

β -ketohehexanal에 의한 Cu(II)의 추출 특성

신 정 호 · 이 상 훈 · 정 갑 섭* · 박 경 기 · 전 상 우

부산대학교 공과대학 화학공학과, *동명전문대학 공업화학과
(1996년 7월 16일 접수, 1996년 9월 30일 채택)

Characteristics of Cu(II) Extraction by β -ketohehexanal

Jeong-Ho Shin, Sang-Hoon Lee, Kap-Seop Jeong*, Kyung-Kee Park, and Sang-Woo Jun

Dept. of Chem. Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Dept. of Ind. Chem., Dongmyung Junior College Pusan 608-740, Korea

(Received July 16, 1996, Accepted September 30, 1996)

요 약 : Sodium amide에 의한 methyl propyl ketone과 ethyl formate의 반응으로 킬레이트 추출제의 하나인 β -ketohehexanal(이하 KHA)를 합성하고, KHA-클로로포름에 의한 구리의 추출평형 실험을 통하여 추출특성을 고찰하였다. 흡광도를 측정하여 추출제 KHA의 상간 분배계수와 해리상수, KHA와 구리간 킬레이트의 안정도 상수와 분배계수 및 총괄 추출 평형상수등을 구하고, 추출기구를 구명하였다. 합성한 추출제에 의한 구리의 추출율은 pH 5 이상에서 거의 100% 이었고, Cu-Zn-Cd 혼합 금속으로부터 구리의 선택적 추출이 가능하였다. KHA-클로로포름에 의한 구리의 추출 화학종은 CuR_2 였으며 추출 평형식은 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{HR} \rightarrow \text{CuR}_2 + 2\text{H}^+$ 로 표시되었다.

Abstract: β -ketohehexanal as a chelating extractant was synthesized from the reaction of ethyl formate and methyl propyl ketone in the presence of sodium amide, and the equilibrium characteristics in the extraction of copper by β -ketohehexanal-chloroform were investigated. The equilibrium constants such as the dissociation constant and the partition coefficient of β -ketohehexanal, the stability constant and the partition coefficient of copper chelating complex, and the overall equilibrium constant in the extraction of copper were determined by spectrophotometric measurements, and the mechanism of extraction was proposed. The percent of extracted copper by β -ketohehexanal-chloroform was near 100%, and the selective extraction of copper from Cu-Zn-Cd mixture was possible. Copper was found to be extracted as CuR_2 and the equilibrium reaction was expressed as $\text{Cu}^{2+} + 2\text{HR} \rightleftharpoons \text{CuR}_2 + 2\text{H}^+$.

1. 서 론

용매추출에 의한 금속 이온의 분리는 폐기 금속의 분리에 의한 자원 재활용적 측면과 유독성분의 제거에 의한 환경오염 방지의 측면에서 그 응용이 기대되고 있다. 금속의 용매추출에 사용되는 추출제는 유기산 및 인산 에스테르계, 이온쌍 형성계와 킬레이트 형성계등으로 분류[1]할 수 있으며, 대상금속에 대해

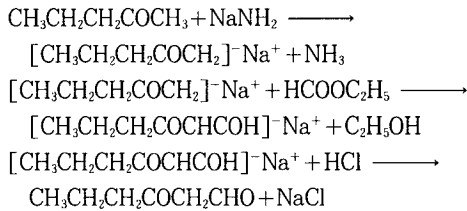
선택성이 높고, 추출속도가 충분히 빠르며, 유기 용매에는 잘 용해하나 물에는 난용성이어야 하고, 화학적으로 안정하고 연속사용이 가능해야 한다는 등의 공업적 제조건을 만족해야 한다. 또한 대상금속에 적합한 추출제의 개발과 금속의 추출 특성을 고찰하고 추출기구를 구명하는 것이 효과적인 추출공정의 수행을 위해서 필요하다. 근래 효과적인 추출제의 개발과 그 응용에 대한 많은 연구[2-11]가 진행중이나 킬레

이트 추출제로서 ketoaldehyde를 사용한 추출연구는 거의 없다. 따라서 본 연구에서는 킬레이트 형성 추출제에 의한 금속의 용매추출 특성을 고찰하기 위한 일련의 연구의 하나로서 ketone기와 aldehyde기를 공유한 새로운 킬레이트 추출제를 개발하고 금속 추출제로서의 응용 가능성을 검토하기 위하여 β -ketoaldehyde(이하 KHA)를 합성하고, 이를 이용하여 구리의 추출평형특성을 고찰함으로써 상간 분배계수와 해리상수, KHA와 구리간 킬레이트의 안정도 상수와 분배계수 및 총괄 추출 평형상수등의 추출관련 평형상수를 결정하고 β -diketone이나 aldehyde계 추출제에 의한 추출 특성과 비교하며 추출 화학종과 추출기구를 구명하여 추출 평형식을 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1. 추출제의 합성

methyl propyl ketone과 ethyl formate를 사용하여 sodium amide에 의한 축합반응으로부터 킬레이트형 추출제의 하나인 β -ketoaldehyde를 다음과 같이 합성하였다.



