

D2EHPA에 의한 수용액속의 아연 추출에 관한 연구

李 壽 庚

경기공업 개방대학 산업안전공학과

A study on Extraction of Zinc in the Aqueous Water by D2EHPA

Su Kyung Lee

*Department of Industrial Safety Engineering, National
Kyonggi Open University, Korea*

ABSTRACT

The extraction mechanism of Zinc from aqueous solution with D2EHPA (Di-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid) dissolved in Kerosene was studied by the single drop method. The effect of the concentrations of reactant species on the extraction rate, Zinc and hydrogen ion in the continuous phase and D2EHPA in the dispersed, was studied for the drop rise period by the experiment. Then a theoretical analysis on the basis of Handlos-Baron model was carried out.

It becomes clear that the extraction rate was controlled by the neutral complex forming reaction at the drop surface from both analyses. From effect of the concentrations of species on the reaction rate, the extraction rate at the drop surface is considered to be as follows.

$$\gamma_{pm} = 9.42 \times 10^{-7} \frac{[Zn^{2+}] [(HR)_2]^{3/2}}{[H^+]^{3.02}}$$

1. 緒 論

金屬의 溶媒 抽出法이란 水溶液에 存在하는 金屬이온을 有機溶媒에 溶解된 抽出劑와 反應시켜 錯體(Complex)를 形成시킨 후에, 이것을 有機相에 溶解시켜서 金屬이온을 分離 濃縮하는

方法이다.

近來에는 저품위 鑛石에서 金屬을 얻기 위해서 酸이나 암모니아수로 金屬을 침출시킨 후에 溶媒 抽出法에 의해 分離 濃縮하는 습식제련법¹⁾이 각광을 받고 있다. 이때에 使用되는 抽出劑는 Carboxylic 酸, 酸性 磷酸 Ester, Amine,

Chelate 試藥 등이 있다.

水溶液相의 金屬이온이 有機相의 液滴内部로 抽出되는 과정은 (i) 有機相 内の 抽出劑가 液滴 界面으로 移動 (ii) 界面에서 抽出劑와 金屬이온이 反應하여 錯體를 形成 (iii) 錯體는 다시 有機相으로 移動하는 세 과정으로 區分된다.²⁾

1970年 Baumgärtner³⁾ 등은 界面에서 中間錯體 生成反應을 說明해 주는 모델로부터 單一液滴法에 의해 U(VI)와 Pu(IV)의 抽出速度式을 제시하였다. 그후 1977年 Choppin⁴⁾ 등은 D2EHPA를 抽出劑로 Th(IV)을 抽出하여 抽出速度式을 구하였다.

그러나 위의 研究들은 두상에서의 擴散過程을 고려하지 않고, 단지 界面反應만이 抽出速度의 律速段階라고 가정하였다. 반면에 Brisk⁵⁾ 등은 界面에서의 化學反應과 두상의 擴散을 모두 고려하여 D2EHPA로 Ca(II)와 Co(II)에 대한 抽出速度式을 구하였다. 또한 1979年 Inoue⁶⁾는 單一液滴 表面에서 化學反應을 同伴하는 物質傳達을 Newman 모델과 Handlos-Baron 모델에 의해 解析하고, 초산의 抽出實驗으로부터 모델의 합리성 여부를 밝히었다.

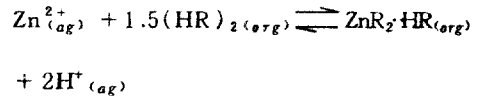
單一液滴에 의한 추출시 物質傳達이 일어나는 기간은 (i) 液滴의 形成時 (ii) 自由上昇時 (iii) 合體時의 세 段階로 나눌 수 있다. 自由上昇할때 物質傳達이 일어나는 形態는 内部의 循環運動을 정지 狀態로 본 Newman 모델⁷⁾, 그리고 亂流로 解析한 Handlos-Baron 모델⁷⁾이 있다. 이외에도 液滴의 진동을 고려한 모델⁸⁾도 있다.

本 研究에서는 界面에서의 化學反應을 同伴하는 抽出을 Handlos-Baron 모델에 의해 수치해석하였고, D2EHPA를 Kerosene에 稀釋시킨 有機溶液을 單一液滴으로 하여 ZnCl₂ 水溶液 内部로 上昇시켜 抽出劑 濃度, 아연 및 수소이온 濃度가 抽出速度에 어떻게 影響을 미치는 가를 實驗에 의해서 밝히었다. 아울러 兩者를 비교하여 抽出機構를 밝히었다.

2. 理論的 考察

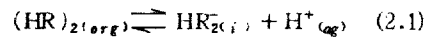
2.1 界面에서의 化學反應

本 研究에서 使用한 抽出劑는 酸性 有機磷酸 Ester인 Di-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid(D2EHPA, HA)이다. 이것은 分子量이 매우 크고 물에 不溶이며 界面에서 活性이 커서, 反應은 界面에서 일어난다. D2EHPA가 溶媒인 Kerosene에 溶解되어 있을 때는 二分子(dimer)型態로 存在하며 아연이온과 다음과 같이 反應한다.¹¹⁾



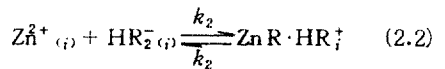
위의 反應은 三段階로 나누어서 生覺할 수 있다.

(i) (HR)₂의 解離



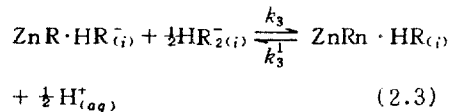
$$K_1 = \frac{[\text{HR}^-] [\text{H}^+]}{[(\text{HR})_2]}$$

(ii) 中間錯體 (intermediate complex) 形成



$$K_2 = \frac{[\text{ZnR} \cdot \text{HR}^+]}{[\text{Zn}^{2+}] [(\text{HR})^-]}$$

(iii) 中性錯體 (netral iomplex) 形成



$$K_3 = \frac{[\text{ZnR}_2 \cdot \text{HR}][\text{H}^+]^{1/2}}{[\text{ZnR} \cdot \text{HR}^+][(\text{HR})^-]^{1/2}}$$

여기서 K₁은 HR의 解離常數이며, K₂, K₃는 各 反應의 平衡常數이다.

