

초임계 이산화탄소를 이용한 토양과 제올라이트중의 방향족 화합물 제거에 관한 연구

배 완¹, 신보현¹, 강호석², 김화용^{*1}

¹ 서울대학교 응용화학부 / 화학공정신기술 연구소

151-742 서울특별시 관악구 신림동 산 56-1

² 폴리미래(주), 100-130, 서울시 중구 순화동 1-170

(접수일자 : 2003. 12. 22 / 채택일자 : 2004. 1. 23)

A Study on the Removal of Aromatic Compounds from Soil and Zeolite Using Supercritical Carbon Dioxide

Won Bae¹, Bohyun Shin¹, Hoseok Kang² and Hwayong Kim^{*1}

School of Chemical Engineering and Institute of Chemical Processes, Seoul National University, San 56-1,

Shilim-dong, Kwanak-ku, Seoul, 151-742, Korea

*PolyMirae Co., Ltd., 1-170, Sunhwa-dong, Jung-gu, Seoul, 100-130, Korea

요 약

본 연구에서는 방향족 화합물인 벤젠과 톨루엔을 모래와 제올라이트에 오염시킨 후 초임계 이산화탄소로 오염 물질을 제거하는 실험을 수행하였다. 온도는 50 °C, 압력은 27.7 MPa에서 추출을 수행하였으며 오염 정도를 달리하여 결과를 분석·비교하였다. 실험 장치로는 지름 1.27 cm, 길이 25 cm의 고압 추출기를 장착하여 흐름법으로 실험하였으며 10분 간격으로 추출된 시료를 취하여 추출된 방향족 화합물의 농도를 GC로 분석하였다. 실험 결과 고농도로 오염시켰을 때에는 용해도 모델을, 저농도로 오염시켰을 때에는 탈착 모델을 따라감을 알 수 있었고 동일조건하에서는 벤젠이 톨루엔보다 추출 효율이 높았다. 제올라이트를 모체로 한 경우가 모래를 사용한 경우보다 추출 시간이 오래 소요되었고 이는 흡착력차이에 의한 결과로 해석된다. 간단한 Brady의 고정상 추출기 모델링을 이용하면 용해도 모델을 따르는 경우에는 비교적 실험 결과를 잘 모사할 수 있었으나 탈착 모델의 지배를 받는 영역에서는 많은 오차를 수반하는 결과를 얻었다.

주제어 : 초임계 이산화탄소, 방향족화합물, 토양, 제올라이트

ABSTRACT : We performed removal of aromatic compounds, benzene and toluene, from soil and zeolite using supercritical carbon dioxide. Extraction was performed at 50°C and 27.7 MPa with changing the extent of pollutant concentration and the results were compared and analyzed. Experiments were carried out using flow method and high pressure extractor of 1.27 cm in diameter and 25cm in length was used. The pollutants were sampled every ten minutes and their concentrations were analyzed with

GC/FID. As a result, highly contaminated sample followed solubility/elution model and slightly contaminated sample followed desorption/kinetics model. At the same condition benzene was extracted faster than toluene. In the case of zeolite, more time is required to extract pollutants than soil. This phenomena was due to high adsorption capacity of zeolite. In the case of highly contaminated soil, we could correlate experimental data using simple Brady's fixed bed extractor model. But in the case of slightly contaminated soil, that was governed with desorption/kinetics model, there was some errors.

Keywords: supercritical CO₂, aromatic compound, soil, zeolite

1. 서론

과거에는 폐광산등이 토양오염의 주 원인이었으나 최근에는 공장 등이 밀집해 있는 산업지역이나 폐기물 매립지 부근과 유류 지하 저장시설 등 점차 그 범위와 오염물질의 종류가 다양해지고 있다. 이러한 토양 오염은 각종 동식물의 서식환경을 악화시키고 이러한 동식물을 섭취함으로써 2차, 3차적인 문제를 발생시키는 요인이 된다. 이러한 토양 오염에 대응하고자 토양환경 보존법과 토양환경 보존법 시행규칙에는 BTEX(벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌)을 포함한 16종의 화학물질 군에 대해 토양오염 우려기준 및 대책기준이 규정되어 있다[1].

특히 최근에는 정유사, 저유소, 주유소등의 유류 저장소의 지하 및 그 근방의 토양 오염이나 유류 운반 차량의 전복 사고 등으로 인한 토양오염 등의 사고가 빈발하여 많은 문제가 되고 있다. 이에 따라 환경부는 12월 26일에 SK(주) 등 5대 정유사와 향후 10년간 저유소와 주유소 등에 대한 토양오염검사와 복원을 자율 실시하는 것을 골자로한 자발적 협약을 체결하였다[2]. 이 협약에 따라 정유사는 2003년부터 정유공장과 저유소, 주유소 등 사업장 부지에 대한 토양오염 여부를 전문기관에 의뢰해 조사해야 하며 그 뒤 3년마다 한번씩 토양오염검사를 실시해야 한다. 정유사는 검사결과 BTEX(벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌)가 80ppm, TPH(석유계 총탄화수소)가 2,000 ppm이상 검출되는 등 토양오염 우려기준을 초과한 사업장을 대상으로 1년 내에 정밀조사를 실시하고 매년 오염도 개선 정도를 환경부 장관등 관할 행정기관에 보고하도록 되어 있다.

