

## 제 3 장 추 출

### 3-1. 추출의 정의

추출(extraction)이란 고체 또는 액체 형태의 원료중에 함유된 가용성 성분을 용제로 용해하여 분리하는 조작이다. 추출의 종류에는 원료의 상태에 따라 고-액 추출(침출)과 액-액 추출(추출)이 있다.

(1) 고-액 추출(leaching) ; 원료가 고체인 경우

(예) 보오크사이트에 함유된 알루미늄을 황산에 의해 추출.

(2) 액-액 추출(liquid-liquid extraction) ; 원료가 액체인 경우

(예) 초산 수용액에 함유된 초산을 벤젠에 의해 추출

### 3-2. 추출 공정

추출의 원료를 추료라고 하며 고체 또는 액체 형태이다. 추료(feed)는 추제(extraction solvent)에 가용성이 있는 성분인 추질(solute)과 가용성이 없는 기타 성분(inert material)으로 구성된 혼합물이다. 추제(extracting solvent)를 사용하여 이 혼합물로부터 추질을 선택적으로 분리해 내는 것이 추출 공정의 목표이다. 가용성이 없는 기타 성분(inert material)은 몇 가지 물질이 모여 이루어진 다성분계일 수도 있으나 가장 간단한 경우는 단일 물질로 구성되어 있으며, 이때 추료는 2성분계를 이룬다. 이 2성분계에 제 3의 성분인 추제를 가한다. 추제로 사용되는 물질은 추료를 구성하는 2성분 중 추질을 선택적으로 용해하는 능력을 가지고 있어야 한다. 즉, 추출은 추료 중에 있는 성분들이 추제에 대한 용해도에서 차이가 있는 것을 이용한다. 추료에 추제를 가하면 물질전달 현상에 의해 추질이 추료로부터 추제쪽으로 용해되어 추료는 추질을 상당량 잃어버리고 추료는 추잔상(raffinate)을 형성한다. 추제의 일부는 추잔상에 녹아 있게 된다. 상당량의 추질을 용해한 추제는 추출상(extract)을 형성한다.

추출이 끝난 후 추제에는 추질이 주로 용해되어 있고 추질 이외의 성분은 상대적으로 아주 적은 양만이 녹아 있게 된다. 즉, 추출 후 추제에 녹아 있는 추질과 추질 이외의 성분의 질량비(추질 질량/추질 이외의 성분의 질량)가 추출 전에 비하여 훨씬 커진다. 이것이 추출이 선택성이 있는 분리 공정(selective separation process)이 되는 기본 원리이다. 추질이 추료로부터 추제로 용해되는 과정은 추질의 물질 전달 현상이므로 그 속도를 빠르게 하기 위해서는 추질과 추제의 접촉 면적을 증가시켜야 한다. 이를 위해서 교반을 시켜 액체 입적(drop)의 크기를 작게 하던가 접촉을 용이하게 하는 충전탑이 이용된다. 이러한 접촉 과정은 추출상 내의 추질의 양과 추잔상에서 추질의 양이 상평형에 이를 때까지 충분한 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.

초산 수용액에 함유된 초산을 벤젠에 의해 추출하는 추출 공정의 개념도(그림 3-1)를 그리면 다음과 같다.

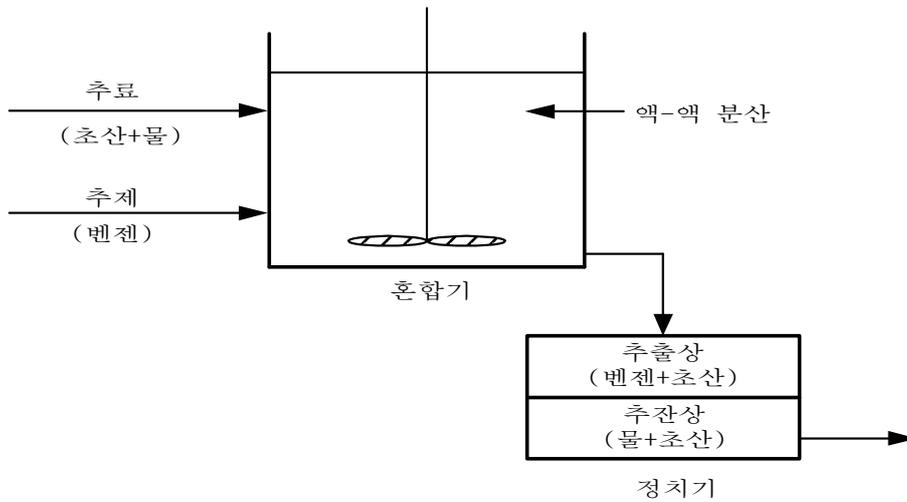


그림 3-1. 추출공정의 개념도

위의 개념도에서 추출상(extract)에 섞여 있는 추제(벤젠)와 추질(초산)은 보통 증류에 의해 분리된 후 추제(벤젠)는 회수하여 재 사용된다.

추출이 용해도의 차이를 이용한 분리 공정이라고 해서 추제가 추질을 용해하는 능력(용해도)이 추료중에 있던 원용매(원료중의 용매)가 추질을 용해하는 능력에 비해 반드시 커야 하는 것은 아니다. 예를 들어, 초산-물의 2성분계에서 초산을 벤젠으로 추출하는 경우, 벤젠에 의한 초산의 용해도는 오히려 물에 의한 초산의 용해도 보다 낮다. 그럼에도 불구하고 벤젠을 사용하여 초산을 추출할 수 있는 것은 벤젠의 초산에 대한 선택도(selectivity) 때문이다. 즉, 벤젠은 물에 비하여 초산을 훨씬 선택적으로 용해시키기 때문에 초산과 물을 분리하는 능력을 갖고 있다.

위 개념도에서 추료(초산+물)에 추제(벤젠)가 가해졌을 때 초산-물-벤젠의 3성분계(tertiary system)가 형성된다. 추출이 이루어지기 위해서는 이 3성분계가 추출상과 추잔상으로 상분리가 이루어져야 하지만 모든 조성에서 상분리가 이루어지는 것은 아니다. 추질(초산), 원용매(물), 및 추제(벤젠)의 3성분의 혼합 비율에 따라 세 성분 전부가 용해되어 균일한 단일 액상(single phase)을 나타내는 경우와 추출상과 추잔상의 두 개의 상으로 분리 되는 경우가 있다 (3-4. 용해도 곡선 참조).

### 3-3. 삼각도표 (3성분계의 액-액 평형)

온도가 일정한 상태에서 세 성분의 혼합 비율을 쉽게 도식적으로 표시하기 위해 삼각도표를 사용한다. 삼각도표에는 정삼각형 도표와 직각 삼각형 도표가 있는데 보통 간편한 직각 삼각형 도표를 더 많이 사용한다.

삼각형의 세 꼭지점은 순수한 단일 성분을 나타내며 대개 삼각도표(그림 3-2)와 같이 시계

반대 방향으로 추질(A), 추제(S), 원용매(B)를 나타낸다. 이 경우 변 AB상의 한 점(예, 점 E)은 추질과 원용매가 혼합된 원료(추료)의 조성을 나타내며, 변 AS상의 한 점(예, 점 D)은 추제와 추질의 혼합물의 조성을 표시하며, 수평축 SB상의 한 점(예, 점 F)은 추제와 원용매의 혼합물의 조성을 표시한다. 삼각형 내부의 임의의 점 C는 3성분계 혼합물의 조성 ( $x_A, x_B, x_S$ )을 나타낸다. 추질의 중량 분율( $x_A$ ), 원용매의 중량 분율( $x_B$ ), 추제의 중량 분율( $x_S$ )은 각각 변 SB, AS 및 AB로 부터의 수직거리에 의해 표시되며 그 합은 1이 되므로 그림에서,

$$\overline{CF} + \overline{DC} + \overline{CE} = 1.0$$

또는

$$x_A + x_B + x_S = 1.0 \quad (3-1)$$

이다.

즉, 세 성분의 중량 분율(농도)은 서로 독립적이지 않고 두 성분의 중량 분율이 정해지면 나머지 한 성분의 조성은 종속적으로 결정된다. 즉, 예를 들어 추질의 중량 분율은 다음과 같이 구해진다.

$$x_A = 1 - x_B - x_S \quad (3-2)$$

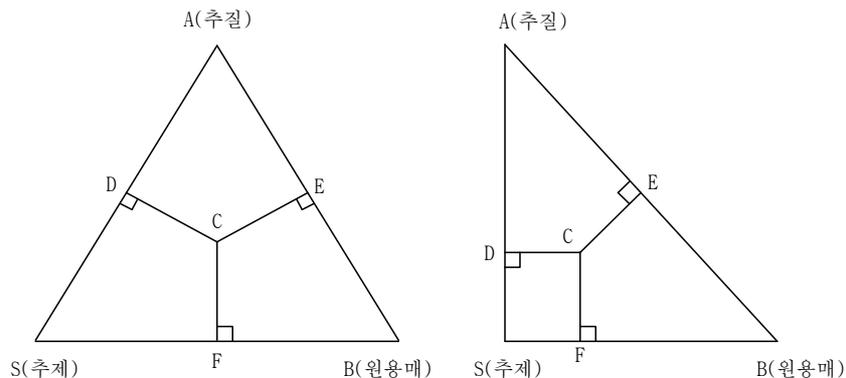


그림 3-2. 삼각도표

### 3-4. 용해도 곡선(solubility curve)

초산(A)과 물(B)의 혼합액에 벤젠(S)을 가해 초산을 추출하는 경우 삼각도표상에 이 3성분계의 액-액 평형(liquid-liquid equilibrium)을 나타내기 위해 다음과 같은 실험을 한다. 우선 초산과 물의 혼합액에 일정량의 벤젠( $S_I$ )을 가한 세 성분의 혼합물이 추출상( $E_I$ )과 추잔상( $R_I$ )으로 상 분리(phase separation)가 되어 이 두 상이 평형에 도달하였을 때까지 기다려 각 상의 성분의 조성을 측정한다.

