



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

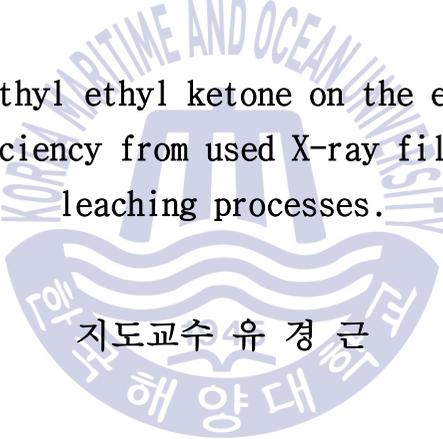
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

폐 X-ray 필름의 질산 침출 공정에서
은 침출률 향상에 미치는 메틸에틸케톤의
영향

Effects of methyl ethyl ketone on the enhancement of
Ag leaching efficiency from used X-ray film in nitric acid
leaching processes.



지도교수 유 경 근

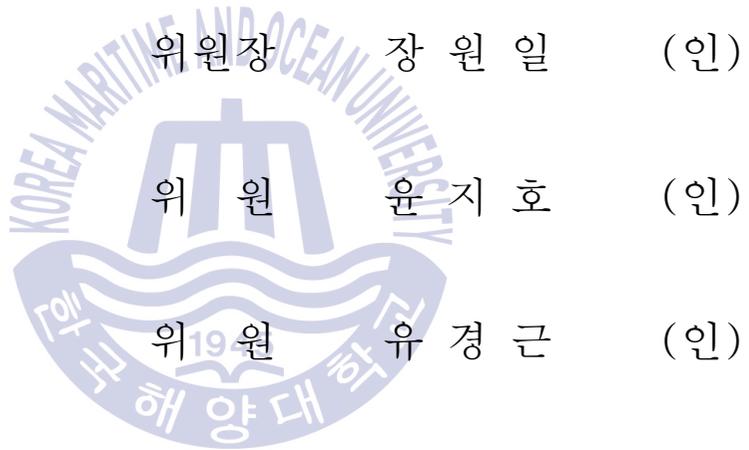
2018년 2월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

조 현 지

본 논문을 조현지의 공학석사 학위논문으로 인준함.



2017년 12월

한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	v
List of Figures	vi
Abstract	ix



제 1 장 서 론	1
1.1 연구배경	1
1.1.1 은의 특성 및 리사이클링 현황	1
1.1.2 X-ray 필름의 특징	4
1.1.3 필름 내 은(Ag) 회수 연구동향	6
1.2 연구 목적	9
제 2 장 이론적 배경	11
2.1 X-ray 필름의 분리	11
2.2 침출(Leaching)	13
2.2.1 은(Ag)의 침출	17

제 3 장 X-ray 필름의 분리의 분리거동	19
3.1 실험 방법	19
3.2 실험 결과 및 고찰	21
3.2.1 교반속도에 따른 유제층의 분리거동	21
3.2.2 온도에 따른 유제층의 분리거동	23
3.2.3 광액농도에 따른 유제층의 분리거동	25
3.2.4 필름 크기에 따른 유제층의 분리거동	26
3.2.5 MEK 재사용의 영향에 따른 유제층의 분리거동	28
제 4 장 X-ray 필름으로부터 은의 침출	30
4.1 시료 특성	30
4.2 실험 방법	32
4.3 실험 결과 및 고찰	35
4.3.1 분리 전후 유제층의 침출 비교	35
4.3.2. 분리 후 유제층의 침출	37
4.3.2.1 교반속도에 따른 은의 침출거동	37
4.3.2.2 온도에 따른 은의 침출거동	39
4.3.2.3 필름 크기에 따른 은의 침출거동	40
4.3.2.4 광액농도에 따른 은의 침출거동	41
4.3.3 분리 전 X-ray 필름의 침출	43
4.3.3.1 MEK와 질산 혼합액에서의 침출	43

4.3.3.2 교반속도에 따른 은의 침출거동	45
4.3.3.3 온도에 따른 은의 침출거동	46
4.3.3.4 필름크기에 따른 은의 침출거동	48
4.3.3.5 광액농도에 따른 은의 침출거동	49
제 5 장 결 론	50
감사의 글	52
참고문헌	54



List of Tables

Table 1 Methods to recover silver from waste X-ray films	8
Table 2 The parameter and range of parameter in swelling experiments	20
Table 3 The parameter and range of parameter in leaching	34



List of Figures

Fig. 1	The recycling amount of silver by sector.	2
Fig. 2	Cross sectional structure of X-ray film.	5
Fig. 3	Flow sheet of conventional nitric acid leaching process.	9
Fig. 4	The change of solution concentration diffusing to solid surface.	14
Fig. 5	The photos of waste X-ray films (A), waste X-ray films after cutting (B).	19
Fig. 6	Schematic diagram of separation apparatus.	20
Fig. 7	The photos of waste X-ray film before separation (a), emulsion layer after separating (b), and film base after separating (c).	21
Fig. 8	The separation efficiency of X-ray films with various agitation speed (swelling agent: MEK, temperature 50°C, pulp density 20g/L, film size 1×1cm, swelling time 12minutes).	22
Fig. 9	The separation efficiency of X-ray films with various temperature (separation agent: MEK, agitation speed 400rpm, pulp density 20g/L, film size 1×1cm, separation time 60minutes).	24
Fig. 10	The separation efficiency of X-ray films with various pulp density (separation agent: MEK, agitation speed 400rpm, temperature 50°C, film size 1×1cm, separation time 12minutes).	25

Fig. 11 The separation efficiency of X-ray films with various film size (separation agent: MEK, agitation speed 400rpm, temperature 50°C, pulp density 20g/L, separation time 12minutes).	27
Fig. 12 The separation efficiency of X-ray films with re-using MEK (separation agent: MEK, agitation speed 400rpm, temperature 50°C, pulp density 20g/L, film size 1×1cm, separation time 12 minutes).	29
Fig. 13 SEM(Scanning electron microscope) image of X-ray film.	31
Fig. 14 Schematic diagram of leaching experimental apparatus.	33
Fig. 15 The flow sheet of leaching experimental procedure.	34
Fig. 16 Effect of separating on the leaching behavior of Ag (leaching agent 1.0M HNO ₃ , agitation speed 400rpm, temperature 50°C, pulp density 10g/L, film size 1×1cm, 180min).	36
Fig. 17 Schematic diagram of X-ray film (a) without separating, (b) with separating.	36
Fig. 18 Effect of agitation speed on the leaching behavior of Ag (leaching agent 1.0M HNO ₃ , temperature 50°C, pulp density 10g/L, film size 1×1cm, 180min).	38
Fig. 19 Effect of temperature on the leaching behavior of Ag (leaching agent 1.0M HNO ₃ , agitation speed 400rpm, pulp density 10g/L, film size 1×1cm, 180min).	39
Fig. 20 Effect of film size on the leaching behavior of Ag (leaching agent 1.0M HNO ₃ , agitation speed 400rpm, temperature 50°C, pulp density 10g/L, 180min).	40
Fig. 21 Effect of pulp density on the leaching behavior of Ag (leaching	

agent 1.0M HNO ₃ , agitation speed 400rpm, temperature 50°C, film size 1×1cm, 180min).	42
Fig. 22 Effect of MEK concentration on the leaching behavior of Ag (leaching agent 1.0M HNO ₃ , agitation speed 400rpm, temperature 50°C, pulp density 10g/L, film size 1×1cm, 180min).	44
Fig. 23 Effect of agitation speed on the leaching behavior of Ag (leaching agent 1.0M HNO ₃ , addition of 5% MEK, temperature 50°C, pulp density 10g/L, film size 1×1cm, 180min).	45
Fig. 24 Effect of temperature on the leaching behavior of Ag (leaching agent 1.0M HNO ₃ , addition of 5% MEK, agitation speed 400rpm, pulp density 10g/L, film size 1×1cm, 180min).	47
Fig. 25 Effect of film size on the leaching behavior of Ag (leaching agent 1.0M HNO ₃ , addition of 5% MEK, agitation speed 400rpm, temperature 50°C, pulp density 10g/L, 180min).	48
Fig. 26 Effect of pulp density on the leaching behavior of Ag (leaching agent 1.0M HNO ₃ , addition of 5% MEK, agitation speed 400rpm, temperature 50°C, film size 1×1cm, 180min).	49

Effects of methyl ethyl ketone on the enhancement of Ag leaching efficiency from used X-ray film in nitric acid leaching processes.

JO, Hyeon Ji

Department of Ocean Energy & Resources Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

요 약

은에 대한 수요가 증가함에 따라 산업 폐기물로부터 은을 회수하기 위한 연구가 필요한 실정이다. 이 중 사진폐기물인 폐 X-ray 필름은 폴리에스테르 재질의 지지체층과 은(Ag)을 함유하고 있어 두 자원을 재활용이 가능한 중요한 공급원이다. 또한 지지체층 위아래로는 하도포층과 유제층이 차례로 접해 있는 구조를 가진다. 은은 필름의 유제층에 존재하며 일반적으로 약 1.5-2%가 함유되어 있다.

폐 X-ray 필름으로부터 은을 회수하기 위해 주로 질산 침출공정이 행해져 왔다. 침출 공정은 80-100°C의 온도조건에서 농질산을 침출제로 이용하며 약 80%의 은이 용해되고 약 20%의 은은 에멀전 상태의 잔사로 존재하게 된다. 이로 인해 잔존하는 은을 회수하기 위해 소각 및 재침출의 추가 공정이 요구되어진다.

본 연구는 기존의 X-ray 필름의 재활용 공정에서의 고온, 고농도 조건의 침출조건을 개선하면서 은의 침출률을 향상시키고자 하였다. 은을 함유하는 유제층이 필름 지지체층에 부착되어 있기 때문에 유제층의 한 면만이 침출

제에 노출되어 은의 침출률을 감소시킬 우려가 있다. 따라서 필름 지지체층으로부터 유제층을 분리함으로써 침출률을 향상시킬 수 있다.

메틸에틸케톤(MEK)은 유기용매로서 일부 수지를 용해시키는 것으로 보고된바 있으며, 폴리에스테르의 표면 특성을 바꿀 수 있는 세정제 또는 희석제로 알려져 있다. 따라서 MEK의 사용은 필름 지지체층과 유제층을 분리할 것으로 판단되어 MEK에서의 X-ray 필름의 분리거동 및 침출의 두 가지 실험을 행하였다.

분리 실험은 온도조건 실온-60℃, 교반속도 0-400rpm, 필름크기 1×1cm, 광액농도 20-80g/L의 조건하에서 MEK를 이용하여 진행되었다. 온도가 증가할수록 필름크기 및 광액농도가 감소될수록 X-ray 필름의 분리효율은 증가하였으며, 50℃, 400rpm, 1×1cm, 50g/L의 조건에서 3분 이내에 100%의 분리효율을 나타내었다.

분리 과정 이후의 유제층과 분리 과정을 거치지 않은 X-ray 필름을 사용하여 1M 질산, 온도 50℃, 교반속도 400rpm, 필름크기 1×1cm, 광액농도 10g/L의 조건하에서 침출실험을 진행하였다. 분리 과정을 거치지 않은 X-ray 필름을 이용할 경우에는 180분대에 약 73.0 %의 침출률을 나타내는 반면, 유제층만을 이용할 경우 은의 침출률은 120분 이내에 100%까지 증가하였다.

MEK를 사용하여 분리의 전처리 공정이 수행된 침출은 은의 침출률 향상에 상당한 영향을 주었으나 기존 공정에 새로운 공정을 추가해야하는 어려움을 가진다. 따라서 질산 침출 시 MEK를 첨가하였을 때의 은의 침출거동에 대해 조사하였다. 침출조건은 1M 질산, 온도 50℃, 교반속도 400rpm, 필름크기 1×1cm, 광액농도 10g/L으로 설정하였으며, MEK의 첨가량은 0-10%로 변화시켰다. MEK를 첨가하지 않을 경우 73.0%의 침출률을 나타내었으며, 5%의 MEK를 첨가할 경우 은의 침출률은 120분 이내에 95.9%로 증가됨을 확인하였다.

이로부터 폐 X-ray 필름으로부터 은의 회수 시 MEK를 사용할 경우 은의 침출률이 향상된 질산 침출공정의 운영이 가능할 것으로 판단된다.

Abstract

The increasing demand for silver has required many studies for recover of silver from industrial wastes. Used X-ray films that is one of the photographic wastes are good sources of silver and polyester, because a polyester was used as film base in the X-ray film. On the film base, adhesive layer and emulsion layer are attached in turn. Silver components exist in the emulsion layer and generally the films contain around 1.5-2% of silver.

Silver from used X-ray films was recovered mainly by nitric acid leaching in the conventional process. However, in this process, concentrated nitric acid at 80-100°C dissolves about 80% of silver and 20% of silver remains in the residue. Further processes such as incineration followed by leaching must be required because remained silver have to be dissolved.

This study was aimed at improving the conventional recycling process of used X-ray film. Because the emulsion layer containing silver is attached to the base film, only one side of the emulsion layer is exposed to the leaching agents, which could reduce leaching efficiencies of silver. It was expected that the leaching efficiency of silver could be enhanced by separating the emulsion layer from polyester.

Methyl ethyl ketone(MEK) has been reported that this organic solvent could dissolve some resins. Also MEK has been famous for cleaner or thinner for polyester because MEK could change the surface property of polyester as film base in X-ray film. Thus, it was expected that addition of MEK could separate the emulsion layer from the film base. Therefore, two kinds of experiment sets were investigate; the separating behaviors of the emulsion layer in MEK solvent and the effects of using MEK on the leaching of X-ray film in nitric acid solution.

The separation process was investigated under the following conditions; reagent MEK, temperature room temp.-60°C, agitation speed 0-400rpm, film size 1×1cm, and pulp density 20-80g/L. The separation efficiencies of the emulsion layer increasing temperature but decreasing film size and pulp density. The separation was completed successfully in MEK solution at 50°C and 400rpm agitation speed with 50g/L pulp density and 1×1cm film size within 3min.

A comparative leaching test was carried out in 1M HNO₃ at 50°C and 400 rpm and 1×1cm with 10g/L, where two kinds of sample were prepared; one is the used X-ray film piece and the other is the emulsion layer after separating. The leaching efficiency of Ag increased to almost 100% within 120min using only emulsion layer(with separating) while the efficiency was 73.0% at 180min with the used X-ray film(without separating).

Although the separation process using MEK showed beneficial effects of Ag recovery, it is not east to add new process to the conventional process. Therefore, the feasibility of adding MEK to nitric acid leaching process was investigated under the leaching conditions; 50°C, 400rpm, 1×1cm and 10g/L. The amount added of MEK was adjusted from 0-10%. When MEK was added 5%, the leaching efficiency of Ag increased up to 95.9% in 120min while the efficiency was 73.0% without addition of MEK.

These results indicate that the leching efficiency of Ag could be enhanced using MEK in the nitric acid process for the recover of Ag from the used X-ray film.

KEY WORDS: used X-ray film 폐 X-ray 필름; Silver 은; methyl ethyl ketone(MEK) 메틸에틸케톤; nitric acid leaching; 질산침출

제 1 장 서 론

1.1 연구배경

1.1.1 은의 특성 및 리사이클링 현황

은(Silver, Ag)은 원자번호 47번으로 11족의 구리족 원소 중 하나로 금, 백금, 이리듐 등과 함께 귀금속에 해당한다. 색상은 회백색의 금속이나 분말의 경우에는 회색을 띠우며, 물과 공기에 대해 안정하여 녹이 잘 슬지 않고 산출량이 적어 값이 비싸다. 녹는점(961.8℃)이 높고 열과 전기 전도성이 금속 중 가장 우수하며, 전연성과 유연성이 풍부하여 얇은 은판인 은박의 경우 0.2 μ m의 두께까지 얇게 제작 할 수 있다. 그러나 순수한 은의 경우 매우 무르기 때문에 일반적으로 구리, 금, 아연 등과 함께 합금을 제작하여 사용한다.

