PCP로 방부 처리된 탄약목상자의 자원순환형 처리기술

Resource Recycling Technology for the PCP-treated Ammunition Box

이 종 철* 최 수*
Lee, Jong-Chol Choi, Soo

ABSTRACT

This paper reports the apparatus and method for the safe treatment of pentachlorophenol(PCP)-treated ammunition box by solvent extraction. Experimental variables were chosen as the composition of solvents, types of substance(chips and sawdust), temperatures and sonication to obtain maximum PCP removal from wood samples of the dismantled ammunition box. Up to 99% of PCP in the wood chip was extracted within 2 hours at room temperature when using methanol as the solvent. The extraction volume ratio of methanol per dried sample was about 10. Type of samples, extraction temperature and sonification showed little effects on PCP extraction. Based on this study, a resource recycling system for the treatment of ammunition boxes was recommended.

주요기술용어(주제어) : PCP-Treated Ammunition Box(PCP 처리된 탄약목상자), Pentachlorophenol(오염화 석탄산), Solvent Extraction(용매추출), Resource Recovery and Recycling(자원회수 및 재이용)

1. 머리말

이 논문은 오염화석탄산(PCP : Pentachlorophenol)로 방부, 방충 처리된 탄약목상자의 안전 처리방법 및 장치에 대하여 연구한 것이다. 목재는 특성상 부패하여 장기 보존이 어려우며 부패원인은 주로 기후, 박테리아, 균류 및 해충에 의한 생물학 작용에 기인한다. 따라서 목재의 장기 사용과 보존을 위한 방부, 방충제로서 PCP가 1930년대부터 1980년 대 후반까지 광범위하게 사용되어 왔다. PCP는 특히 곰팡이류 처리제로 사용되고 있으며, 화학적으로 매우 유해하다고 알려진 1980년말 부터 각국에서 생산 및 사용이 금지되고 있다. 따라서 PCP로 처리된 각종 목재의 사용 및 폐기처리 시 법적 규제가 강화되고 있는 추세이다[1].

특히 PCP로 처리된 목재(이하 “PCP 목재”)를 불완전 소각하는 경우 다이옥신의 생성원인이 되며, 이는 유해성이 매우 크기 때문에 거의 모든 국가에서 PCP 목재의 실내사용을 금지하고 있다. 미국 환경보호청(EPA)의 PCP에 대한 식용수 기준은 1ppb 이하이며, 작업장 허용농도는 0.5mg/m^3이고, 우리나라도 동일한 기준을 적용하고 있다. 우리나라는 PCP로 처리된 폐목재의 재활용 기준이 없으나, 독일을 비롯한 유럽은 PCP 농도를 건조 목재 1kg당 5mg으로 제한함으로써 PCP에 대한 규제를 강화하고 있다.

특히, 군은 과거에 상당량의 화학 처리된 탄약 목

† 2006년 7월 10일 접수~2006년 8월 28일 게재승인
* 국방과학연구소(ADD), 화생부
주저자 이메일 : jcleeadd@hanafos.com

상자를 사용하였으며 미군의 경우 이중 80%는 PCP로 처리하였다. 일부 군 기지는 연간 2,500톤의 PCP 목재를 폐기하고 있으며, 대부분 매립 또는 발전소에서 소각하고 있다. 그러나 PCP의 발암성이 알려진 이후 미국 EPA는 1992년 5월, 건조목재 1kg당 100 mg의 PCP 용출기준을 더욱 강화할 것을 제안하였다. 이 경우 폐기물의 일반매립이 불가능할 뿐 만 아니라 매립장이 점점 줄어 수송비와 소각비용이 증대되는 한편 소각 후 소각재 처리비용이 증가하며 귀중한 목재자원이 다량 버려짐에 따라 최근 PCP 목재의 재활용 연구가 많이 수행되어 왔다[2~6]. 우리 군도 국방규격을 개정하여 1986년 이후에는 PCP 사용을 금지하고 보다 안전한 목재 보존제를 사용하고 있으나 규격제정 이전에 생산된 국산탄약 목상자 및 과거 군원탄약 목상자는 대부분 PCP로 처리됨에 따라 향후 과거 저장탄이나 불용탄약을 폐기 할 경우 이에 따른 목상자 폐기물은 지속적으로 발생하게 될 것이므로 이의 안전처리 및 목재의 재활용 방법이 절실히 소요된다.

PCP 처리된 목재는 탄약 목상자 뿐 만 아니라 전 세계적으로 전선주용 목봉, 철도침목, 해저목, 울타리용 목재, 팔렛 등으로 다양하게 사용되고 있다. 미국 전역에서 약 1억 3천만 개의 전주가 사용되고 있으며 평균 수명은 20~35년에 이르고 이중 약 60%는 PCP가 처리 된 것으로 연간 약 250만개가 폐기되고 있다. 이와 같이 널리 사용되어 온 PCP 목재의 폐기 및 재활용을 위하여 다양한 기술이 개발되고 있다.