다음 벤젠의 양을 달리하여( $S_2$ ) 같은 방법으로 실험을 반복하여 평형에 도달한 추출상( $E_2$ )과 추잔상( $R_2$ )의 조성을 결정한다. 벤젠의 양을 계속 변화시킨 후 이와 같은 실험을 반복하면 아래

표와 같이  $E-R$  데이터 쌍(data pairs)을 얻을 수 있다.  $P$ 점에서는 추출상과 추잔상의 조성이 같아진다.

표 3-1. 초산-벤젠-물의 액-액 평형에서 각 성분의 조성 (25℃)

벤젠상(추출상) [wt %]			수상(추잔상) [wt %]				
	초산 (A)	벤젠 (S)	물 (B)		초산 (A)	벤젠 (S)	물 (B)
$E_1$	0.15	99.85	0.001	$R_1$	4.56	0.04	95.4
$E_2$	1.4	98.56	0.04	$R_2$	17.7	0.20	82.1
$E_3$	3.27	96.62	0.11	$R_3$	29.0	0.40	70.6
$E_4$	13.3	86.4	0.4	$R_4$	56.9	3.3	39.8
$E_5$	15.0	84.5	0.5	$R_5$	59.2	4.0	36.8
$E_6$	19.9	79.4	0.7	$R_6$	63.9	6.5	29.6
$E_7$	22.8	76.35	0.85	$R_7$	64.7	7.7	27.5
$E_8$	31.0	67.1	1.9	$R_8$	65.8	18.1	16.1
$E_9$	35.3	62.2	2.5	$R_9$	64.5	21.1	14.4
$E_{10}$	37.8	59.2	3.0	$R_{10}$	63.4	23.4	13.2
$E_{11}$	44.7	50.7	4.6	$R_{11}$	59.3	30.0	10.7
$P$	52.3	40.5	7.2	$P$	52.3	40.7	7.2

위 표 3-1의 각 조성이 나타내는 점을 삼각도표에 표시하여 연결하면 용해도 곡선(solubility curve)이 얻어진다. 이때  $E_1-R_1$ ,  $E_2-R_2$  등 추출상 ( $E$ )과 그에 대응하는 추잔상 ( $R$ )의 조성을 나타내는 두 점을 이은 직선이 11개 얻어지는데 이 선을 대응선(tie line) 또는 연결선이라고 한다. 용해도 곡선의 아랫부분(dome형 내부)에 있는 임의의 점에 의해 그 조성이 표시되는 3 성분 혼합물은 단일 상으로 존재하지 못하고 그 점을 통과하는 대응선이 용해도 곡선과 만나는 두 점으로 나타내어지는 조성을 갖는 두 상으로 나누어진다. 이때 두상의 중량 비율은 지렛대 법칙에 의해 구할 수 있다. 예를 들어 그림 3-3에서  $M$ 에 의해 전체 조성이 표시되는 초산-벤젠-물 3성분계 혼합물은  $E_7$  (추출상)과  $R_7$  (추잔상)으로 분리되는데 추출상의 중량( $E$ )과 추잔상의 중량( $R$ )의 비율은 다음과 같이 구할 수 있다(지렛대 법칙).

$$\text{추출상 중량}(E) \times \overline{E_7 M_7} = \text{추잔상 중량}(R) \times \overline{R_7 M_7}$$

$$\text{또는, } \frac{\text{추출상 중량}}{\text{추잔상 중량}} = \frac{E}{R} = \frac{\overline{R_7 M_7}}{\overline{E_7 M_7}} \quad (3-3)$$

용해도 곡선 윗쪽(dome형 외부)에 있는 임의의 점에 의해 그 조성이 표시되는 3성분 혼합물

은 상분리가 일어나지 않고 전체가 균일한 단일 액상을 형성한다. 따라서 이러한 조성을 갖는 혼합물에는 추출 공정을 이용할 수 없다.

추질(A)의 농도가 추출상과 추잔상에서 서로 같아지는 점  $P$ 를 상계점(plait point) 또는 임계점(critical point)이라 한다. 상계점에서 대응선의 길이는 0이 되며, 이 상계점을 경계로 추제 성분이 많은  $PE$ 쪽(그림 3-3의 용해도 곡선의 좌측)이 추출상(extract)이고 원용매가 많은 곡선  $PR$ 쪽(그림 3-3의 용해도 곡선의 우측)이 추잔상(raffinate)이다. 각 대응선이 용해도 곡선과 만나는 두 점( $E_7, R_7$ 등)으로부터 수평 및 수직선을 그어 만나는 점( $J_7$ 등)을 연결한 선을 공액선(conjugate line)이라하며, 이 공액선은 용해도 곡선과 상계점에서 교차한다.

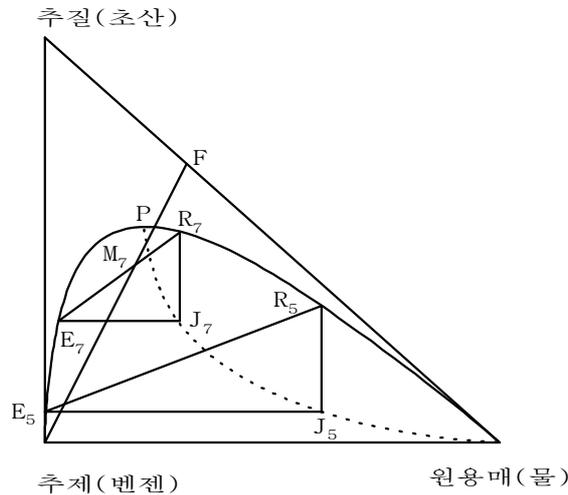


그림 3-3. 초산-물-벤젠의 직각 삼각도표

### 3-5. 분배 곡선(distribution curve)

추잔상에서의 추질의 농도(중량분율)를  $x$ , 추출상에서의 추질의 농도(중량분율)를  $y$ 라 하여,  $x$ - $y$  곡선을 그리면, 초산-벤젠-물 계의 경우 그림 3-4와 같다. 이 곡선을 분배곡선(distribution curve)이라하며 대응선의 자료로 이용된다. 이 분배 곡선은 추질의 농도가 낮은 부분에서 근사적으로 직선 관계가 성립하는데 이것을 분배 법칙이라 하며 다음과 같이 나타낸다.

$$K = \frac{y}{x} \tag{3-4}$$

$x$  : 추잔상에서 추질의 농도

$y$  : 추출상에서 추질의 농도

여기서,  $K$ 를 분배 계수(distribution coefficient)라 하며 추제의 능력을 판별하는 요소이다. 이 분배 법칙은 기체를 액체에 흡수하는 공정에서의 헨리의 법칙과 유사하다. 차이점은 추출에서 분배 법칙은 두 액체사이에서의 용질의 분배를 나타내는 반면 기체의 흡수에서 헨리의 법칙(Henry's law)은 기체와 액체 사이의 용질의 분배라는 점이다.

### 3-6. 분배곡선의 종류

분배곡선은 그림 3-4처럼  $y=x$  직선의 하부 또는 그림 3-5처럼  $y=x$  상부에 그려질 수 있다.

#### 1. 분배곡선이 $y=x$ 직선 아래쪽에 그려지는 경우

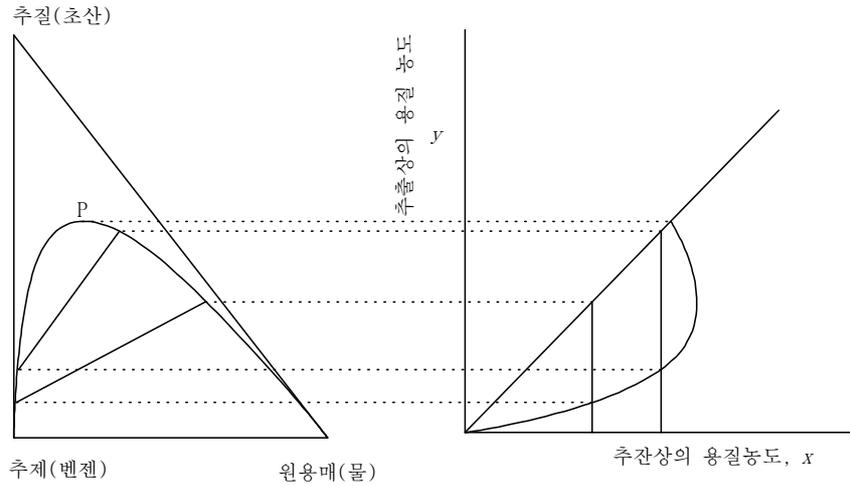


그림 3-4. 분배곡선이  $y=x$  직선 아래쪽에 그려지는 경우

초산-벤젠-물의 3성분계의 경우 분배곡선은  $y=x$  직선의 아래쪽에 그려지는데 이는 추출상(벤젠)에서의 추질(초산)의 농도( $y$ )가 추제상(물)에서의 추질(초산)의 농도( $x$ )보다 낮기 때문이다. 이 경우 분배계수( $K$ )는 1보다 작은 값을 갖고 대응선의 기울기는 그림 3-4와 같이 시계 반대 방향으로 추질-추제-원용매를 표시하였을 때 양(positive)의 값을 갖는다.

