

## 이산화망간을 이용한 x-ray 필름 定着廢液中的 銀 除去

朴 珉 浩 · 禹 盛 薰 · 全 勇 普 · 林 燦 燮 · 朴 勝 祚

東亞大學校 環境工學科

### The Removal of Silver in the Fixer Wastewater of X-ray Film Using Manganese Dioxide

Jeoung Ho Park, Sung Hoon Woo, Yong Bo Jun, Chan Sub Lim and Seung Cho Park

Department of Environmental Engineering, Dong-A University Pusan, 604-714, Korea.

#### 요 약

x-ray 필름 정착과정에서 발생하는 폐액 중에 함유된 은의 평균농도는 약 1,500 mg/l 정도이므로 폐수를 처리없이 방류할 경우 수생태계에 독성을 나타낼 수 있어 방류전에 처리할 필요가 있다. x-ray 필름 정착과정에서 발생하는 폐수를 처리하는 방법으로는 전기분해, 화학침전법, 금속치환법 등이 알려져 있으나 본 연구에서는 시약용 이산화망간과 폐건전지에서 회수한 이산화망간을 흡착제로 하여 정착폐액에 함유된 은 성분을 흡착하였다. 회분식 및 연속식 실험에서 시약용 이산화망간(MDO)을 사용하였을 경우 흡착결과가 우수하였으나 폐건전지에서 회수한 이산화망간(RMDO)도 흡착제로서 우수함을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

The wastewater resulted from the process of developing and fixing for x-ray film manufacturing contains a lot of silver-component. The average concentration of silver-component is about 1,500 mg/l. The wastewater contained silver-component is toxic when it is discharged to the natural ecosystem. So that we must to do pretreatment of wastewater prior to discharge. There are electrolysis, chemical precipitation, and metallic replacement as conventional treatment process of fixer wastewater of x-ray film. Adsorption of silver-component in x-ray fixer wastewater was carried out this study. The manganese dioxide (MDO) reagent and the recovered manganese dioxide (RMDO) from the waste dry-cell were used for adsorbents. Adsorption of silver-component was carried out at the batch and continuous type experimental equipment. The adsorption experiment results were obtained from silver-component have some differences according to adsorbents. The adsorption results of manganese dioxide reagent (MDO) were better than those of waste dry-cell (RMDO), but the manganese dioxide recovered from waste dry-cell (RMDO) will be able to recognized as good adsorbent too.

#### 1. 서 론

x-ray 필름의 주재료는 폴리에틸렌이며 표면에는 하인층, 유세층, 보호막으로 구성되어 있고 감광물질로써 취화은, 염화은, 옥화은 등의 할로겐화은이 필름표면에 보호교질로서 균일하게 도포되어 있다. x-ray 필름현상은 수세 → 정착 → 수세 → 건조공정을 거치게 되며 이러한 여러 공정중 미반응 할로겐화은 함유 폐수가 다량 발생하는 단위공정이 정착공정이라고 할 수 있다. x-ray 정착폐액 중의 은 농도는 조건에 따라 다르지만 약 1,500 mg/l 정도이며 병상당 약

4.0 l의 정착액이 배출되는 것으로 추정된다.<sup>1,2)</sup>

1996년 병원 및 의원 협회지에 의하면 국내병원과 의원 수는 총 15,107개소이고 이 중에서 방사선만을 전문으로 하는 의원수는 279개소인 것으로 집계되어 있으며 하루에 사용되는 x-ray 필름은 약 23만장 정도이며 의원에서 배출되는 폐수의 평균 발생량은 81,900 l/d 이다.<sup>1,3)</sup> 이 폐수 중에 함유된 은 농도를 추산해 보면 약 122.850 kg/d의 은 성분이 배출되고 있는 셈이 된다. 이러한 과정을 거쳐서 폐수 중에 함유되어 배출되는 은 성분을 회수한다면 자원 재활용 측면에서도 가치가 있다.<sup>3,4)</sup> 우리나라에는 은 함유 폐수

