

## 2, 4-Heptadione에 의한 Cu(II)의 용매추출특성

신정호·정갑섭\*·이상훈·박상욱·박대원

부산대학교 공과대학 화학공학과

\*동명전문대학 공업화학과

(1993년 2월 10일 접수, 1993년 5월 27일 채택)

### Solvent Extraction of Cu(II) by 2, 4-Heptadione in Chloroform

Jeong-Ho Shin, Kap-Seop Jeong\*, Sang-Hoon Lee

Sang-Wook Park and Dae-Weon Park

Department of Chem. Eng., Pusan National University

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

(Received February 10, 1993, Accepted May 27, 1993)

**요약:** sodium amide에 의한 methylpropyl ketone과 ethyl acetate의 반응으로 2, 4-heptadione(이하 24HTD)을 합성하고, 클로로포름 용매하에 Cu(II)의 용매추출 실험으로부터 추출평형 및 추출속도 특성을 고찰하였다. 흡광도와 Cu(II)의 농도변화 측정으로부터 24HTD의 분배계수와 해리정수, 24HTD와 Cu 착화합물의 안정도 상수, 분배계수 및 총괄추출 평형정수 등을 구하고 추출기구를 구명하였다. 24HTD에 의한 Cu(II)의 추출 화학종은 1:2의 형태인  $CuR_2$ 였으며, 24HTD-클로로포름에 의한 Cu(II)의 총괄 초기 추출속도는  $R_0 = k[\overline{HR}][Cu^{2+}]/[H^+]^{0.5}$ 로 표시되었다.

**Abstract:** 2, 4-Heptadione(abbreviated to 24HTD) was synthesized from methylpropyl ketone and ethyl acetate with sodium amide, and the equilibrium and the kinetic characteristics of copper extraction by 24HTD-chloroform were investigated. Equilibrium constants such as the dissociation constant and the distribution coefficient of 24HTD and the stability constant of the 24HTD-Cu chelate were evaluated from the spectrophotometry, and the overall equilibrium constant of the extraction was also determined. The extracted species of the 24HTD-Cu chelate was found to be  $CuR_2$  and the initial rate of the extraction of copper by 24HTD in chloroform was expressed by  $R_0 = k[\overline{HR}][Cu^{2+}]/[H^+]^{0.5}$ .

### 1. 서 론

추출제와 유기 용매에 의한 수상의 금속의 용매 추출은 산업 폐기물 중 폐기 금속의 재활용에 의한 자원화와 독성 성분의 제거에 따른 환경오염 방지 등에 효과적인 분리기술의 하나로 관심의 대상이 되고 있다.

금속의 용매 추출에 사용되는 금속 추출제는 유기 용매에는 잘 용해하나 물에는 난용성이어야 하고, 화학적 안정성과 목적 금속에 대한 선택성이 클 뿐만 아니라 추출속도가 충분히 빨라야 한다는 등의 공업적 제조조건을 만족해야 한다. 이러한 조건을 만족하는 추출제 중에서 효과적이고 선택성이 높은 킬레이트 추출제의 하나인  $\beta$ -diketone계 추출제에는 ace-

tylacetone(AA), benzoylacetone(BA), hexafluoroacetylacetone(HFA) 및 thenoyltrifluoroacetone(TTA) 등 여러 종류가 있으며, 이를 이용한 각종 금속의 추출평형과 추출속도 연구 및 이에 미치는 각 인자의 특성과 원인 규명, 새로운 추출제 개발 등 많은 연구[1-18]가 보고되고 있다.

Liljenzin 등 [1]은 AA에 의한 Cu 및 Zn 추출실험으로부터 각종 평형상수 및 열역학적 특성을 구하였으며, Adachi 등 [2]은 벤젠 용매하에 BA에 의한 Cu의 추출평형실험으로부터 흡광도 측정에 의해 추출단계별 평형상수를 결정하였고, Kondo 등 [3]은 BA에 의한 Cu의 추출로부터 비가역 1차의 킬레이트 생성반응을 율속단계로 한 확산모델을 설정하고, 이로부터 추출기구 및 추출속도를 결정하였다. 또한 Komatsu 등 [4, 5]은 수종의  $\beta$ -diketone을 사용한 Fe(III) 및 Ga(III)추출시 추출속도에 대한 각종 화학종의 영향을 검토하여 속도식을 제안하였으며, Sekine 등 [6, 7]은 TTA에 의한 Fe(III) 및 Be(II)의 추출시 용매별 추출속도를 비교 연구하여 추출속도는 금속 및 추출제 농도에 비례하고, 수소이온 농도에는 반비례하거나 무관함을 제시하였다. 이외에도 회토류 원소의 추출에 대한 각종  $\beta$ -diketone계 추출제의 협동효과[8], Li, Na의 추출분리에 대한  $\beta$ -diketone과 중성 유기인산의 혼합 추출제의 협동효과 고찰[9] 및 공업적 추출장치의 선택[10] 등 많은 연구[11-18]가 보고되고 있다.

그러나 금속 추출제로서의 지방족  $\beta$ -diketone인 2, 4-heptadione에 의한 추출 연구는 아직 보고되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 알킬  $\beta$ -diketone계인 2, 4-heptadione(이하 24HTD)의 금속 추출제로서의 가능성을 검토하기 위하여 sodium amide에 의한 methylpropyl ketone과 ethyl acetate의 반응으로 24HTD를 합성하여, 흡광 광도법으로부터 추출제의 분배계수, 해리정수 등을 구하고, 클로로포름 용매 하에 Cu의 추출 실험을 통해 Cu-chelate의 안정도 상수, 분배계수 및 총괄 추출 평형정수를 구하였다.

이로부터 추출 화학종을 결정하여 추출 기구를 구명하고 acetyl acetone에 의한 결과와 비교, 고찰하였으며, 추출속도에 미치는 pH, 추출제 및 금속 농도 등의 영향을 검토하여 실험적인 총괄 추출 속도식을 결정하였다.

## 2. 실험

### 2. 1. 추출제의 합성

ketone으로서 methylpropyl ketone(이하 MPK)을, ester로서 ethyl acetate를 사용하여 sodium amide에 의한 Claisen반응으로 다음과 같이 알킬계  $\beta$ -diketone 추출제인 24HTD를 합성하였다[12,13].

