

Benzamidoxime에 의한 중금속의 추출특성

이 상 훈 · 윤 영 삼*

한국화학연구소 화학공정연구센터 · 국립환경연구원 금강 수질검사소
(1999년 2월 24일 접수)

Characteristics of Heavy Metal Extraction by Benzamidoxime

Sang-Hoon Lee and Young-Sam Yoon*

Chem. Process & Eng. Center, Korea Research Institute of Chemical Technology
Kum River Water Quality Research Laboratory, National Institute of Environmental Research
(Manuscript received 24 February, 1999)

The effects of benzamidoxime concentration, solvents and temperature on the degree of metal extraction were investigated to apply benzamidoxime to heavy metal extraction as chelating agent.

Benzamidoxime was synthesized from benzonitrile with hydroxylamine. The chemical structure of benzamidoxime was identified. The degree of heavy metal extraction was increased with increasing the concentration of benzamidoxime and decreasing the extraction temperature. Benzamidoxime was found to be an effective extractant for Cu-extraction by benzene or chloroform. The relationship between the thermodynamic overall equilibrium constant and absolute temperature was expressed as $\log K = -5.56 + 855T^{-1}$. Heat of extraction, ΔH° were calculated from overall equilibrium constants at various temperature and the extraction reaction by benzamidoxime was found to be exothermic.

Key word : Benzamidoxime, Heavy Metal Extraction, Solvents, Temperature, Equilibrium constants, Heat of Extraction

1. 서 론

두 액상 간의 평형 현상을 이용하여 목적 성분을 분리하는 액-액 추출은 용액상에 공존하는 혼합물로부터 목적 용질을 용매와 계면에서 반응하는 추출제를 사용하여 분리, 농축, 정제 및 회수하는 방법이다. 이 방법은 석유화학 공업에서의 이용을 시작으로 식물성 유지와 페니실린의 정제, 비철 금속의 습식 제련 및 우라늄, 플루토늄 등의 핵연료의 분리 정제에 이르기까지 널리 사용되고 있는 화학 공정이다.

사용하는 추출제의 종류에 따라 유기산에 의한 추출, 이온대 생성 추출, 킬레이트 생성 추출 등이 있으며, 킬레이트 추출이 수용액상으로부터 금속 분리에 매우 효과적인 방법이 된다. 킬레이트형 추출제로는 O·N 배위형의 hydroxyoxime, N·N 배위형의 dioxime, O·O 배위형의 diketone, N·S 배위형의 dithizone 등 여러 계열이 있다. Hydroxyoxime계와 diketone계는 효과적인 추출제로 연구 개발되어 여러 종류의 추출제가 실제 추출 공정에 응용되고 있으며, 이러한 킬레이트형 추출제에 의한 금속 추출에 관한 연구들은 다음과 같다.

금속 추출 속도의 결정 단계와 추출 메카니즘의 구명,¹⁾ benzamidoxime에 의한 Fe^{2+} , Cu^{2+} , UO_2^{2-} 의 킬레이

트에 관한 연구,²⁾ thenoyltrifluoroacetone에 의한 각종 금속의 킬레이트 생성 메카니즘과 추출 속도,³⁾ 회토류 원소의 추출에서 ammonium nitrate와 β -diketone의 협동 효과,⁴⁾ benzoylacetone에 의한 Cu 추출 평형 및 추출 속도,⁵⁾ Lix64N에 의한 Cu, Ni 킬레이트의 선택적 추출,⁶⁾ hydroxyoxime에 의한 Cu의 추출 속도론적 고찰,⁷⁾ 금속 추출에 있어서 상전이 촉진의 수학적 해석,⁸⁾ dicyclohexyl-18-crown-6와 알칼리 금속 이온과의 착화합물 생성반응에 관한 열역학적 연구⁹⁾ 등 여러 연구가 보고 되어 있다.

동일 탄소에 아민기와 옥심기를 가지고 있는 amidoxime은 화학 구조상 금속과 5원환의 킬레이트를 생성할 것으로 예상되므로 효과적인 킬레이트 추출제로 응용이 기대된다. 이러한 amidoxime은 금속 흡착제로서의 연구 개발이 활발히 진행되고 있으며, amidoxime 고분자에 의한 해수로부터 우라늄의 흡착 분리에 관한 연구, 우라늄의 선택적 분리에 관한 연구 등^{10,11)} 여러 연구 결과가 보고되고 있다.

