

동전해정제시 음극분극전위에 미치는 첨가제의 영향에 관한 연구

오기식* · 유용주 · 김영홍

금속 및 재료공학과

(1985. 4. 30 접수)

〈 초 록 〉

전해첨가제를 동전해액(황산동-황산)에 각각 단독으로 또는 복합적으로 첨가하여 음극분극전위를 측정함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 첨가량이 많아짐에 따라 아교와 글리신은 음극분극전위를 현저히 높이며, 아비톤-A는 약간 증가시키고, 티오요소는 소량 첨가할 경우 감소시키나 첨가량이 많아지면 상당히 상승시킨다. 그리고 Cl^- 은 음극분극전위에 영향을 거의 미치지 않는다.
- 2) 아교를 주 첨가제로하고 티오요소 및 아비톤-A를 첨가했을 때 티오요소와 아비톤-A는 분극전위에 거의 영향을 미치지 못하고 주로 아교가 영향을 미친다.
- 3) 아교 5mg/l, 티오요소 3mg/l, Cl^- 20mg/l를 가한 전해액을 이용한 일반적인 전해정제로 2.5A/dm²의 고전류밀도에서 평활하고 치밀한 전착면을 얻을 수 있었으며, 불순물의 제거가 가능하고 부동태현상이 발생하지 않았다.

The effect of addition agents on the cathode polarization potential during the electrorefining of copper

OH, Ki Sik · You, Yong-Zoo · Kim, Young Hong

Dept of Met. and Mat. Sci

(Received April 30, 1985)

〈 Abstract 〉

Cathodic polarization potentials during the electrorefining of copper have been measured under various conditions of addition agents in the copper electrolyte ($CuSO_4-H_2SO_4$).

The results obtained are as follows.

- 1) The cathode polarization potential is affected by the kind of addition agents and the amount of addition to the electrolyte. Glue and glycine show remarkable increasing effects on the polarization potential, Aviton-A has a little effect.

However, thiourea causes the polarization potential to increase considerably at high concentration, but showing a decreasing effect at low concentration.

Chlorine has little effect on the polarization potential.

- 2) In the case of using the electrolyte containing glue with Aviton-A and glue with thiourea as additives, thiourea and Aviton-A have little effect on the polarization potential, while glue shows remarkable effect.

- 3) The electrorefining was carried out successfully using the electrolyte added glue 5mg/l,

* 한국광업제련 기술연구소

thiourea 3mg/l, and chlorine 20mg/l, with the current density of 2.5A/dm² for 68hrs at the pilot plant. The surface of deposit copper was smooth and its thickness was uniform, showing the purity of 99.99% copper.

I. 서 론

동 및 통합금은 인류가 이용한 가장 오래된 금속이며, 현재에 이르기까지 각 방면에 이용되어 왔다. 또한 최근에는 고도의 전자산업과 연속주조에 의한 동선제조법 등의 발전에 따라 고순도음극동이 요구되고 있다.

모든 동전해정제는 황산동-황산용액을 사용하며, 전해액에 첨가제를 가하지 않고 전해를 하였을 경우, 음극등은 연하고 조배한 결정으로 이루어지게 된다. 이러한 현상은 정제동에 불순물의 기계적인 혼입과 구상혹(Nodule), 수지상결정(Dendrite) 또는 수지상돌기(Tree)를 형성하는 원인과 전류효율을 저하시키는 원인이 된다¹⁻⁴. 그러나 적당한 첨가제를 가하였을 경우, 음극의 석출결정은 미세화되고 전착은 치밀하고 평활하게 된다. 따라서 고순도의 정제동을 생산하기 위해서는 첨가제의 선택과 조정이 중요하다.

이러한 유기첨가제의 분자나 이온들은 음극전착면에서 수지상결정, 구상혹 또는 전극의 모서리에 우선적으로 흡착하는 것으로 알려져 있다⁵. 그리고 이러한 흡착은 흡착된 개개의 부분을 독립된 부분으로서 절연되게 하며, 또한 첨가제가 흡착된 부분을 부동태로 유도한다. 따라서 흡착면은 흡착되지 않은 부분 보다 높은 음저항(Ohmic resistance)을 나타내게 됨으로서 음저항이 증가되고 핵생성이 많아지게 된다⁶.

이러한 첨가제의 흡착면에서 나타나는 분극전위의 증가를 Chu와 Sukava⁷는 Tafel equation을 이용하여 첨가제의 흡착면적비는 분극전위에 정비례한다고 발표하였다. 한편 Shreir와 Smith⁸는 황산용액에서 음극분극전위는 수소이온의 흡착과 첨가제의 복합이온형성에 의하여 증가된다고 하였다.

첨가제의 종류와 역할은 다음과 같은 것으로 알려져 있다. 즉 아미노산(Amino acid)의 화합물인 단백질은 함유한 아교(Glue)와 젤라틴(Gelatine)은 주첨가제로서 전착표면을 치밀하게하고 결정을 미세화시키며 경화시키는 작용을 한다^{2,3,9,10}. 그리고 티오요소(Thiourea)는 매끈한 전착면을 형성하

게 하며, 글리신(Glycine)은 음극의 전류분포를 고르게 해주는 평준화첨가제(Leveling agent)로서 사용된다^{8,10}. 또한 아비톤-A(Aviton-A)^{2,11}는 아교와 복합적으로 사용하여 미세한 전착표면을 얻게하며, Cl⁻^{3,12}는 음극에 전착되는 불순물을 방지하며 액중으로 용해된 불순물을 염화물 상태로 침전 제거하는 작용을 한다. 덱스트린(Dextrine)은 티오요소의 효과를 높혀 주며 L(-)시스틴(L(-)cystine)은 평활한 음극전착면을 얻게한다¹⁰. 이 외에도 곧은 사슬카복실산(Straight-chain carboxylic acid)⁷, 폴리아크릴아미드(Polyacryl amide)^{13,14}, 벤조트리아졸(Benzotriazole)¹⁵, 구연산⁸, 모노카복실산(Normal mono-carboxylic acid)¹⁶ 등에 관한 연구보고들이 있다. 이상에서와 같이 첨가제에 대한 연구와 개발은 날로 증가하고 있는 실정이다. 그러나 이들 첨가제의 작용에 대한 확실한 기구가 규명되지 않고 있으며 특히 국내의 연구는 거의 전무한 형편이다.

