



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

폐인쇄회로기판 침출액 중
금의 선택적 분리

Selective Separation of Gold
in Leachate of Wasted Printed Circuit Board



지도교수 유 경 근

2019년 2월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

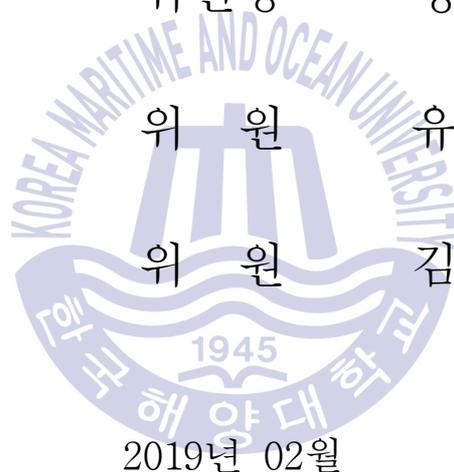
오 주 미

본 논문을 오주미의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 정 우 근 (인)

위 원 유 경 근 (인)

위 원 김 행 구 (인)



2019년 02월

한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	iv
초록	vi
Abstract	viii

제 1 장 서론	1
1.1 연구배경	1
1.1.1 금의 특성 및 재활용 현황	1
1.1.2 금 재활용 공정	6
1.1.3 침출액 중 금의 회수 연구 동향	8
1.2 연구목적	10
제 2 장 이론적 배경	12
2.1 흡착	12
2.1.1 화학 흡착	12
2.1.2 자철석 투입에 의한 금의 흡착 메커니즘	14
2.2 침전	16
2.2.1 침전 평형	16
2.2.2 차아염소산나트륨 첨가에 의한 수산화구리의 침전 메커니즘	17
2.3 시안 처리법	19

제 3 장	염화물 침출액 중 금의 분리	22
3.1	실험 및 분석방법	22
3.2	실험 결과 및 고찰	24
3.2.1	pH에 따른 금의 흡착 거동	24
3.2.2	NaCl 농도에 따른 금의 흡착 거동	26
3.2.3	교반속도에 따른 금의 흡착 거동	27
3.2.4	온도에 따른 금의 흡착 거동	29
3.2.5	자철석 양에 따른 금의 흡착 거동	30
3.2.6	불순물이 함께 존재할 경우 금의 선택적인 흡착 거동	32
3.2.7	흡착 후 자철석의 표면 분석	34
제 4 장	시안화물 침출액 중 금의 분리	35
4.1	실험 및 분석방법	35
4.2	실험 결과 및 고찰	37
4.2.1	차아염소산나트륨 투입량에 따른 구리의 침전 거동	37
4.2.2	교반속도에 따른 구리의 침전 거동	39
4.2.3	온도에 따른 구리의 침전 거동	41
4.2.4	시안 농도에 따른 구리의 침전 거동	43
4.2.5	활성탄에 의한 금의 흡착 거동	45
제 5 장	결론	46
	감사의 글	48
	참고 문헌	49

List of Tables

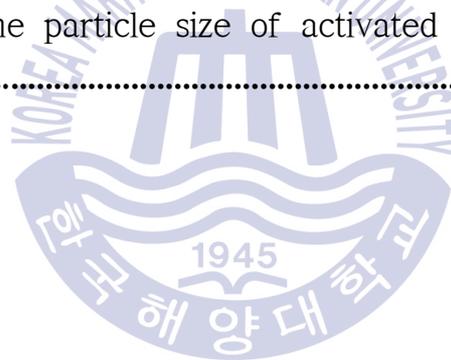
Table 1	Gold demand trends full year 2017	3
Table 2	Minerals associated with gold	3
Table 3	World reserves of gold	4
Table 4	Standard gibbs free energy of each materials	18
Table 5	Cyanide removal processes	21
Table 6	The parameters and their range in adsorption experiments	23
Table 7	The parameters and their range in precipitation experiments	36
Table 8	The concentration of free cyanide remaining in the leachate	43



List of Figures

Fig. 1 Worldwide generation of E-waste	5
Fig. 2 PCB production value in the world by region	5
Fig. 3 Schematic diagram of a hydrometallurgy process of gold recycling	7
Fig. 4 Schematic diagram of experiment process	11
Fig. 5 Standard potentials of Au and other base metal' s half-cell reactions and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ redox pair	14
Fig. 6 Schematic representation of gold adsorption on a magnetite particle ..	15
Fig. 7 The Cu-pH diagram for cupric solubility at which pH-values and concentrations	18
Fig. 8 Eh-pH diagram of CN-H ₂ O system	20
Fig. 9 Schematic diagram of adsorption experiments using magnetite powder	23
Fig. 10 The effect of pH on the adsorption behavior of Au	25
Fig. 11 The effect of NaCl concentration on the adsorption behavior of Au	26
Fig. 12 The effect of agitation speed on the adsorption behavior of Au	28
Fig. 13 The effect of temperature on the adsorption behavior of Au	29
Fig. 14 The effect on amount of magnetite on the adsorption behavior of Au	31
Fig. 15 The effect of impurities on the adsorption behavior of Au	33
Fig. 16 SEM and EDS elemental mapping of the magnetite: (a) SEM image, (b) Elemental mapping of Au	34
Fig. 17 Schematic diagram of precipitation experiments using sodium hypochlorite	36
Fig. 18 The effect on the amount of sodium hypochlorite on the precipitation behavior of Cu	38

Fig. 19	Change in solubility of copper with decreasing pH under different amounts of sodium hypochlorite	38
Fig. 20	The effect of agitation speed on the precipitation behavior of Cu ...	40
Fig. 21	Change in solubility of copper with decreasing pH under different agitation speed conditions	40
Fig. 22	The effect of temperature on the precipitation behavior of Cu	42
Fig. 23	Change in solubility of copper with decreasing pH under different temperature conditions	42
Fig. 24	The effect of cyanide concentration on the precipitation behavior of Cu	44
Fig. 25	Change in solubility of copper with decreasing pH under different cyanide concentration conditions	44
Fig. 26	The effect of the particle size of activated carbon on the adsorption behavior of Au	45



폐인쇄회로기판 침출액 중 금의 선택적 분리

오 주 미

한국해양대학교 대학원
해양에너지자원공학과

초 록

전자폐기물(e-waste) 중 컴퓨터나 휴대폰의 인쇄회로기판(printed circuit board, PCB)에는 일반적인 금 원광 보다 최대 250배 많은 금이 함유되어 있어 재활용 기술의 중요성이 점점 증가하고 있다. 이러한 전자폐기물의 재활용에는 주로 습식제련 공정이 적용되며, 그 중 분리·정제 공정은 더욱 효율적인 방법을 개발하기 위한 연구가 지속적으로 수행되고 있다. 따라서 본 연구에서는 대표적인 금 침출제인 염화물과 시안화물을 이용하여 침출한 폐 PCB 침출액으로부터 흡착 및 침전을 통해 금을 분리하고자 하였다.

첫 번째로 염화물 침출액에서는 자철석을 이용하여 금을 흡착시켜 분리하였다. 자철석은 반도체이므로 고-액 계면 사이에서 전자를 전달하는 역할을 하며, 강한 자성을 가지고 있어 추후 분리가 용이해 흡착제로 사용될 수 있다. 흡착 실험을 위해 금을 100mg/L 함유한 염화물 침출 모사액을 제조하였으며, 자철석 (0.3-3.6g) 및 NaCl (0.01-1M) 첨가량, pH (2-12), 온도 (25-90°C), 교반속도 (0-150rpm), 기타 불순물 (Cu, Ni)의 영향에 대한 금의 흡착 거동을 조사하였다. 그 결과 0.1M NaCl, 3.6g 자철석, 90°C, 150rpm 조건에서 6시간 만에 금이 100% 흡착되었다.

두 번째로 시안화물 침출액에서는 차아염소산나트륨을 이용하여 구리를 침전시켜 분리하였다. 차아염소산나트륨을 투입하면 차아염소산에 의해 시안이온이 제거되며, 이 과정에서 수산화이온의 영향을 받아 구리 이온이 수산화구리로 침전된다. 시안화물로 침출한 폐PCB 침출액을 이용해 차아염소산나트륨 투입량 (0.3-0.7%), 교반속도 (0-150rpm), 온도 (25-90℃), 시안 농도 (0.1-0.4%)의 영향에 대한 구리의 침전 거동을 조사하였다. 그 결과 0.7% 차아염소산나트륨, 90℃, 150rpm 조건에서 30분 내에 구리가 100% 침전되었다.

자철석에 의한 흡착 및 차아염소산나트륨에 의한 침전을 통해 금을 성공적으로 분리할 수 있었으며, 동시에 기존 공정에서의 체 막힘 현상, 시안의 추가 투입과 같은 문제점을 해결함으로써 공정 효율 개선이 가능할 것이라 생각된다.

KEY WORDS: 금, 흡착, 자철석, 침전, 차아염소산나트륨



Selective Separation of Gold in Leachate of Wasted Printed Circuit Board

Oh, Ju Mi

Department of Ocean Energy and Resources Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University



Abstract

There is an increasing importance of recycling technology as the printed circuit boards (PCB) of computers or cell phones among e-waste has been found to have as much as 250 times more gold than gold ore. The recycling of such e-waste usually employs hydrometallurgical processes, and the research on the separation and purification process of valuable metals has been developed for higher efficiency. This study aims to separate the gold from the PCB leachate through adsorption and precipitation from leaching tests with chloride and cyanide, which are representative leaching reagents.

First, gold was adsorbed and separated using magnetite in the chloride leachate. Since magnetite is a semiconductor, it plays the role of transferring electrons between the solid-liquid interface and has strong magnetic properties that is advantageous for simple separation between gold and slurry, which is the reason why it can be used as an absorbent. The simulated chloride leaching solution containing 100mg/L of gold was

prepared to investigate the influence of the amount of magnetite (0.3–3.6g), NaCl (0.01–1M), pH (2–12), temperature (25–90°C), agitation speed (0–150 rpm), and other impurities (Cu, Ni) upon the adsorption behavior of gold. As a result, gold was fully adsorbed in 6 hours under the conditions of 0.1M NaCl, 3.6g magnetite, temperature of 90°C, and 150 rpm.

Second, in the cyanide leachate, sodium hypochlorite was used to precipitate and separate copper ion. The addition of sodium hypochlorite decomposed the cyanide ions by the hypochlorite ions. Hydroxide ions precipitated the copper ion as copper hydroxide during the decomposition process. Using the waste PCB leaching solution leached by the cyanide solution, the influence of the amount of sodium hypochlorite (0.3–0.7%), agitation speed (0–150rpm), temperature (25–90°C), and cyanide concentration (0.1–0.4%) was investigated. The results showed that all copper ion was precipitated under conditions of 0.7% sodium hypochlorite, temperature of 90°C, and 150rpm.

Gold was successfully separated through adsorption on magnetite and the precipitation with sodium hypochlorite. Therefore, these processes could contribute to solve the current issues such as clogging and additional addition of cyanide in gold hydrometallurgical processes, which could enhance economic efficiency of the processes.

KEY WORDS: gold, adsorption, magnetite, precipitation, sodium hypochlorite

제 1 장 서 론

1.1 연구배경

1.1.1 금의 특성 및 재활용 현황

금(Gold, Au)은 원자번호 79번의 구리족 원소로 은, 백금, 이리듐 등과 함께 귀금속에 속한다. 공기나 물, 산 및 염기를 비롯한 대부분의 화학 약품에도 부식되지 않으나 진한 염산과 진한 질산이 3:1로 혼합된 왕수에는 녹는다. 밀도, 전성, 연성, 열전도도, 전기전도도 등이 아주 크지만 순수한 것은 매우 무르기 때문에 구리, 은 등을 첨가하여 주로 합금 형태로 사용한다. 금은 다른 금속과 달리 화폐 및 투자자산으로서의 가치를 가지며, 이 외에도 보석 및 장신구, 전기 도금, 반도체, 질병 치료제 등 다양한 용도로 사용된다(Table 1).

지각 내 금의 평균 함유량은 약 0.004ppm으로 매우 낮다. Table 2와 같이 자연 상태에서 덩어리로 발견되기도 하지만 대부분 석영(SiO_2)이나 황화철(pyrite, FeS) 광맥에 작은 알갱이로 들어 있으며, 광석의 풍화로 생성된 사금으로도 얻어진다. 그러나 이들은 대부분 순금이 아닌 6-10%의 은을 포함하는 금과 은의 합금이며, 은 함량이 20% 이상인 경우를 엘렉트럼(electrum)이라 한다. 또한, 캘러버라이트(calaverite, AuTe_2), 실바나이트(sylvanite, AuAgTe_4), 펫자이트(petzite, Ag_3AuTe_2) 등의 텔루르 화합물로도 드물게 산출된다.

미국지질조사국(USGS; United States Geological Survey)에 의하면 세계의 금 매장량은 약 5만 6천톤 (잠재매장량 10만톤)으로 추정된다(Table 3). 생산은 주로 남아프리카공화국, 미국, 중국, 호주, 페루, 러시아 등에서 이루어지고 있으며, 이들 국가의 생산량이 전체 생산량의 절반을 차지하고 있다(한국자원정보서비스, 2018). 국내의 경우 현재 전남 해남, 충북 제천, 강원 횡성 지역에 3곳의

광산이 운영 중에 있으나 모두 저품위 광산으로 생산량은 낮은 실정이며(산업통상자원부, 2017), 기간산업에 필요한 금은 대부분 수입에 의존하고 있다.

이와 같이 금은 부존자원이 희귀하며, 소수 국가에 편중되어 있어 가격이 비쌀 뿐 아니라 수급 불안 및 자원 종속화 등의 문제가 상존한다(관계부처합동, 2009). 따라서 우리나라와 같이 수입에 의존하고 있는 국가에서는 금의 안정적인 확보를 위해 금광뿐만 아니라 폐금속자원에서 금을 회수하는 재활용 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다(Alorro, 2010). 폐금속자원이란 생활계(폐전기·전자 제품, 폐전지 등) 및 사업장계(폐촉매, 폐액, 스크랩 등) 폐기물에 함유된 금속자원을 말하며, 이 중 전자 폐기물(Electronic waste, E-waste)의 경우 개발도상국의 경제 성장으로 인한 수요 증가나 제품 교체 주기 가속화 등에 의해 발생량이 지속적으로 증가하고 있다(Fig. 1).

특히 컴퓨터나 휴대폰의 인쇄회로기판(Printed Circuit Board, PCB)에 함유된 금은 250g/t 이상으로 일반적인 금 원광의 1-10g/t 보다 25-250배 많이 함유되어 경제적으로 중요한 금속 자원으로 여겨지고 있다(Tuncuk et al., 2012). 또한, Fig. 2에 나타난 것과 같이 우리나라의 인쇄회로기판 발생량은 상당히 높은 수준이므로 인쇄회로기판으로부터 금을 회수하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 습식제련을 이용한 금 재활용 공정 중 분리·정제 공정에 중점을 두고 폐인쇄회로기판 침출액으로부터 금을 분리하기 위해 자철석을 이용한 흡착법 및 차아염소산나트륨을 이용한 침전법을 적용하여 공정 효율을 증대시킬 수 있는 새로운 방법을 제시하고자 하였다.

