

Methylheptanedione에 의한 Cu(II)의 추출특성

신정호 · 정갑섭* · 김현진 · 박상욱 · 박대원

부산대학교 공과대학 화학공학과

*동명전문대학 공업화학과

(1993년 2월 17일 접수, 1993년 4월 20일 채택)

Characteristics of Cu(II) Extraction by Methylheptanedione

Jeong Ho Shin, Kap Seop Jeong*, Hyun Jin Kim, Sang Wook Park and Dae Weon Park

Dept. of Chem. Eng., Pusan National University

*Dept. of Ind. Chem., Dongmyung Junior College

(Received 17 February 1993; accepted 20 April 1993)

요 약

Sodium amide에 의한 methyl isobutyl ketone과 초산에틸간의 반응으로 β -diketone인 methylheptanedione (이하 MHD)을 합성하고, 클로로포름 용매하에 Cu(II)의 용매추출실험으로부터 추출평형 및 추출속도 등을 고찰하였다. 흡광도와 Cu의 농도변화 측정으로부터 MHD의 분배계수, 해리정수, MHD-Cu 착화합물의 분배계수, 안정도 상수 및 총괄추출 평형정수 등을 구하고 추출 기구를 구명하였다. MHD에 의한 Cu(II)의 추출 화학종은 1:2의 형태인 $\overline{\text{CuR}_2}$ 였으며, MHD-클로로포름에 의한 Cu(II)의 총괄 초기추출속도는 $R_0 = 3.3 \times 10^{-9} [\text{HR}] ([\text{Cu}^{2+}] / [\text{H}^+])^{0.5} (\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ sec})$ 로 표시되었다.

Abstract—The equilibrium and kinetic characteristics of copper extraction by methylheptanedione (abbreviated to MHD) synthesized from methylisobutylketone and ethylacetate with sodium amide were investigated. Equilibrium constants such as the dissociation constant and the distribution coefficient of MHD were determined from the molecular extinction coefficient of MHD. The stability constant of MHD-Cu chelate and the overall equilibrium constant in Cu-extraction by MHD-chloroform were also determined, and the mechanism and the rate of copper extraction by MHD-chloroform were proposed. The extracted species of Cu-chelate was found to be $\overline{\text{CuR}_2}$ and the overall initial extraction rate was expressed by $R_0 = 3.3 \times 10^{-9} [\text{HR}] ([\text{Cu}^{2+}] / [\text{H}^+])^{0.5} (\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ sec})$.

1. 서 론

용매추출에 의한 금속의 분리는 조작이 간단하고 효율적인 분리법으로서, 산업폐수 및 공업 폐기물로부터 금속의 분리나 종래 경제적으로 대상이 되지 않았던 자원의 회수 및 미량 성분의 분리에 응용이 기대되고 있다. 금속의 용매추출에 사용되는 금속 추출제로는 목적 금

속에 대한 선택성이 높고, 추출속도가 충분히 빠르며 용매에는 잘 용해하나 물에는 난용성이어야 하고, 또 화학적으로 안정하여 연속사용이 가능해야 한다는 등의 각종 공업적 조건이 요구된다. 이러한 조건을 만족하는 금속추출제 중에서 수용액으로부터 금속의 용매추출에 효과적이며 선택성이 높은 킬레이트 추출제의 하나인 β -diketone계 추출제로는 acetylacetone, benzoylacetone,

dibenzoylmethane 및 thenoyltrifluoroacetone 등 여러 종류가 있으며, 이를 이용한 각종 금속의 추출 평형 및 추출 속도에 관한 많은 연구가 보고되고 있다.

Kondo 등[1]은 benzoylacetone-benzene계에 의한 Cu의 추출로부터 1차 킬레이트 생성반응을 율속단계로 한 확산모델을 설정하고, 이로부터 추출기구 및 추출속도를 결정하였다. Harada 등[2]은 Kondo 등과 동일한 계로부터 추출기구의 규명 및 추출속도에 미치는 계면 활성제의 영향을 검토하였다. Jaffe 등[3]은 thenoylacetone에 의한 Cu, Ni, Co 및 Fe의 추출시 각종 금속과 추출제간의 킬레이트 생성기구와 추출속도를 고찰하였다. 이외에도 회토류 원소의 추출에 대한 각종 β -diketone계 추출제의 협동효과[4], Li, Na의 추출분리에 대한 β -diketone과 중성 유기인산의 혼합 추출제의 협동효과 고찰[5] 및 공업적 추출장치의 선택[6] 등 많은 연구[7-17]가 보고되고 있다.

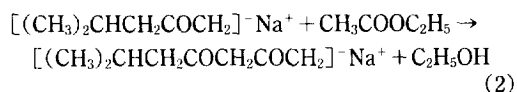
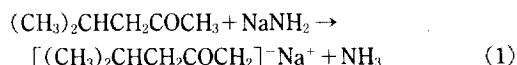
이러한 β -diketone계 추출제 중에서 지방족 화합물인 acetylacetone은 탄소연쇄 길이가 짧아 수용성이 커서 추출시 수용상으로의 손실이 크다.

따라서 본 연구에서는 탄소연쇄 길이가 보다 긴 지방족 β -diketone계인 methylheptanedione(이하 MHD)의 금속 추출제로서의 가능성을 검토하기 위하여 methylisobutyl ketone과 초산에틸로부터 MHD를 합성하여 MHD의 분배정수, 해리정수 등을 구하고, 클로로포름 용매하에서 MHD에 의한 Cu의 추출 실험을 통하여 Cu-chelate의 안정도 상수, 분배정수 및 총괄추출 평형정수를 구하여 추출 평형을 고찰하였다. 또한 추출 화학종을 결정하여 추출 기구를 구명하였으며 추출 속도에 미치는 pH, 추출제 및 금속농도 등의 영향을 검토하여 총괄 추출 속도식을 결정하였다.

2. 실험

2-1. MHD의 합성

β -diketone인 methylheptanedione(MHD)을 sodium amide에 의한 methylisobutyl ketone(MIBK)과 초산에틸로부터 다음과 같이 합성하였다[18, 19].



