

## 사진폐액으로부터 용매추출에 의한 은의 제거 및 회수에 대한 기초연구

이선화 · 김동수<sup>†</sup> · 이화영<sup>\*</sup>

이화여자대학교 환경학과

<sup>\*</sup>한국과학기술연구원

## Fundamental Studies for the Removal and Recovery of Silver from Waste Photo-Developing Solution by Solvent Extraction

Sun-Hwa Lee · Dong-Su Kim<sup>†</sup> · Hwa-Young Lee<sup>\*</sup>

Department of Environmental Science and Engineering Ewha Womans University

<sup>\*</sup>Metal Processing Research Center Korea Institute of Science and Technology

(Received 15 September 2005, Accepted 18 November 2005)

### Abstract

Fundamental studies were carried out for an effective removal and recovery of silver from waste photo-developing solution by solvent extraction. The organic solvents examined for silver-extraction were ALIQUAT 336, D2EHPA, KELEX 100, and TBP. ALIQUAT 336, which is an anionic exchanger, was found to be efficient for the extraction of silver and the reason for this was considered to be due to the chloride ion contained in its structure. The extent of silver extraction was examined to increase with the concentration of ALIQUAT 336 until it reached 0.6 M and no more extraction was observed above this concentration. The extraction of silver by ALIQUAT 336 was found to reach its pseudo-equilibrium within a few minutes after the reaction started and additional slight increase in silver extraction was observed until 30 minutes of reaction time. The observed differences in silver extraction for artificial and actual waste solutions were considered to be based upon the different ionic form of silver-containing species in these solutions.

keywords : ALIQUAT 336, Removal and recovery, Silver, Solvent extraction, Waste photo-developing solution

### 1. 서론

Ag는 전기 및 열의 양도체이고, 가공성과 기계적 성질이 좋은 금속재료로서 그 활용범위가 높아 다양한 산업에서 원료로 쓰이고 있다. 이에 따라 Ag를 함유한 폐기물의 발생량도 상당할 것으로 추정되며 주로 도금업체 등에서 발생하는 폐수, 사진 현상소에서 현상이나 정착에서 배출되는 폐액과 세척공정에서 발생하는 수세폐수, 그리고 전자회로 제조시 발생하는 폐페인트 등 고형 혹은 액상형태로 존재하는데 합은 폐재 중 가장 대표적인 것이 사진폐액이다. 국내 사진·출판·인쇄업소는 18,635개소이며, 폐수 발생량은 5,131 m<sup>3</sup>/day인 것으로 조사되고 있다(환경부, 2004). 폐수에 함유된 Ag농도는 사진 현상조건에 따라 다르지만 대략 500~1000 mg/L으로 이것을 바탕으로 연간 방출되는 Ag량을 산출해 보면 약 1500 ton이 된다.

최근 중금속을 포함한 폐수에 의한 오염이 늘어나고 있으며, 이러한 중금속은 분해나 자정작용에 의해 분해되지 않고 생물권을 순환하면서 고농도로 축적되어 수중생태계에 좋지 않은 영향을 미친다. 중금속의 일종인 Ag는 폐수

에서의 농도가 0.4~1.0 mg/L일 경우 쥐는 신장과 간장, 비장에 이상을 유발하며 0.17 µg/L 정도의 저농도일 경우에도 어류에 독성이 있는 것으로 알려져 있어(Yoo et al., 2002), 다량의 Ag가 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(Kumar et al., 2005; Yoshihiro et al., 2004). 이 중 습식법의 경우 수용액 상태에서 처리를 할 수 있어 반응온도가 낮고, 에너지 소비량도 적으며, 비교적 대규모 시설이 필요치 않다는 이점이 있다.

이에 본 연구에서는 사진폐액에 있는 Ag를 효과적으로 제거함과 동시에 회수하기 위한 기초연구로 습식법 중 하나인 용매추출법을 적용(Keisuke et al., 1997; Regnouf-de-Vains et al., 2001; Hu et al., 2005), 그 특성을 밝혀보았다.

