

## 循環工程法을 適用한 人工 寫眞廢液으로부터의 電解採取에 의한 銀의 回收†

鄭媛朱 · \*金東秀

梨花女子大學校 環境學科

### Recovery of Silver from Artificial Photographic Wastewater by Continuous Flow Electrolytic Process†

Won-Ju Chung and \*Dong-Su Kim

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

#### 요 약

전기적 환원을 이용한 인공 사진폐수에서의 은 회수를 연속순환식 공정을 적용하여 환원시간 및 두 전극간의 전압 차, 농도유량에 따른 영향을 검토하였다. 은 함유 인공폐수 처리에 있어 적용(인가) 전압과 초기 농도가 증가함에 따라 제거율이 증가함을 보였다. 은 함유 인공폐수의 전해 반응 시, 음극에 환원 석출된 물질의 정성적인 분석을 위해 EPMA 및 XRD 분석 결과, 석출된 물질이 은임을 확인하였다.

주제어 : 인공 사진폐수, 은 회수, 연속순환식 공정

#### Abstract

The influences of reduction time, potential difference and ionic concentration flow rate have been investigated on the electrolytic recovery of silver from artificial photographic wastewater in continuous flow reactor system. As the initial concentration of silver ion and applied potential were increased, the amount of silver recovered was observed to be raised. Also, the electrolytically recovered material from artificial wastewater was proved to be pure silver based on the qualitative analyses by EPMA and XRD.

Key words : Artificial photographic wastewater, Silver recovery, Continuous flow system

#### 1. 서 론

산업의 발전에 따라 다양한 공정으로부터 발생하는 각종 폐수에 함유된 폐기물의 양은 급격히 증가하고 있으며, 또한 이의 종류와 성상이 점차 다양화되어가고 있는 추세이다. 이러한 폐기물에는 각종 유용 성분이 포함되어 있는 경우도 많아 이를 적절한 방법으로 회수하여 재사용하는 것은 폐기물 감량에 의한 환경적 효과 뿐 아니라 폐기되는 자원을 재활용함으로써 경제적 이익 또한 얻을 수 있다.<sup>1)</sup>

폐기물에 함유된 유용 성분들 가운데 은은 전기 및 열의 양도체이고, 가공성과 기계적 성질이 좋은 금속재료로서 각종 산업 공정에서 중요한 재료로 사용되고 있다.<sup>2)</sup> 은은 주로 귀금속 가공이나 도금업체 등에서 발생하는 폐수, 사진 현상이나 정착(Fixing) 과정에서 발생하는 폐액, 그리고 X-Ray 필름 등에 함유되어 있다.<sup>3)</sup> 은을 함유하고 있는 이러한 폐기물들 가운데 특히 사진 필름은 일반적으로 5~15 g/m<sup>2</sup> 정도의 은을 함유하고 있어, 이의 현상 과정에서 발생하는 폐액 중의 은이 적절히 처리되지 않고 자연계로 방출될 경우 중금속에 의한 환경오염을 초래할 뿐 아니라 경제적 손실이 발생하는 관계로 이로부터 은을 회수하는 필요성은 더욱 증대되고 있다.<sup>4)</sup>

† 2006년 11월 28일 접수, 2007년 2월 2일 수리

\*E-mail: dongsu@ewha.ac.kr

일반적으로 산업공정에서 발생하는 폐수 중의 중금속 처리에는 슬러지 침전, 매립, 흡착, 증발회수법, 이온교환, 역삼투압법, 그리고 전기화학적 방법 등이 적용되고 있다.<sup>5)</sup> 이들 방법 가운데 전기화학적 환원법은 일반적인 화학적 처리법과는 달리 화학약품을 사용하지 않아 배출수에 의한 2차 오염을 감소시키며 후처리가 간단하고 처리효율이 높은 이점을 지니고 있다.<sup>6)</sup> 전기화학적 방법에 의한 은의 회수는 환원된 은의 순도가 상대적으로 높을 뿐 아니라 전압 조절에 의한 은의 성장 조절이 용이하여 은의 산업적인 활용도를 높일 수 있는 장점이 있으므로 현재 이에 대한 체계적인 연구가 진행되고 있다.<sup>7-8)</sup>