수은 기밀된 교반기, 온도계, 환류냉각기 및 적가용 깔때기가 부착된 4구 플라스크에 400 ml의 무수 에틸에테르를 주입하고, 교반하면서 1 mol의 sodium amide를 소량씩 가한 다음 생성된 현탁액에 0.5 mol의 MIBK를 10°C 이하의 온도 유지하에 30분 동안에 가하고 20분간 교반한 후 1 mol의 초산에틸을 200 ml의 에틸에테르에 녹인 용액을 서서히 주입하였다.

25°C로 가온하여 2시간 교반반응한 후 생성된 담황색 겔에 100 ml의 증류수를 가하고, HCl로 중화한 다음 에테르층을 분리하여 회전 증발기로 감압증발하여 1/4 정도의 부피로 농축한 후, 같은 부피의 메탄올을 가하였다. 별도로 비등하는 증류수에 초산구리 1, 수화물 88 g을 용해하여 위의 메탄올 용액에 가하여 청백색의 MHD-Cu염을 얻고, 이를 24시간 냉각 방치하였다. 생성된 MHD-Cu염을 여과한 후 물로 세척하고, 200 ml의 석유에테르로 침전물을 세척한 다음 감압 여과하여 40°C에서 건조하였다.

정제건조된 MHD-Cu염 50 g을 200 ml의 에테르에 분산한 다음 500 ml의 10% 황산수용액을 가하여 맹렬히 교반하여 침전을 용해시켰다. 에테르층을 분리하여 무수 Na_2SO_4 로 건조한 후, 진공증류하여 18 mmHg에서 73-75°C의 유분을 얻어 원소분석과 질량분광분석으로부터 MHD임을 확인하였다.

2-2. 추출 평형실험

합성한 MHD의 금속 추출제로서의 가능성을 검토하기 위하여 다음과 같이 추출 평형실험을 행하였다.

추출 평형 도달에 소요되는 시간을 구하기 위하여 합성한 MHD 1×10^{-2} mol/l의 클로로포름용액 100 ml와 1×10^{-3} mol/l의 Cu(II)수용액 100 ml를 온도 25°C, pH=5에서 맹렬히 교반추출한 후 시간에 따른 유기상과 수상상의 Cu농도를 측정하고 결과 추출시간 40분에서 평형에 도달함을 알 수 있었다. 추출은 평형에 충분히 도달할 수 있도록 2시간 교반반응하며 다음과 같이 실험하였다.

각종 농도의 MHD의 클로로포름 용액 100 ml와 0.1 N NaCl의 Cu수용액 100 ml를 25°C에서 2시간 맹렬히 교반 추출한 다음 원심 분리기로 두 상을 분리하여 각 상의 MHD와 Cu농도를 측정하였다. 이 때 유기상의 Cu는 시료 50 ml를 취해 1 N HCl수용액으로 1시간 역추출하여 수상으로 추출된 Cu농도를 측정함으로써 구하였으며, 각종 추출 평형 pH에서 MHD농도 1×10^{-3} - 1×10^{-2} mol/l, Cu농도 1×10^{-3} - 5×10^{-3} mol/l의 농도 범위에서 실험하였다.

Table 1. Elemental analysis of methylheptanedione-Cu salt and methylheptanedione

Element	Methylheptanedione-Cu salt		Methylheptanedione	
	Calculated (wt%)	Measured (wt%)	Calculated (wt%)	Measured (wt%)
C	55.50	55.20	67.60	67.96
H	7.53	7.55	9.86	9.88
O	18.60	18.88	22.54	22.16
Cu	18.37	18.37	-	-
Total	100	100	100	100

2-3. 추출속도실험

클로로포름 용매하의 MHD에 의한 Cu추출에서 추출 속도를 고찰하기 위하여 각종 pH, MHD농도 및 초기 Cu농도에 대하여 추출실험을 행하고 추출시간에 따른 수상 및 유기상의 Cu농도 변화를 측정하였다. 수상과 유기상의 접촉 계면적이 33.2 cm²로 일정하게 유지되는 항온 반응조에 각 상의 체적을 150 ml씩 주입하여 반응 추출하였으며, 추출온도는 25℃, pH는 4-7, MHD농도는 5×10^{-4} - 4×10^{-3} mol/l, Cu농도는 3.6×10^{-5} - 4.8×10^{-4} mol/l의 범위에서 실험하였고, 교반속도는 계면의 요동이 없는 최대 교반속도로서 150 rpm으로 일정하게 하였다.

2-4. 농도측정

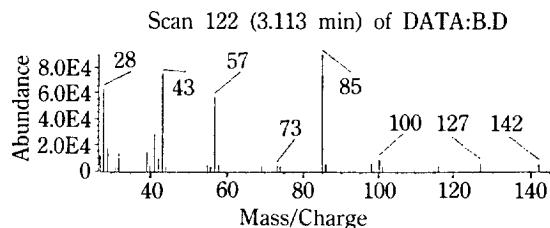
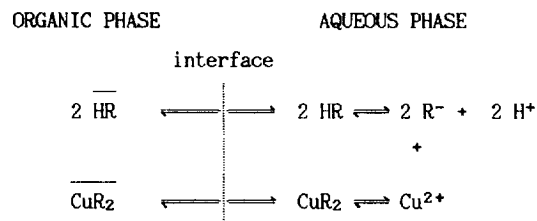
실험에 사용한 MHD의 농도는 UV(Cecil 594)를, Cu 농도는 AA(Varian SpectrAA-30)를 사용하여 측정하였다. MHD는 유기상의 농도 2×10^{-4} , 수상의 농도 6×10^{-4} mol/l 이하의 범위에서 각각 271, 275 nm의 파장에서 흡광도와 농도간에 직선관계가 성립하여 이 농도 이하의 범위로 회석하여 시료의 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. MHD의 합성

지방족 β-diketone계 킬레이트 추출제로서 sodium amide에 의한 MIBK와 ethyl acetate간의 축합 반응으로부터 합성한 MHD-Cu염과 MHD의 조성 및 화학적 구조는 원소분석기(CarloErba 1108, USA)와 AA(SpectrAA-30, Varian) 및 질량 분광분석기(HP5970B, Hewlett Packard)로 분석 확인하였다.

분석 결과를 Table 1과 Fig. 1에 표시하였으며, 합성 물질의 조성은 계산치와 측정치가 잘 일치하였다. MHD-Cu염의 원소분석 결과(Table 1)에서 MHD 대 Cu의 비가 2:1로서 MHD(HR로 표시)의 Cu염은 CuR₂로 표시할 수 있다.