2.2 反應速度式

(i) 中間錯體 形成反應이 律速段階 Zn^{2+} 와 HR_2^- 이온이 反應해서 中間錯體 ($ZnR \cdot HR^+$)를 形成하는 段階가 律速이라면, 反應速度는

$$\gamma_{pi} = k_2 \cdot K_1 \left[\frac{[Zn^{2+}][HR]_2}{[H^+]} - \frac{[H^+][ZnR_2 \cdot HR]}{K_1^{3/2} \cdot K_2 \cdot K_3 [(HR)_2]^{1/2}} \right] \quad (2.4)$$

로 된다. 여기서 $[H^+]$ 이 충분히 작고, 抽出 初期에는 $[ZnR_2 \cdot HR]$ 이 $[(HR)_2]$ 에 비해 훨씬 작으므로 逆反應을 無視하면

$$\gamma_{pi} = k_2 \cdot K_1 \cdot \frac{[Zn^{2+}][HR]_2}{[H^+]} = k_i \frac{[Zn^{2+}]_i [(HR)_2]_i}{[H^+]_b} \quad (2.5)$$

이 된다.

(ii) 中性錯體 形成反應이 律速

中間錯體인 $ZnR \cdot HR^+$ 이 다시 HR_2^- 이온과 反應하여 中性錯體인 $ZnR_2 \cdot HR$ 을 形成하는 段階가 律速이라면, 이때의 反應速度는

$$\gamma_{pn} = k_3 K_1^{3/2} \cdot K_2 \cdot \left[\frac{[Zn^{2+}][HR]_2^{3/2}}{[H^+]^{3/2}} - \frac{[H^+]^{1/2} \cdot [ZnR_2 \cdot HR]}{K_1^{3/2} \cdot K_2 \cdot K_3} \right] \quad (2.6)$$

로 되며 마찬가지로 逆反應을 無視하면

$$\gamma_{pn} = k_3 \cdot K_1^{3/2} \cdot K_2 \cdot \frac{[Zn^{2+}][HR]_2^{3/2}}{[H^+]^{3/2}} = k_n \cdot \frac{[Zn^{2+}]_i [(HR)_2]_i^{3/2}}{[H^+]_b^{3/2}} \quad (2.7)$$

로 주어진다.

2.3 連續相에서의 物質收支式

連續相에서 物質傳達低抗이 있다면, 液滴 界

面에서의 Zn^{2+} 濃도와 bulk 相에서의 Zn^{2+} 濃도는 서로 다르게 된다. 따라서 連續相에서의 物質傳達에 대해 다음과 같은 가정을 도입하기로 한다.

(i) 連續相에 있는 $c\Gamma$ 이온의 濃도는 Zn^{2+} 이온의 濃도보다 훨씬 크므로, cl^- 이온의 濃度 分布는 抽出反應에 의해 거의 影響을 받지 않으며, 또한 液滴 表面으로 부터의 거리에 관계없이 一定하다.

(ii) 連續相에서 $Zn^{2+}, Zncl^+, Zncl_2, Zncl_2^-$ 와 같은 Zn의 鹽소착화물의 擴散係數는 서로 같다.

(iii) 界面에서의 Zn^{2+} 이온의 蓄積이 없다.

(iv) 液滴 주위에서 Zn의 物質傳達에는 경막 이론 (Film theorg) 을 적용시킨다.

이때 Zn^{2+} 이온의 mass flux는 다음과 같이 주어진다.

$$J_{zn^{2+}} = k_c \{ [Zn^{2+}]_b - [Zn^{2+}]_i \} \quad (2.8)$$

여기서 $[Zn^{2+}]_i$ 는 測定할 수 없으므로 b-uluk 狀態의 濃度인 $[Zn^{2+}]_b$ 로 나타내기 위해 界面에서의 反應速度式과 Zn^{2+} 이온의 mass flux 와의 관계로 부터 $[Zn^{2+}]_i$ 를 소거하면, 이때의 反應速度式은 式 (2.5) 와 (2.8)로부터

$$\gamma_{pi} = \frac{k_c \cdot [Zn^{2+}]_b}{1 + \frac{k_c}{k_i} \cdot \frac{[H^+]_b}{[(HR)_2]}} \quad (2.9)$$

로 되며, 또한 式 (2.7) 과 (2.8) 로 부터

$$\gamma_{pn} = \frac{k_c \cdot [Zn^{2+}]_b}{1 + \frac{k_c}{k_n} \cdot \frac{[H^+]_b^{3/2}}{[(HR)_2]^{3/2}}} \quad (2.10)$$

을 얻을 수 있다.

2.4 Handlos-Baron 모델

液滴이 水溶液 内部를 自由 上昇할 때 液滴 内部로의 物質傳達은 꽤 어려운 문제이다. 가장

간단한 接近法은 Newman이 提示한 液滴이 停止狀態라고 가정하고 擴散方程式을 풀므로써 物質傳達速度를 求한 것이다. 그러나 이 경우는 Reynolds 수가 상당히 작을때 ($Re \ll 600$) 해당되는 問題인데, 이때의 物質傳達係數를 計算해 보면 상당히 작음을 알 수 있다. 반면에 Re -

yolds 수가 커질 경우 ($Re > 600$)에는 内部에서 亂流 循環運動이 일어나게 되어 物質傳達速度는 Newman 모델의 경우보다 수배로 增加하게 된다.