현재, PCP 목재의 안전 폐기 또는 재활용 방법은 소각, 매립, 열분해(미국 특허 제5,378,323호), 화학적 추출(미국 특허 제5,262,004호), 초임계 CO_2 추출(미국 특허 제5,364,475호), 초임계 CO_2 추출 후 광분해(미국 특허 제5,698,829호), 미생물 이용 방법으로서 곰팡이를 이용하는 미생물 처리(미국 특허 제6,727,087호 및 제6,387,689호) 및 박테리아 이용한 PCP 및 할로겐화 페놀 분해(미국 특허 제5,512,478호), 목질 분해 미생물인 판막 버섯에 의한 PCP 제거(대한민국 특허 제10-0282256호) 등이 있고, 백색 부후균에 의한 처리방법이 연구되고 있다. 그러나 소각 및 매립은 전술한 바와 같이 발암 물질인 다이옥신을 배출시키고, 처리비가 높다. 매립장 역시 제한되어 있고, 폐목재 자원의 재활용과는 근원적으로 차단되어 비경제적이다. 열분해 및 초임계 용매 추출의 경우 장치가 복잡하고, 에너지 소비형이다. 미생물 처리방법이 유망한 것으로 보이나 처리기간이 길고(최소 2주), 농도가 큰 경우에는 직접처리가 곤란하기 때문에 전 처리 후 최종 처리 하는 실정이다. 농도가 작은 경우 미생물 처리는 유효할 수 있으나, 목재 내부에 침적되어 있는 PCP의 처리 문제는 그대로 남는다. 더구나, 호기성 미생물은 산소량이 제한되어 목재 간극 내에서는 성장하지 못하며, 혐기성 미생물은 목재 내의 PCP를 폐기할 수 있으나, 처리 속도가 극히 낮고, 박테리아에 농축된 PCP 및 활성 슬러지를 다시 처리해야 하는 문제가 있다.

미 육군은 아직 경제적인 PCP의 대량처리 방법이 수립되지 않아 PCP가 처리된 탄약 목상자를 다량 저장하고 있다. 따라서 비용-효과적이며 환경 친화적인 폐기방법이 요구되고 있으며 이의 일환으로 Lamar와 Scholze[4]는 백색 부후균(white-rot fungi)의 이용 가능성을 제안하였으며 최근 PCP 및 creosote 처리 목재를 균류로 폐기하는 미생물 처리방법이 제안되었으나 처리속도가 아직 느리다[5,6].

이 연구는 위와 같은 문제점을 해결하기 위하여 상용 또는 간단한 실용 장치를 이용하여, PCP로 방부 및 방충 처리된 목재로부터 PCP를 인체에 안전한 수준까지 제거하여 목재를 재활용 함과 동시에, PCP 추출 용액으로부터 용매를 회수하여 재사용하고, 목재에서 추출한 PCP 및 잔사물질은 재결정 또는 고형화 함으로써, PCP로 방부 및 방충 처리된 목재를 완전 처리하기 위한 자원 순환형 처리시스템을 구축하는 것이다.

실험은 목상자를 분해하여 chip이나 톱밥을 만들고 침지된 PCP를 최대한 회수할 수 있도록 각종 추출인자를 도출하는 한편 귀중한 목재의 재활용 가능 수준까지 PCP를 제거할 수 있는 자원 순환형 처리시스템 구축에 기본목적을 두고 있다. 따라서 추출된 PCP와 추출잔사를 제외한 추출용매와 목재는 다시 이용하도록 처리 시스템을 구상하였다. 이러한 시도는 추출시 사용한 폐 용액은 증류하여 재사용하는 한편 PCP가 포함된 추출 잔류물질은 고형화, 결정화 또는 매

립 처리하며, 처리된 목재(chip이나 톱밥)는 퇴비화, 연료화, 합판제조 원료 등으로 재활용할 수 있도록 하는 것이다.

2. 실 험

가. 탄약목상자 및 실험시료 제조

PCP 처리된 탄약 목상자 2Box를 군에서 획득하여 분해 한 후 손잡이 끈, 못, 경첩 등 각종 비-목재 부품과 금속부품을 분리, 제거하고 순수한 판재를 수집하였다. 무작위 선택한 탄약 목상자는 표면에 인쇄된 각종 탄약 식별기호를 판별할 수 있을 정도로 상태가 양호하였다. 목상자는 1971년 4월, 미국에서 제조 하였으며 상자 아랫면에 “P”가 각인되어 있었다. 목상자 시료의 제원은 표 1과 같다.

