



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](#)

공학석사학위논문

산 수용액에서
유가 금속의 전해회수 특성 연구

Study of electrowinning properties of valuable metals
in the aqueous acid solution

울산대학교 대학원

첨단소재공학과

김 동 현

산 수용액에서
유가 금속의 전해회수 특성 연구

지도교수 김 선 정

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2019 년 8 월

울 산 대 학 교 대 학 원

첨 단 소 재 공 학 과

김 동 현

김동현의 석사학위 논문을 인준함

심사위원 김 선 정 (인) 

심사위원 신 상 용 (인) 

심사위원 고 원 석 (인) 

울 산 대 학 교 대 학 원

2019 년 8 월

국 문 요 약

유가 금속은 값이 나가는 유색 금속을 통틀어 이르는 말로 금, 은, 구리 등과 같은 고가의 귀금속부터 원자번호 57번에서 71번까지의 금속 원소를 일컫는 희토류 금속 및 제련하여 판매되는 아연, 철, 알루미늄에 이르기까지 다양한 금속이 포함된다. 이러한 금속 중에는 매장량이 아직까지는 풍부하여 광산에서 채취가 가능한 금속이 있는 반면, 매장량이 희박하여, 사용량에 한계가 있는 금속 원소도 다량 존재한다. 이러한 금속 원광들은 대다수 중국에 위치해 있고, 이를 이용한 자원의 무기화가 세계 자원 시장의 현 주소이다. 특히, 지하자원의 매장량이 매우 희박한 대한민국은 전량을 수입에 의존하고 있어, 이러한 시점에서 도시 광산의 등장과 함께 자원의 재활용을 통한 탈출구를 찾는 것이 불가피해졌다.

최근 어븀(Er)의 경우, 그 매장량의 희박함과 동시에 레이저 및 원자력발전에 사용가능성의 증가로 수요가 증대되고 있다. 수요가 증가하는 반면, 금속 Er의 대량 생산이 매우 어려울 뿐만 아니라, 금속 Er은 \$350/kg을 호가하여, 사용량의 제한점이 많다. 하지만, Er생산에 사용 후 버려지는 황산(H_2SO_4) 폐액에도 희토 금속과 다량의 유가 금속을 포함하고 있어, 산업적 응용의 지속적으로 증대되는 Er의 전해회수는 재활용의 관점뿐 아니라, 자원 전량을 수입에 의존하는 대한민국의 관점에서 산업의 활용도를 고려할 때, Er의 전해회수는 매우 중요한 부분이다.

뿐만 아니라 대한민국이 주도적으로 생산하고 있는 금속인 아연(Zn)과 인듐(In)은 매장량 및 생산량은 Er에 비해 상대적으로 풍부하다는 장점이 있는 반면, 생산이 수월하여 각각 \$275/kg, \$2,839/ton이란, 상대적으로 낮은 단가를 가지고 있다는 단점이 있다. 하지만, 사용량이 지속적으로 증가하고 있고, 사용할 수 있는 범위도 지속적으로 넓어지고 있는 것을 고려할 때, Zn 및 In의 효율적 전해회수는 대한민국의 주도적 산업의 매우 중요한 부분으로 작용할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 유가 금속인 Er, Zn, In을 기존 전해회수 공정변수를 조정하여, 산 용액에서 각 변수의 영향 및 효율적 전해환원의 특성을 연구하고자 한다.

전해회수를 이용하여 실험을 실시하였으며, 전해회수는 3전극 셀을 사용하여 실험을 진행하였다. 먼저, Er회수를 위한 폐액조건을 선정하기 위해 H_2SO_4 와 염화어븀(III)($ErCl_3$)을 활용하였다. 20℃에서 80℃까지 온도를 변화시켜가며 실험을 진행하였고, 온도 변화에 따른 Er 기반의 환원물의 변화 및 전해환원 거동의 변화를 연구하였다. 전해회수의 3전극 셀은 anode로

티타늄(Ti), cathode로 백금 메쉬(Pt mesh)를 사용하였고, reference electrode로는 Ag/AgCl을 사용하였다. Er은 표준환원전위가 -2.32 V로 상당히 높은 음의 전위를 가지므로 일정한 전위를 가하는 실험이 필요하다. 따라서, cyclic voltammetry(CV)을 실시하여, 환원 전위를 가하였을 때의 거동을 살펴보고, CV를 통해 정전위 변수를 설정하였다. 저 전위에서부터 고 전위에 이르기까지 넓은 범위에 걸쳐 실험을 실시하였고, 원활한 Er의 환원을 위해 이미노아세트산($\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$)를 착화제로 사용하여 회수에 유리한 어븀 착화합물을 형성하였다. 환원물의 양을 증가시키기 위해 온도를 변화시키며 실험을 진행하였고, 온도 상승에 따라 활발한 수소 발생과 함께 전위가 함께 상승하였다.

다음으로, Zn의 효율적인 전해회수 조건을 설정하기 위해 H_2SO_4 와 산화아연(ZnO)을 이용하여 전해질로 활용하였고, 전해회수에 영향을 끼칠 수 있는 각 전해질의 농도를 제어하며 실험을 진행하였다. 전해회수의 3전극 셀은 anode로 기존의 납-은(Pb-Ag)합금 전극의 단점인 소모성과 부식성을 대신할 산화이리듐/산화탄탈륨($\text{Ir}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$)을 사용하였고, cathode는 기존 공정과 동일한 알루미늄(Al), reference electrode로는 Ag/AgCl을 사용하였다. CV를 통해 산화 및 환원 영역에서의 거동을 살펴보고, 상용 공정인 500 A/m^2 의 전류밀도로 정전류 실험을 진행하였다. H_2SO_4 및 Zn의 농도에 확산속도는 반비례하는 반면, 지속적으로 금속상의 Zn를 회수할 수 있었다.

마지막으로, In의 전해회수의 가능성 확인 및 전해회수 조건 설정을 위해 염산(HCl)과 수산화나트륨(NaOH)를 활용하여 전해회수에 큰 영향을 끼치는 pH를 조절하였고, 황화인듐·7수화물($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)를 활용하여 전해질 속의 In 농도를 조절하였다. 전해회수 3전극 셀은 Zn 전해회수 공정과 동일한 Anode인 $\text{Ir}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 를 사용하였고, 또한, 동일한 reference electrode인 Ag/AgCl을 활용하였다. Cathode는 염산에 내식성을 가지는 면적을 조절한 Ti plate를 사용하였다. CV를 통한 화학종의 산화 및 환원 거동을 살핀 후, 이전 공정과 동일한 500 A/m^2 의 전류밀도로 정전류 실험을 진행하였다. In 농도의 상승에 따라 전해회수 효율이 상승하는 반면, pH가 상승할수록 회수 효율이 감소하는 경향이 나타났다. 하지만, In의 농도가 일정수치 이상으로 높아지면 pH에 상관없이 높은 효율을 나타냈으며, 모든 조건에서 금속상의 In을 회수할 수 있었다.

목 차

1. 서론	1
2. 이론적 배경	3
2-1. 유가금속	3
2-2. 도시광산	5
2-3. 전기화학기법	6
2-3-1. 순환전압전류법(Cyclic voltammetry)	6
2-3-2. 대시간 전위차법(Chronoamperometry)	8
2-3-3. 시간-전류법(Chronopotentiometry)	10
2-4. 전해회수	12
3. 실험방법	14
3-1. 실험 구성	14
3-1-1. 어븀(Er) 전해회수 셀 구성 및 공정	14
3-1-2. 아연(Zn) 전해회수 셀 구성 및 공정	17
3-1-3. 인듐(In) 전해회수 셀 구성 및 공정	20
4. 결과 및 고찰	22
4-1. 온도 변화에 따른 Er의 전해회수 실험	22
4-1-1. 순환전압전류법 실험	22
4-1-2. 대시간 전위차법 실험	24
4-2. 농도 변화에 따른 Zn의 전해회수 실험	32
4-2-1. 순환전압전류법 실험	32
4-2-2. 시간-전류법 실험	35
4-3. 농도 변화에 따른 In의 전해회수 실험	43
4-3-1. 순환전압전류법 실험	43
4-3-2. 시간-전류법 실험	45
5. 결론	50

6. 참고문헌	52
ABSTRACT	55

그림 목 차

- 그림. 2-1. 순환전류전압법(Cyclic voltammetry)의 개형
- 그림. 2-2. 대시간 전위차법(Chronoamperometry)의 개형
- 그림. 2-3 시간-전류법(Chronopotentiometry)의 개형
- 그림. 2-4. 전해채취 모식도 및 전해채취 반응
- 그림. 3-1. 어븀(Er)과 IDA의 pH변화에 따른 착화합물 변화
- 그림. 3-2. 어븀(Er) 전해회수용 3전극 셀 모식도
- 그림. 3-3. 어븀(Er) 전해회수 환원전극 제작 과정
- 그림. 3-4. 실제 $\text{Ir}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 불용성 전극 및 표면
- 그림. 3-5. 실제 Al 판 및 아연 전해회수용 시편 제작
- 그림. 3-6. 전극간 거리 4cm 유지 및 3전극 셀 구성
- 그림. 3-7. 인듐(In) 전해회수 환원전극 제작 과정
- 그림. 3-8. 인듐(In) 전해회수용 3전극 셀 구성
- 그림. 4-1. 어븀(Er) 전해환원 순환전압전류법(CV) 결과
- 그림. 4-2. 어븀(Er) 전해환원 대시간-전위차법(Chronoamperometry) 결과
- 그림. 4-3. 어븀(Er) 기반 증착물의 Er 함량 변화
- 그림. 4-4. 시간-전하량법(Chronocoulometry) 개형
- 그림. 4-5. 어븀(Er) 전해환원 시간에 따른 전하량 변화
- 그림. 4-6. 어븀(Er) 기반의 환원물 표면 형상
- 그림. 4-7. 어븀(Er) 기반의 환원물 상분석
- 그림. 4-8. 아연(Zn) 전해환원 순환전압전류법(CV) 결과
- 그림. 4-9. 아연(Zn) 전해환원 시간-전류법(Chronopotentiometry) 결과

그림. 4-10. 아연(Zn) 및 황산(H_2SO_4) 농도변화에 따른 전이시간

그림. 4-11. 전이시간 측정 방법

그림. 4-12. 아연(Zn) 전해환원 조건 별 전이시간 및 확산 계수

그림. 4-13. 아연(Zn) 전해회수 각 조건 별 전류효율 및 전력 소모량

그림. 4-14. 아연(Zn) 전해환원 벌크형 증착물

표 목 차

표. 2-1. 유가금속의 종류 및 사용 범위

표. 4-1. 어븀(Er) 전해환원 순환전압전류법(CV) 실험 조건

표. 4-2. 아연(Zn) 전해환원 순환전압전류법(CV) 조건

표. 4-3. 아연(Zn) 전해환원 조건 별 전이시간 및 확산 계수

1. 서론

최근 도시 광산이 주목을 받으면서 유가 금속의 재활용에 많은 관심이 받기 시작하였다. 유가 금속은 값이 나가는 유색 금속을 통칭하는 말로써 고가의 귀금속부터 희토류 금속 및 일상 생활에 사용되는 알루미늄, 철, 아연, 구리 등 다양한 금속이 포함된다. 많은 금속이 현재까지는 매장량이 풍부하여 광산에서 채굴하여 사용이 가능하지만, 매장량이 희박한 희토류 및 귀금속은 매장량 및 생산량의 한계가 있어, 그 희소 가치가 날이 갈수록 상승하고 있다. 하지만, 천연 자원의 자체 공급이 불가능한 대한민국의 생산업체들은 전량을 수입하고 있는 것이 현실이다. 뿐만 아니라, 기 사용한 제품에 포함되어 있는 금속의 사용 가치가 매우 높음에도 불구하고, 재활용에 대한 관심이 없을 뿐 아니라 연구가 부족하여 많은 금속이 버려지고 있는 것이 현 실정이다. [1,2]

특히, 유가 금속 중 어븀(Er)은 원자로 제어봉에서부터 광학재료에 이르기까지 그 사용 범위가 매우 넓고, 희소성이 매우 높아 재활용이 크게 요구되고 있다. 뿐만 아니라, 어븀산화물(Er_2O_3) 상태 그대로 사용되고 있어, 재활용의 가능성이 차츰 증가하고 있다. 따라서 여러 산업에 광범위하게 활용되는 Er 은 환경적인 측면뿐 아니라, 그 사용적인 측면에서 전해회수를 통한 재활용은 대한민국산업에 매우 중요한 쟁점 중 하나라 볼 수 있다. 현재까지는 중희토류 중 하나인 Er 은 건식법을 활용한 금속 Er 및 Er_2O_3 를 생산하는 연구가 다수 진행되었으나, 습식법을 통한 전해회수로 대량 생산의 기반 연구가 필요하다. [1, 3, 4]

뿐만 아니라, 대한민국이 주도적으로 생산중인 아연(Zn)과 인듐(In) 또한 사용가능성이 증대됨에 따라 효율적인 전해회수의 필요성이 증대되고 있다. Zn 의 경우, 도금강판, 배터리, 통신장비, 약기, 주화, 페인트 등 아주 많은 분야에 사용되며, 가격이 \$2,840/ton(LME, 2019.03 기준)으로 저렴한 편이어서 쉽게 이용된다. [5, 6, 7] 하지만, Zn 는 생산비용에 8 할 이상을 전기사용량이 차지함과 동시에 기존 납-은(Pb-Ag) 합금 전극의 안정화까지 걸리는 시간 및 부식에 의한 교체 주기로 인해 많은 비용이 발생하고 있다. [8, 9] 이러한 문제점들을 해결하기 위한 방법으로 산화이리듐/산화탄탈륨(Ir_2O_3/Ta_2O_5)이 티타늄(Ti) 표면에 코팅된 불용성 양극의 활용이 대두되고 있다. 불용성 양극은 높은 부식저항성을 가지며, Pb-Ag 전극과 달리 안정화 시간이 필요하지 않을 뿐 아니라, 높은 전기 전도도를 통해 금속 전극의 대체제로 화두가 되고 있다.

In 은 현대 산업의 주요 금속으로 디스플레이 산업, 태양전지, 다이오드 등에 사용된다. 아연 등 다른 금속의 광석에 일부 포함되어 있어, 아연제련의 부산물로 약 640 ton 가량의 1 차 In 을 생산하고, 2 차 재생을 통한 In 을 약 1200 ton 가량을 생산할 만큼 재활용이 매우 중요한 금속 중 하나이다. 뿐만 아니라 그 가격이 \$235/kg 으로 타 금속에 비해 매우 높아, 천연 자원이 부족한 대한민국은 특히나 재생 기술이 더욱 중요한 실정이다. 대부분의 In 의 재생은 Zn 스펀지를 In 을 포함한 전해질에 침지시켜, Zn 를 In 으로 치환하는 방법을 이용하여 회수를 진행한다. 하지만, Zn 스펀지를 이용해 In 회수가 끝난 뒤, Zn 회수를 다시 진행하며 전력 소모를 더 가중시킬 수 있다. 반면, 전해회수법을 활용한다면, Zn 스펀지의 소모가 없을 뿐 아니라, 소모된 Zn 스펀지를 다시 회수하기 위한 전력의 소모를 감축시켜, 공정의 단순화를 도모하여, 더욱 효율적인 In 의 생산이 가능하여, 그 필요성이 증대되고 있다.

미국의 경우, 1976 년부터 “자원 보존 및 재생법”을 공표하여 자원 회수를 추진함과 동시에 “소재개발 특별법”에 의해 최첨단 소재금속 개발 및 관련 산업을 활발히 육성하고 있다. 더욱이, 유럽연합은 2003 년 “폐전기·전자제품 처리지침”의 공표와 2008 년 “폐기물 기본 골격 지침”을 발표하여 자원 순환제도를 운영하고 있다. 반면, 국내에서는 아직 유가 금속의 재활용 연구는 다소 활발히 진행이 되지 않고 있다. 따라서, 전 세계적인 금속사용 및 수요 급증으로 인한 국제 금속가격의 증가 및 수급이 불안해짐과 동시에 광물자원을 보유한 소수국가가 자원을 무기화하고 있는 요즘, 유가 금속의 재활용에 관한 연구는 필수적이다.

2. 이론적 배경

2-1. 유가금속

유가 금속(valuable metal)은 값이 매길 수 있는 유색의 금속을 통틀어 이르는 말로 고가의 귀금속부터 상대적으로 저렴한 금속인 Fe, Al, Zn 등에 이르기까지 다양한 금속이 포함된다. 주로 Au, Ag, Pt 에 이르는 귀금속, Ti, Be, U 등의 희유 금속, Li, Cr, W, Co 과 같은 희소 금속과 란탄계 원소인 희토류 금속을 포함하여 유가 금속이라 일컫지만, 최근 국제 유가 및 금속의 수요 증가와 함께 가격이 상승함에 따라 유가 금속의 범위가 넓어지고 있다. 표 2-1 은 대표적인 유가 금속의 종류 및 사용 범위를 보여준다. 최근 안전에 많은 관심이 쏠리면서, 원자력재료인 Er 과 부식방지재인 Zn 또한 많은 관심을 받고 있고, 뿐만 아니라, 반도체 산업의 급성장과 함께 디스플레이 재료인 In 도 함께 관심을 받고 있다.

Er 은 광학적 특성이 뛰어나 광통신, 광섬유 및 레이저에 주로 사용되고, 합금 원소인 바나듐(V)의 경도를 감소시키고, 가공성을 높이는 첨가재로 사용될 뿐만 아니라 동위원소 Er-167 을 이용하여 중성자 흡수능이 좋은 특수 핵연료봉 제조에도 사용된다. 이러한 Er 은 주로 산화물로 생산되어 시장에 유통되고 있고, 일부 금속 Er 이 유통되는데, 오직 고온의 비활성 기체 분위기에서 생산이 가능하다. [10]

Zn 와 In 은 대한민국이 세계에서 2 번째로 많이 생산할 만큼 주도적으로 생산하고 있고, 그 사용 범위와 부가 가치가 높다. Zn 의 경우, 광석을 산 용액에 침지시켜 전해회수를 통해 금속 Zn 을 회수하고, 회수된 Zn 을 직접 제련하는 방법으로 Zn 고가 시장에 유통된다. 반면, In 의 경우, 매장량이 적어 광석에서 채취되는 1 차 생산보다 재활용으로 생산되는 2 차 생산이 3 배 가량 많다. 생산과정은 Zn 와 거의 동일하나 전해회수가 어려워 주로 치환법을 활용하여 생산하고 있다. [11]

표. 2-1. 유가금속의 종류 및 사용 범위

Element	Symbol	Number	Use	
Common metal	Iron	Fe	26	Carbon steel, Structure materials
	Aluminum	Al	13	Casting, Kitchen tools, Alloys
	Zinc	Zn	30	Battery, Alloys, Deposition
Rare metal	Zirconium	Zr	40	Passive alloys, Nuclear control rod
	Nickel	Ni	28	Stainless steel, Magnetic materials
	Uranium	U	92	Nuclear power materials
	Titanium	Ti	22	Aeronautic materials, Bio materials
	Chrome	Cr	24	Stainless steel, Adornment
	Indium	In	49	Semiconductor
	Lithium	Li	3	Battery
	Tungsten	W	74	Hard metal
	Cobalt	Co	27	Hard metal, Magnetic materials
	Erbium	Er	68	Optical materials
	Yttrium	Y	39	Heat resisting materials
Noble metal	Gold	Au	79	Semiconductor, Accessory
	Silver	Ag	47	Coin, Accessory
	Platinum	Pt	78	Catalyst, Accessory

2-2. 도시광산

도시광산이란 산업의 원료인 각종 금속들이 상용되는 제품이 버려진 뒤 소량으로 넓게 분포되어 양적으로 광산과 같은 규모를 가진 상태를 의미하며, 높은 단가의 금속일수록 그 규모가 점차 커질 것으로 예상되고 있다. 또한 국내 전체 금속자원의 수요에 대한 공급의 약 22%를 도시광산 산업을 통해 금속자원을 회수하였고, 특히, 철 금속은 19%, 각종 비철 금속은 20%, 희소 금속 및 귀금속은 약 21%로 그 규모는 약 20 조원에 가깝다.

