



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년01월25일  
 (11) 등록번호 10-1699926  
 (24) 등록일자 2017년01월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C22B 11/00 (2006.01) C01B 21/38 (2006.01)  
 C22B 11/08 (2006.01) C22B 3/00 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
 C22B 11/00 (2013.01)  
 C01B 21/38 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2015-0137378  
 (22) 출원일자 2015년09월30일  
 심사청구일자 2015년09월30일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 논문/2013년  
 US4293332 A  
 KR1020000029570 A

(73) 특허권자  
 한국지질자원연구원  
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)  
 (72) 발명자  
 정진기  
 대전광역시 서구 계룡로562번길 44, 301호 (태양빌라)  
 배무기  
 대전광역시 서구 월평중로3번길 90  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 인비전 특허법인

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 이철환

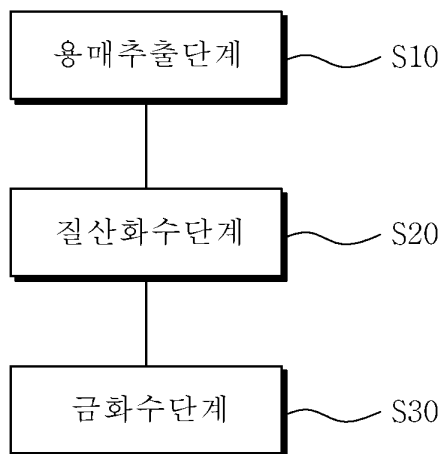
(54) 발명의 명칭 **왕수용액으로부터 질산 및 금의 회수 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 왕수용액으로부터 질산 및 금의 회수 방법에 관한 것으로, 금을 포함하는 왕수용액에 트리부틸 포스페이트(Tributyl phosphate, TBP)를 처리하여 질산과 금을 유기상으로 분리하는 용매추출단계(S10); 상기 용매추출단계(S10)의 유기상으로부터 질산을 회수하는 질산회수단계(S20); 및 상기 질산회수단계(S20)의 유기상으로부터 금을 회수하는 금회수단계(S30)를 포함하여 구성된다.

이에 따라, 금을 함유하는 왕수용액으로부터 금뿐만 아니라 질산을 회수할 수 있어 재활용 효율이 높아지고, 금속들의 회수 후 버려지는 왕수용액의 독성을 낮춰 환경오염을 감소시킬 수 있다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

*C22B 11/04* (2013.01)

*C22B 11/044* (2013.01)

*C22B 11/08* (2013.01)

(72) 발명자

**라지브 란잔 스리바스타바**

대전 유성구 과학로 124

**전민지**

대전 유성구 신성로 72번안길 26

**이재천**

대전 유성구 배울2로 114, 1102동 403호

**신도연**

대전 서구 문예로 16, 4동 504호 (한가람아파트)

**김수경**

세종특별자치시 달빛1로 206, 903동 401호

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

금을 포함하는 왕수용액에 트리부틸 포스페이트(Tributyl phosphate, TBP)를 처리하여 질산과 금을 유기상으로 분리하는 용매추출단계(S10);

상기 용매추출단계(S10)의 유기상으로부터 질산을 회수하는 질산회수단계(S20) 및

상기 질산회수단계(S20)의 유기상으로부터 금을 회수하는 금회수단계(S30)를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 왕수용액으로부터 질산 및 금의 회수 방법.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 질산회수단계(S20)는 상기 용매추출단계(S10)의 유기상에 물을 첨가하여 질산을 수용액상으로 역추출함으로써 질산을 회수하는 것을 특징으로 하는 왕수용액으로부터 질산 및 금의 회수 방법.

**청구항 3**

청구항 1에 있어서,

상기 금회수단계(S30)는 상기 질산회수단계(S20)의 유기상에 메타중아황산나트륨( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) 및 암모니아( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 혼합 용액을 첨가하여 금을 수용액상으로 역추출함으로써 금을 회수하는 것을 특징으로 하는 왕수용액으로부터 질산 및 금의 회수 방법.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 왕수용액으로부터 질산 및 금의 회수 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 용매추출법을 이용하여 금을 함유하고 있는 왕수용액으로부터 금과 질산을 모두 회수하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 폐금속 자원으로 부터 금과 같은 유용 금속을 회수하기 위해서는 건식제련이나 습식제련을 이용해 원하는 금속을 추출한다. 이 중 습식제련을 이용해 금을 회수하기 위해서는 ①왕수 또는 시안을 사용하여 금을 추출하는 단계, ②용액에 녹아있는 금 이온을 금속 상태로 환원시켜 회수하는 단계, ③금속상태로 회수된 금을 고순도화하는 단계를 통해서 금을 회수한다.