이러한 은(Ag)의 물리적·화학적 특성으로 인해 연간 530 ~ 700ton의 은이 국내의 공업용 및 비공업용 분야에서 지속적인 수요가 발생되고 있다(이경한과 김유정, 2011). KB 금융지주 경영연구소(2014)의 조사 결과에 따르면 은의 용도 및 수요별 통계적 비중은 2008년 ~ 2012년 기준으로 전기전자제품 등의 산업용(47.2%), 보석류(18.4%), 금융 수요(11.7%), 동전 및 메달(9.0%), 필름 사진용(7.6%) 부분에 이용되고 있다. 은의 수요발생과 동시에 은을 함유한 폐기물들이 대량으로 발생함에 따라 폐기물로부터 은 회수를 위한 연구가 활발히 이루어지고 있으며(대한광업진흥공사, 2006), 현재 세계 은 수요의 25%가 재활용으로 충족되고 있다(Harikrishna et al., 2016). 특히 나노입자의 은이 적절히 처리되지 않고 자연계로 방출될 경우 중금속에 의한 환경오염을 초래할 수 있으며(Vrcek et al., 2016), 경제적 손실 발생 및 은의 공급 측면에서 폐기물로부터 발생하는 은을 리사이클링(recycling)하는 필요성은 더욱 증대되고 있다(이현수, 2009).

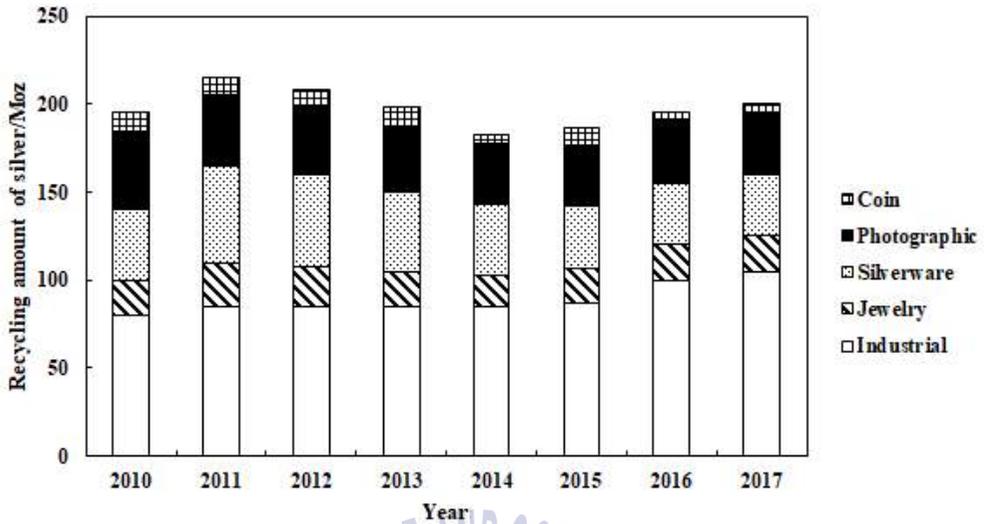


Fig. 1 The recycling amount of silver by sector(Silver institute, 2015)

Silver institute(2015)의 조사 결과에 의하면 2010년 ~ 2014년 기준으로 각종 전자산업의 발달에 따라 산업용 스크랩으로부터 약 50%이상(83 ~ 85Moz)의 은이 재생산되며, 은 식기류(21%), 사진 산업(21%), 보석 및 동전 스크랩으로부터 은의 리사이클링이 이루어지고 있다(Fig. 1). 이 중 사진 산업에서 발생 가능한 폐기물로는 사진폐액, X-ray 필름, 스크랩 필름 등이 있으며, 과거에는 국내에서 생산되는 은의 많은 양을 사진 산업 폐기물로부터 회수하여 생산하였다(이현수, 2009).

특히 X-ray 필름은 약 1.5 ~ 2%의 은이 존재하고 있어, 다른 유형의 사진 폐기물보다 은의 회수율이 좋은 2차 원천(secondary sources)이라고 할 수 있다(Harikrishna et al., 2016). 최근에는 디지털 카메라와 디지털 X-ray의 보급이 확대됨에 따라 폐 X-ray 필름의 발생량은 감소하는 추세이다. 그러나 디지털 X-ray의 보급이 보편화되지 않은 개발도상국의 폐 X-ray 필름 발생량은 유지되고 있으며, 병원에서 사용된 X-ray 필름의 경우 국내는 약 5년, 일본은 약 10년, 독일은 약 35년의 보존기간이 지난 후 폐기되기 때문에 매년 폐 X-ray 필름은 발생되고 있어 이로부터 은의 리사이클링은 계속될 것으로 예상된다(Silver institute, 2015). 또한 X-ray 필름 내에는 은 이외의 다른 금속 원소가

없기 때문에 용매추출 등 별도의 분리공정이 요구되지 않아 회수가 수월하다는 장점이 있어 다수의 국내 및 해외 기업에서 폐 X-ray 필름을 회수하여 은을 재생산하고 있다.



1.1.2 X-ray 필름의 특징

X-ray 필름은 X선이 물체를 비추어 투과할 때 강도에 의해 상을 형성하여 사진으로 기록해 주는 것으로 인체의 외부에서 골절, 폐결핵의 상태를 알 수 있는 등의 의학 진단에 이용되는 의학용 X-ray 필름과 주물이나 용접 부분 등의 내부의 균열이나 흠의 유무를 검사하는 공업용 X-ray 필름 등으로 구분된다. X-ray 필름의 구조는 일반적으로 Fig. 2와 같이 중앙부에 청색을 띠는 triacetate cellulose나 polyester계 합성수지 재질의 지지체(base)가 150 ~ 300 μm 의 두께로 위치해 있으며, 지지체와 유제층(emulsion layer)이 결합되어있는 층인 얇은 하도포층(adhesive layer 또는 subbing layer)이 도포하고 있고 젤라틴 성분의 사진 유제층이 X-ray 필름의 종류에 따라 4 ~ 10 μm 정도로 도포되어 있다. 또한 유제층 위에 약 1 μm 정도의 보호층(protective gelatin layer)을 도포하여 유제막이 직접 외부와 접촉되는 것을 방지하고 있다(한국화학연구원, 2001).

이 중 유제층에는 감광성을 가지는 할로겐화은(AgI, AgBr, AgCl)의 미세 결정 입자가 젤라틴 속에 균일하게 분산되어 있으며, 필름에 함유된 은 성분 함량은 제조회사나 필름용도에 따라 다르나 대략 1.5 ~ 2.0%(w/w)의 은이 함유되어 있다(Shankar et al., 2010). 필름에 함유된 할로겐화은에 X선, γ 선, 전자선, 입자선 등의 빛이 닿으면 할로겐화은 결정속의 전자가 할로겐화물 음이온에서 은의 양이온으로 이동하게 되며 이것이 필름에 잠상으로 생기게 된다(이현수, 2009). 즉, 식 (1)과 같이 X선의 노출에 의해 X선 광자가 반응하여 은은 할로겐화은에서 은으로 환원되고 할로겐화물은 대부분 제거된다. 따라서 사용 후의 필름은 대개 원자상태의 은을 함유하게 되며, 필름에 함유된 은의 55 ~ 65%가 폐 X-ray 필름에 잔존하게 된다(Yazici et al., 2010; Harikrishna et al., 2016).



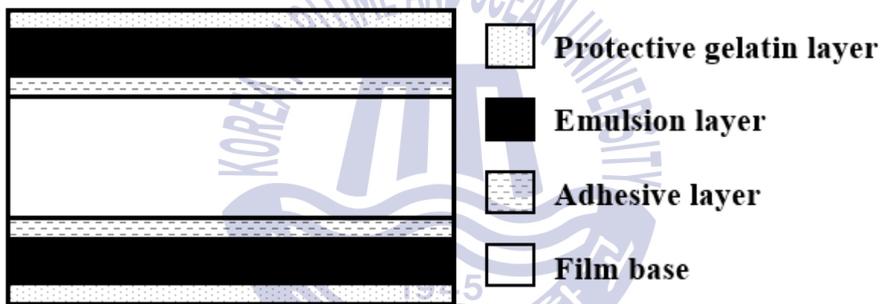


Fig. 2 Cross sectional structure of X-ray film.

1.1.3 필름 내 은(Ag) 회수 연구동향

폐 X-ray 필름에 함유된 은의 리사이클링을 위한 공정이 다수 개발되었고 일부 공정이 상용화되어 운영 중에 있다. 리사이클링 공정은 건식제련공정, 습식제련공정의 방법으로 대별되며 최근에는 혼합공정이 상용화되고 있다. 건식제련공정은 폐 X-ray 필름을 980°C 이상의 고온에서 소각하고 발생한 재(ash)로부터 제련(smelting) 및 정련(refining)공정을 통해 일반적으로 약 95%미만의 은이 회수된다(Ishikawa et al., 1993; Khunprsert et al., 2008). 그러나 필름은 소각시 다이옥신과 같은 기체상 및 입자상의 대기오염물질을 발생시켜 환경오염의 위험이 있기 때문에 습식공정으로 대체하기 위한 연구가 진행되고 있다.

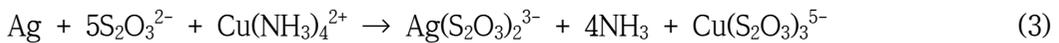
습식제련공정은 폐 X-ray 필름을 직접적으로 침출하는 방식과, 필름의 지지체와 유제층을 분리하는 방식의 두 가지 방법이 있다. 습식공정 중 침출공정이 일반적으로 행해져 왔으나 강산, 강염기의 사용저감 및 은을 함유한 에멀전층의 면적을 증가시켜 은의 침출률을 향상시키기 위한 방안으로 지지체와 유제층을 분리시키는 연구도 다수 수행되고 있다. 특히 습식공정을 적용할 경우에는 은뿐만 아니라 필름 지지체인 합성수지 또한 재자원화 할 수 있다는 이점이 있다.

필름 중의 은을 침출하기 위한 연구로는 시안(cyanide), 질산(nitric acid), 티오황산염(thiosulfate) 등을 침출제로 이용하는 연구가 수행되어 왔다. Gracia(1986)는 30kg/m³ 농도의 시안과 4%(v/v) 과산화수소(H₂O₂)를 침출제와 산화제로 이용하였으며, 10mm 크기로 절단(cutting)된 필름으로부터 상온조건에서 8분 이내에 고체상태 은의 99.9%가 용액 내에 이온상태로 침출되었다(식 (2)).



Abdelaal and Farghaly(2007)은 질산을 침출제로 이용하여 폐 X-ray 필름으로부터 은 회수 연구를 진행하였다. 필름을 2mm 이하로 파쇄(crushing)하여 침출 온도 90°C, 광액농도 20g/L, 6N HNO₃의 조건에서 은의 98%가 이온상태로 용해되었다. Yazici et al.(2010)은 암모니아 용액 내에서 촉매(catalyst)로 작용하는 2가 구리이온(cupric copper, Cu²⁺)의 존재 하에 티오황산염을 침출제로 적용한

연구를 수행하였으며, 식 (3)의 반응에 의하여 은의 용해가 가능하다. 0.5x0.5cm의 필름으로부터 침출온도 25°C, 0.5M S₂O₃²⁻, 0.005M Cu²⁺, 1M NH₃의 조건에서 30분 이내에 은의 93%가 용해되었고, 48시간 이후에 은의 99.9%가 용액 내에 용해되었다.



그러나 침출공정을 적용할 경우 일반적으로 시안 또는 강산을 이용하기 때문에 높은 비용 및 수질오염의 위험이 있다. 이를 개선하기 위해 필름의 지지체에 부착된 은을 함유한 유제층을 슬러리 상태로 분리시키는 연구가 수행되어 왔으며, 회수된 슬러리는 일반적으로 건조한 후 용제(flux)의 존재 하에 로(furnace)에 투입하여 순수한 은으로 회수된다(Radha and Arun, 2010).

필름 지지체와 유제층을 분리시키기 위한 연구로는 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH)이나 아세트산(acetic acid, CH₃COOH), 옥살산(oxalic acid, C₂H₂O₄) 등의 유기산 또는 효소(enzyme)를 이용하는 방법이 있다. Nakiboglu et al.(2003)은 필름의 에멀전 층을 구성하는 젤라틴이 친수성 단백질이기 때문에 염기성 용액에 잘 용해되어 산성용액보다 반응이 빠르게 진행되는 성질을 적용하여 NaOH에 의한 유제층의 분리실험을 행하였다. 먼저 필름을 에탄올로 세척하여 40°C의 건조기 내에서 30분간 건조시키는 전처리를 행한 후, 70 ~ 80°C의 1.0 ~ 1.5M NaOH 용액 내에서 30분 이내에 유제층은 완전히 분리되었다.

Khunprasert et al.(2008)은 옥살산, 말론산, 아세트산의 유기산을 이용하여 유제층을 슬러리 형태로 분리하는 연구를 수행하였다. 필름크기 1×1cm, 온도 100°C, 유기산의 농도 5%(w/v) 조건에서 20분 이내에 옥살산, 말론산, 아세트산의 유제층 분리율은 각각 100%, 40%, 18%를 나타내었고, 아세트산이 유제층을 분리하기 적합한 유기산임을 확인하였다.

Harikrishna et al.(2016)은 필름으로부터 은 회수 시 환경적인 측면을 고려하여 박테리아의 효소를 이용하여 연구를 수행하였다. Bacillus altitudinis GVC11의 단백질 분해효소(proteolytic enzymes)에 의해 필름 유제층의 단백질 재질인 젤라틴을 가수분해(hydrolysis)하여 유제층의 분리가 가능하다. 2×2cm 크기의

필름 중의 은은 1000U/mL의 효소에 의해 온도 40°C, pH 10의 조건에서 30분 이내에 60%의 유제층이 분리되어 무기, 유기물질의 사용 없이 생화학적인 방법으로 은의 회수가 가능함을 확인하였다.

이 외에도 현재까지 수행된 폐 X-ray 필름으로부터 은을 재자원화하기 위한 습식 처리 연구들을 Table 1에 요약하였다.

Table 1 Methods to recover silver from waste X-ray films

Method	Medium	Temperature of operation	Reference
Inorganic chemicals	NaOH	70 ~ 80°C	Chwojnowski and Lada (1985)
	Cyanide	Room temperature	Gracia (1986)
	HNO ₃	90°C	Abdelaal and Farghaly (2007)
	Thiosulfate	25°C	Yazici et al. (2010)
Organic chemicals	RCONH ₂ +HNO ₃	60 ~ 100°C	Liu (1989)
	Oxalic acid	100°C	Khunprasert et al. (2008)
	Malonic acid		
	Acetic acid		
Biological chemicals	Bromelain	55°C	Radha and Arun (2010)
	MGYP	15 ~ 28°C	Shankar et al. (2010)
	Bacillus altitudinis GVC11	40°C	Harikrishna et al. (2016)

1.2 연구 목적

폐 X-ray 필름으로부터 은을 회수하기 위한 여러 연구가 행해지고 있으나 상용화된 공정에서 많이 활용되고 있는 리사이클링 공정으로는 Fig. 3과 같은 질산침출공정이 있다. 먼저 폴리에스테르 재질의 지지체를 재활용하기 위해 요구되는 적정 크기인 1×2cm ~ 2×4cm의 크기로 절단(cutting)한다. 이후 침출제로 농질산(concentrated nitric acid)을 이용하며, 침출 시 온도조건은 80 ~ 100°C로 질산의 끓는점인 86°C의 이상의 조건에서 침출을 행하게 된다. 이 때 약 80%의 은이 30 ~ 45분 이내에 침출되며, 침출 후 회수되는 침출액으로부터 은을 회수하게 된다.

