

CCA방부목재의 탄화가 중금속 회수에 미치는 영향*1

손 동 원*2† · 천 선 해*2 · 이 명 재*2 · 이 동 흡*2

The Heavy Metals Recovery from Carbonized CCA Treated Wood*1

Dong-won Son*2† · Seon-Hae Cheon*2 · Myung Jae Lee*2 · Dong-heub Lee*2

요 약

최근 야외시설물에서 방부목재의 사용량이 급증하고 있다. 사용이 끝난 방부 목재는 목재 내에 중금속을 함유하고 있으므로 적절한 폐기가 요구된다. 폐방부목재를 폐기하는 방법으로서, 매립과 소각에 의한 방법이 있다. 연소 시 발생하는 비소의 발생을 억제할 수 있는 방법으로서 저온 열분해 방법이 제시된다. 비소의 발생을 억제하는 온도에서 방부처리 목재를 연소한 후 탄화된 방부목재에서 중금속을 회수하였다. 높은 탄화온도를 적용할수록 구리의 회수율은 높게 나타났으며, 본 실험에 사용한 0.5% 농도의 용제(구연산, 질산, 황산, 초산, 인산)를 사용 시 크롬의 회수는 어려운 것으로 나타났다. 탄화온도가 높을수록 비소의 회수량은 적게 나타났다. 방부목재 내의 크롬은 열분해 과정동안 비소와 반응하여 용출이 어려운 화합물의 형태로 변화하여 용제에 의한 회수가 어려워지는 것으로 사료된다. 열분해 온도에 의한 중금속의 용제별 회수 시험결과, 열분해에 의한 비소의 방출을 억제할 수 있는 한계온도인 300°C에서 탄화를 실시하는 것이 비산가스의 발생을 억제할 뿐만 아니라 중금속의 회수에도 유리하였다.

ABSTRACT

The using amount of preservative-treated wood equipments has been increased. Specially, chromate copper arsenate (CCA) has been widely used to exterior wood. We are faced to the disposal problem after service period of CCA treated wood due to its toxic heavy metals. For the disposal of end-used treated wood, land-filling and incinerating methods are mainly applied. The essential problem of incinerating is an arsenic release into atmosphere. Low pyrolysis is suggested as the methods of protecting arsenic release during incineration. The heavy metals were recovered after combustion of the treated wood at the low temperature which arsenic can not released. The recovery amounts of effectiveness compounds was determined in various solvents (citric acid, nitric acid, sulfuric acid, acetic acid, phosphoric acid) and different temperature

* 1 접수 2005년 6월 30일, 채택 2005년 10월 5일

* 2 국립산림과학원, Korea Forest Research Institute.

† 주저자(corresponding author) : 손동원(e-mail: dongwon@foa.go.kr)

(300, 400, 500°C). The higher temperature was applied, the more copper was recovered. The chromium was difficult to be recovered on the carbonized CCA treated wood at 0.5% acid concentration. The recovery mass of arsenic decreased on the higher combustion treated wood. The recovery of chromium was difficult due to the chemical change of the chromium arsenate during pyrolysis.

Keywords: CCA treated wood, low pyrolysis, recovery of heavy metals, carbonization.

1. 서 론

최근 방부목재의 사용량이 증가하고 있다. 방부목재의 사용은 목재에 대한 안전성을 높이고 장기간 내구성이 보장되므로 소비자의 신뢰도를 높여 목재의 사용을 촉진하는 결과를 가져온다. 친환경적인 목재제품의 사용은 지구환경에도 대단히 유익한 일로서 앞으로 그 사용량은 더욱 증가할 것으로 기대한다.

방부산업이 발달한 선진외국에서는 사용이 끝난 방부목재에 대한 적절한 처리 방법들을 제시하고 있다. 우리나라에서도 금후 늘어날 폐방부목재에 대한 적정 처리기준의 마련이 필요하다. 일반적으로 사용이 끝난 방부목재도 중금속을 함유하고 있으므로 폐기 시에는 매립되거나 적정 소각로에서 소각되도록 규정하고 있다.