[0003] 위와 같은 습식제련 중에서도 생산성을 높이기 위해 용매추출법을 이용하여 금을 분리 및 회수하는 방법이 존재하는데, 이러한 회수 방법이 ‘특허문헌 1’에 개시되어 있다. ‘특허문헌 1’은 금이 포함된 왕수용액과 디에틸렌 글리콜 디부틸 에테르(Diethylene glycol dibutyl ether)가 포함된 유기상과 직접 접촉시켜 선택적으로 금을

유기상으로 추출한다. 이렇게 금을 포함하는 유기상은 염산용액을 사용하여 불순물들을 제거함으로써 순수한 금 이온이 포함된 유기상을 추출하고, 최종적으로 옥살산( $C_2H_2O_4$ ) 용액과 접촉시킴으로써 금을 환원 석출하여 회수한다.

[0004] 그러나 종래와 같이 용매추출법을 이용하여 금을 회수할 경우, 금이 회수된 왕수용액을 그대로 버리기 때문에 환경파괴로 이어지는 문제점이 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) US 4,293,332 B1 (1981. 10. 06.)

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 위와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는 트리부틸 포스페이트(Tributyl phosphate, TBP)를 이용하여 유용금속을 포함하는 왕수용액으로부터 질산과 금을 모두 추출하는 왕수용액으로부터 질산 및 금의 회수 방법을 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0007] 위와 같은 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 왕수용액으로부터 질산 및 금의 회수 방법은 금을 포함하는 왕수용액에 트리부틸 포스페이트(Tributyl phosphate, TBP)를 처리하여 질산과 금을 유기상으로 분리하는 용매추출단계; 상기 용매추출단계의 유기상으로부터 질산을 회수하는 질산회수단계; 및 상기 질산회수단계의 유기상으로부터 금을 회수하는 금회수단계를 포함하여 구성되는 것을 기술적 특징으로 한다.

#### 발명의 효과

[0008] 본 발명에 따른 왕수용액으로부터 질산 및 금의 회수 방법은 금을 함유하는 왕수용액으로부터 금뿐만 아니라 질산을 회수할 수 있어 재활용 효율을 높이고, 금속들의 회수 후 버려지는 왕수용액의 독성을 낮춰 환경오염을 감소시킬 수 있다.

#### 도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 본 발명에 따른 왕수용액으로부터 질산 및 금의 회수 방법을 도시한 블록도  
 도 2는 실시예 1의 결과를 도시한 그래프  
 도 3은 실시예 2의 결과를 도시한 그래프

#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 아래에서는 본 발명에 따른 왕수용액으로부터 질산 및 금의 회수 방법을 첨부된 도면을 통해 더욱 상세히 설명한다.

[0011] 본 발명은 왕수용액으로부터 질산 및 금의 회수 방법에 관한 것으로, 도 1은 본 발명에 따른 왕수용액으로부터 질산 및 금의 회수 방법을 도시한 블록도, 도 2는 실시예 1의 결과를 도시한 그래프 및 도 3은 실시예 2의 결과를 도시한 그래프이다.

[0012] 본 발명에 따른 왕수용액으로부터 질산 및 금의 회수 방법은 금을 포함하는 왕수용액에 트리부틸 포스페이트(Tributyl phosphate, TBP)를 처리하여 질산과 금을 유기상으로 분리하는 용매추출단계(S10); 상기 용매추출단계(S10)의 유기상으로부터 질산을 회수하는 질산회수단계(S20); 및 상기 질산회수단계(S20)의 유기상으로부터 금을 회수하는 금회수단계(S30)를 포함하여 구성된다.