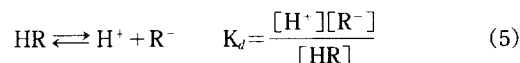
**Fig. 1. GC/MSD spectra of methylheptanedione synthesized.****Fig. 2. Cu-extraction scheme by methylheptanedione.**

MHD-Cu염의 황산 처리로 얻은 MHD의 원소 분석 결과(Table 1) 계산치와 잘 일치하였다. 질량분광 분석 결과인 Fig. 1에서 142의 선은 (CH₃)₂CHCH₂COCH₂CO-CH₃(화학식량 142), 127의 선은 (CH₃)₂CHCH₂COCH₂-CO(화학식량 127), 100선은 (CH₃)₂CHCH₂COCH₂ 및 85의 선은 (CH₃)₂CHCH₂CO 등으로 추정되어 MHD가 합성되었음을 알 수 있다.

3-2. MHD의 분배 및 해리

킬레이트 추출제에 의한 금속의 추출과정은 유기상의 추출제가 수용액으로 분배·해리하여 수용액중의 금속 이온과의 반응으로 킬레이트를 형성한 다음 생성 킬레이트가 유기상으로 이동, 추출되는 과정[10]으로 생각할 수 있으므로 추출제로 MHD(HR로 표시), 금속으로 Cu(II)를 사용한 추출 과정은 Fig. 2로 나타낼 수 있다.

유기상과 수상간 MHD의 분배와 수상에서의 해리는 각각 식 (4) 및 (5)로 표시할 수 있다.



식 (5)로부터 다음 식 (6)이 얻어진다.

$$\log \frac{[\text{R}^-]}{[\text{HR}]} = -\log[\text{H}^+] + \log K_d \quad (6)$$

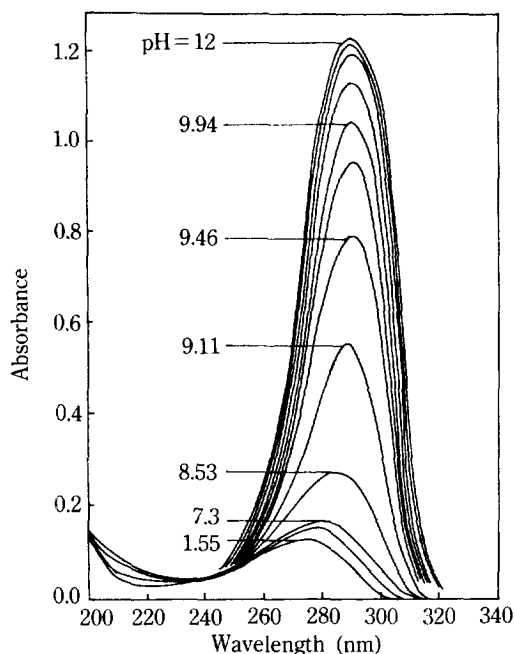


Fig. 3. Absorbance of methylheptanedione aqueous solution at different pH ($[HR] = 5.6 \times 10^{-5}$ mol/l).

수상에서의 $[R^-]$ 와 $[HR]$ 를 흡광도 측정으로부터 구하기 위하여 각각의 분자 흡광계수 (molecular extinction coefficient)를 ϵ_R^- 및 ϵ_{HR} 로 나타내면, MHD수용액의 흡광도는 R^- 와 HR 의 기여의 합으로 생각할 수 있으므로 흡광도 측정용 cell의 두께를 l 로 표시할 때 흡광도는 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$A = \epsilon_{HR} l [HR] + \epsilon_R^- l [R^-] \quad (7)$$

식 (7)과 MHD에 대한 물질수지 $C_{HR} = [HR] + [R^-]$ 로부터 흡광도와 흡광 계수에 의한 $[HR]$ 및 $[R^-]$ 을 구하여 식 (6)에 따라 $\log[H^+]$ 대 $\log([R^-]/[HR])$ 을 도시하면 직선이 성립되고, 직선의 절편으로부터 해리정수를 구할 수 있다.

농도 5.6×10^{-5} mol/l인 MHD수용액에 대하여 각종 pH에서의 흡광도 변화를 측정한 결과는 Fig. 3과 같다. 290 nm에서 pH 7 이하에서는 흡광도가 거의 일정하나, pH가 그 이상 증가함에 따라 흡광도가 증가하고, pH가 12에 가까워 지면서 일정해짐을 알 수 있다.

낮은 pH에서는 MHD의 해리가 작아 $C_{HR} = [HR]$ 일 것이므로, $\epsilon_R > \epsilon_{HR}$ 라 가정하면 낮은 pH에서는 흡광도가 낮으며, pH 7 이상에서는 MHD의 해리에 따른 $[R^-]$ 의 증가로 흡광도가 증가하고, pH 12 이상에서는 거의 해리하여 R^- 만의 기여로 일정해진다고 생각된다.

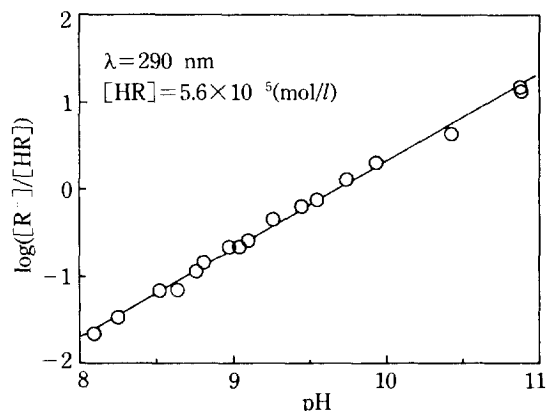


Fig. 4. Dependence of $\log([R^-]/[HR])$ on pH for methylheptanedione aqueous solution.