사용 환경에 맞도록 방부처리를 제대로 하여 내구성을 지닌 목재로 생산하는 것 못지않게 사용이 끝난 폐방부목재를 안전하게 폐기하는 것 또한 중요한 문제이다. 폐방부목재는 사용기간이 완료된 후에도 유해 중금속을 목재 내에 함유하고 있으므로 적절하지 못한 방법으로 폐기하면 환경오염의 문제를 가져올 수 있기 때문이다.

폐방부목재를 안전하게 폐기하는 방법의 하나로서 비소가 방출되지 않는 온도로 열분해 하는 방법이 제안되고 있다. 비소의 방출을 억제하고, 얻어진 탄화물에서 중금속을 제거한 후 재활용하거나 폐기하고자 하는 것이다.

CCA 처리목재에 존재하는 크롬, 비소 그리고 구리 성분들은 목재성분들과 화학적 결합이 이루어져 있어서 목재의 온도가 상승하면 목재 내에서 정착된 방부제 유효성분들의 분해 및 재결합이 진행될 수 있다. CCA 방부목재의 탄화 후, 탄화된 시료에서 용제에

의한 유효성분의 회수 및 적정 탄화온도에 대한 검토가 필요하다.

Hata 등(2003)은 450°C로 탄화된 CCA 방부목재로부터 목재-CCA 간의 반응 산물로 알려진 $Cr_2As_4O_{12}$ 과 As_2O_3 가 존재함을 전자현미경을 통하여 확인하였다. Kakitani 등(2004)은 135°C~500°C 사이에서 방부목재 내 비소의 거동을 조사하고, 거동 모델을 제시하였다. 저자는 선행된 연구에서(손 등, 2003) 20°C에서 800°C까지 온도를 높이면서 CCA 방부목재를 연소하였을 때 크롬과 구리성분의 분해는 없었으며, 삼산화비소는 300°C 이후부터 방출됨을 확인하였다. 또한 300°C의 등온 열분해적용 전후 탄화 방부목 내 비소의 양에는 차이가 없음을 확인 한 바 있다(손 등, 2004).

본 연구에서는 CCA 방부목재를 저온 열분해 시 온도 조건과 탄화방부목으로부터 크롬, 구리, 비소성분을 추출하기 위한 온도 및 용제조건에 따른 중금속 회수의 영향을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

본 시험에 사용된 공시재료는 방부목재의 흡수량측정을 위해 국립산림과학원에 위탁되어 실험이 완료된 CCA 방부목재로 하였다. 공시재는 처리 후 양생 및 건조가 완료되었으며, 별도의 수중 선별 없이 충분한 흡수량을 가지는 것만을 선정하였다. 이를 심·변재 구분 없이 파쇄하여 $2 \times 2 \times 5$ mm의 mesh를 통과한 것을 잘 혼합하여 시료로 사용하였으며, 이 시료의 평균 흡수량은 5.9 kg/m^3 이었다.

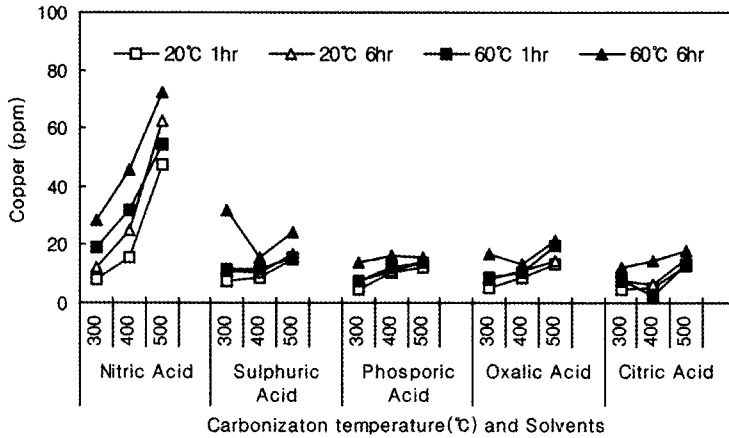


Fig. 1. The recovery of copper from carbonized CCA treated wood on different temperature by different extraction solvents.