[표 1] 탄약 목상자 시료의 제원

구 분	시료 #1	시료 #2	비 고
롯트번호	LS-61-28A	MA-114-6A	81mm박격포탄용(81mm HE M374 3 Ctg w/ Fuze, PD)
재고번호	315-020-0386-C256	315-935-6011-C256	
총 무게	5.88kg	7.08kg	
목재 총무게	4.32kg	5.20kg	평균 4.8kg
크기(가로×세로×높이)	658 × 348 × 150cm 두께 : 17.5mm		1971. 4월 제조

탄약 목상자 처리에 적용되는 규격을 검토한 결과, 미 연방규격[7]의 비-가압 목재용 방부제는 용도에 따라 4종으로 구분하며 이중 조성 A는 PCP를 5wt% 사용한다. 따라서 PCP 5wt%를 1급 thinner의 경유를 사용하여 처리하고 72시간 건조 후 표면에 결정성 물질이 남아 있어서는 안 된다. 우리나라도 이 규격을 적용하여 왔으나 1986년, 탄약포장용 목상자의 국방규격을 제정하였다[8]. 국방규격에 의하면 목상자나 목재는 copper-8-quinolinolate 용액이 1.8% 되도록 물로 희석시킨 방부제 PQ 56이나 아연이 3% 되도록 물로 희석시킨 M-GARD W550(zinc naphthenate)에 최소 1분간 완전히 담근 후 처리된 상자는 통풍이 잘 되는 곳에서 24 시간 건조해야 한다. 따라서 과거, 오래 저장된 탄약 목상자(1988. 6월 이전)는 모두 PCP로 처리 되었다고 판단된다.

시료 획득 후 먼저 목상자의 PCP 잔류농도를 측정하기 위하여 상자를 해체, 분해하여 비-목재류 및 보강목을 제외한 목재를 수집하고, 이중 두께 17.5mm의 판재 및 상자의 내/외부 위치에 따른 농도분포를 측정하기 위하여 실험시료를 3종으로 구분하였다. 즉, S-1은 두께 17.5mm의 판재를 식별기호가 표시된 목상자 외부표면을 자동대패를 이용하여 두께 5mm로 벗겨내 chip을 만들고, 다시 동일판재의 안쪽을 두께 3mm로 grinding하여 S-2로 하였다. 이후 남는 두께 9.5mm 판재는 S-3로 분류하고 각 3종 시료의 PCP 농도를 측정하였다. PCP의 공인분석은 공진업진흥청 고시 제92-10호(1992.1.7)[9]에 따라 톱밥을 만들어 속실렛 장치로 추출한 결과 표 2와 같다. 한편, 시료를 구분하지 않고 판재 2개를 무작위로 선택하여 PCP 농도를 분석한 결과 평균 720ppm 이었다.

[표 2] 판재 위치에 따른 PCP 농도

실험시료	S-1	S-2	S-3
PCP 농도(ppm)	820	1,297	518

S-1 : 목상자 외면을 5mm grinidng 한 후 측정
S-2 : 목상자 내면을 3mm grinding 후 측정
S-3 : 양쪽 grinding 후 측정(t=9.5mm)

나. 용매 추출실험

1) 추출시료의 준비

목재에 침지된 PCP를 추출하기 위하여 표 2의 시료 중 농도가 가장 큰 S-2를 선택하여 chip을 만들고 chip의 일부를 다시 미세한 톱밥으로 만들어 chip과 톱밥을 추출실험 시료로 사용하였다. Chip의 평균 크기는 10mm(가로) × 5mm(세로) × 3mm(두께) 이었으며 톱밥은 미세톱밥 제조기(Thomas Scientific사의 Wiley mill)에서 입경 0.5mm의 망을 부착하여 제조하였다.

2) 추출방법

추출용매는 HPLC용 메탄올, 에탄올 및 아세토니트릴(Aldrich)을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 추출은 목재시료 2±0.05g을 3개의 동일한 유리병에 넣고 추출용매 100ml 씩 주입한 후 상온에서 150rpm의 shaker에 올려놓고 왕복운동으로 추출하면서 일정시간 간격으로 상등액 1ml씩 취하여 질소가스를 서서히 불어넣어 주면서 완전히 건조 한 후 PCP를 분석하였다. 실험은 추출조건에 따른 최대 추출효율을 구하고 목재의 재활용 가능성을 검토하였다. 실험변수로는 사용용매에 따른 추출효과, 최적 추출시간, 건조시료 당 추출용매 비율(v/w), 시료형태(chip 및 톱밥)에 따른 추출효과, 추출온도 및 초음파 영향 등을 선택하였다.

3) PCP 농도 분석

PCP 농도는 추출용액의 상등액 1㎖을 취하여 완전히 건조 한 후 아세톤 700㎕와 내부 표준물질로 DBZ 100㎕, 유도체화물질로 BSTFA(Supelco) 200㎕를 넣고 70℃ 오븐에서 30분간 반응시킨 후 GC/MSD로 분석하였다. 분석은 Agilent의 6890N GC와 5973 MSD가 직렬 연결된 장비에 auto injector를 사용하였다. 표준시약인 PCP(99%이상) 및 Dibenzothiophene(DBZ)은 Aldrich 제품을 사용하였다. 검량선 작성은 PCP를 아세톤에 녹여 1000㎍/㎖ 표준용액을 조제하고 이 용액을 희석하여 저농도(2~10㎍/㎖)와 고농도(25~125㎍/㎖)용액을 만들어 각각의 표준용액 500㎕에 내부 표준물질 DBZ 100㎕, BSTFA 200㎕, 아세톤 200㎕를 넣고 70℃ oven에서 30분간 반응시킨 후 GC-MSD로 분석하였다.

