

## Alkyl $\beta$ -diketone에 의한 구리의 추출속도에 관한 연구

신정호 · 정갑섭\*<sup>†</sup> · 이상훈 · 이주영

부산대학교 공과대학 화학공학과

\*동명전문대학 공업화학과

(1993년 10월 9일 접수, 1994년 1월 6일 채택)

## A Study on the Rate of Copper Extraction by Alkyl $\beta$ -Diketones

Jeong Ho Shin, Kap Seop Jeong\*<sup>†</sup>, Sang Hoon Lee and Ju Young Lee

Dept. of Chem. Eng., Pusan National University

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

(Received 9 October 1993; accepted 6 January 1994)

### 요 약

25°C 에서 일정 계면적의 수평 교반조를 사용하여 킬레이트형 금속 추출제로서 수종의 알킬  $\beta$ -diketone의 클로로포름 용액에 의한 수용액으로부터 구리의 추출속도 특성을 고찰하였다. 유기상의 추출제 농도와 수상의 구리 및 수소이온 농도 등의 초기 추출속도에 대한 영향을 검토하여 실험적 상관관계를 구하였으며, 경막설에 기준하여 수상측 경막내에서의 확산을 고려한 계면 반응에 따라 킬레이트 생성속도를 이론적으로 고찰하고, 이로부터 추출속도식을 도출하여 실험결과와 비교함으로써 킬레이트 생성 속도정수 및 초기 추출속도정수를 결정하였다. 또한  $\beta$ -diketone계 킬레이트 추출제에 의한 구리의 추출속도 결정단계는 추출제와 구리간 1:1 킬레이트 생성반응으로서 비가역 유사 1차의 반응단계이며, 추출종은  $\text{CuR}_2$ 형임을 규명하였다.

**Abstract**—The kinetics of copper extraction by several alkyl  $\beta$ -diketones diluted with chloroform was investigated using a flat-stirred cell of constant interfacial area at 25°C. The extraction rate was experimentally determined by analyzing the effects of the concentration of extractants in the organic phase, the concentrations of copper and hydrogen ion in aqueous phase on the initial rate of extraction. The rate constants of chelate formation and initial extraction were determined from the comparison of the experimental results with the theoretical rate obtained by assuming the interface reaction with diffusion in aqueous film. The rate determining step of copper extraction by  $\beta$ -diketones was found to be the reaction of 1:1 chelate formation of irreversible pseudo-first order reaction and the extracted species was  $\text{CuR}_2$  type.

### 1. 서 론

유기상의 추출제에 의한 수용액으로부터 금속의 추출속도는 추출제의 종류 및 농도나 유기용매의 특성, 금속의 종류 및 농도, pH, 온도 및 각종 혼합물의 영향 등과 추출 화학종의 형태, 추출기구 및 율속단계 등

추출계를 이루는 각종 인자에 따라 상이하므로 추출속도를 규명하기 위해서는 이러한 추출관련 제 인자들을 고려하여야 한다.

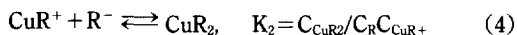
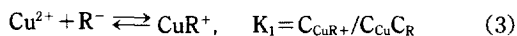
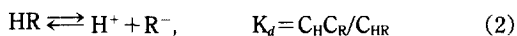
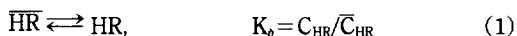
금속과 킬레이트를 형성하는 추출제에 의한 추출속도 연구로서 Rod 등[1, 2]은 킬레이트 추출제에 의한 2가 금속의 추출시 수학적 모델을 설정하여 추출속도식을

구하고, 이를 hydroxyoxime에 의한 Cu의 추출공정에 적용하였으며, Hughes 등[3, 4]은 Cu의 추출속도에 대한  $\alpha$ 와  $\beta$ -hydroxyoxime간의 촉매적 역할을 규명하는 등 많은 연구가 진행되고 있으나,  $\beta$ -diketone에 의한 금속의 추출속도에 관한 연구로는 Kondo 등[5, 6]의 benzoylacetone에 의한 Cu의 추출속도 연구나 Sekine 등[7-9]의 thenoyltrifluoroacetone에 의한 Fe 및 Ga의 초기 추출속도 측정 등 그다지 많지 않은 실정이다.

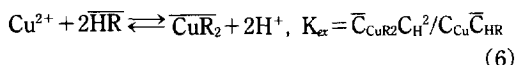
따라서 본 연구에서는 킬레이트형 금속 추출제로서 acetylacetone, 2,4-hexadione, 2,4-heptadione 및 3,5-heptadione 등 수종의 알킬  $\beta$ -diketone을 사용하여 클로로포름 용매하에 수용액으로부터 구리의 추출속도 특성을 고찰함으로써 추출제와 구리 및 수소이온 농도 등과 추출속도의 실험적 상관관계를 구하고, 수상층 경막내에서의 확산을 고려한 계면 반응에 따른 킬레이트 생성을 이론적으로 고찰하여 이로부터 도출된 이론적 속도식과 실험결과를 비교함으로써 킬레이트 생성 속도정수 및 초기 추출속도정수를 결정하였다. 또한  $\beta$ -diketone계 킬레이트 추출제에 의한 구리의 추출속도에 대한 율속단계를 규명하여 알킬  $\beta$ -diketone계 추출제에 의한 구리의 추출속도 해석에 대한 기초자료를 마련하고자 한다.

## 2. 이 론

킬레이트 추출제에 의한 수상과 유기상간의 금속이온의 추출과정은 유기상중의 추출제가 상간 접촉에 따라 수상으로 분배하여 추출제 음이온과 양성자로 해리하고, 수상중의 금속이온과 반응하여 금속 킬레이트를 형성한 후 생성된 착물이 유기상으로 분배 추출[10]되는 것으로 생각할 수 있으므로, 추출제를 HR라 할 때 수상중의 구리의 추출과정을 나타내면



의 단계로 나타낼 수 있고, 식 (1)-(5)의 과정을 총괄하여 나타내면 다음 식 (6)과 같이 된다.