Table 1 Gold demand trends full year 2017 (World Gold Council, 2017)

(unit : tonne)

Diagnosis	2013	2014	2015	2016	2017
Jewelry	2,701	2,498	2,411	2,053	2,135
Electronics	279	277	262	255	265
Other industry	53	51	51	49	50
Dental	23	19	18	18	16
Investment	810	867	949	1,595	1,231
Bar	1,352	767	775	1,048	770
Coin	269	204	224	776	186
Medal	101	79	75	207	71
Exchange traded fund	-912	-184	-125	65	202
Net purchased amount	623	583	576	546	371
Total demand	4,492	4,299	4,269	389	4,071

Table 2 Minerals associated with gold (한국자원정보서비스, 2018)

Mineral	Component	Content	Crystal	Hardness	Specific gravity
Auriferous pyrite	$\text{FeS}_2 \pm \text{Au}$	Unknown	Cubic system	6-6.5	4.9-5.2
Auriferous chalcopyrite	$\text{CuFeS}_2 \pm \text{Au}$	Unknown	Tetragonal system	3.5-4	4.1-4.3
Auriferous stibnite	$\text{Sb}_2\text{S}_3 \pm \text{Au}$	Unknown	Orthorhombic system	2	4.6-4.7
Native gold	Au	40-99		2.5-3	15.6-19.6
Sylvanite	$(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_4$	24.2		1.5-2	7.9-8.3
Petzite	$(\text{Au}, \text{Ag})_2\text{Te}$	25.4	Orthorhombic system	2.5-3	9

Table 3 World reserves of gold (USGS, 2018)

(unit : tonne)

Country	Reserves (A)	Share (A/B, %)
Australia	9,800	18.1
Republic of South Africa	6,000	11.1
Russia	5,500	10.2
USA	3,000	5.6
Indonesia	2,500	4.6
Brazil	2,400	4.4
Peru	2,300	4.3
Canada	2,200	4.1
China	2,000	3.7
Uzbekistan	1,800	3.3
Mexico	1,400	2.6
Papua New Guinea	1,300	2.4
Ghana	1,000	1.9
Etc.	12,000	22.2
Total	54,000 (B)	100

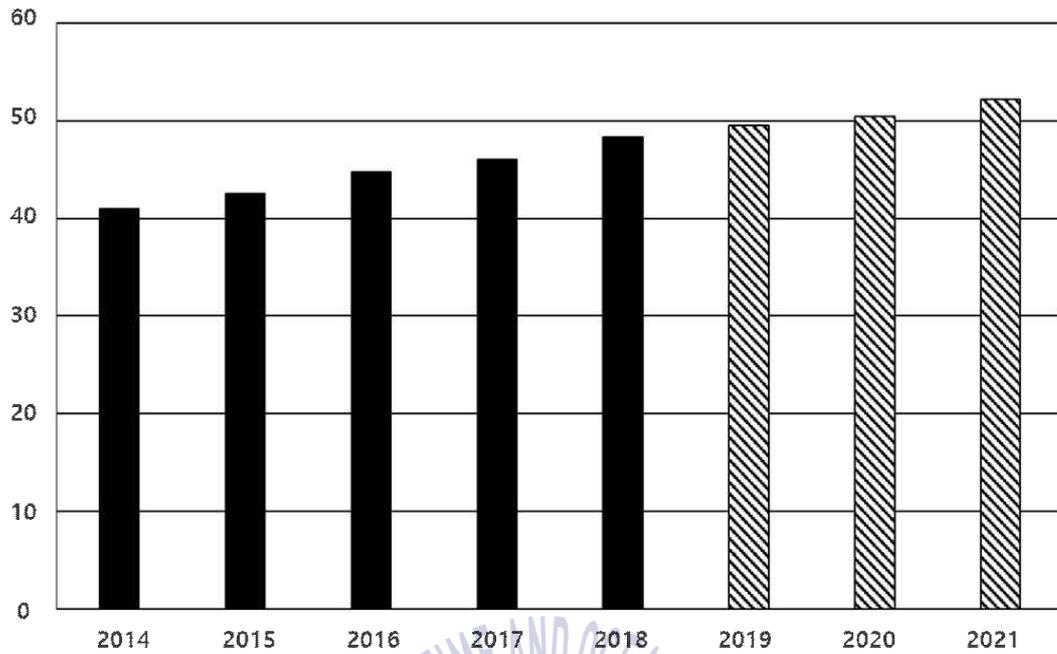
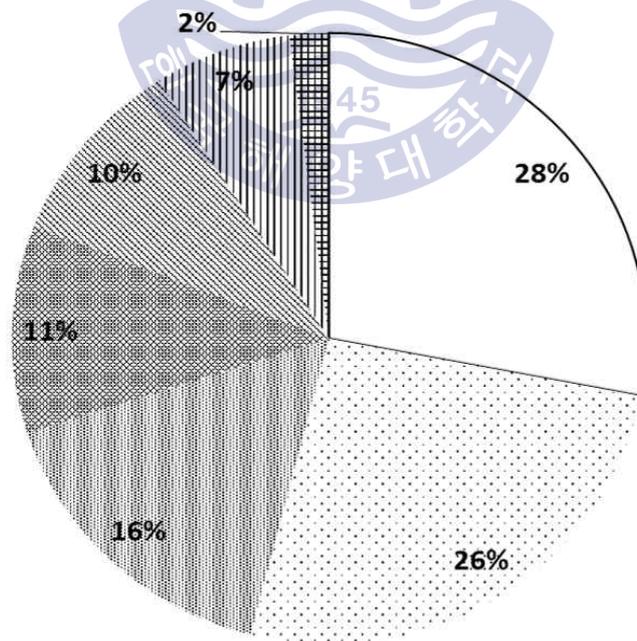


Fig. 1 Worldwide generation of E-waste (Balde et al., 2017)



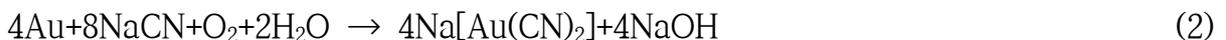
□ China ▨ Japan ▩ Taiwan ▪ South Korea ▫ North America ▬ Europe ▮ Others

Fig. 2 PCB production value in the world by region (RIC, 2007)

1.1.2 금 재활용 공정

일반적으로 폐금속자원으로부터 금을 회수하는 공정은 건식제련 및 습식제련 법으로 대별되나 건식제련 공정은 유해가스 발생, 일부 금속의 공정 중 손실, 에너지 다소비 등(Mankhand et al., 2012; Veit et al., 2014)의 문제점을 나타낸다. 따라서 최근에는 설치비가 적고 소규모 공정 운영이 가능한 습식제련 공정이 대안으로 제시되고 있다(Aghaei et al., 2017). 습식제련 공정을 이용한 금의 재활용 공정은 Fig. 3과 같은 순서로 진행된다. 먼저 시료를 적절한 크기로 얻고 단체분리 하기 위한 파·분쇄 공정, 다양한 침출제를 사용해서 금속을 용해하는 침출 공정, 침출액 중 원하는 금속 이온만을 취하는 분리·정제 공정, 마지막으로 전해채취 공정을 거쳐 최종적으로 높은 순도의 금속을 회수할 수 있다.

이 중 가장 중요한 공정은 침출 및 분리·정제 공정이다. 대표적인 금 침출제로는 염화물과 시안화물이 있는데 염화물을 이용한 침출법은 식 (1)과 같이 금이 염화물 용액에서 금-염화물 착이온을 형성하는 공정이며(Pangum & Browner, 1996), 시안화물에 비해 독성이 적지만 부식성이 매우 강하기 때문에 취급에 있어 철저한 주의가 필요하다(유돈상과 박천영, 2014). 다음으로 시안화물을 이용한 침출법은 금과 시안 이온(CN⁻)이 착이온을 형성하여 식 (2)와 같이 용해되는 공정으로 금에 대해 선택적 침출이 가능하고 공정 비용이 적다는 장점이 있어 처음 제안된 이래로 큰 변화 없이 사용되어 왔다(박정현 등, 2015).



위와 같은 공정을 통해 침출한 용액 중의 금을 회수하기 위하여 활성탄 및 알루미늄 등의 흡착제나 이온교환수지(resin)에 금을 흡착시키는 흡착법(adsorption), 아연을 첨가하여 금을 침전시키는 세멘테이션(cementation), 그리고 적절한 전압을 걸어 금을 음극에 전착시키는 전해채취(electrowinning) 같은 방법들이 이용되고 있다(Brandon et al., 1987; Zhang & Dreisinger, 2002; Martinez et al., 2012; Altansukh et al., 2016). 그러나 이들 방법은 높은 에너지

를 요구하며, 많은 슬러지를 발생시키는 등의 문제가 있기 때문에 더 경제적이고 기술적인 방법이 필요한 실정이다.

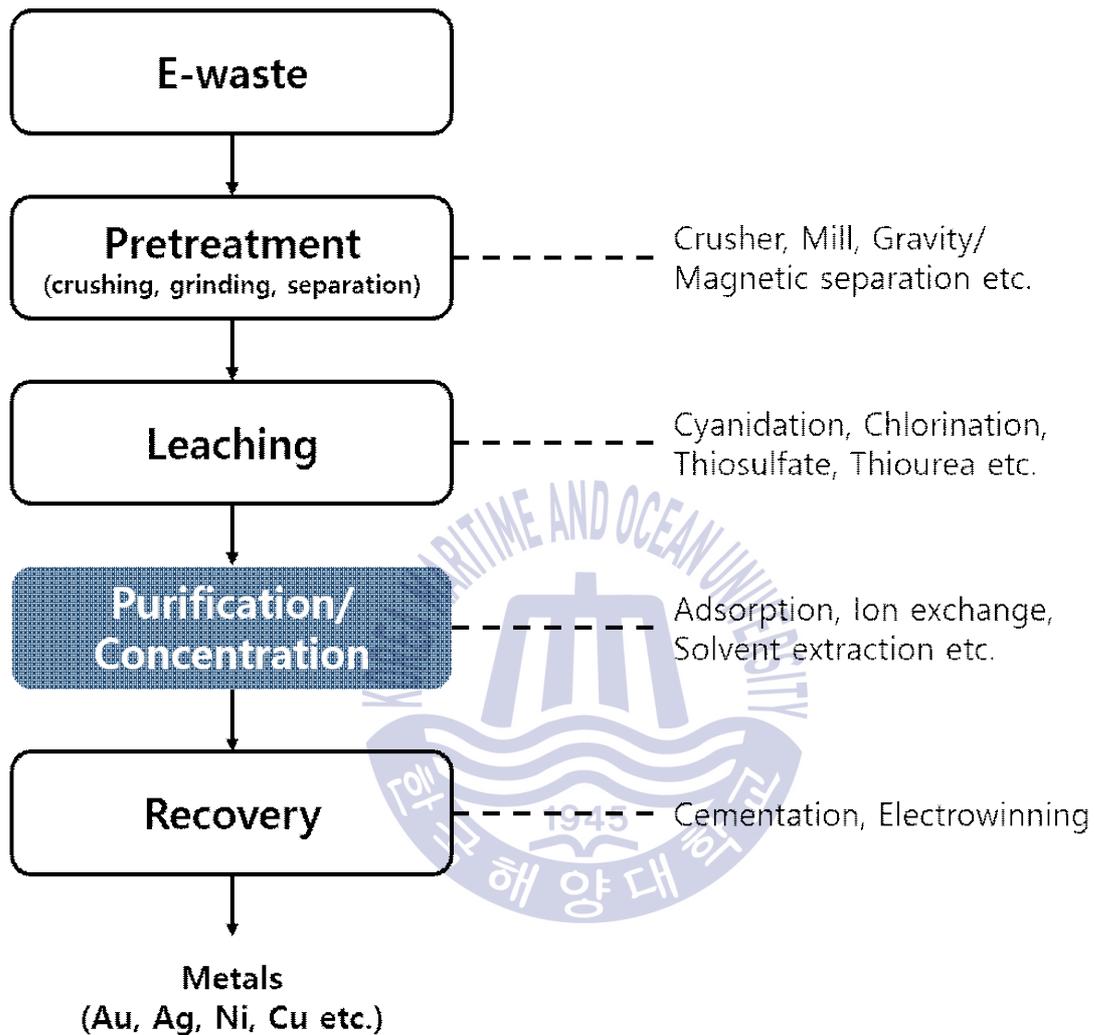


Fig. 3 Schematic diagram of a hydrometallurgy process of gold recycling

1.1.3 침출액 중 금의 회수 연구 동향

폐PCB에서 금을 회수하기 위한 습식 재활용 공정 중 침출 공정은 시안(cyanide), 염화물(chloride), 티오황산염(thiosulfate), 왕수(aqua regia)와 같은 침출제를 사용한 선택적인 침출 방법이 통상적으로 사용되고 있다. 그러나 그 침출액에서 금을 분리·정제하는 공정에 대한 연구는 더욱 친환경적이고 효율적인 방향으로 진행 중이며, 지금까지 수행된 연구로는 활성탄 및 다양한 이온교환수지에 의한 흡착법, 용매추출법, 아연 세멘테이션, 전해채취 등이 있다.

흡착법에서 가장 널리 사용되는 흡착제는 활성탄으로 발달된 내부 기공 구조로 인해 매우 큰 비표면적을 가지기 때문에 금속 이온의 흡착이 용이하여 1980년 이래로 금 회수 공정에서 대표적으로 사용되어 왔다(Adams & Fleming, 1989). 최근에는 낮은 농도의 금속 흡착에 용이한 Dowex G-55, Amberlite XAD-7HP, Purolite A-400TL 등의 이온 교환 수지를 사용하는 연구(Zhang & Dreisinger, 2002; Nguyen et al., 2010; Wolowicz & Hubicki, 2014)도 활발히 진행되고 있으나 수지의 가격이 비싸다는 단점이 있다.

DBC(Dibutyl carbitol), TBP(Tributyl phosphate) 등의 유기추출제를 이용한 용매추출법(Lu, 2008; Sadeghi et al., 2013)은 활성탄 및 이온 교환 수지에 비해 반응 속도가 훨씬 빠르고, 높은 효율 및 선택성을 가지지만 추출제의 가격이 비싸며, 정화된 침출액에 적용되어야 하므로 추출제를 펄프 내에 직접 적용하기 어렵다. 따라서 상업적으로 금 추출에 가장 많이 이용되고 있는 청화법에는 사용되지 않고 있다(Marsden & House, 2006).

침출액의 순도가 높거나 이미 정제된 경우에는 아연 세멘테이션이나 전해채취를 사용하여 금을 회수한다. 활성탄 흡착법이 널리 채택되기 전인 1970년대에 독점적으로 사용되었던 아연 세멘테이션은 정화된 침출액 중 아연 표면과 금 착이온 사이의 산화-환원 반응에 따른 전자 교환에 의해 반응이 일어나게 되며, 고온에서 아연을 휘발시켜 최종적으로 금을 회수할 수 있다(Nicol et al., 1979).

고순도의 금 침출액에는 anode/cathode의 두 가지 전극을 이용해 용액으로부터 금을 회수하는 전해채취가 많이 사용된다. 적절한 전위 조건 하에서 용해된 금속 이온이 음극으로 이동 후 환원되어 금속 형태로 전착되면 회수하는 방법으로 금속의 전착 전위는 전도도, 존재하는 이온 종의 농도 및 온도와 같은 용액 조건에 따라 달라진다(Ilyas & Lee, 2018). 후처리가 필요한 독성 슬러지를 발생시키지 않으며, 높은 순도의 금을 회수할 수 있다는 장점이 있으나 에너지 소모가 매우 크다는 단점이 있다.

이와 같은 공정들을 토대로 최근에는 흡착제 및 추출제를 적절하게 혼합하거나 박테리아, 조류, 효모 등의 바이오매스와 농업 부산물 등을 이용한 금 회수 연구가 활발하게 진행되고 있다(이현용 등, 2009; 배민아 등, 2010).



1.2 연구목적

폐PCB 침출액으로부터 금의 효율적인 분리·정제 및 회수를 위한 다양한 연구가 수행되고 있다. 그러나 일반적으로 사용되는 활성탄 흡착법의 경우 침출 과정에서 함께 침출된 구리 이온의 흡착을 저감하기 위해 과량의 시안을 투입하여야 하며, 흡착 후 고액분리 과정에서 용액 내 광물입자에 의해 체(sieve)가 막혀 시안 용액 존재 하에 지속적인 관리가 요구되어 큰 위험이 따른다는 문제가 있다(Deschenes & Prud'homme, 1997; Suzuki et al., 1989). 따라서 본 연구에서는 염화물 침출액에서의 흡착 공정 및 시안화물 침출액에서의 침전 공정을 통해 금과 불순물을 분리함으로써 기존 공정을 개선하고자 하였다. 첫 번째로 염화물 침출액(chloride leachate)에서는 자철석을 이용하여 금을 흡착시켜 침출액 내의 금과 구리를 분리하였으며, 두 번째로 시안화물 침출액(cyanide leachate)에서는 차아염소산나트륨을 이용하여 구리를 침전시켜 침출액 내의 구리와 금을 분리하였다(Fig. 4).



