침전법을 이용한 Thiourea 용출용액으로부터 Silver 회수

김봉주¹ · 조강희¹ · 최낙철² · 박천영^{1*}

¹조선대학교 에너지자원공학과, ²전남대학교 공업기술연구소

The Recovery of Silver from Thiourea Leaching Solution by Cementation Technique

Bong-Ju Kim¹, Kang-Hee Cho¹, Nag-Choul Choi² and Cheon-Young Park^{1*}

¹Department of Energy and Resource Engineering, Chosun University, Gwangju, Korea

²Engineering Research Institute, Chonnam National University, Gwang-ju, Korea

In order to apply the silver cementation method using Fe powder from pregnant thiourea leaching solution. Parameters such as the amount of Fe powder addition, agitation speed, and temperature were investigated. The silver cementation rate was increased by the increasing of Fe powder addition, agitation speed, and temperature. The highest silver cementation rate was found when the addition of Fe powder was 50 g/L at the agitation speed of 500 rpm. The silver cementation rate increase with increasing temperature according to the Arrhenius equation and obeys 1st order kinetics. The activation energy from the kinetics data was found to be between 13.73 KJ/mol and 17.02 KJ/mol. In the XRD analysis, goethite was detected in the precipitate of the thiourea leach solution. This indicates that an oxidation-reduction reaction had occurred in the thiourea solution due to the addition of the Fe powder.

Key words : silver, cementation, Fe-powder, Arrhenius equation, the first-order kinetic

티오요소 용출용액에 Fe 분말을 첨가하여 silver를 침전법으로 회수하고자하였다. Fe 분말 첨가량, 교반속도, 온도 등과 같은 변수들을 조사하였다. Silver 침전율은 Fe 분말 첨가량, 교반속도 그리고 온도가 증가할수록 증가하였다. 가장 많은 silver 침전율이 나타나는 조건은 Fe 분말 첨가량이 10 g/L 일 때, 교반속도가 500 rpm 일 때 었다. Silver 침전율은 Arrhenius 공식에 따라 온도가 증가할수록 증가하였으며, 1차-반응식에 준하여 일어났다. 이들 자료로부터 구한 활성화 에너지는 13.73 KJ/mol에서 17.02 KJ/mol이었다. 침전물에 대하여 XRD분석을 수행한 결과 침철석이 검출되었다. 이는 Fe^0 분말 첨가로 인하여 티오요소 용액에서 산화-환원반응이 일어났음을 시사해주는 것이다.

주요어 : silver, 침전법, Fe-분말, 아레니우스 공식, 1차-반응식

1. 서 론

정광에 함유된 gold와 silver를 시안(cyanide, CN^-) 용액으로 용출시키며 또한 시안 용액에 용해된 gold와 silver를 활성탄(activated carbon) 혹은 침전법(cementation)으로 회수하는 연구가 많이 진행되었다. 시안이 gold와 silver 용출에 오래 동안 사용되어왔지만, 환경 문제와 독성으로 인하여 그 사용이 금지되었다. 따라서

시안 대체 용매제로 티오요소(thiourea, NH_2SNNH_2)가 금 정광(concentrate), 광미(tailing) 혹은 폐 전자부품(e-waste) 등으로부터 gold 용출에 활용되고 있다(Kozin *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2011). 특히 폐 전자부품에는 많은 양의 gold와 silver가 포함되어 있고 또한 방대한 양의 폐 전자부품이 발생되고 있어, 폐 전자부품이 gold를 공급하는 도시광산(urban mine)으로 작용하고 있다(Cui and Zhang, 2008;

*Corresponding author: cybpark@chosun.ac.kr

Barbieri *et al.*, 2010). 따라서 시안대체 용매제에 용해되어 있는 이온상태의 gold 혹은 silver를 효과적으로 회수하는 연구가 필요하다. 용매제에 용해되어 있는 gold를 활성탄을 이용하여 회수하는 경우, 활성탄을 용출용액에 접촉시켜 gold를 흡착시키고 다시 활성탄에 흡착된 gold를 용리(elution)시켜야한다. Zadra와 Anglo 방법이 gold를 용리시키는데 활용되고 있다. Zadra 방법은 NaOH(1% w/v)와 NaCN(0.2% w/v) 혼합 용액(95-100°C)으로 활성탄에 흡착된 gold를 72 시간 동안 용리시킨다. Anglo 방법은 NaCl(5% w/v)과 NaOH(1% w/v) 혼합용액에 gold가 흡착된 활성탄을 담근다. 활성탄을 꺼내어 100-120°C의 증류수로 8-12 시간 동안 gold를 용리시킨다. 이들 방법은 gold를 용리시키는데 오랜 시간이 소요되고 처리과정이 복잡한 것이 단점이다(Feng *et al.*, 2003). 그러므로 용출용액의 gold와 silver를 간단한 공정으로 그리고 저렴한 경비로 회수할 수 있는 방법이 필요하다.