여기서 HR,  $\text{R}^-$ 는 추출제 분자 및 해리한 추출제 이온을 표시하고,  $K_p$ 와  $K_m$ 은 각각 추출제 및 추출착물의 상간 분배계수를 나타내며,  $K_d$ 는 추출제의 해리정수를,  $K_1$  및  $K_2$ 는 각각 1차 및 2차 킬레이트의 생성 반응정수를 나타낸다. 각 화학종 또는 농도에서 상첨자 -는 유기상을 표시하고,  $K_{ex}$ 는 총괄 평형정수로서 식 (1)-(5)의 각 단계별 평형정수로부터 식 (7)로 표시된다.

$$K_{ex} = (K_p K_d)^2 K_1 K_2 K_m = K_p^2 K_m K_{eq} \quad (7)$$

$$\text{단, } K_{eq} = K_1 K_2 K_d^2 \text{이다.} \quad (8)$$

수상중의 금속이온의 추출속도는 두 상간 계면을 통한 추출제의 확산과 수상에서의 금속 이온과 추출제간의 반응에 의존할 것이므로, 경막설에 기준하여 수상층에 두께  $\delta$ 의 가상 경막을 가정하여 x방향으로 확산하는 추출제에 대한 물질수지로부터 추출속도를 얻을 수 있다. 만일 추출제가 수상에 대하여 비교적 난용성이어서 추출제의 상간 분배계수가 작으면 유기상내에서의 추출제의 농도는 일정한 것으로 볼 수 있어 유기상에서의 확산은 무시할 수 있고 수상층 경막에 반응역이 존재하는 것으로 생각할 수 있으므로, 수상층 경막내의 미소 체적을 취하여 일정 반응온도에서의 추출제에 대한 정상상태 물질수지와 Fick의 확산법칙으로부터 식 (9)가 얻어진다.

$$D_{\text{HR}} \frac{d^2 C_{\text{HR}}}{dx^2} = R \quad (9)$$

여기서  $D_{\text{HR}}$ 은 수상에서의 추출제의 확산계수이고, R은 추출제와 구리이온간의 반응속도로서 단위체적당, 단위 시간당 반응몰수를 나타낸다.

식을 간단히 하기 위하여 다음과 같은 가정을 도입한다.

(1) 식 (1)-(5)의 모든 반응들은 평형을 유지한다.

(2) 추출제의 해리반응과 추출착물의 생성반응은 순간적이다.

(3) 다른 반응단계에 비하여 1차 킬레이트 생성반응이 충분히 느려서 속도결정 단계이고, 두 반응성분에 대하여 1차 반응이다.

이상과 같은 가정하에 속도 결정단계로 간주한 식 (3)으로부터 추출제와 구리이온간의 반응에 의한 1차 킬레이트 생성속도(r)를 구하면 식 (3)의 정반응 속도정수를  $k_R$ 라 할 때 식 (10)과 같은 가역 반응 속도식이 얻어진다.

$$r = \frac{k_R K_d}{C_{\text{H}}} \left( C_{\text{HR}} C_{\text{Cu}} - \frac{C_{\text{H}}^2 C_{\text{CuR}_2}}{K_{eq} C_{\text{HR}}} \right) \quad (10)$$

식 (3)과 (4)를 고려하여 식 (9) 및 (10)으로부터 계면을 통한 수상측 경막내의 추출제의 확산에 대한 미분 방정식을 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$D_{HR} \frac{d^2 C_{HR}}{dx^2} - \frac{2k_R K_d}{C_H} \left( C_{HR} C_{Cu} - \frac{C_H^2 C_{CuR2}}{K_{eq} C_{HR}} \right) = 0 \quad (11)$$

총괄 추출반응식 (6)으로부터 확산 경막내에서의 반응물 및 생성물간 flux관계는  $J_H + 2J_{Cu} = 0$  및  $J_{HR} - 2J_{Cu} = -J_{HRi}$ 로 나타낼 수 있고, 이들 미분방정식의 경계 조건은 다음과 같다.

$$x=0, \begin{cases} C_{HR} = C_{HRi} \\ \frac{dC_{Cu}}{dx} = 0 \\ C_{CuR2} = C_{CuR2i} \end{cases} \quad (12)$$

$$x=\delta, \begin{cases} \frac{dC_{HR}}{dx} = 0 \\ C_{Cu} = C_{Cu0} \\ C_H = C_{H0} \end{cases} \quad (13)$$

여기서  $C_{HRi}$ 는 유기상중의 추출제와 평형에 있는 계면에서의 추출제의 농도를 표시하며, 위의 관계로부터 확산계수, 평형정수 및 반응 속도정수를 알면 각 성분의 농도 구배를 구할 수 있다.

물질전달에만 의한 추출제의 전달속도에 대한 반응을 동반하는 추출제의 전달속도의 비를 다음과 같이 반응 인자로 정의한다.

$$\phi \equiv \frac{\text{반응이 동반된 초기 전달속도}}{\text{물질전달에만 의한 초기 전달속도}} = \frac{-D_{HR} \frac{dC_{HR}}{dx} \Big|_{x=0}}{k_L C_{HRi}} \quad (14)$$

여기서  $k_L$ 은 추출제의 물질전달 계수이다.

