

〈翻譯論文〉

도금공장에서 폐수처리기술과 금속 재회수기술 현황에 대한 개요 †

〈제 3 부〉

R. Kammel*

H. - W. Lieber**

역자 변 수 일***

53. 수직인 전극과 자연적 대류에 의한 전지
54. 수직인 전극과 강제적 대류에 의한 전지
55. 원통형 전극에 의한 전지
56. 관상의 전극에 의한 전지
57. 테이프 모양의 전극에 의한 전지
58. 보다 넓은 음극 표면적을 갖는 전지
59. 대류가 잘되고, 보다 넓은 음극 표면적을 갖는 전지

60. 분리된 전극구역을 갖는 전지
61. 쌍극자 전극을 갖는 전지
62. 고상층 전극을 갖는 전지
63. 수압에 의하여 움직이는 입자 전극을 갖는 전지
64. 기계적으로 움직이는 입자전극을 갖는 전지 및 결론

53. 수직인 전극과 자연적 대류에 의한 전지

E. Wohlwill 가 1876년 서독 Hamburg에서 Cu의 정련전해를 도입하였을 때 관자모양의 주물형 가공되지 않은 Cu 양극과 음극판을 평행하게 걸어놓은 구형의 전해용기를 사용하였다 (Fig. 28). 역시 E. Wohlwill에 의하여 100년전 시작된 금정련 전해에서도 같은 형태의 전지를 사용하였다: 번갈아 가면서 일련로 배치된 가공되지 않은 Au 판으로 된 양극과 열처리된 Au 판으로 된 음극. 이런 조업방법에서 전해 용액의 금속함량이 약 45

g/l Cu 내지 60 g/l 금이 되고⁽¹³⁴⁾, 음극전류 밀도가 Cu의 경우 약 2 A/dm², Au의 석출의 경우 약 10 A/dm²보다 크지 않다면 자연적인 대류가 물질 전달하는데 충분할 것이다.

1876년 E. Wohlwill에 의하여 설치된 장비로써 연간 약 200 t 전해 구리를 생산하였는데 비해서 오늘날 주로 자연적 대류와 수직으로 세워진 음극에 석출되는 금속의 세계총생산은, 그 중에서 구

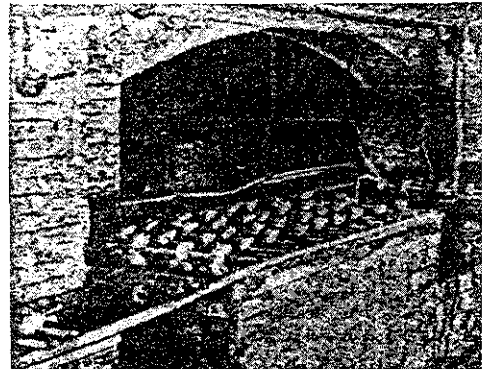


Fig. 28 : 1876년 E. Wohlwill이 전해법에 의한 Cu 석출을 위하여 서독 Hamburg Eibstr.에 설치된 도금욕조 전경. (길이 1.6 m, 폭 1.0 m, 깊이 1.0 m)

† "Überblick über den heutigen Stand und die Möglichkeit der Abwasser- and Rückgewinnungstechnik in Galvanischen Betrieben". Galvanotechnik, 68 (1)(2)(5)(8)(9)(10) (1977), 69 (4)(7)(8) (1978) 에 게재된 것을 번역한 것임. 이 번역은 저자와 출판사의 허락에 의하여 이루어졌음을 밝힙니다.

* Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Berlin 공대, 금속공학과 비철야금 및 전기야금 전공.

** Prof. Dr.-Ing. Berlin 공업전문대학 금속과

*** 공학박사, 한국과학기술원, 재료공학과, 부교수

리는 연간 1000만 t⁽¹³⁶⁾에 달하고 있다. 전기분해 설비의 크기는 그에 따라 증가되었다(Fig. 29).

폐수로부터 전해법에 의하여 금속을 회수하는 실험은 수직으로 세워진 전극과 자연적인 대류에 의하여 시행되었는데 만족할만한 결과를 나타내지 않았다. 폐수가 도금과 습식야금의 전해액과 다른 점 즉 몹시 희석된 용액이라는 점을 간과했다는 것이다. 그렇게 해서 용액 중의 금속이온의 부족



Fig. 29 : 최근의 구리 정련 전기분해 설비.

