

금이 함유된 왕수용액으로부터 TBP(tributyl phosphate) 용매추출에 의한 질산과 금의 분리

배무기*** · Rajiv R. Srivastava*** · §김수경*** · 이재천***

*과학기술연합대학원대학교 자원순환공학, **한국지질자원연구원 광물자원연구본부

Separation of Nitric Acid and Gold from Gold Bearing Aqua Regia Solution by Solvent Extraction with TBP(tributyl phosphate)

Mooki Bae***, Rajiv R. Srivastava***, §Sookyung Kim*** and Jae-chun Lee***

*Department of Resource Recycling, Korea University of Science and Technology, Daejeon, 34113, Korea

**Mineral Resource Research Division, Korea Institute of Geoscience and Resources, Daejeon, 34132, Korea

요 약

TBP(tributyl phosphate)를 사용하여 왕수 침출액으로부터 질산과 금을 추출하여 회수하는 공정을 개발하기 위한 기초연구가 수행되었다. 순수한 왕수용액으로부터 추출제의 농도, 질산과 염산의 농도 비에 따른 질산의 추출거동을 조사하였으며, 금을 함유하는 왕수용액으로부터 질산과 금의 추출율을 구하였다. McCabe-Thiele 도로부터 얻어진 조업단수와 상비로 역류추출을 행하여 이론적인 추출단수를 검증하였다. 유기상에 장진된 질산과 금의 연속적인 회수를 위한 탈거실험을 수행하였다. 질산과 금의 추출과 염산의 영향을 고려하여 O/A = 1:0.85의 조건으로 역류추출을 통해 2단에 의해 103.0 mg·L⁻¹의 금은 99.9% 추출되었으며, 3단에 의해 151.2 g·L⁻¹의 질산은 98.0% 추출되었다. 질산과 금의 탈거제로는 증류수와 티오황산나트륨이 사용되었으며 탈거율은 각각 99.5%, 92.0%이었다. 이와 같은 연구결과로 왕수용액에 함유되어 있던 금과 질산을 동시에 추출하고 연속적인 탈거공정에 의해서 질산과 금을 회수하는 것이 가능함을 확인하였다.

주제어 : 왕수, 질산, 금, TBP, 용매추출

Abstract

The present study to develop a process for extracting nitric acid and gold from aqua regia leach solution using TBP(tributyl phosphate) was conducted. The pure aqua regia was used to investigate the extractive behavior of nitric acid depending on the concentration of extractant, concentration ratio of nitric and hydrochloric acid. The extraction rate of nitric acid and gold from the gold bearing aqua regia was also examined. The theoretical extraction number was verified by counter current using the number of operations and the phase ratio obtained from McCabe-Thiele diagram. Stripping experiments were carried out for continuous recovery of nitric acid and gold in loaded organic. Considering the effect of extraction acid and gold, the simulation showed that greater than 99.9% extraction of 103.0 mg·L⁻¹ gold and 98.0% of 151.2 g·L⁻¹ nitric acid could be attained in a two

· Received : December 13, 2016 · Revised : January 20, 2017 · Accepted : January 31, 2017

§ Corresponding Author : Sookyung Kim (E-mail : skkim@kigam.re.kr)

Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Resources, 124, Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34132, Korea

© The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

and three-stage counter-current extraction at an O/A phase ratio of 1:0.85. Distilled water and sodium thiosulfate were used as the nitric acid and gold stripping solution. The stripping rates were 99.5% and 92.0%, respectively. The study revealed that the recovery of nitric acid and gold from gold bearing aqua regia was a plausible approach through simultaneous extraction and continuous stripping of nitric acid and gold.

Key words : Aqua regia, Nitric acid, Gold, TBP, Solvent Extraction

1. 서 론

금(Au)은 화학적으로 안정하여 인간의 생활환경 속에서 미려한 색깔을 오랫동안 유지함과 동시에 가공이 용이하기 때문에 고대로부터 장신구에 널리 사용되어져 온 대표적인 귀금속이다. 또한 독특한 물리화학적 특성으로 인하여 현대산업사회에서 전기·전자산업의 중요한 소재원료로 사용되고 있다. 이와 같이 인간생활과 첨단 산업에 널리 사용되고 있는 금은 매우 고가로서 전기·전자 폐기물, 귀금속 세공 스크랩, 폐촉매, 폐도금액, 제련공정에서 발생하는 슬래그 등과 같은 2차 자원으로부터 금의 순환활용에 의한 높은 부가가치 창출이 가능하다^{1,2)}. 특히 발생량이 급증하고 있는 전자폐기물로부터 금의 순환활용을 통하여 지속가능한 자원확보와 환경문제 해결을 동시에 달성할 수 있다³⁾.

