

초임계유체를 이용한 토양 중의 유해물질 추출

홍민선 · 김선옥*

아주대학교 환경공학과

*울산대학교 화학공학과

(1992년 2월 19일 접수, 1992년 5월 6일 채택)

Extraction of Hazardous Chemicals from Soil Using Supercritical Fluids

Min-Sun Hong and Sunwook Kim*

Department of Environmental Engineering, Ajou University

**Department of Chemical Engineering, University of Ulsan*

(Received 19 February 1992; accepted 6 May 1992)

요 약

토양 및 고체폐기물 중의 유해물질을 제거하는 공정 중에서 초임계유체 분리공정을 이용하여 토양에 오염된 o-dinitrobenzene의 추출을 시도하였다. 순수 CO₂와 acetone, methanol과 같은 entrainer를 5 wt% 포함한 혼합유체를 사용하여 entrainer의 종류, 유량 및 온도에 따른 추출효율을 검토하였다. 본 연구에서 이용한 추출에 대한 수학적 model로 토양 중의 잔류농도를 계산한 결과 실험치와 일치되는 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

Abstract—Among various processes to remove hazardous chemicals in soil or solid waste materials the supercritical fluid separation process has been selected to extract o-dinitrobenzene contaminated in soil. The effects of entrainers, flow rate and temperature on separation efficiency have been investigated using pure CO₂ and mixtures containing 5 wt% of acetone or methanol as entrainers. A mathematical model has been proposed to calculate the residual concentration of o-dinitrobenzene in soil, which agrees well with the experimental data.

1. 서 론

초임계유체 분리공정은 최근 몇년간 전세계적으로 연구가 활발히 이루어지고 있으며 그 응용분야도 의약품, 향료, 천연물의 분리 정제 뿐만 아니라 화학반응, 고분자의 분획, gel의 건조 및 초임계유체 chromatography 등 실로 다양한 영역으로 확대되고 있다[1-5]. 또한 초임계유체에 의한 유해물질의 추출 뿐만 아니라 유기 독성물질에 오염된 토양이나 고체폐기물의 처리와 활성탄의 재생 등의 연구도 활발히 진행되고 있다[6-11].

유독성 물질의 매립에 의해 오염된 토양이나 유해성분을 함유한 고체폐기물을 처리하기 위해 현재 사용하는 방법은 생물학적 처리방법, 고형화 및 소각 등의 방법들을 들 수 있는데, 초임계유체를 이용한 방법은 기존의 방법과는 달리 처리된 고체에 용매가 잔류하지 않으며 추출된 오염물질이 소량의 농축된 폐액으로 얻어지므로 이를 소각 등의 방법으로 처리할 때 그 효율을 높일 수 있을 뿐만 아니라 초임계유체로 활성탄을 재생할 경우에는 높은 온도가 필요하지 않기 때문에 고온에서 활성탄이 손실되는 것을 막을 수 있다.