를 배출할 경우 배출허용 농도로서  $0.1 \times 10^3$  mg/l로 규정하고 있으나 산업 안전법상 규제치는 없다. 외국에서는 은이 함유된 폐수를 방류할 경우에는 은의 독성때문에 규제가 대단히 엄격하다. 네덜란드와 독일 등에서는 산업 폐수 중 은 허용농도를 1.0 mg/l로 규제하고 있고 스위스에서는 0.1 mg/l로 규제하고 있다.<sup>9)</sup>

은은 사람의 피부와 눈을 청회색으로 변화시키고 0.4~1.0 mg/l 농도의 은은 쥐의 신장 및 간장과 비장에 이상을 유발하며  $0.17 \times 10^3$  mg/l 저농도에서도 어류에 대한 독성이 있다. 미국에서는 음용수 중의 은농도는 평균  $0.13 \times 10^3$  mg/l 이하로 규제하고 있다.<sup>6)</sup> 한편 정착 폐액으로부터 은을 제거하는 방법은 전기분해, 화학침전, 이온교환 및 역삼투법 등이 있으나 이 방법들은 이차 오염을 유발할 뿐 아니라 처리비용이 많이 드는 단점을 지니고 있다.

따라서 본 연구에서는 이산화망간이 은 성분을 흡착하는 성질을 이용하여 x-ray 필름 정착액 중에 존재하는 은 성분을 제거할 목적으로 생활주변에서 흔히 볼 수 있는 일회용 망간 건전지에서 이산화망간을 분리 회수하여 흡착제로 사용하였다. 실험 내용은 흡착제 첨가량, pH 및 유속변화에 따른 은 제거량 등이며 본 실험결과를 서로 관련시켜 검토하고 고찰한 내용을 기술하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료

본 실험에서는 x-ray 정착 폐액에 함유된 은 성분을 제거할 목적으로 부산에 소재한 D형원 방사선과에서 배출되는 정착폐액을 시료로 사용하였으며 폐액에 함유된 은농도는 평균 1,500 mg/l이었다. 정착폐액 조성은 각 필름 제조회사별로 차이가 있어 정확하게 알 수 없지만 대체로 AgBr, AgCl, AgI, AgNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KBr, KMnO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, HgCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, NH<sub>4</sub>OH, NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, gelatin 등<sup>7,8)</sup>과 같은 물질인 것으로 알려져 있다.

본 실험에 사용한 시료인 실험수의 평균 pH는 5 정도였으며 회분식과 연속식 실험의 전처리로서 염산을 첨가하여 pH를 2로 조절하였는데 이때 염화는 침전이 일어나서 약 200 mg/l의 농도가 감소하였으며 시료 분석은 상등액을 사용하였다. 흡착제로는 시약급 이산화망간(Junsei Co, Japan) 분말과 폐건전지 외피를 분리하여 탄소봉을 제거한 후 이산화망간을 채취하였다. 폐 이산화망간에 함유된 불순물을 제거할 목적으로 우리나라 공정시험법의 용출실험 과정을 거쳐서 분액 깔대기로 분리하여 수세한 다음 80°C에서

건조하였다.<sup>8)</sup> 폐 건전지에서 채취한 이산화망간을 200 mesh체 분리하여 흡착제로 사용하였다. 시약용 이산화망간과 폐 건전지에서 회수한 이산화망간은 각각 MDO(manganese dioxide)와 RMDO(recovered manganese dioxide)로 명명하여 표기하였다. 분석은 수오염물분석<sup>9)</sup>과 ASTM<sup>10)</sup>으로 하였다.

### 2.2. 방법

시료는 원심분리한 후 상등액을 원자흡수분광분석기(varian spectra AA-300, USA)로 은 농도를 측정하였다. 회분식 실험으로는 등온흡착 특성을 조사하였고 연속실험을 통해서 은 유량을 변화시키면서 흡착효율과 파과점을 알아 보았다.