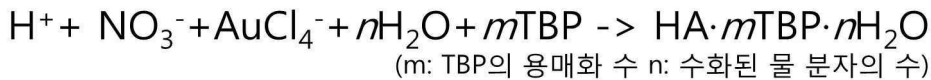
[0013] 본 발명에서 금과 질산 추출 대상인 왕수용액은 합금 폐기물과 같이 버려질 폐기물에 처리된 용액으로, 금(Au), 백금(Pt), 구리(Cu), 납(Pb), 니켈(Ni), 코발트(Co), 알루미늄(Al) 등과 같은 금속들이 수용액상

으로 존재한다. 아래에서는 이와 같은 왕수용액으로부터 질산 및 금을 동시에 회수하는 방법을 설명한다.

[0014] (1) 용매추출단계(S10)

[0015] 용매추출단계(S10)는 금(Au), 백금(Pt), 구리(Cu), 납(Pb), 니켈(Ni), 코발트(Co), 알루미늄(Al)과 같이 유용한 금속을 함유하고 있는 왕수용액으로부터 질산과 금을 선택적으로 분리하는 단계로서, 트리부틸 포스페이트 {Tributyl phosphate TBP, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>3</sub>PO}를 추출제로 사용한다. 구체적으로, 금을 포함하는 왕수용액에 트리부틸 포스페이트를 첨가한 다음 섞어준다. 이에 대한 반응은 아래 화학식 1과 같이 이루어진다.

**화학식 1**



[0017] 결국 위 화학식 1과 같이 왕수에 포함된 이온상태의 nitrite와 aurum chloride가 유기상의 트리부틸 포스페이트로 추출된다.

[0018] (2) 질산회수단계(S20)

[0019] 질산회수단계(S20)는 용매추출단계(S10)에서 유기상으로 추출된 질산을 회수하는 단계로서, 금과 질산이 포함된 트리부틸 포스페이트 유기상에 물을 첨가하여 질산을 수용액상으로 역추출한다.

[0020] (3) 금회수단계(S30)

[0021] 금회수단계(S30)는 질산회수단계(S20)에서 질산이 추출되고 남은 유기상으로부터 금을 회수하는 단계로서, 질산회수단계(S20)에서 질산이 회수되고 남은 트리부틸 포스페이트 유기상에 메타중아황산나트륨(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 및 암모니아(NH<sub>4</sub>OH) 혼합 용액을 첨가하여 금을 수용액상으로 역추출한다.

[0022] 아래에서는 본 발명에 따른 왕수용액으로부터 질산 및 금의 회수 방법의 실시예를 설명한다.

[0023] <실시예 1>

[0024] 산도가 9.8M이고 염산과 질산의 부피 비가 1:3인 왕수용액으로부터 질산을 추출, 분리하기 위하여 트리부틸 포스페이트의 농도를 30, 50, 70, 80 및 100 vol.%로 맞춰 유기상을 제조하였다(이때 사용된 회석제는 등유이다). 상기와 같이 제조한 각각의 유기상과 왕수용액이 1:1이 되도록 각각 100ml씩 취하여 500ml 용량의 분액깔대기에 장입하고, 10분간 격렬하게 흔들어서 혼합하였다. 결과는 도 2에 도시되어 있다.

[0025] 도 2에 도시된 바와 같이 트리부틸 포스페이트의 농도가 증가함에 따라 질산의 추출율이 증가하였다. 즉, 왕수용액에서 TBP 농도가 30 vol.%일 때 질산의 추출율은 약 40%였고, 추출제의 농도가 70 vol.%일 때 질산의 추출율은 약 90%로 급격히 증가하였다. 트리부틸 포스페이트의 농도가 100 vol.%일 때 질산의 추출율은 99%로서 대부분의 질산이 유기상으로 추출되었다.

[0026] <실시예 2>

[0027] 질산과 염산의 부피비가 1:1 및 3:1인 왕수용액으로부터 트리부틸 포스페이트를 사용하여 질산을 추출하였다. 이때 사용된 트리부틸 포스페이트의 농도는 실시예 1과 동일하였고, 결과는 도 3에 도시되어 있다.

[0028] 도 3에 도시된 바와 같이 질산과 염산의 부피비가 1:1인 왕수용액에서 TBP 농도가 30 vol.%일 때 질산의 추출율은 약 40%였고, 추출제의 농도가 70 vol.%일 경우 질산의 추출율은 약 65%로 증가하였다. 그리고 질산과 염산의 부피비가 3:1인 왕수용액에서는 TBP 농도가 30 vol.%일 때 질산의 추출율은 약 30%였고, 추출제의 농도가 70 vol.%일 경우 질산의 추출율은 약 47%로 증가하였다. 왕수용액에서 질산의 함량이 증가함에 따라 질산의 총 추출율은 감소하였으나, 트리부틸 포스페이트의 농도가 높아질수록 추출되는 질산의 양은 점점 증가하였다.

