Pourbaix Diagram 에 의거한 銀의 回收反應에 미치는 溫度影響

元裕羅 · *金東秀

梨花女子大學校 環境工學科

The Influence of Temperature on the Recovery Reaction of Silver Based on the Pourbaix Diagram

Yu-Ra Won and *Dong-Su Kim

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

요 약

온도에 따른 Pourbaix Diagram 을 열역학 계산에 의해 구성하여 수용액 상 은의 회수반응에 미치는 온도의 영향을 파악하였다. 온도의 상승에 따라 물의 안정성은 pH 변화에 대해 더 크게 영향을 받으며 $Ag^+_{(aq)}$ 의 안정영역은 감소하는 것으로 나타났다. 온도가 하강함에 따라 $Ag_{(aq)}$ 를 $Ag_{(s)}$ 및 $Ag_2O_{3(s)}$ 형태로 회수하고 온도 상승 시에는 $Ag_{(aq)}$ 를 $Ag_2O_{(s)}$ 및 $Ag_2O_{2(s)}$ 의 형태로 회수하는 것이 화학반응상 보다 유리할 것으로 고찰되었다. $pH \leq 2$ 이하의 강산성 영역에서는 온도 상승에 따른 은 회수 효율성이 감소하고 pH 가 2 이상인 조건에서는 온도 증가에 따라 은의 회수 효율성이 증대될 것으로 파악되었다. 또한, 은을 원소 상태로 회수하는 방안은 산화는 형태로 회수하는 방안에 비해 온도변화에 대해 더욱 민감하게 영향을 받는 것으로 고려되었다.

주제어 : 은회수, 온도, Pourbaix diagram, 열역학 계산

Abstract

The Influence of temperature on the recovery reaction of silver in aqueous solution was investigated based on Pourbaix diagram constructed by thermodynamic calculation at different temperatures. It was observed that the stability of water is more strongly affected by pH variation and the stable region of $Ag^+_{(aq)}$ is diminished at higher temperature. It was shown that the recovery of $Ag_{(aq)}$ in the forms of $Ag_{(s)}$ and $Ag_2O_{3(s)}$ is more advantageous thermodynamically at lower temperature, however, the recovery of $Ag_{(aq)}$ in the forms of $Ag_2O_{(s)}$ 및 $Ag_2O_{2(s)}$ is more advantageous as temperature increases. The rise of temperature is considered to demote the recovery of silver thermodynamically in strong acidic condition ($pH \leq 2$), but more silver is regarded to be recovered with temperature above pH 2. Finally, The recovery of silver in the elemental state is shown to be more sensitively influenced by temperature variation compared with the recovery of silver in its oxide form.

Key words : Silver recovery, Temperature, Pourbaix diagram, Thermodynamic calculation

1. 서 론

산업이 발달함에 따라 여러 종류의 화학물질이 함유

된 폐기물이 다량으로 방출되고 있으며, 이러한 폐기물 가운데에는 경제적으로 그 가치가 높아 이를 회수하여 재활용해야 하는 성분들이 포함되어 있는 경우가 있다.^{1,2)} 또

* Received : August 10, 2012 · 1st Revised : September 5, 2012 · 2nd Revised : October 11, 2012 · Accepted : October 23, 2012

*Corresponding Author : Dong-Su Kim (E-mail: dongsu@ewha.ac.kr)

Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University, 11-1 Daehyundong, Seodaemun-gu, Seoul 120-750, Korea
Tel : +82-2-3277-2394 / Fax : +82-2-3277-3275

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

한, 이러한 성질을 지닌 물질들 중에는 독성을 가지고 있어 처리되지 않고 방출되었을 경우 생태계에 영향을 미칠 것으로 예상되는 용해성 금속들이 포함되어있다.³⁾ 따라서 현재 폐기물이나 폐수 내에 함유된 금속 성분을 처리하는 과정에서 고체 상태로 회수하는 방안에 대해 많은 연구들이 진행되고 있으며, 이 과정에서 금속의 회수율을 보다 높이기 위해 반응에 영향을 미치는 여러 변수들의 조건에 대해 심도있는 연구가 수행되어져 왔다.^{4,6)}