2.2. 시험방법

파쇄한 방부목재시료는 온도와 처리시간에 따라 연소할 수 있도록 제작된 프로그래밍 탄화로에서 열분해 하였다. 열분해 온도 조건은 각 300°C, 400°C, 500°C로 하여 6시간을 적용하였다. 중금속 회수 시험에는 구연산, 질산, 황산, 초산, 인산 0.5% 용액을 사용하였다. 중금속의 회수시험은 각 용제 별로 방부목재탄화시료 2 g을 100 ml의 용액에 침지 처리하였다. 용출은 20°C, 60°C에서 1시간, 6시간 조건으로 교반하면서 용출시켰다. 처리된 방부목재 및 탄화시료, 중금속회수용액내의 중금속 함량을 측정하기 위하여 AAS (Atomic Absorption Spectrometer, Simazu 6601)와 무기물형광분석기(XRF spectrometer, spectro TITAN)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 방부목제의 탄화온도가 구리의 회수에 미치는 영향

온도조건을 달리하여 탄화한 방부목재칩의 용제 용출의 결과는 Fig. 1과 같다.

300°C에서 탄화된 방부목재시료는 20°C 용제추출 조건에서 처리시간을 늘려주면 구리의 회수량이 증가하였다. 모든 용제에 대하여 60°C 6시간 처리구의 용제추출량이 가장 컸으며 동 조건에서 처리효과가 높은 용제는 질산이었다.

400°C로 탄화된 방부목재 칩의 경우, 20°C 용제 추출 시, 처리시간을 증가시킬수록 회수량은 증가하였다. 질산을 용제로 사용 시에 시간 증가에 따른 회수율이 가장 크게 증가하여 1시간일 때 16 ppm에서 6시간 처리시 25 ppm으로 증가하였다. 처리온도를 60°C로 증가하였을때 회수량은 증가하였다. 400°C 및 500°C 탄화조건에서 질산을 용제로 이용하였을 때 회수량이 가장 높게 나타났다.

500°C에서 탄화된 방부목재칩의 경우, 질산으로 20°C, 1시간 처리 시 47 ppm의 회수량을 나타내었다. 이는 300°C에서 탄화된 시료와 비교하면 약 7배 증가한 수치이다. 500°C로 탄화된 시편의 경우, 20°C에서 처리시간을 늘려주었을 때 60°C에서 1시간 처리하는 것보다 좋은 효과를 나타내었다. 용출용제의 종류와 관계없이 가장 좋은 효과를 나타낸 조건은 60°C 6시간처리 조건이었다.

탄화온도에 따른 구리의 용출량은 탄화온도가 높아지면 구리의 회수량도 증가하였다. 본 실험에서는 용제의 농도를 0.5%로 하여 추출 조건을 달리하여 구리

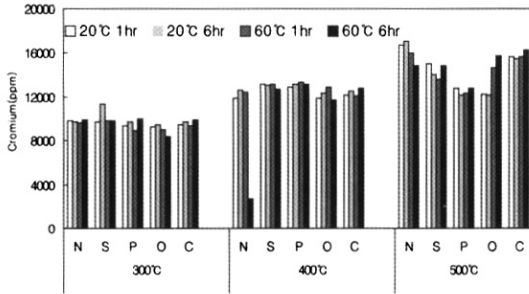


Fig. 2. The chromium amounts of carbonized treated wood at different temperature after 0.5% solvent extracting.

*N: Nitric acid, S: Sulphuric acid, P: Phosphoric acid, O: Oxalic acid, C: Citric acid.