#### 2. 분배곡선이 $y=x$ 직선 윗쪽에 그려지는 경우

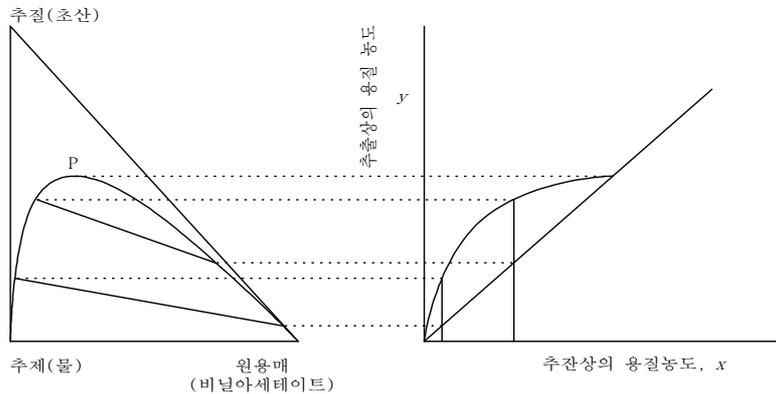


그림 3-5. 분배곡선이  $y=x$  직선 윗쪽에 그려지는 경우

비닐 아세테이트-초산-물의 3 성분계의 경우처럼 추출상(물)에서의 추출(초산)의 농도가 추출상(비닐 아세테이트)에서의 추출(초산)의 농도 보다 클 때이며 이 경우 분배계수( $K$ )는 1보다 큰 값을 갖고 대응선의 기울기는 그림 3-5와 같이 추출-추제-원용매를 시계 반대 방향으로 표시하였을 때 음(negative)의 값을 갖는다.

### 3-7. 추제의 선택도(selectivity)

추제가 가져야 할 가장 중요한 성질은 원료중의 추출을 가능한 많이 용해하되 원용매는 되도록 용해하지 않는 것이다. 이와 같이 추제가 추출과 원용매로 분리하는 능력을 선택도(selectivity)라 한다. 추출( $A$ )에 대한 추제( $S$ )의 선택도  $\beta$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\beta = \frac{\text{성분 } A(\text{추출}) \text{에 대한 추제의 분배계수}}{\text{성분 } B(\text{원용매}) \text{에 대한 추제의 분배계수}}$$

$$= \frac{K_A}{K_B} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (3-5)$$

여기서  $x$ 는 추출상에서의 중량분율이고,  $y$ 는 원용매에서의 중량분율이다. 이 선택도는 증류에서의 비휘발도와 유사하며  $\beta$ 가 클수록 분리 효과가 좋다.  $\beta$ 가 작을수록 추제가 많이 필요하다. 분배계수( $K$ )는 1보다 작아도 추출을 할 수 있으나 선택도  $\beta$ 는 반드시 1보다 커야 추출이 가능하다. 상계점에서는  $\beta$ 의 값이 1이므로 분리가 불가능하다.

### 3-8. 추제의 조건

고-액 추출이나 액-액 추출에서 가장 중요한 문제는 추제의 선택이다. 추제가 갖추어야 할 조건으로는 다음과 같은 것들이 있다.

- ① 선택도(selectivity)가 커야 한다.
- ② 증류수의 의해 회수가 용이해야 한다.
- ③ 값이 싸고 화학적으로 안정해야 한다.
- ④ 비점 및 응고점이 낮으며 부식성과 유독성이 적고 추출과의 비중차가 클수록 좋다.

### 3-9. 액-액 추출 조작 및 계산

#### 1. 회분 추출 조작(single stage equilibrium extraction)

추출 및 원용매로 이루어진 추제를 추출 탱크에 넣고 추제를 가하고 충분히 교반(mixing)한 후 가만히 정지(settling)하면 추출상과 추출상으로 분리되어 이 둘 중에 무거운 쪽을 탱크 밑으로 빼내는 분리조작으로 회분추출(batch extraction)이라 한다. 이때 두 상의 조성은 서로 평형

상태에 도달해 있다고 볼 수 있다.

지금 추질의 농도가  $x_F$ [질량분율]인 원료  $F$ [kg]에 추제  $S$ [kg]을 가하여 추질의 농도가  $x_M$ [질량분율]인 혼합물  $M$ [kg]이 형성( $M=F+S$ )되었다면 추질에 대한 물질 수지식은 다음과 같다.

$$Mx_M = (F + S)x_M = Fx_F \quad (3-6)$$

이 식을 변형하여 혼합물  $M$ 중의 추질의 농도  $x_M$ 과 추제의 양  $S$ 를 구하는 식으로 표시하면 다음과 같다.

$$x_M = \frac{Fx_F}{M} = \frac{Fx_F}{F+S} \quad (3-7-1)$$

$$S = \frac{F(x_F - x_M)}{x_M}$$

(3-7-2)

혼합물  $M$ 을 충분히 교반한 후 가만히 두면 추출상  $E$ [kg]과 추잔상  $R$ [kg]의 두 액상으로 나누어지므로 다음 관계가 성립한다.

$$M = E + R \quad (3-8)$$

추출상  $E$  및 추잔상  $R$ 중의 추질의 농도를 각각  $x_E, x_R$ 이라 하면 추질에 대해 다음 물질 수지가 성립한다.

$$Mx_M = Ex_E + Rx_R \quad (3-9)$$

추출상과 추잔상이 평형에 도달하면  $x_E$ 와  $x_R$ 이 대응선상의 양 끝점이므로  $x_E=y, x_R=x$  라 하면

$$Mx_M = Ey + Rx \quad (3-10)$$

(3-8), (3-10)식에서  $M$ 을 소거하면 추출상( $E$ )과 추잔상( $R$ )의 질량비를 혼합물, 추출상 및 추잔상에서의 조성으로 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\frac{E}{R} = \frac{x - x_M}{x_M - y} \quad (3-11)$$

식 (3-11)과 그림 3-3에서 삼각형  $R_7E_7J_7$ 의 변의 비 사이의 관계(그림 3-6 참조)인  $\overline{R_7M_7} : \overline{E_7M_7} = x - x_M : x_M - y$  를 이용하면 식 (3-3)이 얻을 수 있다.

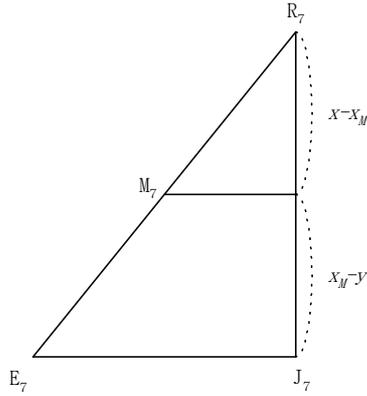


그림 3-6. 추출의 물질수지로부터 지레의 범칙(식 3-3)을 구하기 위한 도표

## 2. 향류 다단 추출 조작(countercurrent multistage extraction)

향류 다단 추출에 있어서 추출 액상 및 추잔 액상의 액량과 조성에 관하여 살펴보면 그림 3-6과 같이 input로는 원료  $F$ [kg/h]를 제1조에, 추제  $S$ [kg/h]를 최후의 제 $N$ 단에 공급하여 서로 향류로 보낸다.

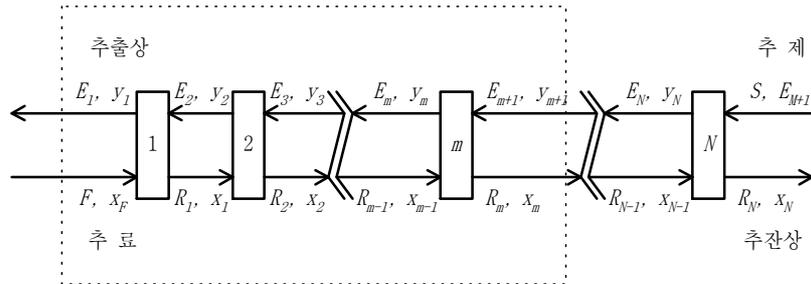


그림 3-7. 향류다단추출

한편 output로는 최후 추출액이  $E_1$ [kg/h]으로 나오고, 최종 추잔액은  $R_N$ [kg/h]으로  $N$ 단을 나온다.

전체물질수지(input=output)는

$$F + S = R_N + E_1 \quad (3-12)$$

이 되고, input과 output의 각 흐름의 합류를  $M$ 이라 하면

$$F + S = R_N + E_1 = M \quad (3-13)$$

이 된다. 식 (3-13)의 점  $M$ 은 그림 8에서 점  $F$ 와 점  $S$ 의 연결선상의 점임과 동시에 점  $R_N$ 과 점  $E_1$ 의 연결선상의 점이다.