입수한 사진폐액과 사진폐액의 농축액을 대상으로 성분 분석을 하였으며, 최적의 용매추출 조건을 도출하기 위한

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.

dongsu@ewha.ac.kr

시험을 수행하였다. 사진폐액 내의 Ag를 가장 효과적으로 추출할 수 있는 용매를 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 것으로 판단된다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 성분분석 및 정량

사진폐액의 성분분석을 위해 ICP (Inductively Coupled Plasma : OPTIMA 4300DV, Perkin-Elmer(USA)) 분석을 하였으며, AAS (Atomic Absorption Spectrophotometry : AnalytikjenaAG Co., AAS vario 6)를 이용하여 시료 중 Ag 를 정량하였다. 검량선의 경우 Ag Standard Solution (KANTO CHEMICAL Co., INC) 을 적당량 희석하여 작성 하였으며, 시료는 분석범위에 맞추기 위해 적절한 농도범위로 희석하여 측정하였다.

### 2.2. 용매추출

#### 2.2.1. 교반기 제작

용매 추출을 위한 교반기를 제작하였다. 제작 방식은 Chang Shin Scientific Co.의 왕복형 진탕기의 상판을 교체 하였다. 상판 규격은 710 mm × 515 mm로 추출시 주로 사용하는 40 mL 바이알 최대 100개까지 동시에 교반할 수



Fig. 1. Solvent extraction shaker.

있는 크기이다. 왕복 운동 속도는 0~250 RPM까지 조절 가능하며, 교반 시간 조절 기능도 있다. 제작된 교반기를 Fig. 1에 나타내었다.

### 2.3. 용매선택

#### 2.3.1. 용매의 종류 및 특성

사진폐액 속의 Ag를 가장 효과적으로 추출할 수 있는 용매를 결정하기 위해 4종의 용매를 사용하여 추출시험을 하였다. 각 용매의 특성을 Table 1에 정리하였다. 사진폐액속에는  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{NaFeEDTA}$ ,  $\text{NaBr}$  등이 함유되어 있어 일반적 사진폐액의 Ag 이온은 그 일부가  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  형태로도 존재할 것으로 예상된다. 따라서 음이온 (ALIQAT 336)(Wassink et al., 2000; Maysa, et al., 2003)

Table 1. The properties of solvents

Solvents	Chemical name	Structure	tri-octyl methylammonium chloride
		ALIQUAT 336	
	Specific gravity		0.884
	Uses		Mo, W, U, V
	Chemical name		Di-2-Ethylhexyl-phosphoric acid
	Structure		$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{O} \\   \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{P}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{OH} \end{array}$
	Specific gravity		0.98
	Uses		Co, Ni, Zn, Cu
	Chemical name		7-(4-Ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline
	Structure		
	Specific gravity		0.8 ~ 0.85
	Uses		Cu, Zn
	Chemical name		tri-n-butyl phosphate
	Structure		$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O} \\   \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}-\text{P}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O} \end{array}$
	Specific gravity		0.97
	Uses		U, Fe

이나 양이온(D2EHPA, KELEX 100)(Biswa et al., 2002; Aguilar et al., 2001) 또는 중성(또는 양쪽성 이온, TBP)(Zhengshui et al., 1999)의 대상 물질을 선택적으로 추출하는 용매들을 사용하여 Ag 용매추출에 가장 적당한 추출제를 선택하였다.

2.3.2. 용매별 추출

용매들의 추출 효율을 알아보기 위해 AgNO<sub>3</sub>(KANTO CHEMICAL Co., INC)를 증류수에 용해하여 제조한 모의 용액과 실편액(사진폐액, 농축액)의 추출 시험을 시행하였다. 모의용액의 Ag 초기농도는 100 mg/L로 하였으며 회석제로는 Kerosene을 사용하여 각 추출용매와 1 : 1의 비율로 희석하였다. 이렇게 만들어진 유기상과 모의용액 및 실편액을 상비 1로 하여 왕복 운동식 교반기에서 일정시간 동안 충분히 교반한 후 정지하였다. 실험과정에서 준비된 모의용액의 pH는 약 5.6이었으며 실편액과 이를 증류하여 얻은 농축액의 pH는 각각 5.1~5.2, 그리고 4.3 정도였다. 모든 실험은 상온(25°C)에서 이루어졌으며 추출이 완료된 후 수상과 유기상이 완전히 상분리 되면 수상의 용액을 채취하여 Ag 농도를 분석하였다.

