

은의 전해채취 및 전해정련을 통한 사진폐액의 처리에 관한 연구

정원주 · 김동수[†] · 이화영^{*}

이화여자대학교 환경학과

^{*}한국과학기술연구원 나노센터

Studies on the Treatment of Photographic Wastewater by Electrowinning and Electrorefining of Silver

Won-Ju Chung · Dong-Su Kim[†] · Hwa-Young Lee^{*}

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

^{*}Eco-Nano Research Center, KIST

(Received 20 March 2006, Accepted 28 April 2006)

Abstract

The removal characteristics of silver ion from waste photographic solution have been investigated by recovering silver electrochemically. Cyclic voltammetry for synthetic and actual wastewater which containing silver ion was investigated to understand its electrochemical behavior. For both synthetic and actual wastewater, the recovery of silver according to the electrowinning time was observed to be increased as the applied potential was raised. In addition, the applicable potential for the electrowinning of silver was found to be lower for synthetic wastewater compared with actual wastewater. As the temperature was increased, more silver was recovered for both wastewater, which indicated the electrowinning reaction was endothermic. The electrowinned silver was refined electrochemically to increase its purity and the variation of the purity of silver was examined according to the electrorefining potential.

keywords : Electrorefining, Electrowinning, Silver, Waste photographic solution

1. 서론

산업 활동으로 인한 산업의 발달, 생활수준의 향상, 인구의 증가 및 인구의 도시 집중으로 산업폐수의 발생량은 지속적으로 증가하고 있으며 발생되는 폐수의 종류도 더욱 다양해지고 있다. 이에 따라 여러 공정으로부터 발생하는 각종 폐수에 함유된 폐기물의 양은 급격히 증가하고 있는 추세이다(Saeed et al., 2005). 이와 함께 이러한 폐기물에 각종 유용 성분이 포함되어 있는 경우도 많아 이를 적절한 방법으로 회수하여 재사용하는 것은 폐기물 감량에 의한 환경적 효과 뿐 아니라 폐기되는 자원을 재활용하는 면에 있어 경제적 이익 또한 발생시킬 수 있다(Andrade et al., 2005; Hischer et al., 2005; Goto et al., 2005).

폐기물에 함유된 유용 성분들 가운데 Ag는 전기 및 열의 양도체이고, 가공성과 기계적 성질이 좋은 금속재료로서 각종 산업 공정에서 중요한 재료로 사용되고 있는 물질이다(Kim et al., 2005; Bernard et al., 2005). Ag는 주로 귀금속 가공이나 도금업체 등에서 발생하는 폐수, 사진 현상이나 정착 과정에서 발생하는 폐액, 그리고 X-Ray 필름 등에 함유되어 있으며(Chatelut et al., 2000; Grosell et al.,

1999), 또한 전자회로 제조 시 발생하는 페페인트나 폐산화 은전지 등에도 포함되어 있다(Jayaseelan et al., 2005). 이러한 폐기물에 함유된 Ag 가운데 특히 사진필름은 일반적으로 5~15 g/m² 정도의 Ag를 함유하고 있다. 따라서 이의 현상 과정에서 발생하는 폐액에는 상당량의 Ag가 함유되어 있어 이것이 적절히 처리되지 않고 자연계로 방출될 경우 중금속에 의한 환경오염을 초래할 뿐 아니라 경제적 손실이 발생하는 관계로 이로부터 Ag를 회수하는 필요성은 더욱 증대되고 있다(Songkroah et al., 2004; Troupis et al., 2003).

일반적으로 산업공정에서 발생하는 폐수 중 중금속 처리 방법에는 슬러지 침전, 매립, 흡착, 이온교환, 역삼투압법, 전기화학적 방법 등에 의해 처리되고 있다(Chern et al., 2005; Meena et al., 2005; Eom et al., 2005; Szpytkowicz et al., 2005). 이 중 전기화학적 처리법인 전기분해는 다양한 종류의 용수 및 폐수의 외부에서 전기에너지를 가하여 정화시키는 방법으로 그 이론은 오래전에 성립되었다. 전기화학 반응처리법은 전극과 용액의 계면에서 직접 전자수수 반응인 전극반응이 일어남으로써 용수 및 폐수 중의 각종 불순물을 직접 처리하는 방법이다. 이와 같이 전기화학적 환원 반응을 이용한 폐수처리 방법은 화학적 처리법과는 달리 거의 화학약품을 사용하지 않기 때문에 배출수의 2차

[†] To whom correspondence should be addressed.
dongsu@ewha.ac.kr

오염의 위험을 상당히 감소시키며 후처리가 간단하다 (Hunsom et al., 2005; Chen, 2004). 그리고 전기화학적 환원법은 장치의 크기에 비하여 처리효율이 높으며 반응의 제어가 용이하고 기존의 처리법에 비해 처리비용을 감소시키는 이점이 있다(Jeffrey et al., 2000).

이에 본 연구에서는 사진폐액을 대상으로 폐수 처리의 한 과정으로 전기화학적 환원법을 적용하여 사진폐액 속의 유용물질인 Ag를 회수하여 폐액을 처리하는 방안을 검토하였다. 또한 고순도의 Ag를 얻기 위한 전해정련 시험을 하였다. 사진폐액에서 전해채취 시험의 최적조건을 파악하기 위하여 우선 인공폐액을 대상으로 환원시간과 전압변화에 따른 Ag 제거 특성과 온도의 영향을 살펴보고, 실제 사진폐액에 대해서도 전해채취 양상을 관찰하여 비교 검토하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. Cyclic voltammetry

사진폐액의 전해채취에 앞서 합성폐액과 사진폐액의 산화·환원반응의 특성을 조사하기 위하여 Cyclic voltammetry를 수행하였다. 본 연구에서는 Silver Nitrate (AgNO_3)를 증류수에 용해한 합성폐액을 조제하고 폐수처리업체로부터 입수한 실제 사진폐액을 사용하여 비교 분석하였다. Cyclic voltammetry 시험 시 합성폐액은 Ag의 초기 농도를 500, 1000 ppm으로 제조하여 사용하였고 실제 사진폐액은 Ag의 초기농도를 1000 ppm으로 희석하여 사용하였다.