수은 기밀된 교반기, 온도계, 적가용 깔때기 및 환류 냉각기가 부착된 4구 플라스크에 400mL의 무수 에틸에테르를 주입하고, 교반하면서 1.2mol의 sodium amide를 소량씩 가한 다음 생성된 현탁액에 20℃의 온도를 유지하면서 0.6mol의 methyl propyl ketone을 가하고 30분간 교반한 후 1.2mol의 ethyl formate를 200mL의 에틸에테르에 녹인 용액을 서서히 주입하였다.

25℃로 가온하여 3시간 교반 반응한 후 생성된 겔에 100mL의 증류수를 가하고, HCl로 중화한 다음 에테르층을 분리하여 회전 증발기로 감압 증발하여 1/4 정도의 부피로 농축한 후, 이를 24시간 냉각 방치하였다.

감압 증발후 남은 유기상을 14mmHg에서 진공 증류하여 62~63℃의 유분을 취함으로써 KHA를 얻었

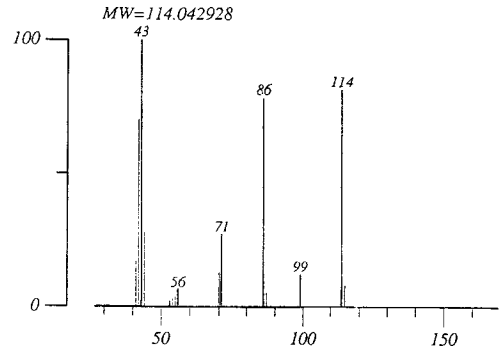


Fig. 1. GC/MSD spectra of β -ketoaldehyde synthesized.

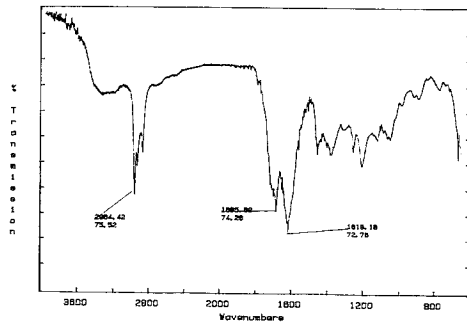


Fig. 2. IR spectra of β -ketoaldehyde synthesized.

으며, 질량 분광 분석(Hewlett packerd, HP 5890II)과 적외선 분광 분석(Matteson IR-10410E)으로부터 KHA의 구조를 확인하였다.

합성한 추출제 KHA의 화학적 구조를 질량 분광 분석으로 확인한 결과 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 114의 선은 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CHO}$ 를 나타내고 있으며, 99 및 71의 선은 각각 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CHO}$, COCH_2CHO 로 추정되어 KHA가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

그리고 적외선 분광 분석으로 관능기를 확인한 결과 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 파장이 1618, 1685, 2964에서 peak가 나타나 CO, CHO 등의 관능기를 가짐을 확인하였다.[12]

2.2. 추출 평형 실험

2.2.1. 금속의 추출율 및 분배비 측정

먼저 금속의 추출 평형에 소요되는 시간을 구하기 위하여 1×10^{-2} mol/L의 KHA의 클로로포름 용액

100mL와 1×10⁻³mol/L의 구리 수용액 100mL를 온도 25℃, pH 4에서 자석 교반기로 격렬하게 교반하고 추출 시간에 따른 각 상에서의 구리의 농도를 측정 한 결과 40분 정도의 경과 후에는 두 상에서의 구리 농도 변화가 거의 없는 것으로 나타나 추출 시간은 평형에 충분하도록 2시간 교반하여 실험하였다.

합성한 추출제에 의한 금속의 추출 가능성을 검토하기 위하여 0.1N NaCl로 이온 강도를 조절한 증류수에 구리 염화물을 용해한 수용액 100mL와 이보다 2배 및 10배 농도의 KHA-클로로포름 용액 등부피를 접촉시켜 추출 실험하고 수용액의 평형 pH에 따른 추출율을 측정하였다. 평형 후 두 상을 원심분리기로 분리하여 구리 농도를 측정하였으며, 특히 유기상의 농도는 1N HCl로 1시간 동안 역추출하고 다시 분리한 수상중의 구리 농도를 측정함으로써 구하였다.

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

2.2.2. 추출제의 해리 및 분배비 측정

일정 농도의 합성한 KHA 수용액에 대하여 pH 변화에 따른 각종 파장에서 UV흡광도를 조사하고 최대 흡광도를 갖는 파장에서의 흡광도 변화로부터 해리상수를 구하였다.

