

D2EHPA 를 추출제로 한 사진폐액 함유 은의 처리 및 회수에 대한 기초연구

정원주 · 김동수⁺ · 이화영^{*}

이화여자대학교 환경학과

^{*}한국과학기술연구원 나노센터

Basic Studies on the Treatment and Recovery of Silver Contained in Waste Photographic Fixing Solution Using D2EHPA as an Extractant

Won-Ju Chung · Dong-Su Kim⁺ · Hwa-Young Lee^{*}

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

^{*}Eco-Nano Research Center, KIST

(Received 18 October 2005, Accepted 25 November 2005)

Abstract

Basic investigations have been carried out for the solvent extraction of silver contained in the waste photographic fixing solution using D2EHPA as an extractant. Extraction experiments were conducted using artificial waste solution which was made by dissolving AgNO₃ in distilled water along with actual waste fixing solution. For artificial waste solution, the extraction of silver was found to occur very rapidly at the initial stage of extraction. In addition, more silver was extracted as the volumetric ratio between aqueous phase and organic phase was decreased. The volumetric ratio of organic extractant to diluent was also taken as an influential variable and the extracted amount of silver was observed to decrease with temperature. The characteristics of silver extraction for actual fixing solution was generally similar to that for artificial waste solution. Regarding the kinetic analysis, the extraction of silver contained in the actual solution was observed to follow a first order reaction.

keywords : Di-2-ethylhexyl phosphoric acid, Recovery, Silver, Solvent extraction, Waste photographic fixing solution

1. 서 론

산업의 발전에 따라 여러 다양한 공정으로부터 발생하는 각종 폐수에 함유된 폐기물의 양은 급격히 증가하고 있으며, 또한 이의 종류와 성상이 점차 다양화되어가고 있는 추세이다. 이와 함께 이러한 폐기물에 각종 유용 성분이 포함되어 있는 경우도 많아 이를 적절한 방법으로 회수하여 재사용하는 것은 폐기물 감량에 의한 환경적 효과 뿐 아니라 폐기되는 자원을 재활용하는 면에 있어 경제적 이익 또한 발생시킬 수 있다(Andrade et al., 2005; Hischer et al., 2005; Goto et al., 2005). 더욱이 석유를 포함한 각종 1 차 자원이 점차 고갈되어가고 있는 시점에서 폐기물을 처리하여 이에 함유되어 있는 유용 물질을 자원화 하는 필요성은 더욱 증대되고 있다(Guruswamy et al., 1997).

폐기물에 함유된 유용 성분들 가운데 은은 전기 및 열의 양도체이고, 가공성과 기계적 성질이 좋은 금속재료로서 각종 산업 공정에서 중요한 재료로 사용되고 있는 물질이다(Kim et al., 2005; Bernard et al., 2005). 은은 주로 귀금속 가공이나 도금업체 등에서 발생하는 폐수, 사진 현상이

나 정착 과정에서 발생하는 폐액, 그리고 X-Ray 필름 등에 함유되어 있으며(Chatelut et al., 2000; Grosell et al., 1999), 또한, 전자회로 제조 시 발생하는 페페인트나 폐산화은전지 등에도 포함되어 있다(Jayaseelan et al., 2005). 이러한 폐기물에 함유된 은 가운데 특히 사진필름은 일반적으로 5 ~ 15 g/m² 정도의 은을 함유하고 있는 바, 따라서 이의 현상 과정에서 발생하는 폐액에는 상당량의 은이 함유되어 있어 이것이 적절히 처리되지 않고 자연계로 방출될 경우 중금속에 의한 환경오염을 초래할 뿐 아니라 경제적 손실이 발생하는 관계로 이로부터 은을 회수하는 필요성은 더욱 증대되고 있다(Songkroah et al., 2004; Troupis et al., 2003).

일반적으로 폐기물에 함유된 금속 성분을 회수하는 방안은 건식에 의한 방법과 습식으로 처리하는 방법으로 구분할 수 있다. 이 중 습식에 의한 방안은 액상 폐기물의 경우는 발생한 상태 그대로, 그리고 고상 폐기물의 경우에는 수용액 상태로 간단히 전처리하여 대상 금속 성분을 제거 및 회수할 수 있는 바, 이 과정에서 건식법에 비해 적용되는 반응온도가 상당히 낮아 공정의 운영이 용이할 뿐 아니라 에너지 소비량 또한 적은 이점이 있다(Kejun et al., 2004). 폐기물 처리 및 유용 성분 회수에 적용될 수 있는 습식법들 가운데 특히 용매추출법은 금속의 회수 및 분리

⁺ To whom correspondence should be addressed.
dongsu@ewha.ac.kr

정제에 널리 이용되어 온 방법으로(Flett, 2005) 물질분리에 많은 장점을 가지고 있어 지속적이며 활발한 연구가 진행되고 있다.