$[H^+]$ 가 충분히 낮아서 MHD가 거의 해리되어 흡광도에 대한 HR 의 기여를 무시하는 조건에서는 $C_{HR} = [R^-]$ 로 되어, $\epsilon_R > \epsilon_{HR}$ 라 하면 흡광도가 최대가 된다. 최대 흡광도를 A^* 로 나타내면 식 (7)은 식 (8)로 된다.

$$A^* = \epsilon_R^- l [R^-] = \epsilon_R^- l C_{HR} \quad (8)$$

Fig. 3의 최대 흡광도 1.23과 $l = 1$ cm, $C_{HR} = 5.6 \times 10^{-5}$ mol/cm³를 식 (8)에 대입하면 수상에서의 R^- 의 분자 흡광계수 ϵ_R^- 는 290 nm에서 2.2×10^7 cm²/mol로 얻어지고, HR 의 기여가 지배적인 낮은 pH에서의 흡광도 0.07로부터 HR 의 분자 흡광계수 ϵ_{HR} 을 구하면 1.3×10^6 cm²/mol이 얻어진다. 이들 값과 각종 pH에서의 흡광도 측정값 및 MHD에 대한 물질수지로부터 $\log([R^-]/[HR])$ 를 구하여 pH에 따라 도시한 결과 Fig. 4와 같이 기울기 1의 직선이 얻어져 식 (6)이 성립됨을 알 수 있고, 절편으로부터 해리정수는 2.0×10^{-10} mol/l로 나타났다.

두 상간 접촉에 따라 MHD가 수상으로 분배하여 해리할 때, MHD의 최초 유기상의 농도 $[HR]_0$ 는 물질수지로부터 $[HR]_0 = [HR] + [HR] + [R^-]$ 로 되며, 이 관계와 식 (4) 및 (5)로부터 다음 식 (9)가 얻어진다.

$$\frac{[HR]_0}{[HR]} = 1 + K_p + K_p K_d \frac{1}{[H^+]} \quad (9)$$

식 (9)에서 $1/[H^+]$ 에 따른 $[HR]_0/[HR]$ 를 도시하면 직선관계가 성립하고, 위에서 구한 해리정수를 이용하여 기울기로부터 분배계수를 구할 수 있다.

각종 농도의 MHD의 클로로포름 용액 50 ml와 증류수 50 ml를 2시간 교반반응하고 두 상을 원심분리한 후

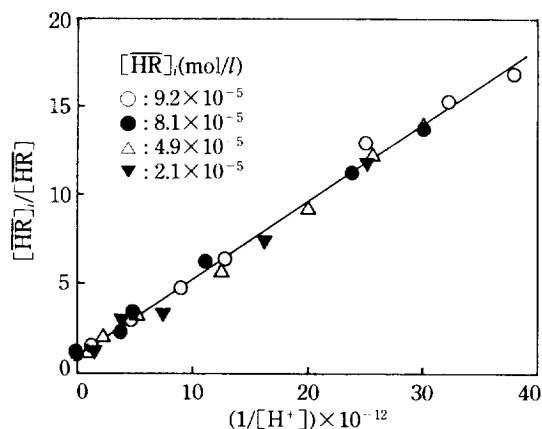
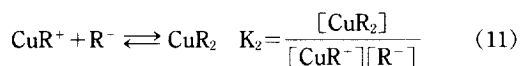
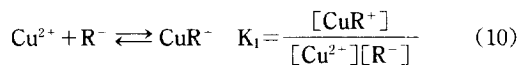


Fig. 5. $[\overline{\text{HR}}]/[\text{HR}]$ vs. $1/[\text{H}^+]$ in eq. (9).

유기상의 흡광도와 수상의 pH를 측정하여 $[\overline{\text{HR}}]/[\text{HR}]$ 와 $1/[\text{H}^+]$ 를 도시한 결과 Fig. 5와 같았다. 이미 구한 해리정수를 이용하여 기울기로부터 구한 MHD의 분배계수는 $K_p = 2.3 \times 10^{-3}$ 으로 얻어졌다.

3-4. 킬레이트 안정도상수

수상으로 분배 해리한 MHD와 Cu(II) 간의 킬레이트 생성반응 및 생성 킬레이트의 안정도상수는 다음과 같이 표시할 수 있다.



여기서 K_1 , K_2 는 각각 1차 및 2차 Cu-chelate안정도상수이다.

$[\text{CuR}^+] \gg [\text{R}^-]$, $[\text{HR}]$, $[\text{CuR}_2]$ 이면 $[\text{CuR}^+]/[\text{HR}] \gg 1$ 과 $[\text{CuR}_2]/[\text{CuR}^+] \ll 1$ 이 성립하므로 식 (5), (10), (11)로부터 식 (12)를 얻을 수 있다.

$$K_1 K_2 [\text{HR}] \ll [\text{H}^+] \ll K_1 [\text{Cu}^{2+}] \quad (12)$$

Cu-chelate생성시 수상에서의 MHD의 총 농도는 $C_{\text{HR}} = [\text{HR}] + [\text{CuR}^+] + [\text{CuR}_2] + [\text{R}^-]$ 이나 $[\text{CuR}^+]$, $[\text{HR}] \gg [\text{CuR}_2]$, $[\text{R}^-]$ 인 조건에서는 $[\text{HR}] = C_{\text{HR}} - [\text{CuR}^+]$ 로 둘 수 있으므로 이들 화학종에 의한 흡광도는 식 (13)으로 표시된다.

$$A = \epsilon_{\text{HR}} l [\text{HR}] + \epsilon_{\text{CuR}^+} l [\text{CuR}^+] \quad (13)$$

식 (13)과 $[\text{HR}] = C_{\text{HR}} - [\text{CuR}^+]$ 의 관계로부터 $[\text{CuR}^+]$, $[\text{HR}]$ 를 구하고, 수상에서 Cu의 총 농도 $C_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuR}^+] + [\text{CuR}_2]$ 에서 $[\text{CuR}_2]$ 를 무시하는 조

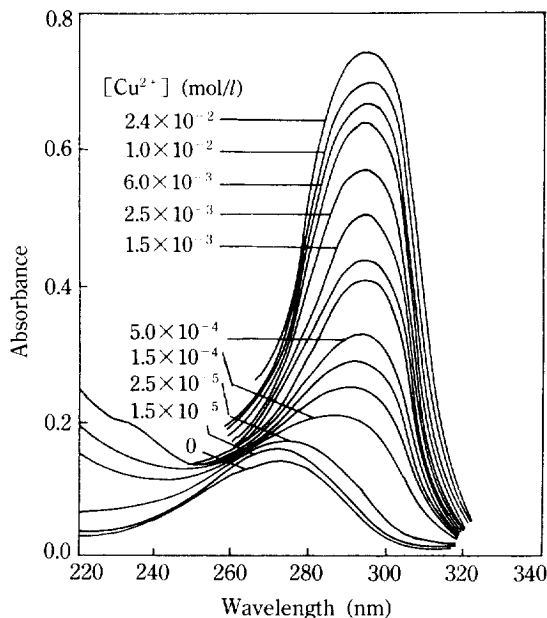


Fig. 6. Absorbance of methylheptanedione aqueous solution (pH=4, $C_{\text{HR}} = 6.4 \times 10^{-5}$ mol/l).