정성 및 정량분석 방법 및 결과는 별도논문에 발표하였으며[10], GC-MS 분석결과 목재를 메탄올로 추출한 경우 Total Ion Chromatogram에서 DBZ는 17.44분, PCP : 18.60분에서 피크가 발생하였다. 추출용액에는 PCP 외에 미 확인된 다양한 성분이 포함되어 있으며 이는 목재에 함유된 목질의 유기성분 및 PCP 유도체로 판단되었다.

3. 실험결과

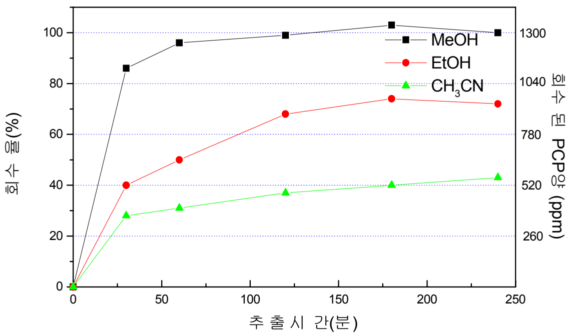
가. 탄약목상자의 PCP잔류농도

탄약목상자를 구성하는 판재의 PCP 잔류농도는 평균 720ppm 이었으나 상자를 구성하는 판재위치에 따라 520~1297mg/kg가 잔류되어 있었다. 미국 및 독일은 목재 폐기물에 PCP가 100mg/kg 초과하면 유해 폐기물로 간주하고 있으므로 실험시료는 이 기준을 7배 이상 초과하였다. 미 육군은 1991년, PCP 목상자가 유해폐기물로 간주되면 자원보존 및 회수법(RCRA)에 따라 지정 매립하거나 허가시설에서 소각해야 하며 건축 폐기물 매립장에 매립을 금지하였다. PCP 목재는 또한 야외 또는 식물배양을 위한 토양상자로 사용할 경우 재활용 할 수 있으나 실내가구나 벽난로용으로 사용하지 못하며 주거지역 내에 저장하거나 음식물 생장용으로 사용 금지하고 있다[11].

실험에 사용된 탄약 목상자가 어떤 조건으로 저장, 관리되었는지 과거이력은 알 수 없으나 제조 후 약 30여년 경과 후에도 초기농도(규격에 의거 5wt%로 가정)의 약 1/70 이상이 잔류됨으로써 PCP가 탄약저장 과정 중 쉽게 휘발하거나 소멸되지 않음을 알 수 있다. PCP 잔류농도는 상자 외부보다는 내부표면이 1.6배 높았으며 농도가 매우 낮을 것으로 예측된 S-3(양면을 일정두께로 벗겨낸 목재)에서도 일반폐기물 기준농도의 5배 이상 잔류하였다. 목재 양면을 일정두께로 벗겨낸 판재 중앙부위는 PCP 농도가 매우 낮아 재활용이 가능할 수도 있다고 예측 되었으나 실험결과 PCP는 목재내부로 잘 확산됨에 따라 판재 두께별 PCP 농도분포 측정이나 표면 grinding의 의미가 더 이상 없어 농도가 가장 큰 S-2 판재를 모두 chip으로 만들고 이중 일부를 톱밥으로 제조하여 아래와 같이 추출실험에 사용하였다.

나. 사용용매에 따른 추출효과

용매 종류에 따른 PCP 추출효과를 비교하기 위하여 유리병에 시료 chip 2±0.05g을 넣은 후 메탄올, 에탄올, 아세토니트릴을 각각 100ml 넣고 상온으로 유지된 수평형 shaker에서 최소 4시간 이상 추출한 결과 그림 1과 같이 메탄올>에탄올>아세토니트릴 순으로 추출효과가 증가하였다.



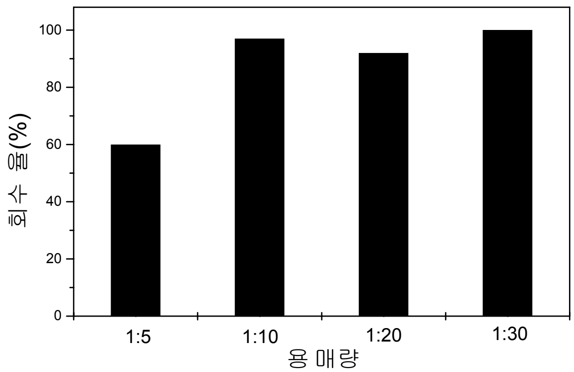
[그림 1] 추출용매 종류에 따른 추출효과

NaOH 용액은 추출효과가 매우 나빠 제외하였다. 추출효과가 가장 좋은 메탄올은 1시간 추출 후 초기 농도의 96%, 2시간 후 99%, 3시간 후에는 거의 모두 추출된 반면 에탄올 및 아세토니트릴은 3시간 이후, 각각 74% 및 40%가 추출됨에 따라 이후 실험은 모두 메탄올을 추출용매로 사용하였다.