용출용액에 이온 상태로 용해되어 있는 gold와 silver를 Pb나 Zn과 같은 금속을 첨가하면 gold가 금속 형태로 침전된다. 이를 침전(cementation)법이라 한다. Noble metal이 이온 상태로 용해되어 있는 용출용액에 less noble metal을 용해시키면 noble metal이 금속 형태로 침전된다. 즉, Pb나 Zn과 같은 less noble metal이 용해(산화, anodic process)되면 gold와 silver 같은 noble metal이 침전(환원, cathodic process)된다. 즉, 다음과 같은 산화-환원 반응에 의하여 less noble metal(L^0)이 용해되고 gold 혹은 silver와 같은 noble metal(N^0)이 침전된다(Puvvada and Tran, 1995; Navarro *et al.*, 2004; Gamboa *et al.*, 2005a, 2005b).

여기서 N=noble metal

L=less noble metal

산화-환원반응에 의하여 금속이 침전(환원)될 수 있는 조건은, 환원되는 금속과 산화(용해)되는 금속 사이의 표준전극전위(standard electrode potential, E^0) 차이가 0.36 V 이상 되어야 한다(Power and Ritchie, 1976). Zn^0 이 Zn^{2+} 으로 그리고 Fe^0 가 Fe^{2+} 로 산화될 때, 각각의 표준전극전위는 $Zn^{2+}/Zn = -0.763$ V, $Fe^{2+}/Fe = -0.41$ V이 된다. Au^+ 혹은 Au^{3+} 가 각각 Au^0 으로 환원될 때, 표준전극전위는 $Au^{1+}/Au = +1.69$ V 혹은 $Au^{3+}/Au = 1.5$ V이 된다. Zn과 Au 혹은 Fe와 Au 사이의 표준전극전위 차이는 각각 2.453 V(혹은 2.263

V), 2.1 V(혹은 1.91 V)로 나타난다. 따라서 gold와 Zn 혹은 gold와 Fe 사이의 표준전극전위 차이가 침전과 용해가 일어날 수 있는 조건이 된다.

Gold와 silver와 같은 유용금속이 침전법에서 다음 (2)식과 같이 1차 반응식(first-order kinetic)에 준하여 침전된다(Nguyen *et al.*, 1997; Wang *et al.*, 2007).

$$-V \frac{dC}{dt} = kSC \quad (2)$$

여기서 V= 반응용액의 체적

C=유용금속 농도

k=1차반응 상수

S=표면적

t=시간

$$C = C_0 e^{\frac{-kts}{V}} \quad (3)$$

여기서 C_0 =초기농도

따라서 $\ln C$ 대 t를 도시하면 직선(straight line)이 나오며, 이 직선의 기울기가 반응율(rate constant)이 된다. 그러나 실제 실험용액에서 유용금속의 침전은 기울기가 다른 2개의 직선으로 나타난다. 초기 침전반응에 의하여 기울기가 큰 1단계 침전이 일어나고 그리고 계속하여 기울기가 작은 2단계 침전반응이 일어난다(Ornelas *et al.*, 1998). 1단계 침전반응은 첨가한 금속 표면에 유용금속이 침전되면서 막(layer)이 형성한다. 2단계 침전반응은 1단계에서 형성된 유용금속 막 위에 계속하여 유용금속이 침전되는 것을 말한다. 2단계 침전반응은 1단계에 형성된 막의 넓은 표면적으로 인하여 매우 빠른 침전반응이 일어난다. 그러므로 2단계 침전반응에 의해서 유용금속이 수지상(dendrite) 혹은 포도상(botryoidal) 형태로 침전된다(Gamboa *et al.*, 2005a, 2005b; Karavasteva, 2010).

염소-차아염소산나트륨에 용해되어 있는 gold와 silver는 활성탄에 매우 잘 흡착된다. 그러나 티오요소 용액에 용해되어 있는 gold와 silver 이온은 활성탄에 흡착되지 않는다. 따라서 티오요소 용액의 gold와 silver는 활성탄으로 회수할 수 없다. 그러므로 이들 유용금속을 간단하고 저렴하게 회수할 수 있는 방법이 필요하다.

따라서 본 연구 목적은 티오요소 용출용액에 용해되어 있는 silver를 Fe^0 를 첨가하여 간단하고 저렴하게 회수하고자하였으며, 최적의 silver 침전 인자들을 도출하고자하였다.

