

5-methyl-3-one-hexanal에 의한 구리의 추출평형 및 추출속도

신정호 · 정갑섭*† · 이상훈 · 이주영

부산대학교 공과대학 화학공학과

*동명전문대학 공업화학과

(1995년 5월 25일 접수, 1995년 7월 20일 채택)

Equilibrium and Kinetics of Copper Extraction by 5-methyl-3-one-hexanal

Jeong-Ho Shin, Kap-Seop Jeong*†, Ju-Young Lee and Sang-Hoon Lee

Dept. of Chem. Eng., Pusan National University

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

(Received 25 May 1995; accepted 20 July 1995)

요 약

Sodium amide에 의한 ethylformate와 methylisobutyl ketone의 반응으로 ketoaldehyde 추출제의 하나로서 5-methyl-3-one-hexanal(MOH)을 합성하고, MOH-클로로포름에 의한 구리의 추출평형 및 속도실험을 통하여 추출특성을 고찰하였다. 흡광도를 측정하여 추출제의 해리상수와 분배계수, 구리 킬레이트의 안정도 상수와 분배계수 및 총괄 추출 평형상수 등을 구하고, 추출속도에 대한 수소이온과 구리 및 추출제 농도의 영향을 검토하였다. 합성한 추출제에 의한 구리의 추출율은 pH 4 이상에서 95% 이상이었고, Cu-Zn-Cd 혼합 금속으로부터 구리의 선택적 추출이 가능하였다. 추출 평형식은 추출 화학종이 MR_2 인 $M^{2+} + 2HR = MR_2 + 2H^+$ 로 표시되었고, 추출속도는 추출제 농도에 비례하고 수소이온 농도의 1/2승에 반비례하며 구리 농도의 1/2승에 비례하는 것으로 나타나 $R = k \overline{C}_{HR} (C_M/C_H)^{0.5}$ 로 표시할 수 있었다.

Abstract—To investigate the extraction characteristics of equilibrium and kinetics in the extraction of copper by ketoaldehyde-chloroform, 5-methyl-3-one-hexanal was synthesized as a chelating extractant of ketoaldehyde from ethyl formate and methylisobutylketone with sodium amide. The equilibrium constants such as the dissociation constant and the partition coefficient of ketoaldehyde, the stability constant and the partition coefficient of copper complex, and the overall equilibrium constant in the extraction of copper were determined. The effects of the concentration of hydrogen and copper ion, and of ketoaldehyde on the initial rate of extraction were examined. Percent extraction of copper by ketoaldehyde was higher than 90%, and selective extraction of copper from Zn-Cu-Cd mixture was possible. The equilibrium reaction was found to be $M^{2+} + 2HR = MR_2 + 2H^+$ with the extracted species of MR_2 . The experimental equation of extraction rate was expressed as $R = k \overline{C}_{HR} (C_M/C_H)^{0.5}$.

1. 서 론

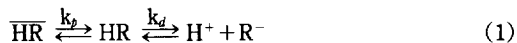
용매추출에 사용되는 각종 추출제는 킬레이트 형성제와 이온쌍 형성제 및 각종 유기산이나 산성인산 에스테르계 등으로 분류[1]할 수 있다. 이러한 추출제를 사용한 수용액 중의 금속이온의 추출은 폐기 금속의 분리에 의한 자원 재활용적 측면과 유독성분의 제거에 의한 환경오염 방지의 측면에서 그 응용에 많은 관심이 고조되고 있다. 그러나 효과적인 추출공정의 수행을 위해서는 대상금속에 적합한 추출제의 선정과 농도범위의 설정, pH범위, 유기 용매나 각종 혼합물의 영향 등의 검토가 필요하고, 또한 추출 화학종의 형태, 추출기구 및 추출속도 등이 고려되어야 한다. 근래 효과적인 추출제의 개발과 그 응용에 대한 많은 연구[2-6]가 진행중이나 킬레이트 추출제로서 ketoaldehyde를 사용한 추출연구는 아직 없다. 본 연구에서는 새로운 킬레이트 추출제를 개발하고 이에 의한 금속의 추출특성을 검토하였다. Claisen축합 반응을 이용하여 β -ketoaldehyde의 하나인 5-methyl-3-one-hexanal(약하여 MOH라 칭함)을 합성하고, 이를 이용한 구리의 추출평형과 추출속도를 고찰함으로써 추출관련 평형상수를 결정하고 추출 화학종과 추출기구를 구명하며, 실험적 추출 속도식을 제시하고자 한다.

2. 이 론

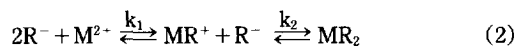
2-1. 추출평형

킬레이트 추출제에 의한 금속의 추출과정은 유기상 중의 추출제가 수상으로 분배하여 해리하고, 해리한 추출제 이온과 수상 중의 금속 이온이 반응하여 금속 킬레이트를 형성한 다음 생성착물이 유기상으로 이동함으로써 추출[7]되는 것으로 생각할 수 있다. 유기상 중의 화학종을 $-$ 로 표시하여 2가 금속의 추출과정을 단계별로 나누면

(1) 유기상 중의 추출제가 수상으로 분배하여 수상에서 해리



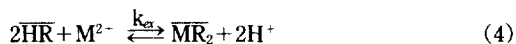
(2) 추출제와 금속간 킬레이트 생성



(3) 수상 중의 생성 킬레이트가 유기상으로 분배



로 나타낼 수 있다. 여기서 HR와 R^- 는 각각 추출제 분자 및 해리한 이온을 표시하고, k_p 및 k_m 은 각각 추출제와 추출 착물의 상간 분배계수를 나타내며, k_d 는 추출제의 해리상수를, k_1 과 k_2 는 추출제와 금속간 킬레이트의 안정도 상수를 나타낸다. 식 (1)-(3)을 종합하면 총괄추출 평형상수가 $k_{ex} = (k_p k_d)^2 k_1 k_2 k_m$ 인 다음 식 (4)로 표시된다.