그러나 아직 amidoxime의 추출제로서의 개발 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 amidoxime의 금속 킬레이트형 추출제로서의 응용 가능성을 검토하

기 위하여 다음과 같이 benzamidoxime을 합성하여 그 금속 추출 특성을 고찰하였다. Benzonitrile과 hydroxylamine 으로부터 benzamidoxime을 합성하여 화학 구조를 확인 하고 반응 온도, 반응 시간 등과 생성물 수율 관계에서 합성 최적 조건을 구하였다. 합성한 benzamidoxime을 추출제 로 사용하여 벤젠, 클로로포름, n-butylacetate, MIBK 등의 용매하에 Cu, Cd, Ni, Zn 등의 단독 금속계 와 혼합 금속계에서 추출 실험을 행하여, 추출에 대한 용매 효과, 추출율과 추출제 농도의 관계, 선택적 추출 특성 등을 고찰하였다. 또한 추출에 대한 온도 효과의 검토로부터 추출 반응열 ΔH° 를 구하여 추출 평형론적 고찰을 행하였다.

2. 이 론

2.1. 추출평형

킬레이트 추출제에 의한 2가 금속의 추출 과정은 다 음 Fig. 1과 같이 킬레이트제 HR과 금속 이온 M^{2+} 가 반응하여 킬레이트 MR_2 가 생성되어 유기 용매층으로 추출 된다.

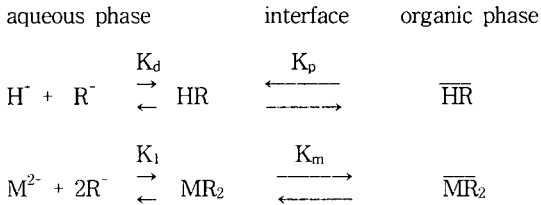


Fig. 1. Reaction scheme between metal and extractant.

Fig. 1의 각 단계의 반응과 평형상수 및 총괄 추출 반응과 총괄 평형 상수는 다음과 같다.

$$HR \xrightleftharpoons{K_p} \overline{HR}, \quad K_p = \frac{[\overline{HR}]}{[HR]} \quad (1)$$

$$HR \xrightleftharpoons{K_d} H^+ + R^-, \quad K_d = \frac{[H^+][R^-]}{[HR]} \quad (2)$$

$$M^{2+} + 2R^- \xrightleftharpoons{K_1} MR_2, \quad K_1 = \frac{[MR_2]}{[M^{2+}][R^-]^2} \quad (3)$$

$$MR_2 \xrightleftharpoons{K_m} \overline{MR_2}, \quad K_m = \frac{[\overline{MR_2}]}{[MR_2]} \quad (4)$$

총괄 추출 평형상수 K_{ex} 는 식(1) - (4)로부터 다음과 같이 표시된다.

$$M^{2+} + 2\overline{HR} \xrightleftharpoons{K_{ex}} \overline{MR_2} + 2H^+, \quad K_{ex} = \frac{[\overline{MR_2}][H^+]^2}{[M^{2+}][\overline{HR}]^2} \quad (5)$$

여기서, []와 []는 각각 수용액 상과 유기상의 농도를 표시한다.

전체 금속 중 추출되는 금속의 추출율 E와 두 상간에 분배되는 금속의 분배비 D는 같은 부피의 수용액 상과 유기상으로 추출할 때 다음과 같이 된다.

$$E = \frac{\overline{C}_M}{\overline{C}_M + C_M} \quad (7)$$

$$D = \frac{\overline{C}_M}{C_M} \quad (8)$$

$$E = D/(D+1) \quad (9)$$

이 때 \overline{C}_M 과 C_M 는 유기상 및 수용액 상의 금속의 총농도 이다. 식(5)와 (8)에서 다음이 얻어진다.

$$D = K_{ex} \frac{[\overline{HR}]^2}{[H^+]^2} \quad (10)$$

$$\log D = \log K_{ex} + 2 \log [\overline{HR}] + 2pH \quad (11)$$

식(11)에서 log D 대 pH의 직선관계에서 K_{ex} 를 구할 수 있다.

2.2. 추출에 대한 온도의 영향

추출 평형에 취급되는 추출상수(K_{ex}), 반추출 pH($pH_{1/2}$), 분배상수(K_p, K_m) 등은 모두 평형상수이다. 평형상수 K와 표준 Gibbs 자유 에너지의 변화 ΔG° 간의 관계는 다음과 같다.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (12)$$

여기서, 평형상수 K는 온도만의 함수이며 K의 온도의 존성은 Van't Hoff 식으로 주어진다.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (13)$$

따라서 K는 다음과 같이 된다.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (14)$$

식(14)에서 평형상수의 대수값과 절대 온도의 역수간에는 직선관계가 있으며, 직선의 기울기로부터 ΔH° 가 구해진다. 발열의 반응 추출에서는 $\Delta H^\circ < 0$ 이므로 기울기가 양으로 되어 온도가 높을수록 평형상수는 낮아져서 추출율이 떨어질 것이다. 그러나, 흡열반응에서는 $\Delta H^\circ > 0$ 이므로 역으로 된다.

