

## Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>에 의한 AgCl의 Ag환원

박경호 · 노범식 · 손정수  
한국자원연구소 자원활용 소재부

### Reduction of AgCl to Ag by Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

K.H. Park, B.S. Roh and J.S. Shon

Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Minerals Utilization and Materials Division.

#### 요 약

은을 함유한 폐기물로부터 은을 회수하는 일반적인 공정은 은을 질산으로 용해시킨 후 은이온만을 AgCl로 선택적으로 분리, 적당한 환원제를 사용하여 은을 얻는 방법이다. 본 연구에서는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 양이 AgCl의 Ag로의 환원율에 미치는 영향에 대하여 통계학적인 기법(다항다중회귀분석 및 반응표면분석)을 사용하여 검토하였으며 반응시간 1시간, 반응온도 620°C 그리고 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AgCl의 당량비가 2.0일 때 96% 이상의 환원율을 얻을 수 있었다.

#### ABSTRACT

The common processes for recovering silver from silver contained wastes are the leaching silver by HNO<sub>3</sub>, the selective precipitation of silver ion to AgCl and the reduction of Ag with a proper reductant. In this study, the reduction of AgCl to Ag was investigated by using Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a reductant. The variations were reaction time, temperature, the amount of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and the results were analyzed by using statistical techniques such as the polynomial regression analysis and the response surface method. More than 96% Ag analyzed was reduced from AgCl at 620°C, 1 hour under condition of 2 stoichiometric ratio of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AgCl.

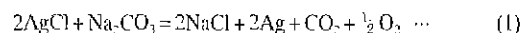
#### 1. 서론

최근 각종 폐전자제품의 반도체, 폐산화은전지 등 은을 함유한 폐기물들이 대량 발생함에 따라 이의 처리가 큰 관심사로 대두되고 있다. 은을 함유한 폐기물로부터 은을 회수하는 가장 일반적인 공정은 은을 질산 또는 질산과 황산의 혼산으로 용해시킨 후 은이온만을 AgCl로 침전하여 선택적으로 분리한 후, 적당한 환원제를 사용하여 은을 얻는 방법이다. AgCl을 은으로 환원시키는 방법으로는 수용액 중에서 수소가스를 취입하거나 포도당 등의 유기환원제 또는 Fe(II) 등의 금속이온을 환원제로서 첨가시키는 습식법이 일반적으로 사용되고 있다<sup>1)</sup> 그러나 습식법은 환원제가 비싸거나 후처리공정이 복잡한 단점을 갖고 있다. 본 연구에서는 비교적 공정이 단순한 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 환원제로 사용하여 AgCl을 건식법으로 처리시 반응시간, 반응온도 그리고 첨가한 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 양이 Ag로의 환원율에 미

치는 영향에 대하여 통계학적인 기법(다항다중회귀분석 및 반응표면 분석)을 사용하여<sup>2)</sup> 검토하였다.

#### 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 AgCl과 환원제인 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 순도 99.9% 이상의 시약급이었다. 실험방법은 10.0g AgCl을 일정량의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 충분히 섞어 준 다음 Muffle형 전기로에서 일정온도에서 일정시간 배소를 행하였으며 이 때의 화학반응식은 다음과 같다.



이 배소산물을 증류수로 충분히 세척하여 생성물인 NaCl을 완전히 제거한 다음 HNO<sub>3</sub>에 반응시켜 Ag로의 환원율을 조사하였다. 본 실험의 공정도는 Fig 1과 같다.

