

廢 x-線 필름에 附着된 銀成分 分離

全勇普 · 禹盛薰 · 朴勝祚

東亞大學校 環境工學科

Separation of Silver from Waste X-ray Film

Yong Bo Jun, Sung Hoon Woo and Seung Cho Park

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

요 약

x-선 필름에 함유된 은성분을 분리할 목적으로 산성 및 염기성 용액중에 폐 x-선 필름을 침지하였을 경우 용액농도와 온도가 높을수록 은 성분 분리효율이 우수하였다. 25°C에서 2N 농도의 각종 용액에 200 cm²의 폐 x-ray 필름을 침지하였을 경우 염산용액에서 4.86 mgAg/l · hr, 황산용액에서 2.4 mgAg/l · hr, 질산 용액에서 25 mgAg/l · hr, 수산화나트륨용액에서 200 mgAg/l · hr의 분리 효율을 나타냈다. 용존 은이온은 화학 침전법으로 염화물이나 황화물로 침전반응을 시켰으며, 수산화나트륨과 질산용액으로 분리한 용액중에 각종 침전제로 은양에 대하여 1:3의 비율로 된 침전제로서 염산을 사용 하였을 때는 5.3 mgAg/l · hr, 황화나트륨은 3.8 mgAg/l · hr이었고, 질산용액으로 분리한 용액에 침전제로 염산을 사용하였을 때 은 회수량은 각각 356.8 mgAg/l · hr, 황화나트륨은 277.1 mgAg/l · hr 이었다.

ABSTRACT

The separation tests were carried out by immersing the waste x-ray films sheet into lixivants such as acidic and alkalic solutions to recover silver. The results showed that the separation efficiency of silver was better in the higher lixiviant concentration and the temperature. When the 200 cm² waste x-ray film was immersed into 2N- acidic and alkalic solutions at 25°C, the separated silver reached 4.86 mg · l⁻¹ · hr⁻¹ in HCl, 2.4 mg · l⁻¹ · hr⁻¹ in H₂SO₄, 25 mg · l⁻¹ · hr⁻¹ in HNO₃, and 200 mg · l⁻¹ · hr⁻¹ in NaOH. The dissolved silver ion could be precipitated by chemicals such as chlorides and sulfides because those compounds of silver have the lower solubilities. We had reacted silver containing solution by chemical precipitation method at the ending point of the precipitation. In case of sodium hydroxide solution precipitation rate was 5.3 mgAg/l · hr by hydrochloric acid, and 3.8 mgAg/l · hr by sodium sulfide 9-hydrate as precipitants. In case of nitric acid solution, precipitation efficiency was 356.8 mgAg/l · hr by hydrochloric acid, and 277.1 mgAg/l · hr by sodium sulfide 9-hydrate as precipitants

1. 서 론

공업용, 영화용, 의료용으로 다양한 필름이 개발되어 사용도로 사용되고 있다.^{1,3)} 이 중에서 의료용 x-선 필름은 1996년 국내 병 · 의원에서 일일 사용량이 약 23만장/일 정도이며 약 5년의 보존기간이 지나면 대부분 폐기된다.⁴⁾ 현재 사용되고 있는 x-선 필름은 종래의 것에 비하여 x-선량을 대폭 줄이는 한편 필름에 사용하는 은 함량도 감소되고

는 있으나 평균 은 농도를 적용하여 추산해 보면 약 163 kg/d 정도의 은이 자연계에 배출되는 셈이 된다.⁵⁾ 폐 x-선 필름은 위탁업체에 의하여 대부분 소각 처분되고 있어 대기 및 수질오염원이 되어 환경문제를 야기하고 있다.^{6,7)}

네덜란드와 독일에서는 은의 독성⁸⁾ 때문에 산업폐수중 은허용 농도를 1.0 mg/l로 규제하고 있고 스위스에서는 0.1 mg/l로 규제하여 생태계 보호를 위한 노력을 하고있다. 1962년 U.S.Public Health Service에서는 음용수 기준으로