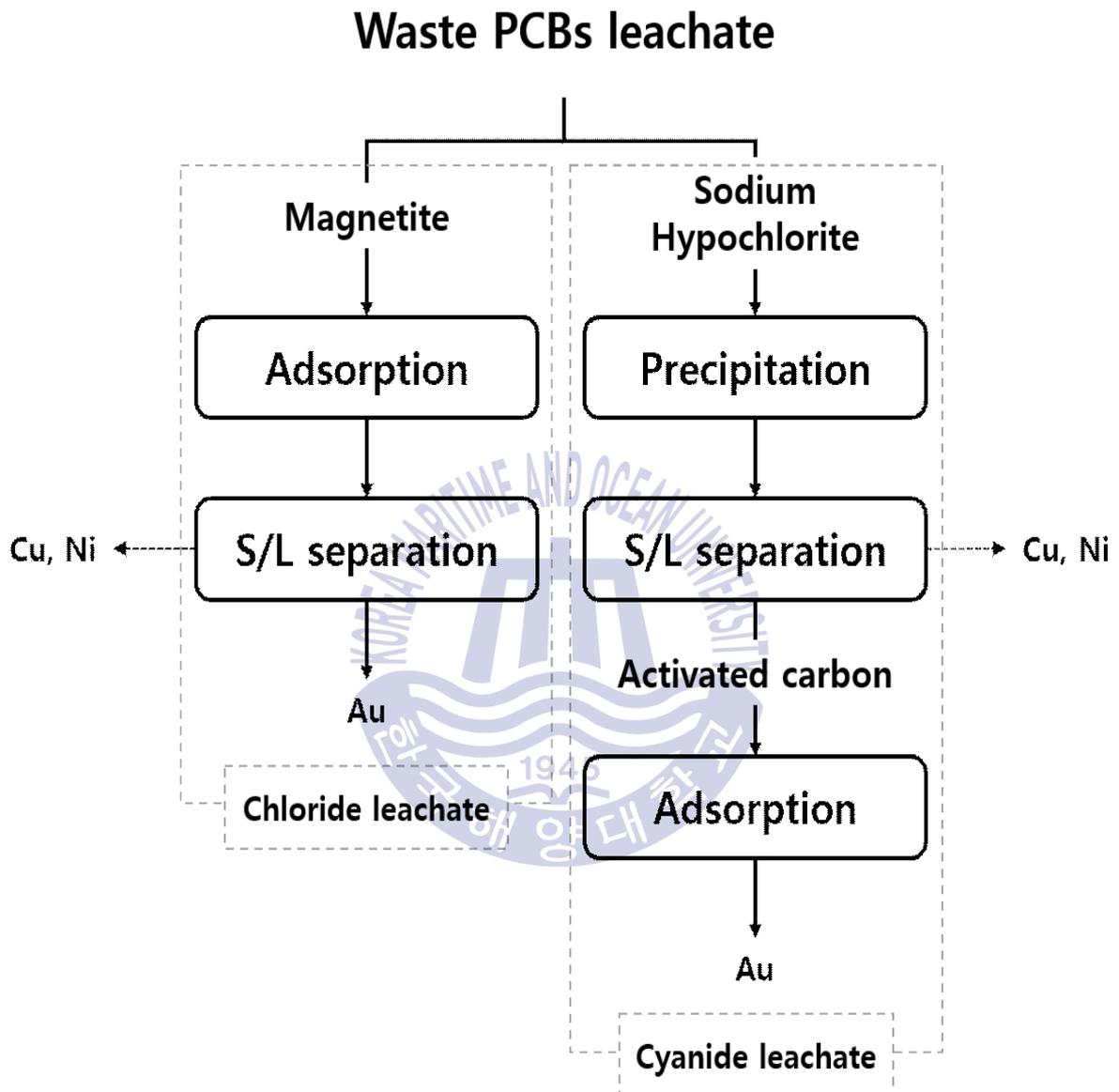


Fig. 4 Schematic diagram of experiment process

제 2 장 이론적 배경

2.1 흡착

2.1.1 화학 흡착

흡착이란 용질이 용액으로부터 입자 표면으로 이동하여 농축되는 현상으로 물리 흡착과 화학 흡착으로 나뉘며, 이 중 분자 결합의 분열과 신결합, 전자 이동 등의 화학 반응이 수반되는 것을 화학 흡착(chemical adsorption)이라고 한다. 흡착에서 ΔG , ΔH , ΔS 등 열역학적 매개변수들의 변화는 공정 운영에 필요한 중요 지표로 사용되며, 식 (3)을 통해 화학 반응의 경향성을 판단할 수 있다. ΔG 가 양의 값을 가질 경우 역반응이 우세하고 음의 값을 가질 경우 정반응이 우세하며, 0일 경우 열역학적 평형 상태임을 나타낸다. 화학 흡착은 일정 온도 및 일정 압력 하에서 ΔG (gibbs free energy)가 음(-)인 자발적인 반응이며, ΔS 가 증가하면서 ΔH 가 음(-)이 되는 발열 반응이다(Gasser, 1985).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

여기서,

ΔH :엔탈피 변화량 (kJ/mol)

T : 온도 (K)

ΔS : 엔트로피 변화량 (kJ/mol·K)

특히 광물 표면에서의 흡착은 복잡한 화학 반응이 수반되며, 그 메커니즘은 크게 세 가지 단계로 정의된다. 1단계는 금속이 경계면에서 흡착제 표면으로 이동하는 순간적인 외부 표면 흡착 단계, 2단계는 흡착제 표면으로부터 내부 활성면으로 금속이 전달되는 점진적인 입자 내 확산 단계, 마지막으로 3단계는

용액 내에서 극도로 낮은 용질 농도로 인해 입자 내 확산 속도가 감소하기 시작하는 최종 평형 단계이다(McKay et al., 1980; McKay, 1983). 이러한 흡착 과정에서의 반응 속도는 pH, Eh, 온도, 흡착제의 크기 및 성질, 금속 이온의 농도 및 이온종의 형태와 같은 물리화학적 특성에 의해 결정된다.

흡착은 효율이 좋고 간단하게 대용량 처리가 가능하다는 장점이 있어 용액 중의 금속 회수, 오·폐수에서의 중금속 제거 등에 많이 적용되어 왔으며, 주로 사용되는 흡착제로는 활성탄, 금속 산화물, 실리카, 활성 알루미나 등이 있다. 일반적으로 금의 분리·정제에는 활성탄 흡착법이 사용되어 왔으나 침출액 중에는 불순물이 많이 함유되어 있기 때문에 금의 선택성을 높이기 위해 과량의 시안을 투입해야 하며, 흡착 후 고액분리 과정에서 광물 입자들에 의해 체가 막혀 지속적인 관리가 필요하다는 단점이 있다.

따라서 활성탄을 대체할 흡착제 개발에 대한 연구가 주목을 끌고 있다. Boyd et al. (1986)은 Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$ 등의 철 산화물 기반 흡착제가 다른 산화물 또는 수산화물에 비해 용해된 금속종, 미립자, 유기물 및 생물화 물질과 같은 다양한 물질을 효율적으로 분리할 수 있다고 보고하였다. Alorro et al. (2010)은 염화물 침출액에서 천연 및 합성 자철석을 이용하여 pH, 접촉시간, 염화물 농도 등의 조건에서 실험을 수행하였으며, 72시간 만에 침출액 중 금을 100% 흡착한 바 있다. 그러나 선행연구에서 고려하지 않은 온도, 흡착제 양 등의 조건에 대한 영향은 전자 이동이 수반되는 전기화학적 환원 흡착의 경우 중요한 변수가 될 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 기존에 수행되지 않은 조건들을 추가하여 염화물 침출액에서 금을 분리하기 위한 실험을 진행하였다.

2.1.2 자철석 투입에 의한 금의 흡착 메커니즘

본 연구에서 흡착제로 사용된 자철석은 식 (4)와 같이 산화 과정 중 고체상 및 고-액 계면에서 전자를 전달하거나 교환할 수 있기 때문에 수많은 금속을 쉽게 흡착할 수 있다(White et al., 1994; White & Peterson, 1996). 뿐만 아니라, 자철석은 강한 자성을 가지고 있기 때문에 흡착 후 자력선별 공정을 통해 금이 흡착된 자철석과 광물 입자가 포함된 용액을 쉽게 분리할 수 있으므로 체막힘 문제가 발생하는 체질 공정을 생략할 수 있다는 장점이 있다.

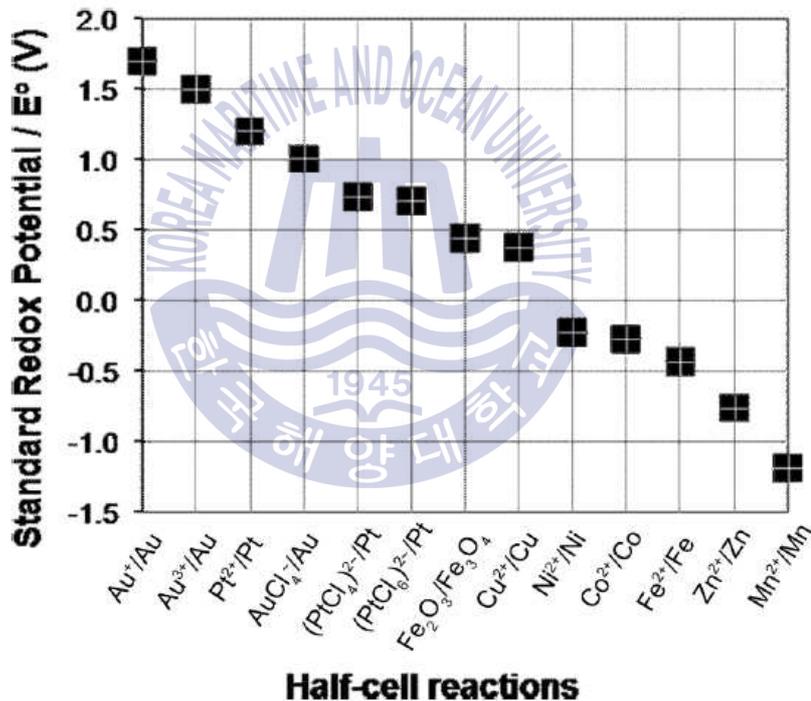


Fig. 5 Standard potentials of Au and other base metal' s half-cell reactions and Fe₂O₃/Fe₃O₄ redox pair (Alorro et al., 2010)

일반적으로 표준산화환원전위(standard redox potential, E⁰)의 값이 클수록 환원이 잘 일어나게 되는데 Alorro et al. (2010)에 의하면 자철석 보다 표준산화환원전위가 큰 금은 구리나 니켈에 비해 자철석 표면에 쉽게 환원될 수 있다

(Fig. 5). 따라서 자철석이 산화되면서 내놓은 전자를 금 이온이 받아 자철석 표면에 금속 상태로 환원이 일어나게 되며, Fig. 6에 자철석 표면에서 일어나는 금 흡착의 모식도를 나타내었다.

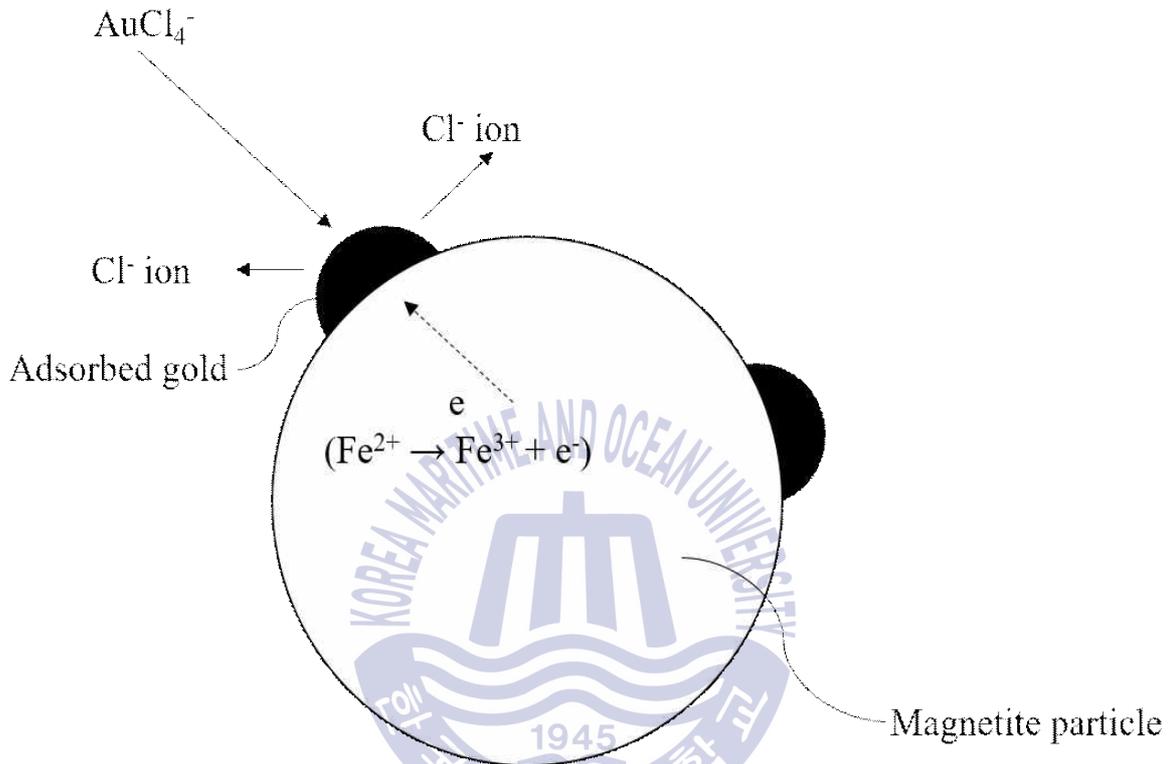


Fig. 6 Schematic representation of gold adsorption on a magnetite particle

2.2 침전

2.2.1 침전 평형

침출액에는 목적 금속과 함께 많은 불순물이 함유되어 있기 때문에 순도 높은 목적 금속을 회수하기 위해 분리·정제 공정이 필수적이며, 그 중 침전법 (precipitation)은 일정 온도의 용액 중에 존재하는 다양한 양이온과 음이온들이 침전 반응에 의해 난용성 염이라 불리는 침전물(precipitate)로 석출되는 공정을 말한다. 일반적으로 침전물의 용해 반응 평형상수는 용해도곱 상수(solubility product constant, K_{sp})로 나타내는데 이는 포화 용액에서 침전물을 구성하는 양이온과 음이온의 농도를 곱한 값을 말하며, 다음과 같이 정의된다(Free, 2013; Marsden & House, 2006).

먼저 식 (6)은 고체(M_xL_y)가 이온으로 해리되면서 수용액에 용해될 때의 반응을 나타낸다. 이때 용해도곱은 식 (7)과 같이 정의할 수 있으며, 용액 중 이온의 농도가 낮고 고체(M_xL_y)의 활성도가 1이라고 가정하면 방정식을 식 (8)과 같이 단순화할 수 있다. 따라서 식 (9)-(11)을 이용하여 침전 생성 여부 및 침전물의 몰 용해도 등을 파악할 수 있다.



$$K = (a_{M^{y+}})^x \cdot (a_{L^{x-}})^y / a_{M_xL_y(s)} \quad (7)$$

$$K_{sp} = [M^{y+}]^x \cdot [L^{x-}]^y \quad (8)$$

$$K_{sp} < [M^{y+}]^x \cdot [L^{x-}]^y \quad : \text{과포화} \quad (9)$$

$$K_{sp} = [M^{y+}]^x \cdot [L^{x-}]^y \quad : \text{포화} \quad (10)$$

$$K_{sp} > [M^{y+}]^x \cdot [L^{x-}]^y \quad : \text{불포화} \quad (11)$$

2.2.2 차아염소산나트륨 첨가에 의한 수산화구리의 침전 메커니즘

차아염소산나트륨은 염소산염의 하나로 산화력이 매우 강해 주로 표백제, 소독제, 산화제 등으로 이용되며, 시안 제거 공정 중 염소 처리법에서 보편적으로 사용된다. 그러므로 금과 구리를 함유한 시안 침출액에 차아염소산나트륨을 투입하면 차아염소산의 강렬한 산화 반응에 의해 용액 중 시안을 제거할 수 있다 (식 (20), (21)). 또한, 이 과정에서 수산화 이온의 영향을 받아 구리가 수산화구리로 침전 가능할 것으로 보여 열역학적 계산을 통해 침출액의 pH 변화에 따른 구리의 침전 반응을 예측하였다.

