

희귀금속의 선택적 회수 방법에 대한 연구동향

2014년도 연구 IP (개인)

원성욱(경상대학교)

생체흡착소재의 높은 흡착성능은 대부분의 산업폐수에 녹아져 있는 오염 물질을 처리하는데 가장 중요하게 요구되는 특성이다. 반면, 높은 흡착성능도 중요하지만 희귀금속의 회수에 있어서 생체흡착소재는 특정 금속에 대한 높은 선택성이 요구된다. 하지만 지금까지 보고된 대부분의 연구는 단일 금속에 대한 처리에 초점이 맞추어져 있고 다중 금속 시스템에서의 처리에 대해서는 잘 연구되어 있지 않다. 따라서 본 연구IP에서는 다중 금속 용액에서 희귀금속에 대한 선택적인 흡착에 관한 연구결과에 대해 요약하고 희귀금속의 회수에 효과적인 방법들에 대한 대표적인 사례들을 소개하고자 한다.

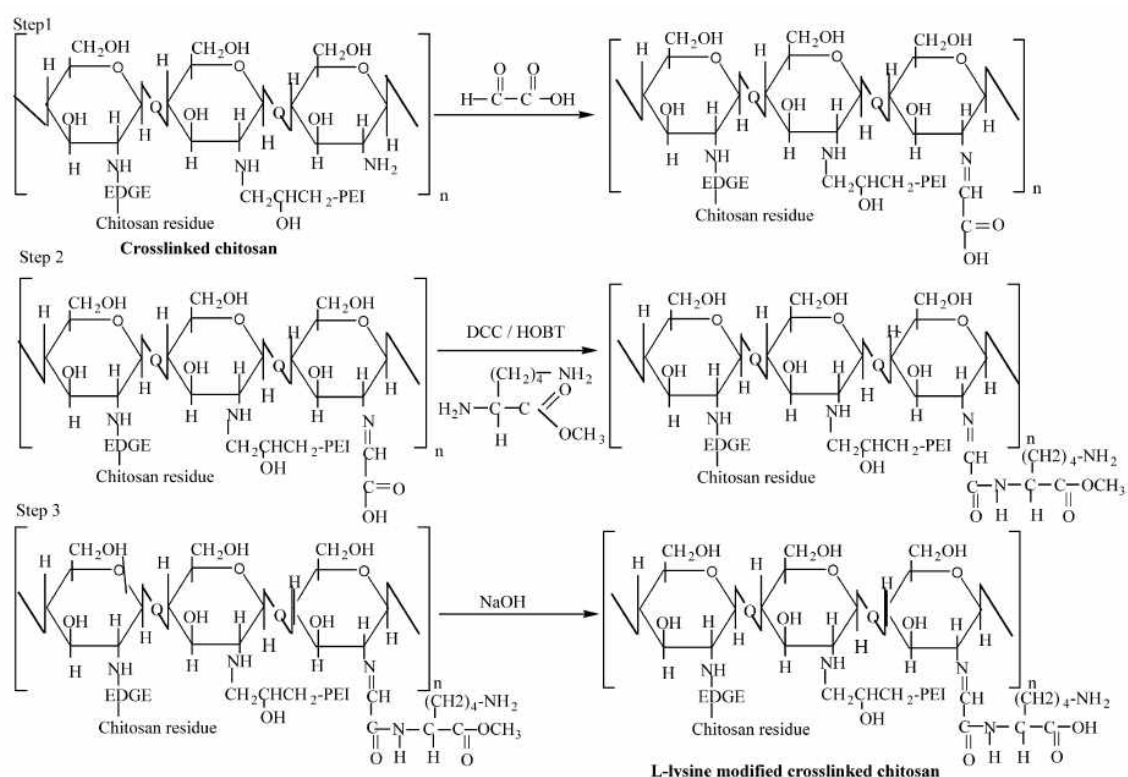
1. 금속 선택성을 갖는 박테리아의 탐색

Colica et al. [1]의 보고에 의하면, 몇몇 박테리아는 금속 이온에 대해 선택적으로 결합할 수 있는 능력을 가지고 있는 것으로 확인되었다. 이 연구에서 Purple non sulfur bacteria (PNSB)은 Ru, Cu, Zn, Ni, Fe을 함유하고 있는 실제 산업폐액으로부터 Ru 회수를 위한 선택적 생체흡착소재로 이용할 수 있음을 밝혔다. PNSB의 Ru 흡착량은 약 40mg/g이었지만 다른 금속 이온들에 대한 흡착은 거의 무시할 수준이었다. 따라서 향후에는 특정한 희귀 금속만을 선택적으로 회수할 수 있는 새로운 박테리아를 발굴하는 연구가 필요할 것이다.