현재 많은 도시광산에서는 용융 슬래그를 활용하는 건식공정 및 용매추출을 활용한 습식공정을 활용한 폐 PCBs 의 구리(Cu)를 재생하는 공정이 상용화 되어있고, 금속의 범위가 니켈(Ni), 코발트(Co), 크롬(Cr), 귀금속 등에 이르기까지 넓어지고 있는 것이 현실이다. 또한, 희토류 금속의 전해회수의 가능성이 다수 포착되면서 회수 가능 금속의 범위를 꾸준히 넓혀가고 있다.

도시광산은 재활용의 측면뿐 아니라 환경적 측면도 1 차 생산에 비해 이점이 많다고 알려져 있다. 금속을 천연자원에서 제련하여 생산할 때보다 도시광석에서 회수할 경우, 에너지 소비량이 크게 감소하는 것으로 보고된 바 있고, 특히, Al 의 경우 약 95%가량까지 에너지 소비를 감축시킬 수 있다. 따라서, 도시광산 산업은 효율이 높고 에너지가 적게 드는 자원의 회수으로써 앞으로 그 규모가 추정할 수 없을 정도로 증대될 것으로 예상된다.

2-3. 전기화학기법

2-3-1. 순환전압전류법(Cyclic voltammetry)

CV 는 새로운 계의 전기화학적 접근에 있어 가장 대중적이고 유용한 방법으로 복잡한 전극의 반응에 대한 다양한 정보를 얻을 수 있는 전기화학실험기법이다. CV 는 일정속도 전위 훑기 실험(LSV, linear sweep voltammetry)의 응용으로 한 방향으로의 실험뿐 아니라 반대 방향으로 실험을 진행하여 산화, 환원 모든 영역에서의 거동을 살펴볼 수 있다. [12]

그림. 2-1 왼쪽 사진은 전형적인 LSV 의 개형이며, 오른쪽 사진은 전형적인 CV 의 개형이다. 전위가 양의 값으로 이동하며 일정값 이상에 도달하면 산화전류가 흐르기 시작하고, 과전위가 아주 커져서 극댓값을 지나면 전극 주위의 반응물이 결핍되어 전류가 다시 감소한다. 그런 다음 전위의 방향이 다시 음으로 바뀌면 전류가 급격히 감소하며 산화 생성물이 환원될 수 있는 전위를 지날 때 전류의 부호가 바뀌고 환원전류의 극댓값이 나타난다. 반응이 일어나지 않는 전위 영역에서도 아주 미세한 전류가 흐르는 것을 그림 2-1 의 오른쪽 그림의 왼쪽부분에서 확인할 수 있다. 이를 전극의 전기이중층의 충전에 의해 발생하는 전류라 한다. 모든 반응은 전기화학 셀, 특히, 작업전극, 대응전극, 기준전극을 포함한 3 전극셀의 작업전극에서 발생하는 거동의 개형을 나타낸다. CV 는 다양한 정보를 얻을 수 있는 전기화학실험기법이며, 화학 종의 농도에 가장 밀접한 관계를 가지지만 그 외에도 전극물질, 전극면적, 전해질의 점성도, 온도 등 다양한 변수에 의해 쉽게 변할 수 있다. [13]

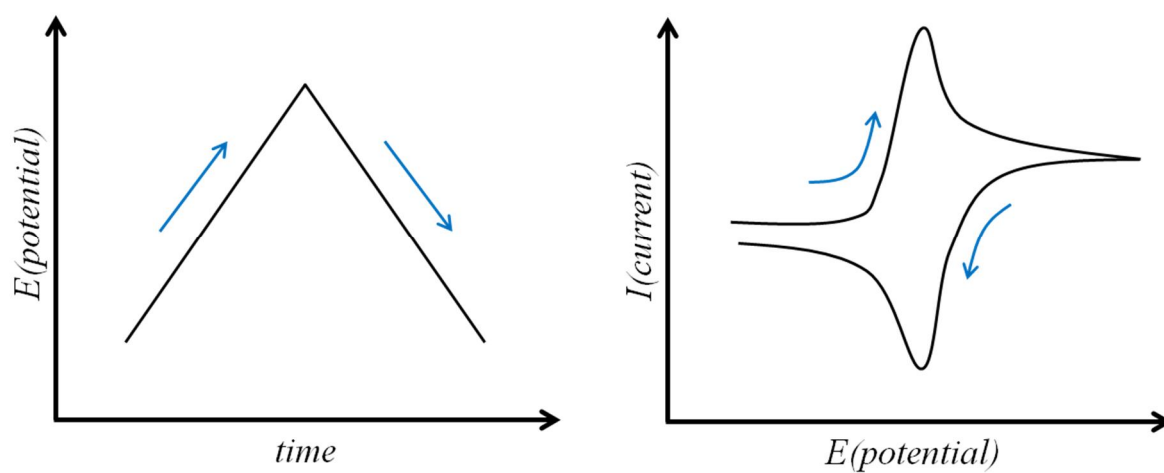


그림. 2-1. 순환전류전압법(Cyclic voltammetry)의 개형

2-3-2. 대시간 전위차법(Chronoamperometry)

대시간 전위차법(Chronoamperometry)는 대표적인 전기화학실험기법 중 하나로 시간에 따라 결정되는 종속변수로 전류를 측정한다. Chronoamperometry 는 조절된 전위를 인가함과 동시에 일정전위기를 이용하여 3 전극셀의 작업전극과 기준전극 사이 인가되는 전류를 관측하여 정량적인 값으로 확산 계수를 활용하여 전극 반응의 속도론적 해석이 가능할 수 있도록 한다.

그림. 2-2 은 대표적인 Chronoamperometry 의 예시를 보여주고 있다. 첫 번째 그림과 같이, 총 5 가지의 일정 전위를 인가할 시, 두 번째 그림과 같이 총 5 가지의 시간대 전류곡선을 얻을 수 있다. 1 번의 전위를 인가한 경우, 환원반응이 일어나지 않으므로 기록된 전류값이 0 임을 알 수 있다. 2 번과 3 번의 전위를 인가한 경우, 환원반응은 일어나지만, 그 정도가 전극 표면의 환원종이 잔존하므로 인가한 전위값에 의존하게 된다. 하지만, 4.번과 5 번의 전위를 인가한 경우, 전극으로 확산되어 온 모든 환원종이 환원되어 전극 표면에는 환원종이 존재하지 않는다. 이는 그림. 2-2 의 마지막 인가 전위에 따른 전류값 개형을 보면 알 수 있다. 따라서, 이 경우의 반응 속도는 확산에 의해 지배되며, 인가된 전위에 무관한 거동을 하기 시작한다. 이 때, 전극에 인가된 전위가 충분히 음의 전위를 가지고, 전극의 반응이 가역 반응이라 가정할 때, Cottrell equation 을 적용할 수 있고, Cottrell equation 을 활용하여 Chronoamperometry 실험에서 반응의 확산 계수를 예측 및 거동을 해석할 수 있다. [14]

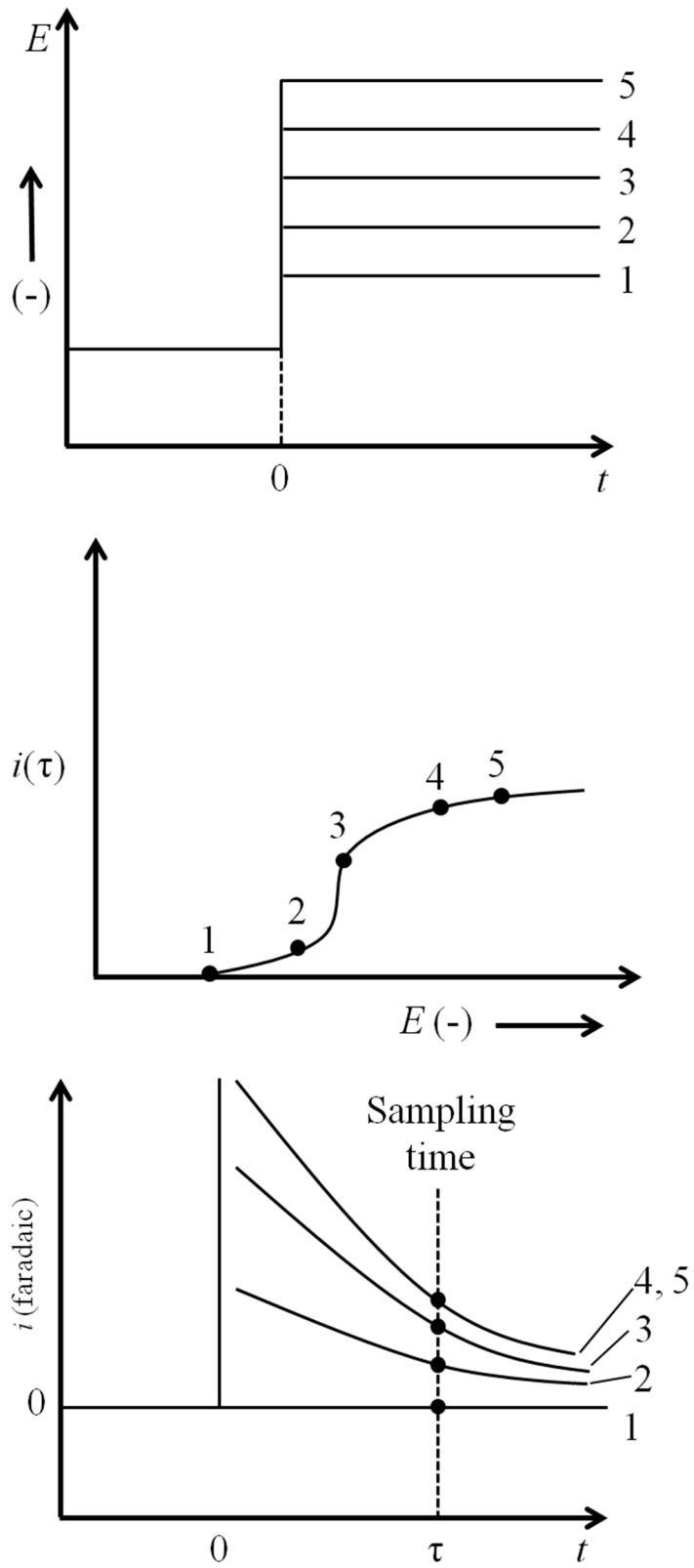


그림. 2-2. 대시간 전위차법(Chronoamperometry)의 개형

2-3-3. 시간-전류법(Chronopotentiometry)

시간-전류법(Chronopotentiometry)는 산업 현장에 가장 흔하게 적용되는 실험기법으로, 주로 습식 제련 산업에서 정류기를 이용한 일정 전류 인가에 의한 전류 효율 측정 및 소모된 전력의 양을 계산하는 등 많은 방면으로 활용되고 있다.

전기화학적으로 전극 전위의 시간적 변화를 측정 및 해석하는 방법으로 작업 전극 반응을 진행시키기 위해 일정 전류를 흐르게 하고 통전이 시작되는 시점부터 전극 전위의 변화를 측정하여 전극 반응 기구와 반응속도의 해석 혹은 정량분석 등을 하는 방법을 말한다. 또한 전극 반응의 이론적 해명에 적합하고, 전극 반응의 속도론적 연구에도 유효하다. 시간-전류법 실험은 작업전극과 기준전극 사이에 일정전위기를 통해 일정하게 조정된 전류를 인가와 동시에 두 전극 사이에 시간의 함수로 결정되는 전위를 측정하면서 실험이 진행된다.

그림. 2-3 은 여러가지 시간-전류법 실험의 개형으로 일반적으로 위 2 개의 개형이 대표적인 시간-전류법 그래프로 전이시간 τ 는 전극 표면에 반응에 필요한 화학종이 모두 고갈되는 데 걸리는 시간으로 농도가 묽다는 가정하에 아주 짧은 시간내에 결정된다. 전이시간이 지나고 나면 시간에 따른 전위값은 오직 전해질의 확산에 의해 결정된다. 이와 같은 관계는 Sand's equation 으로 설명되며, 전극 표면에서의 확산의 해석이 가능할 수 있게 해준다. [13]

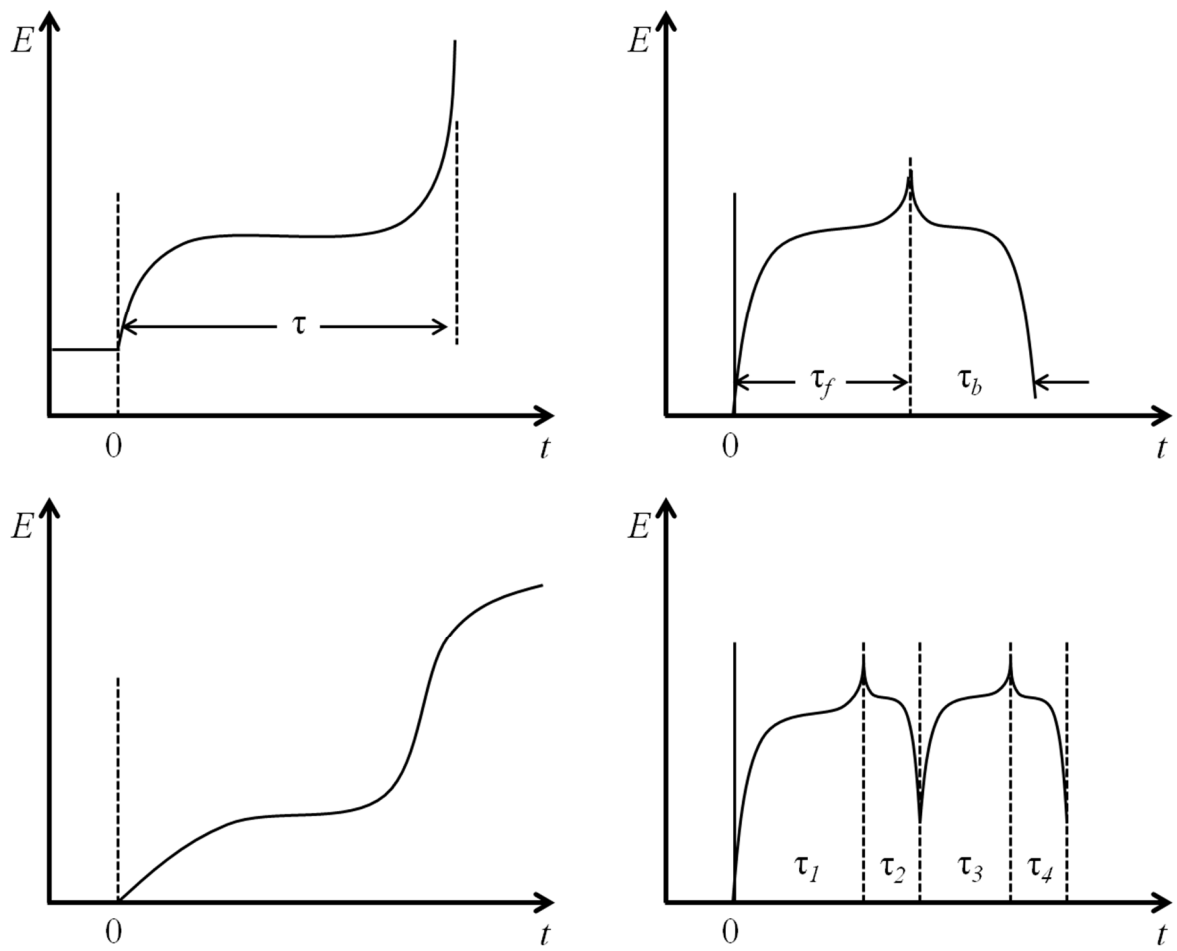
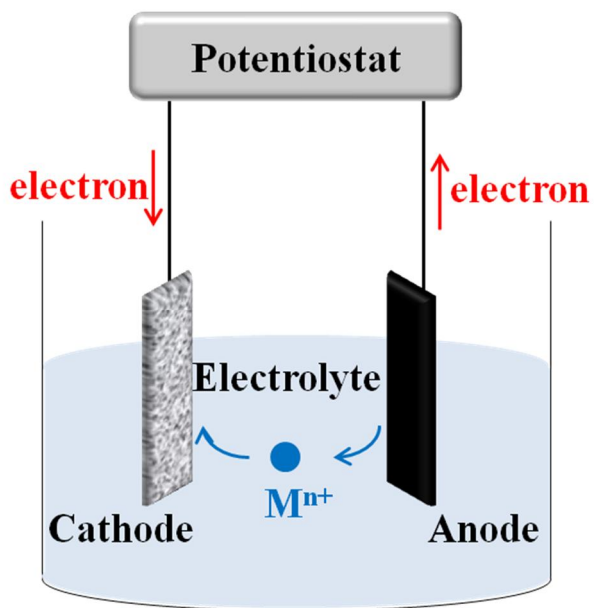


그림. 2-3 시간-전류법(Chronopotentiometry)의 개형

2-4. 전해회수

전해회수란 많은 단어로 사용될 뿐 아니라 많은 의미를 포함하고 있다. 일반적으로 원료 광석이나 다른 물질에서 목적 금속을 전해질에 침지시켜, 산화전극과 환원전극을 이용하여 전류 및 전위를 인가하여 금속화시키는 일련의 과정을 전해회수라 한다. 대표적으로 3 가지 단어로 가장 많이 사용되는데, 전해 채취, 전해 회수 및 전해정련이라는 말로 사용된다. 각 단어는 미미한 차이를 가지지만, 금속 이온을 포함한 전해질에서 금속을 회수 및 추출하는 일련의 과정을 포함하는 데에서 큰 범주로 같은 단어로 사용된다. 많은 금속이 전해회수로 금속화 되는데, 가장 대표적으로 아연, 구리, 니켈, 코발트, 안티모니, 철 망간, 크롬, 알루미늄 등 상용화된 많은 금속이 이와 같은 방법으로 회수가 진행되고 있다. 그림. 2-4 는 가장 대표적인 전해채취 모식도와 전해채취시 발생하는 전기화학 반응식을 표현하였다. 각 금속의 회수 효율을 증대시키기 위해 전해액을 최대한 높은 농도로 만들거나 혹은 전해액의 교반을 통해 발생 기체에 의한 표면적 감소를 줄여주거나 전해액의 온도를 상승시켜 확산속도 또는 반응속도를 상승시켜주는 방법 등이 있다. 주로, 도금 기술로 많이 사용되었지만 최근, 자원의 재활용 및 도시광산의 중요성이 대두되면서 이와 같은 연구의 필요성이 증대되고 있다.