전위주사법의 전위는 -1.0~1.0 V 범위로 하였으며 Cyclic voltammogram은 100 mV/s에서 기록장치에 의해 그려졌다. Cyclic voltammogram은 Potentiostat/Galvanostat 264A로 조절되었으며 three-electrode cell을 사용하였다. 작업전극으로는 Glassy Carbon 전극을 사용하였다. 작업전극의 사용 후에는 표면에 생성된 물질을 실리콘 카바이드(No.1200)로 제거하였으며 0.05 μm alumina powder를 사용하여 polishing하였다. 보조전극으로는 백금전극을 사용하였으며 기준전극으로는 Ag/Ag^+ 전극을 사용하였다.

2.2. 전해채취 반응

2.2.1. 환원시간과 전압의 변화 및 온도의 영향

합성폐액과 사진폐액의 Ag의 초기 농도를 1000 ppm으로 고정하여 전해시간과 전압 변화에 따른 폐액 속의 Ag 제거량을 살펴보았다. 먼저 실험에 사용한 전기분해 반응조 및 전류공급장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응조는 500 mL 용량으로 하였고, 전극은 양극과 음극 모두 1×5 cm 크기의 Stainless Steel 전극을 사용하여 전원공급장치에 연결하였다. 전력공급은 최대전압 20 V, 전류 20 A의 직류전원을 사용하여 전압기를 조절하여 필요한 전류밀도에 따른 전류를 공급하였다. 합성폐액과 사진폐액의 시간에 따른 변화는 두 경우 모두 10초~120분으로 변화하여 Ag의 채취량을 관찰하였다. 또한 전압의 변화는 인공폐액의 경우 1~11 V로 달리하여 관찰하였고, 사진폐액은 전해반응에서의 전압이

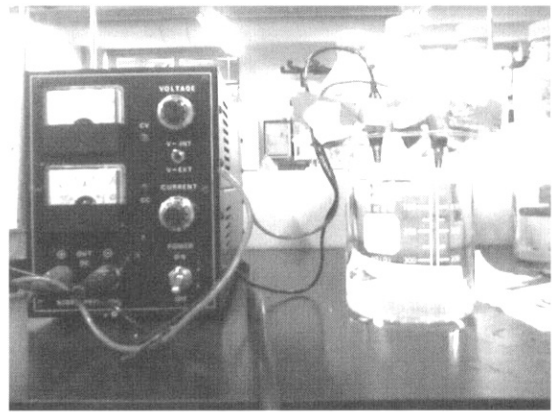


Fig. 1. Photograph of batch silver electro-winning system.

증가할수록 황화 반응에 의한 Ag_2S 전착이 증가하여 Ag 회수율이 낮아지는 영향으로 운용 전압 범위를 2, 4, 7 V 범위에서 시험하였다.

온도의 영향은 합성폐액과 사진폐액 모두 25~45°C에서 살펴보았다. 전해시간은 20분으로 하였으며, 합성폐액의 전압은 5 V로 적용하였고, 사진폐액의 전압은 적정 적용 전압이 1.5~4.5 V임을 고려하여 2, 4 V의 조건에서 적용하였다.

2.2. Ag로 제작한 전극의 전해반응

사진폐액으로 전해채취 된 Ag 분말을 다시 녹여 만든 1×5 cm Ag plate를 폐수처리업체로부터 입수하여 본 전해반응 실험용 양극으로 이용하고 Stainless Steel을 음극으로 하여 전해반응을 관찰하였다. 앞의 전해채취 반응과 동일하게 시간을 10초에서 120분까지 변화시키며 Ag 채취량을 살펴보았다. 적용전압은 2, 3, 4 V로 변화하여 관찰하였다.

2.3. Ag 분말의 성분 분석 및 전해정련

사진폐액을 전해반응 시켜 폐수처리업체에서 입수한 Ag 분말과 그것을 녹여 만든 Ag plate의 조성을 ICP(OPTIMA 4300DV, Perkin-Elmer(USA)) 분석으로 확인하였고, 합성폐액과 사진폐액의 전해반응 시 적용 전압에 따른 그 변화양상을 XRD(X-Ray diffraction Bruker D-8)로 측정하여 분석하였다.

사진폐액에서 1차 전해 채취 시험 후 얻은 Ag 분말과 Ag plate를 양극으로 사용하여 전해액 중에 전해하여 순도가 높은 Ag를 얻고자 하는 전해정련 시험을 시행하였다. 음극은 앞 반응들과 동일하게 Stainless Steel 전극을 사용하였고 전해액으로는 아세트산과 질산은 용액에서 Ag 40~50 g/L 정도가 적당하여, 본 실험에서는 전해액으로 Ag 45 g/L를 첨가하고, 전해조 500 mL 용량에서 전압 2, 4 V에서 시행하여 전해반응을 시험한 후, ICP(OPTIMA 4300 DV, Perkin-Elmer(USA))로 분석하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐액의 전해조건 설정을 위한 Cyclic voltammetry

전기 분석 기술의 하나인 Cyclic Voltammetry는 전기 환

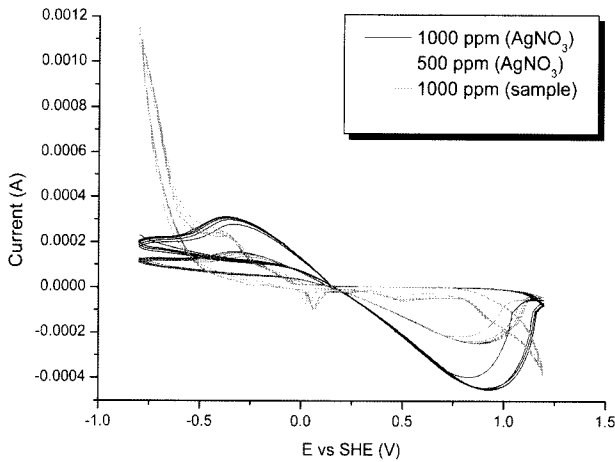
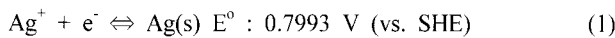


Fig. 2. Voltammograms for synthetic wastewater containing 1000 and 500 ppm of Ag^+ ion and actual wastewater (sample) containing 1000 ppm of Ag^+ ion.

