

## 염산과 아세톤의 혼합용매를 이용한 Dowex21K XLT 수지에 흡착된 금과 구리-시안 착화합물의 탈착 특성

전 중\*

강릉원주대학교 생명화학공학과  
210-702 강원 강릉시 죽헌길 7

(2013년 9월 30일 접수; 2013년 11월 5일 수정본 접수; 2013년 11월 8일 채택)

## Desorption Characteristics for Previously Adsorbed Gold and Copper-Cyanide Complexes onto Dowex21K XLT Resin Using Mixed Solvent with HCl and Acetone

Choong Jeon\*

Department of Biochemical Engineering, Gangneung-Wonju National University  
Jukhen-gil 7, Gangneung-si, Gangwon 210-702, Korea

(Received for review September 30, 2013; Revision received November 5, 2013; Accepted November 8, 2013)

### 요 약

Dowex21K XLT 수지에 흡착된 금과 구리-시안 착화합물을 효과적으로 탈착시키기 위하여 쌍극성의 반 양성자성 용매의 일종인 아세톤을 염산과 섞은 혼합용매를 탈착제로 이용하였다. 염산과 아세톤의 혼합비율(부피비)이 7:3일 때 금-시안 착화합물의 탈착율은 약 94%로서 가장 높았으나 아세톤의 비율이 증가할수록 금-시안 착화합물의 탈착율은 감소하였다. 구리-시안 착화합물의 경우는 염산의 비율이 아세톤의 비율보다 상대적으로 높았을 때 거의 대부분을 탈착시켰으나 아세톤의 비율이 증가할수록 탈착율은 감소하였다. 또한, 0.6 M의 염산을 사용하였을 때(염산과 아세톤의 혼합비율은 7:3으로 고정) 금과 구리-시안 착화합물의 탈착율은 각각 94%와 100%였으며 더 높은 염산 농도를 사용하여도 금-시안 착화합물의 탈착율은 증가하지 않았다. 그리고 고체와 액체의 비(ratio of solid and liquid)가 1.0보다 작을 때는 금과 구리-시안 착화합물 모두 100%의 탈착율을 보여주었으나 1.0보다 클 때에는 금-시안 착화합물의 탈착율이 약 20~29%로서 아주 낮았다. 또한, 금과 구리-시안 착화합물에 대한 대부분의 탈착공정은 120분 내에 이루어졌다.

**주제어** : 탈착, 금-시안 착화합물, 구리-시안 착화합물, 염산과 아세톤의 혼합용매, Dowex21K XLT 수지

**Abstract** : To efficiently desorb gold and copper-cyanide complexes adsorbed onto Dowex21K XLT resin, the mixed solvent with HCl and acetone which is a kind of dipolar aprotic solvent was used as a desorbing agent. The desorption efficiency for gold-cyanide complex was the highest as about 94% when the mixing ratio of HCl and acetone based on volume was the 7:3, however, the value decreased as the ratio of acetone increased. In the case of copper-cyanide complex, most of them was desorbed when the amount of HCl was relatively higher than that of acetone, however, desorption efficiency decreased as the ratio of acetone increased. The desorption efficiency for gold and copper-cyanide complexes was the 94 and 100%, respectively at the 0.6 M of HCl with the 7 (HCl) : 3 (Acetone) of mixing ratio and desorption efficiency for gold-cyanide complex not increased any more even though higher HCl concentration was used. And the desorption efficiency for gold and copper-cyanide complexes was about 100% at the S/L ratio  $\leq$  1.0 whereas desorption efficiency for gold-cyanide complex was very low as about 20-29% at the S/L ratio  $>$  1.0. Also, most of desorption process for gold and copper-cyanide complexes was completed within 120 min.

**Keywords** : Desorption, Gold-cyanide complex, Copper-cyanide complex, Mixed solvent with HCl and acetone, Dowex21K XLT resin

### 1. 서 론

흡착공정이 끝난 후 사용한 흡착제의 표면에 존재하는 금속의 처리는 매우 중요하며 전체적으로 경제적인 공정의 설계를 하는데 매우 유용한 정보를 제공한다. 이러한 면에서 수용액이