수은 기밀된 교반기, 온도계, 적가용 깔때기 및 환류 냉각기가 부착된 4구 플라스크에 400ml의 무수 에틸에테르를 주입하고, 교반하면서 1mol의 sodium amide를 소량씩 가한 다음 생성된 현탁액에 10°C 이하의 온도를 유지하면서 0.5 mol의 MPK를 30분 동안에 가하고 20분간 교반한 후 1 mol의 ethyl acetate를 200ml의 에틸에테르에 녹인 용액을 서서히 주입하였다.

25°C로 가온하여 2시간 교반 반응한 후 생성된 겔에 100ml의 증류수를 가하고, HCl로 중화한 다음 에테르층을 분리하여 회전 증발기로 감압 증발하여 1/4 정도의 부피로 농축한 후, 같은 부피의 메탄올을 가하였다. 별도로 비등하는 증류수에 초산구리 1수화물 88g을 용해하여 위의 메탄올 용액에 가함으로써 24HTD의 Cu염을 얻고, 이를 24시간 냉각 방치하였다. 생성된 Cu염을 여과, 수세하고 200ml의 석유 에테르로 침전물을 세척 정제한 다음 감압 여과하여 40°C에서 건조하였다.

정제 건조된 24HTD-Cu염 50g을 200ml의 에테르에 분산한 다음 500ml의 10% 황산 수용액을 가하여 맹렬히 교반하여 침전을 용해시킨 후 에테르층을 분리하여 무수  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로 건조하고, 18mmHg에서 진공 증류하여 73~75°C의 유분을 취함으로써 24HTD를 얻었으며, 원소 분석과 질량분광분석으로부터 Cu염 및 24HTD의 구조를 확인하였다.

### 2. 2. 추출평형실험

합성한 24HTD의 금속 추출제로서의 가능성을 검토하기 위하여 다음과 같이 추출평형실험을 행하였다.

추출시 평형에 도달하는 시간을 구하기 위하여  $1 \times 10^{-2} \text{mol}/\ell$ 의 합성한 24HTD의 클로로포름용액 100ml와  $1 \times 10^{-3} \text{mol}/\ell$ 의 Cu(II)수용액 100ml를 온도 25°C, pH=4 에서 자석식 교반기로 맹렬히 교반 추출한 후 시간에 따른 유기상과 수상의 Cu농도를 측정하여 결과 추출 시간 40분에서 평형에 도달

함을 알 수 있었다. 추출은 평형에 충분히 도달할 수 있도록 2시간 교반 반응하며 실험하였다.

각종 농도의 24HTD의 클로로포름용액 100ml와 0.1N NaCl로 이온 강도가 조절된 Cu수용액 100ml를 25°C에서 2시간 맹렬히 교반 추출한 다음 원심분리기로 두 상을 분리하여 각 상의 24HTD와 Cu 농도를 측정하였다. 특히 유기상 중의 Cu농도는 수상과 분리한 유기상 시료 50ml를 취하여 1N HCl수용액으로 1시간 역추출한 후 다시 두 상을 분리하여 수상중의 Cu농도를 측정함으로써 구하였으며, 각종 추출평형 pH에서 24HTD농도  $4.85 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$  mol/l, Cu농도  $2.5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$  mol/l의 농도 범위에서 실험하였다.

### 2. 3. 추출속도실험

각종 pH, 추출제 농도 및 초기 Cu(II)농도에 대하여 추출속도실험을 행하고, 추출시간에 따른 수상 및 유기상의 Cu농도 변화를 측정하여, 클로로포름용매 하의 24HTD에 의한 Cu(II) 추출시 추출 속도를 고찰하였다.

수상과 유기상간 접촉 계면적이 33.2cm<sup>2</sup>로 일정하게 유지되는 항온 반응조에 일정농도의 Cu(II) 및 추출제가 용해된 수상과 유기상을, 각각 150ml씩 주입하여 반응 추출하였으며, 추출온도는 25°C, pH는 4~7, 추출제 농도는  $2.0 \times 10^{-4} \sim 4.0 \times 10^{-3}$  mol/l, Cu(II) 농도는  $5.3 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  mol/l의 범위에서 실험하였고, 교반속도는 계면의 요동이 없는 최대 교반속도로서 150rpm으로 일정하게 하였다.

### 2. 4. 시약 및 농도 측정

시약으로는 methylpropyl ketone(Fluka Chemicals), sodium amide(Aldrich Chemical Co.), 클로로포름(Junsei Chemicals), 석유 에테르(일본석유) 및 acetyl acetone(Katayama Chemicals) 등은 특급 시약을, 초산 구리(Yakuri Chemicals), diethyl ether(Showa Chemicals), ethyl acetate(Junsei Chemicals)와 그외의 시약은 1급 시약을 그대로 사용하였고, 추출제의 합성실험시 용매의 증발은 회전진공증발기(Yamato, RE47)로 증발시켰으며, 합성된 추출제는 원소분석기(Carlo Erba, EA1108) 및 질량분광분석기(Hewlett Packard, HP5890-II)를 사용하여 그 조성과 화학적 구조를 확인하였다.

각 실험에 사용한 추출제의 농도는 자외선 분광

계(Cecil 594)를, Cu농도는 원자흡수분광계(Varian, SpectrAA-30)를 사용하여 각각 측정하였다. 24HTD는 유기상의 농도  $1.6 \times 10^{-4}$  mol/l, 수상의 농도  $7 \times 10^{-4}$  mol/l 이하의 범위에서 각각 268, 270nm의 파장에서 흡광도와 농도간에 직선관계가 성립하였고, 이 농도 이하의 범위로 희석하여 시료의 농도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. 추출제의 합성

지방족  $\beta$ -diketone계 킬레이트 추출제로서 sodium amide에 의한 methylpropyl ketone과 ethyl acetate간의 축합반응으로부터 합성한 24HTD-Cu염과 24HTD의 조성 및 화학적 구조를 원소분석기 및 질량분광분석기로 분석한 결과 Table 1 및 Fig. 1과 같이 나타났다.

