Journal of the Korean Geo-Environmental Society
16(3): 35～39. (March, 2015) http://www.kges.or.kr
ISSN 1598-0820
DOI http://dx.doi.org/10.14481/jkges.2015.16.3.35

Dowex 21K XLT 수지를 이용한 산업폐수 내의 금-시안 착화합물의 선택적인 연속흡착 및 회수

Selective Continuous Adsorption and Recovery for Gold-Cyanide Complex in Industrial Wastewater Using Dowex 21K XLT Resin

전 충†
Choong Jeon

Received: November 24th, 2014; Revised: December 23rd, 2014; Accepted: January 13th, 2015

ABSTRACT : Continuous adsorption and recovery characteristics for gold and lead-cyanide complexes in industrial wastewater were investigated by the Dowex 21K XLT resin. The Dowex 21K XLT resin could continuously remove over 95% for gold-cyanide complex until 520 bed volumes at the 0.5 mL/min of influent flow rate, however, could not remove lead-cyanide complex at all. The 96% of gold-cyanide complex adsorbed onto Dowex 21K XLT resin could be recovered by mixed solvent with HCl and acetone (7:3 ratio) within 8 bed volumes. Also, the bed volume for gold-cyanide complex using secondly reused Dowex 21K XLT resin was maintained as the 490, therefore, continuous process using Dowex 21K XLT resin can be sufficiently applied to the industrial wastewater containing gold ions.

Keywords : Dowex 21K XLT resin, Gold-cyanide complex, Continuous adsorption, Continuous recovery, Regeneration

요 지 : Dowex 21K XLT 수지를 이용하여 산업폐수 내에 존재하는 금과 납-시안 착화합물에 대한 연속흡착 및 회수 특성을 조사하였다. 충전층에 충진된 Dowex 21K XLT 수지는 0.5mL/min의 유입유속에서 금-시안 착화합물을 520 bed volume까지 95% 이상 연속적으로 제거할 수 있지만, 납-시안 착화합물은 전혀 제거할 수 없었다. Dowex 21K XLT 수지에 흡착된 금-시안 착화합물은 HCl과 Acetone을 7:3의 비율로 섞은 혼합액을 탈착제로 이용하였을 때, 8 bed volume 내에서 96% 탈착되어졌다. 또한 두 번 재사용된 Dowex 21K XLT 수지의 금-시안 착화합물에 대한 bed volume이 490을 유지하여 향후 금 이온을 포함하고 있는 산업폐수 처리 공정에 충분히 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

주요어 : Dowex 21K XLT 수지, 금-시안 착화합물, 연속흡착, 연속회수, 재생

1. 서 론

금은 특별한 물리적, 화학적인 특성 때문에 다양한 산업분야에 널리 이용되어지고 있다. 특히 화학공정의 촉매와 여러 가지 전자제품의 장치를 만들기 위한 재료로 사용되어지고 있으며 역사적으로는 중요한 통화수단이나 투자 상품으로 이용되어져 왔다(Hong & Kang, 2012; Soleimani & Kaghazchi, 2008; Nguyen et al., 2010). 최근에 산업폐수 내에 함유된 금 이온의 회수에 대한 관심이 증가하면서 여러 가지 다양한 회수 방법이 연구되어지고 있다. 일반적으로 DBC(Dibutyl Carbitol)를 이용한 용매추출법, 화학적 공침방법 그리고 활성탄과 다양한 이온교환수지를 이용한 흡착법이 많이 수행되어져 왔다(Jung et al., 2008; Ramirez-Muriz et al., 2010; Tasdelen et al., 2009). 특히 이온교환수지를 이용한 방법은 농도가 매우 낮은 금속들의 흡착에 매우 유용하며 또한 특정한 금속에 대한 선택성이 뛰어나며 경제적인 측면에서 재생이 가능하므로 가장 널리 이용되어지는 방법이다. Purolite A-500과 Dowex G-55 등은 batch 공정에서 폐수로부터 금 이온을 잘 흡착한다고 잘 알려져 있다(Rajasingam et al., 2006; Zhang & Dreisinger, 2002).