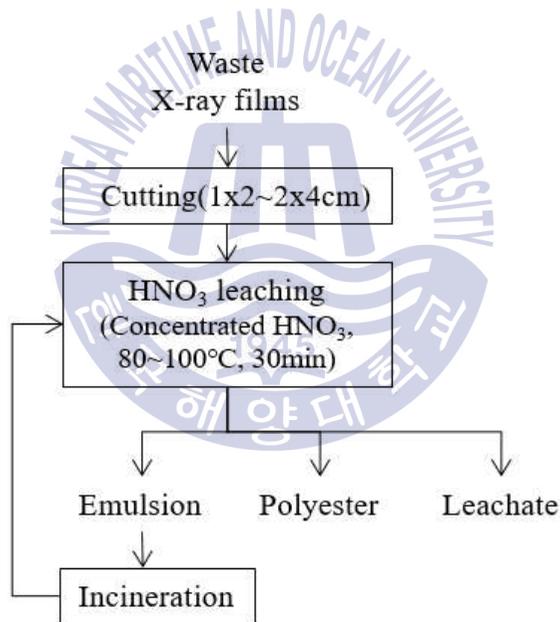


Fig. 3 Flow sheet of conventional nitric acid leaching process.

그러나 80 ~ 100°C의 온도조건 및 고농도의 질산의 조건 하에서도 20%의 은 침출되지 않고 유제층에 남아 에멀전(emulsion) 상태의 잔사로 존재하게 된다. 잔존하는 은을 회수하기 위해 다시 소각(incineration) 공정을 거쳐 재(ash)로 회수한 후 재침출 공정을 거쳐야하며 고농도의 질산을 침출제로 이용하기

때문에 폐수처리나 질산 비용 등의 경제적 측면 뿐 아니라 침출 장비의 부식을 촉진시킬 수 있다. 소각 및 재침출 공정은 폐 X-ray 필름의 은이 완전히 침출되지 않아 추가된 공정이기 때문에 필름 내 은의 침출률을 향상시킬 경우, 두 공정의 제거가 가능할 것이라 추측하였다.

일반적으로 침출률을 향상시키기 위한 인자에는 시료 비표면적의 증가, 침출 시간의 증가, 산 농도의 증가, 온도의 증가 등이 있으며 이 조건 중 시료의 비표면적 증가는 공정의 반응 온도를 낮추고 반응속도를 향상시킴으로써 습식제련 공정 중 침출 단계의 가속화 및 침출률을 향상시키는 주요 요인으로 여겨지고 있다(Bafghi et al., 2013). 일반적으로 물체의 비표면적을 증가시키기 위해서 파·분쇄 등의 공정을 거쳐 작은 입자 크기(particle size)로 예비 처리를 하게 된다. 폐 X-ray 필름의 경우에는 Fig. 2와 같이 폴리에스테르 지지체에 은을 함유한 유제층이 부착되어 있는 구조이기 때문에 작은 크기로 절단(cutting)하여도 유제층의 한쪽 면만이 침출제에 노출되어 시료의 크기를 작게 하는 것만으로는 침출률 향상에 큰 영향을 끼치지 않는다. 또한 폴리에스테르의 재자원화를 위해 필름의 크기는 $1 \times 2\text{cm} \sim 2 \times 4\text{cm}$ 가 요구되기 때문에 이보다 작은 크기로 절단하는 것은 경제적이지 못하다.

따라서 선행 연구와 같이 필름지지체와 유제층을 분리하여 유제층의 비표면적을 증가하고자 하였다. 그러나 분리제로 NaOH를 사용할 경우에는 별도의 전처리가 필요하며, 유기산으로 분리를 행할 경우 100°C 이상의 온도조건이 요구된다(Khunprasert et al., 2008). 뿐만 아니라 옥살산을 이용할 경우 옥살산은 (silver oxalate, $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$)을 형성할 가능성이 있으며, 이는 폭발의 위험성을 가진다(Syed et al., 2002). 또한 효소를 이용할 경우에는 이를 증식시킬 때 약 72 시간 이상의 시간이 소요된다(Shankar et al., 2010).

본 연구에서는 폐 X-ray 필름으로부터 은의 질산 침출률을 향상시키기 위해 먼저 상용화된 공정에 적용 가능한 지지체층과 유제층을 분리하는 방법을 연구한 후, 질산침출 반응에서 은의 침출 거동을 조사하였다. 이와 동시에 침출공정에서 상대적으로 높은 온도 및 고농도 질산 사용의 문제를 개선하고자 하였다.

제 2 장 이론적 배경

2.1 X-ray 필름의 분리

폐 X-ray 필름 중 유제층의 젤라틴 성분은 필름 지지체로 사용되는 폴리에스테르 등의 합성수지에 잘 부착되지 않기 때문에 합성수지 양쪽 표면에 접착제층을 얇게 코팅하여 유제층과 지지체층을 강하게 결합시킨다. 이때의 접착제 코팅층을 하도포층(adhesive layer)이라고 하며, 보통 젤라틴과 함께 폴리비닐리덴클로라이드계(polyvinylidene chloride, $C_2H_2Cl_2$), 아크릴로 니트릴계(acrylonitrile, C_3H_3N) 등의 수지(resin)를 사용하여 코팅한다(Graham and Jones, 1995). 본 연구에서는 기존의 젤라틴 성분을 분해하여 X-ray 필름을 분리한 연구와 달리 지지체층과 하도포층의 특성을 이용하여 필름 지지체와 유제층을 분리시켜 침출제와 접촉하는 유제층의 면적을 증가시키는 전처리를 행하고자 하였다.

지지체로 사용되는 폴리에스테르의 경우 표면의 세척제(cleaner) 및 코팅희석제(coating thinner)로 유기용매(organic solvent)인 methyl ethyl ketone(MEK)와 methyl isobutyl ketone(MIBK)가 사용되는 것으로 알려져 있다(Wypych, 2001). MEK 또는 MIBK와 같은 유기용매가 폴리에스테르의 표면에 접하게 되면 표면에너지의 변화에 의해 유제층과 접해진 면적이 축소되어 지지체층과 유제층이 분리되는 현상이 발생할 것으로 예상된다.

또한 유기화합물로 구성된 하도포층은 일반적으로 유기용매와 접촉하면 팽윤(swelling)현상을 거쳐 용해(dissolution)되게 된다(고종성, 2004). 팽윤이란 물질이 용매를 흡수하여 팽창하는 현상을 말한다. 고분자 물질은 고체 상태에서는 고분자사슬 사이의 상호작용이 강하지만 용매 중에 투입하면 고분자사슬 사이에 용매분자가 끼어들어 겔(gel) 모양으로 부풀어 오르게 된다. 이에 의해 용매분

자에 둘러싸인 고분자사슬이 하나씩 떨어져 용매 속에 분산, 용해하는 원리에 의해 금속과 고분자수지의 분리가 가능하다.

김종석 등(2012)은 폐 인쇄회로기판에 있는 금속을 얻기 위해 금속에 접촉되어 있는 고분자 수지의 분리를 목적으로 dimethylformamide(DMF)를 이용하여 고분자 수지를 용해한 바가 있다. 이재천 등(2012)은 폐 인쇄회로기판을 구성하고 있는 금속성분과 에폭시 수지, 접착제 및 코팅제로 사용되는 고분자수지를 분리하기 위해 N-Methyl-2-pyrrolidone(NMP)과 DMF를 이용하였다. Jeon et al. (2017)은 폐 Sn-Bi-Cu 솔더로부터 Sn, Bi, Cu의 침출을 위해 금속입자를 둘러싸고 있는 epoxy resin 성분을 MEK를 사용하여 제거하였다. Grause et al.(2015)은 폴리에스테르 섬유(fabric)에 코팅되어 있는 polyvinyl chloride(PVC) 코팅층을 제거하기 위해 tetrahydrofuran(THF), MEK, cyclohexanone, cyclopentanone과 DMF와 같은 유기용매를 사용하였다.

따라서 X-ray 필름은 유기용매를 사용할 경우 폴리에스테르의 표면에너지 변화 및 하도포층의 용해의 두 가지 원인에 의해 지지체층과 유제층의 분리가 가능하다고 판단하여 분리실험을 진행하였다. 본 연구에서는 X-ray 필름의 분리를 위해 다른 유기용매와 달리 상대적으로 독성이 적고 비용이 상대적으로 낮은 장점을 가진 무색의 케톤류 유기용매(Tsunekawa et al., 2008), 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone; MEK, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$)을 사용하였다.

2.2 침출(Leaching)

침출은 목적금속을 회수하기 위한 습식제련 공정의 초기에 행해지는 것으로, 광석, 정광 또는 고체물질 중에 함유된 목적금속을 산이나 알칼리 등의 적당한 용매로 용해하여 맥석 및 이 용매에 난용성의 불순물을 잔사(residue)로서 남기는 조작을 말한다. 침출에 사용되는 용매의 특성은 화학적으로 안정하고 목적금속을 선택적으로 녹이는 것이어야 한다. 또한 이 염의 용해도가 크며, 이 용액으로부터 금속의 환원이 용이하고 경제적으로 싸고 취급하기 안전하고 용기를 부식시키지 않는 특성을 가지는 용매를 사용하는 것이 좋다(염희택과 김수식, 2002).

고체의 침출은 두 개 이상의 상(phase)을 수반하는 불균일반응(heterogeneous reaction)으로 반응물질(침출제)이 고체 표면에 확산되고, 고체 표면에서 고체 입자와 반응물질의 화학반응이 작용한 후, 반응생성물이 고체의 표면에서 탈리 또는 확산되는 과정을 거쳐 목적물질을 용해시킨다(이용조, 1986). 이러한 침출 과정에서는 물질의 표면적, 교반속도, 침출제의 농도, 온도, 광액농도 등의 변수에 의해 침출 속도가 결정된다. 금 또는 은 등과 같은 귀금속의 회수 속도는 생산자의 이익으로 계산되어지기 때문에 습식제련의 초기 공정인 침출에서 최적 침출 조건의 도출이 필요하다. 따라서 침출 실험에서는 목적 물질의 침출 속도에 영향을 미치는 변수에 대한 실험이 요구되어지며, 각 인자가 침출 속도에 미치는 이론적인 영향은 다음과 같다.

침출제의 농도(C)는 목적물질의 확산층(δ)을 통과하면 표면적(S)으로 확산된 후 화학반응에 의해 소비되어 목적물질의 표면 농도(C_s)가 변하게 된다.

Fig. 4에 고체면으로 확산하는 침출제의 농도 변화를 나타내었으며, 침출제의 농도는 그림의 점선과 같이 직선 형태로 변화한다. 따라서 단위시간당 공급된 침출제의 양은 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$Q_T = \frac{1}{S} \frac{dn}{dt} = D \frac{(C - C_s)}{\delta} \quad (4)$$

Q_T : 단위시간에 고체 입자의 단위면적당 공급된 침출제의 양

S : 광립의 표면적

$\frac{dn}{dt}$: 침출제의 소비속도

D : 확산계수($2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)

C : 침출제의 농도

C_s : 목적물질의 표면 농도

δ : 목적물질의 확산층 두께

$\frac{C - C_s}{\delta}$: 농도구배

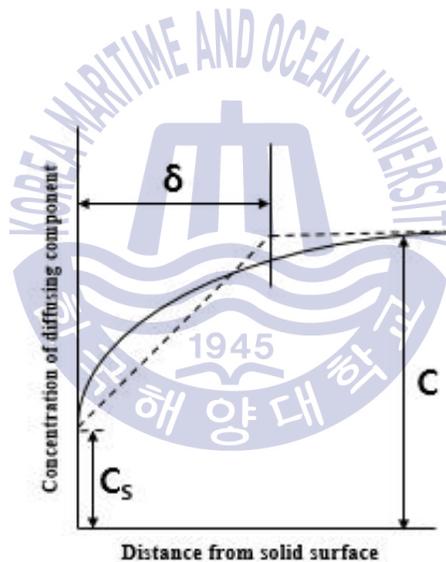


Fig. 4 The change of solution concentration diffusing to solid surface(염희택과 김수식, 2002).

여기서 확산층의 두께(δ)는 교반의 정도에 따라 변화하며 일반적으로 정지 상태에서 0.05cm, 충분히 교반할 경우 0.001cm로 감소한다(염희택과 김수식, 2002). 위의 식에 의해 반응물질의 소비속도(dn/dt)를 증가시키기 위해서는 고체입자의 표면적과 용매농도($C - C_s$)를 크게 하고 확산층의 두께를 작게 할 필

요가 있다. 즉, 표면적을 증가시키기 위한 충분한 분쇄 및 절단이 요구되며, 침출제의 농도증가가 요구되며, 확산층의 두께를 감소시키기 위한 충분한 교반이 필요하다.

반응속도의 경우 일반적으로 온도의 상승에 따라 급격한 증대를 하게 되며, 경험법칙에 의하면 온도가 10°C 증가함에 따라 반응속도는 2배씩 증가하는 것으로 보고되어진다(Fogler, 1998). 식 (5)와 같은 화학반응이 일어난다고 가정하였을 때, 화학 반응의 속도는 식 (6)과 같이 정의될 수 있다.



$$rate = k[A]^\alpha [B]^\beta \quad (6)$$

여기서, k 는 속도상수(reaction rate constant)로서 공식에서 계산되고 있는 반응물의 농도를 제외한 모든 요소를 포함하기 때문에 일정한 숫자는 아니다. 또한 k 를 비반응 속도상수(specific reaction rate constant)라고도 하며, 이는 대개 온도만의 함수로 가정될 수 있다. 액체반응계에서는 이온강도나 용매와 같은 다른 파라미터들의 반응속도상수에 대한 영향은 온도보다는 훨씬 작기 때문이다(Fogler, 1998).

반응속도상수의 온도의존성은 식 (7), (8)과 같이 Arrhenius 식으로 규명할 수 있다. 이는 속도상수가 온도에 대하여 지수적 함수로 증가하게 되며, $\ln k$ 와 $1/T$ 에 대하여 나타낼 때 직선적인 관계가 존재한다는 경험식이다(염희택과 김수식, 2002).

$$\ln k = -\frac{E}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (7)$$

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (8)$$

A : 지수 앞머리 인자(preexponential factor) 또는 빈도인자

E : 활성화 에너지(activation energy), J/mol

R : 기체상수, 8.314 J/K · mol

T : 온도, K

상수 A 는 분자의 충돌 빈도를 나타내는 인자이며, 활성화 에너지는 반응이 일어나기 위해 반응 물질에 필요한 최소에너지 말한다. 지수인자 $e^{-E/RT}$ 는 이러한 최소에너지 E 를 가진 분자들 사이의 충돌분율로서 실제 반응이 이루어진 충돌 횟수이다. 분자충돌적인 측면에서 온도가 높아질 경우 충돌할 수 있는 분자의 수가 증가하면서 반응할 만큼의 충분한 에너지를 갖는 분자의 비율이 많아지기 때문에 반응속도는 빨라진다. 또한 수식적인 측면에서는 온도가 높아질 경우 충돌분율이 증가하므로 반응속도상수 k 는 큰 값을 가지므로 반응속도가 빨라지게 된다.



2.2.1 은(Ag)의 침출

본 연구에 적용되는 침출공정은 식 (1)과 같이 사용된 X-ray 필름에 함유되어있는 Ag^0 를 용매에 이온 형태로 안정시키는 것이다. Ag는 수소보다 귀한 금속으로서 수소이온과의 치환으로는 녹지 않으므로 녹일 때는 수소이온보다 강한 산화제를 사용해야 한다(염희택과 김수식, 2002). 따라서 본 연구에서는 폐 X-ray 필름으로부터 은을 침출하기 위해 현재 상용화되어 있는 질산 침출공정을 참고하여 질산을 침출 용매로 선택하였다. 또한 은과 질산 침출 반응의 열역학적 해석을 위해 식 (9)와 같은 깁스자유에너지(Gibbs free energy)를 이용하여 계산하였다.