2차 자원으로부터 금을 회수하여 산업소재원료로 순환활용하기 위하여 먼저 금의 효율적인 추출이 요구된다. 금을 추출하기 위한 침출제로 시안화물(CN⁻) 또는 왕수(3HCl + HNO₃)가 사용되는데, ① 금의 함량이 높거나, ② 금이 다른 금속들과 물리화학적으로 결합하여 존재하는 경우에는 왕수를 사용하여 침출하는 것이 일반적이다⁴⁾. 왕수를 사용하여 금을 침출한 후 금을 금속 상태로 회수하기 위하여 환원석출공정을 거치게 되는데, 왕수에 존재하는 질산기(NO₃⁻)는 강산화제이기 때문에 용액 중에 잔존하면 금 이온의 환원 시 환원제의 소모량이 증가할 뿐만 아니라 환원석출된 금이 다시 용해되어 금의 손실을 야기한다.

따라서 왕수 침출액으로부터 금을 환원석출시켜 회수하는 경우 먼저 과잉의 질산기를 제거하는 것이 필요하다⁵⁾. 일반적으로 왕수용액으로부터 질산기의 제거는 i) 염산을 첨가하면서 가열하여 질산기를 NO_x로 휘발시키거나, ii) 요소((NH₂)₂CO)를 첨가하여 질산기를 분해하거나, iii) 금 환원제인 중이황산소다(Na₂S₂O₃)를 과잉으로 첨가하여 질산기를 분해하는 등과 같은 방법들에 의하여 이루어지고 있다⁶⁻¹⁰⁾. 그러나 이러한 방법들은 에너지와 화학약품을 과다하게 소모하는 등의 단점을 가

지고 있다. 또한 일산화질소(NO)의 산화에 의해서 발생되는 이산화질소(NO₂)는 대기 중에서 휘발성 유기화합물(VOCs)과 반응하여 오존을 생성하는 전구물질(precursor)의 역할을 하며 인체에 큰 피해를 주는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 따라서 왕수 침출액으로부터 금을 회수할 때 잔존하는 질산도 효율적으로 회수할 수 있는 기술의 개발이 매우 시급하다.

지금까지 많은 연구자들이 질산에칭폐액이나 질산이 포함된 도금액으로부터 질산을 회수하는 연구를 수행한 바 있다. 안재우 등¹²⁻¹⁴⁾은 철(Fe), 납(Pb), 구리(Cu), 주석(Sn) 등 금속성분을 함유하고 있는 질산폐액으로부터 전해체취법이나 치환법 및 침전법으로 목적금속을 회수하기 이전에 먼저 TBP(tributyl phosphate)를 추출제로 사용하는 용매추출에 의하여 질산을 1차적으로 회수하는 연구결과를 발표하였다. 또한 자동차 휠의 도금 박리폐액으로부터 TBP를 이용하여 질산을 회수한 후, 용액 내에 남은 구리는 PC88A(2-ethylhexyl phosphonic acid mono 2-ethylhexyl ester) 또는 D2EPHA(Di-2-ethylhexyl phosphoric acid) 등과 같은 추출제를 이용하여 단계적으로 회수하는 연구를 수행하였다¹⁵⁾. 이와 같이 용매추출을 이용하여 폐질산용액으로부터 질산을 회수하는 연구들은 보고된 바 있었지만, 왕수 침출액으로부터 금의 회수 시 질산을 동시에 회수하는 연구는 보고된 바 없다.

본 연구에서는 TBP를 사용하여 금이 함유된 왕수용액으로부터 질산과 금을 동시에 추출하여 회수하는 용매추출공정을 개발하고자 하였다. 먼저 질산과 염산의 농도 비를 변화시키면서 제조한 왕수용액으로부터 TBP에 의한 질산의 추출거동을 조사하였으며, 이 연구결과를 바탕으로 금이 함유된 왕수용액으로부터 TBP에 의한 금과 질산의 동시 추출과 분리에 대한 최적조건을 구하는 연구를 수행하였다. 왕수용액으로부터 질산 또는 금의 용매추출 시 추출제의 농도와 왕수용액에서 염산과 질산의 비가 질산, 염산, 금의 추출거동에 미치는 영향을 조사하였으며, McCabe-Thiele도로부터 질산과 금의 이론추출단수를 구하였다. 아울러 TBP로 추출된

질산과 금의 회수를 위한 탈거실험을 수행하였다. 증류수를 이용하여 유기상으로부터 질산을 탈거한 다음 금을 효율적으로 회수하기 위한 탈거제에 대한 연구를 수행하여 최적의 탈거제를 제시하고자 하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

본 실험에서 질산의 용매추출실험에는 금이 함유되지 않은 80 vol.% 왕수용액을 사용하였다. 이는 예비실험결과 대부분의 왕수농도에서 TBP에 의한 질산의 추출경향이 비슷하였기 때문이다. 금과 질산을 동시에 추출하는 용매추출실험에는 금이 함유된 왕수용액을 시료로 사용하였다. 80 vol.% 왕수용액은 질산과 염산의 농도비를 1:3과 1:1 또는 3:1로 변화시키면서 제조하였으며, 금이 함유된 왕수용액은 일정량의 고순도 AuCl₃(99.9%, KANTO CHEMICAL CO., INC)를 왕수에 용해하여 제조하였다. 추출제로 사용된 TBP(tributyl phosphate, 순도 99.0%, Junsei Chemical Co., Ltd)는 제조사로부터 구입한 후 정제 없이 사용하였으며, 희석제로는 시약급 등유(Kerosene, Junsei Chemical Co., Ltd)를 사용하였다. 기타 모든 실험에 1급 시약을 사용하였다.