다음 각 단의 출입구에 대하여 물질수지를 취하면

1단에 대하여

$$F + E_2 = R_1 + E_1 \quad (3-14)$$

또는,

$$F - E_1 = R_1 - E_2 \quad (3-14-1)$$

2단에 대하여

$$R_1 + E_3 = R_2 + E_2 \quad (3-15)$$

또는,

$$R_1 - E_2 = R_2 - E_3 \quad (3-15-1)$$

$m$ 단에 대하여

$$R_{m-1} + E_{m+1} = R_m + E_m \quad (3-16)$$

또는,

$$R_{m-1} - E_m = R_m - E_{m+1} \quad (3-16-1)$$

$N$ 단에 대하여

$$R_{N-1} + S = R_N + E_N \quad (3-17)$$

또는,

$$R_{N-1} - E_N = R_N - S \quad (3-17-1)$$

가 된다. 식 (3-14-1), (3-15-1), (3-16-1), (3-17-1)에서

$$F - E_1 = R_1 - E_2 = R_2 - E_3 = \cdots = R_m - E_{m+1} = \cdots = R_N - S = D \quad (3-18)$$

점  $F$ 와  $E_1$ ,  $R_1$ 과  $E_2$ ,  $R_2$ 와  $E_3$ , ...,  $R_m$ 과  $E_{m+1}$ , ...,  $R_N$ 과  $S$ 를 연결하는 선은 모두 한 점  $D$ 를 통하며, 이 점을 조작점(operating point)이라 한다.

### 3. 이론 단수 구하기

항류 다단 추출에서 소요되는 이론 단수는 삼각도표상의 대응선의 수를 구하는 방법과 맥케이-티일레(McCabe-Thiele) 법이 있는데 삼각도표 방법이 더 간편하다.

#### (1) 삼각도표상의 대응선의 수를 이용하는 방법

지금  $F$ ,  $S$ 의 양[kg/h] 및 그의 조성이 주어졌고  $R_N$ (혹은  $E_1$ )의 조성이 주어졌으면 삼각도표상에 대응선의 수를 구할 수 있고 이것이 바로 이론 단수가 된다.  $R_N$ 이 주어진 경우 다음 순서에 의하여 이론 단수를 구할 수 있다.(그림 3-8 참조)

- ①  $F$ ,  $S$ 의 양에서 지렛대 법칙으로 점  $M$ 을 구한다.(점  $M$ 의 조성은  $F$ 와  $S$ 를 혼합했을 때의 평균조성이다.)
- ② 점  $M$ 은 점  $R_N$ 과  $E_1$ 의 연결선상에 있으므로 점  $M$ 과  $R_N$ 을 연장하여 용해도 곡선상에서 만나는 점  $E_1$ 을 구한다.(전체 물질수지식 (3-13)에 의해서 점  $M$ 은  $R_N$ 과  $E_1$ 을 혼합했을 때의 평균조성도 되기 때문이다.)
- ③ 점  $F$ 와  $E_1$ , 점  $R_N$ 과  $S$ 를 연결하는 직선의 교점으로 점  $D$ 를 정한다.
- ④  $E_1$ 의 대응점  $R_1$ 과  $D$ 를 연결하여 용해도 곡선과 만나는 점  $E_2$ 를 구하고,  $E_2$ 의 대응점  $R_2$ 를 구하고 조작점  $D$ 를 연결하여 용해도 곡선과 만나는 점  $E_3$ 를 구하고 같은 방법으로 순차적으로  $E_3R_3$ ,  $E_4R_4$ , ...,  $E_mR_m$ 을 구하여  $R_m$ 이  $R_N$ 보다 용해도 곡선에서 아래쪽에 위치 할 때까지 대응선을 그으면 그 대응선의 수( $m$ )가 필요한 이론단수이다.

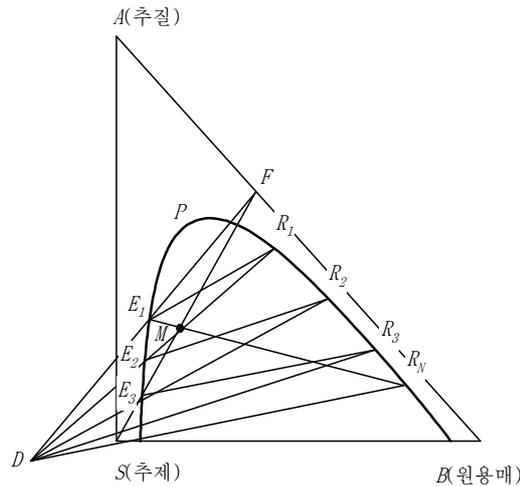


그림 3-8. 항류다단 추출에서 삼각도표상의 대응선의 수를 이용하여 이론단수를 구하는 방법

**(2) 맥케이브-티일레(McCabe-Thiele)법에 의한 이론 단수 구하기**

이 방법은 조작선과 평형곡선 사이의 작도에 의한 것이다.

**① 평형곡선 구하기**

$x$ - $y$  도표상의 평형곡선(equilibrium curve)은 삼각 도표상의 용해도 곡선을 이용하여 다음과 같이 구한다. 용해도 곡선 중 추출상을 나타내는 부분위의 한 점  $E_1$  에서의 추질의 조성( $y_1$ )과 그 에 대응하는 추잔상을 나타내는 부분위의 한 점  $R_1$  에서의 추질의 조성( $x_1$ )에 의하여 정해지는 점 ( $x_1, y_1$ )을  $x$ - $y$ 도표상에 표시한다(그림 3-9의 평형 곡선상의 점1).

같은 방법으로 용해도 곡선위의 추출상의 점  $E_2$  에서의 추질의 조성( $y_2$ )과 그에 대응하는 추잔상의 점  $R_2$  에서의 추질의 조성( $x_2$ )에 의하여 정해지는 점 ( $x_2, y_2$ )를  $x$ - $y$  도표상에 표시한다(그림 3-9의 평형 곡선상의 점 2).

계속해서 같은 방법으로 ( $x_3, y_3$ ), ( $x_4, y_4$ ),.....를 구한다. 이와 같이 구해진 점 1( $x_1, y_1$ ), 점 2( $x_2, y_2$ ), 점 3( $x_3, y_3$ ), 점 4( $x_4, y_4$ )과 원점 0 및 상계점(plait point)에서의 추질의 농도가  $x$ - $y$ 도표상에 나타내는 점  $P$ 를 연결하면 평형곡선이 된다.

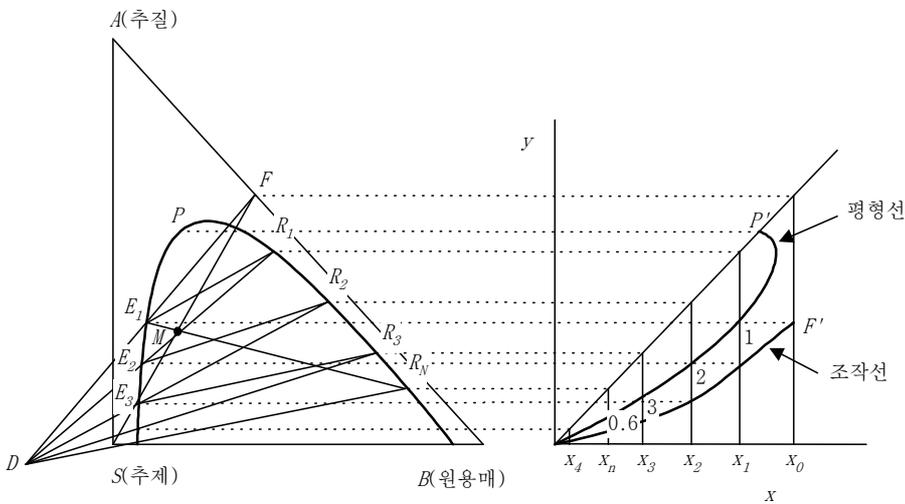


그림 3-9. 맥케이브-티일레(McCabe-Thiele)법에 의한 이론 단수 구하기

**② 조작선 구하기**

$x$ - $y$  도표상의 조작선(operating line)은 그림 3-7의  $m$ 단에서의 추질에 관한 물질 수지식 (3-19)를 이용하여 구한다.

$$R_{m-1}x_{m-1} + E_{m+1}y_{m+1} = R_mx_m + E_my_m \quad (3-19)$$

식 (3-19)을 변형하여  $m$ 단으로 들어오는 추출상의 조성( $y_{m+1}$ )을 같은 단에서 나가는 추잔상의 조성( $x_m$ )으로 표시하면 다음과 같이 조작선의 식이 된다.

$$y_{m+1} = \frac{R_m}{E_{m+1}} x_m + \frac{E_m y_m - R_{m-1} x_{m-1}}{E_{m+1}} \quad (3-20)$$

예를 들어 제 1단( $m=1$ )에 대한 조작선의 식은 다음과 같다.

$$y_2 = \frac{R_1}{E_2} x_1 + \frac{E_1 y_1 - R_0 x_0}{E_2} \quad (3-21)$$

여기서  $R_0 = F$ ,  $x_0 = x_F$  이므로 제 1단에 대한 조작선의 식은 다음과 같이 나타낼 수도 있다.

$$y_2 = \frac{R_1}{E_2} x_1 + \frac{E_1 y_1 - F x_F}{E_2}$$

(3-20-1)

즉, 위의 식을 이용하면 주어진  $x_1$ 에 대해  $y_2$ 를 구할 수 있고 점  $(x_1, y_2)$ 가 정해진다. 제 2단에 대한 조작선의 식은 다음과 같다.

$$y_3 = \frac{R_2}{E_3} x_2 + \frac{E_2 y_2 - R_1 x_1}{E_3} \quad (3-21)$$

즉, 위의 식을 이용하면 주어진  $x_2$ 에 대해  $y_3$ 를 구할 수 있고 점  $(x_2, y_3)$ 가 정해진다. 마찬가지로 제 3 단에 대한 조작선의 식에서 점  $(x_3, y_3)$ 가 구해진다. 이렇게 구해진  $(x_1, y_2)$ ,  $(x_2, y_3)$ ,  $(x_3, y_4)$  및 원료를 나타내는 점  $F$ 에 의해 주어지는 점  $(x_F, y_F)$ 을 직선으로 각각 연결하여 조작선을 구한다.