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad (9)$$

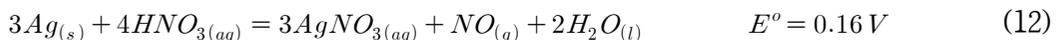
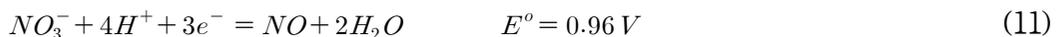
n : 반응에 참여하는 전자 수($mol \cdot e^{-}$)

F : 페러데이 상수($96500 C/mol \cdot e^{-}$)

E : 표준 전지 전위(J/C)

위 식에 의해 화학반응이 스스로 일어날 수 있는 자발적 경향성을 알 수 있다. 깁스자유에너지가 양의 값($\Delta G^{\circ} > 0$)을 가질 경우 해당 반응은 역반응이 우세하며, 깁스자유에너지가 음의 값($\Delta G^{\circ} < 0$)을 가질 경우 정반응이 우세한 경향을 가진다. 깁스자유에너지가 0일 경우에는 해당 반응이 열역학적 평형상태임을 나타낸다.

은과 질산의 반쪽반응(half-reaction)은 식 (10)과 식 (11)이며, 은을 질산으로 침출할 경우 반응식은 식 (12)와 같다(Bard et al., 1985).



침출 반응식의 전지 전위를 이용하여 깃스자유에너지를 계산하면

$$\Delta G^{\circ} = -3 \text{ mol} \cdot e^{-} \times 96500 \text{ C/mol} \cdot e^{-} \times 0.16 \text{ J/C} = -46.32 \times 10^3 \text{ J/mol} \quad (13)$$

로서 음의 값을 나타내므로 정반응이 우세한 것을 확인할 수 있다. 이는 질산에 의해 은의 침출이 가능한 것으로 판단된다.



제 3 장 X-ray 필름의 분리거동

3.1 실험 방법

X-ray 필름의 폴리에스테르 재질의 필름지지체와 유제층으로 분리하는 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 폐 X-ray 필름은 A 조선소에서 발생된 공업용 X-ray 필름 폐기물로 Fig. 5(A)와 같은 형태이며 X-ray 필름을 1×1, 2×2, 4×4cm의 크기로 절단한 후 실험에 사용하였다(Fig. 5(B)).



Fig. 5 The photos of waste X-ray films (A), waste X-ray films after cutting (B).

본 실험에서는 분리 실험을 위해 Fig. 6의 장치를 이용하여 진행하였다. 용액의 온도 유지와 조절을 위해 항온수조(water bath with built-in circulating pump)와 250mL 용량의 자켓 비커(jacket beaker)를 이용하였고, 교반장치로는 자석교반기(magnetic stirrer)를 이용하였다. 분리 실험의 조건은 Table 2와 같이 분리제 MEK(methyl ethyl ketone, 99%(w/w)), 온도 실온, 30, 40, 50, 60°C, 교반 속도 0, 100, 300, 400rpm, 광액농도 20, 50, 80g/L, 시간 60분으로 하여 진행하였으며, 유기용매인 MEK의 증발을 막기 위해 자켓 비커 입구에 실리콘 마개를 설치하였다.

실험방법은 자켓 비커에 MEK 100mL를 넣고 목표 온도까지 도달시킨 후 절

단된 X-ray 필름을 투입한 다음 일정시간마다 필름의 분리 상태를 확인하였다. 분리 후에 X-ray 필름은 은이 함유된 유제층과 필름 지지체층으로 나누어진다. 필름의 분리된 정도를 수치로 나타내기 위해 식 (14)와 같이 지지체층과 유제층이 분리된 필름의 개수를 파악하여 투입된 필름의 개수에 대한 분리 완료된 필름의 개수의 백분율인 분리효율(separation efficiency)로 표현하였다.

$$Separation\ efficiency(\%) = \frac{N_S}{N_T} \times 100 \quad (14)$$

N_S : 분리된 X-ray 필름의 개수

N_T : 전체 X-ray 필름의 개수



Fig. 6 Schematic diagram of separation apparatus.

Table 2 The parameter and range of parameter in swelling experiments

Parameter	Range of parameter
Swelling agent	MEK(methyl ethyl ketone)
Time(min)	0 - 60
Agitation speed(rpm)	No agitation, 100, 300, 400
Temperature(°C)	Room temperature, 30, 40, 50, 60
Pulp density(g/L)	20, 50, 80
Film size(cm)	1×1, 2×2, 4×4

3.2 실험 결과 및 고찰

3.2.1 교반속도에 따른 유제층의 분리거동

온도 50°C, 광액농도 20g/L, 필름크기 1×1cm의 조건에서 교반속도를 0 ~ 400rpm으로 변화시키며 MEK용액에서의 X-ray 필름의 분리실험을 진행하였다. 분리 후 분리된 필름의 상태는 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)는 절단된 X-ray 필름의 조각이며 분리 후에는 주름진 형태의 유제층(Fig. 7(b))과 폴리에스테르 지지체층(Fig. 7(c))으로 분리되었다. 폴리에스테르 지지층은 파란색이기 때문에 검정색의 X-ray 필름과 쉽게 구별되어 식 (14)를 통한 분리효율 계산이 가능하였다.

교반속도에 따른 분리 실험 결과를 분리효율로 계산하여 Fig. 8의 그래프로 나타내었다. X-ray 필름은 모든 교반속도의 조건에서 3분 이내에 100 % 분리되는 것이 확인되었다. 이러한 결과로부터 MEK에 의해 유제층과 필름 지지체의 분리가 가능함을 확인하였고, 필름의 분리과정에서의 교반은 영향이 거의 없는 것으로 추측된다. 이와 같이 모든 교반속도 조건에서 필름의 분리는 빠르게 완료되나 실험을 진행하는데 있어 안정한 교반상태를 유지하기 위해 이후의 모든 분리 실험에서 교반속도는 400rpm으로 고정하여 실험을 진행하였다.

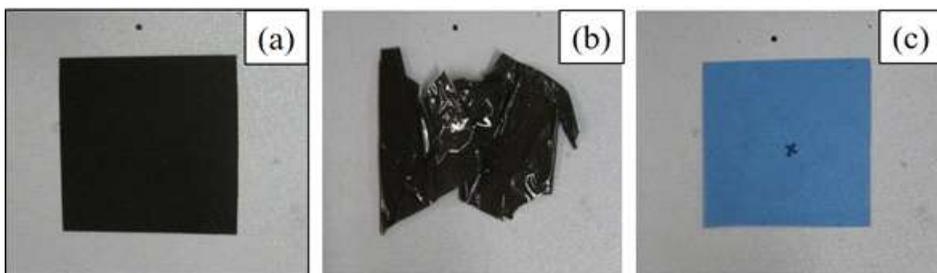


Fig. 7 The photos of waste X-ray film before separation (a), emulsion layer after separating (b), and film base after separating (c).

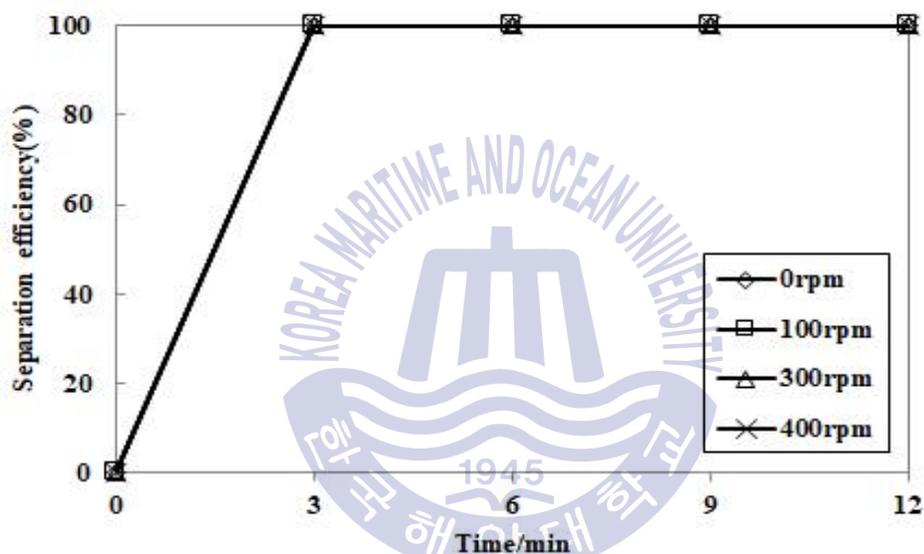


Fig. 8 The separation efficiency of X-ray films with various agitation speed (swelling agent: MEK, temperature 50°C, pulp density 20g/L, film size 1×1cm, swelling time 12minutes).

3.2.2 온도에 따른 유제층의 분리거동

교반속도 400rpm, 광액농도 20g/L, 필름크기 1×1cm의 조건에서 온도를 변화시키며 MEK용액에서의 X-ray 필름의 분리실험을 진행하였다. MEK의 끓는점은 79.64℃로 실험 중 MEK가 증발될 수 있으므로 증발을 방지하기 위해 온도범위는 실온 ~ 60℃로 설정하여 행하였다. Fig. 9에 온도와 시간의 변화에 따른 분리효율을 나타내었다. 온도조건이 50℃와 60℃인 경우 3분 이내에 100%의 분리효율을 보였으나, 30℃에서는 약 40분, 40℃에서는 25분 이후에 필름의 분리가 완료되었다. 또한 열을 가하지 않은 실온상태에서는 1시간 이후에도 분리효율은 50%를 나타내었다.

Grause et al.(2015)에 의하면 PVC 코팅층을 제거하기 위해 유기용매를 사용할 경우 코팅층 용해 정도는 사용된 온도에 대한 영향이 크며 온도가 높을수록 코팅층 제거율이 빠른 것으로 보고되었다. 본 실험에서도 온도가 증가할수록 하도포층의 제거속도의 증가로 유제층과 지지체층이 분리되는 속도가 향상됨을 확인하였다. 이러한 결과로부터 MEK를 이용한 X-ray 필름의 분리에는 온도가 영향이 큰 것으로 추측되기 때문에 이후의 분리 실험에서는 온도조건을 50℃로 고정하여 실험을 행하였다.

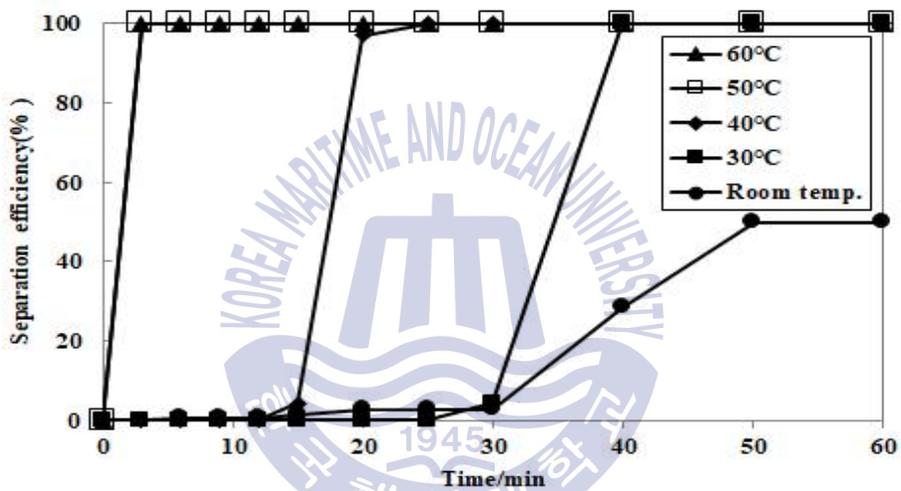


Fig. 9 The separation efficiency of X-ray films with various temperature (separation agent: MEK, agitation speed 400rpm, pulp density 20g/L, film size 1×1cm, separation time 60minutes).

3.2.3 광액농도에 따른 유제층의 분리거동

교반속도 400rpm, 온도 50℃, 필름크기 1×1cm의 조건에서 광액농도를 20 ~ 80g/L 변화시키며 MEK용액에서의 X-ray 필름의 분리실험을 진행하였다. Fig. 10에 광액농도와 시간의 변화에 따른 분리효율을 나타내었다. 20, 50g/L의 광액농도 조건에서는 3분 이내에 100%의 분리효율을 보였으나, 80g/L의 광액농도에 서는 12분 이내에 약 54.1%의 분리효율을 보였다. 이는 MEK의 부피보다 자켓 비커의 크기 및 magnetic bar의 교반력과 같은 기계적 요소의 한계에 의해 분리효율이 저하되어 광액농도가 증가함에 따라 분리효율이 감소하는 것으로 추측된다. 또한 80g/L의 조건에서 실험할 경우 6분과 9분대에 분리효율은 변화가 없었다. 이 시간대의 분리된 필름의 개수를 육안으로 파악하였을 경우, 필름의 양이 증가함에 의해 유제층의 분리속도가 감소하면서 유제층의 면적 중 일부분만 분리되는 현상이 관찰되었다. 이는 분리되지 않은 필름으로 간주되어 6분과 9분 사이의 분리효율은 일정한 값으로 계산되었다.

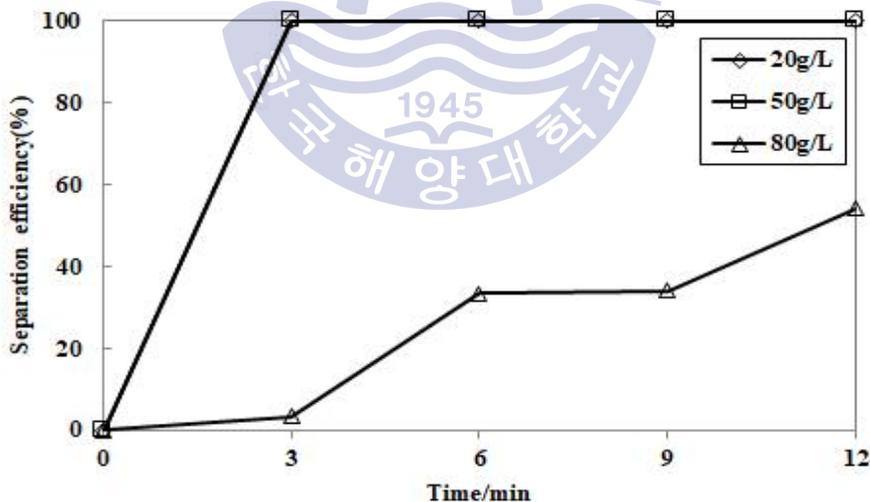


Fig. 10 The separation efficiency of X-ray films with various pulp density (separation agent: MEK, agitation speed 400rpm, temperature 50℃, film size 1×1cm, separation time 12minutes).

3.2.4 필름 크기에 따른 유제층의 분리거동

X-ray 필름의 리사이클링공정에서 은(Ag) 뿐 아니라 폴리에스테르 필름 지지체 역시 중요한 자원으로서 회수되어 재사용된다. 통상적인 공정에서 X-ray 필름으로부터 은을 회수하기 전에 폴리에스테르의 재활용을 위해 대부분 1×2 cm ~ 2×4cm의 크기로 절단된다. 따라서 분리 효율에 미치는 필름 크기의 영향에 대해 조사하였다.

