

토양의 정화를 위한 초임계유체추출과 역류산화공정의 개발

이원경[†] · 유건상*

인성크로마텍(주), *안동대학교 응용화학과

Development of Supercritical Fluid Extraction Coupled with Counter Flow Oxidative Reaction for Soil Remediation

Won Kyoung Lee[†] and Keon Sang Ryoo*

Insung Chroma-tech CO, LTD, Injeong2-dong, Yangcheon-gu, Seoul, Korea
**Department of Applied Chemistry, Andong National University, 760-749, Korea*

Remediation of contaminated soils is a challenging task especially when contaminants are organic pollutants, which are toxic and persistent in the environment. Currently, thermal incineration is the most widely utilized technology for this purpose. This technology, while highly efficient, is, however, quite energy intensive and gives rise to a variety of toxic chemicals as by-products. Therefore, alternative approaches for soil remediation problem is the use of supercritical fluids to extract contaminants from the soil. Attractive properties of supercritical fluids for soil remediation are based on higher solute diffusivities and lower viscosities than liquid solvents. Although supercritical fluid approach is regarded as one of the most promising new technologies in the remediation of contaminated soils, it is often unsatisfactory due to the fact that a substantial energy input is required for the recompression of the fluid recycle to the operating condition; furthermore, a separate detoxification step is necessary for ultimate disposal of the contaminants. A costly recompression stage can be reduced by the use of adsorbent materials. The use of the granular activated carbon (GAC) for this purpose has been investigated in our laboratory to strip the extracted contaminants from the CO₂ stream. The GAC is highly advantageous alternative to other adsorbents because of a feasibility of regeneration as well as its ability to adsorb strongly a variety of organic compounds. In addition, the original adsorptivity of the GAC can be restored by an oxidative carbon regeneration process, called counterflow oxidative reaction (COR). The purpose of the work reported here is to explore and evaluate the applicability of SFE (based on CO₂) coupled COR process for (1) effective extraction of contaminants in soil matrix, (2) recycle of CO₂ and GAC, and (3) complete destruction and removal of the deposited contaminants on the GAC.

Key words: Supercritical fluid extraction, counterflow oxidation, soil remediation, organic pollutants

1. 서 론

최근 들어 고상으로 존재하는 환경매체의 정화에 대한 관심이 고조되면서 토양속의 많은 오염이 되어 있다는 것을 알게 되었다. 그래서 토양의 오염물질을 제거하기 위하여 많은 연구를 하고 있다. 이러한 오염물질 중 폴리염화바이페닐(PCBs; polychlorinated biphenyls) 및 유기염소계 잔류농약(organochlorine pesticide)은 지속성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)로 분류되어 있으며 이들 대부분은

일반적으로 독성이 강하며 자연환경에서 분해속도가 매우 느리기 때문에 생태계에 장기간 체류한다. 또한 지질에 대한 친화도가 커서 생물농축 단계를 통해 생체 내에 축적되어 결국은 내분비계를 교란하는 특징을 지니고 있어 내분비계 장애물질 (endocrine disrupting chemicals, EDCs)로도 알려져 있다. 이 외에도 PHAs, Dioxins Chlorinated Furans, Phenol, Hexachlorobenzene 등의 고비점 유기물을 들 수 있으며 처리 가능한 매체로는 토양, 폐 슬러지, 도시 분진, 고체 흡착제 등에 많이 분포되어 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
lee67@hanmail.net

유독성 물질의 매립에 의해 오염된 토양이나 유해성분을 함유한 고체폐기물을 처리하기 위해 현재 사용하는 전통적인 토양복원 기술 방법으로는 토양증기 추출법 (soil vapor extraction)이 있다. 수증기를 이용하여 토양에 잔류하는 휘발성이 큰 유기질 (VOC)을 추출하는 기술이나, 수증기의 제한된 용해력으로 낮은 수득율과 높은 열에너지가 소비된다. 토양 세척법 (soil washing treatment)은 정화대상 오염물질이 여타 방법으로 처리하기 곤란한 생물학적 난분해성물질이 오염되어 있을 경우 이용되나, 토양 복원 후 세척 유출수 (계면활성제, 산, 염기 등)가 생성되어 2차 처리가 요구되며 처리에 드는 비용이 과다하게 든다는 단점이 있다. 생물학적 방법 (bioremediation)은 미생물에 의해 분해가 가능한 유기질을 처리하는 기술로 광범위하게 오염되어 있는 토양에 효과적으로 적용할 수는 있으나, 생분해속도가 느리고 미생물이 주변 환경에 의해 커다란 영향을 받는다. 소각 오염토양의 유기질을 고온의 온도에서 연소시켜 분해하는 공정이나, 처리비용이 많이 들고 dioxin과 같은 독성유기질이 재생성 될 수 있다. 조금 더 진보 기술로는 초임계유체 추출 (supercritical fluid extraction)이 있다. 일반적으로 물질이 임계점 이상의 온도와 압력 하에 있을 때 초임계유체라 일컫는데, 초임계유체상태에서는 그 물질의 물리, 화학적 성질 즉 밀도, 점도, 용해도 등이 보통상태와 매우 다르게 변화한다. 이것은 액체와 유사한 높은 밀도, 즉 높은 용해력을 가졌으며, 기체와 유사한 높은 확산속도, 낮은 점도 및 낮은 표면장력을 가져 미세한 구조에도 빠르고 쉽게 침투하여 강력한 용해력으로 원하는 물질을 추출할 수 있다. 이러한 특성으로 인하여 잔류용매에 대한 우려를 배제할 수 있으며, 이산화탄소와 같이 저렴하고 비독성이며 비연소성 용매를 초임계유체의 용매로 사용하면 오염된 토양을 정화할 수 있는 기술로 적용할 수 있다. 하지만 고압 운전으로 인하여 안전에 유의하여야 하고, 장치를 설치하는데 초기 부대 시설 비용이 많이 들며, 추출된 오염원을 근본적으로 완전히 처리할 수 없어 보다 향상된 기술을 필요로 한다.