### ③ 이론단수 구하기

$x$ - $y$ 선도 상에 평형곡선과 조작선이 그려지면 추료( $F$ )중의 추질의 조성( $x_F$ )이 주어져 있을 때  $F(x_F, y_F)$ 점으로 부터 시작해서  $x$ - $y$  도표의 좌측방향으로  $m$ 단의 추간상( $R$ )내의 추질의 조성( $x_m$ )이  $x_N$ 을 넘을때 까지 계단작도를 한다. 한편, 그림 9에서 제1단과 제 $m$ 단 사이에 대하여 추질성분에 대한 총괄 물질수지를 구하면,

$$F x_F + E_{m+1} y_{m+1} = R_m x_m + E_1 y_1 \quad (3-23)$$

이 되고, 이를  $y_{m+1}$ 에 대하여 정리하면 다음과 같다.

$$y_{m+1} = \frac{R_m}{E_{m+1}} x_m + \frac{E_1 y_1 - F x_F}{E_{m+1}} \quad (3-24)$$

윗 식은 향류 다단 추출에서의 조작선(operating line)의 방정식으로서 제  $m$ 단에 출입하는 추출 성분(추질)의 추출상( $E_{m+1}$ )에서의 조성( $y_{m+1}$ )과 추진상( $R_m$ )에서의 조성( $x_m$ )사이의 관계를 표시한다. 이 직선의 방정식의 기울기가  $m$ 에 관계 없이 일정할 때

즉,  $\frac{R_m}{E_{m+1}} = \dots = \frac{R_2}{E_3} = \frac{R_1}{E_2}$  인 경우에는 제 1단 부터 제  $m$ 단 사이의 조작선을 단일

직선으로 표시할 수 있다.

### 3-10. 최소 단수와 최소 추제량

#### 1. 최소단수

증류의 경우 최소 이론 단수는 전환류(total reflux)의 경우인데 향류 다단 추출의 경우는 환류가 없기 때문에 최소단수의 조건은 [추제/추료]의 비가 무한대가 되는 경우이다. 즉, 혼합점  $M$ 이 2 상 영역(two-phase region)내에서 순수 추제를 나타내는 꼭지점에 가장 가까이 위치해야 한다.

#### 2. 최소 추제량

그림 3-10에서 추제량을 감소시키면 점  $M$ 의 위치는 점  $F$ 에 가까워지고, 조작점  $D$ 는 점  $A$ 에 가까워지며 어떤 정해진 분리조작을 수행하기 위한 필요단수는 증가한다. 만약 조작점을 통과하는 조작선이 대응선 어느 하나와 중첩된다면 대응선으로부터 조작선으로의 이동이 불가능해져서 소요단수는 무한대가 된다. 이때의 추제량을 최소추제량이라 한다.

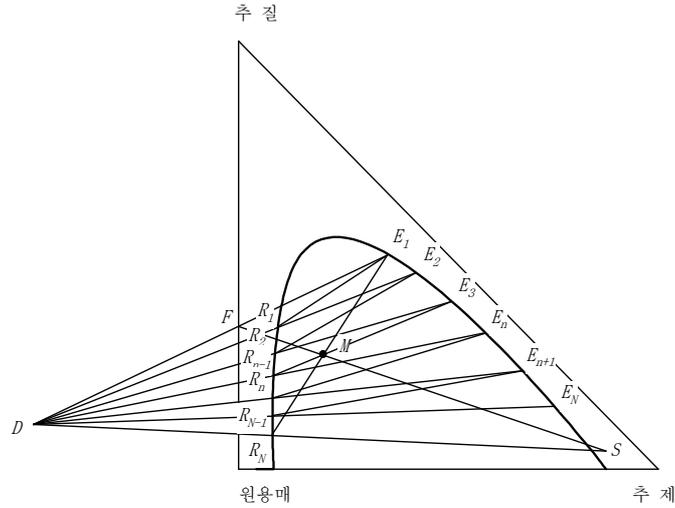


그림 3-10. 향류다단추출에서의 최소추제량

### 3-11. 병류다단추출(cocurrent multistage extraction)

회분추출을 연속적으로 행하는 것이 병류 다단 추출이다. 즉, 그림 3-11에서 제 1조의 추잔액 ( $R_1$ )을 제 2조에 공급하고 여기에 새로운 추제( $S_2$ )를 가하여 추출을 행하는 조작을 반복한다.

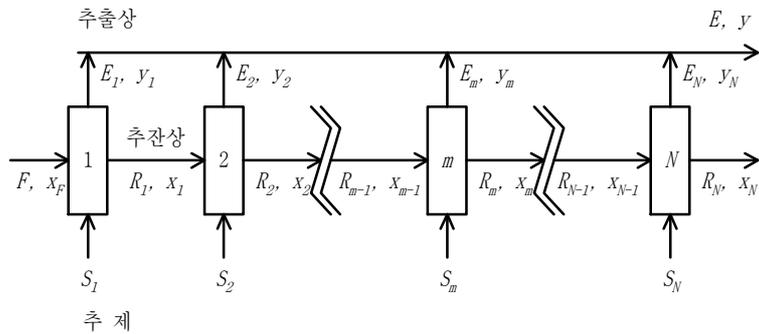


그림 3-11. 병류다단추출

위의 그림과 같은 병류  $N$ 단 추출의 경우에 대하여 추출상과 추잔상의 추질의 최종농도를 삼각도표와 평형분배 곡선에 의하여 구할 수 있다.

#### 1. 삼각도표의 이용

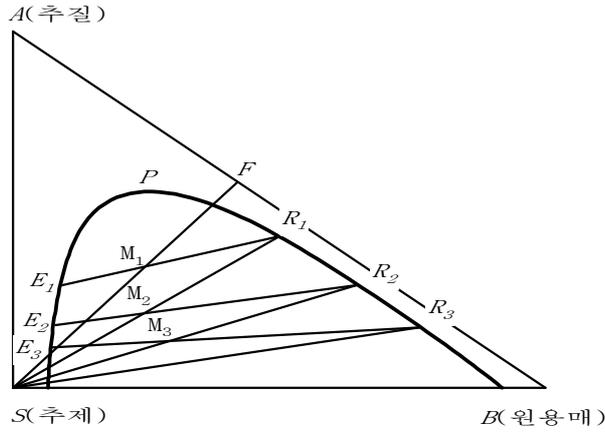


그림 3-12. 병류다단 추출작도

그림 3-11의 제 1조에 대하여 추료  $F$ [kg]에 추제  $S_1$ [kg]을 가할때 전체 혼합물의 조성은 그림 3-12의  $M_1$ 으로 표시된다. 점  $M_1$ 은 용해도 곡선 내부에 있으므로 교반 정치(mixing-settling) 후 추출상( $E_1$ )과 추잔상( $R_1$ )으로 분리된다.

추잔상( $R_1$ )을 다음 단에 보내고  $S_2$ [kg]의 추제를 가할 때의 전 혼합액 전체의 조성은  $M_2$ 가 된다.  $M_2$ 역시 용해도 곡선 내부에 있으므로 교반 정치 후 추출상( $E_2$ )과 추잔상( $R_2$ )으로 분리된다. 동일한 방법으로  $E_3, R_3$ 가 구해진다.

제  $m$ 조에 대한 전체물질수지는

$$R_{m-1} + S_m = M_m = E_m + R_m \quad (3-25)$$

추제( $S_m$ )중에 추질이 전혀 포함되어 있지 않다면 추질에 대한 물질수지는

$$R_{m-1}x_{m-1} = M_m x_{Mm} = E_m y_m + R_m x_m \quad (3-26)$$

$$E_m = \frac{M_m(x_{Mm} - x_m)}{y_m - x_m} \quad (3-27)$$

$$R_m = \frac{M_m(y_m - x_{Mm})}{x_{Mm} - x_m} \quad (3-28)$$

(3-27), (3-28)에서 식 (3-29)가 구해진다.

$$\frac{R_m}{E_m} = \frac{y_m - x_{Mm}}{x_{Mm} - x_m} \quad (3-29)$$

식 (3-29)는 회분추출 조작시 평형을 이룬 추출상과 추잔상의 질량비가 조성에 의해 표시된 식 (3-11)과 동일하다.

$$E = \sum_{i=1}^N E_i \quad (3-30)$$

$$y = \frac{\sum_{i=1}^N y_i E_i}{E} \quad (3-31)$$

## 2. 병류 다단 추출에서 추제(S)와 원용매(A)가 서로 전혀 용해 되지 않는 경우 추출횟수 (이론단수) $n$ 과 최종농도 $x_n, y_n$ 을 계산하는 방법

추출상에는 추제와 추질만이 존재하며 추잔상에는 원용매와 추질만이 존재한다. 이 때 평형 분배곡선의  $x, y$  좌표인  $x'$ 과  $y'$ 은 다음과 같이 정의한다. 단,  $x, y$ 는 각각 추잔상 및 추출상에서의 추질의 조성이다.

$$x' \equiv \frac{x}{1-x} = \frac{\text{추질의 질량(추잔상)}}{\text{원용매의 질량(A)}} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{kg}} \right]$$

$$y' \equiv \frac{y}{1-y} = \frac{\text{추질의 질량(추출상)}}{\text{추제의 질량(S)}} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{kg}} \right]$$

$y'_1, y'_2, \dots, y'_n$ 를 각각 1, 2,  $\dots$ ,  $n$ 조에서 추출 조작후의 추출상중의 추질의 농도,  $y'_s$ 를 추제중에 분래들어 있던 추질의 농도로서 모든 단에 대하여 동일하다고 가정하자.