으로 인하여 생기는 음극에서의 밀도차이가 몹시 적기 때문에 물질전달에 필요한 자연적인 대류가 생기지 않는다. 낮은 전류효율을 감수해야 하며 거기서 강렬한 수소발생이 일어나게 된다.⁽¹³³⁾ 그와 같은 조업방법은 경제적으로 맞지 않게 된다.

수직인 전극과 자연적인 대류에 의한 간단한 전지가 다음과 같은 경우에만 폐수 전기분해로서 적합하다: 폐수의 농축단계가 확실시킬 때 용액의 금속함량과 전기전도도가 충분히 높게 되는 경우^(136, 137)와 금속함량이 너무 낮아 전류효율이 떨어질 때 전기분해가 중지되는 경우. Fig. 30에 한개의 전기분해 장치를 표시하였는데 거기에는 한개의

350ℓ의 금속함유 폐수가 들어있는 저장탱크가 있고, 또 한개의 20ℓ의 전해전지와 한개의 정류기(제 2차 6V, 200A)가 설치되어 있다. 용액은 저장탱크로부터 연속적으로 전해전지를 통하여 회전되게 되어있다.⁽¹³⁸⁾



Fig. 30 : 농축된 폐수로부터 금속을 석출시키기 위한 일본에서 제작된 기구

54. 수직인 전극과 강제적 대류에 의한 전지

음극에서 대류에 의한 물질전달을 개선하기 위하여 여러가지로 제안되었다. 즉 운하식 전지를 사용하는 것인데 거기에는 전극이 수평의 전해용액 흐름에 평행으로 배치되어 있다. Boliden Mining Co.에서 시험용으로 개발된 운하식 전지⁽¹³⁹⁾는 11 m 길이, 1 m 깊이와 0.5 m 넓이를 갖

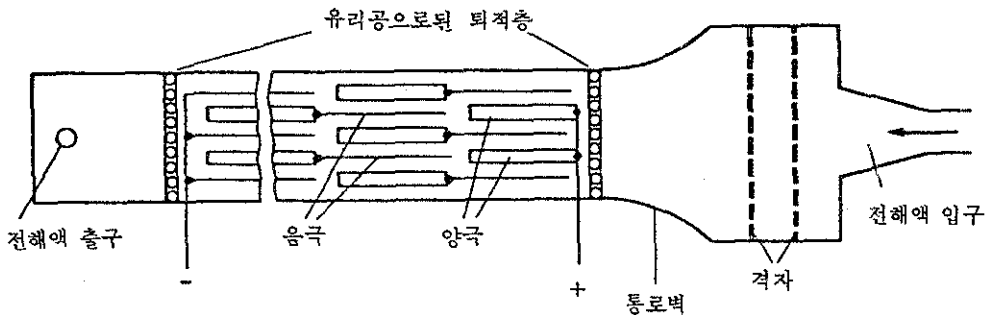
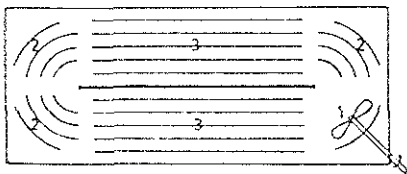


Fig. 31 : Boliden Mining Co. 회사의 운하식 전지 (개략도)

는 것이다. 전지의 정면에 봉로벽, 격자와 유리봉으로 된 퇴적층을 배치하여 전해용액이 전지에, 균일하고 충류가 되도록 흐르게 하도록 해준다(Fig. 31). 전해액은 50 g/l Cu 를 포함하고 있고, 13 m/min 의 속도로 전극을 따라 흐르게 된다. 이런 조건하에서, 2200 A 의 전지전류에서, 음극전류 밀도는 5 A/dm^2 에 해당한다. 전해금속 석출에 필요한 전기에너지 소비는 580 kWh/t Cu 에 해당한다. 전류밀도가 2.35 A/dm^2 의 경우에 필요한 전압은 매우 낮아서, 1 t Cu 당 300 kWh 이 들게 된다. 여기서 또 부수적인 가열에너지가 소비된다. 왜냐하면 전해액 온도가 65°C 를 유지해야 하기 때문이다.

