

인공사진폐액으로부터 용매추출에 의한 은 회수 거동 및 실제 폐액에의 적용 양상

이 선화·김 동수·이 화영*

이화여자대학교 환경학과, *한국과학기술연구원 금속공정연구센터

Recovery of Silver from Artificial Waste Photo-Developing Solution and Its Application to the Actual Wastes

Sun-Wha Lee·Dong-Su Kim·Hwa-Young Lee*

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

*Metals Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology

1. 서 론

Ag 는 전기 및 열의 양도체이고, 가공성과 기계적 성질이 좋은 금속재료로서 그 활용범위가 높아 다양한 산업에서 원료로 쓰이고 있다. 이에 따라 Ag 를 함유한 폐기물의 발생량도 상당할 것으로 추정할 수 있는데 도금폐수, 폐필름, 폐페인트 등 고형 혹은 액상형태로 존재하는 함은 폐재 중 가장 대표적인 것이 사진폐액이다. 국내 사진·출판·인쇄업소는 18,635 개소이며, 폐수 발생량은 5,131 m³/day 인 것으로 조사되고 있다. 폐수에 함유된 Ag 농도는 사진 현상조건에 따라 다르지만 대략 500~1000 mg/L으로 이것을 바탕으로 연간 방출되는 Ag 량을 산출해 보면 약 1500 ton 이 된다.

함은 폐수의 Ag 농도가 0.4~1.0 mg/L 일 경우 쥐는 신장과 간장, 비장에 이상을 유발하며 0.17 µg/L 정도의 저농도일 경우에도 어류에 독성이 있는 것으로 알려져 있어, 다량의 Ag 가 회수 및 처리 없이 자연 수계에 배출된다면 환경 및 인체에 미치는 영향이 막대하다고 볼 수 있다. 또한 각종 금속을 비롯한 국제 원자재 값이 급등함에 따라 Ag 가격이 계속해서 오르고 있어 이를 수입해서 쓰고 있는 국내 업체들의 원가부담이 가중되고 있는 현실을 감안할 때 사진폐액으로부터의 Ag 회수에 대한 필요성이 강조되고 있다.

전통적인 비철제련 공정에 근거한 금속의 회수법은 크게 건식법과 습식법으로 나눌 수 있다. 이중 습식법의 경우 수용액 상태에서 처리를 할 수 있어 반응온도가 낮고, 에너지 소비량도 적으며, 비교적 대규모 시설이 필요치 않다는 이점이 있다. 이에 본 연구에서는 사진폐액으로부터 효과적으로 Ag 를 회수하기 위한 기초연구로 습식법 중 하나인 용매추출법을 적용, 그 특성을 밝혀보았다.

입수한 사진폐액과 사진폐액의 농축액을 대상으로 성분분석을 하였으며, 최적의 용매추출 조건을 도출하기 위한 시험을 수행하였다. 사진폐액 내의 Ag 를 가장 효과적으로 추출할 수 있는 용

매를 결정하기 위해 4종의 용매를 사용하여 추출시험을 하였고, 선택된 용매의 효율적 추출이 이루어질 수 있는 농도 및 추출 시간을 도출하였다. 본 연구의 결과는 산업계의 Ag 수급 문제에 대한 대처와 사진폐액에 의한 환경오염 방지를 위한 의미 있는 자료로 활용될 수 있을 것이다.

2. 실험재료 및 방법

용매 추출을 위한 교반기를 제작하였다. 제작 방식은 Chang Shin Scientific Co. 의 왕복형 진탕기의 상판을 교체하였다. 상판 규격은 710 mm × 515 mm 로 추출시 주로 사용하는 40 mL 바이알 최대 100 개 까지 동시에 교반할 수 있는 크기이다. 왕복 운동 속도는 0~250 RPM 까지 조절 가능하며, 교반 시간 조절 기능도 있다.