[0029] <실시예 3>

[0030] 10~100mg/L 금, 100mg/L 구리, 45mg/L 납, 50mg/L 코발트, 65mg/L 니켈, 70mg/L 알루미늄을 함유하고 있고 염산과 질산의 부피 비가 3:1~1:3인 왕수용액으로부터 질산을 추출, 분리하기 위하여 추출제 트리부틸 포스페이트

트의 농도가 70 vol.%로 되게 조절하면서 희석제인 등유에 희석하여 유기상을 제조하였다. 상기와 같이 제조한 유기상과 왕수용액의 상비가 1:1이 되게 각각 100ml를 취하여 500ml 용량의 분액 깔대기에 장입하고 10분간 격렬하게 흔들어서 혼합하였다. 결과는 표 1에 기재되어 있다.

[0031] 표 1에서 확인되는 바와 같이 염산과 질산의 부피 비가 3:1, 1:1, 1:3인 왕수용액으로부터 농도가 70 vol.%인 트리부틸 포스페이트를 사용하여 질산을 용매추출 하였을 때 추출율은 각각 약 88%, 70%, 55% 이었으며, 금의 추출율은 99.9% 이었다. 금 이외의 금속이온들은 유기상으로 추출되지 않았다. 따라서 금 이외의 금속 불순물이 포함되지 않으면서 질산을 선택적으로 유기상으로 추출하여 회수할 수 있다.

표 1

| 혼합 비 |    | 농도 (mg/L) |     |    |     |    |      | 추출율(%) |     |     |     |     |     |      |
|------|----|-----------|-----|----|-----|----|------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| 질산   | 염산 | 금         | 구리  | 납  | 코발트 | 니켈 | 알루미늄 | 질산     | 금   | 구리  | 납   | 코발트 | 니켈  | 알루미늄 |
| 1    | 3  | 10        | 100 | 45 | 50  | 65 | 70   | 95.4   | 100 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1  |
| 1    | 3  | 50        | 100 | 45 | 50  | 65 | 70   | 90.3   | 100 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1  |
| 1    | 3  | 100       | 100 | 45 | 50  | 65 | 70   | 90.5   | 100 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1  |
| 1    | 1  | 10        | 100 | 45 | 50  | 65 | 70   | 61.8   | 100 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1  |
| 1    | 1  | 50        | 100 | 45 | 50  | 65 | 70   | 64.7   | 100 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1  |
| 1    | 1  | 100       | 100 | 45 | 50  | 65 | 70   | 61.0   | 100 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1  |
| 3    | 1  | 10        | 100 | 45 | 50  | 65 | 70   | 46.1   | 100 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1  |
| 3    | 1  | 50        | 100 | 45 | 50  | 65 | 70   | 42.3   | 100 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1  |
| 3    | 1  | 100       | 100 | 45 | 50  | 65 | 70   | 41.2   | 100 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1  |

[0032]

[0033] <실시예 4>

[0034] <실시예 3>에서와 같이 트리부틸 포스페이트를 이용하여 왕수용액으로부터 질산과 금을 유기상으로 추출하여 분리한 다음 유기상으로부터 질산을 탈거, 회수하였다. 유기상에는 질산이 2.25M, 금이 50mg/L 정도 함유되어 있다. 유기상으로부터 질산을 탈거하기 위한 탈거제로 물을 사용하였다. 유기상과 물의 상비가 1:1이 되게 각각 100ml를 취하여 500ml 용량의 분액 깔대기에 장입하고 10분간 격렬하게 흔들어서 혼합하였다. 결과는 표 2에 기재되어 있다.

[0035] 표 2에서 확인되는 바와 같이 물을 사용하여 유기상으로부터 질산을 탈거, 회수할 때 2단 탈거를 통하여 유기상으로부터 90% 정도의 질산을 탈거하여 회수할 수 있었으며 3단 탈거를 통하여 거의 모든 질산을 회수하였다.