은의 농도를 0.05 mg/l로 제한한 바 있으며 은을 함유한 물을 사용하여 가공한 식품을 섭취하였을 경우 피부에 은이 축적되어 회색으로의 변색을 일으키는 은 증독을 일으킬 수 있다. 우리나라에서는 은 함유 폐수를 배출할 경우 배출 허용농도로서 0.1×10^{-3} mg/l로 규정하고 있으나 산업안전법상의 규제치는 없다. 하천수와 해양의 은성분 증가는 구리 및 수은등과 함께 무척추 동물과 조류에게 0.001 mg/l이하에서도 독성을 일으키는 것으로 알려져 있어 생태계에 미치는 영향이 클 것으로 우려된다.⁹⁻¹⁰⁾ x-선 필름은 triacetate cellulose나 polyester계 합성수지 지지체와 젤라틴을 주성분으로 하는 보호층, 유제층, 하인층으로 구성되어 있으며 이 중에서 유제층에는 할로겐화은의 미세 결정입자가 균일하게 분산되어 있다.¹¹⁾ 폐 x-선 필름표면의 젤라틴과 은성분의 혼합층은 산이나 염기용액에 용이하게 용해될 수 있다.⁹⁾ 그러므로 폐 x-선 필름에 존재하는 은성분을 화학침전법, 금속침전법, 전기분해법, 이온교환법등으로 분리 회수할 수 있다.¹²⁻¹⁴⁾

그러나 국내에서는 폐 x-선 필름에 존재하는 은회수에 대한 연구가 미미하여 본 연구에서는 은을 회수하여 재활용하고 부수적으로 생태계에 유입되는 은화합물을 차단할 수 있을 것으로 생각하여 폐 x-선 필름을 산성 및 염기성 용액에 침지하여 은성분을 분리 실험한 결과를 검토하여 얻은 내용을 기술하였다.

2. 실 험

2.1. 시료

본 실험은 부산시 소재 S 병원 방사선과에서 공급받은 폐 x-선 필름을 시료로 사용하였고 Table 1에는 사용하지 않은 필름에 함유되어 있는 은함량은 60 mgAg/100 cm²이었으나 알카리, 산 및 소각 등의 방법으로 얻은 은함량 분석결과를 제시하였다.

그러나 필름에 함유된 은성분 함량은 제조회사나 필름용도에 따라 다르며 x-선 필름의 크기는 의료용, 공업용, 치과용 등으로 각각 규정되어 있다. 의료용 목적으로 사용되는

Table 1. Recovered silver from the fresh x-ray film by various methods

Separation method	Recovered silver	
	mgAg/100 cm ²	%
NaOH leaching	49.8	83.0
HNO ₃ leaching	57.8	96.3
Incineration	58.8	98.0

Table 2. Standard film size

Standard film size (cm)	Cutting size and allowable error(mm)	
	Width	Length
13×18	128.0±1.0	178.0±1.0
15×30	148.0±1.0	298.0±1.0
18×24	178.0±1.0	238.0±1.0
24×24	238.0±1.0	238.0±1.0
24×30	238.0±1.0	298.0±1.0
30×40	298.0±1.0	398.0±1.0
35×35	354.0±1.0	354.0±1.0
35×43	354.0±1.0	430.0±1.0

직접 촬영용 x-선 필름의 크기를 Table 2에 요약하여 제시하였다.¹¹⁾

x-선 회절분석 시료는 침전물을 건조로에서 건조한 후 100 mesh로 분쇄하여 사용하였다.¹⁶⁾ 폐 x-선 필름에서 은성분의 분리 정도를 검토하기 위하여 시료는 적당한 시간 간격을 정하여 침지액을 채취하였으며 회석후 원자흡수분광 분석기(Shimadzu AA-670, Japan)로 은성분의 농도를 측정하였다. 폐 x-선 필름과 분리용액의 반응전과 후의 pH를 측정하여 비교 분석하였다. 화학침전에서 생성된 침전물에 대해서는 x-선 회절분석(Rigaku D-max IIA, Japan)을 하였다. 화학침전 후 은성분의 농도측정과 함께 폐액의 특성을 파악하기 위한 분석을 하였다.

2.2. 방법

x-선 필름 표면에는 젤라틴과 AgI, AgBr, AgCl 등 할로겐화은 입자가 여러 층으로 얇게 도포되어 있다.¹¹⁾ 이러한 폐 x-선 필름에서 은성분을 분리하기 위하여 산성 및 염기성 용액을 사용하였으며 염산과 황산은 1N, 2N의 용액을 사용하였고 질산과 수산화나트륨은 0.5N, 1N, 2N의 농도의 용액을 사용하였다.