2.3. 전해질의 영향

매우 희박 용액의 계에서는 이상 용액으로 생각하여 활동도를 1로 둘 수 있으므로 평형상수들은 농도로서 표시할 수 있어 농도 평형 상수를 열역학적 평형 상수로 사용할 수 있다. 농도가 희박하지 않은 계에서는 평형상수들은 활동도로 표시해야 하므로 활동도가 필요하게 된다. 전해질의 농도가 변하면 용질의 활동도가 변한다. 일정한 이온강도에서 실험하는 경우는 측정된 농도 평형상수가 활동도로 표시한 열역학적 상수에 비례할 것이므로 농도 상수로 평형을 고찰할 수 있다. 그러나 이온강도가 다른 실험에서 얻는 농도 평형상수를 비교할 때는 활동

도 계수를 고려하여야 한다.

식(12)의 Gibbs 자유 에너지 변화 ΔG° 와 직접 관계가 있는 상수는 농도 평형상수 K_{ex} 가 아니라 활동도 α 로 표시한 열역학적 평형상수 K 이므로 총괄 추출반응(5)에 대한 K 는 다음과 같다.

$$K = \frac{\alpha_{MR} \cdot \alpha_H^2}{\alpha_M \cdot \alpha_{HR}^2} \quad (15)$$

농도와 활동도의 비로 정의되는 활동도 계수 γ 를 사용하면

$$\alpha_M = \gamma_M [M] \quad (16)$$

따라서, 열역학적 평형상수 K 는 다음과 같이 표시된다.

$$K = K_{ex} \frac{\gamma_{MR} \cdot \gamma_H^2}{\gamma_M \cdot \gamma_{HR}^2} \quad (17)$$

활동도 계수는 이온강도에 의존한다. 용액 중 이온의 전하를 Z , 그 농도를 C 라 하면 이온 강도 I 는 다음으로 계산된다.

$$I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i \quad (18)$$

25°C에서 이온 강도와 활동도 계수의 관계는 다음과 같다.¹²⁾

$$I < 0.02 \text{ 일 때, } -\log \gamma_i = \frac{1}{2} Z_i^2 \sqrt{I} \quad (19)$$

$$0.02 < I < 0.2 \text{ 일 때, } -\log \gamma_i = \frac{1}{2} Z_i^2 \sqrt{I} / (1 + A\sqrt{I}) \quad (20)$$

$$0.2 < I \text{ 일 때, } -\log \gamma_i = \frac{1}{2} Z_i^2 \sqrt{I} / (1 + A\sqrt{I}) + BI \quad (21)$$

여기서, A 는 $0.33 \times 10^8 a$ (a 는 이온 반경, cm)로서 근사적으로 $A=1$ 이며, B 는 이온에 따른 보정계수이다.

이상의 사실로부터 열역학적 평형상수 K 와 농도 평형상수 K_{ex} 는 다음과 같이 설명된다. 즉 활동도 계수는 이온 강도에 의존하므로 이온 강도가 일정하면 활동도 계수가 일정해져서, K_{ex} 는 K 에 비례하는 값이 된다. 식(17)에서 MR_2 와 HR 는 중성이고 유기상에 존재하므로 이온 강도의 영향을 받지 않는다. 따라서 K 에서 활동도 계수는 γ_H 와 γ_M 만 고려하면 된다.

3. 실험

3.1. 농도 측정

금속의 농도는 원자흡수분광기(Spectr AA-30, Varian)를 사용하여 Cu, Cd, Zn, Ni 등 금속 농도와 흡광도간에 직선 관계를 나타내는 검량선을 작성하여, 이 검량선과 시료의 흡광도로부터 시료 중의 금속 농도를 구하였다.

3.2. Benzamidoxime의 합성

킬레이트 추출제로서의 amidoxime의 특성을 검토하기 위하여 benzonitrile로부터 다음과 같이 benzamidoxime을 합성하였다.

1ℓ 삼구 플라스크에 온도계, 환류 냉각기와 분액 여두를 설치한 다음 증류수 120ml에 hydroxylamine염산염(Aldrich) 0.6몰을 용해하고 교반하면서 상온에서 NaHCO_3 0.6몰을 소량씩 첨가하여 중화하였다. 중화한 다음 benzonitrile 0.3몰을 에틸알콜 240ml에 녹인 용액을 분액 여두를 통하여 가하고, 일정 온도에서 일정 시간 가열하였다.

반응 생성물을 회전 진공 증발기에서 $\frac{1}{2}$ 정도로 신속히 농축하였다. 유기상을 분리하고 Na_2SO_4 를 가하여 건조한 다음 클로로포름에 용해시킨 뒤 불용 부분을 제거하고, 감압 증발시켜 백색의 결정을 얻었으며, 30°C에서 건조한 다음, 평량하여 수율을 구하였다.