Table 1에서 알 수 있듯이 합성된 24HTD-Cu염의 조성은 Cu와 24HTD의 무게비를 1:2라고 가정한 계산치와 24HTD-Cu염의 원소분석 결과 얻은

Table 1. Results of Elemental Analysis for 24HTD-Cu Salt and 24HTD

element	24HTD-Cu salt		24HTD	
	measured (wt%)	calculated (wt%)	measured (wt%)	calculated (wt%)
C	52.62	52.82	65.80	65.62
H	6.99	6.93	9.46	9.38
O	19.65	20.12	24.74	25.00
Cu	20.74	20.13	—	—
total	100	100	100	100

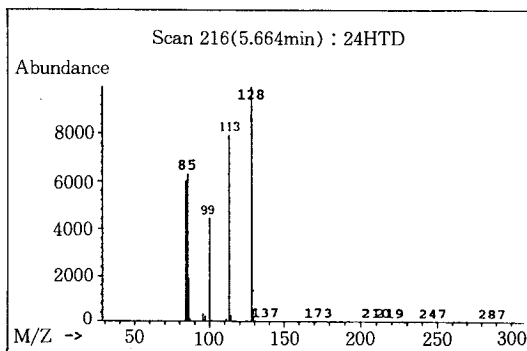


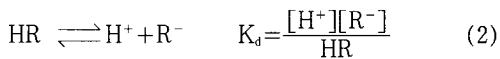
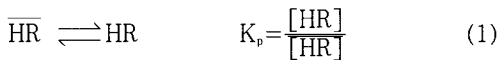
Fig. 1. GC/MSD spectra of 24HTD.

측정치가 거의 일치하여 추출제(HR로 표시)의 Cu 염은  $CuR_2$ 로 표시할 수 있었다.

또한 추출제-Cu염의 황산 처리로 얻은 24HTD의 원소 분석 결과에서도 합성반응에 의해 예상되는 조성의 계산치와 측정치가 거의 일치함을 알 수 있다. 질량분광분석 결과인 Fig. 1에서 128의 선은  $CH_3CH_2CH_2COCH_2COCH_3$ (화학식량 128), 113의 선은  $CH_2CH_2COCH_2COCH_3$ (화학식량 113), 99 및 85 선은 각각  $CH_2COCH_2COCH_3$  및  $COCH_2COCH_3$  등으로 추정되어 24HTD가 합성되었음을 알 수 있었다.

### 3. 2. 추출제의 분배 및 해리

킬레이트 추출제에 의한 금속의 추출과정은 유기상의 추출제가 수용액으로 분배, 해리하여 수용액 중의 금속이온과 킬레이트를 형성한 다음 생성 킬레이트가 유기상으로 이동, 추출되는 것으로 생각할 수 있으므로, 추출제를 HR로 표시할 때 추출제의 회박 용액에 대하여 유기상과 수상간 추출제의 분배와 수상에서의 해리는 각각 식(1) 및 (2)로 표시할 수 있다.



식(2)로부터 다음 식(3)이 얻어진다.

$$\log \frac{[R^-]}{[HR]} = -\log[H^+] + \log K_d \quad (3)$$

수상에서의  $[R^-]$ 와  $[HR]$ 를 흡광도 측정으로부터 구하기 위하여 각각의 분자 흡광계수(molecular extinction coefficient)를  $\epsilon_R$  및  $\epsilon_{HR}$ 로 나타내면, 추출제 수용액의 흡광도는  $\epsilon_R$ 와  $\epsilon_{HR}$ 의 기여의 합으로 생각할 수 있으므로 흡광도 측정용 cell의 두께를  $l$ 로 표시할 때 흡광도는 식(4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$A = \epsilon_{HR} l [HR] + \epsilon_R l [R^-] \quad (4)$$

식(4)와 추출제에 대한 물질수지  $C_{HR} = [HR] + [R^-]$ 로부터 흡광도와 흡광계수에 의한  $[HR]$  및  $[R^-]$ 을 구하여 식(3)에 따라  $\log[H^+]$  대  $\log([R^-]/$

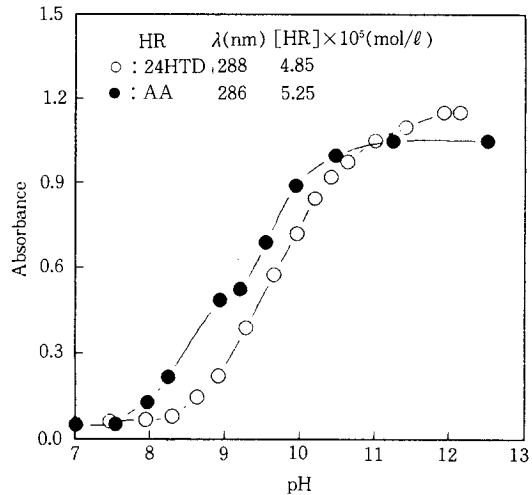


Fig. 2. Absorbance changes of 24HTD and AA aqueous solutions with pH.

$[HR]$ 을 도시하면 직선이 성립되고, 직선의 절편으로부터 해리정수를 구할 수 있다.

추출제로서 24HTD와 acetylacetone(이하 AA)을 사용하여 Cu(II)를 추출하는 경우 수상에서의 추출제의 해리정수와 분배계수를 구하기 위하여 농도  $4.85 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 인 24HTD 수용액과  $5.25 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 인 AA 수용액에 대하여 각종 pH에서의 흡광도 변화를 측정하여 Fig. 2와 같았다. 24HTD의 경우 288nm에서 pH 8 이하의 범위에서는 흡광도가 거의 일정하나 pH가 그 이상 증가함에 따라 흡광도가 증가하여 pH 12 이상에서는 최대치로 일정해지고, AA의 경우는 286nm에서 pH 11 이상에서 최대치를 보이고 있다.

이것은 낮은 pH에서는 추출제의 해리가 작아 흡광도가 낮으나 pH가 증가할수록 해리가 증가하여, 24HTD의 경우는 pH8 이상에서 해리에 따른  $[R^-]$ 의 증가로 흡광도가 증가하고, pH12 이상에서는 거의 해리함으로써  $R^-$ 만의 기여로 인하여 최대치로 일정해지는 것으로 생각된다.

pH가 충분히 높아서 추출제가 거의 해리되어 흡광도에 대한 HR의 기여를 무시하는 조건에서는  $C_{HR} = [R^-]$ 로 되고, 해리한 추출제 이온  $R^-$ 의 흡광계수( $\epsilon_R$ )가 해리하지 않은 분자의 흡광계수( $\epsilon_{HR}$ )보다 충분히 커서  $\epsilon_R > \epsilon_{HR}$ 라 하면 흡광도가 최대로 된다. 최대 흡광도를  $A^*$ 로 나타내면 식(4)는 식(5)로 된다.