Pal 등[3]은 고농도(약 10,700 ± 180mg/kg)의 PCP가 처리된 목재전주의 chip(10mm × 20mm × 2mm)에서 동일한 용매로 추출한 결과 42시간 이후, 위 3종 용매의 추출효과는 메탄올이 다소(약 7% 범위) 효과가 좋았으나 용매에 따른 추출효과의 차이가 없어 에탄올을 추출용매로 추천하였다. 2 몰의 가성소다 용액으로는 3일 후에도 3% 만 추출되었다. 그러나 본 연구결과 메탄올이 에탄올보다 20% 이상 추출효과가 증대됨에 따라 메탄올을 추출용매로 선택하였다.

다. 추출용매의 사용부피 결정

위 실험에서 추출용매로는 메탄올이 가장 효과적이었으므로 시료 당 메탄올의 최적 사용부피를 구하기 위하여 동일한 방법으로 유리병에 2±0.05g의 목재를 넣은 다음 메탄올을 각각 10, 20, 40, 60ml를 넣고 2시간 추출 한 후 PCP 농도를 측정한 결과 최대 회수율을 보여준 시료 1g 당 메탄올 부피(v/w)는 그림 3과 같이 1 : 10 이상 이었으며 실험오차 범위 내에서 추출효과가 유사함에 따라 큰 규모의 장치에서는 혼합 및 유동효과를 고려하여 시료 : 메탄올의 부피비를 1 : 20 이상으로 하는 것이 바람직하다.



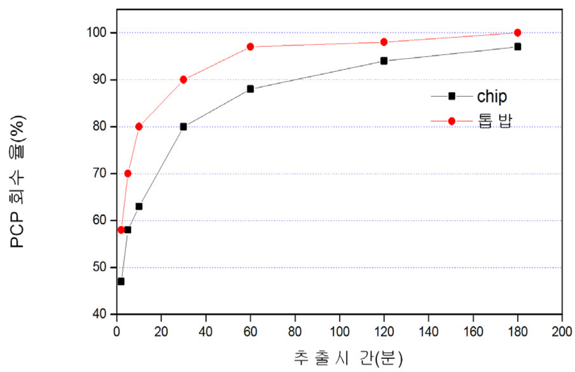
[그림 2] 목재와 메탄올 사용비율에 따른 추출효과

라. 시료의 형상 및 초음파에 의한 추출영향

시료 형상에 따른 PCP 추출효과를 알아보기 위하여 두개의 동일한 용기에 chip과 톱밥을 각각 2.0±0.05g 넣고 메탄올을 100ml를 넣은 후 상온에서 추출하면서 일정시간 간격으로 시료를 채취하여 PCP 농도를 분석하였다. 톱밥은 동일한 chip을 톱밥 제조기(Thomas Scientific, Wiley Mill)에 넣고 입경 0.5 mm의 sieve를 부착하여 제조하였다.

또한, 초음파가 추출에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 위와 같은 방법으로 초음파 장치와 shaker에서 동시에 추출하였다. 추출농도는 실험 시작 후 1시간 이내의 분석 빈도를 높여 초기단계의 추출효과를 관찰하였다.

그림 3은 추출시료의 입자 및 형태에 따른 PCP 회수율을 보여준다. 이 경우 톱밥을 사용하면 chip 보다 1시간 이내에 추출효과가 9~17% 증가하였으나

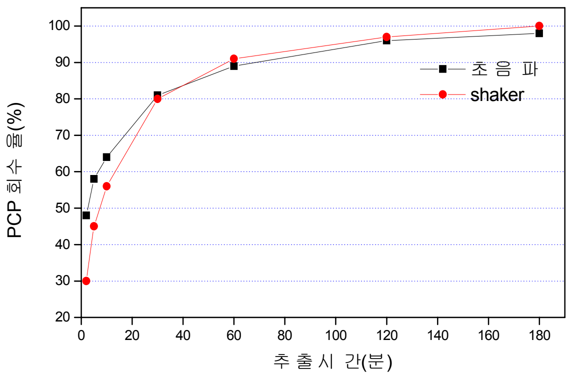


[그림 3] 목재와 사용형태에 따른 추출효과

2시간 이상 경과하면 평형에 도달하여 5% 범위 내에서 상승하였다. 따라서 실제 적용 시에는 chip이나 톱밥에 관계없이 제조의 용이성과 재활용 대상을 판단하여 추출 시료를 제조한 후 사용하는 것이 좋다.

초음파에 대한 영향은 그림 4와 같이 shaker에서 추출한 경우와 비교하여 큰 차이가 없었으므로 작업이 용이하고 취급이 간편한 chip을 만들어 시료와 용매가 잘 혼합 수 있도록 접촉시간을 오래 부여하면 초음파 장치 없이도 작업공정과 시간을 단축할 수 있을 것으로 판단된다.