성 화학종의 연구에 있어 가장 용도가 다양하고 유용한 측정 수단으로 전기화학, 무기화학, 유기화학, 생화학의 영역에서 광범위하게 이용된다. 이 기술은 전극의 전압을 선형적으로 변화시키며, 발생하는 전류의 변화를 측정하여 전극 표면에서 화학종의 산화·환원을 분석하는 방법으로 전기화학 반응의 특성을 조사하기 위한 첫 번째 단계로 많이 사용되는 측정법이다. Fig. 2는 1000 ppm, 500 ppm $AgNO_3$ 용액과 실제 사진폐액에서의 Voltammogram을 나타낸 것이다. 주사 전위는 표준수소전극(Standard Hydrogen Electrode)에 대한 전위로 환산한 값이며, 식 (1)에 Ag 이온의 환원 반응과 전극반응에 대한 표준수소전위값을 나타내었다.



합성폐액의 경우 농도가 반으로 줄어들 때 산화·환원 피크가 줄어들었고, 사진폐액의 경우 많은 양의 티오황산과 은 화합물 및 여러 가지 유기성 환원제를 함유하고 있는 것으로 예상한 바, 여러 산화 피크를 확인할 수 있었다.

3.2. 합성폐액으로부터의 Ag 회수

3.2.1. 환원시간과 전압의 변화에 따른 Ag 회수 특성

합성폐액의 전해조에서 전기적 환원에 의한 방법으로 환원시간 및 두 전극간의 전압의 차이를 변화시켜 전해하였다. 반응조는 500 mL 용량으로 전극은 양극과 음극 모두 1×5 cm 크기의 Stainless Steel 전극을 사용하여 전원공급 장치에 연결하였다. 전력공급은 최대전압 20 V, 전류 20 A의 D.C. power supply를 사용하여 전압기를 조절하여 필요한 전류밀도에 따른 전류를 공급하였다.

Fig. 3을 살펴보면 초기 합성폐액의 농도를 1000 ppm으로 하였을 때 전압을 1, 3, 5, 7, 11 V로 달리 한 결과, 각 폐액의 양극 간의 전압이 증가함에 따라 최대 11 V에서 120분 후 채취량이 422.3 mg까지 제거됨을 보였다. 전체적으로 전해처리 시간에 따른 Ag 제거율은 전해시간이 길어지면서 전해효율이 증가하였다. 전해 시 반응의 평형은 전

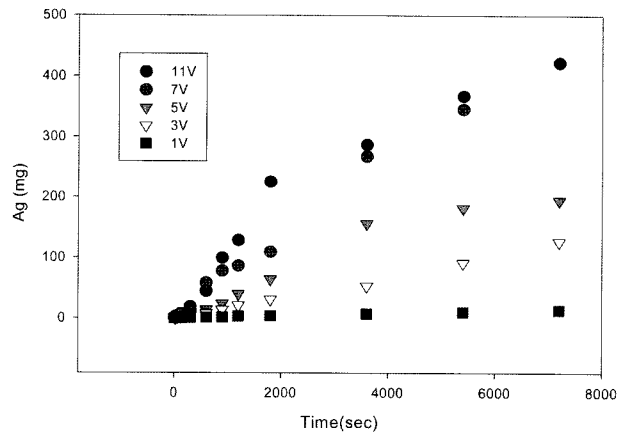


Fig. 3. Time courses of electrowinning of silver at different potentials.

해시간이 90분 정도에서 이루어지며 평형에 도달하는 시간은 전압에 크게 영향을 받지 않는 것으로 관찰되었다. 또한 전압이 높을수록 전해시간에 따른 제거효율이 증가하는 것을 알 수 있는데 이는 전압이 높을수록 전류가 증가하여 실제 반응조에 적용되는 전력량이 많아지기 때문인 것으로 사료된다.

전기화학적 환원에 의한 합성폐액 중 Ag 이온의 제거를 속도론적인 면에서 고찰하여보면 전해 반응의 합성폐액 속 Ag 의 회수가 상온에서 1차반응의 거동을 보임을 알 수 있었다. 즉, Fig. 3에 제시된 시간에 따라 채취된 Ag 양의 변화를 식 (2)를 이용하여 검토한 결과, 각 전압에서의 전해 반응은 아래의 속도식을 따르는 것으로 파악되었다.

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (2)$$

전압에 따른 1차반응식의 속도상수(k)와 r^2 값을 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다.

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

	1 V	3 V	5 V	7 V	11 V
$k(s^{-1})$	3.76×10^{-6}	3.90×10^{-5}	1.58×10^{-4}	2.13×10^{-4}	2.55×10^{-4}
(r^2)	(0.99)	(0.99)	(0.96)	(0.98)	(0.99)

3.2.2. 온도에 따른 Ag 제거 특성

Fig. 4는 온도를 달리하였을 때 전해 환원에 의해 1000 ppm의 농도를 지닌 합성폐액에서 채취된 Ag 의 변화 양상을 관찰한 결과이다. 전 실험 전해조 용량은 500 mL로 동일하게 하고 전해시간은 20분으로 하였으며, 전압은 5 V로 적용하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따라 Ag 이온의 채취된 양이 점차 증가함을 파악할 수 있었는데, 이로부터 온도에 따른 전해 반응이 흡열인 것으로 판단할 수 있다. Stainless Steel을 전극으로 하여 Ag 이온의 전해반응에 미치는 영향을 구체적으로 살펴보기 위하여 Fig. 4의 결과를 열역학적 관점에서 해석해 보았다. 임의의 화학반응에 대한 온도의 영향을 검토하는 방법 중 하나로