- Cathodic reaction
 $M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$
- Anodic reaction
 $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$
 $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^{+} + 4e^{-}$

M^{n+} : metal cation
 n: ionic valence
 e: electron
 M: metal

그림. 2-4. 전해채취 모식도 및 전해채취 반응

3. 실험방법

3-1. 실험 구성

3-1-1. 어븀(Er) 전해회수 셀 구성 및 공정

어븀(Er)은 건식 야금법을 이용하여 생산되지만 대량 생산 및 생산의 용이성을 위해 습식 야금법을 활용하여 Er 을 생산하려 한다. Er 은 대표적으로 2 가지 형태의 화합물로 존재하고 염화어븀(ErCl_3), 산화어븀(Er_2O_3)이다. 본 실험에서는 Er 생산을 위해 염산에 침지한 뒤, 폐기 처분되는 폐수 속에서 Er 의 회수를 하기 위함으므로, ErCl_3 를 이용하여 회수 환경을 조성하였고, Er 의 함량은 상대적으로 낮은 0.01 M 의 환경으로 조성하였다. 또한, 일반적으로 염산(HCl) 또는 황산(H_2SO_4)를 이용하여 광석을 침지시키므로, 동일한 환경 조성을 위해 HCl 을 활용하여, Er 전해회수 전해질을 제조하였다. Er 의 표준환원전위는 -2.32 V 로 매우 높은 음의 전위를 가지는데, 이를 조절하기 위해 IDA($\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$)를 이용하였고, 그림. 3-1 의 화학평형도에서 환원전극에서 환원이 잘 일어날 수 있는 $\text{Er}(\text{IDA})^+$ 가 가장 많이 존재하는 pH 3 으로 조절하기 위해 수산화칼륨(KOH)를 활용하였다. [1]

본 연구에서는 고전위 인가를 위해 Ivium technology 의 IviumStat 이라는 Potentiostat 을 사용하였으며, 본 장비로 각종 전해회수 실험을 진행하였다. 실험의 정확성을 위해 그림. 3-2 의 3 전극셀을 이용하였으며, 작업전극으로는 티타늄(Ti) 판형을 이용하였고, 일정한 표면적으로 유지시키기 위해 그림. 3-3 과 같이 절연테이프를 이용하여 약 8 mm² 으로 고정하였다. 대응전극으로는 백금(Pt) 메쉬형을 사용하였고, 기준전극으로는 thermofisher 사의 은/염화은(Ag/AgCl)전극을 이용하였다. 각 조건으로 실험한 결과는 SEM-EDS 및 XRD 를 이용하여 정성 및 정량, 상 분석을 실시하였다.

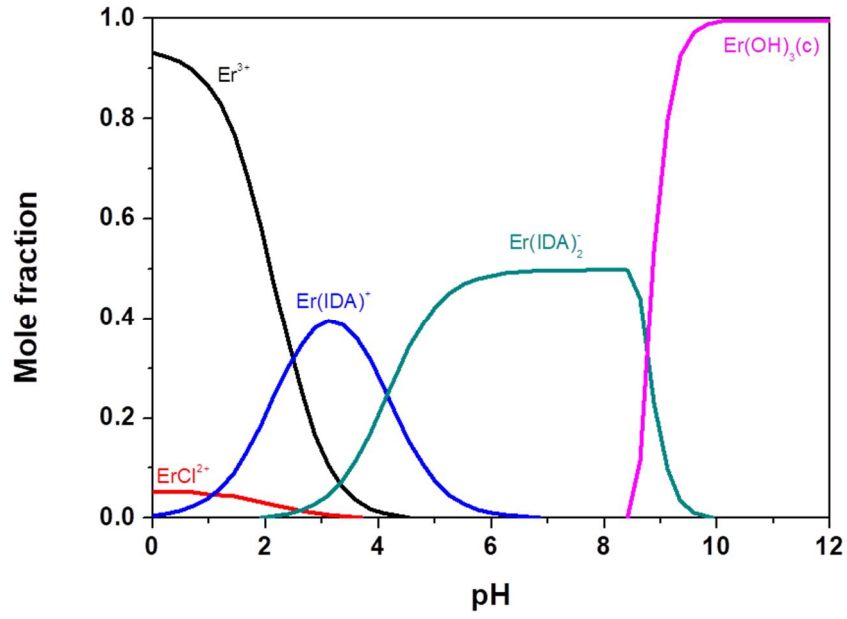


그림. 3-1. 어븀(Er)과 IDA 의 pH 변화에 따른 착화합물 변화

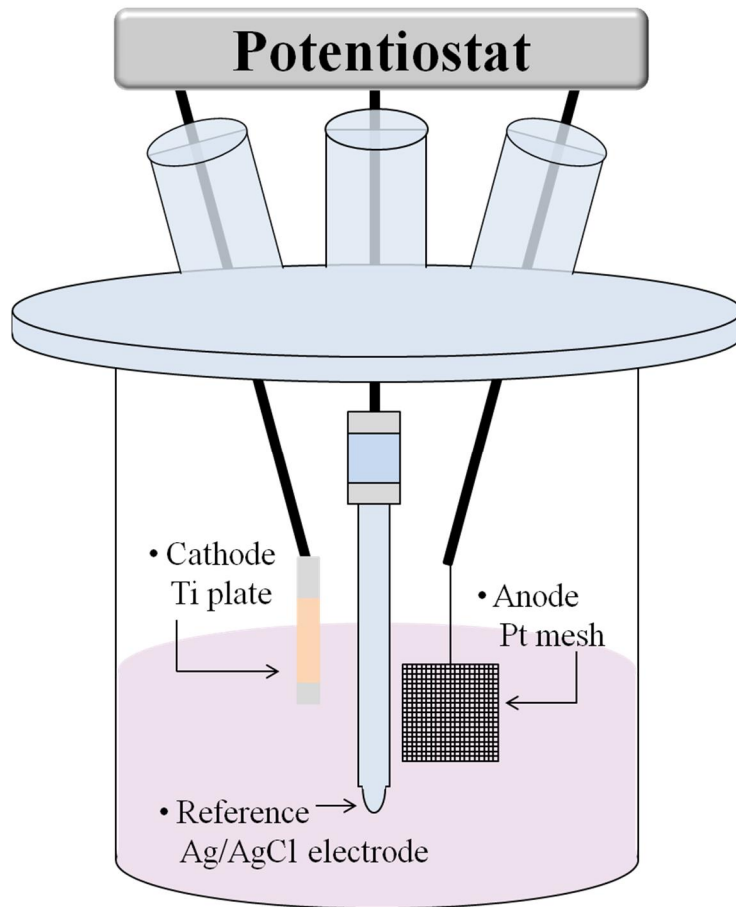


그림. 3-2. 어븀(Er) 전해회수용 3 전극 셀 모식도

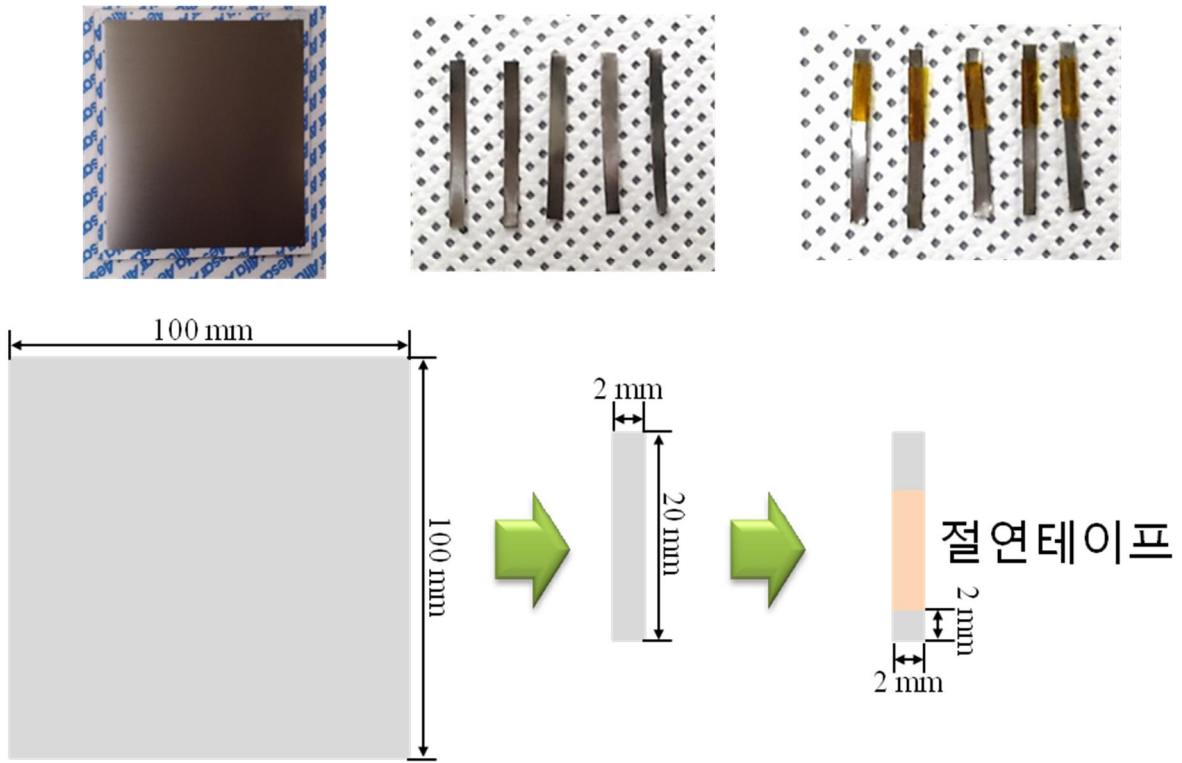


그림. 3-3. 어븀(Er) 전해회수 환원전극 제작 과정

3-1-2. 아연(Zn) 전해회수 셀 구성 및 공정

아연(Zn)은 사용처가 꾸준히 증가함에 따라 사용량도 꾸준히 증가하고 있는 현대사회의 중요한 금속 중 하나다. 매장량에 의해 가장 많은 생산을 하고 있는 국가는 중국이지만, 그 뒤를 이어 한국이 두 번째로 많은 Zn 를 생산하고 있다. [15] 거의 모든 Zn 는 전해회수를 통해 생산되고 있고, 내식성이 뛰어나 금속상으로 생산되어 유통되고 있다. Zn 의 생산에는 가장 중요한 2 가지의 쟁점이 논의되고 있고, 그 쟁점은 에너지소모량 및 전류 효율이다. 본 실험에서는 Zn 전해회수의 에너지소모량 및 전류효율을 최적화하기 위해, 산화아연(ZnO) 및 황산(H₂SO₄)를 이용하여 전해질 속의 Zn 농도를 100, 120, 140, 160, 180 g/l 및 H₂SO₄ 의 농도를 2, 3, 4 M 로 조절하여 전해질을 조성하였다. [16] H₂SO₄ 의 농도가 매우 낮거나 높은 경우, Zn 의 용해도가 포화 상태에 이르러 황산아연(ZnSO₄)가 석출되는 문제가 발생하여, 전해질이 조성될 수 있는 조건에서 실험을 진행하였고, 에너지 소모량 및 전류효율을 높이기 위해 기존 사용하는 Pb-Ag (납-은 전극) 산화전극을 산화이리듐/산화탄탈륨(Ir₂O₃/Ta₂O₅) 산화전극으로 대체하여 실험을 진행하였다.

CV 를 통해 산화 및 환원전위에서의 거동을 살피고, Er 의 전해회수 실험과 달리, 이미 많은 연구가 진행된 Zn 의 경우, 최적화가 최우선의 쟁점이므로 Chronoamperometry 실험이 아닌 시간-전류법(Chronopotentiometry) 실험을 진행하여 전류효율 및 전력량을 계산하였다. 본 연구에서는 농도를 제외한 모든 조건을 실제 Zn 전해회수에 활용되는 조건과 동일하게 진행하였다. 따라서, 500 A/m² 의 고전류밀도로 전류를 인가해주기 위해 Ivium technology 의 IviumStat 이라는 Potentiostat 을 사용하였다. 그림. 3-4 와 같은 산화이리듐/산화탄탈륨(Ir₂O₃/Ta₂O₅) 메쉬형태의 전극을 산화전극으로 활용하였고, 그림. 3-5 와 같이 환원전극은 실제 산업현장에서 사용되는 알루미늄(Al) 판을 절단하여 불용성 양극과 비슷한 표면적인 약 30 cm² 으로 고정하였고, 기준전극으로는 thermofisher 사의 은/염화은(Ag/AgCl)전극을 이용하였다. 그림. 3-6 과 같이 모든 실험은 환원전극 및 산화전극간 거리를 4cm 로 고정하였고, Bulk 형태의 Zn 을 XRD 분석 및 XRF 분석을 통해 상 분석 및 정성 분석을 실시하였다.

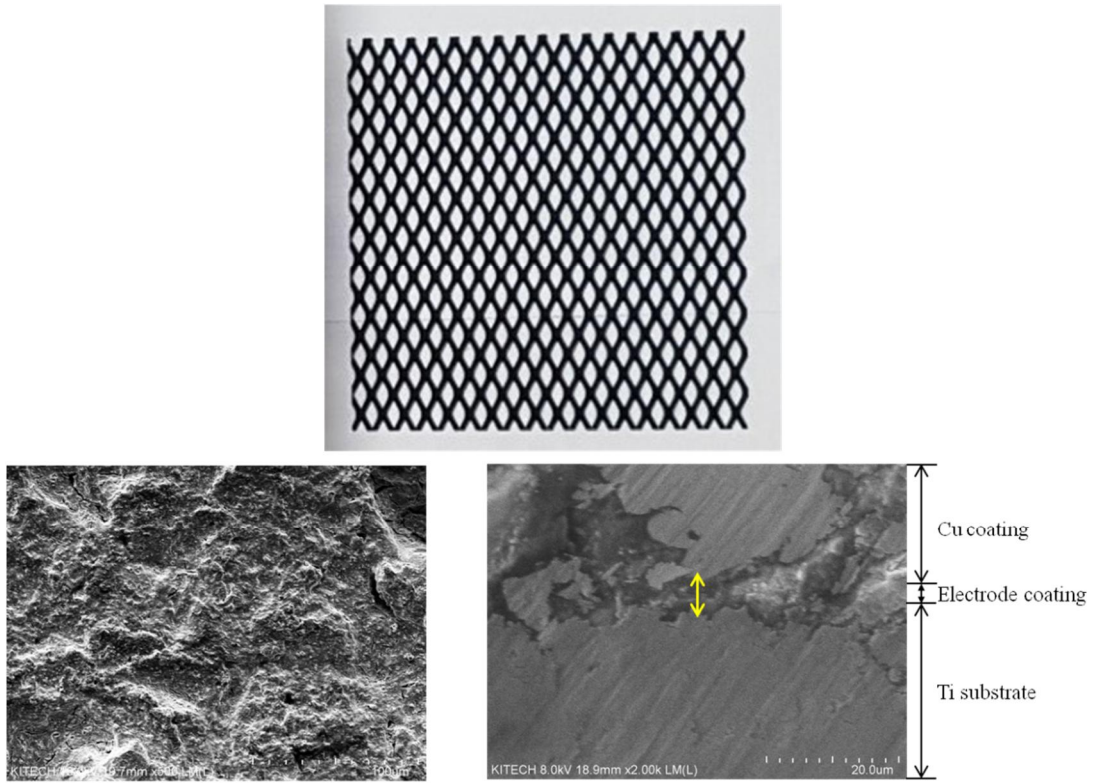


그림. 3-4. 실제 Ir₂O₃/Ta₂O₅ 불용성 전극 및 표면

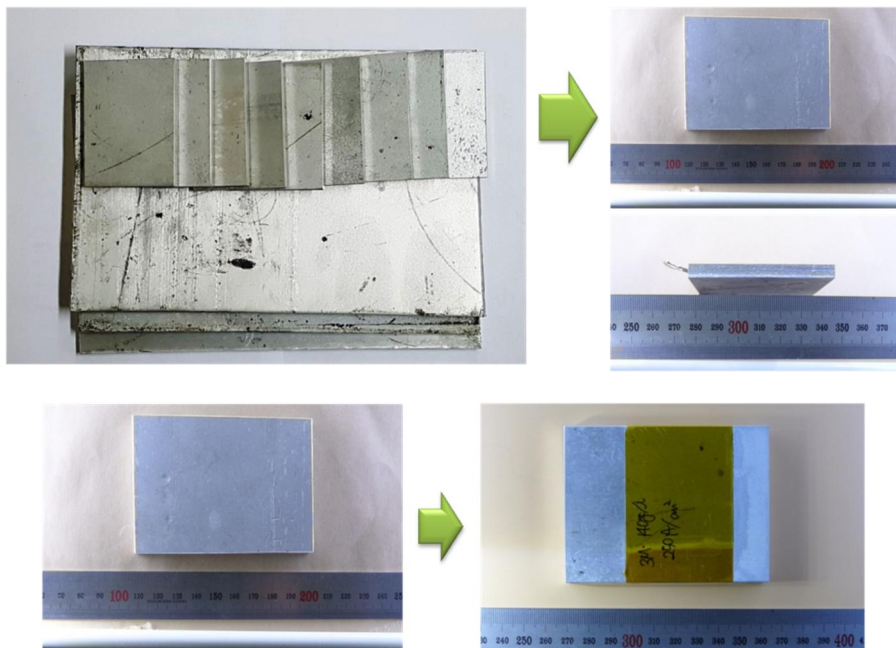


그림. 3-5. 실제 Al 판 및 아연 전해회수용 시편 제작

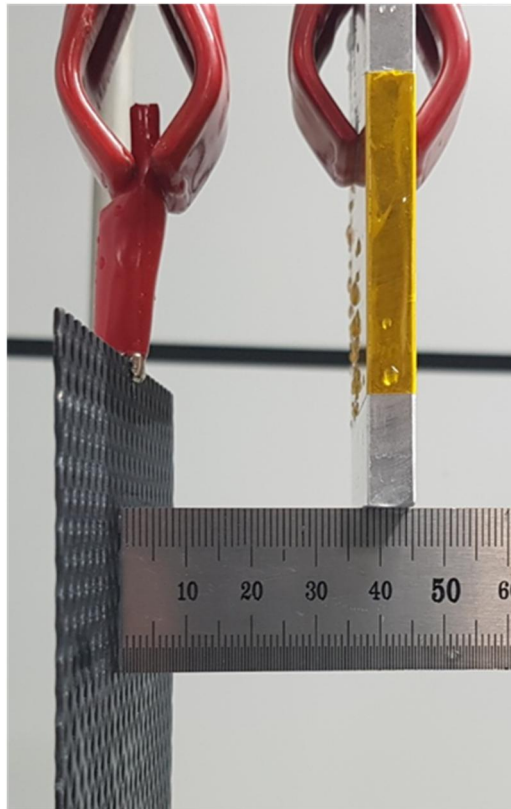


그림. 3-6. 전극간 거리 4cm 유지 및 3 전극 셀 구성

3-1-3. 인듐(In) 전해회수 셀 구성 및 공정

인듐(In)의 생산은 Zn 생산에 부산물로 발견이 되었고, 그 매장량이 적어 주로 2 차 생산인 재활용을 통해 생산이 이뤄지고 있다. In 을 생산하는 방법에는 대표적으로 2 가지가 있으며, Zn 스펀지를 In 전해액에 담귀, 반응성 차이에 의해 생산하는 방법, 즉, 치환법을 통해 생산하거나 In 농도를 농축시킨 용액에 전위를 인가해 얻어내는 전해환원방법이 있다. 본 연구에서는 2 가지 방법 중 Zn 회수의 후처리가 필요없는 전해환원방법을 통해 In 을 생산하였다. 매우 적은 농도의 In 의 회수를 위해, 기존 공정에서의 농도에 1/4 가량 낮추어 실험을 진행하였고, 전해질은 황화인듐·7 수화물($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)을 이용하여 In 의 농도를 조절하였고, 염산(HCl) 및 수산화나트륨(NaOH)를 이용하여 전해질의 pH 를 조절하였다.