교반속도 400rpm, 온도 50℃, 광액농도 20g/L의 조건에서 필름 크기를 1×1, 2×2, 4×4cm로 변화시키며 MEK용액에서의 X-ray 필름의 분리실험을 진행하였다. Fig. 11에 필름 크기와 시간의 변화에 따른 분리효율을 나타내었다. 1×1 cm의 필름 크기 조건에서는 3분 이내에 100%의 분리효율을 보였으나, 2×2, 4×4cm의 필름 크기 조건에서는 3분 내에 유제층이 분리되려는 현상은 관찰되었으나 완전히 분리되지 않고 일부가 지지체층에 접촉되어 있는 것을 확인하였다. 이러한 현상은 필름의 크기가 증가함에 따라 필름의 분리속도가 느려져 발생한 것으로 판단된다. 그러나 6분 후에는 유제층과 지지체층의 분리가 완료되어 100%의 분리효율을 보였다. 필름 크기에 대한 분리 효율의 영향은 크지는 않으나, 필름의 면적이 작을수록 유기용매가 필름의 층 사이로 쉽게 침투하여 필름 크기가 작을수록 분리 속도가 향상되는 것으로 판단된다.

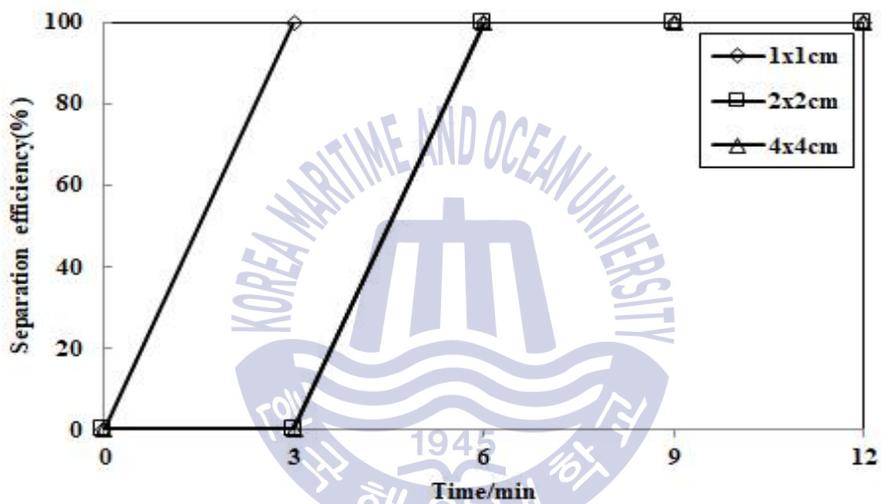


Fig. 11 The separation efficiency of X-ray films with various film size (separation agent: MEK, agitation speed 400rpm, temperature 50°C, pulp density 20g/L, separation time 12minutes).

3.2.5 MEK 재사용에 따른 유제층의 분리거동

X-ray 필름의 분리를 위해 사용되는 MEK는 접착제, 윤활유, 화장품 제조업 등 기업의 생산 활동 과정에서 취급되고 있으며, 사업장에서 배출되는 전체 화학물질 중 MEK의 배출량은 약 7.3%를 차지하였다(환경부, 2017). 배출될 경우 대기 및 수계, 토양으로 배출되기 때문에 기업의 자발적인 배출저감을 유도하고 있는 추세이다. 따라서 MEK 폐용액의 발생량을 감소시키기 위해 필름의 분리 후 발생하는 MEK의 재사용 가능성 여부를 조사하고자 하였다.

교반속도 400rpm, 온도 50°C, 광액농도 20g/L, 필름 크기 1×1cm의 실험 조건으로 고정하였고, 필름의 분리에 사용되었던 MEK를 필터링(filtering)하여 2회, 3회 재사용하였을 경우 X-ray 필름의 분리효율에 미치는 영향을 확인하였다. Fig. 12에 MEK 재사용 횟수와 시간의 변화에 따른 분리효율을 나타내었으며, 3회까지는 반복횟수에 상관없이 X-ray 필름은 모두 3분 이내에 100% 분리되었다. 실험 후 MEK의 부피 측정 및 색깔을 확인하였을 때 실험 전, 후의 차이가 미미한 것을 확인하였고, 이러한 결과로부터 필름의 분리에 사용되는 MEK는 재사용이 가능할 것으로 판단된다.

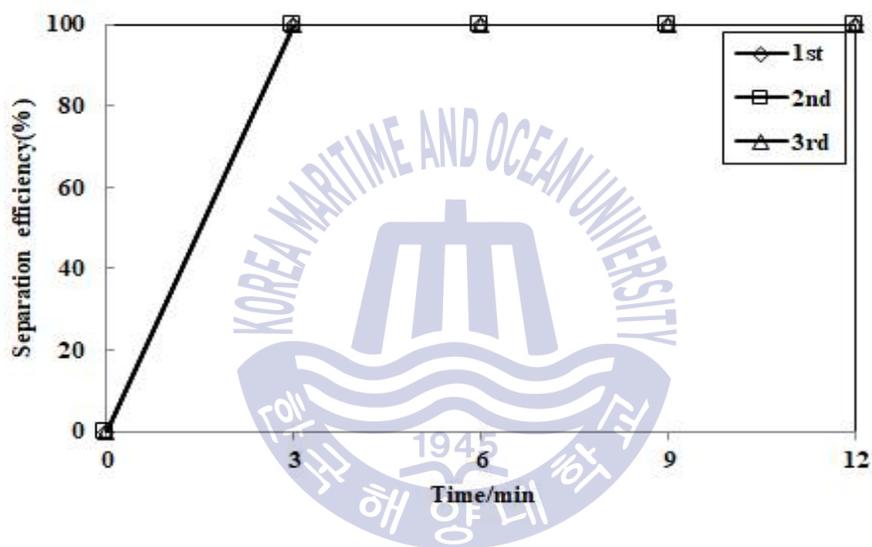


Fig. 12 The separation efficiency of X-ray films with re-using MEK (separation agent: MEK, agitation speed 400rpm, temperature 50°C, pulp density 20g/L, film size 1×1cm, separation time 12minutes).

제 4 장 X-ray 필름으로부터 은의 침출

4.1 시료 특성

침출 실험에서 사용한 시료는 상기의 X-ray 필름 분리 실험에서 사용한 시료와 동일한 공업용 X-ray 필름 폐기물을 사용하였다. 폐 X-ray 필름을 1×1, 2×4, 3×3cm의 크기로 절단한 후 사용하였으며, 하도포층을 제거하지 않은 필름(Fig. 7(a))과 MEK를 이용하여 폴리에스테르 지지체와 분리시킨 유제층(Fig. 7(b)) 두 종류의 시료를 실험에 사용하였다. 필름의 표면 특성을 평가하기 위해 전자주사현미경(SEM, Scanning Electron Microscope, JSM-6380, JEOL)으로 분석을 수행하였다. Fig. 13은 X-ray 필름 표면을 5000배율에서 촬영한 것으로 함유된 은(Ag)은 구의 형태이며 대략 0.5 ~ 1 μm 크기로 검은색의 젤라틴 사이사이에 존재함을 확인할 수 있었다. 필름에 함유된 은 함량을 알기 위해 농질산(concentrated nitric acid)로 용해시킨 뒤, 원자흡광분광광도계(AAs, Atomic Absorption Spectrometer, AA-7000, Shimadzu Co.)로 은 이온의 농도를 분석하였으며, 필름의 평균 은 함량은 약 22800mg/kg이다.

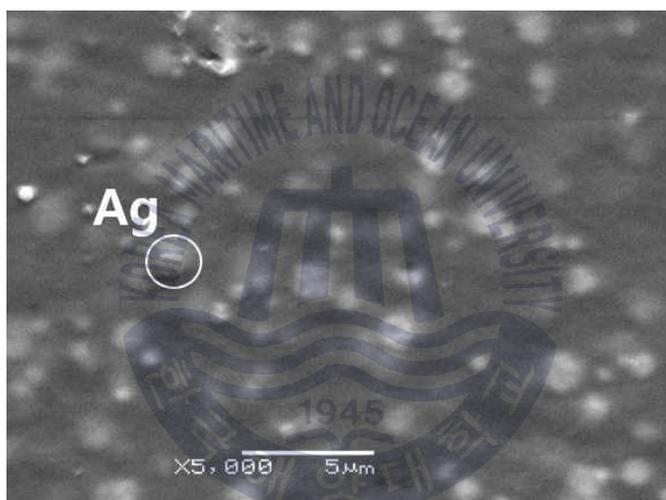


Fig. 13 SEM(Scanning electron microscope) image of X-ray film.

4.2 실험 방법

침출 실험에는 500mL의 5구 pyrex 반응기(reactor)를 사용하였고, 반응구의 상부에 고온에서 용액의 증발을 방지하기 위한 응축기(reflux condenser)를 부착하여 수행하였다. 온도 유지 및 조절을 위해 히팅맨틀 (heating mantle)에 온도계(thermometer)를 장착하여 사용하였으며, 용액의 교반을 위해 교반기(agitator)에 임펠러(impeller)를 장착하였다(Fig. 14).

침출 실험은 두 가지 방법으로 진행되었으며 과정의 모식도를 Fig. 15에 나타내었다. 첫 번째 침출 실험은 MEK를 이용하여 필름 지지체층과 유제층으로 분리한 후 유제층만을 수집한 후 시료로 이용하여 침출을 진행하였다. 침출제로는 1M 농도의 질산을 사용하였고, 반응온도 40 ~ 70°C, 교반속도 300 ~ 600rpm, 광액농도 5 ~ 50g/L, 필름크기 1×1, 2×4, 3×3cm로 조절하여 실험을 수행하였으며 침출 시간은 180분으로 설정하였다. 두 번째 침출 실험은 분리과정을 거치지 않은 시료를 이용하였다. 첫 번째 침출 실험과 온도, 교반속도, 광액농도, 필름크기의 조건은 동일하게 설정하였으며, 침출제인 1M 질산을 일정 농도(0 ~ 10%)의 MEK와 혼합하여 침출 실험을 수행하였다. 전체적인 침출 조건을 Table 3에 정리하였다.

실험 방법은 질산용액 200mL를 반응구에 넣고 목표온도까지 도달시킨 뒤 시료를 투입하였다. 은의 침출 거동을 확인하기 위해 일정한 시간 간격으로 2mL의 용액을 채취하였고, 샘플을 희석한 후 원자흡광분광 광도계(AAs)로 은의 농도를 분석하였다. 침출 후 잔사는 X선 형광 분석기(XRF, X-ray Fluorescence Analyzer, MESA 50, Horiba Ltd., Japan)를 이용하여 분석하였다. 은의 침출률은 식 (15)와 같이 침출된 은의 농도를 침출된 은의 농도와 잔사에 함유된 은의 농도의 합으로 나누어 백분율로 나타내었다.

$$Leaching\ efficiency = \frac{[Ag]}{[Ag] + [Ag]_{residue}} \times 100(\%) \quad (15)$$

$[Ag]$: 침출 후 용액 내 함유된 은의 농도

$[Ag]_{residue}$: 침출 후 잔사에 함유된 은의 총 농도

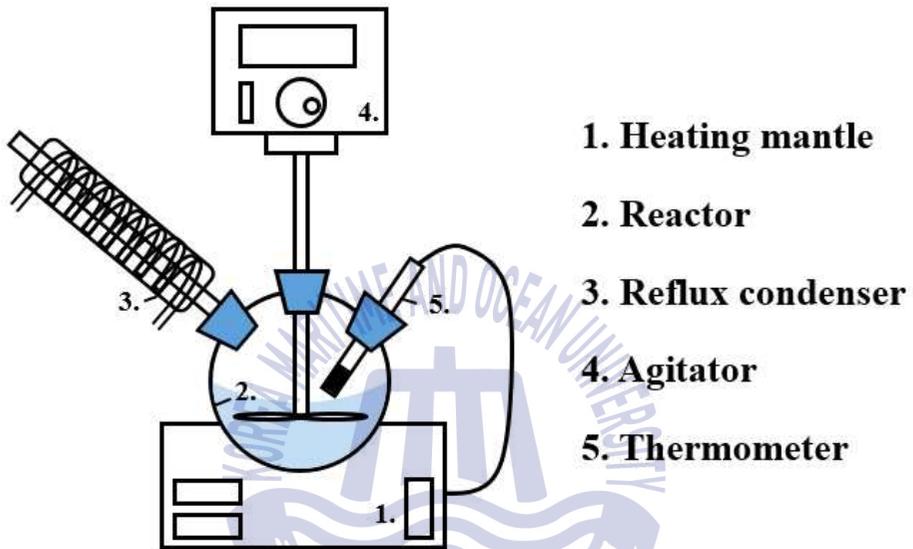


Fig. 14 Schematic diagram of leaching experimental apparatus.

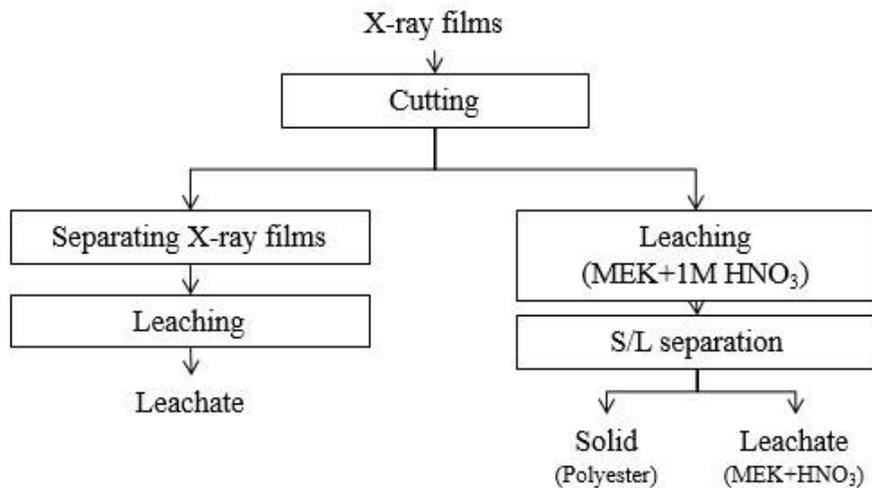


Fig. 15 The flow sheet of leaching experimental procedure.

Table 3 The parameter and range of parameter in leaching experiments

Parameter	Range of parameter
Leaching agent	1M HNO ₃ , 1M HNO ₃ & MEK
Time	0-180
Agitation speed(rpm)	300, 400, 600
Temperature(°C)	40, 50, 70
Pulp density(g/L)	5, 10, 20, 50
Film size(cm)	1×1, 2×4, 3×3

4.3 실험 결과 및 고찰

4.3.1 분리 전후 침출 비교

MEK에 의한 X-ray 필름의 분리 후 유제층(Fig. 7(b))만을 이용하여 침출 조건을 도출하기에 앞서 분리 전의 X-ray 필름(Fig. 7(a))과 동일 조건에서 침출률 거동 비교를 위한 실험을 진행하였다. 상용화된 질산공정보다 낮은 농도의 질산의 사용가능성 판단을 위해 질산 농도는 1.0M로 고정하였다. 교반속도 400rpm, 온도 50°C, 광액농도 10g/L, 필름 크기 1×1cm, 침출 시간 3시간의 실험 조건에서 전처리로 행해지는 X-ray 필름의 분리가 침출률에 미치는 영향을 확인하였다. 침출 실험 결과는 식 (15)를 이용하여 Fig. 16과 같이 X축은 시간, Y축은 은의 침출률로 나타내었다. 유제층(with separating 조건)을 사용한 침출 실험에서는 120분 이내에 약 100%의 은이 침출되었다. 반면에 분리 전의 X-ray 필름(without separating 조건)을 사용한 침출실험에서는 180분 이내에 약 73%의 은이 침출되는 것을 확인하였다.