2.2. 실험방법

질산의 용매추출실험을 위하여 금이 함유되지 않은 왕수용액을 수상으로 사용하였으며 유기상으로는 일정량의 추출제 TBP를 등유에 희석하여 제조한 유기용매를 사용하였다. 용매추출실험을 위하여 먼저 수상과 유기상의 상비가 1:1이 되도록 왕수용액과 유기용매를 각각 25 ml씩 취하여 분액여두에 주입한 다음, 두 상이 완전히 혼합되고 추출평형에 도달할 때까지 5분 동안 세계 흔들었다. 그리고 혼합된 두 상의 완전한 분리가 일어날 때 까지 약 10분 정도 정치하였다. 이는 예비실험을 통하여 TBP에 의한 질산과 금의 추출평형은 2분 이내에 도달하였기 때문이다. 용매추출 전과 후의 수상 중 질산과 염산의 농도를 분석하여 추출율을 계산하였다. 금이 함유된 왕수용액을 시료로 사용하여 금과 질산을 동시에 추출하여 분리하는 용매추출실험도 앞에서 서술한 질산의 용매추출실험과 동일한 절차로 수행하였다. 유기상으로 추출된 질산과 금의 분리회수를 위한 탈거실험을 행하였다. 질산의 탈거를 위해 증류수를 사용하였으며, 금의 경우에는 티오황산나트륨(Na₂O₂S₃), 티오시안산나트륨(NaSCN), 티오요소(SC(NH₂)₂), 수산화

암모늄(NH₄OH), 수산화나트륨(NaOH)을 사용하였으며 수상과 유기상의 상비는 1:1이었다. 질산, 염산 그리고 금의 추출율(%E)과 탈거율(%S)은 다음 식을 이용하여 계산하였다^{14,15}. 이 때 TBP에 의한 질산과 금의 추출과정에서 유기상으로 물 분자가 추출됨에 따라 일어나는 수상의 부피감소를 고려하여 추출 전 수상에 함유되어 있는 질산과 금의 질량과 추출 및 탈거 후 수상에 남아있는 질량을 계산하여 추출율과 탈거율을 구하였다.

$$\%E = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100 \quad (1)$$

$$\%S = \frac{O_i - O_f}{O_i} \times 100 \quad (2)$$

여기서 A_i와 A_f는 각각 용매추출 전과 후 수상에서의 질량이며, O_i와 O_f는 각각 탈거 전과 후 유기상에서의 질량이다. 질산과 염산의 농도는 각각 0.1 N NaOH와 0.1 N AgNO₃ 표준용액을 사용하는 부피적정법으로 측정하였다¹⁶⁻¹⁸. 금 농도는 유도결합플라즈마방출분석기(ICP-AES, Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer, Jobin-Yvon Equipment Co., JY-38 plus)를 사용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 순수한 왕수용액으로부터 질산과 염산의 추출

3.1.1. 추출제 농도의 영향

금이 함유되지 않은 80 vol.% 왕수용액으로부터 추출제 TBP에 의한 질산과 염산의 추출거동을 조사하였다. 추출제의 농도를 30 ~ 100 vol.%으로 변화시키면서 질산과 염산을 추출하였을 때 추출제 농도의 영향을 조사하여 Fig. 1에 나타내었다. 왕수용액에 존재하는 질산과 염산의 농도 비는 1:3으로서 농도는 각각 2.3 mol·L⁻¹과 7.6 mol·L⁻¹이었으며, 수상과 유기상의 상비는 1:1이었다. 그림에서 보는 바와 같이 추출제의 농도가 증가함에 따라 왕수용액으로부터 유기상으로 추출되는 질산의 양은 상당히 증가하였으며, 80 vol.% TBP를 사용하였을 때 왕수에 존재하는 거의 모든 질산이 유기상으로 추출되었다. 반면에 염산의 경우 추출제 농도가 30 vol.%에서 80 vol.%로 증가함에도 불구하고 추출율은 약 7% 정도로 거의 일정하였다. 그러나 TBP 농도를 왕수용액으로부터 거의 모든 질산이 추출된 80 vol.% 이상으로 증가함에 따라 염산의 추출율이 매우 조금씩 증가하였으며, 이것은 질산이 완전히 추출된 후 염산에