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: metaljeon@gwnu.ac.kr

doi:10.7464/ksct.2013.19.4.487

나 폐수로부터의 금속 회수 공정에서 흡착제의 표면에 존재하는 금속의 효율적인 탈착공정은 흡착공정 못지않게 중요한 공정이다. 일반적으로 양이온을 가지는 금속의 탈착은 산에 의한 수소이온의 교환이나 에틸렌디아민테트라아세트산(ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA), 니트릴로트리아세트산(nitrilotriacetic acid, NTA)과 같은 킬레이팅제 그리고 NaCl이나 CaCl<sub>2</sub> 처럼 Na<sup>+</sup>나 Ca<sup>2+</sup>이온과의 양이온 교환에 의해서 이루어진다[1-3]. 또한, 탈착제의 선정은 사용되어진 흡착제와 흡착된 금속의 물성이나 특성에 의해서 정해지며 최적의 탈착제는 흡착제의 물성이나 구조의 변화 없이 흡착제의 표면에 존재하는 금속을 완전히 탈착시킬 수 있어야 하며 탈착 후 농축된 금속들은 전기화학이나 다른 여러 가지 기술들에 의해서 회수한다[4].

한편, 음이온을 가지는 금속을 탈착시킬 경우에는 염화이온과 같은 음이온 교환반응을 통해서 이루어질 수 있다. 일반적으로 흡착제의 표면에 흡착된 음이온 금속의 효율적인 탈착을 위하여 염화이온과 같은 음이온의 활동도 증가가 필요하기 때문에 쌍극성의 반양자성 용매가 이용되어지며 그 용매 내에서 염화이온과 같은 음이온은 산도가 증가하여 금속과의 복합체를 잘 형성할 수 있게 된다[5]. Harris et al.[6]은 이온교환수지에 흡착된 금 이온을 효과적으로 탈착시키기 위하여 아세톤과 희석된 염산의 혼합물을 탈착제로 사용하였으며 Rajasingam et al.[7]은 Purolite A-500에 흡착된 금 이온을 탈착시키기 위하여 아세톤, Dimethylsulfoxide, N-methyl-2-pyrrolidone 등을 물과 혼합한 용매를 탈착제로 사용하였다.

본 연구진은 음이온교환수지의 일종인 Dowex21K XLT 수지를 이용하여 실험수내에 포함된 금과 구리-시안의 착화합물을 효과적으로 흡착시킬 수 있음을 이미 보고하였다[8]. 지금까지 다양한 탈착제를 이용하여 여러 가지 양/음이온 금속들의 탈착에 대한 연구가 많이 수행되어졌지만 쌍극성의 반양자성 용매를 이용하여 Dowex 21K XLT 수지에 흡착된 금과 구리-시안 착화합물을 효과적으로 탈착시킨 연구는 없었다. 그래서 본 연구에서는 쌍극성의 반양자성 용매의 일종인 아세톤을 염산과 섞은 혼합용매를 탈착제로 이용하여 다양한 실험조건하에서 금과 구리-시안 착화합물에 대한 탈착특성을 조사하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

Dowex21K XLT 수지에 금과 구리-시안 착화합물을 흡착시켰을 때, 흡착능은 각각 32.0 mg/g과 2.0 mg/g이었다[8]. 본 실험에 사용되어진 모든 시약은 분석용 등급(Sigma Aldrich, U.S.A)이며 Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, U.S.A)로부터 나오는 3차 증류수를 이용하여 모든 용액을 제조하였다.

탈착실험을 수행하기 위하여 금과 구리-시안 착화합물이 흡착된 Dowex21K XLT 수지를 100 mL의 탈착제가 있는 플라스크에 투입하였다. 탈착제로는 염산과 아세톤의 혼합용매를 이용하였으며 탈착율을 비교하기 위해서 염산, 질산, EDTA, NTA와 NaCl의 단일용매도 사용하였다. 금과 구리-시안 착화합물이 흡착된 흡착제와 탈착용매의 혼합물은 250 rpm의 속도와 25 °C의 온도로 유지된 회전교반 인큐베이터(Rotary shaking incubator, JEIO TECH, SI-600R, Korea)내에서 24시간 동안

반응하게 하였다. 일반적으로 탈착공정에서의 24시간은 평형에 이르게 하는데 충분한 시간이다. 탈착공정이 평형에 이르렀을 때 4,000 rpm의 속도를 가지는 원심분리기(Gyrozen, Gyro 1236 MG, Korea)를 이용하여 흡착제를 분리한 후, 상등액에 존재하는 금과 구리-시안 착화합물의 농도를 원소흡수 분광기(Atomic Absorption Spectroscopy, Perkin-Elmer A Analyst 100/A Analyst 700, U.S.A)를 이용하여 분석하였다. 각각의 금속이온에 대한 탈착율(%)은 아래의 식에 의해서 계산되어졌다[9].