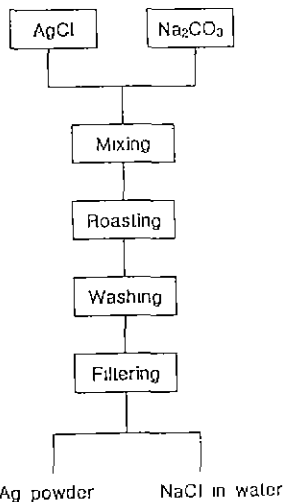


Fig 1. Flowsheet of AgCl reduction to Ag by Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 반응온도와 반응시간의 영향

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AgCl의 화학당량비가 2.0일 경우 반응온도 변화에 따른 은 환원율은 Fig. 2와 같다 그림에서 보는 바와 같이 반응온도가 550℃일 때는 반응시간이 90분 경과하여도 염화은의 환원율이 87% 이하였으며, 600℃에서 60분간 반응시 은 환원율이 96.3%, 90분간 반응시에는 96.6%로 높게 나타났다. 반면에 650℃에서는 30분간 반응시 92.5%로 초기에 환원율은 높았으나 90분간 반응하여도 95%로 600℃에서 반응했을 때 보다 환원율이 떨어졌다 한편 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AgCl의 화학당량비가 2.0이고 반응시간을 60분으로 하였을 때 반응

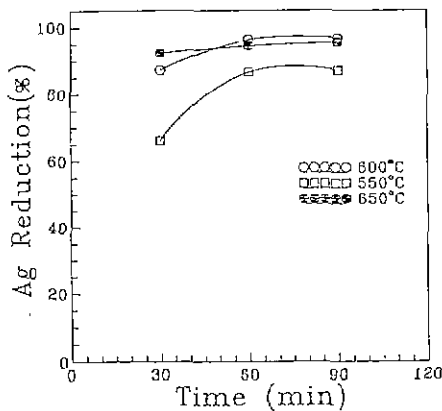


Fig 2. Effect of time on the Ag reduction with different temperature (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AgCl = 2.0)

온도가 은 환원율에 미치는 영향을 Fig 3에 보여주었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 온도가 600℃일때 최고의 은 환원율을 보여주었다. 그 이유는 650℃에서 장시간 반응시에는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 일부 melting되기 때문이다 한편 Fig.2로부터 반응온도와 시간은 서로 상호교호작용함을 알 수 있다. Table 1에 나타낸 실험에서 얻은 반응온도와 반응시간이 은 환원율에 미치는 영향을 SAS (Statistical Analysis System) 프로그램을 이용하여 다항다중회귀분석식을 구하면 (2)를 얻을 수 있다(T: ℃, t: min). 이때의 이원분산분석결과는 Table 2와 같으며 결정계수값은 0.995로서 식 (2)가 매우 합당함을 알 수 있다. 한편 식 (2)로부터 구한 등고선은 Fig. 4와 같으며 3차원 그림(반응온도, 반응시간, 염화은의 환원율)은 Fig.5와 같다.

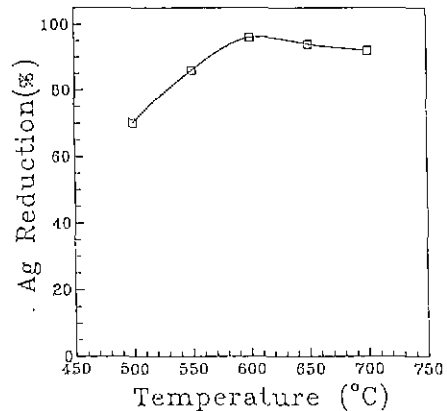


Fig 3. Effect of temperature on the Ag reduction (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AgCl = 2.0, time = 60min)

Table 1. Ag reduction data as functions of temperature and time.

Time (X2)	Temperature (X1)					
	550℃(-1)		600℃(0)		650℃(1)	
30min(-1)	65.8	66.4	87.2	86.8	92.5	92.1
60min(0)	86.6	86.4	96.8	96.6	94.4	94.6
90min(1)	86.9	87.2	96.5	96.8	95.6	94.9

$$\text{Temperature} \cdot X1 = \frac{\text{Temp}(\text{°C}) - 600}{50}$$

$$\text{Time} \cdot X2 = \frac{\text{Time}(\text{min}) - 60}{30}$$

Table 2. Analysis of Variance of Table 1

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	8	1465.24	183.15	2168.94	0.0001
Error	9	0.76	0.84		
C Total	17	1466.00			
Root MSE		0.29	R-square		0.9995
Dep Mean		89.09	Adj R-sq		0.9990
CV		0.33			