폐기물에 함유되어 있는 유용성분을 용매추출법을 적용하여 회수하고자 하는 방안에 대한 연구는 지속적으로 수행되어 왔으나 사진폐액에 함유되어 있는 은을 용매추출법으로 처리하여 회수하는데 대한 연구는 상대적으로 미흡한 상황이라고 할 수 있다. 이에 본 연구에서는 사진폐액에 함유되어 있는 은의 효과적인 처리 및 회수를 위해 금속제련공정에서 추출제로 널리 사용되고 있는 D2EHPA(Di-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid)를 추출제로 사용하여 용매추출법을 적용하는 방안에 대해 검토하였다. D2EHPA를 이용한 용매추출의 최적조건을 파악하기 위해 우선적으로 인공폐액을 대상으로 반응시간 및 온도, 유기상과 수상의 비, 그리고 유기상의 농도의 변화 등이 은의 추출양상에 미치는 영향을 파악하였으며 실제 폐액에 대해서도 추출양상을 관찰하여 비교 검토하였다. 본 연구에서 파악된 결과들은 폐수에 함유된 은의 처리 및 회수 공정에 의미 있는 자료로 활용될 것으로 기대되며 폐기물의 재활용과 더불어 환경오염의 부하를 감소하는데 있어서 기초 자료로 이용될 수 있을 것으로 사료된다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료 및 분석

본 연구에서는 수용액 중 은의 용매추출 시 추출특성을 알아보기 위하여 Silver Nitrate($AgNO_3$)를 증류수에 용해하여 인공폐액을 조제하여 사용하였다. 은의 초기농도는 100 mg/L로 고정하였고 추출제로는 선행조사를 통해 KELEX 100, TBP, D2EHPA 등 용매들의 추출율을 비교한 바 D2EHPA가 다른 추출제보다 1~2배 더 높은 추출률을 보여 은의 추출에 효과적인 용매임을 판단하고 이를 사용하였으며 회석제로는 Kerosene을 사용하여 추출제와 9:1의 비율로 회석하였다. 즉, 용매 1 mL와 Kerosene 9 mL를 섞어 유기상을 조제하였고, 이렇게 만들어진 유기상과 Ag 수용액을 상비 1:1로 하여 왕복 운동식 교반기에서 일정 시간 동안 교반한 후 정지하여 분리하였다. 그리고 온도에 따른 추출양상의 변화에 대한 검토의 경우를 제외하고는 모든 실험은 25°C에서 수행되었다. 추출이 완료된 후 수상과 유기상이 완전히 상 분리 되면 수상의 용액을 채취하여 Ag 농도를 분석하였다. 이렇게 우선적으로 인공폐액을 이용하여 추출양상을 살펴본 후 폐수처리업체로부터 입수한 실제 사진폐액에 대해 은의 초기농도를 100 mg/L로 조절한 다음 동일한 방법으로 용매추출을 하여 Ag 농도의 변화를 검토하였다. 분석은 AAS(AlytikjenaAG Co., AAS vario 6)를 사용하였으며 검량선의 경우 Ag Standard Solution (KANTO CHEMICAL Co., INC)을 적당량 회석하여 작성하였고 시료 또한 AAS 분석 기기의 정량범위를 고려하여 채취한 수상용액을 적절한 농도범위로 회석하여 분석하였다.

2.2. 용매추출

2.2.1. 교반시간 및 온도에 따른 용매추출

인공폐액에서 Ag를 포함한 수상과 추출제인 D2EHPA를 희석한 유기상 비를 1:1로 하고 교반시간을 달리하여 시험하였다. 반응개시 후 10초, 20초, 30초, 1분, 5분, 10분, 그리고 90분으로 변화를 주어 시간에 따른 Ag의 농도변화를 살펴봄으로써 반응이 평형에 도달하는 시간을 알아보았다. 사진폐액 또한 같은 방법으로 시간변화에 따른 추출양상을 살펴보았다.

그리고 인공폐액의 온도를 변화시키면서 추출되는 정도를 확인하였다. Hot Plate를 사용하여 100 mg/L Ag가 포함된 $AgNO_3$ 10 mL와 사진폐액 10 mL 용액을 사용하여 온도변화에 따른 추출실험을 수행하였다. 인공폐액의 경우는 20, 36, 50, 61°C로 온도를 변화시킨 수용액에 유기 용매 10 mL를 넣어 90분 동안 교반시켰으며 그 결과를 열역학적으로 검토하였다.

2.2.2. O/A 및 D2EHPA의 농도에 따른 은의 추출

수상과 유기상의 비율을 달리하여 인공폐액과 사진폐액에서의 Ag 농도변화를 관찰하였다. 유기상과 Ag 수용액을 상비 1:1로 하여 측정하고, 수용액에 대한 유기상의 비율이 변화함에 따른 추출정도의 변화양상을 검토하기 위하여 그 비를 2, 4, 6, 그리고 8로 증가시키면서 추출정도를 살펴보았다.