그림 3-11에서 제 1조에 의한 추출에 대한 물질 수지는

$$Ax'_F + S_1 y'_S = A_1 x'_1 + S_1 y'_1$$

(3-32)

$A$ 와  $S$ 가 서로 용해하지 않으므로  $A$ 는 전부  $A_I$ 으로서 다음 탱크(제 2조)에 들어간다. 즉,  $A=A_I$  이다. 따라서, 식 (3-31)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$A(x'_F - x'_1) = S_1(y'_1 - y'_S) \quad (3-33)$$

그리고, 제 1조에서 사용하는 추제량,  $S_I$ 은

$$S_1 = \frac{A(x'_F - x'_1)}{y'_1 - y'_S} \quad (3-34)$$

다시 표시하면,

$$-\frac{A}{S_1} = \frac{mx'_1}{x'_1 - x'_F} \quad (3-35)$$

이것은 제 1조의 조작선으로  $-(A/S_1)$ 의 기울기를 갖고  $y'_1$ 을 구하는데 사용된다.

제  $n$ 조에 대한 물질수지는

$$A_{n-1}x'_{n-1} + S_n y'_S = A_n x'_n + S_n y'_n \quad (3-36)$$

$A$ 와  $S$ 가 서로 용해하지 않으므로  $A_{n-1}$ 은 전부  $A_n$ 으로서 다음 탱크에 들어간다. 즉,  $A_m = A_n$ 이다

따라서,

$$-\frac{A}{S_n} = \frac{y'_n - y'_S}{x'_n - x'_{n-1}} \quad (3-37)$$

이것은 제  $n$ 조의 조작선으로  $-(A/S_n)$ 의 기울기를 갖고  $y'_n$ 을 구하는데 사용된다.

추제가 순수한 상태일때에는 식 (3-31)~(3-36)에서  $y'_S$ 을 없애면 된다. 그림 3-13에서  $x'_i, y'_i$ 으로 정의된 평형곡선과  $y'=y'_S$ 가 나타내는 수평선 사이를 점  $x'_F$ 에서 시작하여 기울기  $-(A/S_1)$ 의 직선을 그어 평형곡선과 만나는 점 1에서 수직으로 직선을 그어  $x'_1$ 을 구한다. 수직선이 수평선  $y=y'_S$ 와 만나는 점 2에서 기울기  $-(A/S_2)$ 의 직선을 그어 평형곡선과 만나는 점 3을 구한다. 위와 같이 반복 작도하여  $x'_n$ 보다  $x'$ 의 값이 더 작아지는 점  $x'_4$ 가 정해지면 작도를 멈춘다. 이 때 병류 다단 추출의 마지막 단을 나오는 추잔상내의 추질의 농도는 우리가 목표하는 수치보다 낮게 나타되며 이론단수는 4단으로 된다.

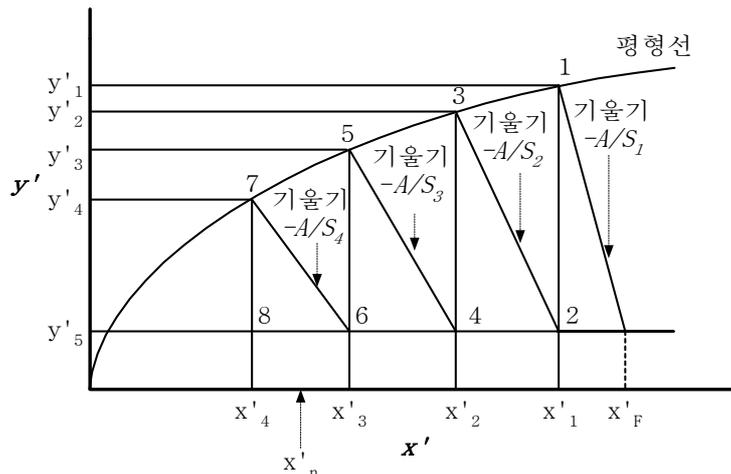


그림 3-13. 병류다단추출계산

추제가 순수한 상태이며( $y'_S=0$ ) 각 조에서 가해지는 추제량이 같다면(즉,  $S_1=S_2=\dots=S_n=S$ )

그림 3-13의 조작선의 기울기가 같아서 서로 평행선이 된다.

또한 평형선(equilibrium line)이 다음과 같이 직선으로 주어진 경우에는,

$$y' = mx' \quad (3-38)$$

$y'_1 = mx'_1$ 이며 이를 식 (3-34)에 대입하고 정리하면  $y'_s=0$ 를 이용하면 식 (3-34)에서 다음 식이 구해진다.

$$x'_1 = \frac{x'_F S}{1 + m \frac{S}{A}} \quad (3-39)$$

마찬가지로, 식 (3-36)에 식 (3-37)을 대입하여 정리하면,

$$-\frac{A}{S} = \frac{y'_n}{x'_n - x'_{n-1}} = \frac{mx'_n}{x'_n - x'_{n-1}}$$

즉,

$$x'_n = \frac{x'_{n-1}}{1 + m \frac{S}{A}} \quad (3-40)$$

으로 표시된다. 식 (3-38)과 (3-39)는 점화수열의 형태를 가지며 이용하면 병류 다단 추출조작에서  $n$ 조 추출에 대한 추천율( $n$ 조 추출 후의 추질의 농도/추료중의 추질의 농도)은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\frac{x'_n}{x'_F} = \frac{1}{(1 + m \frac{S}{A})^n} \quad (3-41)$$

즉 이 경우에는 그림 3-13처럼 작도를 하지 않고도 추천율이 정해지면 필요한 단수  $n$ 을 계산만으로 구할 수 있다.

### 3-12. 액-액 추출 장치

액체 추출을 원활하게 하기 위해서는 기체흡수나 증류에서처럼 두 상을 잘 접촉시켜 물질전달 속도를 증가시켜야 한다. 그러나 추출은 두 상이 모두 액체이기 때문에 점도가 비교적 크므로 두 상이 기상과 액상인 기체흡수나 증류에 비하여 두 상을 혼합분리하기가 어렵다. 그러므로 외부에서 기계적 에너지를 가해주어 혼합이나 분리를 이루는 경우가 많다. 추출장치에는 회분식과 연속식이 있다.

### 1. 회분식 추출장치(batch type extractor)

회분식 추출은 혼합조와 침강조가 한 탱크로 되어 있으며 일반적으로 터어빈이나 프로펠러 교반기를 가진 탱크가 사용된다(그림 3-1 참조). 추료와 추제를 교반조에 넣고 일정시간 심하게 교반한 후 교반기를 정지시켜 중력에 의한 경계층을 만들고 탱크측면의 유리 관찰 창을 통해 관측하면서 추잔물을 분리 배출시킨다. 추출조작에서 혼합과 침강에 소요되는 시간은 흔히 혼합 5분, 침강 10분 정도이다. 그러나 각 경우에 실험에 의해 실제 소요되는 시간을 결정 하여야 한다.

### 2. 연속식 추출장치

회분식 추출은 추질과 추제가 단 한번의 접촉을 갖는다. 1회 이상의 접촉이 요구되는 경우 회분식을 반복할 수도 있으나 추료의 량이 많거나 요구되는 접촉횟수가 많을 때에는 연속식을 사용하는 것이 더 경제적이다.

연속식 추출장치는 대개 연속단 접촉이나 미분접촉을 이용한다. 연속식 추출장치의 대표적인 예로는 혼합침강기(mixer-settler), 중력에 의해 조작되는 여러 형태의 수직탑, 교반조식탑 추출기(agitated tower extractor) 및 원심추출기(centrifugal extractor)등이 있다.

#### (1) 혼합-침강기(mixer-settler)

이 장치는 혼합조와 침강조가 따로 분리되어 있다. 혼합은 보통 기계적 교반기를 이용하지만 노즐이나 관을 통해 한 액체 또는 두 액체를 펌핑(pumping)하여 혼합이 일어나게 할 수도 있다. 침강조에서의 상분리는 일반적으로 중력에 의해 일어나지만 쉽게 예멸전이 되고 밀도가 비슷한 액체인 경우에는 중력에 의한 침강을 행하기 전에 분산상(dispersion phase)에서 작은 방울들을 결합시키기 위해 혼합조의 출구에 유리 섬유로 된 패드(pad)나 스크린을 통과시켜야 한다. 혼합침강기는 일반적으로 물질전달 효율이 높기 때문에 물질전달 데이터가 없이 계의 평형 데이터만을 근거로한 평형단 분석법만으로 신뢰성이 높은 장치 설계가 가능하다. 혼합침강기는 다른 연속 추출장치보다 더 복잡한 편이며 상대적으로 차지하는 공간이 크다.