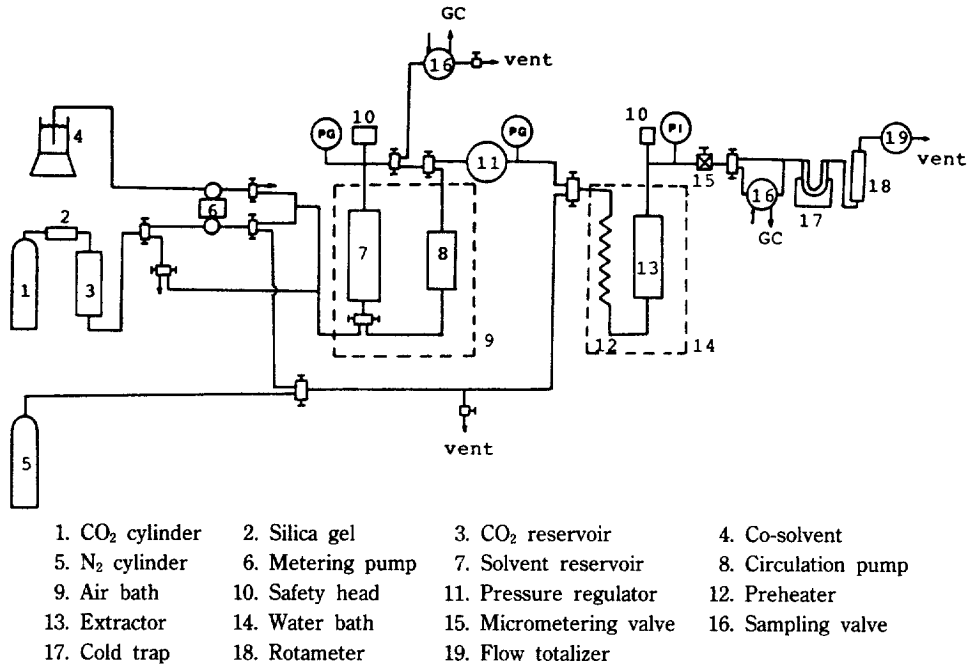


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

초임계유체를 이용하여 de Filippi 등[6]은 살충제의 제거에 사용된 활성탄의 재생을 시도하였고, 최근에 Tan과 Liou[10, 11]도 ethyl acetate, benzene 및 toluene으로 흡착되어 있는 활성탄 처리에 초임계유체 추출을 시도하였다. 토양에 오염된 독성물질의 제거에 관하여는 DDT, PCB 및 toxaphene에 오염된 top-soil과 sub-soil의 초임계유체 추출[7-9]이 시도되었는데, 순수한 CO₂를 사용한 경우에 오염물질의 60-70% 밖에 제거할 수 없었으나 methanol을 entrainer로 사용하게 되면 짧은 시간 내에 독성물질을 효과적으로 제거할 수 있음이 밝혀져 앞으로 이에 대한 초임계유체의 응용 가능성이 크다고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 초임계유체 추출공정을 환경적인 측면에 이용하여 유해 폐기물 매립지에서 발생될 수 있는 오염된 토양의 처리에 초임계유체를 응용하고 여러 가지 인자 중에서 유체의 종류, 유속 및 온도 등의 영향을 실험을 통하여 고찰하였으며 초임계유체 추출에 대한 이론적인 계산을 시도하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치

토양 중에 오염된 유해물질의 제거를 위한 추출 유체로 본 실험에서는 순수 CO₂ 및 CO₂-entrainer 혼합

물을 사용하였다. 실험장치는 Fig. 1과 같으며 개략적으로 용매공급, 추출, 시료채취의 세 부분으로 나눌 수 있다.

초임계 상태의 CO₂ 및 CO₂-entrainer 유체를 저장하기 위해 air bath 내에 저장조를 설치하고 metering pump (Milton Roy Co., model 92014903)를 사용하여 가압하였다. Metering pump는 duplex type으로 CO₂-entrainer혼합물을 초임계유체로 사용할 경우 entrainer를 저장조로 가압하게 되며 유체를 혼합하기 위한 순환 pump를 설치하였다. 저장조 내의 entrainer 농도는 유체를 6-port sampling valve(Rheodyne model 7010)로 채취하여 이를 gas chromatograph(Shimadzu model GC-4CPTF)로 직접 분석이 가능하도록 하였다.

저장조 내의 가압 유체는 압력조절 valve(Tescom model 26-1021-24)에 의해 압력이 조절되어 추출기로 보내진다. 추출부분은 1/8 인치 고압용 tube를 coil로 만든 예열기와 추출기(내경: 0.79 cm, 높이: 15.2 cm, HIP MS-12)로 이루어져 있다. 추출부분은 항온 수조 내에서 원하는 온도로 조절되는데 PID controller(RKC Instrument Inc., model REX-P100)를 사용하였으며 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 추출기의 압력은 1000 bar까지 표시 가능한 digital pressure indicator(Precise Sensors Inc., model 4216s-15,000-01-p1)를 이용하여 측정하였으며, 안전을 위하여 추출기 바로 다음에 585 bar에서 터지는

rupture disc를 가진 safety head(HIP model 60-61 HM 4)를 설치하였다.

추출기를 통과하면서 유해물질을 추출한 초임계유체는 micrometering valve(HIP model 60-11 HF4-v)에서 감압되며 이 때 용해되어 있던 물질들이 침전하게 된다. 침전된 물질들을 U자 형태의 cold trap과 활성탄 trap에서 collect하며, 감압된 유체의 유량은 rotameter와 wet test meter를 사용하여 측정하였다. 고압의 유체가 micrometering valve에서 감압되면 온도가 감소되고 침전된 물질로 인하여 valve가 막히기 쉬우므로 micrometering valve와 cold trap 사이의 tube들은 heating tape로 가열하였다.