본 연구 또한 산업현장에 적용되는 $500\text{A}/\text{m}^2$ 의 전류밀도를 인가하기 위해 Ivium technology 의 IviumStat 이라는 Potentiostat 을 사용하였다. 3 전극셀 구성은 Zn 실험과 동일하되, 전극재 및 전해질을 다른 물질을 사용하여 진행하였다. 작업전극으로는 HCl 에 내식성을 가지는 금속으로 Ti 를 선정하여 그림. 3-7 과 같이 일정 표면적 유지를 위해 절연테이프를 이용하여 약 8 cm^2 로 고정하였고, 기준전극으로는 thermofisher 사의 은/염화은(Ag/AgCl)전극을 이용하여, 그림. 3-8 과 같이 3 전극셀을 구성하였다. 모든 실험은 환원전극 및 산화전극간 거리를 4cm 로 고정하였고, 증착물은 XRD 및 ICP-AES 를 통해 상분석 및 정량분석을 실시하였다.

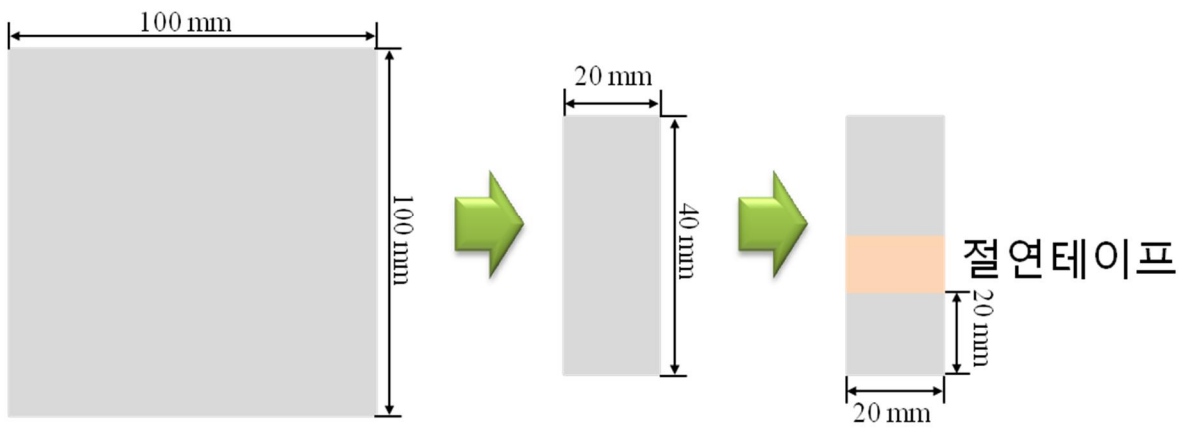


그림. 3-7. 인듐(In) 전해회수 환원전극 제작 과정

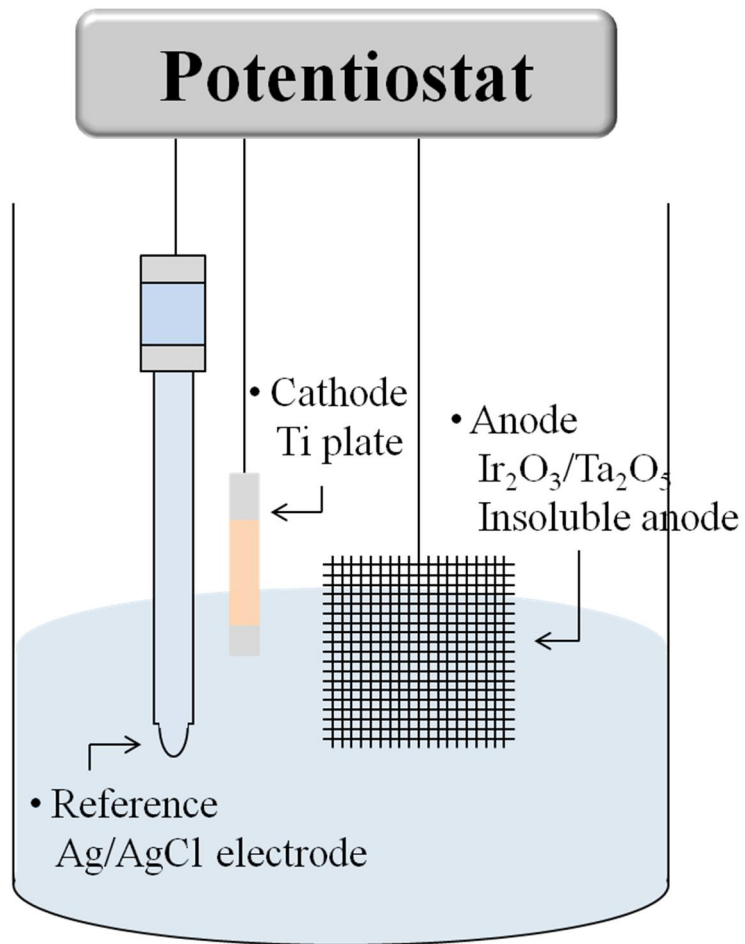


그림. 3-8. 인듐(In) 전해회수용 3 전극 셀 구성

4. 결과 및 고찰

4-1. 온도변화에 따른 어븀(Er)의 전해회수 실험

4-1-1. 순환전압전류법 실험

어븀(Er)의 습식환경에서의 전해회수를 실시하기 위해 기초 실험으로 환원전위 범위에서의 화학종들의 환원거동을 살펴보기 위해 순환전압전류법(CV)실험을 실시하였다. 이론적으로 수소기체는 -0.23 V (vs Ag/AgCl)에서 발생하지만 육안으로는 확인이 힘들었고, 모든 조건에서 -1.0 V 를 기준으로 수소기체가 거품을 형성하며 격렬하게 발생하였다. 온도별로 상온인 25°C 부터 65°C 에 이르기까지 10°C 단위로 끊어 5 가지 범위에서 실험을 진행하였다. 습식의 환경에서의 환원 거동은 온도의 변화에 민감하게 반응하기에 온도 변화에 따른 환원거동을 살피기 위함이다.

실험은 표. 4-1 의 실험조건으로 진행되었고, 대상 금속을 환원과 동시에 전극의 적절성 및 착화제 설정은 가장 적절하다고 알려진 염산(HCl)에 내식성을 가지는 전극인 Ti 와 중희토류의 환원에 적절한 산의 범위에서의 pH 중에서 그림. 3-1 의 Er 화학평형도에 따라 착화합물의 종류 및 분율이 가장 높은 pH 에서 실험을 진행하였다.

그림. 4-1 에 나타난 CV 곡선은 온도의 변화에 따른 환원 전위의 범위에서 환원 거동이다. 동일한 전해질 농도에서 온도변화에 따라 전위 및 전류가 상이하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

표. 4-1. 어븀(Er) 전해환원 순환전압전류법(CV) 실험 조건

Object element	Complexing agent	Scan rate	Scan range	Volume	pH	Electrode			pH controller
						Working	Counter	Reference	
Er 0.01 M	IDA 0.05 M	5 mV/s	-5~0 V	100 ml	3	Ti	Pt	Ag/AgCl	KOH

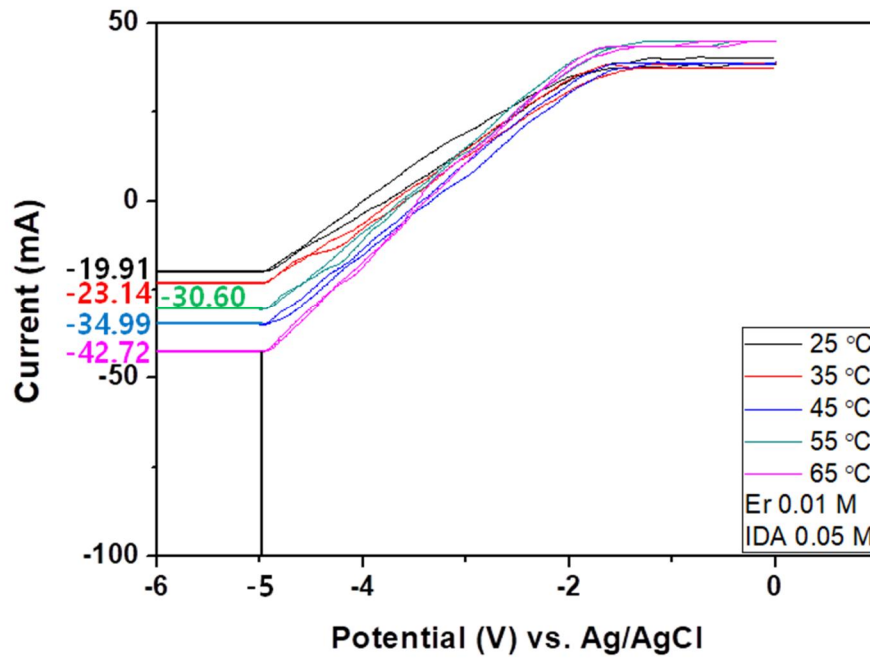


그림. 4-1. 어븀(Er) 전해환원 순환전압전류법(CV) 결과

4-1-2. 대시간-전위차법 실험

그림. 4-2 는 온도 변화 및 전위 변화에 따른 대시간-전위차법(Chronoamperometry) 실험 결과이다. 온도와 전위를 변수로 실험을 진행하였고, 용액의 pH 는 3, Er 의 농도는 0.01 M, IDA 의 농도는 0.05 M 로 고정하여 실험을 진행하였다. 온도 상승 및 전위 상승에 따라 전류가 함께 상승하는 것으로 나타난다. 중희토류 금속의 환원 전위가 아래와 같으므로 환원 전극에서 격렬한 수소기체의 발생과 함께 흰색의 증착물이 함께 발생하였다. [1]



온도 및 전위 변화에 따라 전류가 비례적으로 상승하는 이유는 온도 상승에 따른 수용액의 확산속도 상승에 의한 결과로 판단된다. 수용액 상에서의 확산속도는 Fick's law 와 Arrhenius equation 에 의해 설명되며, 각 식은 아래와 같이 나타난다.

$$J = -D \frac{d\phi}{dx}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}$$

J: diffusion flux [mol m⁻² s⁻¹]

D: diffusion coefficient or diffusivity [m²/s]

φ: concentration [mol/m³]

x: length [m]

t: time [s]

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

k: rate constant

A: frequency of collision

E_a: activation energy [J/mol]

R: universal gas constant [J/mol·K]

T: temperature [K]

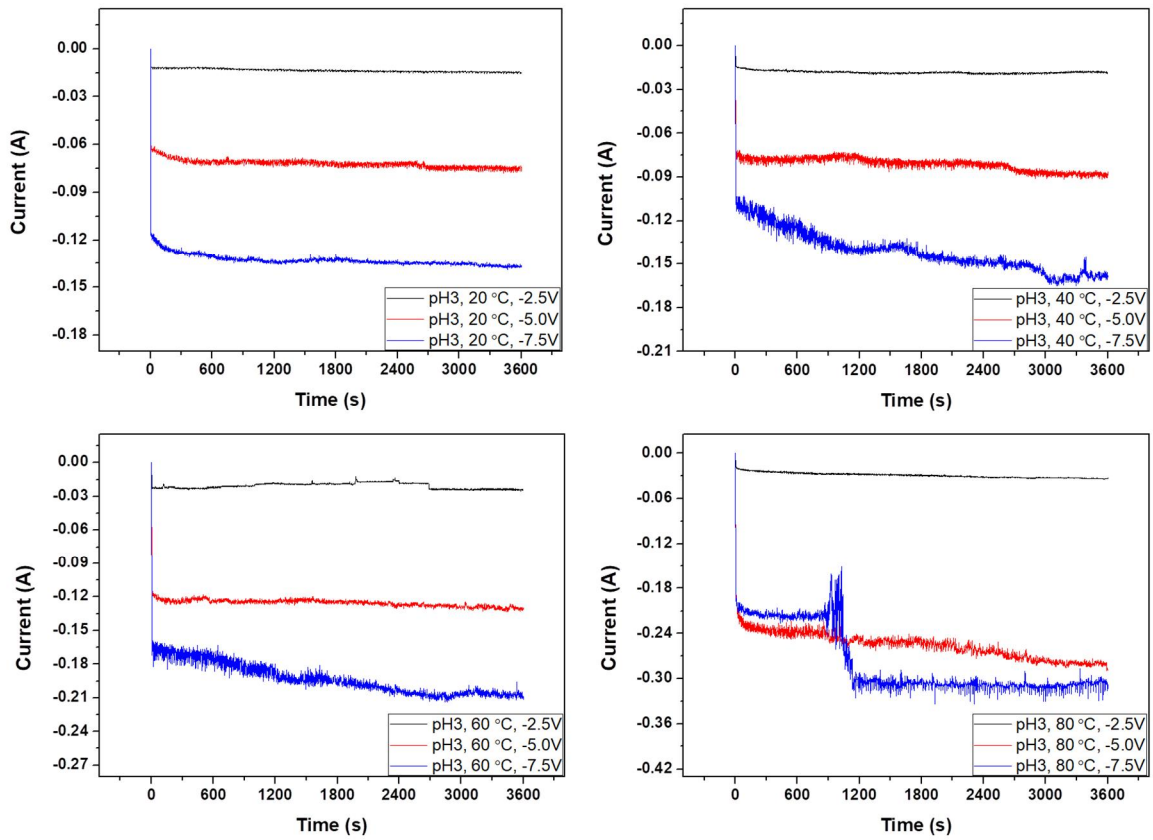


그림. 4-2. 어븀(Er) 전해환원 대시간-전위차법(Chronoamperometry) 결과

위 식과 같이 반응의 속도는 온도가 지배적으로 영향을 끼치므로 온도 상승에 따라 전류가 함께 증가한 것으로 판단된다.

또한, 인가 전위 상승에 의해 전류가 함께 증가하는 경향이 나타난다. 전류는 단위 시간당 전하량으로 전류가 높다는 의미는 같은 시간에 더 많은 전자가 이동했다는 것으로 볼 수 있다. 따라서, 전위의 상승에 따라 전류가 함께 상승한 것은 전위 상승에 의해 환원전극에서 환원이 발생하는 화학종들의 경쟁이 활발해짐에 따라 전자의 이동이 더욱 활발해진 결과로 판단된다.

각 실험의 증착물은 모든 조건에서 분홍색 및 흰색의 증착물이 생성되었지만, 그림. 4-3 과 같이 변수의 변화에 따라 증착물 Er의 함량의 변화가 미비하였다.

Chronoamperometry는 실험이 진행되는 동안, 전류의 변화를 살피는 것으로 유관한 이론인 Cottrell equation을 통해 diffusion coefficient 도출을 통한 반응속도론적 해석이 가능하다는 장점이 있다. 해석을 위한 Cottrell equation은 용액이 완전한 용액(complete solution)이라 가정하는데, 여기서 완전 용액은 모든 1 차원적 법칙이 맞아떨어지는 용액을 말한다. 하지만, 일반적인 용액은 완전 용액이 아니며, 완전 용액이 아닌 경우, Cottrell equation을 적용하기 어렵다. 따라서, 본 연구에서는 Chronoamperometry의 다른 형태인 시간전하량법(Chronocoulometry)를 적용하였다.

$$i = \frac{nFAc_j^0 \sqrt{D_j}}{\sqrt{\pi t}}$$

i: current [A]

n: # of electrons

F: faraday's constant [96485 C/mol]

A: area of the electrode [cm²]

c_j⁰: initial concentration [mol/cm³]

D_j: diffusion coefficient [cm²/s]

t: time [s]

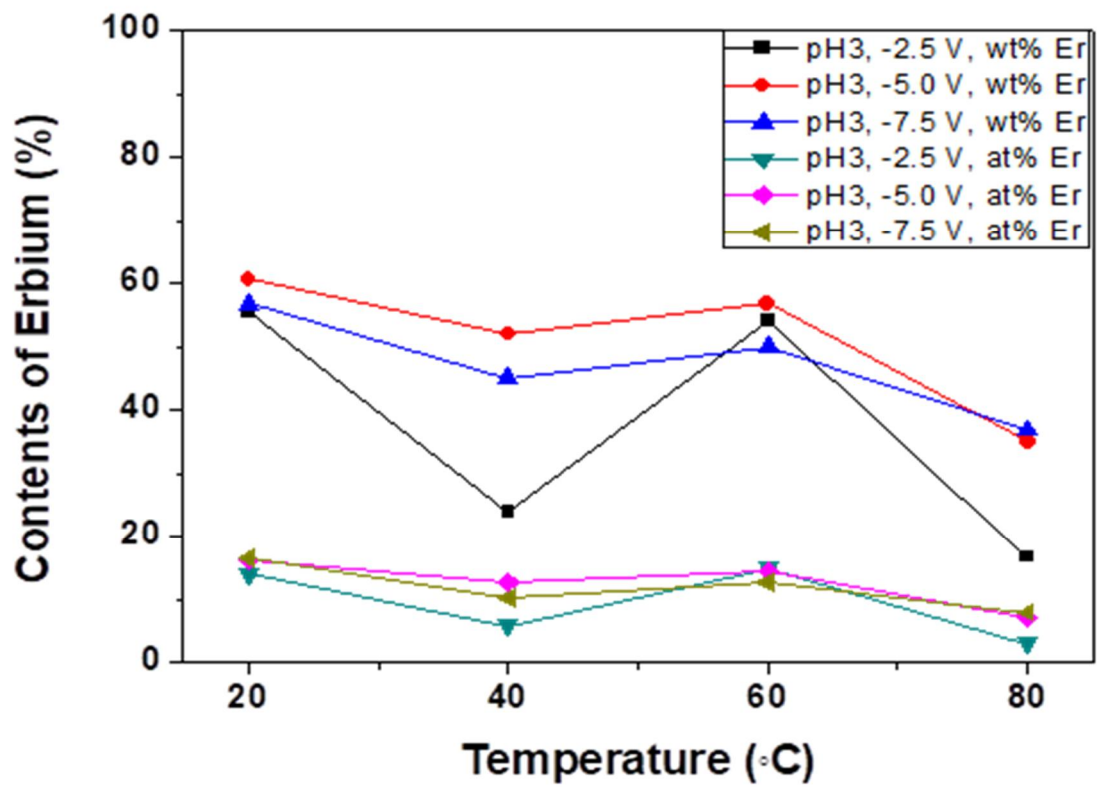


그림. 4-3. 어븀(Er) 기반 증착물의 Er 함량 변화

Chronocoulometry 는 Chronoamperometry 을 전류와 시간 그래프를 전하량과 시간의 그래프로 변환한 것으로 complete solution 이 아닌 경우에 Chronocoulometry 의 식을 이용할 수 있다. [13] Cottrell equation 에 의하면 동일한 전위 인가에 의한 전류가 상승하였고, 이는 확산계수에 의한 변화라 할 수 있고, 확산계수의 상승에 의해 증착량 또한 함께 증가하여야 한다. 하지만, 그림. 4-3 에 의하면 증착물의 E_r 함량의 변화가 미비하다. 따라서, Chronocoulometry 을 적용하면, 아래와 같은 식으로 나타나는데, Complete solution 이 아닌 경우에 발생하는 2 가지의 변수가 존재한다.

$$Q = \frac{2nFA\sqrt{D_0}C_0\sqrt{t_0}}{\sqrt{\pi}} + Q_{dl} + nFA\Gamma_0$$

2 가지 변수는 Q_{dl} 과 $nFA\Gamma_0$ 로 전기 이중층에 의해 감소하는 전하량과 표면과잉도에 의한 전하량의 변화이다. Potentiostat 에 의해 Q_{dl} 은 Q 와 함께 측정되어 전류값으로 나타난다. 하지만, 완전 용액이 아닌 전해질에서는 표면과잉도에 의한 전하량의 변화가 나타난다.