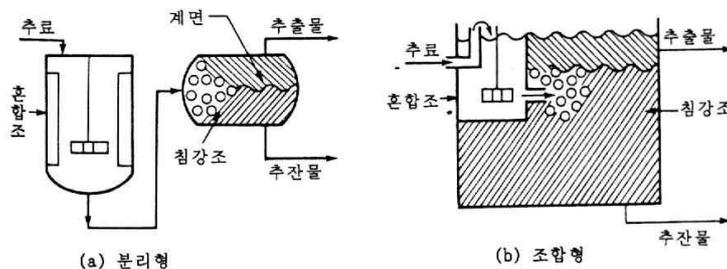


그림3-14. 혼합침강기

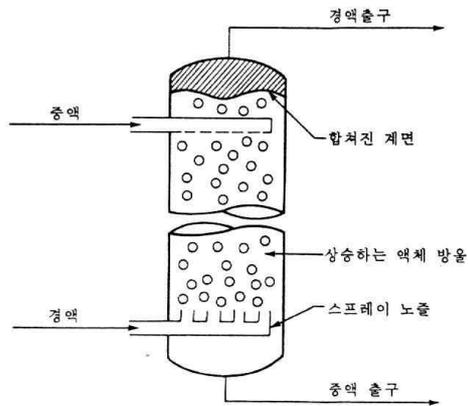


그림 6-15 분무추출탑

### (2) 분무 추출탑(spray extraction tower)

가장 간단한 장치이며 분산상이 작은 방울 형태로 연속상(continuous phase)에 분무된다. 가벼운 액체가 분산상으로 공급될 때에는 분무 노즐이 탑의 하부에 위치하고 이 때 무거운 액체는 탑상부에서 탑하부로 연속상으로 흐른다. 이를 반대로 하면 연속적으로 상승하는 가벼운 액체에 탑상부에서 무거운 액체가 분산상으로 낙하한다. 두 상 사이에는 연속적으로 물질 전달이 일어나며 각 상의 조성은 탑내를 흐르는 동안 변화된다. 두 상에서의 조성이 평형으로부터 얼마나 떨어져 있는가가 물질전달의 원동력이기 때문에 탑내의 어느 위치에서도 평형은 이루어지지 않는다.

실제 분무탑에서 분산상(액체 방울)들과 연속상의 접촉은 액체 방울이 형성되는 부근에서 가장 효과적인 것으로 보인다. 그러므로 탑을 더 높여도 단수가 증가되지 않는다. 분무 추출탑 장치는 연속상에서 역혼합(back mixing)이 심하게 일어나게 되면 추출효율이 떨어진다.

### (3) 충전 추출탑(packed extraction tower)

분무 추출탑에 링(ring)이나 안장형(saddle)의 충전물을 채우면 액체 방울들이 탑을 통과하는 동안 자주 재분산 되기 때문에 추출 효율을 높일 수 있다. 이들 충전물은 액체 방울들이 결합되고 재형성되는 것을 돕는다. 충전물은 연속상에서 역혼합이 일어나는 것을 감소시키기는 하나 여전히 역혼합이 일어나기 때문에 높은 단수를 얻기 힘들다.

충전 추출탑은 분무 추출탑만큼 간단한 장치이며 큰 비용을 들이지 않고 부식이나 압력손실 문제를 해결할 수 있다. 충전 추출탑의 최대 단점은 고형 물질이 충전물 사이에 모여 편류(channeling)를 일으킨다는 것이다.

### (4) 다공판탑(perforated plate tower)

액체 방울의 생성 소멸이 1회에 그치는 분무탑의 단점을 해결한 것으로 분산상이 다공판의 구멍을 통해 흘러 다음 다공판의 아랫부분(분산상이 비중이 작은 액체의 경우) 또는 윗부분(분

산상이 비중이 큰 액체의 경우)에 모이게 된다. 이렇게 모인 분산상의 액체는 다공판에 의해 재분산된다. 이렇게 다공판으로 단을 만들어 놓았기 때문에 역혼합을 감소 시키기에 효과적이다. 방해판 탑의 경우 무거운 액체는 각 방해판의 윗면 상부를 흘러 아래쪽 방해판으로 흘러 내린다. 가벼운 액체는 각 방해판의 아래쪽으로 흘러 귀통이에서 무거운 액체상을 뚫고 윗쪽으로 뿌려진다. 방해판탑은 막히거나 부식에 의해 커질 수 있는 작은 구멍이 없다. 따라서 고체가 현탁된 더러운 용액을 처리 할 수 있다. 액체의 흐름이 부드럽고 순탄하여 흐름의 방향이나 속도가 급작스럽게 변하는 일이 없기 때문에 방해판 탑은 유화(emulsify)되기 쉬운 액체에 유용한 장치이다. 한편, 이러한 액체의 흐름 특성 때문에 액체의 혼합이 효과적이지 못하여 방해판 1개는 불과 이상단 0.05~0.1개에 해당되는 정도이다.

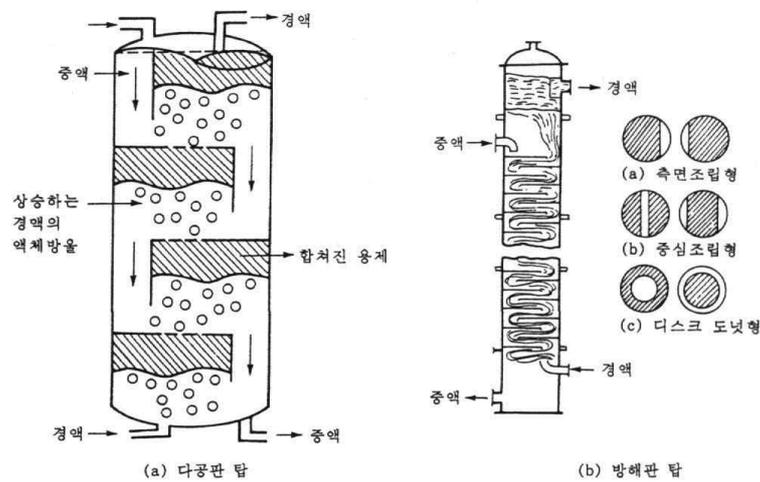
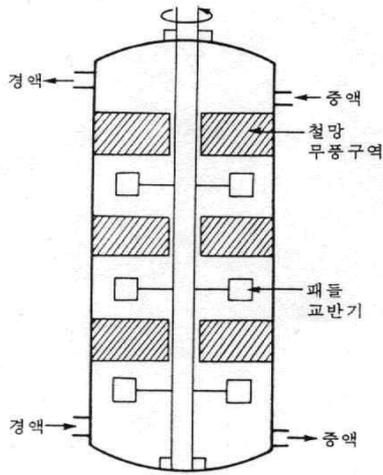


그림 3-16. 다공판 및 방해판탑

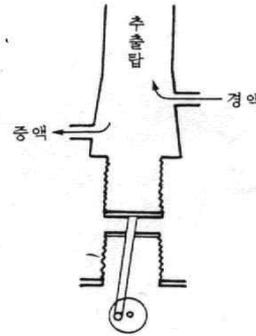
#### (5) 교반탑 추출기(agitated tower extractor)

교반탑 추출기는 중력을 이용하여 두 액상을 혼합한다. 종류에 따라 터어빈이나 중심에 회전축이 있는 교반기로 기계적 에너지를 공급하기도 한다. 교반날개 사이에는 혼합침강기의 효과를 얻기 위해 칸막이나 무풍지대(calming section)을 설치한다. 여기에는 교반 날개 사이는 무풍 구역으로서 상들의 결합과 분리를 촉진시키기 위하여 철망으로 설치되어 있다.

대부분의 추출은 혼합 부분에서 일어나지만 무풍구역에서도 추출될 때가 있어 각 혼합침강공정의 효율이 100%를 넘을 때도 있다. 각 교반날개 사이의 거리는 1~2ft이며 이것은 짧은 탑 내에서 많은 접촉이 일어나도록 한 것이다. 부식성 액체는 내부장치를 침식시키므로 이 탑에 사용할 수 없다.



(a) 교반탑



(b) 맥동탑

그림 3-17. 교반탑 및 맥동탑

**(6) 맥동탑(pulsed tower)**

맥동탑에서도 외적수단에 의하여 교반이 이루어진다. 왕복펌프가 작은 진폭의 빠른 운동을 함으로써 정상적인 흐름을 유지하면서도 전체 내용물을 맥동시킨다. 맥동탑은 보통의 충전물이나 특수한 체판을 갖는다. 충전탑에서 맥동은 액체를 확산시키고, 편류현상을 없애며 액상사이의 접촉을 활발하게 한다. 체판 맥동탑(sieve-plate pulsed tower)에서의 체판구멍의 직경은 1.5~3mm로서 비맥동탑에 비해 훨씬 작으며, 각 단에서 구멍이 차지하는 면적은 단면적의 6~23%이다. 이러한 탑에는 부식성이 큰 방사성 액체들도 사용이 가능하다. 왕복운동에 의한 이상적인 맥동은 피스톤이 위로 올라갈 때는 가벼운 액체가 무거운 액체속으로 확산되며, 아래로 내려갈 때는 무거운 액체가 가벼운 액체속으로 주입된다. 이때의 단효율은 70%에 이른다. 그러나 이것은 두 상의 부피가 거의 같고 또한 부피 변화가 거의 없을 때 가능하다.