유제층만을 사용한 침출 실험의 경우 용액의 색은 30분 내에 검은색을 나타내었고 120분 이내에 용액의 색이 투명하게 변하는 것을 확인하였다. 분리 전의 X-ray 필름을 이용하였을 경우에도 유사하게 용액의 색이 변하였으나 실험 후 흑색 슬러지가 침출 잔사로 관찰되었다. 이는 Fig. 17과 같이 분리 전의 X-ray 필름(Fig. 17(a))은 유제층의 한쪽 면에만 침출제인 질산과의 접촉이 가능하지만 분리 후의 X-ray 필름의 유제층(Fig. 17(b))은 양쪽 면을 통해 질산과의 접촉이 가능하기 때문에 은 입자의 용해속도가 빨라진다고 판단하였다. 이러한 이유로 Fig. 16에서 45분 이후부터 유제층의 침출률이 약 30%정도의 차이를 보이며 침출속도가 빨라져 120분 이내에 침출이 완료되는 것을 확인하였다.

이 결과로부터 MEK와 질산을 사용하는 것은 유제층의 분해를 촉진시키고, MEK를 사용하여 유제층과 필름 지지체층을 분리하는 것이 은의 침출 효율을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 유제층만을 시료로 이용하여 침출 시 교반속도, 온도, 필름크기, 광액농도의 영향에 따른 실험을 진행하였다.

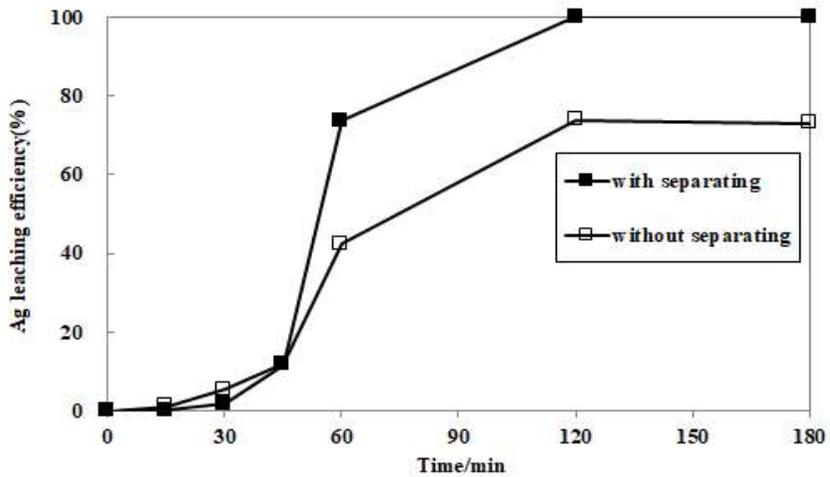


Fig. 16 Effect of separating on the leaching behavior of Ag (leaching agent 1.0M HNO₃, agitation speed 400rpm, temperature 50°C, pulp density 10g/L, film size 1×1cm, 180min).

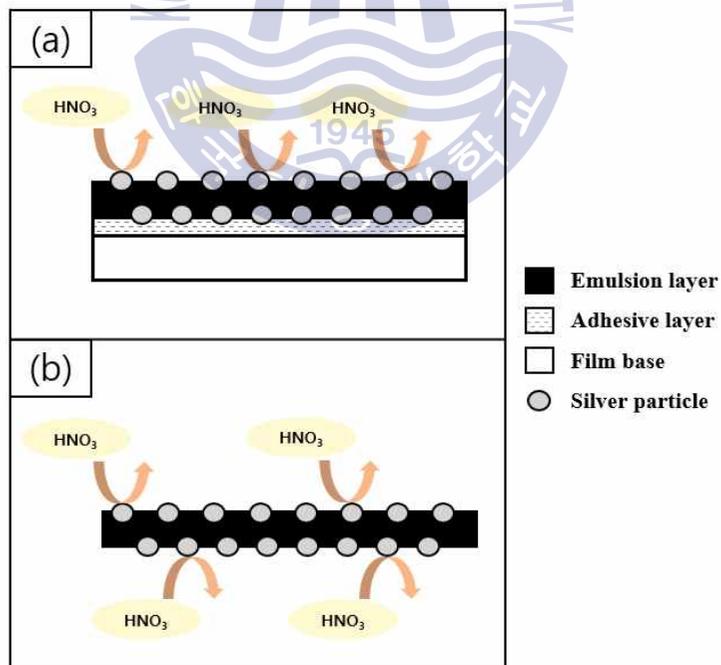


Fig. 17 Schematic diagram of X-ray film (a) without separating, (b) with separating.

4.3.2 분리 후 유제층의 침출

4.3.2.1 교반속도에 따른 은의 침출거동

1.0M 질산, 온도 50°C, 광액농도 10g/L, 필름크기 1×1cm의 조건에서 교반속도를 200 ~ 600rpm으로 변화시키며 유제층에 함유된 은의 침출실험을 진행하였으며, 은의 침출거동을 Fig. 18에 나타내었다. 45분 이전의 초기 침출속도는 600rpm의 조건에서 높았으나 45분 이후부터 400rpm에서 은의 침출속도가 빠르게 증가하였다. 은은 120분 이내에 200rpm과 400rpm의 조건에서 약 100% 침출되어 두 조건에서 최종 침출률에 대한 교반속도의 영향은 미미하였다. 그러나 600rpm의 조건에서는 120분 이내에 약 91%의 은이 침출되는 것을 확인하였다. 600rpm의 경우 침출실험 시 pyrex 반응기의 윗부분에 유제층 시료가 반복해서 부착되는 현상이 관찰되었다. 부착된 유제층은 반응기에서 분리하기 어려워 실험 이후 유제층의 일부분이 잔사로 남아 은의 침출률이 다른 교반속도의 조건에 비해 저하되는 것을 확인하였다. 따라서 600rpm에서는 유제층의 제어가 어렵기 때문에 이후 실험은 안정적인 교반을 위해 400rpm으로 고정하여 진행하였다.

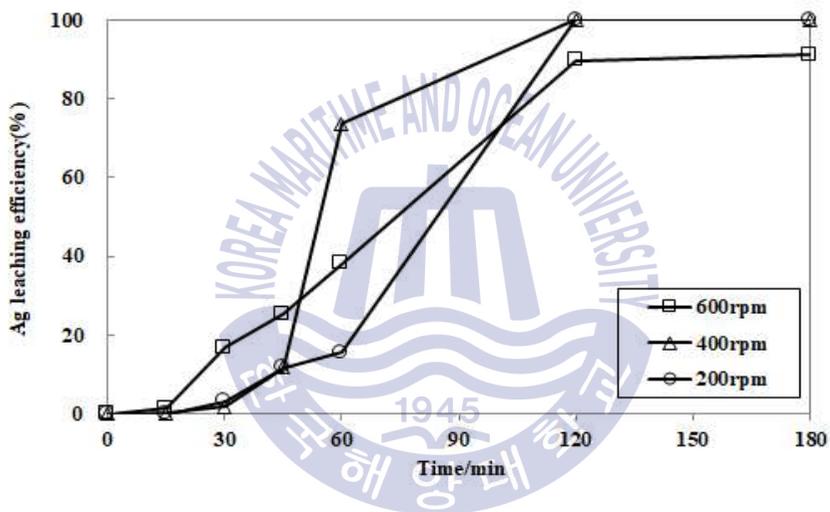


Fig. 18 Effect of agitation speed on the leaching behavior of Ag (leaching agent 1.0M HNO₃, temperature 50°C, pulp density 10g/L, film size 1×1cm, 180min).

4.3.2.2 온도에 따른 은의 침출거동

1.0M 질산, 교반속도 400rpm, 광액농도 10g/L, 필름크기 1×1cm의 조건에서 온도를 변화시키며 유제층에 함유된 은의 침출실험을 진행하였다. 질산의 끓는 점은 86°C로 본 실험에서는 침출제의 증발을 방지하기 위해 40 ~ 70°C의 온도 범위를 설정하여 실험을 진행하였고, 온도에 따른 은의 침출거동을 Fig. 19에 나타내었다. 40°C의 온도 조건에서 45분 이후부터 은이 서서히 침출되기 시작하며 180분 이내에 약 80%의 은이 침출되는 것을 확인하였다. 50°C 조건에서는 은의 침출률이 45분 이후부터 급격히 상승하여 120분 내에 약 100%가 침출되었다. 70°C에서 은은 30분 내에 약 92% 침출되었고 180분 내에 약 95%가 침출되어 온도가 증가할수록 은의 침출속도 및 침출률이 가속화되는 것을 확인하였다. 이러한 결과로부터 은의 침출에는 온도의 영향이 크다고 판단되어 이후의 실험에서는 온도의 영향을 줄이고 다른 변수에 대한 침출거동을 파악하기 위해 50°C의 온도조건에서 진행하였다.

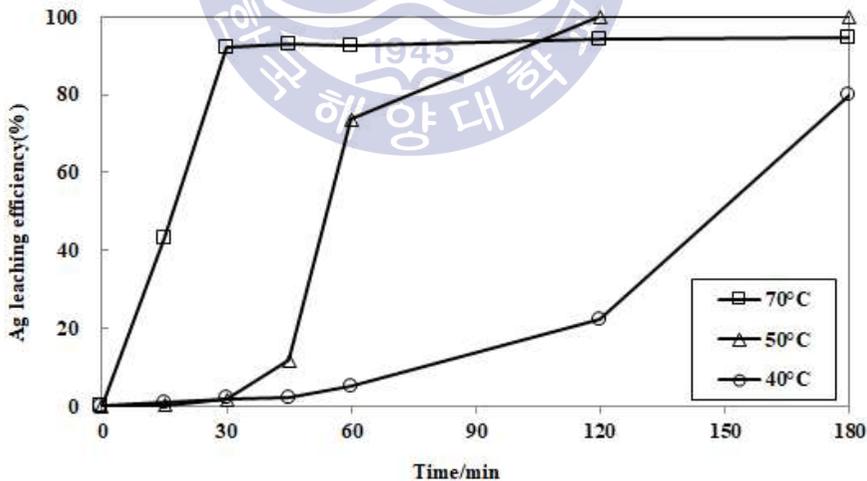


Fig. 19 Effect of temperature on the leaching behavior of Ag (leaching agent 1.0M HNO₃, agitation speed 400rpm, pulp density 10g/L, film size 1×1cm, 180min).

4.3.2.3 펠름 크기에 따른 은의 침출거동

상용화된 은 회수 공정에서 적용되는 펠름의 적정 크기는 1 ~ 4cm 사이이며, 절단 시 직사각형의 크기로 절단될 경우를 고려하여 2×4cm 크기의 조건을 추가하여 실험을 진행하였다. 따라서 1.0M 질산, 교반속도 400rpm, 온도 50℃, 광액농도 10g/L의 조건에서 펠름크기를 1×1, 2×4, 3×3cm로 변화시키며 유제층에 함유된 은의 침출실험을 진행하였으며, 은의 침출거동을 Fig. 20에 나타내었다. 120분대에서의 침출률을 비교하였을 경우 펠름 크기가 1×1cm일 경우 은은 120분 내에 100% 침출되었으며, 2×4cm에서 약 95%, 3×3cm에서 약 85%가 침출되었다. 이를 통해 펠름크기가 증가할수록 침출속도가 저하되는 것을 알 수 있었으나 180분대에서의 최종 침출률은 98~100%로 차이가 미미한 것을 확인할 수 있었다.

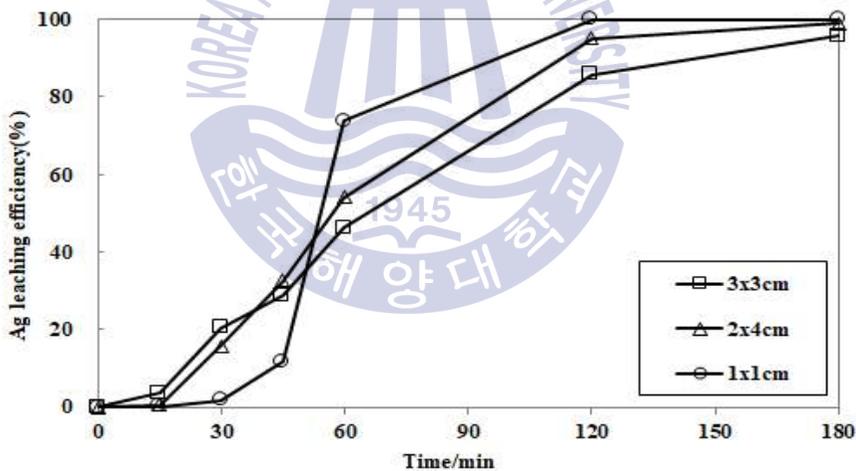


Fig. 20 Effect of film size on the leaching behavior of Ag (leaching agent 1.0M HNO₃, agitation speed 400rpm, temperature 50℃, pulp density 10g/L, 180min).

4.3.2.4 광액농도에 따른 은의 침출거동

침출공정에서 낮은 광액농도로 공정을 가동하는 것은 과량의 침출시약의 소비로 경제적이지 않기 때문에 적정 광액농도를 찾는 것은 필수적으로 요구되어진다. 따라서 광액농도를 5 ~ 50g/L로 변화시키며 1.0M 질산, 교반속도 400rpm, 온도 50℃, 필름크기 1×1cm의 조건으로 고정하여 유제층에 함유된 은의 침출 실험을 진행하였다. Fig. 21에 광액농도와 시간에 따른 은의 침출거동을 나타내었다. 모든 광액농도의 조건에서 180분 이내에 은은 100% 침출되었다. 그러나 60분에서의 침출률을 비교해보았을 경우 은은 5g/L에서 약 40%, 10g/L에서 약 74%, 20g/L에서 약 85%, 50g/L에서 약 100%가 침출됨을 확인하였다.

일반적으로 침출속도는 광액농도가 낮을수록, 즉 고체의 양이 침출제의 양에 비해 적을수록 빨라지게 된다. 반면에 본 실험에서는 광액농도가 높아질수록 침출속도가 빨라지는 것을 알 수 있다. 이는 두 가지 이유에 의한 것으로 추측된다. 먼저 은과 질산 반응식(식 (13))에서 화학양론적으로 계산하였을 경우 1L의 1M 질산용액은 약 80.7g의 은을 용해시킬 수 있다. 따라서 50g/L의 유제층에 함유된 은을 용해시키기에 충분한 농도이므로 100%의 은 침출이 가능하다. 이처럼 산농도가 충분한 상태에서 광액농도가 증가할 경우 각 시료간의 충돌횟수가 증가로 인해 침출속도의 상승을 야기하는 것으로 예상된다.

X-ray 필름 한 장을 기준으로 질량의 90%는 폴리에스테르 지지체층이 차지한다. 그러나 분리 후 유제층만을 침출 공정 시료로 사용했을 경우 분리 전의 X-ray 필름과 같은 광액농도의 조건이더라도 지지체층의 질량이 고려되지 않는다. 따라서 X-ray 필름의 분리 후에 침출을 진행할 경우 한 침출 공정 당 처리 가능한 유제층 양의 증가로 인해 은 침출 공정의 사이클이 단축될 것으로 판단된다.