Chronocoulometry 는 그림. 4-4 와 같이 나타나며, 경향선과 일치하는 기울기를 Q_d (diffusing reactant charge)는 반응에 참여하는 반응물들이 확산에 끼치는 전하량이라 하여 반응물의 확산속도라 할 수 있다. 실험 중 가장 뚜렷한 경향을 나타내는 -7.5 V 의 실험값을 Chronocoulometry 로 변환하면 그림. 4-5 와 같이 나타난다. 각 값의 기울기는 반응 속도는 온도 상승에 의해 함께 상승하지만 이전 증착물의 변화가 없는 것으로 미루어 보아, 아래 변수인 $nFA\Gamma_0$ 에 영향을 받는 것으로 판단된다. Γ_0 은 반응 초기의 반응물의 표면 과잉도를 의미하며, 표면 과잉도는 이온마다 다른 값을 가진다. 일반적으로 표면 과잉도는 아래와 같이 나타나며, 농도변화에 따른 표면장력의 변화와 온도 역수의 곱으로 나타난다. [17]

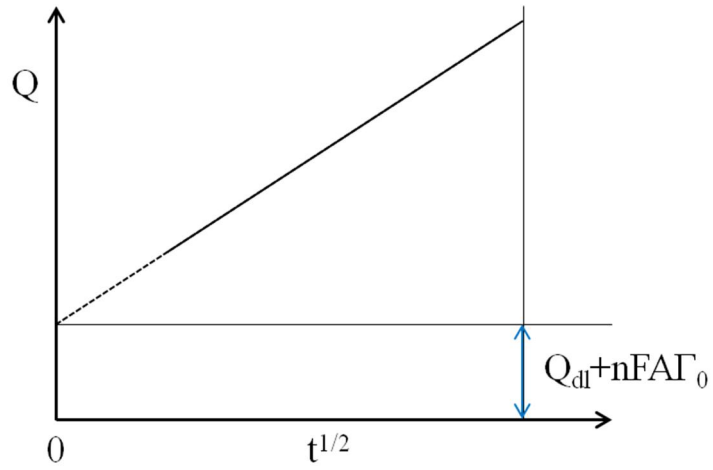


그림. 4-4. 시간-전하량법(Chronocoulometry) 개형

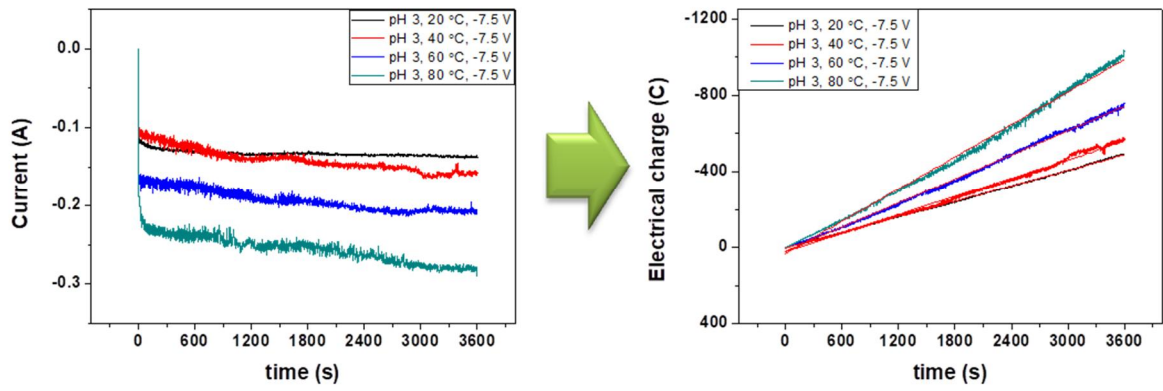


그림. 4-5. 어븀(Er) 전해환원 시간에 따른 전하량 변화

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln C}$$

Γ : surface excess concentration [mol/m²]

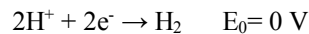
R: gas constant [J/mol·K]

T: temperature [K]

σ : surface tension [N/m]

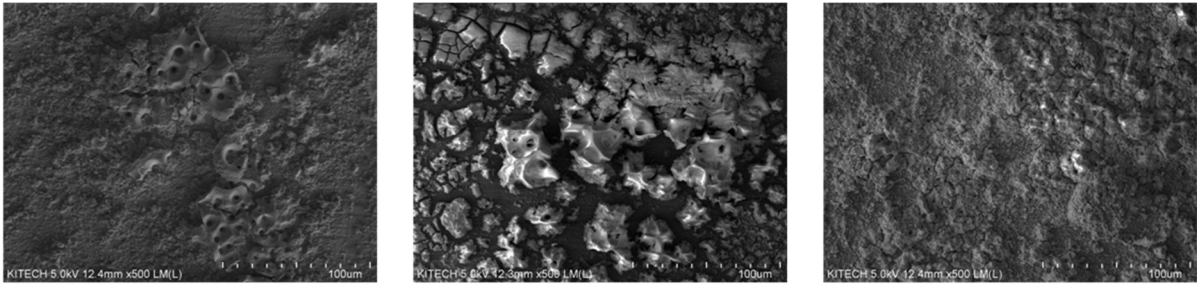
C: concentration [mol]

Er 이 환원반응이 일어나므로 환원 전극에 반응이 일어나는 화학종들의 표면과잉도라 할 수 있다. 간략히 예상되는 환원반응은 다음과 같이 총 3 가지 반응이다.



각 이온의 농도변화에 따른 표면장력의 변화는 $\text{Er}^{3+}(\text{Ln}^{3+}) = +2.30$, $\text{H}^+ = -1.35$, $\text{K}^+ = 0.80$ 으로 나타나므로, 표면과잉도는 온도변화에 따라 변화하게 될 것이다. [18] Er^{3+} 와 K^+ 는 온도가 상승함에 따라 표면과잉도가 상승하며, H^+ 의 경우, 온도가 상승함에 따라 표면과잉도가 감소하는 것으로 계산된다. Er^{3+} , K^+ 에 의한 표면과잉도 감소가 H^+ 에 의한 표면과잉도 증가보다 더 크게 나타나지만, 온도 상승에 의한 각 화학종의 확산속도가 증가한다. 따라서, 온도 증가에 따라 확산속도가 증가하는 반면, 표면과잉도가 감소하여 결론적인 Er 기반 증착량의 Er 함량은 변화가 없는 것으로 판단된다.

그림. 4-6 은 Er 기반 환원물의 SEM-EDS 에 따른 표면 분석 결과이며, 그림. 4-7 은 본 시편의 X 선 회절 분석 결과로 증착물은 회수와 함께 산화되어 산화어븀(Er_2O_3)상으로 존재하는 것으로 판단된다. [1]



pH 3, 80°C, -7.5 V

pH 5, 80°C, -7.5 V

pH 7, 80°C, -7.5 V

그림. 4-6. 어븀(Er) 기반의 환원물 표면 형상

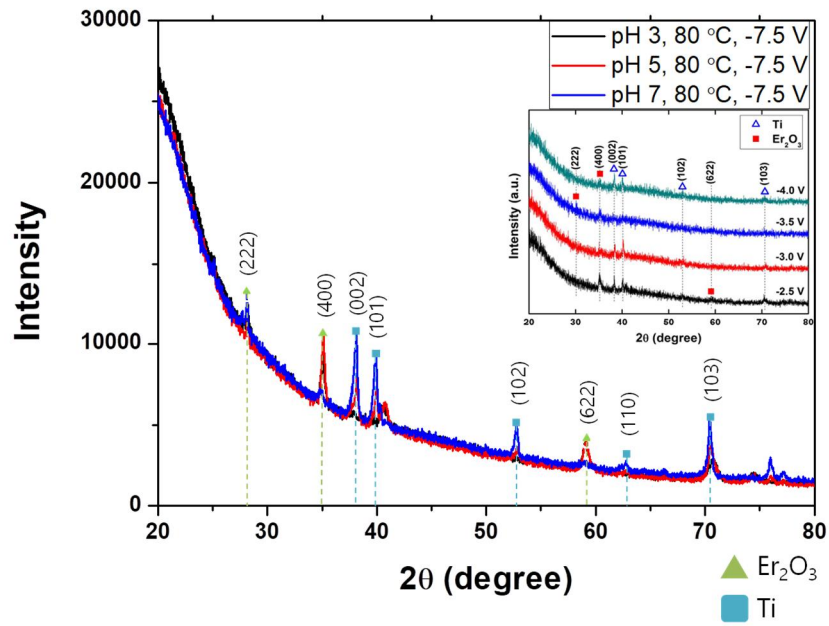


그림. 4-7. 어븀(Er) 기반의 환원물 상분석

4-2. 농도변화에 따른 아연(Zn)의 전해회수 실험

4-2-1. 순환전압전류법 실험

그림. 4-8 은 아연(Zn) 및 황산(H_2SO_4)의 농도변화에 따른 Zn 의 산화 및 환원거동에 따른 차후 실험을 진행하기 위해 표. 4-2 의 조건으로 순환전압전류법(CV)실험한 결과이다. 환원전위 부분에서 음의 전류가 증가하는 부분부터 환원전극인 알루미늄(Al)에서 수소기체가 발생하기 시작하였으며, 동시에 전극의 표면에 은백색의 증착물이 발생하였다. 산화전위 부분에 이르러서 기존 환원전극이었던 Al 이 산화전극 역할을 수행하면서 은백색의 증착물이 떨어져 전해질 속에 부유물로 존재하였다.

전해질 속 화학종의 환원전위를 고려하였을 때, $-3\text{ V} \sim 3\text{ V}$ 로 전위의 범위를 설정하여 실험을 진행하였으며, 3 가지의 H_2SO_4 농도인 2, 3, 4 M 과 5 가지 Zn 의 농도인 100, 120, 140, 160, 180 g/l 로 분할하여 실험을 진행하였다. H_2SO_4 의 농도가 증가함에 따라 산화 및 환원전류가 함께 증가하는 것을 확인할 수 있고, Zn 의 농도가 낮을수록 산화 및 환원전류가 증가하는 경향이 나타난다. 이는 반응에 직접적으로 참여하는 화학종인 수소이온에 의한 것으로 판단된다. H_2SO_4 의 농도가 증가함에 따라 수소이온의 농도가 높아지며, 고농도의 수소이온은 빠르고 많은 환원반응에 참여할 수 있으므로 H_2SO_4 농도에 비례적으로 증가한 것으로 판단된다. 뿐만 아니라 Zn 의 농도 변화 또한 수소이온과 밀접한 관련이 있다고 판단되는데, 이는 환원에 경쟁적으로 참여하는 두 화학종이기 때문이다. Zn 의 농도가 감소함에 따라 환원에 참여하는 수소이온의 환원이 더욱 활발히 일어나며, 이에 따라 경쟁의 우위에 있는 수소이온이 늘어날수록 전류가 높은 것으로 판단된다. [19, 20]

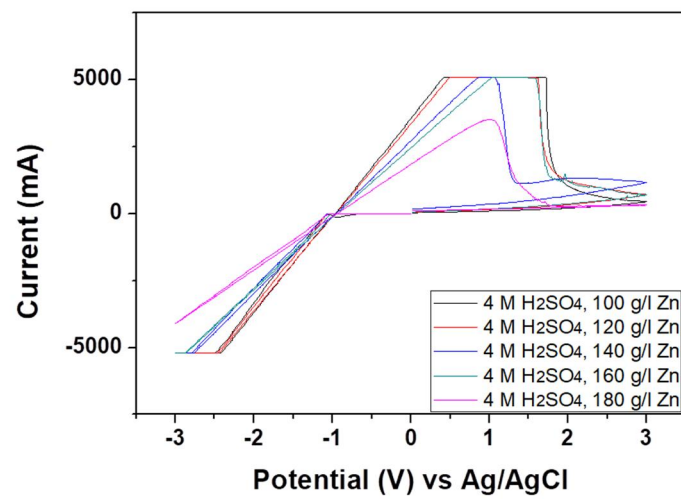
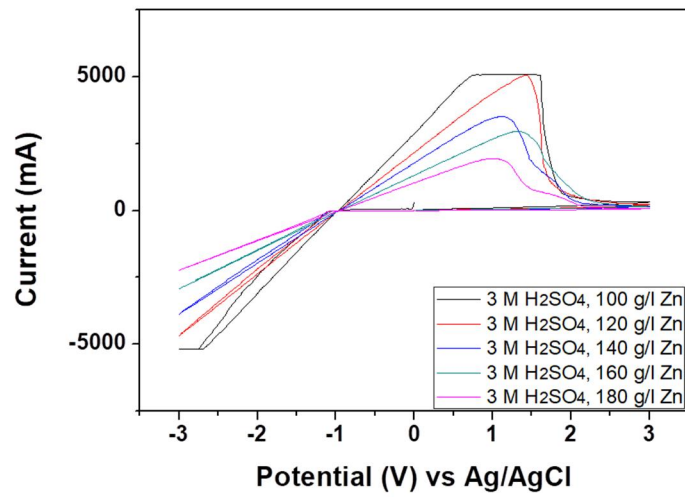
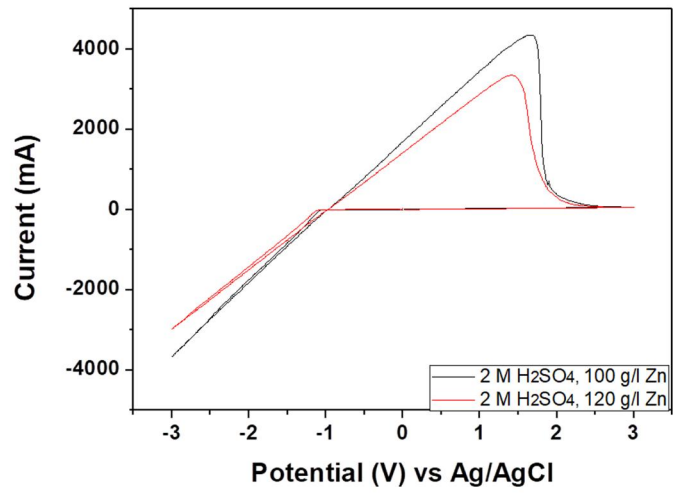


그림. 4-8. 아연(Zn) 전해환원 순환전압전류법(CV) 결과

표. 4-2. 아연(Zn) 전해환원 순환전압전류법(CV) 조건

H ₂ SO ₄ composition	Zinc composition	Initial pH	Electrical conductivity	Fixed values
2 M	100 g/l	0.57	179.6 mS/cm	Scan range -3 V ~ 3 V Scan rate: 20 mV/s E step: 10 mV
	120 g/l	0.64	106.9 mS/cm	
3 M	100 g/l	0.36	285.0 mS/cm	
	120 g/l	0.43	215.9 mS/cm	
	140 g/l	0.53	162.1 mS/cm	
	160 g/l	0.81	115.0 mS/cm	
	180 g/l	1.03	78.25 mS/cm	
4 M	100 g/l	0.02	351.4 mS/cm	
	120 g/l	0.10	292.3 mS/cm	
	140 g/l	0.15	240.1 mS/cm	
	160 g/l	0.17	189.4 mS/cm	
	180 g/l	0.23	157.6 mS/cm	

4-2-2. 시간-전류법 실험

산업 현장에서 실제로 적용되는 공정은 정류기를 이용하여 일정한 전류를 인가하여 대상 금속을 회수하는 공정이다. 본 연구에서는 실제 산업 현장의 공정을 모사하여 일정 전류를 인가하여 전위의 변화, 전류효율 및 전력소모량을 함께 연구하였다.

위에서 언급한 바대로 H_2SO_4 의 농도는 2, 3, 4 M로 분할하였고, Zn의 농도는 100, 120, 140, 160, 180 g/l로 분할하여 실험을 진행하였다. 각 농도는 실제 아연 회수 공정에 사용되는 전해액인 신액과 미액의 농도를 바탕으로 설정하였다. 2 M H_2SO_4 의 조건에서는 산화아연(ZnO)의 용해도가 낮아 140 g/l Zn의 농도부터는 완전히 용해되지 않는 현상이 발생했다. 실험이 가능한 100, 120 g/l 조건에서만 실험이 진행되었다. 그림. 4-9 과 같이 H_2SO_4 농도의 상승과 함께 전위가 함께 상승하는 것으로 나타나며, Zn 농도의 상승에 비례하여 전위가 상승하는 것을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라 H_2SO_4 , Zn의 농도 상승과 함께 전류효율 및 전력소모량이 함께 증가했다. 이는 Chronopotentiometry의 kinetics를 해석하는 대표적인 이론인 아래의 Sand's equation으로 설명된다. [2]

$$\sqrt{D} = \frac{2i\sqrt{\tau}}{\sqrt{\pi n F A C_0}}$$

D: diffusion coefficient [cm^2/s]

i: current [A]

τ : transition time [s]

n: # of electrons

F: faraday's constant [C/mol]

A: the electrode area [cm^2]

C_0 : initial concentration [mol/cm^3]

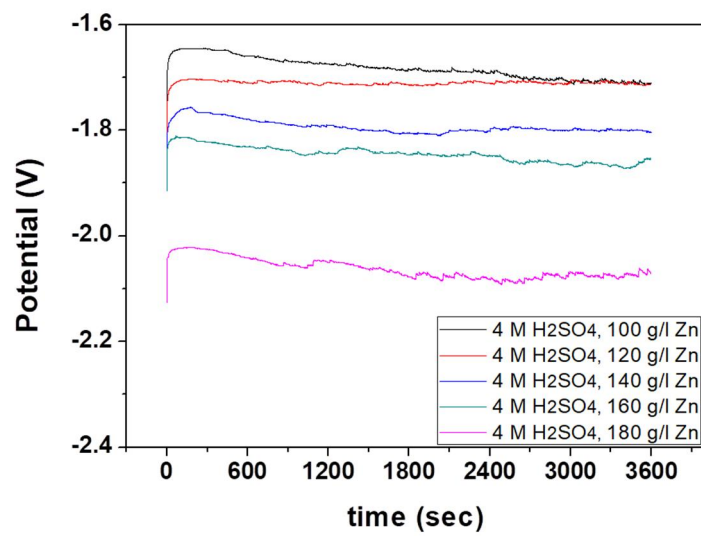
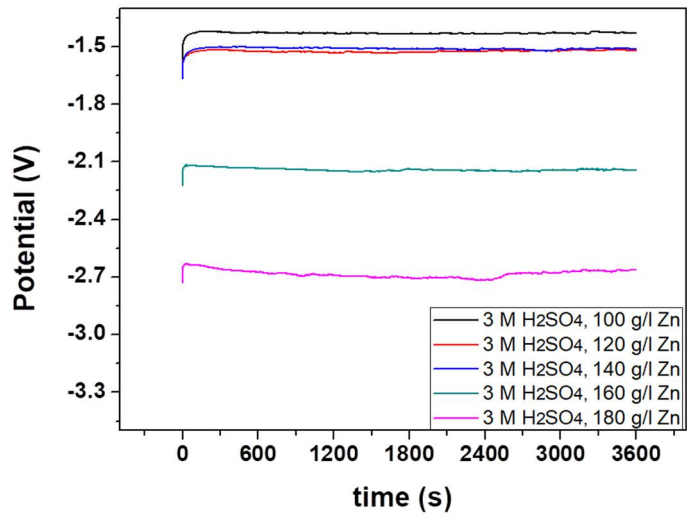
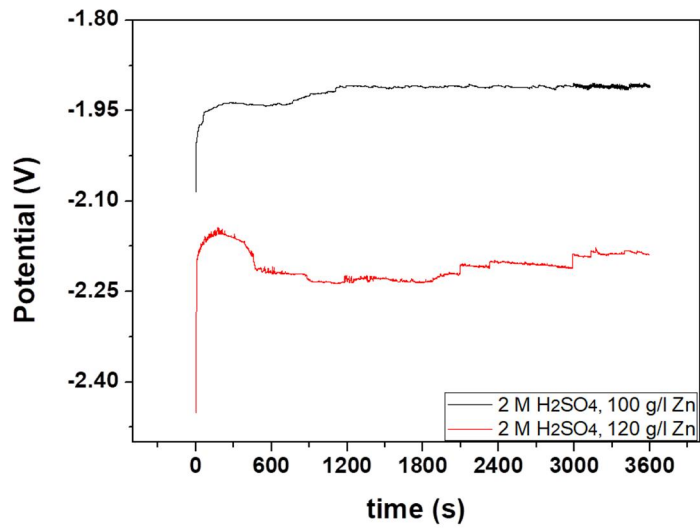


그림. 4-9. 아연(Zn) 전해환원 시간-전류법(Chronopotentiometry) 결과

여기서 transition time 은 처음 반응이 시작하여 농도분극이 발생하는 지점까지의 시간을 의미하며, 전극 표면에 확산에 의해 전해질의 농도가 거의 0 에 가까워지는 시간을 의미한다. 대개 전이시간은 30 초 이내의 시간에 결정된다. [21, 22] 그림. 4-11 에서 보듯, 전이시간은 아연농도 증가에 의해 함께 증가하는 경향을 나타낸다. 본 연구에서는, 전이시간의 정의에 따라 그림. 4-9 와 같은 곡선에서 수학적으로 이중미분을 통해 값이 처음으로 0 이 나타나는 지점부터 두 번째로 0 이 나타나는 지점까지의 시간을 전이시간으로 설정하였다. 하지만, sand's equation 에 의하면 초기농도와 전이시간이 확산계수에 영향을 주는 것을 알 수 있는데, 전이시간이 매우 짧은 것을 감안하면, 확산속도에 지대한 영향을 가진다고 하기 어렵다. 따라서, 전해질 속 대상 금속의 초기농도가 가장 주요하게 작용되는 것으로 예상된다.

