup>	129
Volume utile des décanteurs (par unité)	m <sup>3</sup>	144
Nombre d'unités requises	Nb	1
Volume utile des décanteurs (total)	m <sup>3</sup>	144
<b>Filtre à bandes</b>		
Capacité requise	t.h/h	5,2
Capacité (par unité)	t.h/h	5,8
Nombre d'unités requises	Nb	1
Capacité installée (totale)	t.h/h	5,8
<b>Réacteurs d'électrodéposition</b>		
Volume utile requis	m <sup>3</sup>	0
Volume utile des réacteurs (par unité)	m <sup>3</sup>	0
Nombre d'unités requises	Nb	1
Volume utile des réacteurs (total)	m <sup>3</sup>	0
<b>Bassins de stockage des eaux de procédé</b>		
Volume utile requis	m <sup>3</sup>	250
Volume utile des bassins (par unité)	m <sup>3</sup>	277
Nombre d'unités requises	Nb	1
Volume utile des bassins (total)	m <sup>3</sup>	277

<b>Bassins de préparation de la solution de polymère</b>		
Volume utile requis	m <sup>3</sup>	0,6944
Volume utile des bassins (par unité)	m <sup>3</sup>	0,77
Nombre d'unités requises	Nb	1
Volume utile des bassins (total)	m <sup>3</sup>	0,77
<b>Pompes - Réacteurs de lixiviation (eaux de rinçage recirculée) (P1)</b>		
Capacité de pompage requise	m <sup>3</sup> /min	6,9
Capacité installée (par unité)	m <sup>3</sup> /min	7,7
Nombre d'unités requises	Nb	2
Capacité installée (totale)	m <sup>3</sup> /min	15,4
<b>Pompes - Décanteurs de lixiviation (pulpe) (P2)</b>		
Capacité de pompage requise	m <sup>3</sup> /min	8,0
Capacité installée (par unité)	m <sup>3</sup> /min	8,9
Nombre d'unités requises	Nb	2
Capacité installée (totale)	m <sup>3</sup> /min	17,7
<b>Pompes - Réacteurs de rinçage (solides) (P3)</b>		
Capacité de pompage requise	m <sup>3</sup> /min	5,83
Capacité installée (par unité)	m <sup>3</sup> /min	6,48
Nombre d'unités requises	Nb	2
Capacité installée (totale)	m <sup>3</sup> /min	12,96
<b>Pompes - Presse à vis (solides) (P4)</b>		
Capacité de pompage requise	m <sup>3</sup> /min	5,83
Capacité installée (par unité)	m <sup>3</sup> /min	6,48
Nombre d'unités requises	Nb	2
Capacité installée (totale)	m <sup>3</sup> /min	12,96
<b>Pompes - Réacteurs de coagulation-précipitation (lixiviats) (P5)</b>		
Capacité de pompage requise	m <sup>3</sup> /min	2,2
Capacité installée (par unité)	m <sup>3</sup> /min	2,4
Nombre d'unités requises	Nb	2
Capacité installée (totale)	m <sup>3</sup> /min	4,8
<b>Pompes - Filtre à bandes (solides) (P6)</b>		