2-2. 추출제의 해리

수용액 중에서 추출제가 해리할 때 용액의 흡광도는 해리한 추출제 이온 R^- , 해리하지 않은 추출제 분자 HR의 기여의 합으로 생각할 수 있다. 따라서 측정 용액의 단위 몰당 분자흡광계수(molecular extinction coefficient)를 각각 ϵ_{R^-} , ϵ_{HR} 라 하면 흡광도 측정용 cell을 단위 두께로 할 때 일정 파장에서의 두 화학종에 의한 수용액의 흡광도는 다음과 같이 표시된다[8].

$$A = \epsilon_{\text{HR}}[\text{HR}] + \epsilon_{\text{R}^-}[\text{R}^-] \quad (5)$$

수용액 중의 추출제의 총 농도($[\text{HR}]_0$)는 해리하지 않은 농도와 해리한 농도의 합으로 쓸 수 있고, 이 관계와 식 (1) 및 (5)로부터 다음식이 성립한다.

$$\frac{[\text{H}^+]}{k_d} = \frac{\epsilon_{\text{R}^-}[\text{HR}]_0 - (A - \epsilon_{\text{HR}}[\text{HR}])}{A - \epsilon_{\text{HR}}[\text{HR}]} \quad (6)$$

만일 추출제가 충분히 해리하여 흡광도에 대한 HR의 기여를 무시할 수 있으면 $\epsilon_{\text{R}^-} \gg \epsilon_{\text{HR}}$ 로서 흡광도는 최대(A^*)로 되고, 식 (5)로부터 $A^* = \epsilon_{\text{R}^-}[\text{R}^-] = \epsilon_{\text{R}^-}[\text{HR}]_0$ 가 성립하므로 위 식은 다음으로 변형된다.

$$\log\left(\frac{A^*}{A} - 1\right) = \log[\text{H}^+] - \log k_d \quad (7)$$

2-3. 추출제의 분배

유기상과 수상의 접촉에 따라 유기상 중의 추출제가 계면을 통하여 수상으로 분배될 때 최초 유기상에 가해진 추출제의 농도는 수상으로 분배한 추출제와 분배 후 해리한 이온 및 유기상의 잔류 농도의 합으로 표시할 수 있고, 이 관계와 식 (1)로부터 다음식이 성립한다.

$$\frac{[\text{HR}]}{[\text{HR}]_0} = \frac{1}{1 + k_p + \frac{k_p k_d}{[\text{H}^+]}} \quad (8)$$

pH가 충분히 높아 $[\text{H}^+] \ll k_p k_d$ 가 성립하면 위 식

우변 분모의 1항과 2항은 무시할 수 있으므로 다음 식 (9)로 변형되고,

$$\log \frac{[\overline{\text{HR}}]}{[\text{HR}]_0} = -\text{pH} - \log(k_p k_d) \quad (9)$$

$k_p k_d \ll [\text{H}^+]$ 로 될 만큼 pH가 충분히 낮은 경우에는 식 (8)의 우변 분모항의 3항이 무시되어 식 (10)으로 된다.

$$\frac{[\overline{\text{HR}}]}{[\text{HR}]_0} = \frac{1}{1 + k_p} \quad (10)$$

2-4. 킬레이트의 생성과 상간 분배

수용액에서 추출제와 금속간의 킬레이트 형성단계가 식 (2)의 과정으로 진행된다고 하고, 수상에서 금속의 형태는 M^{2+} , MR^+ 및 MR_2 형으로 존재하여 금속의 총 농도가 $[\text{M}^{2+}]_0 = [\text{M}^{2+}] + [\text{MR}^+] + [\text{MR}_2]$ 이고, 추출제 농도는 $[\text{HR}]_0 = [\text{HR}] + [\text{MR}^+] + [\text{MR}_2] + [\text{R}^-]$ 로 표시된다면 추출제의 해리가 충분치 못한 반응 초기에는 1차 킬레이트의 생성이 지배적일 것이므로 $[\text{HR}]_0 = [\text{HR}] + [\text{MR}^+]$ 및 $[\text{M}^{2+}]_0 = [\text{M}^{2+}] + [\text{MR}^+]$ 로 둘 수 있고, 이들 화학종에 의한 흡광도는 다음으로 표시된다 [10].

$$A = \epsilon_{\text{HR}}[\text{HR}] + \epsilon_{\text{MR}^+}[\text{MR}^+] \quad (11)$$

따라서 수용액에서의 1차 킬레이트와 금속의 농도는 식 (12), (13)으로 얻어진다.

$$[\text{MR}^+] = \frac{A - \epsilon_{\text{HR}}[\text{HR}]_0}{(\epsilon_{\text{MR}^+} + \epsilon_{\text{HR}})} \quad (12)$$

$$[\text{M}^{2+}] = [\text{M}^{2+}]_0 - \frac{A - \epsilon_{\text{HR}}[\text{HR}]_0}{(\epsilon_{\text{MR}^+} + \epsilon_{\text{HR}})} \quad (13)$$

앞서의 식 (2)와 위 식들을 정리하면 1차 킬레이트 안정도 상수(k_1)에 대한 다음식이 얻어진다.

$$k_1 = \frac{A - \epsilon_{\text{HR}}[\text{HR}]_0}{\frac{k_d}{[\text{H}^+]} (\epsilon_{\text{MR}^+}[\text{HR}]_0 - A) \left([\text{M}^{2+}]_0 - \frac{A - \epsilon_{\text{HR}}[\text{HR}]_0}{\epsilon_{\text{MR}^+} + \epsilon_{\text{HR}}} \right)} \quad (14)$$

수용액 중의 금속이 추출제와 충분히 반응하고, 유기상으로는 $\overline{\text{MR}}_2$ 형으로 추출된다고 가정하면 금속의 분배비(D_M)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$D_M = \frac{[\overline{\text{MR}}_2]}{[\text{M}^{2+}] + [\text{MR}^+] + [\text{MR}_2]} \quad (15)$$

위 식에 식 (1)-(3)을 대입하여 정리하면 금속의 분배

비는 다음으로 얻어진다.

$$D_M = \frac{(k_p k_d)^2 k_1 k_2 k_m ([\overline{\text{HR}}]/[\text{H}^+])^2}{1 + k_1 k_p k_d ([\overline{\text{HR}}]/[\text{H}^+]) + (k_p k_d)^2 k_1 k_2 ([\overline{\text{HR}}]/[\text{H}^+])^2} \quad (16)$$

식 (16)에서 $([\overline{\text{HR}}]/[\text{H}^+])$ 가 충분히 큰 경우 우변 분모의 1항과 2항은 무시되어

$$D_M = k_m \quad (17)$$

으로 간단히 된다. 즉 금속의 분배비는 킬레이트의 분배계수와 같아진다. 그러나 $([\overline{\text{HR}}]/[\text{H}^+])$ 가 작은 영역에서는 식 (16)의 우변 분모의 2, 3항이 무시되어 다음과 같이 변형된다.