먼저 깃스 자유 에너지(gibbs free energy)는 식 (12)와 같다.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (12)$$

여기서,

ΔG^0 : 표준 깃스 자유 에너지(standard gibbs free energy)

R : 기체 상수 (8.314 J/K·mol)

T : 절대 온도 (K)

Q : 반응 지수

식 (12)의 반응이 평형이면 $\Delta G=0$ 이고 반응지수(Q)는 평형상수(K)와 같은 값을 갖는다. 이때 깃스 자유 에너지는 식 (13)과 같이 나타낼 수 있으며, $\Delta G=0$ 이므로 식 (14)가 성립한다.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q = \Delta G^0 + RT \ln K = 0 \quad (13)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (14)$$

각 물질의 표준 깃스 자유 에너지를 Table 4에 나타내었다. 침출액 중 구리 이온(Cu^{2+})이 식 (15)와 같이 침전된다고 하면 이 반응에 대한 25°C에서의 표준 깃스 자유 에너지와 평형상수는 각각 식 (16), 식 (17)과 같다.

Table 4 Standard gibbs free energy of each materials

	Cu ²⁺	OH ⁻	Cu(OH) ₂
ΔG^0	64.98	-157.3	-359.5



$$\Delta G^0 = 64.98 - (2 \times -157.3) + 359.5 = 109.88 \text{ kJ/mol} \quad (16)$$

$$\log K = (-109.88 \times 1000) / (8.314 \times 298 \times 2.3) = -19.28 \quad \therefore K = 10^{-19.28} \quad (17)$$

식 (7)을 이용하여 위 반응에 대한 평형상수식을 식 (18)과 같이 표현할 수 있으며, 여기에 $\text{OH}^{-} = 10^{-14} / [\text{H}^{+}]$ 를 대입하면 식 (19)로 나타낼 수 있다. 이를 바탕으로 pH 변화에 따른 침출액 중 Cu²⁺의 농도를 계산한 결과 시안이 제거되면서 수산화 이온의 영향을 받아 구리가 침전될 수 있음을 확인하였다(Fig. 7).

$$K = 1 / [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = 10^{-19.28} \quad (18)$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{H}^{+}]^2 / 10^{-9} \quad (19)$$

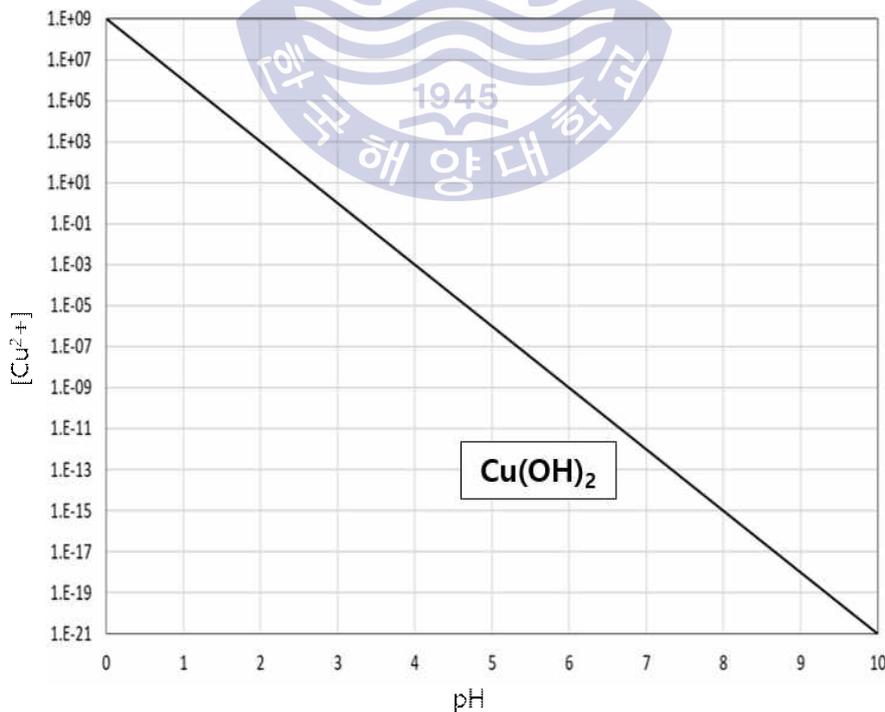


Fig. 7 The Cu-pH diagram for cupric solubility at which pH-values and concentrations

2.3 시안 처리법

시안화물은 생명체에 노출되면 시토크롬 C 산화효소(cytochrome-c oxidase)에 포함되어 있는 철 이온(Fe^{3+})과 결합하여 전자 전달을 막아 효소의 기능을 마비시켜 생명 활동에 심각한 문제를 야기하는 유해 물질로 적절한 관리 및 처리가 요구되며(Donato et al., 2007), 특히 Fig. 8과 같이 pH 10 이하에서 CN^- 이온이 H^+ 이온과 결합하면서 매우 유독한 시안화수소(HCN) 가스가 발생되기 때문에 각별한 주의가 필요하다. 국내의 경우 사용과 관련된 규제는 없으나 1978년에 시안화물이 환경보전법상 특정 유해 물질로 지정되었고 2015년에 시행된 화학물질관리법에 따른 관리 대상이며, 환경 기준은 식수 0.01mg/L, 수질환경 0.01mg/L로 규정되어 있다(박정현 등, 2015).

시안화물 처리 공정은 제거 공정과 회수 공정으로 분류되는데 제거 공정에서는 화학적 또는 생물학적 산화 반응을 이용하여 시안화물을 독성이 덜한 화합물로 전환시키고 회수 공정에서는 시안화물을 용액 또는 슬러리로부터 제거한 후 제련 공정에서 재사용한다. 실험에 사용된 침출액이나 오폐수 중의 시안을 제거하는 방법에는 알칼리 염소 처리법, 오존 산화법, 전해 산화법, 미생물학적 처리법 등이 있으며(Botz, 2001; Carrillo-Pedroza et al., 2000; Xu et al., 2012; Akcil et al., 2003), 각각의 방법에 따른 특징을 Table 5에 요약하였다.

이 중 보편적으로 사용되는 방법은 차아염소산나트륨, 하이포아염소산칼슘(calcium hypochlorite), 액체 염소(liquid chlorine)를 이용한 염소 처리법으로 먼저 시안을 산화하여 시안산으로 하는 반응을 1차 반응이라고 하며(식 (20)), 1차 반응에서 산화된 시안산을 더 반응시켜 질소와 탄산가스로 분해하여 완전 무해화하는 반응을 2차 반응이라고 한다(식 (21)). 반응식을 보면 1몰의 시안을 분해할 때 1몰의 차아염소산나트륨이 사용되지만 공정 중 차아염소산나트륨의 실제 사용량은 이론적인 사용량보다 25-100% 크다. Botz (2001)에 따르면 반응에 필요한 chlorine의 이론적인 사용량은 CN^- 1g당 chlorine 2.73g이지만 실제 사용량은 CN^- 1g당 chlorine 3-8g이다. 또한, 원활한 반응을 위해 10 이상의 pH에서 수행하는 것이 바람직하다.



염소 처리법을 이용하여 Giant yellowknife 광산 폐액에 함유되어 있는 CN_{total} 농도를 7.8mg/L에서 0.02mg/L까지 처리하였으며, Mosquito creek 광산 폐액에 함유되어 있는 CN_{WAD} 농도를 226mg/L에서 0.5mg/L까지 처리하였다고 보고된 바 있다(EPA, 1994; Kuyucak & Akcil, 2013).

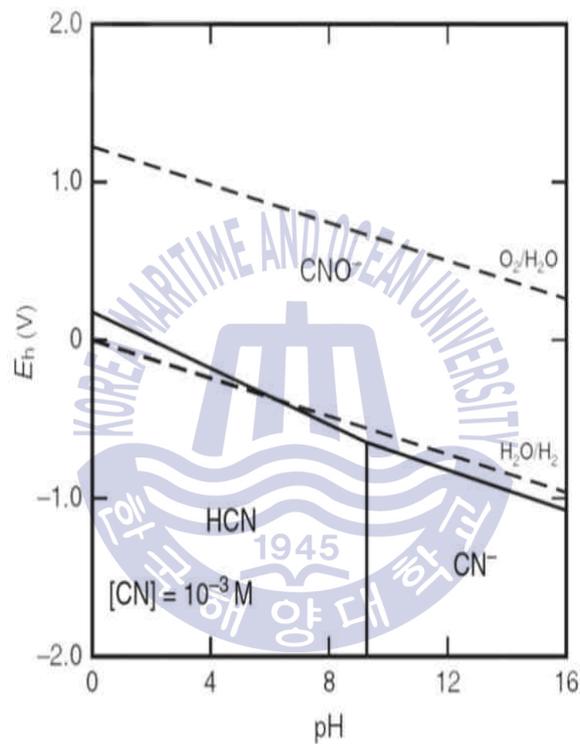


Fig. 8 Eh-pH diagram of CN-H₂O system (Osseo-Asare, 1984)

Table 5 Cyanide removal processes

Method	Reaction	Reference
SO ₂ /air process	$\text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CN}^- \rightarrow \text{OCN}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	Devuyst et al. (1989)
Hydrogen peroxide process	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CN}^- \rightarrow \text{OCN}^- + \text{H}_2\text{O}$	Mathre and DeVries (1981)
Caro's acid process	$\text{H}_2\text{SO}_5 + \text{CN}^- \rightarrow \text{OCN}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	Griffiths et al. (1990)
Alkaline chlorination	$\text{Cl}_2 + \text{CN}^- \rightarrow \text{CNCl} + \text{Cl}^-$ $\text{CNCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OCN}^- + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+$	Botz (2001)
Ferrous sulphate complexation	$9\text{Fe}^{2+} + 18\text{CN}^- + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow + 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	Adams (1992)
Biological process	(bacteria) $\text{SCN}^- + 5/2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{NH}_3$	Akcil et al. (2003)
Stripping and recovery	$2\text{CN}^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HCN}_{(\text{aq})} + 2\text{SO}_4^{2-}$ (acidification) $\text{HCN}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{HCN}_{(\text{g})}$ (stripping) $\text{HCN}_{(\text{g})} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}$ (absorption)	Botz (2001)
Ozonation	$\text{CN}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{CNO}^- + \text{O}_2$ $\text{CNO}^- + \text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{HCO}_3^- + 1.5\text{O}_2$	Carrillo-Pedroza et al. (2000)
Electrochemical oxidation	$\text{CN}^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $2\text{CNO}^- + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$	Xu et al. (2012)

제 3 장 염화물 침출액 중 금의 분리

3.1 실험 및 분석방법

염화물 침출액 중 금은 자철석에 흡착시키고 구리 및 니켈은 용액 중에 잔류시켜 분리하기 위한 실험을 수행하였다. 실험 여건상 금 표준용액(Kanto Chemical Co., Inc)을 이용해 100mg/L의 농도의 염화물 침출 모사액을 제조하였으며, 흡착제로는 5 μ m 이하, 95% 순도의 합성 자철석 시약(Sigma-Aldrich)을 사용하였다.

Fig. 9는 흡착 실험의 모식도를 나타낸다. 흡착 실험에서는 용액의 온도 유지 및 교반을 위해 진탕항온수조(Shaking water bath, BS-31, Jeiotech Co.)가 사용되었고 실험 조건은 Table 6과 같다. 먼저 NaOH와 HCl 용액으로 pH를 2-12까지 조절한 모사액 100mL와 0.01-1M NaCl을 삼각 플라스크에 넣고 자철석을 0.3-3.6g 투입하여 진탕항온수조에 25-90 $^{\circ}$ C, 0-150rpm으로 교반하였다. 또한, 화학 흡착은 평형에 도달하기까지 많은 시간이 소요되기 때문에 반응이 완료되는 시점을 파악하기 위해 24시간 동안 실험을 진행하였다.

금의 흡착 거동을 확인하기 위해 정해진 시간 간격으로 2mL의 용액을 채취하여 1M 염산으로 희석 후 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer; Optima 8300, Perkin elmer)로 분석하여 자철석에 의한 원소들의 흡착 효율을 계산하였다(식 (22)). 또한, 남은 용액은 0.45 μ m의 nylon membrane filter(Chmlab group)를 사용하여 고액분리 후 분리된 자철석은 표면에 흡착된 금의 존재를 확인하기 위하여 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope; MIRA-3, Tescan) 분석을 실시하였다.

$$\text{Metal adsorption efficiency } (\mu\text{mol/g}) = (C_i - C_f) \times V / W \quad (22)$$

C_i = 초기 금속 농도

C_f = 종료 후 용액에 남아 있는 금속 농도

V = 용액의 부피

W = 자철석의 양

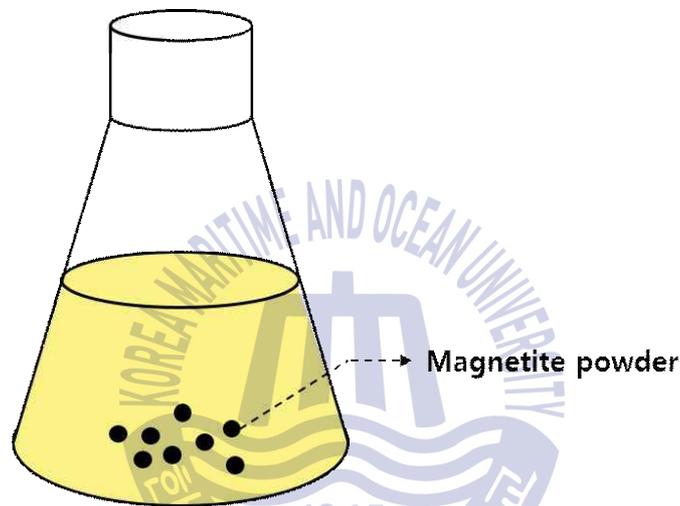


Fig. 9 Schematic diagram of adsorption experiments using magnetite powder

Table 6 The parameters and their range in adsorption experiments

Parameter	Range of parameter	
Initial concentration of metals (mg/L)	Au	80, 100
	Cu	37580
	Ni	3560
Amount of magnetite (g)	0.3, 0.9, 1.8, 2.7, 3.6	
Agitation speed (rpm)	0, 75, 150	
pH	2, 4, 6, 8, 10, 12	
Concentration of NaCl (M)	0.01, 0.1, 1	
Time (min)	180, 360, 540, 720, 1440	
Temperature (°C)	25, 50, 70, 90	

3.2 실험 결과 및 고찰

3.2.1 pH에 따른 금의 흡착 거동

금 100mg/L, 0.1M NaCl, 자철석 0.3g, 150rpm, 1440분, 25°C 조건에서 pH를 2-12로 변화시키면서 용액으로부터 금을 분리하기 위한 흡착 실험을 수행하였으며, pH와 시간 변화에 따른 금의 흡착 거동을 Fig. 10에 나타내었다. Nam et al. (2008)에 의하면 AuCl_4^- 이온이 불안정하면 용해되었던 금이 재침전하게 되므로 용액의 pH는 AuCl_4^- 이온의 형성에 중요한 역할을 한다. 실험에서 금의 농도 감소가 침전과 흡착, 어느 쪽에 기인하는 것인지 구분이 곤란하므로 금의 거동 및 흡착 효율을 파악하고자 pH를 2, 4, 6, 8, 10, 12로 맞춘 후 실험을 수행하였으며, pH 조절제로는 1M NaOH 및 1M HCl 용액을 사용하였다. 이때 모든 범위에서 금의 침전은 일어나지 않았다.

금의 흡착률은 pH 2-4 범위에서 약 4% 미만, pH 6-8 범위에서 약 31%였으나 pH가 10 이상일 경우 흡착이 거의 일어나지 않았다. 일반적으로 자철석 입자는 강한 산성 용액에서 일부 철이 용해될 수 있으며, AuCl_4^- 이온은 알칼리 용액에서 착이온 형성이 매우 힘들다(Jainae et al., 2010; Nesbitt et al., 1990). 따라서 산성 및 알칼리 영역에서 흡착이 일어나지 않은 것으로 판단되며, 추후 실험에서는 pH를 금의 흡착률이 가장 좋고 조절이 용이한 6-8 범위로 고정하였다.