또한 유기상과 수상간의 KHA의 분배계수를 구하기 위하여 각종 농도의 KHA-클로로포름 용액 50mL와 여러 pH의 증류수 등부피를 접촉 교반하고, 원심분리된 유기상의 흡광도를 측정하여 검량선으로부터 농도를 구하였다.

2.2.3. 킬레이트 생성실험

추출제와 금속간의 킬레이트 생성에 따른 안정도 상수를 구하기 위하여 pH=4, KHA의 농도를 일정하게 하고 구리농도를 증가시키면서 파장에 따른 UV흡광도의 변화를 측정하였다.

각 용액중의 추출제의 농도는 자외선 분광계(HP 8452A)를 사용하여 파장에 따른 흡광도 측정으로 구하였고, 구리의 농도는 원자흡수 분광계(Varian, SpectrAA-30)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

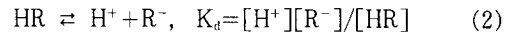
3.1. 추출 평형

킬레이트 형성 추출제인 KHA에 의한 금속의 추출 과정은 유기상 중의 화학종을 一로 표시하여 단계별로 나누면 다음과 같이 생각할 수 있다.[13]

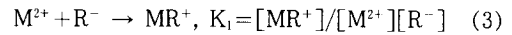
(1) 유기상 중의 추출제가 수상으로 분배



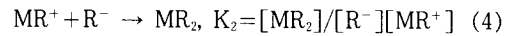
(2) 수상에서의 추출제의 해리



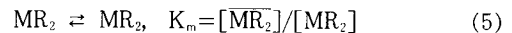
(3) 추출제 이온과 금속 이온간의 반응으로 1차 킬레이트 생성



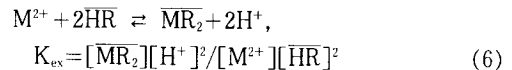
(4) 추출제 이온과 1차 킬레이트간의 반응으로 2차 킬레이트 생성



(5) 수상중의 2차 킬레이트가 유기상으로 분배



여기서 HR와 R⁻는 각각 추출제 분자 및 해리한 이온을 표시하고, K_p 및 K_m은 각각 추출제와 추출착물의 상간 분배계수를 나타내며, K_a는 추출제의 해리상수를, K₁과 K₂는 추출제와 금속간 킬레이트의 안정도 상수를 나타낸다. 식(1)~(5)로부터 총괄추출 평형식은 총괄추출 평형상수가 K_m=(K_pK_a)²K₁K₂ K_m인 다음 식(6)으로 나타낼 수 있다.



3.2. 금속의 추출율

1×10⁻³mol/L의 구리 수용액 100mL와 이보다 2배 및 10배 농도의 KHA-클로로포름 용액 등부피를 접촉시켜 격렬하게 교반 추출하고 수상의 pH에 따라 유기상으로의 구리의 추출율을 조사함으로써 합성한 KHA에 의한 구리의 추출율을 측정 한 결과 Fig. 3과 같이 도시되었다. KHA의 농도가 구리농도에 비해 2배인 경우보다 10배의 경우가 5 이하의 낮은 pH에서는 추출율이 더 높았으나 6 이상의 pH에서는 두

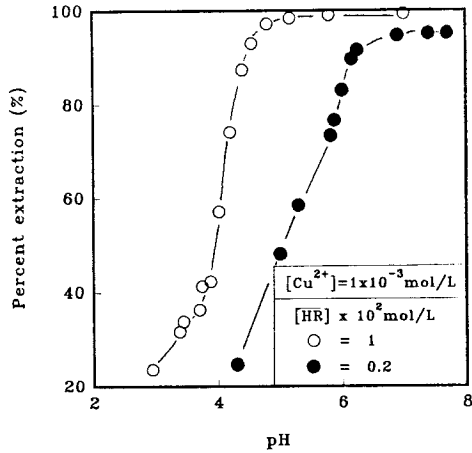


Fig. 3. pH-effect on percent extraction of Cu by β -ketohexanal.

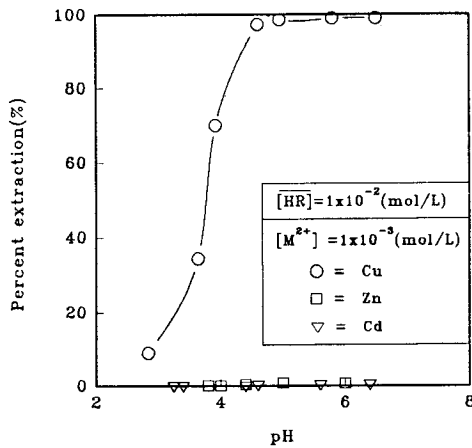


Fig. 4. Percent extraction of metal-mixed system.