그러나 초음파를 가하면 목재 간극 내에 용매를 침투시켜 궁극적으로 PCP와 용매간의 혼합효과를 증가하고 질량 전달속도가 증가되므로 추출효과가 증대될 수 있을 것이나[3] 추출용매의 비가 클 경우(v/w = 50)에는 초음파의 영향보다는 과잉용매의 사용에 따른 영향이 더 클 것으로 판단된다. 이 실험은 실험실에서 사용하는 저 전력 초음파 장치(270w)를 사용하였으므로 초음파에 의한 추출영향이 미미하였던 것으로 판단되나 향후 저주파의 고전력 초음파 장치를 사용하면 추출효과가 현저히 증가될 것이므로 향후 이에 대한 영향도 분석되어야 한다.



[그림 4] 추출효과에 대한 초음파의 영향

마. 추출온도의 영향

추출온도가 상승하면 용해도가 증가하고 추출효과가 높아질 수 있다고 판단하여 상온보다 높은 온도(50℃)에서 추출하였다. 고온추출은 쟈켓이 부착된 250㎖ round-bottom flask에 메탄올 100㎖을 넣고 냉각장치를 부착한 후 메탄올 온도를 50℃로 유지한 후 chip 2±0.05g을 넣고 1시간동안 추출 하였다. 메탄올은 비점이 낮으므로(65℃) 플라스크 상부에 냉각장치를 연결하여 메탄올이 증발되지 않도록 하였다. 실험결과 두 온도에 대한 추출영향은 큰 차이가 없었다(상온보다 50℃에서 1시간 추출 시 약 1% 증가). 더구나 고온에서 추출 할 경우에는 다른 목재성분과 함께 흑색 tar 유사성분이 추출될 뿐 아니라 이들 물질을 용매에서 분리하는 것이 용이하지 않아 메탄올의 재사용 가능성을 감소시킬 수 있으므로 고온추출 방법은 바람직하지 않다고 판단된다.

바. 추출용매의 재활용 및 잔사물질의 처리

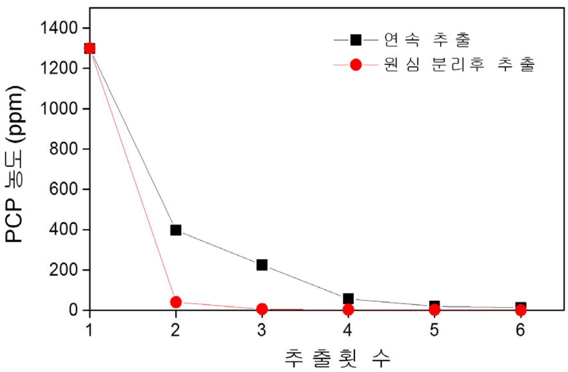
추출 후 발생되는 PCP가 용해된 메탄올 폐 용액은 증류하면 메탄올을 용이하게 분리할 수 있어 이를 회수하여 재활용할 수 있다. 메탄올은 끓는점이 낮으며 PCP와 비점차가 커(PCP ; 310℃, 메탄올 ; 65℃) 분리가 용이하다. 따라서 PCP를 포함한 잔사물질은 결정화하고 필요하지 않으면 고형화, 매립 등으로 최종처리 할 수 있다. 메탄올은 증류장치를 이용하여 쉽게 분리할 수 있으므로 메탄올-PCP 혼합용액을 넣은 증류장치에서 메탄올의 비점 이상으로 가열하여 혼합용액이 완전 증발될 때까지 증류하고 증류된 메탄올은 추출용매로 재활용 할 수 있다. Pal 등[3]은 이와 같은 방법으로 에탄올을 증류하여 재생하고 공비혼합물의 생성을 방지하고 물을 제거하기 위해 무수 calcium sulphate를 첨가하였다. 한편, 소량의 추출물에는 PCP 뿐만 아니라 PCP의 불순물과 염화 페놀류 이외에 목재성분인 셀루로즈, 리그닌, 당류 등의 잔사물질이 함유되어 있으므로 고형화하여 최종, 매립하는 것이 효과적으로 판단된다.

사. PCP 처리 목재의 재활용

유럽 및 독일은 PCP로 처리된 폐목재의 재활용 기준을 건조목재 1kg 당 5mg으로 규정하고 있다. 따라서 목재의 재활용 가능성을 판단하기 위하여 시료를 정확히 평량하고 메탄올을 주입하여 PCP 농도가 유럽의 재활용 기준을 만족할 때까지 상온에서 반복 추출하였다.