따라서 본 연구는 황산동-황산용액에 실제공업적인 전해정제에서 사용되는 아교, 티오요소, Cl⁻, 글리신, 아비톤-A를 각각 단독으로 또는 복합적으로 첨가하였을 경우 전류밀도의 변화에 따른 분극전위를 측정함으로써 첨가제가 음극등에 미치는 여려가지 영향을 조사 검토하였다. 그리고 일반적인 전해방법에 의한 고전류밀도 전해시 발생하는 문제점을 첨가제 사용으로 해결하기 위하여, 전류밀도에 따른 첨가제가 미치는 분극전위의 실험결과를 기초로 시험전해공장(Pilot plant)을 설치 가동하여 고전류밀도 전해정제의 가능성을 연구 검토하였다.

II. 실험

1. 시약 및 분석방법

1) 시약

음극분극전위측정용 전해액을 제조하기 위하여 사용한 황산동(CuSO₄·5H₂O) 및 황산은 일본 和光化學의 일급시약이었고, 전해정제용 전해액의 제조에는 공업용 황산과 장항제련소의 공업용 황산등이었다. 그리고 첨가제는 국내 삼미산업의 아교, 일본

三井化學의 티오요소, 和光化學의 글리신과 염산 및 미국 듀폰화학의 아비톤-A 를 사용하였으며, 이것들은 일급시약이었다.

2) 분석방법

조동과 전기동 중의 Ag, Pb, Bi, Sb, Te, Fe, Ni는 영국 Pye-unicam 사의 Sp 1900 원자흡광분광광도계(Atomic absorption spectrophotometer)를 사용하여 분석되었다.

As는 영국 Pye-unicam 사의 Sp 200 분광광도계(UV Spectrophotometer)를 이용하여 파장 800mm에서 측정하였다.

S는 연소분석법에 의하여 미국 LECO 사의 IR-32 유형분석기를 사용하여 측정하였다.

또한 Cu는 영국 Gallen Kamp 사의 전해분석기를 사용하여 전해분석법으로 분석하였다.

2. 전극 및 실험

1) 음극

분극전위 측정용 음극은 3mm 두께의 SUS 316L 스테인레스강관을 Fig.1의 (A-1)과 같은 형태로 만들었으며, 그 크기는 50mm×50mm×3mmt이다. 또 음극 중의 산소에 의해서 분극전위에 미치는 영향을 제거하기 위해서 분극전위를 측정하기 전에 스테인레스 강관을 질소가스 분위기에서 무산소음극동(Oxygen free cathode copper)을 전착시켜 사용하였다.

전해정제용 음극은 모판 전해조(Stripping cell)에서 산출된 99.99% Cu 이상의 종판을 240mm×245mm×0.7mmt로 절단하여 Fig.1의 (A-2)와 같은 형태로 제작하였다.

2) 양극

양극은 통업적인 전해정제에서 양극으로 사용되는 정제조동틀을 사용하여 다음과 같이 제작하였다.

분극전위측정용 양극은 50mm×50mm×30mmt의 크기로서 Fig.1의 (B-1)과 같은 형태로, 그리

고 전해정제용 양극은 225mm×223mm×10mmt 크기로 Fig.1의 (B-2) 같은 형태로 구조하여 제작하였다. 또한 사용된 양극틀의 화학조성은 Table 1과 같다.

3) 전해액

분극전위측정용 음극을 제조하기 위하여 사용된 전해액은 황산동을 증류수에 녹인 용액이었으며, 이 전해액의 동농도는 30g/l이었다.

그리고 분극전위측정용 전해액을 조성은 Cu 40g/l, 유리 H₂SO₄ 200g/l이며, 여기에 소정량의 첨가제를 가하여 사용하였다.

시험전해공장에 사용된 전해액의 조성은 Cu 40g/l, 유리 H₂SO₄ 200g/l, Cl⁻ 20mg/l, 티오요소 3mg/l이고, 여기에 5mg/l와 3mg/l의 아교를 각각 첨가하여 사용하였다.

4) 음극분극전위측정

질소가스 분위기에서 전착시킨 무산소음극동을 증류수로 세척하여 2l 비이커의 전해조에 수직으로 세워 음극으로 사용하였다. 그리고 정제조동을 수직으로 세워 양극으로 하였으며, 음극과 양극 사이의 간격은 양쪽 모두 30mm로 하였다. 분극전위를 측정하기 전에 음극을 양극으로, 양극을 음극으로하여 2A/dm²의 전류밀도로 1분동안 역전류를 통하여 음극면에 존재하는 불순물을 제거하였고 농도차 분극을 최소화했다.

그후 실험하고자 하는 첨가제를 소정량가하여 0~5A/dm²의 전류밀도 범위내에서 0.5A/dm²씩 전류밀도를 증가시키며 S.C.E.를 기준전극으로 하고 Philips 사의 D.C. Microvoltmeter를 사용하여 음극분극전위를 측정하였다. 이때 전해액의 온도는 60±3°C로 하였으며, 실험기기의 배치도는 Fig.2와 같다.

5) 전해정제 시험

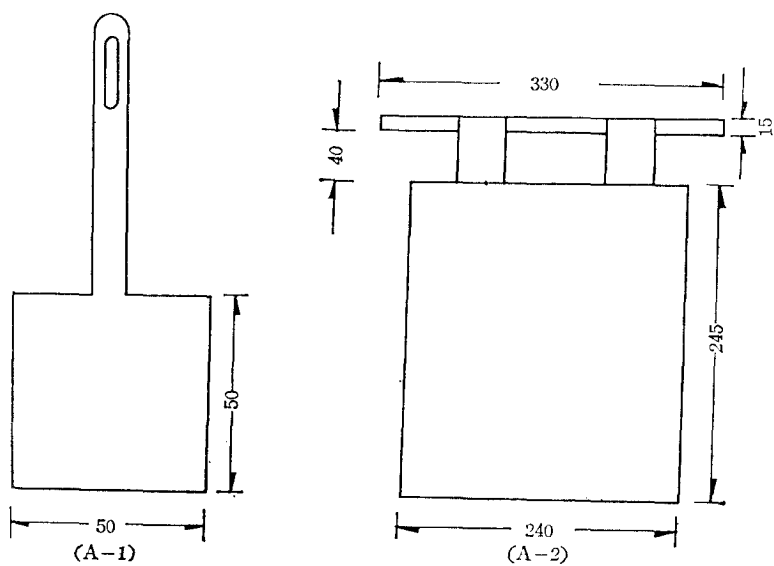
전해정제를 행하기 위하여 Fig.3과 같이 시험공장(Pilot plant)을 만들었다. 55l 용량의 전해조에

Table 1. Chemical compositions of anodes.