경우 모두 거의 90% 이상의 높은 추출율을 나타내었다. 또한 동일 농도의 Cu-Zn-Cd의 혼합 수용액에 대한 추출을 행하고, 각 금속의 추출율을 Fig. 4에 도시한 결과 Zn과 Cd의 추출율은 pH 7 이하의 영역에서 5% 미만으로 거의 추출되지 않았지만 구리의 추출율은 다른 금속에 비해서 현저히 높은 추출율을 보이고 있어 KHA-클로로포름계가 구리에 대해 선택성이 있음을 알 수 있었다.

3.3. 추출제의 분배

유기상과 수상의 접촉에 따라 유기상 중의 추출제

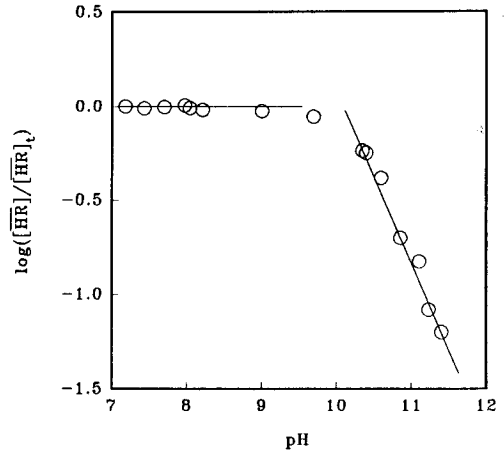


Fig. 5. $\log([\overline{\text{HR}}]/[\text{HR}]_0)$ vs. pH for β -ketohexanal.

가 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(2)로부터 다음식이 성립한다.

$$\frac{[\overline{\text{HR}}]}{[\text{HR}]_0} = \frac{1}{1 + K_p + \frac{K_p K_d}{[\text{H}^+]}} \quad (7)$$

pH가 충분히 높아 $[\text{H}^+] \ll K_p K_d$ 가 성립하면 위 식 우변 분모의 1항과 2항은 무시할 수 있으므로 다음 식(8)로 변형되고,

$$\log \frac{[\overline{\text{HR}}]}{[\text{HR}]_0} = -\text{pH} - \log(K_p K_d) \quad (8)$$

$K_p K_d \ll [\text{H}^+]$ 로 될 만큼 pH가 충분히 낮은 경우에는 식(8)의 우변 분모항의 3항이 무시되어 식(9)로 된다.

$$\frac{[\overline{\text{HR}}]}{[\text{HR}]_0} = \frac{1}{1 + K_p} \quad (9)$$

KHA의 초기 농도와 분리 후의 유기상의 잔류 농도의 측정값을 이용하여 pH에 따른 $\log([\overline{\text{HR}}]/[\text{HR}]_0)$ 를 도시하여 Fig. 5를 얻었다. 이 결과 낮은 pH역에서는 기울기가 거의 0이어서 pH에 무관하여 식(9)가 성립하고, 아주 높은 pH역에서는 기울기가 -1인 직선으로 나타나 식(8)이 성립됨을 알 수 있었다. 이 직선의 연장선의 절편과 앞서 구한 해리상수를 이용하여 식(8)에 따라 구한 분배계수는 3.73×10^{-3} 으로

얻어졌다. 이 값은 KHA보다 탄소수가 많은 3,5-heptadione(이하 35HTD)의 분배계수 3.39×10^{-3} [17]에 비해 다소 큰 값으로 나타나 탄소연쇄 길이에 따른 분배계수의 감소[17]와 어느 정도 부합됨을 알 수 있었다.

3.4. 추출제의 해리

수용액 중에서 추출제가 해리할 때의 과정과 해리 반응식 (2)로부터 다음 식 (10)을 얻을 수 있다.

$$\log\left(\frac{[R^-]}{[HR]}\right) = -\log[H^+] + \log K_a \quad (10)$$

위 식에서 pH에 따른 수상에서의 HR과 R⁻의 농도를 구하여 log([R⁻]/[HR])값의 pH 의존성을 도시하면 기울기 1인 직선이 성립하고 이 직선의 절편으로부터 해리상수를 얻을 수 있다. 여기서 추출제 KHA 수용액의 흡광도는 R⁻와 HR의 기여의 합으로 생각할 수 있으므로 각각의 분자흡광계수(molecular extinction coefficient)를 ε_R 및 ε_{HR}로 나타내면 흡광도 측정용 cell의 두께를 l로 표시할 때 다음 식 (11)로 나타낼 수 있다.[14]

$$A = \epsilon_R l [R^-] + \epsilon_{HR} l [HR] \quad (11)$$

물질 수지 [HR]=[HR]_i-[R⁻]로부터 HR의 농도를 구할 수 있고 흡광도와 흡광계수의 관계식 (11)과 물질 수지로부터 R⁻의 농도는 다음 식(12)와 같이 나타낼 수 있다.