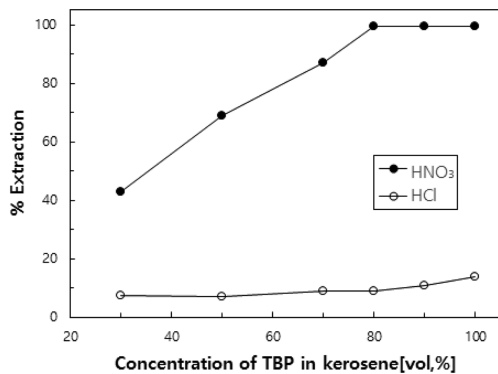


Fig. 1. Effect of TBP concentration on the extraction of nitric acid and hydrochloric acid. (HNO₃:HCl=1:3; 2.3 mol·L⁻¹ HNO₃, 7.6 mol·L⁻¹ HCl; contact time, 5 min; O/A=1; temperature, ~25(±2)°C)

대한 추출능이 증가하였기 때문이다.

3.1.2. 질산과 염산의 농도의 영향

Fig. 1에서 보는 바와 같이 왕수용액으로부터 대부분의 질산이 TBP로 추출된 다음 염산의 추출이 매우 조금씩 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 왕수용액으로부터 TBP에 의한 질산의 용매추출 시 질산과 염산의 농도 비가 질산과 염산의 추출거동에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 실험에 사용된 용액에서 질산과 염산의 농도 비는 1:3(왕수), 1:1 그리고 3:1(역왕수)로서 질산의 농도는 각각 2.4와 4.78, 7.2 mol·L⁻¹이었으며, 염산의 농도는 7.2와 4.78, 2.4 mol·L⁻¹이었다. 그리고 추출제 TBP의 농도는 30~100 vol.%이었다. Fig. 2(a)~(c)에서 보는 바와 같이 TBP 농도가 증가됨에 따라 질산의 추출율이 지속적으로 증가되었으나, TBP 농도가 80 vol.% 이상으로 증가되었을 때 질산의 추출은 더 이상 일어나지 않고 거의 일

정한 추출율을 나타내었다. 질산과 염산의 농도 비가 1:3, 1:1, 3:1로 질산의 비가 증가되었을 때 그림에서 보는 바와 같이 질산의 추출량은 증가하였다. 80 vol.% TBP에서 유기상으로 추출된 질산의 양은 각각 2.31 mol·L⁻¹, 3.33 mol·L⁻¹, 3.84 mol·L⁻¹이었다. 그러나 질산 농도가 증가됨에 따라 TBP로의 질산의 추출율은 오히려 96.3%, 69.6%, 53.3%로 감소됨을 나타내었다.

한편 염산의 경우, Fig. 2(a)~(c)에서 보는 바와 같이 염산의 농도 비가 감소됨에 따라서 TBP로 추출되는 염산의 양이 감소함을 보여주고 있다. 질산과 염산의 농도 비가 1:1이하일 때 질산의 추출이 완료된 후 염산의 추출이 미미하게 증가되었으나, 질산과 염산의 농도 비가 3:1일 때 염산의 추출은 더 이상 일어나지 않고 오히려 감소함을 나타내었다.

3.2. 금이 함유된 왕수로부터 질산과 금의 추출

추출제 TBP의 농도를 30~100 vol.%로 변화시키면서 금이 함유된 왕수용액으로부터 질산과 금을 동시에 유기상으로 추출하여 회수하는 실험을 수행하였다. 왕수용액은 농도가 80 vol.%로서 질산과 염산의 농도 비가 1:3이며 금의 농도는 55 mg·L⁻¹이었다. 수상과 유기상의 상비는 1:1이었다. Fig. 3에 나타난 결과로부터 추출제의 농도가 증가함에 따라 금의 추출율이 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. TBP의 농도가 10 vol.%에서 30 vol.%로 증가됨에 금의 추출율은 급격히 향상되었으며, 50 vol.% TBP를 사용하여 용매추출을 행하였을 때 왕수에 함유된 모든 금 이온이 유기상으로 추출되었다. 질산의 경우 추출제의 농도가 증가함에 따라 추출율이 상당히 증가하였지만, 금을 함유하지 않은 순수한 왕수로부터 추출하였을 때 보다 약간 낮은 추출율을 나타내고 있다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 80 vol.% TBP를 사용하여 순수한 왕수로부터 질산을 용매추출하는 경우