2.4. 용매 농도별 추출

상온(25°C)에서 Kerosene으로 ALIQUAT 336의 농도를 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 M로 조절한 유기상과 사진폐액 및 농축액을 상비 1로 하여 교반기에서 30분 동안 교반 후 정지하였다. 수상과 유기상이 분리되었을 때 수상의 용액을 분석하여 용매의 추출효율을 계산하였다.

2.5. 용매 농도별 시간에 따른 추출

ALIQUAT 336의 농도를 변화시키면서 사진폐액과 농축액 각각을 추출시간을 달리하여 실험을 하였다. 시간에 따른 추출율의 변화를 살펴봄으로써 반응이 평형에 도달하는 시간을 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성분분석 및 정량

사진폐액을 14 가지 임의의 원소에 대해 ICP 분석한 결과는 Table 2와 같았다. 사진폐액의 경우 고농도 유기 및 무기 약제를 포함하고 있어 ICP 분석에 많은 어려움이 있었다. 분석시 시료의 폭발성이 관찰 되는 등 결과의 신뢰성이 떨어져 정량, 특히 Ag 정량에는 한계를 보였다.

사진폐액과 농축폐액을 각각 AAS 분석한 결과 사진폐액

은 2000~3000 mg/L의 Ag가 함유되어 있었으며 yellow green 색을 띄고 강한 악취를 내었다. 이에 비해 농축액은 Ag 함유량이 7000~8000 mg/L으로 사진폐액에 비해 약 3 배 정도 높았지만 악취는 없으며 색은 dark brown을 띄었다. 즉, 사진폐액을 증류하여 농축하는 과정에서 악취를 유발하는 유기물질은 증발하여 제거된 것으로 판단되었다. 실험에 쓰인 사진폐액의 경우 폐액 내 침전물질을 다량 발견할 수 있었는데(분석 시 상등액을 취함) 그 침전물 속에 상당량의 Ag가 함유되어 있을 것으로 예상되었으며, 농축폐액의 Ag농도를 볼 때 약 3~4 배 가량 농축된 것임을 알 수 있었다. 위와 같은 AAS 분석결과 두 시료의 Ag 함유량이 상이하서 이후 용매추출시험은 두 시료를 구분하여 진행하였다.

3.2. 용매선택

3.2.1. 모의용액의 용매별 추출

용매추출법은 일명 액체이온교환법이라고도 하며, 침출용액으로부터 유용금속을 경제적으로 농축하거나 정화시키는데 사용된다. 용매추출의 기본원리는 두 액상의 계면을 통하여 한 액상으로부터 다른 액상으로 물질이 전달되는 현상으로 유기용매에 있는 리간드가 추출금속용액의 금속과 착화합물을 형성하여 유용금속을 탈취하는 공정이다. 탈취 후 유기용매는 다시 추출공정으로 순환된다.

Fig. 2는 모의용액의 용매별 추출효율을 나타낸 것이다. 100 mg/L Ag 수용액을 용매추출한 결과 각 용매별 추출율은 ALIQUAT 336 100%, D2EHPA 52%, KELEX 100 28%였으며, TBP의 경우 Ag 추출이 일어나지 않았다. 조제한 모의용액의 경우 다른 물질이 혼합되지 않아 Ag가 순