$$\log D_M = \log k_m + 2 \log ([\overline{\text{HR}}]/[\text{H}^+]) \quad (18)$$

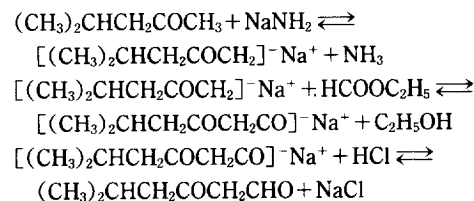
3. 실험

3-1. 시약 및 기기

추출제 5-methyl-3-one-hexanal(이하 MOH라 약함)을 합성하기 위하여 사용한 methylisobutyl ketone과 sodium amide는 Aldrich 특급시약을, ethyl formate와 diethyl ether는 Junsei시약을, 그리고 석유 에테르의 각종 시약은 일반시약을 정제없이 그대로 사용하였으며, 분석 및 농도측정용 기기로서 UV는 HP 8452A를, AA는 Varian 30을, 원소분석기는 Carlo Erba EA1108을, 그리고 GC/Mass는 HP 5890II를 사용하였으며, 합성한 MOH의 관능기를 확인하기 위하여 IR은 Matteson IR-10410E를 사용하였다.

3-2. 추출제의 합성과 정제

Ketone으로 methylisobutyl ketone을 사용하고 ester로 ethyl formate를 사용하여 sodium amide에 의한 Claisen 축합반응으로부터 킬레이트형 추출제로서 β -ketoaldehyde의 하나인 MOH를 합성하였으며, 합성 장치의 구성 및 방법은 전보[9]에서 행한 것과 동일한 방법으로 하였다. 이 때 합성반응은



의 과정으로 진행되고, 최종 생성물로서의 β -ketoalde-

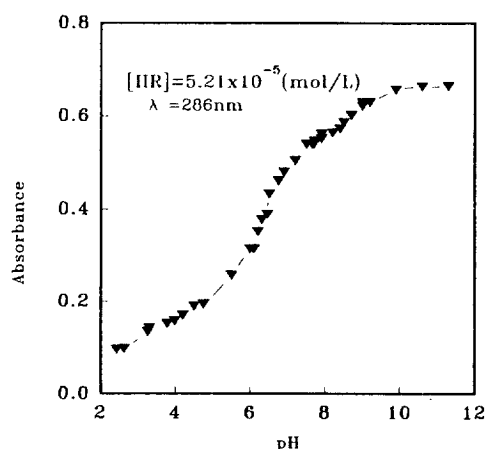


Fig. 1. Absorbance change of MOH aqueous solution with pH.

hyde인 MOH는 70-71°C, 33 mmHg에서 회전진공 증발기(Yamato RE47)로 진공증류하여 유분을 취하여 얻었다.

3-3. 추출실험

3-3-1. 추출제의 해리 및 분배측정

일정농도의 합성한 MOH 수용액에 대하여 pH 변화에 따른 각종 파장에서의 UV흡광도를 조사하고 최대 흡광도를 갖는 파장에서의 흡광도 변화로부터 해리상수를 구하였다. 농도 5.21×10^{-5} mol/L인 MOH 수용액의 흡광도는 Fig. 1과 같이 286 nm에서 최대치를 보였다. 또한 유기상과 수상간의 MOH의 분배계수를 구하기 위하여 각종 농도의 MOH 클로로포름 용액 50 mL와 여러 pH의 증류수 등부피를 접촉교반하고, 원심분리된 유기상의 흡광도를 측정하여 검량선으로부터 농도를 구하였다. 유기상의 흡광도는 278 nm에서 최대를 보였으며, 각 실험 온도는 25°C로 일정하게 유지하였다.

3-3-2. 킬레이트 생성실험

추출제와 금속간의 킬레이트 생성에 따른 안정도 상수를 구하기 위하여 pH=4, MOH농도를 1.06×10^{-4} mol/L로 일정하게 하고 구리농도를 5×10^{-5} ~ 5×10^{-3} mol/L로 다양하게 변화시키며 킬레이트 생성 실험을 하였으며, 착체 형성시 수용액의 파장에 따른 UV흡광도를 측정하였다. 구리의 각 농도에서 308 nm의 파장에서 최대 흡광도가 나타났으며, 이 파장에서의 구리의 농도에 따른 흡광도 변화는 Fig. 2와 같이 도시되었다.

3-3-3. 금속추출률

합성한 추출제에 의한 금속의 추출 가능성을 검토하기 위하여 0.1 N NaCl로 이온 강도를 조절한 증류수에

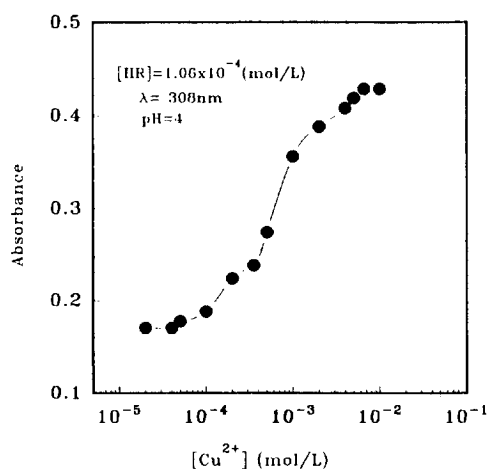


Fig. 2. Absorbance change of MOH aqueous solution with copper concentration.

구리 염화물을 용해한 수용액 100 mL와 이보다 5배 및 10배 농도의 MOH-클로로포름 용액 등부피를 접촉시켜 추출실험하고 수용액의 평형pH에 따른 추출률을 측정하였다. 이 때 금속의 추출평형에 소요되는 시간을 구하기 위하여 1×10^{-2} mol/L의 MOH의 클로로포름 용액 100 mL와 1×10^{-3} mol/L의 구리 수용액 100 mL를 온도 25°C, pH 4에서 자석 교반기로 격렬하게 교반하고 추출시간에 따른 각 상에서의 구리의 농도를 측정하고 결과 40분 정도의 경과 후에는 두 상의 농도변화가 거의 없는 것으로 나타나 추출 시간은 평형에 충분하도록 2시간 교반하여 실험하였다. 평형 후 두 상을 원심분리기로 분리하여 구리 농도를 측정하였으며, 특히 유기상은 1 N HCl로 1시간 동안 역추출하고 다시 분리한 수상 중의 구리 농도를 측정함으로써 구하였다.