$$\text{탈착율(\%)} = \frac{\text{탈착제내에 포함된 금속의 양(mg)}}{\text{흡착제에 흡착되어 있는 금속의 양(mg)}} \times 100\%$$

염산과 아세톤의 혼합용매를 이용한 실험에서는 금과 구리-시안 착화합물의 탈착율에 대한 염산과 아세톤의 부피비의 영향에 대한 실험을 수행하였으며 염산의 농도에 따른 각각의 금속이온에 대한 탈착율의 영향도 조사하였다. 또한, 투입된 흡착제의 양에 대한 탈착제의 부피비로 정의되는 S/L비가 탈착율에 미치는 영향에 대해서도 실험하였으며 탈착시간에 대한 영향도 조사하였다.

본 연구에서 수행되어진 모든 실험은 3번 반복하였으며 제시된 실험결과를 평균값이다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 다양한 탈착제를 이용한 금과 구리-시안 착화합물의 탈착율 특성

Dowex21K XLT 수지에 흡착된 금과 구리-시안 착화합물을 탈착시키기 위하여 염산, 질산, EDTA, NTA, NaCl 등의 단일용매에 대한 탈착율을 먼저 조사하였다. 모든 탈착제의 농도는 1.0 M로 동일하게 하였으며 S/L비는 1.0으로 하였다. Figure 1에서 보듯이 5가지 탈착제 모두에 대하여 금-시안 착화합물의 탈착율은 20% 이하로 매우 낮은 반면에 구리-시안 착화합

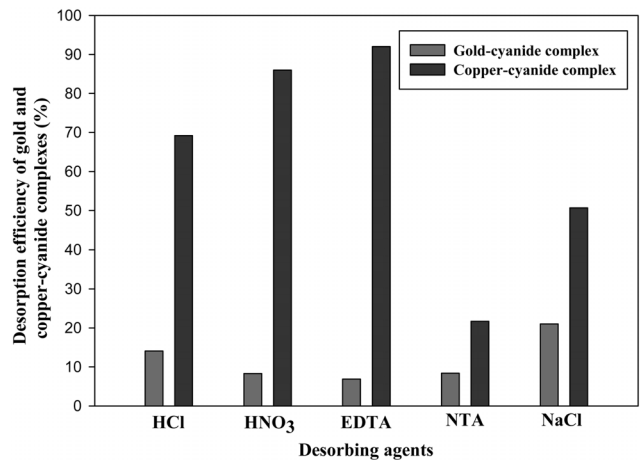
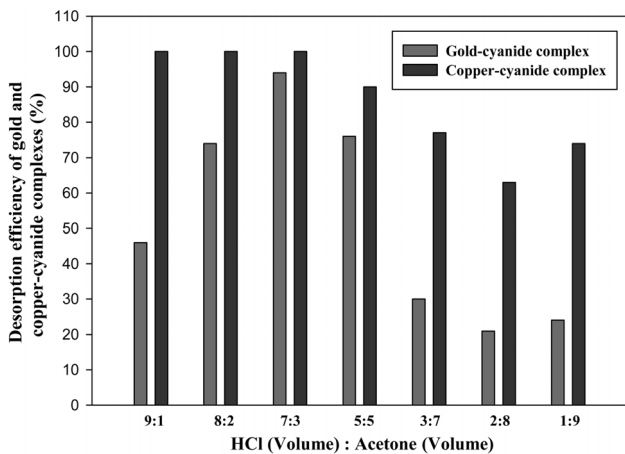


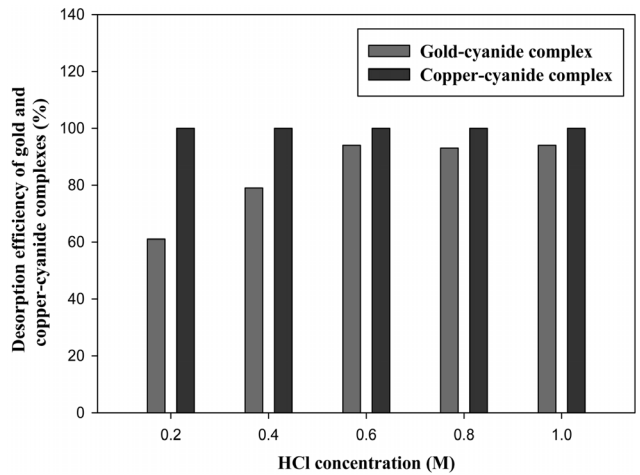
Figure 1. Desorption efficiency of gold and copper-cyanide complexes for various desorbing agents (Working volume : 100 mL, S/L ratio : 1.0 mg/mL, Concentration of desorbing agents : 1.0 M).