2-2. 실험방법

본 실험에서는 추출 대상물질로 o-dinitrobenzene(99%, Aldrich Chemical)을 선정하여 실험하였는데 실험에 사용된 시약들은 더이상 정제하지 않고 사용하였다. 토양 중 독성물질의 초임계유체 추출 실험방법은 먼저 추출기의 한쪽을 glass wool로 막고 원하는 농도로 오염된 시료 2.5 g과 직경 2-3 mm 정도의 세척된 모래 7 g을 혼합하여 추출기에 채운 다음 다른 한쪽도 glass wool로 막은 후 실험장치에 부착시킨다. 이 때 모래를 시료와 같이 혼합하여 채운 것은 시료가 미분말이므로 모래를 사용하지 않으면 추출기 내에서의 압력강하가 너무 크고 유체가 원활하게 흐르지 못하기 때문이다. 추출기를 부착하고 전체 system을 저압의 CO₂로 5-6 차례 purge시켜 잔존 air가 없도록 한 후에 forced convection oven과 water bath를 원하는 온도로 조절하여 저장조의 유체가 실험 온도와 동일하게 유지되도록 한다. Metering pump를 사용하여 저장조의 압력이 350 bar 정도 되도록 CO₂를 가압하며, CO₂-entrainer 혼합물을 추출 유체로 사용하는 경우에는 원하는 농도가 되도록 entrainer를 주입한다. Entrainer를 사용하는 경우에는 oven 내의 순환 pump를 30분 정도 작동시켜 저장조 내 유체의 농도를 균일하게 유지되도록 하였다. 가압후 압력조절 valve를 조절하여 추출기에 원하는 압력의 유체를 공급하며, 유량은 micrometering valve로 일정하게 유지시킨다. 원하는 시간 동안 초임계유체로 추출한 후에 valve를 잠그고 추출기 내의 토양을 채취하여 다음과 같은 방법으로 처리하고 분석하여 잔류 dinitrobenzene의 농도를 결정하였다. 그런데 추출기 내의 토양을 채취하기 위해서는 추출기를 대기압 상태로 감압하여야 하는데 감압과정에서 추출되는 양은 유체 중의 농도가 아주 작은 값이므로 무시할 수 있다.

2-3. 시료제조 및 분석

추출실험을 위해 토양에 o-dinitrobenzene이 1,000 ppm 정도 포함되도록 시료를 제조하여야 하는데 먼저 토양 중의 유기물을 제거하는 전처리를 하였다. 토양의 전처리는 250 g을 택하여 magnetic stirrer로 교반하면서 acetone으로 세척하였는데 세척액을 GC분석하여 이물질이 포함되지 않을 때까지 6시간 이상 세척한 후 rotary evaporator(Heidolph model VV2011)로 용매를 제거하고 토양 중에 포함되어 있는 acetone을 완전히 제거하기 위하여 vacuum drying oven 내에서 48시간 동안 건조하였다. 시료는 ethyl acetate에 o-dinitrobenzene이 1000 ppm 포함되도록 녹여 토양과 혼합한 후에 전처리와 유사하게 rotary evaporator와 vacuum drying oven을 사용하여 완전히 건조시켜 제조하였다.

토양 중의 o-dinitrobenzene 농도 확인을 위하여 정확하게 무게를 측정한 오염된 토양을 cellulose thimble에 넣고 soxhlet 장치에서 ethyl acetate로 8시간 동안 추출하고 여과한 액을 rotary evaporator에서 전체 용액의 양이 2 cm³ 정도 되도록 처리한 다음 internal standard 1 cm³를 넣은 후에 GC 분석을 하여 토양 중의 o-dinitrobenzene의 양을 확인하였다. 이 때 internal standard로 naphthalene을 사용하였으며, 위의 방법으로 확인한 초기 시료의 농도는 1055 ppm이었다.

본 실험에서 사용된 gas chromatograph는 Shimadzu model GC-4CPTF로써 detector는 flame ionization detector(FID)를 이용하였으며 integrator는 Philips model PU 4810을 사용하였다. 분석에 사용된 column은 외경이 4 mm, 길이가 2 m인 stainless steel tube인데, silicon OV-17 1.5%를 Shimalite W(80/100 mesh)에 coating 하여 packing 한 것을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

초기 토양 중의 o-dinitrobenzene의 농도가 1055 ppm인 시료를 압력이 100 bar인 조건에서 추출 유체의 종류, 유량, 온도를 변화시키면서 시간에 따른 잔류량을 나타내는 실험치가 Table 1에 정리되어 있는데, Table 1 및 본 연구의 실험자료에서 유량은 1 bar, 25°C에서의 값으로 나타내었다. 본 연구의 실험장치와 실험방법의 건전성은 초임계 CO₂에 naphthalene의 용해도를 측정하여 Tsekhanskaya 등[12]의 실험치와 ±5% 내로 일치되는 결과를 얻고, 토양에 오염된 o-dinitrobenzene의 추출을 순수한 CO₂를 사용하여 반복실험을 수행함으로써 확인할 수 있었다. 그러나 Table 1의 실험자료 중에서 특히 CO₂-methanol을 추출 유체로 사용한 경우에 토양 중의 잔존량이 증가, 감소되는 값들을 보이고 있는데 이것은 entrainer의 농도와 시료처리 및 분석의 오차에서 발생한