그러나 여러 가지 금속이 같이 섞여 있는 실제 산업폐수로부터 금-시안 착화합물을 연속적으로 선택적 흡착한 연구는 거의 없다. 일반적으로 유해물질의 폐수처리 및 폐수 내에 함유된 유가금속의 회수공정은 이온교환수지를 충전탑(Packed- bed column)에 충진시킨 후 폐수를 연속적으로 흘려보내 이로부터 흡착 및 회수공정이 이루어진다(Bolto & Pawlowski, 1987). 그래서 본 연구에서는 실제 산업폐수 내에 존재하는 금-시안 착화합물만을 연속적으로 선택적 흡착

† Department of Biochemical Engineering, Gangneung-Wonju National University (Corresponding Author : metaljeon@gwnu.ac.kr)

/회수하기 위해서 상용이온교환수지인 Dowex 21K XLT 수지를 충전탑에 충진시킨 후, 재생여부를 포함한 동적거동 특성을 조사하였으며 이 결과를 바탕으로 실제공정 적용의 가능성에 대해서 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 폐수의 성상 분석

실험에 사용되어진 산업폐수는 평택에 위치한 제련공장으로부터 제공되어졌으며 금과 납 이온의 농도는 각각 70~80과 78~80mg/L였으며 pH는 12.8~13.0이었다. 또한 금속이외에도 제련공정을 위해 반드시 필요한 시안이온(CN^-)이 1,350~1,400mg/L의 농도로 함유되어 있었다. 문헌조사를 통하여 볼 때, 시안계 폐수 내에 존재하는 금속이온들은 주로 $[M(CN)_x]^-$ 형태로 존재하고 있는 것으로 알려져 있으며 전체적으로 볼 때, 실험에 사용된 산업폐수 내에는 순수한 시안이온(CN^-)과 금 그리고 납 이온들이 시안이온(CN^-)과 착화합물 형태로 존재하고 있는 것으로 판단되어진다(Ramirez-Muriz et al., 2010).

2.2 Dowex 21K XLT 수지의 특성

본 연속실험에서는 Dowex 21K XLT resin을 이용하였으며(SUPELCO), 제조사로부터 제공 되어진 특성은 Table 1과 같고, Dowex 21K XLT 수지는 염화이온(Cl^-) 형태를 가지고 있는 강염기 수지이다.

2.3 Dowex 21K XLT 수지를 이용한 산업폐수의 연속흡착 및 회수

Dowex 21K XLT 수지를 이용하여 산업폐수 내의 금속-시안 착화합물을 연속적으로 흡착 및 회수하기 위해서 일반적으로 많이 사용되고 있는 충전층(Packed-bed column) 형태의 반응기를 사용하였다. 구체적으로 직경이 1.0cm이고 길이가 10.0cm인 Borosilicate glass column이 제작되어졌다. 유입폐수 내의 금과 납-시안 착화합물의 농도는 각각 75와 80mg/L였으며 유입폐수의 pH는 이전의 batch 흡착실험에서 가장 높은 흡착능을 보였던 13.0으로 조절하였다(Jeon & Ok, 2014). 또한 유입폐수의 유량은 Peristaltic pump를 이용하여 조절하였다. 또한 금-시안 착화합물의 연속 회수와 재생실험을 위하여 이전의 Batch 실험에서 가장 높은 회수율을 보였었던 염산과 아세톤을 7:3의 비율로 섞은 혼합액(염산의 농도는 0.6M)을 사용하였다(Jeon, 2013). 마지막으로 유입폐수와 유출수 내에 함유된 금과 납-시안 착화합물의 농도는 원소흡수분광기(Atomic Absorption Spectroscopy, Perkin-Elmer A Analyst 100/A Analyst 700, U.S.A)를 이용하여 분석하였다. Fig. 1은 Dowex 21K XLT 수지를 이용한 충전층 연속실험장치 사진을 보여주고 있다.

Table 1. The characteristics of Dowex 21K XLT resin (Jeon & Ok, 2014)

Properties	Characteristic or value
Type	Gel
Ionoic form	Cl-
pH range	0~14
Water retention capacity (%)	50~60
Bead size (mm)	0.6~1.2
Uniformity coefficient	<1.1
Wet volume capacity (meq/mL)	1.4

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Dowex 21K XLT 수지의 산업폐수로부터 금과 납-시안 착화합물의 연속 흡착

강염기 수지인 Dowex 21K XLT 수지와 금속-시안 착화합물과의 이온교환 기작은 이전의 batch 흡착연구에서 밝혔듯이 아래와 같다(Jeon & Ok, 2014).

$$xR\text{-}Cl^- + [M(CN)_y]^{-z} \rightarrow R\text{-}[M(CN)_y]^{-z} + xCl^-$$

여기서 x, y, z는 정수로서 산업폐수 내의 pH나 농도의 변화에 따라서 여러 가지 형태로 나타날 수 있다.