물의 탈착율은 상대적으로 매우 높았다. 결과로부터 실험에 사용되었던 단일용매의 탈착제 만으로는 금-시안 착화합물에 대한 높은 탈착율을 얻기가 어려웠다.

금-시안 착화합물에 대한 탈착율을 증가시키기 위하여 쌍극성의 반 양자성 용매의 일종인 염산과 아세톤의 혼합 용매를 사용하였다. Figure 2는 염산과 아세톤의 비율(부피비)을 다르게 한 혼합용매를 탈착제로 이용하였을 때 금과 구리-시안 착화합물의 탈착율에 미치는 영향을 보여주고 있다. 결과에서 나타나듯이, 아세톤의 양이 증가할수록 금-시안 착화합물의 탈착율이 증가하였으며 염산과 아세톤의 혼합비율이 7:3일 때 금-시안 착화합물에 대한 탈착율은 94%로서 가장 높았다. 이 결과는 쌍극성의 반 양자성 용매인 아세톤을 사용하기 전의 순수한 염산만을 사용했을 때의 탈착율인 14%에 비해서 약 80% 증가한 결과이다. Jayasinghe et al.[5]은 음이온교환수지에 흡착된 금속이온은 쌍극성의 반 양자성 용매 내에서 염화이온의 산도가 증가되어지며 금속-염화 착화합물의 형성을 촉진시킴으로써 효율적인 탈착이 가능하다고 보고하였다[5]. Lee et al.[10]은 아세톤과 1.0 M의 염산 혼합 용매를 이용하여 Amberlite XAD-7HP 등의 음이온교환수지에 흡착된 금 이온의 탈착율을 증가시켰다고 보고하였다. 그러나 염산과 아세톤의 비율이 5:5일 때부터는 금-시안 착화합물의 탈착율이 다시 감소하였으며 이것은 주 탈착제로서 작용하는 염산의 양이 아세톤의 양에 비해서 상대적으로 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 아세톤에 비해서 염산의 양이 상대적으로 작아짐으로써 쌍극성의 반 양자성 용매 역할을 하는 아세톤 용매 내에서 염화이온의 양이 상대적으로 작아지기 때문에 금-Cl의 착화합물 형성도 상대적으로 작아지게 됨으로써 탈착율도 감소하게 된다. 구리-시안 착화합물의 경우에도 염산과 아세톤의 비율이 같을 때부터 탈착율이 감소하였다. 위의 실험결과로부터 금과 구리-시안 착화합물에 대하여 각각 94%와 100%의 탈착율을 보이는 7:3(염산 : 아세톤)의 부피비를 최적의 혼합비율로 선정하였다.



**Figure 2.** Desorption efficiency of gold and copper-cyanide complexes from the loaded resin using varying mixture concentrations of hydrochloric acid and acetone (Working vol. : 100 mL, S/L ratio : 1.0 mg/mL, Concentration of hydrochloric acid : 1.0 M).



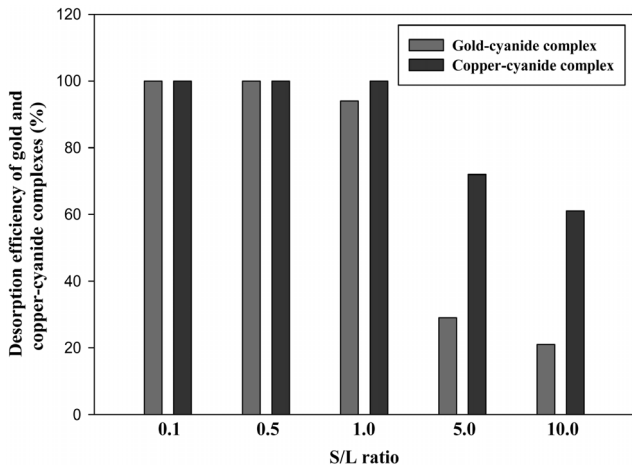
**Figure 3.** Effect of HCl concentration on desorption efficiency of gold and copper-cyanide complexes using mixed solvent of HCl and acetone (HCl : Acetone = 7:3, S/L ratio : 1.0 mg/mL).

