β-ketohexylaldehyde에 의한 금속 추출 특성

이상훈(학), 전상우(학), 이근희(학), 박경기(정)*, 신정호(정)
부산대학교 공과대학 화학공학과, 우성화학(주)*

Characteristics of Metal Extaction by β-ketohexylaldehyde

Sang Hoon Lee, Sang Woo Jun, Keun Hee Lee, Kyong Kee Park*, Jeong Ho Shin
Dept. of Chem. Eng., Pusan National University, Woosung Chemical Ind. Co., Ltd*

서 론

수용액중 금속의 용매추출은 광물의 제련이나 유기 및 무기 화합물의 정제, 핵물질의 분리 농축 및 2차 자원의 회수등 여러 분야에 걸쳐 그 응용에 관심이 고조되고 있다. 금속의 용매 추출에 사용되는 추출제는 β-diketone계, hydroxyoxime계, oxine계 및 dithizone계 등의 킬레이트 형성 추출계, 이온쌍 형성 추출제, 유기산 및 산성 인산 에스테르계 추출제등으로 분류할 수 있다. 이들 추출제에 대해서 많은 연구가 진행되어 왔지만, ketoaldehyde계 추출제에 의한 금속추출에 관한 연구는 아직 보고되어 있지 않다.

따라서, 본 연구에서는 효과적인 새로운 금속 추출제의 개발을 목적으로 β-ketohexylaldehyde를 합성하고, 합성한 β-ketohexyladehyde의 금속추출제로서의 응용가능성을 검토하기 위하여 금속추출평형 및 추출속도에 미치는 pH, 용매, 추출제 농도의 영향 및 금속의 선택적 분리성등의 추출특성을 고찰하였다.

이 론

β-ketohexylaldehyde에 의한 금속 추출은 다음과 같은 과정으로 나타낼 수 있다.

$$\overline{HR} \rightleftharpoons HR \qquad K_p = \frac{[HR]}{[\overline{HR}]} \qquad (1)$$

$$HR \rightleftharpoons H + R^- \qquad K_d = \frac{[H^+][R^-]}{[HR]} \qquad (2)$$

$$M^{2+} + R^- \rightleftharpoons MR^+ \qquad K_1 = \frac{[MR^+]}{[M^{2+}][R^-]} \qquad (3)$$

$$MR^+ + R^- \rightleftharpoons MR_2 \qquad K_2 = \frac{[MR_2]}{[MR^+][R^-]} \qquad (4)$$

$$MR_2 \rightleftharpoons \overline{MR_2} \qquad K_m = \frac{[\overline{MR_2}]}{[MR_2]} \qquad (5)$$

여기서, HR 및 R^-는 해리하지 않은 추출제와 해리한 추출제이온을 나타내고, 상첨자 ―는 유기상을 표시하며, K_j는 각 단계의 평형상수를 나타낸다.

식 (1) - (5)로 부터 추출과정을 총괄하여 나타내면 다음 식 (6)이 된다.

$$2\overline{HR} + M^{2+} \rightleftharpoons \overline{MR_2} + 2H^+ \quad K_{ex} = \frac{[\overline{MR_2}][H^+]^2}{[\overline{HR}]^2[M^{2+}]} \qquad (6)$$

각 단계별 평형상수로부터 총괄 추출평형상수 K_{ex}는 다음과 같이 표시된다.

$$K_{ex} = (K_p K_d)^2 K_1 K_2 K_m$$

실 험

sodium amide에 의한 methylpropylketone과 ethylformate간의 반응으로 β-ketohexylaldehyde를 합성하여 질량 분광분석과 적외선 분광분석으로 화학적 구조를 확인하였다.

추출평형실험은 pH 2~10의 범위에서 금속이온농도 $1x10^{-3}$의 수용액과 추출제 농도 $0.2x10^{-2}$~$1x10^{-2}$mol/l의 클로로포름용액을 교반하여 평형에 도달한 다음, pH 및 금속농도를 측정함으로 행하였으며, 추출속도 실험은 4~7의 pH 범위에서 추출제의 농도를 $5x10^{-4}$~$2x10^{-3}$mol/l, 금속농도를 $5x10^{-5}$~$5x10^{-4}$mol/l로 하여 수상과 유기상의 접촉 계면적이 일정하게 유지되는 최대속도로 교반하였다. 흡광도, pH와 제평형상수간의 상관관계를 이용하여 추출제의 농도에 따른 흡광도의 측정치로부터 추출제의 수상-유기상간의 분배계수, 수상에서의 해리정수등 제평형상수를 결정하였다.

결 과

β-ketohexylaldehyde-Chloroform 계에 의한 금속추출에 관한 실험으로부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) methylpropylketone과 ethylformate로부터 sodium amide에 의하여 β-ketohexylaldehyde를 합성하고 화학구조를 확인하였다.

2) β-ketohexylaldehyde-$CHCl_3$계는 Cu의 효과적인 추출계로서 혼합금속계로부터 Cu를 효과적으로 선택추출할 수 있었다.

3) β-ketohexylaldehyde-$CHCl_3$계에 의한 Cu(II)의 추출평형 고찰로부터 총괄추출반응은 $2\overline{HR} + Cu^{2+} \rightleftarrows \overline{CuR_2} + 2H^+$로 표시되고 추출화학종은 Cu와 추출제의 비가 1:2인 CuR_2형으로 나타났다.

4) 합성한 β-ketohexylaldehyde의 분배계수 및 해리정수, Cu-킬레이트의 분배계수 및 안정도상수, 총괄추출평형상수등 추출관련 상수를 구하였다.