오염된 토양을 복원하는 기술로는 처리 위치에 따라 오염 토양내에서 처리하는 원위치(in-situ)처리 기술과 오염토양 밖에서 처리하는 비원위치(ex-situ)

처리 기술로 구분되며 비원위치 처리기술은 다시 오염토양위에서 처리하는 on-situ 처리와 오염토양을 운반 후 별도 장소에서 처리하는 off-situ 처리기술로 구분할 수 있다[3-4]. 처리 방법에 따라 분류하면 토양중의 오염물질을 분해, 무해화시키는 기술, 토양으로부터 오염물질을 분리, 추출하는 처리기술, 오염물질을 고정화하는 처리기술의 3종류로 분류할 수 있다. 이들 중 분해, 무해화 처리기술은 오염물질의 화학구조를 분해하여 무해화하는 것으로 여기에 해당되는 처리방법에는 열처리, 생물학적처리 및 화학적 처리 등 3가지가 있다. 이들 처리기술은 원위치에서도, 오염토양을 굴착, 반출한 후에도 활용할 수 있다. 분리, 추출 처리기술은 추출과 분리에 의해서 오염물질을 제거시켜 오염물질을 함유하지 않는 토양을 회수하는 것으로 여기에 해당되는 처리방법에는 열탈착, 토양세척, 용매추출, 토양가스의 흡인 등이 있다. 오염물질의 고정화 처리기술은 오염된 토양을 고정화, 안정화하여 봉입하는 기술이다. 그러나 해당기술은 영구적인 대책은 아니며 처리 후에도 일정기간 유지관리가 필요한 문제점이 있다.

최근에는 초임계 유체를 이용하여 오염된 토양을 정화하려는 여러 가지 연구가 수행되고 있으며 다양한 연구결과가 보고 되고 있다. Brady 등 [5]은 토양으로부터 polychlorinated biphenyls(PCBs)과 2,2-bis(p-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane (DDT)을 초임계 이산화탄소를 이용하여 제거하는 실험을 수행하였고 Akgerman 등 [6]은 토양으로부터 hexachlorobenzene을 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출하는 연구를 수행하였으며 홍과 김 [7]은 초임계 이산화탄소에 공용매를 첨가하여 토양으로부터 o-dinitrobenzene을 추출하는 실험을 수행하였다. Erkey 등 [8]은 초임계 이산화탄소를 이용하여 naphthalene, phenanthrene, hexachlorobenzene,

pentachlorophenol을 토양으로부터 추출하는 실험을 수행하였으며 Barna 등 [9]은 초임계 이산화탄소를 이용하여 토양으로부터 biphenyl을 제거하는 연구를 수행하였다. 여와 이 [10]는 초임계 이산화탄소를 이용하여 phenol과 naphthalene으로 오염시킨 토양에 대해 회분식, 슬러리 및 연속식 추출을 수행하여 그 결과를 비교하였고 Morselli 등 [11]은 공용매를 첨가한 초임계 이산화탄소를 이용하여 petroleum hydrocarbon이 오염된 토양을 추출하는 실험을 수행하였다. 이밖에도 토양으로부터 초임계 유체를 이용해 PCBs [12], lipids [13]등을 제거하기 위한 여러 가지 연구가 수행되었다.

초임계 유체를 이용한 오염물질의 추출법은 처리 위치에 따른 분류로는 off-situ 처리기술에 해당된다고 할 수 있으며 처리방법에 따른 분류로는 토양으로부터 오염물질을 분리, 처리하는 기술에 해당된다. 이렇게 초임계 유체를 이용한 오염물질의 추출 기술에 관심을 가지는 이유는 초임계 유체가 가지고 있는 독특한 물리화학적 성질에 기인한다. 초임계 유체는 액체 수준의 밀도를 가지고 기체 수준의 확산계수와 점도를 가진다. 또한 임계점 부근에서 압력을 변화시킴으로써 용해도를 크게 변화시킬 수 있어 추출한 물질을 분리하여 회수하기 쉬운 장점이 있다[14]. 즉 초임계 추출은 증류의 특성인 휘발도의 차이와 추출의 특성인 용해도의 차이라는 두 가지 성질을 모두 이용하는 방법이라고 할 수 있다. 초임계 유체 중에서 널리 쓰이는 이산화탄소의 경우에는 인화성이 없고 독성이 없으며 비교적 임계점이 낮고 다양한 화학공정에서 부산물로 얻어져 가격이 저렴한 등의 부수적인 장점을 가지고 있다.

초임계 유체를 이용하여 추출하는 경우 유속과 관련하여 공정을 두 가지로 나누어 생각해 볼 수 있다. 첫 번째 경우로 추출되는 속도가 초임계 유체의 유속에 비례한다면 solution/elution process라고 한다. 이런 현상은 오염 물질들이 초임계 유체에 쉽게 용해되어 빠르게 매체(matrix)에서 탈착되기 때문에 나타난다. 두 번째로는 오염물질이 매체에 강하게 흡착되어 있어서 쉽게 탈착되지 않는 경우가 있는데 이때는 추출되는 속도가 초임계 유체의 유속에 비례하지 않는다. 이런 경우를 desorption/kinetic process라

고 부른다. 이 두 가지 공정은 동일한 매체와 오염 물질인 경우에도 오염의 정도에 따라 다르게 나타나기도 한다. 이 두 공정의 특징과 예를 Table 1에 나타내었다[15].