### 3.2. 혼합용매 내에서 염산의 농도에 따른 탈착율의 영향

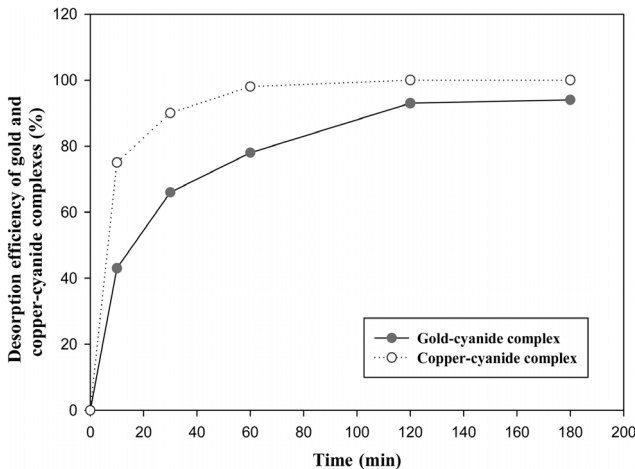
본 연구에서는 최적의 탈착율을 보이는 염산과 아세톤의 혼합비(부피비)를 7:3으로 고정한 후, 염산의 농도를 변화시키면서 금과 구리-시안 착화합물의 탈착율을 조사하였다. 실험결과는 Figure 3에 나타나 있으며 0.6 M의 염산농도를 이용하였을 때 금과 구리-시안 착화합물의 탈착율은 각각 94%와 100%였다. 또한, 0.8 M과 1.0 M의 높은 염산 농도가 이용되었음에도 불구하고 금-시안 착화합물의 탈착율은 더 이상 증가하지 않았다. 그래서 아세톤과 함께 혼합되어지는 염산의 최적의 농도는 0.6 M로 정하였다.

### 3.3. 혼합용매를 사용하였을 때 S/L비에 대한 탈착율의 영향

S/L비는 투입된 흡착제의 양에 대한 탈착제의 부피비로 정의되며 회분식 공정에서 매우 중요한 공정변수이다. 다양한 S/L비에 대한 금과 구리-시안 착화합물의 탈착율을 조사하였다. Dowex21K XLT 수지에 흡착된 금과 구리-시안 착화합물을 S/L비를 다르게 하여 탈착율을 조사하였을 때 Figure 4에 나타난 것처럼 S/L비가 1.0보다 작을 때는 금과 구리-시안 착화합물 모두 100%의 탈착율을 보여주었으나 1.0보다 클 때에는 금-시안 착화합물의 탈착율이 약 20~29%로서 아주 낮은 탈착율을 보여주었다. 그 이유는 상대적으로 투입된 흡착제의 양이 탈착제의 부피보다 많아지기 때문이다. 일반적으로 S/L비의 값이 작아질수록 탈착율은 증가하는 것으로 보고되어지고 있다[11]. 경제성 면에서 볼 때, S/L비에 대한 최적의 값은 존재하며 실제 공정에 적용하기 위해서는 초기 금속 농도에 대한 탈착제내의 금속농도비로서 정의되어지는 농축인자가 동시에 고려되어야 한다. 본 연구에서는 최적의 S/L비로서 금과 구리-시안 착화합물의 탈착율이 각각 94%와 100%인 1.0으로 정하였다.



**Figure 4.** Effect of S/L ratio on desorption efficiency of gold and copper-cyanide complexes using mixed solvent of HCl and acetone (HCl : acetone = 7:3, HCl concentration : 0.6 M).



**Figure 5.** Desorption efficiency of gold and copper-cyanide complexes with time using mixed solvent of HCl and acetone (HCl : acetone = 7:3, HCl concentration : 0.6 M, S/L ratio : 1.0, Working volume : 100 mL).

### 3.4. 혼합용매를 사용하였을 때 탈착시간에 따른 탈착율의 영향

염산과 아세톤을 7:3의 혼합비율로 섞은 혼합용매(염산의 농도는 0.6 M)를 사용하여 시간에 따른 금과 구리-시안 착화합물의 탈착율을 각각 조사하였다. 두 금속 모두, 대부분의 탈착은 120분 내에 이루어졌다. 이 결과는 Dowex21K XLT 수지에 흡착된 금과 구리-시안 착화합물의 탈착이 매우 빠르게 진행됨을 보여주며, 일반적으로 흡착제에 흡착된 금속이온들은 약 3시간 내에 빨리 탈착되어진다고 보고되어지고 있다[12].