본 연구에서는 전기화학적 환원법을 이용하여 폐액 속의 은을 회수하는데 있어 폐액처리의 효율성과 자동화, 그리고 공정의 연속성의 제고 측면에서 유리한 연속순환식 방식을 적용하여 은 함유 인공 사진폐액에 대한 환원시간 및 두 전극간의 전압 차, 그리고 농도변화가 공정에 미치는 영향을 검토하였다. 본 연구의 결과는 실제 사진폐액을 처리하여 은을 회수하는데 있어 유용한 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 사료되며 회수된 은의 재사용은 현 산업구조에 있어 상당한 경제성을 지닐 것으로 판단된다.

2. 시료 및 실험방법

은이 함유된 인공폐수에서의 연속적인 처리는 실제적으로 전압을 조절하여 전기화학적 환원방법을 적용하였으며 실험 장치는 폐수가 담긴 수조, 연동펌프, 전해환원 반응조, 전원공급장치 등으로 구성하였다.<sup>9)</sup> 적용한 전극은 양극, 음극 모두 Stainless Steel 전극을 사용하였다. 처리 대상 폐수의 양은 500 mL였으며 전해환원 반응조의 전체 용량은 260 mL였다.

농도에 따른 제거율을 살펴보기 위하여 AgNO<sub>3</sub>를 사용하여 500, 1000, 2000 mg/L의 농도를 지니는 인공 폐수를 조제하였다. 시간에 따른 영향은 전해시간을 30 초~120분 변화시켜 관찰하고, 동일한 유량(15 mL/min)을 적용하여 수중 은 이온의 제거율을 평가하였다.

은 함유 인공폐수의 전기화학적 환원반응에 의해 처리된 후 음극에서 환원된 은 분말의 표면을 관찰하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscopy, JEOL, JSM-5400)을 측정하였다. 또한 은 분말의 성분 및 구조에 대한 정성적 정보를 파악하기 위하여 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer, JEOL, JXA-8900R) 및 XRD

(X-Ray Diffractometer, Rigaku Model SWXD Series)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전압 및 농도에 따른 은 제거 특성

전기적 환원 방법에 의한 폐수처리에 있어서 연속순환식 공정을 적용하였을 때 환원시간 및 두 전극간의 전압차이를 변화시켜 은 함유 인공폐수의 농도에 따른 전해제거율을 검토하였다. Fig. 1을 살펴보면 동일한 유량(15 mL/min)에서 초기 은의 농도를 500 mg/L로 하였을 때 전압을 2, 4, 6, 8, 10 V로 달리 한 결과, 각 은 함유 인공폐수 농도에 따라 양극간의 전압이 증가함에 따라 제거율이 점차 증가하는 것을 알 수 있다. 적용한 전압이 증가함에 따라 제거율이 증가하여 환원 시간이 120분 정도일 때 2 V는 약 16%, 4 V 22%, 6 V 41%, 8 V 48%, 10 V 82%의 값을 나타내었다, 전압이 10 V인 경우 82%라는 높은 제거율을 보이는데 이와 같이 이론전압보다 높은 과전압을 적용하는 이유는 처리 속도의 향상과 제거율을 증가시키기 위해서이다.

은의 농도가 1000 mg/L인 인공폐수를 연속식 공정으로 처리한 결과(Fig. 2)를 살펴보면 Fig. 1과 유사한 경향을 나타내고 있으며 전해시간 120분 정도에서 제거율은 2 V 약 25%에서 10 V에는 86% 정도까지 증가함을 확인하였다. 또한 실제 폐액속의 은의 농도를 감안하여 초기 은의 농도를 2000 mg/L로 높여 전해반응을 살펴본 결과는 Fig. 3과 같다. 120분 전해 후, 2 V에서 10 V로

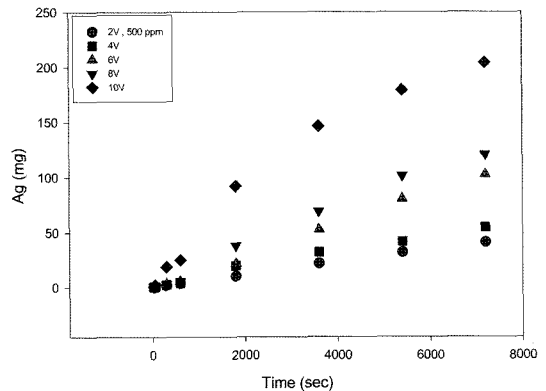


Fig. 1. Variations of the electrolyzed amount of silver from artificial wastewater with electrolysis time for different applied potentials (initial conc.; 500 mg/L Ag<sup>+</sup>, flow rate 15 mL/min).