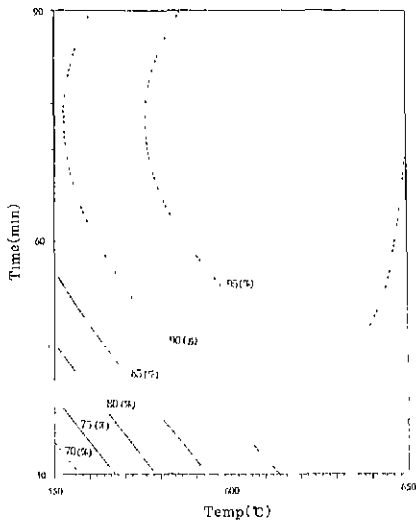


Fig 4. Contour plot of Ag reduction as functions of time and temperature

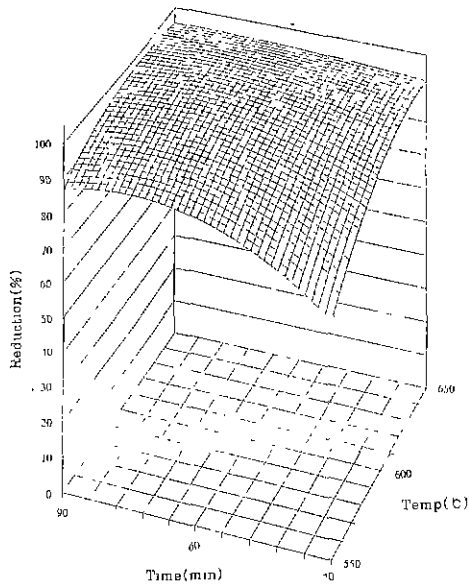


Fig 5. Correspond surfaces of Ag reduction as a functions of time and temperature (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AgCl = 2.0).

$$\begin{aligned}
 \text{Ag Reduction (\%)} = & 4 \left( \frac{T-600}{50} \right) + 4.83 \left( \frac{t-60}{30} \right) - 5.95 \left( \frac{T-600}{50} \right)^2 \\
 & - 4.63 \left( \frac{t-60}{30} \right)^2 - 4.5 \left( \frac{T-600}{50} \right) \left( \frac{t-60}{30} \right) \\
 & + 4.6 \left( \frac{T-600}{50} \right) \left( \frac{t-60}{30} \right)^2 + 1.15 \left( \frac{T-600}{50} \right)^3 \\
 & \left( \frac{t-60}{30} \right) - 0.7 \left( \frac{T-600}{50} \right)^2 \left( \frac{t-60}{30} \right) \\
 & 96.45 \dots (2)
 \end{aligned}$$

이들 그림에서 보여주는 바와 같이 반응온도가 630°C 이상에서는 은의 환원율이 급격히 떨어지며 온도 620°C 정도에서 1시간 반응을 행하는 것이 최적임을 알 수 있다.

3.2. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 양의 영향

반응시간을 60분으로 일정하게 하고 일정온도에서 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AgCl의 양을 변화시키면서 실험한 결과는 Table 3과 Fig 6과 같다. 반응온도가 550°C 이하일때는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AgCl

Table 3. Ag reduction as functions of temperature and amount of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> added.

Temp (X1)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /AgCl (X2)	Ag Reduction (%)
500°C (-1)	1.0 (-1)	21.2
	1.5 (-0.5)	38.5
	2.0 (0)	79.6
	2.5 (0.5)	81.2
	3.0 (1)	81.4
550°C (-0.5)	1.0 (-1)	28.6
	1.5 (-0.5)	66.4
	2.0 (0)	86.6
	2.5 (0.5)	88.2
600°C (0)	3.0 (1)	90.2
	1.0 (-1)	32.4
	1.5 (-0.5)	72.8
	2.0 (0)	96.8
	2.0 (0)	97.4
	2.0 (0)	97.2
	2.0 (0)	96.8
650°C (0.5)	2.0 (0)	97.2
	2.5 (0.5)	97.2
	3.0 (1)	97.4
	1.0 (-1)	33.2
	1.5 (-0.5)	74.2
700°C (1)	2.0 (0)	94.5
	2.5 (0.5)	96.4
	3.0 (1)	96.6
	1.0 (-1)	34.1
	1.5 (-0.5)	78.3
	2.0 (0)	92.2
	2.5 (0.5)	94.5
	3.0 (1)	94.4