또한, 유기상의 용매인 D2EHPA와 회석제인 Kerosene의 비율을 달리하여 추출양상의 변화를 관찰하였다. 전체 유기상의 총량을 10 mL로 유지하면서 D2EHPA : Kerosene의 비를 0.5:9.5, 1:9, 2:8, 3:7, 그리고 4:6 으로 변화시키면서 D2EHPA의 농도에 따른 은의 추출 변화를 살펴보았다.

2.2.3. 연속적 은의 추출

유기상과 인공폐액, 그리고 유기상과 사진폐액을 상비 1:1로 고정된 상태에서 유기상 10 mL와 수상 10 mL를 혼합하여 90분 동안 교반시킨 후, 수상 1 mL를 채취해 이에 잔존하는 Ag의 농도를 분석하였다. 그 후 남은 수상 9 mL와 유기상 9 mL (D2EHPA : Kerosene = 1:9)를 혼합하여 2차 추출시험을 수행하였다. 계속하여 1 mL씩 채취한 수상 8 mL과 유기상 8 mL, 수상 7 mL와 유기상 7 mL를 혼합하여 4회 연속적인 추출을 시험하였으며 연속적 추출에 따른 은의 농도변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 인공폐액의 시간별 추출양상

일반적인 반응공정에서 반응시간에 따른 반응물의 양의 변화를 파악하는 것은 공정의 설계 및 운영에 있어 중요한 의미를 지니고 있다. 즉, 폐수를 처리하는 경우를 포함한 많은 화학공정에 있어 전체반응의 효율을 향상시키기 위해 반응이 평형에 도달하기 전에 인위적으로 반응을 종료하고 차후 단계로 반응물을 이송하여 재처리하는 경우가 많으며

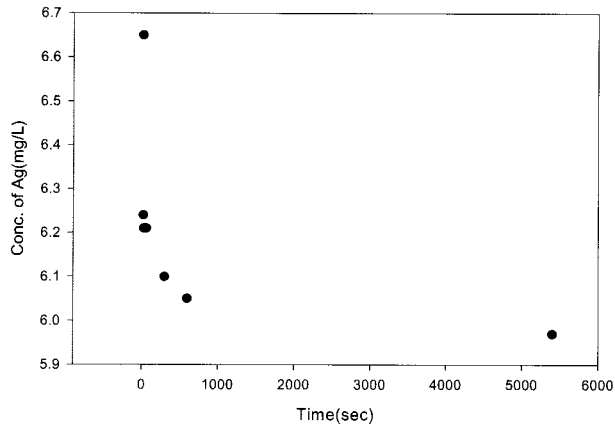


Fig. 1. Variation of silver concentration remaining in solution according to the extraction time.

로 이러한 경우 시간에 따른 반응양상의 변화를 검토하는 것이 필요한 것으로 생각할 수 있다. 따라서 본 연구에서 검토하고 있는 은의 용매추출의 경우에 있어서도 반응개시 후 시간에 따라 은의 추출량이 변화하는 양상을 검토하였다. Fig. 1은 인공폐액 중에 함유되어 있는 은의 농도가 추출시간에 따라 변화하는 것을 관찰한 결과이다. 반응이 시작된 후 은의 추출은 상당히 급속히 진행되어 20초 후에는 그 농도가 6.24 mg/L로 감소되었으며 이후 반응이 서서히 진행되어 추출시간이 90분 경과하였을 때는 5.97 mg/L 정도의 값을 보이는 것으로 나타났다. 즉, D2EHPA에 의한 은의 추출속도는 매우 빨라 추출 시작 후 수분 안에 그 반응이 평형에 도달하는 것을 파악할 수 있었다. 그러나 실험조건에서 은의 추출이 안정적인 평형상태에 이르는 것은 대략 90분 후 인 것으로 판단하여 이후 D2EHPA에 의한 은의 추출 시 평형반응시간을 90분으로 설정하였다.

인공폐액에 함유된 은의 용매추출에 관한 반응의 속도론적인 면을 살펴보면 인공폐액 속 은의 추출이 상온에서 1차반응의 거동을 보임을 알 수 있었다. 즉, Fig. 1에 제시된 시간에 따른 은의 농도변화를 식 (1)을 이용하여 검토한 결과 추출반응은 1차반응의 속도식을 따르는 것으로 파악되었으며($r^2=0.91$) 반응속도상수 k 값은 약 6.6×10^{-5} 정도임을 확인할 수 있었다.