본 연구의 목적은 일정 크기의 모래 및 분자체(molecular sieve)를 매체로 하고 여기에 벤젠과 톨루엔을 여러 가지 농도로 오염시킨 후 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출하는 실험을 수행하고 이렇게 얻어진 결과에 대해 solubility/elution 모델과 desorption/kinetics 모델을 이용하여 비교 해석 하는 것이다.

2. 실험

2.1 시약

이산화탄소(min. 99.99%)는 대한가스로부터 구입하여 사용하였다. 토양 오염 물질로는 벤젠(min. 99.5%)과 톨루엔(min. 99.5%)을 SHOWA Chemicals INC.로부터 구입하여 사용하였다. 대상 토양으로는 두 가지를 선정하여 실험하였는데 첫 번째는 모래로 직경이 350-425 μm (sieve no. 45-40)인 것만 채로 거른 다음 아세톤으로 모래를 세척하여 유기물 및 불순물을 제거하고 용매를 증발시킨 후 24시간 동안 진공 오븐에 넣어 잔류 가능성이 있는 수분과 용매를 완전히 제거한 후 사용하였다. 두 번째 대상물질로는 제올라이트(Zeolite)를 사용하였다. 사용한 제올라이트는 Sigma -Aldrich 사에서 Molecular Sieve 13X(기공 크기 10A, 입도 8-12 mesh, bulk density 43 lb/ft³)를 구입하여 사용하였다.

2.2 초임계 추출 장치

본 연구에서 사용한 실험장치는 Autoclave Engineers 사의 Supercritical Extraction Screening Systems를 개조하여 사용하였다. 그림 3.1에 실험장치도를 나타내었다. CO₂ 통(cylinder)에 밑바닥에서 5 cm 정도까지 관을 박아서 액체 CO₂가 추출 장치에 공급될 수 있도록 하였다. CO₂의 역류를 방지하기 위해 최대 허용압력이 11,000 psi인 Autoclave Engineers 사의 ball check valve(SWB4400)를 사용하였다. 그리고 액체 펌프에 불순물이 들어가는 것을

방지하기 위해 Autoclave Engineers 사의 dual-disc line filter(SLF4400-5/10)를 사용하였다. 액체 펌프는 LDC Analytical 사의 miiPump(396-89)를 사용하였다. 액체 펌프의 최대 가압 압력은 410 bar이고 유량은 46-460 mL/h이며 펌프의 머리(head) 부분에 냉각을 위한 cooling jacket이 설치되어 있다. 추출기의 압력을 일정하게 조절하기 위해 Haskel Inc.의 BPR(back pressure regulator; V1294-59)를 사용하였다. CO₂의 기화를 막기 위해 냉각장치(chiller)에 부동액을 넣어 냉각수를 만들고 펌프의 cooling jacket과 펌프까지 이르는 라인(line)을 냉각시켰다.

추출기는 직경이 9/16 inch, 길이가 16 inch의 관형으로 내부 용량이 65 mL가 되도록 제작하여 사용하였다. 또한 원하는 온도까지 가열하기 위해 히터를 장착하였고 온도 조절을 위해서는 Eurotherm Corp.의 K형 열전쌍을 이용한 PID 온도조절장치($\pm 1.0^{\circ}\text{C}$)를 사용하였다.

추출기에서 분리기로 보내는 과정에서 초임계 유체의 감압은 Autoclave Engineers 사의 micrometering valve(30VRMM)를 이용하였다. 추출된 물질이 감압되면서 응결되는 것을 방지하기 위해 Briskheat Corp.의 percentage controller(BWH051040)를 이용하여 가열하였다. 또한 유해물질의 응고로 인한 막힘(plugging)을 방지하기 위해 추출기를 지나 분리기까지 가는 모든 관에 열선을 감아 온도를 70 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지시켰다.

분리기는 용량이 100mL인 관형으로 강화유리로 제작하여 사용하였다. 추출된 물질이 분리기에서 모두 회수되지 않을 가능성에 대비하여 Balston사의 coalescing filter(A944-DX)와 carbon filter를 사용하였다. 분리기를 지나간 초임계 유체의 유량과 총량을 알기 위해서 EG&G flow technology 사의 flow meter(FC70A-L)와 flow totalizer(CA03-3-C-0000-0)를 사용하였다. Flow totalizer를 지나간 초임계 유체는 대기 중으로 방출하였다.

2.3 Gas Chromatography

Trap에서 수집된 유해물질의 농도는 GC (영인 과학 680A)를 이용하여 분석하였다. 검출기로는 FID를 사용하였고 컬럼은 OV 17 (Hewlett Packard)을

사용하였다. 오븐의 온도는 110 $^{\circ}\text{C}$, 주입구와 검출기의 온도는 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 분석하였다. 내부 표준물질로는 p-xylene을 사용하였다. 측정은 최소 3회 이상 수행하고 상대적인 농도 편차가 5% 이내에 속하는 경우에만 하여 3회의 분석결과를 평균하여 결정하였다.