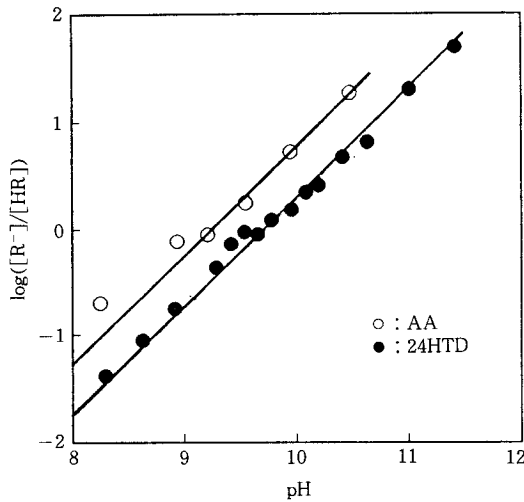


Fig. 3.  $\log([R^-]/[HR])$  vs. pH in 24HTD and AA aqueous solution.

$$A^* = \epsilon_R \cdot l [R^-] = \epsilon_R \cdot l C_{HR} \quad (5)$$

Fig. 2에서 24HTD의 최대 흡광도 1.148과  $l = 1\text{cm}$ ,  $C_{HR} = 4.85 \times 10^{-6} \text{mol/cm}^3$ 를 식(5)에 대입하면 수상에서의  $\epsilon_R$ 의 분자 흡광계수  $\epsilon_R$ 는 288nm에서  $2.37 \times 10^7 \text{cm}^2/\text{mol}$ 로 얻어지고, HR의 기여가 지배적인 낮은 pH에서의 흡광도 0.057로부터 HR의 분자 흡광계수  $\epsilon_{HR}$ 를 구하면  $1.18 \times 10^6 \text{cm}^2/\text{mol}$ 이 얻어진다. 이들 값과 각종 pH에서의 흡광도 측정값 및 24HTD에 대한 물질수지로부터  $\log([R^-]/[HR])$ 를 구하여 pH에 따라 도시한 결과 Fig. 3과 같이 기울기 1의 직선이 얻어져 식(3)이 성립됨을 알 수 있고, 절편으로부터 해리정수는  $2.51 \times 10^{-10} \text{mol/l}$ 로 나타났다. AA에 대해서도 동일한 방법으로 구한 결과 해리 정수의 값은  $1.05 \times 10^{-9} \text{mol/l}$ 로 얻어졌다.

상간 접촉에 따라 추출제가 수상으로 분배하여 해리할 때, 최초 유기상의 농도  $[\overline{HR}]_i$ 는 물질수지로부터  $[\overline{HR}]_i = [\overline{HR}] + [HR] + [R^-]$ 로 표시되며, 이 관계와 식(1) 및 식(2)로부터 다음 식(5)이 얻어진다.

$$\frac{[HR]}{[\overline{HR}]_i} = \frac{1}{1 + K_p + \frac{K_p K_d}{[H^+]}} \quad (6)$$

만약  $K_p K_d \gg [H^+]$ 로서 pH가 높은 경우 식

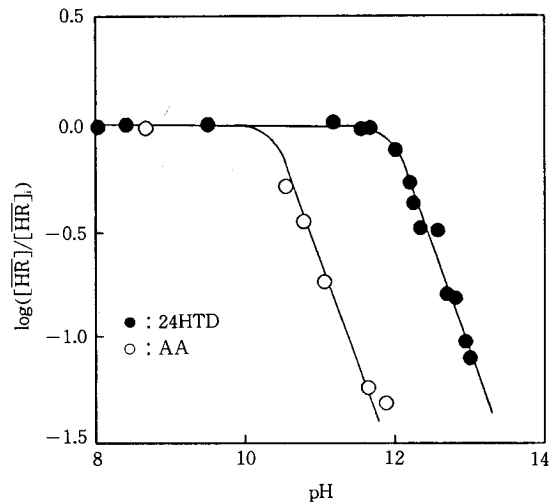


Fig. 4.  $\log([\overline{HR}]/[\overline{HR}]_i)$  vs. pH in eq.(7).

(6)의 우변 분모항에서 1항과 2항은 무시할 수 있어 식(6)은 식(7)로 변형된다.

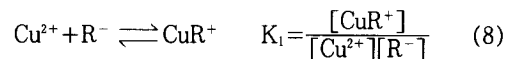
$$\log \frac{[HR]}{[\overline{HR}]_i} = -\text{pH} - \log K_p K_d \quad (7)$$

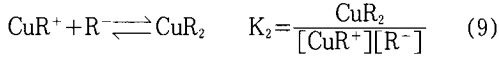
식(7)에서 pH에 따른  $\log([\overline{HR}]/[\overline{HR}]_i)$ 를 도시하면 기울기 -1의 직선관계가 성립하고, 위에서 구한 해리정수를 이용하여 분배계수를 구할 수 있다.

각종 농도의 24HTD 및 AA의 클로로포름 용액 50ml와 증류수 50ml를 2시간 교반 반응하고 두 상을 원심분리한 후 유기상의 흡광도와 수상의 pH를 측정하여 pH에 따른  $\log([\overline{HR}]/[\overline{HR}]_i)$ 를 도시한 결과 Fig. 4와 같았다. pH가 아주 높은 경우 기울기 -1의 직선이 성립하여 식(7)이 성립함을 알 수 있으며, 직선의 연장선과 이미 구한 해리정수를 이용하여 24HTD 및 AA의 분배계수를 구한 결과 각각  $4.47 \times 10^{-3}$  및  $4.17 \times 10^{-2}$ 로 얻어졌고, AA의 해리 및 분배계수는 Marcus 등 [14]의 값과 거의 일치하였다.

### 3. 4. 킬레이트 안정도 상수

수상으로 분배해리한 24HTD와 Cu(II)간의 킬레이트 생성반응 및 생성 킬레이트의 안정도 상수는 다음과 같이 표시할 수 있다.





여기서  $K_1, K_2$ 는 각각 1차 및 2차 Cu-chelate안정도 상수이다.

$[\text{CuR}^+] \gg [\text{R}^-], [\text{HR}], [\text{CuR}_2]$ 이면  $[\text{CuR}^+]/[\text{HR}] \gg 1$ 과  $[\text{CuR}_2]/[\text{CuR}^+] \ll 1$ 이 성립하므로 식(2), (8), (9)로부터 식(10)을 얻을 수 있다.

$$K_d K_2 [\text{HR}] \ll [\text{H}^+] \ll K_d K_1 [\text{Cu}^{2+}] \quad (10)$$

Cu-chelate생성시 수상에서의 추출제의 총농도는  $C_{\text{HR}} = [\text{HR}] + [\text{CuR}^+] + [\text{CuR}_2] + [\text{R}^-]$ 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(11)로 표시된다.