**(7) 원심추출기(centrifugal extractor)**

Podbielniak extractor는 무거운 금속통속에 액이 들어오고 나갈 수 있도록 속이 비어 있는 횡축에 나선형의 리본이 감겨져 있다. 이들 액체는 리본과 벽면 사이의 통로를 따라서 반대 방향으로 흐른다. 즉, 무거운 액체는 나선형의 바깥면을 따라 외측으로 이동하고 가벼운 액체는 안쪽면을 따라 내측으로 이동된다. 액-액 계면의 단면이 크면 물질전달이 빠르게 일어난다. 원심 추출기는 가격이 비싸 사용이 제한되는 편이나 적은 공간에서 접촉단 효율이 높아 체류시간이 짧다(약 4초)는 장점을 갖는다. 이것은 비타민이나 향생물질 등

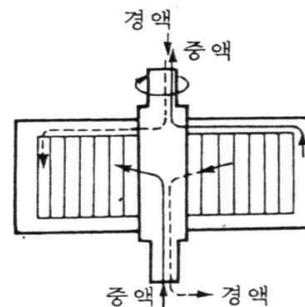


그림 3-18. 원심 추출기

의 예민한 물질의 추출에 유용하다.

**(8) 보조장치(auxiliary equipment)**

액-액 추출 공정이 종료된 후 추출상이나 추진상내의 용매가 용이하게 회수되어야 한다. 이를 위해 사용되는 보조 증류기, 증발기, 히터 및 응축기와 같은 보조장치들이 추출장치 자체보다도 설치비가 많이 든다. 따라서, 가능하다면 추출보다는 증류를 택하는 것이 더욱 경제적이라고 말할 수 있다.

**3-13. 막을 이용한 추출**

**1. 미세공막(microporous membrane)을 이용한 추출**

소수성 미세공막(microporous hydrophobic membrane)을 이용한 추출은 수용액상에 유기물질이 비교적 소량으로 섞여 있을 때 이를 유기액상으로 추출하기 위하여 이용할 수 있다. 그림 3-19에서 수용액상의 압력이 유기상측과 같거나 계면을 유지하는 임계압력 이하의 범위내에서 압력이 높으면 두 상은 섞이지 않고 계면을 유지한다. 즉 유기상이 막의 기공을 따라 우측 끝까지 침투하여 수용액상과 접촉하게 되며 이 상태에서 수용액상의 유기물질이 유기상으로 용해되어 추출 된다.

친수성 미세공막(microporous hydrophilic membrane)을 이용한 추출은 소수성 막을 이용한 추출과 달리 유기액상에 존재하는 수용성 물질을 추출할 때 유용하다. 원리는 수용액상이 친수성막의 기공을 따라 그림 3-19에서 막의 좌측 끝까지 침투하여 유기상과 접촉하게 되며 유기상측의 압력이 적절히 유지될 때 수용성 물질이 수용액상으로 추출된다.

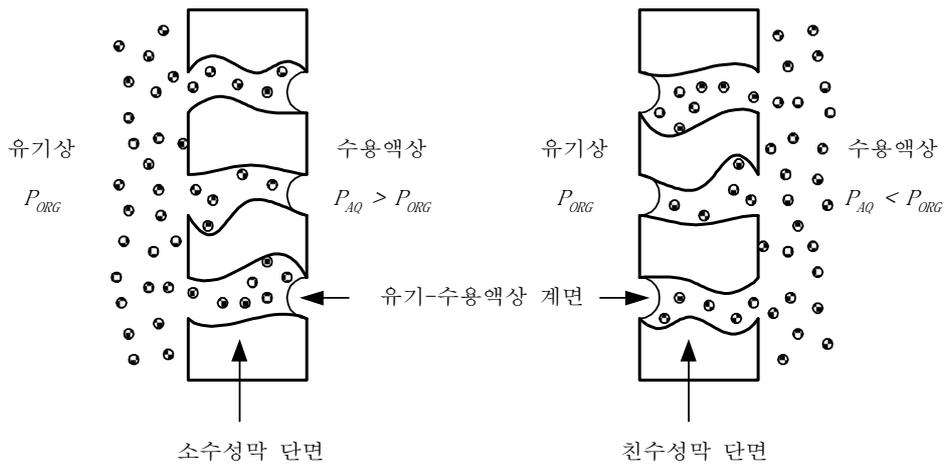


그림 3-19. 소수성 및 친수성 미세공막을 이용한 추출 개념도

**2. 응용 분야**

막을 이용한 추출은 기존의 모든 추출분야에 응용될 수 있으나 특히 추제가 원료중에 분산이 되지 않으므로 원료중에 추제의 민감한 성분이 있는 경우에 특히 유용하다. 예를 들어 미생물,

효소, 세포 등이 함유된 수용액상에서 생성물질을 제거하는데 사용된다. 최근 미세공막 용매추출은 금속 추출, 유기성 공해물질 추출, 약물 추출, 발효생산물 추출, 추출 생물반응기(extractive bioreactor), 방향성 물질 추출 등에 이용되고 있다.

### 3-14. 초임계 유체 추출(supercritical fluid extraction)

#### 1. 초임계 유체

기체나 액체는 그 특유의 임계온도와 임계압력을 가지고 있는데 기체형태의 물질을 임계온도와 임계압력 이상으로 동시에 높이면 액체의 밀도와 같은 밀도를 갖게 된다. 어떤 기체를 그 기체의 임계온도 이상에서 아무리 압력을 가하여도 상변화는 수반하지 않고 밀도만 변하게 되며 이것은 목적추출물의 용해도와 깊은 관계가 있다. 즉 초임계 유체란 기체의 고유 임계점 이상의 압력과 온도에서 기체상과 유사한 확산계수, 점도 등의 전달물성을 갖고, 액체상과 비슷한 밀도(용매효과)를 갖는 양면성 상태하의 유체를 말한다.

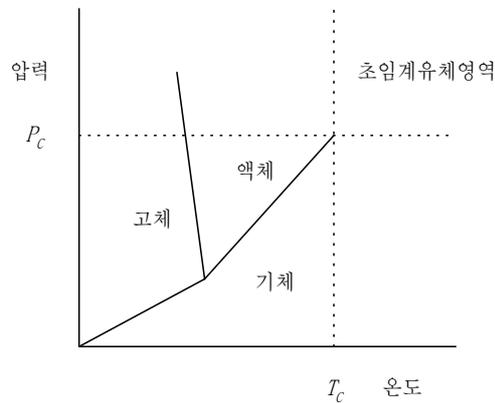


그림 3-20. 순수 성분의 압력-온도에 따른 상평형도

#### 2. 초임계 유체의 용해도

초임계 유체의 용해력은 밀도가 액체의 밀도에 접근함에 따라 액체용매의 용해력에 접근한다. 그러나 대부분의 경우 초임계 유체 용매의 용해력이 액체 용매의 용해력 보다 큰 경향을 보이는데 그 이유는 초임계 유체의 임계온도가 유기용매의 온도보다 높으며 따라서 초임계 유체의 증기압이 보다 높기 때문이다.

#### 3. 초임계 유체의 장점

- 1) 기존의 증류, 추출 등의 분리공정에 비해 에너지가 절감된다.
- 2) 압력은 높지만 낮은 온도에서 조업하기 때문에 열 안정성이 작은 물질의 열 변성을 피할 수 있다.
- 3) 초임계 유체는 낮은 점도와 높은 확산계수를 갖기 때문에 액체 추출보다 물질전달이 잘 일어난다.
- 4) 휘발성이 높은 용매를 사용하므로 용매의 회수가 용이하다.

#### 4. 초임계 유체의 단점

- 1) 1회 추출되는 물질의 양이 적고, 다량의 초임계 유체를 순환시켜야 한다.
- 2) 고압장치를 설치해야 하기 때문에 초기 자본비가 많이 든다.
- 3) 새로운 물질을 분리할 경우, 상 평형이나 물질이동특성 등의 기본 데이터가 부족하다.

#### 5. 초임계 용매의 선정

초임계 유체 추출 공정에 사용될 수 있는 용매로는 여러 종류가 있으며 일반적으로 다음과 같은 조건을 충족시키는 용매를 선정하는 것이 바람직하다.

- 1) 화학적으로 안정하고 장치에 부식성이 없는 것.
- 2) 임계온도가 실온근처 또는 추출온도에 가까운 것.
- 3) 임계압력이 낮은 것.
- 4) 선택성이 높은 것.
- 5) 용해도가 큰 것.
- 6) 용매 회수가 용이할 것.
- 7) 구입이 용이하고 가격이 저렴한 것.
- 8) 인체에 독성이 없는 것.
- 9) 환경을 오염시키지 않는 것.

이와 같은 각 조건을 만족하는 대표적인 용매로는 이산화탄소를 들 수 있는데 이산화탄소는 인체에 무해할 뿐만 아니라 불연성이고 화학적으로 안정하고 임계온도가 낮으므로 용질 성분의 변질을 일으키지 않는 장점을 갖고 있어 초임계 유체로 널리 응용되고 있다.

#### 6. 응용 분야

식품산업에서는 기존의 액체용매 추출을 할 경우 일반적으로 널리 쓰이는 염화메틸렌과 같은 유독성 용매가 잔류하게 되나, 초임계 용매를 이용할 경우 이러한 문제가 쉽게 해결되며, 액체 이산화탄소의 경우 용해력이 매우 우수하여 응용분야는 매우 다양하다. 의약품의 경우, 주로 원료중의 약효 또는 생리활성을 갖고 있는 유효성분의 분리 정제 등에 이용되고 있다. 생리활성 물질 추출에 초임계 유체 추출을 이용할 경우 기존 분리 방법인 압착법, 수증기 증류법 및 용매 추출법에 비해 용질의 손실 및 변질을 피할 수 있다. 이외에도 실리콘 기판에서 도포경화막의 제거, 고분자 이차전지의 전극에서 불순물 제거 등 초임계 유체 추출은 다양한 분야에서 응용되고 있다.