정제된 생성물의 화학 구조를 확인하기 위하여 유기 원소 분석장치(Carlo Erba, EA 1108.)로 원소분석을 하였으며, 질량분광기(Hewlett Packard, HP 5970B)로 질량분광 분석을 하였으며, 그 분석 결과를 Table 1과 Fig. 2에 표시하였다. 합성 최적 조건을 구하기 위하여 반응물들의 몰비는 위와 같이 일정히 하고 몇 가지 반응 시간, 반응 온도에서 합성하였으며, 반응 시간 및 반응 온도에 따른 생성물의 수율을 Fig. 3과 Fig. 4에 표시하였다.

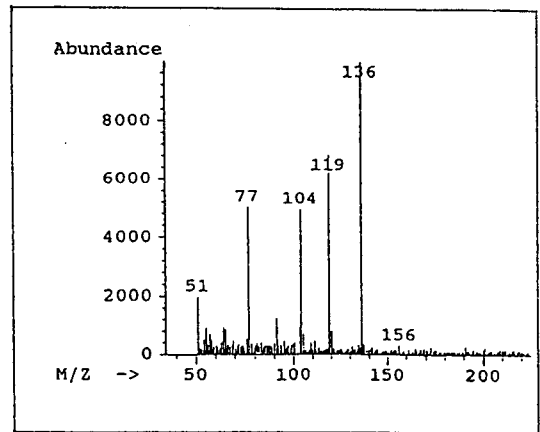


Fig. 2. Mass spectra of benzamidoxime.

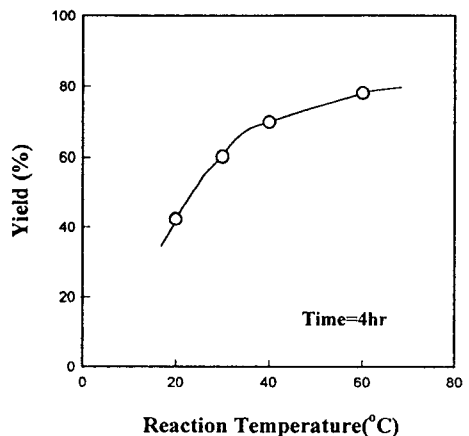


Fig. 3. Effect of reaction temperature on benzamidoxime synthesis.

3.3. 추출실험

합성한 benzamidoxime의 금속 추출제로서의 응용 가능성을 검토하기 위하여 용제로 벤젠, 클로로포름, methylisobutylketone(MIBK), n-butylacetate(BTA) 등을 사용하여 Cu, Cd, Ni, Zn 등의 단독 금속계 및 혼합 금속계

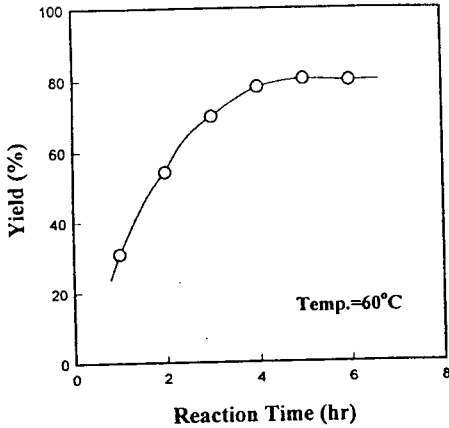


Fig. 4. Effect of reaction time on benzamidoxime synthesis.

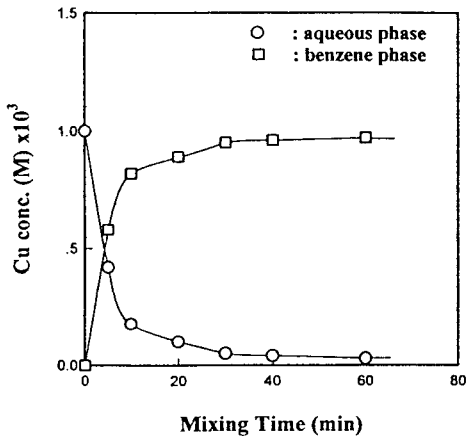


Fig. 5. Mixing time for extraction equilibrium.

에 대하여 다음과 같이 추출 실험을 행하였다.

추출 평형에 도달하는 시간을 구하기 위하여 benzamidoxime $1 \times 10^{-2} \text{M}$ 의 벤젠 용액 50ml와 Cu $1 \times 10^{-3} \text{M}$ 의 수용액 50ml를 pH 6에서 자석 교반기로 맹렬히 교반하여 추출한 결과 Fig. 5와 같이 교반 시간 30분에서 거의 평형에 도달하였다. 따라서 추출 실험에서는 교반이 충분하도록 교반 시간을 2시간으로 하였다. 각종 농도의 benzamidoxime의 벤젠, 클로로포름, MIBK 및 BTA용액 50ml와 각종 pH의 Cu, Ni, Cd 및 Zn수용액 50ml를 일정 온도에서 2시간 교반 추출한 다음 원심분리기로 두 상을 분리하여 수용액상과 유기상의 금속 농도를 측정하였다. 유기상의 금속 농도는 1N 염산 수용액으로 역추출하여 수상을 분리한 다음 수상의 금속 농도 측정으로 구하였다. 실험 농도 범위는 benzamidoxime농도 $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{M}$, 금속 농도 $2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \text{M}$ 에서, pH는 5.4~6.0 범위에서 실험하였다.