회수의 정도를 비교한 것으로서, 전체적인 회수량은 대체로 낮았으나, 농도 및 추출 조건을 변화시키면 회수량을 높이는 것은 가능하리라 유추된다.

3.2. 방부목재의 탄화에 의한 크롬의 용출에 대한 영향

탄화된 방부목재의 용제 추출 후 용액 내 크롬을 정량한 결과, 0.5% 용액에 의하여 크롬은 용출되지 않은 것으로 나타났다. 용제추출이 끝난 용액으로부터 탄화시료를 꺼내어 건조 후 크롬의 잔존량을 분석하여 본 결과, Fig. 2와 같이 높은 온도에서 탄화된 시료의 크롬의 양이 더 많이 존재함을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 탄화온도를 높일수록 회수량이 증가하였던 구리의 실험결과와는 다른 양상을 나타내었다.

0.5%의 용제에서는 크롬의 회수가 불가능하였으므로, 구리의 회수에서 가장 높은 효과를 나타냈던 질산을 용제로 선택하고 질산 농도를 2%와 4%로 조정하여 용출량을 측정하였다(Fig. 3). 구리의 회수에서 가장 효과가 좋았던 조건인 60°C, 6시간으로 처리할 때 2%와 4%의 용제에서 11 ppm의 크롬회수가 가능하였으나 상대적으로 낮았으며, 500°C로 탄화된 시료에서는 300°C와 400°C에서의 회수량에 비하여 회수량이 감소하였다. 이와 같은 실험결과로서 방부목재 내에 존재하는 크롬화합물의 형태가 열에 의하여 용제에

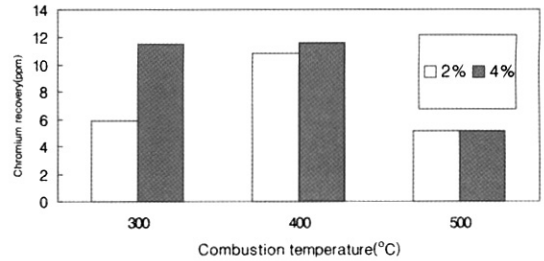


Fig. 3. Chromium recovery from carbonized CCA treated wood on different temperature by different percent nitric acid.

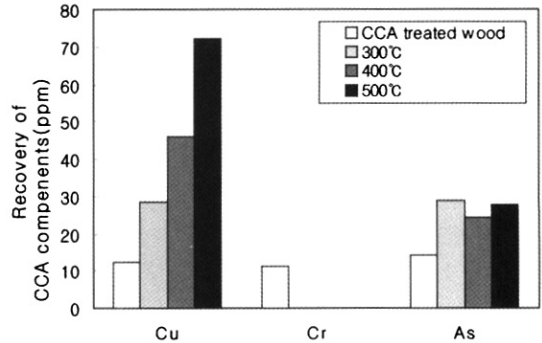


Fig. 4. Recovery of CCA components from carbonized CCA treated wood and CCA treated wood by 0.5% nitric acid.

추출되기 어려운 형태로 변화됨을 유추할 수 있었다.

열분해 과정동안 As(III)는 Cr(VI)O₃와 결합하여 CrAs₄O₁₂로 된다. 열분해가 진행되면 크롬-비산염은 오산화비소로 분해되고, 열에 의해 삼산화비소로 환원된다. 삼산화비소는 오산화비소보다 낮은 온도대에서 열분해되어 방출된다. 또 하나의 경로로서, Cr(III)는 열분해 과정동안 생성되어, As(V)와 반응하여 불용성인 CrAsO₄염을 형성한다고 보고되고 있다(Hata *et al.*, 2003). 저자는 삼산화비소가 300°C 이후 비산됨을 보고한 바 있으며(손 등, 2004), 이때의 분해과정도 Hata 등(2003)의 연구결과와 유사한 경로일 것으로 유추된다.