$$[R^-] = \frac{A - \epsilon_{HR} l [HR]_i}{(\epsilon_R - \epsilon_{HR}) l} \quad (12)$$

흡광도 측정으로부터 추출제 수용액의 [R⁻]와 [HR]를 구하기 위하여 농도 5.34×10^{-5} mol/L인 KHA 수용액에 대하여 각종 pH에서의 흡광도 변화를 측정된 결과 Fig. 6과 같았다.

286nm에서 pH=5 이하에서는 흡광도가 거의 일정하나 그 이상의 pH에서는 흡광도가 급격히 증가하다가 pH=10 이상에서는 일정해짐을 알 수 있다. 이것은 낮은 pH에서는 추출제인 KHA의 해리가 작아 흡광도가 낮으나, pH=5 이상으로 증가할수록 해리의 증가에 따른 [R⁻]의 증가로 흡광도가 증가하는 것으로 생각된다.

식 (11)로부터 pH가 5이하로 HR가 지배적인 경우는 $A = \epsilon_{HR} l [HR]$ 로, pH가 10 이상으로 충분히

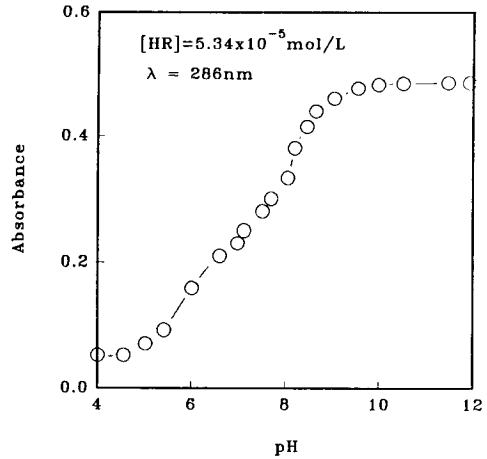


Fig. 6. Absorbance variation of β-ketohexanal aqueous solution with pH.

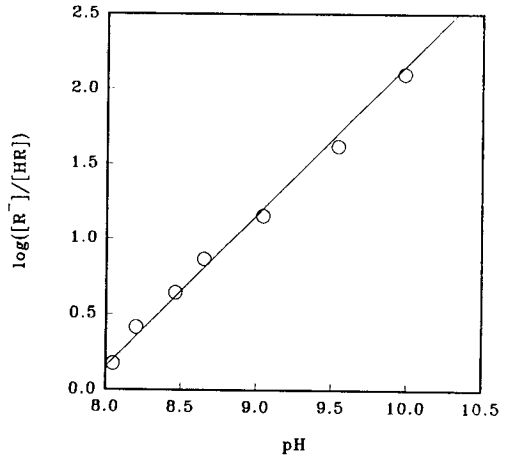


Fig. 7. log([R⁻]/[HR]) vs. pH for β-ketohexanal aqueous solution.

높아 R⁻가 지배적인 경우는 최대 흡광도를 A*라 하면 $A^* = \epsilon_R l [R^-] = \epsilon_R l [HR]_i$ 로 각각 나타낼 수 있으므로 이들 관계와 최대, 최소 흡광도의 측정치를 이용하면 분자 흡광계수 ε_{HR}, ε_R를 구할 수 있고 그 값은 각각 9.93×10^5 , 9.1×10^6 cm²/mol로 얻어졌다. 이들 값과 식(12)를 이용하여 [R⁻]를 계산하고 pH 변화에 따른 log([R⁻]/[HR])값을 도시한 결과 Fig. 7과 같이 기울기가 1인 직선관계가 성립하였고, 이 직선의 절편으로부터 KHA의 해리상수 K_a는 1.58×10^{-5} mol/L로 얻어졌다. 이 값은 KHA보다 탄소수가

많은 5-methyl-3-one-hexanal(이하 MOH), 2,4-heptadione(이하 24HTD), 35HTD 각각의 해리상수 4.60×10^{-9} mol/L, 2.51×10^{-10} mol/L, 1.12×10^{-10} mol/L [16-18]보다 큰 값으로 나타나 탄소연쇄 길이에 따른 해리상수의 감소[17]와 잘 일치하였다.