Fig. 1. The silver leaching rate from Samjo mine concentrate by thiourea solution at sodium sulfite= 0.0252 g/l, ferric sulfate= 0.425 g/l, thiourea = 0.8 g/l, pH= 0.8 and temperature 60°C.

Fig. 2. The silver cementation rate from the thiourea leaching solution(200 ml) at room temperature. Fe powder= ●; 1.0 g, ■; 2.0 g, ▲; 5.0 g, ▼; 10.0 g.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 정광시료 및 Ag 용출용액

충북 괴산군 장연면 추정리 삼조광업에서 정광(concentrate)을 제공 받았고, 정광(200 mesh)을 750°C에서 2시간 동안 소성시켜 용출실험에 사용하였다. 소성정광 100 g, 아황산나트륨(sodium sulfite, Na_2SO_3) 0.0252 g/l, 티오요소(thiourea, NH_2SNNH_2) 0.8 g/l, 황산제2철(ferric sulfate, $Fe_2(SO_4)_3$) 0.425 g/l을 1000 ml 증류수에 혼합하고 황산(H_2SO_4)으로 pH 0.8로 조정하였다. 중복실험(duplicate)으로 60°C에서 120분 동안 용출실험을 수행하여 Ag 용출율이 91.37%인 용출용액 2000 ml를 얻었다(이하 용출용액, Fig. 1).

2.2. 침전실험

Ag 용출율이 91.37%인 용출용액 200 ml에 Fe 분말(powder)을 무게별로 첨가하여 침전실험을 수행하였다. Fe를 첨가하고 Ag 침전반응이 진행되는 동안 용출용액 1.0 ml를 시간별로 채취하였다(이하 침전용액). 채취된 용액의 Ag 함량을 AAS로 각각 측정하였다. Ag가 최대 침전되는 Fe 첨가량을 결정하고, 이 Fe 첨가량에서 교반속도에 따른 Ag 침전반응 실험을 수행하였다. Ag가 최대 침전되는 교반속도에서 다시 pH 변화에 따른 침전반응 실험을 수행하여 Ag가 최대 침전되는 pH를 결정하였다. 마지막으로 온도변화에 따른 Ag 침전율을 결정하였다. Ag 침전반응이 종료된 후, 침전물을 0.45 μ m 여과지로 여과하였다.

2.3. 분석방법

정광은 전기로(F47950-26, USA)에서 750°C에서 2

시간 동안 소성시켰다. 소성정광 0.75 g을 heating block에서 왕수로 1시간 동안 분해하였다. 왕수분해 용액, 용출용액, 침전용액의 Ag 함량을 각각 원자흡광분광기(atomic absorption spectrophotometry, AAS, AA-7000, Shimadzu, Japan)에서 측정하였다. 0.45 μ m 여과지로 채취된 침전물은 백금 코팅하고 침전물의 형태(morphology)를 SEM(scanning electron microscope, Japan, Hitachi, S4800)으로 관찰하였다. 침전물의 금속 함량은 EDS(energy dispersive analyzer, Japan, Hitachi, S4800)분석으로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Fe 분말 첨가량, 교반속도 및 온도변화에 따른 Ag 침전을

200 ml 용출용액에 Fe 분말을 무게별로 첨가하고 상온에서 Ag 침전반응 실험을 70분 동안 수행하였다(Fig. 2). Fe 첨가량에 따른 Ag 침전율은 1g의 Fe를 첨가한 경우 Ag 침전율 89.99%를 얻었으며, 2g을 첨가한 경우 침전율 96.30%, 5g을 첨가한 경우 98.21% 그리고 10g을 첨가한 경우 침전율 99.27%를 얻었다. 대부분 Ag 침전반응은 침전실험 10분만에 완료되었으며, Fe 첨가량이 증가할수록 Ag 침전율이 증가하였다. Fe 분말 첨가량이 증가하면 Ag 침전율이 증가하는 이유는 Fe 첨가량이 증가하면 Ag가 침전될 수 있는 표면적이 증가하기 때문이다.

200 ml 용출용액에 Fe 분말 10.0 g를 첨가하고 교반속도에 따른 Ag 침전반응 실험을 상온에서 70분 동안 수행하였다(Fig. 3). 교반속도에 따른 Ag 침전율은 0 rpm일 때 99.18%, 100 rpm일 때 99.42%, 300 rpm

Fig. 3. The silver cementation rate from the thiourea leaching solution(200 ml) at room temperature. Fe powder= 10.0 g, agitation speed= ●; 0 rpm, ■; 100 rpm, ▲; 300 rpm, ▼; 500 rpm.

Fig. 4. The silver cementation rate from the thiourea leaching solution(200 ml). Fe powder= 10.0 g, agitation speed= 500 rpm. cementation temperature= ●; 30°C, ■; 40°C, ▲; 50°C, ▼; 60°C.