$$\begin{aligned}
 \text{Temperature } X1 &= \frac{\text{Temp}(\text{°C}) - 600}{100} \\
 \text{Na}_2\text{CO}_3/\text{AgCl} \cdot X2 &= (R - 2.0)
 \end{aligned}$$

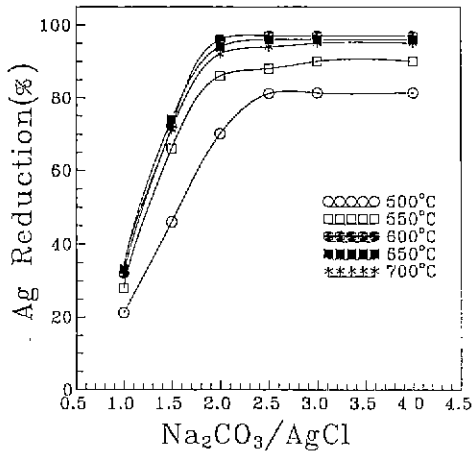


Fig 6. Effect of equivalent ratio of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  to  $\text{AgCl}$  on the  $\text{Ag}$  reduction (Time : 1 hr)

의 비를 높게 하여도 은 환원율이 90% 이하로 저조하였으며, 600°C 이상에서는  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{AgCl}$ 의 비가 2.0 이상일 때 은 환원율이 95% 이상으로 나타났다.  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{AgCl}$ 의 비를 더 이상 높게 하여도 환원율에는 큰 영향을 미치지 않는다

실험에서 얻은  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{AgCl}$ 의 비와 반응온도가(반응시간은 1시간) 얻은 환원율에 미치는 영향에 관한 다항다중회귀분석식을 구하면 식 (3)과 같다 ( $T$  : °C,  $R$  :  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{AgCl}$ 의 다량비). 이때의 이원분산분석결과는 Table 4와 같으며 결정계수값은 0.99865로서 식 (3)이 적절함을 알 수 있다 한편 식 (3)으로부터 구한 등고선은 Fig. 7과 같으며 3차원 그림 (온도,  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{AgCl}$ 의 비, 얻어온 환원율)은 Fig. 8과 같다. 이들 그림으로부터 반응온도 620°C,  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{AgCl}$ 의 비가 2.0 정도가 가장 적당함을 알 수 있다.

Table 4. Analysis of variance of Table 3

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	8	17321.82	2165.23	182.60	0.0001
Error	20	237.16	11.86		
C Total	17	17558.98			
Root MSE		3.44	R-square		0.9865
Dep Mean		76.77	Adj R-sq		0.9811
C V		4.49			

$$\begin{aligned} \text{Ag Reduction}(\%) = & 11.41 \left( \frac{T-600}{50} \right) + 29.81 (R-2.0) \\ & - 14.71 \left( \frac{T-600}{50} \right)^2 - 31.77 (R-2.0)^2 \\ & - 2.91 \left( \frac{T-600}{50} \right) (R-2.0) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & - 6.28 \left( \frac{T-600}{50} \right) (R-2.0)^2 \\ & + 1.21 \left( \frac{T-600}{50} \right)^2 (R-2.0) \\ & + 10.77 \left( \frac{T-600}{50} \right)^2 (R-2.0)^2 \\ & 95.22 \dots \dots \dots (3) \end{aligned}$$