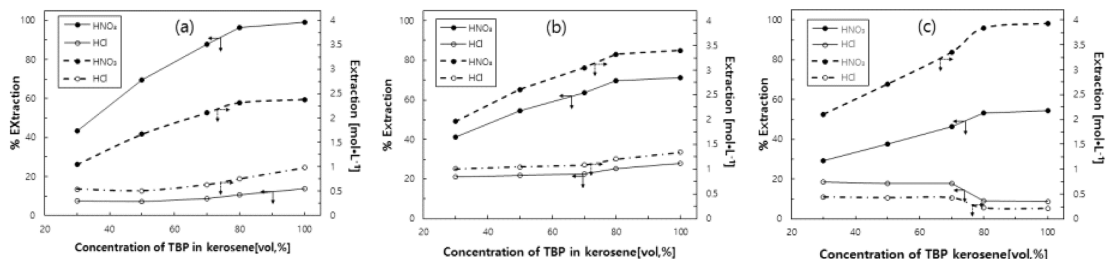


Fig. 2. Effect of the concentration of HNO₃ and HCl. ((a) HNO₃:HCl=1:3; 2.4 mol·L⁻¹ HNO₃, 7.2 mol·L⁻¹ HCl; (b) HNO₃:HCl=1:1; 4.78 mol·L⁻¹ HNO₃, 4.78 mol·L⁻¹ HCl; (c) HNO₃:HCl=3:1; 7.2 mol·L⁻¹ HNO₃, 2.4 mol·L⁻¹ HCl; contact time, 5 min; O/A=1; temperature, ~25(±2)°C)

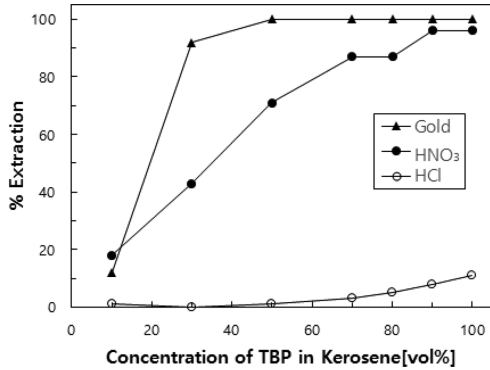


Fig. 3. Extraction behavior of gold, nitric acid bearing gold aqua regia. (HNO₃:HCl=1:3; 2.4 mol·L⁻¹ HNO₃, 7.2 mol·L⁻¹ HCl; 55 mg·L⁻¹ Au; contact time, 5 min; O/A=1; temperature, ~25(±2)°C)

거의 모든 질산이 유기상으로 추출되었지만, 금이 함유된 왕수에서는 약 87%의 질산이 추출되었다. 이는 왕수에 존재하는 ① AuCl₄⁻, ② NO₃⁻, ③ Cl⁻ 이온들 중에서 추출제 TBP와 친화성이 강한 이온이 먼저 선택적으로 TBP와 용매화되어 추출반응에 참여하기 때문으로 생각된다. 반면 염산의 경우 추출제 농도의 증가에 따른 추출율의 증가는 매우 미미하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 추출제 농도가 50 vol.%일 때 약 1%의 염산이 유기상으로 추출되었으며, 100 vol.% TBP에서 염산의 추출율은 11%로서 증가율이 매우 미미하였다.

3.3. 질산과 금의 추출 McCabe-Thiele 도

Mixer-settler에서 왕수용액으로부터 질산과 금을 추출

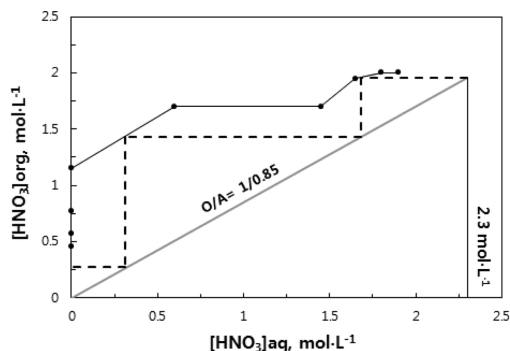


Fig. 4. McCabe-Thiele diagram for nitric acid extraction by TBP. (50 vol.% TBP, 2.3 mol·L⁻¹ HNO₃, 103 mg·L⁻¹ Au; contact time, 5 min; temperature, ~25(±2)°C)

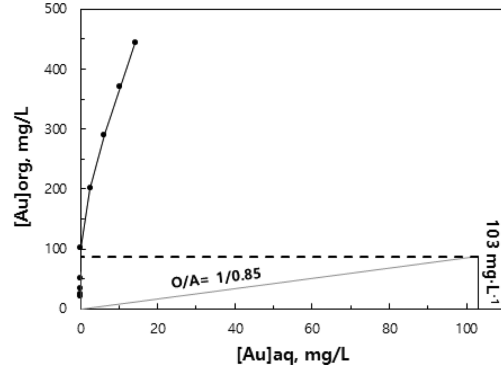


Fig. 5. McCabe-Thiele diagram for gold extraction by TBP. (50 vol.% TBP, 2.3 mol·L⁻¹ HNO₃, 103 mg·L⁻¹ Au; contact time, 5 min; temperature, ~25(±2)°C)

하여 분리하는 연속조업을 위하여 McCabe-Thiele 도를 이용한 이론추출단수를 구하여야 한다. Fig. 4와 Fig. 5는 50 vol.% TBP를 사용하여 2.3 mol·L⁻¹ HNO₃와 103 mg·L⁻¹ Au를 함유하고 있는 80 vol.% 왕수용액으로부터 질산과 금을 동시에 추출하였을 때 질산과 금의 이론추출단수를 나타낸 McCabe-Thiele 도이다.