## 4. 결론

Dowex21K XLT 수지에 흡착된 금과 구리-시안 착화합물

을 효과적으로 탈착시키기 위하여 쌍극성의 반 양성자성 용매의 일종인 아세톤을 염산과 섞은 혼합용매를 탈착제로 이용하였다. 염산과 아세톤의 혼합비율(부피비)이 7:3일 때 금-시안 착화합물의 탈착율은 약 94%로서 가장 높았으며 구리-시안 착화합물의 경우는 염산의 비율이 아세톤의 비율보다 상대적으로 높았을 때 거의 대부분을 탈착시켰다. 또한, 혼합용매 내의 염산의 최적의 농도는 0.6 M이었으며 금과 구리-시안 착화합물의 탈착율은 각각 94%와 100%였다. 그리고 경제성을 고려하였을 때 최적의 S/L비는 1.0이었다. 또한, 금과 구리-시안 착화합물에 대한 대부분의 탈착공정은 120분 내에 이루어졌다.

## 감사

본 연구는 2013년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(과제번호 : 2010501010002A).

## 참고문헌

1. Beolchini, F., Pagnanelli, F., Toro, L., and Veglio, F., "Biosorption of Copper by Sphaerotilus Natans Immobilised in Polysulfone Matrix: Equilibrium and Kinetic Analysis," *Hydrometallurgy*, **70**, 101-112 (2003).
2. Sekhar, K. C., Kamala, C. T., Chary, N. S., Sastry, A. R. K., Rao, T. N., and Vairamani, M., "Removal of Lead from Aqueous Solutions Using an Immobilized Biomaterial Derived from a Plant Biomass," *J. Hazard. Mater.*, **108**, 111-117 (2004).
3. Njikam, E., and Schiewer, S., "Optimization and Kinetic Modeling of Cadmium Desorption from Citrus Peels: A Process for Biosorbent Regeneration," *J. Hazard. Mater.*, **213-214(1)**, 242-248 (2012).
4. Mata, Y. N., Blazquez, M. L., Ballester, A., Gonzalez, F., and Munoz, J. A., "Studies on Sorption, Desorption, Regeneration and Reuse of Sugar-Beet Pectin Gels for Heavy Metal Removal," *J. Hazard. Mater.*, **178(1-3)**, 243-248 (2010).
5. Jayasinghe, N. S., Lucien, F. P., and Tran, T., "Ion-Exchange for [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> and [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>/SCN<sup>-</sup> on Purolite A500 in Mixed Solvents at 303 K," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 7496-7504 (2005).
6. Harris, B. G., Barry, J. P., and Monette, S., "Recovery of Gold from Acidic Solutions," U.S. Patent No. 5,028,260 (1990).
7. Rajasingam, R., Jayasinghe, N. S., Lucien, F. P., and Tran, T., "Selective Elution of the Gold Cyanide Complex from Anion Exchange Resin Using Mixed Solvents," *Miner. Eng.*, **19**, 896-903 (2006).
8. Jeon, C., and Ok, Y. S., "Selective Adsorption of The Gold-Cyanide Complex from Waste Rinse Water Using Dowex21K XLT Resin," *J. Ind. Eng. Chem.*, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.010>.

9. Jeon, C., and Kwon, T. N., "Desorption and Reeneration Characteristics for Previously Adsorbed Indium Ions to Phosphorylated Sawdust," *Environ. Eng. Res.*, **17(2)**, 65-67 (2012).
10. Lee, J. C., Nguyen, N. V., Jeong, J. K., Jha, M. K., and Osseo-Asare, K., "Comparative Studies on The Adsorption of Au (III) from Waste Rinse Water of Semiconductor Industry Using Various Resins," *Hydrometallurgy*, **105**, 161-167 (2010).
11. Mustafa, G., Singh B., and Kookana, R. S., "Cadmium Adsorption and Desorption Behavior on Goethite at Low Equilibrium Concentration," *Chemosphere*, **57(10)**, 1325-1333 (2004).
12. Volesky, B., *Biosorption of Heavy Metals: Environmental Impact of Heavy Metals*, 1st ed., CRC Press, Florida, 1990, pp. 10-15.