폐수에 포함되어 있는 금속 성분들 가운데 그 경제적 가치가 높아 재활용의 필요성이 있는 대표적인 물질이 은이라고 할 수 있다.⁷⁾ 은은 그 반쪽반응에 대한 표준 환원전위가 높아 환원성이 큰 물질로서 공기나 물과 쉽게 반응하지 않아 전통적으로 화폐나 장신구 등에 많이 사용되어져 왔다.⁸⁾ 자연계에서 은은 일반적으로 원소 상태, 황과의 화합물 상태인 Argentite (Ag_2S), 또는 염화물인 Cerargyrite (AgCl)의 형태로 존재하며, 산업적으로 그 활용도가 매우 높을 뿐 아니라 금 다음으로 전성과 연성이 크고 전기 및 열전도도가 높아 현재 사진, 전기/전자, 의료분야, 화학, 그리고 금속산업 등 다양한 산업분야에서 사용되고 있다.^{9,10)} 또한, 은은 항균성이 있는 것으로 파악되고 있는 바, 이온 상태의 은과 은 화합물은 박테리아나 조류, 그리고 곰팡이 등 일부 생물체에 대해 독성을 지닌 물질로 간주되고 있다.^{11,12)} 따라서 이러한 면을 고려할 때 은을 함유한 폐수는 자연계에 방출되기 전에 적절한 방법을 사용하여 처리될 필요가 있다.

따라서 다양한 산업 분야에서 배출되는 폐기물로부터 은의 회수는 생태계에 미칠 영향을 감소시킬 뿐만 아니라 제한적으로 존재하는 은의 물량 부족에 대한 하나의 대응책으로 작용할 것으로 사료된다. 수용액 상에 존재하는 이온 상태의 은을 고체 상태로 전환시켜 회수하는 방안은 일반적으로 수용액 반응에 미치는 주요 변수를 고려할 때 전위를 조절하는 방법 및 pH를 변화시키는 방식으로 구분하여 고려할 수 있으며, 이들 두 변수의 조합적인 조절에 의해 은을 회수하는 과정을 생각할 수 있다. 전위를 조절하여 은을 회수하는 경우에는 수용액의 환원조건을 강화시켜 $\text{Ag}_{(\text{aq})}$ 를 $\text{Ag}_{(\text{s})}$ 형태로 전환시켜 회수하는 공정과, 이와는 반대로 수용액의 산화환원 전위를 높여 이온 상태의 은을 $\text{Ag}_2\text{O}_{2(\text{s})}$ 및 $\text{Ag}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ 상태로 산화시켜 회수하는 공정으로 구분할 수 있다. 그리고, pH의 변화에 의한 회수반응의 경우는 은 이온이 함유된 용액의 pH를 증가시켜 수산화 은 침전을 형성시키는 방안을 고찰할 수 있는 바, 은 이온의 전하가를

고려할 때 형성되는 은 수산화물은 $\text{Ag}(\text{OH})$ 화합물의 형태로서 이는 수용액상에서 $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})}$ 형태의 화합물로 제시될 수 있다. 또한, 이러한 과정에서 산화물 상태의 침전물인 $\text{Ag}_2\text{O}_{2(\text{s})}$ 및 $\text{Ag}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ 는 그 형성 반응에 전위와 pH가 조합적으로 작용하는 화합물로 파악할 수 있다.

현재 은이 함유된 폐기물로부터 은을 회수하는 방안에 대해 다양한 연구들이 진행되고 있으며, 은의 회수공정의 설계에 있어서 평형상수를 이용한 열역학적 계산이 활용되고 있다.¹³⁻¹⁶⁾ 그런데, 이는 25°C에서의 열역학적 자료에 근거하므로 은 이온이 함유된 용액의 온도가 25°C 임을 전제로 하고 있다는 근본적인 문제점이 있다. 그러나 실제 은이 포함된 폐기물의 온도 조건은 이와 다른 상황일 수 있으므로 열역학적 계산이 실제 내용과 상이한 결과를 제시할 가능성이 있다. 따라서, 본 연구에서는 온도변화에 따른 수체 내 은 화합물들의 안정영역 변화를 검토함으로써 수 환경에서 존재하는 은 이온의 회수공정에 대한 보다 활용도 높은 기초적인 자료를 제공하고자 하였다. 또한 온도에 따른 은 화합물의 특성을 고려함으로써 본 연구에서 제시된 결과는 은 회수율의 제고에 대한 연구에 대해서도 그 활용도가 높을 것으로 판단된다.