Capacité de pompage requise	m <sup>3</sup> /min	0,13
Capacité installée (par unité)	m <sup>3</sup> /min	0,14
Nombre d'unités requises	Nb	2
Capacité installée (totale)	m <sup>3</sup> /min	0,29
<b>Pompes - Réacteurs d'électrodéposition (surnageants) (P7)</b>		
Capacité de pompage requise	m <sup>3</sup> /min	0,0
Capacité installée (par unité)	m <sup>3</sup> /min	0,0
Nombre d'unités requises	Nb	2
Capacité installée (totale)	m <sup>3</sup> /min	0,0
<b>Pompes - Réacteurs d'électrodéposition (filtrats) (P8)</b>		
Capacité de pompage requise	m <sup>3</sup> /min	0,00
Capacité installée (par unité)	m <sup>3</sup> /min	0,00
Nombre d'unités requises	Nb	2
Capacité installée (totale)	m <sup>3</sup> /min	0,00
<b>Pompes - Bassins de stockage des eaux de procédé (effluents) (P9)</b>		
Capacité de pompage requise	m <sup>3</sup> /min	0,0
Capacité installée (par unité)	m <sup>3</sup> /min	0,0
Nombre d'unités requises	Nb	2
Capacité installée (totale)	m <sup>3</sup> /min	0,0
<b>Pompes - Réacteurs de rinçage (eaux de procédé) (P10)</b>		
Capacité de pompage requise	m <sup>3</sup> /min	0,0
Capacité installée (par unité)	m <sup>3</sup> /min	0,0
Nombre d'unités requises	Nb	2
Capacité installée (totale)	m <sup>3</sup> /min	0,0
<b>Pompes - Acide sulfurique (réacteurs de lixiviation) (PD1)</b>		
Capacité de pompage requise	L/min	13,3
Capacité installée (par unité)	L/min	14,7
Nombre d'unités requises	Nb	2
Capacité installée (totale)	L/min	29,5
<b>Pompes - Hydroxyde de sodium (réacteurs de précipitation) (PD2)</b>		
Capacité de pompage requise	L/min	30,5
Capacité installée (par unité)	L/min	33,9
Nombre d'unités requises	Nb	2
Capacité installée (totale)	L/min	67,9
<b>Pompes - Chlorure ferrique (réacteurs de précipitation) (PD3)</b>		
Capacité de pompage requise	L/min	9,1
Capacité installée (par unité)	L/min	10,1
Nombre d'unités requises	Nb	2
Capacité installée (totale)	L/min	20,1
<b>Pompes - Solution de polymère (réacteurs de précipitation) (PD4)</b>		
Capacité de pompage requise	L/min	10,8
Capacité installée (par unité)	L/min	12,0
Nombre d'unités requises	Nb	2
Capacité installée (totale)	L/min	23,9
<b>Pompes - Acide sulfurique (réacteurs d'électrodéposition) (PD5)</b>		
Capacité de pompage requise	L/min	0,00
Capacité installée (par unité)	L/min	0,00
Nombre d'unités requises	Nb	2
Capacité installée (totale)	L/min	0,00