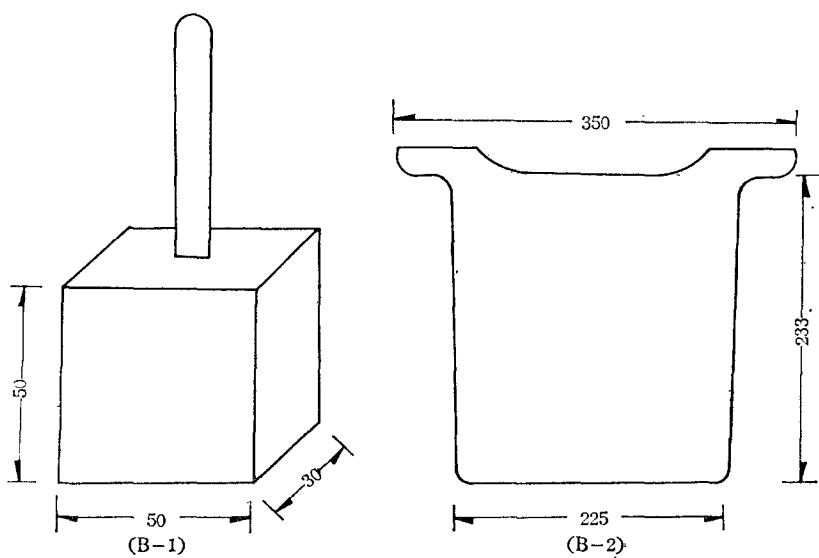
Samples	Element(%)										
	Cu	Pb	As	Sb	Bi	Ni	Te	Se	Fe	S	O ₂
Anode-A	99.71	0.007	0.005	0.016	0.001	0.004	0.002	0.035	0.004	0.001	0.07
Anode-B	99.68	0.014	0.07	0.008	0.002	0.005	0.001	0.037	0.003	0.006	0.18

A: For cathode polarization potential measurement

B: For pilot plant electrorefining



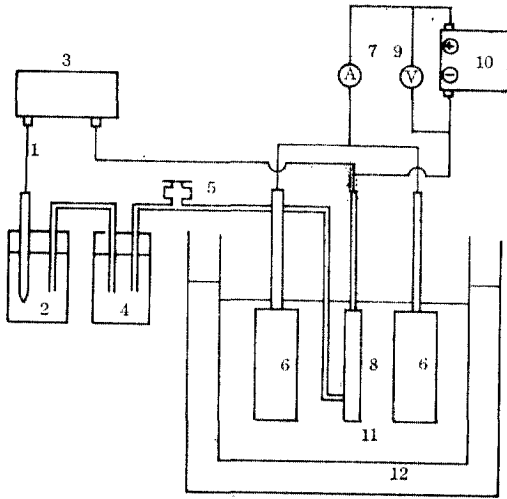
A) Cathodes



B) Anodes

B) Anodes

Fig.1. Electrodes (Unit: mm).



- 1) S. C. E.
- 2) KCl saturated solution
- 3) Microvolt meter.
- 4) K_2SO_4 saturated solution.
- 5) K_2SO_4 bridge
- 6) Anode.
- 7) Ampere meter.
- 8) Cathode.
- 9) Volt meter.
- 10) D.C. rectifier.
- 11) Electrolytic bath
- 12) Thermostatic bath

Fig. 2. Experimental apparatus for the polarization potential measurement.

양극 7매, 음극 6매를 양극과 양극간의 거리(Anode-pitch)가 모두 57mm 되도록 전극을 배열하였다. 그리고 250l 용량의 유해조(Conditioning tank) 및 125l 용량의 급액조(Head tank)를 설치하였으며,

순환펌프를 사용하여 전해액을 0.5l/min로 강제순환시켰고, 총전해용량은 240l이었다.

전해정제는 2.5A/dm²의 전류밀도에서 68시간동안 행하였으며, 전해액의 온도를 60±3°C로 조정하였다.

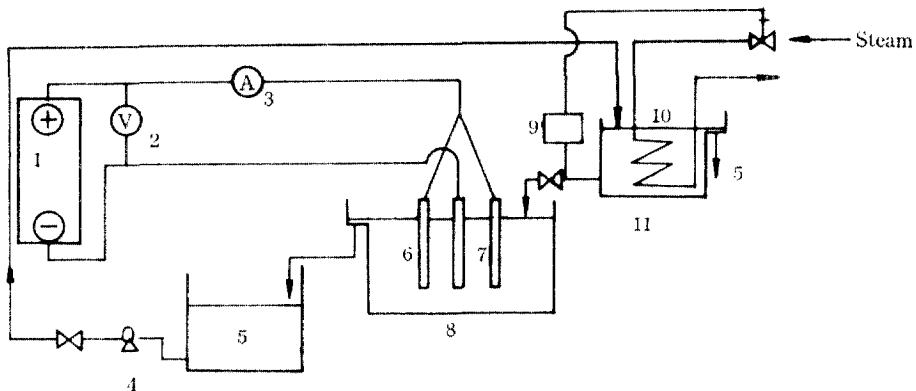
III. 결과 및 고찰

1. 아교의 영향

아교는 전착표면을 평화하고 치밀하게 하는 작용을 한다. 이는 아교의 교질이 음극표면에 흡착하므로서 표면의 저항이 증가하여 분극전위가 상승되어 다공성의 조대한 결정이 생성되는 것을 방지하며, 또한 금속수산화물의 발생을 억제하는 등의 작용을 하기 때문인 것으로 알려져 있다⁴⁾. 아교는 첨가직 후에는 음극분극을 상당히 증가시키나 전해를 계속할 때는 시간이 경과함에 따라 분극이 저하된다. 이것은 전해가 진행되는 동안 일부의 아교는 분해되어 스모되고 일부는 음극에 전착되어 소실되기 때문이라는 보고¹²⁾도 있다.

Fig. 4는 전해액에 0~10mg/l의 아교를 첨가하였을 경우 전류밀도에 따른 음극분극전위를 나타낸 것이다.

이 그림에서 보는 바와 같이 전류밀도 2.5A/dm²에서 표준용액의 음극분극전위는 22mV이고, 아교 3mg/l의 경우는 38mV이나 5mg/l의 경우 분극전위는 표준용액의 전위로부터 급격히 상승하여 50mV



- 1) Rectifier
- 2) Volt meter
- 3) Ampere meter
- 4) Circulation pump
- 5) Conditioning tank
- 6) Anode
- 7) Cathode
- 8) Electrolytic bath
- 9) Temperature controller
- 10) Heat exchanger
- 11) Head tank

Fig. 3. Arrangement of the pilot plant.