Table 1. Residual concentration of o-dinitrobenzene in soil extracted using supercritical fluids at 100 bar

System	CO ₂ (ppm)	CO ₂ -methanol (ppm)				CO ₂ -acetone (ppm)	
Temp.(°C)	40	40				40	80
Flow rate* (cm ³ /sec)	65	65	100	150	65	65	65
0 min	1055	1055	1055	1055	1055	1055	1055
1	778	418	331	473	801	675	1036
2		501	358	382	820	640	817
5	741	332	102	366	775	399	811
10	743	166	259	217	624	88	572
20	593						
60	527						

* Conditions: 1 bar, 25°C

것이나, 본 연구에서 살펴보고자 하는 일반적인 결론에는 커다란 영향을 미치지 않는다고 사료된다.

온도가 40°C이고 압력이 100 bar인 조건에서 순수한 초임계 CO₂로 추출하는 경우에 유량은 65 cm³/sec로 고정시켰으며, Table 1을 보면 1분 정도의 짧은 시간에 26%의 o-dinitrobenzene이 추출되나 그 뒤에는 잔류량이 완만하게 감소하여 60분을 추출하여도 50% 정도 밖에 감소되지 않음을 알 수 있다. 따라서 본 실험의 순수 초임계 CO₂ 추출결과도 Dooley 등[7]의 실험결과와 마찬가지로 o-dinitrobenzene이 토양에 강하게 흡착되어 순수한 초임계 CO₂로는 그 이상의 추출이 어려운 것으로 사료된다.

순수한 초임계 CO₂가 추출성능에 한계가 있으므로 entrainer로 methanol과 acetone 2가지를 선택하여 dinitrobenzene의 추출실험을 하였으며 다른 연구자의 실험과 비교하기 위하여 entrainer의 농도는 5 wt%로 정하였다. 초임계 유체로 CO₂-methanol 혼합물을 사용한 경우, 40°C 100 bar에서 유량을 65, 100, 150 cm³/sec로 변화시키며 실험하고, 80°C 100 bar에서는 유량을 65 cm³/sec로 고정하여 실험하였다. 또한 CO₂-acetone의 경우에는 유량은 65 cm³/sec, 압력은 100 bar이며 온도를 40°C, 80°C 두 경우에 대하여 실험하였는데 시간에 따른 잔류 dinitrobenzene 농도를 측정한 것이 Table 1에 정리되어 있다. 추출효율에 대한 entrainer의 영향은 순수한 CO₂, CO₂-methanol, CO₂-acetone 초임계유체에 추출한 자료 중 온도가 40°C, 유량이 65 cm³/sec인 실험자료들을 비교하면 entrainer로 사용된 methanol이 acetone보다 다소 좋거나 비슷한 결과를 보이고 있으며, 순수한 CO₂로 60분간 추출한 결과를 entrainer를 사용하면 1-2분 만에 얻을 수 있을 뿐만 아니라 10분 정도의 짧은 시간에 오염물질의 80-90%를 제거할 정도로 methanol과 acetone이 o-dinitroben-

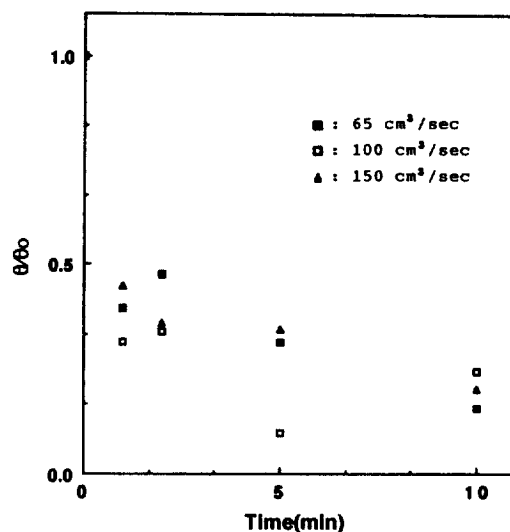


Fig. 2. Effect of flow rate on the relative concentration of dinitrobenzene in soil extracted with supercritical CO₂-methanol(5 wt%) mixtures at 40°C, 100 bar.

zene을 추출하는데 우수한 entrainer임을 알 수 있다.