대표적인 결과를 단독계는 Fig. 6에 나타내었으며, 혼합계는 Fig. 7과 Table 2에 표시하였다. 추출에 미치는 온도의 영향을 검토하기 위하여 20, 25, 30, 40 및 50°C에

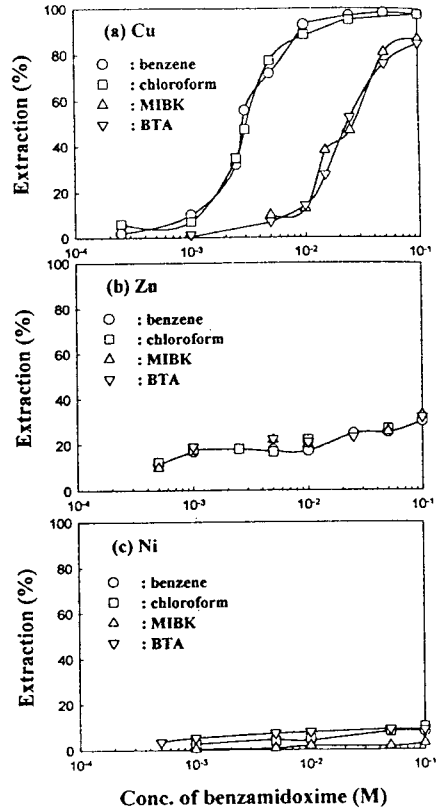


Fig. 6. Effect of solvents on extraction of Cu(a), Zn(b) and Ni(c).

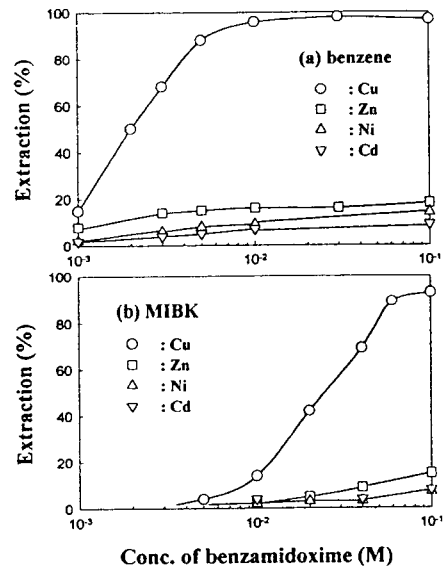


Fig. 7. Extraction of mixed metal system with benzene(a) and MIBK(b).

서 Cu에 대하여 벤젠을 사용하여 실험을 행하였으며, 대

표적으로 초기의 benzamidoxime 농도 4×10^{-3} , 1×10^{-3} M에 대한 실험 결과를 Fig. 8에 표시하였다.

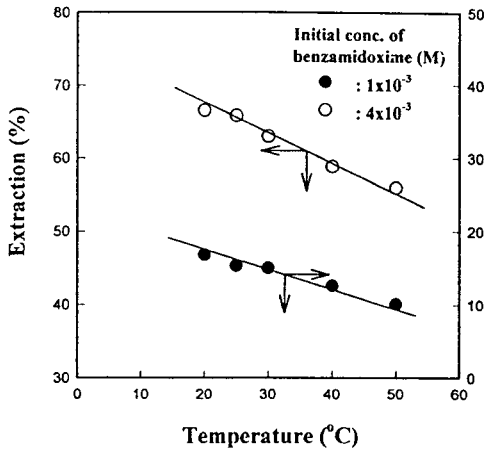


Fig. 8. Effect of temperature on Cu-extraction.

4. 결과 및 고찰

4.1. Benzamidoxime 합성과 화학구조

Amidoxime의 금속 추출제로서의 응용 개발을 목적으로 benzonitrile과 hydroxylamine으로부터 benzamidoxime을 합성하였다. 합성물의 화학 구조를 확인하기 위하여 유기원소 분석과 질량분광 분석한 결과, 합성 생성물의 조성이 benzamidoxime의 조성 과 잘 일치하고 있다(Table 1). 질량분광 분석의 결과는 Fig. 2와 같으며, 77의 선은 C_6H_5- (화학식량 77), 104의 선은 $C_6H_5CH=N-$ (화학식량 104), 119의 선은 $C_6H_5CNH_2=N-$ (화학식량 119), 136의 선은 $C_6H_5CNH_2=N-OH$ (화학식량 136)을 표시하므로 benzamidoxime의 화학식 $C_6H_5CNH_2=N-OH$ 로 추정할 수 있다. 최적 합성 조건은 Fig. 3과 4에서처럼 반응 온도 60°C, 반응 시간 4시간이며, 수율은 benzonitrile에 대하여 78%이었다.