표. 4-3 은 실험에 의해 측정된 전이시간 및 확산 계수를 계산한 것 이며, 그림. 4-12 은 이를 도식화한 것이다. H_2SO_4 및 Zn 의 농도가 확산 계수와 반비례적인 관계가 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 두 가지로 해석될 수 있는데, 첫째로, 용액의 농도가 매우 높아 묽은 용액을 전제로 하는 sand's equation 에 무리가 있지만, 전해질 내부에서 확산함에 있어, 고농도의 전해질이 fick's law 의 확산의 구동력인 농도의 차이가 크게 나지 않음에 따라 확산속도가 함께 감소한 것으로 판단된다. 두 번째로, 초기 농도의 상승은 전해질 속의 여러 이온간의 인력 및 척력의 상호작용이 있는 것으로 예상되며, 이러한 요인들이 확산속도를 감소시키는 것으로 예상된다. 뿐만 아니라 확산속도는 그림. 4-13 과 같이 전류 효율의 증가와 전력량의 증가를 수반한다. 이는 확산속도 감소에 의해 전극의 표면에 원활히 공급되지 않는 이온을 더 높은 전위를 인가하여 전극의 표면으로 공급을 하기에 전력의 소모가 더욱 높아진 것으로 판단된다. 반면, 일반적으로 확산속도가 높아야 환원이 원활하지만, 초기농도의 증가와 함께 확산속도가 감소함에도 불구하고, 전류효율이 상승하였다. 이는 sand's equation 의 한계점으로 묽은 농도의 용액에 적용될 경우, 초기 농도의 영향이 작을 때의 확산을 다루고 있으며, 묽은 농도의 용액일 경우에는 전이시간 동안 발생하는 반응이 bulk 용액과 전극 표면의 전해질과 큰 농도차이를 만드는 반면, 농도가 높은 전해질의 경우, 묽은 용액에 비해 전이시간 동안 발생하는 반응이 전극 표면과 bulk 용액간의 농도차이가 적은 것으로 예상된다. [23, 24]

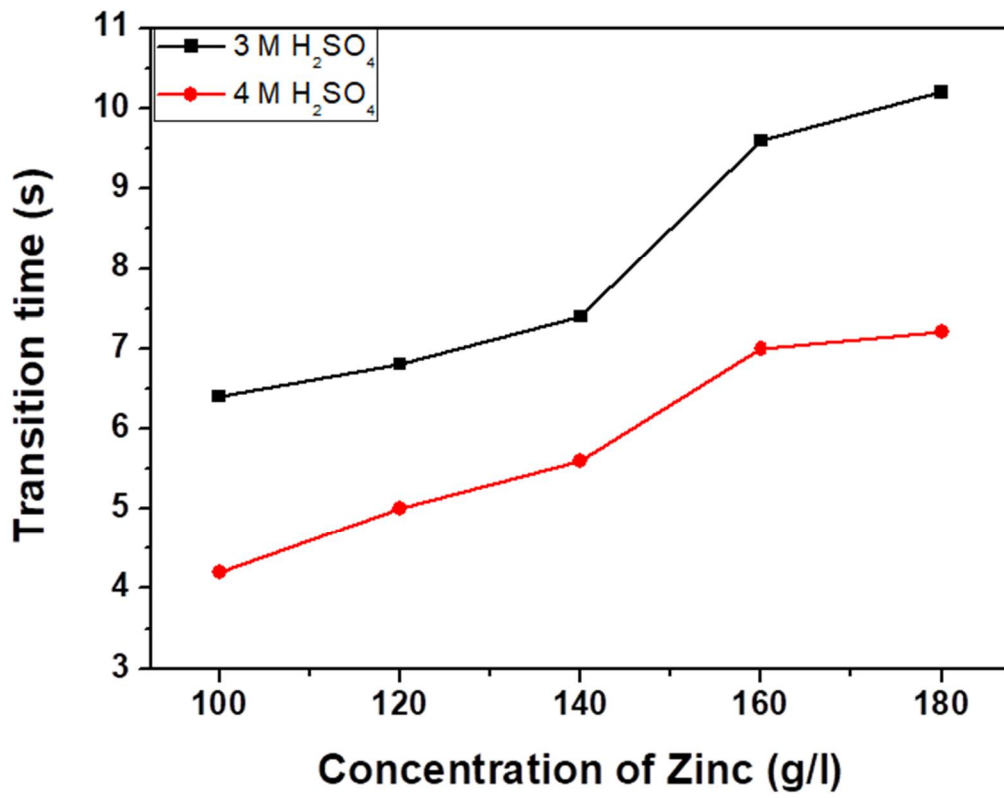


그림. 4-10. 아연(Zn) 및 황산(H₂SO₄) 농도변화에 따른 전이시간

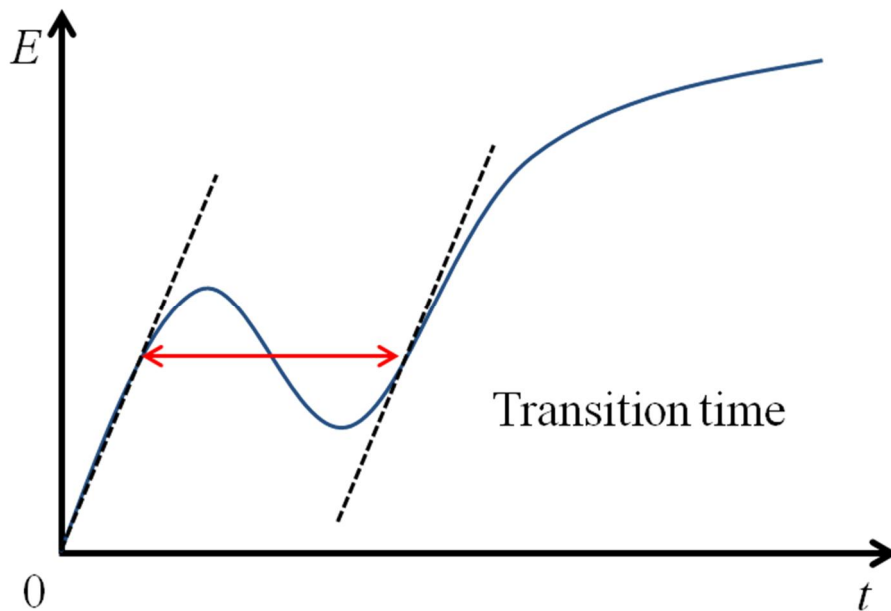


그림. 4-11. 전이시간 측정 방법

표. 4-3. 아연(Zn) 전해환원 조건 별 전이시간 및 확산 계수

H ₂ SO ₄ composition	Zinc composition	Transition time	Diffusion coefficient
3 M	100 g/l	6.4 s	$2.34 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$
	120 g/l	6.8 s	$1.72 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$
	140 g/l	7.4 s	$1.38 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$
	160 g/l	9.6 s	$1.37 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$
	180 g/l	10.2 s	$1.15 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$
4 M	100 g/l	4.2 s	$1.53 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$
	120 g/l	5 s	$1.27 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$
	140 g/l	5.6 s	$1.04 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$
	160 g/l	7 s	$9.98 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
	180 g/l	7.2 s	$8.11 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$

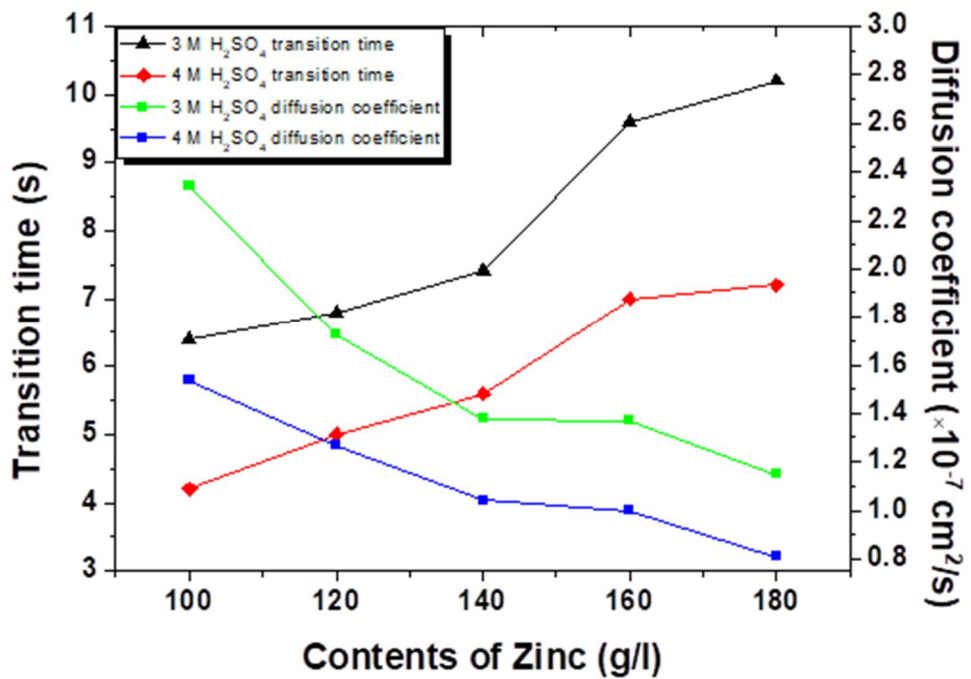


그림. 4-12. 아연(Zn) 전해환원 조건 별 전이시간 및 확산 계수

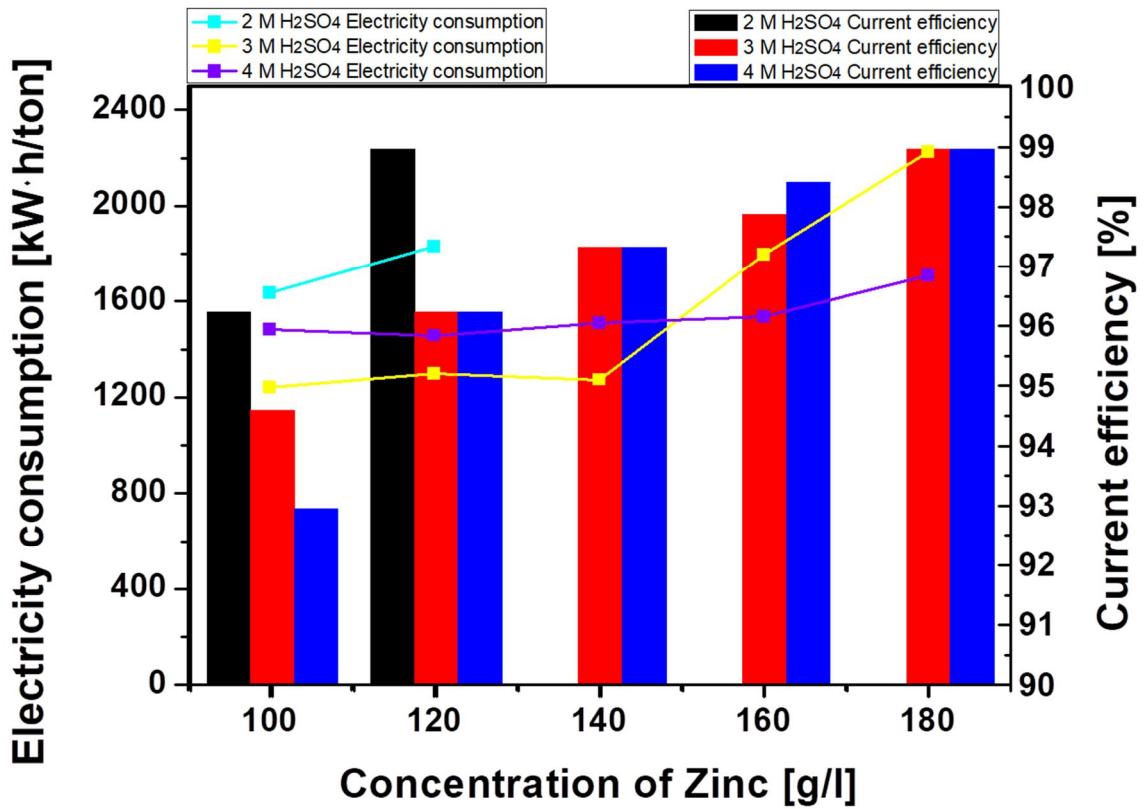


그림. 4-13. 아연(Zn) 전해회수 각 조건 별 전류효율 및 전력 소모량

따라서, 묽은 용액일 경우, 전이시간 동안의 영향이 지배적이게 되면서 확산속도의 변화에 지대한 영향을 끼치지만, 높은 농도의 용액 같은 경우, 전이시간보다 초기농도가 더욱 지배적으로 영향을 끼치는 것으로 판단된다.

전해질에 첨가된 금속을 염두할 때, Zn 이외의 금속은 증착이 힘들어, Zn 의 여부를 확인하기 위해 그림. 4-14 의 벌크형 증착물을 시편으로 활용하여 XRD 분석을 실시하였고, XRD 의 main peak 와 일치하는 것을 그림. 4-15 를 통해 확인할 수 있었다.

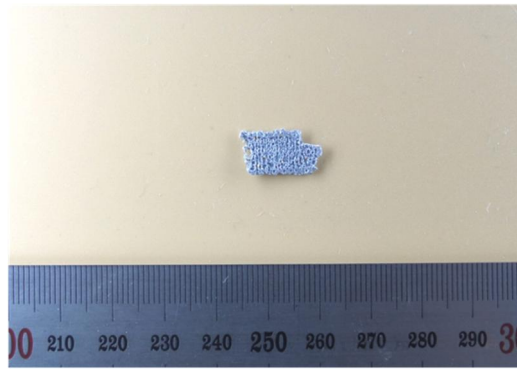


그림. 4-14. 아연(Zn) 전해환원 벌크형 증착물

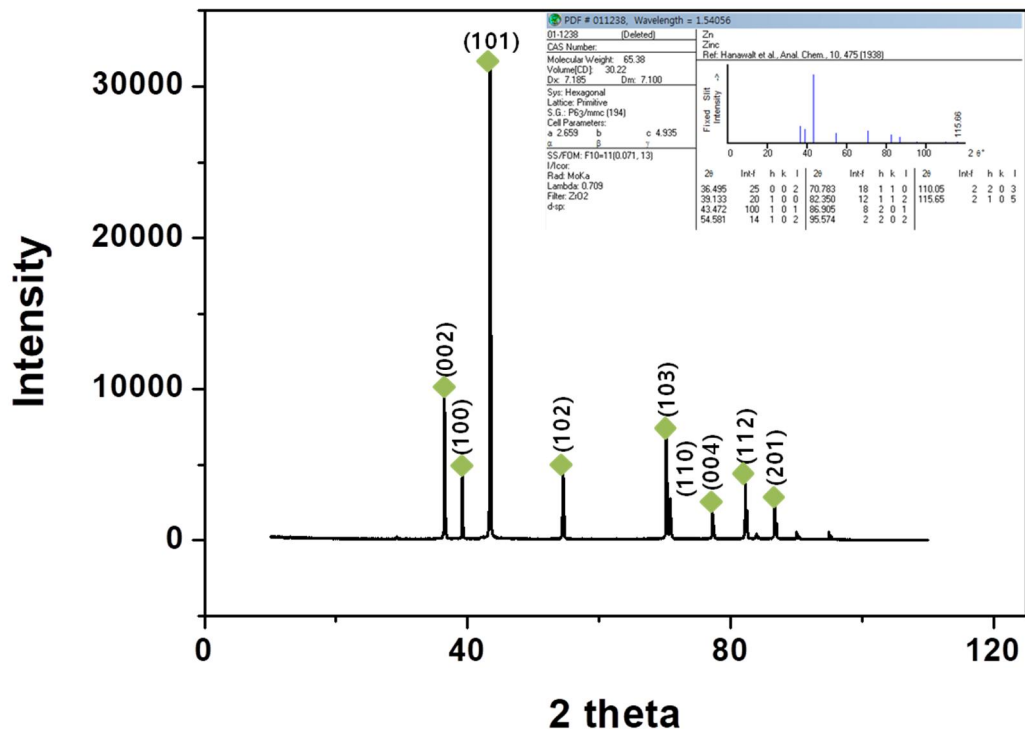


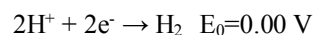
그림. 4-15. 아연(Zn) 전해환원 벌크형 증착물 XRD 분석 결과

4-3. 농도변화에 따른 인듐(In)의 전해회수 실험

4-3-1. 순환전압전류법 실험

인듐(In)은 아연(Zn)의 생산의 부산물로 생산이 되었으나, 반도체 산업 및 디스플레이 산업의 재조명에 의해 함께 그 수요가 증가한 금속이다. In 은 주로 치환법을 통해 생산되지만 최근 In 의 수요가 폭증함에 따라 대량생산의 필요성이 높아지면서 전해회수의 필요성이 대두되고 있다.