Fig. 1은 液滴 内部에서의 循環運動 形態를 보여주는 그림인데, 液滴 内部의 右側에서는

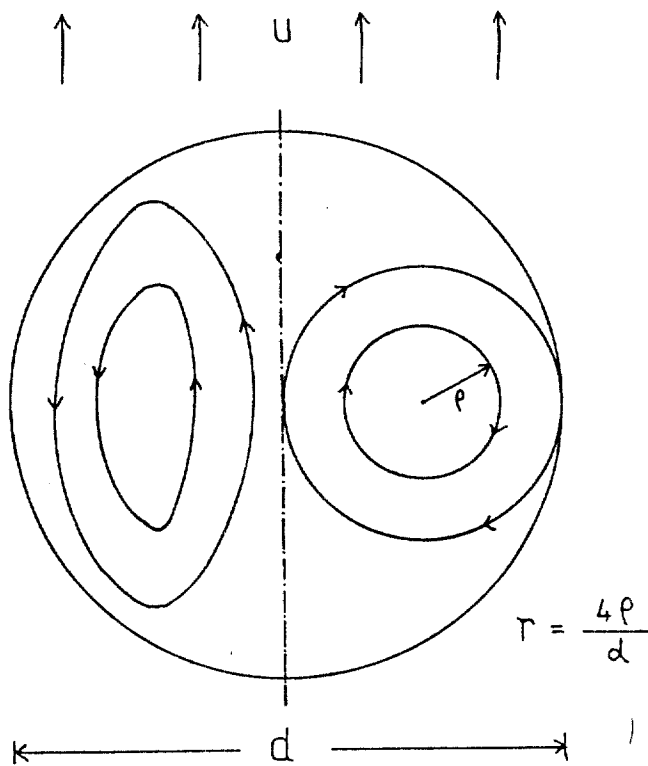


FIG. 1. SCHEMATIC DRAWING OF THE DROP REPRESENTING HADAMARD TYPE

Hadamard 形態의 流線(streamline)들이 圓環體(torus) 形態로 그려져 있다.

1957年 Handlos와 Baron은 Reynolds 數가 600보다 클때 液滴内部의 循環運動을 고려한 物質傳達을 다음과 같이 가정하여 式(2.11)과 같이 modelling하였다.

(i) 液滴 内部의 循環運動은 tori system을 따른다.

(ii) 平均 循環時間은 Kronig와 Brink의 式

을 따른다.

(iii) 傳達過程은 Einstein 式으로 表示되는 eddy 擴散에 따른다.

$$\frac{\partial [(HR)_2]}{\partial t} = \frac{1b}{d^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \times \left[E_D \cdot r \cdot \frac{\partial [(HR)_2]}{\partial r} \right] \quad (2.11)$$

여기에서 E_D 는 液滴 内部에서의 eddy 擴散

係數로 다음과 같이 定義되는 Einstein 式에 따른다.

$$E_D = \frac{u \cdot d \cdot (6r^2 - 8r + 3)}{2048 (1 + \mu_d / \mu_c)} \quad (2.12)$$

여기서 μ_d 와 μ_c 는 各各 분상상과 連續相의 점도를 나타낸다.

I.C. $[(HR)_2] = [(HR)_2]_0$
at $t=0, 0 \leq r \leq 1$ (2.13)

B.C.1 $\frac{\partial [(HR)_2]}{\partial r} = 0$
at $t \geq 0, r = 0$ (2.14)

B.C.2 $J_{(HR)_2} = 1.57P$
at $t \geq 0, r = 1$ (2.15)

(a) 中間錯體 形成이 律速인 경우

B.C.2 $\frac{\partial [(HR)_2]}{\partial r} = \frac{768(1 + \mu_d / \mu_c)}{u}$
 $\times \frac{k_c \cdot [Z_n^{2+}]_b}{1 + \frac{k_c \cdot [H^+]_b}{k_i \cdot [(HR)_2]}}$
at $t \geq 0, r = 1$ (2.16)

(b) 中性錯體 形成反應이 律速인 경우

B.C.2 $\frac{\partial [(HR)_2]}{\partial r} = \frac{768(1 + \mu_d / \mu_c)}{u}$
 $\times \frac{k_c \cdot [Z_n^{2+}]_b}{1 + \frac{k_c \cdot [H^+]^{3/2}}{k_n \cdot [(HR)_2]^{3/2}}}$
at $t \geq 0, r = 1$ (2.17)

다음의 無次元變數를 導入하여 式(2.11)을 無次元化한다.

$$Q = \frac{[(HR)_2]}{[(HR)_2]_0}, \tau = \frac{16 \cdot u \cdot t}{2048 d (1 + \mu_d / \mu_c)} \quad (2.18)$$

이때 式(2.11)은 다음과 같다.

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} [(6r^2 - 8r + 3) \cdot \frac{\partial Q}{\partial r}] \quad (2.19)$$

I.C. $Q = 1$ at $\tau = 0, 0 \leq r \leq 1$ (2.20)

B.C.1 $\frac{\partial Q}{\partial r} = 0$ at $\tau \geq 0, r = 0$ (2.21)

(c) 中間錯體 形成反應이 律速일때

B.C.2 $\frac{\partial Q}{\partial r} = \frac{h_1 Q}{1 + h_2 Q}$
at $\tau \geq 0, r = 1$ (2.22)

여기에서

$$h_1 = \frac{768(1 + \mu_d / \mu_c)}{u} \cdot \frac{[Z_n^{2+}]_b}{[H^+]_b} \cdot k_i \quad (2.23)$$

$$h_2 = \frac{[(HR)_2]_0}{[H^+]_b} \cdot \frac{k_i}{k_c} \quad (2.24)$$

(d) 中性錯體 形成反應이 律速일때

B.C.2 $\frac{\partial Q}{\partial r} = \frac{h_1 \cdot Q^{3/2}}{1 + h_2 Q^{3/2}}$
at $\tau \geq 0, r = 1$ (2.25)

여기에서

$$h_1 = \frac{768(1 + \mu_d / \mu_c)}{u} \times \frac{[Z_n^{2+}]_b [(HR)_2]_0^{1/2}}{[H^+]_b^{3/2}} \cdot k_n \quad (2.26)$$

$$h_2 = \frac{[(HR)_2]_0^{3/2}}{[H^+]_b^{3/2}} \cdot \frac{k_n}{k_c} \quad (2.27)$$

式(2.23) ~ (2.27)에서 h_1 은 界面에서의

化學反應速度와 液滴 内部에서의 擴散速度의 比를 나타내는 無次元變數이고, h_2 는 界面에서의 化學反應 速度와 液滴 外部 水溶液에서의 Zn의 物質傳達 速度의 比를 나타내는 無次元變數이다.