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (1)$$

3.2. D2EHPA의 농도에 따른 은의 용매추출

Fig. 2는 초기 은의 농도가 100 mg/L이고 유기상과 수상의 상비 O/A=1에서 은을 추출할 경우 D2EHPA의 농도에 따른 은의 추출정도의 변화를 검토한 결과이다. 앞서 추출반응 시간이 평형으로 간주되는 90분을 추출시간으로 하였고 온도는 25°C를 유지하였다. 유기상 10 mL에 대해 D2EHPA와 희석제인 Kerosene과의 비를 조절하여 검토한 바, D2EHPA : Kerosene 비가 0.5:9.5에서는 인공폐액중의 은의 농도가 6.8 mg/L, 2:8에서는 4.8 mg/L, 4:6에서는 3.41 mg/L로 감소하는 경향을 보였다. 즉 추출제인 D2EHPA의 농도가 증가할수록 은의 추출되는 정도가 향상

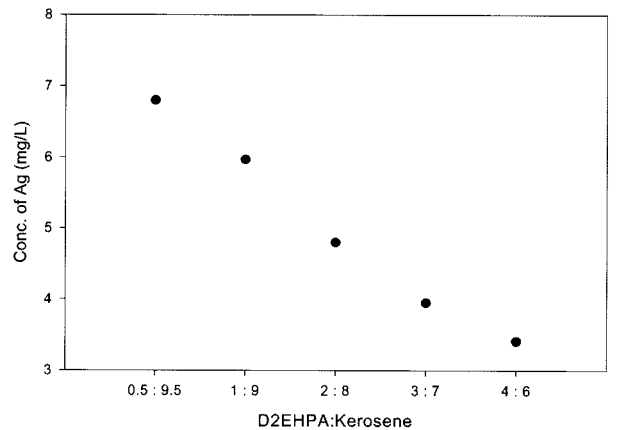


Fig. 2. Change of the silver extraction according to the volumetric ratio between organic extractant and diluent.

됨을 확인할 수 있었다.

3.3. O/A 변화와 연속적 추출에 따른 경향

Fig. 3은 추출반응에서 전체 유기상과 수상의 부피는 일정하게 유지하고 유기상과 수상의 비율을 초기 1:1에서 2:1, 4:1, 그리고 8:1로 변화시키면서 추출 거동의 변화를 관찰한 결과이다. 반응 시간은 90분으로 하여 추출제의 양이 증가함에 따라 수상에 남아있는 은의 농도를 측정하여 추출정도를 파악하였는데 O/A 값이 1에서 2, 4, 그리고 8로 증가함에 따라 수용액 상에 남아있는 은의 농도가 점차 감소하는 양상을 보였고, O/A=8의 조건에서는 추출 후 폐액 중에 잔존하는 은의 농도가 0.5 mg/L이하로 감소하는 경향을 보였다. 즉, 용매추출 시 수상과 유기상의 혼합체의 부피가 일정하게 유지된 상태에서 유기상의 양이 상대적으로 증가함에 따라 수상에 함유된 은 성분의 추출량이 상승하게 됨을 파악할 수 있었다.

Fig. 4는 초기 유기상과 수상의 상비 1:1에서 90분으로 1차 교반시킨 후 다시 남아있는 수상에서의 은을 추출하고자 반복 시험한 결과이다. 결과에서 보듯이 1차 추출 시 수용액 중 남아있는 은의 농도가 5.97 mg/L로 급격히 줄어들었음을 알 수 있었고 2차 추출 시에는 그 농도가 5.45 mg/L, 3차 시에는 4.93 mg/L, 그리고 4차 추출 후에는

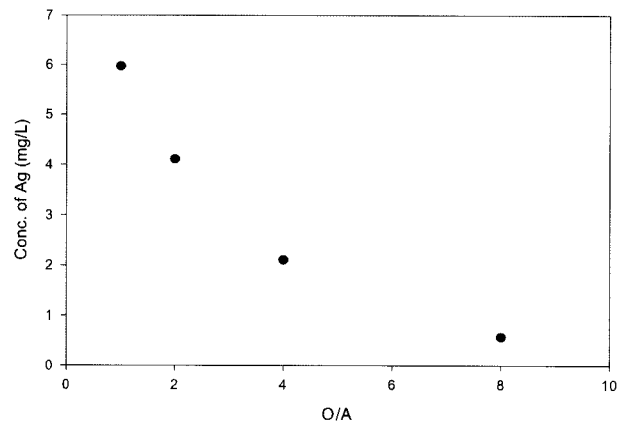


Fig. 3. Change of the silver extraction according to the volumetric ratio of organic phase to aqueous phase.