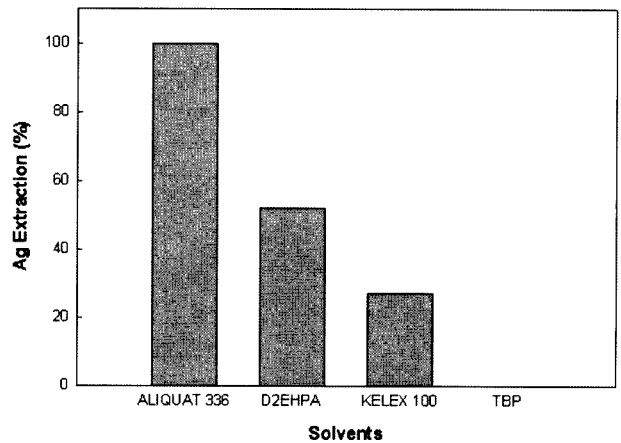


Fig. 2. Effect of solvent type on the extraction efficiency of Ag in artificial wastes (Initial Ag conc. 100 mg/L, 25°C, A/O=1).

Table 2. Concentration of elements in photographic wastes (mg/L)

Element	B	Mg	Al	Ca	Cr	Mn	Fe
	436.9	4.1	1041.4	21.3	nd	nd	35.5
Element	Cu	Sn	Pb	K	Na	Si	Ag
	nd	nd	nd	1774.0	6871.4	nd	3002

\* nd : (Cr, Mn, Cu, Pb, Si < 2 mg/L Sn < 10 mg/L)

수 이온 형태( $Ag^+$ : 양이온)로 존재한다고 볼 수 있기 때문에 전하를 띠지 않는 중성물질을 주로 추출하는 TBP으로는  $Ag$ 가 추출되지 않은 것으로 해석 가능하다. 그러나 양이온 교환제인 D2EHPA와 KELEX 100이 약 50%와 30%의 추출율을 보인 반면, 음이온 교환제인 ALIQUAT 336이  $Ag$  전량을 추출한 것은 예상과는 다른 결과인데 이는 ALIQUAT 336이 음이온 교환제이지만 구조식에서 확인할 수 있는 바와 같이 chloride를 가지고 있어 그 영향이 큰 것으로 여겨진다. 즉,  $Cl^-$  이온이 리간드로 작용하여 음의 전하를 띤 화합물이 생성됨으로 인한 결과로 사료된다. 따라서  $Ag$  추출에 가장 효과적인 추출용매는 ALIQUAT 336인 것으로 잠정적 판단을 내릴 수 있었다.

3.2.2. 실페액의 용매별 추출

실페액에 대한 각 용매들의 추출율은 Fig. 3에서 확인할 수 있다. 모의용액 실험과 비교했을 때 ALIQUAT 336이 94%로  $Ag$  추출효율이 가장 뛰어나다는 같은 결과를 보였고, D2EHPA와 KELEX 100은 추출율은 떨어졌지만 비슷한 추출경향을 나타내었다. TBP의 경우 모의용액에서는 추출이 되지 않았었는데 실페액에서는 7%로 KELEX 100 보다 더 좋은 추출율을 보였다. 이와 같은 결과들은 실페액의 경우  $Ag$ 가 순수 이온형태가 아닌 다른 물질들과의 결합형태로 존재하거나 용매의  $Ag$  추출에 있어 다른 물질들이 영향을 끼침을 반영하는 것이라 간주된다. 다시 말해  $Ag$ 가 실페액 속에 양이온 형태로만 존재하였다면 모의용액에서와 같이 TBP 추출율은 0%이어야 하지만 추출이 이루어진 것으로 보아  $Ag^+$ 와 등가인 음이온이 결합한 상태로 존재함을 알 수 있었다. 마찬가지로 양이온 교환제인 D2EHPA와 KELEX 100의 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 336의 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 추출이 가능할 것으로 판단되었다.