2. 연구방법

액상 폐기물에 존재하는 이온상의 은을 회수하는 반응에 미치는 온도의 영향을 고찰하고자 본 연구에서는 관련 화학종으로 $\text{Ag}_{(\text{aq})}$, $\text{Ag}_{(\text{s})}$, $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})}$, $\text{Ag}_2\text{O}_{2(\text{s})}$ 그리고 $\text{Ag}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ 등을 고려하여 검토하였다. 수용액에서 일어나는 반응에 대해 서론에서 언급한 주요 변수들인 전위와 pH의 영향을 종합적으로 고려하여 제시하는 방안으로 Pourbaix Diagram을 고려할 수 있다.¹⁷⁾ 그런데, 특정 물질에 대한 Pourbaix Diagram은 일반적으로 표준 상태 (Standard Ambient Temperature and Pressure)에서의 열역학 자료를 이용하여 산정된 내용을 제시하고 있는 바, 따라서 온도 조건이 달라질 경우에 대해서는 Pourbaix Diagram에서 나타내고 있는 내용이 실제 반응의 내용을 반영하지 못하는 특성을 내포하고 있다. 은이 함유된 액상 폐기물에 존재하는 은의 형태는 수용액의 pH 및 전위에 의해 결정되는 바, 이온상태의 은이 침전물로 전환되어 회수되는 과정에 미치는 온도의 영향을 정량적으로 고찰하기 위하여 본 연구에서는 298 K 이외의 온도 조건들에 대해 열역학적 계산에 의거한 은의 Pourbaix Diagram을 구축하였으며 이를 상호 비

교검토하여 온도 조건이 은의 회수반응에 작용하는 특성을 파악하고자 하였다.

본 연구에서 온도에 따른 은의 Pourbaix Diagram을 작성하기 위해 계산에 사용된 자료들은 표준 상태에서 측정된 은 화합물의 열역학 자료들로서¹⁸⁾ 구체적인 계산 절차는 Gibbs Free Energy 식 (식 (1))과 van't Hoff 식 (식 (2)), 그리고 Nernst 식 (식 (3))을 이용하여 수행하였다.¹⁹⁾

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = -nF \Delta E^{\circ} \quad (1)$$

$$R \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_2^{\circ}(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \quad (2)$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\{Ox\}}{\{Red\}} \quad (3)$$

K ; 평형상수

R ; 기체상수 (8.3145 J/mol · K)

n ; 반응에 참여한 전자수

F ; 패라데이 상수 (96,500 coulombs/equivalent)

ΔE° ; 표준전위변화량 (V)

ΔH_2° ; T₂ 에서의 표준엔탈피변화량 (J/mol)

T_2 ; 상태 2 의 온도 (K)

T_1 ; 상태 1 의 온도 (K)

E° ; 표준전위 (V)

$\{Ox\}$; 산화된 상태의 물질의 활동도

$\{Red\}$; 환원된 상태의 물질의 활동도

Fig. 1을 통해 상기 언급한 식들을 연계하여 온도별 Pourbaix Diagram 작성을 위한 계산과정을 나타내었으며, 이러한 개념에 근거하여 Diagram 작성에 사용된 통합식을 식 (4)에 제시하였다. Fig. 1의 Algorithm에서 SATP에서의 값으로 고정시킴으로써 열역학적 계산 과정에서 독립변수의 가변조건범위를 보다 넓게 설정할 수 있고 부족한 열역학 자료의 개념적 보충에 의해 고려 대상 화합종의 확충이 가능한 장점이 제시될 수 있다.

$$E = \frac{1}{nF} \left[\left(\Delta H_2^{\circ} \times \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1} \right) + \ln K_1 \right) + 2.303 RT_2 \log \frac{\{Ox\}}{\{Red\}} \right] \quad (4)$$

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 용액상에서 이온 상태로 존재하는 은

의 회수 반응에서의 온도효과를 파악하고자 한 바, 따라서 상기 언급한 5종의 은 화합물을 대상으로 하여 pH와 전위에 따른 $Ag_{(aq)}$, $Ag_{(s)}$, $Ag_2O_{(s)}$, $Ag_2O_{2(s)}$ 그리고 $Ag_2O_{3(s)}$ 의 안정영역들이 온도가 달라짐에 따라 어떻게 변화하는지를 GRAPHER 프로그램 (Golden Software, Inc., Version 1.28)을 이용하여 작성한 온도별 Pourbaix Diagram을 비교하였다. 고려된 온도의 범위는 288 ~ 318 K로 설정하였으며 은의 회수공정이 근본적으로 침전 형성 반응에 의거한 과정이므로 은 이온의 안정영역이 설정된 온도 범위에서 어떠한 양상으로 변화하는지를 고려하였다. Fig. 1에 개념적으로 제시된 과정을 거쳐 은 이온과 전위의 변화를 통한 회수 반응에서의 생성물들간의 평형 반응식에 대한 온도별 표준전위를 도출하였다(Table 1). 즉, Table 1에 제시된 $Ag_{(aq)}-Ag_{(s)}$, $Ag_{(aq)}-Ag_2O_{2(s)}$ 및 $Ag_{(aq)}-Ag_2O_{3(s)}$ 간의 반응에 대해 $Ag_{(aq)}-Ag_{(s)}$ 평형에 대해서는 전위만이, 그리고 $Ag_{(aq)}-Ag_2O_{2(s)}$ 와 $Ag_{(aq)}-Ag_2O_{3(s)}$ 평형들에 대해서는 전위와 pH가 복합적으로 독립변수로 작용하는 것으로 고려할 수 있다. 이에 비해 $Ag_{(aq)}-Ag_2O_{(s)}$ 의 경우에는 관련된 은 이온 회수반응식을 아래 식 (5)로 제시할 수 있는 바, 따라서 이 반응은 Table 1에 나타낸 반응들과는 달리 전자의 이동이 없으므로 은 이온의 안정영역에 영향을 미치는 독립변수는 pH인 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 1. Algorithm for the construction of Pourbaix diagram of silver at an arbitrary temperature different from standard condition.