## Estimation du coût d'acquisition des équipements

Items	Unités	Capacité unitaire	Nombre	Coût unitaire (\$US)	Coût total (\$US)
Pelle mécanique	t.m./h	23,1	1	208 000 \$	208 000 \$
Déchetuseuse à bois	t.m./h	23,1	1	81 024 \$	81 024 \$
Convoyeur à bandes (CB1)	t.m./h	23,1	2	48 611 \$	97 222 \$
Réacteurs de lixiviation	m <sup>3</sup>	925,9	1	2 650 250 \$	2 650 250 \$
Décanteurs (après lixiviation)	m <sup>3</sup>	25,7	1	359 810 \$	359 810 \$
Bassins de stockage des lixiviats	m <sup>3</sup>	287,2	1	114 722 \$	114 722 \$
Réacteurs de rinçage	m <sup>3</sup>	25,7	3	396 686 \$	1 190 057 \$
Décanteurs (après rinçage)	m <sup>3</sup>	25,7	3	359 810 \$	1 079 429 \$
Presse à vis	t.s./h	16,5	2	324 079 \$	648 158 \$
Convoyeur à bandes (CB2)	t.m./h	23,5	2	49 355 \$	98 711 \$
Bassins de stockage des eaux de rinçage	m <sup>3</sup>	277,4	1	112 160 \$	112 160 \$
Réacteurs de coagulation-précipitation	m <sup>3</sup>	47,9	1	194 624 \$	194 624 \$
Décanteurs (après coagulation-précipitation)	m <sup>3</sup>	143,6	1	777 626 \$	777 626 \$
Filtre à bandes	t.h./h	5,8	1	364 862 \$	364 862 \$
Réacteurs d'électrodéposition	m <sup>3</sup>	0,0	1	0 \$	0 \$
Bassins de stockage des eaux de procédé	m <sup>3</sup>	277,4	1	112 160 \$	112 160 \$
Bassins de préparation de la solution de polymère	m <sup>3</sup>	0,8	1	21 831 \$	21 831 \$
Pompes - Réacteurs de lixiviation (eaux de rinçage recirculée)	m <sup>3</sup> /min	7,7	2	174 127 \$	348 255 \$
Pompes - Décanteurs de lixiviation (pulpe) (P2)	m <sup>3</sup> /min	8,9	2	192 993 \$	385 985 \$
Pompes - Réacteurs de rinçage (solides) (P3)	m <sup>3</sup> /min	6,5	2	153 129 \$	306 258 \$
Pompes - Presse à vis (solides) (P4)	m <sup>3</sup> /min	6,5	2	153 129 \$	306 258 \$
Pompes - Réacteurs de coagulation-précipitation (lixiviats) (P5)	m <sup>3</sup> /min	2,4	2	73 574 \$	147 148 \$
Pompes - Filtre-presse (solides) (P6)	m <sup>3</sup> /min	0,1	2	9 310 \$	18 620 \$
Pompes - Réacteurs d'électrodéposition (surnageants) (P7)	m <sup>3</sup> /min	0,0	2	0 \$	0 \$
Pompes - Réacteurs d'électrodéposition (filtrats) (P8)	m <sup>3</sup> /min	0,0	2	0 \$	0 \$
Pompes - Bassins de stockage des eaux de procédé (effluents) (P9)	m <sup>3</sup> /min	0,0	2	0 \$	0 \$
Pompes - Réacteurs de rinçage (eaux de procédé) (P10)	m <sup>3</sup> /min	0,0	2	0 \$	0 \$
Pompes - Acide sulfurique (réacteurs de lixiviation) (PD1)	L/min	14,7	2	27 968 \$	55 936 \$
Pompes - Hydroxyde de sodium (réacteurs de précipitation) (PD2)	L/min	33,9	2	42 634 \$	85 268 \$
Pompes - Chlorure ferrique (réacteurs de précipitation) (PD3)	L/min	10,1	2	23 052 \$	46 103 \$
Pompes - Solution de polymère (réacteurs de précipitation) (PD4)	L/min	12,0	2	25 160 \$	50 320 \$
Pompes - Acide sulfurique (réacteurs d'électrodéposition) (PD5)	L/min	0,0	2	0 \$	0 \$
<b>Total du coût d'acquisition des équipements</b>					<b>9 860 796 \$</b>

## Estimation des coûts fixes en capitaux

Items	Coût (\$US)
<b>I. Coûts directs</b>	
A. Équipements	
1. Achat et transport des équipements	9 860 796 \$
2. Installation et isolation des équipements	1 972 159 \$
3. Instrumentation et contrôle	493 040 \$
4. Conduites et tuyauterie	1 479 119 \$
5. Système électrique	690 256 \$
B. Bâtiments de procédés et services	1 479 119 \$
C. Aménagement du terrain	493 040 \$
D. Facilités et services	2 465 199 \$
E. Acquisition du terrain	295 824 \$
<b>Total des coûts directs</b>	<b>19 228 553 \$</b>
<b>II. Coûts indirects</b>	
A. Ingénierie et supervision	1 479 119 \$
B. Dépenses de construction	1 479 119 \$
<b>Total des coûts indirects</b>	<b>2 958 239 \$</b>
Frais de gestion de construction	665 604 \$
Frais contingents	2 218 679 \$
<b>Total des coûts fixes en capitaux</b>	<b>25 071 075 \$</b>