2. 선택성이 부여된 키토산 유도체

키토산은 키틴의 탈아세틸화에 의해 생성되는 물질로 자연계에 가장 많이 존재하는 생체고분자 중에 하나이다. 특히, 킬레이팅 리간드를 함유하고 있는 키토산 유도체들은 선택적 생체흡착소재로 자주 이용되어 왔다. Pearson의 경연산염기의 이론(the theory of hard and soft acids and bases)에 의하면, 주로 N과 S 원자를 가진 킬레이팅 그룹이 희귀금속에 대하여 높은 친화도를 가지고 있다[2]. 키토산에 희귀금속에 대한 선택적인 회수 능력을 부여하기 위하여 다양한 작용기와 N 또는 S 주계 원자를 함유한 리간드

들이 도입되었다. 대표적인 N 또는 S 주계 원자를 가진 리간드로는 polyethylenimine, amino acids, ethylenediamine 그리고 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol)이 있다. Fujiwara et al. [3]은 [그림 1]과 같은 반응을 통해 L-lysine modified crosslinked chitosan resin를 합성하였다. 이 키토산 수지는 Pt(IV), Pd(II), Au(III)에 대해 129.26mg/g, 109.47mg/g, 70.34mg/g의 높은 흡착성능을 보였다. 또한, 키토산 유도체에 이온 각인 기술을 적용하여 성공적으로 특정 금속에 대한 선택성을 부여하였다.

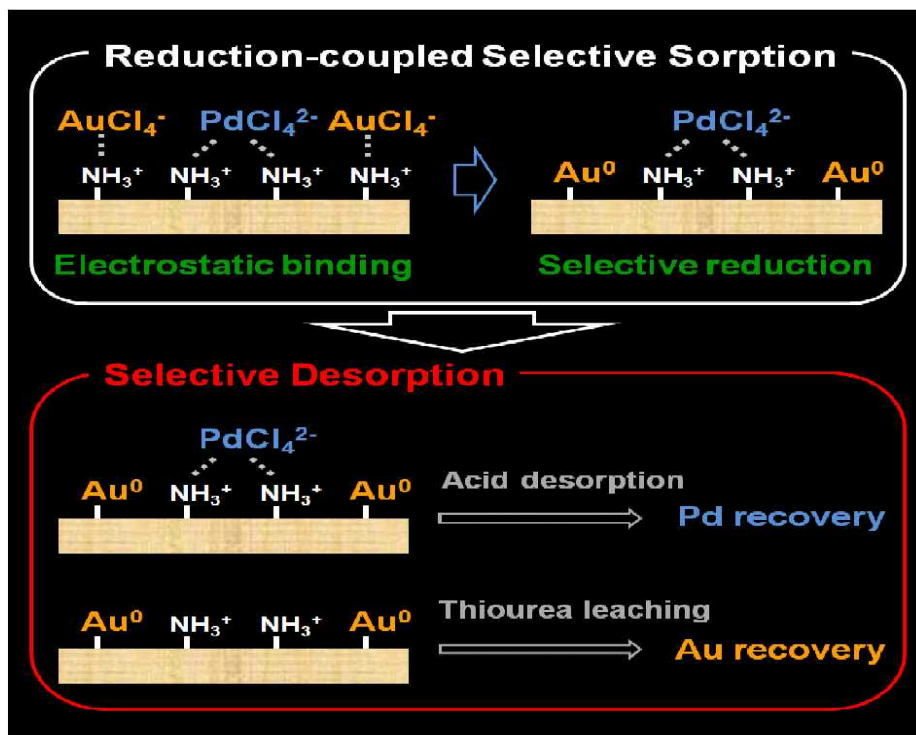


[그림 1] L-lysine modified crosslinked chitosan의 합성.

3. 선택적 탈착을 이용한 희귀금속 회수

Park et al. [4]은 Au(III)와 Pd(II)의 혼합용액에서 각 백금족 금속을 선택적으로 분리하기 위하여 glutaraldehyde-crosslinked chitosan bead (GA-CS)를 개발하였다. 키토산 비드는 다중 금속 용액에서 특정 금속만을 선택적으로 흡착하지는 못한다. 하지만 Park et al.은 흥미로운 연구결과를 보고하였다. Glutaraldehyde로 가교되지 않은 키토산 비드는 Pd에 대해 선택성을 보이는 반면 GA-CS는 glutaraldehyde의 농도가 증가함에 따라 Au(III)에 대한 선택성 또한 증가하였다. 이는 GA-CS가 Au(III)을 흡착할 때, 흡착과 함께

glutaraldehyde에 의해 Au 이온이 환원되는 현상이 함께 일어난 결과로 생각된다. 따라서 키토산 비드에 흡착된 Au와 Pd는 주로 환원된 Au와 원래 상태의 Pd 이온으로 존재한다. Park et al.은 이런 특성을 이용하여 단계적으로 Pd와 Au를 선택적으로 탈착하여 회수하는 방법을 제안하였다. 1단계에서는 염산을 용리액으로 이용하여 Pd만을 GA-CS로부터 탈착시켰으며, 환원된 Au은 Pd 탈착 후에 싸이오요소(thiourea)로 용리하였다([그림 2]). 결과적으로 그들은 순수한 Pd와 Au을 각각 회수하였다. 따라서 이 연구결과와 같이 비록 사용된 생체흡착소재가 특정 금속만을 선택적으로 흡착하지는 못하더라도 흡착된 금속들에 대해 선택적인 탈착을 실시하여 각 금속을 회수하는 방법도 고려할만한 가치가 있다고 생각한다.