각 성분의 확산 방정식에 대한 정확한 해석적인 해는 구하기 어려우므로 근사해를 구하기 위하여 다음과 같은 무차원 변수들을 정의한다.

$$\alpha \equiv \frac{K_{eq} C_{HRi}^2 C_{Cu0}}{C_{H0}^2 C_{CuR2i}} \quad (15)$$

$$\beta \equiv \frac{K_d k_R D_{HR} C_{Cu0}}{k_L^2 C_{H0}} \quad (16)$$

$$\gamma \equiv \frac{D_{Cu} C_{Cu0}}{D_{HR} C_{HRi}} \quad (17)$$

$$\eta \equiv \frac{D_{CuR2} C_{CuR2i}}{D_{HR} C_{HRi}} \quad (18)$$

$$\mu \equiv \frac{D_H C_{H0}}{D_{HR} C_{HRi}} \quad (19)$$

성분간 flux관계와 경계 조건으로부터 추출제 농도에 대한 2차 방정식을 얻고, 그 근의  $C_{HR}$ ,  $C_{Cu}$  및  $C_H$ 를 수상 본체의 값인  $C_{HR0}$ ,  $C_{Cu0}$  및  $C_{H0}$ 로 표시하여 식 (15)-(19)로 정의된 무차원 변수를 이용하면 다음과 같이 추출제에 대한 무차원 농도식이 얻어진다.

$$a_0 \equiv \frac{C_{HR0}}{C_{HRi}} = -\frac{1}{4\alpha\eta} + \left[ \left( \frac{1}{4\alpha\eta} \right)^2 + \frac{1}{\alpha} \left( 1 + \frac{1}{2\eta} \right) \right]^{1/2} \quad (20)$$

동일한 방법으로 계면과 수상 본체간의 수소이온 및 구리에 대한 무차원 농도식 (21)과 (22)를 얻을 수 있다.

$$h_i \equiv \frac{C_{Hi}}{C_{H0}} = 1 + (\phi - 1 + a_0)/\mu \quad (21)$$

$$b_i \equiv \frac{C_{Cui}}{C_{Cu0}} = 1 - (\phi - 1 + a_0)/2\gamma \quad (22)$$

그런데 식 (3)으로 나타낸 1차 킬레이트 생성단계의 속도 결정단계라 할 때, 경막내의 구리 농도는  $C_{Cu}$ 에서  $C_{Cu0}$ 로 연속적으로 변화하지만 경막 두께  $\delta$ 가 아주 작거나 추출제의 수상으로의 분배가 아주 작아 계면에서의 구리 농도가 추출제 농도보다 큰 경우에는  $C_{Cu} = C_{Cui}$ ,  $C_H = C_{Hi}$ 로 둘 수 있어 확산 방정식 (11)은 다음과 같이 가역 유사 1차 반응으로 변형된다.

$$D_{HR} \frac{d^2 C_{HR}}{dx^2} = \frac{2k_R K_d}{C_{Hi}} \left( C_{HR} C_{Cui} - \frac{C_{Hi}^2 C_{CuR2}}{K_{eq} C_{HR}} \right) \quad (23)$$

경계 조건과 flux관계로부터 2차 킬레이트 농도를 구하고, 이를 식 (23)에 대입하면 식 (24)와 같은 추출제에 대한 확산 방정식이 얻어진다.

$$D_{HR} \frac{d^2 C_{HR}}{dx^2} = a C_{HR} - \frac{b}{C_{HR}} + c \quad (24)$$

여기서  $a$ ,  $b$  및  $c$ 는 상수이다.

식 (24)를 적분하고 수상에서의 추출제 농도를  $C_{HR} = C_{HR0}$ 로 나타낸 후 무차원 변수들을 이용하면 반응 인자는 다음 식 (25)로 얻어진다.

$$\phi = \left[ \beta \left\{ \frac{b_i}{h_i} (1 - a_0^2) - \frac{2h_i}{\alpha} \left( \left( 2 + \frac{1}{\eta} \right) \ln \frac{1}{a_0} - \frac{1}{\eta} (1 - a_0) \right) \right\} \right]^{1/2} \quad (25)$$

경막내의 구리 농도가 추출제 농도에 비해 높은 경우에는  $C_{Cu0} \gg C_{HRI}$  및  $C_{H0} \gg C_{HRI}$ 로 볼 수 있으므로 무차원 변수 (17) 및 (19)에서  $\gamma \rightarrow \infty$ ,  $\mu \rightarrow \infty$ 로서  $b_i$  및  $h_i$ 는 1에 접근하고, 특히 추출의 초기에는 속도 결정단계로 가정한 1차 킬레이트 생성 반응식 (3)의 역반응을 무시하여 비가역 반응으로 볼 수 있으므로 이러한 비가역 반응의 경우에는 식 (15) 및 (20)에서  $\alpha \rightarrow \infty$  및  $a_0 \rightarrow 0$ 로 되므로 식 (25)는 식 (26)으로 변형된다.

$$\phi = \sqrt{\beta} \quad (26)$$

### 3. 실험

유기상 용매로서 클로로포름을 사용하여 알킬  $\beta$ -diketone계 킬레이트 추출제에 의한 구리추출에서 추출 속도와 추출제의 농도, 구리의 농도 및 수소이온 농도 간의 실험적 상관관계를 구하고, 이를 이론적 속도식과 비교함으로써 추출속도식, 추출기구 및 추출과정의 속도단계 등 추출속도 특성을 고찰하기 위하여 추출제로서 acetylacetone(이하 AA, Katayama Chemicals), 2,4-hexadione(이하 24HDXD), 2,4-heptadione(이하 24HTD) 및 3,5-heptadione(이하 35HTD) 등을 사용하여 각종 pH, 추출제 농도 및 초기 구리농도에 대하여 다음과 같이 추출속도 실험을 행하였다.

Fig. 1과 같이 수상과 유기상의 접촉 계면적이  $33.2 \text{ cm}^2$ 로 일정하게 유지되는 항온 반응조에 일정 농도의 추출제를 용해한 클로로포름 용액과 구리수용액을 각각 150 ml씩 주입하여 각종 조건하에서 교반추출 반응시키면서 일정 시간 간격으로 각 상의 시료를 채취하고, 원자흡수 분광계(Varian Spectra 30)를 사용하여 추출 시간에 따른 구리의 농도 변화를 측정하였다.