Table 1. Values of the standard potential for the redox reactions of silver species at different temperatures

Equilibrium Reactions	E_{SHE}^0 (V)			
	288K	298K	308K	318K
$Ag + e \leftrightarrow Ag^0$	0.8090	0.7991	0.7892	0.7793
$Ag_2O_2 + 4H + 2e \leftrightarrow 2Ag + 2H_2O$	1.7992	1.8012	1.8032	1.8052
$Ag_2O_3 + 6H + 4e \leftrightarrow 2Ag + 3H_2O$	1.7522	1.7580	1.7637	1.7695

Fig. 2. E_h -pH diagram of Ag- H_2O system at 288 K.

Fig. 3. E_h -pH diagram of Ag- H_2O system at 318 K.

Fig. 1의 전체 알고리즘을 통해 산정된 표준전위 및 식 (4)를 이용하여 파악된 Table 1에서의 반응과 관련되는 온도에 따른 은 이온의 안정영역과 Fig. 1의 알고리즘의 전반 3단계의 의거하여 도출된 반응식 (5)에 대한 온도별 은 이온 및 고체상은 화합물간의 경계를 이용하여 구축된 온도에 따른 은 화합물들의 E_h -pH Diagram을 Fig. 2와 Fig. 3에 제시하였으며 은 이온의 활동도 (Activity)가 1, 0.01, 그리고 0.0001인 경우로 선정하여 Diagram상에 구분하여 나타내었다. 이들 Diagram을 구성하는 과정에서 pH의 범위는 0~13로 설정하였으며 전위는 -1.0에서 +2.0 V의 값을 가지는 것으로 고려한 바, 이는 은 이온이 함유된 폐수 및 액상 폐기물의 용액 조건이 일반적으로 이러한 범위의 값을 가짐에 의거하였다. Diagram 상에서 점선으로 서로 평행하게 그려진 두 직선은 물의 안정영역을 나타내고 있는데, 위의 선의 경우 물의 산화과정을 통해 산소가 발생되는 기준선이며, 아래 선의 경우 물의 환원과정을 통해 수소가 발생되는 기준선을 의미한다. Fig. 2와

Fig. 3을 비교해 보았을 때, 물의 안정영역은 온도가 증가함에 따라 감소하는 양상을 보이며, 온도상승에 따른 pH 변화별 전위변화의 기울기의 절대값이 커짐을 파악할 수 있다. 이는 온도가 상승하는 경우 물의 액상으로서의 안정성이 pH 변화에 대하여 더욱 민감하게 영향을 받음을 의미하는 것으로 해석할 수 있다.

온도의 변화를 반영하여 구성된 E_h -pH Diagram들을 비교 검토한 결과 온도가 증가함에 따라 Ag의 안정영역은 감소하는 것으로 파악된 바, Diagram 상에서 Ag의 안정영역의 넓이 (A)를 이온 형태의 은의 활동도가 10^{-6} 인 경계선을 기준으로 하여 도출하였을 때 온도에 따른 은 이온의 안정영역의 변화율인 dA/dT 는 -0.0898 정도인 것으로 나타났다. 상기 언급한 바와 같이 이온상의 은의 회수는 개념적으로 고체상으로의 전환 과정을 거치는 공정을 통해 이루어진다고 생각할 수 있는 바, Diagram 상에서 $Ag_{(aq)}-Ag_{(s)}$, $Ag_{(aq)}-Ag_2O_{(s)}$ 및 $Ag_2O_{(s)}$, 그리고 $Ag_{(aq)}-Ag_2O_{3(s)}$ 간의 경계선이 온도에 따라 변화하는 양상을 검토하여 은의 회수 반응에 미치는 온도의 영향을 검토하고자 하였다.

Fig. 4. Variation of the boundary between the stable regions of Ag and Ag_2O_2 with temperature.