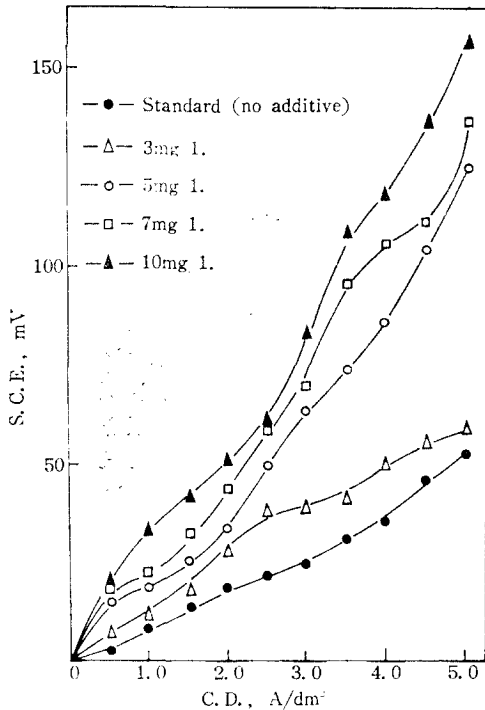


Fig. 4. Cathode polarization potential vs current density for various glue concentrations.

를 나타내고 있다. 또한 7mg/l, 10mg/l의 경우는 각각 58mV와 61mV를 나타내고 있어 5mg/l를 첨가했을 때와 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 전류밀도 2.5A/dm² 이상의 경우에 뚜렷하게 나타난다.

그리고 3mg/l의 경우 표준용액의 경우와 비교하여 분극전위가 크게 증가하지 않은 것은 아교의 양이 충분치 않기 때문에 아교의 교질이 유극전착표면에 충분히 흡착되지 않아서 저항이 적기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 5mg/l 이상에서는 아교의 교질이 전착표면에 충분히 흡착하므로써 동이온(Cu²⁺)의 확산이 방해되어 저항이 급격히 상승하는 것^{3,4)}으로 생각된다.

따라서 2.5A/dm²의 고전류밀도로 전해정제할 경우 7mg/l 이상의 아교를 첨가한다면 불필요한 옥전압상승과 스탁임층의 Cu를 높일 것으로 생각된다. 그러므로 아교 5mg/l를 첨가함으로써 이러한 현상을 최소로 줄이고 미세한 전착결과 평활한 전착면을 얻을 수 있을 것이다.

2. 글리신(Glycine)의 영향

글리신(NH₂CH₂COOH)은 가장 간단한 아미노산의 일종으로서 전해시 평준화첨가제로 미세한 전착면을 얻게 한다^{8,10)}고 알려져 있다. 따라서 전해정제시 글리신은 아교와 비슷한 거동을 보여줄 것으로 예상된다.

Fig. 5는 전해액에 0~7mg/l의 글리신을 첨가하였을 경우 전류밀도에 따른 유극분극전위를 나타낸 것이다.

이 그림에서 보는 바와 같이 전류밀도 2.5A/dm²에서 표준용액의 분극전위는 22mV이나, 글리신의 농도가 2.2mg/l, 3.8mg/l, 5mg/l, 7mg/l일 때는 각각 39mV, 48mV, 57mV, 69mV를 나타내고 있어, 소량 첨가시에도 분극전위가 현저히 증가함을 보이고 있다. 이 결과는 Shreir와 Smith의 보고⁸⁾와 일치하며, 그들은 첨가량에 따라 분극전위가 높아지는 것은 유극표면에서 글리신이 동이온과 복합물을 형성하기 때문이라고 설명하고 있다. 따라서

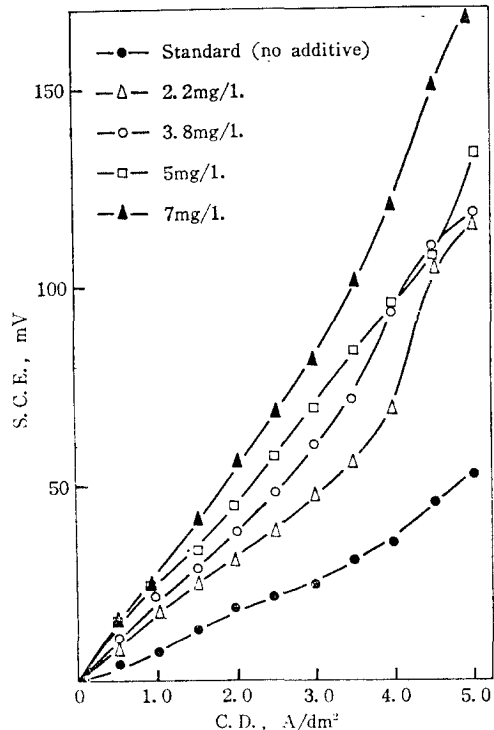


Fig. 5. Cathode polarization potential vs current density for various glycine concentrations.

소량을 첨가해도 아교의 경우보다 분극전위가 높아지는 현상은 글리신이 젤라틴의 주성분¹⁷⁾이므로 동이온과 복합화합물을 형성하는 성질과 더불어 아교의 경우처럼 음극면에 아미노산기가 흡착되는 효과에 의해서 분극전위를 더욱 높여주기 때문으로 생각된다. 그러나 이러한 현상은 글리신은 아교를 끓은 염산에 끓여 가수분해하여 제조되므로 아교의 성분중 분극전위를 증가시키는 요인이 되는 물질이 글리신에 더욱 농축되어 있기 때문인 것으로 단순히 생각할 수도 있을 것이다.

3. 티오요소(Thiourea)의 영향

티오요소(SC(NH₂)₂)는 부색사방정 또는 침상결정으로 수용성이며, 평활하고 매끈한 전착면을 얻게 해준다^{8,10)}. 그리고 전해액의 온도가 25°C 이하일 때 10몰 이상의 농도에서 티오요소는 음극부근에 하얀 침전물을 형성하며, 2~4×10⁻⁵ 몰의 저농도에서는 조대한 전착결정을 얻었다는 실험보고^{8,10)}도 있다.

Fig.6은 전해액에 0~10mg/l의 티오요소를 첨가한 경우 전류밀도에 따른 음극분극전위를 나타낸 것이다.