실험 온도는  $25^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하였고, 4-7의 pH 범위에서 추출제 농도는  $2.0 \times 10^{-4} \sim 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ , 구리 농도는  $2.96 \times 10^{-5} \sim 6.31 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 의 범위에서 실험하였으며, 교반속도는 두 상을 각각 교반할 수 있도록 2개의 날개 달린 교반기를 설치하여 두 상의 접촉 계면에 요동이 일어나지 않는 최대속도로 교반추출하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4-1. 추출속도

알킬  $\beta$ -diketone에 의한 구리의 추출과정을 식 (1)-(6)과 같은 단계로 나타내고, 추출속도의 결정단계를 비가역 유사 1차의 1차 킬레이트 생성 반응이라 가정하면 초기 추출속도는 이론적으로 반응인자  $\phi$ 와 무차원 변수  $\beta$ 간의 관계로서 식 (26)과 같이 표시된다. 따라서

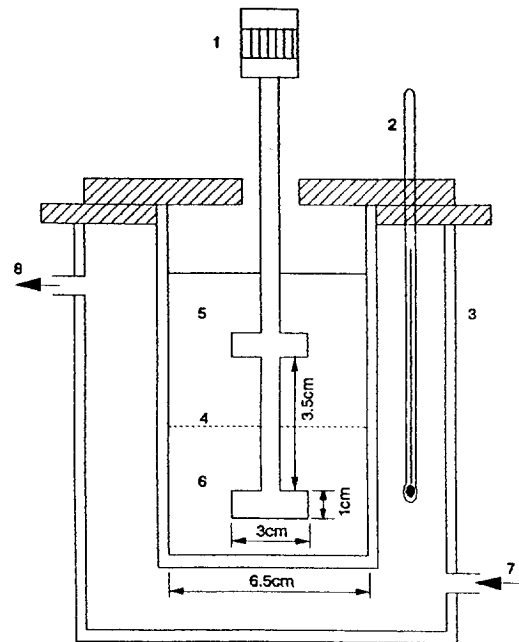


Fig. 1. Apparatus for extraction kinetics of flat-stirred cell with constant interfacial area.

- |                |                  |
|----------------|------------------|
| 1. Motor       | 5. Aqueous phase |
| 2. Thermometer | 6. Organic phase |
| 3. Water bath  | 7. Water inlet   |
| 4. Interface   | 8. Water outlet  |

무차원 변수 (14)와 (16)을 사용하여 식 (26)을 다시 쓰면 다음과 같은 초기 추출속도를 얻을 수 있다.

$$R_0 = C_{HRI} (K_d k_R D_{HR} C_{Cu0} / C_{H0})^{1/2} \quad (27)$$

수상측 계면에서의 추출제의 농도  $C_{HRI}$ 는 추출초기에는 유기상 본체의 농도  $\bar{C}_{HRO}$ 와  $C_{HRI} \approx K_p \bar{C}_{HRO}$ 의 관계를 가지는 것으로 볼 수 있으므로 식 (27)은 식 (28)로 쓸 수 있다.

$$R_0 = (K_p^2 K_d k_R D_{HR})^{1/2} \bar{C}_{HRO} (C_{Cu0} / C_{H0})^{1/2} \quad (28)$$

따라서 초기 추출속도는 각 화학종의 농도를 본체의 농도로 표시할 때 유기상의 추출제 농도의 1승과 수상의 구리농도의 1/2승에 비례하고, 수상의 수소이온 농도의 1/2승에 반비례한다. 이를 확인하기 위해 클로로포름 용매하에 수종의  $\beta$ -diketone계 화합물을 사용하여 각종 조건하에서 추출시간에 따른 유기상과 수상의 구리 농도변화를 측정하고 그 대표적인 결과를 Fig. 2-5에 도시하였고, 이로부터 다음과 같이 추출속도를 고찰하였다.

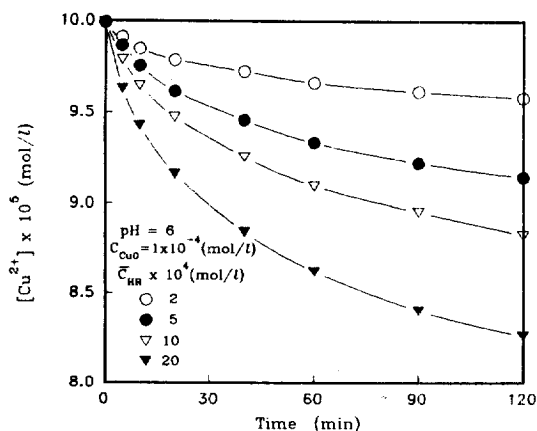


Fig. 2. Concentration change of  $\text{Cu}^{2+}$  in aqueous phase with AA concentration.

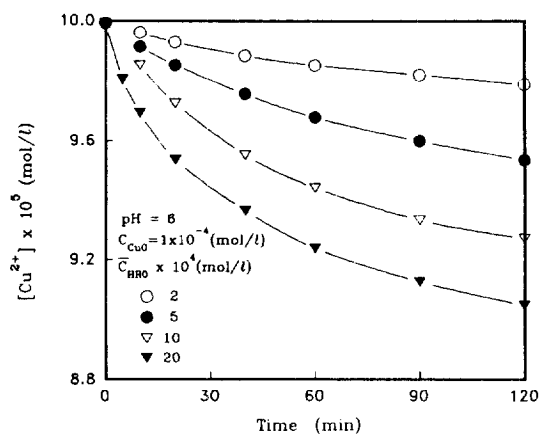


Fig. 3. Concentration change of  $\text{Cu}^{2+}$  in aqueous phase with 35HTD concentration.