건과 식 (13)에 따라 흡광도 및 흡광계수에 의한 $[\text{Cu}^{2+}]$ 를 구하여 해리식 (5)와 함께 식 (10)에 대입하면 1차 킬레이트 안정도상수 K_1 에 대한 식 (14)를 얻을 수 있다.

$$K_1 = \frac{A - \epsilon_{\text{HR}} l C_{\text{HR}}}{\frac{K_1}{[\text{H}^+]} (\epsilon_{\text{CuR}^+} l C_{\text{HR}} - A) \left\{ C_{\text{Cu}} - \frac{A - \epsilon_{\text{HR}} l C_{\text{HR}}}{(\epsilon_{\text{CuR}^+} - \epsilon_{\text{HR}}) l} \right\}} \quad (14)$$

식 (14)에서 분자항 대 분모항을 도시하면 직선이 성립하고 직선의 기울기가 1차 Cu-chelate안정도 상수 (K_1)가 된다. K_1 을 구하기 위하여 MHD농도 6.4×10^{-5} mol/l, pH=4에서 Cu농도에 따른 흡광도 변화를 측정한 결과 Fig. 6 및 7로 도시되었고, 이로부터 Cu농도가 증가함에 따라 흡광도가 증가하여 2.4×10^{-2} mol/l 이상의 농도에서는 일정하였다.

이것은 pH 4, Cu농도 2.4×10^{-2} mol/l에서는 식 (14)가 성립하는 조건인 식 (12)가 잘 만족되어 HR은 모두 CuR^+ 로 되고 $[\text{CuR}^+] = C_{\text{HR}}$ 이 됨을 나타낸다. 따라서 $A = \epsilon_{\text{CuR}^+} l [\text{CuR}^+] = \epsilon_{\text{CuR}^+} l C_{\text{HR}}$ 이 되고, Fig. 6과 7에서 Cu-chelate생성에 따른 파장 294 nm에서의 최대흡광도 $A = 0.75$, $C_{\text{HR}} = 6.4 \times 10^{-5}$ mol/cm³, $l = 1$ cm로부터 1차 킬레이트의 분자 흡광계수를 구하면 $\epsilon_{\text{CuR}^+} = 1.2 \times 10^7$ cm²/mol이 얻어진다.

Cu농도가 0일 때 MHD농도 6.4×10^{-5} mol/l인 수용

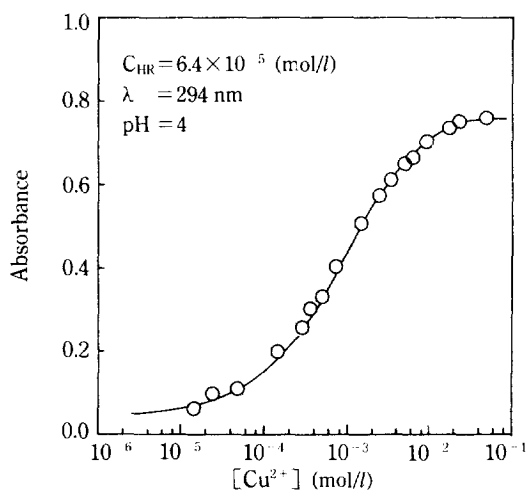


Fig. 7. Absorbance change of methylheptanedione aqueous solution with initial Cu-concentration.

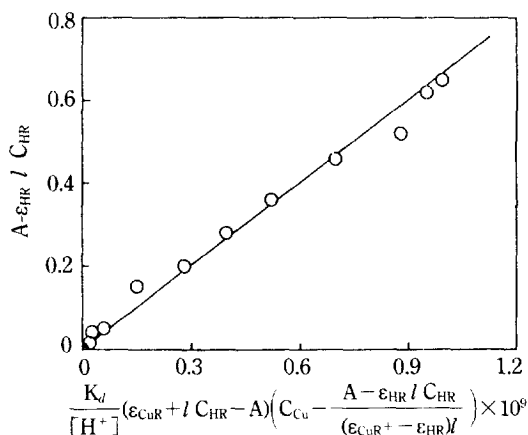


Fig. 8. Plot for determination of K_1 for Cu-chelate in eq. (14).

액의 흡광도는 0.05이므로 ϵ_{HR} 은 $7.8 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 이 된다. 계산된 ϵ_{CuR^+} , ϵ_{HR} 값과 일정 MHD농도하에 Cu농도 변화에 따른 측정 흡광도를 이용하여 식 (14)의 분모, 분자항을 계산하고 그 결과를 Fig. 8에 도시하였다. 직선의 기울기로부터 1차 Cu-chelate의 안정도 상수를 구하면 $K_1 = 6.7 \times 10^6 \text{ l/mol}$ 이 얻어진다.