일 때 99.45% 그리고 500 rpm 일 때 99.49%를 얻었다. 교반속도에 따른 Ag 침전율이 크게 차이가 나타나지 않았지만 교반속도가 증가하면 Ag 침전율이 증가하였다. 교반속도 없이 Ag 침전반응 실험을 수행한 경우, 70분만에 Ag 침전율이 이미 99.18%에 도달하였다. 교반속도를 500 rpm으로 증가시켰지만 Ag 침전율은 99.49%였다. 이 차이는 0.31%에 지나지 않는다. 이와 같은 결과는 용출용액의 교반 없이도 Ag가 Fe 입자 표면 위에 침전되었음을 의미한다. Fe 입자 표면 위에 Ag가 침전될 때, 확산반응(diffusion process)에 의하여 산화-환원 반응이 통제된다. 즉, 용출용액에 용해되어 있는 Ag^+ 이온이 Fe 입자(Fe^0) 표면 위에 Ag^0 로 환원 침전될 때 Fe^0 는 Fe^{2+} 로 산화 용해된다. 따라서 교반속도에 따른 Ag 침전반응 실험에서 Ag 침전은 교반속도에 영향을 받지 않는 것으로 생각된다.

200 ml 용출용액에 Fe 분말 10.0 g를 첨가하고 교반속도 500 rpm에서 온도에 따른 Ag 침전반응 실험을 70분 동안 수행하였다(Fig. 4). 침전반응 70분 후, 침전반응 온도 30°C일 때 Ag 침전율이 99.47%, 40°C일 때 99.63%, 50°C일 때 99.88%, 60°C일 때 99.91%이었다. 침전반응은 침전실험 10분 동안에 매우 빠르게 진행되었으며 10분 이후에는 느리게 일어났다. 10분 동안 Ag 침전율은 이미 90% 이상 도달되었으며, 10분 이후 70분 동안 침전반응은 매우 천천히 일어났다.

3.2. 1차 반응에 따른 Ag 침전

Fe 입자를 용출용액에 첨가하면 Ag 이온이 Fe 입자 표면에 침전된다. 이때 Ag 침전율은 첨가하는 Fe 농도에 비례하여 증가한다. 용출용액에 용해되어 있는 Ag

이온이 Fe 입자 표면에 환원되어 침전되기 때문에 용출용액의 Ag 함량은 시간에 따라 감소한다. 따라서 용출용액의 Ag 농도(자연로그)에 대한 반응시간 t를 관계도로 작성하면 직선 관계로 나타난다. 이는 Ag 함량이 시간 t에 비례하여 지수적으로 감소함을 의미하며, 이들 관계가 1차 반응식(first-order kinetic)으로 나타난다. 따라서 1차 반응식은 기울기가 하나인 직선(straight line)으로 나타난다(Wang *et al.*, 2007a, 2007b; Karavasteva, 2010). 그러나 침전반응(cementation kinetics)을 이용하여 gold와 silver를 회수하는 습식제련과정(hydrometallurgical process)에서, 유용금속의 침전반응은 2개의 직선을 갖는 반응으로 나타난다(Nguyen *et al.*, 1997; Ornelas *et al.*, 1998). 직선의 기울기에 의하여, 침전반응이 초기에 매우 빠르게 일어나는 1단계(first stage) 그리고 후기에 느리게 일어나는 2단계(second stage) 침전반응으로 구분된다. 따라서 1단계에서 일어나는 침전반응의 기울기는 가파르게 나타나고 2단계 침전반응의 기울기는 상대적으로 완만하게 나타난다(Nguyen *et al.*, 1997). 유용금속 침전반응에서 1차 반응식의 기울기로 1단계와 2단계를 구분할 수 있는 원인과 명확한 경계를 아직 제시하지 못하고 있다. 다만 첨가한 금속입자 표면에 유용금속이 침전되어 막(layer)을 형성하는 단계를 1단계 그리고 그 막 위에 다공성의 수지상 혹은 포도상 침전물이 침전되는 시기를 2단계로 설명하고 있다(Gamboa *et al.*, 2005a, 2005b; Karavasteva, 2010).

Fe 입자 10 g를 첨가하고 교반속도 500 rpm에서 온도변화에 따른 침전반응 실험을 수행하였다. 침전용액의 농도(LnC) 대 반응시간(t)를 작도한 결과 기울기

Fig. 5. First-order kinetic plots for the Ag cementation with Fe powder. The first stage(b) and the second stage(c) are divided into the slope from Fig. 5a. ●; 30°C, ■; 40°C, ▲; 50°C, ▼; 60°C.