유기상과 수상의 체적을 각각  $\bar{V}$ ,  $V$ 라 하고, 두 상간의 접촉 계면적을  $S$ 라 할 때 구리농도의 시간 변화곡선의 초기 기울기로부터 다음식 (29)를 사용하여 초기 추출 속도를 구할 수 있다.

$$R_0 = \frac{\bar{V}}{S} \frac{d\bar{C}_{\text{Cu}}}{dt} \Big|_{t=0} = - \frac{V}{S} \frac{dC_{\text{Cu}}}{dt} \Big|_{t=0} \quad (29)$$

먼저 추출속도에 대한 추출제 농도의 영향을 검토하기 위하여 Fig. 2 및 3과 pH=6, 구리농도  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  조건에서의 24HXD에 의한 구리의 추출실험결과를 이용하여 구리농도의 시간 변화로부터 초기 기울기를 측정하고, 식 (29)에 따라 초기 추출속도를 구한 후 추출제 농도에 따른 추출속도 변화를 도시한 결과 Fig. 6과 같았다. 이로부터 초기 추출속도는 추출제의 농도가 구

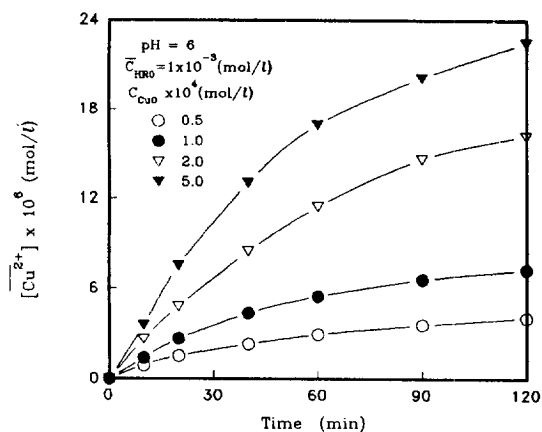


Fig. 4. Concentration change of  $\text{Cu}^{2+}$  in organic phase of 35HTD with extraction time.

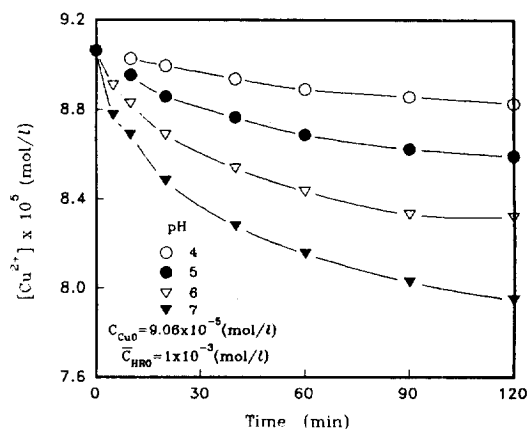


Fig. 5. Concentration change of  $\text{Cu}^{2+}$  in aqueous phase with pH(HR=24HXD).

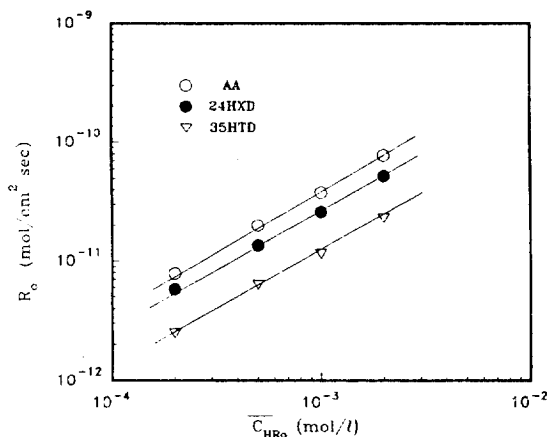


Fig. 6. Effect of the concentration of extractant on the rate of Cu extraction(pH=6,  $\text{C}_{\text{CuO}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ).

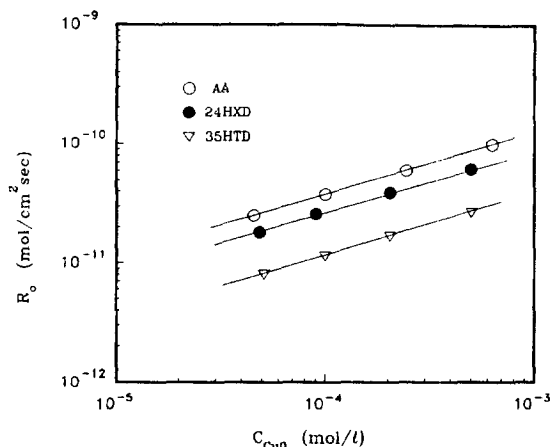


Fig. 7. Effect of the initial concentration of Cu on the rate of Cu extraction (pH=6,  $\bar{C}_{HRO}=1 \times 10^{-3}$  mol/l).

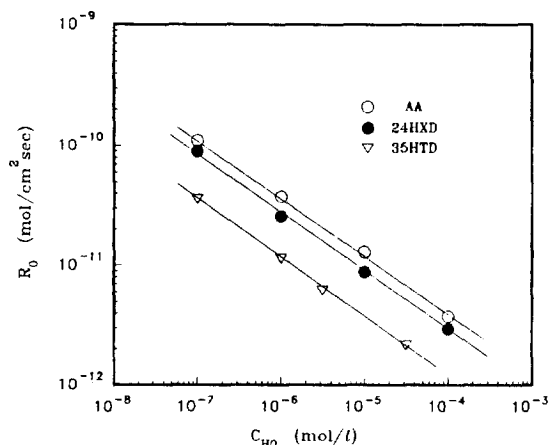


Fig. 8. Effect of the concentration of hydrogen ion on the rate of Cu extraction ( $\bar{C}_{HRO}=1.0 \times 10^{-3}$  mol/l,  $C_{Cu0}=1.0 \times 10^{-4}$  mol/l).

리농도의 약 2-20배의 범위에서 유기상의 추출제 농도의 1승에 비례하는 것으로 나타났다. 이는 전보[11, 12]에서 methylheptadione(이하 MHD)과 2,4-heptadione(이하 24HTD)의 결과와도 일치하고 있다.