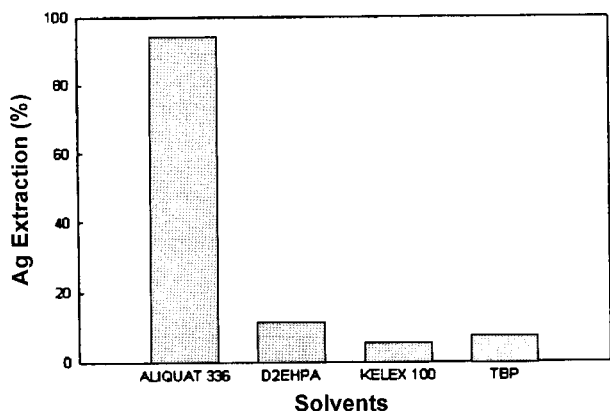


Fig. 3. Effect of solvent type on the extraction efficiency of  $Ag$  in photographic wastes (25°C, A/O=1).

모의용액의 경우 ALIQUAT 336으로 추출하였을 때 100%의 추출율을 보였는데 실페액의 경우 다소 떨어진 것은 모의용액의  $Ag$  농도는 100 mg/L로 실페액에 비해 상대적으로 낮았다는데에서 그 이유를 찾을 수 있고 이것은 유기상의 농도 조절을 통해, 즉 용매의 희석정도에 따라 추출율을 증가시킬 수 있을 것으로 여겨졌다. 또한 ALIQUAT 336의 경우 실페액 속에 존재하는 전하를 띠지 않는 중성의  $Ag$  화합물은 추출할 수 없어 ALIQUAT 336에 의한  $Ag$ 의 100% 추출이 불가능할 것으로도 판단되었다.

3.2.3. 농축액의 용매별 추출

Fig. 4는 실페액을 증발 농축한 농축액의 용매종류에 따른  $Ag$  추출효과를 보여주는 그래프이다. 그림에서 확인할 수 있듯이 ALIQUAT 336 77%, D2EHPA 8%, KELEX 100 10%, TBP는 14%의 추출율을 나타내어 모의용액 및 실페액에서의 결과와 다른 특성을 보였다. 가장 두드러진 특징으로는 ALIQUAT 336의 추출율이 감소했다는 것과 TBP의 추출율이 증가한 것을 꼽을 수 있는데, 이는 실페액의 농축과정에서 화학적 변화가 야기되어 중성분자 형태의  $Ag$ 가 증가했기 때문이라 생각된다. ALIQUAT 336 추출율 감소의 다른 원인으로는 실페액에서 언급한 것과 동일하게 폐액 자체의  $Ag$  농도가 큰 점을 들 수 있으며, 사진폐액의 농축과정이  $Ag$  용매추출 효과 향상에는 부정적 작용을 하는 것으로 생각된다.

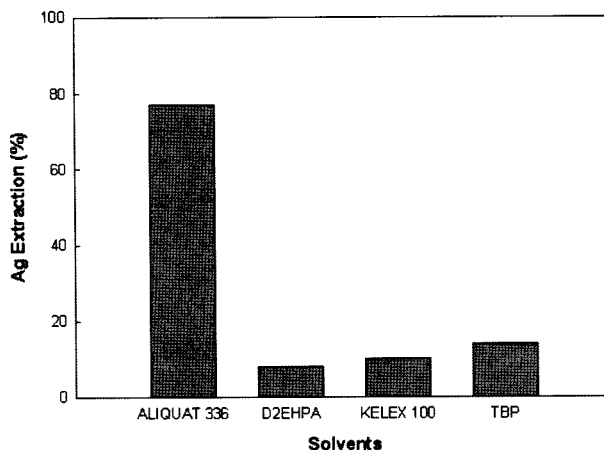


Fig. 4. Effect of solvent type on the extraction efficiency of  $Ag$  enriched photographic wastes (25°C, A/O=1).

위에서 기술한 바와 같이 용매종류에 따른 모의용액 및 실페액(사진폐액, 농축액)의  $Ag$  추출효과 시험 결과 가장 효과적인  $Ag$  추출용매는 ALIQUAT 336이라는 결론을 내릴 수 있었다. 따라서 추후  $Ag$  용매추출 시험에서의 추출용매는 ALIQUAT 336으로 정하여 다양한 변수별 최적의 용매추출 조건을 도출하고자 하였다.

