การสกัดเงินจากน้ำยาล้างรูปที่ใช้แล้ว

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เรืออากาศเอก ณรงค์ เคมีรักษ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2523

000746

I16862925

RECOVERY OF SILVER FROM PHOTOGRAPHIC SOLUTION WASTE

Captain Narong Tameeruks

A Thesis Submitted in Partail Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1980

Thesis Title	RECOVERY OF SILVER FROM PHOTOGRAPHIC SOLUTION WASTE.
By	Captain Narong Tameeruks.
Department	Chemical Engineering.
Thesis Advisor	Assist.Prof. Kroekchai Sukanjanajtee,Ph.D. and Assist. Prof. Virul Mangclaviraj

---

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in partial fulfilments of the requirements for the Master's degree.

S. Bunnag
.....Dean of Graduate School

(Assoc. Prof. Supradit Bunnag,Ph.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Assist. Prof. Woraphat Arthayukti,D.Ing.)

Phol Sagetong
.....Member

(Assoc. Prof. Phol Sagetong,D.ing.)

.....Member

(Assist. Prof. Kroekchai Sukanjanajtee,Ph.D.)

Virul Mangclaviraj
.....Member

(Assist. Prof. Virul Mangclaviraj)

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University.

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การสกัดเงินจากน้ำยาล้างรูปที่ใช้แล้ว
ชื่อนิสิต เรืออากาศเอก ฉรงค์ เตมีรักษ์
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ. ดร. เกริกชัย สุกาญจนัจที และ ผศ. วิรุฬห์ มังคละวิรัช
ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา ๒๕๒๒

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

เนื่องจากน้ำยาล้างรูปที่ใช้แล้ว โดยเฉพาะน้ำยาฟิกเซอร์(FIXER) มีเกลือเงินละลายอยู่จำนวนมาก จากการนำน้ำยาดังกล่าวจากที่ต่างๆมาวิเคราะห์พบว่ามีความเข้มข้นอยู่ระหว่าง ๓.๒ ถึง ๑๑.๒ กรัมต่อลิตร ขึ้นกับชนิดของฟิลม์, ปริมาณแสงที่ถูกฟิลม์, ขบวนการล้างและปริมาณการใช้งานของน้ำยานั้น การสกัดเอาเงินออกจากน้ำยาดังกล่าวก่อนที่จะทิ้งไป นอกจากจะช่วยป้องกันสภาพแวดล้อมเป็นพิษแล้วยังให้ผลตอบแทนมามีค่ามิใช่น้อย คือ ประมาณ ๔.๔๔ ถึง ๖.๖๐ เปอร์เซนต์ของราคาฟิลม์หรือกระดาษที่ใช้ คิดรวมกันทั้งประเทศแล้วมีมูลค่าปีละไม่น้อยกว่า ๑๔ ล้านบาท เพื่อให้ได้เงินมีความบริสุทธิ์สูงจึงเลือกใช้วิธีอิเลคตรอไลซิส(ELECTROLYSIS)โดยใช้สแตนเลสเบอร์ ๓๑๖ ทำเป็นรูปทรงกระบอกกลวงหมุนด้วยมอเตอร์เป็นคาโธด(CATHODE)ให้เงินเกาะ ส่วนแอนโนด(ANODE)ใช้แผ่นกราไฟท์ จากการทดลองพบว่าเงินที่ได้มีความบริสุทธิ์สูงถึง ๙๙.๒๕ % สภาวะที่ให้ประสิทธิภาพของกระแสสูงที่สุดคือ โวลท์ที่ใช้ ๑.๒ – ๑.๕ โวลท์, กระแสไฟฟ้าต่อหน่วยพื้นที่ ๐.๕ แอมแปร์ต่อตารางเดซิเมตร, อัตราหมุนของคาโธด ๘๐๐ รอบต่อนาที(ความเร็วที่ผิวของคาโธด ๑.๖๗๖ เมตรต่อวินาที), ควบคุมพีเอชของน้ำยาที่ ๖.๕, อุณหภูมิ ๓๐° เซ็นติเกรด โดยมีความเข้มข้นของซัลไฟท์ไม่น้อยกว่า ๑๕ กรัมต่อลิตรและสามารถสกัดเงินให้คงมีความบริสุทธิ์สูงกับน้ำยาที่มีความเข้มข้นของเงินน้อยที่สุดขนาด ๐.๔๕ กรัมต่อลิตร โดยใช้กระแสไฟต่อหน่วยพื้นที่ ๐.๑ แอมแปร์ต่อตารางเดซิเมตร หากน้ำยามีความเข้มข้นของเงินน้อยกว่านี้แล้วจะได้เงินมีความบริสุทธิ์ต่ำลง แต่ก็ไม่น้อยไปกว่า ๘๗.๐ % อีกทั้งสามารถสกัดเงินจากน้ำยาฟิกเซอร์ที่ได้จากขบวนการล้างที่ต่างกัน โดยความแตกต่างของเคมีภัณฑ์ในองค์ประกอบของน้ำยาจะไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของประสิทธิภาพของกระแสแต่ประการใด