CCA 방부목재와 탄화된 방부목재를 질산 0.5%로 각각 용제추출을 하여 비교한 결과, 질산에 의한 구리의 회수량은 CCA 방부목재보다 탄화된 방부목재에

서 높게 나타났으며 탄화온도가 높을수록 더욱 많은 구리가 회수되었다. 크롬은 탄화하지 않은 방부목재에서 크롬의 회수량이 11 ppm이었으나, 탄화된 시료에서는 전혀 회수되지 않았다. Hata 등(2003)의 보고와 같이 열분해동안 목재 내에서 크롬과 비소의 결합으로 인하여 불용성의 상태로 변화되는 것으로 사료된다. 비소에서는 탄화되지 않은 CCA 방부목재에서 14 ppm의 비소가 회수되었고, 탄화된 시료에서 비소의 용출량은 많아졌다. 전반적으로 탄화 온도에 따른 비소의 용출량의 차이는 작게 나타났다(Fig. 4).

3.3. 방부목재의 탄화처리가 탄화방부목에서 비소의 회수에 미치는 영향

온도조건을 달리하여 탄화시킨 방부목재에서의 용제에 따른 비소의 회수량은 Fig. 5와 같다. 용제종류에 관계없이 20°C에서의 중금속 회수율은 높은 탄화온도를 적용한 처리구에서 높게 나타났으나 60°C 조건에서는 탄화온도를 높이면 회수량은 감소하였다.

20°C 처리에서 가장 효과가 좋았던 용제는 질산이었으며, 60°C 조건에서 효과가 좋았던 용제는 황산으로 나타났다.

탄화된 시료들은 용제에 관계없이 처리시간과 처리온도를 높이면 회수율이 증가하였다. 300°C에서 탄화된 시료들은 동일온도에서 용출시간을 늘이거나 온도조건을 높이면 중금속 회수량이 증가하는 것으로 나타났다.

탄화된 방부목재시료에서 비소의 회수량은 탄화온도에 영향받았다. 비소는 연소온도 300°C 이상에서 삼산화비소가 방출되기 시작하고 오산화비소의 경우 800°C 이상에서 방출되기 시작한다고 보고되어 있다(손 등, 2004). 300°C 이상에서 방출되는 비소의 양은 크롬과 결합하지 못한 오산화비소의 환원에 의한 것이므로 목재 내에 존재하는 반응하지 않은 오산화비소의 양이 어느 정도 존재하는냐에 따라 저온에서 비산되는 삼산화비소의 양도 결정된다고 볼 수 있겠다. 본 연구에서는 새로 처리한 방부처리목재를 시료로 하였으나 일정 사용기간이 끝난 방부처리목재를 대상