2.4 초임계 추출 실험

벤젠이나 톨루엔을 이용하여 모래 또는 분자체를 오염시킨 후 정량하여 추출기에 투입하였다. 이산화탄소를 50bar 정도 될 때까지 미리 투입한 후 추출기에 부착된 전기로를 이용하여 50 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하였다. 50 $^{\circ}\text{C}$ 에 이르면 이산화탄소를 추출기에 추가 투입하여 27.7 MPa까지 이산화탄소를 추가 투입하여 추출기의 내부 상태가 안정되기를 기다렸다. 이때의 압력은 후방 압력조절계 (back pressure regulator)를 이용하여 조정하였다. 원하는 온도와 압력에 이르면 추출기 출구의 밸브를 열고 micrometering 밸브를 조정하여 추출상을 흘려보내 분리기로 보냈다. 이때 분리기를 지나간 이산화탄소의 유속과 유량은 flow meter에서 읽었다. 유속은 1.0 L/min로 조절하였다. 10분 간격으로 샘플링을 실시하여 바이얼에 보관하였다. 2-4시간동안 추출 실험을 수행하여 종료하였다. 분리기에서 회수되지 않은 추출물이 있을 가능성을 확인하기 위해 coalescing filter속의 filter element를 꺼내어 질량 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 벤젠과 톨루엔으로 오염된 토양 시료의 추출실험

Fig. 2에 고농도의 벤젠으로 오염된 토양시료 (0.0333g benzene/g soil)에 대해 50 $^{\circ}\text{C}$, 27.7 MPa에서 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출실험을 수행한 결과를 나타내었다. 추출시에 이산화탄소의 유량은 1.0 liter/min으로 유지하며 실험을 수행하였다. 첫 번째 추출실험에서 60분 정도까지는 시간에 따라 선형으로 증가하나 60분 이후에는 추출 속도가 현저히 감소한다. 추출량의 감소를 확인하기 위해 동일 시료에 대해 180분동안 추가적인 추출 실험을 수행

해 보면 회수율의 변화가 거의 없다. 60분까지는 주로 solubility/elution 모델이 적용되는 영역으로 해석되며 이상의 시간에서는 desorption/kinetics 모델이 적용되는 영역으로 해석할 수 있다.

Fig. 3에는 저농도의 벤젠과 톨루엔으로 오염된 토양시료(각각 0.0067g benzene/g soil, 0.0067g toluene/g soil)에 대해 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출실험을 수행한 결과를 나타내었다. 추출조건은 Fig. 2의 경우와 동일하다. 추출 초기에는 선형적으로 추출량이 증가하는 구간이 존재하지만 추출시간이 길어지면 추출량이 점차 감소하게 되어 solubility/elution 모델이 적용되는 영역에서 desorption/kinetics 모델이 적용되는 영역으로의 전이가 일어남을 확인할 수 있다. 특히 톨루엔의 경우에는 이러한 경향이 훨씬 뚜렷하게 나타나고 있다.

3.2 벤젠과 톨루엔으로 오염된 제올라이트의 추출실험

Fig. 4에는 고농도의 벤젠과 톨루엔(각각 0.0714g/g zeolite)으로 오염된 제올라이트에 대해 50℃, 27.7 MPa에서 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출실험을 수행한 결과를 나타내었다. Fig. 5에는 저농도의 벤젠과 톨루엔(각각 0.0143g/g zeolite)으로 오염된 제올라이트에 대해 50℃, 27.7 MPa에서 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출실험을 수행한 결과를 나타내었다. Fig. 4에서 보면 오염물의 농도가 높은 경우에는 추출시간에 따라 추출량도 선형적으로 증가하는 결과를 나타낸다. 이는 solubility/elution 모델로 설명될 수 있는 전형적인 결과라고 할 수 있다. Fig. 5의 경우에는 추출시간에 따라 추출되는 양이 급격히 감소해나가는 결과를 나타내고 있다. 이는 강한 흡착 결합력이 초임계 유체에 용해되어 나가는 것을 방해한 결과로 desorption/kinetics 모델로 설명할 수 있는 예로 볼 수 있다. Fig. 4와 Fig. 5의 경우 모두 벤젠의 추출량이 동일 조건에서 톨루엔의 경우보다 많은 것을 알 수 있는데 이는 추출 온도에서 벤젠의 증기압이 톨루엔의 경우 보다 크고 흡착의 정도가 낮은 결과로 해석된다. Tan과 Liou [16]는 벤젠과 톨루엔으로 오염된 활성탄의 재생에 대한 연구를 수행하였는데 이 경

우에도 벤젠의 추출율이 톨루엔 보다 훨씬 좋은 결과를 나타내고 있다. 이 결과는 토양이 벤젠으로 오염된 경우가 톨루엔으로 오염된 경우보다 초임계 이산화탄소로 제거하기가 용이함을 의미한다.