Fig. 1. The apparatus of packed-bed column using Dowex 21K XLT resin

Dowex 21K XLT 수지를 이용하여 산업폐수 내에 존재하는 금과 납-시안 착화합물에 대한 연속흡착특성을 조사하였다. Fig. 2는 Dowex 21K XLT 수지가 채워진 충전층에 0.5mL/min의 유속으로 폐수가 유입되어질 때 금과 납-시안 착화합물의 Breakthrough curve를 보여주고 있다. 일반적으로 Breakthrough point는 유입농도의 0.05배로 정의되어진다(Volesky, 1990). 실험결과로부터 금-시안 착화합물에 대한 Breakthrough point는 약 520 bed volume 부근에서 나타나지만 납-시안 착화합물의 경우에는 Breakthrough point 이하의 농도가 전혀 나타나지 않음을 볼 수 있다. 이 결과는 충전층에 중진된 Dowex 21K XLT 수지가 0.5mL/min의 유입유속에서 금-시안 착화합물을 520 bed volume까지는 95% 이상 연속적으로 제거할 수 있지만 납-시안 착화합물은 전혀 제거할 수 없음을 의미한다. Dowex 21K XLT 수지가 금-시안 착화합물에 대한 선택성이 높은 이유는 금-시안 착화합물의 해리상수가 납-시안 착화합물의 해리상수보다 작기 때문이다. 즉 유입폐수의 pH를 13으로 유지할 경우 금-시안 착화합물은 해리상수가 작아서 금-시안 착화합물을 그대로 유지하며 농도의 변화가 없지만 납-시안 착화합물은 해리상수가 커서 쉽게 납 이온과 시안이온으로 분해되어지고 상대적으로 납-시안 착화합물의 농도는 작아진다. 또한 Dowex 21K XLT 수지는 시안이온(CN^-) 이온에 비해서 금속-시안 착화합물에 대한 선택성이 높다고 알려져 있다(Jeon & Ok, 2014). Fig. 3은 유속을 2배로 늘려 1.0mL/min으로 했을 때 금과 납-시안 착화합물의 Breakthrough curve 결과이며 금-시안 착화합물의 Breakthrough point는 약 380 bed volume 근처에서 나타났으며 납-시안 착화합물은 전혀 제거하지 못하였다. 유속에 따른 금-시안 착화합물의 bed volume 차이는 유속이 느릴수록 폐수 내의 금-시안 착화합물이 충진되어 있는 Dowex 21K XLT 수지와 접촉할 수 있는 시간이 늘어나 상대적으로 많은 양의 금-시안 착화합물을 흡착할 수 있기 때문이다.

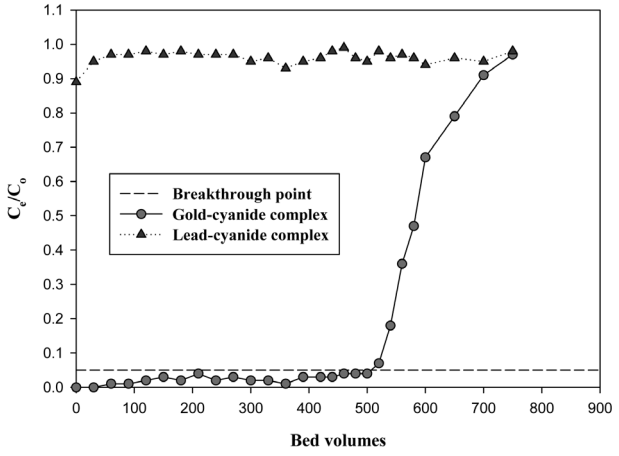

Fig. 2. Breakthrough curve of gold and lead-cyanide complex using Dowex 21K XLT resin at the 0.5 mL/min of flow rate (One bed volume : 1.2 mL, Influent concentration (Gold-cyanide complex : 75 mg/L, Lead-cyanide complex : 80 mg/L), Dowex 21K XLT resin : 1.5 g, Influent pH of wastewater : 13.0, Breakthrough point : 0.05)

3.2 Dowex 21K XLT 수지에 흡착된 금-시안 착화합물의 연속 탈착/회수

Dowex 21K XLT 수지에 이미 흡착된 금-시안 착화합물의 농도는 39,500mg/L이었다. Fig. 4에 나타난 것처럼, Dowex 21K XLT 수지에 흡착되어있던 금-시안 착화합물은 8 bed volume 내에서 약 96%가 탈착/회수 되어졌으며 특히 5 bed volume 내에서 약 85%를 탈착/회수할 수 있었으며 특히 3 bed volume에서 약 14,500mg/L의 금-시안 착화합물을 탈착/회수할 수 있었다.