또한 금속 혼합계로부터 선택적 분리성을 검토하기 위하여 각 금속 농도가 1×10^{-3} mol/L인 구리-아연-카드뮴의 혼합 수용액에 대하여도 구리 단독계와 동일하게 실험하였다.

3-3-4. 금속의 분배비 측정

수용액 중의 구리의 농도를 1×10^{-3} mol/L로 하고, 클로로포름 용액 중의 MOH의 농도를 구리농도의 5-10 배로 하여 수용액의 pH변화에 따라 수용액에서 유기상으로 추출되는 구리의 분배비를 측정하였다.

3-3-5. 추출속도실험

합성한 β -ketoaldehyde계 추출제인 MOH에 의한 구리의 추출속도와 MOH의 농도, 구리의 농도 및 수소이온 농도간의 상관관계를 구하기 위하여 다음과 같이 속도실험을 하였다. 각종 농도의 MOH를 용해한 클로

Table 1. Results of elemental analysis of MOH-Cu salt

Element	Calculated(wt%)	Measured(wt%)
C	52.9	52.5
H	6.9	6.9
O	20.15	20.6
Cu	20.05	20.0

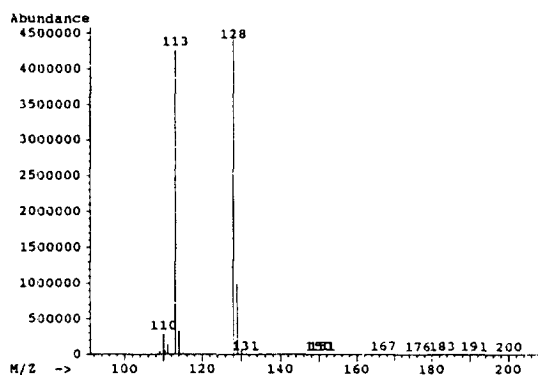


Fig. 3. GC/MSD spectra of MOH synthesized.

로포름 용액과 구리 수용액을 두 상의 접촉 계면적이 33.2 cm^2 로 일정하게 유지되는 항온 반응조에 150 mL씩 주입한 다음 계면의 요동이 없이 일정 계면적을 유지

하면서 두 개의 날개달린 교반기를 사용하여 각 상의 본체와 계면농도를 균일하게 할 만큼 충분한 속도로 교반하여 실험하였다. 일정 시간간격으로 수상의 시료를 2 mL씩 채취하여 구리농도를 측정하였으며, 유기상의 용량도 동일량 채취함으로써 각 상의 부피를 일정하게 유지하였다. 실험 온도는 25°C , pH범위는 4-7, 구리농도는 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 의 범위에서, 추출제 MOH는 구리의 4-10배의 농도범위에서 실험하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. MOH의 합성결과

Ketoaldehyde의 하나로 합성한 5-methyl-3-one-hexanal(MOH)-구리염의 원소분석 결과를 나타낸 Table 1에서 측정된 조성이 이론적 계산치와 잘 일치하고 있고, 구리 대 MOH의 조성비가 1:2로서 결합형태는 Cu-R_2 형임을 알 수 있다.

또 합성한 MOH의 질량분석 결과인 Fig. 3에서 128의 선은 $\text{CHOCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 를, 113의 선은 $\text{CHOCH}_2\text{COCH}_2\text{CHCH}_3$ 를 나타내고 있고, IR 분석 결과인 Fig. 4에서 파장 1618은 CO를, 1400은 CH_3 를, 그리고 1700은 CHO의 관능기를 각각 나타내고 있어 예상한 MOH가 합성되었음을 알 수 있다.

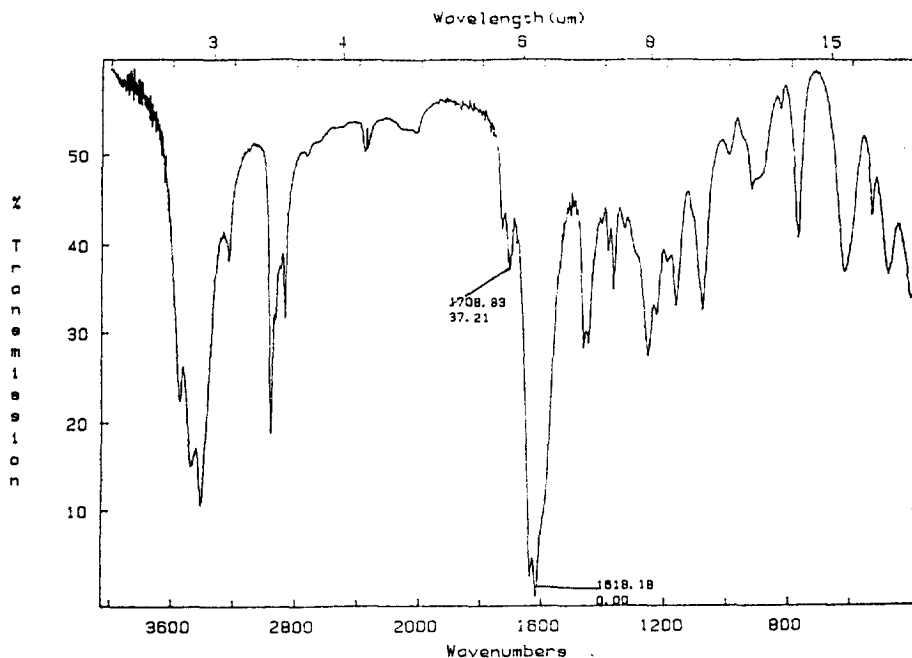
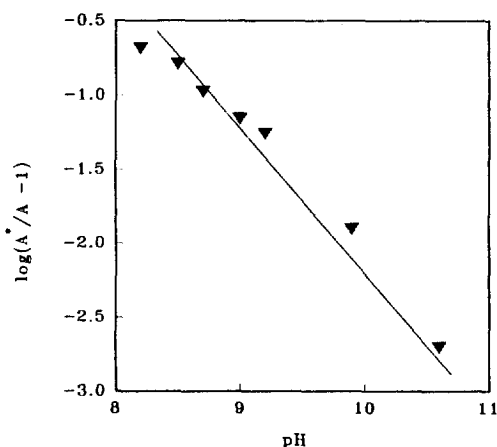


Fig. 4. Infrared spectra of MOH synthesized.

Fig. 5. $\log(A^*/A - 1)$ vs. pH of MOH aqueous solution.