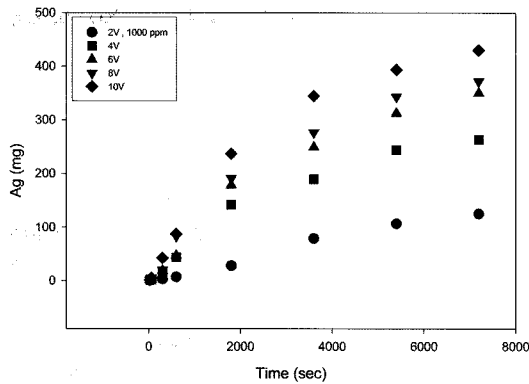


Fig. 2. Variations of the electrolyzed amount of silver from artificial wastewater with electrolysis time for different applied potentials (initial conc.; 1000 mg/L Ag<sup>+</sup>, flow rate 15 mL/min).

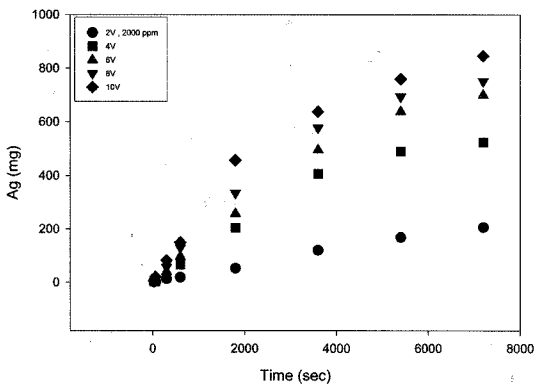


Fig. 3. Variations of the electrolyzed amount of silver artificial wastewater with electrolysis time for different applied potentials (initial conc.; 2000 mg/L Ag<sup>+</sup>, flow rate 15 mL/min).

전압을 높여가며 전해반응을 관찰해보니 초기 약 21%에서 최대 85%까지 제거율이 증가함을 보였다. Fig. 3은 2000 mg/L의 고농도 폐수를 처리한 것으로, 앞서 농도가 낮은 폐수 처리에 사용한 전극과 표면적이 동일한 전극을 사용하여 처리의 양이 한정되어 있기 때문에 전체적인 제거율이 1000 mg/L와 크게 차이가 없음을 확인하였다.

Fig. 1~3의 결과들을 살펴보면 전체적으로 전해 처리 시간에 따른 은의 제거율은 전해시간이 길어지면서 증가하였다. 또한 전압이 높을수록 전해시간에 따른 제거율이 증가하는 것을 알 수 있는데 이는 전압이 높을수록 전류가 증가하여 실제 반응조에 적용되는 전력량이

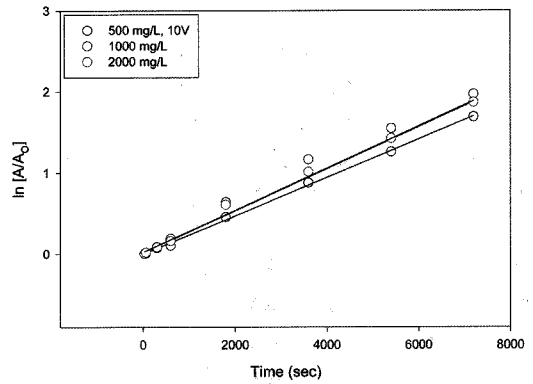


Fig. 4. Plots of ln [A/A<sub>0</sub>] vs. time for electrolysis of silver with its different initial concentrations.

많아지기 때문인 것으로 사료된다.