한편 抽出率(extent of extraction)은 液滴 内部에서의 HR의 轉換率(fractional conversion)로 정의되며 無次元 時間인 τ 의 函數로 다음과 같이 표시할 수 있다.¹²⁾

$$E(\tau) = 1 - 2 \int_0^1 r \cdot Q(r, \tau) dr \dots (2.28)$$

2.5 數值解析

Handlos와 Baron이 제시한 擴散方程式인 式(2.19)를 조어진 初期條件과 境界條件 下에서 Crank-Nicolson 方法을 利用해서 수치모사 하였다.

Fig.2는 中間錯體 形成反應이 律速인 경우, 媒介變數 h_1 의 變化에 따른 無次元 接觸時間 τ 와 抽出率의 關係를 나타낸 것이다. h_2 가 거의 零일때는 [式(2.24)에서 $k_i/k_c=0$], 外部 水溶液側 物質傳達 速度에 비해 界面에서 化

學反應 速度가 훨씬 느리므로 化學反應이 律速 段階인 경우이며, 抽出率은 거의 直線的으로 變한다. 이때에는 h_1 에 抽出劑의 濃度에 무관하게 얻어진다.

한편 Fig.3은 中間錯體 形成反應이 律速인 경우 ($h_2=10^4$ 즉 外部 水溶液側의 物質傳達 速度가 律速), h_1 의 變化에 따른 抽出率은 concave 形態를 띠고 있다.

또한 Fig.4는 中性錯體 形成反應이 律速인 경우 h_2 의 값이 거의 零일때 (界面에서의 化學反應이 律速), h_1 값을 變化시키면서 얻은 抽出率을 圖示한 것이다. 接觸時間의 增加에 따라 抽出率의 增加는 점점 減少하여 convex 形態를 띠고 있다. Fig.5는 中性錯體 形成反應이 律速인 경우 h_2 가 상당히 클때 (外部 水溶液側 物質傳達 速度가 律速), h_1 의 變化에 따른 抽出率을 나타낸 그림이다.

接觸時間의 增加에 따라 抽出率의 增加速度도 점점 커져서 concave 形態를 띠고 있다.

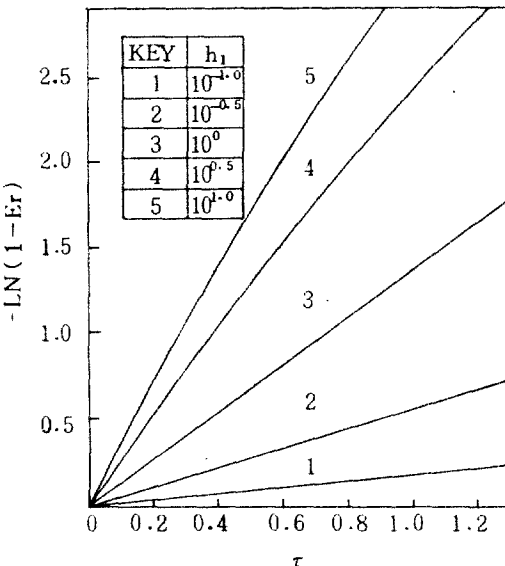


Fig.2. -LN(1-Er) VS. τ FOR THE CASE IN WHICH INTERMEDIATE COMPLEX FORMING IS RATE-CONTROLLING STEP ($h_2 = 10^{-4}$)

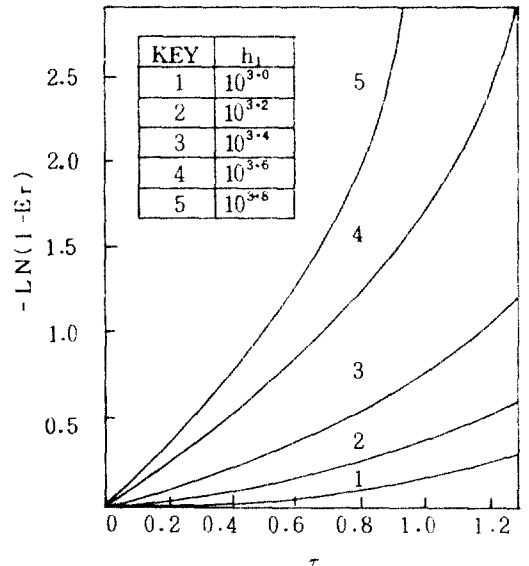


Fig.3. -LN(1-Er) VS. τ FOR THE CASE IN WHICH INTERMEDIATE COMPLEX FORMING IS RATE-CONTROLLING STEP ($h_2 = 10^4$)

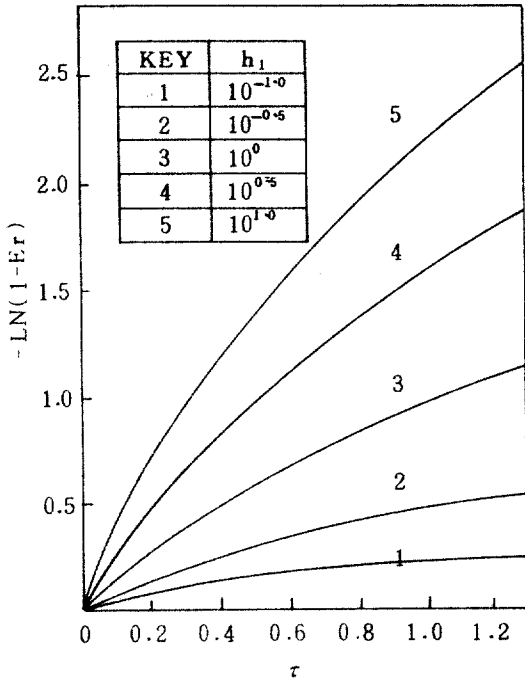


Fig4. $-\ln(1-E_r)$ VS. τ FOR THE CASE IN WHICH NEUTRAL COMPLEX FORMING IS RATE-CONTROLLING STEP ($h_2 = 10^{-4}$)