폐 x-선 필름을 각각 200 cm²씩 침지하여 시간과 용액 농도에 따른 은성분 분리실험을 하였다. 온도가 폐 x-선 필름에서 은성분의 분리에 미치는 영향을 파악하기 위하여 질산용액과 수산화나트륨 용액을 대상으로 가온한 수욕에서 실험하였으며 산성 및 염기성 용액에 녹아 있는 은성분을 회수하기 위하여 화학침전법으로¹²⁻¹⁵⁾ 염화은과 황화은 침전물을 생성시킬 목적으로 침전제로서 염산과 황화나트륨을 사용하였다. 은성분이 녹아 있는 질산용액과 수산화나트륨용액을 pH 8.0으로 조절후 각각 200 ml씩을 취하였다. 염산과 황화나트륨을 시료 용액에 포함되어 있는 은함량에 대하여 중량비로 각각 1:1, 1:2, 1:3의 비율로 침지하여 침전제 투여량에 따른 은성분의 침전율을 검토하였다.¹⁷⁻¹⁸⁾ 생성

된 최종 침전물은 105°C에서 건조한 후 x-선 회절분석을 실시하여 각각 침전물의 은성분을 비교 검토하였고 최종 침전후 용액은 여과를 하여 여과전과 후의 은성분 농도를 비교 검토하였으며 은성분이 제거되고 남아 있는 최종 폐액을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 필름에 부착된 은성분 분리

온도가 25°C이고 농도가 1N, 2N인 염산 및 황산용액 각각의 300 ml에 폐 x-선 필름을 200 cm²씩 침지하였을 경우 반응시간에 따른 은성분 변화량을 Fig. 1과 Fig. 2에 도시하였다.

Fig. 1을 보면 염산용액 농도가 1N일 경우 90시간 경과 후, 폐 x-선 필름상의 은성분을 포함한 젤라틴층이 용해하기 시작하여 100 시간 이후에 100%의 분리효율을 나타내었다. 2N 염산용액에서는 36시간 경과시 22%의 제거효율을 보이다가 이후 42 시간에서 100% 분리되었다. 용액의

농도에 따라서 은성분 분리효율이 약 2배 이상 차이가 있음을 알 수 있었고 반응과정에서 백색침전물이 생성되었는데 이것은 아마도 염산과 은성분이 반응하여 생긴 염화은 침전물인 것으로 사료된다.

Fig. 2를 검토하여 보면 황산용액의 농도가 1N 일 경우 약 100시간 경과 이후에도 10% 정도의 낮은 분리효율을 보였으나 2N 황산용액에서는 72 시간 경과후 약 20%의 제거효율을 보이다가 이후 84 시간에서 100% 분리되었다. 일정 시간 경과 이후에 급격한 분리효율을 보이고 있는데 이는 x-선 필름 표면의 보호층과 하인층이 지지체에 단단히 부착되어 있어 용해과정에서 다소 시간이 지체되는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 0.5N, 1N, 2N의 질산용액 300 ml에 폐 x-선 필름을 200 cm²씩 침지하여 얻은 실험 결과를 반응시간에 따른 반응용액의 농도와 은성분 분리효율 등을 관련시켜 나타낸 것이다.

시료용액의 은농도 분석결과를 보면 질산용액에서 분리된 은성분은 침전하지 않고 용액중에 포함되어 있는 것을 확

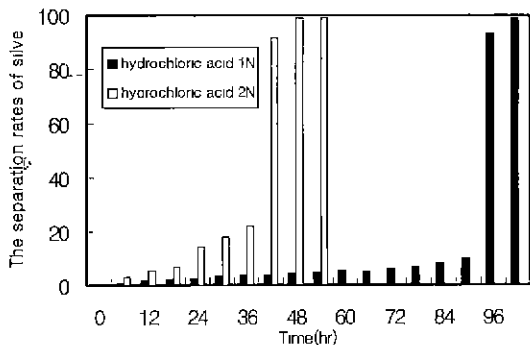


Fig. 1. Effect of concentration of hydrochloric acid on the separation of silver from waste x-ray film as a function of time