4-2. MOH의 해리상수

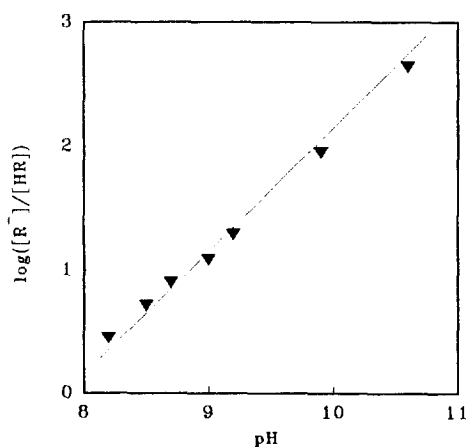
수용액 중의 추출제가 식 (1)에 따라 해리할 때 추출제의 해리상수와 흡광도관계는 식 (7)과 같다. MOH 수용액에 대한 흡광도 측정 결과인 Fig. 1에서 pH 2.4 이하와 11.3 이상에서 각각 최소 및 최대 흡광도가 0.096과 0.662로 나타났으며, 이 pH 범위 내에서는 pH 증가에 따라 흡광도가 증가하였다. 이것은 낮은 pH에서는 MOH의 해리가 거의 없어 흡광도는 HR의 기여로 볼 수 있으나 pH가 증가함에 따라 MOH가 해리함으로써 $[R^-]$ 가 증가하므로 흡광도가 증가하고 충분히 높은 pH에서는 R^- 가 지배적이어서 흡광도가 최대로 된다고 생각된다. 측정된 흡광도값을 이용하여 식 (7)에 따라 도식한 결과 Fig. 5의 직선관계가 성립하였고, 절편으로부터 MOH의 해리상수는 4.58×10^{-9} mol/L로 얻어졌다. 이 값은 전보[11]에서 구한 지방족 β -diketone류 보다는 다소 큰 값이었다. 그런데 식 (1)은

$$\log\left(\frac{[R^-]}{[HR]}\right) = -\log[H^+] + \log K_a \quad (19)$$

로 표시되어 $\log([R^-]/[HR])$ 값의 pH 의존성을 도식하면 기울기 1인 직선이 성립하고 절편에서 해리상수를 얻을 수 있으므로 수용액 중의 두 화학종의 농도를 구함으로써 최대흡광도를 이용한 해리상수값의 정확성을 확인할 수 있다. 식 (19)의 $[R^-]$ 는 식 (5)와 수용액 중의 추출제에 대한 물질수지 $[HR]_0 = [HR] + [R^-]$ 로부터 다음과 같이 표시된다.

$$[R^-] = \frac{A - \epsilon_{HR}[HR]_0}{(\epsilon_{R^-} - \epsilon_{HR})} \quad (20)$$

여기서 식 (5)로 표시된 흡광도는 pH가 아주 낮아 HR

Fig. 6. $\log([R^-]/[HR])$ vs. pH of MOH aqueous solution.

가 지배적인 경우는 $A = \epsilon_{HR}[HR]$ 로, R^- 가 지배적인 경우는 $A^* = \epsilon_{R^-}[R^-] = \epsilon_{R^-}[HR]_0$ 로 각각 나타낼 수 있으므로 이들 관계와 최대, 최소 흡광도의 측정치를 이용하면 분자 흡광계수 ϵ_{HR} , ϵ_{R^-} 를 구할 수 있고 그 값은 각각 1.84×10^6 , 1.27×10^7 cm²/mol로 얻어졌다. 이들 값과 식 (20)을 이용하여 $[R^-]$ 를 계산하고 식 (19)에 따라 도식하여 기울기가 1인 Fig. 6을 얻었다. 직선의 절편에서 구한 해리상수는 4.60×10^{-9} mol/L로서 앞서 구한 값과 잘 일치하여 흡광도에 의한 방법이 타당함을 알 수 있었다.

4-3. MOH의 분배계수

각종 농도의 MOH 클로로포름 용액과 여러 pH의 증류수 등부피를 접촉교반하여 MOH의 상간 분배실험을 하고, 두 상을 원심분리한 후 파장 278 nm에서 유기상의 UV흡광도를 측정함으로써 MOH의 잔류 농도를 구하였다. MOH의 초기 농도와 분리후의 유기상의 잔류농도의 측정값을 이용하여 pH에 따른 $\log([HR]/[HR]_0)$ 를 도식하여 Fig. 7을 얻었다. 이 결과 낮은 pH 영역에서는 기울기가 거의 0으로서 pH에 무관하여 식 (10)이 성립하고, 아주 높은 pH영역에서는 기울기가 -1인 직선으로 나타나 식 (9)가 성립됨을 알 수 있다. 직선의 연장선의 절편과 앞서 구한 해리상수를 이용하여 식 (9)에 따라 구한 분배계수는 1.66×10^{-2} 으로 얻어졌으며, 이 값은 동일한 분자량을 가진 지방족 β -diketone형의 3,5-heptadione의 분배계수[11] 보다는 큰 값이지만 MOH보다 탄소수가 적은 acetylacetone에 비해서는 다소 작은 값으로 나타나 diketone류의 탄소연쇄에 따른 분배계수의 감소[11]와도 어느정도 부합함을

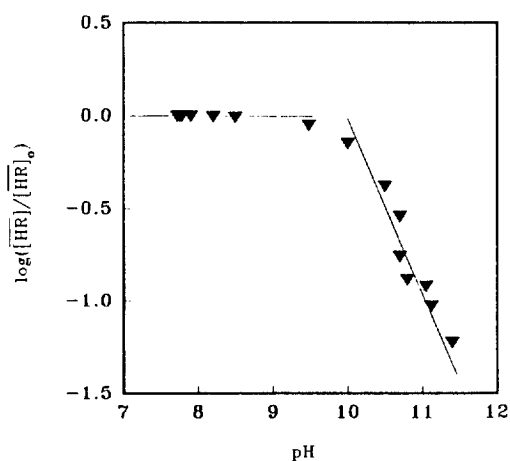


Fig. 7. $\log([HR]/[HR]_0)$ vs. pH of MOH aqueous solution.

알 수 있었다.