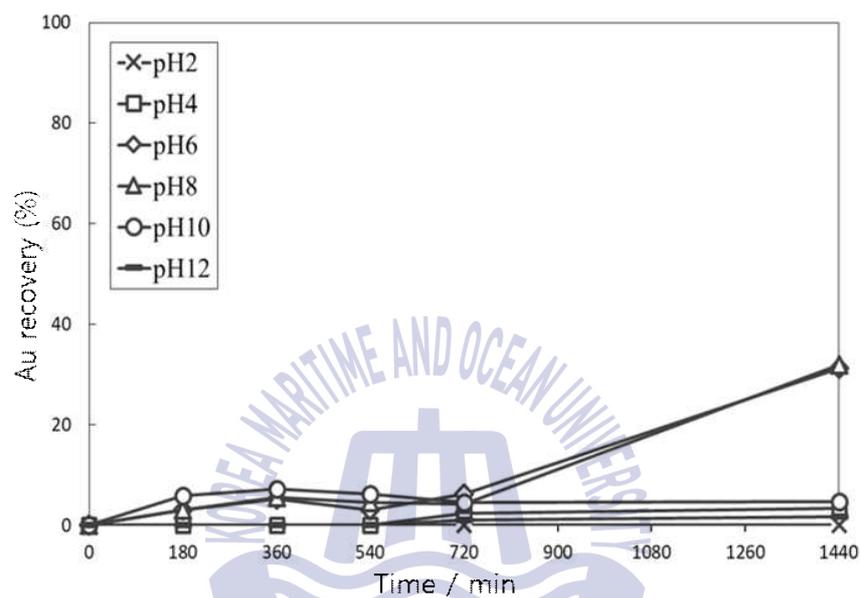


Fig. 10 The effect of pH on the adsorption behavior of Au ([Au]=100mg/L, 0.1M NaCl, 0.3g magnetite, Agitation speed=150rpm, Temperature=25°C, 1440min)

3.2.2 NaCl 농도에 따른 금의 흡착 거동

금 100mg/L, pH 6-8, 자철석 0.3g, 150rpm, 1440분, 25°C 조건에서 투입되는 NaCl의 농도를 0.01-1M로 변화시키면서 용액으로부터 금을 분리하기 위한 흡착 실험을 수행하였으며, 금의 흡착 거동을 Fig. 11에 나타내었다. 여기서 NaCl은 첫째로 용액 내의 염소 이온 농도를 조절해주며, 두 번째로 투입되는 pH 조절제 양 차이에 의한 용액의 이온강도를 일정하게 유지해주는 역할을 한다.

금의 흡착률은 0.1M NaCl을 투입하였을 경우 31%로 가장 높았고 0.01M과 1M NaCl을 투입하였을 경우 각각 7%, 6%를 나타내었다. 따라서 추후 실험에서는 투입되는 NaCl의 농도를 금의 흡착률이 가장 좋은 0.1M로 고정하였다.

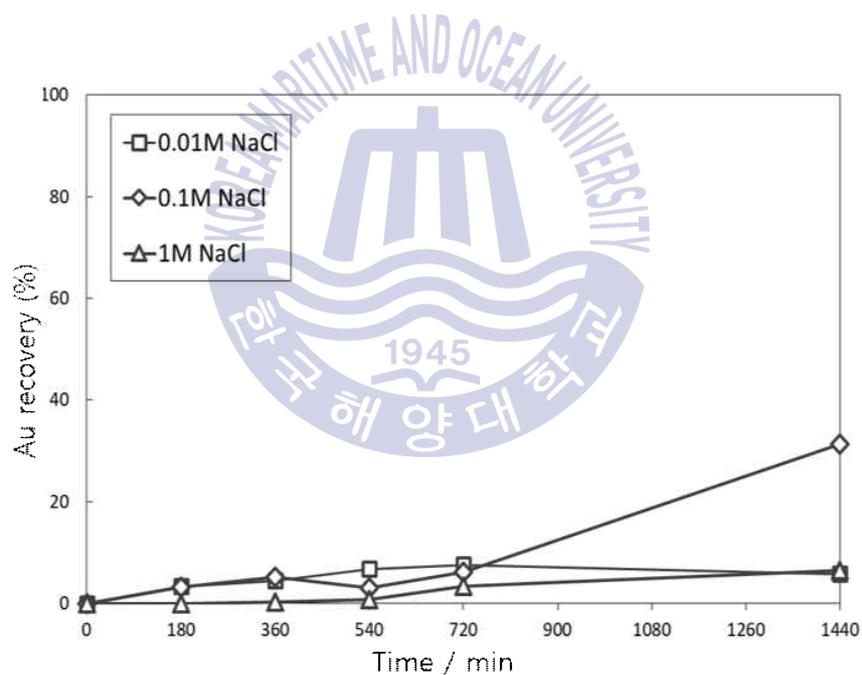


Fig. 11 The effect of NaCl concentration on the adsorption behavior of Au ([Au]=100mg/L, pH 6-8, 0.3g magnetite, Agitation speed=150rpm, Temperature=25°C, 1440min)

3.2.3 교반속도에 따른 금의 흡착 거동

금 100mg/L, NaCl 0.1M, pH 6-8, 자철석 0.3g, 1440분, 25°C 조건에서 교반속도를 0, 75, 150rpm으로 변화시키면서 용액으로부터 금을 분리하기 위한 흡착 실험을 진행하였으며, 금의 흡착 거동을 Fig. 12에 나타내었다. Karthikeyan et al. (2010)에 따르면 흡착 과정에서 용액 내 금속 이온이 흡착제 표면으로 이동하면서 확산 장벽(diffusion barrier)이 생성되는데 이러한 확산 장벽은 반응 속도에 영향을 미치기 때문에 흡착 공정의 속도는 외부 확산(external diffusion), 내부 확산(internal diffusion) 또는 두 유형의 확산에 의해 지배된다. 일반적으로 공정 중 발생하는 외부 및 내부 확산 효과에 의한 반응 속도 저하 문제는 교반을 통해 해결할 수 있다(Aghaei et al., 2017).

금의 흡착률은 교반속도가 150rpm일 때 31%로 가장 높았고 교반을 하지 않았을 때와 75rpm일 때는 각각 5%, 7%를 나타내었다. 이는 일정 rpm 이상의 교반속도에서 확산 장벽이 파괴되면서 흡착제 표면에서의 물질 전달이 용이해져 흡착이 잘 일어나는 것으로 판단된다. 따라서 추후 실험에서는 교반속도를 150rpm으로 고정하였다.

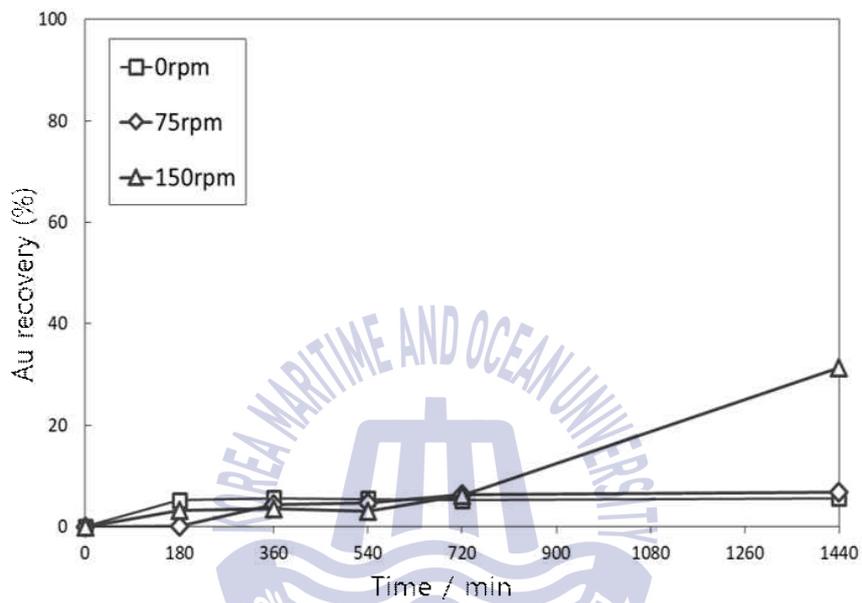


Fig. 12 The effect of agitation speed on the adsorption behavior of Au ($[Au]=100\text{mg/L}$, 0.1M NaCl , $\text{pH } 6-8$, 0.3g magnetite , $\text{Temperature}=25^\circ\text{C}$, 1440min)

3.2.4 온도에 따른 금의 흡착 거동

금 100mg/L, NaCl 0.1M, pH 6-8, 자철석 0.3g, 150rpm, 1440분 조건에서 온도를 50-90°C로 변화시키면서 용액으로부터 금을 분리하기 위한 흡착 실험을 수행하였으며, 금의 흡착 거동을 Fig. 13에 나타내었다. 일반적으로 화학 흡착은 반응이 일어나는데 많은 활성화 에너지를 필요로 하므로 일정 온도에 도달해야만 반응이 일어나게 되며, 고온이 됨에 따라 속도 및 효율도 증가한다.

50°C의 온도 조건에서 24시간 후 금의 흡착률은 25%였으나 70°C의 온도 조건에서는 56%로 2배 이상 증가하였으며, 90°C의 온도 조건에서 100%의 금이 흡착되는 것을 확인하였다. 통상적인 흡착 공정에서는 온도가 증가할수록 흡착 효율이 감소하지만 자철석을 흡착제로 사용한 경우에는 온도가 올라감에 따라 표면에서의 물질 이동이 활발해지고 내부의 전자 이동이 원활해져 흡착 효율이 증가한 것으로 보인다. 이러한 결과로부터 90°C 이상의 높은 온도에서 흡착 반응이 수월하게 일어난다고 판단하여 추후 실험에서는 온도를 90°C로 고정하고 진행하였다.

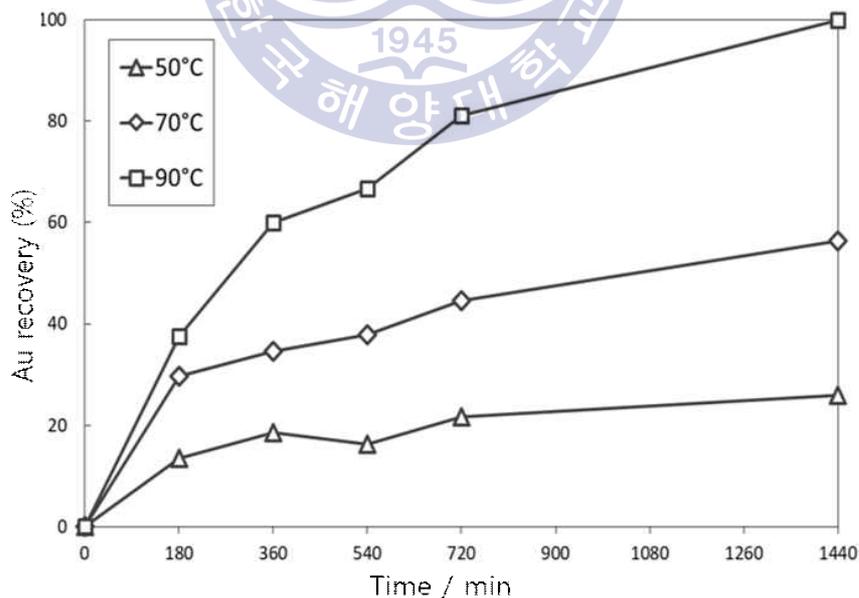


Fig. 13 The effect of temperature on the adsorption behavior of Au ([Au]=100mg/L, 0.1M NaCl, pH 6-8, 0.3g magnetite, Agitation speed=150rpm, 1440min)

3.2.5 자철석 양에 따른 금의 흡착 거동

금 100mg/L, NaCl 0.1M, pH 6-8, 150rpm, 1440분, 90℃ 조건에서 투입되는 자철석의 양을 0.3-3.6g으로 변화시키면서 용액으로부터 금을 분리하기 위한 흡착 실험을 수행하였으며, 금의 흡착 거동을 Fig. 14에 나타내었다. 위의 실험 결과들을 토대로 같은 조건에서 자철석의 양을 늘렸을 경우 공정시간을 줄일 수 있는지 알아보려고 하였으며, 기존 0.3g의 3-12배인 0.9, 1.8, 2.7, 3.6g의 자철석을 투입하였다.

실험결과 자철석을 0.3g 투입했을 때 12시간 내에 81%, 24시간 내에 100%의 금이 흡착되었고 0.9g 투입했을 때 6시간 내에 98%, 9시간 내에 100%의 금이 흡착되었다. 특히 자철석을 1.8-3.6g 투입한 경우 각각 3시간 내에 84%, 94%, 96%, 그리고 6시간 내에 모두 100%의 금이 흡착되었다. 투입되는 자철석의 양이 증가할수록 흡착 평형에 도달하는 시간이 빨라져 공정시간을 크게 단축할 수 있었으나 실제 현장에서는 경제성을 고려하여 적절한 변수를 설정하여야 할 것으로 보인다. 1.8g 이상 투입시 6시간 내에 100% 흡착이 가능했기 때문에 추후 실험에서는 투입되는 자철석의 양을 1.8g으로 고정하였다.

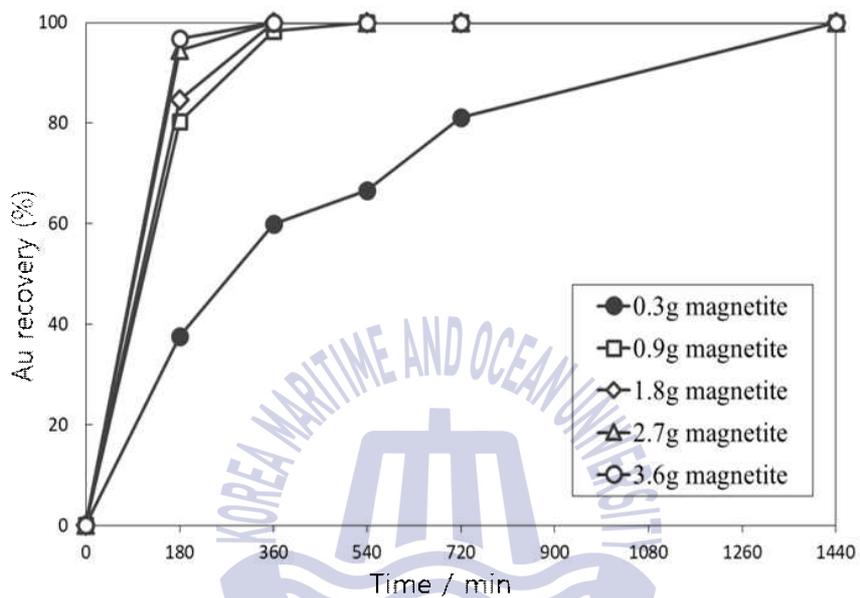


Fig. 14 The effect on amount of magnetite on the adsorption behavior of Au ([Au]=100mg/L, 0.1M NaCl, pH 6-8, Agitation speed=150rpm, Temperature=90°C, 1440min)

3.2.6 불순물이 함께 존재할 경우 금의 선택적인 흡착 거동

침출액에는 금 외에도 다양한 금속들이 포함되어 있기 때문에 자철석이 금만을 선택적으로 흡착할 수 있는지 조사하기 위해 금, 구리, 니켈이 함유된 침출액 중 NaCl 0.1M, pH 3-4, 자철석 1.8g, 150rpm, 1440분, 90°C 조건에서 침출액으로부터 금을 분리하기 위한 흡착 실험을 수행하였다(Fig. 15). 실험에 사용된 침출 모사액은 Kim et al. (2011); Zalupski and McDowell (2014); Kim et al. (2018)이 수행한 연구에서 폐PCB 침출액의 조성을 참고하여 금 표준용액(Kanto Chemical Co., Inc) 및 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Junsei Chemical Co., Ltd, 97.0%), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Junsei Chemical Co., Ltd, 97.0%)를 증류수에 용해 후 금 80mg/L, 구리 37580mg/L, 니켈 3560mg/L의 농도로 제조하였다.