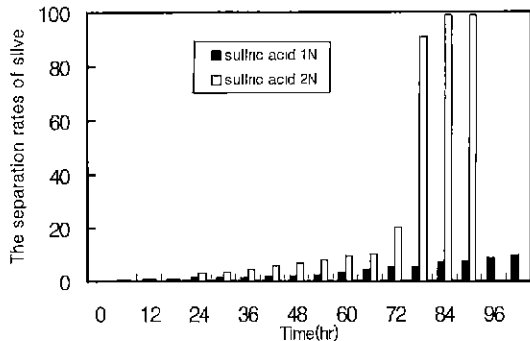


Fig. 2. Effect of concentration of sulfuric acid on the separation of silver from waste x-ray film as a function of time.

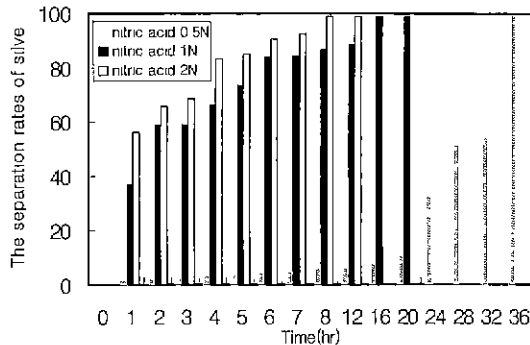


Fig. 3. Effect of concentration of nitric acid on the separation of silver from waste x-ray film as a function of time

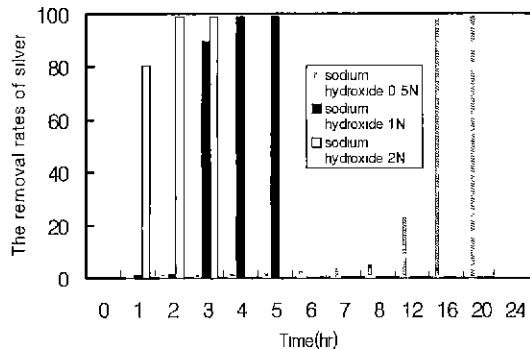


Fig. 4. Effect of concentration of sodium hydroxide on the separation of silver from waste x-ray film as a function of time.

인하였다. 이것은 은이 질산용액 중에서 용해성이 높기때문인 것으로 생각되며 질산용액의 농도가 배가 될 때 반응에 소요되는 시간이 절반으로 감소함을 알 수 있었다.

Fig. 4는 0.5N, 1N, 2N의 수산화나트륨 용액 온도를 약 25°C로 조절한 다음 300 ml를 분취하고 폐 x-선 필름을 200 cm²씩 침지하여 얻은 실험 결과를 반응시간에 따른 반응용액의 농도와 은성분의 분리효율 등을 관련시켜 나타낸 것이다.

이 그림을 보면 수산화나트륨 용액에 반응시켰을 경우 젤라틴이 친수성 단백질이기에 염기성 용액에 잘 용해되기 때문에⁵⁾ 앞에서 사용된 산성용액의 어느것 보다 반응이 빠르게 진행되었다. 수산화나트륨 용액으로 분리한 액의 상등액에 함유된 은 농도를 분석한 결과 은성분의 99%가 침전되었음을 알 수 있었다.

온도가 은성분의 분리효율에 미치는 영향을 파악하기 위하여 각각 1N 농도인 질산용액과 수산화나트륨 용액을 35°C, 45°C, 55°C의 반응온도에서 반응시간과 은성분의 분리효율의 관계를 Fig. 5와 Fig 6에 도시하였다.

Fig. 5를 검토하여 보면 질산용액의 농도가 1N일 때 은성분이 100% 분리되는데 소요된 시간은 25°C, 35°C, 45°C, 55°C에서 각각 16시간, 3시간, 2시간 30분, 1시간 30분이

였으며 즉, 반응용액 온도가 상승함에 따라서 폐 x-선 필름에서 은성분의 분리효율이 증가되었고 55°C에서는 25°C인 경우보다 100% 은을 분리하는데 침지시간을 1/10로 감소시킬 수 있다.