회분식 실험에서 흡착제 첨가량 변화에 따른 은 성분의 농도변화를 측정하기 위하여 1.0 l 은성분 함유 폐액에 MDO와 RMDO를 각각 4, 8, 16, 20, 40 씩 첨가하여 염산과 가성소다로 시료의 액성을 산성, 중성과 염기성으로 변화시킨 후 흡착특성을 조사하였다. 실험에 사용한 용기는 폴리에틸렌 재질의 비이커를 사용하였으며 시료로 폐액은 1.0 l를 사용하였다. 초기에는 약 200 rpm으로 약 30초간 교반한 후 약 70 rpm으로 30분 교반하였다. 실험에 사용한 회분식 장치의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다.

연속식 실험에 사용한 칼럼 실험장치의 개략도를 Fig. 2에 도시하였다.

Fig. 2에 제시한 실험장치는 내경이 1.5 cm이고 길이 15 cm인 원통형 아크릴관으로 내부에는 이산화망간 10 g을 충전하고 상하부 입구는 유리솜으로 이산화망간의 유출을 방지하였다. 시료측정은 2시간 단위로 실시하였으며 유속에 따른 흡착특성을 파악하기 위하여 유속을 1.0, 5.0, 10 ml/

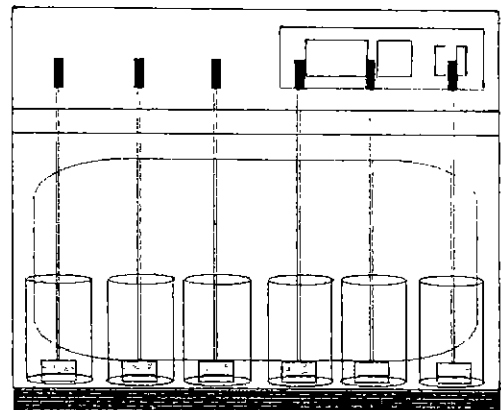
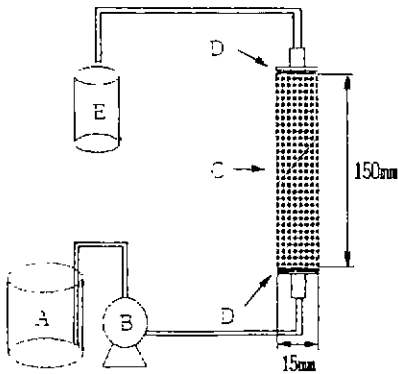


Fig. 1. Schematic diagram of batch type experimental apparatus.



A; Storage tank, B, feeder pump, C; adsorbent, D; glass wool, E; fraction collector

Fig. 2. Schematic diagram of continuous type experimental apparatus.

min으로 변화시켜가며 실험하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 희분식 흡착실험

은 흡착능력을 조사하기 위하여 1,200 mg/l 농도의 은을 함유한 폐액 1.0 l를 폐액의 pH가 4.8 인 시료에 흡착제를 2~200 g까지 첨가하면서 은농도의 변화를 관찰하였다. Fig. 3 은 흡착제 첨가량, 은 농도 및 pH 등을 서로 관련시켜 도시한 것이다.

Fig. 3을 검토하여 보면 흡착제로서 MDO의 첨가량에 따른 은 농도의 급격한 변화는 볼 수 없었으며 pH에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. pH는 4.8에서 MDO 첨가량이 증가할수록 상승하였다. 이것은 정착액 제조시 첨가된 초산에 MDO가 용출되어 pH가 상승하고 있기 때문인 것으로

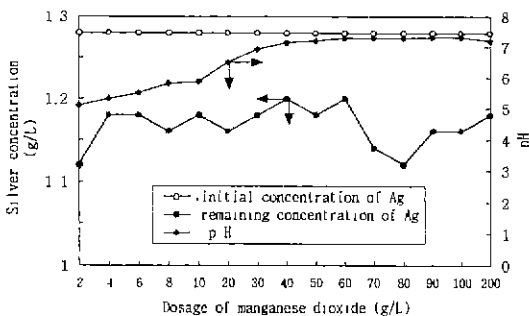


Fig. 3. Relationship between remaining silver concentration and dosage of MDO.