초임계유체의 유량을 변화시키면서 잔류 o-dinitrobenzene 농도를 비교하였는데, 40°C 100 bar의 조건에서 초임계 CO₂-methanol(5 wt%)의 유량을 65, 100, 150 cm³/sec로 변화시켰을 때 토양 중에 잔류되어 있는 o-dinitrobenzene의 상대적인 양을 시간에 따라 도시하면 Fig. 2와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 잔류량 및 추출효율은 실험한 범위에서 유량에는 영향을 받지 않으므로 본 연구의 조건에서 유속단계는 외부 물질전달이 아니라 기공 내 확산이나 탈착속도에 의한 것을 알 수 있으며 이 중에 어떤 것이 유속단계인지 밝히기 위해서는 앞으로 흡착, 탈착 평형 및 그와 관련된 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다.

온도가 추출효율에 어떤 영향을 주는가 살펴보기 위하여 CO₂-methanol과 CO₂-acetone 혼합물의 경우에 40°C, 80°C의 두 가지 온도에서 실험하였다. 추출효율에 대한 온도의 영향은 CO₂-methanol, CO₂-acetone의 경우 모두 유사한 형태를 보이고 있으며 온도를 80°C로 증가시키면 10분 후의 잔류농도가 40°C 보다 3-6배 정도 커다란 값을 보여 온도 증가에 따라 추출효율이 현저하게 감소함을 알 수 있는데, 이러한 현상은 일정 압력에서 온도 증가에 따라 초임계유체의 solvent power가 감소하는 것에 원인이 있다고 생각한다.

고정상 추출기의 이론적 해석은 많은 연구가 진행되어 왔으며[10, 11, 13, 14], 최근에 Akman과 Sunol[14]은 상

태방정식으로부터 density-dependent sorption 등온선을 구하고 이를 이용하여 초임계 추출기의 modeling을 시도하였다. 그런데 본 연구에서는 흡착등온선 및 확산계수 등의 자료가 없기 때문에 다음과 같이 간단한 model을 사용하여 초임계유체 추출기의 추출성능을 이론적으로 계산하였다.

추출기에서 측방향 확산과 혼합에 의한 부피변화를 무시하고 solute에 대한 물질수지식을 세우면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = -(1-\varepsilon)\xi\rho_p \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (1)$$

초기조건과 경계조건은

$$C=0 \text{ at } t=0, z \geq 0$$

$$\theta=\theta_0 \text{ at } t=0, z \geq 0$$

$$C=0 \text{ at } z=0, t \geq 0$$

(2)

이며, 여기서 C는 초임계유체 중의 solute의 농도, θ 는 토양에 흡착되어 있는 solute의 농도이고 θ_0 는 초기농도이다. 또한 ε 은 추출기의 공극률, ξ 는 고체 중의 토양의 분률, ρ_p 는 토양의 밀도를 각각 나타낸다. 토양에서의 탈착속도에 대하여 몇 가지 model을 생각할 수 있는데, 여기서는 탈착속도가 θ 와 평형상태에 있는 유체농도 C^* 에 비례한다고 가정하고 C^* 에 대해서는 Henry의 법칙과 Freundlich식을 적용하였다. 따라서 탈착속도식은

$$\xi\rho_p \frac{\partial \theta}{\partial t} = kC^* \quad (3)$$

이며, 평형농도 C^* 를 흡착제의 농도 θ 와 관련지으면

$$\theta = KC^* \quad (\text{Henry's law}) \quad (4)$$

$$\theta = A(C^*)^n \quad (\text{Freundlich}) \quad (5)$$

인데, k는 탈착속도 상수이고 K는 Henry 상수를 나타낸다. Finite difference method[12]로 식 (1)-(5)를 풀면 유체 중의 o-dinitrobenzene의 농도를 계산할 수 있는데, 토양에 잔류되어 있는 평균 농도는 추출탑 상부를 나가는 유체농도를 적분함으로써 다음식으로 구해진다.

$$\theta_{avg} = \theta_0 - \frac{u}{\rho_p L \xi (1-\varepsilon)} \int_0^t C(t, L) dt \quad (6)$$

본 연구에서는 식 (4)를 이용한 것을 model 1이라 하고 식 (5)를 이용한 것을 model 2라 하여 계산결과를 비교 검토하였다. Model 2의 경우에 Freundlich식의 지수 n은 0.1로 고정하였으며 finite difference method에서 $\Delta t \leq 0.00278$, $\Delta z \leq 0.005$ 로 하였다. 추출기 내에서 유체