역시 수직으로 배치된 판자모양의 전극과 수평으로 흐르는 전해액으로 되어있는 다른 형태의 전해전지는 그의 정면에, 흐르는 방향을 돌리는데 필요한 만곡장치를 설치하고 있다. 즉 전해액 운동을 위하여 교차류 펌프(140)를 사용하고 있다. 이와 같은 회전식 전지와 운하식 전지의 근본적인 차이점은 전해액이 회전식 전지 내에서 아주 강렬하게 유동되기 때문에 전극 사이에 난류가 된다는 것이다. 이와 같은 형태의 전지는 Fig. 32에 표시되어 있다. N. Ibl과 P.M. Robertson이 이 전지에 대하여 최적 계산을 하였는데(140), 최적의 회전 속도는 전극사이 간격이 좁아짐에 따라 느려지며 음극과 양극사이의 간격이 1에서부터 10 mm까지 주어지고, 유속이 약 2 m/s 로 주어지면 총 비용이 최저가 된다는 것이다. 여기서 탈금속 정도가 99%가 되고 하루에 해수량이 10 m^3 가 되는 것에 기초를 두고 있다.



1. 교차류 펌프
2. 만곡 장치
3. 전극

Fig. 32 : 회전식 전지 (개략도)

수직인 전극에서 강렬하고 강제적 대류가 일어나는 것은 역시 양극 밑에 있는 전해액을 분포 노즐을 경유하여 아주 빠른 속도로 수직으로 위쪽에 있는 전지에 뽑아줌으로서 이루어질 수 있다. 액체는 위쪽으로 유조 수위까지 흘러주고 거기서 방향을 바꾸어 음극을 따라 밑으로 움직이고 음극 밑 모서리에서 빨아 내어진다. 이와 같은 Continental Copper and Steel Industries Inc.가 개발한 CCS식 전지에서 전류밀도가 10 A/dm^2 정도 이용될 수 있다(141).

약 15 g/l 의 Ag를 포함하고 있는 질산용액에서 시행되는 Ag의 정련 전기분해에서 전류밀도가 약 5 A/dm^2 일 때 음극에서 석출되는 금속은 미끄러운 음극판에 비해서 수지상정(樹枝狀晶)을 나타낸다(142). 수직으로 매달은 양극과 음극 사이의 단락(短絡)을 막기 위하여 전극 사이에 부도체를 배치하여 항상 왔다 갔다 움직이게 한다. 그렇게 함으로서 음극에 느슨히 석출된 Ag 침전물이 전지바닥에 떨어지게 할 뿐만 아니라 동시에 효과적이고 강제적 대류를 유지하도록 한다.

수직으로 걸려있는 전극 사이를 왔다갔다 할 수 있는 막대모양의 부도체 대신에 전극에 대한 상대적 전해액 운동을 역시 난류 촉진기(turbulence promoters)(143)에 의하여 높일 수 있다. 이와 같은 효과는 전극 사이에 배치된 합성물질의 그물에 의하여 생기게 된다. 이 합성물질망은 층류의 방향을 돌림으로써 음극에 있는 전해액을 빨리 교환될 수 있게 해준다.

수직의 전극 사이에 액체의 대류적 운동은 역시 부도체 입자의 와동(渦動)에 의하여 강렬하게 할 수 있다(144). 이를 위하여 $0.5 - 0.6\text{ mm}$ 정도의 유리방울이 적합하다. 전해액이 밑에서 전해전지로 들어오고 기공이 많은 사이 바닥을 통하여 위로 흘러 들어가면, 전지에 있는 유리방울이 균일하게 소용돌이치게 될 것이며 금속 석출하는데 음극전류 효율이 2배 이상이 된다(144).