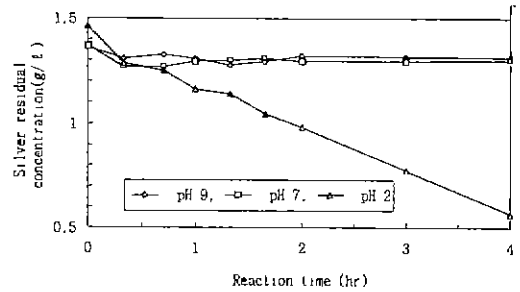


Fig. 4. Remaining silver concentration vs. reaction time at various pH.

생각된다.

흡착과 액성을 상호관련하여 고찰하여 보면 비교적 낮은 pH에서는 은의 흡착이 일어나고 있으나 pH가 증가할수록 은 흡착은 더욱 불량하였다. 이것은 여타의 금속에 관련된 반응에서 밝혀진 바대로 pH가 높으면 반응이 잘 일어나지 않는다는 것과 같은 결과를 보였다.

Fig. 4에는 이산화망간 흡착제에 은이 흡착되는 데에 pH가 중요한 역할을 하고 있는 것으로 생각되어 pH와 은 흡착량과의 관계를 검토하기 위하여 Fig. 3의 결과에 따라 MDO의 양이 pH에 큰영향을 주지않는 20 g/l 범위 내에서 시료의 pH를 2, 7, 9로 각각 변화시키면서 실험을 하였으며 흡착반응 시간에 따른 잔류 은농도 변화를 Fig. 4에 도시하였다.

Fig. 4를 검토하여 보면 pH 7, 9에서는 흡착반응 시간에 관계없이 흡착량에 변화는 없었다. pH 2 부근에서는 잔존하는 은 농도가 급격히 감소하였으며 반응개시 4시간 후에는 약 60% 이상의 은이 흡착되었으며 10시간 경과후에는 90% 이상 흡착되었다

전술한 Fig. 4 고찰에서 예상하였던 흡착제 첨가량 증가가 은 흡착량에 미치는 영향을 검토할 목적으로 시료의 액

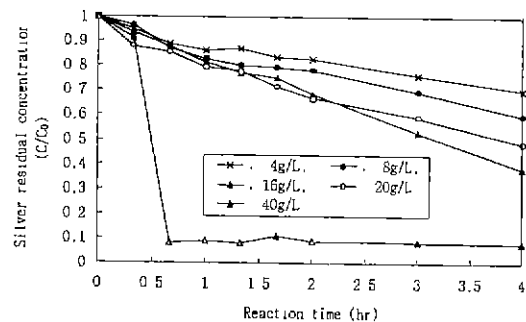


Fig. 5. Relationship between  $C/C_0$  and reaction time adding MDO at pH 2.

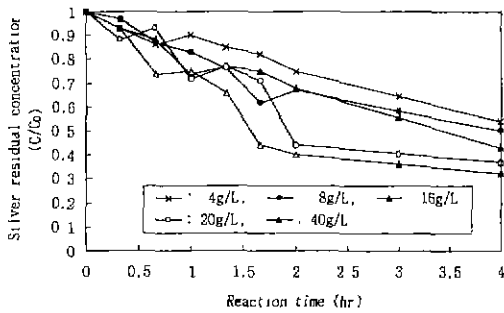


Fig. 6. Relationship between  $C/C_0$  and reaction time adding RMDO at pH 2.

성을 pH 2로 조절하고 MDO 흡착제 첨가량을 변화시키면서 실험하여 얻은 자료를 반응시간에 따른 시료 중에 잔류하는 은 농도와 관련시켜 Fig. 5에 도시하였다.