전기화학적 환원에 의한 인공폐수 중 은 이온의 제거 반응을 속도론적인 면에서 고찰하기 위하여 각 초기 농도에서 10 V의 전압조건에 대해 0~120분의 환원시간에 따른 은의 제거율의 변화를 0차, 1차, 그리고 2차반응속도식에 적용하여 검토한 결과 상온에서 연속순환방식에 의한 은의 회수는 전반적으로 1차반응의 거동을 보임을 파악할 수 있었다. 즉, Fig. 1~3에 제시된 시간에 따른 은의 채취량의 변화는 다음의 1차반응속도식을 따르며 여기서 [A]와 [A]<sub>0</sub>는 각각 전해시간별 은의 농도 및 은의 초기 농도, 그리고 k와 t는 각각 반응속도상수 및 전해시간을 의미한다.

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

Fig. 4는 이러한 내용을 그래프로 나타낸 것으로서 이로부터 도출한 은의 초기 농도별 반응속도상수와 회귀직선의 결정계수를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 은의 초기 농도가 500 mg/L일 때의 반응속도상수는 초기 농도가 1000 및 2000 mg/L일 경우에 비해 상대적으로 크며 초기 농도 1000과 2000 mg/L일 때의 반응속도상수는 거의 차이가 없음을 알 수 있었다. 이렇게 은의 초기 농도에 따라 반응속도상수가 변화하는 것

Table 1. Rate constants and determination coefficients for 1st order silver electrowinning reaction at different potentials

	500 mg/L (10 V)	1000 mg/L (10 V)	2000 mg/L (10 V)
k(s <sup>-1</sup> )	3.36 × 10 <sup>-4</sup>	2.58 × 10 <sup>-4</sup>	2.59 × 10 <sup>-4</sup>
(r <sup>2</sup> )	(0.99)	(0.98)	(0.98)

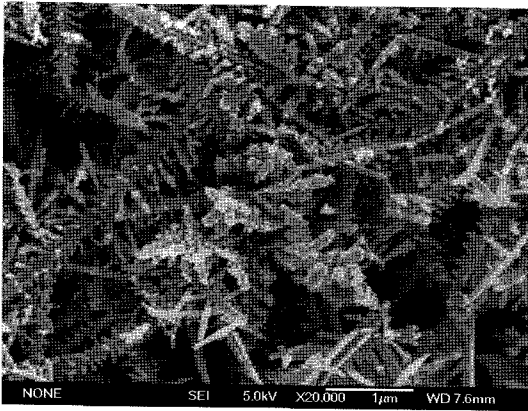


Fig. 5. SEM morphology of the electrolyzed silver from artificial wastewater.

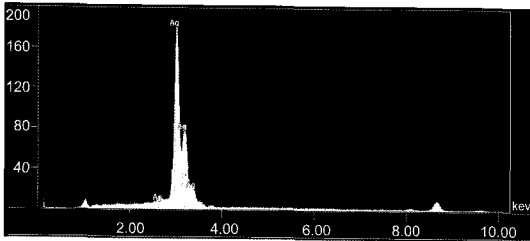


Fig. 6. EPMA result of the electrolyzed silver from artificial wastewater (8V/1000 mg/L).

은 초기 농도가 낮을 경우에 동일한 전압 조건에서 은의 제거율이 더욱 신속히 상승됨을 의미하며 그 값이 어느 한도를 초과하게 되면 환원반응이 일어나는 음극의 표면적이 한정되어 있음으로 인해 은의 제거율은 초기 농도의 영향을 더 이상 받지 않음으로 인한 현상으로 사료된다.

### 3.2. 전해 채취된 은분말의 성분 및 표면분석

본 연속순환식 전해채취 반응에서 음극 표면에 환원되어 생성되는 은은 수지상의 결정모양으로 성장하는 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 5). 수중에서 전극 표면에 수지상으로 두껍게 성장된 금속은 중력과 은 이온의 환원반응에서 음극에서 발생하는 수소 가스의 발생으로 인한 교반 효과로 침전하여 쉽게 회수할 수 있다.