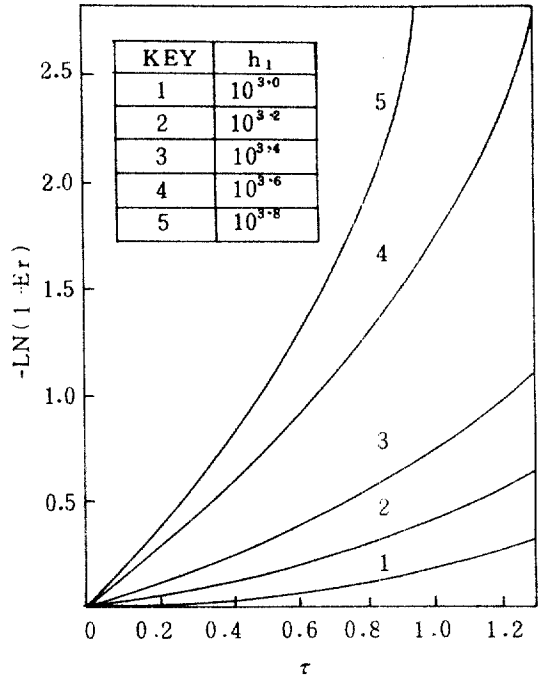


Fig5. $-\ln(1-E_r)$ VS. τ FOR THE CASE IN WHICH NEUTRAL COMPLEX FORMING IS RATE-CONTROLLING STEP ($h_2 = 10^4$)

3. 實 驗

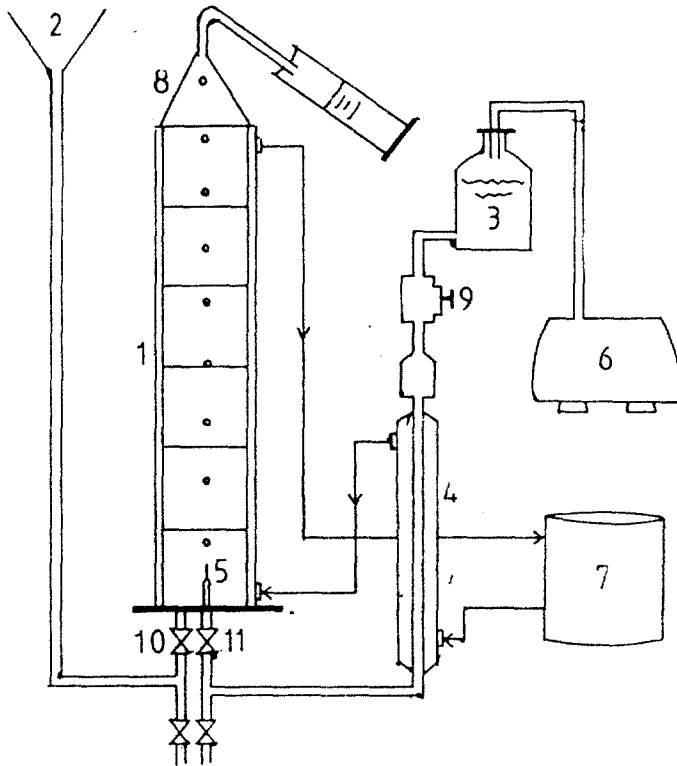
3.1 實驗裝置

抽出에 사용된 Column은 内部管(내경 7.1 cm, 외경 7.4 cm)과 外部管(내경 9.1 cm, 외경 9.5 cm)의 이중 아크릴통으로 만들었고 column 1개의 높이는 20.5 cm로 하였다. 아울러 이중관 사이로 항온수 ($30 \pm 1^\circ\text{C}$)를循環시켜 항상 一定한 溫度에서 實驗을 할 수 있도록 하였다.

였다.

液滴이 Collector에서 合體될 때의 物質傳達를 最小로 줄이기 위해 collector를 cone 모양으로 製作하였으며, 液滴 形成時間을 一定하게 維持시키기 위해 壓縮空氣의 壓力을 조절기로 조절하였다.

한편 液滴 形成 nozzle은 직경 1.5 mm의 주사기 바늘을 사용하였다. 實驗裝置는 Fig 6에 나타내었다.



- | | |
|-------------------------------|-----------------------|
| 1. EXTRACTION COLUMN | 6. PRESSURE REGULATOR |
| 2. CONTINUOUS PHASE RESERVOIR | 7. THERMOSTAT BATH |
| 3. DISPERSED PHASE RESERVOIR | 8. DROP COLLECTOR |
| 4. DOUBLE TUBE HEAT EXCHANGER | 9. NEEDLE VALVE |
| 5. DROP FORMATION NOZZLE | 10, 11. ON-OFF VALVE |

Fig.6. SCHEMATIC DIAGRAM OF EXPERIMENTAL APPARATUS

3.2 實驗方法 및 節次

- (1) 원하는 높이로 column을設置
- (2) Zn水溶液과 D2EHPA를各 reservoir에 채운다.
- (3) column의 이중관 사이로 항온수를循環시킨다.
- (4) valve 10을 열고 Zn水溶液을 column 내부에 채우고 nozzle에서液滴을上昇시킨다.
- (5)上昇하는液滴의 갯수를 세고, cone을 통해 나오는有機液滴을 mess cylinder로 받는다.
- (6)液滴의 形成時間과上昇時間을測定

(7) 液滴의 終末速度를測定

液滴의 平均直徑은 液滴의 갯수와 流出量에 의해 計算하였고, 水溶液相과 有機相의 점도는 viscometer로 測定하였다.

3.4 抽出된 아연의 分析

液滴이 連續相의 아연이온과 接觸하면서 移動한 有機相 中の 아연은 2N HCl로 逆抽出하였으며, 逆抽出된 溶液을 稀釋한 후 一定量을 취해 EBT(Eriochrome Black-T)를 指示藥으로 하여 EDTA(Ethylene Diamine Tetraacetic acid)로 滴定하여 分析하였다.

分析時 稀釋된 아연 水溶液에 EBT를 넣었

올때 진홍의 색깔을 띠고 있다가 EDTA 로 摘定하여 終末點에 도달하면, 청색으로 變하였다. 따라서 抽出된 아연의 몰수는 들어간 EDTA의 量으로 부터 구할 수 있었다.