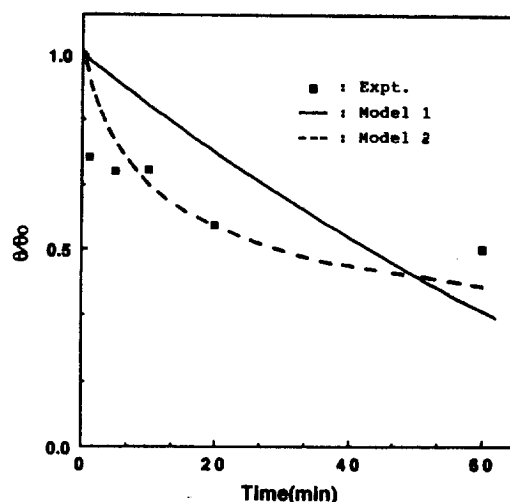


Fig. 3. Variation of relative concentration of dinitrobenzene in soil extracted with supercritical carbon dioxide at 40°C, 100 bar (Flow rate: 65 cm³/sec).

Table 2. Parameters used for the modeling of supercritical fluid extractor

$L=7$ cm	$\theta_0=1.055 \times 10^{-3}$ g/g soil
$\varepsilon=0.3$	$\rho_p=2.2$ g/cm ³
$\xi=0.4$	$n=0.1$
$u=0.4$ cm/sec (at 40°C and 65 cm ³ /sec)	
1.05 cm/sec (at 80°C and 65 cm ³ /sec)	

중의 농도를 구하고 식 (6)으로 토양 중의 잔류농도를 계산하는데 필요한 미지의 parameter인 k/K (model 1)과 $kA^{-1/n}$ (model 2)은 실험 잔류농도 θ 를 regression하여 구하였다.

순수한 초임계 CO₂로 추출한 경우 토양 중의 잔류농도에 대한 실험치와 model 1, 2로 계산한 값을 비교하면 Fig. 3과 같으며, 이 때 계산에 사용된 parameter들은 Table 2에 정리되어 있다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 model 1은 거의 직선적이며 오차가 큰 반면에 model 2는 실험자료와 근사한 좋은 결과를 보임을 알 수 있다. 따라서 본 연구의 다른 system에서는 토양 중의 o-dinitrobenzene의 농도를 model 2에 의해서 계산하였고, 계산에 필요한 parameter들도 순수 CO₂와 마찬가지로 Table 2의 값을 그대로 사용하였다. 순수 CO₂와 CO₂-methanol, CO₂-acetone을 추출유체로 사용한 경우에 추출효율을 비교하기 위하여 같은 조건(40°C, 65 cm³/sec)에서 잔류농도의 실험치와 계산치를 Fig. 4에 도시하였는데, 순수 CO₂와 마찬가지로 entrainer를 사용한 경우에도 실험치와 근접하는 우수한 계산결과를 보였다. 이 경우 추출기 상부를

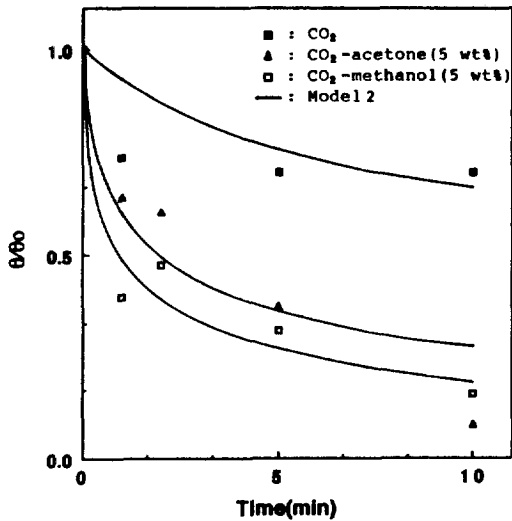


Fig. 4. Effect of entrainer on the relative concentration of dinitrobenzene in soil at 40°C, 100 bar (Flow rate: 65 cm³/sec).

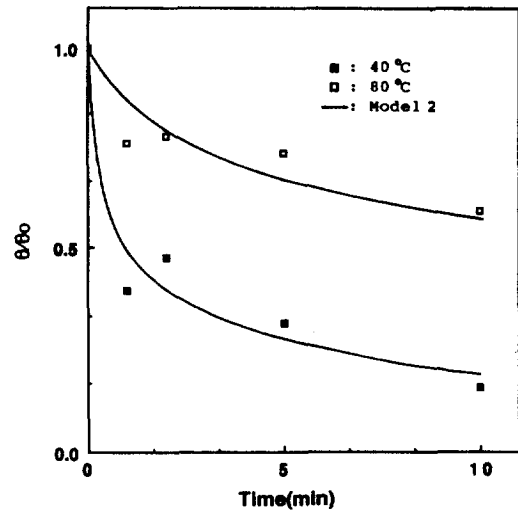


Fig. 6. Effect of temperature on the relative concentration of dinitrobenzene in soil extracted with supercritical CO₂-methanol (5 wt%) mixtures at 100 bar.