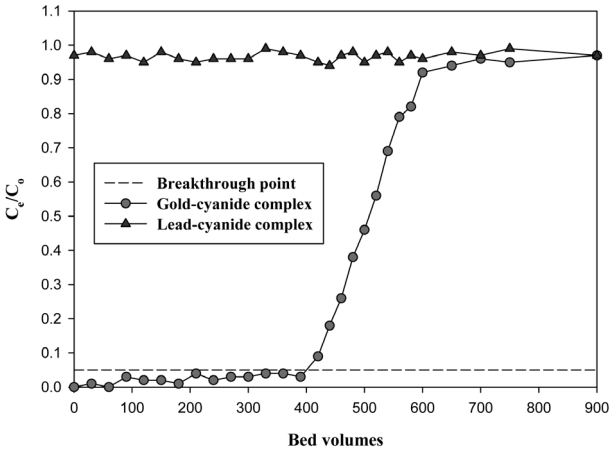

Fig. 3. Breakthrough curve of gold and lead-cyanide complex using Dowex 21K XLT resin at the 1.0 mL/min of flow rate (One bed volume : 1.2 mL, Influent concentration (Gold-cyanide complex : 75 mg/L, Lead-cyanide complex : 80 mg/L), Dowex 21K XLT resin : 1.5 g, Influent pH of wastewater : 13.0, Breakthrough point : 0.05)

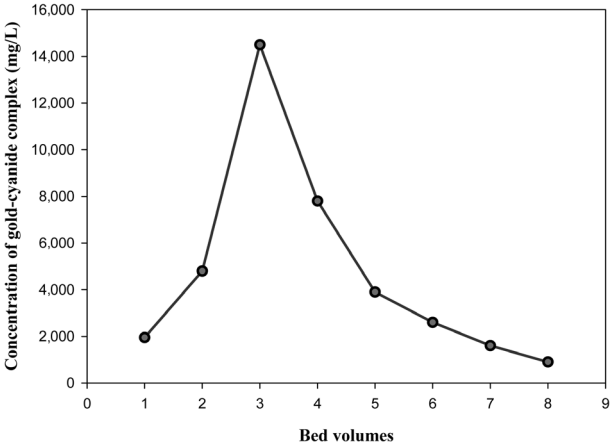

Fig. 4. Development of desorption of gold-cyanide complex using mixture of HCl (0.6M) and Acetone (HCl : Acetone=7:3, Amount of pre-loading with gold-cyanide complex : 39,500 mg/L, One bed volume : 1.2 mL, Flow rate : 0.5 mL/min)

3.3 Dowex 21K XLT 수지의 금-시안 착화합물에 대한 재생 특성

사용되어진 흡착제의 재사용은 회분식이나 연속공정의 경제성 면에서 반드시 필요하다. 본 연구에서는 연속공정에서 충진된 Dowex 21K XLT 수지의 금-시안 착화합물에 대한 재생 흡착능력을 평가하였으며 그 결과는 Table 2에 나타내었다. 결과에서 보는 것처럼 4번의 재생실험이 이루어졌으며, 두 번째까지는 재사용된 Dowex 21K XLT 수지의 금-시안 착화합물에 대한 bed volume이 490을 유지하여 재사용 전의 bed volume인 520에 비해서 약 6% 정도 감소하였다. 그러나 세 번째 재사용된 Dowex 21K XLT 수지에 대해서는 bed volume이 410으로서 약 20% 정도 감소하였으며 두 번째 사용되어진 Dowex 21K XLT 수지의 탈착이 완전히 일어나지 않은 상태에서 세 번째 흡착제로 사용되어졌거나 또는 흡착제의 구조적 변형 때문인 것으로 판단된다. 그러나 실험결과로부터 Dowex 21K XLT 수지를 흡착제로 사용하여 금-시안 착화합물을 연속적으로 흡착할 때, 2번의 재생이 가능하고 또한 장시간의 운전에도 팽윤현상이 거의 일어나지 않아 압력강하 등의 단점이 없으며 특히 금-시안 착화합물에 대한 선택성이 높아서 향후 금을 포함하고 있는 산업폐수 처리공정에 충분히 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

염화이온 형태의 강염기 수지인 Dowex 21K XLT 수지를 이용하여 산업폐수 내에 존재하는 금-시안 착화합물을 충전층을 이용하여 연속적으로 흡착/회수하였다. 유입 유속을 0.5mL/min으로 하였을 때 금-시안 착화합물을 520 bed volume까지 95% 이상 연속적으로 제거할 수 있었지만 납-시안 착화합물은 전혀 제거할 수 없었다. 또한 Dowex 21K XLT 수지에 흡착되어있던 금-시안 착화합물은 8 bed volume 내에서 약 96%가 탈착/회수 되어졌으며 Dowex 21K XLT 수지를 2번 재사용했을 때에도 약 490의 bed volume을 나타내어 충분히 재사용이 가능함을 알 수 있었다. 결론적으로 장시간의 운전에도 팽윤현상과 압력강하가 나타나지 않으며, 2번의 재사용이 가능한 Dowex 21K XLT 수지를 이용한 연속공정은 금 이온을 함유하고 있는 산업폐수에 충분히 적용될 수 있을 것으로 판단되어진다.