Fig. 3과 Fig 5를 비교해보면 오염의 정도가 차이가 있음에도(각각 0.0067g/g soil, 0.0143g/g zeolite) 추출율에 있어서는 비슷한 경향을 나타내고 있다. 이는 모래에 비해 제올라이트가 벤젠이나 톨루엔을 흡착하는 능력이 뛰어나서 생긴 결과로 해석된다. 즉 토양의 대상물질로 삼은 모래에 비해 제올라이트의 void volume이 커서 오염물질과 matrix와의 접촉면적이 커진 결과 흡착되는 양이 증가되어 그만큼 제거하기가 어려워진 결과로 해석할 수 있다.

Fig. 6과 Fig. 7에는 각각 벤젠과 톨루엔으로 오염된 제올라이트에 대해 초임계 이산화탄소로 추출실험을 수행한 결과에 대해 나타내었다. 상대적인 추출율이 톨루엔보다 벤젠의 경우 더 높지만 고농도와 저농도로 오염된 경우의 추출 결과를 비교해 보면 역시 solubility/elution 모델과 desorption/kinetics 모델로 잘 설명할 수 있음을 알 수 있다.

3.3 고정상 추출기의 모델링

고정상 추출기에 대한 이론적 해석은 많은 연구가 진행되어 왔다[16-20]. 주로 탈착속도 식을 어떻게 표현하느냐에 따라 모델식들이 달라진다. 본 연구에서는 초임계 이산화탄소상에서 모래나 제올라이트에 대한 벤젠이나 톨루엔의 흡착동온식이 알려져 있지 않아서 가장 간단한 모델을 이용하여 추출거동을 해석해 보려고 한다. 토양 중에 유해물질을 추출하는 초임계 추출기를 모사하기 위해 Brady 등[5]은 초임계 추출기의 총괄 물질 수지식을 다음과 같이 유도하였다.

$$W \frac{\partial \theta}{\partial t} = -QC \tag{1}$$

여기서 W는 추출기 내의 토양 무게이며, θ 는 토양중의 유해 물질 농도, Q는 유체의 부피 유속, C는 유체 중의 유해 물질 농도를 나타낸다. $t = 0$ 일 때

유해 물질의 농도는 θ 라고 하고 분배계수 K 를 식 (2)와 같이 정의한다.

$$\theta = KC \quad (2)$$

식(1)과 (2)를 결합시키면 θ 를 시간에 대한 함수로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\theta}{\theta_0} = \exp \left[-\left(\frac{Q}{KW} \right) \right] \quad (3)$$

Brady의 이런 모사는 간단하여서 계산이 쉬운 이점이 있지만, 시간에 따라서 유해물질의 잔류 농도를 제대로 나타내지 못하고 추출기 내에서 유해 물질들이 일정한 값을 가지므로 추출기 길이에 따른 농도변화를 잘 나타내지 못하는 단점이 있다. 또한 토양에 잔존하는 오염물질의 양과 초임계 유체에 용해되어 제거되는 오염물질의 양을 단순한 상수로 표현하여 흡착이 강한 오염원과 matrix에 대한 고려가 부족하다. 그 결과 solubility/elution 모델이 적용되는 영역에 대해서는 비교적 좋은 결과를 나타내지만 desorption/kinetics 모델이 지배하는 영역에 대해서는 많은 오차를 수반하는 결과를 나타낸다. Fig. 8에 고농도의 벤젠과 톨루엔으로 오염된 (각각 0.0714g/g zeolite) 제올라이트에 대해 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출한 결과를 Brady의 모델을 이용하여 계산해 본 결과를 나타내었다. 분배계수는 벤젠의 경우에 20885.5 cm³/g zeolite 으로, 톨루엔의 경우에 67069.1 cm³/g zeolite 으로 구해졌다. 분배계수가 크다는 것은 초임계 상에 용해되기 보다는 흡착되어 있는 양이 많다는 것을 의미한다. Brady 등 [5]이 연구한 PCBs에 비해 K 값이 큰데 이는 오염물질이 초기 농도가 크고 추출에 사용된 이산화탄소의 유속이 빨라 평형값에 도달하는 시간이 부족하여 초임계 상에 용해도가 작아진 것이 원인으로 생각된다. Solubility/elution 모델이 지배하는 영역에 대해서는 간단한 모델로도 시간에 따른 추출량의 변화를 모사할 수 있었다. 그러나 Brady 의 모델을 desorption/kinetics 모델이 지배하는 영역에 대해서 적용해보면 많은 오차를 수반하고 추출율의 경향을 설명하지 못

하는 결과가 얻어진다. 그러므로 desorption/kinetics 모델이 지배하는 영역에 대해 모델링을 하고 초임계 추출 공정을 대단위화하기 위해서는 좀더 많은 연구가 필요하다. 효율적인 토양오염 물질의 제거를 위해서는 여러 토양 처리법들의 특성을 비교 고려하여 대상 오염물질의 종류나 오염 정도에 따라 여러 가지 방법을 혼성하여 사용하는 것이 바람직하다고 여겨지고 이에 대해서는 앞으로도 많은 연구가 필요하다.