4. 結果 및 檢討

4.1 液滴 形成 및 合體時 物質移動

單一液滴으로 溶媒 抽出을 할 경우 物質移動이 일어나는 期間은 液滴의 形成時, 自由上昇時, 合體時的 세 段階로 나눌 수 있다. 그런데 實驗으로부터 얻은 抽出率은 위의 세가지 段階를 모두 고려한 總抽出率 (overall extent of extraction) 이므로, 液滴의 形成時와 合體時的 抽出率을 고려해 주어야 한다.

本 實驗 裝置에서는 液滴의 合體될때의 接觸面積을 最大限度로 작게 만들었기 때문에 合體時的 抽出率을 무시할 수 있다. 따라서 總抽出

率은 液滴의 形成時와 上昇時的 抽出率의 合으로 表示되며 다음과 같다.¹³⁾

$$E = E_r + (1 - E_r) \cdot E_f \quad (4.1)$$

윗식에서 液滴 形成時的 抽出率인 E_f 는 液滴 形成時間 (t_f)의 函數로 表示된다.¹⁴⁾

$$E_f = k_f t_f^p \quad (4.2)$$

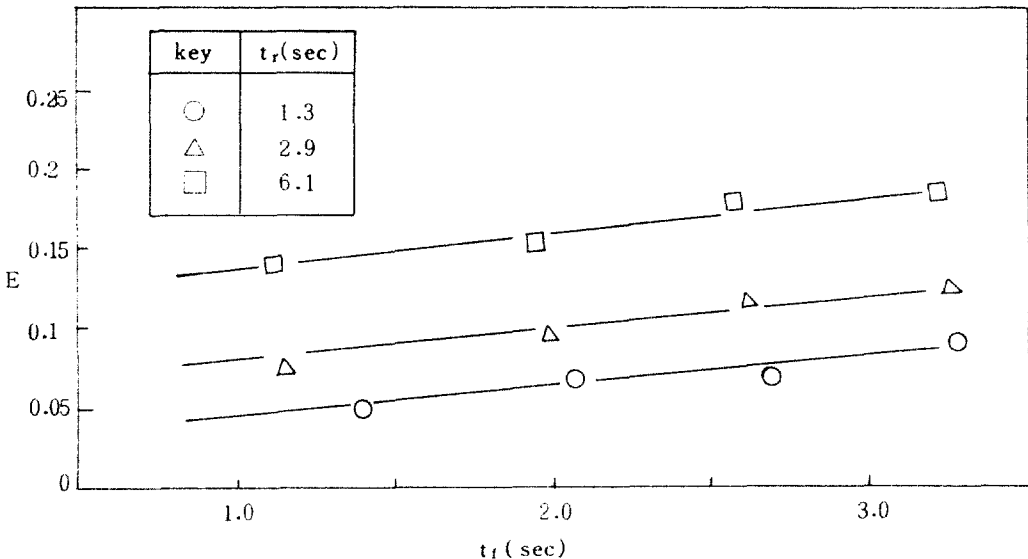
이때, 抽出速度가 단지 擴散에 지배 받을 때는 $p=1$ 인 것으로 보고되어¹⁵⁾ 있다.

式 (4.1)과 式 (4.2)를 結合하면

$$E = E_r + (1 - E_r) \cdot k_f \cdot t_f^p \quad (4.3)$$

로 되며 總抽出率은 t_f 의 函數로 나타낼 수 있다.

Fig. 7은 液滴 形成時間에 따른 抽出率의 變化를 나타낸 것으로, 液滴 上昇時的 抽出率 E_r 은 各 直線이 縱축과 만나는 점이며, k_f 는 各 直線의 기울기와 E_r 값으로부터 구할 수 있게 된다. 이들 直線으로부터 液滴 形成時的 抽出率 (E_f)을 구한 結果, 다음과 같이 式이 成立된다. $E_f = 1.59 \times 10^{-2} \cdot t_f$



$[(HR)] = 0.05 \frac{\text{mol}}{\text{l}}, [Zn^{2+}] = 0.005 \frac{\text{mol}}{\text{l}}, \text{pH} = 4.0$

Fig.7. RELATION BETWEEN OVERALL EXTENT OF EXTRACTION AND DROP FORMATION TIME

4.2 아연이온 농도의 影響

Fig. 8은 抽出劑의 濃度和 水溶液 中の 수소이온 濃度を 一定하게 維持시키고, 水溶液의 아연이온 濃度の 變化에 따른 抽出率과 接觸時間과의 關係를 나타낸 그림이다. 아연이온 濃度の 增加에 따라 抽出率도 增加하였고, 同一한 아연이온 濃度の 경우 接觸時間의 增加에 따라 抽出率은 convex 形態로 增加하였다.

實驗 data와 數值解析한 data로 부터 變數 h_1 값을 求하여, 反應速度 常數 k_n 을 구한 結果를 表 1에 나타냈다.

4.3 수소이온 濃度の 影響

抽出劑의 濃度和 아연이온 濃도를 一定하게

維持시키고, 水溶液 中の 수소이온 濃도를 變化시키면서 液滴의 接觸時間에 따른 抽出率의 變化를 Fig. 9에 表示하였다. pH가 增加함에 따라 抽出率은 增加하였고, 同一한 pH 濃度에서는 接觸時間의 增加에 따라 抽出率은 convex 形態로 增加하였다.

한편, 3 以下の 낮은 pH 濃度에서는 抽出率이 상당히 작았지만, 점차로 pH가 增加함에 따라 抽出率도 增加하였다.

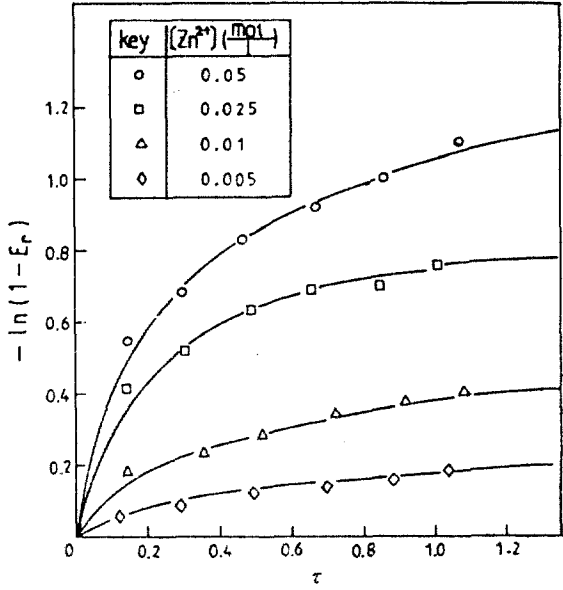
數值解析한 data와 實驗에서 얻은 data를 比較하여 얻은 h_1 으로 부터 反應速度 상수 k_n 을 구한 結果를 表 2에 나타내었다.