Fig. 6은 Fig. 5와 마찬가지로 반응액의 온도가 상승함에 따라서 폐 x-선 필름에서 은성분의 분리효율이 향상됨을 나타내고 있다. 이와같은 현상은 젤라틴은 산이나 알칼리에 의하여 분해반응이 용이하게 일어나는 장점과 양성 전해고분자로서 산성기로서 카르복실기(-COOH)와 염기성기로서 아미노기(-NH₂)를 가지고 있어서 산성용액에서는 염기로서 염기성용액에서 산으로 작용하기 때문인 것으로 사료된다.⁶⁾ 폐 x-선 필름을 산성 및 염기성용액에 반응시켜 얻은 분리액을 침전할 목적으로 pH를 7.5~8.5로 조절하였다. 반응과정에서 은성분량의 변화를 Table 3에 제시하였다.

35 cm×35 cm 크기의 필름 15장을 수산화나트륨용액과 질산용액에 반응 시켰을 경우 분리된 은성분의 양은 각각 4,460 mg과 5,430 mg이었다. 폐 x-선 필름과 수산화나트륨 용액의 반응과정에서 99% 정도의 은성분이 침전하였다. 화학침전을 위하여 pH 7.5~8.5의 범위로 중화 시켰는데 질산용액에 녹아 있는 은성분의 경우에는 이때 78%가

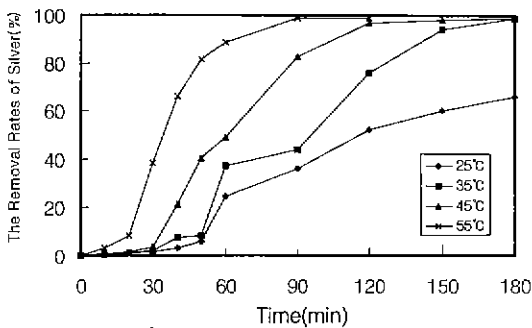


Fig. 5. Effect of temperature on the separation of silver from waste x-ray film in 1N nitric acid solution.

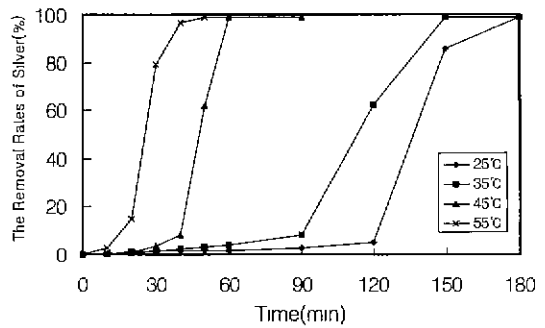


Fig. 6. Effect of temperature on the separation of silver from waste x-ray film in 1N sodium hydroxide solution.

Table 3. The results of recoveries of silver from waste x-ray films by leaching with alkaline solution and nitric acid through precipitation.

Item	Sodium hydroxide solution		Nitric acid solution	
	Waste film quantity (cm ²)	18375 (35 cm×35 cm×15 sheet)		18375 (35 cm×35 cm×15 sheet)
Reaction solution silver quantity (Ag mg)	4020		5000	
Wash water silver quantity (Ag mg)	440		430	
Total	4460		5430	
Precipitate (Ag mg)	First reaction	4418	Neutralization	4200
Chemical precipitation (Ag mg)	42		4460	
Total	1230		5430	

침전되었다.

이상의 실험결과를 종합하여 보면 25°C의 염산용액, 황산용액, 질산용액, 수산화나트륨용액에 반응 시켰을 경우 농도가 높은 2N에서 반응이 빠르게 진행됨을 알 수 있었으며 2N 농도에서 반응에 소요된 시간을 각각 비교해 보면 염산용액의 경우 42시간, 황산용액의 경우 84시간, 질산용액의 경우 8시간, 수산화나트륨 용액의 경우 1시간으로서 질산용액과 수산화나트륨용액의 경우에 효율이 좋았다. 반응용액을 가온하였을 경우에는 온도가 높을수록 효율이 좋았으며 55°C에서 반응에 소요된 시간을 각각 비교해 보면 1N 질산용액의 경우 1시간 30분, 1N 수산화나트륨용액의 경우 50분이 소요되었다.