우선적으로 $\text{Ag}_{(\text{aq})}$ - $\text{Ag}_{(\text{s})}$ 사이의 침전물 형성 반응을 고려해보면 Table 1에 제시된 수치를 통해 온도가 증가할수록 표준전위는 감소함을 파악할 수 있다. 따라서, $\text{Ag}_{(\text{aq})}$ - $\text{Ag}_{(\text{s})}$ 관계만을 생각해 볼 때 온도가 증가하면 $\text{Ag}_{(\text{aq})}$ 의 안정성이 더 상승하게 되는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 양상은 식 (6)에서 제시된 반응의 평형상수가 온도가 증가함에 따라 감소하게 됨을 나타내는 것이며, 이는 온도가 증가할수록 정반응보다 역반응이 더 잘 일어나 온도 상승 시 Ag 원소의 형태가 $\text{Ag}_{(\text{aq})}$ 로 산화될 가능성이 더 높다는 것을 의미한다.

이와는 다르게 $\text{Ag}_{(\text{aq})}$ - $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})}$ 및 $\text{Ag}_2\text{O}_{2(\text{s})}$ 의 관계에서는 높은 온도는 $\text{Ag}_{(\text{aq})}$ 의 안정영역을 감소시키는 것으로 파악되었다. 즉, $\text{Ag}_{(\text{aq})}$ - $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})}$ 관계의 경우는 식 (5)에서 보이는 바와 같이 전자의 이동 없이 수소 이온이 관여하여 형성되는 반응이며, 이 반응의 경계선은 pH의 영향만을 받는다고 볼 수 있다. 계산을 통해 도출된 결과에 의거할 때, 온도가 증가하면 보다 낮은 pH에서부터 $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})}$ 가 형성됨을 파악할 수 있다. 또한, Ag- $\text{Ag}_2\text{O}_{2(\text{s})}$ 간의 관계를 보다 명확히 제시하기 위하여 Fig. 4에 온도별로 Ag- $\text{Ag}_2\text{O}_{2(\text{s})}$ 의 경계선을 나타내었으며 이는 은 이온의 활동도가 10^0 일 때의 경계선을 의미한다. Fig. 4에 제시된 바와 같이 두 화학종의 경계선이 온도가 증가함에 따라 점차 Ag의 안정영역 방향

Fig. 5. Variation of the boundary between the stable regions of Ag and Ag_2O_3 with temperature.

으로 이동하는 것을 알 수 있다. 따라서 $\text{Ag}_{(\text{aq})}$ - $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})}$ 및 $\text{Ag}_2\text{O}_{2(\text{s})}$ 의 관계는 앞의 $\text{Ag}_{(\text{aq})}$ - $\text{Ag}_{(\text{s})}$ 의 관계와는 상반되는 양상을 보이며, 온도가 증가함에 따라 은의 회수 공정 내 존재하는 Ag 이온을 $\text{Ag}_{(\text{s})}$ 상태로 회수하는 것보다 $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})}$ 및 $\text{Ag}_2\text{O}_{2(\text{s})}$ 형태로 회수하는 것이 화학반응상 보다 용이할 것으로 사료된다.

본 연구에서 파악된 결과에 의거하면 은 이온이 반응을 거쳐 은의 산화물로 산화되는 과정에서 $\text{Ag}_{(\text{aq})}$ - $\text{Ag}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ 경계선은 $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})}$ 및 $\text{Ag}_2\text{O}_{2(\text{s})}$ 와는 다른 온도에 따른 변화 양상을 보이는 바, $\text{Ag}_{(\text{aq})}$ 와 $\text{Ag}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ 두 물질의 안정영역 사이의 경계선을 온도에 따라 Fig. 5에 제시하였다. 이를 Fig. 4의 결과와 비교하여 볼 때 온도에 따른 경계선의 변화가 보다 좁은 pH와 전위의 범위에서 나타났으며, Fig. 4와는 상반적으로 온도가 증가함에 따라 Ag의 안정영역은 넓어지는 양상으로 파악되었다. 상기 언급한 두 종류의 산화물이 Ag로부터 형성되는 반응을 각각 식 (7)과 식 (8)에 제시한 바, 식 (7)과 식 (8)의 반응에 대하여 Fig. 1에 제시된 알고리즘을 통해 온도 상승에 따른 표준전위값은 감소하는 것으로 고찰되었다. 그런데, Ag_2O_2 가 Ag_2O_3 보다 높은 pH 값의 범위에서 형성되고, Fig. 4와 Fig. 5에서 두 화학종의 경계선의 기울기에 영향을 미치는 요소인 반응에 관여한 수소이온의 수와 전자의 수의 비율이 식 (7)에서 보다 더 높기 때문에 Ag- $\text{Ag}_2\text{O}_{2(\text{s})}$ 의 경우 pH에 따른 경계선의 변화가 더욱 크게 나타난 것으로 생각할 수 있다. 또한, 앞서 제시된 Nernst 식에 의거할 때 은

도가 상승할수록 경계선의 기울기가 더욱 커지는 것으로 고려할 수 있는 바, Fig. 4 및 5에 제시된 결과는 이러한 내용을 잘 반영하는 것이라고 할 수 있다.