3.5. 킬레이트의 생성

수용액 중에서 해리한 추출제 이온과 금속 이온간의 반응에 따라 식(3)과 같이 킬레이트를 형성할 때 수상에서의 금속의 형태는 M^{2+} , MR^+ 및 MR_2 형으로 존재하므로 추출제의 총농도는 $[HR]_t = [HR] + [MR^+] + [MR_2] + [R^-]$ 로 표시되나 pH가 낮고 추출제의 해리가 충분치 못하여 1차 킬레이트의 생성이 지배적인 $[MR^+]$, $[HR] \gg [MR_2], [R^-]$ 인 조건에서는 $[HR]_t = [HR] + [MR^+]$ 및 $[M^{2+}]_t = [M^{2+}] + [MR^+]$ 로 둘 수 있고, 이들 화학종에 의한 흡광도는 다음으로 표시된다[15].

$$A = \epsilon_{HR} \ell [HR] + \epsilon_{MR^+} \ell [MR^+] \quad (13)$$

따라서 수용액에서의 1차 킬레이트와 금속의 농도는 식(14), (15)로 얻어진다.

$$[MR^+] = \frac{A - \epsilon_{HR} \ell [HR]_t}{(\epsilon_{MR^+} - \epsilon_{HR}) \ell} \quad (14)$$

$$[M^{2+}] = [M^{2+}]_t - \frac{A - \epsilon_{HR} \ell [HR]_t}{(\epsilon_{MR^+} - \epsilon_{HR}) \ell} \quad (15)$$

식(14), (15)를 식(2)와 함께 식(3)에 대입하여 정리하면 1차 킬레이트 안정도 상수(K_1)에 대한 다음 식이 얻어진다.

$$K_1 = \frac{A - \epsilon_{HR} \ell [HR]_t}{\frac{K_a}{[H^+]} (\epsilon_{MR^+} \ell [HR]_t - A) ([M^{2+}]_t - \frac{A - \epsilon_{HR} \ell [HR]_t}{(\epsilon_{MR^+} - \epsilon_{HR}) \ell}} \quad (16)$$

식(16)의 분자항 대 분모항을 도시하면 직선이 성립하고 이 직선의 기울기가 1차 킬레이트 안정도 상수 K_1 이 된다.

흡광도 측정으로부터 K_1 을 구하기 위하여 pH=4, 파장 302nm에서 KHA의 농도 5.8×10^{-5} mol/L인 수용액에 대하여 구리농도에 따른 흡광도 변화를 측정된 결과 Fig. 8로 도시되어 구리농도가 증가함에 따라 흡광도가 증가하는 것으로 나타났으며 구리의 농도가 1×10^{-2} mol/L 이상에서는 일정한 값을 가짐

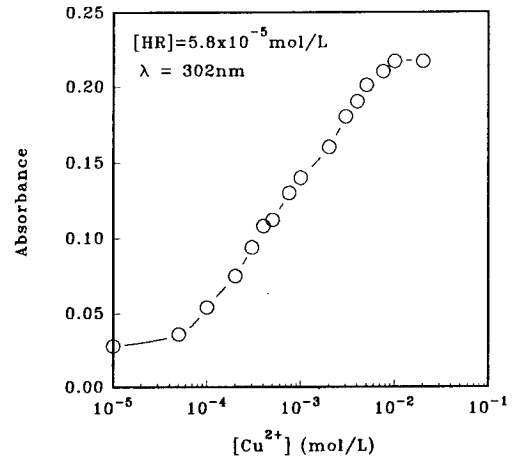


Fig. 8. Absorbance variation of β -ketohexanal aqueous solution with Cu-concentration.

을 알 수 있었다. 이것은 pH=4일 때 흡광도가 최대가 되는 구리농도에서는 수상중의 추출제가 구리와 반응으로 1차 킬레이트를 형성하여 HR은 모두 CuR^+ 로 되어 $[CuR^+] = [HR]$ 이 됨을 나타낸다.

따라서 $A = \epsilon_{CuR^+} \ell [CuR^+] = \epsilon_{CuR^+} \ell [HR]_t$ 로 쓸 수 있고, Fig. 8에서 최대흡광도 0.217, $[HR]_t = 5.8 \times 10^{-5}$ mol/L를 이용하여 1차 킬레이트의 분자 흡광계수를 구하면 $\epsilon_{CuR^+} = 3.74 \times 10^6$ cm²/mol이 얻어지며, 구리농도가 0일때의 수용액의 흡광도 0.022로부터 ϵ_{HR} 은 3.79×10^6 cm²/mol로 얻어진다. 계산된 ϵ_{CuR^+} , ϵ_{HR} 값들과 일정 추출제 농도하에 구리농도 변화에 따른 측정 흡광도를 이용하여 식(16)의 분모, 분자항을 계산하고 이를 Fig. 9에 도시한 결과 분모와 분자간의 직선 관계가 잘 성립됨을 알 수 있었다. 이 직선의 기울기로부터 구리와 1차 킬레이트의 안정도 상수는 1.54×10^7 L/mol로 얻어졌다. 이 값은 KHA보다 탄소연쇄가 긴 MOH와 24HTD, 35HTD 각각의 1차 킬레이트 안정도 상수 8.7×10^7 L/mol, 6.14×10^6 L/mol, 9.0×10^6 L/mol [16-18]에 비해 작으므로 탄소연쇄 길이에 따른 1차 킬레이트 안정도 상수의 증가 [17]와 잘 부합하였다.