Table 2. Sequential adsorption and desorption cycle on the bed volume (Desorbing agent : Mixed solvent with HCl and acetone (7:3) (Concentration of HCl : 0.6M), Flow rate : 0.5 mL/min, Influent flow rate of Gold-cyanide complex : 75 mg/L, Breakthrough point : 0.05, One bed volume : 1.2 mL, Influent pH of industrial wastewater : 13.0)

Cycle number	Bed volume
1	510
2	490
3	410
4	320

감사의 글

본 연구는 2014년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행되어졌으며 이에 감사드립니다(과제번호 : 2010501010002A).

References

1. Bolto, B. A. and Pawlowski, L. (1987), Wastewater treatment by ion-exchange, 1st ed., E. & F. N. SPON Ltd, N.Y., pp. 21~37.
2. Hong, J. K. and Kang, S. W. (2012), A metal sputtered waterproof coating that enhances hot water stability, Journal of Industrial and Engineering Chemystry, Korean Society Industrial Engineering Chemistry, Vol. 18, No. 2, pp. 1496~1498.
3. Jeon, C. (2013), Desorption characteristics for previously adsorbed gold and copper-cyanide complexes onto Dowex 21K XLT resin using mixed solvent with HCl and acetone, Clean Technology, Korean Society of Clean Technology, Vol. 19, No. 4, pp. 487~491.
4. Jeon, C. and Ok, Y-S. (2014), Selective adsorption of the gold-cyanide complex from waste rinse water using Dowex 21K XLT resin, Journal of Industrial and Engineering Chemystry, Korean Society Industrial Engineering Chemistry, Vol. 20, No. 4, pp. 1308~1312.
5. Jung, B. H., Park, Y. Y., An, J. W., Kim, S. J., Tran, T. and Kim, M. J. (2008), Processing of high purity gold from scraps using diethylene glycol di-*N*-butyl eter (dibutyl carbitol), Hydrometallurgy, Pergamon Elsevier Science Ltd., Vol. 95, No. 3~4, pp. 262~266.
6. Nguyen, N. V., Jeong, J-K., Jha, M. K., Lee, J-C. and Osseo-Asare, K. (2010), Comparative studies on the adsorption of Au(III) from waste rinse water of semiconductor industry using various resins, Hydrometallurgy, Pergamon Elsevier Science Ltd., Vol. 105, No. 1-2, pp. 161~167.
7. Rajasingam, R., Jayasinghe, N. S., Lucien, F. P. and Tran, T. (2006), Selective elution of the gold cyanide complex from anion exchange resin using mixed solvents, Minerals Engineering, Pergamon Elsevier Science Ltd., Vol. 19, No. 9, pp. 896~903.
8. Ramirez-Muriz, K., Song, S., Berber-mendoza, S. and Tong, S. (2010), Adsorption of the complex ion $Au(CN)_2^-$ onto sulfur-impregnated activated cabon in aqueous solution, Journal of Colloidal Interface Science, Pergamon Elsevier Science Ltd., Vol. 349, No. 2, pp. 602~606.

9. Soleimani, M. and Kaghazchi, T. (2008), Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones-An agricultural waste, Bioresource Technology, Pergamon Elsevier Science Ltd., Vol. 99, No. 13, pp. 5374~5383.
10. Tasdelen, C., Aktas, S., Acma, E. and Guvenilir, Y. (2009), Gold recovery from dilute gold solutions using DEAE-cellulose, Hydrometallurgy, Pergamon Elsevier Science Ltd., Vol. 96, No. 3, pp. 253~257.
11. Volesky, B. (1990), Biosorption of heavy metals, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, Boston, pp. 28~33.
12. Zhang, H. and Dreisinger, D. B. (2002), The adsorption of gold and copper onto ion-exchange resins from ammoniacal thiosulfate solutions, Hydrometallurgy, Pergamon Elsevier Science Ltd., Vol. 66, No. 1-3, pp. 67~76.