Table 1. Elemental analysis of benzamidoxime

Element	Theoretical weight %	Measured weight %
C	61.7	61.6
H	5.9	5.6
N	20.6	20.8
O	11.8	12.0
total	100	100

4.2. 금속추출

Benzamidoxime의 킬레이트형 추출제로서의 응용성을 검토하기 위하여 Cu, Ni, Cd, Zn 등의 금속 단독계 및 혼합계에 대하여 각종 유기용매를 용제로 사용하여 추출 실험한 결과는 Table 2와 Fig. 6 및 7과 같다. 단독 금속계의 경우 Fig. 6(a)에서 Cu는 벤젠과 클로로포름으로 매우 효과적으로 추출되어 98% 이상 분리되었으나, MIBK

와 BTA는 추출율이 떨어지며 추출제의 농도도 벤젠이나 클로로포름에서보다 10배 이상 필요하였다. Zn에 관해서는 Fig. 6(b)에서처럼 4종의 용매가 모두 추출율이 낮아 35% 이하였고, Ni에 대해서는 Fig. 6(c)에서처럼 용매에 따라 차이는 있지만 Zn보다 더 추출율이 낮아 10% 이하였다. Cd도 Ni처럼 추출율이 매우 낮았다. 따라서, benzamidoxime은 Cu에 대하여 벤젠 또는 클로로포름을 용매로 사용할 때 매우 효과적인 추출제로 응용이 기대된다. 각 금속의 농도를 1×10^{-3} M로 혼합한 혼합 금속계를 벤젠과 클로로포름으로 추출한 결과 Table 2와 Fig. 7(a)에서처럼 다른 금속에 비해 Cu가 선택적으로 95% 이상 추출되었다. 또한, Table 2와 Fig. 7(b)에서처럼 MIBK로서도 Cu가 선택적으로 분리되지만 벤젠의 경우에서와 같이 높은 추출율을 얻기 위해서는 추출제가 10배 이상 필요하였다. 따라서, 혼합 금속계에서도 벤젠과 클로로포름이 Cu 추출의 효과적인 용제로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

단독 및 혼합 금속계에서 Cu의 추출율이 높은 것은 2가의 Cu이온이 다른 금속들에 비해 이온 반경은 작은 반면 이온화 에너지가 커서 해리된 추출제 배위자(ligand)와의 결합 즉, 킬레이트의 생성이 용이하기 때문으로 생각된다. 또한 Table 2의 용매 중 벤젠 또는 클로로포름을 사용한 경우 MIBK나 BTA에 비해 낮은 추출제 농도에서 높은 추출율을 나타내는 것은 추출제의 분배비가 상대적으로 크기 때문으로 생각된다.¹³⁾

Table 2. Extraction of mixed metal system

Solvent	Extraction %			
	Cu	Zn	Ni	Cd
Benzene	96.4	17.9	7.5	8.5
Chloroform	94.9	3.4	1.6	2.9
MIBK	15.1	0.5	4.5	2.3
Butylacetate	13.2	9.5	0.1	2.4

pH = 5.4~6.0, amidoxime conc. = 1×10^{-2} M

4.3. 온도의 영향

추출율에 미치는 온도의 영향을 검토하기 위하여 몇 가지 온도에서 benzene을 사용하여 초기 benzamidoxime 농도를 바꾸어 Cu를 추출하였다. 각 화학종의 농도와 추출율을 구한 대표적 결과를 Table 3과 Fig. 8에 표시하였다. Fig. 8에서 추출 온도가 낮을수록 추출율이 증가하고 있다. 총괄 추출 평형상수 K_{ex} 를 알면 식(11)로부터 추출비 D를 구할 수 있고, 추출비 D와 식(9)로 추출율을 알 수 있다. 따라서 온도에 따른 K_{ex} 관계를 알면 추출 온도에 따른 추출율을 구할 수 있다. 20°C, 30°C, 40°C, 50°C에서 평형 추출한 다음 수용액상과 유기상의 Cu 농도를 측정하고, 유기상의 추출제의 농도는 물질 수지로부터 수소이온 농도는 pH로부터 구하였다. 이들 값을 사용하여 식(5)로부터 농도 평형상수 K_{ex} 를 계산하여 Table 3과 4에 표시하였다. $\log K_{ex}$ 와 $1/T$ 의 관계는 Fig. 9와 같

이 직선관계가 잘 성립하여 다음으로 표시되었다.