3.2. 침전제에 의한 은성분 회수

질산 및 수산화나트륨용액에 용해되어 있는 은성분을 회수할 목적으로 화학침전법을 이용하였다. 알칼리제에 의한 중화과정에서 질산용액에 포함되어 있는 은성분의 약 78%가 침전하였는데 이는 수산화나트륨 용액과 폐 x-선 필름의 반응과정에서 약 99%의 은성분 침전이 있었던 것과 비교된다. 최적의 침전제 투입량을 결정하기 위하여 은성분이 포함되어 있는 질산용액에 침전제인 염산과 황화나트륨의 첨가량을 변화시키면서 실험한 결과를 반응시간에 따른 은성분의 침전율을 관련시켜 Fig. 7과 Fig. 8에 도시하였다.

Fig. 7은 은성분에 대한 염산의 양을 각각 1:1, 1:2, 1:3으로 변화시켰을 경우 6 시간 경과시 대체로 1%정도의 은성분 잔존율을 보였으며, 충분한 시간 침전을 진행하였을 때에 2~3 ppm의 농도를 나타냈다. 백색의 염화은 침전물이 형성되었고 침전제량의 증가에 따른 뚜렷한 침전 효율의 변화는 보이지 않았다. 침전제 투입량의 증가에 따른 뚜렷한 침전율의 차이를 보이고 있지는 않지만 침전

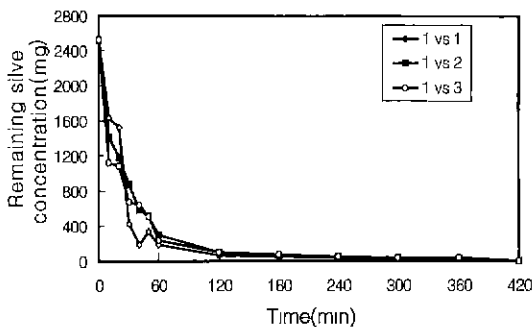


Fig. 7. Effect of hydrochloric acid on the precipitation of silver in the pregnant solution of nitric acid.

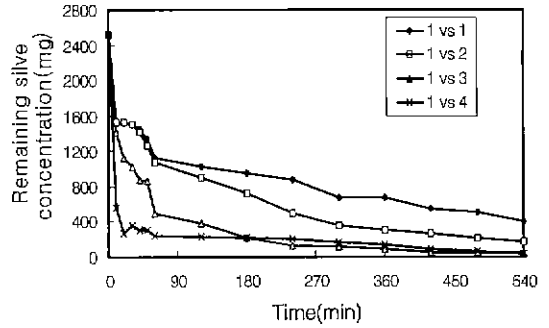


Fig. 8. Effect of sodium sulfide on the precipitation of silver in the pregnant solution of nitric acid.

후 최종농도는 1:3의 비율에서 은성분의 농도가 가장 낮았다.

Fig. 8에서는 대체로 침전제의 투입량에 비례하는 침전 경향을 보임을 알 수 있다. 1:1, 1:2의 비로 침전제를 투입하였을 경우 잔존액의 은 농도는 80 mg/l 이상이었으나 침전제 첨가량이 증가할수록 높은 침전율을 나타내고 있다. 충분한 시간 침전을 진행하였을 때에 5 mg/l 이하의 농도를 나타내었으며 검은색의 황화은 침전물이 형성되었다. Lapelle등의 보고¹³⁾에 의하면 황화 나트륨에 의한 화학침전 과정에서 계란색의 냄새와 황화수소 발생의 가능성을 언급하고 있는데 pH 조정을 하였으나 약간의 계란 썩는 냄새가 발생함을 확인하였다.

은성분이 포함되어 있는 수산화나트륨용액에 침전제인 염산과 황화나트륨의 첨가량을 변화시키면서 실험한 결과를 반응시간에 따른 은성분의 침전율을 Fig. 9와 Fig. 10에 도시하였다.