결과적으로 상기 제시된 그래프 분석을 토대로 하여 강한 산성에서는 (pH2) 폐수 내에 존재하는 이온 형태의 은을 환원시키거나 산화시켜 $\text{Ag}_{(s)}$ 또는 $\text{Ag}_2\text{O}_{3(s)}$ 의 형태로 회수할 수 있는 바, 온도가 증가할수록 은 이온이 차지하는 안정영역이 넓어지기 때문에 온도 상승에 대한 회수 효율성은 감소할 것으로 판단된다. 그렇지만 이러한 평형론적 해석과 실제적으로 일어나는 반응의 속도론적 측면은 차이가 있을 수 있으며, 따라서 실제 공정의 설계와 운영이 있어서는 이 두 면을 모두 고려할 필요가 있다. 강산성 영역의 경우와는 반대로 pH가 2 이상인 폐수에서는 용액 내 은 이온은 전위 및 pH를 조절하여 $\text{Ag}_2\text{O}_{2(s)}$ 또는 $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ 의 형태로의 회수가 가능한 바, 이 두 산화는 물질들은 온도가 증가하면 은 이온의 안정영역의 보다 안쪽에서부터 생성되기 때문에, $\text{Ag}_2\text{O}_{2(s)}$ 또는 $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ 로의 회수 방법은 온도의 상승에 따라 더 용이할 것으로 판단된다.

온도 상승에 따른 고체 상태의 은 회수의 효율성에 대해 비교해보기 위해 독립변수를 온도로 하는 은 이온의 활동도의 변화를 Fig. 6에 나타내었으며, 이를 통해 $\text{Ag}_{(aq)}-\text{Ag}_{(s)}$ 와 $\text{Ag}_{(aq)}-\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ 의 관계에서의 온도의 영향을 파악해 보고자 하였다. 25°C에서의 이온 형태의 은의 활동도를 0.01로 설정하여 이온과 고체형태의 은 화합물의 경계상에서의 $E(V) = 0.6809$ 와 $\text{pH} = 8.2835$ 인 조건을 각각의 기준으로 하였으며, 식 (3)을 활용하여 15°C, 35°C, 그리고 45°C에서의 은 이온의 활동도를 계산하였다. Fig. 6에 제시된 결과를 통해 25°C에서 은 이온의 활동도가 0.01인 전위 값 0.6809를 기준으로 할 때 온도상승에 의한 은 이온의 활동도는 증가하는 것으로 조사되었으며, 이는 낮은 온도조건이 형성될수록 고체 상태의 은의 용해성이 감소되어 회수가 용이해짐을 의미한다. 이와는 반대로 $\text{pH} = 8.2835$ 인 조건을 기준으로 한 결과는 온도상승이 은 이온의 활동도를 감소시키는 효과를 보인 바, 따라서 온도가 증가하게 되면 $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ 의 용해도가 작아지는 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 6에 제시된 그래프에 의거하여 고체형태의 은

Fig. 6. Change of the activity of silver ion at 0.6809 V (■) and at pH 8.2835 (◆) according to temperature.

회수방법에 있어서 온도효과를 비교해 볼 때 속도론적 측면을 배제한 평형론적 관점에서 $\text{Ag}_{(aq)}-\text{Ag}_{(s)}$ 간의 반응을 이용한 회수방법에 있어서는 온도를 감소시키는 방안을 적용하고, $\text{Ag}_{(aq)}$ 이온으로부터 $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ 상태의 고체상을 회수하고자 할 경우에는 온도를 상승 조절함으로써 회수가 용이하게 이루어질 수 있는 조건을 형성시킬 수 있다고 볼 수 있다. Fig. 6에서 $\text{Ag}_{(aq)}$ 와 $\text{Ag}_{(s)}$ 두 물질의 경계 전위는 298 K에서 0.6809를 기준으로 한 바, 이는 약 8.3 이하의 pH 값으로 범위가 한정되어 있다고 볼 수 있으며 식 (9)에서 제시한 $\text{Ag}_{(aq)}$ 와 $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ 간의 반응에 대해서는 298 K에서의 경계 pH 값은 8.2835이며, 이 조건에서의 두 물질간의 평형은 약 0.7 ~ 1.0 V 범위의 전위사이에서 형성되는 반응으로 고려할 수 있다.