구리와 니켈 같은 중금속은 pH 3 이상부터 서서히 침전이 일어나기 때문에 침전 방지를 위해 pH를 3 이하로 조절해야 하나 앞선 결과에서 언급했듯이 자철석 입자는 강한 산성 용액에서 불안정하여 조금씩 녹아나오므로 pH 3 이하에서는 실험을 진행할 수 없었다. 그러므로 금속들의 침전을 최대한 피하기 위하여 용액의 pH를 3-4 범위로 조절하였으며, 이 범위에서 침전된 입자들은 0.45 μm 의 nylon membrane filter를 사용하여 분리 후 실험을 수행하였다. 이때 침전되지 않고 용액 중에 남은 금속들의 농도는 구리 1950mg/L, 니켈 293mg/L이며, 금의 침전은 일어나지 않았다.

결과적으로 금이 3시간 내에 95%, 24시간 내에 96% 흡착된 것으로 보아 시간 경과에 따른 흡착률의 차이는 미미하였다. 이때 앞선 실험과 달리 금이 100% 흡착되지 않은 이유는 용액의 pH가 3-4 사이로 조절되어 자철석이 일부 녹아 충분히 반응하지 못했기 때문이라 판단된다. 그러나 구리 및 니켈의 흡착은 거의 일어나지 않았으므로 금이 불순물과 함께 존재할 경우 자철석을 이용해 침출액 중 금을 선택적으로 흡착하여 분리할 수 있음을 확인하였다.

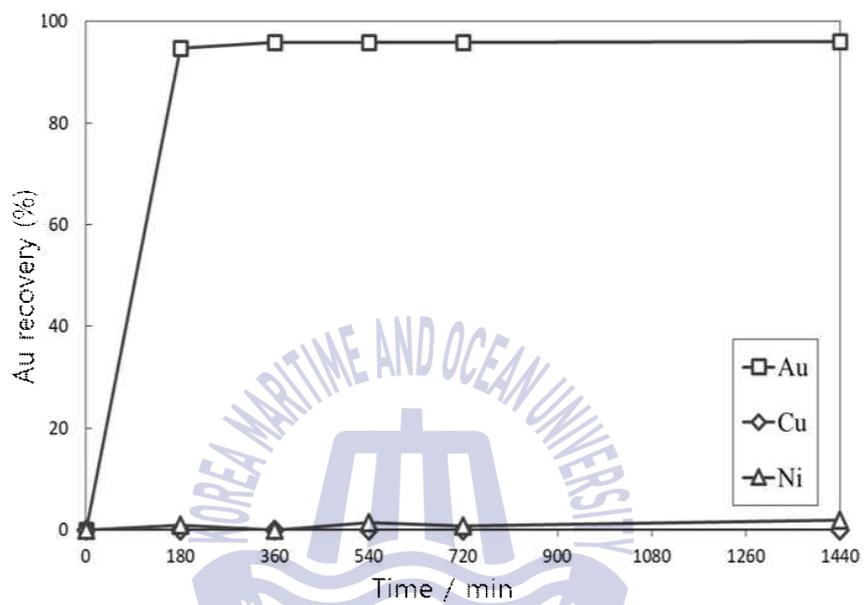


Fig. 15 The effect of impurities on the adsorption behavior of Au ([Au]=80mg/L, [Cu]=37580mg/L, [Ni]=3560mg/L, 0.1M NaCl, pH 3-4, Agitation speed=150rpm, Temperature=90°C, 1440min)

3.2.7 흡착 후 자철석의 표면 분석

흡착 종료 후 고액분리 한 자철석 입자를 오븐에서 24시간 동안 건조한 다음 금의 존재를 확인하기 위하여 FE-SEM 및 EDS 분석을 실시하였다. Fig. 16-(a)의 가운데 위치한 큰 입자가 금을 나타내며, 금 주위를 둘러싼 작은 입자들은 자철석을 나타낸다. 정확한 판별을 위해 mapping 분석을 진행하였고 자철석 표면에 금이 효과적으로 전착된 것을 확인하였다(Fig. 16-(b)). 일반적인 흡착 공정에서는 금의 입자 성장을 관찰할 수 없기 때문에 이를 통해 전자 이동에 의한 환원 흡착이 일어났음을 증명할 수 있었다.

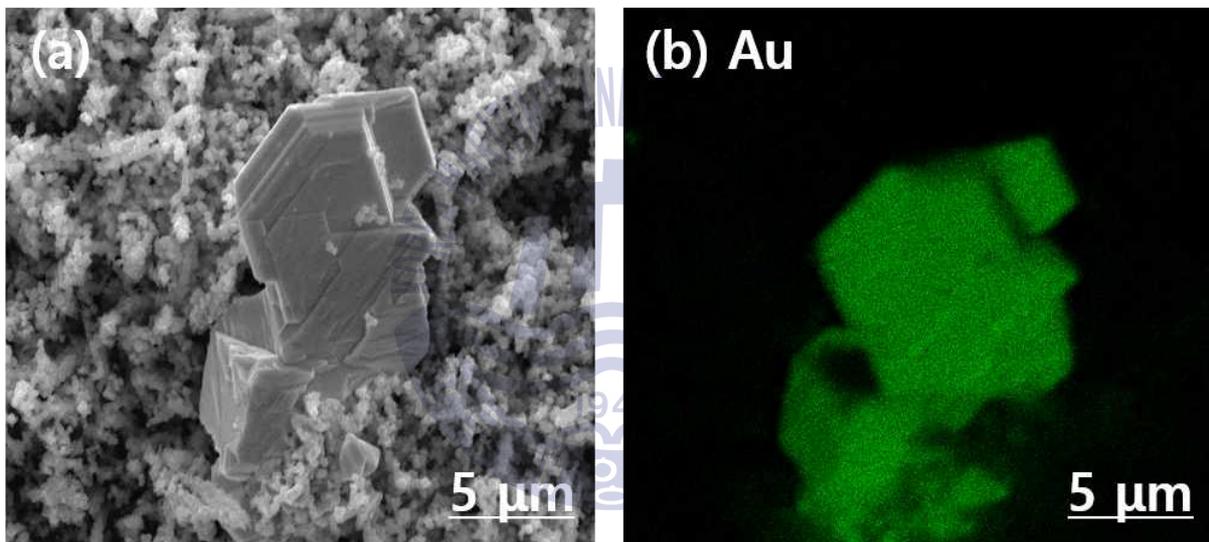


Fig. 16 SEM and EDS elemental mapping of the magnetite: (a) SEM image, (b) Elemental mapping of Au

제 4 장 시안화물 침출액 중 금의 분리

4.1 실험 및 분석방법

시안화물 침출액 중 금은 용액 중에 잔류시키고 구리는 침전시켜 분리하기 위한 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 용액은 폐PCB를 광액농도 1kg/L, NaCN 1.1g/L, 교반속도 200rpm으로 상온에서 2시간 동안 침출하여 제조하였으며, 침출 후 금속들의 농도는 각각 금 40mg/L, 구리 430mg/L였다.

Fig. 17은 침전 실험의 모식도를 나타낸다. 침전 실험에서는 용액의 온도 유지 및 교반을 위해 진탕항온수조가 사용되었고 실험 조건은 Table 7과 같다. 시안화물의 경우 pH가 10 이하로 떨어지면 시안화수소 가스(HCN)가 발생하기 때문에 NaOH 용액을 이용하여 pH를 10-11로 조절한 침출액 100mL를 삼각 플라스크에 넣고 0.3-0.7% 차아염소산나트륨(NaClO)을 투입한 후 진탕항온수조에 25-90℃, 30-240분, 0-150rpm으로 교반하였다.

구리의 침전 거동을 확인하기 위해 정해진 시간 간격으로 2mL의 용액을 채취하여 1M 염산으로 희석 후 ICP-OES로 분석하여 차아염소산나트륨에 의한 침전 효율을 계산하였다. 또한, 남은 용액은 0.45μm의 nylon membrane filter를 사용하여 고액분리 후 용액 중 잔존 시안 농도를 측정하기 위한 적정(titration) 실험을 진행하였다. p-dimethylaminobenzalrhodanin(Sigma-Aldrich)을 지시약으로 하여 AgNO₃(Junsei Chemical Co., Ltd, 99.8%) 용액을 이용해 적정하였으며, 종말점에서 잔류하는 시안의 양은 식 (23)과 같이 계산하였다.

$$CN^{-} (mg/mL) = \frac{a \times f}{10} \times 5.2 \quad (23)$$

a=시료 용액의 적정에 사용된 AgNO₃ 적정액의 양 (mL)

f=AgNO₃ 용액의 역가

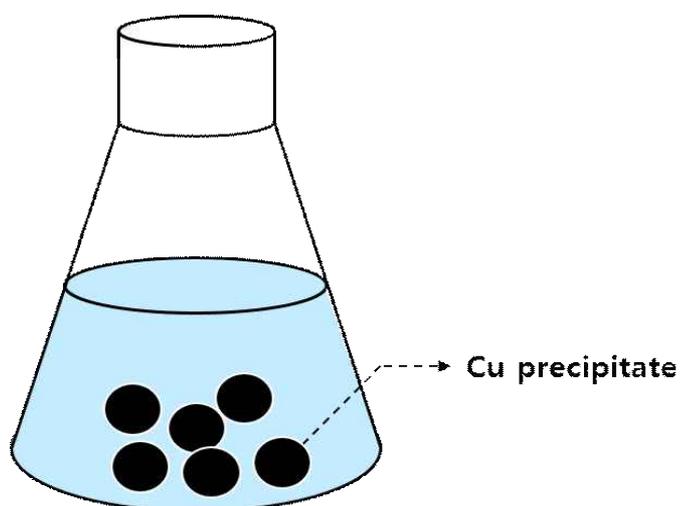


Fig. 17 Schematic diagram of precipitation experiments using sodium hypochlorite

Table 7 The parameter and range of parameter in precipitation experiments

Parameter	Range of parameter	
Initial concentration of metals (mg/L)	Au	40
	Cu	430
	Ni	-
Sodium Hypochlorite (%) conc. of available chlorine=8%	0.3, 0.5, 0.7	
Agitation speed (rpm)	0, 75, 150	
pH	10-11	
Time (min)	30, 60, 90, 120, 180, 240	
Temperature (°C)	25, 50, 70, 90	

4.2 실험 결과 및 고찰

4.2.1 차아염소산나트륨 투입량에 따른 구리의 침전 거동

침출액 100mL, pH 10-11, 150rpm, 240분, 25°C 조건에서 투입되는 차아염소산나트륨의 양을 0.3-0.7%로 변화시키면서 용액으로부터 금을 분리하기 위한 침전 실험을 수행하였으며, 구리의 침전 거동을 Fig. 18에 나타내었다. 식 (20), (21)을 보면 1몰의 시안을 분해할 때 1몰의 차아염소산나트륨이 사용되지만 차아염소산나트륨의 실제 사용량은 화학양론적으로 계산한 이론적인 사용량보다 25-100% 크다고 보고된 바 있다. 예를 들어, chlorine의 이론적인 사용량은 CN^- 1g당 chlorine 2.73g이지만 실제 사용량은 CN^- 1g당 chlorine 3-8g이다. 그러므로 침출액 내 시안 농도가 1g/L인 것을 고려하여 차아염소산나트륨을 0.3, 0.5, 0.7% 투입하였으며, pH 조절제로는 5M NaOH 용액을 사용하였다.

실험결과 차아염소산나트륨을 0.3% 투입했을 때 240분, 0.5% 투입했을 때 90분, 0.7% 투입했을 때 30분 이내에 구리가 100% 침전되었으며, 이때 모든 조건에서 금의 침전은 일어나지 않았다. pH 감소에 따른 구리 용해도 변화를 Fig. 19에 묘사하였다. 용액의 pH는 시간이 지남에 따라 감소하여 240분 후에 0.3% 조건에서 9.6, 0.5-0.7% 조건에서 9.5를 나타냈다. 침전 반응이 빠르게 일어나기 때문에 각 구간에 대한 반응을 관찰하기 위해 추후 실험에서는 투입되는 차아염소산나트륨의 양을 0.3%로 고정하고 진행하였다.

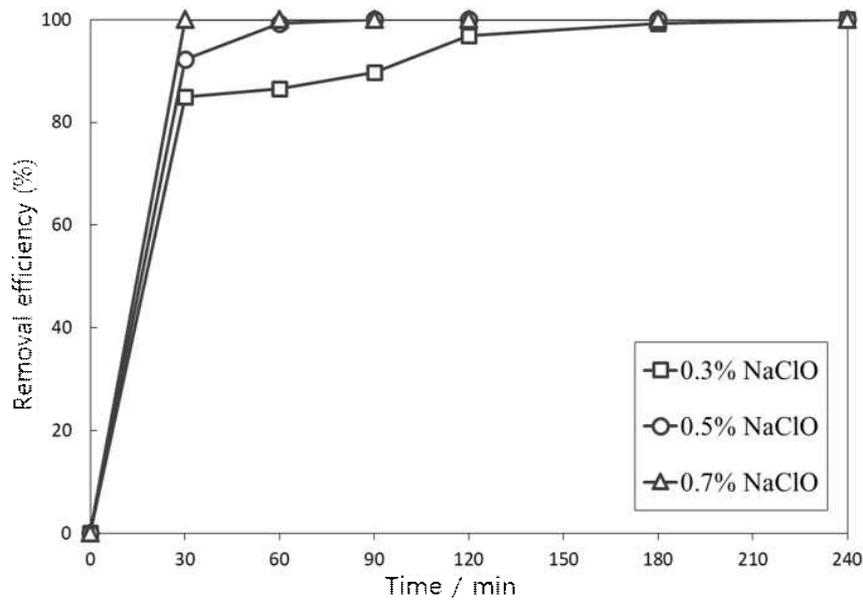


Fig. 18 The effect on the amount of sodium hypochlorite on the precipitation behavior of Cu ([Au]=40mg/L, [Cu]=430mg/L, pH 10-11, Agitation speed=150rpm, Temperature=25°C, 240min)

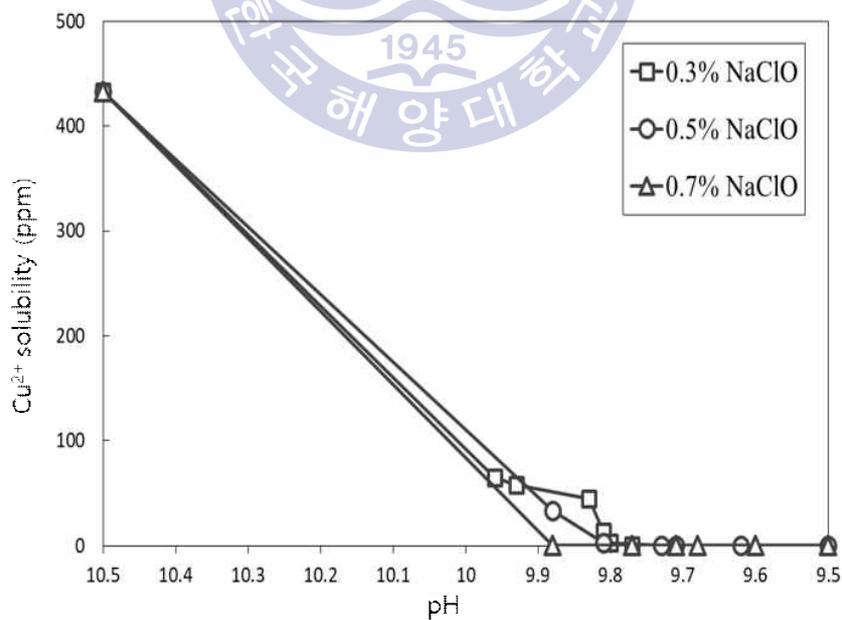


Fig. 19 Change in solubility of copper with decreasing pH under different amounts of sodium hypochlorite

4.2.2 교반속도에 따른 구리의 침전 거동

침출액 100mL, 0.3% 차아염소산나트륨, pH 10-11, 240분, 25°C 조건에서 교반속도를 0, 75, 150rpm으로 변화시키면서 용액으로부터 금을 분리하기 위한 침전 실험을 수행하였으며, 구리의 침전 거동을 Fig. 20에 나타내었다. 실험 결과 교반속도가 높아질수록 구리의 침전 효율도 증가하는 경향을 보였으나 그 차이는 미미하며, 교반을 하지 않았을 경우 240분 만에 98%, 75rpm과 150rpm의 경우 240분 만에 구리가 100% 침전되었다. Fig. 21에 pH 감소에 따른 구리의 용해도 변화를 묘사하였다. 용액의 pH는 시간이 지남에 따라 감소하여 240분 후에 모든 조건에서 9.7을 나타냈다.