4-4. 킬레이트의 안정도상수

추출제와 금속간 반응에 따라 식 (2)와 같이 킬레이트가 생성될 때 반응초기에 1차 킬레이트의 생성이 지배적이면 추출제, 금속과 수소이온의 농도 및 흡광도와 1차 킬레이트의 안정도 상수(k_1)관계는 식 (14)와 같이 표시되므로, 분자와 분모간의 도시로부터 k_1 을 구할 수 있다. 먼저 킬레이트 생성 실험시 Fig. 2로 도시된 구리 농도에 따른 흡광도 변화는 308 nm에서 구리농도가 0일 때는 최소치 0.057이었으나 농도가 증가할수록 흡광도가 증가하여 어느 농도 이상에서는 일정해지는 것으로 나타났다, 최대 흡광도는 구리농도 1×10^{-2} mol/L 이상에서 0.428로 얻어졌다. 이것은 pH=4, MOH농도 1.06×10^{-4} mol/L하에서 흡광도가 최대로 되는 구리농도에서는 초기반응시에는 1차 킬레이트의 생성이 지배적으로서 $[CuR^+] > [R^-]$, $[HR]$, $[CuR_2]$ 로 볼 수 있고, 따라서 $[CuR^+]/[HR] > 1$ 및 $[CuR^+]/[CuR_2] > 1$ 이 성립하여 HR은 모두 CuR^+ 로 되고, $[CuR^+]$ 는 $[HR]_0$ 가 됨을 나타낸다. 따라서

$$A^* = \epsilon_{CuR^+} [CuR^+] = \epsilon_{CuR^+} [HR]_0 \quad (21)$$

로 쓸 수 있다. 최대 흡광도값과 MOH 농도를 이용하여 1차 킬레이트의 분자 흡광계수(ϵ_{CuR^+})를 구한 결과 4.04×10^6 cm²/mol로 얻어졌고, 구리농도가 0일 때의 최소 흡광도로부터 MOH의 분자 흡광계수(ϵ_{HR})는 5.38×10^5 cm²/mol로 얻어졌다. 이들 값과 측정 흡광도를 이용하여 식 (14)에 따라 도시한 결과 Fig. 8과 같이 직선으로 나타나 식 (14)로부터 1차 킬레이트 안정도 상수(k_1)를

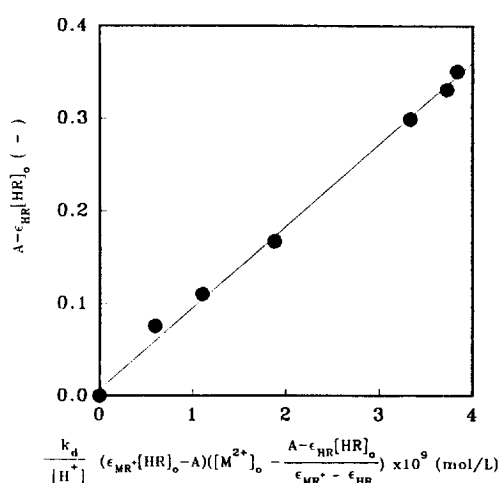


Fig. 8. Plot of numerator vs. denominator of Eq. (14) for the determination of k_1 .

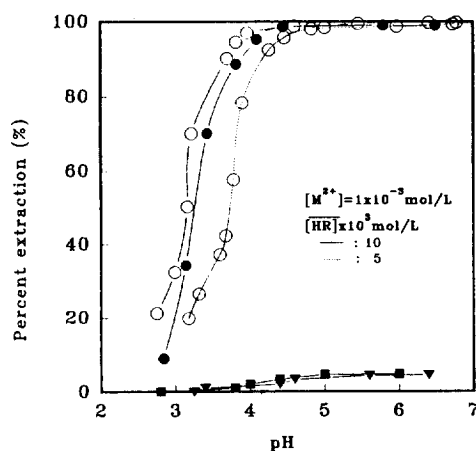


Fig. 9. Percent extraction of metal with pH in extraction by MOH-chloroform.

(■: Zn, ▼: Cd, ●: Cu, ○: Cu, Filled symbols for mixed metals, blank ones for copper only)

구할 수 있음을 알 수 있었으며, 기울기로부터 구한 k_1 은 8.70×10^7 L/mol로 나타났다.

4-5. 금속의 추출물

1×10^{-3} mol/L의 구리 수용액 100 mL와 이보다 5배 및 10배 농도의 MOH 클로로포름 용액 등부피를 접촉시켜 격렬하게 교반추출하고 수상의 pH에 따라 유기상으로의 구리의 추출률을 조사함으로써 합성한 MOH에 의한 구리의 추출률을 측정된 결과 Fig. 9와 같이 도시되었다. MOH의 농도가 구리농도에 비해 5배인

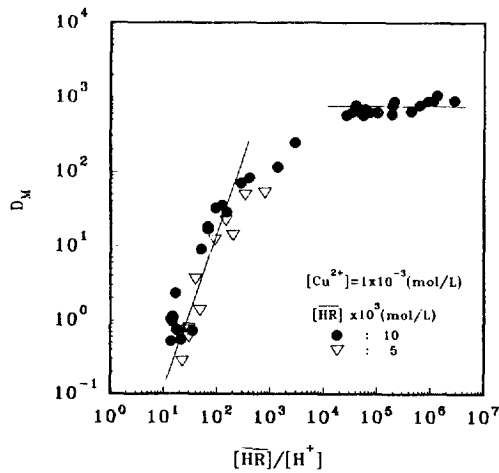


Fig. 10. Distribution ratio of copper in the extraction by MOH-chloroform.

경우보다 10배의 경우가 4이하의 낮은 pH에서는 추출률이 더 높았으나 4이상의 pH에서는 두 경우 공히 거의 95% 이상의 추출률을 나타내었다. 또한 동일 농도의 Cu-Zn-Cd의 혼합 수용액에 대한 추출을 행하고, 각 금속의 추출률을 Fig. 9에 도시한 결과 Zn과 Cd의 추출률은 pH 7 이하의 영역에서 5% 미만으로 거의 추출되지 않았지만 구리의 추출률은 구리만을 대상으로 할 경우보다는 약 10% 정도 낮은 값을 보였으나 다른 금속에 비해서는 현저히 높은 추출률을 보이고 있어 추출용매 MOH-클로로포름이 구리에 대해 선택성이 있음을 알 수 있었다.