상기 제시된 온도에 따른 Pourbaix Diagram 에 의거하여 그래프 상에서의 결과로부터 얻어진 각각의 값을 토대로 온도 증가에 따른 은 이온의 활동도의 상관관계를 보여주는 식을 Fig. 6에 제시하였다. Fig. 6에서의 회귀직선으로부터 도출된 식에서 기울기의 절대값은 이온형태 은의 활동도에 대한 온도효과를 의미하는 바, $\text{Ag}_{(aq)}-\text{Ag}_{(s)}$ 간에 대한 상관식의 기울기의 절대값이 $\text{Ag}_{(aq)}-\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ 관계에 대한 식의 기울기의 절대값보다 큰 것에 근거할 때 이온형태의 은을 은 원소로 회수하는 방안이 상대적으로 온도변화에 대해 더욱 민감한 것으로 생각할 수 있다.

앞서 고찰한 결과 분석에 의거하여 이온 형태의 은을

고체상태의 은으로 회수함에 있어서 $\text{Ag}_{(s)}$ 로 회수하는 방안은 온도변화에 민감하게 영향을 받는 것으로 파악되었으며, 평형론적 관점에서 볼 때 온도가 증가할 경우 $\text{Ag}_{(aq)}$ 의 활동도가 커짐으로 인해 원소상태의 은의 회수가 어려워지는 것으로 고찰되었다. $\text{Ag}_{(aq)}$ 가 함유되어 있는 수용액으로부터 $\text{Ag}_{(s)}$ 로의 회수에 있어 조건에 따라 산화/환원 반응을 이용한 세멘테이션법을 사용하게 되는 바, 금속대체법은 환원제로 사용하는 철, 아연, 구리, 그리고 알루미늄 등의 금속이온이 수용액을 재 오염시킬 수 있다는 단점을 가지고 있다.²⁰⁾ 이에 반해 산화는 상으로의 회수는 온도변화에 대한 민감성이 낮고 온도상승이 회수에 대한 효율성을 높여주며, 회수반응은 식 (9)에 제시된 바와 같이 반응의 생성물로서 산화은과 물이 생성되는 것으로 고찰할 수 있다.

또한, 반응식 (9)를 통해 생성된 산화은은 식 (10)에 제시된 반응의 원리로 산화은전지에 활용될 수 있는 바,²¹⁻²³⁾ 이온 형태의 은을 $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ 의 형태로 회수하는 방법은 산화은전지 산업 등에 있어서 보다 유용할 것으로 사료된다. 상기 파악된 은 이온과 고체상태의 은 화합물 간의 반응에 대한 온도효과의 검토 결과를 산화는 회수공정의 설계 및 디자인에 적용할 경우, $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ 의 회수효율성을 높이고 반응의 효과를 향상시킬 수 있는 방안의 도출 및 폐기물의 효율적인 활용에 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

온도에 따른 은의 Pourbaix Diagram 을 열역학적 계산에 의거하여 $\text{Ag}_{(aq)}$, $\text{Ag}_{(s)}$, $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{Ag}_2\text{O}_{2(s)}$ 그리고 $\text{Ag}_2\text{O}_{3(s)}$ 의 다섯 종류의 화학종에 대하여 구성해 수용액 상에서 은의 회수반응에 미치는 온도의 영향을 파악하고자 하여 다음의 결론을 도출하였다.

1. 고려된 온도범위 (288 ~ 318 K) 에서 온도가 상승함에 따라 물의 액상으로서의 안정성은 pH 변화에 대해 더 크게 영향을 받으며 $\text{Ag}^+_{(aq)}$ 의 안정영역은 감소하는 것으로 파악되었다.
2. 온도 하강 시 수중에 용해되어 있는 $\text{Ag}_{(aq)}$ 의 $\text{Ag}_{(s)}$

및 $\text{Ag}_2\text{O}_{3(s)}$ 형태로의 전환이 보다 용이해져 $\text{Ag}_{(aq)}$ 를 이들 물질의 형태로 회수하는 것이 화학반응상 보다 유리할 것으로 고려되었으며, 이와는 반대로 $\text{Ag}_{(aq)}$ - $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ 와 $\text{Ag}_{(aq)}$ - $\text{Ag}_2\text{O}_{2(s)}$ 의 관계에 대해서는 온도 상승 시 $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ 및 $\text{Ag}_2\text{O}_{2(s)}$ 의 형태로 회수하는 것이 보다 용이할 것으로 고려되었다.

3. 강한 산성영역 ($\text{pH} \leq 2$)에서는 온도 상승에 대한 은의 회수 효율성은 감소할 것으로 판단되었으며, 이와는 반대로 pH 가 2 이상인 조건에서는 온도 증가에 따른 은의 회수율은 상승할 것으로 고찰되었다.