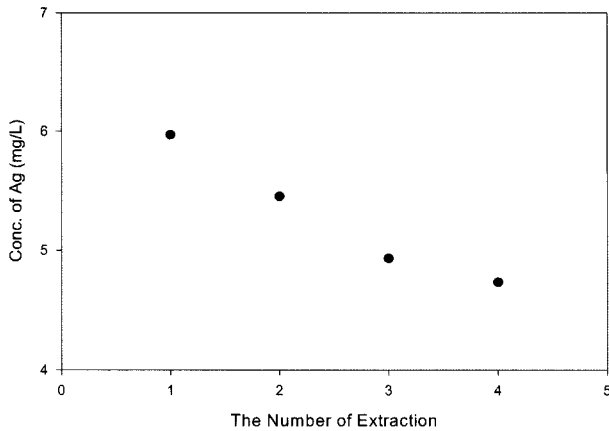


Fig. 4. Variation of silver concentration remaining in solution with the number of extraction.

4.73 mg/L로 은의 농도가 감소되는 것으로 나타났다. 즉, 은의 연속적 추출 시 실험조건에서 D2EHPA에 의한 1차 추출 후 초기 인공폐액중의 90% 이상의 은이 추출되었으며, 그 이후의 추출에서는 그 양이 상대적으로 매우 적은 것으로 관찰되었다.

3.4. 온도의 영향

Fig. 5는 온도를 달리하여 용매추출 한 후 수용액 상에 남아 있는 은의 농도 변화를 관찰한 것이다. 앞서, 반응이 평형으로 간주되는 90분을 추출시간으로 하여 온도 변화를 살펴본 결과 Fig. 5에서 나타난 바와 같이 25°C의 온도조건 일 때 추출된 후 수상에 남아있는 은의 농도는 약 5.97 mg/L이었다. 온도가 증가함에 따라 추출정도가 감소하여 50°C 에서는 6.19 mg/L, 약 61°C에서는 6.69 mg/L 정도의 은이 남아 있음을 알 수 있었다. 따라서 온도가 증가함에 따라 은의 추출 정도가 점차 감소하는 것을 파악할 수 있었는데, 이로부터 온도에 따른 추출 반응이 발열인 것으로 추측할 수 있었다. D2EHPA를 추출제로 사용하여 인공폐액에서 은의 추출 반응에 미치는 온도의 영향을 구체적으로 해석해보기 위하여 Fig. 5의 결과를 열역학적 관점에서 해석하였다. 임의의 화학반응에 대한 온도의 영향을 검토하는 방법 중 하나로서, 먼저 각 온도에 따른 평형상수를 도출한 후 이를 이용하여 열역학적 데이터인 ΔG^0 , ΔH^0 , 그리고 ΔS^0 를 산출하는 방안을 고려할 수 있다. 온도와 평형상수와의 관계를 규정하는 식으로는 일반적인 물리화학적 반응에 대해 다음의 van't Hoff 식을 생각할 수 있다.

$$d \ln K / d T = \Delta H^0 / RT^2 \quad (2)$$

K : Equilibrium Constant

T : Absolute Temperature (K)

ΔH^0 : Change of Enthalpy at Standard State (kJ/mol)

R : Gas Constant (8.314×10^{-3} kJ/mol · K)

이 식에 의하면 특정 반응이 흡열반응이면 $\Delta H^0 > 0$ 이므로 K가 T에 따라서 증가하고, 발열반응이면 $\Delta H^0 < 0$ 이므로 K

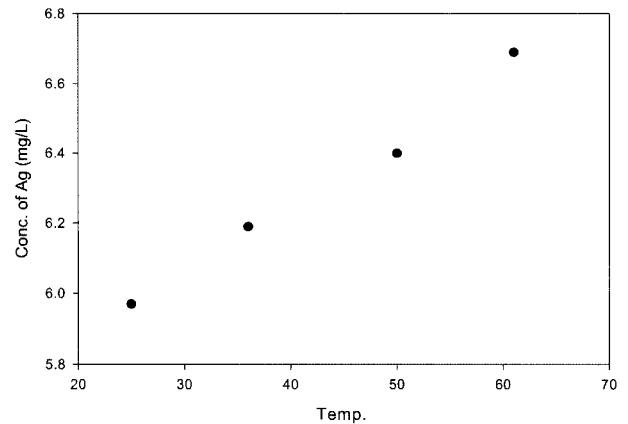


Fig. 5. The effect of temperature on the amount of silver extraction.

가 T에 따라 감소함을 알 수 있다. 이 때, ΔH^0 가 온도에 대하여 독립적이라고 가정하고 위의 식을 T_1 과 T_2 범위에서 적분하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\ln (K_2/K_1) = (\Delta H^0/R) \times (T_1^{-1} - T_2^{-1}) \quad (3)$$

물리화학적 반응이 일어나기 위한 구동력은 Gibbs 자유 에너지인데 특정 반응에 따른 Gibbs 자유에너지 변화는 엔탈피와 엔트로피에 의해 표준상태에서 $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ 로 표현될 수 있다. 또한 ΔG^0 는 평형상태에서 $-RT \ln K$ 와 같으므로 $-RT \ln K = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ 관계식이 성립하고 이를 다시 정리하면 (4)식으로 나타낼 수 있다.