이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 전류밀도 2.5 A/dm²인 경우 3mg/l, 5mg/l를 첨가하였을 때는 18mV, 20mV를 나타내고 있어 티오요소를 가하지 않은 경우의 22mV보다 낮은 분극전위를 나타내고 있다. 그러나 이러한 현상의 원인에 대해서는 불분명한 상태이다. 그리고 7mg/l, 10mg/l를 첨가하였을 경우는 전체실험전류밀도에서 표준용액의 분극전위 보다 상당히 높은 값을 보이며, 2.5A/dm²에서는 각각 36mV, 60mV를 나타내고 있다. 이러한 현상은 과량으로 첨가된 티오요소가 가수분해되어 생성된 S²⁻가 Cu²⁺과 결합하여 용해도가 낮은 CuS¹⁸⁾로 되어 음극표면에 석출하므로써 동이온의 표면확산을 방해하기¹⁹⁾ 때문인 것으로 생각된다. 이와 같이 생성된 CuS는 수지상물기의 성장면에 흡착됨으로써 동이온의 확산을 억제하여 결정성장이 저지되어 결정립을 미세화시키고 평활하며 매끈한 전착을 얻게^{8,10,19)} 하나, 음극동 중에 S의 함량을 높이는 원인이 될 것이다.

한편 Kolevatova 등²⁰⁾은 티오요소의 분해는 전류밀도 상승에는 거의 영향이 없고 전해액온에 따라 급격히 분해 소모된다고 하였다. 따라서 이들의 보

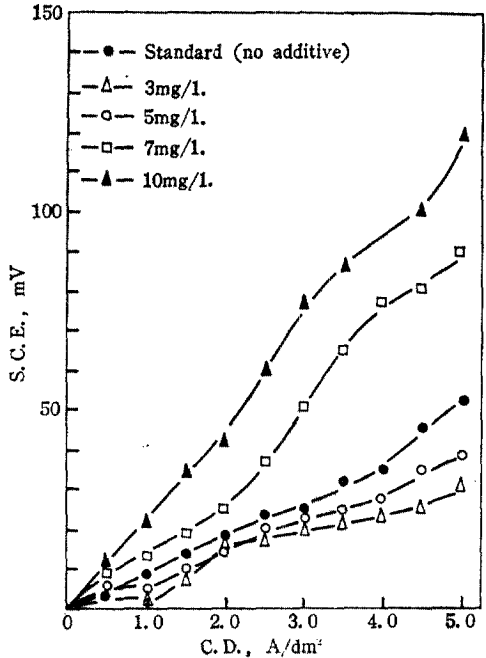


Fig. 6. Cathode polarization potential vs current density for various thiourea concentrations.

고에 의하면 본 실험에서는 액온이 60°C이므로 4시간동안 전해하였을 경우 티오요소의 분해 소모는 약 50% 이상이 될 것으로 추정된다.

공업적인 전해정제에서는 아교와 티오요소가 복합적으로 첨가되고 있다. 따라서 가장 적정 함유량이라 추정되는 아교 5mg/l의 전해액에 3~7mg/l의 티오요소를 첨가하여 이것이 음극분극전위에 미치는 영향을 Fig.7에 나타내었다.

이 그림에서 보는 바와 같이 전류밀도 2.5A/dm²에서 티오요소 3mg/l, 5mg/l, 7mg/l의 경우 음극분극전위는 각각 51mV, 54mV, 56mV를 나타내고 있다. 그리고 같은 조건하에서 아교를 단독으로 5mg/l 첨가한 경우와 비교해 볼 때 티오요소의 첨가가 약간의 분극전위의 상승을 가져올 뿐이다. 또한 Fig.6과 4에서 티오요소와 아교가 단독으로 존재하였을 경우 2.5A/dm²일 때 각각 20mV, 50mV의 분극전위를 나타내고 있다. 따라서 이들 두첨가제를 혼합할 때 티오요소보다는 아교가 음극분극전위에 지배적인 영향을 미치고 있음을 알 수 있고, 이 현상은 실험한 전영역에서 동일하게 나타나고

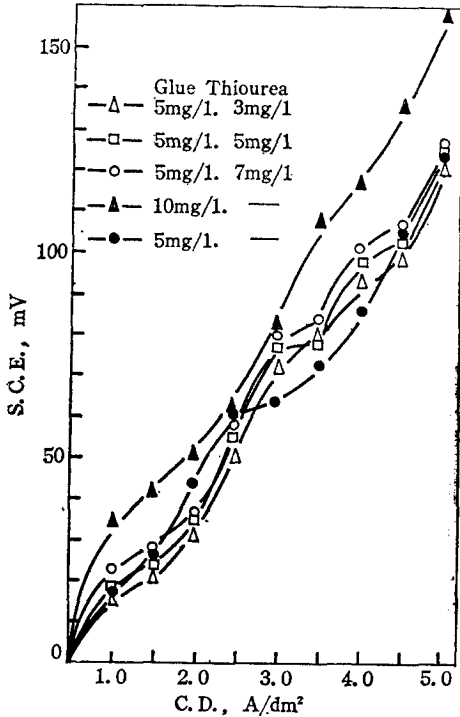


Fig.7. Cathode polarization potential vs current density for various glue with thiourea concentrations.

있다.

이것은 아교의 교질이 먼저 흡착, 즉 우선흡착하므로 티오요소소가 분해하여 음극전착면에 흡착하는 것을 방해하므로써 분극전위에 미치는 티오요소소의 영향을 감소시키는 것으로 생각된다. 그러나 이러한 현상에 대해서는 앞으로의 연구과제이다.

4. Cl⁻의 영향

Cl⁻은 용액중에 존재하는 Sb, Bi, As, Ag 등을 염화물로 침전시켜 음극에 불순물이 진착되는 것을 억제하는 것으로 전해정제에서 필수적으로 사용되고 있다^{3,4,12}.

Fig.8은 전해액에 0~20mg/l의 Cl⁻을 첨가하였을 경우의 음극분극전위를 나타낸 것이다.

이 그림에서 보는 바와 같이 전류밀도 2.5A/dm²인 경우 표준용액의 분극전위는 22mV이나, 전해액 중의 Cl⁻의 농도가 5~20mg/l일 때 20~24mV로서 분극전위가 거의 변화하지 않았다. 이러한 결

과는 水井直과 八嶋舜一의 보고¹²)와 일치한다. 이와 같이 Cl⁻이 분극전위에 영향을 미치지 않는 것은 Cu⁺과 Cl⁻이 반응하여 Cu₂Cl₂를 형성하며, 이 Cu₂Cl₂의 일부는 전해액 중에 남아 있고 일부는 스타임으로 침전되어 스타임 중의 동품위를 높이는 원인²¹)은 되나 음극전착면에는 흡착되지 않기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 Bi 등의 불순물들은 Cu₂Cl₂가 침전될 때 공침되므로써 제거²²)될 것으로 생각된다. 그런데 적당량의 Cl⁻은 전착구조를 개선해주는 역할을 하나 과량의 Cl⁻는 침상조직을 발생시키며⁶), 또한 시설물을 부식시키는 원인의 되기도 한다.