4-6. 금속의 분배비와 추출기구

추출되는 화학종이 CuR_2 라 할 때 금속의 상간 분배비는 식 (16)과 같이 나타낼 수 있으나 유기상의 추출제 농도에 대한 수상의 pH비에 따라 (17)이나 (18)식으로 변형된다. 따라서 $\log([HR]/[H^+])$ 에 따른 $\log D_M$ 을 도시하여 식 (18)이 만족되면 추출기구는 식 (1)-(3)으로 표시되고, 추출 화학종은 구리와 추출제의 비가 1:2인 CuR_2 형임을 나타낸다. 그리고 식 (17)이 만족되면 구리의 분배비가 킬레이트의 분배계수와 같아짐을 나타낸다. 구리농도 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 인 각종 pH의 수용액과 MOH의 클로로포름 용액 등부피를 교반혼합하여 분배실험을 한 후 각 상을 분리하여 구리의 분배비를 측정하고, 유기상 중의 MOH농도와 수상의 pH를 측정하여 그 비에 따른 구리의 분배비를 도시하여 Fig. 10을 얻었다. $[HR]/[H^+]$ 값이 큰 영역에서는 이 값에 관계없이 구리의 분배비가 8.9×10^2 으로 거의 일정하여 식

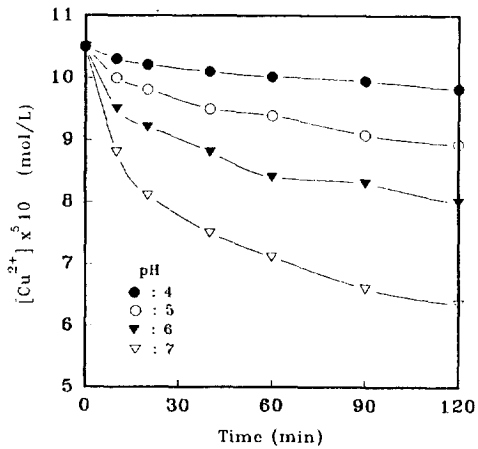


Fig. 11. Concentration change of copper in aqueous phase ($\bar{C}_{HR} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $C_M = 1.05 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$).

(17)이 만족되고 이로부터 킬레이트 분배비를 얻을 수 있었으며, $[HR]/[H^+]$ 값이 작은 영역에서는 기울기가 2인 직선으로 도시되어 식 (18)이 성립됨이 확인되었다. 또 직선의 절편으로부터 총괄추출 평형상수(k_a)는 1.24×10^{-3} 으로 구해졌으며, 각 단계의 평형상수간 관계에서 계산한 2차 킬레이트의 안정도 상수값은 $k_2 = k_a / (k_p k_d)^2$, $k_1 k_m = 2.8 \times 10^6 \text{ L/mol}$ 로 얻어졌다. 이러한 결과로부터 MOH-클로로포름에 의한 구리의 추출반응은 추출 화학종이 CuR_2 인 식 (4)로 표시할 수 있었다.

4-7. 추출속도의 고찰

유기상의 추출제에 의한 수용액으로부터 금속의 추출속도는 추출제의 종류 및 농도, 유기용매의 특성, 수용액 중의 금속의 종류, 농도 및 pH, 추출온도나 상간 접촉면적, 각종 혼합물의 영향 등 추출제를 이루는 각종 인자에 의해 영향을 받으므로 추출속도를 규명하기 위해서는 이들 추출관련 제인자들을 고려하여야 한다[12]. 합성한 MOH의 클로로포름 용액에 의한 수상 중의 구리의 추출속도를 고찰하기 위하여 25°C에서 pH, MOH 및 구리 농도변화에 따른 속도실험을 행하여 각 상중의 구리 농도의 시간적 변화를 측정하고, 이 변화곡선의 초기 기울기로부터 다음 식 (22)를 이용하여 초기 추출속도를 구하였다.

$$R = \frac{\bar{V}}{S} \frac{d\bar{C}_M}{dt} = -\frac{V}{S} \frac{dC_M}{dt} \quad (22)$$

여기서 \bar{V} 와 V 는 각각 MOH의 유기상과 구리 수용액의 부피를 나타내고, S 는 두 상간의 일정하게 유지되는 접촉계면적을 나타낸다.

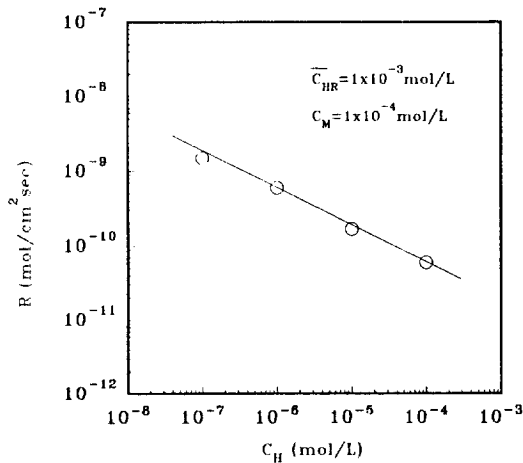


Fig. 12. pH effect on the rate of copper extraction by MOH-chloroform.

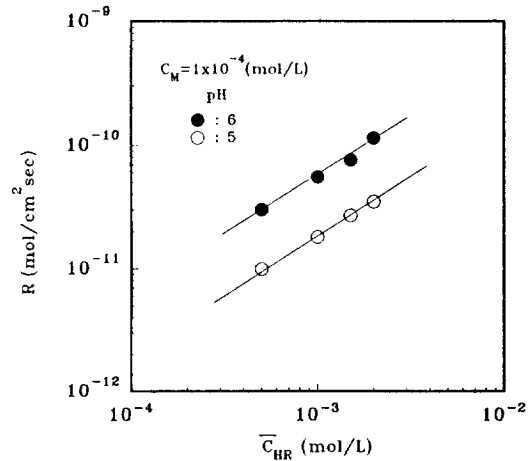


Fig. 14. Effect of MOH concentration on the rate of copper extraction.

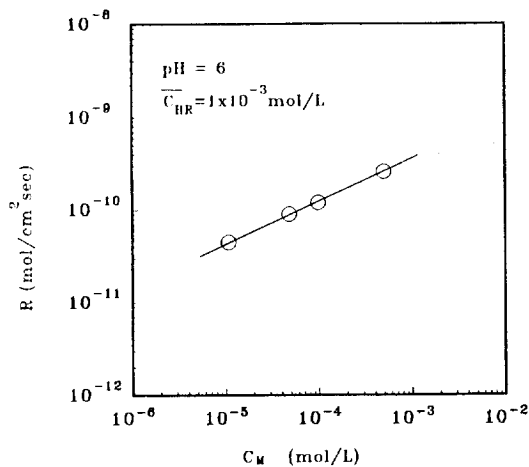


Fig. 13. Effect of initial copper concentration on the rate of extraction.