$$\ln K = -\Delta H^0/RT + \Delta S^0/R \quad (4)$$

(3) 및 (4)식을 Fig. 5의 결과에 적용하여 추출반응에 따른 ΔG^0 , ΔH^0 및 ΔS^0 를 각각 계산할 수 있으며 이를 Table 1에 정리하여 나타내었다. 이 결과에 따르면 실험결과를 바탕으로 도출한 평형상수 K값은 온도가 25°C 일 때 15.750이고 온도가 증가함에 따라 그 값이 점차 감소하여 61°C에서는 13.948 정도의 값을 나타내었다. 특정 화학반응이 자발적으로 진행되기 위해서는 ΔG^0 가 음의 값을 가져야 하는데 본 반응에서는 ΔG^0 가 음의 값을 보이고 있으므로 이는 추출 반응이 자발적 현상임을 의미한다. 그리고 Table 1을 보면 ΔH^0 가 음의 값을 가짐으로 인해 D2EHPA에 의한 인공폐액에서의 은의 추출 반응은 온도의 증가에 따라 그 반응성이 감소하는 발열반응의 특성을 보이고 있

Table 1. Estimated thermodynamic parameters for solvent extraction of silver contained in artificial waste solution at different temperatures

Temperature (°C)	K	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/K · mol)	ΔH^0 (kJ/mol)
25°C	15.750	-6.830	0.0147	-2.463
36°C	15.155	-6.983	0.0146	
50°C	14.625	-7.204	0.0147	
61°C	13.948	-7.318	0.0145	

음을 알 수 있다.

3.5. 실제 사진폐액에서의 시간별 추출양상

앞서 인공폐액을 이용하여 은의 용매추출에 미치는 반응 시간의 영향을 검토한 결과를 바탕으로 하여 실제 사진폐액을 이용하여 시간에 따른 추출 변화의 양상을 검토하였다. Fig. 6에서 보듯이 반응 개시 후 은의 추출이 진행됨에 따라 폐액 중에 남아있는 은의 농도가 10초 후에 8.47 mg/L, 그리고 5분 반응 후는 7.7 mg/L 정도로 감소함을 보였고 90분 추출 시 은의 농도가 6.64 mg/L로 낮아지게 되는 것으로 조사되었다. 즉, 인공폐액의 시험 결과와 유사하게 반응초기 은의 추출 속도가 빨라 추출반응 시작 후 수분 안에 반응이 평형에 도달하고 있음을 알 수 있었다. 본 연구의 결과를 실제 공정에 적용할 경우 사진폐액을 희석하지 않고 추출할 때 사진폐액 속의 은의 함유량은 약 2000~3000 mg/L 정도이므로 Fig. 6 결과로 볼 때 실제공정에서의 은의 추출량 및 소요될 유기 용매의 양은 약 20~30배 정도 증가할 것으로 예측된다.

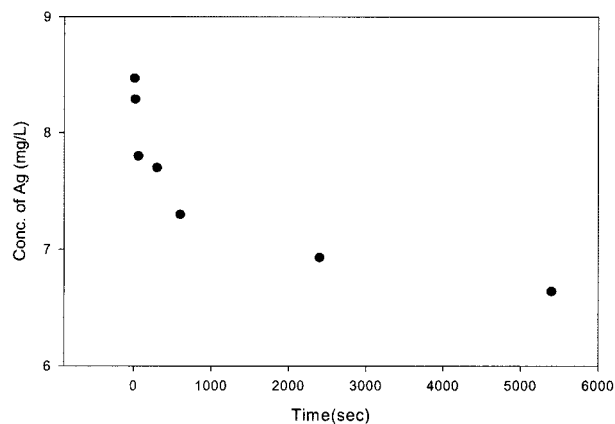


Fig. 6. Time course of the silver concentration according to the extraction by D2EHPA.

실제 사진폐액 속의 은의 용매추출 반응에 의한 추출양상을 속도론적인 면에서 검토한 결과 인공폐액과 유사하게 은의 추출이 상온에서 일차반응의 거동을 보이는 것으로 파악되었으며($r^2 = 0.85$), 이 반응의 속도상수 k 를 도출한 결과 그 값이 약 4.9×10^{-5} 임을 확인할 수 있었다.