또한 추출속도에 미치는 초기 구리농도의 영향을 검토하기 위하여 대표적으로 도식한 Fig. 4와 pH=6, 추출제 농도  $1 \times 10^{-3}$  mol/l의 조건에서 구리농도  $4.56 \times 10^{-5}$ ~ $6.31 \times 10^{-4}$  mol/l의 범위에서 AA와 24HDX에 의한 추출실험결과를 각각 이용하여, 초기 구리농도에 따른 추출속도를 측정하여 Fig. 7에 도식하였다. Fig. 7에서 추출속도는 수상중의 초기 구리농도의 1/2승에 비례함

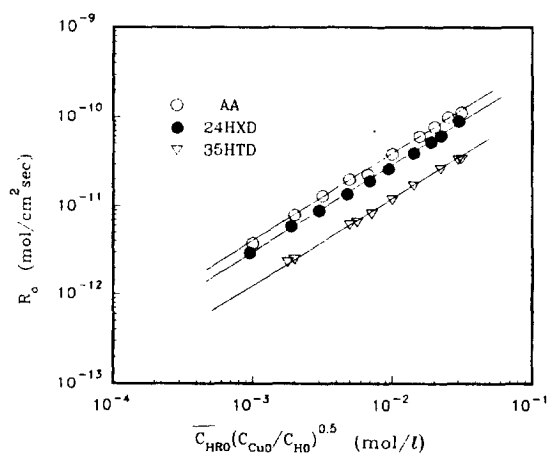


Fig. 9.  $R_0$  vs.  $\bar{C}_{HRO}(C_{Cu0}/C_{H0})^{0.5}$  in the extraction of Cu by AA, 24HDX and 35HTD.

을 알 수 있으며, 전보[11, 12]에서의 MHD와 24HTD의 결과와도 일치하였다.

추출속도의 수소이온 농도 의존성을 검토하기 위하여 대표적으로 도식한 Fig. 5와 AA 및 35HTD 농도  $1 \times 10^{-3}$  mol/l, 초기 구리농도  $1 \times 10^{-4}$  mol/l의 조건에서 pH 4-7의 범위에서 행한 추출실험결과로부터 초기 추출속도를 구하여 pH에 따라 도식한 결과 Fig. 8로 나타났으며, 전보의 결과와 같이 초기 추출속도는 7이하의 pH 범위에서는 수상 본체에서의 수소이온의 초기농도의 1/2승에 반비례하는 것으로 나타났다.

따라서 알킬  $\beta$ -diketone에 의한 구리의 실험적 추출 속도식은

$$R_0 = k \bar{C}_{HRO} (C_{Cu0}/C_{H0})^{1/2} \quad (30)$$

로 표시할 수 있으며, 이로부터 식 (28)이 성립됨을 알 수 있다. 이러한 초기 추출속도의 농도 의존성은  $\beta$ -diketone계 추출제의 하나로서 benzoylacetone을 사용한 구리의 추출실험으로부터 Kondo 등[5]이 얻은 결과와도 잘 일치하는 것으로 나타났다.

또  $\log R_0$  대  $\log \bar{C}_{HRO}(C_{Cu0}/C_{H0})^{1/2}$ 을 도식한 결과 Fig. 9와 같이 기울기 1의 직선관계가 성립하여 실험적 초기 추출속도는 이론적 속도식과 잘 일치함을 알 수 있으며, Fig. 9의 직선의 절편에서 구한 추출속도정수  $k$ 는 AA, 24HDX 및 35HTD의 경우 각각  $3.7 \times 10^{-9}$ ,  $2.9 \times 10^{-9}$  및  $1.1 \times 10^{-9}$  l/cm<sup>2</sup>sec로 얻어졌다.

또 식 (28)과 (30)을 비교하면 추출속도정수  $k$ 와 1차 킬레이트 생성정수  $k_R$ 간의 관계식을 다음과 같이 얻을 수 있다.

Table 1. Extraction constants of alkyl  $\beta$ -diketones in the extraction of copper

Extraction constant	Extractant			
	AA	24HXD	24HTD	35HTD
$k(l/cm^2 \cdot sec)$	$3.7 \times 10^{-9}$	$2.9 \times 10^{-9}$	$2.1 \times 10^{-9}$	$1.1 \times 10^{-9}$
$D_{HR}(cm^2/sec)$	$1.04 \times 10^{-5}$	$9.31 \times 10^{-6}$	$8.48 \times 10^{-6}$	$8.48 \times 10^{-6}$
$k_R(cm^3/mol \cdot sec)$	$7.21 \times 10^8$	$1.44 \times 10^{10}$	$1.04 \times 10^{11}$	$1.11 \times 10^{11}$

$$k_R = \frac{k^2}{K_p^2 K_d D_{HR}} \quad (31)$$

여기서  $D_{HR}$ 은 수상에서의 추출제의 확산계수로, Wilke-Chang[13, 14]식을 사용하여 구한  $D_{HR}$  값은 AA의 경우  $1.04 \times 10^{-5} cm^2/sec$ 로 얻어졌다. 이 값과 AA의 분배계수 및 해리정수값[12]을 이용하여 식 (31)로부터 1차 킬레이트 생성속도정수  $k_R$ 를 구한 결과 AA와 구리간의  $k_R$ 값은  $7.21 \times 10^8 cm^3/mol \cdot sec$ 이었으며 24HXD, 24HTD 및 35HTD에 대해서도 분배 계수와 해리 정수값[12, 15]을 이용하여 동일한 방법으로 구하고, 그 결과를 Table 1에 요약하였다.