가 다른 2개의 직선을 얻었다(Fig. 5a). Fe 첨가량, 교반속도 및 온도변화에 따른 Ag 침전반응 실험 결과, 대부분의 침전반응은 10분 이내에 이루어졌다. 이와 같

이 10분 이내에 Ag 침전이 매우 빠르게 일어나는 반응은 1단계 침전반응으로 판단된다. 따라서 1단계 침전반응 즉, 10분 동안 일어난 Ag 농도 대 반응시간을 작도한 결과(Fig. 5b) 기울기가 가파른 반응상수(rate constant)와 상관계수(correlation coefficient)를 얻었다. 그리고 2단계 침전반응 즉, 반응시간 10분 이후부터 70분 동안 일어난 Ag 농도 대 시간을 작도한 결과(Fig. 5c) 기울기가 완만한 반응상수와 상관계수를 얻었다. 각각의 반응상수와 상관계수를 Table 1에 정리하였다. 1단계 침전반응을 나타낸 Fig. 5b에서 온도변화에 따른 직선들은 서로 구분되지 않고 있다. 그러나 2단계 침전반응을 나타내는 Fig. 5c에서는 온도증가에 따른 직선의 기울기가 뚜렷하게 증가하고 있다. 2단계 침전반응에서 온도가 증가하면 직선의 기울기가 증가하는 원인은 온도가 증가하면 Ag 침전율이 증가하기 때문이다.

활성 에너지

일반적으로 온도변화에 따른 반응속도상수를 설명할 때 아레니우스 공식(Arrhenious equation)을 사용한다.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4)$$

여기서 k = 반응속도상수

E_a = 활성 에너지

R = 기체상수

T = 절대온도

A = 상수

따라서 반응물의 속도상수를 알면 활성 에너지를 결정할 수 있다. 반응시간에 대하여 침전하는 Ag 함량이 지수적으로 감소하기 때문에 반응시간과 Ag 함량($\ln \frac{C}{C_0}$)을 작도하면 직선이 나온다. 이 직선의 기울기가 반응상수(rate constant, k)가 된다.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (5)$$

반응상수($\ln k$) 대 온도의 역수($1/T$)를 작도하면 직

Table 1. The parameters of first-order kinetic from the cementation with temperatures

Temperature	First stage		Second stage	
	Rate constant	Correlation coefficient	Rate constant	Correlation coefficient
30°C	-0.0731	0.9475	-0.02929	0.9346
40°C	-0.1167	0.9663	-0.03661	0.9235
50°C	-0.1375	0.9392	-0.03946	0.9524
60°C	-0.1637	0.9267	-0.04931	0.9720

Fig. 6. Arrhenius plot for the first stage(a) and the second stage(b).

선이 나오며, 이 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 결정할 수 있다(Moats *et al.*, 2000; Alkan and Dogan, 2004).

1단계 및 2단계 침전반응에서 얻은 각각의 반응상수(rate constant, k)에 대한 $\ln K$ 값과 반응온도에 대한 역수(절대온도) 값을 이용하여 관계도를 작도하였다(Fig. 6). Fig. 6a에서, 1단계 침전반응의 관계도에서 기울기가 -2023.43인 직선을 얻어 활성화 에너지는 17.02 KJ/mol로 나타났으며, Fig. 6b에서, 2단계 침전반응의 관계도에서 기울기가 -1651.54를 얻어 활성화 에너지는 13.73 KJ/mol로 나타났다. 따라서 본 침전실험에서 얻은 활성화 에너지는 13.73 KJ/mol에서 17.02 KJ/mol 범위로서 비교적 낮은 활성화 에너지이다. 5~20 KJ/mol과 같이 낮은 범위의 활성화 에너지는 물질 운반(mass transport)이 경계층(boundary layer) 혹은 product layer를 확산을 통해 통제되고 40~400 KJ/mol과 같이 비교적 큰 활성화 에너지는 표면에서 일어나는 화학적 반응에 의하여 물질 이동이 통제되는 것으로 알려져 있다(Prosser, 1996; Alkan and Dogan, 2004). 따라서 첨가한 Fe 입자 표면 위에 Ag가 침전될 때, 확산에 의하여 Ag 이온이 이동되는 것으로 사료된다. 용출용액에 용해되어 있는 Ag 이온이 Fe 입자 표면에 침전될 때 확산에 의하여 이동되고 있다는 증거는 교

Fig. 7. XRD patterns of Fe powder(a) and the cemented product(b) from the thiourea leaching solution with pulp density 10%. G; goethite, F; iron, Q; quartz.

반속도가 증가해도 Ag 침전반응이 미미하게 증가하는 것과 일치한다.