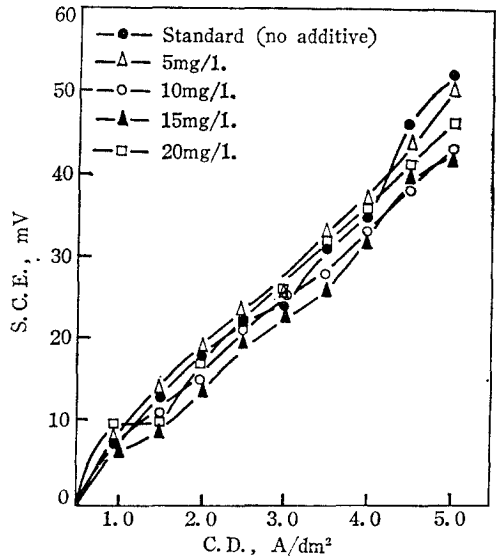


Fig.8. Cathode polarization potential vs current density for various chlorine concentrations.

5. 아비톤-A(Aviton-A)의 영향

아비톤-A는 Paraffic hydrocarbon의 유도체로서 단독첨가시 음극의 전착결정에는 큰 영향이 없으며, 오히려 과량첨가시에는 조대환 결정이나 혹은 수지상결정의 생성을 조장한다¹³). 그리고 아교와 복합첨가시 음극분극을 높이지 않으면서도 아교의 사용량을 감소시키고 전류효율을 향상시키며 또 무유스타임 및 수지상물기의 발생을 줄이며 미세한 전착을 얻었다는 보고¹⁰)도 있다.

Fig.9는 전해액에 0~7mg/l의 아비톤-A를 가

했을 경우 전류밀도에 따른 음극분극전위의 변화를 나타낸 것이다.

이 그림에서 전류밀도 2.5 A/dm^2 의 경우 표준용액의 분극전위는 22 mV 이고, 3 mg/l , 5 mg/l , 7 mg/l 의 아비톤-A를 가했을 때는 각각 25 mV , 29 mV , 30 mV 로서 분극전위가 약간 증가함을 알 수 있다. 따라서 단독으로 첨가하였을 때 아비톤-A는 전착 표면에 거의 흡착되지 않으므로서 분극전위에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

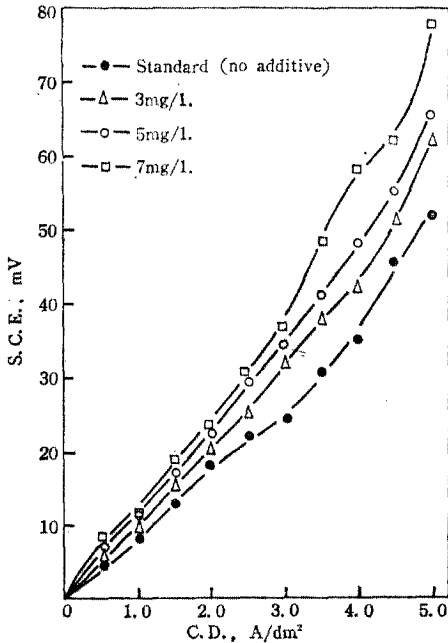


Fig. 9. Cathode polarization potential vs current density for various Aviton-A concentrations.

한편 아비톤-A가 다른 첨가제와 복합첨가 되었을 때 아비톤-A가 음극분극전위에 미치는 영향을 조사하기 위하여 주첨가제인 아교 5 mg/l 의 전해액에 아비톤-A $3 \sim 7 \text{ mg/l}$ 를 가하였을 경우 전류밀도에 따른 음극분극전위를 Fig. 10에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 아교 5 mg/l 에 3 mg/l , 5 mg/l , 7 mg/l 의 아비톤-A를 가하였을 경우 2.5 A/dm^2 에서의 분극전위는 각각 48 mV , 53 mV , 65 mV 를 나타내고 있다. 같은 조건하에서 5 mg/l 의 아교를 단독으로 첨가했을 경우의 50 mV 에 비하여 아교 7 mg/l 를 가했을 때에만 분극전위가 어느 정도 증가한다. 따라서 소량의 아비톤-A 첨가

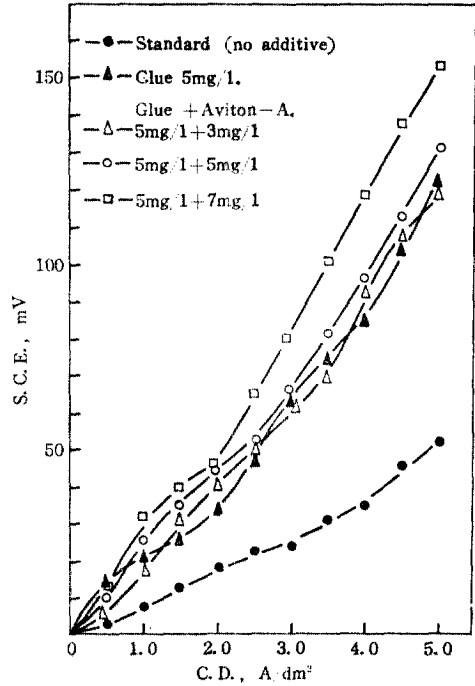


Fig. 10. Cathode polarization potential vs current density for various glue with Aviton-A concentrations.

는 분극전위에는 거의 영향이 없는 것으로 생각되며, 이러한 현상은 아비톤-A가 글리신의 작용과 같이 음극표면에 동이온의 분포를 고르게 하는 평준화첨가제의 역할을 하나 음극표면에 복합화합물을 형성하지 않기 때문인 것으로 추정된다.

이상의 본 실험결과와 Schloen 등¹¹⁾의 결과로부터 아교 5 mg/l 일 때 주첨가제인 아교를 보완해주면서 음극분극전위를 증가시키지 않는 아비톤-A의 최적양은 약 3 mg/l 라고 생각된다.

6. 각 첨가제가 분극전위에 미치는 영향의 비교 검토

이상 각 항에서의 첨가제들이 음극분극전위에 미치는 영향을 종합검토하기 위하여 아교, 티오요소, 아비톤, 글리신, Cl^- 을 각각 5 mg/l 와 7 mg/l 를 단독으로 첨가한 경우의 음극분극전위의 변화를 Fig. 11과 12에 나타내었다.