본 연구에서는 초임계 특성을 이용하여 정화된 토양 속에 폴리염화바이페닐 (PCBs; Polychlorinated biphenyls) 및 유기염소계 잔류농약 (organochlorine pesticide)를 넣은 후에 초임계 이산화탄소 추출 장치를 고안하였고 또한 이를 완벽히 제거하기 위하여 역류산화반응 장치 또한 고안하였다. 초임계유체 추출은 전형적인 정적추출과 동적추출 2가지 방식으로 나뉜다. 정

적 추출은 일정한 시간동안 머무른 후 시료중의 성분을 용해시켜 추출하는 방식이고, 동적추출은 초임계유체가 추출용기에 머무름 없이 연속적으로 이동하면서 시료중의 성분을 추출하는 방식이다. 이 2가지 방식 각각의 방법으로 추출효율을 평가하고, 2가지 방식을 혼용한 방법을 통하여 추출효율을 평가 하였다. 그리고 밀도변화와 평형시간에 따른 추출 효율을 평가하였다. 추출된 오염원을 근본적으로 제거하기 위하여 추출 후 활성탄에 흡착시킨 후 흡착된 활성탄을 역류산화반응을 통하여 처리하였다. 역류산화반응을 평가하기 위하여 온도와 활성탄의 질량감소를 통한 반응의 최적조건 설정 및 PCBs의 파괴 및 제거 효율 (destruction and removal efficiency, DRE) 그리고 활성탄의 물리, 화학적 변화 등을 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 시료와 시약

생토 (native soil)는 경북 안동지역의 한 농가에서 채취하여 100°C의 오븐에서 24시간 동안 탈수시킨 후 체 (sieve)로 걸러 20~40 mesh 사이의 생토 입자만을 선택하여 본 연구의 시료로 사용하였다. 생토속에 폴리염화바이페닐 (PCBs; Polychlorinated biphenyls) 및 유기염소계 잔류농약 (organochlorine pesticide)이 있을 수 있으므로 acetone과 methyl chloride를 사용하여 clean-up하였다. 생토에 첨가된 PCB congener는 IUPAC 번호가 77 (3,3',4,4'-PCB), 96 (2,2',3,6,6'-PCB), 126 (3,3',4,4',5-PCB), 114 (2,2',3,4,6,6'-PCB), 176 (2,2',3',4,6,6'-PCB)와 유기염소계 잔류농약 (organochlorine pesticides)은 Lindane, 4,4'-DDT, Heptachlor, Aldrin, Endrin, Dieldrin은 Accustandard Inc., USA로부터 구입하였다. 추출 및 표준용액 조제용 용매 (n-Hexane, Aceton, MTBE, Acetonitile, Dichloromethane)는 모두 잔류농약분석용을 사용하였다. 초임계에서 추출된 시료를 Trap 하기 위하여 사용된 활성탄 (Darco 20~40 mesh)은 Aldrich사로부터 구매하여 증류수로 세척한 후 110°C 오븐에서 24시간동안 탈수시킨 후 건조기에 저장하였다. 역산화반응에 사용된 O₂와 초임계추출용매로 사용한 CO₂는 99.999%인 초고순도로 (주) 명신 종합가스로부터 구입하여 사용하였다.

2.2. 기구와 장치

정적 및 동적 초임계 CO₂ 추출장치(SFE), 정적추출

(static extraction)과 동적추출 (dynamic extraction)방식으로 동시에 사용할 수 있는 추출장치를 설계하여 실험실 규모로 제작하였다(Fig. 1~2). 추출용기 (extraction vessel)는 사용 온도 및 압력이 500°C 400 atm까지 견딜 수 있도록 스테인리스 스틸 (SS316, Monel, Hastelloy)을 사용하였다. CO₂의 임계온도는 자체 제작한 Heater와 controller를 사용하여 조절 하였다. 압력은 공기로 구동되는 Gas booster (DEL 75-1, Maxpro Technologies, Inc, Germany)를 이용하여 조정하였다. 추출된 시료를 회전증발 농축기를 사용하여 농축 후 분석을 위해 가스크로마토그래프/전자포획검출기 (GC/ECD)를 사용하였다.

역류산화반응장치(Fig. 3) 반응기의 재질은 22 mm의 내경과 25 cm의 길이를 가지는 원통형 석영관으로 제작하여 SS316로 만든 O-ring 뚜껑을 석영 관 위와 아래에 부착시켰다. 위쪽은 구리선을 이용하여 산소 실린더에 아래쪽은 배출되는 가스를 포집할 수 있는 cold-trap를 설치하였다. 그리고 들어오는 산소의 양을 조절하기 위하여 metering valve와 flow meter를 사용하여 조절하였다.