นอกเสียจากปริมาณของซัลไฟท์ ซึ่งหากน้อยกว่า ๑๕ กรัมต่อลิตรแล้วจะมีผลให้ประสิทธิภาพของกระแสลดลงเมื่อเวลาผ่านไป

จากการวิเคราะห์เชิงเศรษฐศาสตร์สามารถสรุปได้ว่า การสร้างเครื่องมือขนาดพอเหมาะแก่การใช้สกัดเงินโดยให้สอดคล้องกับปริมาณเงินที่มีอยู่ในน้ำยาของแต่ละแหล่งนั้นจะให้ผลคุ้มค่าสูง โดยมีอัตราการคืนทุนเร็วมาก คือภายในเวลา ๓ เดือน.

Thesis Title	RECOVERY OF SILVER FROM PHOTOGRAPHIC SOLUTION WASTE
Name	Captain Narong Tameeruks
Thesis Advisor	Assist. Prof. Kroekchai Sukanjanajtee, Ph.D. and Assist. Prof. Virul Mangclaviraj
Department	Chemical Engineering
Academic Year	1979

ABSTRACT

It is known that a lot of silver complex salt are dissolved in used fixing solution. The experimental result showed that the silver concentration from various sources are in the range 3.2 - 11.2 g/l, depending on the type of film, level of exposure, processing method and the degree of exhaustion. The two advantages in the recovery of silver from used fixing solution are cleaner environment and conserving silver as a natural resource. The cost of recovered silver is 4.98 - 6.60% of sensitised material. In Thailand, if all the silver in photographic waste solution can be recovered, not less than fourteen millions baht will be saved annually

The electrolytic method was selected because of high purity yield. The hollow cylinder electrode made of stainless steel Type 316 is the cathode on which the silver deposits and the rectangular graphite plate is the anode. The optimum condition was found as follows : applied potential 1.2 - 1.5 volts, current density 0.5 ampere

per square decimetre (asd.), cathode rotating speed 800 r.p.m. (which is equivalent to cathode surface velocity of 1.676 metre per second) , pH = 6.5, temperature 30°c and sulphite concentration 15 g/l, The purity of silver obtained is 99.25%. This value could be maintained until silver concentration dropped to 0.45 g/l using current density of 0.1 asd. When the silver concentration was below 0.45 g/l, the purity would decrease but not less than 87%. There was no measurable influence on current efficiency by different chemicals in the used fixing solution, except sulfite concentration. When the sulfite concentration was less than 15 g/l, the current efficiency would decrease with time.

The economic analysis shows that the small electrolytic cell is economical and feasible. The rate of investment return is very rapid, i.e., with-in three months.

ACKNOWLEDGEMENTS

It is a pleasure for the writer to express his sincere gratitude to his thesis advisor, Assist. Prof. Kreckchai Sukanjanajtee, Ph.D. for his invaluable advice, constant encouragement and guidance throughout the course of this study.

The writer is also thankful to Assist. Prof. Virul Mangclaviraj who served as thesis coadvisor, to Assist. Prof. Supoj Chaimungkalanon, Ph.D. for his contributed ideals and many helpful guidance for this thesis.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT IN THAI	IV
ABSTRACT IN ENGLISH	VI
ACKNOWLEDGEMENTS	VIII
LIST OF TABLES	XII
LIST OF FIGURES	XVI
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	
2.1 Theory of Electrolysis	11
2.2 Rotating Electrodes	32
2.3 Factors Effecting Metal Deposition in Electrolytic Processes	42
2.4 Design Consideration of an Electrolytic system	49
2.5 Properties of Silver	51
2.6 Chemistry of Fixing and Electrolytic Recovery	51
2.7 Quantity of Silver in Appropriate Processing Solution	56
III EQUIPMENT AND PROCEDURE	
3.1 Equipment	59

หอสมุดกลาง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PAGE

3.2 Chemicals 65

3.3 Procedure 67

IV RESULTS.