식 (12)의 조건하에서는 $[R^-]$ 와 $[CuR_2]$ 는 $[CuR^+]$ 에 비해 무시되므로 Cu 및 HR의 총 농도는 각각 $C_{Cu} = [Cu^{2+}] + [CuR^+]$ 및 $C_{HR} = [CuR^-] + [HR]$ 이 되고, 이 농도와 식 (13)으로부터 흡광도 및 흡광계수에 의한 $[CuR^-]$ 는 식 (15)로 얻어진다.

$$[CuR^-] = \frac{A - \epsilon_{HR} l C_{HR}}{(\epsilon_{CuR^+} - \epsilon_{HR}) l} \quad (15)$$

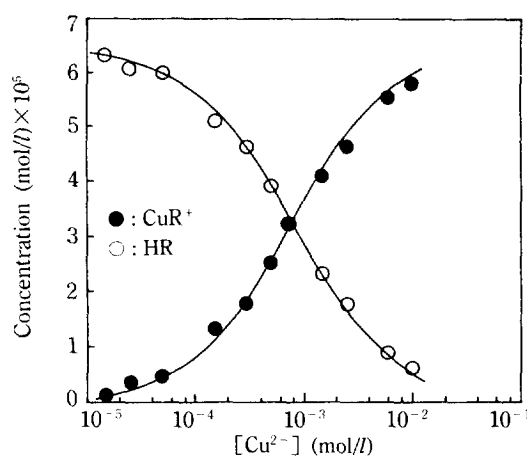


Fig. 9. Dependence of $[CuR^+]$ and $[HR]$ on $[Cu^{2+}]$. (pH = 4, $C_{HR} = 6.4 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$)

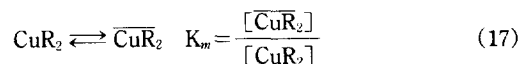
식 (5)와 (10)으로부터 $[CuR^+]$ 는 식 (16)으로 표시된다.

$$2[CuR^+] = \left(C_{Cu} + C_{HR} + \frac{[H^+]}{K_1 K_d} \right) - \left\{ \left(C_{Cu} + C_{HR} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_d} \right) - 4C_{Cu}C_{HR} \right\}^{1/2} \quad (16)$$

흡광도 측정으로부터 식 (15)에 따라 구한 $[CuR^+]$ 와 위에서 구한 K_d , K_1 을 이용하여 식 (16)에 따라 계산한 $[CuR^+]$ 를 도시한 결과 Fig. 9로 나타났으며, 실선은 식 (16)에 의한 계산값으로서 식 (15)의 흡광도 측정에 의한 값과 잘 일치하고 있어 앞서 구한 K_d 및 K_1 값의 정확성을 잘 나타내 주고 있다.

3-5. 추출기구 및 추출 평형정수

수상에서 생성된 Cu킬레이트의 수상과 유기상간의 분배는 다음 식 (17)로 표시된다.



수용액중의 Cu는 Cu^{2+} , CuR^+ , CuR_2 형으로 존재하고 유기상에서는 $\overline{CuR_2}$ 형으로만 존재한다면 분배비 D는 식 (18)로 나타낼 수 있다.

$$D = \frac{[\overline{CuR_2}]}{[Cu^{2+}] + [CuR^+] + [CuR_2]} \quad (18)$$

식 (18)에 식 (4), (5), (10), (11) 및 (17)을 대입하면 유기상의 추출제 농도와 수소이온 농도간의 관계는 다음과 같이 표시된다.

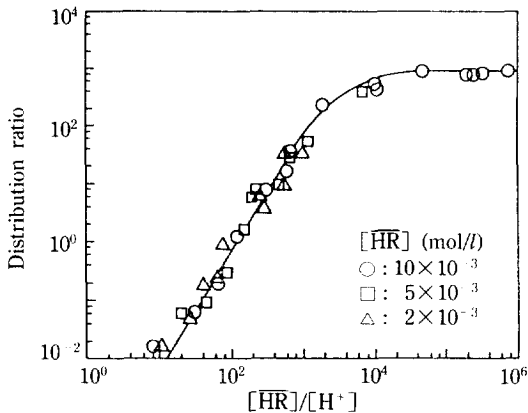


Fig. 10. Distribution ratio for Cu(II) extraction by methylheptanedione with chloroform ($[Cu^{2+}] = 1 \times 10^{-3}$ mol/l).

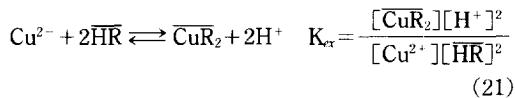
D =

$$\frac{K_1 K_2 K_m (K_p K_d)^2 ([\overline{HR}]/[H^+])^2}{1 + K_1 K_p K_d [\overline{HR}]/[H^+] + K_1 K_2 (K_p K_d)^2 ([\overline{HR}]/[H^+])^2} \quad (19)$$

식 (19)의 분모중 2항, 3항의 값이 충분히 작을만큼 $[\overline{HR}]/[H^+]$ 가 낮으면 식 (19)는 식 (20)으로 된다.

$$\log D = \log K_\alpha + 2 \log \{ [\overline{HR}]/[H^+] \} \quad (20)$$

K_α 는 $K_1 K_2 K_m K_p^2 K_d^2$ 을 나타내며, 식 (21)로 표시되는 총괄추출반응의 평형정수이다.



$[\overline{HR}]/[H^+]$ 가 크면 식 (19)는 식 (22)로 된다.

$$D = K_m \quad (22)$$

따라서 $\log D$ 대 $\log([\overline{HR}]/[H^+])$ 를 도시하면 $[\overline{HR}]/[H^+]$ 값이 낮은 영역에서는 식 (20)에 의해 기울기 2인 직선이 성립하므로 절편으로부터 K_α 를 구할 수 있으며, $[\overline{HR}]/[H^+]$ 가 큰 영역에서는 식 (22)에 의해 D가 K_m 으로 일정해 진다.

일정 Cu농도 1×10^{-3} mol/l에서 2×10^{-3} – 1×10^{-2} mol/l의 MHD농도 범위에서 MHD-클로로포름에 의한 Cu(II)의 추출 평형실험으로부터 분배비에 미치는 pH의 영향을 측정하고, 그 결과를 $[\overline{HR}]/[H^+]$ 에 따른 분배비를 도시한 결과 Fig. 10을 얻었다.

$[\overline{HR}]/[H^+]$ 가 작은 영역에서 직선의 기울기가 2로서 식 (20) 및 (21)이 잘 성립되어 추출되는 화학종이 Cu

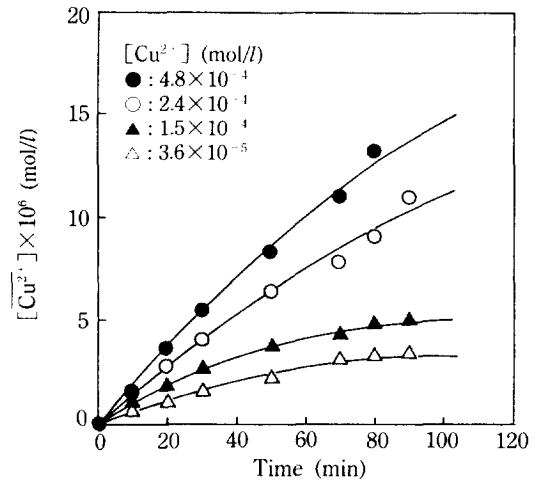


Fig. 11. Concentration change of copper in organic phase with extraction time (pH=5, $[\overline{HR}] = 1 \times 10^{-3}$ mol/l).