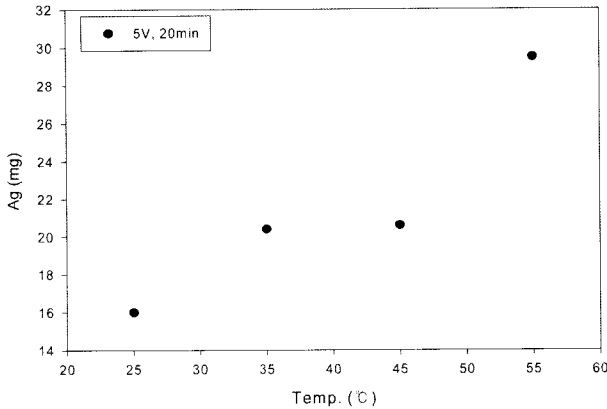


Fig. 4. Variation of the extraction of silver at different temperatures.

서, 먼저 각 온도에 따른 평형상수를 도출한 후 이를 이용하여 열역학적 데이터인 ΔG° , ΔH° , 그리고 ΔS° 를 산출하는 방안을 고려할 수 있다. 온도와 평형상수의 관계를 규정하는 식으로는 일반적인 물리화학적 반응에 대해 다음의 van't Hoff 식을 생각할 수 있다.

$$d \ln K / d T = \Delta H^\circ / RT^2 \quad (3)$$

- K : Equilibrium Constant
- T : Absolute Temperature (K)
- ΔH° : Change of Enthalpy at Standard State (kJ/mol)
- R : Gas Constant (8.314×10^{-3} kJ/mol · K)

이 식에 의하면 특정 반응이 흡열반응이면 $\Delta H^\circ > 0$ 이므로 K가 T에 따라서 증가하고, 발열반응이면 $\Delta H^\circ < 0$ 이므로 K가 T에 따라 감소함을 알 수 있다. 이 때, ΔH° 가 온도에 대하여 독립적이라고 가정하고 위의 식을 T_1 과 T_2 범위에서 적분하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\ln (K_2/K_1) = (\Delta H^\circ/R) \times (T_1^{-1} - T_2^{-1}) \quad (4)$$

물리화학적 반응이 일어나기 위한 구동력은 Gibbs 자유 에너지인데 특정 반응에 따른 Gibbs 자유에너지 변화는 엔탈피와 엔트로피에 의해 표준상태에서 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ 로 표현될 수 있다. 또한 ΔG° 는 평형상태에서 $-RT \ln K$ 와 같으므로 $-RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ 관계식이 성립하고 이를 다시 정리하면 (5)식으로 나타낼 수 있다.

$$\ln K = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R \quad (5)$$

(4) 및 (5)식을 Fig. 4의 결과에 적용하여 추출반응에 따른 ΔG° , ΔH° 및 ΔS° 를 각각 계산할 수 있으며 이를 Table 2에 정리하여 나타내었다. 특정 화학반응이 자발적으로 진행되기 위해서는 ΔG° 가 음의 값을 가져야 하는데 본 반응에서는 ΔG° 가 양의 값을 보이고 있으므로 이는 추출 반응이 비자발적 현상임을 의미한다. 그리고 Table 2를 보면 ΔH° 가 양의 값을 가짐으로 인해 합성폐액에서 Ag 회수를

Table 2. Thermodynamic parameters for reduction of silver ion at different temperatures

Temperature (°C)	K	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)
25	0.0330	8.4515	0.0118	11.9567
35	0.0425	8.0875	0.0126	
45	0.0430	8.3191	0.0114	
55	0.0627	7.5521	0.0134	

위한 전해 반응은 온도의 증가에 따라 그 반응성이 증가하는 흡열반응의 특성을 보이고 있음을 알 수 있다.

3.3. 실제 사진폐액에서 Ag의 전해 채취 반응

3.3.1. 환원시간과 전압 변화의 특성

실제 사진폐액은 현상 및 정착단계별 혹은 발생업소에 따라 조성과 성분이 차이가 나게 되며, 대체로 Ag 함량은 많게는 4~5 gr/L, 적게는 2~3 gr/L 가 함유되어 있는 것으로 나타나고 있다. 그러나 사진폐액 중의 Ag 존재형태는 순수 Ag 이온이 아닌 황화합물 형태, 즉 $Ag(S_2O_3)_2^{-3}$ 와 같은 착화합물로 존재하기 때문에 통상적인 금속의 전기분해와는 다른 특성을 보인다. 이로 인해 전해반응에서의 전압이 증가할수록 황화 반응에 의한 Ag_2S 전착이 증가하여 Ag 회수율이 낮아지는 영향으로 운용전압 범위를 2, 4, 7 V에서 시험하였다. 또한 전해시간은 10초에서 120분까지 적용하였고 합성폐액의 전해반응과 동일한 방법으로 반응조는 500 mL 용량으로 전극은 양극과 음극 모두 1×5 cm 크기의 Stainless Steel을 사용하여 전원공급장치에 연결하였다. 또한 2000~3000 ppm의 Ag를 함유한 실제 사진폐액을 1000 ppm으로 희석하여 사용하였다.

Fig. 5를 보면 전체적으로 전해 처리 시간에 따른 폐액 중 Ag 이온의 제거는 전해시간이 길어지면서 조금씩 증가하는 모습을 보였는데 2, 7 V에서의 전해반응의 경우는 약 30분 후부터는 미소한 증가를 보였다. 또한 7 V일 때 채취된 Ag 양이 시간이 경과함에 따라 4 V로 적용할 때보다 감소함을 보임으로써 실제 사진폐액에서 전해반응의 적용

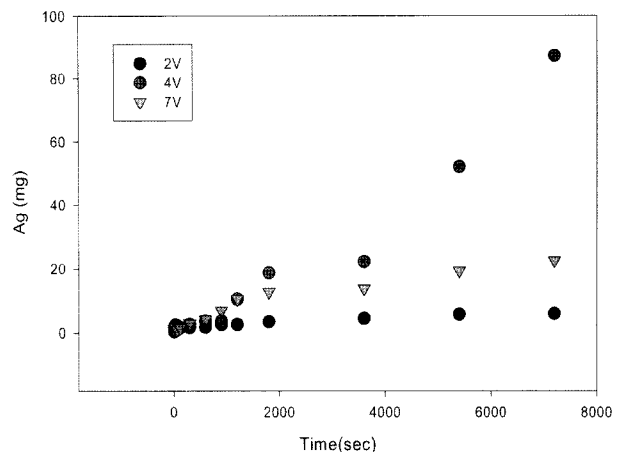


Fig. 5. Changes of the extraction of silver according to the reaction time for actual wastewater at different potentials.

