

## 實際 寫眞廢液의 循環 電解採取 工程에 의한 銀의 還元 特性†

鄭媛朱 · \*金東秀

梨花女子大學校 環境學科

### Silver recovery from photographic wastewater by electrowinning process with electrolyte recirculation†

Won-Ju Chung and \*Dong-Su Kim

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

#### 요 약

실제 사진폐액에서 은의 회수를 위한 연속순환식 환원 공정을 적용하여 전해시간 및 두 전극간의 전압 차, 농도에 따른 영향을 검토하였다. 회석된 사진폐액에서의 은의 전해효율은 적용전압이 증가하면서 효율이 증가하다가 6V 정도에서 최고의 효율을 보였다. 그러나 그 이상 전압이 증가할수록 은의 회수율은 낮아지는 경향을 보였다. 회석되지 않은 원 사진폐액의 경우에는 실험조건 하, 전해반응 시 적용 전압이 낮아질수록 효율을 높일 수 있음을 확인하였다.

주제어 : 연속순환식 공정, 은, 사진폐액

#### Abstract

In the continuous flow reductive treatment for recovery of silver from actual photographic wastewater, the effects of electrolysis time, applied potential, and the concentration of silver ion on the process have been examined. The efficiency of silver recovery for diluted photographic wastewater was increased with applied potential and reached its maximum at 6 V. However, the recovery of silver was shown to be decreased with potential above this. When the wastewater was undiluted, the efficiency of silver recovery was observed to rise as the applied potential became lower under the experimental conditions.

Key words : Continuous flow process, Silver, Photographic wastewater

#### 1. 서 론

산업 활동으로 인한 산업의 발달, 생활수준의 향상, 인구의 증가 및 인구의 도시 집중으로 산업폐수의 발생량은 지속적으로 증가하고 있으며 발생하는 폐수의 종류도 더욱 다양해지고 있다. 이에 따라 여러 공정으로부터 발생하는 각종 폐수에 함유된 폐기물의 양은 급격히 증가하고 있는 추세이다<sup>1)</sup>. 이러한 산업폐수가 자연 생태계로 직접 유출되게 되면 생태계를 파괴시키는 것은 물론 인간의 생활환경을 제약한다는 사실은 자명하다. 또한 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<sup>2)</sup>.

폐기물에 함유된 유용 성분들 가운데 은은 각종 산업 공정에서 중요한 재료로 사용되고 있는 물질로서<sup>3)</sup>, 주로 귀금속 가공이나 도금업체 등에서 발생하는 폐수, 사진 현상이나 정착 과정에서 발생하는 폐액, 그리고 X-Ray 필름 등에 함유되어 있다<sup>4)</sup>. 이러한 폐기물에 함유된 은 가운데 특히 사진필름은 일반적으로 5~15 g/m<sup>2</sup> 정도의 은을 함유하고 있어, 이것이 적절히 처리되지 않고 자연계로 방출될 경우 중금속에 의한 환경오염을 초래할 뿐 아니라 경제적 손실이 발생하는 관계로 이로부터

† 2006년 11월 28일 접수, 2007년 1월 12일 수리

\*E-mail: dongsu@ewha.ac.kr

터 은을 회수하는 필요성은 더욱 증대되고 있다<sup>5)</sup>.

현재까지 사진폐액으로부터 은의 제거 및 회수방법으로는 화학침전, 이온교환, 금속치환 또는 전기분해 등의 방법이 있다<sup>6,7)</sup>. 그 중 전기분해법은 유기성 및 무기성 물질을 함유한 폐액을 전기화학적 방법으로 전기분해 반응을 일으켜 폐액을 정화하는 방법으로, 장치의 크기에 비해 그 처리능력이 크고 반응의 제어가 용이하다는 특징을 가지고 있다. 따라서 전기화학적 처리법은 다른 방법들에 비하여 장치도 간단하고 취급하기가 용이하여 은을 재활용하기 쉬운 이점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 전기적 환원을 이용한 폐수처리에 있어 연속순환식 공정을 적용하여 실제 사진폐액 속의 유용물질인 은을 회수하는 방안을 검토하고자 하였다. 실제 사진폐액의 경우에는 은의 존재 형태가 대부분 수소는 이온이 아닌 황화합물 형태, 즉  $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ 와 같은 착화합물로 존재한다. 이에 thiosulfate 용액에서 유기금속의 회수에 관한 연구가 많이 이루어지고 있는데, 본 연구에서는 앞서 연구한 인공 사진폐액에서의 전해채취법의 여러 변수들의 효율을 감안하여 환원시간 및 두 전극간의 전압 차, 그리고 농도에 따른 영향을 검토하였다. 본 연구에서 파악된 결과들은 사진폐액에 함유된 은의 처리 및 회수 공정에 의미 있는 자료로 활용될 것으로 기대되며 폐기물의 재활용과 더불어 환경오염의 부하를 감소하는데 있어서 기초 자료로 이용될 수 있을 것으로 사료된다.