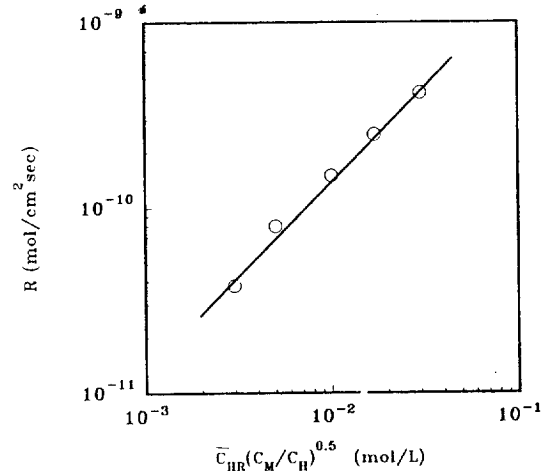


Fig. 15. Plot for rate constant in the extraction of copper by MOH-chloroform.

먼저 추출속도의 pH 의존성을 검토하기 위하여 수용액 중의 구리의 초기농도를 1.05×10^{-4} mol/L로, 유기상 중의 MOH 초기농도를 1×10^{-3} mol/L로 일정하게 한 조건에서 pH 4-7의 범위에서 속도실험을 행하고, 각 pH에서 시간에 따른 수상 중의 구리의 농도변화를 도식한 결과 Fig. 11과 같이 pH가 증가함에 따라 구리농도가 감소하였다. 각 농도곡선의 초기 기울기를 구하고, 식 (22)를 이용하여 추출속도를 도식한 결과 Fig. 12와 같이 기울기가 1/2인 직선으로 나타나 초기 추출속도는 수용액의 초기 수소이온 농도의 1/2승에 반비례하는 것으로 나타났다. 또 수용액의 초기 pH를 6, 유기상 중의 MOH농도를 1×10^{-3} mol/L로 일정하게 유지하고 $5 \times$

10^{-5} – 5×10^{-4} mol/L의 구리농도하에서 위와 동일한 방법으로 추출하여 수상 중의 구리농도에 따른 추출속도의 변화를 식 (22)에 따라 도식하여 기울기가 1/2인 Fig. 13을 얻었으며, 이로부터 초기 추출속도는 수상 중의 구리농도의 1/2승에 비례함을 알 수 있었다.

추출속도에 미치는 유기상 중의 MOH 농도의 영향을 검토하기 위하여 pH 5와 6, 수상 중의 구리농도 1×10^{-4} mol/L의 일정한 조건하에 5×10^{-4} – 2×10^{-3} mol/L의 MOH 농도범위에서 추출속도실험을 하고 농도곡선의 초기 기울기를 측정하여 식 (22)로부터 추출속도를 계산하여 그 결과를 Fig. 14에 도식하였다. pH 5와 6에서 추출속도는 유기상 중의 MOH 초기농도에 정비례하는

것으로 나타났다.

따라서 본 실험 농도범위에서 초기 추출속도는

$$R = k\overline{C_{HR}}(C_M/C_H)^{1/2} \quad (23)$$

로 표시할 수 있었다.

식 (23)으로 표시되는 속도식의 상수를 구하기 위하여 Fig. 12-14의 측정 결과를 이용하여 $\log R$ 대 $\log[\overline{C_{HR}}(C_M/C_H)^{1/2}]$ 을 도시한 결과 기울기 1인 Fig. 15를 얻었고, 직선의 절편으로부터 추출속도상수 k 값은 1.29×10^{-8} L/cm²sec로 나타났다.

5. 결 론

Ketoaldehyde형 추출제로서 5-methyl-3-one-hexanal (MOH)을 합성하고 클로로포름 용매하에 금속의 추출 특성을 고찰하였다. 흡광도 측정으로 MOH의 해리상수와 상간 분배계수를 구하고 추출착물의 분배계수 및 안정도 상수를 구하였으며, MOH-클로로포름에 의한 구리의 추출시 추출화학종과 추출기구를 구명하였다. 합성한 MOH에 의해 구리의 선택추출이 가능하였고 추출률은 pH 4 이상, 구리 농도의 10배의 MOH 농도 조건에서 95% 이상이었다. 추출반응은 추출화학종이 MR_2 인 $M^{2+} + 2HR = MR_2 + 2H^+$ 로 표시할 수 있었고, 초기 추출속도는 7이하의 pH와 구리농도의 5-10배의 MOH농도범위에서 MOH농도에 정비례하고 수상 중의 구리농도의 1/2승에 비례하며 수소이온 농도의 1/2승에 반비례하는 것으로 나타나 $R = k\overline{C_{HR}}(C_M/C_H)^{1/2}$ 로 표시할 수 있었다.

감 사

본 논문은 한국학술진흥재단(지방대학 육성과제)의 지원으로 연구수행된 것으로 이에 감사드립니다.

사용기호

A : absorbance
C_j : concentration of species of j
D_M : distribution coefficient of metal

ε_j : molecular extinction coefficient of species of j
HR : molecule of extractant
K : equilibrium constant
M : metal
MR : complex between metal and extractant
k : rate constant of extraction
R : initial rate of extraction
S : interfacial area between phases
t : extraction time
V : volume of phase

참고문헌

1. Inoue, K. and Nakashio, F.: 化學工學, **46**, 164 (1982).
2. Cohen, O., Arad, D. and Schmuckler, G.: *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **9**, 703(1991).
3. Dansei, P. R., Chiarizia, R. and Vandegrift, G. F.: *J. Phys. Chem.*, **84**, 3455(1980).
4. Kondo, K., Kawabata, H., Momota, K., Narikiyo, N. and Nakashio, F.: *J. Chem. Eng. of Japan*, **20**, 228(1990).
5. Rod, V. and Gruberova, A.: *Chem. Eng. Res. Des.*, **63**, 89(1985).
6. Komatsu, Y., Honda, H. and Sekine, T.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1861(1976).
7. Flett, D. S., Okuhara, D. N. and Spink, D. R.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 2471(1973).
8. Miyake, Y., Imanishi, Y., Katayama, Y., Hamatani, T. and Teramoto, M.: *J. Chem. Eng. of Japan*, **19**, 117(1986).
9. 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).
10. Kondo, K., Takahashi, S., Tsuneyuki, T. and Nakashio, F.: *J. Chem. Eng. of Japan*, **11**, 193(1978).
11. Shin, J. H., Lee, H. G., Jeong, K. S., Lee, S. H. and Kim, J. H.: *Hwahak Konghak*, **32**, 256(1994).
12. Shin, J. H., Jeong, K. S., Lee, S. H. and Lee, J. Y.: *ibid.*, 367(1994).