대 MHD가 1:2인 $\overline{CuR_2}$ 형임을 표시하는 것으로서, MHD합성 과정에서의 Cu염의 조성비 확인 결과와 일치하고 있다. 직선의 절편으로부터 총괄추출 평형정수를 구한 결과 $K_\alpha = 5.4 \times 10^{-5}$ 로 되었다.

$[\overline{HR}]/[H^+]$ 가 큰 영역에서는 분배비가 일정하여 식 (22)가 만족되고 Cu-chelate의 분배정수는 8.7×10^2 이 된다. 이들 결과로부터 총괄추출반응은 식 (21)로 표시되고, 추출기구는 Fig. 2로 표시됨을 알 수 있다. 또 $K_\alpha = K_1 K_2 K_m (K_p K_d)^2$ 이므로 앞서 구한 값들을 이용하여 Cu의 2차 킬레이트 안정도상수를 구하면 $K_2 = 4.4 \times 10^8$ l/mol로 된다.

3-6. 초기 추출속도

MHD-클로로포름에 의한 Cu의 추출에 있어서 추출속도가 유기상의 MHD의 농도, 수상의 Cu농도 및 수소이온농도에 의존한다면 초기 추출속도 R_0 는 식 (23)으로 둘 수 있다.

$$R_0 = k[Cu^{2+}]^a [\overline{HR}]^b [H^+]^c \quad (23)$$

각종 조건하에서 행한 추출속도실험으로부터 Cu농도의 시간적 변화를 측정하여 초기접선으로부터 기울기를 구하고, 유기상과 수상의 체적을 각각 \bar{V} , V , 두 상간의 접촉계면적을 S 로 할 때 $R_0 = (\bar{V}/S)(d[\overline{Cu}^{2+}]/dt)|_{t=0} = -(V/S)(d[Cu^{2+}]/dt)|_{t=0}$ 으로부터 초기 추출속도를 계산하였다.

pH=5, MHD농도 1×10^{-3} mol/l의 조건에서 초기 Cu농도변화에 따른 유기상의 Cu농도의 시간적 변화를 대표적으로 Fig. 11에 도시하였으며, 초기 기울기로부터

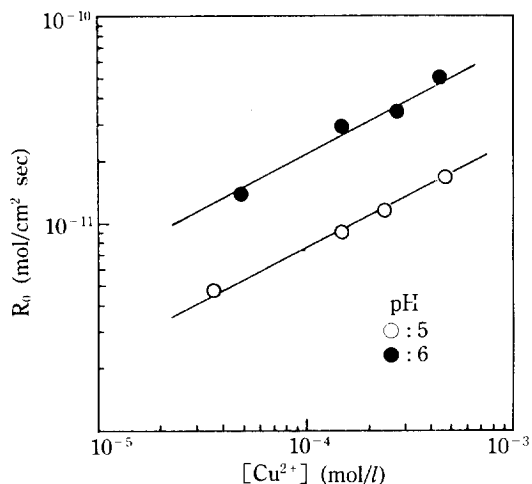


Fig. 12. Effect of initial copper concentration on Cu extraction rate ($[\text{HR}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$)

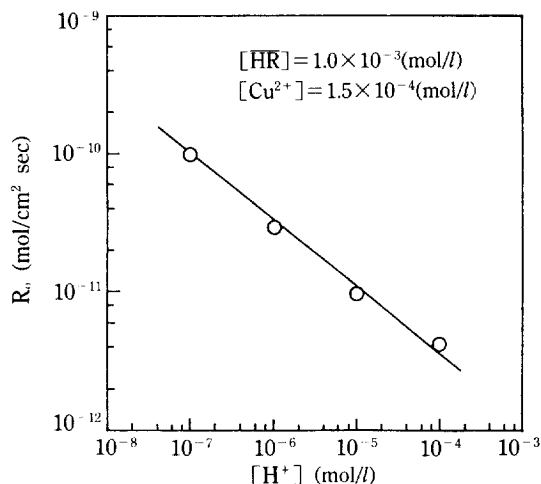


Fig. 14. pH effect on Cu extraction rate by methylheptanedione with chloroform

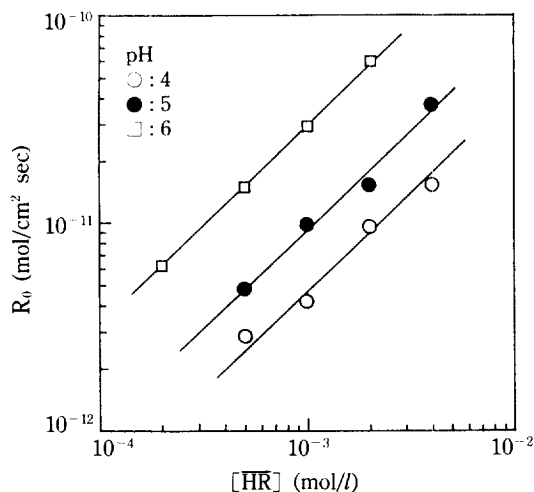


Fig. 13. Effect of methylheptanedione concentration on Cu extraction rate ($[\text{Cu}^{2+}] = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$).

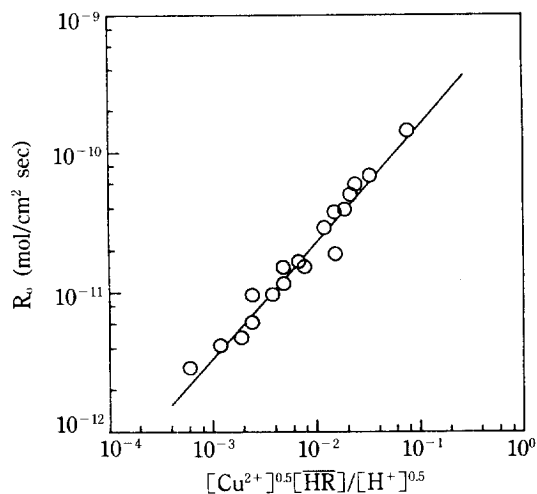


Fig. 15. Overall initial extraction rate of Cu(II) by methylheptanedione with chloroform.