실험은 1.0±0.05g의 chip에 메탄올 20ml를 넣고 150rpm의 shaker에서 2시간 추출하고 상등액의 PCP

농도를 측정한 후 용액을 제거하고 다시 메탄올 20ml를 주입하여 2 시간 추출하였다. 이 과정을 6회 반복하였으나 재활용 기준을 만족하지 못하였다. 이는 목재 간극 내에 포화되어있는 메탄올-PCP의 혼합용액을 완전히 제거하지 못한 것으로 판단되었다. 따라서 방법을 달리하여 동량의 시료에 메탄올 20ml를 넣고 2시간 추출 한 후 상등액 농도를 측정하고 상등액을 제거 한 후 3500rpm으로 5분간 원심 분리하였다. 이후 다시 시료에 메탄올 20ml를 넣고 같은 방법으로 추출 및 원심분리 과정을 재활용기준이 만족될 때 까지 반복하였다. 실험결과 그림 5와 같이 추출 및 원심분리 과정을 4회 이상 실시하면 재활용 기준을 달성할 수 있었다. 추출 후 용액을 제거하고 다시 메탄올을 주입하는 단순추출 방법으로는 6회 추출하여도 13ppm 이상 남아 기준목표를 달성할 수 없었다. 따라서 추출 후 원심분리 등의 방법으로 목재 간극 내에 남아있는 혼합용액의 제거가 필요하다고 판단되었다.

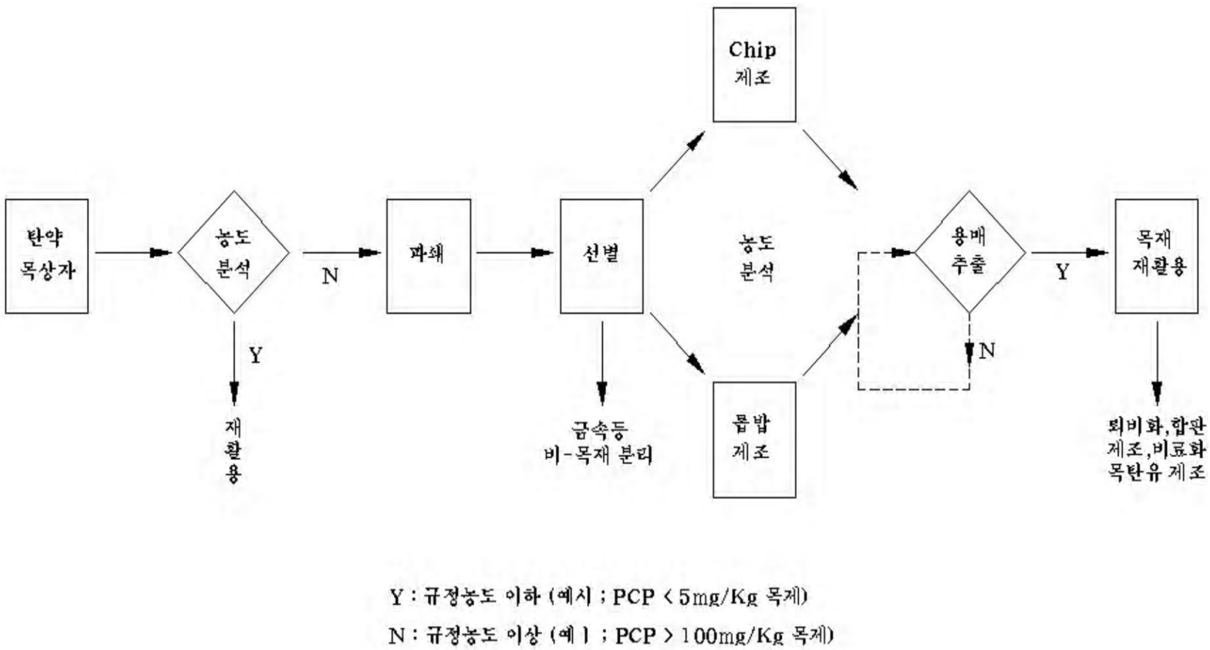


[그림 5] 추출방법 및 추출횟수에 따른 PCP 잔류농도

4. 결 론

Pentachlorophenol(PCP)로 방부, 방충 처리된 탄약목상자로부터 추출용매를 사용하여 PCP의 추출인자를 도출하고 실험결과를 통하여 처리장치를 제안하였다.

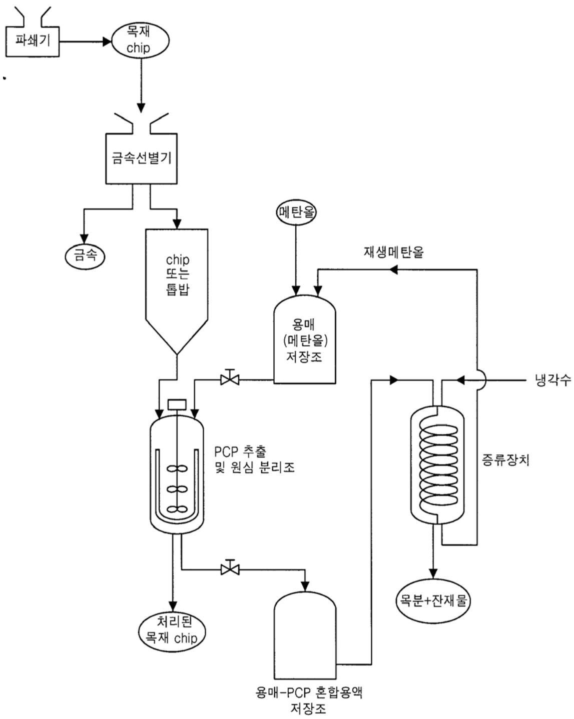
PCP 농도는 대기에 노출된 위치에 따라 520~1300ppm 까지 측정되었다.