4.1 Quantity of Silver from Various Fixing Solution waste 74

4.2 Decomposition Potential of Pure Silver Complex ($NaAgS_2O_3$) Solution and Used Fixing Solution 79

4.3 Current Efficiency at Various Cathode Rotating Speed 85

4.4 Current Efficiency at Various pH and Current Density 90

4.5 Minimum Silver Concentration at Various Current Density 95

4.6 Current Efficiency at Various Sodium Sulfite Concentration 97

4.7 Current Efficiency of Various Fixing Solution at Optimum Condition 101

V DISCUSSIONS

5.1 Quantity of Silver from Various Fixing Solution Waste 104

5.2 The Choice of Voltage, $E_{app.}$, Applied to The Electrolytic Cell 105

5.3 Effect of Cathode Rotating Speed on Current Efficiency 107

PAGE

5.4 Effect of pH and Current Density on Current Efficiency..... 109

5.5 Effect of Silver Concentration on Current Density..... 109

5.6 Effect of Sodium Sulfite Concentration on Current Efficiency..... 111

5.7 Effect of Chemical Interference..... 111

5.8 Economic Analysis of Electrolytic Recovery Cell..... 112

5.9 Conclusions..... 118

REFERENCES..... 120

APPENDIX..... 122

SYMBOLS..... 133

VITA..... 135

LIST OF TABLES

PAGE

TABLE 1.1 Breakdown of Industrial Consumption of Silver by Major Categories..... 3

TABLE 1.2 Cost of Sensitised Material Imported for The Whole Country..... 9

TABLE 2.1 Migration Velocities of Some Anions and Cations at 18°c in Aqueous Solution..... 14

TABLE 2.2 Transport Numbers of Some Cations in Dilute Aqueous Solution..... 15

TABLE 2.3 Electrochemical Equivalents of The Elements..... 18

TABLE 2.4 Decomposition Voltages of N-solution between Smooth Platinum Electrodes..... 29

TABLE 2.5 Kodak Fixing Bath F-5..... 55

TABLE 2.6 Quantity of Silver in Appropriate Processing Solution..... 57

TABLE 4.1 Absorbance of Standard Silver Solution from A.A.S..... 74

TABLE 4.2 Silver Concentration of Various Fixing Solution Waste..... 76

TABLE 4.3 Experimental Data on Decomposition Potential Determination of Pure Silver Complex ($NaAgS_2O_3$) Solution, Silver Concentration: 7.5 g/l at Temperature 30°c..... 79

PAGE

TABLE 4.4 Experimental Data on Decomposition Potential Determination of Used Fixing Solution, Silver Concentration: 7.5 g/l, at Temperature 30°c... 81

TABLE 4.5 Comparation of Decomposition Potentials at Various Speeds of Rotation and Current Observation at The Time The First Black Particles were Formed..... 82

TABLE 4.6 Experimental Results of Silver Concentration at Various Cathode Rotating Speeds..... 86

TABLE 4.7 Current Efficiency Values of Electrolytic Silver Recovery at Various Cathode Rotating Speeds... 88

TABLE 4.8 Experimental Results of Current Efficiency Determination at Various Current Density of Used Fixing Solution pH= 3.8..... 90

TABLE 4.9 Experimental Results of Current Efficiency Determination at Various Current Density of Used Fixing Solution pH= 4.5..... 91

TABLE 4.10 Experimental Results of Current Efficiency Determination at Various Current Density of Used Fixing Solution pH= 5.5..... 91

TABLE 4.11 Experimental Results of Current Efficiency Determination at Various Current Density of Used Fixing Solution pH= 6.5..... 92

TABLE 4.12 Experimental Results of Current Efficiency Determination at Various Current Density of

PAGE

Used Fixing Solution pH= 7.0..... 92

TABLE 4.13 Experimental Results of Current Efficiency Determination at Various Current Density of Used Fixing Solution pH= 8.0..... 93

TABLE 4.14 Experimental Results of Current Efficiency Determination at Various Current Density of Used Fixing Solution pH= 10.0..... 93

TABLE 4.15 Quantity of Acid and Base used to Control pH of 500 ml. Used Fixing Solution having Original pH= 5.5..... 95

TABLE 4.16 Experimental Results of Minimum Silver Concentration at Which Silver Sulfide Appeared, at Various Current Density..... 97

TABLE 4.17 Experimental Results of Silver Concentration Analysis by A.A.S. for Various Sodium Sulfite Concentration..... 98