구한 추출속도를 도시한 결과 Fig. 12와 같이 Cu농도의 1/2승에 비례하는 것으로 나타났다.

일정 pH 및 초기 Cu농도하에서 추출속도에 미치는 MHD농도의 영향과 초기 Cu농도와 MHD농도 일정하에서 수소이온 농도의 영향을 고찰한 결과 각각 Fig. 13 및 14로 도시되어 초기 추출속도는 MHD농도에 직선적으로 비례하고, 수소이온 농도의 1/2승에 반비례하는 것으로 나타나 식 (23)의 우변의 지수 a, b 및 c는 각각 0.5, 1 및 -0.5로 되었다.

이들 값을 이용한 $[\text{HR}][\text{Cu}^{2+}]/[\text{H}^+]^{0.5}$ 과 R_0 의 계산값을 도시한 결과 Fig. 15의 직선관계가 성립하고, 직

선의 경사로부터 추출속도정수는 $k = 3.3 \times 10^{-9} \text{ cm/sec}$ 로 되어, 총괄 초기 추출속도식은 $R_0 = 3.3 \times 10^{-9} [\text{HR}][\text{Cu}^{2+}]/[\text{H}^+]^{0.5} (\text{mol/cm}^2 \text{ sec})$ 로 표시할 수 있었다.

4. 결 론

β -diketone계 chelate추출제로서 methylheptanedione을 합성하고, 클로로포름 용매하에 Cu(II)의 추출특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 흡광도 측정으로부터 구한 methylheptanedione의 분배계수, 해리정수 및 흡광계수는 각각 2.3×10^{-3} ,

2.0×10^{-10} 및 2.2×10^{-7} 이었으며, Cu-chelate의 분배계수, 1차 및 2차 chelate안정도 상수와 흡광계수는 각각 8.7×10^2 , 6.7×10^8 , 4.4×10^8 및 1.2×10^7 이었다.

(2) Methylheptanedione-클로로포름에 의한 Cu(II)의 추출시 추출화학종은 $\overline{\text{CuR}_2}$ 였고, 총괄추출 평형정수는 5.4×10^{-5} 이었다.

(3) Methylheptanedione-클로로포름에 의한 Cu(II)의 초기 추출속도식은 다음과 같다.

$$R_0 = 3.3 \times 10^{-9} [\overline{\text{HR}}] ([\text{Cu}^{2+}] / [\text{H}^+])^{0.5} (\text{mol/cm}^2 \text{ sec})$$

참 사

본 연구는 한국과학재단이 지원하는 '90년도 목적기초연구비에 의하여 이루어진 연구의 일부로서 본 연구를 후원한 한국과학재단에 감사드립니다.

사용기호

A	: absorbance [—]
a, b, c	: order of extraction rate [—]
$C_{\text{Cu}}, C_{\text{HR}}$: total concentrations of copper and extractant [mol/l]
D	: distribution ratio [—]
$\overline{\text{HR}}, \overline{\text{HR}}$: extractant in aqueous and organic phases
K_1, K_2	: stability constant of 1st and 2nd Cu-chelate [l/mol]
K_d	: dissociation constant of extractant [mol/l]
K_x	: overall equilibrium constant of extraction [—]
K_m, K_p	: distribution coefficients of Cu-chelate and extractant [—]
k	: initial rate constant of extraction [cm/sec]
l	: thickness of UV cell [cm]
R_0	: initial extraction rate [mol/cm ² sec]
R	: extractant ion
t	: extraction time [sec]
S	: interfacial area between aqueous and organic phases [cm ²]
V, \bar{V}	: volume of aqueous and organic phases [cm ³]
$\epsilon_{\text{HR}}, \epsilon_{\text{R}}$: molecular extinction coefficients of extractant and its ion [cm ² /mol]
ϵ_{CuR^+}	: molecular extinction coefficient of chelate

[cm²/mol]

참고문헌

1. Kondo, K., Takahashi, S., Tsuneyuki, T. and Nakashio, F.: *J. Chem. Eng. Japan*, **11**, 193(1978).
2. Harada, M., Mori, M., Adachi, M. and Eguchi, W.: *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 193(1983).
3. Jaffe, M. R., Fay, D. P., Cefalo, M. and Sutin, N.: *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2878(1971).
4. Komasaawa, I. and Miramura, M.: *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 306(1991).
5. Kunugita, E., Kim, J. H. and Komasaawa, I.: *化學工學論文集*, **15**, 504(1989).
6. Inoue, K. and Nakashio, F.: *化學工學*, **46**, 164(1982).
7. Komatsu, Y., Honda, H. and Sekine, T.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1861(1976).
8. Akaiwa, H., Kawamoto, H. and Ishii, T.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 2077(1974).
9. Sekine, T., Koike, Y. and Komatsu, Y.: *Bull. Chem. Soc.*, **44**, 2903(1971).
10. Miyake, Y., Takenoshita, Y. and Teramoto, M.: *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 203(1983).
11. Marcus, Y. and Kertes, A. S.: "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes", Wiley-Interscience, New York, 508(1969).
12. Adachi, M., Yamamoto, H., Harada, M. and Eguchi, W.: *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 109(1983).
13. Raphael, D. M., Finston, H. L. and Fischman, A. J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 2507(1973).
14. Steinbach, J. F. and Freiser, H.: *Analy. Chem.*, **25**, 881(1953).
15. Sekine, T. and Komatsu, Y.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 185(1975).
16. Fischman, A. J., Finston, H. L. and Goldberg, D. E.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 2497(1973).
17. Adams, J. T. and Hauser, C. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1220(1944).
18. Levine, R., Conroy, J. A., Adams, J. T. and Hauser, C. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1510(1945).
19. Hauser, C. R., Adams, J. T. and Levine, R.: "Organic Synthesis", Coll. Vol. 3, 291(1955).