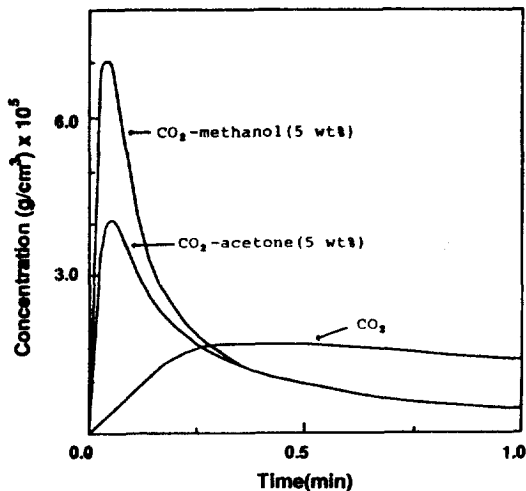


Fig. 5. Effluent concentration of dinitrobenzene in fluid phase at 40°C, 100 bar (Flow rate: 65 cm³/sec, —: calculations by model 2).

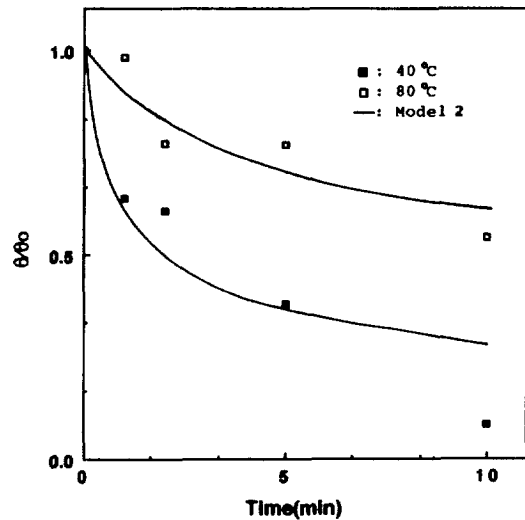


Fig. 7. Effect of temperature on the relative concentration of dinitrobenzene in soil extracted with supercritical CO₂-acetone (5 wt%) mixtures at 100 bar.

나가는 초임계 유체 중의 o-dinitrobenzene의 농도를 계산하여 시간에 따라 나타내면 Fig. 5와 같다. Entrainer를 사용하면 토양의 잔류농도가 초반에 급격한 감소를 보여 추출초기에 상당량의 오염물질이 제거되므로 상부에서의 농도가 순수 CO₂ 보다 커다란 값을 갖게 되며 1분 이내에 급격하게 감소됨을 알 수 있다. Fig. 6, 7에 CO₂-methanol 및 CO₂-acetone system에서 온도의 영향이 비교되어 있는데 model 2를 이용하여 효과적으로 계산할 수 있었으며,

여러 system의 실험자료를 regression하여 구한 parameter값이 Table 3에 정리되어 있다. 이 parameter는 탈착 속도 상수와 Freundlich식의 A 값의 결합($kA^{-1/n}$)으로 이루어져 있기 때문에 각기 다른 system에 대한 비교는 어려우나, 40°C에서 CO₂-methanol의 경우 유량을 65, 100, 150 cm³/sec로 달리했을 때 parameter값들이 9.52, 10.9, 9.10으로 비슷한 값을 보이므로 Fig. 2에서 언급한 것과

Table 3. Parameters of model 2 regressed from experimental soil concentration of o-dinitrobenzene

System	CO ₂	CO ₂ -methanol			CO ₂ -acetone	
Temp.(°C)	40	40	80		40	80
Flow rate* (cm ³ /sec)	65	65	100	150	65	65
k(A) ^{-1/n} × 10 ⁻²⁷	1.80	9.52	10.9	9.10	0.567	4.72 0.430

* Conditions: 1 bar, 25°C

같이 외부물질전달이 본 실험의 조건에서 율속단계가 아니라는 것을 확인할 수 있었다. 그런데 본 연구에서 Freundlich식의 parameter들이 평형실험에 의해 구해진 것이 아니므로 실험자료 해석에 제한이 있으며, 앞으로 흡착-탈착 평형실험을 수행하여 이들을 얻게 되면 추출 실험자료의 해석에 커다란 도움이 될 것으로 생각된다.