[0036] 한편, 물을 사용하여 유기상으로부터 질산을 탈거, 회수할 때 금은 전혀 탈거되지 않고 유기상에 잔류하였다.

표 2

| 유기상 조성     | 2.25 M 질산, 50 mg/L |       |       |       |
|------------|--------------------|-------|-------|-------|
|            | 1단 탈거              | 2단 탈거 | 3단 탈거 | 4단 탈거 |
| 탈 거 단 수    |                    |       |       |       |
| 질산 탈거율 (%) | 65                 | 25    | 9     | 1     |
| 금 탈거율 (%)  | 0                  | 0     | 0     | 0     |

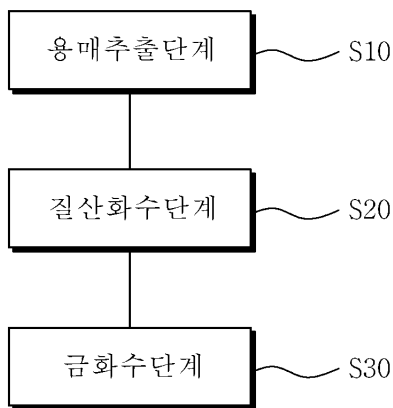
[0037]

[0038] <실시예 5>

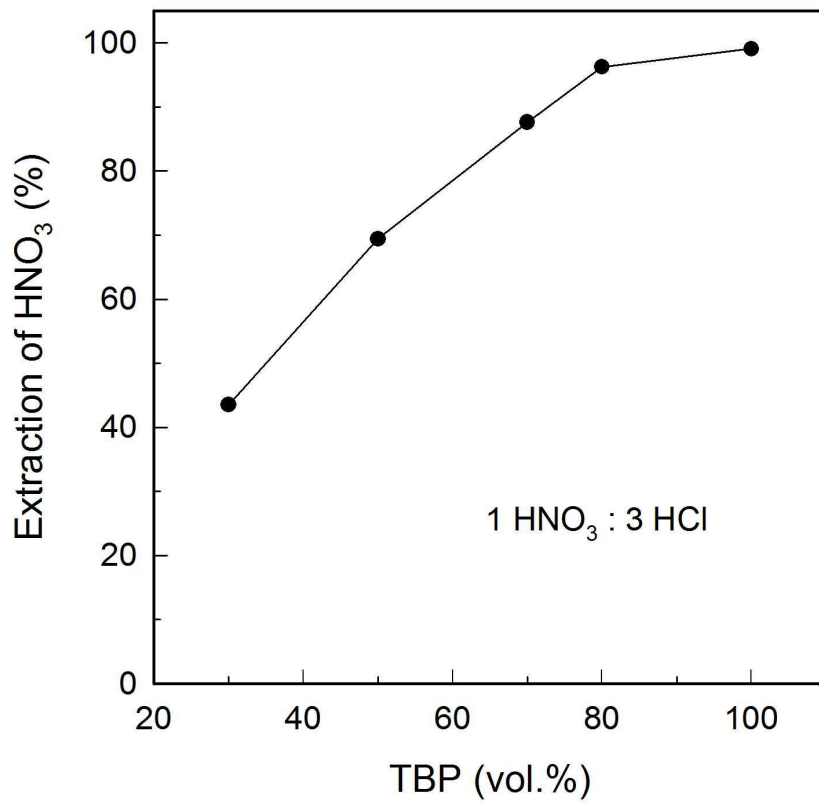
[0039] <실시예 4>과 같이 트리부틸 포스페이트를 이용하여 질산이 2.25M, 금이 50 mg/L 정도 함유되어 있는 유기상으로부터 질산을 탈거하여 회수한 뒤 유기상에 남아있는 금을 탈거하여 회수하였다. 유기상으로부터 금을 탈거하는 데에는 농도가 0.05M 메타중아황산나트륨( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) + 0.05M 암모니아( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 혼합용액을 사용하였다. 1단 탈거에는 금이 81% 정도 탈거되었으며, 2차, 3차 탈거공정에서 각각 15%, 4%가 탈거되었다. 상기 금 탈거실험을 통하여 0.05M 메타중아황산나트륨( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) + 0.05M 암모니아( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 혼합용액을 사용하여 3단 탈거공정으로 유기상으로부터 모든 금을 회수할 수 있다.

**도면**

**도면1**



도면2





도면3