2.3. 실험방법

초임계 CO₂에 의한 토양중 PCBs 및 유기염소계 잔류농약은 Fig. 4와 같은 순서로 행하였다. 우선 추출용

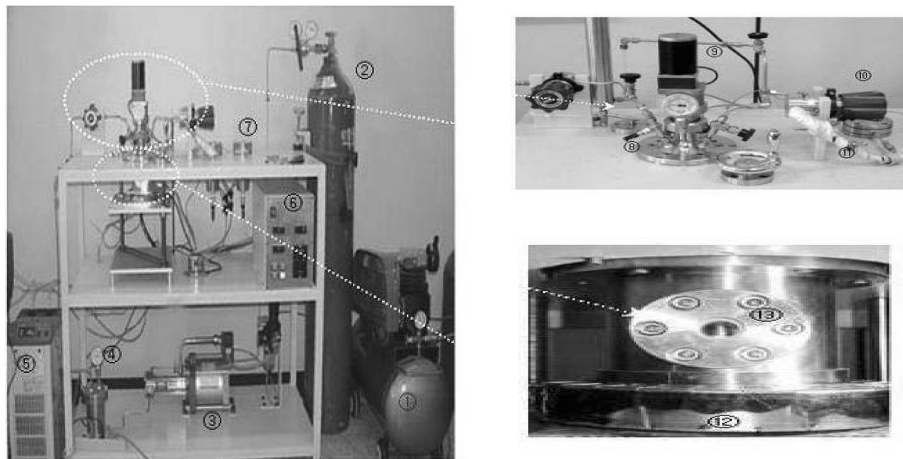


Fig. 1. Schematic representation of the head-space supercritical fluid extraction apparatus. ① Compressor, ② CO₂ Gas, ③ Gas booster, ④ Surge tank, ⑤ Temperature circulator, ⑥ Temperature controller, ⑦ Cold trap, ⑧ Heas-space extraction vessel, ⑨ Magnetic Surrer, ⑩ Back pressure regulator, ⑪ Heater&needle valve, ⑫ Heater ⑬ Window.

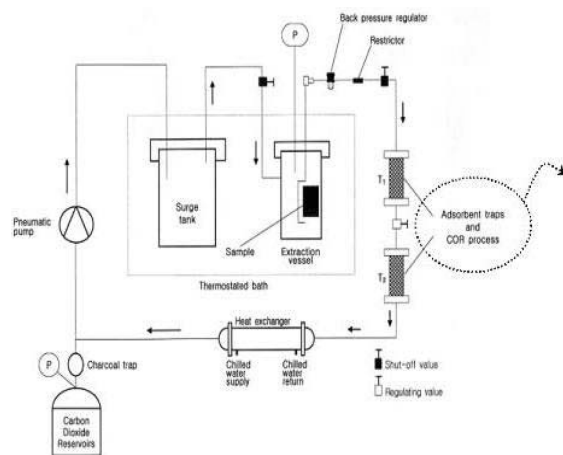


Fig. 2. Schematic diagram for a hybrid SFE/COR process based on Closed loop system.

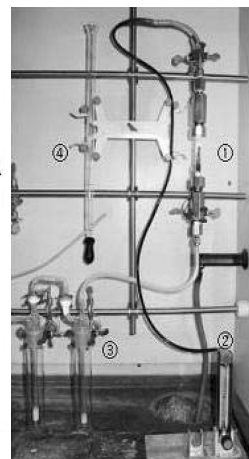


Fig. 3. Schematic diagram of COR reactor. ① COR reactor, ② Elowmeter, ③ Impinger trap, ④ Bubble meter.

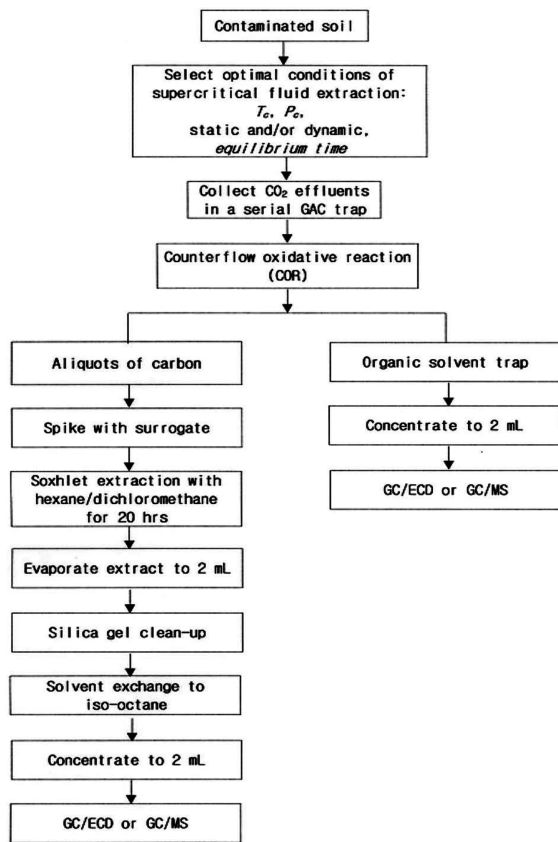


Fig. 4. Flow schematic of experimental protocol.

기 안에 생토 시료 약 10 g을 넣은 후 알고 있는 농도의 PCBs와 유기염소계 잔류농약이 혼합된 시료를 마이크로 실린지를 사용하여 생토에 가하였다. 이후 초임계 CO₂를 추출용기 안에서 30분 동안 추출용기에 머무르게 하였다. 이때 온도는 40°C, 압력은 각각 1130, 1360, 1996 psi를 유지하여 이때 밀도를 약 $d = 0.25, 0.5, 0.75$ 이다. 그리고 동적추출 (dynamic extraction)방식을 이용하여 30분 동안 일정한 flow와 압력의 미세조정을 통하여 CO₂를 배출 시켰다. 정적추출을 위하여 임계압력의 유지는 BPR(back press regulator)와 relief control valve를 사용하여 조절 하였다. 또한 일정한 flow를 유지하기 위해서 needle valve와 BPR(back Press regulator)과 SS316 1/16'를 사용하여 이를 조절 하였다. 일정한 평형시간을 유지한 뒤 그리고 일정시간동안 같은 Flow를 유지하면서 추출용기로부터 배출되는 CO₂는 약 -20°C가 유지되는 cold Trap 속에 40 ml의 MTBE (methyl tert-butyl ether)를 통과하

도록 하였다. 이때 갑자기 기화되면서 CO₂가 고체화되는 것을 막기 위하여 cold trap를 통과하기 전에 SS316 1/16' tubing을 heater를 사용하여 약 100°C정도를 유지 하였다. 정적추출계 추출 방식으로 추출된 시료와 다시 동적 추출방식으로 추출된 시료를 각각 분석 한 뒤에 다시 이를 합하여 계산하였다.