3.6. 킬레이트의 분배와 추출 기구

수용액중의 금속은 추출제와 반응함에 따라 M^{2+} , MR^+ , MR_2 으로 존재하고 유기상으로는 MR_2 형으로 추출된다고 가정하면 금속의 분배비(D)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

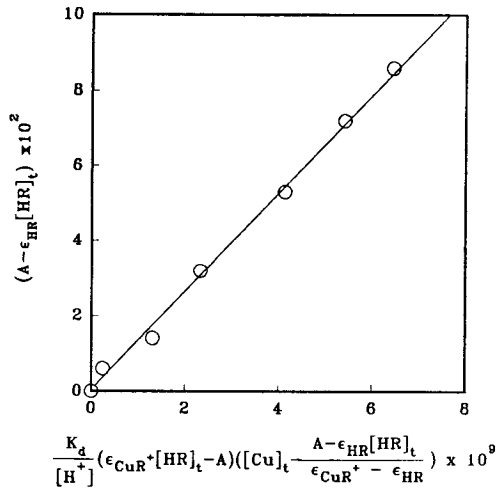


Fig. 9. Plot for K_1 determination of β -ketohexanal.

$$D = \frac{[MR_2]}{[M^{2+}] + [MR^+] + [MR_2]} \quad (17)$$

위 식에 식(1)~(5)을 대입하여 정리하면 금속의 분배비는 다음 식 (18)과 같이 된다.

$$D = \frac{(K_1 K_2)^2 K_3 K_4 K_m ([\overline{HR}]/[H^+])^2}{1 + K_1 K_2 K_3 ([\overline{HR}]/[H^+]) + (K_1 K_2)^2 K_3 K_4 ([\overline{HR}]/[H^+])^2} \quad (18)$$

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

$$D = K_m \quad (19)$$

으로 간단히 된다. 즉, 금속의 분배비는 킬레이트의 분배계수와 같아진다. 그러나 $([\overline{HR}]/[H^+])$ 가 작은 영역에서는 식(18)의 우변 분모의 2, 3항이 무시되어 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

따라서, $\log([\overline{HR}]/[H^+])$ 에 따른 $\log D$ 를 도시하여 식(20)이 만족되면 추출기구는 식(1)~(5)로 표시되고, 추출 화학종은 구리와 추출제의 비가 1:2인 CuR_2 형임을 나타낸다. 그리고 식(19)가 만족되면 구리의 분배비가 킬레이트의 분배계수와 같아짐을 나타낸다.

구리농도 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 인 각종 pH의 수용액과 KHA의 클로로포름 용액에 의한 추출 평형 실험으로부터 구리의 분배비를 측정하고, 유기상 중의 KHA 농도와 수상의 pH를 측정하여 그 비에 따른 구리의 분배비를 도시하여 Fig. 10을 얻었다.

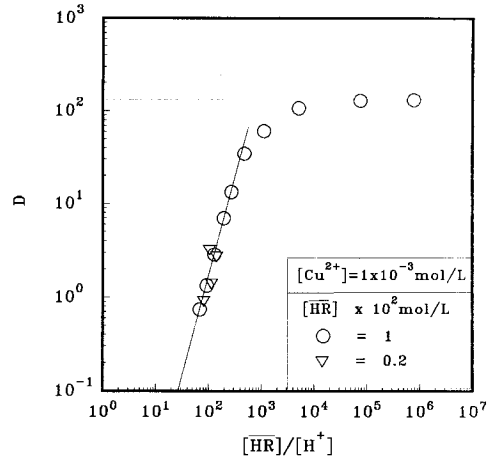


Fig. 10. Distribution ratio in Cu-extraction by β -ketohexanal.