주로 치환법을 통해서 생산되었던 In 의 전해회수의 기초조건을 설정하기 위해 순환전압전류법(CV)실험을 실시하였다. Zn 의 부산물로 생산되므로, 기존 Zn 과 비슷한 환경을 조성하였으며, 황화인듐($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$)을 통해 In 의 농도를 조절하였으며, 염산(HCl)과 수산화나트륨(NaOH)를 이용하여 pH 를 조절하였다. 실제 In 을 회수하기 위해 공정에 사용되는 전해질은 침출과정을 거쳐 약 30,000 mg/kg 이상의 농도로 농축하여 회수를 진행하며 HCl 바탕의 전해액은 pH 3 에서 pH 3.5 로 조절하여 회수를 진행한다고 알려져 있다. 이와 함께, 그림. 4-16 의 화학평형도를 바탕으로 하여, pH 는 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 으로 나누었고, In 의 농도는 4,000, 8,000, 12,000, 16,000 mg/l 로 지정하여 실험을 진행하였다. 그림. 4-17 은 각 농도별 CV 실험 결과이며, pH 가 증가할수록 전위가 낮아짐을 알 수 있고, 모든 조건에서 공통적으로 -1.0 V~-1.5 V 사이에서 환원 거동이 달라짐을 확인할 수 있다. 본 전해질에 환원전위가 인가될 때 일어날 수 있는 반응으로는 대표적으로 아래의 두 개의 반응이 있다. [25]



기준전극이 은/염화은(Ag/AgCl)전극임을 감안하였을 때, 가장 유력한 반응은 In 의 환원 반응임을 예상할 수 있다. 수소의 격렬한 발생과 함께 전극의 표면이 은백색의 금속이 증착되었고, 뿐만 아니라, 산화전위가 인가될 때, pH 증가에 비례하여 산화전류가 꾸준히 증가함과 동시에 증착되었던 은백색의 금속이 떨어져 나옴을 알 수 있다. 또한, pH 3.0 의 조건에서는

In 양이 적을 때, 흰색의 앙금반응이 발생하는 것을 확인할 수 있었고, 이는 아래의 반응에 의한 불용성 수산화인듐($\text{In}(\text{OH})_3$)이 생성된 것으로 판단된다.

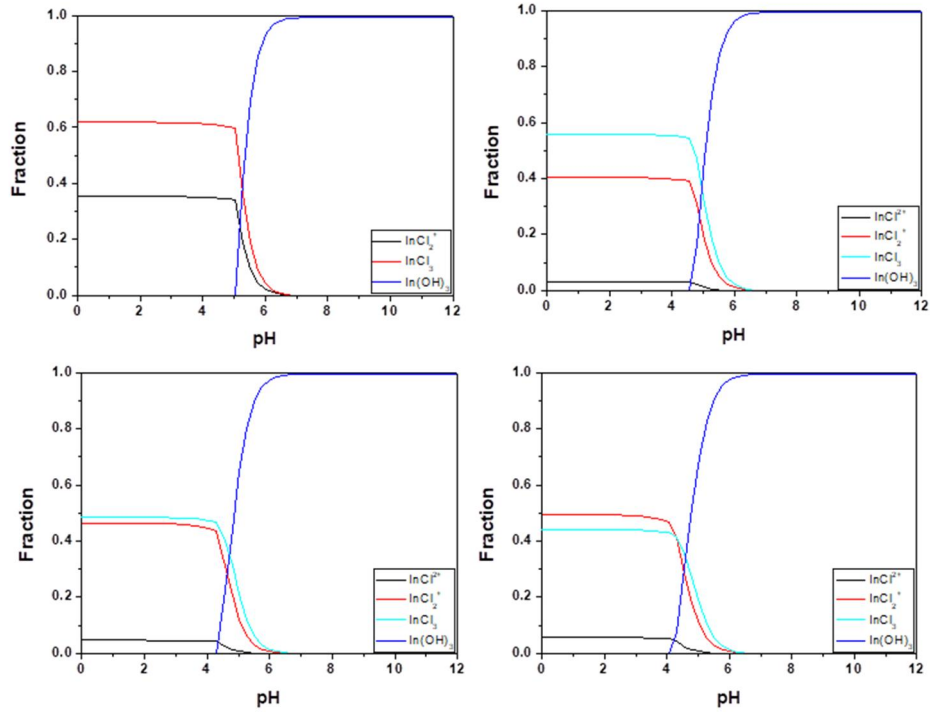


그림. 4-16. 인듐(In)의 pH에 따른 화학평형도

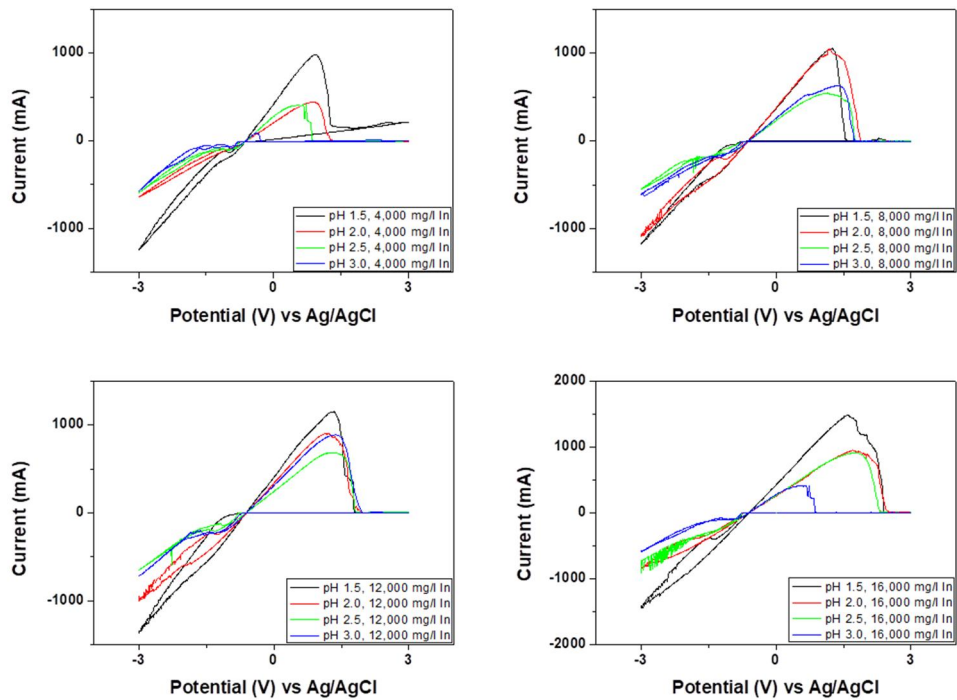
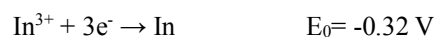
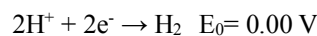


그림. 4-17. 인듐(In) 전해환원 순환전압전류법(CV) 결과

4-3-2. 시간-전류법 실험

아연(Zn)의 회수가 전제되어 있으므로 기존의 Zn 전해환원과 동일한 방법으로 실험을 진행하였다. 500 A/m² 를 인가하여 전위 변화 및 전류효율과 전력소모량을 함께 연구하였다. 인듐(In)은 -0.32 V 의 낮은 전위를 가지므로 전극의 표면적을 고려하여 비교적 낮은 -0.4 A 를 인가하여도 최소 전위가 약 -1.0 V 보다 높으므로 동일한 전류를 인가하는 것에 무리가 없을 것으로 판단된다.

그림. 4-18 는 시간-전류법(Chronopotentiometry) 실험의 결과로 pH 의 증가에 따라 전위가 함께 증가하는 것으로 나타나며, 4,000, 8,000 mg/l In 의 조건에서 pH 3 의 경우, 흰색의 양금반응이 발생하면서 그림. 4-19 과 같이 증착이 거의 되지 않은 것을 알 수 있다. 따라서, pH 및 In 농도 변화에 따른 전류효율의 변화는 그림. 4-20 으로 나타나며, 그림. 4-21 은 모든 실험 조건의 전류 효율 및 전력소모량을 측정한 것으로 전해질 속 In 의 농도가 증가할수록, pH 가 낮을수록 In 의 전해회수 효율이 상승하는 것을 확인할 수 있다. 그림. 4-16 의 화학평형도에 의하면 pH 가 낮을수록 전해질 속에 존재하는 In 이온이 많은 것을 알 수 있으며, pH 가 높아지면서 In(OH)₃ 이라는 불용성의 염을 형성하는 것을 알 수 있다. 뿐만 아니라 In 의 농도가 증가할수록 수산화인듐(In(OH)₃)의 생성이 더 빨라지는 것을 알 수 있다. 환원 전류를 인가하므로 작업전극은 환원전극으로 역할을 수행하며, 다음과 같은 3 가지 반응이 일어날 수 있다.



모든 조건에서 가장 높은 전위가 약 -2.7 V 인 것을 감안하면, H₂ 발생 반응과 In 환원의 반응이 가장 높은 확률로 반응한다. 하지만, 비교적 높은 pH 인 pH 3 에서 In(OH)₃ 가 발생하는 현상을 부동화 현상(Passivity phenomenon)이라 한다. 이 현상은 주로 In 의 도금에 발생하는 현상으로 반응이 시작됨과 동시에 격렬한 수소의 발생과 함께 전극 표면의 주위에 많은 수소가 갑자기 고갈되면서 상대적으로 수산화이온이 높아지면서 pH 가 높아지는 현상을 말한다. [26, 27]

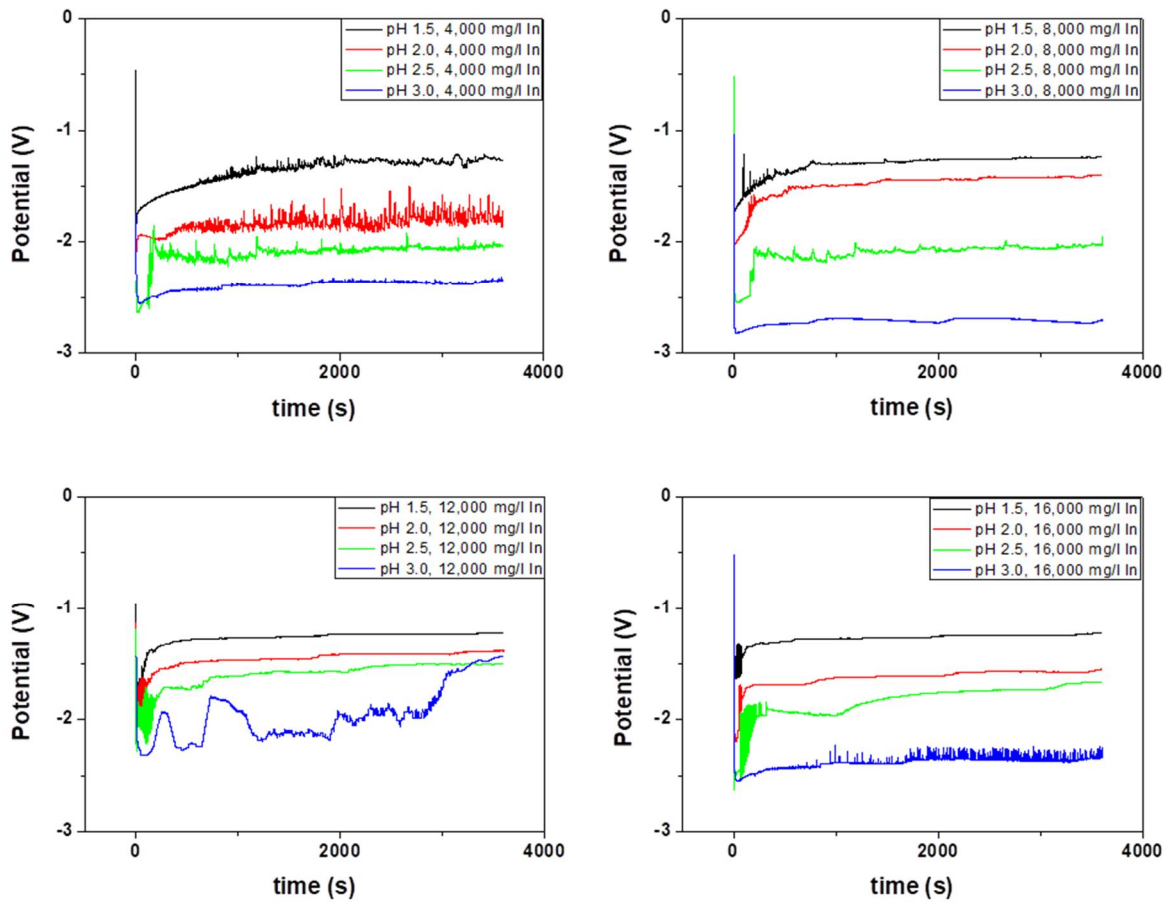


그림. 4-18. 인듐(In) 전해환원 시간-전류법(Chronopotentiometry) 결과

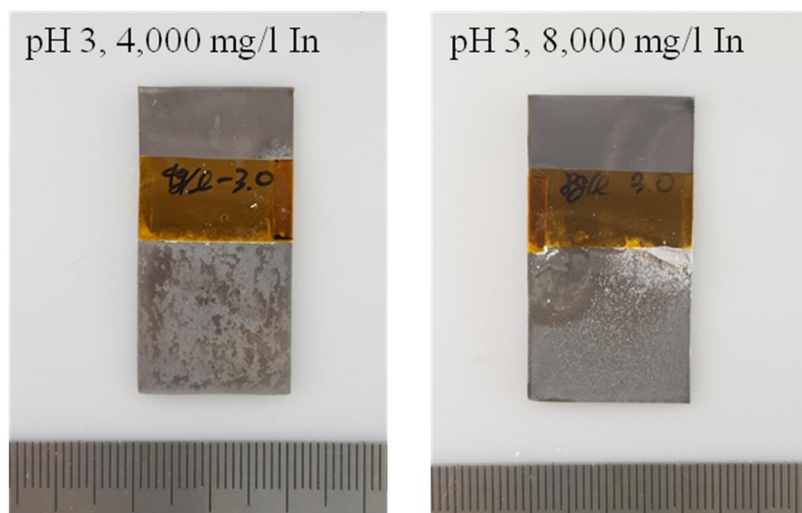


그림. 4-19. 인듐(In) 전해환원 pH 3 조건에서의 결과

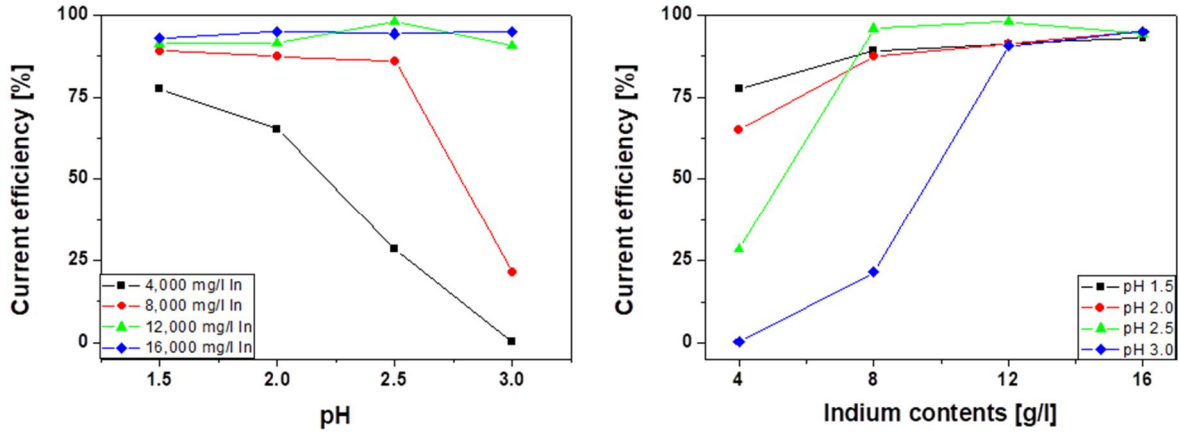


그림. 4-20. 인듐(In) 전해회수 농도에 따른 전류효율 변화

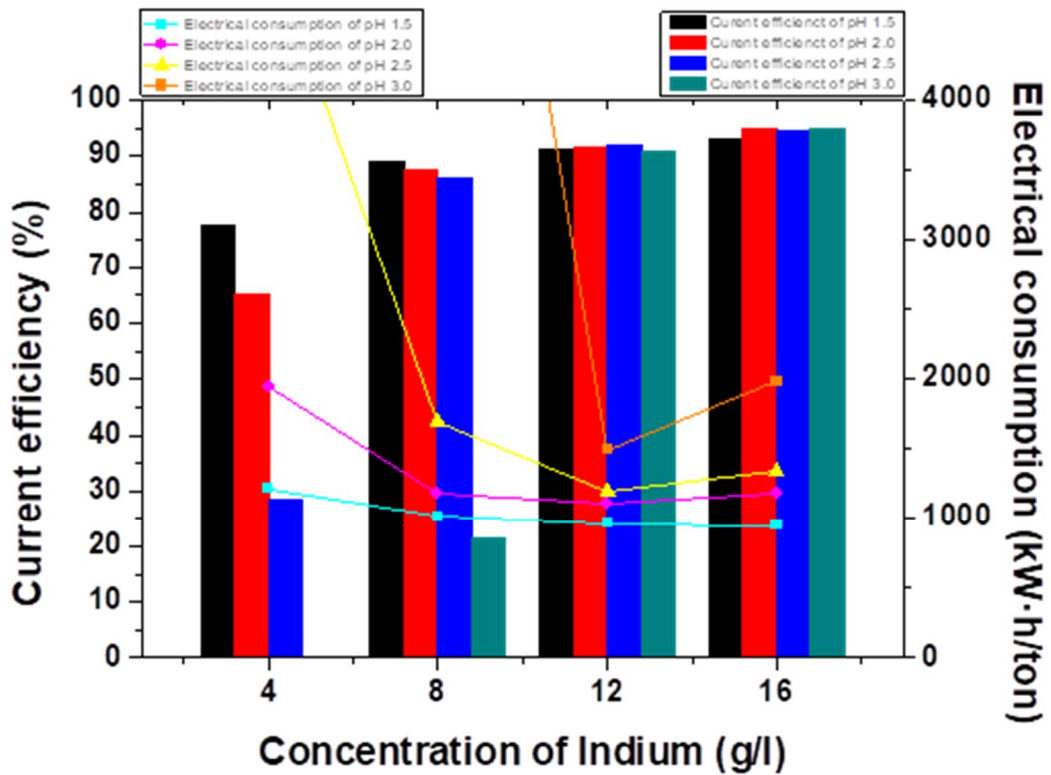
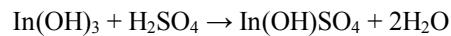
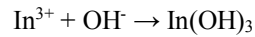
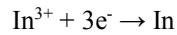
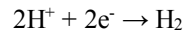


그림. 4-21. 인듐(In) 전해회수 각 조건별 전류효율 및 전력소모량

pH가 매우 높아지면서 $\text{In}(\text{OH})_3$ 또는 $\text{In}(\text{OH})_3$ 가 용매인 황산(H_2SO_4)와 반응하면서 황산수산화인듐($\text{In}(\text{OH})\text{SO}_4$)과 함께 물분자를 형성한다. 따라서, 다음과 같은 일련의 반응이 전극의 표면에서 발생한다. [28, 29]



생성된 $\text{In}(\text{OH})_3$ 및 $\text{In}(\text{OH})\text{SO}_4$ 는 모두 불용성으로 전극의 표면을 둘러싸면서 전해질 속에서 비교적 이동이 자유로운 수소만 전극의 표면으로 이동이 가능하여 수소기체를 계속해서 발생시킨 것으로 예상된다. 이후 In의 양이 12,000, 16,000 mg/l 이상 증가하면서 pH에 무관하게 그림. 4-22과 같이 금속상의 In이 활발히 증착되었으며, 그 효율 또한 모두 90%이상의 효율이 나타났다. In의 농도가 증가함에 따라 전극의 표면에 수소가 고갈되기 전에 In의 환원이 시작되면서 본 실험 조건의 pH에 무관하게 전해환원이 효율적으로 이뤄진 것으로 판단된다. [30]