Fig. 9는 은성분에 대한 염산의 첨가량을 변화하였을 경우 6 시간 경과시 대체로 60%이상의 은 성분잔존율을 보였으며 충분한 시간침전을 진행하였을 때 50%정도가 침전되

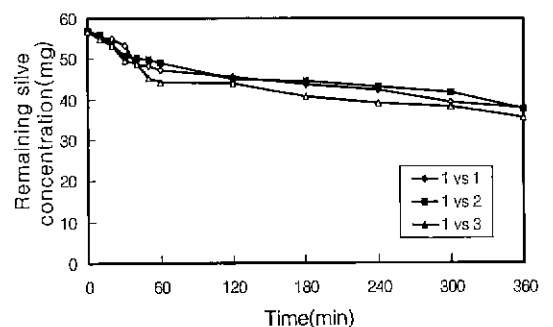


Fig. 9. Effect of hydrochloric acid on the precipitation of silver in the pregnant solution of sodium hydroxide.

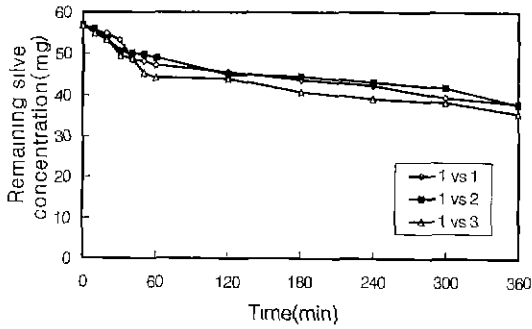


Fig. 10. Effect of sodium sulfide on the precipitation of silver in the pregnant solution of sodium hydroxide.

어 약 25 mg/l의 농도를 나타냈다.

Fig. 10은 은성분에 대한 황화나트륨의 첨가량을 변화하였을 경우 6시간 경과 시 대체로 60%정도의 은 성분 잔존율을 보였고 충분한 시간 침전을 진행하였을 경우 약 35 mg/l의 은 농도값을 나타내었다. 염기성 용액에서 처리대상이 되는 은 성분의 농도가 낮은 것은 최초의 폐 x-선 필름에서 은성분을 분리하는 과정에서 대부분의 은성분이 침전하기 때문인 것으로 생각된다. 화학침전에서는 최종 단계로서 여과를 강조하였는데 본 실험에서도 여과를 실시한 결과는 성분의 감소효과가 있었다.³⁾

Table 4는 화학침전 반응에서 염산과 황화나트륨의 첨가량을 변화시키면서 실험을 하였을 때 반응용액의 잔류 은 농도를 정리하여 나타낸 것이다.

Table 4. Precipitation results of silver with hydrochloric acid and sodium sulfide in the pregnant solution

Item	Precipitant	silver quantity/precipitant		
		1:1	1:2	1:3
Nitric acid solution (Ag mg/l)	HCl	3.1	2.5	2.4
	Na ₂ S · 9H ₂ O	143.3	89.6	6.1
Sodium hydroxide solution (Ag mg/l)	HCl	27.3	29.2	25.5
	Na ₂ S · 9H ₂ O	35.5	36.0	34.1

Table 5. Characteristic of wastewater after reaction

Item	Nitric acid solution		Sodium hydroxide solution		
	HCl	Na ₂ S	HCl	Na ₂ S	
COD _{Cr} (mg/l)	21,200	28,000	43,200	40,200	
COD _{Mn} (mg/l)	10,400	13,800	12,800	13,600	
SS (mg/l)	38	23	166	90	
Ag(mg/l)	Before filtration	2.37	4.62	1.93	1.50
	After filtration	0.44	1.74	1.58	1.31
pH	0.82	12	8.5	8.62	

3.3. 은성분 분리후 잔류용액의 성상

폐 x-선 필름에서 은 성분을 분리한 용액을 대상으로 화학침전을 실시한 후 최종 폐액과 생성된 침전물의 특성을 파악하기 위한 분석을 실시하였다.

Table 5는 반응 종료후 폐액의 COD_{Cr}, COD_{Mn}, SS, pH, Ag 등을 분석하여 정리한 것이다.