사진폐액 속의 Ag 를 가장 효과적으로 추출할 수 있는 용매를 결정하기 위해 4종의 용매를 사용하여 추출시험을 하였다. 사진폐액속에는 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaHSO_3 , NaFeEDTA , NaBr 등이 함유되어 있어 일반적 사진폐액의 Ag 이온은 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 형태로 존재할 것으로 예상되나 확인할 수 있는 것은 아니다. 따라서 음이온(ALIQUAT 336) 이나 양이온(D2EHPA, KELEX 100) 또는 중성(또는 양쪽성 이온, TBP) 의 대상 물질을 선택적으로 추출하는 용매들을 사용하여 Ag 용매추출에 가장 적당한 추출제를 선택 하였다.

용매들의 추출 효율을 알아보기 위해 Ag Standard Solution (KANTO CHEMICAL Co., INC) 을 증류수로 희석한 조제폐액과 실폐액(사진폐액, 농축액) 의 추출 시험을 시행하였다. 조제폐액의 Ag 초기농도는 100 mg/L 로 하였으며 희석제로는 Kerosene 을 사용하여 각 추출용매와 1 : 1 의 비율로 희석하였다. 이렇게 만들어진 유기상과 조제폐수 및 실폐수를 상비 1 로 하여 왕복 운동식 교반기에서 일정시간 동안 충분히 교반한 후 정지하였다. 모든 시험은 상온(25℃) 에서 이루어 졌다. 추출이 완료된 후 수상과 유기상이 완전히 상분리 되면 수상의 용액을 채취하여 Ag 농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

사진폐액과 농축폐액을 각각 AAS 분석한 결과 사진폐액은 2000~3000 mg/L 의 Ag 가 함유되어 있으며 yellow green 색을 띄고 강한 악취를 낸다. 이에 비해 농축액은 Ag 함유량이 7000~8000 mg/L 으로 사진폐액에 비해 약 3배 정도 높지만 악취는 없으며, 색은 dark brown 을 띤다. 시험에 쓰인 사진폐액의 경우 폐액내 침전물질을 다량 발견할 수 있었는데(분석 시 상등액을 취함) 그 침전물 속에 상당량의 Ag 가 함유되어 있을 것으로 예상할 수 있으며, 농축폐액의 Ag 농도를 볼 때 약 3~4 배 가량 농축된 것임을 알 수 있다. 위와 같은 AAS 분석결과 두 시료의 Ag 함유량이 상이하서 이후 용매추출시험은 두 시료를 구분하여 진행하였다.

조제폐액의 용매별 추출효율을 나타내면 Fig. 1 과 같다. 100 mg/L Ag 수용액을 용매추출한 결과 각 용매별 추출율은 ALIQUAT 336 100%, D2EHPA 52%, KELEX 100 28% 였으며, TBP 의 경우 Ag 추출이 일어나지 않았다. 조제한 폐액의 경우 다른 물질이 혼합되지 않아 Ag 가 순수 이온 형태(Ag^+ :양이온) 로 존재한다고 볼 수 있기 때문에 전하를 띄지 않는 중성물질을 주로 추출하

는 TBP 으로는 Ag 가 추출되지 않은 것으로 해석 가능하다. 그러나 양이온 교환제인 D2EHPA 와 KELEX 100 이 약 50% 와 30% 의 추출율을 보인 반면, 음이온 교환제인 ALIQUAT 336 이 Ag 전량을 추출한 것은 예상과는 다른 결과인데 이는 ALIQUAT 336 이 음이온 교환제이지만 구조식에서 확인할 수 있는 바와 같이 chloride 를 가지고 있어 그 영향이 큰 것으로 여겨진다. 따라서 Ag 추출에 가장 효과적인 추출용매는 ALIQUAT 336 인 것으로 잠정적 판단을 내릴 수 있었다.