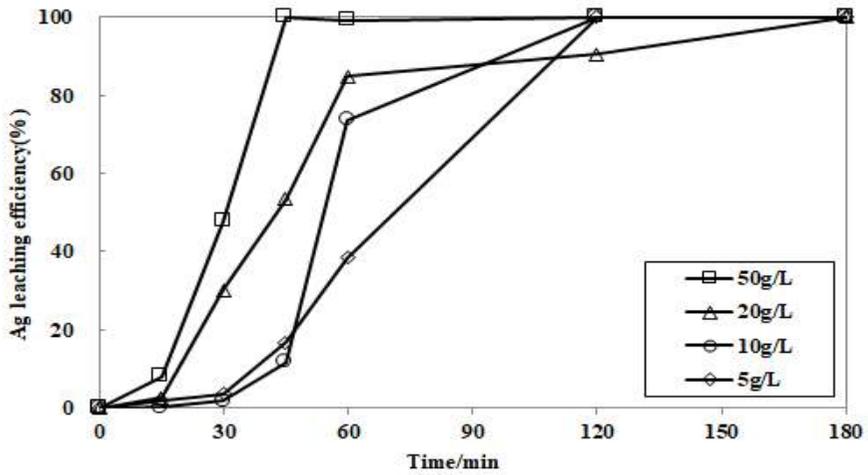
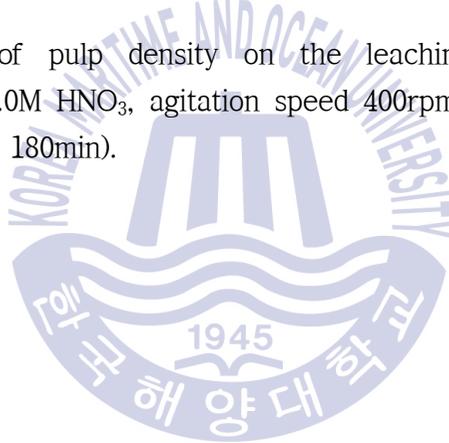


Fig. 21 Effect of pulp density on the leaching behavior of Ag (leaching agent 1.0M HNO₃, agitation speed 400rpm, temperature 50°C, film size 1×1cm, 180min).



4.3.3 분리 전 X-ray필름의 침출

4.3.3.1 MEK와 질산 혼합액에서의 침출

MEK에 의한 필름의 분리가 가능하다는 특성을 고려하여 이를 직접 침출 공정에 이용하는 방법을 개발하고자 하였다. 따라서 분리과정을 거치지 않은 X-ray 필름시료(Fig. 7(a))를 이용하는 질산 침출 공정에 MEK를 첨가하였을 경우 은의 침출과 동시에 필름 분리의 가능성에 대한 연구를 진행하였다.

먼저 1.0M 질산에 혼합 가능한 MEK의 적정 농도를 설정하기 위해서 MEK 농도를 0 ~ 10%(v/v)로 변화시키며 은의 침출거동에 대해 조사하였다. 그 외의 실험조건은 1.0M 질산, 교반속도 400rpm, 온도 50°C, 광액농도 10g/L, 필름크기 1×1cm로 고정하였으며, 이에 따른 은의 침출결과를 Fig. 22에 나타내었다. MEK를 첨가하지 않은 조건에서 은은 180분 이내에 약 73%가 침출되었다. 2.5% MEK의 첨가조건에서는 180분 이내에 74%의 침출률을 보였으며 MEK를 첨가하지 않았을 경우와 침출 거동의 차이가 미미하였다. 5% MEK를 첨가한 경우에는 60분 이전의 침출률은 감소하였으나 120분 이내에는 95.9%까지 급격하게 증가함을 확인하였다. 그러나 7% 농도 이상의 MEK를 첨가할 때의 침출률은 약 4 ~ 11%로 은의 침출이 거의 진행되지 않았다.

본 실험을 통해 적정량의 MEK를 첨가하는 것은 X-ray 필름으로부터 은의 침출 시 침출률을 향상시킬 수 있는 첨가제로 작용하는 것을 확인하였다. 그러나 과량의 MEK를 첨가하는 것은 은의 질산 침출률을 오히려 저하시키는 것을 확인하였다. 따라서 이후 침출 실험의 MEK 첨가 농도는 5%로 설정하였으며, 침출 시 교반속도, 온도, 필름크기, 광액농도의 영향인자에 따른 실험을 진행하였다.

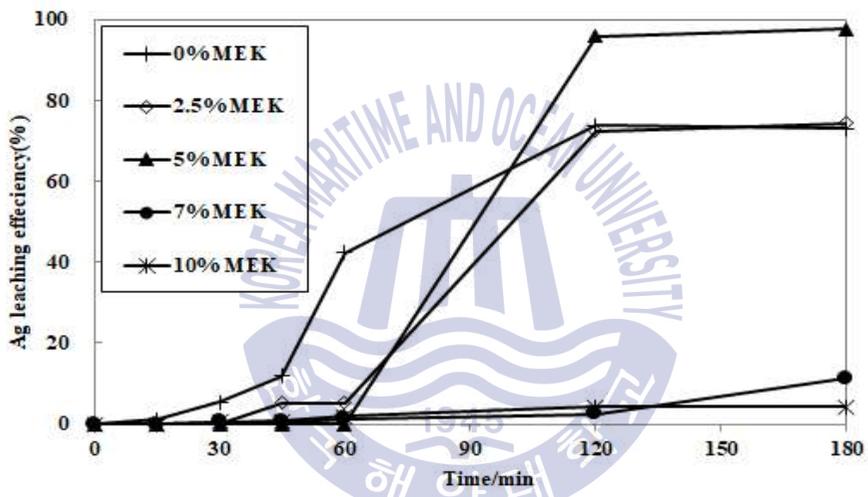


Fig. 22 Effect of MEK concentration on the leaching behavior of Ag (leaching agent 1.0M HNO₃, agitation speed 400rpm, temperature 50°C, pulp density 10g/L, film size 1×1cm, 180min).

4.3.3.2 교반속도에 따른 은의 침출거동

1.0M 질산과 5% MEK 혼합액, 온도 50°C, 광액농도 10g/L, 필름크기 1×1cm의 조건에서 교반속도를 200 ~ 600rpm으로 변화시키며 유제층에 함유된 은의 침출실험을 진행하였으며, 은의 침출거동을 Fig. 23에 나타내었다. 침출 초기에는 은의 침출 속도가 200rpm의 조건에서 400rpm과 600rpm에 비해 빠른 것을 확인할 수 있었다. 그러나 180분대에서는 모든 교반속도의 조건에서 약 98%이상의 은이 침출되어 교반속도는 최종 침출률에 대한 영향은 미미한 것으로 판단된다.

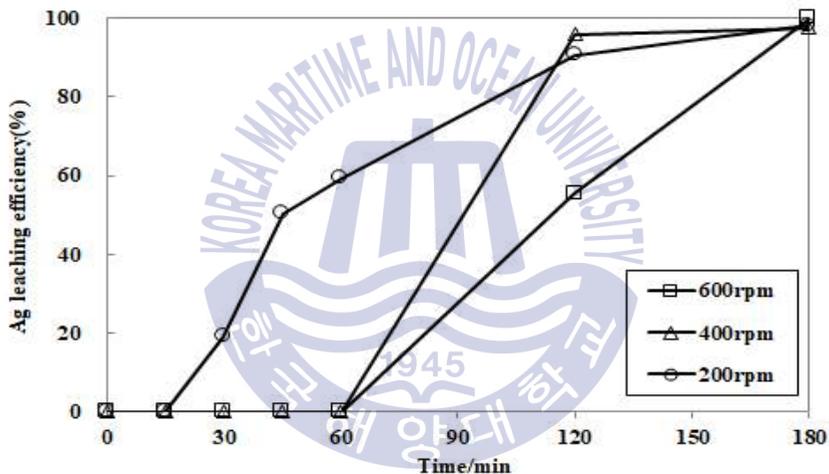


Fig. 23 Effect of agitation speed on the leaching behavior of Ag (leaching agent 1.0M HNO₃, addition of 5% MEK, temperature 50°C, pulp density 10g/L, film size 1×1cm, 180min).

4.3.3.3 온도에 따른 은의 침출거동

1.0M 질산과 5% MEK 혼합액, 교반속도 400rpm, 광액농도 10g/L, 필름크기 1×1cm의 조건에서 온도를 40 ~ 70°C로 변화시키며 유제층에 함유된 은의 침출실험을 진행하였으며, 은의 침출거동을 Fig. 24에 나타내었다. 40°C의 온도조건에서 은은 침출되지 않았으며 50°C에서 120분 이내에 약 98%가 침출되었다. 침출온도를 70°C로 증가시키면 30분 이내에 약 89%의 은이 빠르게 침출되었다. 이를 통해 온도가 증가할수록 은의 침출속도가 향상되는 것을 확인하였다. 그러나 침출온도를 70°C로 유지시킬 경우 45분 이후부터 침출률이 급격하게 저하되어 120분대에 약 2.7%의 침출률을 보였다.

70°C의 조건에서 잔사로서 백색의 침전물이 관찰되었으며 침전물의 형성에 의해 침출률이 저하된 것으로 판단된다. X-ray 필름의 유제층에는 본래 할로겐화은(AgI, AgBr, AgCl)의 결정입자가 존재하며 사용 후의 X-ray 필름에는 Ag와 할로겐물질 일부가 원자상태로 남아있게 된다(식 (1)). 할로겐물질은 일반적으로 물에는 잘 용해되지 않으나 유기용매와의 반응성이 크기 때문에 MEK의 끓는점인 약 80°C 부근의 높은 온도에서 할로겐물질이 MEK에 이온상태로 유리된 것으로 예상된다. 할로겐화 이온은 금속성물질과 잘 반응하기 때문에 침출용액에 존재하는 AgNO₃와 반응하여 침전물을 형성하는 것으로 판단하였다.

일반적으로 AgCl은 백색, AgBr 담황색, AgI는 노란색을 나타내며 본 실험에서 발생한 침전물은 백색임을 육안으로 확인하였다. 또한 XRF로 정성적 분석을 진행한 결과 Ag와 Cl 성분만이 관찰되었다. 따라서 1M 질산과 MEK의 혼합용액을 이용할 경우 70°C 이상의 온도에서는 은이 침출된 후 AgCl을 형성하는 것을 확인하였다.

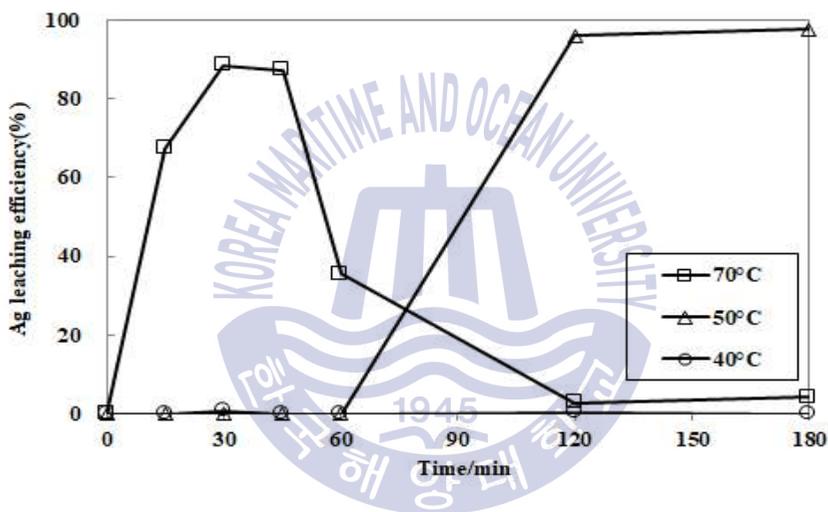


Fig. 24 Effect of temperature on the leaching behavior of Ag (leaching agent 1.0M HNO₃, addition of 5% MEK, agitation speed 400rpm, pulp density 10g/L, film size 1×1cm, 180min).

4.3.3.4 필름크기에 따른 은의 침출거동

1.0M 질산과 5% MEK 혼합액, 교반속도 400rpm, 광액농도 10g/L, 온도 50°C의 조건에서 필름크기 1×1, 2×4, 3×3cm로 변화시키며 유제층에 함유된 은의 침출실험을 진행하였다. Fig. 25에 필름크기와 시간에 따른 은의 침출거동을 나타내었다. 120분대에서 은의 침출률은 1×1cm와 2×2cm의 필름크기 조건에서 약 98~99%를 나타냈으며, 크기에 따른 침출률 변화가 미미하였다. 그러나 3×3cm의 필름크기 조건에서는 최종 침출 시간인 180분 이내에도 약 67%의 은만이 침출되었으며, 폴리에스테르 지지체에 검은색의 유제층이 제거되지 않고 잔존해 있는 것을 확인하였다.

본고 4.3.2.3의 유제층만을 이용한 침출 실험에서는 필름 크기가 증가하여도 침출률의 차이는 미미하였다. 하지만 이와 달리 분리 전의 X-ray 필름은 폴리에스테르 재질의 지지체를 포함하고 있기 때문에 크기가 증가할수록 교반에 방해요인으로 작용하며 이에 따라 충돌 횟수가 감소하여 침출률이 저하된 것으로 판단된다.

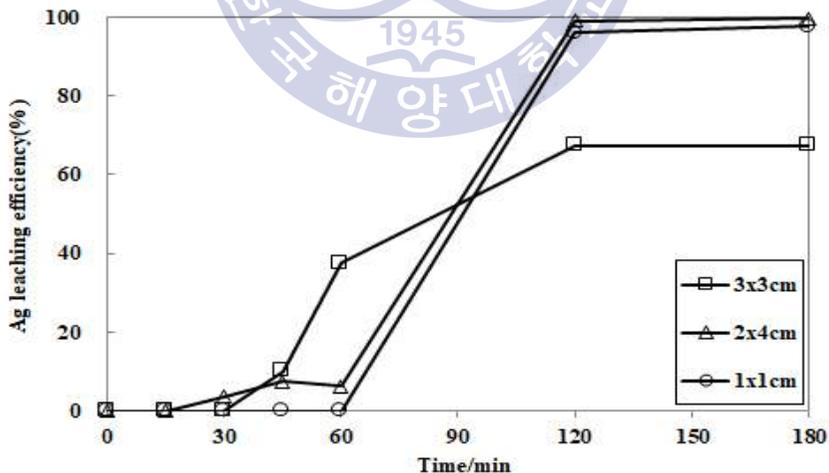


Fig. 25 Effect of film size on the leaching behavior of Ag (leaching agent 1.0M HNO₃, addition of 5% MEK, agitation speed 400rpm, temperature 50°C, pulp density 10g/L, 180min).

4.3.3.5 광액농도에 따른 은의 침출거동

일정한 용량에서 한 번에 처리 가능한 시료의 양을 결정하기 위하여 광액농도를 5 ~ 50 g/L로 변화시키며 실험을 수행하였다. 광액농도 이외의 실험조건은 1.0M 질산과 5% MEK 혼합액, 교반속도 400rpm, 온도 50℃, 필름크기 1×1cm로 고정하였으며, 결과를 Fig. 26에 나타내었다. 모든 광액농도의 조건에서 180분 이내에 은은 약 100% 침출됨을 확인하였다. 그러나 60분에서의 침출률을 비교해보았을 경우 은은 10g/L에서는 침출되지 않았고 5g/L, 20g/L에서 약 6%, 50g/L에서 약 76%가 침출됨을 확인하였다. 따라서 광액농도가 높아질수록 침출속도가 빨라지는 것을 알 수 있다. 이는 유체층을 이용하여 광액농도의 변화에 따른 침출 결과의 원인과 같이 은을 용해시킬만한 충분한 농도의 산과 시료간의 충돌횟수 증가로 인한 것으로 추측된다.