최종 침전물은 105℃에서 건조한 후 x-선 회절 분석을 실시하여 각각의 침전물의 은성분을 비교 검토하였다. x-선 회절 분석기에 의한 침전물의 분석 결과는 JCPDS 카드를 이용하여 해석하였는데 질산용액에서 생성된 침전물을 분석한 결과 염산과의 반응에서는 염화는 침전물로 생성되었고 황화나트륨과의 반응에서는 황화는 침전물이 생성되었다. 수산화나트륨용액에서 생성된 침전물을 분석한 결과 염화은과 황화은의 침전물이 생성되지 않은 것으로 나타났는데 이는 침전물에 은성분은 포함되어 있지만 미량이기 때문에 x-선 회절 분석 과정에서 검출되지 않은 것으로 생각된다.

4. 결 론

산성과 염기성용액에 폐 x-선 필름을 침지하여 은성분을 분리하여 분리액 중에서는 은 성분을 회수한 실험 결과를 검토하여 아래에 요약하였다.

1. 산성 및 염기성 용액중에 은성분의 분리를 위하여 폐 x-선 필름을 침지하였을 경우 농도와 온도가 높을수록 은성분의 분리효율이 우수하였다. 25℃에서 2N 농도의 반응용액에 200 cm²의 폐 x-선 필름에 부착된 은성분을 100% 분리하였을 경우 염산용액에서 48시간, 황산용액에서 80시간, 질산용액에서 8시간, 수산화나트륨용액에서 1시간이 소요되었다.
2. 수산화나트륨과 질산용액으로 분리한 용액중에 화학침전제를 은양에 대하여 1:3의 비율로 반응시킨 후 침전 종료시의 침전율을 구하였는데 수산화나트륨용액의 경우 침전제로서 염산을 사용하였을 때는 5.3 mgAg/l hr, 황화나트륨은 3.8 mgAg/l · hr이었고 질산용액의 경

우는 염산을 사용하였을때는 356.8 mgAg/l · hr, 황화나트륨은 277.1 mgAg/l · hr이었다.

참고문헌

1. T.J. Dagon : "Introduction to Photofinishing in The Environmental Issue", Journal of imaging Technology, Vol 14, No. 6, p. 153 (1988).
2. C.C. Bard, J.J. Murphy, D.L. Stone, and C.J. TERHARR : "Silver in photoprocessing effluents", Journal WPCF, Vol 48, No 2. pp. 389-394 (1976).
3. D.A. Branch : "Silver Recovery Methods for Photoprocessing Solutions", J. of Imaging Technology, Vol. 14, No. 6, pp 160-166 (1988).
4. 사단법인병원협회 : "병원협회통계" (1996).
5. 菊池眞一, "寫眞化學", 共立出版, 第4版 (1993).
6. 허 준 : "방사선사진기술", 신광출판사 (1982).
7. R.D. Neufeld, L.W. Casson : "Hazardous and Industrial Wastes". Proceedings of the Twenty-Third Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, University of Pittsburgh, Technomic Publishing Company (1991).
8. American Public Health Association: Standard Method for Examination of Water and Wastewater, 19th Edition, Washington, D.C. (1995).
9. S.N. Luoma, Y.B. HO and G.W. Bryan : "Fate, Bioavailability and Toxicity of Silver in Estuarine Environments", Marine Pollution Bulletin, Vol. 31, No. 1-3, pp. 44-54 (1995).
10. S.G. Pavlostathis, S.A. Junge : "Biological Treatment of Photoprocessing Wastewaters", School of Civil Environmental Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta (1994).
11. 권달관 박영선 : "방사선감광학", 청구문화사 (1994).
12. R.L. Laperle : "The removal of metals from photographic fluent by sodium sulfide precipitation", SMPTE Journal, Vol. 85, pp. 206-216 (1976).
13. C.J. Sharpe : "The desilvering of bleach-fix solutions by electrolysis", The J. of Photographic Science, Vol. 20, pp. 13-18 (1972).
14. R. Mina : "Silver recovery from photographic effluents by ion-exchange methods", J. of Applied Photographic Engineering, Vol 6. pp. 120-125 (1980).
15. 김문집, 서일환 : "x-선 회절 분석", 반도출판사 (1995).
16. 김종화 : "황화철에 의한 크롬(VI) 이온의 환원처리", 동아대학교 석사학위논문 (1984).
17. D. Wilms, K. Vercaemst, J.C. Van Duk : "Recovery of Silver by Crystallization of Silver Carbonate in A Fluidized-bed Reactor". Wat. Res, Vol. 26, No. 2, pp. 235-239 (1992).