3.3. 용매 농도별 추출

3.3.1. 실페액

Fig. 5는 동일한 조건에서 유기상의 농도 변화만을 설정

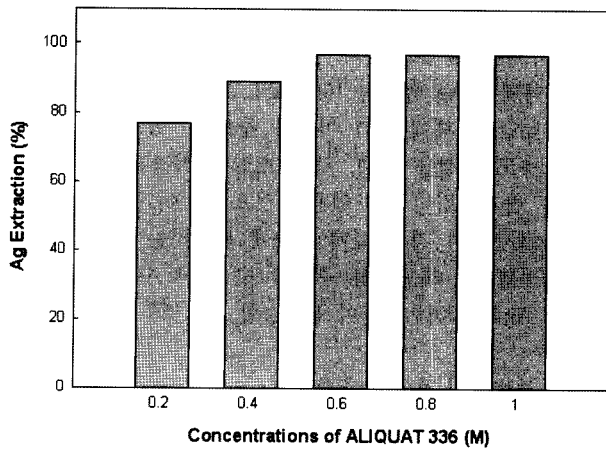


Fig. 5. Effect of various ALIQUAT 336 concentrations on the extraction efficiency of Ag in photographic wastes (30 min extraction, 25°C, A/O=1).

하였을 때의 Ag 추출 결과이다. ALIQUAT 336의 농도가 증가할수록 추출율이 향상되고 있음을 알 수 있다. 0.2 M 일 때 77%, 0.4 M일 때 89% 그리고 0.6 M에서는 97%의 추출율을 보였으며 그 이후에는 농도의 증가에도 추출율은 더 이상의 증가를 보이지 않았다. 따라서 2000~3000 mg/L의 Ag를 함유하고 있는 실패액의 경우 유기상 ALIQUAT 336의 농도를 0.6 M로 하는 것이 적절하다는 결론을 내릴 수 있었다. 추출되지 않은 약 3%의 Ag는 중성분자 형태인 것으로 사료된다.

3.3.2. 농축액

농축액에서의 유기상 농도별 추출효과를 알아본 시험의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 농축액 역시 ALIQUAT 336 농도가 증가함에 따라 추출율이 증가함을 확인할 수 있었다. 그러나 일정 농도 이상에서 최대 추출율을 보인 사진 폐액의 결과와는 달리 설정 최대 농도인 1 M에 이르기까지 계속적인 추출 상승을 보이고 있어 그 이상의 농도로 추출시험을 해야 할 필요성이 대두되었다. 이것은 농축액의 Ag 농도가 사진폐액 보다 높은 것에서 원인을 찾을 수 있다.

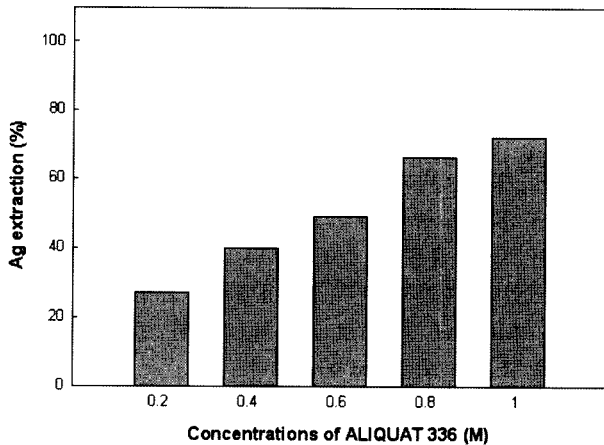


Fig. 6. Effect of various ALIQUAT 336 concentrations on the extraction efficiency of Ag in enriched photographic wastes (30 min extraction, 25°C, A/O=1).