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

식(11)과  $[\text{HR}] = C_{\text{HR}} - [\text{CuR}^+]$ 의 관계로부터  $[\text{CuR}^+], [\text{HR}]$ 를 구하고, 수상에서 Cu의 총농도  $C_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuR}^+] + [\text{CuR}_2]$ 에서  $[\text{CuR}_2]$ 를 무시하는 조건과 식(11)에 따라 흡광도 및 흡광계수에 의한  $[\text{Cu}^{2+}]$ 를 구하여 해리식(2)와 함께 식(8)에 대입하면 1차 킬레이트 안정도 상수  $K_1$ 에 대한 식(12)를 얻을 수 있다.

$$K_1 = \frac{Y}{X} \quad (12)$$

여기서 X와 Y는 다음과 같이 정의된 변수이다.

$$X = \frac{K_d}{[\text{H}^+]} (\epsilon_{\text{CuR}^+} \ell C_{\text{HR}} - A) \left( C_{\text{Cu}} - \frac{A - \epsilon_{\text{HR}} \ell C_{\text{HR}}}{(\epsilon_{\text{CuR}^+} - \epsilon_{\text{HR}}) \ell} \right) \\ Y = A - \epsilon_{\text{HR}} \ell C_{\text{HR}} \quad (13)$$

식(12)에서 분자항 대 분모항을 도식하면 직선이 성립하고 직선의 기울기가 1차 Cu-chelate안정도 상수( $K_1$ )가 된다.  $K_1$ 을 구하기 위하여 24HTD농도  $5.3 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ , pH=4에서 Cu농도에 따른 흡광도 변화를 측정한 결과 Fig. 5로 도식되었고, 이로부터 Cu농도가 증가함에 따라 흡광도가 증가하여  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  이상의 농도에서는 일정하였다.

이것은 pH4, Cu농도  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 에서는 식(9)가 성립하는 조건인 식(10)이 잘 만족되어 HR은 모두  $\text{CuR}^+$ 로 되고  $[\text{CuR}^+] = C_{\text{HR}}$ 이 됨을 나타낸다.

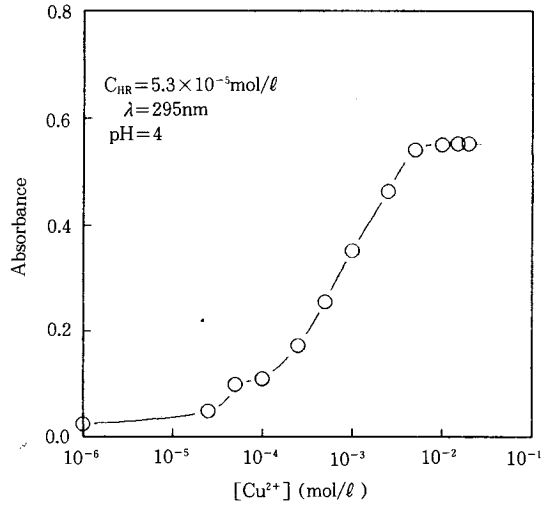


Fig. 5. Absorbance changes of 24HTD aqueous solution with Cu-concentration.

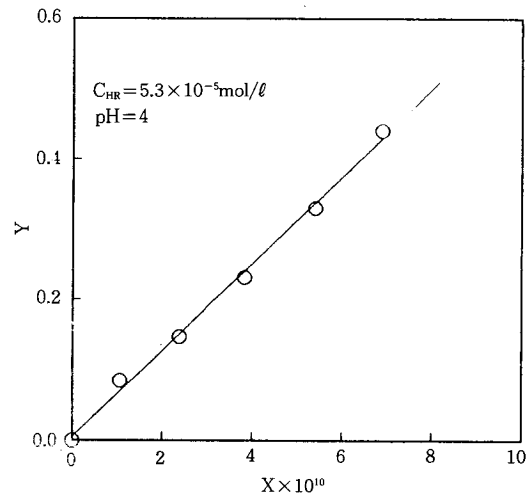


Fig. 6. Plot for determination of  $K_1$ .

따라서  $A = \epsilon_{\text{CuR}^+} \ell [\text{CuR}^+] = \epsilon_{\text{CuR}^+} \ell C_{\text{HR}}$ 로 쓸 수 있고, Fig. 5에서 Cu-chelate 생성에 따른 파장 295nm에서의 최대 흡광도는 0.553,  $C_{\text{HR}} = 5.3 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ ,  $\ell = 1 \text{ cm}$ 로부터 24HTD에 대한 1차 킬레이트의 분자흡광계수를 구하면  $\epsilon_{\text{CuR}^+} = 1.04 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 이 얻어진다.

Cu농도가 0일 때 24HTD농도  $5.3 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 인 수용액의 흡광도는 0.024이므로  $\epsilon_{\text{HR}}$ 은  $4.53 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 이다. 계산된  $\epsilon_{\text{CuR}^+}, \epsilon_{\text{HR}}$ 값과 일정 24HTD

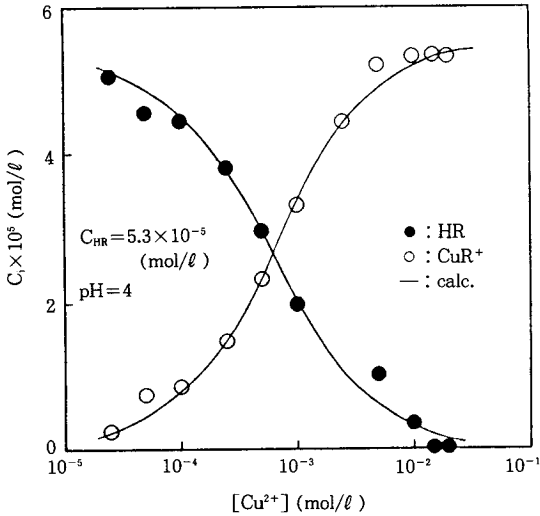


Fig. 7. Comparison between the experimental and the theoretical concentrations of chemical species.

농도에서의 Cu농도 변화에 따른 흡광도 측정값을 이용하여 식(13)의 X, Y값을 계산하고, 그 결과를 Fig. 6에 도시하였다. 직선의 기울기와 식(12)로부터 1차 chelate의 안정도 상수를 구하면  $K_1=6.14 \times 10^8 \text{ l/mol}$ 이 얻어진다.