4. 결론

벤젠과 톨루엔으로 오염된 모래와 제올라이트에 대해 초임계 이산화탄소를 이용한 추출실험을 수행하였다. 추출은 50°C, 27.7 MPa에서 수행하였으며 추출 시에 이산화탄소의 유량은 1.0 liter/min으로 유지하였다. 추출 실험 결과 동일 조건에서 벤젠이 톨루엔에 비해 추출 효율이 높았다. 또한 흡착 능력이 클 것으로 예상되는 제올라이트의 경우에 모래를 matrix로 사용한 경우보다 추출 속도가 느렸다. 오염된 정도에 따라 오염된 농도가 높은 경우에는 solubility/elution 모델로 현상을 설명할 수 있었으며 비교적 오염의 정도가 낮은 경우에는 desorption/kinetics 모델을 이용하여 그 추출 현상을 설명할 수가 있었다. 물질수지식에 기반을 둔 Brady의 모델을 이용하여 농도가 높은 경우에는 비교적 잘 모사할 수 있었지만 오염농도가 낮고 흡착에 따라 추출량이 많이 좌우되는 경우에 대해서는 좀더 복잡한 모델을 이용하여 모사해야 할 수 있었다. 추출 온도 및 압력 그리고 추출에 사용된 이산화탄소의 유속에 따른 변화 등에 대한 추가적인 연구가 필요하고 모델링에 있어서도 흡착 현상을 고려한 좀더 정교한 모델링이 필요함을 알 수 있었으며 이를 향후에 지속적으로 수행해 나가고자 한다.

감사

본 연구는 과학기술부 국가지정 연구실 사업과 교육인적자원부의 BK21 사업의 지원으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] 환경부 : "토양환경보전법," (2002)
- [2] http://www.me.go.kr/user/news/news_report_detail.html=12319 (Accessed 2003 Dec 17)
- [3] 오종민, 배계근 : "토양오염학," 신광문화사 (2001)
- [4] 최병순, 국승욱, 김진한, 이동훈, 박철희 : "토양오염개론," 동화기술 (1999)
- [5] Brady, B. O., Kao, C-P. C., Dooley, K. M., Gambrell, R. P. and Knopf, F. C. : "Supercritical Extraction of Toxic Organics from soils," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 261 (1987)
- [6] Akgerman, A., Erkey, C. and Ghoreishi, S. M., : "Supercritical Extraction of Hexachlorobenzene from Soil," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 333 (1992)
- [7] Hong, M-S and Kim, S. : "Extraction of Hazardous Chemicals from Soil Using Supercritical Fluids," *HWAHAK KONGHAK*, 30, 379 (1992)
- [8] Erkey, C., Madras, G., Orejuela, M. and Akgerman, A. : "Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Organic from Soil," *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1225 (1993)
- [9] Bama, L., Blanchard, J. M., Rauzy E., Berro, C. and Moszkwicz, P. : "Thermodynamic and Kinetic Parametes for the Supercritical Extraction of Biphenyl from a Contaminated Soil," *Chemical Engineering Science*, 51, 3861 (1996)
- [10] Yeo, S-D. and Lee, T-J. : "Supercritical Extraction of Phenol and Naphthalene from Soil Matrix," *HWAHAK KONGHAK*, 34, 772 (1996)
- [11] Morselli, L., Setti, L., Iannuccilli, A., Maly, S., Dinelli, G. and Quattroni, G. : "Supercritical fluid extraction for the determination of petroleum hydrocarbons in soil," *Journal of Chromatography A*, 845, 357 (1999)
- [12] Yak, H. K., Mincher, B. J., Chiu, K-H. and Wai, C. M. : "Supercritical fluid extraction/ γ -radiolysis of PCBs from contaminated soil," *Journal of Hazardous Materials*, B69, 209 (1999)
- [13] Bautista, J. M., Gonzalez-Vila, F. J., Martin, F., del Rio, J. C., Gutierrez, A., Verdejo, T. and Gustavo Gonzalez, A. : "Supercritical-carbon-dioxide extraction of lipids from a contaminated soil," *Journal of Chromatography A*, 845, 365 (1999)
- [14] McHugh M.A. and Krukonis, V.J., : *Supercritical Fluid Extraction*, 2nd ed., Butterworth Heinemann (1994)
- [15] Recasens F., McCoy, B. J. and Smith, J. M. : "Desorption Processes: Supercritical Fluid Regeneration of Activated Carbon," *AIChE Journal*, 35, 951 (1989)
- [16] Tan, C-S. and Liou, D-C., : "Supercritical Regeneration of Activated Carbon Loaded with Benzene and Toluene," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 1222 (1989)
- [17] Sutikno, T. and Himmelstein, K. J. : "Desorption of Phenol from Activated Carbon by Solvent Regeneration," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 22, 420 (1983)
- [18] Kim, J-D., Lee Y. Y. and Chun, H-S. : "Desorption Rate of Phenol from Activated Carbon with Supercritical Carbon Dioxide," *HWAHAK KONGHAK*, 26, 386 (1998)
- [19] Tan, C-S. and Liou, D-C., : "Desorption of Ethyl Acetate from Activated Carbon by Supercritical Carbon Dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 988 (1988)
- [20] Akman, U. and Sunol, A. K., : "Modeling of Supercritical Desorbers with an Equation-of-State-Based Isotherm," *AIChE Journal*, 37, 215 (1991)

Figure Caption

Fig. 1. Experimental apparatus.