Fig. 5를 검토하여 보면 흡착제로 MDO를 4, 8, 16, 20 g/l로 첨가하였을 경우 잔존하는 은 농도는 60% 이상이었으나 40 g/l를 첨가하였을 경우 잔존하는 은 농도는 약 10% 정도가 되어 제거효율이 약 90%이었다. MDO 첨가량이 증가할수록 은의 흡착효율은 우수하였으나 흡착제 단위 질량당 은 흡착량은 흡착제를 소량으로 첨가할 경우가 우수하였다. 전술한 실험에서 얻은 결과를 바탕으로 하여 RMDO를 흡착제로 사용하여 얻은 결과를 반응 시간과 잔존 은 농도를 서로 관련시켜 Fig. 6에 도시하였다.

Fig. 6을 검토하여 보면 흡착제 첨가량을 증가시킬 경우는 제거효율은 증가하였으며 40 mg/l 첨하였을 경우는 제거효율은 반응시작 2시간 경과 후 약 60%이었다. 이상의 검토결과 흡착제로써 RMDO는 MDO 보다 흡착효율은 다소 낮지만 양호한 흡착제라는 것을 알 수 있었다.

3.2. 흡착 등온식

흡착실험 결과 해석에 많이 활용되고 있는 흡착등온식인 Freundlich 흡착등온식을 사용하여 실험 결과를 검토하였다.

Freundlich 흡착 등온식은 원래 경험적으로 구하여진 실험식으로 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \tag{1}$$

(1) 식의 양변에 대수를 취하여 다시 선형으로 쓰면

$$\log q_e = 1/n \log C_e + \log k_f \tag{2}$$

양대수 그래프에 농도와 평형 흡착량의 관계를 그리면 Fig. 7과 같은 그림을 얻을 수 있다.

Fig. 7에서  $C_e=1.0$  일 때 Freundlich 상수  $K_f$ 와 흡착지수

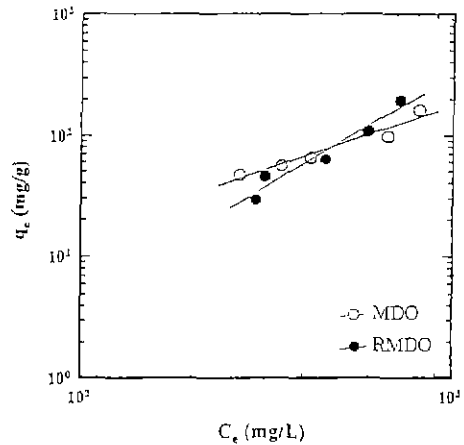


Fig. 7. Freundlich adsorption isotherm.

Table 1. Calculated parameter values of Freundlich isotherms in case of adding MDO and RMDO

Adsorbent	$k_f$	$1/n$	Remarks
MDO	0.040	1.24	Junsei chemical co. recovered $MnO_2$
RMDO	0.006	2.17	

Table 2. Data obtained from batch type adsorption experiment

Adsorbent	Dose (g/l)	$C_0$	$C_e$	$q_e$	Remarks
MDO	4	1466	810	164	Junsei chemical co.
	8	1460	673	98	
	16	1465	420	65	
	20	1466	350	55	
	40	1460	270	35	
RMDO	4	1501	720	195	
	8	1460	596	108	
	16	1465	460	62	
	20	1466	315	45	
	40	1460	298	29	

$1/n$  값은 산출하여 Table 1에 제시하였다

Table 1을 보면 시약용 흡착제는 폐건전지에서 회수한 흡착제보다  $K_f$  값이 크므로 흡착이 용이하게 일어나므로 좋은 흡착제이다. 일반적으로 활성탄에 의한 흡착은  $1/n$  값이 0.1~0.5이면 흡착이 용이하고  $k_f$  값이 클수록 양호한 흡착제로 알려져 있으나 Freundlich 상수  $1/n$  값은 흡착제에 따라 큰 변화가 있다 본 실험 결과에 따라 산출한  $1/n$  값은 단순히 농도변화에 따른 흡착량을 고찰한 것이다. 흡착제로 이용한 MDO와 RMDO의 첨가량 변화에 따른 회분식 흡착 실험에서 얻은 결과를 Table 2에 정리하였다.