## 2. 시료 및 실험방법

폐수처리업체로부터 입수한 실제 사진폐액에서의 연속적인 처리는 실제적으로 전압을 조절하여 전기화학적

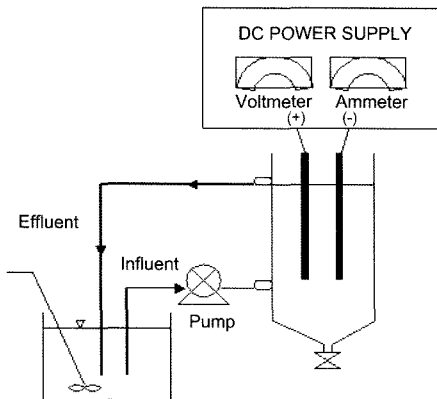


Fig. 1. Schematic diagram of continuous electrolysis system.

환원방법을 적용하였으며 실험 장치는 Fig. 1에 나타나 있다. 실험 장치는 폐수가 담긴 수조, 연동펌프, 전해환원 반응조, 전원공급장치 등으로 구성되어 있다. 적용한 전극은 양극, 음극 모두 Stainless Steel 전극을 사용하였으며, 처리 대상 폐수의 양은 500 mL이고 전해환원 반응조의 전체 용량은 260 mL로 하였다.

농도에 따른 제거효율을 살펴보기 위하여 실제 사진폐액(약 5543 mg/L)을 사용하여 100, 1000, 3000 mg/L의 농도로 희석하여 제거 양상을 살펴보았다. 시간에 따른 영향은 전해시간을 30초~90분 정도로 하였으며, 유량은 같은 조건(15 mL/min) 하에서 전해반응 전후의 음극에서의 중량의 차를 화학천칭으로 측정하여 수중 은 이온의 제거효율을 평가하였다.

은이 다량 함유된 실제 사진폐액의 전기화학적 환원 반응에 의해 처리 후, 음극에서 환원된 은 분말의 표면을 관찰하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscopy, JEOL, JSM-5400)을 측정하였다. 또한 은 분말의 성분 및 구조에 대한 정성적 정보를 파악하기 위하여 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer, JEOL, JXA-8900R) 및 XRD(X-Ray Diffractometer, Rigaku Model SWXD Series)로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 전압 및 농도에 따른 은 제거 특성

전기적 환원 방법에 의한 폐수처리에 있어서 연속순환식 공정을 적용하였을 때 환원시간 및 두 전극간의 전압차이를 변화시켜 사진폐액의 농도에 따른 전해제거

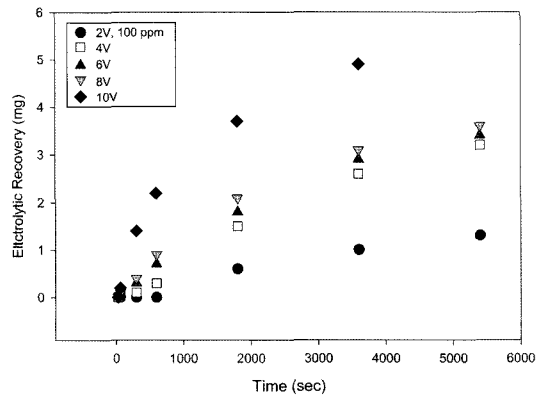


Fig. 2. Variations of the electrolyzed amount of silver from actual photographic wastewater with electrolysis time for different applied potentials (initial conc.; 100 mg/L, flow rate 15 mL/min).