그림에서 보는 바와 같이 유기상과 수상의 상비를 1:0.85로 하여 왕수용액으로부터 초기농도가 2.3 mol·L⁻¹인 질산을 추출하였을 때, 완전히 회수하기 위한 이론추출단수는 3단 이었다. 반면 금의 경우 103 mg·L⁻¹을 완전히 회수하기 위하여 1단이 요구되었다.

McCabe-Thiele 도에서 얻어진 질산과 금의 이론추출단수를 검증하기 위해서 역류추출(counter current) 실험을 행하였다. Fig. 6은 유기상과 수상의 상비를 1:0.85로 하여 왕수용액으로부터 질산과 금의 역류추출을 행하였을 때 각 단에서 질산과 금을 평형농도를 나타낸 그림이다. 왕수용액에서 질산과 금의 함량은 각각 151.2 g·L⁻¹와 103.0 mg·L⁻¹이었으며 50 vol.% TBP를 추출제로 사용하였다. 1단 추출에서 약 96%의 금이 유기상으로 추출된 반면 질산은 8.3%가 추출되었다. 2단 추출에 의하여 금은 완전히 유기상으로 추출되었으며 질산의 누적 추출율은 45.8%이었다. 3단 추출을 통하여 추출여액(raffinate)에 존재하는 질산의 양은 3.15 g·L⁻¹로서 약 98%의 질산이 유기상으로 추출되어 회수되었다.

3.4. 유기상으로부터 질산과 금의 탈거

유기상으로 추출된 질산과 금을 회수하기 위한 탈거 실험을 하였다. 유기상으로부터 질산을 선택적으로 탈거하기 위한 탈거용액(stripping solution)으로 증류수를

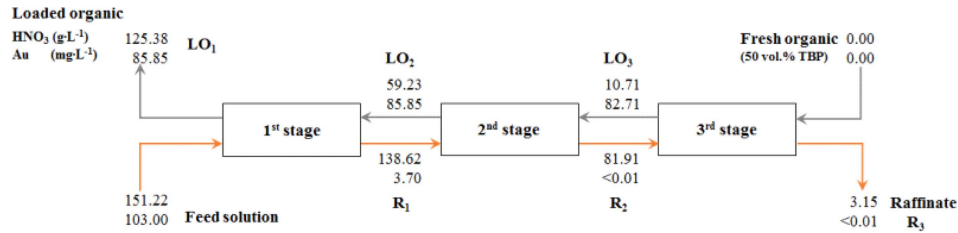


Fig. 6. Distribution profile for nitric acid and gold extraction at a steady state simulated under three stage of counter-current flow at O/A=1:0.85. (50 vol.% TBP, 151.2 g·L⁻¹ HNO₃, 103 mg·L⁻¹ Au; temperature, ~25(±2)°C)

사용하였다¹²⁾. 탈거 실험에 사용된 유기상 중 질산과 금의 농도는 각각 2.3 mol·L⁻¹, 52.3 mg·L⁻¹이었으며 수상과 유기상의 상비는 1:1이었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 유기상으로부터 질산을 탈거하였을 때 1단 탈거에서 약 63%의 질산이 수상으로 탈거 되었으며 이때 탈거용액(stirpped solution)중 질산농도는 1.4 mol·L⁻¹이었다. 탈거 단수를 2, 3, 4단으로 증가함에 따라 질산의 누적 탈거율은 87.8%, 96.5%, 99.5%로서 유기상으로부터 질산을 완전히 회수하기 위하여 필요한 탈거 단수는 4단으로 확인되었다. 유기상으로부터 증류수에 의한 질산의 탈거 시 금의 탈거는 거의 일어나지 않았다.

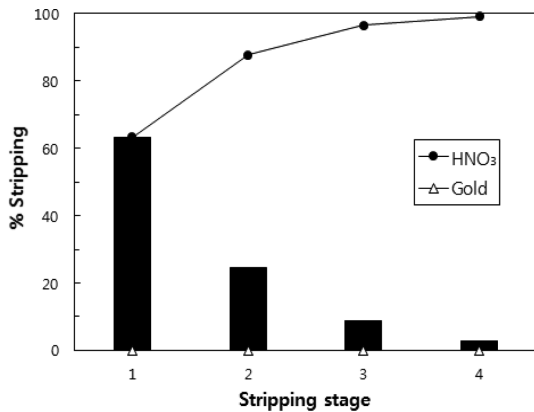


Fig. 7. Stripping percentage of nitric acid and gold at each stage using distilled water. (2.3 mol·L⁻¹ HNO₃, 52.3 mg·L⁻¹ Au; contact time, 5 min; O/A=1; temperature, ~25(±2)°C)