3.4. 용매 농도별 시간에 따른 추출

3.4.1. 실패액

실패액을 시료로 하여 유기상 농도변화와 함께 추출시간 변화에 따른 추출율은 Fig. 7과 같으며 평형 추출율은 0.2 M 77%, 0.4 M 90%, 0.6 M 97% 정도인 것으로 관찰되었다. 실패액의 경우 0.6 M 이상의 농도에서의 결과는 0.6 M과 비슷하여 그래프 상에서는 생략하였다. 이 그림에서 보면 Ag의 추출속도가 빨라 추출반응 시작 후 수분 안에 반응이 거의 평형에 도달하고 있음을 알 수 있으나 안정적인 평형상태에 이르는 것은 대략 30분 후인 것으로 판단된다. 따라서 이후의 ALIQUAT 336에 의한 Ag 추출시 반응 시간은 30분으로 하는 것이 적당하다고 여겨진다.

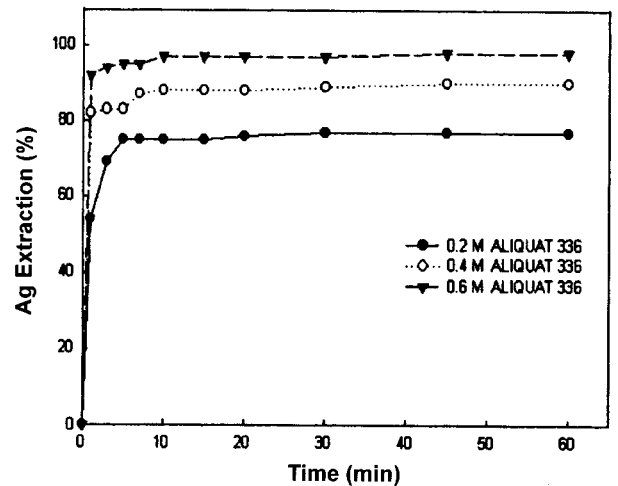


Fig. 7. Effect of time on the extraction efficiency of Ag in photographic wastes at various ALIQUAT 336 concentrations (25°C, A/O=1).

3.4.2. 농축액

ALIQUAT 336 농도별 추출시간에 따른 결과는 Fig. 8과 같다. 농도별로 평형 추출율을 보면 0.2 M에서 28%, 0.4 M 41%, 0.6 M 49%, 0.8 M 67%, 1 M의 경우 72%인 것으로 나타났다. 농도가 낮은 경우에는 차이를 보였지만 농축액을

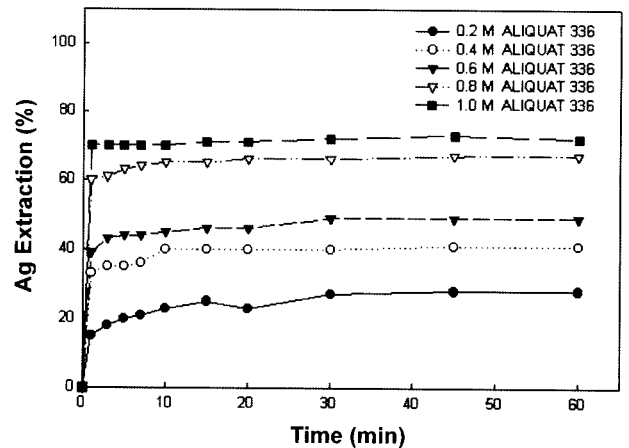


Fig. 8. Effect of time on the extraction efficiency of Ag in enriched photographic wastes at various ALIQUAT 336 concentrations (25°C, A/O=1).

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

#### 4. 결론

대표적인 함은 폐재인 사진폐액으로부터 Ag를 회수하기 위한 용매추출법을 적용한 결과 다음의 결론들을 도출할 수 있었다.