을 검토하였다. 사진폐액은 현상 및 정착단계별 혹은 발생업소별로 때에 따라 조성과 성분이 차이가 나게 되며, 본 연구에서 사용된 사진폐액에는 약 5.5 g/L의 다량의 은을 비롯하여 나트륨, 칼륨, 알루미늄 및 여러 금속 성분들이 함유되어 있는 것으로 조사되었다.

Fig. 2를 살펴보면 초기 은의 농도를 100 mg/L로 하였을 때 전압을 2, 4, 6, 8, 10V로 달리 한 결과, 은 함유 폐액의 전해반응 시 양극간의 전압이 증가함에 따라 제거효율이 점차 증가하는 것을 알 수 있었다. 적용한 전압이 증가함에 따라 제거효율이 증가하여 환원 시간이 60분일 때 2V는 약 1.0 mg, 10V에서는 약 4.9 mg이 채취됨을 확인하였다.

또한 초기 은의 농도가 1000, 그리고 3000 mg/L일

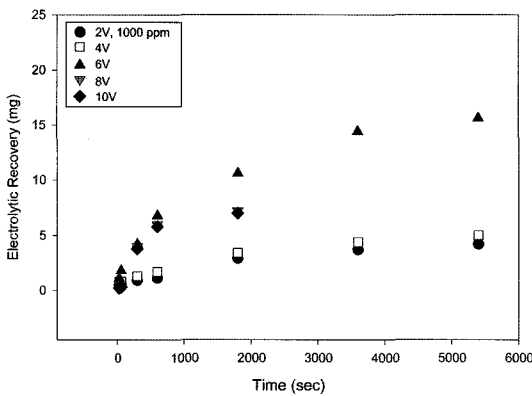


Fig. 3. Variations of the electrolyzed amount of silver from actual photographic wastewater with electrolysis time for different applied potentials (initial conc.; 1000 mg/L, flow rate 15 mL/min).

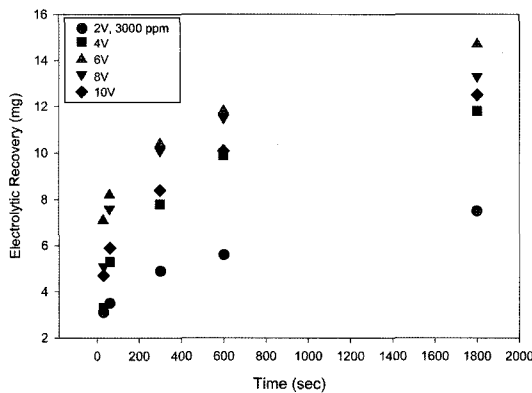
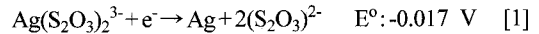


Fig. 4. Variations of the electrolyzed amount of silver from actual photographic wastewater with electrolysis time for different applied potentials (initial conc.; 3000 mg/L, flow rate 15 mL/min).

때의 전해양상을 보면(Fig. 3 및 Fig. 4), 전체적으로 전해 처리 시간에 따른 폐액 중 은 이온의 제거는 전해 시간이 길어지면서 조금씩 증가하는 모습을 보였다. 또한, 8, 10 V 적용 시, 채취된 정도가 시간이 경과함에 따라 6 V로 적용할 때보다 감소함을 보임으로써 실제 사진폐액에서 전해반응의 적용 전압이 약 6 V 이하에서 전해 효율을 높일 수 있음을 확인하였다. 사진폐액 중의 은(Ag)의 존재형태는 대부분 순수 은 이온이 아닌 황화합물 형태, 즉  $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$  과 같은 착화합물로 존재하기 때문에 통상적인 금속의 전해 환원 반응과는 다른 특성을 보였다. 이는 고농도의 유기 및 무기 약제를 포함하고 있는 사진폐수의 경우에는 전압이 증가할수록 반응조에서 물 분해가 진행되면서 이에 전력을 소모하여, 전해채취 효율이 낮아지는 경향을 보이는 것으로 판단되었다.

그리고, 고농도의 은을 함유하고 있는 원 사진폐액으로 전해양상을 살펴본 결과는 조금 다른 양상을 나타내었다(Fig. 5). 10 V에서 10분 전해 후 12.5 mg이 채취됨을 보았고, 2 V에서 15분 반응 후에는 22.3 mg 채취됨을 확인하였다.

또한, 전기화학적 환원에 의한 사진폐액 중 은 이온의 환원 반응과 전극반응에 대한 표준수소전위값을 [1] 식에 나타내었다.