$[\overline{HR}]/[H^+]$ 값이 큰 영역에서는 이 값에 관계없이 구리의 분배비가 1.3×10^2 으로 거의 일정하여 식(19)가 만족되고 이로부터 킬레이트 분배계수를 얻을 수 있었다. $[\overline{HR}]/[H^+]$ 값이 작은 영역에서는 기울기가 2인 직선으로 도시되어 식(20)이 성립됨이 확인되었으며, 따라서 구리는 추출제와의 비가 1:2인 CuR_2 형으로 추출됨을 알 수 있었다. 또 이 직선의 절편으로부터 총괄추출 평형상수(K_{ex})는 1.24×10^{-3} 으로 구해졌으며, 각 단계의 평형상수간 관계에서 계산한 2차 킬레이트의 안정도 상수값은 $K_2 = K_{ex}/(K_1 K_3)^2 K_4 K_m = 1.52 \times 10^7 \text{ L/mol}$ 로 얻어졌다. 이러한 결과로부터 KHA-클로로포름에 의한 구리의 총괄추출반응은 추출 화학종이 CuR_2 인 식(6)으로 표시됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

킬레이트형 금속 추출제로서 β -ketohexanal(KHA)을 합성하고, 합성한 추출제의 클로로포름용매하에서 Cu의 추출 평형 실험을 행하여 추출 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

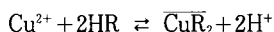
1. methyl propyl ketone과 ethyl formate로부터 sodium amide에 의한 축합 반응으로 KHA를 합성하고 그 화학적 구조를 확인하였다.

2. KHA의 해리상수는 $1.58 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 이었으며, 유기용매로서 클로로포름을 사용한 경우 상간 분배계수는 3.73×10^{-3} 이었다.

3. KHA-클로로포름계에 의한 Cu(II)의 추출시 추출제 농도가 Cu 농도의 10배의 경우 pH=5 이상에서 거의 100% 추출되었다.

4. KHA-클로로포름계에 의한 Cu(II)의 추출 평형 고찰로부터 1차 킬레이트 안정도 상수는 $1.54 \times 10^7 \text{L/mol}$ 이고, 킬레이트 분배계수는 1.30×10^2 임을 알 수 있었으며, 추출 화학종은 Cu와 추출제의 비가 1:2인 CuR_2 형으로 나타났다.

5. KHA-클로로포름계에 의한 Cu(II)의 총괄 추출 반응은 총괄 추출 평형상수 K_{ex} 가 1.06×10^{-4} 이고 그 반응은 다음과 같이 표시된다.



감 사

본 논문은 1994년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구수행된 것으로 이에 감사드립니다.

사 용 기 호

A : absorbance

D : distribution coefficient of metal

ϵ_j : molecular extinction coefficient of species of j

HR : molecule of extractant

K_1, K_2 : stability constants of 1st and 2nd Cu-chelate [L/mol]

K_d : dissociation constant of extractant [mol/L]

K_{ex} : overall equilibrium extraction constant [-]

K_m, K_p : distribution coefficients of Cu-chelate and extractant [-]

ℓ : thickness of UV cell [cm]

R^- : extractant ion

M : metal

MR : complex between metal and extractant

t : total value

o : initial value

참 고 문 헌

1. K. Inoue and F. Nakashio, 化學工學, **46**, 164

(1982).

2. F. Nakashio, K. Inoue, and K. Kondo, 化學工學, **42**, 182(1978).

3. A. K. De, S. M. Khopkar, and R. A. Chalmers, "Solvent Extraction of Metals", **46**, Van Nostrand Reinhold, New York(1970).

4. M. Adachi, H. Yamamoto, M. Harada, and W. Eguchi, *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 109 (1983).

5. M. R. Jaffe, D. P. Fay, M. Cefalo, and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2878(1971).

7. K. Kondo, S. Takahashi, T. Tsuneyuki, and F. Nakashio, *J. Chem. Eng. Japan*, **11**, 193 (1978).

8. M. Harada, M. Mori, M. Adachi, and W. Eguchi, *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 193(1983).

9. P. R. Dansei, R. Chiarizia, and G. F. Vandegrift, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3455(1980).

10. V. Rod and A. Gruberova, *Chem. Eng. Res. Des.*, **63**, 89(1985).

11. Y. Komatsu, H. Honda, and T. Sekine, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1861(1976).

12. 朴冕用, 李龍根, 李興洛, 車基元, "기기 분석 입문", **57**, 탐구당(1989).

13. D. S. Flett, D. N. Okuhara, and D. R. Spink, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 2471(1973).

14. Y. Miyake, Y. Imanishi, Y. Katayama, T. Hamatani, and M. Teramoto, *J. Chem. Eng. Japan*, **19**, 117(1986).

15. K. Kondo, H. Kawabata, K. Momota, N. Narikiyo, and F. Nakashio, *J. Chem. Eng. Japan*, **20**, 228(1990).

16. J. H. Shin, K. S. Jeong, S. H. Lee, S. W. Park, and D. W. Park, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **4**, 672(1993).

17. J. H. Shin, H. G. Lee, K. S. Jeong, S. H. Lee, and J. H. Kim, *Hwahak Konghak*, **32**, 256(1994).

18. J. H. Shin, K. S. Jeong, S. H. Lee, and J. Y. Lee, *Hwahak Konghak*, **33**, 787(1995).