TABLE 4.18 Experimental Results of Current Efficiency for Various Sodium Sulfite Concentration.. 99

TABLE 4.19 Experimental Results of Current Efficiency Determination on Different Type of Fixing Solution in Comparism with Pure Silver Complex + 15 g. Na_2SO_3/ Litre..... 102

PAGE

TABLE 5.1 Some Basic Specifications for each Silver Recovery Capacity 114

TABLE 5.2 Estimating Cost of each Silver Recovery Capacity..... 115

TABLE 5.3 Rate of Return of Investment..... 117

TABLE A.1 Silver Price in Thailand 123

TABLE A.2 The Percentage Cost of Silver Recoverable 125

TABLE A.3 Conversion Factors For Current Density... 127

TABLE A.4 Conversion Factors For Metric and Troy Units 128

TABLE A.5 The Cost of D.C. Power Supply 130

TABLE A.6 The Cost of Cylindrical Tank Made of P.V.C. Having Thickness 3 mm. 131

TABLE A.7 The Cost of Rectangular Tank Made of P.V.C. Having Thickness 5 mm. 131

LIST OF FIGURES

PAGE

FIGURE 1.1 Silver: Production, Consumption, Prices..... 2

FIGURE 1.2 Black and White Film Process..... 5

FIGURE 1.3 Color Film Process..... 6

FIGURE 2.1 Electrolytic Cell..... 11

FIGURE 2.2 Concentration-Time Curve under Constant Current..... 21

FIGURE 2.3 A Typical Time-Current Curve under Controlled Potential..... 22

FIGURE 2.4 Potentiostats..... 23

FIGURE 2.5 Apparatus for Determination of Decomposition Voltage..... 27

FIGURE 2.6 Curve Showing Decomposition Voltage..... 28

FIGURE 2.7 System of Cylindrical Electrodes, The Inner of Which Can Rotate..... 33

FIGURE 2.8 Distribution of Potential Applied to Cylindrical Elctrodes..... 36

FIGURE 2.9 Velocity Distribution for Concentric Streamlines Between Rotating Cylinders..... 37

FIGURE 2.10 Sketch of Taylor Vortices..... 38

FIGURE 2.11 Concentration Profile of Cupric Ions in The Diffusion Layer Near The Cathode..... 40

FIGURE 2.12 Concentration Profile in The Annular Space... 42

PAGE

Between The Electrodes..... 42

FIGURE 2.13 Variations in Electroplate Thickness Over Various Shapes..... 44

FIGURE 2.14 Effect of Anode Size and Position on The Thickness Variations on Electroplate..... 45

FIGURE 3.1 Arrangement of Experimental Apparatus..... 60

FIGURE 3.2 Photograph of Electrolytic Cell..... 61

FIGURE 3.3 Diagrammatically Arrangement of Experimental Apparatus..... 70

FIGURE 4.1 Decomposition Potential of Pure Silver Complex Solution, Silver 7.5 g /l , at Various Cathode Rotating Speeds, Temperature 30°c..... 83

FIGURE 4.2 Decomposition Potential of Used Fixing Solution, Silver 7.5 g /l , at Various Cathode Rotating Speeds, Temperature 30°c..... 84

FIGURE 4.3 Silver Concentration at Various Cathode Rotating Speeds,Current Density =0.3 Asd., pH =5.50, Temperature 30°c, E_{app} =1.30 Volts. 87

FIGURE 4.4 Dependence of Cathode Current Efficiency on Cathode Rotating Speed, Current Density =0.3 Asd., pH= 5.50, Temperature 30°c..... 89

FIGURE 4.5 Effect of pH on Cathode Current Efficiency., Rotating Speed 800 r.p.m., Temperature30°c, E_{app} =1.2-1.5 Volts..... 94

PAGE

FIGURE 4.6 Dependence of Silver Concentration at Which Silver Sulfide Occured on Cathode Current Density, Rotating Speed=800 r.p.m., pH=6.5, Temperature = 30°c, E_{app} = 1.2 - 1.5 Volts.. 96

FIGURE 4.7 Effect of Sodium Sulphite on Current Efficiency, Rotating Speed = 800 r.p.m., pH = 6.5, Current Density = 0.5 Asd., Temperature = 30°c, E_{app} = 1.3 Volts 100

FIGURE A.1 Standard Curve of Silver Solution by Atomic Absorption Spectrophotometer (A.A.S.)..... 122

FIGURE A.2 Small Silver Recovery System 129