은 함유 인공폐수를 순환식 공정에서 처리한 후 음극에서 생성된 은(Ag) 분말을 회수하여 건조시킨 분말의 조성변화 양상을 EPMA 및 XRD로 측정하여 관찰하였다. Fig. 6과 7은 은의 초기 농도 1000 mg/L, 적용전압 8V 전해반응 후, EPMA와 XRD 분석결과이다. Fig. 6

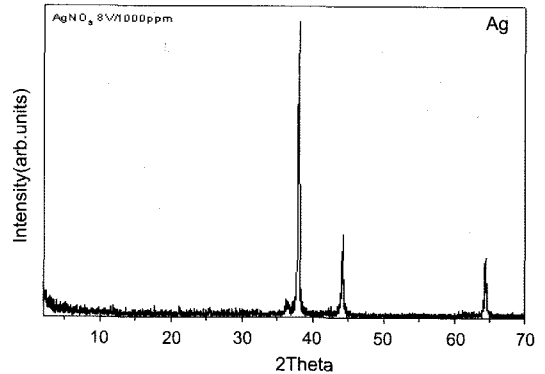


Fig. 7. XRD pattern of the electrolyzed silver from artificial wastewater (8V/1000 mg/L).

에서 나타난 피크 성분이 순수 은임을 확인할 수 있었으며, 또한 XRD 분석 결과(Fig. 7)에서도 2theta 값이 은(Ag)의 JCPDS 카드의 2theta 값인 38.1, 44.3, 64.4와 거의 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

1) 연속순환식 공정에 의한 은 함유 인공폐수 처리에 있어 적용한 전압이 증가함에 따라 제거율이 점차 증가함을 보였다.

2) 전해반응 시 초기 인공폐수의 은의 농도가 증가함에 따라 전해 효율이 증가함을 확인하였으며 실험조건에서 반응시간에 따른 은의 제거는 1차 반응속도식을 따르는 것으로 파악되었다.

3) 은 함유 인공폐수의 전해 반응에 의해 음극에 환원 석출된 물질의 정성적인 분석을 위해 EPMA 및 XRD 분석을 하였으며, 석출된 물질이 은임을 확인하였다. 또한 SEM을 이용하여 전극 표면의 은(Ag) 분말을 관찰하였으며 결정 형태가 수지상으로 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

## 사 사

본 연구는 환경기술개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

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

- Schoenlein-Crusius, I. H., Porto, A. L. M. and Comasseto, J. V., 2005: 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.
2. Bernard, M. C., Dauvergne, E., Evesque, M., Keddad, M. and Takenouti, H., 2005: Reduction of silver tarnishing and protection against subsequent corrosion, *Corrosion Science*, 47, pp. 663-679.
3. Chatelut, M., Gobert, E. and Vittori, O., 2000: Silver electrowinning from photographic fixing solutions using zirconium cathode, *Hydrometallurgy*, 54, pp. 79-90.
4. Songkroah, C., Nakbanpote, W. and Thiravetyan, P., 2004: Recovery of silver-thiosulphate complexes with chitin, *Process Biochemistry*, 39, pp. 1553-1559.
5. Chern, J. M., Lee, I. H. and Wang, Y. J., 2005: Extraction kinetics of heavy metal-containing sludge, *Journal of Hazardous Materials B*, 123, pp. 112-119.
6. Hunsom, H., Pruksathorn, K., Damronglerd, S., Vergnes, H. and Duverneuil, P., 2005: Electrochemical treatment of heavy metals ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) from industrial effluent and modeling of copper reduction, *Water Research*, 39, pp. 610-616.
7. Kim, K., Choi, Y. and Kim, H., 2005: Experimental optimization of the formation of silver dendritic particles by electrochemical technique, *Scripta Materialia*, 53, pp. 571-575.
8. Chen, J. P. and Lim, L. L., 2005: Recovery of precious metals by an electrochemical deposition method, *Chemosphere*, 60, pp. 1384-1392.
9. Chung, W. and Kim, D., submitted: Silver recovery from photographic wastewater by electrowinning process with electrolyte recirculation, *Journal of the Korean Institute of Resources Recycling*.

---

鄭媛朱

• 이화여자대학교 환경학과 석사과정 재학중

---

金東秀

• 현재 이화여자대학교 환경학과 교수  
• 본 학회지 8권 5호 참조

---