소용돌이치는 입자 대신에 역시 전극 사이에 기체 기포를 불어 넣어줄 수 있다. 그렇게 함으로서 강렬한 전해액 운동을 성취시킬 수 있다. 기체를 넣어주지 않은 자연적 대류에 대하여 17 l/min 의 속도로 기체를 불어넣어주고 $65\text{ }\mu\text{m}$ 의 기공을 갖는 침투성의 유리를 이용하면, 다른 조

전은 갈을때 확산층의 두께가 10% 감소하게 된다 (132). 공기를 불어넣을 때 필요한 에너지 소모량이 펌프를 이용하여 전해액을 유동시키는 경우에 비해서 훨씬 낮게 된다.

수직의 전극에서 물질전달을 개선하는 다른 방법으로서 예를 들면 진동하는 운동, 전해액을 뿌리는 방법, 또는 초음파 등을 들 수 있으나 수직의 전극을 갖는 폐수 전기분해에서는 지금까지 아무런 의미를 갖지 못하였다. 전해법에 의한 금속의 재회수, 예를 들면 정착액으로부터 Ag의 회수에서 이용될 수 있는 전류밀도를 다음과 같은 방법에 의하여 효과적으로 높일 수 있다: 금속 이온이 부족한 음극 주변의 확산층을, 주기적으로 없애므로써 신선한 용액이 직접 음극 표면에 닿게 할 수 있다. 이와 같이 NET 공정과 비슷한 작업방법은 전해 전지 속에서 음극을 따라서 기공이 많은 전기적 부도체의 연마재를 주기적으로 움직이는 데 있다 (156). 이와 같은 활성화를 통하여 예를 들면 Ag의 농도가 4 g/l 일 때 음극 전류밀도가 10 A/dm² 로 높아질 수 있는 반면에 강렬하게 휘젓는 경우, 최대한 0.5 A/dm² 밖에 되지 않는다.

55. 원통형 전극에 의한 전지

음극과 전해용액 사이의 정의된 상대운동은 음극이 돌면서 움직이므로써 성취될 수 있다. 음극의 수평의 회전축에서는 피막 표면의 일부 또는 전부가 전해용액에 잠기게 될 수 있다. 회전축이 수직으로 놓여 있으면 음극은 대부분 원형 모양으로 매달려 있는 양극의 중심에 놓여 있다.

원통형 음극이 이미 오래 전부터 무엇보다도 먼저 정착액으로부터 은을 회수하는데 사용되었다 (143). 음극 표면 근처에 있는 용액에 가능한 난류(turbulent flow)를 생기게 하기 위하여, 전해액을 음극의 회전방향에 대하여 접선방향으로 전극 사이 중간 구역으로 들어가게 하는 것이 유리하다. 음극의 회전속도가 약 2m/s 이고, 음극의 전류밀도가 1A/dm² 이고, Cu 함량이 100mg/l, PH가 1.5 이고, 온도가 40°C 이고, 이와 같은 장치를 써서 탈동할 때 전류효율이 50%가 될 수 있다 (143).

음극 표면 근처에 금속 이온이 부족한 전해액을 되도록 자주 새로이 갈아주기 위하여, 거칠은 표면을 갖는 원통형의 회전식 음극을 이용하던지 또는 예를 들면 음극에 나선형의 갈빗대를 달아서 전해액 유통을 활발하게 하던지 한다. 이 갈빗대는 회전운동을 할 때 한개의 축핀프로 작용한다 (145). 이외에도 전극사이 구역에 고정되고 회전할 수 있는 유도 물받이판이 배치되어 있고 (146), 음극원통도 역시 원뿔형으로 만들어질 수 있다.

회색된 용액으로부터 금속을 전해법에 의하여 석출시키기 위하여 원통형의 회전할 수 있는 음극이 들어있고 금속을 분말형태로 석출시킬 수 있는 기구가 새로이 개발되었다 (147). 용액이 양극과 작용하는 것을 막기 위하여 음극을 투과선택적인 membrane 막으로 둘러싼다. 금속은 환제 전류밀도 이상에서 그리고 낮은 전류 효율에서 음극에 느슨하게 석출되고, 음극으로부터 분말형태로 떨어져 나가서, 수소와 탈금속된 용액과 함께 우선 먼저 분리기에 도달하게 된다. 거기서 수소는 새어나가게 된다. 그 다음에 금속은 유체선풍기(hydrocyclone)를 통하여 마지막으로 제 2분리기에 도달하여 거기서 금속입자를 분리시킨다(Fig.33). 이와 같은 설비는 인견 생산과정(148)에서의 폐수로부터 Zn를 회수할 때와 산체척 폐수로부터 Cu와 Zn를 회수할 때 사용된다.