3.6. O/A에 따른 추출양상

실제 사진폐액에서 D2EHPA를 추출제로 한 용매추출 시험에서 추출제가 있는 유기상과 수상의 혼합 비율을 달리 하여 은의 추출정도가 변화하는 양상을 검토하였다. 유기상과 수상의 혼합비를 1, 2, 4, 그리고 8로 증가시키면서 추출실험을 수행한 결과, 추출된 후 수상에 잔존하는 은의 농도는 혼합비가 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 보였는데(Fig. 7) 이는 전체적으로 인공폐액의 경우와 유사한 추출양상을 보이고 있음을 알 수 있었다. O/A가 2일 때 수상에 남아있는 은의 농도가 4.53 mg/L 정도였으며, 그 값이 4로 증가할 경우 실제 사진폐액 속의 은은 실험조건에서

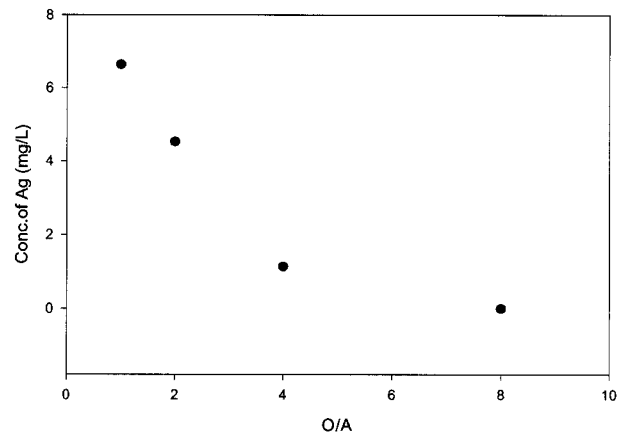


Fig. 7. Variation of the remaining concentration of silver in solution after extraction with the volumetric ratio between organic phase and aqueous phase.

거의 다 D2EHPA에 의해 추출이 되고 있음을 알 수 있었다. 실제 공정에서의 사진폐액의 경우에서도 약 20~30배의 유기용매를, 전체적으로 인공폐액과 유사한 추출양상이었으나 실제 사진폐액에서는 인공폐액의 경우보다 유기상의 양이 증가함에 따라 추출정도가 소폭 상승함을 알 수 있었는데 이에 대한 원인은 현재로서는 파악할 수 없으나 실제 사진폐액 중에 함유된 성분들이 D2EHPA에 의한 은의 추출을 향상시키는 작용을 한 것으로 사료된다.

3.7. 연속적 추출에 따른 경향

Fig. 8은 사진폐액과 D2EHPA가 함유된 유기상의 비율 1:1로 하고 각 추출시간을 90분으로 고정된 상태에서 4회 연속적으로 반복하여 추출하는 경우 실제 사진폐액에 존재하는 은의 잔존량이 변화하는 양상을 조사한 결과이다. 1차 추출반응 후 수상에 남아있는 은의 농도는 6.64 mg/L이었고 연속하여 2회 추출 시에는 그 농도가 4.34 mg/L, 3회 후 1.94 mg/L, 그리고 4회 추출 후에는 폐액중의 거의 모든 은이 실험조건에서 유기상에 추출되는 것으로 관찰되었다. 즉, 실제 사진폐액의 경우에 있어서도 D2EHPA를 추출제로 하여 연속적으로 4회 추출할 경우 폐액 중에 함유된

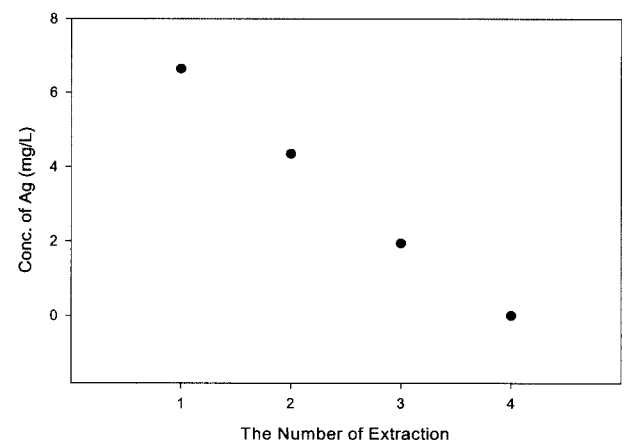


Fig. 8. The effect of the number of extraction on the concentration of silver in solution.

은의 거의 전량을 회수할 수 있는 것으로 파악되었다. 그러나 연속적 4회 추출이 실제 공정에서는 실용성이 떨어질 수 있으므로 유기용매의 양을 증가시키거나 사진폐액을 적절히 희석하여 추출함으로써 1~2회 공정으로 효율을 극대화시키는 방법도 생각해 볼 수 있을 것이다. 이러한 연속적 추출경향은 차후 용매추출법을 적용하여 은을 처리하고자 하는 실제 공정의 운영에 있어 의미 있는 자료로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결론

사진폐액에 함유된 은에 대해 D2EHPA를 추출제로 하여 용매추출법을 적용해 은을 처리함과 동시에 분리된 은성분을 재활용하는 방안에 대한 기초연구를 수행한 결과 다음의 결론을 도출하였다.