식(10)의 조건하에서는  $[R^-]$ 와  $[CuR_2]$ 는  $[CuR^+]$ 에 비해 무시되므로 Cu 및 HR의 총농도는 각각  $C_{Cu}=[Cu^{2+}]+[CuR^+]$  및  $C_{HR}=[CuR^+]+[HR]$ 이 되고, 이 관계와 식(11)로부터  $[CuR^+]$ 는 식(14)로 얻어진다.

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

한편 식(2)와 식(8)로부터  $[CuR^+]$ 는 식(15)로 표시된다.

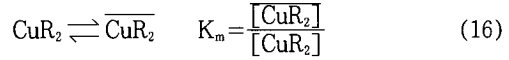
$$2[CuR^+] = (C_{Cu} + C_{HR} + \frac{[H^+]}{K_1 K_d}) - \left\{ (C_{Cu} + C_{HR} + \frac{[H^+]}{K_1 K_d})^2 - 4C_{Cu} C_{HR} \right\}^{1/2} \quad (15)$$

흡광도 측정으로부터 식(14)에 따라 구한  $[CuR^+]$ 를, 앞서에서 구한  $K_d, K_1$ 을 이용하여 식(15)에 따라 계산한  $[CuR^+]$ 와 비교 도시한 결과 Fig. 7로 나타났으며, 실선은 식(15)에 의한 계산값으로서 식(14)의 흡광도 측정에 의한 값과 잘 일치하고 있고 이들 값으로부터 구한  $[HR]$ 의 결과도 서로 잘 일치

하고 있어, 앞서 구한  $K_d$  및  $K_1$ 값의 정확성을 잘 나타내주고 있다.

### 3. 5. 추출기구 및 추출평형정수

수상에서 생성된 Cu킬레이트의 수상과 유기상간의 분배는 다음 식(16)으로 표시된다.



수용액중의 Cu는  $Cu^{2+}$ ,  $CuR^+$ ,  $CuR_2$ 형으로 존재하고 유기상에는  $\overline{CuR_2}$ 형으로만 존재한다면 분배비 D는 식(17)로 나타낼 수 있다.

$$D = \frac{[CuR_2]}{[Cu^{2+}] + [CuR^+] + [CuR_2]} \quad (17)$$

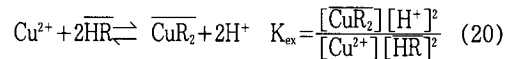
위 식에 식(1), (2), (8), (9) 및 (16)을 대입하면 유기상의 추출제 농도와 수소이온 농도간의 관계는 다음과 같이 표시된다.

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

식(18)의 분모 중 2항, 3항의 값이 충분히 작을만큼  $[HR]/[H^+]$ 가 낮으면 다음 식(19)로 된다.

$$\log D = \log K_{ex} + 2 \log ([HR]/[H^+]) \quad (19)$$

$K_{ex}$ 는  $K_1 K_2 K_m K_p^2 K_d^2$ 을 나타내며, 식(20)으로 표시되는 총괄추출반응의 평형정수이다.



$[HR]/[H^+]$ 가 크면 식(18)은 식(21)로 된다.

$$D = K_m \quad (21)$$

따라서  $\log D$  대  $\log ([HR]/[H^+])$ 를 도시하면  $[HR]/[H^+]$ 값이 낮은 영역에서는 식(19)에 의해 기울기 2인 직선이 성립하므로 절편으로부터  $K_{ex}$ 를 구할 수 있으며,  $[HR]/[H^+]$ 가 큰 영역에서는 식(21)에 의해 D가  $K_m$ 으로 일정해져 Cu의 분배비는 생성 킬레이트의 분배비와 같아진다.

일정 Cu농도  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 에서  $7.9 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 의 24HTD의 클로로포름 용액에 의한 Cu(II)의 추출평형실험으로부터 분배비에 미치는 pH의 영향을 측정하고, 그 결과를  $[HR]/[H^+]$ 에

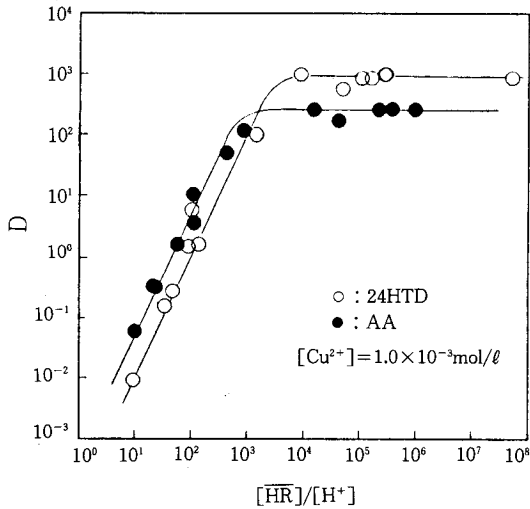


Fig. 8. Distribution ratio of Cu between aqueous and organic phases.

Table 2. Equilibrium Constants Measured in This Work

HR	$K_d \times 10^{10}$ (mol/l)	$K_s \times 10^3$ (-)	$K_1 \times 10^{-8}$ (l/mol)	$K_2 \times 10^{-8}$ (l/mol)	$K_m \times 10^{-2}$ (-)	$K_m \times 10^4$ (-)
24HTD	2.51	4.47	6.14	1.65	9.66	1.23
AA	10.50	41.70	*	*	2.51	6.32

\* undetermined

따른 분배비로 도시하여 Fig. 8을 얻었다. 또한 AA의 클로로포름 용액에 대해서도 24HTD와 동일한 방법으로 실험하여 분배비를 도시하였다.

$[HR]/[H^+]$ 가 작은 영역에서는 두 추출제에 대한 직선의 기울기가 2로서 식(19)가 잘 성립됨을 알 수 있으며, 24HTD의 경우는 Table 1에서와 같이 합성 과정에서의 Cu염의 조성비 결과와도 일치하여 추출되는 화학종은 두 추출제 모두 Cu대 추출제의 비가 1:2인  $CuR_2$ 형으로 표시할 수 있고, 총괄 추출 반응은 식(20)으로 나타낼 수 있다.

각 직선의 절편으로부터 총괄 추출 평형정수( $K_{ex}$ )를 구한 결과 24HTD는  $1.23 \times 10^{-4}$ 로, AA는  $6.32 \times 10^{-4}$ 로 나타났다.