$$\log K_{ex} = -5.79 + 855T^{-1} \quad (22)$$

Table 3. Equilibrium concentration of chemical species at 30°C

$[Cu^{2+}]_{eq}$ (M) $\times 10^3$	$[MR_2]_{eq}$ (M) $\times 10^3$	$[HR]_{eq}$ (M) $\times 10^3$	pH	Extraction %	$K_{ex}\times 10^5$
0.139	0.661	4.68	5.45	82.6	2.7
0.289	0.511	2.98	5.42	63.9	2.9
0.517	0.283	1.44	5.45	35.4	3.2
0.683	0.117	0.77	5.50	14.6	2.9

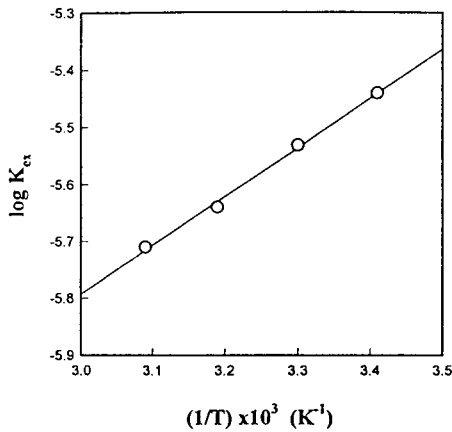


Fig. 9. Relationship between concentration equilibrium constant and temperature.

4.4. 열역학적 파라미터

식(12)와 (13)의 평형상수는 매우 희박한 계에서 이상적인 거동을 하므로 농도 평형상수와 같으나 엄밀히는 열역학적 평형상수로서 활동도로 표시되는 평형상수이다. 추출 반응열 ΔH° 를 구하기 위하여 열역학적 평형상수 K 를 다음과 같이 계산하였다.

식(17)에서 MR와 HR는 유기상에 존재하므로 이온 강도에 영향을 받지 않아 식(14)는 다음과 같이 된다.

$$K = K_{ex} \frac{\gamma_H^2}{\gamma_{Cu}} \quad (23)$$

모든 평형추출 실험에서 이온 강도가 일정하도록 0.1M의 NaCl 수용액을 사용하였으므로 다른 모든 이온 종들의 농도는 Na^+ 와 Cl^- 이온의 농도에 비해 무시된다. 따라서 이온 강도는 Na^+ 와 Cl^- 이온만으로 계산할 수 있으므로 $I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i = \frac{1}{2} [(1^2)(0.1) + (1^2)(0.1)] = 0.1$ 로 된다. 또 $I=0.1$ 이므로 식(20)에서 A를 근사적으로 1로 하고 γ_H 와 γ_{Cu} 를 구하면 각각 0.759와 0.331로 되어 K 는 다음과 같이 된다.

$$K = K_{ex} \frac{\gamma_H^2}{\gamma_{Cu}} = 1.74K_{ex} \quad (24)$$

20°C, 30°C, 40°C, 50°C때의 K_{ex} 로부터 K 를 구하여 Table 4에 표시하였다. 식(11)에 따라 $\log K$ 대 $1/T$ 를 도시한 결과 Fig. 10과 같이 직선 관계가 잘 성립하였

며, 그 직선의 기울기로부터 ΔH° 를 구한 결과, -3885 cal/mol이었으며, 이 값으로부터 benzamidoxime의 Cu의 추출 반응은 발열임을 알 수 있다. K와 T의 관계는 Fig. 10의 직선으로부터 다음과 같이 표시된다.

$$\log K = -5.56 + 855T^{-1} \quad (25)$$

Table 4. Equilibrium constants for Cu-extraction by benzamidoxime-benzene

Temperature(K)	293	303	313	323
Concentration Equilibrium Constant(K_{ex})	3.65×10^{-6}	2.93×10^{-6}	2.31×10^{-6}	1.95×10^{-6}
Thermodynamic Equilibrium Constant(K)	6.35×10^{-6}	5.10×10^{-6}	4.02×10^{-6}	3.39×10^{-6}

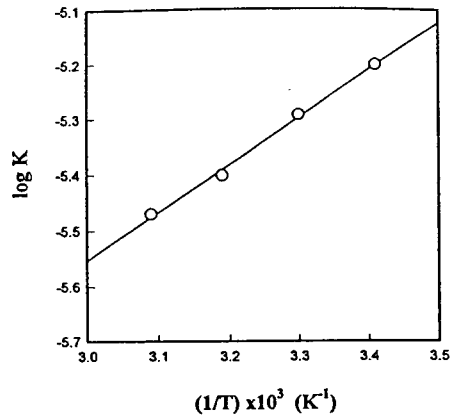


Fig. 10. Relationship between thermodynamic equilibrium constant and temperature.