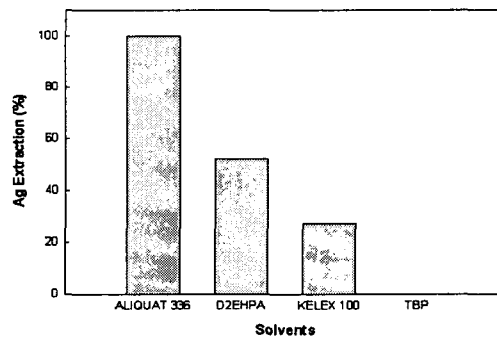


Fig.1. Effect of solvent type on the extraction efficiency of Ag in artificial wastes (Initial Ag conc. 100mg/L, 25°C, A/O=1).

사진폐액에 대한 각 용매들의 추출율은 Fig. 2 에서 확인할 수 있다. 조제폐액 시험과 비교 했을 때 ALIQUAT 336 이 94% 로 Ag 추출효율이 가장 뛰어나다는 같은 결과를 보였고, D2EHPA 와 KELEX 100 은 추출율은 떨어졌지만 비슷한 추출경향을 나타내었다. TBP 의 경우 조제폐수에서는 추출이 되지 않았었는데 사진폐액에서는 7% 로 KELEX 100 보다 더 좋은 추출율을 보였다. 이와 같은 결과들은 사진폐액의 경우 Ag 가 순수 이온형태가 아닌 다른 물질들과의 결합형태로 존재하거나 용매의 Ag 추출에 있어 다른 물질들이 영향을 끼침을 증명해 준다고 할 수 있다. 다시 말해 Ag 가 사진폐액 속에 양이온 형태로만 존재하였다면 조제폐액에서와 같이 TBP 추출율은 0% 이어야 하지만 추출이 이루어진 것으로 보아 Ag^+ 와 등가인 음이온이 결합한 상태로 존재함을 알 수 있다. 마찬가지로 양이온 교환제인 D2EHPA 와 KELEX 100 의 추출율이 상대적으로 크게 감소한 것도 Ag 가 양이온 형태가 아닌 중성화합물로 존재하거나 다른 물질과의 결합을 통해 음이온 분자의 원소형태로 있는 것으로 생각할 수 있다. 이를 바탕으로 ALIQUAT 336 의 작용을 살펴보면 구조내의 chloride에 기인해 양이온 형태로 존재하는 Ag 를 추출할 수 있고, 본래 음이온 교환제인 만큼 다른 물질과의 결합으로 음의 전하를 갖는 화합물 형태의 Ag 또한 추출 가능하다. 즉, Ag 존재 형태와 상관없이 ALIQUAT 336 이 Ag 추출에 가장 효과적인 용매임이 확인되었다.

조제폐액의 경우 ALIQUAT 336 으로 추출하였을 때 100% 의 추출율을 보였는데 사진폐액의 경우 다소 떨어진 것은 조제폐액의 Ag 농도는 100 mg/L 로 사진폐액에 비해 상대적으로 낮았는데에서 그 이유를 찾을 수 있고(사진폐액 2000~3000 mg/L) 이것은 유기상의 농도 조절을 통해,

즉 용매의 회석정도에 따라 추출율을 증가시킬 수 있을 것으로 여겨졌다. 또한 ALIQUAT 336 의 경우 사진폐액 속에 존재하는 전하를 띄지 않는 중성의 Ag 화합물은 추출할 수 없어 ALIQUAT 336 에 의한 사진폐액 Ag 의 100% 추출이 불가능 할 것으로도 판단되었다.

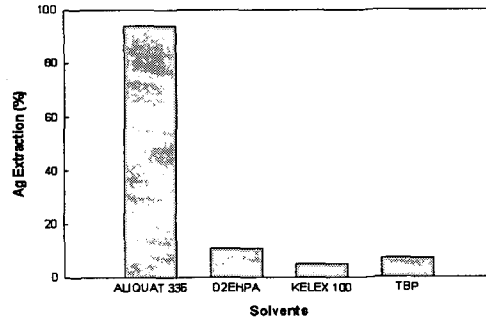


Fig. 2. Effect of solvent type on the extraction efficiency of Ag in photographic wastes (25°C, A/O=1).