$[HR]/[H^+]$ 가 큰 영역에서는 분배비가 일정하여 식(21)이 만족됨을 알 수 있고, 24HTD 및 AA에 대한 Cu의 분배비는 각각  $9.66 \times 10^2$ 과  $2.51 \times 10^2$ 으로 얻어졌다.

이상과 같이 24HTD와 AA의 두 추출제에 의한

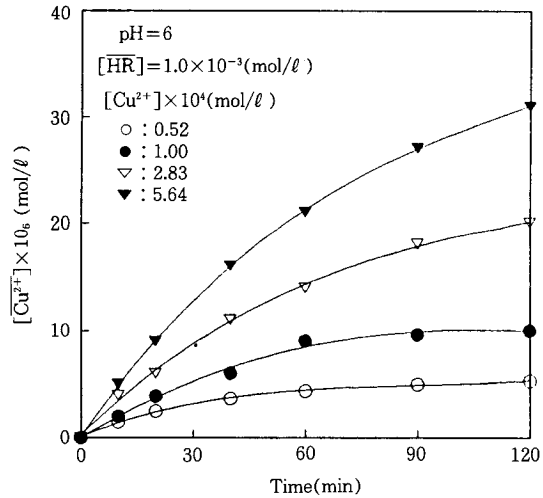


Fig. 9. Changes of Cu concentrations in organic phase with extraction time.

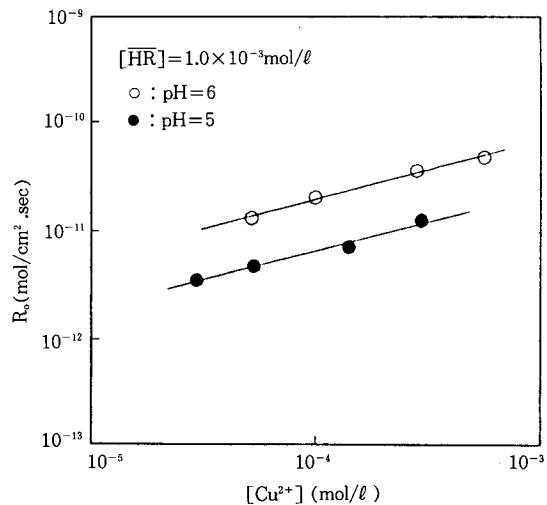


Fig. 10. Effects of initial Cu concentrations on the rate of extraction.

Cu의 추출 비교로부터 분배계수, 해리정수 및 추출 평형정수는 24HTD의 경우가 작은 값을 가지나 Cu의 분배비가 약 4배 정도 더 커서 생성 킬레이트의 수상으로의 효과적인 분배가 가능하므로 acetylacetone보다 더욱 효과적인 추출제로 응용이 기대된다.

또  $K_{ex} = K_1 K_2 K_m (K_p K_d)^2$ 이므로 앞서 구한 값들을 이용하여 24HTD에 대한 Cu의 2차 킬레이트 안정도 상수를 구한 결과  $1.65 \times 10^8$  l/mol로 얻어졌다.



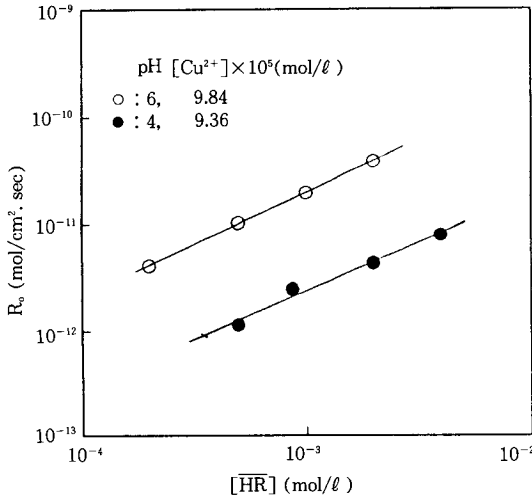


Fig. 11. Effects of 24HTD concentrations on the rate of Cu extraction.

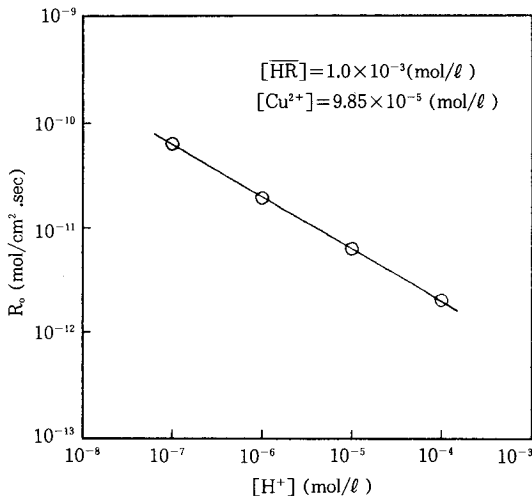


Fig. 12. Effects of the concentrations of hydrogen ion on the rate of Cu extraction.

클로로포름 용매하에서 24HTD와 AA에 의한 Cu의 추출 평형에 관한 이상의 고찰로부터 얻은 각 단계별 평형 정수값들과 총괄 추출평형 정수를 비교한 결과 Table 2와 같이 요약되었다.

3. 6. 초기 추출속도

24HTD-클로로포름에 의한 Cu의 추출에 있어서 추출 속도가 유기상의 추출제의 농도, 수상의 Cu농

도 및 수소이온 농도에 의존한다면 초기 추출속도  $R_0$ 는 식(22)로 둘 수 있다.

$$R_0 = k[Cu^{2+}]^a[\overline{HR}]^b[H^+]^c \quad (22)$$

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

pH=6, 24HTD농도  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  의 조건에서 초기 Cu농도변화에 따른 유기상의 Cu농도의 시간적 변화를 대표적으로 Fig. 9에 도시하였으며, 초기 기울기로부터 구한 추출속도를 도시한 결과 Fig. 10과 같이 Cu농도의 1/2승에 비례하는 것으로 나타났다.

일정 pH 및 초기 Cu농도 하에서 추출속도에 미치는 추출제 농도의 영향과 초기 Cu농도 및 추출제 농도 일정하에서 수소이온 농도의 영향을 고찰한 결과 각각 Fig. 11 및 12로 도시되어 초기 추출속도는 추출제 농도에 직선적으로 비례하고, 수소이온 농도의 1/2승에 반비례하는 것으로 나타나 식(22)의 우변의 지수 a, b 및 c는 각각 0.5, 1 및 -0.5로 되었다.