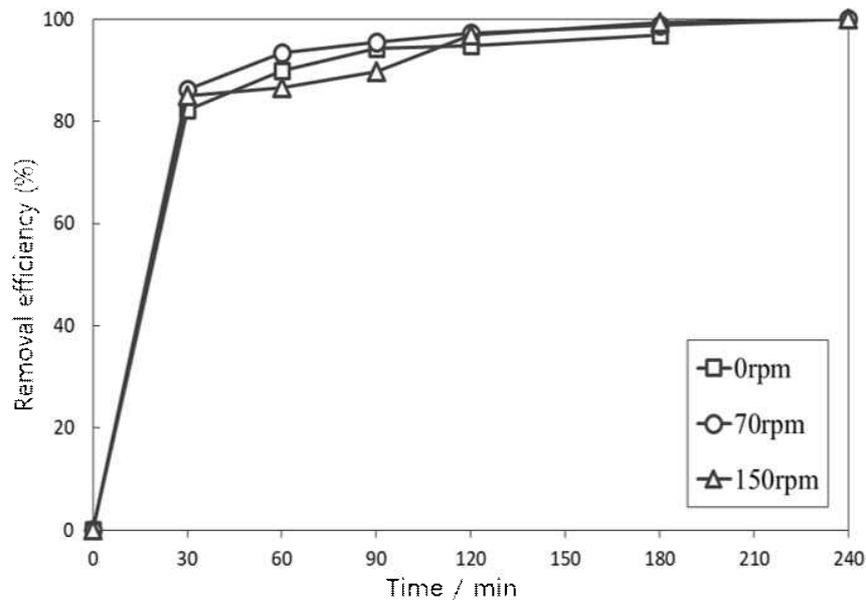


Fig. 20 The effect of agitation speed on the precipitation behavior of Cu ([Au]=40mg/L, [Cu]=430mg/L, 0.3% sodium hypochlorite, pH 10-11, Temperature=25°C, 240min)

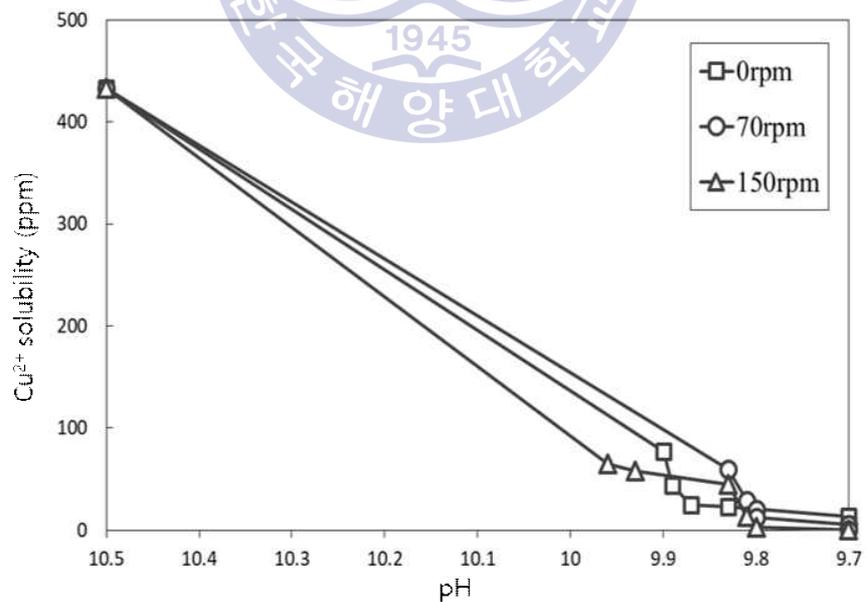


Fig. 21 Change in solubility of copper with decreasing pH under different agitation speed conditions

4.2.3 온도에 따른 구리의 침전 거동

침출액 100mL, 0.3% 차아염소산나트륨, pH 10-11, 150rpm, 240분 조건에서 온도를 50-90°C로 변화시키면서 용액으로부터 금을 분리하기 위한 침전 실험을 수행하였으며, 구리의 침전 거동을 Fig. 22에 나타내었다. 일반적으로 기체의 용해도는 온도가 증가할수록 감소하기 때문에 그에 따른 침출액 중 구리의 침전 효율 및 시안 제거 효율의 변화를 관찰하고자 하였다.

실험결과 모든 조건에서 30분 이내에 구리가 100% 침전되었으며, 이때 금의 침전은 일어나지 않았다. pH 감소에 따른 구리 용해도 변화를 Fig. 23에 묘사하였다. 용액의 pH는 시간이 지남에 따라 감소하여 240분 후에 50°C 조건에서 9.3, 70°C 조건에서 9.2, 90°C 조건에서 9를 나타냈다. 이러한 결과로부터 기체의 용해도 감소와 관계없이 온도가 50°C 이상만 되면 침전 반응이 수월하게 일어난다고 판단하여 추후 실험에서는 온도를 50°C로 고정하고 진행하였다.



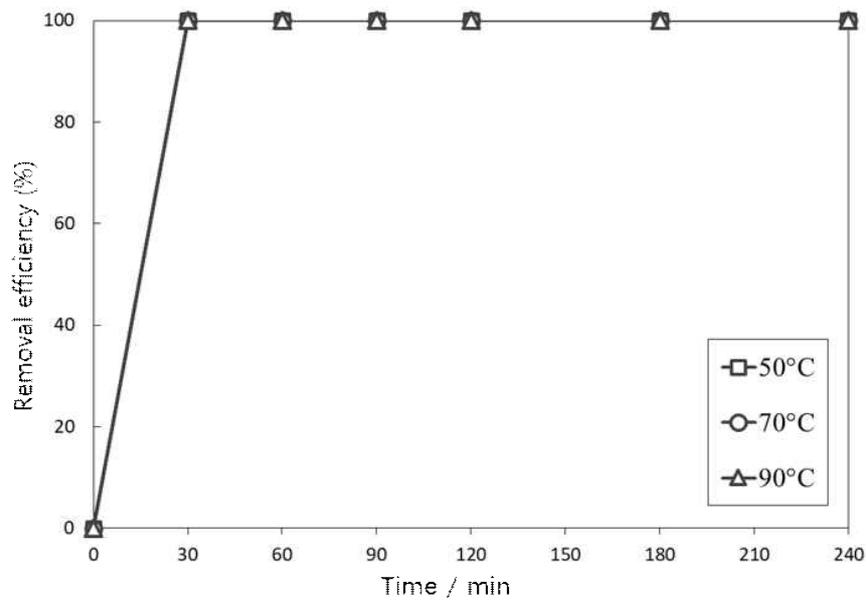


Fig. 22 The effect of temperature on the precipitation behavior of Cu ([Au]=40mg/L, [Cu]=430mg/L, 0.3% sodium hypochlorite, pH 10-11, Agitation speed=150rpm, 240min)

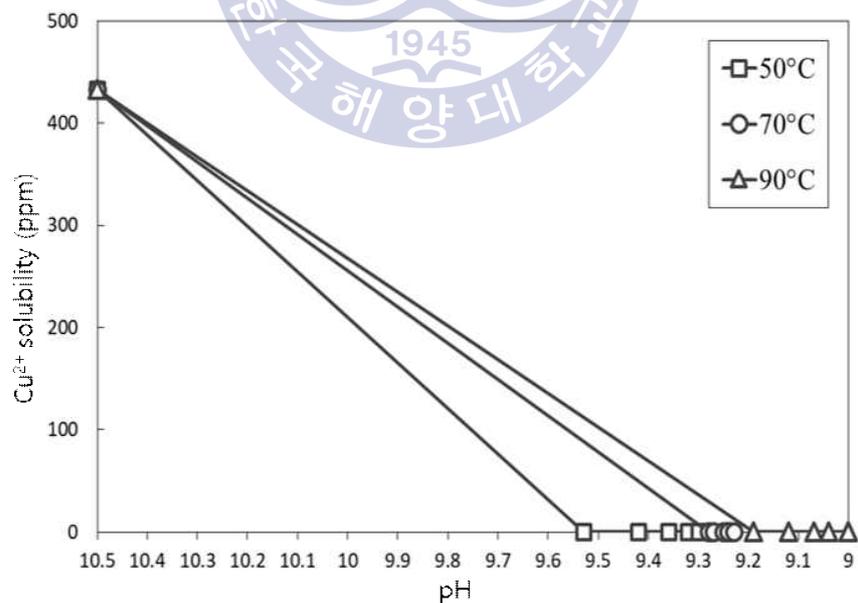


Fig. 23 Change in solubility of copper with decreasing pH under different temperature conditions

4.2.4 시안 농도에 따른 구리의 침전 거동

같은 양의 차아염소산나트륨을 투입하였을 때 침출액 중 시안의 농도 증가에 따른 구리의 침전 효율을 알아보기 위하여 침출액 100mL, 0.3% 차아염소산나트륨, pH 10-11, 150rpm, 240분, 50°C 조건에서 시안의 농도를 0.2, 0.3, 0.4%로 변화시키면서 침출액으로부터 금을 분리하기 위한 침전 실험을 수행하였으며, 구리의 침전 거동을 Fig. 24에 나타내었다.

침출액 내 시안의 농도가 0.1% 일 때 30분 이내에 구리가 100% 침전된 반면에 240분 경과 후 0.2% 일 때 80%, 0.3% 일 때 81%, 그리고 0.4% 일 때 27%의 구리가 침전되었으며, pH 감소에 따른 구리 용해도 변화를 Fig. 25에 묘사하였다. Table 8은 초기 시안 농도별로 동일한 양의 차아염소산나트륨을 투입하였을 때의 침출액 중 잔존 시안 농도를 나타낸다. 이 결과로부터 침출액 중 시안 (free cyanide)이 30mg/L 이하까지 제거되어야 구리가 100% 침전 가능함을 확인하였다.

Table 8 The concentration of free cyanide remaining in the leachate

	시안 농도 (mg/L)
0.1% CN ⁻ +0.3% NaClO	27
0.2% CN ⁻ +0.3% NaClO	33
0.3% CN ⁻ +0.3% NaClO	33
0.4% CN ⁻ +0.3% NaClO	61

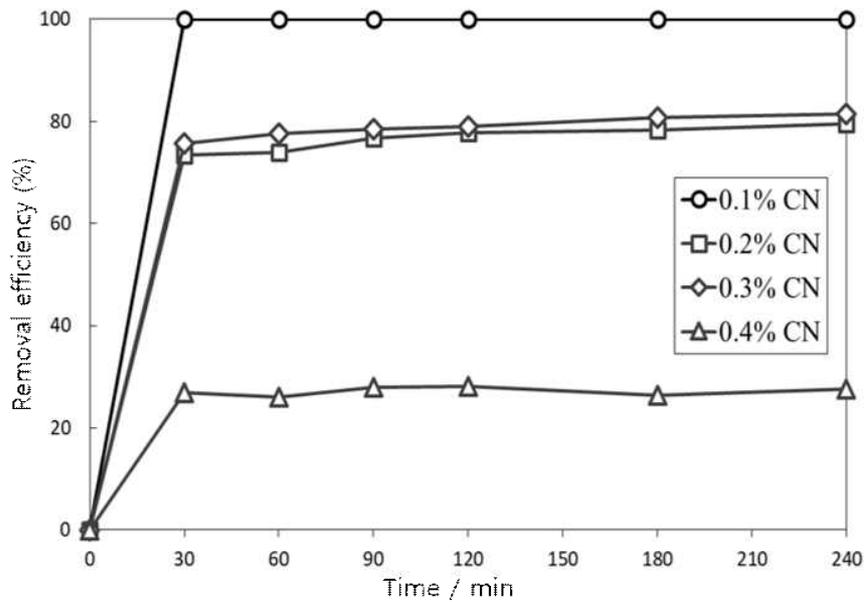


Fig. 24 The effect of cyanide concentration on the precipitation behavior of Cu ([Au]=40mg/L, [Cu]=430mg/L, 0.3% sodium hypochlorite, pH 10-11, Agitation speed=150rpm, 240min)

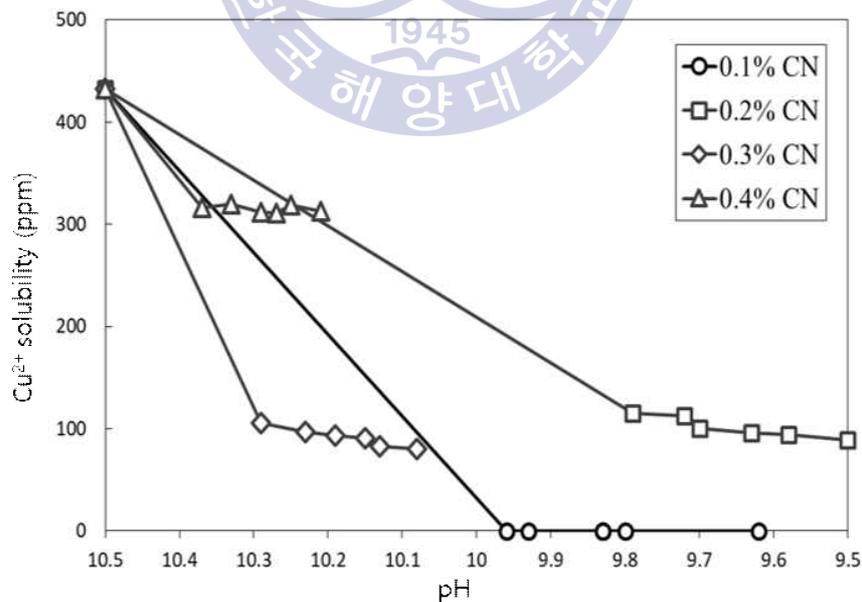


Fig. 25 Change in solubility of copper with decreasing pH under different cyanide concentration conditions

4.2.5 활성탄에 의한 금의 흡착 거동

시안화물 침출액에서 구리를 침전시켜 분리한 후 40mg/L의 금이 함유되어 있는 침출액 90mL, pH 9-10, 150rpm 조건에서 남은 금을 활성탄에 흡착하였다. MacDougall et al. (1981)에 의하면 온도가 증가할수록 금-시안 착이온의 확산이 가속화되어 흡착 속도는 증가하지만 최종 흡착률은 감소하는 경향을 보이므로 상온 조건에서 실험을 수행하였다. 또한, Marsden and House (2006)에 따르면 활성탄의 입자크기는 탄소 입자 내의 평균 기공 길이에 큰 영향을 미쳐 흡착 속도는 입자크기가 감소함에 따라 증가하게 되므로 1mm 이하의 활성탄 및 45 μ m 이하의 활성탄을 각각 1.8g 투입하여 입자크기에 따른 흡착 효율을 비교하였다. Fig. 26은 활성탄에 의한 금의 흡착 거동을 나타낸다. 실험 결과 입자크기 1mm 이하의 활성탄을 사용했을 때 72시간 후 99%, 45 μ m 이하의 활성탄을 사용했을 때 48시간 후 100%의 금이 흡착되는 것을 확인하였다.