## Main-d'œuvre d'opération

Paramètres	Unités	Valeurs
<b>Lixiviation chimique</b>		
Pelle mécanique	h/tbt	0,033
Déchiqueteuse à bois	h/tbt	0,033
Convoyeur à bandes (CB1)	h/tbt	0,013
Réacteurs de lixiviation	h/tbt	0,033
Décanteurs (après lixiviation)	h/tbt	0,013
Réacteurs de rinçage	h/tbt	0,033
Décanteurs (après rinçage)	h/tbt	0,013
Presse à vis	h/tbt	0,013
<b>Sous-total (lixiviation chimique)</b>	<b>h/tbt</b>	<b>0,185</b>
<b>Coagulation-précipitation</b>		
Réacteurs de coagulation-précipitation	h/tbt	0,033
Décanteurs (après coagulation-précipitation)	h/tbt	0,013
Filtre à bandes	h/tbt	0,007
Convoyeur à bandes (CB2)	h/tbt	0,013
Bassins de préparation de la solution de polymère	h/tbt	0,013
<b>Sous-total (coagulation-précipitation)</b>	<b>h/tbt</b>	<b>0,079</b>
<b>Électrodéposition du cuivre</b>		
Réacteurs d'électrodéposition	h/tbt	0,066
<b>Sous-total (électrodéposition du cuivre)</b>	<b>h/tbt</b>	<b>0,066</b>
<b>Total</b>	<b>h/tbt</b>	<b>0,331</b>

## Produits chimiques

Paramètres	Unités	Valeurs
Consommation d'acide sulfurique (lixiviation)	kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /tbt	65,37
Consommation d'acide sulfurique (coagulation-précipitation)	kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /tbt	0,00
Consommation de chlorure ferrique (coagulation-précipitation)	kg Fe/tbt	3,78
Consommation de chaux (coagulation-précipitation)	kg Ca(OH) <sub>2</sub> /tbt	0,00
Consommation d'hydroxyde de sodium (coagulation-précipitation)	kg NaOH/tbt	54,97
Consommation de polymère (coagulation-précipitation)	kg polymère/tbt	0,03



## Électricité

Paramètres	Unités	Valeurs
Convoyeur à bandes (CB1)	kWh/tbt	0,00
Réacteurs de lixiviation	kWh/tbt	22,22
Décanteurs (après lixiviation)	kWh/tbt	0,00
Bassins de stockage des lixiviats	kWh/tbt	0,00
Réacteurs de rinçage	kWh/tbt	1,85
Décanteurs (après rinçage)	kWh/tbt	0,00
Presse à vis	kWh/tbt	3,39
Convoyeur à bandes (CB2)	kWh/tbt	0,00
Bassins de stockage des eaux de rinçage	kWh/tbt	0,00
Réacteurs de coagulation-précipitation	kWh/tbt	1,15
Décanteurs (après coagulation-précipitation)	kWh/tbt	0,00
Filtre à bandes	kWh/tbt	0,14
Réacteurs d'électrodéposition	kWh/tbt	0,00
Bassins de stockage des eaux de procédé	kWh/tbt	0,00
Bassins de préparation de la solution de polymère	kWh/tbt	0,00
Pompes - Réacteurs de lixiviation (eaux de rinçage recirculée) (P1)	kWh/tbt	0,15
Pompes - Décanteurs de lixiviation (pulpe) (P2)	kWh/tbt	2,70
Pompes - Réacteurs de rinçage (solides) (P3)	kWh/tbt	4,65
Pompes - Presse à vis (solides) (P4)	kWh/tbt	4,65
Pompes - Réacteurs de coagulation-précipitation (lixiviats) (P5)	kWh/tbt	0,05
Pompes - Filtre-presse (solides) (P6)	kWh/tbt	0,10
Pompes - Réacteurs d'électrodéposition (sumageants) (P7)	kWh/tbt	0,00
Pompes - Réacteurs d'électrodéposition (filtrats) (P8)	kWh/tbt	0,00
Pompes - Bassins de stockage des eaux de procédé (effluents) (P9)	kWh/tbt	0,00
Pompes - Réacteurs de rinçage (eaux de procédé) (P10)	kWh/tbt	0,00
Pompes - Acide sulfurique (réacteurs de lixiviation) (PD1)	kWh/tbt	0,14
Pompes - Bases (réacteurs de précipitation) (PD2)	kWh/tbt	0,01
Pompes - Chlorure ferrique (réacteurs de précipitation) (PD3)	kWh/tbt	0,02
Pompes - Solution de polymère (réacteurs de précipitation) (PD4)	kWh/tbt	0,44
Pompes - Acide sulfurique (réacteurs d'électrodéposition) (PD5)	kWh/tbt	0,00
<b>Total</b>	<b>kWh/tbt</b>	<b>41,68</b>