3.3. 파과점과 흡착능

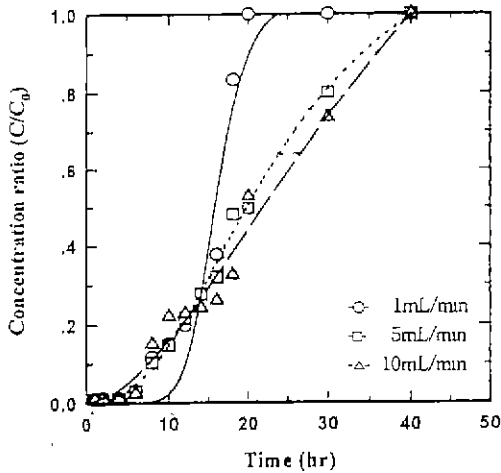


Fig. 8. Breakthrough curves for adsorption of silver in case of adding MDO adsorbent.

Table 3.  $C/C_0$  ratio obtained from flow rate and reaction time using MDO adsorbent

Flow rate (L/min)	1.0	5.0	10
Time (hr)			
1	0.0120	0.0100	0.0100
2	0.0132	0.0110	0.0110
4	0.0140	0.0120	0.0130
6	0.0320	0.0310	0.0250
8	0.1163	0.1025	0.1498
10	0.1507	0.1465	0.2195
12	0.1972	0.2160	0.2276
14	0.2772	0.2760	0.2423
16	0.3767	0.3200	0.2602
18	0.8344	0.4800	0.3252
20	1.0000	0.4968	0.5285
30	1.0000	0.8016	0.7354
40	1.0000	1.0000	1.0000

흡착제 MDO를 사용하여 유량 1.0, 5.0, 10 ml/min로 시료를 주입하면서 실험하여 얻은 결과를 반응시간과 농도변화를 서로 관련시켜 Fig. 8에 도시하였다.

Fig. 8를 검토하여 보면 유량이 1.0 ml/min인 경우에는 약 12시간 후에 파과점에 도달하였으나 유량이 5.0, 10 ml/min인 경우에는 약 8시간 후에 파과점에 도달하였다. 참고로 MDO를 흡착제로 사용한 연속실험 결과를 정리하여 Table 3에 제시하였다.

유량 1.0, 5.0, 10 ml/min일 때 은 성분 함유 시료에 RMDO 흡착제를 채운 컬럼을 통과시키면서 반응시간에 따른 반응농도에 대한 초기농도의 비율을 서로 관련시켜 Fig. 9에 도시하였다.

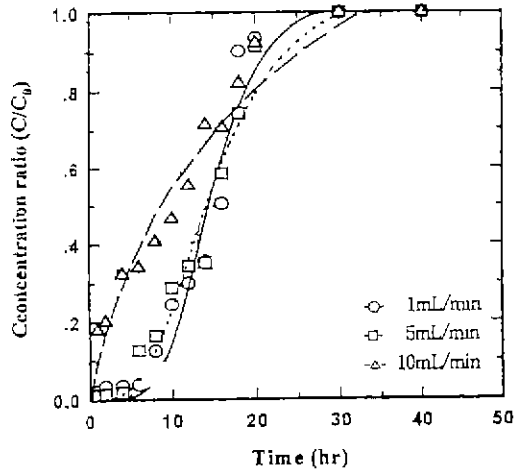


Fig. 9. Breakthrough curves for adsorption of silver in case of using RMDO.