역류산화반응, 위에서 추출실험을 통하여 활성탄에 흡착되어 있는 활성탄을 석영관에 충전한 후 유량계 (flow meter)를 이용하여 실린더에서 나오는 유출속도를 1분당 100~500 ml 범위로 조절하였다. 그런 후 불꽃이 자발적으로 생성 될 때 까지 활성탄을 프로판 토치(propane torch)로 점화하였다. 불꽃이 활성탄을 태우면서 이동하는 불꽃의 온도는 K type thermocouple probe를 이용하여 온도 조절기(temperature controller)로 측정하였다. 불꽃이 활성탄 층 맨 꼭대기에 도달하였을 때 ball valve를 용하여 불꽃의 이동을 정지 시킨 후 활성탄을 수거하여 활성탄의 질량손실을 측정하였다. 활성탄에 잔류하고 있는 PCBs 분석을 위해 활성탄에 surrogate (tetrachloro meta xylene)를 첨가한 후 n-hexane/acetone(1:1 V/V%) 혼합용액을 사용하여 추출(soxhlet extraction)하여 실리카겔 컬럼에 도입한 후 회전증발기와 N₂를 사용하여 1 ml까지 농축하였다. 그리고 역산화반응을 통해 생성된 gas속의 생성된 2차 생성물을 측정하기 위해 Cold-Trap 속의 50 ml MTBE를 통과 시킨 후 1 ml로 농축 하여 GC/ECD로 측정하였다.

PCBs 및 유기염소계 잔류농약의 분석. 정량 및 정성의 수치의 결정은 전자포획검출기 (ECD)가 장착된 GC (Thermo Electron TRACE GC 2000, Italy)를 이용해 수행하였다. 각각의 PCB와 유기염소계 잔류농약의 분리는 30 m length × 0.25 mm I.D 용용실리카 컬럼 (DB 5, Supelco Inc, Bellefonte PA)을 사용하였다. GC는 2단계 온도상을 통하여 온도프로그램화 하였다. 첫 번째 온도상승단계는 10°C/min로 80°C부터 180°C로, 두 번째 단계는 3°C/min의 상승속도로 260°C까지 온도를 증가하였다. 운반가스로는 아르곤에 10%의 메탄이 섞여 있는 혼합기체를 사용하였다. PCB congener 및 유기염소계 잔류농약의 크로마토그래피 피크들의 내부표준물질 PCBs (pentachlorobenzene)의 상대 머무름 시간에 의해서 확인하였다. 분리된 각각의 시료들의 정량은 검정곡선과 상대적인 피크면적을 비교하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 5는 추출하기전의 PCBs와 유기염소계 잔류농약을 초임계유체 CO₂법의 상대적인 추출효율을 측정하기 위하여 토양 속에 PCB congeners (IUPAC Number 96, 77, 176, 126, 114)와 유기염소계 잔류농약 (Lindane, Heptachlor, Aldrin, Dieldrin, Endrin, 4,4'-DDT)을 첨가하여 1 ml MTBE에 희석시켜 GC/ECD로 측정된 결과 크로마토그램 이다.

정적추출 방식 (static extraction method)을 이용한 초임계 CO₂ 추출을 바탕으로 한 토양 중의 PCBs와 유기염소계 잔류농약의 분석결과이다.

Fig. 6은 정적추출 (static extraction)방식을 10분간 magnetic stirrer를 이용하여 교반시켜 추출한 후 Cold-Trap의 MTBE을 지나 CO₂와 PCBs 및 유기염소계 잔류농약을 분리시켜 1 ml로 농축 후 GC/ECD로 측정된 크로마토그램이다. 추출조건을 보면 임계온

도는 40°C 임계압력은 압력은 각각 1130, 1360, 1996 psi를 유지하여 이때 밀도를 약 0.25, 0.5, 0.75이고 Fig. 7의 크로마토그램은 초임계상태의 조건, Head-space extraction vessel의 온도는 40°C이고 압력은 약 2000 psi이고 이때 밀도는 d = 0.75 이었다.

정적초임계유체 방식에 의한 토양 중 추출은 각각 3번 행하였고 각 PCBs와 유기염소계 잔류농약의 % 회수율(percent recovery)과 상대편차 (standard deviation)의 결과 Table 1에 나타내었다. 결과를 보면 평균 회수율은 약 59%에서 74%까지의 범위를 보였으며 이때 실험의 조건 40°C 1200 psi에서 2000 psi까지 압력을 변화하여 이때조건인 밀도가 d=0.25의 상태에서는 평균 58%의 회수율을 보였으나 밀도가 가장 큰 d=0.75의 조건에서는 74% 이상의 회수율을 보였으며 이는 밀도에 따라 회수율이 증가함을 알 수 있었다. 표준편차는 각각 PCBs나 유기염소계 잔류농약의 구조와 상관없이 약 6% 이내로 분석을 신뢰할 수 있는 정

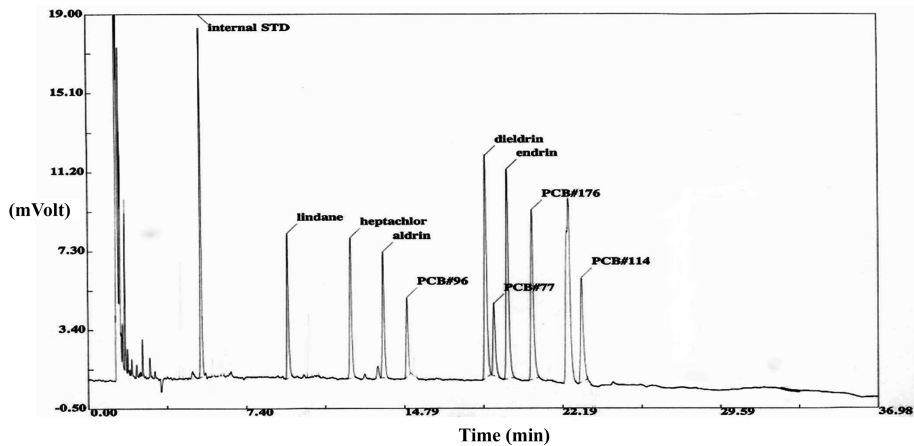


Fig. 5. GC chromatogram of each PCB and organochlorine pesticide spiked in soil.