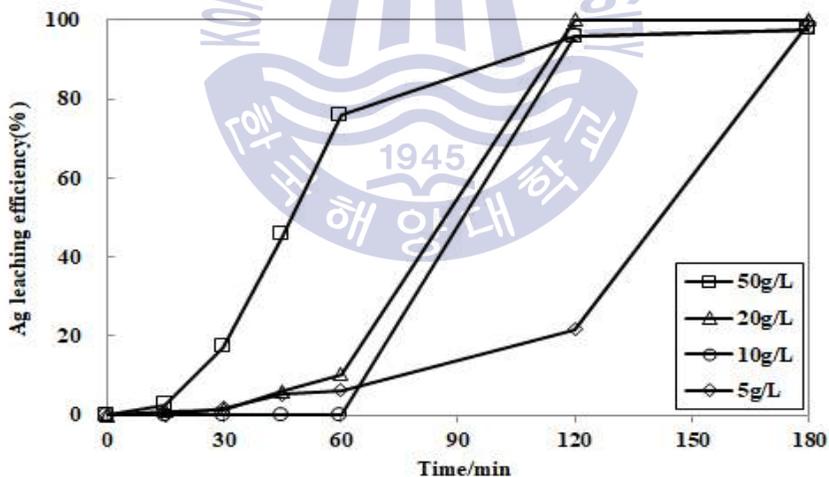


Fig. 26 Effect of pulp density on the leaching behavior of Ag (leaching agent 1.0M HNO₃, addition of 5% MEK, agitation speed 400rpm, temperature 50℃, film size 1×1cm, 180min).

제 5 장 결 론

본 연구에서는 폐 X-ray 필름으로부터 은을 회수하기 위한 상용화된 질산 침출 공정에서 침출률을 향상시키기 위한 연구를 수행하였다.

1. 침출률을 향상시키기 위해 폴리에스테르의 표면변화 및 하도포층의 수지 성분을 용해에 따른 필름의 분리 실험을 진행한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 반응 온도를 증가시킬 경우 분리속도 및 효율이 증가하는 경향을 보였으며, 필름은 50°C 이상의 온도조건에서부터 3분 이내에 100% 분리되었다. 분리 효율은 광액농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다.
 - 2) MEK를 이용하여 필름을 분리할 경우의 최적 조건은 교반속도 400rpm, 온도 50°C, 광액농도 50g/L이며, 필름크기 1×1cm X-ray 필름은 3분 이내에 100% 분리가 가능하다. 또한 분리 후 발생하는 MEK는 지속적 재사용 가능할 것으로 판단된다.
2. MEK를 이용한 분리 전, 후의 X-ray 필름으로부터 질산침출 공정의 효율적인 침출 조건 도출을 위해 교반속도, 온도, 필름 크기, 광액농도를 변화시키며 침출을 수행한 결과는 다음과 같다.
- 1) 1M 질산, 교반속도 400rpm, 온도 50°C, 광액농도 10g/L, 필름크기 1×1cm의 조건에서 분리 전 X-ray 필름을 침출할 경우 180분 이내에 약 73%의 은이 침출되었다. 분리 후 유제층만을 침출할 경우 120분 내에 은은 모두 침출되었다. 따라서 분리공정에 의한 유제층의 표면적증가는 침출속도 및 침출률 향상의 중요 인자로서 작용함을 확인할 수 있었다.
 - 2) 유제층만을 이용한 침출 실험에서 온도를 변화시켰을 경우 70°C에서는 30분 이내에 약 95%의 침출률을 보이며, 온도가 증가함에 따라 침출속도

는 급격히 증가하였다. 광액농도를 증가시킬 경우 침출속도도 증가하여 45분 이내에 100%의 은이 침출됨을 확인할 수 있었다.

3. 분리과정을 거치지 않은 X-ray 필름을 시료로 이용하여 질산에 MEK를 첨가하였을 경우 침출실험을 진행한 결과는 다음과 같다.

1) 1M 질산, 교반속도 400rpm, 온도 50℃, 광액농도 10g/L, 필름크기 1×1cm의 조건에서 MEK를 첨가하지 않았을 경우 은은 180분 이내에 약 73%가 침출되었다. 5%의 MEK를 첨가하였을 경우 은은 120이내에 약 96% 침출되어 약 23%의 은 침출률 향상을 확인하였다.

2) 필름크기를 증가시켰을 경우 침출률이 저하되어 약 33%의 은이 잔사로서 회수되었다. 온도를 변화시켰을 경우 70℃에서 30분 이내에 약 89%의 은이 침출되었으나, 침출률은 시간이 지남에 따라 약 2%로 감소되었다. 광액농도를 증가시켰을 때 50g/L의 조건에서 60분 내에 약 76%의 은이 침출되어 초기 침출속도가 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

4. 본 실험에서 각 변수에 대한 침출을 통해 도출되어지는 최적 침출조건은 다음과 같다.

1) MEK에 의한 분리의 전처리를 거친 경우, 1M 질산, 교반속도 400rpm, 온도 50℃, 광액농도 50g/L, 필름크기 1×1cm의 조건에서 45분 이내에 100%의 은 침출이 가능하다.

2) 전처리를 거치지 않고 침출 시 MEK를 혼합할 경우, 1M 질산, 5% MEK의 첨가, 교반속도 400rpm, 온도 50℃, 광액농도 50g/L, 필름크기 1×1cm의 조건에서 120분 이내에 96%의 은 침출이 가능하다.

본 연구를 통해 X-ray 필름으로부터 은 회수 시 상용화된 질산 침출공정에서 MEK를 사용할 경우 MEK에 의한 분리 또는 첨가의 두 가지 방법을 통해 은의 침출률은 상승이 가능할 것으로 판단된다. 뿐만 아니라 기존에 비해 낮은 온도와 질산의 농도 조건에서 공정을 가동하여도 약 100%의 은이 회수되므로 비용 측면의 문제점이 개선된 공정 운영이 가능할 것으로 예상된다.

감사의 글

학문에 대한 열정으로 시작했던 대학원생활이 어느덧 시간이 흘러 석사학위논문으로 졸업을 바라보고 있습니다. 짧은 듯 길게 느껴졌던 석사과정 2년의 시간을 저와 함께 채워주신 분들에게 감사의 마음을 전하고자 합니다.

먼저 연구를 시작할 수 있도록 기반을 만들어주시고 저의 부족한 부분을 채워주시며 공학석사로서 성장할 수 있도록 지도해주신 유경근 교수님께 진심으로 감사의 말씀을 전합니다. 3학년 2학기를 시작으로 대학원까지 오랜 시간동안 진심어린 조언을 통해 저의 정신적인 버팀목이 되어주시고 연구와 논문에 대한 끊임없는 관심으로 저를 학문적으로 이끌어주셔서 정말로 감사드립니다. 교수님의 가르침을 항상 마음속에 새기며 더욱 발전하는 제자가 되도록 노력하겠습니다.

또한 4년의 학부생활 동안 방황하는 저에게 친근하게 때로는 따끔하게 상담해주시고 제가 가야할 길을 잡아주시면서 지도해주신 정우근 교수님께 깊은 감사드립니다. 바쁘신 와중에도 저의 부족한 논문을 심사해주신 장원일 교수님과 윤지호 교수님께도 진심으로 감사의 말씀을 전합니다. 학위논문 발표와 구술면접을 통해 해주신 말씀들 깊이 새겨들겠습니다.

그리고 1년 동안 한국지질자원연구원에서 연구생 생활을 할 수 있게 해주시고 재밌는 이야기와 함께 즐겁게 연구하는 것이 어떤 것인지 알려주신 제 마음의 과학대통령 김수경 박사님께 감사의 말씀드립니다. 또한 바쁘신 와중에도 끊임없이 학문적이고 경험적인 조언을 해주신 이재천 박사님과 연구소 생활에 불편함이 없도록 도와주시고 항상 좋은 말씀을 해주신 양동효 박사님, 손정수 본부장님께도 깊은 감사의 말씀드립니다.

다음으로 자원처리공학 연구실 생활을 처음 시작했을 때 실험에 대해 차근

차근 가르쳐주시고 아낌없는 조언을 해주셨던 종걸오빠, 오혁오빠, 일환오빠, 상희언니, 혜진언니께 감사함을 전합니다. 연구실에서 지내면서 많은 것을 배울 수 있었습니다.

대학원 생활을 같이 했던 분들에게도 감사의 말씀전합니다. 든든하게 실험실을 지켜주신 문철오빠, 상현오빠, 저와 연구실 시작부터 끝까지 함께한 은옥언니, 외국인이라 고생이 많았던 Tam언니, 유일한 동갑내기 주미, 귀여운 후배 수진이가 있어 즐거웠습니다. 특히 저의 짓궂은 장난도 항상 웃으며 받아주는 경남언니덕분에 실험실 생활을 재밌게 할 수 있었습니다. 또한 대학 생활에 많은 도움을 주신 안숙현 조교선생님, 친환경에너지공학연구실에서 대학원 생활하고 있는 친구 예술이에게도 감사의 마음을 전합니다.

그리고 낯선 대전에 와서도 연구소생활을 즐겁게 지낼 수 있도록 해주신 분들에게도 고마운 마음을 전합니다. 범접할 수 없는 지식을 지닌 존경하는 무기오빠, 좋은 말씀 많이 해주셨던 영훈오빠, 민철오빠, Rajiv, Pankaj, 종현오빠, 경섭오빠께 감사하게 생각합니다. 또한 저에게 활력소가 되어 주신 경혜언니, 민지언니, 아람언니, 소현언니, 아람이, 영주, Ha언니에게 너무 고마웠고 덕분에 대학원 생활을 행복하게 마무리할 수 있었습니다.

마지막으로 저를 항상 사랑해주시고 응원해주신 우리 가족 아버지, 어머니, 선나언니, 동생 찬익이에게도 감사의 말을 전합니다. 가족들 덕분에 지금의 제가 있을 수 있었습니다. 진심으로 사랑하고 감사합니다.

저의 부족함은 이렇게 많은 분들의 도움을 통해 채워질 수 있었습니다. 항상 고마움을 마음에 새기고 더욱 성장하여 좋은 결실을 맺을 수 있도록 노력하겠습니다. 감사합니다.

참고문헌

- 고종성, 2004. *고분자의 용해성*. [Online] Available at: <http://www.reseat.re.kr>
- 금융지주 경영연구소, KB, 2014. *은(silver) 시장의 이해와 실버뱅킹*, 서울: KB 금융지주 경영연구소.
- 김종석, 이재천, 정진기, 2012. 어트리션 밀과 DMF 용매를 이용한 폐 인쇄회로기판에서 분리된 재생 유리섬유의 재활용. *한국공업화학회*, 50(5), pp. 894-899.
- 대한광업진흥공사, 2006. *금속광물 자원의 Material Flow 정립 및 전략적 자원 회수 방안연구*, 세종: 산업자원부.
- 염희택, 김수식, 2002. *일반금속제련*. 문우당.
- 이경한, 김유정, 2011. 국내 은의 물질흐름분석 및 재활용 지표 산정 연구, *한국지구시스템공학회지*, 48(6), pp. 744-752.
- 이용조, 1986. *인듐 금속의 침출에 관한 연구*, 과학기술부. 고려대학교.
- 이재천, 정진기, 김종석, 2012. 유기용매와 인산칼륨 용액을 이용한 폐 인쇄회로기판에서 비금속성분의 분리. *한국공업화학회*, 23(4), pp. 367-371.
- 이헌수, 2009. 은 함유 폐기물로부터 나노크기의 은 입자 제조, *대구공업대학교 산업기술연구소 논문지*, 13, pp. 11-21.
- 한국화학연구원, 2001. *의료진단용 X-ray 필름 개발*. 세종: 보건복지부.
- 환경부, 2017. *2015년도 화학물질 배출량*. [Online] Available at: <http://www.gov.kr>
- Abdelaal, E.A., and Farghaly, F.E., 2007. Preparation of silver powders in

micron size from used photographic films via leaching-cementation technique. *Powder technology*, 178, pp. 51-55.

Bafghi, M.S., Emami, A.H., and Zakeri, A., 2013. Effect of specific surface area a mechanically activated chalcopyrite on its rate of leaching in sulfuric acid-ferric sulfate media. *Metallurgical and Materials Transaction B*. 44(5), pp. 1166-1172.

Bard, A.J., Parsons, R and Jordan, J., 1985. *Standard potentials in aqueous solution*. 1st Ed. Marcel Dekker Inc.: NewYork.

Chwojnowski, A., and Lada, W.A., 1985. Polish Patent, PL 133637(IPC G03C-011/24).

Fogler, H.S., 1998. *화학반응공학 4판*. Translated from Elements of Chemical Reaction Engineering 3rd Edition by 박인수 등. (주)피어슨에듀케이션코리아

Garcia, R.M., 1986. The recovery of silver from photographic film: A Study of the leaching reaction with cyanide solution for industrial use. *Hydrometallurgy*, 16, pp. 395-400.

Graham, W.E., and Jones, R.R.M., 1995. *Removal of adhesive from a polyester film with criticality in surfactant use*. United states patent, US 5698044A(US 08/527,300).

Grause, G., Hirahashi, S., Toyoda, H., Kameda, T., and Yoshioka, T., 2015. Solubility parameters for determining optimal solvents for separating PVC from PVC-coated PET fibers. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, pp. 1-11.

Harikrishna, N., Mahalakshmi, S., Ranjita, Y., and Reddy, G., 2016. Alkaline protease of *Bacillus Altitudinis* GVC11 for gelatin hydrolysis and silver recovery from used X-ray films. *European journal of pharmaceutical and medical research*, 3(10), pp. 213-217.

Ishikawa, H., Ishimi, K., Sugiura, M., Sowa, A., and Fujiwara, N., 1993. Kinetics and mechanism of enzymatic hydrolysis of gelatin layers of X-ray film and release of silver particles. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 76(4), pp. 300-305.

Jeon, S.H., Yoo, K.K., and Alorro, R.D., 2017. Separation of Sn, Bi, Cu from Pb-free solder paste by ammonia leaching followed by hydrochloric acid leaching. *Hydrometallurgy*, 169, pp. 26-30.

Khunprasert, P., Grisdanurak, N., Thaveesri, J., Danutra, V., and Puttitavorn, W., 2008. Radiographic film waste management in Thailand and cleaner technology for silver leaching. *Journal of Cleaner Production*, 16, pp. 28-36.

Liu, X., 1989. *Method for recovering silver from waste emulsion and film*. Chinese Patent, CN 1037547A(IPCC 22B-011/04).

Nakiboglu, N., Toscali, D., and Nisli, G., 2003. A novel silver recovery method from waste photographic films with NaOH stripping. *Turkish Journal of Chemistry*, 27(1), pp. 127-133.

Radha, K.V., and Arun, C., 2010. Recycling of exposed photographic X-ray films and recovery of silver using Bromelain. *WIT Transaction on Ecology and Environment*, 142, pp. 421-430.

Shankar, S., More, S.V., and Laxman, R.S., 2010. Recovery of silver from waste X-ray film by Alkaline Protease from *Conidiobolus Coronatus*. *Journal of Science, Engineering and Technology*, 6(1), pp. 60-69.

Silver institute, 2015. *Silver Scrap: The Forgotten Fundamental*, London: The silver institute.

Syed, S., Suresh, S., Sharama, L.M., and Syed, A.A., 2002. Clean technology for the recovery of silver from processed radiographic films. *Hydrometallurgy*, 63, pp. 277-280.

Tsunekawa, M., Sasaki, Y., Nakamura, Y., Ito, M., Hiroyoshi, N., and Yoo, K.K., 2008. Dispersion-Flocclulation Behavior of Fine Lead Particles in an Organic Solvent. *The Mining and Materials Processing Institute of Japan*. 49(9), pp. 2119-2123.

Vrcek, I.V., Zuntar, I., Petlevski, R., Pavicic, I., Sikiric, M.D., Curlin, M., and Goessler, W., 2016. Comparison of in vitro toxicity of silver ions and silver nanoparticles on human hepatoma cells. *Environmental toxicology*. 31(6), pp. 679-492.

Wypych, G., 2001. *Handbook of solvents*. ChemTec Publishing: Toronto.

Yazici, E.Y., Bas, A.D., and Deveci, H., 2010. Extraction of silver from waste X-ray films by thiosulphate leaching. *Proceedings of the 12th international mineral processing symposium*, Turkey October 6-8, pp. 741-748.