3.3. 침전물에 대한 XRD, SEM 및 EDS 분석

침전실험에 사용하기 전 Fe 분말에 대하여 그리고 Fe 분말을 첨가하여 60°C로 침전실험을 수행하여 얻은 침전물에 대하여 XRD분석을 수행하였다(Fig. 7). 실험 전의 Fe 분말에서 철(iron, JCPDS No. 6-696)에 해당되는 회절선 2.028Å과 1.433Å이 관찰되었다(Fig. 7a). 60°C에서 침전실험을 수행하여 얻은 침전물에 대하여 XRD분석을 수행한 결과 침철석(goethite, JCPDS No. 29-713)에 해당되는 회절선들이 관찰되었다(Fig. 7b). 이 침전물은 Ag 침전율이 99.91%이었다. 침전물에서 침철석이 관찰되는 원인은 첨가한 Fe 분말이 산화되어 가수분해되었기 때문이다. 즉, Fe 분말을 티오요소 용액에 첨가하면 Fe^{2+} 로 산화되고 다시 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화된다. Fe^{3+} 는 물과 가수분해되어 철수산화물인 침철석을 형성하기 때문이다. 티오요소 용액에서 침철석이 생성되었다는 것은 산화-환원반응이 일어났음을 의미하는 것이다. Fe 분말이 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 로 차례차례 산화되어 침철석이 생성되는 동안 용출용액 속에 용해되어 있는 Ag^+ 이온이 Ag^0 로 환원-침전되었음을 확인시켜주는 것이다.

200 ml 용출용액에 10 g의 Fe 분말을 첨가하고 교반 없이 70분이 경과했을 때 Ag 침전율이 99.27%로

Fig. 8. SEM image of morphology for the cemented products from thiourea leaching solution(200 ml) with addition of Fe powder(10.0 g).

나타났다(Fig. 2). 그리고 72시간이 경과된 후, 침전물에 대하여 SEM 관찰을 수행한 결과 원형 형태의 구체(sphere)들이 관찰되었다(Fig. 8). Fig. 8a에 대한 원형 구체 표면에 대하여 EDS 분석한 결과 O(73.36 atomic %), Al(1.22), S(5.81), Cr(0.59) 및 Fe(19.02)이, Fig. 8b의 원형 구체의 표면은 O(66.85 atomic %), Al(2.29), S(6.22), Cr(0.73) 및 Fe(23.91)이 그리고 Fig. 8c의 원형 구체 표면은 O(71.27 atomic %), Al(1.19), S(5.04), Fe(22.50) 등이 검출되었다. 이들 원

형 구체 표면에 대한 EDS 분석 결과 Ag는 검출되지 않았다. 원형 구체 표면은 얇은 피막이 형성되어 있고 속이 빈 구체도 관찰된다. 원형의 구체가 관찰되는 것은 교반 없이 실험을 수행한 침전물에서만 발견되었다. EDS분석 결과와 원형의 구체를 고려해볼 때, 이들 원형의 침전물은 침전반응에 의하여 생성된 것으로 사료된다. Fe 입자를 용출용액에 첨가하면, 티오요소-Ag 복합체 이온인 $Ag[CS(NH_2)_2]_3^+$ 의 S가 Fe 입자 표면에 침전되어 막을 형성하였을 것이다(Murthy and Prasad, 1996). 따라서 원형 구체 표면에서 S가 검출되고 있다. 그리고 역시 $Ag[CS(NH_2)_2]_3^+$ 와 결합한 Ag^+ 이온도 Ag^0 으로 환원되어 S와 함께 침전되었을 것으로 예상되나 EDS분석에서 Ag가 검출되지 않았다. 이는 침전 실험을 수행하는 200 ml 용출용액의 Ag 초기 농도가 11110.8 mg/l에 불과하기 때문일 것이다. 즉 너무 낮은 농도의 Ag가 10 g의 Fe 분말 표면에 환원 침전되기 때문에 EDS분석에 검출되지 않은 것으로 해석된다. 실제로 EDS의 Ag 검출한계는 0.1 wt.%이다. 그리고 속이 빈 구체가 형성되는 것은 계속해서 Fe가 용해되어 제거되기 때문인 것으로 사료된다.