유기상으로부터 4단 탈거에 의하여 대부분의 질산을 회수한 다음 금을 탈거하여 회수하는 실험을 수행하였다. 금의 탈거제로 티오황산나트륨(Na₂O₂S₃), 티오시안산나트륨(NaSCN), 티오요소(SC(NH₂)₂), 수산화암모늄(NH₄OH), 수산화나트륨(NaOH)을 사용하였으며, 모든 탈거제의 농도는 0.1 mol·L⁻¹이었다. Table 1은 1단 탈거 실험의 결과를 나타낸 표이다. 표에서 볼 수 있듯이 수산화나트륨, 티오요소, 그리고 티오시안산나트륨을 사용하여 유기상으로부터 금을 탈거 하였을 때 탈거율은 약 5~30%에 불과하였다. 한편 수산화암모늄용액을 탈거용액으로 사용하였을 때 탈거율은 57%로 증가하였으며, 티오황산나트륨용액을 사용하여 92% 정도의 금을 탈거할 수 있었다. 이상의 결과를 종합하면 유기상으로부터 금의 탈거는 수산화나트륨 < 티오요소 < 티오시안산나트륨 < 수산화암모늄 < 티오황산나트륨 순으로 탈거 효율이 증가하였다.

앞에서 수행한 탈거 실험의 결과를 바탕으로 질산과 금의 탈거제로 각각 증류수와 티오황산나트륨 용액을 선택하고 유기상으로부터 질산과 금을 연속적으로 탈거하는 실험을 수행하였다. 이때 탈거 단수가 유기상으로부터 질산과 금의 탈거율에 미치는 영향을 조사하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 유기상에 함유된 질산과 금의 농도는 각각 2.3 mol·L⁻¹, 52.3 mg·L⁻¹이었으며 수상과 유기상의 상비는 1:1로 고정하였다. 표에서 보는 바와 같이 증류수를 사용하여 질산을 탈거하는 경우 2단에서 87.8%의 질산이 탈거되었으며, 탈거 단수가 4단으로 증가함에 따라 거의 모든 질산을 회수하

Table 1. Effect of various stripping solution on stripping of gold from HNO₃ depleted loaded organic (concentration, 0.1 mol·L⁻¹; contact time, 5 min; O/A=1; temperature, ~25(±2)°C)

Stripping solution	NaOH	SC(NH ₂) ₂	NaSCN	NH ₄ OH	Na ₂ O ₂ S ₃
Efficiency of stripping of gold (%)	5.3	11.9	28.8	57.0	92.0

Table 2. The effect of remaining nitric acid in loaded organic for the effective stripping of gold (stripping solution, distilled water for HNO₃, 0.1 mol·L⁻¹ Na₂O₂S₃ for Gold; contact time, 5 min; O/A=1; temperature, ~25(±2)°C)

Stripping stage	2nd stage	4th stage
HNO ₃ recovery	87.8%	99.5%
Stripping stage	1st stage	1st stage
Gold recovery	23.7%	92.0%

는 것이 가능하였다. 반면 유기상으로부터 질산의 2단 탈거 후 연속하여 티오황산나트륨 용액으로 금을 1단 탈거하였을 때 단지 약 24%의 금이 수상으로 탈거되었다. 그러나 4단 탈거에 의하여 유기상으로부터 질산을 완전히 탈거한 후 티오황산나트륨 용액으로 금을 1단 탈거하였을 때 탈거율이 92%로 증가하였다. 따라서 본 연구를 통하여 질산과 금이 함유된 유기상으로부터 금의 탈거는 질산의 탈거가 완전히 이루어진 후 효과적이라는 것을 확인하였다.

4. 결 론

용매추출에 의하여 왕수용액으로부터 질산과 금을 동시에 추출하고 분리 회수하는 기초연구를 수행하였다. 추출제로 tributyl phosphate(TBP)를 사용하여 왕수로부터 질산과 금을 동시에 추출한 다음 질산과 금을 선택적으로 탈거하여 분리회수할 수 있었으며 다음과 같은 실험결과를 얻었다.

1. 순수한 왕수용액으로부터 TBP에 의한 질산의 용매추출 시 TBP 농도의 증가에 따라 질산의 추출율은 증가하였으나, TBP 농도가 80 vol.% 이상으로 증가하였을 때 질산의 추출율은 더 이상 증가하지 않고 일정한 경향을 나타내었다. 동일한 조건에서 염산의 추출은 미미하였다.

2. 금을 함유하고 있는 왕수로부터 TBP를 사용하여 질산과 금을 동시에 추출하여 회수하는 것이 가능하였다. 이 때 금의 추출율이 질산의 추출율보다 높았으며, 질산의 추출율은 동일한 조건에서 순수한 왕수로부터 추출하였을 때 보다 조금 낮았다. 향후 금 추출의 영향에 따른 질산의 추출율 감소를 확인하기 위해 존재하는 이온들의 농도에 따른 TBP와의 친화성에 대한 추가적인 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

3. 2.3 mol·L⁻¹ 질산과 52.3 mg·L⁻¹ 금이 함유된 TBP

로부터 증류수를 사용하여 질산을 선택적으로 탈거하는 경우 수상과 유기상의 상비가 1:1 일 때 2단에서 약 87.8%의 질산이 탈거되었으며 4단 탈거에서 거의 모든 질산이 회수되었다. 이때 금의 탈거는 거의 없었다.