이들  $k_R$ 값은 Kondo 등[5]이 Cu-benzoylacetone계에 대해 구한 값  $5.2 \times 10^{11} cm^3/mol \cdot sec$  및 Pearlmutter 등[16]이 Cu-glycine계에 대해 구한 값  $4 \times 10^{12} cm^3/mol \cdot sec$ 보다는 작은 값이었으나, 24HXD, 24HTD 및 35HTD의 경우는 Hoyer 등[17]의 Cu-bipyridine에 대한 값  $5 \times 10^9 cm^3/mol \cdot sec$ 보다는 큰 값이었다.

#### 4-2. 속도 결정단계

알킬  $\beta$ -diketone 추출제에 의한 수용액중의 구리의 추출시 속도 결정단계가 수상측 경막내 계면에서의 추출제와 금속간의 비가역 유사 1차의 1차 킬레이트 생성 반응이라 가정하면 반응인자  $\phi$ 와 무차원 농도  $\beta$ 의 관계는 식 (26)으로 표시된다. 이를 확인하기 위하여 추출속도 실험에서의 각종 조건과 평형 정수의 측정 결과를 이용하여 식 (14)와 (16)에 따라  $\beta$ 와  $\phi$ 의 변화를 구하여 다음과 같이 비교 검토하였다.

추출제의 유기상 용액과 금속이 없는 낮은 pH의 수상의 접촉시에는 반응이 없이 수상으로의 추출제의 전달만 일어나는 것으로 볼 수 있고, 이 때의 추출제의 물질전달 계수를  $k_L$ 이라 하면 전달속도  $R'_{HR}$ 는 다음식으로 표시할 수 있다.

$$R'_{HR} = -\frac{\bar{V}}{S} \frac{d\bar{C}_{HR}}{dt} = \frac{V}{S} \frac{dC_{HR}}{dt} = k_L(C_{HRi} - C_{HR}) \quad (32)$$

추출제의 전달 초기에는  $C_{HR} = 0$ ,  $C_{HRi} = K_p \bar{C}_{HR0}$ 로 볼 수 있으므로 수상에서의 추출제 농도의 시간적 변화는 다음과 같이 표시할 수 있다.

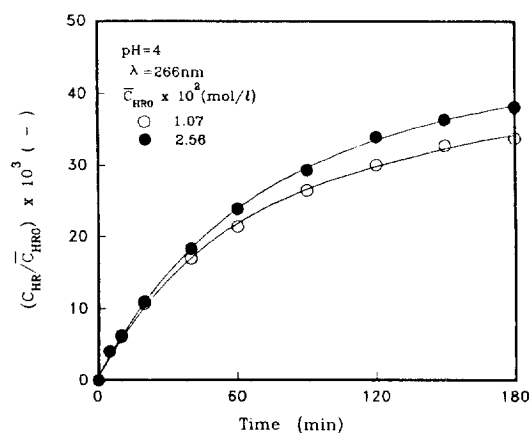
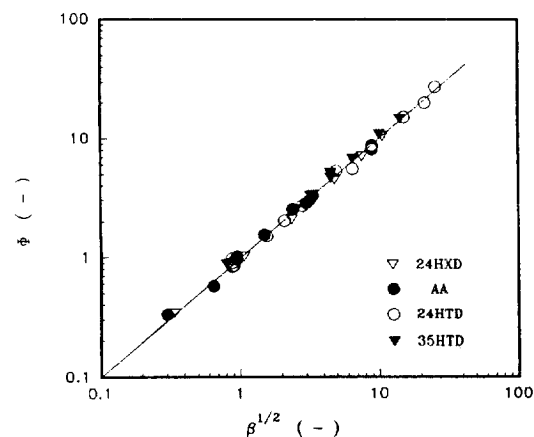


Fig. 10. Concentration change of acetylacetone transferred from organic phase to aqueous phase with time.

Fig. 11.  $\Phi$  vs.  $\beta^{1/2}$  in the extraction of copper by alkyl  $\beta$ -diketones.

$$\left( \frac{dC_{HR}}{dt} \right)_{t=0} = \frac{SK_p k_L}{V} \bar{C}_{HR0} \quad (33)$$

따라서 시간에 따른 수상에서의 추출제의 농도 변화를 측정하고 초기 접선의 기울기로부터 식 (33)을 이용하여 추출제의 물질전달 계수  $k_L$ 를 구할 수 있다.

pH=4에서 증류수 150 ml와 각종 농도의 AA의 클

로로포름 용액 150 ml를 계면의 면적을 33.2 cm<sup>2</sup>로 일정하게 유지하면서 접촉 교반시켜 시간에 따른 수상에서의 AA의 농도를 측정하여 도기한 결과 Fig. 10과 같았다. 초기 기울기로부터 식 (33)에 따라 구한 AA의 물질전달 계수는  $9.3 \times 10^{-4}$  cm/sec로 얻어졌다. 동일한 방법으로 24HDX, 24HTD 및 35HTD의 물질전달 계수를 각각 구하고, 이들 값과 앞에서 구한 확산계수, 각종 추출 평형정수, 추출 실험조건 및 속도 측정값을 무차원 식 (14)와 (16)에 대입하여  $\phi$ 와  $\beta^{1/2}$ 의 관계로 도기한 결과 Fig. 11과 같이 나타났다.

실선은 식 (26)에 의한 이론적 계산값으로서 기울기가 1인 직선관계를 보이는 측정 결과와 잘 일치하고 있으므로 본 실험 범위에서 알킬  $\beta$ -diketone-클로로포름에 의한 구리의 추출에서 추출기구는 추출종이  $\overline{\text{CuR}}_2$ 인 식 (1)-(6)으로 표시되며, 추출속도의 결정단계는 식 (26)의 도출 과정에서 가정된 수상측 계면에서의 1차 킬레이트 생성반응으로서 비가역 유사 1차 반응으로 나타낼 수 있다.