Fig. 11에서 티오요소는 표준용액의 분극전위보다 약간 낮으며, Cl^- 는 표준용액과 거의 같은 분극전위를 보이고 있다. 또 아비톤-A는 표준용액의 분극전위보다 약간 높으나 아교와 글리신은 월등하게

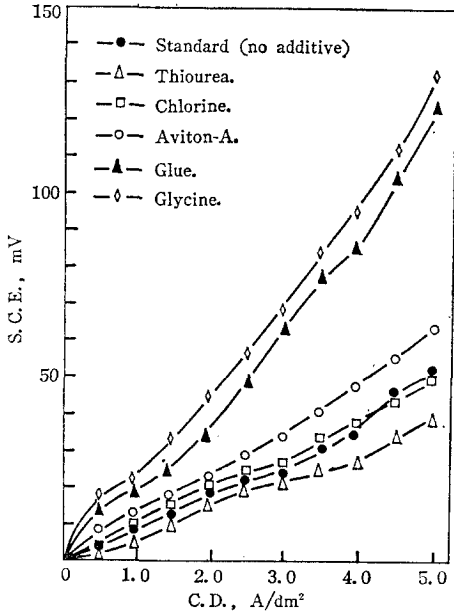


Fig. 11. Cathode polarization potential vs current density for various addition agent adding 5mg/l of additives individually.

높은 것을 알 수 있다. 따라서 첨가제의 농도가 5mg/l 일 때는 티오요소, Cl⁻, 아비톤-A, 아교, 글리신의 순서로 음극분극전위가 커짐을 알 수 있다.

Fig. 12에서 첨가제가 7mg/l 일 때 티오요소를 제외한 다른 첨가제들은 첨가량 5mg/l 인 경우와 동일한 순서로 분극전위를 증가시키고 있으나, 티오 요소는 첨가량이 5mg/l의 경우 표준용액의 분극전위보다 낮으며 7mg/l의 경우에는 표준용액보다 높은 분극전위를 나타내고 있다. 따라서 첨가제 농도가 7mg/l 인 경우에는 아비톤-A, 티오요소, 아교, 글리신의 순서로 음극분극전위가 커짐을 알 수 있다.

7. 전해정제 시험

각 첨가제에 따른 음극분극전위를 측정한 결과를 실제 공업에 응용하기 위하여 공업적으로 가장 널리 사용되고 있는 첨가제인 아교, 티오요소, 염산을 복합 사용하여 전해정제를 행하였다.

티오요소 첨가로 인한 S의 혼입을 방지하기 위하여 티오요소 3mg/l와 Cl⁻ 20mg/l의 전해액을 사용하여 실험공장에서 전류밀도 2.5A/dm²로 68시간 전해하여 다음의 결과를 얻었다.

Fig. 13은 전해액에 3mg/l와 5mg/l의 아교를 첨

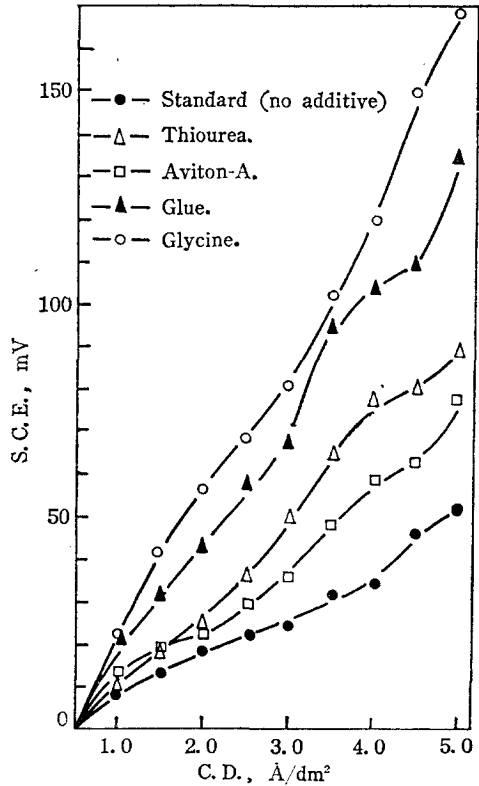


Fig. 12. Cathode polarization potential vs current density for various addition agent adding 7mg/l of additives individually.

가하여 전해하였을 경우 전해시간에 따른 옥전압의 변화를 나타낸 것이다.

이 그림에서 보는 바와 같이 옥전압은 시간이 경과함에 따라 증가되며, 이는 전해가 진행됨에 따라 양극표면에 생성되어 부착된 스타일의 층이 두꺼워지기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 아교 5mg/l가 3mg/l의 경우보다 전체전해시간 동안 약 15mV의 높은 옥전압을 나타내고 있다. 이와 같은 현상은 아교가 분극전위를 증가시키는데 지배적인 영향을 미치기 때문으로 생각된다.

그리고 상기의 조건에서 전해하여 얻은 음극동의 화학분석치는 표 2와 같다. 이 표에서 아교 5mg/l와 3mg/l를 첨가한 경우 전착동의 순도는 거의 동일하다. 그러나 이 결과는 68시간의 비교적 단시간의 전해결과이기 때문이며 장시간의 전해시에는 후술하게 되는 이유로 인하여 상기 두 조건에서 차이

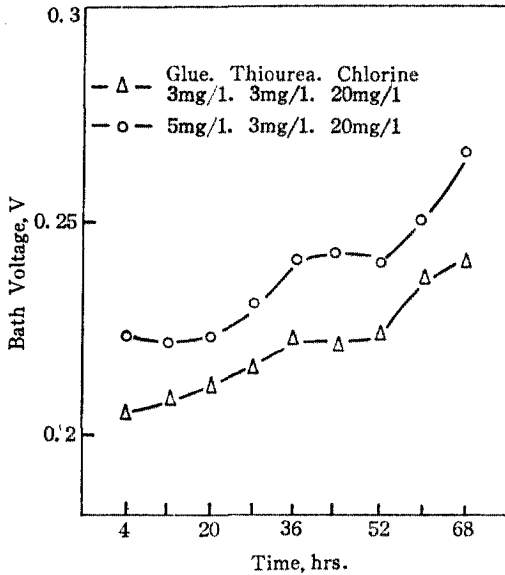


Fig.13. Bath voltage for electrorefining of copper at high current density(2.5A/dm²).

Table 2. Chemical compositions of the electrodeposited cathode copper.

Element(ppm)	Addition agents									
	Cu(%)	Ag	S	As	Sb	Bi	Pb	Ni	Fe	
Glue 5mg/l+Thiourea 3mg/l	99.99	4.9	9	2.8	0.3	0.3	0.2	4.2	0.2	
Glue 3mg/l+Thiourea 3mg/l	99.99	4.1	7	2.9	0.3	0.3	0.7	4.6	0.1	

가 나타날 것으로 예측된다. 한편 정제동 중의 S는 티오요소나 아교에 존재하는 S가 음극표면에 흡착하므로써 정제동에 남게된 것으로 생각된다. 그리고 As, Sb, Bi 등도 상당량 제거되었는데 이는 Cl⁻에 의해 열화물상태로 침전^{3,4,12}되거나 Cu₂Cl₂와 공침²²하기 때문인 것으로 추정된다. 그리고 다른 방법으로써 불순물의 제거는 주석산에 의한 복합화합물형성²³, 또는 Antimony arsenate의 형성²⁴에 의한다는 보고도 있다.