그림. 4-23은 본 시편을 X선 회절 분석(XRD)을 통한 상분석한 결과로 인가한 전위의 범위에서 환원가능한 금속은 In이므로 XRD를 통해 확인 작업을 실시하였고, 그 결과, In 금속상으로 확인된다. [31]

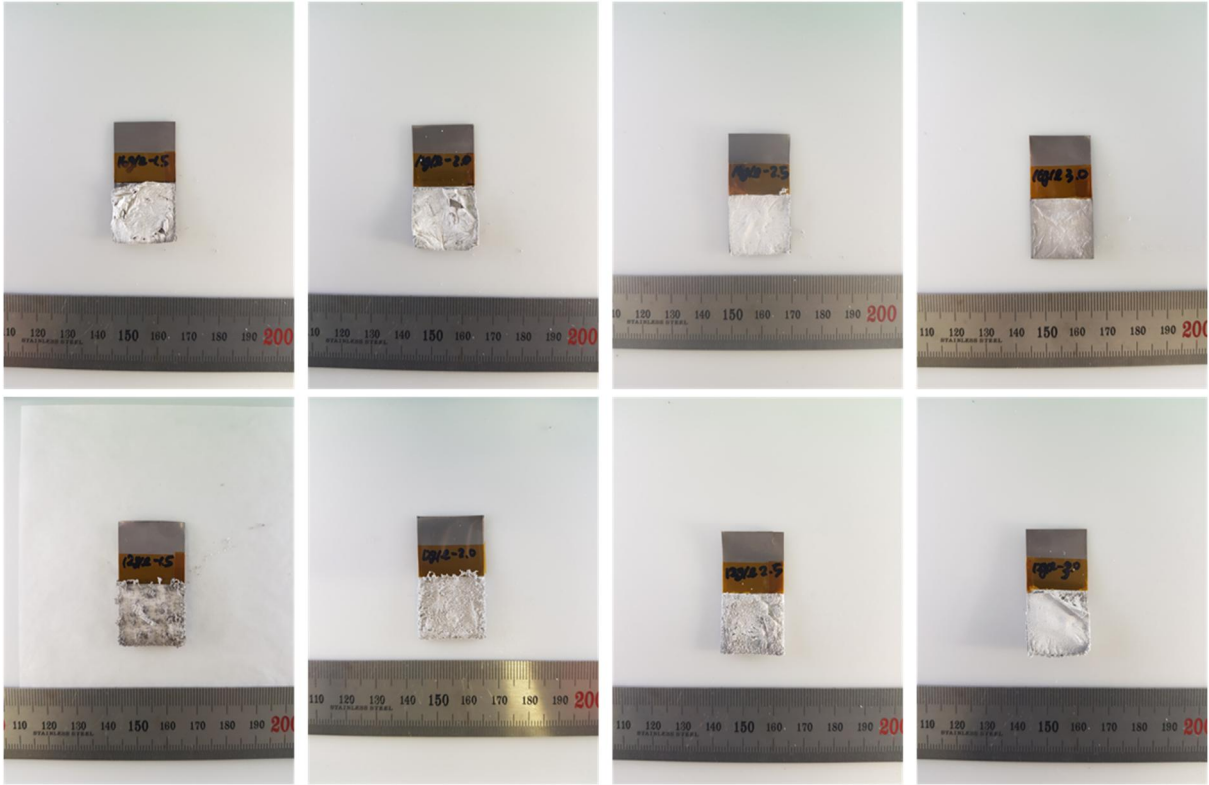


그림. 4-22. 비교적 고농도 In 조건에서의 전해환원 결과

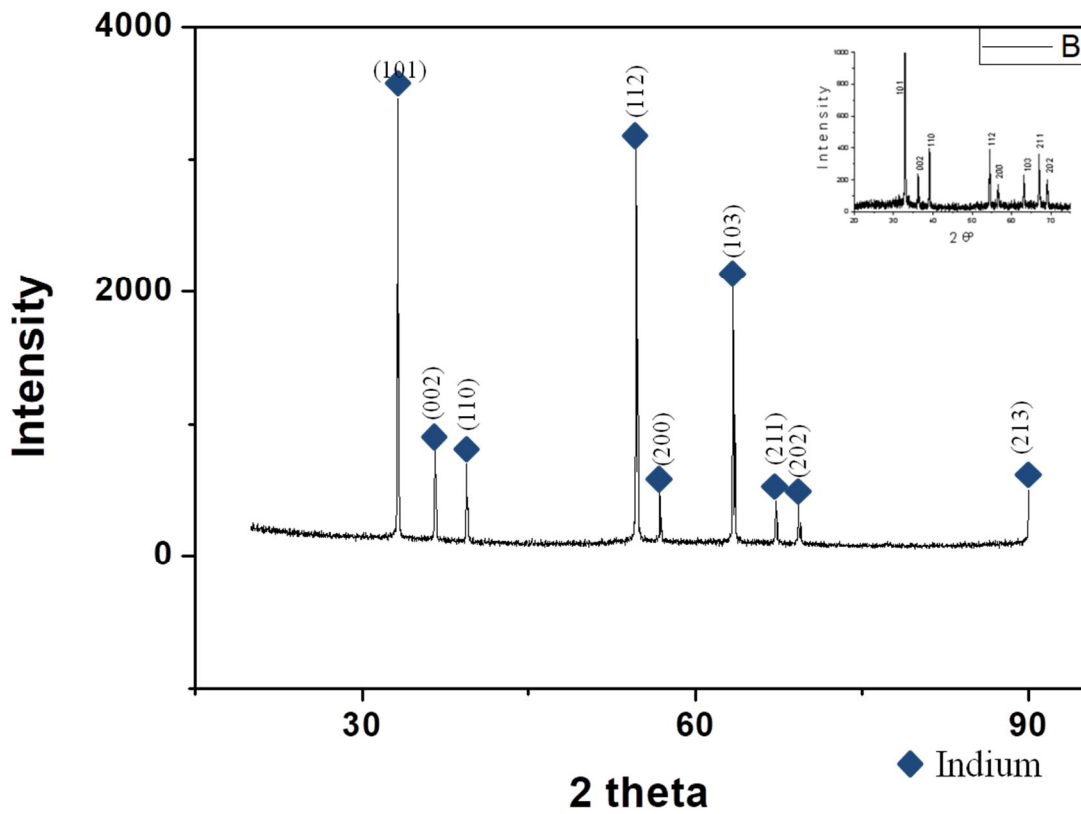


그림. 4-23. 인듐(In) 전해환원 증착물 XRD 분석 결과

5. 결론

1. 산의 환경에서 유가금속의 전해환원을 위해 황산(H_2SO_4)과 염산(HCl)을 이용하였으며, 각 대상 금속의 농도변화에 따른 전류효율의 변화를 연구하였고, 어븀(Er)의 회수를 제외한, 대부분의 금속은 전해질 속의 농도가 증가할수록 회수의 전류효율이 증가하였고, 산의 농도는 각 금속에 따라 전류효율 증감에 차이가 있다.
2. 어븀(Er)은 전해환원에 있어 전위차 및 온도에 민감하게 반응하지 않았고, 변화에 따른 Er 환원에서의 함유량에서의 차이가 미비하며, 고전위인가에 의한 다량의 어븀(Er)기반의 환원물은 X 선 회절 분석결과, 산화어븀(Er_2O_3)가 회수되었다.
3. Er 함유량 변화의 차이가 없는 것은 인가 전류 및 전위 변화에 의한 각 이온이 전해질의 표면장력의 변화에 미치는 영향에 의해 설명될 수 있다. 경쟁적으로 환원되는 수소 및 Er 의 표면장력변화에 따른 계수가 다를 뿐 아니라 확산속도가 증가함에도 불구하고, 그 합이 큰 변화없이 나타난다. 따라서, Er 함유량 또한 큰 차이가 나타나지 않는 것으로 추정된다.
4. 아연(Zn)의 전해환원 거동은 Zn 및 황산(H_2SO_4) 농도의 변화에 따라 전류효율 및 전력소모량의 변화가 나타났으며, Zn 농도 증가에 따라 전류효율 및 전력소모량이 함께 증가하는 경향이 나타났고, H_2SO_4 의 농도 증가에 따라 전류효율 및 전력소모량이 감소하는 경향이 나타났지만 H_2SO_4 의 농도가 매우 높거나 매우 낮은 경우, 용해도 상의 포화상태에 도달하여 석출되는 화학종이 발생하였다.

5. 황산(H_2SO_4)의 농도 및 아연(Zn) 농도의 변화에 따른 전류효율의 증가는 Sand's equation 에 의하면, 전이시간 및 초기농도가 확산계수에 영향을 미치는 것을 알 수 있고, 전이시간이 매우 짧고 그 의존도가 매우 낮아 초기농도의 의존도가 높아져 그 확산속도는 감소하는 것으로 나타난다. 이는 농도가 높아짐에 따라 전해질 속의 농도구배가 낮아짐에 따라 확산속도의 감소와 함께 낮은 농도구배에 의해 원활한 Zn 이온의 공급에 의해 전류효율의 증가로 나타난다.

6. 인듐(In)의 전해환원 거동은 In 및 pH 에 따라 민감하게 반응하며, In 농도 증가와 함께 전류효율이 비례적으로 증가하는 것으로 나타나며, pH 증가에 따라 반비례적으로 전류효율이 감소하는 것으로 나타난다. 또한, 상대적으로 높은 pH 에서는 흰색의 앙금반응이 발생하였고 In 농도 증가와 함께 앙금반응은 발생하지 않았다.

7. 인듐(In)의 pH 감소에 따른 전류효율 감소는 Passivity phenomenon 으로 설명이 되는데, 이는 높은 pH 에서 전극 표면의 pH 가 수소이온의 환원에 의해 급증하여, 전극 표면에 In 기반의 앙금을 형성하여, In 의 환원반응뿐 아니라, 수소의 환원반응 또한 방해하여 전위의 노이즈가 많이 생기며, 전위 또한 안정하지 못한 현상을 말하며, pH 3 의 부근에서 앙금반응이 발생하는 것을 보아, pH 상승에 의해 전류효율은 위와 같은 현상으로 감소한 것으로 판단된다.

6. 참고문헌

- [1] 감준수, 김성돈, 박형규, 윤효신, “중 희토류 원소의 분리에 관한 기초적 연구”, vol. 4, (1991), 103-127, 대한금속재료학회
- [2] 서보성, “폐 초경공구로부터 Co 회수를 위한 교반침출 및 전해환원 조건 제어 연구”, (2015), 울산대학교 대학원
- [3] Feng Xiujuan, Shang Juan, Zhu yichun, “Study on the Recycle of Rare-Earth in Rare-Earth Leaching Wastewater”, *Mechanic Automation Control Engineering*, (2011)
- [4] CAO Peng, AHANG Milin, HAN Wei, YAN Yongde, WEI Shuquan, ZHENG Tao, “Electrochemical behavior of erbium and preparation of Mg-Li-Er alloys by codeposition”, *JOURNAL OF RARE EARTHS*, Vol. 29, No. 8, (2011)
- [5] W. Zhang, G. Houlachi, “Elecchemical studies of the performance of different Pb-Ag anodes during and after zinc electrowinning”, *Hydrometallurgy*, 104, (2010), 129-135
- [6] J McGinnity, M Nicol, Z Zainol, A Ang, “Development of a rapid measurement of current efficiency in the electrowinning of zinc”, *Hydrometallurgy*, 169, (2017), 173-182
- [7] A.E. Saba, A.E. Elsherief, “Continuous electrowinning of zinc”, *Hydrometallurgy*, 54, (2000), 91-106
- [8] V.A. ETTTEL, “ELECTROCHEMICAL ASPECTS OF HYDRO-ELECTROMETALLURGY”, *Tutorial Lectures in Electrochemical Engineering and Technology, AIChE Symposium Series*, (1981), No. 204
- [9] M.K. Jha, V. Kumar, R.J. Singh, “Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes”, *Resources Conserveation & Recycling*, 33, (2001), 1-22
- [10] Sumin Lee, Sunjung Kim, “Electrochemical synthesis and characterization of erbium oxide”, *Ceramics International*, Volume 42, Issue 16, (2016), 18425-18430
- [11] Hee Nam Kang, Jin-Young Lee, Jong-Young Kim, “Recovery of indium from etching waste by solvent extraction and electrolytic refining”, *Hydrometallurgy*, 110, (2011), 120-127
- [12] 백운기, 박수문, 전기화학, 청문각, 파주, (2003)
- [13] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, “ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Application, John Wiley & Sons Inc, (2001)

- [14] 김강오, “금속-리간드 착화물 형성 제어를 통한 구리 및 구리-은 합금 나노박막의 직접 전해도금 연구”, (2016), 울산대학교 대학원
- [15] E. Abkhoshk, E. Jorjani, M.S. Al-Harabsheh, F. Rashchi, M. Naazeri, “Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores”, *Hydrometallurgy*, 149, (2014), 153-167
- [16] A.M. ALFANTAZI and D.B. DREISINGER, “The role of zinc and sulfuric acid concentrations on zinc electrowinning from industrial sulfate based electrolyte”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, (2001), 641-646
- [17] Yizhak Marcus, “Surface Tension of Aqueous Electrolytes and Ions”, *J. Chem Eng*, 55, (2010), 3641-3644
- [18] Yizhak Marcus, Individual Ionic Surface Tension Increments in Aqueous Solutions, *Langmuir*, 29, (2013), 2881-2888
- [19] 이수민, “습식 전해공정을 통해 폐자원으로부터 희소금속의 선택적 회수 연구”, (2017), 울산대학교 대학원
- [20] C.LE PAPE-RESOLLE, M.A. PERIR and R. WIART, “Catalysis of oxygen evolution on IrO_x/Pb anodes in acidic sulfate electrolytes for zinc electrowinning, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, (1999), 1347-1350
- [21] A. S. GENDRON and V. A. ETTTEL, “Hydrodynamic Studies in Natural and Forced Convection Electrowinning Cells, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 53, (1975), 36-40
- [22] J. N. AGAR, “THE INTERPRETATION OF OVERPOTENTIAL MEASUREMENTS”, *Discussion of the Faraday Society*, Vol. 1, (1947)
- [23] P. Guillaume, N. Leclerc, C. Boulanger, J. M. Lecuire, Francois Lopicque, “Investigation of optimal conditions for zinc electrowinning from aqueous sulfuric acid electrolytes”, *J Appl Electrochem*, 37, (2007), 1237-1243
- [24] G. Lopez-Perez, R. Andreu, D. Gonzalez-Arjona, J.J. Calvente, M. Molero, “Influence of temperature on the reduction kinetics of Zn²⁺ at a mercury electrode”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 552, (2003), 247-259
- [25] Man-Seung Lee and Young-Joo Oh, “Analysis of ionic equilibria and electrowinning of indium from chloride solutions”, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 33, (2004), 279-285
- [26] F. C. WALSH and D. R. GABE, “ELECTRODE REACTIONS DURING THE ELECTRODEPOSITION OF INDIUM FROM ACID SULPHATE SOLUTIONS”, *Surface Technology*, 6, (1978), 425-436
- [27] F. C. WALSH and D. R. GABE, “THE ELECTRODEPOSITION OF INDIUM ALLOYS”, *Surface Technology*, 13, (1981), 305-315

[28] C. K. WATANABE, K. NOBE, "Electrochemical behavior of indium in H₂SO₄", Journal of Applied Electrochemistry, 6, (1976), 159-162

[29] R. PIERCY, N. A. HAMPSON, "The electrochemistry of indium", Journal of Applied Electrochemistry, 5, (1975), 1-15

[30] O. E. Kongstein, G. M. Haarberg, J. Thonstad, "Current efficiency and kinetics of cobalt electrodeposition in acid chloride solutions. Part 1: The influence of current density, pH and temperature", J Appl Electrochem, 37, (2007), 669-674

Abstract

Valuable metal contains various metal such as rare earth metal, precious metal and metal which is circulated in current metal market. Although some metals deposit' are sufficient to gather until now, other metals deposit' too rare that using these metals limited. Most of all, almost valuable metal mine exists in China that the resources weaponized in the market. Especially, Korea has a few of nature resources that all of nature resources depend on importation. In this point, importance of city mine and recycling is increasing dramatically. Currently, in case of Erbium production, its potential demand is aggrandizing because not only its deposit is rare but also it used extensive field. Although the demand is continuously growing, its mass production is rarely possible that it could not be used various field. However, sulfuric acid based erbium mine wastes includes both rare earth metals and valuable metals that it contains huge potential of recycling on its industrial availability in case of Korea which imports all materials from foreign countries.

Moreover, through Zinc and Indium, which are mainly produced by Korea, have both positive and negative aspect in the field of metal market, usage of both elements are rapidly increasing through the world that it is important part of whole Korea industry. Therefore, the study researched property of efficient electrowinning process and effect of each factor on erbium, zinc and indium electrowinning. The study began with electrowinning experiment using 3 electrodes cell. First, in order to optimize sulfuric acid based wastes condition for erbium recovery, sulfuric acid and Erbium Chloride (ErCl_3) are used and temperature is the main factor of this research. For anode, titanium plate was used and for cathode, platinum mesh was used and lastly, for reference electrode, silver/silver chloride (Ag/AgCl) was used. Since erbium has quiet negative potential like -2.32 V, in order to obtain erbium in electrolyte, chronoamperometry is necessary.

Therefore, erbium reduction behavior researched and set the factor of chronoamperometry with the Cyclic Voltammety (CV) results. Experiment conducted broad range of potential from low potential to high potential using Iminodiacetic Acid (IDA) as complexing agent for shift the erbium reduction potential. To increase the amount of deposits, experiment conducted along with temperature increasing.

For zinc electrowinning, to optimize zinc electrowinning efficiently, sulfuric acid and Zinc Oxide (ZnO) was used as electrolyte and experiment conducted along with composition controlled. In this study, to make proper zinc electrowinning environment, anode was substituted from Lead-Silver (Pb-Ag) anode to Iridium and Tantalum Oxide ($\text{Ir}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$) in order to improve the electrode both life span and corrosion resistance. For cathode, Aluminum (Al), which is the same material with real process, was used and Ag/AgCl was used for reference electrode. Same as previous erbium electrowinning, to research zinc reduction behavior, CV was conducted and based on CV result, chronopotentiometry was conducted with 500 A/m² current density. Concentration of sulfuric acid and Zn is proportional to diffusion coefficient and consistently metal phase of Zn was recovered.

Lastly, to identify the potential of indium electrowinning and to optimize the electrowinning condition, Hydrochloric Acid (HCl) and Indium sulfide (InSO_4) were used as electrolyte. Additionally, to control pH value, Sodium Hydroxide (NaOH) was used to create higher pH condition. 3 electrodes cell for indium electrowinning was built predicated on zinc electrowinning cell except cathode which is titanium plate included property of

high HCl resistance. Same as previous zinc electrowinning, to research indium reduction behavior, CV was conducted and based on CV result, chronopotentiometry was conducted with 500 A/m² current density. Although current efficiency (CE) was increasing along with indium concentration increasing, CE was decreasing along with pH increasing. However, CE is regardless of pH when indium concentration is higher than some value and metal phase of indium was obtained at every condition.