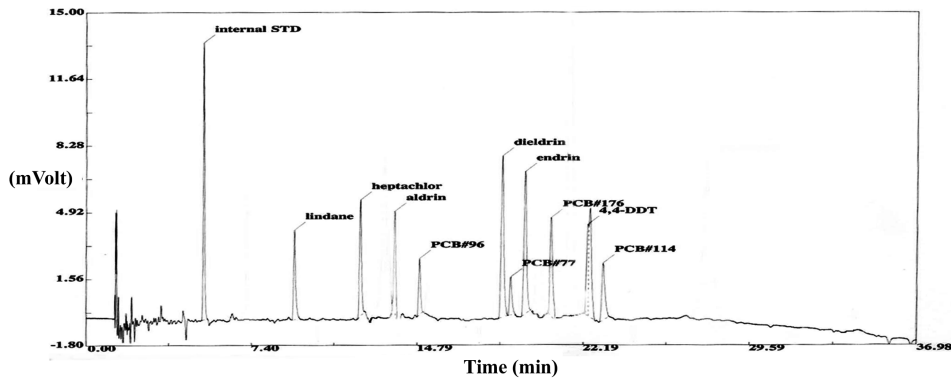


Fig. 6. GC chromatogram of PCBs & OCPs extracted from soil by SFE at 40°C, 2000 psi (static extraction method).

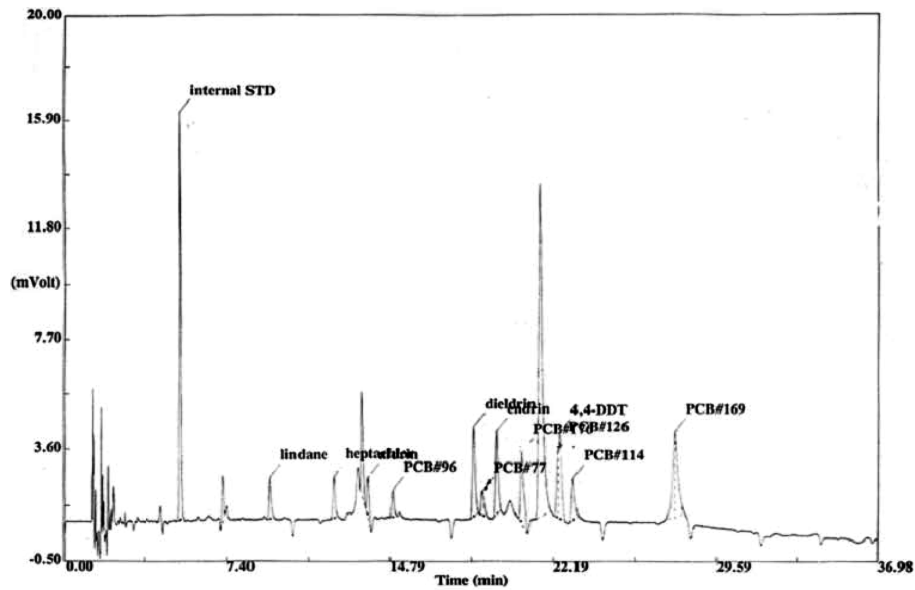


Fig. 7. GC chromatogram of PCBs & OCPs extracted from soil by SFE at 40°C, 2000 psi (dynamic extraction method).

도의 값을 보였다.

정적추출 방식 (static extraction method)을 이용하여 추출한 후 동적추출 (dynamic extraction)방식을 이용한 초임계 CO₂ 추출을 바탕으로 토양 중의 PCBs와 유기염소계 잔류농약의 분석결과이다.

Fig. 7의 정적추출 방식을 이용하여 추출한 후 다시 CO₂로 다시 압력을 가 한 후 10분간 추출 하여 Cold Trap의 MTBE 속에 녹은 PCBs와 유기염소계 잔류농약을 1 ml로 농축 후 GC/ECD로 측정하여 나타낸 크로마토그램이다. 이때 초임계상태의 조건은 Head-space

extraction vessel의 온도는 40°C이고 압력은 약 2000 psi이고 이때 밀도는 $d = 0.75$ 을 유지하였고 일정한 속도로 CO₂를 배출시켜 주었다.

정적추출 방식 (static extraction method)을 이용하여 추출한 것과 정적추출을 한 후 다시 한번 동적추출 (dynamic extraction)방식으로 추출한 것을 합하여 측정하였다. 이 실험을 3번 반복하였다. 그리고 PCBs와 유기염소계 잔류농약의 % 회수율 (percent recovery)와 상대편차 (standard deviation)를 Table 2에서 나타내었다. 결과 초임계상태의 밀도에 따라 86%에서 99%

Table 1. Percent recovery of PCBs & organochlorine pesticides from soil using supercritical CO₂ extraction with static method at different density (0.25, 0.50, and 0.75 g/m³).