5. 결론

Benzamidoxime의 금속 추출제로서의 응용성을 검토하기 위하여 benzonitrile로부터 benzamidoxime을 합성하고, 이를 추출제로 사용하여 Cu, Ni, Cd, Zn 등의 중금속을 유기 용매로 추출하여 얻은 결과를 종합하면 다음과 같다.

1) Benzamidoxime의 최적 합성 반응 온도와 시간은 60°C, 4시간으로서 수율은 benzonitrile에 대하여 78%이었다.

2) Benzamidoxime의 농도 증가에 따라 추출율이 증가하였으며 Zn, Cd, Ni 등의 금속에 비해 Cu의 추출율은 급격하게 증가함을 알 수 있었다. 특히 혼합 금속계로부터 Cu의 선택성이 매우 높아 Cu의 효과적인 추출제로서 응용이 기대되며, 이는 이온 반경과 이온화 에너지로 설명된다.

3) Cu 추출시 사용된 유기 용매 가운데 n-butylacetate와 methylisobutylketone에 비해 상대적으로 benzamidoxime의 분배비가 큰 벤젠과 클로로포름이 추출율이 높아 효

과적이었다.

4) Benzamidoxime - 벤젠에 의한 Cu추출에서 추출율은 온도가 감소함에 따라 증가하였으며, 이는 발열 반응으로 설명되어진다. 이 때, 총괄 추출 평형상수 K와 추출 반응열은 다음과 같다.

$$\log K = -5.56 + 855T^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ} = -3885 \text{ cal/mol}$$

참 고 문 헌

- 1) Harada, M., Y. Miyake and Y. Kagahara, 1989, Kinetic mechanism of metal extraction with hydroxyoxime, J. Chem. Eng. Japan, 22, 168-175.
- 2) Manoussakis, G. and T. Kouimtzis, 1969, Study on complexes of Fe^{2+} , Cu^{2+} and UO_2^{2+} with benzanilidoxime, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 3851-3854.
- 3) Jeffe, M. R., D. P. Fay, M. Cefola and N. Sutin, 1971, Kinetics and mechanism of formation of the monothenoiltrifluoroacetone complexes of nickel(II), cobalt(II), copper(II) and iron(III), J. Am. Chem. Soc., 93, 2878-2886.
- 4) Komasaawa, I. and M. Miyamura, 1991, Synergistic extraction of rare-earth elements by tri-n-octylmethylammonium nitrate and β -diketone, J. Chem. Eng. Japan, 24, 306-311.
- 5) Harada, M., M. Mori, M. Adachi and W. Eguchi, 1983, Kinetics of copper extraction by benzoylacetone, J. Chem. Eng. Japan, 16, 193-202.
- 6) Agarwal, J. C. and N. Beecher, 1979, Selective stripping of nickel from a copper-nickel loaded LIX64N, AIChE. Symposium, 76, 35-40.
- 7) Rod, V., L. Strnadova, V. Hancil and Z. Sir, 1981, Kinetic of metal extraction by chelate formation - part II, Chem. Eng. Journal, 21, 187-193.
- 8) Rod, V., Z. Sir and A. Gruberova, 1985, Phase transfer enhancement in metal extraction, Chem. Eng. Res. Des., 63, 89-95.
- 9) Izatt, R. M., D. P. Nelson and J. H. Rytting, 1971, A calorimeter study of interaction in aqueous solution of several uni and bivalent metal ions with the cyclic polyether dicyclohexyl-18-crown-6, J. Am. Chem. Soc., 93, 1619-1623.
- 10) Hirotsu, T., S. Katoh and K. Sugasaka, 1987, Adsorption of uranium on cross-linked amidoxime polymer from seawater, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 1970-1977.
- 11) Hirotsu, T., S. Katoh and K. Sugasaka, 1987, Selective elution of uranium from amidoxime polymer, Sep. Sci. Tech., 22, 1725-1736.
- 12) Stumm, W. and J. J. Morgan, 1981, Aquatic Chemistry, John Wiley & Sons, 83pp.
- 13) Petrucci, R. H. and W. S. Harwood, 1993, General Chemistry, Macmillan, 245pp.
- 14) Pandey, B. D. and V. Kumar, 1989, Extraction of nickel and copper from the ammoniacal leach solution of sea nodules by LIX64N, Ind. Eng. Chem. Res., 28, 1664-1669.
- 15) Baba, Y. and K. Inoue, 1990, Solvent extraction of palladium(II) with nonchelating oximes with different alkyl chain lengths, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 2111-2118.
- 16) Halwaches, W. and K. Schugerl, 1983, Investigation of reactive extraction on single droplets, Chem. Eng. Sci., 38, 1073-1084.
- 17) Barile, R. C. and M. Cefola, 1966, The effect of solvent on the rate of formation of monoacetylacetonatocopper(II) iron, J. Phy. Chem., 70, 1358-1364.