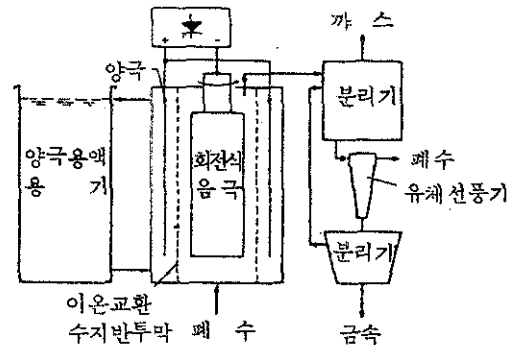


Fig.33 : Eco-Cell-공정의 flow diagram.

56. 관상의 전극에 의한 전지

관자로 되어있고 회전하는 음극은 수평 또는 수직의 회전축을 중심으로 움직일 수 있다. 5mm

두께와 1.42 m 직경을 갖고, 1.25 m/s 회전속도로 수평으로 움직이는 Al 음극으로 되어있는 전해 전지는 오랫동안 Cd 회수할 때 사용되었다.⁽¹⁴⁹⁾

이 전지에서 전해액 중의 Cd 함량이 약 150 g/l 이고 전류밀도가 2.5 - 5.0 A/dm² 이고, 상온에서 음극전류효율이 90 %나 된다. (Fig.34)..

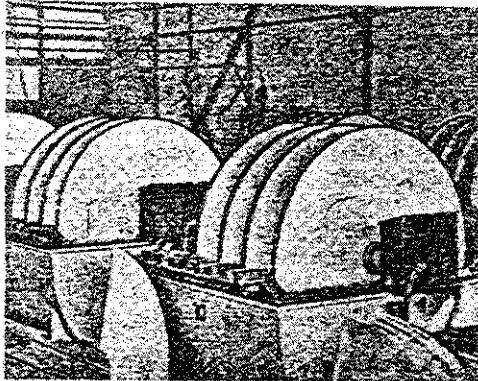


Fig. 34 : 예전의 Magdeburg 의 Zn 제련소에서 Cd 전기분해 욕조 (V. Tafel에 의함).

전해법에 의하여 Ag를 회수하기 위하여 여러 가지 전지가 제안되었다. 그 전지 속에 판상의 음극이 수직의 회전축을 중심으로 돌아간다⁽¹⁵⁰⁾ 회전운동 이외에 음극 주변의 전해액 교환이 용액을 바깥 피막으로부터 전극사이 구역으로 뿌리게 함으로서 강렬하게 될 수 있다 (Fig. 35)⁽¹⁵¹⁾. 물질전달을 개선하는 다른 가능성으로서, 음극판을 서로 비스듬히 회전축에 고정하게 하여 양극에 대하여 마치 물 뿌리는 판과 같이 움직이게 하는 것이다.⁽¹⁵²⁾ 이와 같은 배열은 전극 사이 간격이 평행으로 놓여있는 음극보다 넓어야 한다.

여러개의 판상의 양극과 음극이 1 mm보다 작은 간격으로 번갈아 아래 위로 층을 이루고 있고 전해액이 중앙 구멍을 통하여 들어올 수 있고, 전극사이 구역을 통하여 법선 방향으로 밖으로 나올 수 있으면 한개의 모세관 분열전지⁽¹⁵³⁾라 할 수 있다. 이 전지는 산화환원 반응에 적합하고, 이 반응에서 고상의 전해 물질이 나타나지 않는다. 순수한 층류 (laminar flow) 양극 역반응에 의하여 영향을 받을 수 있는 음극과정이 모세관 분열 전지

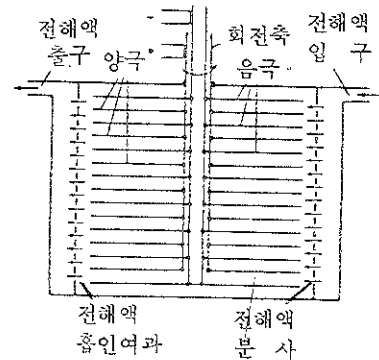


Fig. 35 : 판상의 전극에 의한 전지 (개략도).