사진폐액을 시료로 하여 유기상 농도변화와 함께 추출시간 변화에 따른 추출율은 Fig. 3 과 같 으며 평형 추출율은 0.2M 77%, 0.4M 90%, 0.6M 97% 이다. 사진폐액의 경우 0.6M 이상의 농도 에서의 결과는 0.6M 과 비슷하여 그래프 상에서는 생략하였다. 이 그림에서 보면 Ag 의 추출속도 가 빨라 추출반응 시작 후 수분 안에 반응이 평형에 도달하고 있음을 알 수 있으나 안정적인 평형 상태에 이르는 것은 대략 30 분 후인 것으로 판단된다. 따라서 이후의 ALIQUAT 336 에 의한 Ag 추출시 반응시간은 30 분으로 하는 것이 적당하다고 여겨진다.

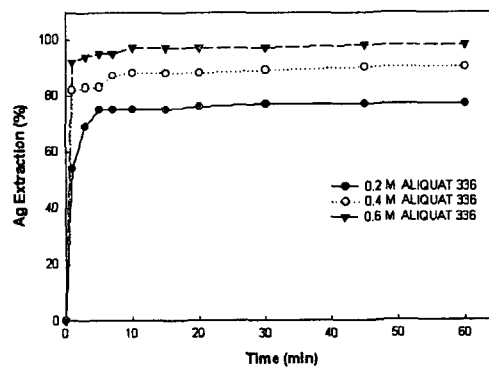


Fig. 3. Effect of time on the extraction efficiency of Ag in photographic wastes at various ALIQUAT 336 concentrations (25°C, A/O=1).

ALIQUAT 336 농도별 추출시간에 따른 결과는 Fig. 4 와 같다. 농도별로 평형 추출율을 보면 0.2M 에서 28%, 0.4M 41%, 0.6M 49%, 0.8M 67%, 1M 의 경우 72% 이다. 농도가 낮은 경우에서

는 차이를 보였지만 농축액을 대상으로 한 시험에서도 Ag의 추출속도는 빠른 것으로 나타났으며, 30분 후에는 모든 농도에서 안정되게 평형에 도달하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러므로 농축액 또한 ALIQUAT 336에 의한 Ag 추출시 반응시간은 30분으로 하는 것이 타당하다는 결론을 내릴 수 있다.

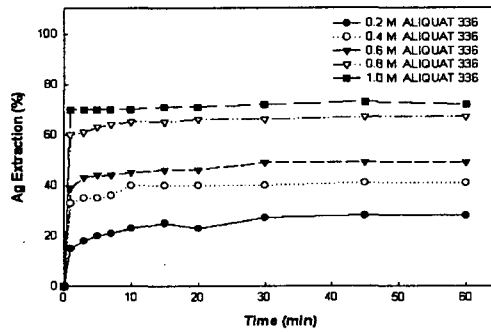


Fig. 4. Effect of time on the extraction efficiency of Ag in enriched photographic wastes at various ALIQUAT 336 concentrations (25°C, A/O=1).

사 사

본 연구는 한국환경기술진흥원의 차세대 핵심환경기술개발사업의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Kumar, A., Haddad, R., Alguacil, F. J., and Sastre, A. M. : Comparative performance of non-dispersive solvent extraction using a single module and the integrated membrane process with two hollow fiber contactors, *Journal of Membrane Science*, Vol. 248, pp.1-14 (2005)
- 2) Yoshihiro, K., Jun, U., Shoichi, K. and Yasuyuki T. : Solvent extraction of silver picrate by 3*m*-crown-*m* ethers (*m*=5,6) and its mono-benzo-derivative from water into benzene or chloroform : elucidation of an extraction equilibrium using component equilibrium constants, *Talanta*, Vol. 62, pp.701-706 (2004)
- 3) Hu, H. S., Yang, M. D. and Dang, J. : Treatment of strong acid dye wastewater by solvent extraction, *Separation and Purification Technology*, Vol. 42, pp.129-136 (2005)