Selected chlorinated organic compounds	% recovery (40°C, 1200 psi)	% recovery (40°C, 1500 psi)	% recovery (40°C, 2000 psi)
	static + dynamic Equi. time; 10 min X ± SD	static + dynamic Equi. time; 10 min X ± SD	static + dynamic Equi. time; 10 min X ± SD
Lindane	59.8 ± 6.6	71.1 ± 6.3	69.2 ± 7.8
Heptachlor	69.2 ± 2.8	76.6 ± 7.5	79.7 ± 6.7
Aldrin	68.7 ± 5.1	73.2 ± 6.5	76.2 ± 6.8
PCB (# 96)	69.2 ± 6.6	73.7 ± 5.5	77.5 ± 8.9
Dieldrin	60.6 ± 6.7	69.3 ± 5.2	72.0 ± 6.2
PCB (# 77)	50.0 ± 7.2	63.8 ± 4.8	66.5 ± 5.5
Endrin	56.0 ± 7.7	66.6 ± 6.8	72.7 ± 6.2
PCB (# 176)	59.1 ± 5.6	69.7 ± 8.5	74.2 ± 5.9
4,4'-DDT	57.6 ± 7.3	66.9 ± 2.6	72.8 ± 5.2
PCB (# 126)	58.3 ± 7.7	67.9 ± 3.8	74.4 ± 5.6
PCB (# 114)	51.9 ± 6.3	66.3 ± 3.5	70.9 ± 5.5

Table 2. Percent recovery of PCBs & organochlorine pesticides from soil using supercritical CO₂ extraction with *static/dynamic* method at different density (0.25, 0.50, and 0.75 g/m³).

Selected chlorinated organic compounds	% recovery (40°C, 1200 psi)	% recovery (40°C, 1500 psi)	% recovery (40°C, 2000 psi)
	static + dynamic Equi. time; 10 min X ± SD	static + dynamic Equi. time; 10 min X ± SD	static + dynamic Equi. time; 10 min X ± SD
Lindane	86.2 ± 5.6	90.5 ± 7.1	91.5 ± 5.3
Heptachlor	96.2 ± 1.3	93.1 ± 8.5	97.8 ± 2.7
Aldrin	96.6 ± 2.2	92.5 ± 4.4	97.3 ± 3.3
PCB (# 96)	93.8 ± 4.0	96.3 ± 4.5	98.1 ± 2.3
Dieldrin	98.4 ± 1.0	94.7 ± 4.8	95.1 ± 3.0
PCB (# 77)	92.7 ± 4.9	92.2 ± 1.1	92.9 ± 4.8
Endrin	92.7 ± 4.2	91.9 ± 4.2	97.2 ± 3.0
PCB (# 176)	98.4 ± 1.1	95.8 ± 5.1	99.2 ± 1.0
4,4'-DDT	97.2 ± 1.6	92.2 ± 3.2	98.3 ± 2.5
PCB (# 126)	98.6 ± 1.1	93.6 ± 5.3	99.1 ± 1.1
PCB (# 114)	94.5 ± 3.4	92.6 ± 4.1	99.0 ± 1.0

이상의 매우 좋은 %회수율을 얻을 수 있었다. 밀도가 높을수록 5-10%정도 높은 %회수율을 볼 수 있었다. 표준편차는 각각 PCBs나 유기염소계 잔류농약의 구조와 상관없이 약 5% 이내로 분석을 신뢰할 수 있는 정도의 값을 보였다.

결국 정적방식에서 약 60-70%를 추출이 되었고 동적 추출에서 약 30-40%정도가 추출되었음을 알 수 있었다.

초임계 유체로부터 추출 후 활성탄에 흡착된 PCBs와 유기염소계 잔류농약이 역류산화반응을 하는 동안 얼마나 제거되는 가를 실험 하였다. 활성탄에 흡착시킨 PCBs와 유기염소계 잔류농약(OCP)의 중량비는 1%이었다. PCBs와 유기염소계 잔류농약의 제거 효율은 역류산화반응 과정에서 산소흐름 속도는 350 ml/min로 일정하게 유지하였다. PCBs와 유기염소계 잔류농약의 제거 효율은 역류산화반응 처리 이전과 이후의 상대 농

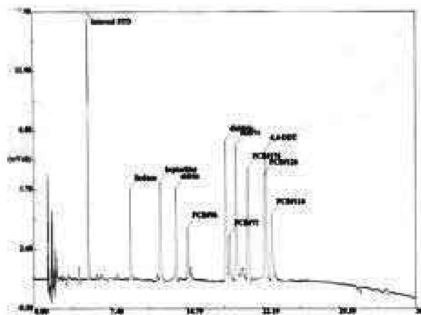


Fig. 8. GC chromatogram of PCBs & OCPs adsorbed on GAC.

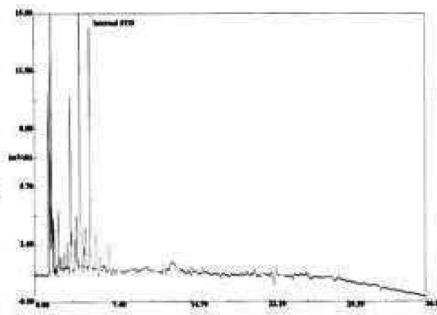


Fig. 9. GC chromatogram of PCBs & OCPs in GAC after COR process.

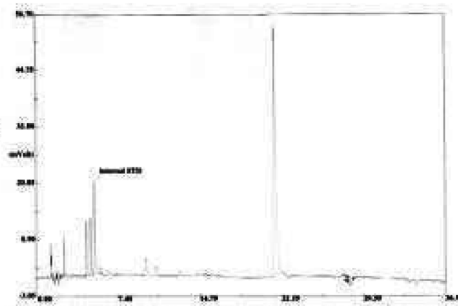
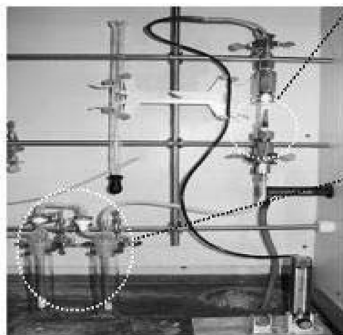


Fig. 10. GC chromatogram of PCBs & OCPs in impinger traps after COR process.