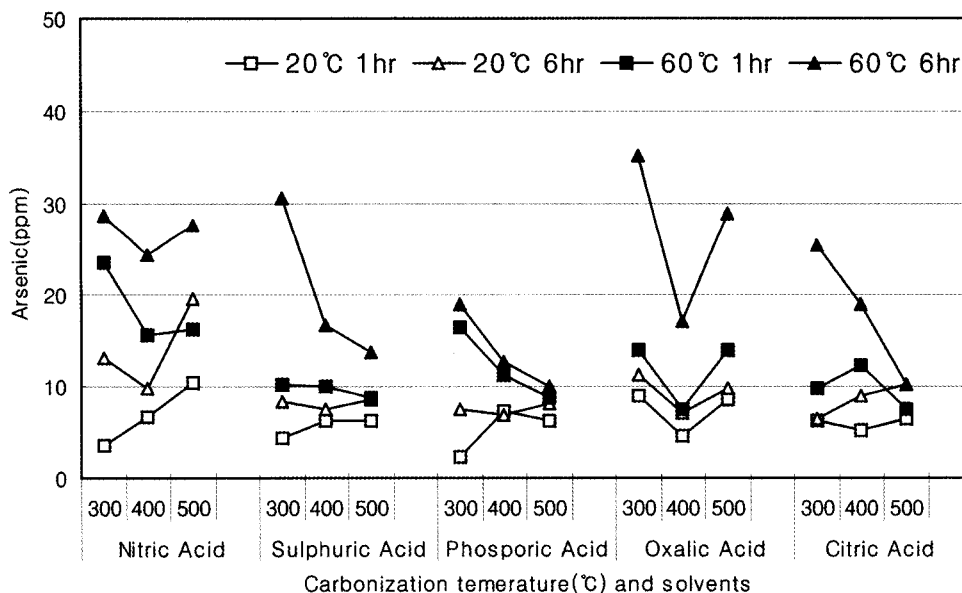


Fig. 5. The recovery of arsenic from carbonized CCA treated wood on different temperature by different extraction solvents.

으로 하였을 때는, 즉 야외에서 오랜 기간 사용하고 그 사용기간이 끝난 방부처리목재 중에는 결합하지 않고 존재하는 오산화비소가 시간에 따라 서서히 목재 밖으로 침출되거나 크롬과의 결합이 일어나 그 양이 줄어들 것이므로 사용기간이 끝난 방부처리목재를 연소 할 때에는 저온열분해 단계에서 비산되는 비소의 양은 크게 감소할 것으로 예측된다.

4. 결 론

방부목재에 대한 연소거동 탐색으로 볼때, 낮은 온도조건에서 열분해 하면 비소 방출의 문제없이 목재를 열분해 할 수 있다. 그러나 잔존하는 중금속의 회수가 열분해 온도에 따라 영향을 줄 수 있다. 용제에 따른 폐방부목재에서의 중금속 회수를 온도조건을 달리하여 얻은 탄화방부목재를 대상으로 실험한 결과, 폐방부목재에서의 중금속 회수는 구리의 경우, 300°C 보다 500°C 온도조건에서 회수량이 많았으며, 반응 시간과 온도조건을 높여 주면 회수량 또한 많아졌다. 구리의 회수에서 가장 우수한 용제는 질산이었다. 크롬의 경우, 방부처리목재의 온도를 높여 탄화되는 과정에서 화학적인 반응으로 인하여 용제의 추출이 어려운 것으로 나타났다. 비소의 경우 탄화온도에 따라 중금속 회수에 용제간의 선택적 차이가 있었으며, 목재 내에 존재하는 비소의 형태에 따른 회수량에도 차이가 나타났다. 탄화되는 온도조건을 높이면 구리를 제외한 크롬과 비소는 회수가 어려워지므로 삼산화비소의

방출온도인 300°C에서 열분해 후 탄화된 방부목재에서 중금속을 회수하는 것이 유리하다고 판단되었다.

참 고 문 헌

1. Andrew J. B. 1991. Research on combustion of wood containing non wood materials. Proceedings of joint meeting; IEA/BEA Activity 4&5; 1991 12~14.
2. Hata, T., P. M. Bronsveld, T. Vystavel, B. J. Kooi, J. Th. M. De Hosson, T. Kakitani, A. Otono, and Y. Imamura. 2003. Electron microscopic study on pyrolysis of CCA (chromium, copper and arsenic oxide)treated wood. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 24: 68~69.
3. Kakitani, T., T. Hata, T. Kajimoto, and Y. Imamura. 2004. Two pathways for the release of arsenic during pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA) -treated wood. Journal of Hazardous Material 24 1~6.
4. Kercher, A. K and D. C. Nagle. 1999. TGA modeling of the thermal decomposition of CCA treated lumber waste. Wood Science and Technology 35: 325~341.
5. 손동원, 이동흡, 강창호. 2003. TGA에 의한 CCA처리재의 열분석. 한국목재공학회 2003 학술발표논문집. 374~377.
6. 손동원, 이동흡, 이현미, 이명재. 2004. 폐CCA처리재의 소각처리. 임산에너지. 23(2): 29~33.