전압범위인 1.5~4.5 V 정도에서 전해 효율을 높일 수 있음을 확인하였다.

전기화학적 환원에 의한 사진폐액 중 Ag의 전해채취 반응을 속도론적인 면에서 해석해보면 그 반응은 1차반응의 거동을 보였다. 1차반응의 속도식[3]에 의해 속도상수(k)와 r^2 값을 구해본 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Rate constants and determination coefficients for 1st order silver electrowinning reaction for actual wastewater at different potentials

	2 V	4 V	7 V
$k(s^{-1})$	1.61×10^{-6}	2.45×10^{-3}	6.23×10^{-6}
(r^2)	(0.98)	(0.97)	(0.99)

3.3.2. 온도별 전해채취 특성

온도를 달리하여 전해 환원에 의해 1000 ppm 농도의 사진폐액에서 Ag의 전해채취 변화 양상을 살펴보았다. 합성 폐액의 경우와 동일하게 20분을 전해시간으로 하였으며, 전압은 사진폐액에서 전해 전압과 시간에 따른 Ag의 전해채취량 변화 양상에서 확인한 바, 적정 적용 전압이 1.5~4.5 V임을 고려하여 2, 4 V의 조건에서 적용하였다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 2 V의 경우 온도가 25°C 4.6 mg에서 55°C 15.7 mg으로 변함에 따라 전해채취 된 Ag의 양이 증가함을 알 수 있었다. 즉 온도의 증가에 따라 사진폐액 속에서 Ag의 채취량이 증가되어 이로부터 온도에 따른 전해 반응이 흡열 반응인 것으로 판단할 수 있다. 또한 4 V의 경우에는 2 V의 경우에서보다 많은 양이 채취되었으며, 온도가 높아짐에 따라 전해조 500 mL 용량에서 25°C 9.7 mg, 55°C 20.2 mg의 Ag가 채취되었다. 2 V 적용 시와 유사하게 4 V에서도 온도의 증가에 따라 Ag 이온의 제거율이 점차 증가하는 것으로 보아 이로부터 온도에 따른 전해 반응이 흡열 반응인 것을 확인할 수 있다.

온도의 영향을 설명하는 방법 중 하나로서, 먼저 Fig. 6과 Fig. 7의 결과를 열역학적 관점에서 해석해 보았다. 먼저 각 온도에 따른 평형상수를 도출하여 식 (3),(4),(5)를 이용하여 ΔG° , ΔH° , ΔS° 를 산출하여 Table 4, 5에 정리하

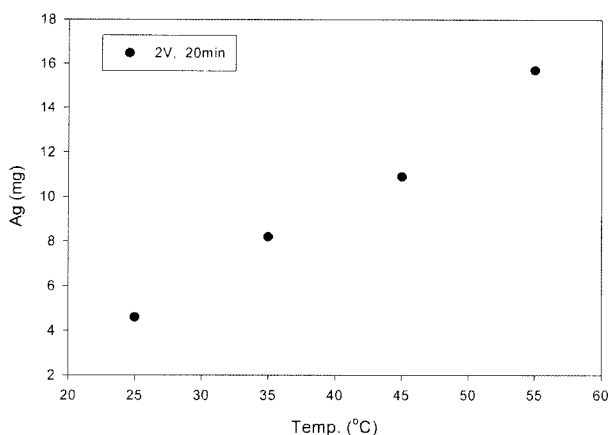


Fig. 6. Change of the extraction of silver according to the temperature for actual wastewater at 2 V.

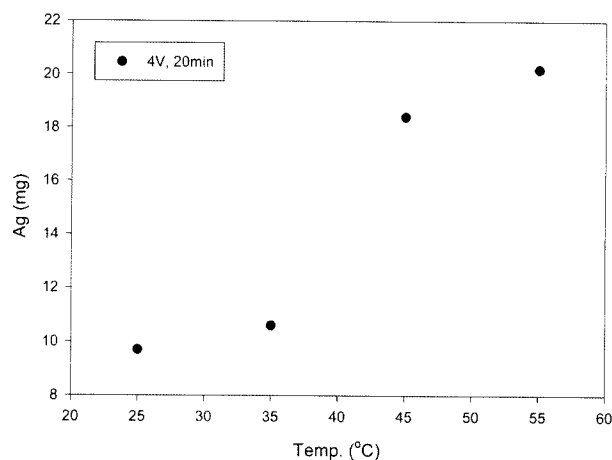


Fig. 7. Change of the extraction of silver according to the temperature for actual wastewater at 4 V.

Table 4. Thermodynamic parameters for reduction of silver ion at different temperatures at 2 V

Temperature (°C)	K	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)
25	0.0093	11.5893	0.0470	25.5948
35	0.0167	10.4792	0.0491	
45	0.0223	10.0551	0.0489	
55	0.0324	9.3525	0.0495	

Table 5. Thermodynamic parameters for reduction of silver ion at different temperatures at 4 V

Temperature (°C)	K	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)
25	0.0198	9.7173	0.0245	17.0097
35	0.0217	9.8086	0.0234	
45	0.0382	8.6319	0.0263	
55	0.0421	8.6383	0.0255	

여 나타내었다.