역산화반응 처리 이전과 이후의 실험 결과의 대부분 (99.99% 이상)이 위 실험조건에서 제거되었으며 역산화 반응으로 인해 생성된 gas속의 2차 오염물질이 생성되었는지 여부는 Fig. 10에서 보는 바와 같이 다이옥신과 같은 2차 생성된 물질은 없었다. 이러한 결과는 궁극적으로 높은 불꽃 온도(1300°C 이상)에 기인한다고 하겠다. 결과적으로 열에 매우 안정한 PCBs 및 유기염소계 잔류농약을 제거하거나 파괴하는데 역류산화반응이 매우 효율적이라 하겠다.

그리고 활성탄의 재생 여부를 파악하기 위하여 활성탄의 중량실과 표면의 구조적인 변화와 이에 따른 표면적의 변화에 대해 실험하였다.

활성탄의 중량손실은 활성탄의 평균수명을 결정하는 중요한 인자로서 되도록 재생 중에 흡착된 시료만 제거하고 활성탄 손실의 양을 적게 하여 흡착공정에 반복하여 재사용 하는 것이 경제적으로 큰 이익이 된다. 일반적으로 고열재생방법으로는 산소의 흐름속도를 통제할 수 없어 과도한 산소로 인해 상당량의 활성탄이 손실된다고 알려져 있다. 역류산화반응에 의한 폐활성탄 재생방법도 고열재생 방법과 같이 활성탄과 산소에 의한 연소반응으로 필연적으로 활성탄의 중량감소가 일어나지만, 감소되는 양은 일정한 시간동안 반응기에 주입되는 산소의 흐름속도나 연소 반응에 참여하는 산소의 전체 양(일정한 직경과 길이로 반응기에 충전되어 있는 활성탄을 태우면서 위로 이동하는 불꽃의 속도×시간)에 크게 의존한다. 그러하여 역류산화반응에 의한 유기염소계 화합물이 제거된 활성탄 재생 시 산소의 흐름속도를 적게하여 많은 양의 활성탄이 감소되지 않도록 하는 것이 바람직하다. 예상 한 대로, 활성탄 중량감소의 정도는 Fig. 11에서 보는바와 같이 반응기에 주

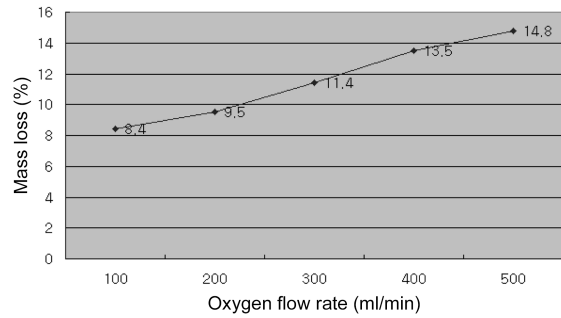


Fig. 11. The effect of oxygen flow rate on mass loss of GAC during counterflow oxidation.

입되는 산소의 흐름속도를 감소시키면 감소하였고 증가시키면 증가되는 경향을 보였다.

활성탄의 표면구조 변화를 보면 활성탄을 1번 태웠을 때와 여러 번 태웠을 때의 변화를 관찰하기 위해 태우지 않은 활성탄과 역류산화 반응으로 3번에 걸쳐 태운 후 주사현미경을 이용하여 1,500배 비율로 확대하여 비교하였다. Fig. 12에서 보는바와 같이 신탄의 표면은 비교적 부드럽고 매끄러웠으나, 여러 번 반복하여 재생시킨 활성탄의 경우에는 입자표면이 열에 의해서 균열이 일어나 스펀지와 같은 모양으로 바뀌었으며 비록 마이크로 동공(micropore)은 관찰 할 수 없었으나 마이크로 동공(micropore)이 확장되어 있는 것을 발견할 수 있었다. 마이크로 동공의 역할이 흡착질 분자를 마이크로 동공으로 신속하게 운송하는 기능을 담당하기 때문에 여러 번 태운 활성탄의 경우 흡착 공정 시 흡착시간을 단축시킬 수 있는 긍정적인 면이 있으나, 부정적인 입장에서 볼 때 열에 의해서 입자 표면이 균열이 된다는 것은 입자의 강도가 점차 약해진다

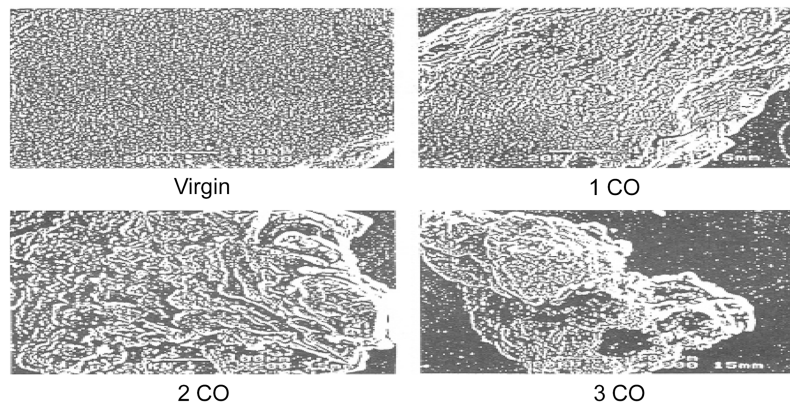


Fig. 12. Scanning electron micrographs (SEMs) of virgin and 1,2,3 counterflow oxidation cycle (200×magnification).