Fig. 2. Removal amount ratio of benzene from soil(initial concentration; 0.0333g benzene/g soil).

Fig. 3. Removal amount ratio of benzene and

toluene from soil(initial concentration; ● 0.0067g benzene/g soil, □ 0.0067g toluene/g soil).

Fig. 4. Removal amount ratio of benzene and toluene from zeolite(initial concentration; ● 0.0714g benzene/g zeolite, □ 0.0714g toluene/g zeolite).

Fig. 5. Removal amount ratio of benzene and toluene from zeolite(initial concentration; ● 0.0143g benzene/g zeolite, □ 0.0143g toluene/g zeolite).

Fig. 6. Removal amount ratio of benzene from

zeolite at different concentration (initial concentration; ● 0.0143g benzene/g zeolite, □ 0.0714g benzene/g zeolite).

Fig. 7. Removal amount ratio of toluene from zeolite at different concentration(initial concentration; ● 0.0143g toluene/g zeolite, □ 0.0714g toluene/g zeolite).

Fig. 8. Comparison removal amount ratio of benzene and toluene from zeolite with Brady model(initial concentration; ● 0.0714g benzene/g zeolite, □ 0.0714g toluene/g zeolite).

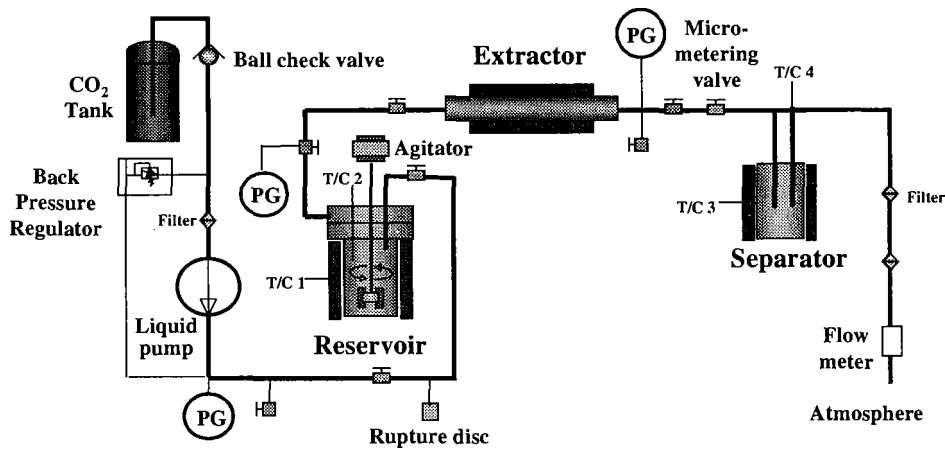


Fig.1.

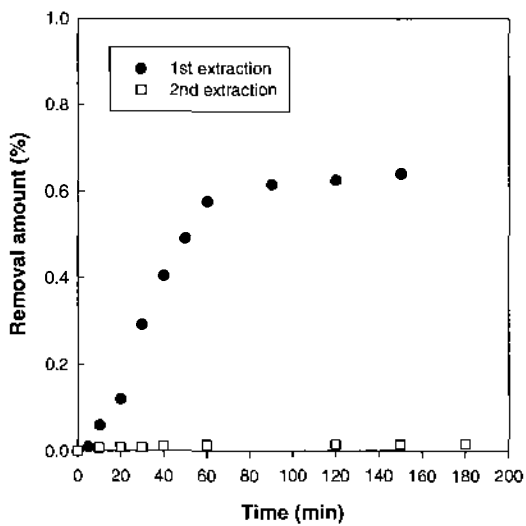


Fig.2.

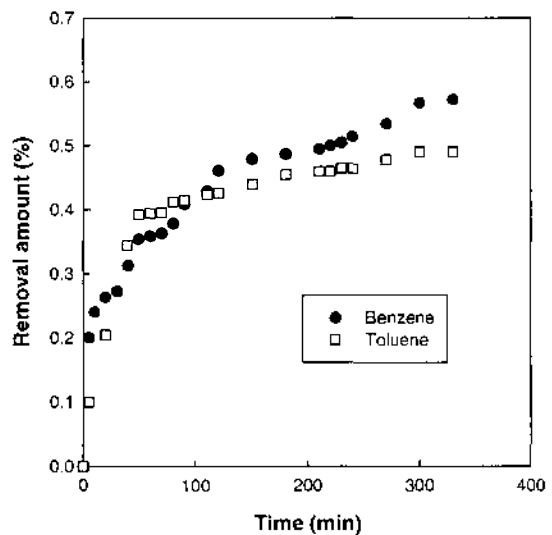


Fig.3.