4. 질산과 금이 함유된 TBP로부터 질산의 선택적 탈거 후 다양한 탈거용액으로 사용하여 금의 탈거실험을 행하였으며, 금의 탈거율은 산화나트륨 < 티오요소 < 티오시아나트륨 < 수산화암모늄 < 티오황산나트륨 순이었다. 또한 티오황산나트륨에 의한 TBP로부터 금의 탈거 시 TBP에 잔존하는 질산의 농도가 낮을수록 금의 탈거율은 높았다.

5. 50 vol.% TBP를 사용하여 151.2 g·L⁻¹ 질산과 103.0 mg·L⁻¹ 금이 함유된 왕수용액으로부터 질산과 금을 역류추출하는 경우 1단 추출에서 96%의 금이 추출되었으며, 추출단수를 3단으로 증가함에 따라 98%의 질산이 추출되었다.

감사의 글

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 융자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(과제번호: 2016002250004).

References

1. Lee, J. C. and Rajiv, R. S., 2016 : *The recovery of gold from secondary sources*, pp. 7-56, Imperial College Press.
2. Nghiem, V. N. et al., 2010 : *Adsorption of gold(III) from waste rinse water of semiconductor manufacturing industries using Amberlire XAD-7HP resin*, Gold Bulletin, 43(3), pp. 200-208.
3. Kim, B. S., 2005 : *Process development for recycling valuable metals from obsolete electric and electronic scrap*, Recycling Featured Article, 18(4), pp. 21-29.
4. Marsden, J. O. and House, C. I. 2006 : *The Chemistry of Gold Extraction*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, CO, USA, p. 14.
5. Roland Loewen, 1980 : *The worshipful company of goldsmiths; Small scale gold refining*, ISSN: 0140 0541.
6. Oliver A. Short Wilmington, Delaware, 1970 : *Milling process for preparing flake gold*, United States Patent, No. 3,539,114.
7. James B. Brug, Eric X. Heidelberg, 1974 : *Recovery of gold from solution in aqua regia*, United States Patent, No. 3,856,507.

8. Wei, K. W. and Lung, T., et al., 1981 : *Hydrometallurgical process for recovering precious metals from anode slime*, United States Patent, No. 4,293,332.
9. Kim, J. H. and Lee, W. H., 1995 : *Solvent extraction of gold by tributyl phosphate in HCl solution*, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 32(5), pp. 363-370.
10. Jung, B. H., Park, Y. Y., et al., 2009 : *Processing of high purity gold from scraps using diethylene glycol di-N-butyl ether(dibutyl carbitol)*, Hydrometallurgy, 95, pp. 262-266.
11. Seoul Metropolitan Area Air Quality Report. 2014 : Metropolitan Air Quality Management Office. Retrieved June 14, 2016 from <http://www.me.go.kr/mamo/web/index.do?menuId=587>
12. Ahn, J. W., 1998 : *A study on the recovery of nitric acid from spent nitric etching solutions by solvent extraction*, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 7(5), pp. 46-51.
13. Ahn, J. W., Ahn, J. G., and Lee, M. S., 2002 : *Recovery of nitric acid and valuable metals from spent nitric etching solutions of printed circuit board*, J. of Korean Inst. of Metals & Materials, 40(1), pp. 116-121.
14. Shin, C. H., Kim, J. Y., et al., 2009 : *Recovery of nitric acid from waste etching solution using solvent extraction*, Journal of Hazardous Materials, 163, pp. 729-734.
15. Ha, Y. H., Gang, R. J., et al., 2013 : *Recovery of nitric acid and copper from plating waste of automonile wheel*, Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, 14(11), pp. 6015-6022.
16. Skoog, D. A., West, D. M., and Holler, F. J., 1996 : *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7th Edition, Thomson Learning, Inc, USA.
17. Sheen, R. T. and Kahler, H. L., 1938 : *Effects of Ions on Mohr Method for Chloride Determination*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10(11), pp. 628-629.
18. Kraemer, E. O. and Stamm, A. J., 1924 : *Mohr's Method for the Determination of Silver and Halogens in other than Neutral Solutions*, J. Am. Chem. Soc., 46(12), pp. 2707-2709.
19. Lee, J. C. et al., 2015 : *Separation of Nitric Acid and Gold from Aqua regia Leach Solution by TBP*, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, Digests of the 2015 spring meeting and 44th conference, p. 10.

배 무 기

- 한밭대학교 응용소재공학과 학사
 - 현재 과학기술연합대학교 자원순환공학 통합과정
-

Rajiv Ranjan Srivastava

- 현재 과학기술연합대학교 자원순환공학 박사과정
-

김 수 경

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
 - 당 학회지 제19권 4호 참조
-

이 재 천

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
 - 당 학회지 제10권 6호 참조
-