- 1) 본 연구에서 사용한 사진폐액은 2000~3000 mg/L의 Ag가 함유되어 있었으며, 이를 증발 농축하였을 시 Ag 함유량은 7000~8000 mg/L으로 증가하였다.
- 2) 사진폐액의 가장 효과적인 Ag 추출용매는 ALIQUAT 336이며, 이는 구조 속에 있는 chloride에 기인해 양이온 형태의 Ag를 추출하고 폐액 내에서 음의 전하를 갖는 화합물 형태로 존재하는 Ag 또한 추출하기 때문으로 파악되었다.
- 3) ALIQUAT 336의 농도가 증가할수록 추출율이 향상되며, 유기상의 농도를 0.6 M로 하는 것이 적절하였다.
- 4) 사진폐액의 농축과정이 Ag 용매추출 효과 향상에는 부정적 작용을 하는 것으로 관찰되었다.
- 5) ALIQUAT 336 0.6 M에서 평형 추출율은 97%이고, Ag의 추출속도가 빨라 추출반응 시작 후 수분 안에 반응이 평형에 도달하였다.
- 6) ALIQUAT 336에 의한 Ag 추출시 반응시간은 30분으로 하는 것이 타당하다.

#### 사 사

본 연구는 한국환경기술진흥원의 차세대 핵심환경기술개발사업의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

환경부, *공장폐수의 발생과 처리* 2003, p. 198 (2004).  
 Aguilar, J. C., Sanchez-Castellanos, M., Rodriguez, S. M. and Gyves, J., Cd(II) and Pb(II) Extraction and Transport Modeling in SLM and PIM Systems using Kelex 100 as

Carrier, *Journal of Membrane Science*, **190**, pp. 107-118 (2001).  
 Biswas, R. K. and Hayat, M. A., Solvent Extraction of Zirconium(IV) from Chloride Media by D2EHPA in Kerosene, *Hydrometallurgy*, **63**, pp. 149-158 (2002).  
 Hu, H. S., Yang, M. D. and Dang, J., Treatment of Strong Acid Dye Wastewater by Solvent Extraction, *Separation and Purification Technology*, **42**, pp. 129-136 (2005).  
 Keisuke, O., Hiroshi, Y., Emi, M. and Katsutoshi, I., Specific Extraction Behavior of Amide Derivative of Calix[4]arene for Silver(I) and Gold(III) Ions from Highly Acidic Chloride media, *Talanta*, **44**, pp. 1123-1130 (1997).  
 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*, **248**, pp. 1-14 (2005).  
 Maysa, S. S., Uranium Extraction from Gattar Sulfate Leach Liquor using Aliquat-336 in a Liquid Emulsion Membrane Process, *Hydrometallurgy*, **68**, pp. 51-56 (2003).  
 Regnoulf-de-Vains, J. B., Dalbavie, J. O., Lamartine, R. and Fenet, B., Quantitative Solvent Extraction from Neutral Aqueous Nitrate Media of Silver(I) against Lead(II) with a New Calix[4]arene-based Bipyridine Podand, *Tetrahedron Letters*, **42**, pp. 2681-2684 (2001).  
 Wassink, B., Dreisinger, D. and Howard, J., Solvent Extraction Separation of Zinc and Cadmium from Nickel and Cobalt using Aliquat 336, a Strong Base Anion Exchanger, in the Chloride and Thiocyanate Forms, *Hydrometallurgy*, **57**, pp. 235-252 (2000).  
 Yoo, H., Lee, I. T. and Lee, B. G., Influence of Ag and Cu Contaminated Sediments on the Bioaccumulation and Chronic Toxicity to the Clam *Macoma balthica*, *Korean J. Environ. Biol.*, **20**(2), pp. 136-145 (2002).  
 Yoshihiro, K., Jun, U., Shoichi, K. and Yasuyuki, T., Solvent Extraction of Silver Picrate by 3m-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 using Component Equilibrium Constants, *Talanta*, **62**, pp. 701-706 (2004).  
 Zhengshui, H., Xiaopeng, C. W., Debao, W. and Xun, F., Three Phase Extraction Study II TBP-kerosene/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-TiOSO<sub>4</sub> System and the Preparation of Ultrafine Power of TiO<sub>2</sub>, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **155**, pp. 383-393 (1999).