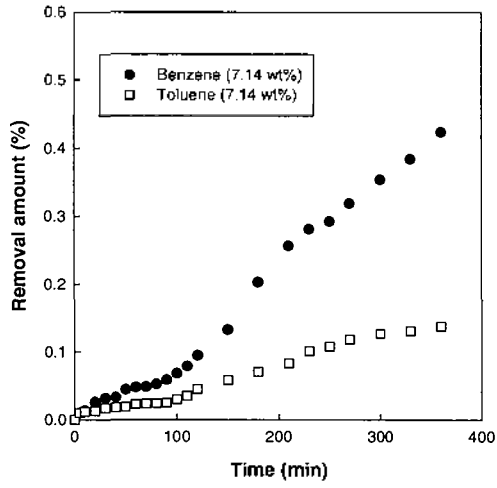


Fig. 4.

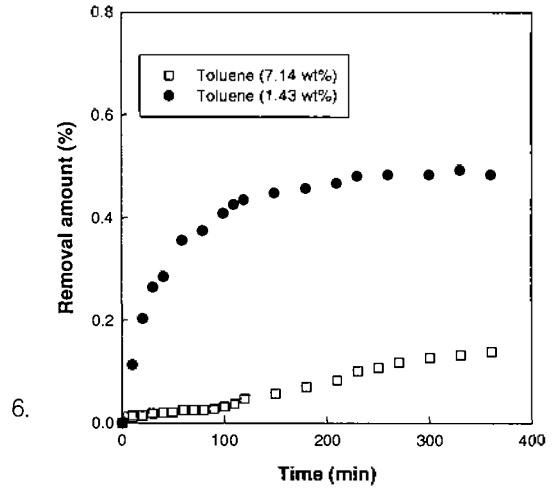


Fig. 7.

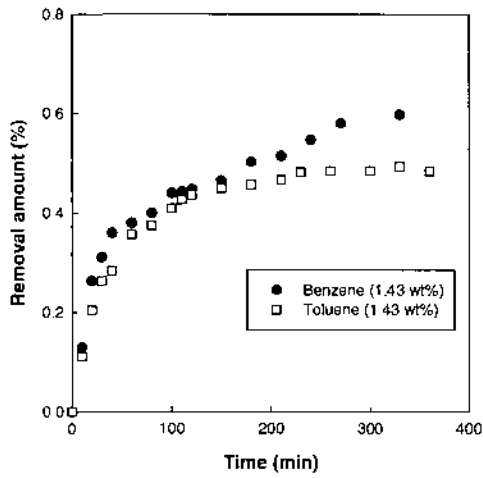


Fig. 5.

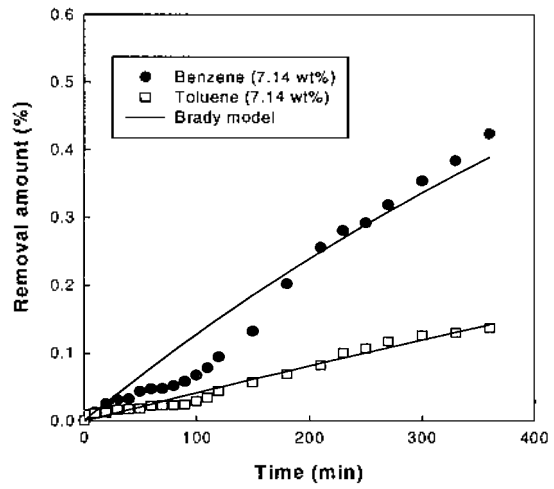


Fig. 8.

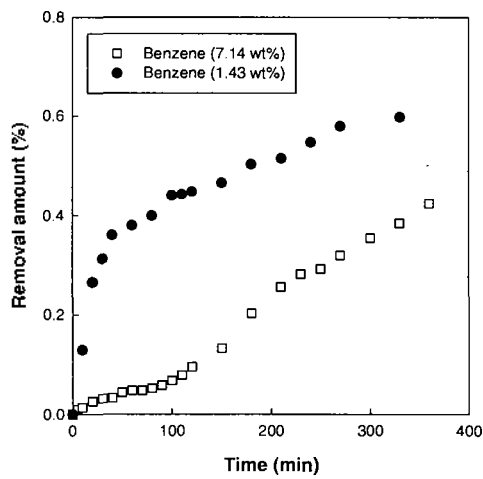


Fig.

Table 1. Comparison of solubility/elution vs. desorption/ kinetic process

Process	Solubility / elution process	Desorption / kinetic process
Extraction rate	direct proportion	little or no change
	inversely related to sample size	little effect of sample size
Extraction efficiency	depend on total volume of extraction fluid, regardless of time used	depend on extraction time than on the volume of fluid used
Analyte/ matrix interaction	weak(ex. spiked sample)	strong(ex. native sample)
Effective method	dynamic(flowing)	dynamic or static
Improving extraction efficiency	increasing analyte solubility by adjusting T, P or adding modifier	<ul style="list-style-type: none"> · grinding the sample · adding a modifier to disrupt analyte/matrix interactions · increasing T
Examples	<ul style="list-style-type: none"> · fat from potato chips · motor oil from a highly contaminated soil · highly contaminated sample 	<ul style="list-style-type: none"> · limonene from lemon peel · alkylbenzenes from polystyrene beads · slightly contaminated sample