또한 이 반응을 속도론적인 면에서 고찰하여보면 전해 반응의 사진폐액 속 은의 회수가 상온에서 2차반응의 거동을 보임을 알 수 있었다. 즉, Fig. 2-Fig. 5에

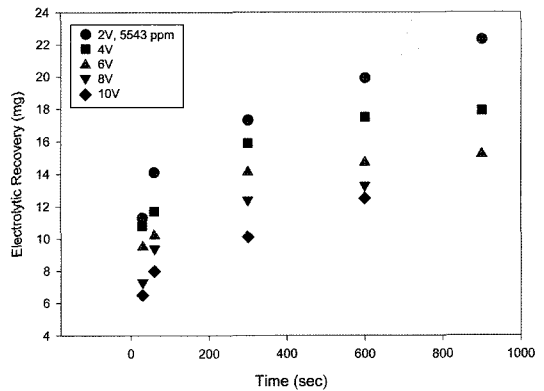


Fig. 5. Variations of the electrolyzed amount of silver from actual photographic wastewater with electrolysis time for different applied potentials (initial conc.; 5543 mg/L, flow rate 15 mL/min).

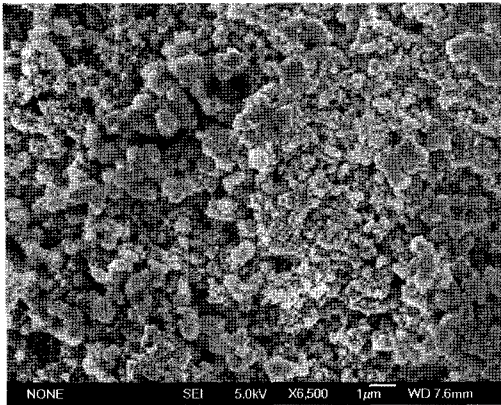
**Table 1.** Rate constants and determination coefficients for 2nd order silver electrowinning reaction at different potentials

	100 mg/L (8 V)	1000 mg/L (6 V)	3000 mg/L (8 V)	5543 mg/L (4 V)
$k(s^{-1})$	$1 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-8}$	$2 \times 10^{-9}$	$8 \times 10^{-10}$
$r^2$	(0.95)	(0.92)	(0.84)	(0.92)

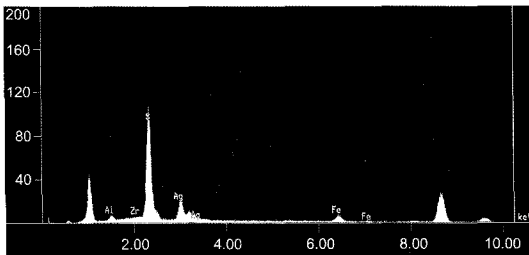
제시된 시간에 따라 채취된 은의 양 변화를 식 [2]을 이용하여 검토한 결과, 각 농도에서의 전해반응은 아래의 속도식을 따르는 것으로 파악되었다.

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + kt \tag{2}$$

A는 t시간의 전해 반응 후 폐액 중 남아있는 은의 농도이며, A<sub>0</sub>는 초기 폐액 중의 은의 농도, t는 전해 시간을 의미한다. 또한 각 농도에서 적용 전압에 따른 2차반응식의 속도상수(k)와 r<sup>2</sup> 값을 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다.



**Fig. 6.** SEM morphology of the electrolyzed silver from actual wastewater.



**Fig. 7.** EPMA results of the electrolyzed silver from actual wastewater.

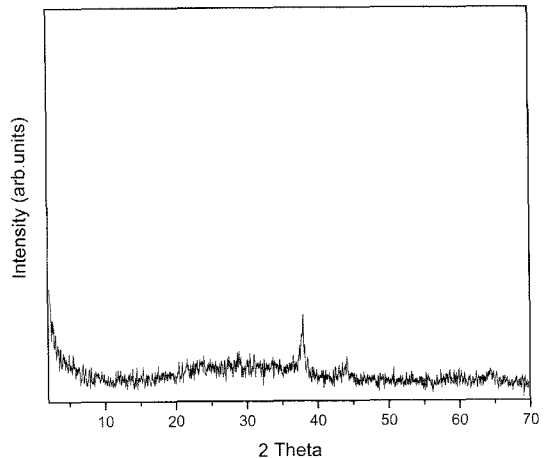
**3.2. 음극에서 채취된 분말의 성분 및 표면분석**

실제 사진폐액을 이용한 연속순환식 전해채취 반응에서 음극 표면에 환원되어 생성되는 물질은 앞서 연구된 인공 사진폐액의 수지상 결정모양과는 달리 여러 불순물들을 많이 포함하고 있는 바, 결정형태 또한 뚜렷하지 않은 모습으로 성장하는 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 6).