Table 1. Calculation of k_n for the case in which Zinc concentration is changed.

$[Zn^{2+}]$ (mol/l)	$[(HR)]$ (mol/l)	pH	u (un/sec)	μ_a (g/cm·sec)	μ_c (g/cm·sec)	h_1	k_n (cm/sec)
0.005	0.05	4.2	12.41	0.946	0.935	10^{-1}	3.6×10^{-7}
0.01	"	"	14.57	"	0.946	$10^{-0.65}$	4.0×10^{-7}
0.025	"	"	12.64	"	0.958	$10^{-0.25}$	4.0×10^{-7}
0.05	"	"	13.26	"	0.963	$10^{-0.1}$	4.5×10^{-7}

Table 2. Calculation of k_n for the case in which hydrogenion concentration is changed

$[Zn^{2+}]$ (mol/l)	$[(HR)]$ (mol/l)	pH	u (cm/sec)	μ_a (g/cm·sec)	μ_c (g/cm·sec)	h_1	k_n (cm/sec)
0.01	0.05	3.0	12.95	0.946	0.944	$10^{-2.6}$	3.8×10^{-7}
"	"	3.4	14.11	"	"	10^{-1}	3.3×10^{-6}
"	"	4.1	13.96	"	"	$10^{-0.65}$	6.4×10^{-7}
"	"	4.5	13.42	"	"	$10^{-0.25}$	3.9×10^{-7}



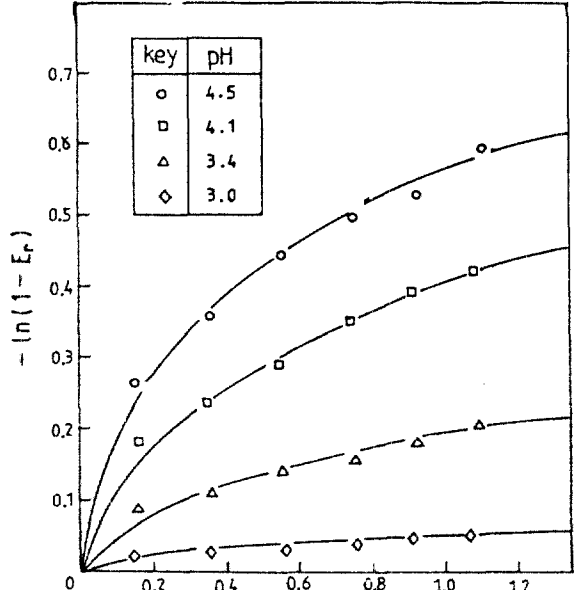
$[(HR)] = 0.05 \frac{\text{mol}}{\text{l}}, \text{PH} = 4.2$

FIG. 8. EFFECT OF ZINC CONCENTRATION ON THE RELATION BETWEEN $-\ln(1-E_r)$ AND τ

4.4 抽出劑 濃度의 影響

水溶液相의 아연 및 수소이온 濃度를 一定하게 維持시키고 D2EHPA 濃度를 變化시키면서 구한 抽出率은 Fig.10에 도시하였다. 抽出劑의 濃度가 增加함에 따라 抽出率도 convex한 形態로 增加하였다.

中間錯體 形成反應이 律速인 경우는 h_1 에 抽出劑의 濃度項이 없으므로 抽出劑의 濃度에는 無관하게 抽出率이 얻어져야 한다.



$[(HR)] = 0.05 \frac{\text{mol}}{\text{l}}, [Zn^{2+}] = 0.01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

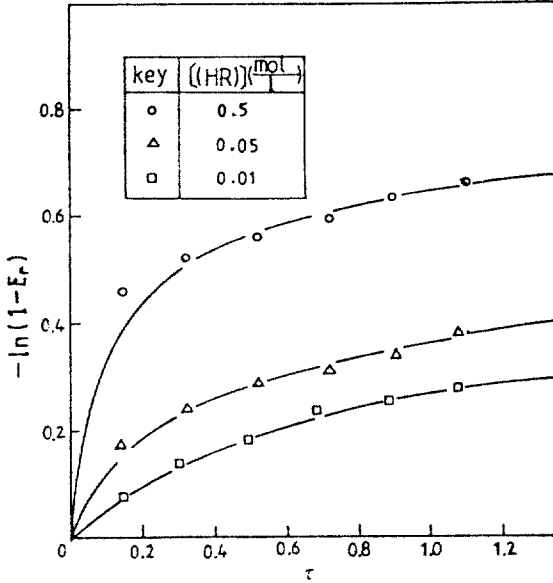
FIG. 9. EFFECT OF HYDROGEN CONCENTRATION ON THE RELATION BETWEEN $-\ln(1-E_r)$ AND τ

반면에 中性錯體 形成이 律速인 경우에는 h_1 에 抽出劑 濃度項이 있으므로 抽出劑의 濃도에 比例해서 抽出率이 增加한다. 따라서 본 實驗에서는 抽出劑의 濃度 增加에 따라 抽出率도 增加하므로 中性錯體 形成反應이 律速임을 알 수 있다.

數值解析 data와 實驗에서 얻은 data를 比較하여 얻은 h_1 으로 부터 反應速度 常數 k_n 을 구한 結果는 表3과 같다.

Table 3. Calculation of k_n for the case in which D2EHPA concentration is changed.