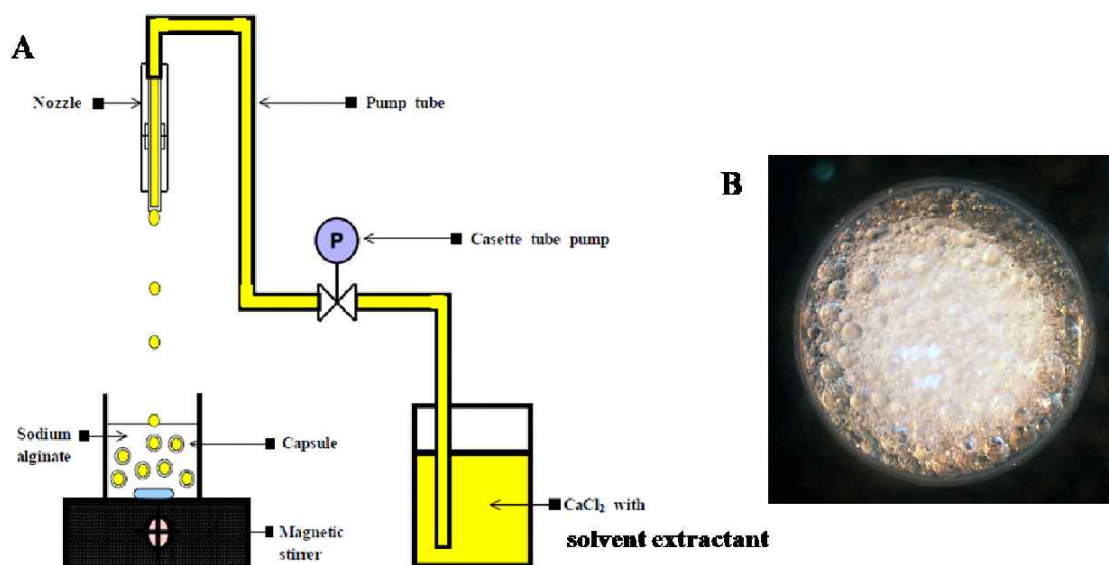


[그림 2] PEI-modified biomass의 제조경로 및 관련 반응.

4. 용매추출제를 이용한 희귀금속 회수

희귀금속의 회수에 있어 용매추출법이 산업적으로 가장 많이 활용되는 방법이다. 이 방법은 특정 금속에 대해 선택성을 갖는 용매추출제를 이용하여 특정 희귀금속을 분리하는 방법이다. 하지만 용매추출법은 회수하고자 하는 금속용액보다 많은 부피에서 운전이 수행되어야 하고 금속 추출과정에서

값비싼 용매추출제의 손실이 발생할 수 있는 단점을 가지고 있다. 따라서 용매추출제를 캡슐화하여 흡착소재로 이용하는 연구가 진행되었다. 용매추출제를 캡슐화 함으로써 용매추출제의 특성 때문에 특정 금속만을 손쉽게 회수할 수 있으며, 용매추출제가 캡슐 내부에 존재함으로 분리공정 과정에서 용매추출제의 손실을 방지할 수 있다. 예로, 소량의 염화칼슘이 첨가된 용매추출제를 알지네이트 용액에 방울로 떨어뜨리면 알지네이트가 용매추출제 방울 주변을 감싸면서 경화가 일어나게 된다. 일정 시간 동안 교반을 해주면 용매추출제가 함유된 알지네이트 캡슐이 제조된다([그림 3]). [그림 3]의 B는 실제 제조된 알지네이트 캡슐의 사진으로 내부에 용매추출제가 잘 분산되어 있음을 알 수 있다. 이렇게 제조된 용매추출제 캡슐을 이용하여 다중 희귀금속 용액에서 특정 금속만을 선택적으로 흡착하여 회수할 수 있을 것이다.



[그림 3] 용매추출제의 캡슐화 제조방법(A)과 용매추출제의 캡슐 이미지(B).

참고문헌

1. G. Colica, S. Caparrotta, R. De Philippis, 2012. Selective biosorption and recovery of Ruthenium from industrial effluents with *Rhodospseudomonas palustris* strains. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 95, 381-387.
2. M.E.H. Ahamed, X.Y. Mbianda, A.F. Mulaba-Bafubiandi, L. Marjanovic, 2013. Selective extraction of gold(III) from metal chloride mixtures using ethylenediamine-N-(2-(1-imidazolyl)ethyl) chitosan ion-imprinted polymer. *Hydrometallurgy* 140, 1-13.

3. K. Fujiwara, A. Ramesh, T. Maki, H. Hasegawa, K. Ueda, 2007. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto L-lysine modified crosslinked chitosan resin. *J. Hazard. Mat.* 146, 39-50.
4. S.-I. Park, I.S. Kwak, S.W. Won, Y.-S. Yun, 2013. Glutaraldehyde-crosslinked chitosan beads for sorptive separation of Au(III) and Pd(II): Opening a way to design reduction-coupled selectivity-tunable sorbents for separation of precious metals. *J. Hazard. Mat.* 248-249, 211-218.