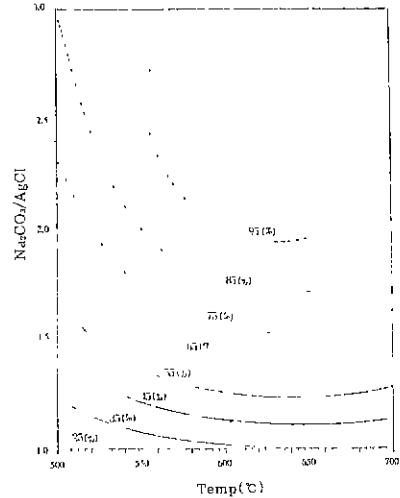


Fig 7. Contour plot of the  $\text{Ag}$  reduction as functions of temperature and amount of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  added (Time : 1hr).

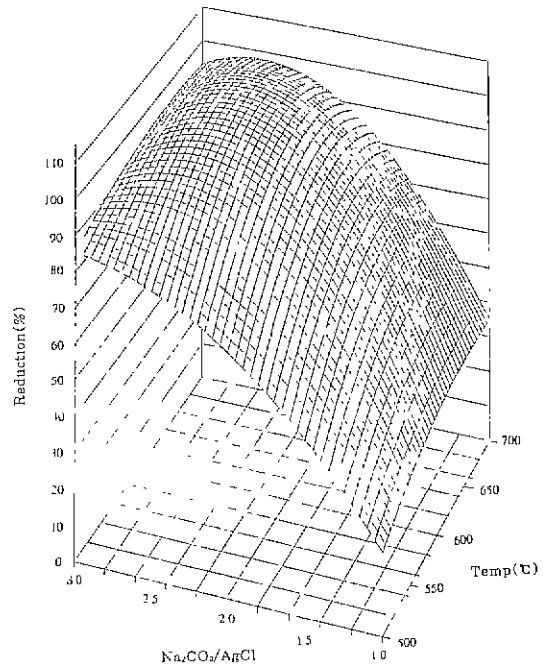


Fig 8. Corresponding surfaces of  $\text{Ag}$  reduction as functions of temperature and amount of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  added (Time : 1hr)

#### 4. 결론

1. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 환원제로 사용하여 전석법으로 처리시 반응시간, 반응온도 그리고 첨가한 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 양이 AgCl의 Ag로의 환원율에 미치는 영향에 대하여 통계학적인 기법(다항다중회귀분석 및 반응표면분석)을 사용하여 검토하였다.
2. 얻어진 반응온도 - 반응시간 그리고 반응온도 - 첨가한 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 양 간의 다항다중회귀분석식들은 그 결정계수값이 각각 0.995와 0.999로서 실험결과와 잘 일치하고 있다.
3. 최적의 환원조건은 반응시간 1시간, 온도 620℃ 그리고 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AgCl의 당량비가 2.0 일 때로서 96% 이상의 환원율을 얻을 수 있었다.

#### 후기

본 연구는 환경부 주관의 선도기술개발사업(G-7 프로젝트)의 연구비 지원으로 수행된 연구 중 일부입니다.

#### 참고문헌

1. Elaine Y.L Sum, "The Recovery of Metals from Electronic Scrap", JOM, 43(4), pp.53~61,(1991).
2. B.Kolodziej and Z.Adamski, "A Ferric Chloride Hydrometallurgical Process for Recovery of Silver from Electronic Scrap Materials", Hydrometallurgy, 12, pp.117~127, (1984).
3. B W. Dunning, "Precious Metals Recovery from Electronic Scrap and Solder using in Electronics Manufacture", U.S. Bureau of Mines IC9059, (1986)
4. K. Gloe, P.Mulh and M.Knlthe, "Recovery of Precious Metals from Electronic Scrap, in Particular from Waste Products of the Thick-layer Technique", Hydrometallurgy, 25, pp.99~110, (1990).
5. D.C.Montgomery, "Design and Analysis of Experiments", John Wiley & Sons, (1991)
6. 성내경, "SAS/STAT-회귀분석", 자유아카데미, (1991).