먼저 사진폐액의 2 V 적용 시 온도의 영향을 나타내는 Table 4의 결과에 따르면 실험결과를 바탕으로 도출한 평형상수 K 값은 25°C에서 0.0093이고 온도가 증가함에 따라 그 값이 점차 증가하여 55°C에서는 0.0324 정도의 값을 나타내었다. 또한 Table 5의 4 V 적용 시에는 25°C 0.0198에서 55°C 0.0421 정도로 증가하였다. 특히 화학반응이 자발적으로 진행되기 위해서는 ΔG° 가 음의 값을 가져야 하는데 본 반응에서 두 경우 모두 각 온도에서 작지만 ΔG° 의 값이 양의 값을 보이고 있으며 이는 사진폐액의 전기화학적 환원 반응이 열역학적으로 자발적 현상이 아님을 의미한다. 따라서 전극에서 사진폐액 중 Ag 이온의 환원은 확산 등에 의한 물리적인 작용과 환원이라는 화학적인 반응이 동시에 일어나는 것으로 간주된다. Table 4와 5를 보면 ΔH° 가 양의 값을 가짐으로 인해 전극에서 Ag 이온이 환원되는 반응은 온도의 증가에 따라 반응성이 증가하는 흡열반응의 특성을 보이고 있음을 알 수 있다.

3.4. 전해 채취 Ag로 제작된 Ag 전극의 전해반응

폐수처리업체에서 사진폐액으로 전해채취된 Ag 분말과 이를 다시 녹여 만든 1×5 cm Ag plate를 입수하여 본 전해반응 실험에서 양극으로 이용하고 Stainless Steel을 음극으로 한 전해반응을 살펴보았다. Fig. 8은 전해 시간과 전압의 변화에 따른 사진폐액에서의 Ag의 전해채취 반응을 나타낸 것이다. 적용 전압별로 보았을 때 양극으로 Stainless Steel 전극을 사용하였을 때보다 적은 양이 채취됨을 알 수 있었다. 또한 전해 시간이 90분일 경우 채취량이 최대 값을 보였고 120분의 경우에는 오히려 채취된 양이 줄어드는 양상을 확인할 수 있었다. 그리고 전해 90분일 때의 반응을 보면 적용 전압이 2 V일 때 가장 많은 양의 Ag가 채취됨을 확인할 수 있었다.

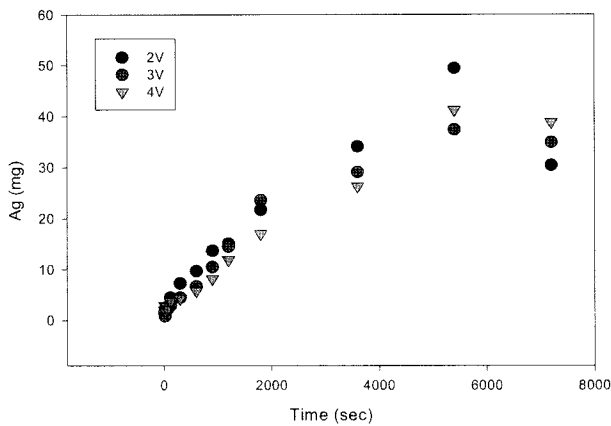


Fig. 8. Variations of the extraction of silver with time for refined silver anode at different potentials.

3.5. Ag 분말의 성분 분석

폐수처리업체에서 사진폐액의 전해반응으로 회수된 Ag 분말과 이를 녹여 만든 Ag plate의 조성을 ICP로 분석하여 Ag 및 다른 금속의 함량을 확인하였다. 또한 합성폐액과 사진폐액의 전해반응 시 적용 전압에 따른 반응의 변화양상을 XRD로 측정하여 관찰하였다. 먼저 사진폐액을 전기분해하여 채취된 Ag 분말과 Ag plate의 정성 및 정량 분석의 ICP 결과는 Table 6과 같다.

그리고 AgNO₃로 조제된 합성폐액의 경우 2시간을 전해 시간으로 하고 7V를 적용 전압으로 전해 채취하여 얻어진 Ag 분말의 XRD 측정결과를 Fig. 9에 나타내었다. AgNO₃로 조제한 합성폐액의 XRD의 스펙트럼은 2θ = 38.3에서 Ag-3C의 주 피크가 나타나고 2θ = 44.4, 64.7, 77.7 등에서 잔 피크가 나타나는 것으로 관찰되었다.

Table 6. Content of elements in samples (ppm)

Sample	Ag	Na	Mg	K	Ca	Al
Ag powder	957587.1	336.1	nd	140.5	nd	86.6
Ag plate	978960.6	nd	nd	nd	nd	nd
Sample	Fe	S	Cu	Si	B	
Ag powder	111.1	4310.7	59.9	64.7	nd	
Ag plate	58.3	nd	3340.4	nd	nd	

· Nd (Na, Mg, K, Ca, Al, S, Si, B <30 ppm, K, S, B <100 ppm)

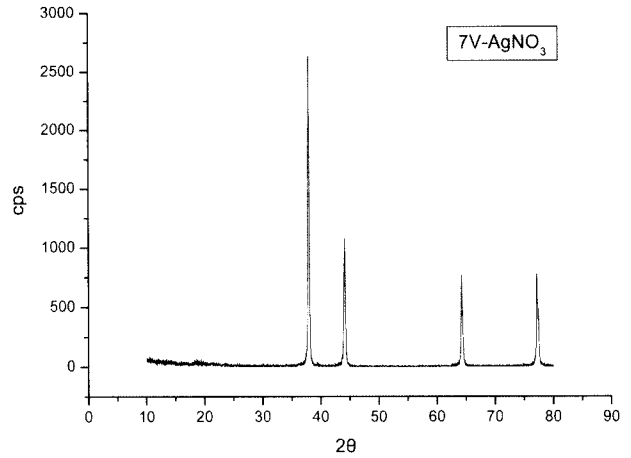


Fig. 9. XRD analyses of extracted silver for synthetic wastewater at different potentials.