4. 결 론

순수 CO₂와 methanol, acetone을 entrainer로 사용한 CO₂-entrainer 초임계유체 혼합물로 토양 중에 오염된 o-dinitrobenzene을 제거하는 연구를 수행하여 얻은 결론이 다음과 같다.

순수 초임계 CO₂로 40°C, 100 bar에서 추출한 결과 초반에 상당량의 o-dinitrobenzene이 제거되었으나 60분 이상을 추출하여도 o-dinitrobenzene이 토양에 강하게 흡착되어 있어서 오염된 양의 50% 정도 밖에 제거할 수 없었다. 그러나 methanol과 acetone을 entrainer로 사용하면 순수한 CO₂로 60분간 추출한 결과를 1-2분만에 얻을 수 있으며 10분 후에는 오염물질의 80-90%를 제거할 수 있을 정도로 methanol과 acetone이 entrainer로 우수하였는데, 이와 같이 짧은 시간 내에 오염물질이 효과적으로 제거되므로 초임계유체의 이 분야에 대한 응용 가능성이 크다고 생각한다.

초임계유체의 유량이 추출효율에 미치는 영향을 살펴 보기 위하여 CO₂-methanol의 유량을 65, 100, 150 cm³/sec로 변화시켰으나 잔류농도가 유량에 따라 크게 변화하지 않았으며 이로써 본 연구의 실험조건에서 율속단계는 외부물질전달이 아니라는 결론을 얻을 수 있었다. 반면에 추출효율에 대한 온도의 영향은 매우 커서 CO₂-entrainer의 경우에 온도를 40°C에서 80°C로 증가시키면 잔류농도가 3-6배 증가할 정도로 추출효율이 감소하였다.

초임계유체 추출기의 해석을 위하여 물질 수지식을 세우고 탈착속도는 토양농도와 평형상태에 있는 유체의 농도 C*에 비례한다고 가정하였으며, 평형관계식에 Henry의 법칙을 이용한 model 1과 Freundlich식을 사용한

model 2를 적용하였다. 토양 중의 잔류농도를 finite difference method로 계산한 결과 Freundlich식을 사용한 model 2가 모든 실험자료와 근접하는 우수한 계산결과를 보였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 목적 기초 연구비에 의해 이루어진 것입니다. 본 연구를 지원한 한국과학재단에 감사드립니다.

사용기호

- C : concentration of o-dinitrobenzene in fluid phase [g/cm³]
 L : length of bed [cm]
 n : exponent in Freundlich isotherm [-]
 t : time [hr]
 u : superficial velocity [cm/hr]
 z : axial position [cm]

그리스 문자

- ε : void fraction in extractor [-]
 θ : concentration of o-dinitrobenzene in soil [g/g soil]
 ξ : volume fraction of soil in solid phase [-]
 ρ_p : density of soil [g/cm³]

상첨자

- * : equilibrium property

하첨자

- avg : average value
 o : initial value

참고문헌

- McHugh, M. A. and Krukonis, V. J.: "Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice", Butterworths, Stoneham, MA(1986).
- Johnston, K. P. and Penninger, J. M. L.: "Supercritical Fluid Science and Technology", ACS Symp. Ser., 406 (1989).
- Randolph, T. W., Blanch, H. W. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **34**, 1354(1988).
- Yokota, K., Hanakata, Y. and Fujimoto, K.: *Chem. Eng. Sci.*, **45**(8), 2743(1990).
- Shim, J.-J. and Johnston, K. P.: *J. Phys. Chem.*, **95**,

- 353(1991).
6. de Filippi, R. P., Krukonis, V. J., Robey, R. J. and Modell, M.: US EPA Report EPA-600/2-80-054(1980).
 7. Groves, F. R., Brady, B. O. and Knopf, F. C.: *CRC Crit. Rev. Environ. Control*, **15**, 237(1985).
 8. Brady, B. O., Kao, C.-P., Dooley, K. M., Knopf, F. C. and Gambrell, R. P.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 261 (1987).
 9. Dooley, K. M., Kao, C.-P., Gambrell, R. P. and Knopf, F. C.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2058(1987).
 10. Tan, C.-H. and Liou, D.-C.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 988(1988).
 11. Tan, C.-H. and Liou, D.-C.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1222(1989).
 12. Tsekhanskaya, Y. V., Iomtev, M. B. and Mushkina, E. J.: *Russ. J. Phys. Chem.*, **38**, 1173(1964).
 13. Sutikno, T. and Himmelstein, K. J.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22**, 420(1983).
 14. Akman, U. and Sunol, A. K.: *AIChE J.*, **37**(2), 215 (1991).