4. 고 찰

Ag가 최대 용출되는 티오요소 용출 인자로 삼조 광업의 소성정광에 대하여 용출실험을 수행하였다. 그 결과 Ag 용출율이 91.37%인 용출용액 2000 ml을 얻었다. Ag 용출율이 91.37%인 용출용액 200 ml에 대하여 Fe 분말을 농도별로 첨가하여 Fe 농도별로, 교반 속도별로 그리고 온도별로 Ag 침전실험을 수행한 결과 Fe 첨가량이 증가할수록, 교반속도가 증가할수록 그리고 반응온도가 증가할수록 Ag 침전율이 증가하였다. 이는 용출용액에 용해되어 있는 Ag 이온이 첨가하는 Fe 농도에 따라, 교반속도 증가에 따라 그리고 반응온도 증가에 따라 지수적으로 제거되어 침전되기 때문이다. 따라서 지수적으로 제거되기 때문에 $\ln C$ 대 시간 t 의 관계는 하나의 직선이 나와야 한다. 그러나 실제 반응시간에 대한 Ag 침전율($\ln C$)을 작도해 보면 기울기가 다른 2개의 직선이 나온다. 특히 Fig. 5a에서와 같이 온도증가에 따른 Ag 농도($\ln C$) 대 반응시간 t 에서 2개의 직선이 도출된다. 이와 같이 기울기가 다른 2개의 직선이 나오는 원인을 Nguyen *et al.*(1997)과 Ornelas *et al.*(1998)은 1단계 침전반응과 2단계 침전반응에 의한 것으로 해석하였다. 이들은 반응초기에, 첨가한 금속 입자 표면에 유용금속 이온이 매우 빠르

게 환원-침전되어 유용금속 피막을 형성하는 1단계, 그리고 피막 표면 위에 유용금속이온이 천천히 환원-침전되는 2단계로 해석하였다. 따라서 Fig. 8에서 관찰되는 원형 구체들은 1단계의 침전반응에 의하여 생성된 것으로 사료된다. 산화-환원-침전반응이 일어난 것은 침철석의 생성에서도 볼 수 있다(Fig. 7). 1단계 반응에 의하여 구체가 생성되었다면 구체 표면은 Ag로 구성되어야 할 것이다. 그러나 EDS 분석 결과에서 Ag가 검출되지 않았다. Ag가 검출되지 않은 이유는 EDS 검출한계가 0.1 wt.%이기 때문으로 사료된다. 2단계 침전반응이 진행되었다면 원형 구체 피막 위에 수지상 또는 포도상의 유용금속이 침전되어야 할 것이다. 이들 수지상 혹은 포도상의 침전물 형태가 관찰되지 않는 것은 200 ml 용출용액에 10 g의 Fe 분말을 첨가하였기 때문으로 해석된다. 즉 Ag가 11110.8 mg/l 농도로 용해되어 10 g의 Fe 입자 표면에 분산되어 침전되기 때문에 2단계 침전물이 형성되지 않은 것으로 사료된다.

삼조광업 정광의 Ag를 친환경적인 티오요소 용매로 91.37% 용출시켰으며, 또한 이용출용액에 용해되어 있는 Ag 이온을 Fe 분말을 첨가하여, 즉 간단한 조작과 저렴한 경비가 소요되는 침전법으로 매우 높은 Ag 침전율을 얻었다. 향후, Ag 침전율은 물론 Au 침전율을 향상시킬 수 있는 금속 분말에 대한 연구와 이와 관련된 침전속도반응(cementation kinetic process)에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

5. 결 론

티오요소 용출용액에 용해되어 있는 Ag 이온을 Fe 분말을 첨가하여 침전법으로 회수하고자 하였다. Ag 침전율은 Fe 첨가량이 증가할수록, 교반속도가 증가할수록 그리고 반응온도가 증가할수록 증가하였다. 최대 Ag 침전율이 얻어지는 조건은 Fe 분말을 10 g(99.27%) 첨가했을 때, 교반속도가 500 rpm(99.49%)이었을 때, 그리고 반응온도가 60°C(99.91%) 일 때 였다. Ag 침전반응은 1차-반응식에 준하여 일어났으며 직선의 기울기에 의하여, 침전반응을 1단계와 2단계로 구분하고 있지만 아직 명확히 구분할 수 있는 근거를 제시하지 못하고 있다. 다만 1단계는 초기 침전 반응이 매우 빠르게 일어나기 때문에 그리고 2단계는 침전 반응이 상대적으로 느리게 일어나기 때문에 일어나는 현상으로 해석하고 있을 뿐이다.

온도변화에 따른 Ag 이온의 침전반응을 아레니우스 공식에 적용한 결과 활성화 에너지는 13.73 KJ/mol에서

17.02 KJ/mol 범위로 나타났다. 이와 같이 비교적 낮은 활성화 에너지는 Ag 침전이 확산으로 이동되기 때문이며, 이는 교반속도가 증가해도 Ag 침전반응이 느리게 증가하는 것과 일치한다. 침전물에 대한 XRD분석에서 침철석이 관찰되고 있어 티오요소 용액에서 가 침철석으로 산화되고 동시에 이온이 으로 환원-침전되었음을 지시해 준다.