## Carburants

Paramètres	Unités	Valeurs
Pelle mécanique	L diesel/tbt	0,00
Déchetuse à bois	L diesel/tbt	0,00
Chauffage (lixiviation chimique)	Btu/tbt	1616715
Chauffage (lixiviation chimique)	t.m. bois/tbt	0,096

## Estimation des coûts directs d'opération

Items	Unités	Quantité	Coût unitaire	Coût (\$US/an)	Coût (\$US/t)
<i>A. Matériaux bruts (produits chimiques)</i>					
Acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 93%)	kg/jr	32687	0,125	1 021 458 \$	8,17 \$
Chlorure ferrique (11% Fe)	kg/jr	1892	1,610	761 639 \$	6,09 \$
Chaux (Ca(OH) <sub>2</sub> 50 g/L)	kg/jr	0	0,150	0 \$	0,00 \$
Hydroxyde de sodium (NaOH 50%)	kg/jr	27484	0,600	4 122 669 \$	32,98 \$
Polymère	kg/jr	16	5,000	19 388 \$	0,16 \$
<i>B. Main-d'œuvre d'opération</i>					
Lixiviation chimique	hrs/jr	92,72	22,50	521 538 \$	4,17 \$
Coagulation-précipitation	hrs/jr	39,74	22,50	223 516 \$	1,79 \$
Électrodéposition du cuivre	hrs/jr	33,11	22,50	186 264 \$	1,49 \$
<i>C. Supervision et main-d'œuvre de bureau</i>					
-	-	-	-	139 698 \$	1,12 \$
<i>D.1. Utilités (Carburants)</i>					
Diesel (pelle mécanique)	L/jr	0,00	1,300	0 \$	0,00 \$
Diesel (déchetueuse à bois)	L/jr	0,00	1,300	0 \$	0,00 \$
Chauffage (lixiviation chimique)	t.m./jr	48,03	0,000	0 \$	0,00 \$
<i>D.2. Utilités (Électricité)</i>					
-	kWh/jr	20840,71	0,060	312 611 \$	2,50 \$
<i>D.3. Utilités (Eau de procédé)</i>					
-	m <sup>3</sup> /jr	4007,77	0,500	500 971 \$	4,01 \$
<i>D.4. Utilités (Disposition des déchets)</i>					
Boues métalliques	t.m./jr	23,38	300,00	1 753 125 \$	14,03 \$
<i>E. Entretien et réparation</i>					
-	-	-	-	250 711 \$	2,01 \$
<i>F. Matériaux courants</i>					
-	-	-	-	37 607 \$	0,30 \$
<i>G. Frais de laboratoire</i>					
-	-	-	-	139 698 \$	1,12 \$
<b>A. Matériaux bruts (produits chimiques)</b>				<b>5 925 154 \$</b>	<b>47,40 \$</b>
<b>B. Main-d'œuvre d'opération</b>				<b>931 318 \$</b>	<b>7,45 \$</b>
<b>C. Supervision et main-d'œuvre de bureau</b>				<b>139 698 \$</b>	<b>1,12 \$</b>
<b>D.1. Utilités (Carburants)</b>				<b>0 \$</b>	<b>0,00 \$</b>
<b>D.2. Utilités (Électricité)</b>				<b>312 611 \$</b>	<b>2,50 \$</b>
<b>D.3. Utilités (Eau de procédé)</b>				<b>500 971 \$</b>	<b>4,01 \$</b>
<b>D.4. Utilités (Disposition des déchets)</b>				<b>1 753 125 \$</b>	<b>14,03 \$</b>
<b>E. Entretien et réparation</b>				<b>250 711 \$</b>	<b>2,01 \$</b>
<b>F. Matériaux courants</b>				<b>37 607 \$</b>	<b>0,30 \$</b>
<b>G. Frais de laboratoire</b>				<b>139 698 \$</b>	<b>1,12 \$</b>
<b>Coûts directs d'opération</b>				<b>9 990 891 \$</b>	<b>79,93 \$</b>