$[Zn^{2+}]$ (mol/l)	$[(HR)]$ (mol/l)	pH	u (cm/sec)	μ_d (g/cm·sec)	μ_c (g/cm·sec)	h_1	k_n (cm/sec)
0.01	0.01	4.05	13.02	0.936	0.944	$10^{-0.8}$	1.14×10^{-6}
"	0.05	"	13.96	0.946	"	$10^{-0.5}$	1.08×10^{-6}
"	0.5	"	12.87	0.967	"	$10^{-0.2}$	1.86×10^{-6}



$[Zn^{2+}] = 0.01 \frac{mol}{l}$, pH = 4.05

Fig 10. EFFECT OF D₂ EHPA CONCENTRATION ON THE RELATION BETWEEN -Ln(1-E_r) AND τ

5. 結 論

本 研究에서 얻은 結果는 다음과 같다.

1) D2EHPA의 Kerosene 溶液을 單一液滴으로 하여 水溶液 中の 아연이온을 抽出할 경우 界面에서의 錯體 形成反應에 비해 아연이온의 移動速度가 훨씬 빠르다. 즉 界面에서의 錯體 形成反應이 律速이다.

2) 錯體 形成反應中에서도 中性錯體 形成反應이 律速이며, 反應式은 다음과 같다.



3) 界面에서의 化學反應 速度式은 다음과 같다.

$$r_{pn} = 9.42 \times 10^{-7} \frac{[Zn^{2+}] \cdot [(HR)_2]^{3/2}}{[H^+]^{3/2}}$$

4) 液滴 内部에서의 擴散 過程은 Handlos-Baron 모델에 의해 잘 說明된다.

〈사 용 부 호〉

- d : Drop diameter (cm)
- E : Overall extent of extraction
- E_D : Eddy diffusivity defined by eqn. (2.12) (cm²/sec)
- E_f : Extent of extraction during drop formation
- E_r : Extent of extraction during drop rise.
- HR : D2EHPA
- (HR)₂ : Dimeric form of D2EHPA
- h₁ : Dimensionless parameter defined by eqn. (2.23)
- h₂ : Dimensionless parameter defined by eqn (2.24)
- J : Molar flux (mole/cm².sec)
- K₁ : Dissociation constant of (HR)₂
- K₂ : Equilibrium constant of eqn. (2.2)
- k₂ : Forward rxn. rate constant of eqn. (2.2)
- k'₂ : Backward rxn. rate constant of eqn. (2.2)
- k₃ : Forward rxn. rate constant of eqn. (2.3)
- k'₃ : Backward rxn. rate constant of eqn. (2.3)
- k_c : External mass transfer coefficient (cm/sec)
- k_f : Proportionality constant of eqn. (4.2)
- k_i : Rxn. rate constant of intermediate complex forming rxn. (cm/sec)
- k_n : Rxn. rate constant of neutral complex forming rxn. (cm/sec)
- r : Exponent of drop formation time
- P : Exponent of drop formation time
- Q : Dimensionless concentration defined by eqn. (2.18)
- r_{pi} : Rxn. rate for the case in which intermediate complex forming is rate-controlling step. (mole/cm².sec)

D2EHPA에 의한 수용액속의 아연 추출에 관한 연구

r_{pn} : Rxn. rate for the case in which neutral complex forming is rate-controlling step. (mole/sec².sec)
 t_f : Drop formation (sec)
 t_r : Drop rising time(sec)
 u_r : Terminal velocity of drop (cm/sec)

Greek Letters

μ_c : Viscosity of continuous phase (g/cm sec)
 μ_d : Viscosity of dispersed phase (g/cm sec)
 ρ : Distance from the center of Hadamard-type circulation pattern.
 τ : Dimensionless contact time defined by eqn. (2.18)

Subscripts

aq : Aqueous phase
 b : Bulk phase
 c : Continuous phase
 d : Dispersed phase
 f : Formation
 i : Interfacial
 n : Neutral
 o : Initial (after drop formation)
 org : Organic phase
 r : Rise

4. Choppin, G.R. & Nash, K.L., Rev. Chem. Min., 14, 2304-239, 1977.
5. Brisk, M.L. & McManamey, W.J., Liquid Extraction of Metals from Sulphate Solutions by Alkylphosphoric Acids, J. Appl. Chem., 19, 109-114, 1969.
6. Inoue, K. & Nakashio, F., Mass Transfer Accompanied by Chemical Reaction at the surface of single Droplet, Chem. Eng. Sci., 34, 191-197, 1979.
7. Newman, A.B., Trans. A.I. ch.E., 27, 310-316, 1931.
8. Kronig, R. & Brink, J.C., Appl. Sci. Res., 2, 142-152, 1950.
9. Handlos, A.E. & Baron, T., Mass and Heat Transfer from Drops in Liquid-Liquid Extraction, A.I.Ch.E. J., 3(1), 127-136, 1957.
10. Rose, P.M. & Kinter, R.C., A.I. ch.E.J., 12(3), 530-541, 1966.
11. Nakshio, F., Kondo, K., Murakami, A., & Akiyoshi, Y., Extraction Equilibria of Copper and Zinc with Alkylphosphonic Acid and Monoester, J. chem. Eng. Japan, 15(4), 274-283, 1982.
12. Inoue, K., Okubo, H. & Nakashio, F., Extraction Kinetics of Copper with Benzoylacetone During Drop Rise, J. Chem. Eng. Japan, 12(6), 443-447, 1979.
13. Inoue, K., Amano, H., Tomimoto, Y., Yamamoto, M. & Nakamori, I., Extraction kinetics of Copper with Versatic Acid, J. Chem. Eng. Japan, 14(2), 116-126, 1981.
14. Inoue, K., Okubo, H. & Nakashio, F., Extraction Kinetics of Copper with Benzoylacetone During Drop Formation, J. Chem. Eng. Japan, 12(4), 19-31, 1979.
15. K. Inoue, J. Chem. Eng. Japan, 13, 198, 1980.

参 考 文 献

1. Flett, D.S. & Spink, D.R., Hydro-metallurgy, 1, 207-216, 1976.
2. Inoue, K., Tsuji, T. & Nakamori, I., Extraction Kinetics of Zinc Chloride with Long-Chain Alkylamine, J. Chem. Eng. Japan, 12(5), 357-362, 1979.
3. Baumgartner, F. & Finsterwalder, L., V. Phys. Chem., 74, 108-119, 1970.