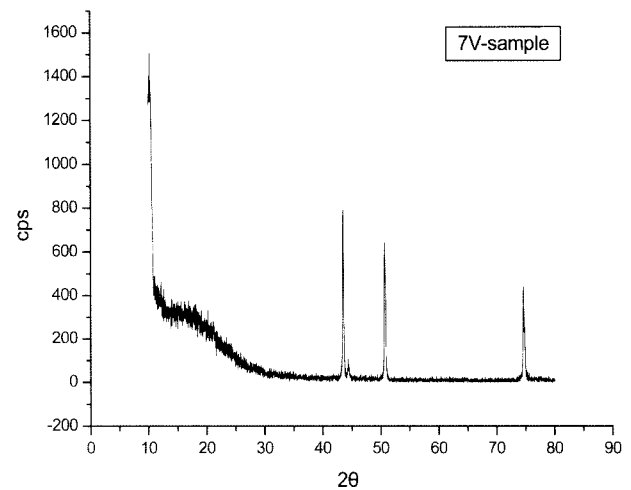


Fig. 10. XRD analysis of extracted silver for actual wastewater.

Fig. 10은 사진폐액을 7 V의 전압으로 2시간 전해 반응 후 생성된 Ag 분말의 XRD 조성분석 결과이다. XRD 분석에서 주 피크는 2θ = 43.5에서 나타났고, 이 피크는 Ag-3C 피크와 유사하나 사진폐액은 순수 Ag 상태로 존재하지 않는 티오황산과 은 화합물 및 여러 가지 유기성 환원제를 함유하고 있어 주 피크의 성분을 확인하기에는 어려움이 있었다.

3.6. 전해정련 시험

사진폐액을 이용하여 전기화학적 환원 반응으로 채취된 물질은 앞의 Table 6의 ICP 분석 결과에서 본 바와 같이 Ag를 비롯한 다양한 불순물을 포함하고 있다. 고순도의 금

속을 얻기 위한 방법으로 사용되는 전해정련 시험을 통해 사진폐액에서 1차 전해채취 시험 후 얻은 Ag 분말과 Ag plate를 양극으로 사용하여 전해액 중에 전해하여 순도가 높은 Ag를 얻고자 하는 시험을 시행하였다. 음극은 앞 반응들과 동일하게 Stainless Steel 전극을 사용하였고 전해액으로는 아세트산과 질산은 혼합 용액을 사용하여 Ag 40~50 g/L 정도가 전해액으로 적당하여, 본 실험에서는 전해액에서 Ag 45 g/L을 첨가하고, 전해조는 500 mL 용량에서 전압 2, 4 V에서 시행하였다. Ag 분말과 Ag plate를 각각 양극으로 하고 사진 폐액의 적정 전압으로 판단된 2, 4 V에서 전해정련 시 음극에서 채취된 Ag의 양을 Fig. 11에서 확인하였으며 이 전해정련 반응 후 음극으로 석출된 Ag 분말의 사진을 Fig. 12에 나타내었다. 고순도 Ag 분말을

얻기 위한 전해 정련 시험 후 생성된 분말을 ICP로 분석하고 그 조성을 확인하여 Table 7에 제시하였다. 전해정련 시험 결과, 2 V의 전압으로 시험 시에는 양극으로 Ag plate를 사용하였을 때 채취된 Ag의 순도가 더 높음을 보였고 4 V 적용 시에는 Ag 분말을 양극으로 사용하여 시험 시 2 V의 경우보다 고순도의 Ag가 채취되는 것으로 검토되었다.

4. 결론

Ag 함량이 높은 사진폐액을 대상으로 전기화학적 환원법을 적용하여 검토한 결과 다음의 결론을 도출하였다.

- 1) Cyclic Voltammetry를 폐액에 적용 시, 합성폐액의 경우 1000 ppm에서 500 ppm으로 농도가 반으로 줄어들 때 산화·환원 피크가 줄어들었음을 확인할 수 있었다.
- 2) 합성폐액의 전해채취 반응으로 인한 Ag 회수 시험 시 전압이 높을수록 전해시간 경과에 따라 11 V에서 120분 후 422.3 mg이 제거됨을 보였다. 이는 전압이 높을수록 전류가 증가하여 실제 반응조에 적용되는 전력량이 많아지기 때문인 것으로 사료된다.
- 3) 사진폐액의 경우에서도 전해시간이 길어지면서 4 V 적용 시 120분 후 채취량이 87.2 mg으로 증가하는 모습을 보였다. 사진폐액에서는 전해반응의 적정 전압범위가 1.5~4.5 V에서 효율을 높일 수 있음을 확인하였다.
- 4) 합성폐액과 사진폐액의 전해반응에서 25~55°C로 증가함에 따라 그 반응성이 증가하는 흡열반응의 특성을 보였다.
- 4) 사진폐액의 전해정련 시험 시, 2 V로 적용 시에는 양극으로 Ag plate를 사용하였을 때 채취물의 순도가 더 높음을 보였고, 4 V 적용 시에는 Ag 분말을 양극으로 사용하여 시험 시 2 V의 경우보다 고순도로 채취됨을 확인하였다.

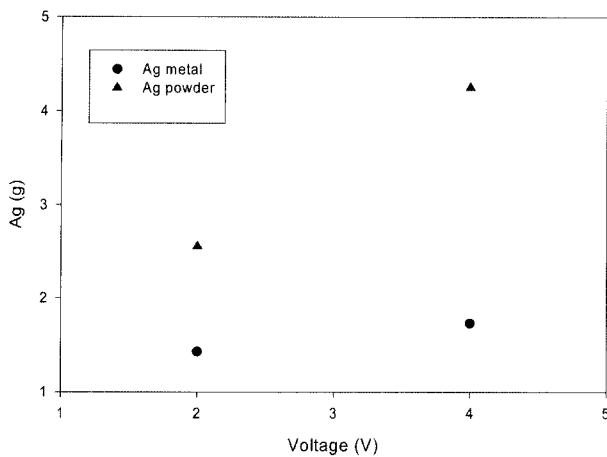


Fig. 11. Variations of the electrorefining of silver with potential for different types of anode.