Table 4.  $C/C_0$  ratio obtained from flow rate and reaction time using RMDO adsorbent

Flow rate (L/min)	1	5	10
Time (hr)			
1	0.0210	0.0120	0.1786
2	0.0340	0.0140	0.2009
4	0.0350	0.0180	0.3232
6	0.0390	0.1257	0.3411
8	0.1245	0.1641	0.4089
10	0.2453	0.2891	0.4679
12	0.3004	0.3438	0.5536
14	0.3564	0.3516	0.7143
16	0.5057	0.5859	0.7071
18	0.9034	0.7438	0.8223
20	0.9354	0.9164	0.9234
30	1.0000	1.0000	1.0000
40	1.0000	1.0000	1.0000

Fig. 9를 검토하여 보면 유량이 1.0, 5.0 ml/min인 경우 파과점은 반응개시 약 9시간 경과 후 파과점에 도달하였으나 10 ml/min인 경우에는 약 30분 후에 파과점에 도달하였다. 참고로 RMDO를 흡착제로 사용하여 연속실험 결과를 정리하여 Table 4에 제시하였다.

#### 4. 결 론

시약용 및 폐건전지로부터 회수한 이산화망간을 흡착제로 하여 x-ray 정착 폐액에 함유된 은을 흡착하였다. 회분식 실험 결과는 Freundlich 흡착등온식을 따랐으며 MDO 흡착제의 경우에  $1/n=1.24$ ,  $k=0.04$ 였고, RMDO의 경우에는  $1/$

$n=2.17$ ,  $k=0.006$  이었으며 pH 2에서 흡착효율이 10시간 경과 후 최대 97%였다. 칼럼실험에서 MDO를 사용하였을 경우 유량이 1.0 ml/min일 때 통과시간은 12 시간이었고 5.0, 10 ml/min인 경우에는 통과시간이 8시간이었다. RMDO를 사용하였을 경우 유량 1.0, 5.0 ml/min일 때 통과시간은 9시간이었으며 10 ml/min일 때 통과시간은 30분이었다. 은성분 제거 효율은 유량 1.0 ml/min에서 MDO를 흡착제로 사용하였을 경우 90%이었고, RMDO를 사용하였을 경우 83%로 다소 저조한 흡착효율을 나타내었다.

### 기호설명

$C_0$  : initial concentration of solution (mg/l)  
 $C$  : concentration of liquid phase (mg/l)  
 $C_e$  : equilibrium concentration (mg/l)  
 $K_F$  : Freundlich constant  
 $n$  : Freundlich exponent  
 $q$  : amount absorbed  
 $q_e$  : equilibrium amount absorbed(mg/g)  
 RDO : manganese dioxide

RMDO : recovered manganese dioxide

### 참고문헌

1. 사단법인병원협회 : "병원협회통계", (1996).
2. 사단법인의원협회 : "의원협회통계", (1996).
3. "産業廢棄物中間處理·最終處分業の 業能", 月刊廢棄物, Vol. 13, No. 149. pp. 83-98 (1987)
4. 原田種臣 : "資源リ사이클링の展望", 日本鑛業會關東支部金屬資源のリサイクリングに關する研究會資料 (1987).
5. 永田勝也 : "機械工學からみた廢棄物處理·再資源化", 月刊廢棄物, Vol. 14, No. 154. 104-107 (1988).
6. Paul N. Cheresimoff : "Water management and supply", Prentice Hall press (1993).
7. 허 준 : "방사선사진기술", 신광출판사 (1982).
8. 허 준 : "X선 기술원론", 고문사 (1972).
9. 朴勝祚 : "水汚染物分析", 東和技術 (1990).
10. APHA · AWWA · WPCF : "Standard Methods", 17th Edition, 3-141 (1989).

《광 고》 본學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

- \* EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價格 : 20,000원  
(International Symposium on East Asian Recycling Technology)
- \* 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽. 價格 : 15,000원
- \* 학회지 합본집(1996), 價格 : 30,000원  
(1992년~1994년 까지의 학회지를 합본, 통권 제1호~제10호)
- \* 한·일 자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽. 價格 : 30,000원
- \* 한·미 자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽. 價格 : 15,000원
- \* 자원리사이클링 총서 I (1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원
- \* 日本의 리사이클링 産業(1998년 1월) 395쪽, 價格 : 22,000원 발행처-文知社