이들 값을 이용한  $[\overline{HR}]([Cu^{2+}]/[H^+])^{0.5}$ 의 계산값과  $R_0$ 의 측정값을 도시한 결과 Fig. 13의 직선관계가 성립하고, 직선의 경사로부터 추출속도 정수는  $2.1 \times 10^{-9} \text{ l/cm}^2\text{sec}$ 로 되어, 24HTD에 의한 Cu의 총괄 초기 추출 속도식은  $R_0 = 2.1 \times 10^{-9}[\overline{HR}]([Cu^{2+}]/[H^+])^{0.5} \text{ mol/cm}^2\text{sec}$ 로 표시할 수 있었다.

4. 결 론

2, 4-heptadione(24HTD)을 합성하고 클로로포름 용매하에 Cu(II)의 추출특성을 고찰하여 얻은 결론을 종합하면 다음과 같다.

1. 흡광도 측정으로부터 24HTD의 분배계수, 해리정수 및 흡광계수를 구하였고, Cu-chelate의 분배계수, 1차 및 2차 Chelate 안정도 상수와 분자 흡광계수를 각각 구하였으며, Cu의 상간 분배비가 AA보다 24HTD가 커서 더욱 효과적인 추출제로 응용이 기대된다.

2. 24HTD-클로로포름에 의한 Cu의 추출반응은

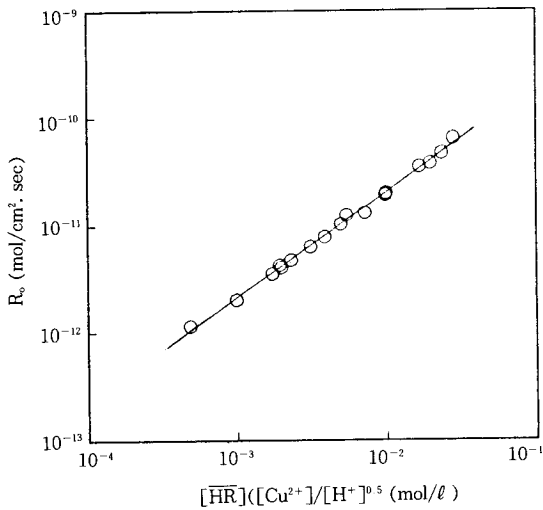
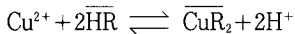


Fig. 13. Rate constant for the Cu extraction.

추출 화학종이  $\text{CuR}_2$ 형이고, 추출 평형정수가  $1.23 \times 10^{-4}$ 인 다음식으로 표시되었다.



3. 24HTD-클로로포름에 의한 Cu의 초기 추출속도식은 다음과 같았다.

$$R_0 = k[\overline{\text{HR}}]([\text{Cu}^{2+}]/[\text{H}^+])^{0.5}$$

## 감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원(과제번호 90-03-00-09)에 의하여 이루어진 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

## NOMENCLATURE

- A : absorbance[—]  
 a, b, c : orders of extraction rate[—]  
 $C_{\text{Cu}}, C_{\text{HR}}$  : concentrations of copper and extractant [mol/l]  
 D : distribution ratio[—]  
 HR,  $\overline{\text{HR}}$  : extractants in aqueous phase and organic phase  
 $K_1, K_2$  : stability constants of the 1st and 2nd Cu-chelates [l/mol]

- $K_d$  : dissociation constant of extractant [mol/l]  
 $K_{\text{ex}}$  : overall equilibrium constant of extraction [—]  
 $K_m, K_p$  : distribution coefficients of Cu-chelate and extractant[—]  
 k : initial rate constant of extraction [l/cm<sup>2</sup>sec]  
 $\ell$  : thickness of UV cell[cm]  
 $R_0$  : initial rate of extraction [mol/cm<sup>2</sup>sec]  
 $R^-$  : extractant anion  
 t : extraction time[sec]  
 S : interfacial area between aqueous and organic phases[cm<sup>2</sup>]  
 X, Y : constants defined in eq.(13).  
 $V, \overline{V}$  : volumes of aqueous and organic phases [cm<sup>3</sup>]  
 $\epsilon_{\text{HR}}, \epsilon_{\text{R}^-}$  : molecular extinction coefficients of extractant and its ion [cm<sup>2</sup>/mol]  
 $\epsilon_{\text{CuR}^+}$  : molecular extinction coefficient of chelate [cm<sup>2</sup>/mol]

## 참 고 문 헌

1. J. O. Liljenzin, J. Star, and J. Rydberg, "Solvent Extraction Research", A. S. Kertes and Y. Marcus ed., 20, Wiley-Interscience, New York (1969).
2. M. Adachi, H. Yamamoto, M. Harada, and W. Eguchi, *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 109(1983).
3. K. Kondo, S. Takahashi, T. Tsuneyuki, and F. Nakashio, *J. Chem. Eng. Japan*, **11**, 193(1978).
4. Y. Komatsu, H. Honda, and T. Sekine, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1861(1976).
5. T. Sekine, Y. Komatsu, and J. Yumikura, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3891(1973).
6. Y. Komatsu, T. Sekine, and J. Yumikura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 2356(1973).
7. T. Sekine, T. Koike, and Y. Komatsu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2903(1971).
8. I. Komasaawa and M. Miramura, *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 306(1991).
9. E. Kunugita, J. H. Kim, and I. Komasaawa, 化學

- 工學論文集, **15**, 504(1989).
10. K. Inoue and F. Nakashio, 化學工學, **46**, 164 (1982).
  11. K. K. Georgieff, *I & EC.*, **49**, 1067(1957).
  12. R. Levine, J. A. Conroy, J. T. Adams, and C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1510 (1945).
  13. J. T. Adams and C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1220 (1944).
  14. Y. Marcus and A. S. Kertes, "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes", 508, Wiley-Interscience, New York (1969).
  15. D. M. Raphael, H. L. Finston, and A. J. Fischman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 2507 (1973).
  16. J. F. Steinbach and H. Freiser, *Analy. Chem.*, **25**, 881(1953).
  17. A. J. Fischman, H. L. Finston, and D. E. Goldberg, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 2497(1973).
  18. M. R. Jaffe, D. P. Fay, M. Cefalo, and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2878(1971).