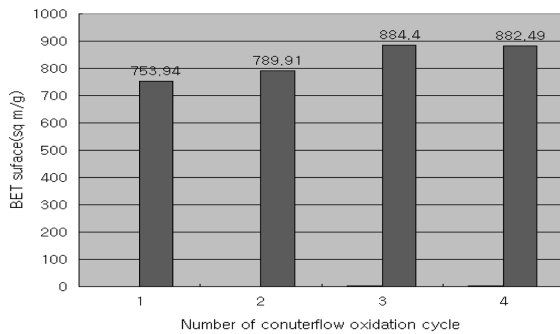


Fig. 13. BET surface area by number of counterflow oxidation cycle.

는 것이며 이는 흡착과정 시 재생 활성탄이 태우지 않은 활성탄에 비해 쉽게 부서질 수 있는 단점을 보인다 고 하겠다.

하지만 활성탄과 재생한 활성탄의 표면적을 비교해 보면 활성탄의 흡착능력을 평가할 수 있다. 활성탄에 의한 흡착은 본질적으로 활성탄 표면에 흡착질의 접촉과 그곳에서 상호간의 물리적인 분자간 힘 (Van der Waals force)에 의해 결정된다. 그리하여 활성탄의 흡착 표면적이 얼마가 되는가에 달려 있다. Fig. 13의 역류산화반응 전 표면적의 값은 753.91 m²/g 이었으나 한번 역산화반응을 통해 비표면적이 증가(789.91 m²/g)한 이후 거의 동등한 값을 유지 하였다. 이와 같은 현상은 역류산화반응을 거친 후 활성탄의 경우 흡착되었던 PCBs 및 유기염소계 잔류농약이 역산화반응을 통하여 모두 제거되었음을 의미하고, 이 후 비표면적의 값이 거의 변동이 없음을 통하여 더 이상 제거되지 않음을 알 수 있고 결국 모두 PCBs 및 유기염소계 잔류농약이 완전히 제거되었음을 알 수 있었다. 그리고 비표면적이 변하지 않음으로써 흡착능력에도 크게 변화가 없음을 알 수 있다. 이것으로 역류산화반응을 통하여 활성탄을 재활용할 수 있다는 것을 추정할 수 있다.

5. 결 론

토양 시료 중에 존재하는 내분비계교란물질인 PCBs와 유기염소계 잔류농약을 추출 및 제거 실험을 하며 다음과 같은 결과를 얻었다. 압력과 온도 변화시켜 밀도를 변화하여 추출하면 PCBs 및 유기염소계 잔류농약을 99% 이상 추출할 수 있었다. 일정한 온도에서 이산화탄소의 압력이 높아지면 제거효율이

밀도(0.25, 0.5, 0.75)에 따라 증가함을 알 수 있었다. 그리고 정적초임계방식으로 평균 60%의 추출효율을 나타내었고 정적초임계 방식과 동적초임계방식을 동시에 사용하면 99%이상의 높은 추출효율을 볼 수 있었다.

초임계유체를 이용하여 추출 후 활성탄에 흡착시켜 역산화 반응을 통하여 활성탄에 흡착된 PCBs와 유기염소계 잔류농약을 제거하는 실험을 통해 99.99% 이상 제거되었음을 알 수 있었고 반응 후 남은 활성탄을 추출하여 측정결과 2차 오염물질이 생성되지 않음을 알 수 있었다. 그리고 역산화반응전과 반응후의 활성탄의 무게와 전자현미경을 이용하여 표면의 구조와 표면적을 조사한 결과 약간의 중량손실을 있었으나 활성탄의 물리 화학적인 흡착효율은 크게 변화가 없음을 알 수 있었다. 이로서 토양속의 유기염소계 잔류농약과 PCB를 초임계유체와 역산화반응 장치를 이용하여 완벽하게 제거가 된 것을 실험을 통하여 알 수 있었다.

토양정화를 위해 개발된 순환식 고리 시스템에 의거한 초임계유체 추출/역산화반응 복합공정을 통하여 PCBs 및 유기염소계 잔류농약의 추출을 위해 기존에 사용된 용매로 인한 2차오염과 역산화반응을 통하여 근본적인 물질을 제거함으로써 2차, 3차의 오염을 방지할 수 있고 역산화반응 후 사용된 활성탄을 재활용함으로써 보다 경제적이고 친환경적인 시스템이라 하겠다.

참고문헌

- Supernant, N., Nunno, T., and Krawell, M., 1988, "Hanloganated organic containing waste treatment techoolgies", Chap 8, Noyes Data Corp., Park Ridge, New hersey.
- Hills, J. W., and Hill, H. H., *Anal. Chem.*, 1992, 63, 2152-2153.
- Wright B. W. and Smith, R.D., 1986, "Supercritical fluid extraction of particulate and adsorbent materials", U. S. EPA/600/S4-86/017, June, 1-4.
- Langenfeld, J. J., Hawthone, S. B., Miller, D. J., and Pawliszyn, *J. Anal. Chem.*, 1993, 65, 338-344.
- Hawthone, S. B., Langenfeld, J., Miller D. V., and Burford, M. K., *Anal. Chem.*, 1992, 64, 1614-1622 ()
- Ergun, S., Menster, M., 1965, *Chemistry and Physics of Carbon Vol. I*, p.204, Marcel Dekker.
- Rodman, C. A., Shunney, E. L., *Water Waste Eng.*,

- 1971, E-18.
8. Safe, S., *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 1986, 26, 371.
9. Majewski, W., Mengal, P., Perrut, M., and Ecalard, J. P., 1994, Supercritical fluid fractionation of butter oil In "Supercritical fluid processing of food and biomaterials" S. S. H. (ed) Blackie Academic & Professional, New York p.123.
10. Peng, D. Y., Robinson D. B., *AIChE J.*, 1977, 23, 137
11. David, A. H., *Chem. Eng.* 1979, 21, 185
12. Ruggeri, B. Tundo, P. Tumiatti, W. *Chem. Eng. Sci.* 1990, 45, 2687.