[그림 6] PCP 처리목재 처리 개념도

목재의 재활용 가능성을 판단하기 위하여 판재를 chip과 톱밥으로 만들어 용매추출 한 결과 메탄올로 상온에서 2시간 추출하면 PCP가 99% 이상 회수되었다. Chip 1g당 메탄올의 최소 부피는 10ml 이었으며 고온(50℃) 추출은 큰 효과가 없어 상온추출이 바람직하다. PCP 목재는 메탄올을 1 : 20의 비율로 2시간 추출 후 원심 분리하는 과정을 4회 이상 실시하면 재활용 기준을 만족하였다. 추출 후 발생되는 메탄올-PCP 혼합용액은 비점차에 의한 증류방법으로 메탄올은 회수, 재사용하고 잔류물질은 고형화 함으로서 자원 순환형 처리시스템을 구축할 수 있다. 이와 같이 PCP로 방부, 방충 처리된 탄약목상자의 처리 및 재활용 시스템을 구현하기 위하여 그림 6과 같은 처리개념을 정립하고 그림 7과 같은 처리장치를 구상하였다.

먼저 PCP 처리된 목재를 일정 크기로 파쇄하고 필요에 따라 비-목재 부품을 분리한 후, PCP 농도를 분석한다. 목재 중 PCP 농도가 100mg/kg-건조목재를 초과하면 지정 폐기물로 간주하고 그림 7에 따라



[그림 7] 자원순환형 PCP 목재 처리장치 개념도

처리한다. 파쇄된 목재는 필요에 따라 더 작은 크기의 chip이나 톱밥으로 만들어 용매로 추출하고, PCP 잔류 농도가 목재의 재활용 허용수준에 도달할 때까지 반복적으로 추출한 다음, PCP 농도가 5mg/kg-건조목재 이하에 도달하면 자연 건조하여 재활용한다. 처리된 목재(칩 또는 톱밥)는 정원용으로 이용하거나, 농가용 퇴비화 또는 합판 제작에 사용할 수 있으며, 열분해 하여 목질유 또는 목탄 제조에 사용할 수도 있다. 한편, PCP의 비등점은 높고 추출용매의 비등점은 매우 낮은 용매를 사용하므로 추출 후 PCP-메탄올의 혼합 용액을 증류하면 메탄올을 용이하게 회수하여 추출 용매로 다시 사용 할 수 있다.

참 고 문 헌

[1] Environmental Health Criteria 71, “Pentachlorophenol”, International Programme on Chemical Safety, WHO, Geneva, 1987. http://inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc71.htm

[2] Lorber, M. N., Barton, R. G., Winters, D. L., Bauer, K.M., Davis, M., and Palausky, J. “Investigation of the potential release of polychlorinated dioxins and furans from PCP-treated utility poles”, The Science of the Total Environment, Vol. 29, pp.15～39, 2002.

[3] Pal, N., Korfiatis, G. P., and Patel, V., “Sono-chemical extraction and biological treatment of pentachlorophenol contaminated wood”, J. of Hazardous Materials, Vol. 53, pp.165～182, 1997.

[4] Lamar, R. T., and Scholze, R. T., “White-rot fungi biodegradation of pcp-treated ammunition box” in Proceedings of R&D 92 National research development conference on the control of hazardous materials, U.S.A., 1992.

[5] 최인기 “*phanerochaete chrysosporium*”에 의한 PCP 폐기물의 미생물 분해, 대한민국 특허 10-0282256, 2000.

[6] 류원률, 심성훈, 조무환 등, “백색 부후균에 의한

Pentachlorophenol의 생분해", Vol. 5, No. 1, 춘계 화학공학회 학술발표논문집, pp.1949～1952, 1999.
[7] U.S. Federal Specification, "Wood Preservative : Water Repellent", TT-W-572B, 1969.
[8] 국방규격, 국방-8140-0006-1(연), 1988.6.30 수정
[9] 공업진흥청 고시 제92-10호, "오염화석탄산 및 포르말린 함유 품질검사 기준", 1992.
[10] 이종철, 최수, "오염화석탄산(PCP)으로 방부처리된 목재로부터 PCP의 용매추출", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 44, No. 2, pp.227～233, 2006.
[11] Tennessee Valley Authority, "Summary of PCP-treated Wood Waste Management at Army Installations", Prepared for U.S. Army Environment Center(USAEC) APG, MD, USA, 1999.