에서 역시 membrane 막 없이 방해받지 않고 실행될 수 있다.⁽¹⁵⁴⁾ 펌프식 전지가 모세관 분열 전지와 근본적으로 구별되는 것은 양극이나 음극이 회전하면서 움직이기 때문에 한개의 펌프효과가 나타난다는 것이다.⁽¹⁵⁵⁾ 이와 같은 전지는 금속을 분말 형태로 석출시키는데 역시 적합하다.

회전하는 판상의 전극은 층류에서 전극 표면에 균일한 수력학적인 경계층이 형성함을 보여주고, 확산층 두께가 일정하다^(156,157). 따라서 물질전달이 전기화학적 과정에 미치는 영향을 조사할 때 이런 형태의 전극이 유리하게 이용된다. 그렇기 때문에 판상의 전극이 공업적으로 뿐만 아니라 전기분해에서 물질전달을 연구하는데 중요한 의미를 갖는다.

57. 테이프 모양의 전극에 의한 전지

테이프와 금속줄을 연속적으로 도금시키기 위하여 사용되는 전해전지에서는 도금공작물이 수평과 수직으로 나가면서 감기게 된다⁽¹⁵⁸⁾. 그로부터 설비의 길이가 달라질 수 있다. 금속침전물이 가능한 높은 전류밀도에서 석출되어야 하므로 전해액 운동이 대단히 중요한 의미를 갖는다^(160,161). 테이프 내지 금속줄이 10 m/s 까지 속도로 움직이고, 일부 높은 금속 함량을 가진 전해액을 음극에 강제적으로 흘려줌으로써 전류밀도가 100 A/dm² 와 그 이상이 되게 할 수 있다 (Fig.36).

연속적으로 도금할 때 테이프나 금속선을 중성선 (neutral wire)으로써 전해를 위한 정화 욕

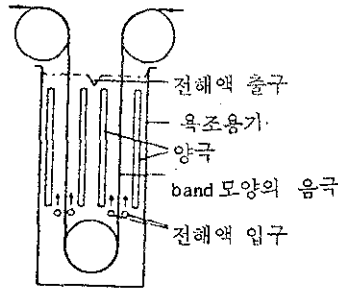


Fig. 36 : 수직으로 달리는 테이프 모양의 도금공작물을 위한 전해전지 (개략도).

조에 연결한다. 전해법에 의하여 테이프 일면만 또는 양면 모두에 금속이 석출하게 된다. 테이프 양쪽 모두가 서로 분리된 전류계통을 사용하기 때문에 도금층 두께를 정확하게 조절할 수 있다.

금속을 재회수할 때 끝이 없는 테이프를 음극으로 사용하면 조업을 중지시키지 않고 석출된 금속을 전해전지로부터 분리하는게 가능하다. 부식욕조⁽¹⁶²⁾로부터 탈동하기 위한 설비는 한개의 전해전지로 구성되어 있다. 이 전지에는 $20 A/dm^2$ 의 전류밀도에서 Ti 이나 스테인레스강으로 되어있는 5m 길이와 0.5m 폭의 테이프 위에 구리가 음극적으로 느슨하게 석출된다. 테이프는 2m/h의 상대속도로 느리게 돌아간다. 전해전지 뒤에 세척욕조가 연결되어 있고 세척이 끝나면 구리 침전물을 테이프 음극으로부터 벗기어 내어 제거시킨다.

특히 고정성용액으로부터 금속을 재회수하기 위하여 개발된 전해전지⁽¹⁶³⁾에는 전극으로써 수평의 축을 중심으로 회전하는 한개의 금속으로 된 원통과 원통 주위의 대부분을 둘러싸고 있는 한개의 유연한 금속의 테이프가 들어있다. 금속함유의 용액이 두 전극 사이에 주어지고 전극 사이는 1mm보다 적은 간격이다. 회전속도가 1.5 m/s까지이고 용액에서 Ag 함량이 1-10 g/l 이고 전압이 1.5-2.0V 일때 전류밀도는 약 $0.3 A/dm^2$ 에 달한다. 전극은 선택적으로 양극과 음극에 연결될 수 있다.