4. 이온상태의 은을 원소 형태로 회수하는 방안은 산화는 형태로 회수하는 방안에 비해 온도변화에 대하여 상대적으로 더욱 민감하게 영향을 받는 것으로 파악되었다.

사 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2009-0093461).

참고문헌

1. Xie, J.Z., Chang, H.L., and Kilbane, J.J., 1996: Removal and recovery of metal, ions from wastewater using biosorbents and chemically modified biosorbents, *Bio-technology resource*, **57**, pp. 127-136.
2. Kwon, E.H., Jang, S.H., Han, J.W., Jung, J.K., and Lee, J.C., 2004: Effect of slag viscosity on recycling of metal component, *Journal of the Korean institute of resources recycling*, pp. 82-86.
3. Zou, H.S., Chu, Z.Q., and Lin, G., 2007: A novel recovery technology of trace precious metals from waste water by combining agglomeration and adsorption, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **17**, pp. 858-863.
4. Hasegawa, H., et al., 2011: Recovery of toxic metal ions from washing effluent containing excess aminopolycarboxylate chelant in solution, *Water research*, **45**, pp.4844-4854.
5. Tuncuk, A., et al., 2012: Aqueous metal recovery techniques from e-scrap : Hydrometallurgy in recycling, *Mineral Engineering*, **25**, pp.28-37.
6. Paul, C.J. and Lim L.L., 2005: Recovery of precious metals by an electrochemical deposition method, *Chemosphere*, **60**, pp.1384-1392.
7. Choi, C. and Cui, Y., 2011: Recovery of silver from

- wastewater coupled with power generation using a microbial fuel cell, *Bioresource Technology*, **107**, pp.522-525.
8. Park S.D., et al., 2003: Etch characteristics of silver by inductively coupled flowing-based plasmas, *Thin Solid Film*, **445**, pp.138-143.
 9. Greenwood, N.N. and Earnshaw, A., 1984: *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, UK.
 10. eljka, J., et al., 2012: Structural and optical characteristics of silver/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) nanosystems synthesized by γ -irradiation, *Radiation Physics and Chemistry*, **81**, pp.1720-1728.
 11. Blaser, S.A., et al., 2008: Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver : Contribution of nano-functionalized plastics and textiles, *Science of the Total Environment*, **390**, pp.396-409.
 12. Rathnayake, W.G.I.U., et al., 2012: Synthesis and characterization of nano silver based natural rubber latex foam for imparting antibacterial and anti-fungal properties, *Polymer Testing*, **31**, pp.586-592.
 13. Zourboulis A.I., 1995: Silver recovery from aqueous streams using ion flotation, *Mineral Engineering*, **8**(12), pp.1477-1488.
 14. Tao J., et al., 2003: Simultaneous leaching of manganese and silver from manganese-silver ores at room temperature, *Hydrometallurgy*, **69**, pp.177-186.
 15. Chen W.T., et al., 2012: Silver recovery and chemical oxygen demand (COD) removal from waste fixed solutions, *Applied Energy*, in press.
 16. Reyes-Cruz, V., Gonzalez, I., and Oropeza, M.T., 2004: Electro-recovery of gold and silver from a cyanide leaching solution using a three-dimensional reactor, *Electrochimica Acta*, **49**, pp.4417-4423.
 17. Azoulay, I., Remazeilles, C., and Refait, P., 2012: Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media, *Corrosion Science*, **58**, pp.229-236.
 18. CRC, 2008: *CRC handbook of chemistry and physics*, 89th edition, D.R. Lide et al.(eds.). CRC press, USA.
 19. Atkins, P. and Paula, J.D., 2010: *Physical chemistry*, ninth edition, Oxford University Press, UK.
 20. Dimeska, R., et al., 2006: Electroless recovery of silver by inherently conducting polymer powders, membranes and composite materials, *Polymer*, **47**, pp.4520-4530.
 21. Aktas S., 2010: Silver recovery from spent silver oxide button cells, *Hydrometallurgy*, **104**, pp.106-111.
 22. Smith, D.F., et al., 1997: New developments in very high rate silver oxide electrodes, *Journal of Power Sources*, **65**, pp.47-52.
 23. Smith, D.F. and Gucinski, J.A., 1999: Synthetic silver oxide and mercury-free zinc electrodes for silver-zinc reserve batteries, *Journal of Power Sources*, **80**, pp.66-71.

元 裕 羅

• 현재 이화여자대학교 환경공학과 학생

金 東 秀

• 현재 이화여자대학교 환경공학과 교수
• 당 학회지 제 8권 5호 참조