- 1) D2EHPA를 이용하여 인공폐액과 실제 사진폐액에 대해 시간에 따른 용매 추출을 수행한 결과, 실험조건에서 은의 추출 속도가 빨라 반응 시작 후 수분 안에 평형에 도달함을 알 수 있었다. 그리고 반응의 속도론적인 면에 있어서는 인공폐액과 사진폐액 모두 일차반응의 양상을 보였다.
- 2) 인공폐액에서 추출제인 D2EHPA의 농도가 증가함에 따라 은의 추출 정도가 향상됨을 파악할 수 있었으며 인공폐액 및 실제 사진폐액 두 경우 공히 수상과 유기상의 비를 변화시키면서 은을 추출하였을 때 유기상이 증대됨에 따라 추출 정도가 상승하는 것으로 검토되었다.
- 3) 온도에 따른 인공폐액에서의 추출경향을 살펴본 결과, D2EHPA에 의한 은의 추출반응은 온도의 증가에 따라 그 반응성이 감소하는 발열반응의 특성을 보였으며 열역학적 계산에 의해 추출반응의 ΔH^0 가 약 -2.463 kJ/mol 정도인 것으로 파악되었다.
- 4) 인공폐액과 실제 사진폐액에 대해 4회 연속 추출시험을 통해 은의 추출양상을 조사한 바, 두 경우 모두 1차 추출 시 함유된 은의 90% 이상이 추출되었으며 그 이후 추출량이 소량 증가하여 실제 사진폐액의 경우 4회 추출을 통해 실험조건에서 은이 거의 전량 추출되는 것으로 검토되었다.

사 사

본 연구는 환경기술개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

Andrade, L. H., Vitta, P. B. D., Utsunomiya, R. S.,

- Schoenlein-Crusius, I. H., Porto, A. L. M. and Comasseto, J. V., Bio-recycling of Hexanes from Laboratory Waste Mixtures of Hexanes and Ethyl Acetate by Ester Biotransformation: A Green Alternative Process, *Appl. Catalysis*, **59**, pp. 197-203 (2005).
- Bernard, M. C., Dauvergne, E., Evesque, M., Keddad, M. and Takenouti, H., Reduction of Silver Tarnishing and Protection against Subsequent Corrosion, *Corrosion Science*, **47**, pp. 663-679 (2005).
- Chatelut, M., Gobert, E. and Vittori, O., Silver Electrowinning from Photographic Fixing Solutions using Zirconium Cathode, *Hydrometallurgy*, **54**, pp. 79-90 (2000).
- Flett, D. S., Solvent Extraction in Hydrometallurgy: The Role of Organophosphorus Extractants, *Journal of Organometallic Chemistry*, **690**, pp. 2426-2438 (2005).
- Goto, N., Tabata, T., Fujie, K. and Usui, T., Creation of Recycling-based Society Optimised on Regional Material and Energy Flow, *Energy*, **30**, pp. 1259-1270 (2005).
- Grosell, M., De Boeck, G., Johannsson, O. and Wood, C. M., The Effects of Silver on Intestinal Ion and Acid-base Regulation in the Marine Teleost Fish, *Parophrys vetulus*, *Comparative Biochemistry and Physiology Part C*, **124**, pp. 259-270 (1999).
- Guruswamy Babu, P., Kavi Kumar, K. S. and Murthy, N. S., An Overlapping Generation Model with Exhaustible Resources and Stock Pollution, *Ecological Economics*, **21**, pp. 35-43 (1997).
- Hischier, R., Wager, P. and Gauglhofer, J., Does WEEE Recycling Make Sense from an Environmental Perspective? The Environmental Impacts of the Swiss Take-back and Recycling Systems for Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE), *Environ. Impact Assessment Review*, **25**, pp. 525-539 (2005).
- Jayaseelan, S., Muralidharan, P., Venkateswarlu, M. and Satyanarayana, N., Transport and Solid State Battery Characteristic Studies of Silver Based Super Ion Conducting Glasses, *Materials Science and Engineering B*, **119**, pp. 136-143 (2005).
- Kejun, L., Yen, W. T., Shibayama, A., Miyazaki, T. and Fujita, T., Gold Extraction from Thiosulfate Solution using Trioctylmethylammonium Chloride, *Hydrometallurgy*, **73**, pp. 41-53 (2004).
- Kim, K. D., Choi, K. Y. and Kim, H. T., Experimental Optimization of the Formation of Silver Dendritic Particles by Electrochemical Technique, *Scripta Materialia*, **53**, pp. 571-575 (2005).
- Songkroah, C., Nakbanpote, W. and Thiravetyan, P., Recovery of Silver-thiosulphate Complexes with Chitin, *Process Biochemistry*, **39**, pp. 1553-1559 (2004).
- Troupis, A., Hiskia, A. and Papaconstantinou, E., Photocatalytic Reduction-recovery of Silver using Polyoxometalates, *Applied Catalysis*, **42**, pp. 305-315 (2003).