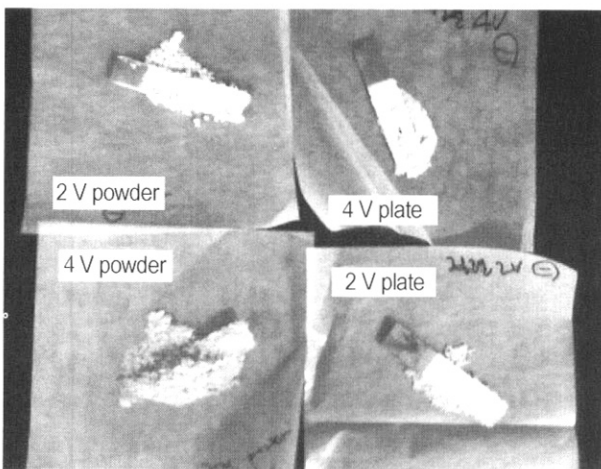


Fig. 12. Photograph of the electrorefined silver.

사 사

본 연구는 환경기술개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

Andrade, L. H., Vitta, P. B. D., Utsunomiya, R. S., Schoenlein-Crusius, I. H., Porto, A. L. M. and Comasseto, J. V., Bio-recycling of Hexanes from Laboratory Waste Mixtures of Hexanes and Ethyl Acetate by Ester Biotransformation: A Green Alternative Process, *Appl.*

Table 7. Content of elements in samples (ppm)

Sample	Ag	Fe	Cu	S	Al	Si	Na	K
2 V plate	1005140.48	nd	31.1	nd	nd	nd	nd	nd
4 V plate	1007197.93	nd	33.1	nd	nd	nd	nd	nd
2 V powder	1002809.73	nd	22.3	nd	nd	nd	nd	nd
4 V powder	1009394.73	nd	24.3	nd	nd	nd	nd	nd

· Nd (Fe, S, Al, Si, Na, K < 30 ppm)

- Catalysis*, **59**, pp. 197-203 (2005).
- Bernard, M. C., Dauvergne, E., Evesque, M., Keddou, M. and Takenouti, H., Reduction of Silver Tarnishing and Protection against Subsequent Corrosion, *Corrosion Science*, **47**, pp. 663-679 (2005).
- Chatelut, M., Gobert, E. and Vittori, O., Silver Electrowinning from Photographic Fixing Solutions using Zirconium Cathode, *Hydrometallurgy*, **54**, pp. 79-90 (2000).
- Chen, G., Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment, *Separation and Purification Technology*, **38**, pp. 11-41 (2004).
- Chern, J. M., Lee, I. H. and Wang, Y. J., Extraction Kinetics of Heavy Metal-Containing Sludge, *Journal of Hazardous Materials B*, **123**, pp. 112-119 (2005).
- Eom, T. H., Lee, C. H., Kim, J. H. and Lee, C. H., Development of an Ion Exchange System for Plating Wastewater Treatment, *Desalination*, **180**, pp. 163-172 (2005).
- Goto, N., Tabata, T., Fujie, K. and Usui, T., Creation of Recycling-based Society Optimised on Regional Material and Energy Flow, *Energy*, **30**, pp. 1259-1270 (2005).
- Grosell, M., De Boeck, G., Johannsson, O. and Wood, C. M., The Effects of Silver on Intestinal Ion and Acid-base Regulation in the Marine Teleost Fish, *Parophrys vetulus*, *Comparative Biochemistry and Physiology Part C*, **124**, pp. 259-270 (1999).
- Hischier, R., Wager, P. and Gauglhofer, J., Does WEEE Recycling Make Sense from an Environmental Perspective? The Environmental Impacts of the Swiss Take-back and Recycling Systems for Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE), *Environ. Impact Assessment Review*, **25**, pp. 525-539 (2005).
- Hunsom, H., Pruksathorn, K., Damronglerd, S., Vergnes, H. and Duverneuil, P., Electrochemical Treatment of Heavy Metals (Cu²⁺, Cr⁶⁺, Ni²⁺) from Industrial Effluent and Modeling of Copper Reduction, *Water Research*, **39**, pp. 610-616 (2005).
- Jayaseelan, S., Muralidharan, P., Venkateswarlu, M. and Satyanarayana, N., Transport and Solid State Battery Characteristic Studies of Silver Based Super Ion Conducting Glasses, *Materials Science and Engineering B*, **119**, pp. 136-143 (2005).
- Jeffrey, M. I., Choo, W. L. and Breuer, P. L., The Effect of Additives and Impurities on the Cobalt Electrowinning Process, *Minerals Engineering*, **13**, pp. 1231-1241 (2000).
- Kim, K. D., Choi, K. Y. and Kim, H. T., Experimental Optimization of the Formation of Silver Dendritic Particles by Electrochemical Technique, *Scripta Materialia*, **53**, pp. 571-575 (2005).
- Meena, A. K., Mishra, G. K., Rai, P. K., Rajagopal, C. and Nagar, P. N., Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions using Carbons Aerogel as an Adsorbent, *Journal of Hazardous Materials B*, **122**, pp. 161-170 (2005).
- Saeed, A., Akhter, M. W. and Iqbal, M., Removal and Recovery of Heavy Metals from Aqueous Solution using Papaya Wood as a New Biosorbent, *Separation and Purification Technology*, **45**, pp. 25-31 (2005).
- Songkroah, C., Nakbanpote, W. and Thiravetyan, P., Recovery of Silver-thiosulphate Complexes with Chitin, *Process Biochemistry*, **39**, pp. 1553-1559 (2004).
- Szyrkowicz, L., Ricci, F., Montemor, M. F. and Souto, R. M., Characterization of the Catalytic Films Formed on Stainless Steel Anodes Employed for the Electrochemical Treatment of Cuprocyanide Wastewater, *Journal of Hazardous Materials B*, **119**, pp. 145-152 (2005).
- Troupis, A., Hiskia, A. and Papaconstantinou, E., Photocatalytic Reduction-recovery of Silver using Polyoxometalates, *Applied Catalysis*, **42**, pp. 305-315 (2003).