또한 은이 다량 함유된 사진폐액을 순환식 공정에서 처리한 후 음극에서 생성된 분말을 회수하여 건조시킨 분말의 조성변화 양상을 EPMA 및 XRD로 측정하여 관찰하였다. Fig. 7와 8은 사진폐액 속 은의 초기 농도 1000 mg/L, 적용전압 4V에서 전해반응 후, EPMA와 XRD 분석결과이다. Fig. 7의 EPMA 분석결과 사진폐액의 전해 반응 후 채취된 물질에는 은을 비롯하여 황, 철, 알루미늄 등의 여러 성분이 포함되어 있음을 확인하였다. XRD 분석결과, Fig. 8에서 보듯이 사진폐액의 경우에는 뚜렷한 주 피크가 보이지 않았고, 은(Ag)의 주 피크인 2theta=38.3과 피크가 유사하나, 사진폐액 속 은은 순수 Ag 상태로 존재하지 않는 티오황산과 은 화합물 및 여러 유기성 환원제를 함유하고 있어 주 피크의 성분을 확인하기에는 어려움이 있었다.

**4. 결 론**

1) 회분순환식 공정에 의한 실제 사진폐액의 전기화학적 처리에 있어 회석된 사진폐액에서는 적용한 전압이 약 6V까지 올라갈 때는 효율이 증가함을 보였고, 그 이상 전압이 증가할수록 황화반응으로 인한 은의 회



**Fig. 8.** XRD pattern of the electrolyzed silver from actual wastewater (4 V/1000 mg/L).

수율이 낮아지는 경향을 보였다.

2) 회석되지 않은 원 사진폐액의 경우, 전해반응 시에는 적용 전압이 낮을수록 효율을 높일 수 있음을 확인하였다.

3) 고농도의 은을 함유한 실제 사진폐액에서 전해 반응으로 석출된 물질의 정성적인 분석을 위해 EPMA 및 XRD 분석을 하였으며, 또한 SEM을 이용하여 전극 표면에서 채취된 분말을 관찰한 결과, 석출된 물질이 은을 비롯하여 다양한 불순물을 포함하고 있음을 확인하였다.

## 사 사

본 연구는 환경기술개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Saeed, A., Akhter, M. W. and Iqbal, M., 2005: Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent, *Separation and Purification Technology*, **45**, pp. 25-31.
2. Hischier, R., Wager, P. and Gaughhofer, J., 2005: 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.

3. Kim, K. D., Choi, K. Y. and Kim, H. T., 2005: Experimental optimization of the formation of silver dendritic particles by electrochemical technique, *Scripta Materialia*, **53**, pp. 571-575.
4. Grosell, M., De Boeck, G., Johannsson, O. and Wood, C. M., 1999: The effects of silver on intestinal ion and acid-base regulation in the marine teleost fish, *parophrys vetulus*, *Com-parative Biochemistry and Physiology Part C*, **124**, pp. 259-270.
5. Troupis, A., Hiskia, A. and Papaconstantinou, E., 2003: Photocatalytic reduction-recovery of silver using polyoxometalates, *Applied Catalysis*, **42**, pp. 305-315.
6. Meena, A. K., Mishra, G. K., Rai, P. K., Rajagopal, C. and Nagar, P. N., 2005: Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbons aerogel as an adsorbent, *Journal of Hazardous Materials B*, **122**, pp. 161-170.
7. Eom, T. H., Lee, C. H., Kim, J. H. and Lee, C. H., 2005: Development of an ion exchange system for plating wastewater treatment, *Desalination*, **180**, pp. 163-172.

---

鄭媛朱

• 이화여자대학교 환경학과 석사과정 재학중

---

金東秀

• 현재 이화여자대학교 환경학과 교수  
• 당 학회지 제8권 5호 참조

---