5) β-ketohexylaldehyde-$CHCl_3$계에 의한 Cu의 초기추출속도는 추출제 농도의 1승, Cu농도의 0.5승에 비례하고, 수소이온농도의 0.5승에 반비례한다.

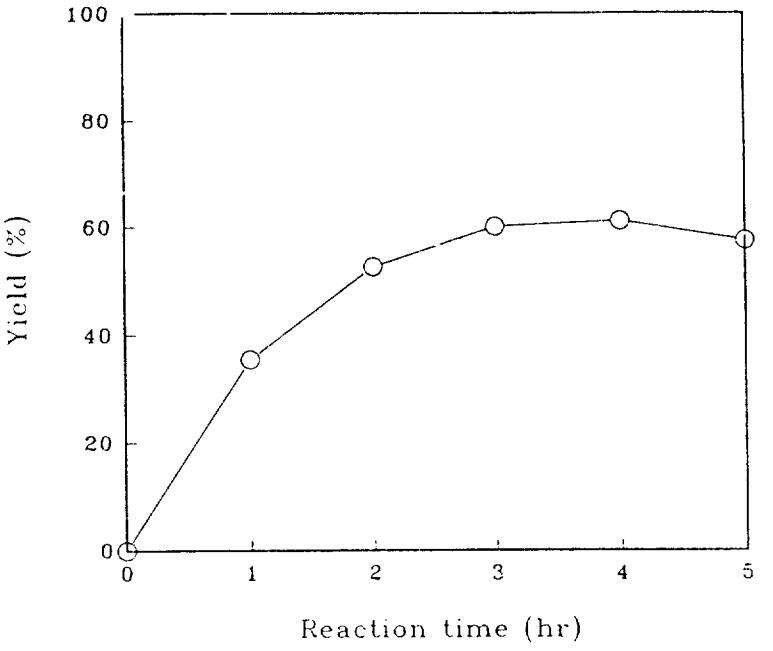

Fig. Reaction vs. yield of β-ketohexylaldehyde.

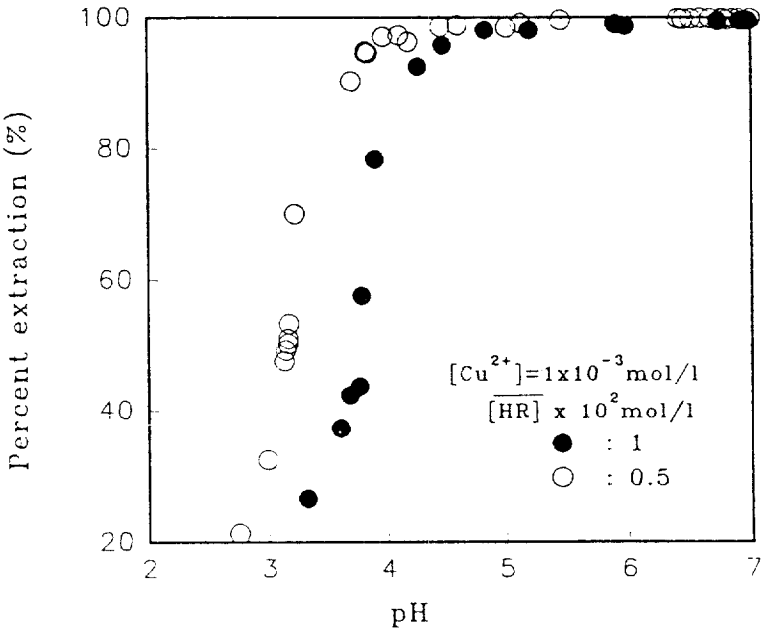

Fig. pH-effect on percent extraction of Cu by β-ketohexylaldehyde.

참 고 문 헌

(1) Y. Baba, M. Ohshima, K. Inoue : Bull. Chem. Soc. Japan, 59, 3829(1986).
(2) K. Kondo, H. Nishio, F. Nakashio : J. Chem. Eng. Japan, 22, 269(1989).
(3) Y. Sato, Y. Akiyoshi, K. Kondo : J. Chem. Eng. Japan, 22, 182(1989)
(4) M. Matsumoto, K. Kondo : J. Chem. Eng. Japan, 23, 35(1990).
(5) J. S. Oh, H. Freiser : An. Chem., 39, 295(1967).
(6) K. Kondo. H. Kawabata : J. Chem. Eng. Japan, 23, 228(1990).
(7) B.E.. McClellan, H. Freiser : An. Chem., 36, 2262(1964).
(8) J. Shibba, S. Nishimura : J. Japan Inst. Metals, 38, 847(1974).
(9) C.K. Lee, L..L. Tavlarides : Ind. Eng. Chem. Fundam., 25, 96(1986).
(10) A.W. Ashbrook : J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 3243(1972).
(11) A.W. Ashbrook : J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 1721(1972).
(12) M. Tanaka, N. Nakasuka : J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 2591(1969).
(13) W.J. Haffenden, G.J. Lawson : J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1133(1967).
(14) J.S. Preton : J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 441(1980)
(15) V. Rod, L. Strnadova : Chem. Eng. Journal, 21, 187 (1981)
(16) I. Komasawa, T. Otake : J. Chem. Eng., Japan, 13, 209 (1980)
(17) V. Rod, Z. Sir : Chem. Eng. Res. Des., 63, 89(1985)
(18) V. Rod, Z. Sir : Chem. Eng. Res. Des., 96, 89(1985)
(19) B.D. Pandey, V. Kumar. : Ind. Eng. Chem. Res., 28, 1664(1989)
(20) J.S. Preton, Z.B. Luklinska : J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 431(1986)