참고문헌

- Alkan, M. and Dogan, M. (2004) Dissolution kinetics of colemanite in oxalic acid solutions. *Chemical Engineering and Processing*, v.43, p.867-872.
- Barbieri, L., Giovanardi, R., Lancellotti, I. and Michelazzi, M. (2010) A new environmentally friendly process for the recovery of gold from electronic waste. *Environ Chem Lett.*, v.8, p.171-178.
- Cui, J. and Zhang, L. (2008) Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review. *Journal of Hazardous Materials*, v.158, p.228-256.
- Feng, D., Tan, H. and van Deventer, J.S.J. (2003) Ultrasonic elution of gold from activated carbon. *Minerals Engineering*, v.16, p.257-264.
- Gamboa, G.V., Noyola, M.M. and Valdivieso, A.L. (2005) The effect of cyanide and lead ions on the cementation rate, stoichiometry and morphology of silver in cementation from cyanide solution with zin powder. *Hydrometallurgy*, v.76, p.193-205.
- Gamboa, G.V., Noyola, M.M. and Valdivieso, A.L. (2005) The effect of cyanide and lead ions on the cementation rate, stoichiometry and morphology of silver in cementation from cyanide solution with zin powder. *Hydrometallurgy*, v.76, p.193-205.
- Gamboa, G.V., Noyola, M.M. and Valdivieso, A.L. (2005) Fundamental considerations on the mechanisms of silver cementation onto zinc particles in the Merrill-Crowe process. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.282, p.408-414.
- Karavasteva, M. (2010) Kinetics and deposit morphology of gold cemented on magnesium, aluminum, zinc, iron and copper from ammonium thiosulfate-ammonia solutions. *Hydrometallurgy*, v.104, p.119-122.
- Karavasteva, M. (2010) Kinetics and deposit morphology of gold cemented on magnesium, aluminum, zinc, iron and copper from ammonium thiosulfate-ammonia solutions. *Hydrometallurgy*, v.104, p.119-122.
- Kim, E.Y., Kim, M.S., Lee, J.C., Yoo, K.K. and Jeong, J.K. (2010) Leaching behavior of copper using electro-generated chlorine in hydrochloric acid solution. *Hydrometallurgy*, v.100, p.95-102.
- Kozin, L.F., Berezhnoi, E.O. and Bogdanova, A.K. (2002) Kinetic parameters of the dissolution of gold in thio-urea solutions. *Theoretical and Experimental Chemistry*, v.38, p.388-392.
- Moats, M., Hiskey, J. and Collins, D.W. (2000) The effect of copper, acid, and temperature on the diffusion coefficient of cupric ions in simulated electrefining electrolytes. *Hydrometallurgy*, v.56, p.255-268.

- Murthy, D.S.R. and Prasad, P.M., 1996, Leaching of gold and silver from Miller process dross through non-cyanide leachants, *Hydrometallurgy*, v.42, p.27-33.
- Navarro, P., Alvarez, R., Vargas, C. and Alguacil, F.J., 2004, On the use of zinc for gold cementation from ammoniacal-thiosulfate solutions, *Minerals Engineering*, v.17, p.825-831.
- Nguyen, H.H., Tran, T. and Wong, P.L.M. (1997) A kinetic study of the cementation of gold from cyanide solutions onto copper. *Hydrometallurgy*, v.46, p.55-69.
- Ornelas, J., Marquez, M. and Genesca, J. (1998) Cementation kinetics of an industrial solution of Ag(CN)₂ with granular spherical zinc in a vibrating. *Hydrometallurgy*, v.47, p.217-229.
- Power, G.P. Ritchie, I.M. (1976) A contribution to the theory of cementation(metal displacement) reactions, *Aust. J. Chem.*, v.29, p.699-709.
- Prosser, A.P. (1996) Review of uncertainty in the collection and interpretation of leaching data. *Hydrometallurgy*, v.41, p.119-153.
- Puvvada, G. and Tran, T. (1995) The cementation of Ag(1) ions from sodium chloride solutions onto a rotating copper disc. *Hydrometallurgy*, v.37, p.193-206.
- Wang, Z., Chen, D. and Chen, L. (2007) Gold cementation from thiocyanate solutions by iron powder. *Minerals Engineering*, v.20, p.581-590.
- Wang, Z., Chen, D. and Chen, L. (2007) Application of fluoride to enhance aluminum cementation of gold from acidic thiocyanate solution. *Hydrometallurgy*, v.89, p.196-206.
- Yang, X., Moats, M.S., Miller, J.D., Wang, X., Shi, X. and Xu, H. (2011) Thiourea-thiocyanate leaching system for gold. *Hydrometallurgy*, v.106, p.58-63.

2013년 10월 16일 원고접수, 2013년 2월 21일 게재승인