58. 보다 넓은 음극 표면적을 갖는 전지

경제적 대류에서 전해액 운동을 위한 에너지 소

비가 전극사이의 간격이 좁아짐에 따라 감소하기 때문에 N. Ibl과 P.M. Robertson은 전극으로서 금속박막을 사용하였으며, 인조직물을 그 사이에 끼워 한개의 코일로 감아 넣었다⁽¹⁴⁰⁾. 이와 같은 Swiss 코일식 전지 (Fig. 37)라고 표시되는 전해장치에서 인조직물이 비단 절연체로만 작용하는게 아니라 전극사이 구역에서 전해액의 난류를 높이는 효과를 가지고 있다.

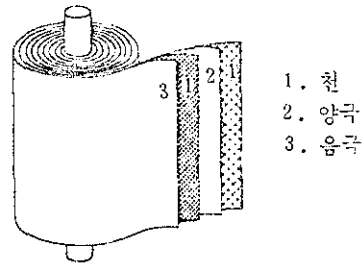


Fig. 37 : Swiss 코일식 전지 (개략도)

전극 사이 간격이 좁기 때문에 Swiss코일식 전지방법을 두꺼운 금속석출물을 석출시키는데 적합하지 않고, Cu와 같은 금속을 회색한 용액으로부터 경제적으로 석출시킬 수 있으며, Polumkehr에 의하면 작은 전해액 부피에서는 전해법에 의하여 도로 녹이는데 여기서 쉽게 인자 100정도로 농축시킬 수 있다. 최적 계산에 의하면 이와 같은 형태의 전지를 이용하여 금속 재회수를 하면 전해액을 운동시키는데 에너지 비용이 몹시 낮기 때문에 회전식 전지를⁽¹⁴⁰⁾ 사용하는 것보다 훨씬 경제적이다 볼 수 있다.

Swiss 코일식 전지 형태를 수정한 것이 Du Pont에서 개발한 ESE 형태 (extended surface electrolysis)가 되는데 100 ppm까지 금속이온을 포함하고 있는 폐수를 처리하는데 사용된다. 이 전지의 음극은 그물 모양의 금속형태 (metal mesh)로 스테인레스강으로 되어있고 다음에 기공이 많은 분리용 삽입물, 양극으로서 체 (sieve) 형태의 물질과 절연체가 차례로 놓여있다. 이렇게 차례차례 놓여있는 층이 소위 한개의 "jelly roll"로 감아 붙이고 한개의 판으로 들어가게 한다⁽¹⁶⁴⁾.

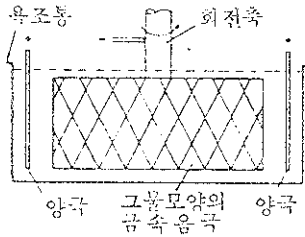


Fig. 38 : 회전식 그물모양의 금속(metal mesh) 음극에 의한 전해전지

큰 전극표면을 좁은 공간으로 넣기 위하여 수많은, 편평한 전극을 한개의 여러점의 판자전지로 한데 모을 수 있다. 이 여러점의 판자전지는 여과압력과 비슷하게 구성되고 있다⁽¹⁶⁵⁾. 거기서 전극은 정련순화전해 및 환원전해 (Fig. 29 참조)에서와 비슷하게 배치되어 있다. 모든 면이 폐쇄된 전지용 사용함으로써 강제적 대류를 위한 보다 유리한 조건을 만들어 주고 있다. 여기서 전극은 납극과 쌍극으로 작용할 수 있다. 전극재료로서 납함금(Pb-base alloy) 또는 그물모양의 금속을 사용하면 전해액을 모든 방향으로 순환시킬 수 있다. 폐쇄된 전극구역에서 전지를 평행하고 계단식으로 작동시킬 수 있다.

이와 같은 판자식 전지의 음극표면적을 다음과 같이 하여 크게 할 수 있다. 즉 투과성 있는 평평한 음극을 탄소섬유로 싸서 이 전극이 확실히 전기적으로 접촉되어 있고 금속을 석출하는데 사용되도록 한다⁽¹⁶⁶⁾.