## 5. 결 론

25°C에서 일정 계면적의 수평 교반조를 사용하여 클로로포름 용매하에 킬레이트형 금속 추출제로서 acetylacetone(AA), 2,4-hexadione(24HDX), 2,4-heptadione(24HTD) 및 3,5-heptadione(35HTD) 등 수종의 알킬  $\beta$ -diketone에 의한 구리의 추출특성을 검토한 결과 초기 추출속도는 7이하의 pH와 구리농도의 2-20배의 추출제 농도 범위에서 유기상의 추출제 농도에 비례하고 수상중의 구리농도의 1/2승에 비례하며, 수소이온 농도의 1/2승에 반비례하는 것으로 나타났다. 일련의 추출기구를 가정하고 수상측 경막내의 확산을 고려한 킬레이트 생성속도를 고찰하여 이론적 추출속도식을 도출하고, 이를 실험결과와 비교한 결과 잘 일치함을 알 수 있었고, 이로부터 추출반응은 추출종이  $\overline{\text{CuR}}_2$ 형인  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{HR} = \overline{\text{CuR}}_2 + 2\text{H}^+$ 로 표시되었으며, 구리 추출과정의 율속 단계는 유사 1차의 비가역 반응인 1차 킬레이트 생성 반응임을 알 수 있었다. 또한 AA, 24HDX 및 35HTD에 의한 구리의 추출 속도정수와 1차 킬레이트의 생성속도정수는 각각  $3.7 \times 10^{-9}$ ,  $2.9 \times 10^{-9}$  및  $1.1 \times 10^{-9}$  l/cm<sup>2</sup>sec와  $7.21 \times 10^8$ ,  $1.44 \times 10^{10}$  및  $1.11 \times 10^{11}$  cm<sup>3</sup>/mol·sec로 얻어졌다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단 연구비 지원(과제번호 90-03-00-09)으로 수행된 연구의 일부로서 본 연구를 후

원한 한국과학재단에 감사드립니다.

## 사용기호

- $a_o, b_i, h_i$  : dimensionless concentration defined in Eq. (20)-(22)[-]  
 $C_j$  : concentration of species of j [mol/l]  
 $\text{CuR}^+$  : 1st chelate between Cu and extractant  
 $\text{CuR}_2$  : 2nd chelate between Cu and extractant  
 $D_j$  : diffusion coefficient of species j [cm<sup>2</sup>/sec]  
 $\text{H}^+$  : hydrogen ion  
 $\text{HR}$  : extractant  
 $J_j$  : molar flux of species j [mol/cm<sup>2</sup>sec]  
 $K_d$  : dissociation constant of extractant [mol/l]  
 $K_{eq}$  : constant defined in Eq. (8)[-]  
 $K_{ex}$  : equilibrium constant of overall extraction [-]  
 $K_m, K_p$  : distribution coefficient of Cu-chelate and extractant [-]  
 $k$  : rate constant of initial extraction [l/cm<sup>2</sup>sec]  
 $k_L$  : mass transfer coefficient [cm/sec]  
 $k_R$  : rate constant of 1st chelate formation [l/mol·sec]  
 $K_1, K_2$  : stability constant of 1st and 2nd chelate between Cu and extractant [l/mol]  
 $R_0$  : initial rate of extraction [mol/cm<sup>2</sup>sec]  
 $\text{R}^-$  : extractant ion  
 $r$  : rate of chelate formation [mol/cm<sup>2</sup>sec]  
 $S$  : interfacial area between aqueous and organic phase [cm<sup>2</sup>]  
 $t$  : extraction time [sec]  
 $V$  : volume of phase [cm<sup>3</sup>]  
 $x$  : distance from interface [cm]  
 $\alpha, \beta, \gamma, \eta, \mu$  : dimensionless variables defined in Eq. (15)-(19) [-]  
 $\delta$  : thickness of diffusion film [cm]  
 $\lambda$  : wavelength [nm]  
 $\phi$  : reaction factor defined in Eq. (14) [-]

## 하첨자

- i : interface  
 o : initial state or bulk phase  
 - : organic phase

## 참고문헌

1. Rod, V.: *Chem. Eng. J.*, **20**, 131(1980).
2. Rod, V., Strnadova, L., Hancil, V. and Sir, Z.: *Chem. Eng. J.*, **21**, 187(1981).
3. Hughes, M. A., Preston, J. S. and Whewel, R. J.:



- J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 2067(1976).
4. Hughes, M. A., Preston, J. S. and Whewel, R. J.: *ibid.*, 2071(1976).
  5. Kondo, K., Takahashi, S., Tsuneyuki, T. and Nakashio, F.: *J. Chem. Eng. Japan*, **11**, 193(1978).
  6. Harada, M., Mori, M., Adachi, M. and Eguchi, W.: *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 183(1983).
  7. Sekine, T. and Komatsu, Y.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 185(1975).
  8. Sekine, T., Yumikura, J. and Komatsu, Y.: *Bull. Chem. of Japan*, **46**, 2356(1973).
  9. Sekine, T., Komatsu, Y. and Yumikura, Y.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3891(1973).
  10. Miyake, Y., Takenoshita, Y. and Teramoto, M.: *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 203(1983).
  11. Shin, J. H., Jeong, K. S., Kim, H. J., Park, S. W. and Park, D. W.: *Hwahak Konghak*, **31**, 466(1993).
  12. Shin, J. H., Jeong, K. S., Lee, S. H., Park, S. W. and Park, D. W.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **4**, 672(1993).
  13. Wilke, C. R. and Chang, P.: *AIChE. J.*, **1**, 264(1955).
  14. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill, New York(1987).
  15. Shin, J. H., Lee, H. G., Jeong, K. S., Lee, S. H. and Kim, J. H.: *Hwahak Konghak*, **32**, 256(1994).
  16. Pearlmutter, A. F. and Stueher, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 858(1968).
  17. Holyer, R. H., Hubbard, C. D., Kettle, S. F. A. and Wilkins, R. G.: *Inorg. Chem.*, **4**, 929(1965).