또한 전착상태를 비교해 보면 5mg/l의 아교를 첨가한 경우 상당히 치밀하고 미세한 전착전질이 형성되었으나, 반면에 3mg/l의 경우는 수지상조직 및 조대한 결정이 전착되었다. 따라서 장시간 전해정제를 행할 경우 후자는 조대한 결정이 성장하여 더욱 조대화되고 따라서 음극전기동에 기계적인 불순물의 혼입전착이 예상되므로 전자가 바람직한 조건이라는 것을 알 수 있다.

또한 일반적인 전해정제는 생산량의 증가와 잔류동량의 경감을 위하여 전류밀도를 높일 경우 음극에서 돌기와 수지상결정의 생성 및 양극부동태 현상이 발생한다. 따라서 고전류밀도 전해를 행하기 위해서는 주기반전전해법^{25~27}을 택하여 부동태를 막아 주고 음극에 전착되는 불순물을 최소화 해야한다. 그러나 이 방법에는 여러가지 문제점이 있기 때문에 고전류밀도 전해정제가 연구되어 왔다. 그러나 Lindstrom 등²⁸은 일반적 전해정제에서 2.5A/dm²의 고전류밀도로 전해할 경우 양극부동태 현상이 발생한다고 하였으나, 본 실험에서는 이러한 것이 발생하지 않았다. 이는 전해액의 강제순환(0.5l/min)에 의하여 양극과 음극의 농도차분율을 최소화해 준 결과와 욱전압을 과도히 높이지 않는 범위에서 아교와 티오요소를 첨가하여 전착결정을 미세화시킨 결과라고 생각된다. 이들 첨가제들의 첨가량 조결과 타 첨가제들을 선택하여 전해정제의 적정한 조건을 조사하는 것은 앞으로의 연구과제이다.

Ⅶ. 결 론

1) 첨가제의 종류 및 양에 따라서 다음과 같이 음극분극전위에 영향을 미친다. 첨가량이 많아짐에 따라 아교와 글리신은 음극분극전위를 현저히 높이며, 아미톤-A는 약간 증가시키고, 티오요소는 소량 첨가할 경우 감소시키나 첨가량이 많아지면 상당히 상승시킨다. 그리고 Cl⁻는 음극분극전위에 영향을 미치지 않는다.

2) 아교를 주 첨가제로 하여 티오요소 및 아미톤-A를 첨가하였을 때 티오요소와 아미톤-A는 분극전위에 거의 영향을 미치지 못하고 주로 아교가 영향을 미친다.

3) 아교 5mg/l, 티오요소 3mg/l, Cl⁻ 20mg/l를 가한 전해액을 이용한 일반적인 전해정제로 2.5A/dm²의 고전류밀도에서 평활하고 치밀한 전착면을

얻을 수 있으며, 불순물의 제거가 가능하고 부동태 현상이 발생하지 않았다.

참 고 문 헌

1. 田中俊夫 外 12人 : 鉱山讀本 非鉄の冶金(I), pp.194~196, 技術書院(1966)
2. A.K. Biswas and W.G. Davenport; Extractive Metallurgy of Copper, pp.295~323, Pergamon Press(1976).
3. C.W. Eichrodt and J.H. Schloen; Copper (Ed. by A. Butts), pp.177~180, Hafner Pub. (1970).
4. 池田謙三 : 銅製鍊(下), pp.1155~1157, 寶文館 (1935)
5. John O'M. Beckris and Amulya K. N. Reedy; Modern Electrochemistry (Vol.2), pp.1221~1223, Plenum Press. (1977).
6. V.T. Isakov; The Electrolytic Refining of Copper, pp.62~71, Technicopy Limited, (1973)
7. A.K.P. Chu and A.J. Sukava; J. Electrochem. Soc., 116(9), 1188~1193, (1969).
8. L.L. Shreir and J.W. Smith; Trans. Faraday Soc., 50, 393~403, (1954).
9. 度辺元雄外 7人 : 非鉄金屬製鍊, pp.192~193, 日本金屬學會(1964).
10. D.R. Turner and G.R. Johnson; J. Electrochem Soc., 5(9), 798~804, (1962).
11. J.H. Schloen and K. Ekler; U.S. Patent., No. 2,660,555, (1953).
12. 今井直, 八嶋舜一 : 日本鉱業會誌 73(827), 301~305, (1957).
13. 後藤佐吉, 朝倉岩三, 犬島干惠子 : 日本鉱業會誌, 91(1045), 131~136(1975).
14. 後藤佐吉, 犬島干惠子, 高橋光男, 川澄良雄 : 日本特許公報, 56~29756(1981).
15. J.K. Prall and L.L. Shreir; Trans. I.M.F., 41, 29~39(1964).
16. R.O. Loutfy and A.J. Sukava; J. Electrochem. Soc., 118(2), 215~220(1971).
17. 玉虫文一外 7人 : 岩波理化學辭典(第三版), pp.362, 岩波書店, (1975).
18. R.C. Weast and M.J. Astle(Ed.); CRC Handbook (61st ed.) pp.B-99, CRC Press, (1980).
19. J.S. Sallo, J. Kivel and F.C. Albers; J. Electrochem. Soc., 10(8), 890~894, (1963).
20. V.S. Kolevatova, V.I. Korobkov and A.I. Levin; Tsvetnye Metally, 48, 38~40, (1975).
21. 朴尚赫, 尹基成 : 大韓金屬學會誌, 13(4), 444~453(1975).
22. Y.L. Yao; Trans. Electrochem. Soc., 86, 365~375(1944).
23. O.V.J. Hyvärinen; U.S. Patent, No.4, 157, 949(1979).
24. T.B. Braun, J.R. Rawling and K.J. Richards; Extractive Metallurgy of Copper (Vol. I). pp.551~523, AIME, New York (1976).
25. C.B. Gill; Nonferrous Extractive Metallurgy, pp.121~125, John Willey and Sons, New York(1980).
26. W.W. Harvey, M.R. Randlett and K.I. Bangerskis; JOM, 27(8), 19~25(1975).
27. M. Owen and J.S. Jacobi; JOM, 27(4), 10~15, (1975).
28. Lindstrom, R. and Wallden. S.; Reverse Current Copper Electrolysis (Ed. by Evans and Shoemaker), pp.111~126, AIME, New York (1973).