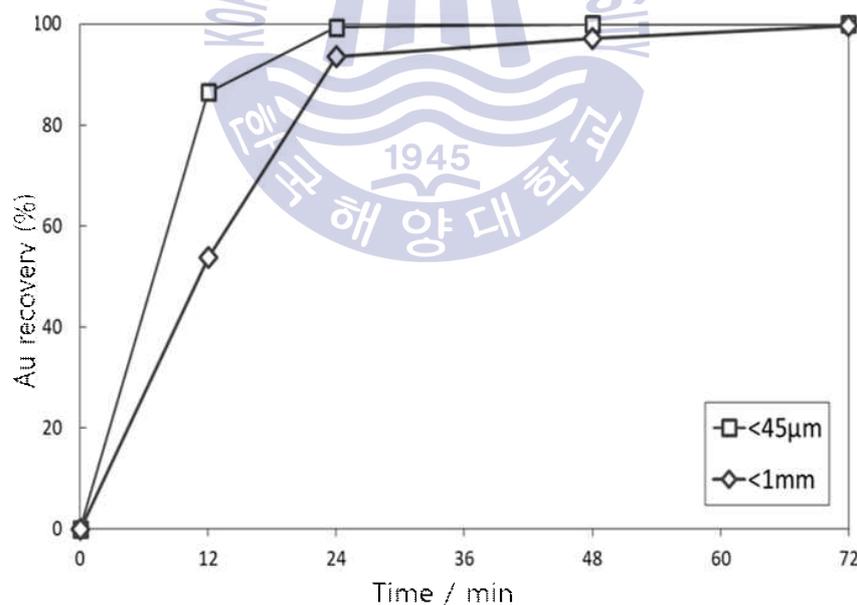


Fig. 26 The effect of the particle size of activated carbon on the adsorption behavior of Au ([Au]=40mg/L, Agitation speed=150rpm, Temperature=25 $^{\circ}$ C, 72hr)

제 5 장 결론

본 연구에서는 대표적인 금 침출제인 염화물 및 시안화물로 침출한 폐인쇄회로기판 침출액으로부터 흡착 및 침전을 통해 금을 분리하기 위한 실험을 수행하였다.

1. 염화물 침출액에서 자철석을 이용하여 금 이온을 흡착시켜 금을 분리하였으며, 실험을 통해 얻어진 최적 조건은 다음과 같다. 100mg/L Au 및 0.1M NaCl을 함유한 침출액 100mL에 자철석을 3.6g 투입하고 pH 6-8, 150rpm, 90°C 조건에서 실험을 수행한 결과 6시간 이내에 금이 100% 흡착되었다. 또한, 금이 구리, 니켈 등의 불순물과 함께 존재할 경우 불순물은 거의 흡착되지 않았으나 금은 약 96% 흡착되어 자철석을 이용하여 금의 선택적 흡착이 가능함을 확인하였다.
2. 자철석은 강한 자성을 가지고 있기 때문에 흡착 후 자력선별 공정을 통해 금이 흡착된 자철석과 광물 입자가 포함된 용액을 쉽게 분리할 수 있다. 그러므로 체(sieve) 막힘 문제가 발생하는 체질 공정을 생략함으로써 기존 공정의 문제점을 해결할 수 있다.
3. 시안화물 침출액에서 차아염소산나트륨을 이용하여 구리 이온을 침전시켜 금을 분리하였으며, 실험을 통해 얻어진 최적 조건은 다음과 같다. 침출액 100mL에 차아염소산나트륨을 0.7% 투입하고 pH 10-11, 150rpm, 90°C 조건에서 실험을 수행한 결과 30분 이내에 구리가 100% 침전되었다. 침출액 중 잔존 시안 농도가 30mg/L 이하여야 구리를 100% 침전시킬 수 있었으

며, 이 과정에서 금은 침전하지 않고 전량 잔류하는 것을 확인하였다.

4. 금과 구리를 함유한 시안 침출액에 차아염소산나트륨을 투입하여 차아염소산의 강렬한 산화 반응에 의해 시안 및 구리를 동시에 제거할 수 있었다. 그러므로 구리의 흡착을 막기 위해 유해 물질인 시안을 추가적으로 투입할 필요가 없어 환경적 부담을 크게 줄일 수 있을 것이라 생각된다.
5. 시안화물 침출액에서 불순물인 구리를 제거하고 추가적으로 침출액 속에 남은 금을 활성탄을 이용하여 흡착하였으며, 실험을 통해 얻어진 최적 조건은 다음과 같다. 차아염소산나트륨을 투입하여 구리를 제거한 침출액 100mL에 45 μ m 이하 활성탄을 1.8g 투입하고 150rpm, 25 $^{\circ}$ C 조건에서 실험한 결과 48시간 이내에 금이 약 100% 흡착되었다.



감사의 글

어느덧 소중했던 대학원 석사과정을 마무리하게 되었습니다. 이 글에 모두 담지는 못했지만 지난 2년 동안 제가 한 걸음 두 걸음 나아갈 수 있도록 아낌 없는 도움과 격려, 응원을 주신 분들에게 감사의 인사를 드리고자 합니다.

저를 배움의 길로 이끌어 주시고 늘 스스로 깨닫도록 지도해주신 유경근 교수님, 바쁘신 와중에도 열과 성을 다해 논문을 심사해주신 정우근 교수님, 김행구 교수님, 그리고 열정적인 강의로 큰 가르침을 주신 장원일 교수님, 윤지호 교수님, 신성렬 교수님, 임종세 교수님께 마음 속 깊이 감사드립니다.

부족한 제가 폭넓은 경험을 할 수 있도록 배려해주신 한국지질자원연구원의 정경우 박사님, 인생의 지혜를 나눠주신 김민석 박사님, 그리고 윤호성 박사님, 김철주 박사님, 김성돈 박사님께도 감사하다는 말씀 전하고 싶습니다.

자원처리공학실험실 선·후배들에게도 감사를 표합니다. 호주에서 큰 힘이 되어줬던 문철오빠, 티격태격하면서도 친오빠처럼 챙겨주는 상현오빠, 인도에서 동고동락한 경남언니, 낯선 땅에서 고생했을 Tam언니, 동갑내기 현지, 잔소리만 하는 무뚝뚝한 선배를 잘 따라준 수진, 현진, 승관 모두에게 감사합니다.

짧고도 길었던 대학 및 대학원 생활의 활력소가 되어준 수윤오빠, 다운오빠, 대철오빠, 영일오빠, 예리, 예술에게도 고마운 마음을 전하며, 더욱 빛날 여러분의 앞날을 응원하겠습니다. 그리고 학교 생활에 많은 도움을 주셨던 숙현언니, 민혜언니에게도 감사한 마음을 전합니다.

마지막으로 언제나 내 편인 사랑하는 우리 가족. 어떤 선택을 하던 항상 지지하고 응원해주시는 엄마, 공부하는 누나를 물심양면으로 지원해 주었던 든든한 동생 종현, 그리고 하늘에서 뿌듯하게 지켜보고 계실 아빠께 진심으로 감사드립니다. 믿어주신 만큼 훌륭한 딸, 누나가 되겠습니다.

참고문헌

- 관계부처합동, 2009. *폐금속자원 재활용 대책*. 관계부처합동.
- 산업통상자원부, 2017. *2017년도 광물자원 매장량 현황*. 세종특별자치시:산업통상자원부.
- 박정현 등, 2015. 금 제련에 사용되는 시안의 사용, 규제 및 처리 현황. *한국자원리싸이클링 학회*, 24(4). pp.61-66.
- 배민아, 곽인섭, 원성욱, 윤영상, 2010. 생체흡착, 탈착 및 회화를 이용한 시안 용액으로부터 금의 회수. *한국청정기술학회*, 16(2), pp.117-123.
- 유돈상과 박천영, 2014. PCBs의 스크랩으로부터 Au 용출과 회수. *한국지구과학회*, 35(4), pp.259-266.
- 이현용 등, 2009. 밤 부산물의 수용액 중 중금속 흡착 특성. *한국환경농학회지*, 28(1), pp.69-74.
- 한국자원정보서비스, 2018. 광종정보-금 [Online] (Updated 2018) Available at: <https://www.kores.net/> [Accessed 30 July 2018].
- Adams, M.D., 1992. The removal of cyanide from aqueous solution by the use of ferrous sulphate. *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, 92(1), pp.17-25.
- Adams, M.D. & Fleming, C.A., 1989. The mechanism of adsorption of aurocyanide onto activated carbon. *Metall. Trans., B, Process Metall.*, 20(3). pp.315-325.
- Aghaei, E., Alorro, R.D., Encila, A.N. & Yoo, K., 2017. Magnetic adsorbents for the recovery of precious metals from leach solutions and wastewater. *Metals*, 7(12), pp.529.
- Akcil, A., Karahan, A.G., Ciftci, H. & Sagdic, O., 2003. Biological treatment of cyanide by natural isolated bacteria. *Minerals Engineering* 16(7), pp.643-649.
- Alorro, R.D. et al., 2010. On the use of magnetite for gold recovery from chloride solution, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 31(4), pp.201-213.

Altansukh, B. et al., 2016. Leaching and adsorption of gold from waste printed circuit boards using iodine-iodide solution and activated carbon. *Engineering Journal*, 20(4), pp.29-40.

Balde, C.P., Forti, V., Gray, V., Kuehr, R. & Stegmann, P., 2018. *The global e-waste monitor-2017*. UNU-VIE SCYCLE, Born:United Nations University.

Boyd, T.E., Cusick, M.J. & Navratil, J.D., 1986. *Ferrite use in separations science and technology*. In: Li N.N. & Navratil J.D. (Eds.). *Recent Developments in Separation Science, Vol. VIII*, CRC Press:Boca Raton.

Botz, M.M., 2001. *Overview of cyanide treatment methods*. Mining Environmental Management, Mining Journal Ltd.:London, pp.28-30.

Brandon, N.P., Mahmood, M.N., Page, P.W. & Roberts, C.A., 1987. The direct electrowinning of gold from dilute cyanide leach liquors. *Hydrometallurgy*, 18(3), pp.305-319.

Carrillo-Pedroza, F.R., Nava-Alonso, F. & Uribe-Salas, A., 2000. Cyanide oxidation by ozone in cyanidation tailings: Reaction kinetics. *Minerals Engineering*, 13(5), pp.541-548.

Cuppett, J.D., Duncan, S.E. & Dietrich, A.M., 2006. Evaluation of copper speciation and water quality factors that affect aqueous copper tasting response. *Chemical Senses*, 31(7), pp.689-697.

Deborde, M. & von Gunten, U., 2008. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Research*, 42(1-2), pp.13-51.

Deschenes, G. & Prud'homme, P.J.H., 1997. Cyanidation of a copper-gold ore. *International Journal of Mineral Processing*, 50(3), pp.127-141.

Devuyst, E.A., Conard, B.R., Vergunst, R. & Tandi, B., 1989. A cyanide removal process using sulfur dioxide and air. *Journal of the Minerals & Materials Society*, 41(12), pp.43-45.

Donato, D.B. et al., 2007. A critical review of the effects of gold cyanide-bearing tailings solutions on wildlife. *Environment International*, 33(7), pp.974-984.

Environmental Protection Agency(EPA), 1994. *Treatment of cyanide heap leaches and tailings*. EPA, Office of Solid Waste, Special Waste Branch:Washington DC.

Free, M.L., 2013. *Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc.:New Jersey.

Gasser, R.P.H., 1985. *An introduction to chemisorption and catalysis by metals*. Oxford University Press:New York.

Griffiths, A. et al., 1990. *Process for generating an oxidizing reagent for the treatment of polluted water*. US Patent No. 4,915,849.

Ilyas, S. & Lee, J., 2018. *Gold Metallurgy and the Environment*. CRC Press:Boca Raton.

Jainae, K. et al., 2010. Extraction and recovery of precious metal ions in wastewater by polystyrene-coated magnetic particles functionalized with 2-(3-(2-aminoethylthio)propylthio)ethanamine. *Chemical Engineering Journal*, 160(2), pp.586-593.

Karthikeyan, S., Sivakumar, B. & Sivakumar, N., 2010. Film and pore diffusion modeling for adsorption of reactive red 2 from aqueous solution on to activated carbon prepared from bio-diesel industrial waste. *E-Journal of Chemistry*, 7(S1), pp.175-184.

Kuyucak, N. & Akcil, A., 2013. Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes. *Minerals Engineering* 50-51, pp.13-29.

Kim, E., Kim, M., Lee, J. & Pandey, B.D., 2011. Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process. *Journal of Hazardous Materials*, 198, pp.206-215.

Kim, Y., Seo, H. & Roh, Y., 2018. Metal recovery from the mobile phone waste by chemical and biological treatments. *Minerals*, 8(1).

Lu, P., 2008. Solvent extraction of gold(I) from alkaline cyanide solution by dibutylcarbitol (DBC) with n-octanol. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83(10), pp.1428-1432.

Mankhand, T.R., Singh, K.K., Gupta, S.K. & Das, S., 2012. Pyrolysis of printed circuit boards. *International Journal of Metallurgical Engineering*, 1(6), pp.102-107.

Marsden, J.O. & House, C.I., 2006. *The chemistry of gold extraction. 2nd Ed* Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.:Colorado.

Martinez, G.V.F. et al., 2012. Kinetic aspects of gold and silver recovery in cementation with zinc power and electrocoagulation iron process. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2(3), pp.342-349.

Mathre, O.B. & DeVries, F.W., 1981. *Destruction of cyanide in gold and silver mine process water*. Proceeding of the Annual Meeting of the Metallurgical Society of the AIME:Illinois, pp.77-82.

McDougall, G.J. et al., 1980. The mechanism of the adsorption of gold cyanide on activated carbon. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 80(9), pp.344-356.

McKay, G., 1983. The adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using activated carbon. iii. intraparticle diffusion processes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 33A, pp.196-204.

McKay, G., Otterburn, M.S. & Sweeney, A.G., 1980. The removal of colour from effluent using various adsorbents: III. Silica: Rate processes. *Water Research*, 14(1), pp.15-20.

Nam, K.S. et al., 2008. Use of chloride-hypochlorite leachants to recover gold from tailing. *Int. J. Miner. Process.*, 86(1-4), pp.131-140.

Nesbitt, C.C., Milosavljevic, E.B. & Hendrix, J.L., 1990. Determination of the Mechanism of the Chlorination of Gold in Aqueous Solutions. *Ind Eng. Chem Res.*, 29(8), pp.1696-1700.

Nguyen, N.V. et al., 2010. Adsorption of gold(III) from waste rinse water of semiconductor manufacturing industries using Amberlite XAD-7HP resin. *Gold Bulletin*, 43(3), pp.200-208.

Nicol, M.J. et al., 1979. A modern study of the kinetics and mechanism of the cementation of gold. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 79(7), pp.191-198.

Osseo-Asare, K., Xue, T. & Ciminelli, V.S.T., 1984. Solution chemistry of cyanide leaching systems. *Precious Metals: Mining, Extraction and Processing*, pp.173-197.

- Pangum, L.S. & Browner, R.E., 1996. Pressure chloride leaching of a refractory gold ore. *Minerals Engineering* 9(5), pp.547-556.
- Sadeghi, N. et al., 2013. Solvent extraction of gold from chloride solution by Tri-Butyle Phosphate(TBP). *International Mining Congress&Exhibition of Turkey*, 23, pp.1353-1358.
- Suzuki, M., Matsumoto, Z. & Fukui, T., 1989. Activated carbon for recovery of gold. US Patent No. 5,019,162.
- Research In China(RIC), 2007. *Advanced PCB industry report 2007*. Shanghai:RIC.
- Tuncuk, A. et al., 2012. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering* 25(1), pp.28-37.
- U.S. Geological Survey(USGS), 2018. *Mineral Commodity Summaries 2018*. Virginia:USGS.
- Veit, H.M., Juchneski, N.C. & Scherer, J., 2014. Use of gravity separation in metals concentration from printed circuit board scraps. *Rev. Rev. Esc. Minas*, 67(1), pp.73-79.
- White, A.F. & Peterson, M.L., 1996. Reduction of aqueous transition metal species on the surfaces of Fe(II)-containing oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(20), pp.3799-3814.
- White, A.F., Peterson, M.L. & Hochella Jr, M.F., 1994. Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(8), pp.1859-1875.
- Wolowicz, A. & Hubicki, Z., 2014. Adsorption characteristics of noble metals on the strongly basic anion exchanger Purolite A-400TL. *J. Mater. Sci.*, 49(18), pp.6191-6202.
- World Gold Council, 2018. *Gold demand trends full year 2017*. London:World Gold Council.
- Xu, H. et al., Destruction of cyanide in aqueous solution by electrochemical oxidation method. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7(8), pp.7516-7525.
- Zalupski, P. & McDowell, R., 2014. Gold and palladium adsorption from leached electronic scrap using ordered mesoporous carbon nanoscaffolds. *International Solvent Extraction Conference Wurzburg*, September 7-11, 2014, ISEC:United States.

Zhang, H. & Dreisinger, D.B., 2002. The adsorption of gold and copper onto ion-exchange resins from ammoniacal thiosulfate solutions. *Hydrometallurgy*, 66(1-3), pp.67-76.