이미 여러번 언급한 그물모양의 금속(metal mesh)을 여러군데 평행으로 배치⁽¹⁶⁷⁾ 함으로써 역시 음극 표면적을 크게 할 수 있다. 전해액은 그물모양의 금속을 통하여 효과적으로 혼합되어 물질전달을 위한 유리한 조건이 이루어진다. 음극의 비면적이 $0.75 \text{ cm}^2/\text{ml}$ 전지부피이고 시간당 5 배의 전해액 갱신과 35°C 의 온도에서 그와 같은 전지로서 금속 재회수 전해를 시행할 수 있다. PH가 1-2 인 황산 용액이 $100-300 \text{ mg}/\ell$ 의 구리를 함유하고 있다. $1.1 \text{ A}/\text{dm}^2$ 의 전류밀도에서 전류효율이 58%, $11 \text{ A}/\text{dm}^2$ 에서는 효율이 10%로 감소한다.

59. 대류가 잘되고, 보다 넓은 음극 표면적을 갖는 전지

그물모양의 음극을 회전시킴으로써 음극에서의 물질전달을 활발하게 일으킬 수 있다 (Fig. 38). 회전운동의 효과는 여러가지 회전속도에서 음극 전압-전류곡선⁽¹⁶⁸⁾을 보면 알 수 있다. 전해액으로서 알카리성 cyano 철산염 ($M_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 또는 $M_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)을 쓰고, 그물모양의 금속 전극은 6.35 cm 길이와 5.08 cm 높이를 갖는다 (Fig. 39). 이와같은 전지에서 그물모양 금속으로 되어있는 음극을 여러군데 배치시킬 수 있다.

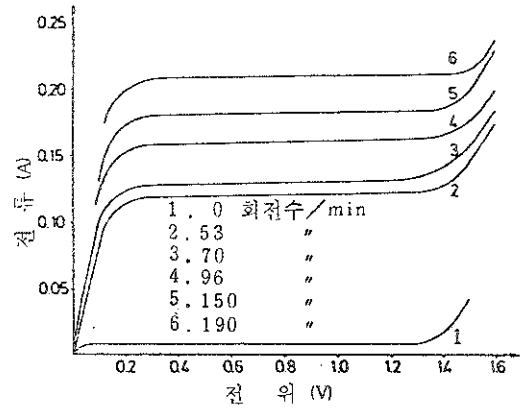


Fig. 39 : 그물모양의 금속 음극의 회전속도가 음극전압이 일정할 때의 전류에 미치는 영향⁽¹⁶⁸⁾

금속 재회수를 위한 전해전지에서 전극은 판상으로 되어있지 않고 그물모양의 금속으로 만들어지면, 전기적 부도체 입자로 와동(渦動)운동시킴으로써 음극에서의 물질전달⁽¹⁶⁹⁾을 위하여 보다 유리한 조건을 성취할 수 있다. 이와 같은 전지는 세척속조와 함께 연결되고, 세척수의 금속함량을 낮게 유지할 수 있게 함으로써 금속이 비교적 적게 유실될 수 있다. (Fig. 40). 전류밀도가 $0.94 \text{ A}/\text{dm}^2$ 일 때 평균 Cu 함량이 $185 \text{ mg}/\ell$ 의 cyanide 용액으로부터 11%의 전류효율로 석출되고, 음극전류밀도가 $0.67 \text{ A}/\text{dm}^2$ 일 때 평균 Ag 함량이 $146 \text{ mg}/\ell$ 의 cyanide 용액으로부터 Ag는 2.5%의 전류효율로 석출된다.

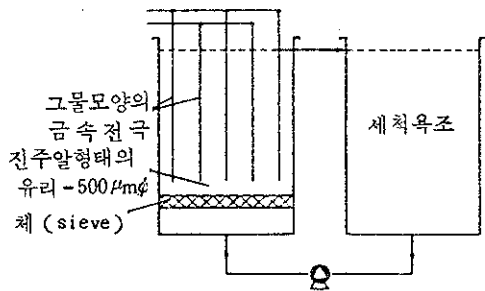


Fig. 40 : 금속 재회수를 위한 Chemelec식 전지 (개략도)

Ag 재회수를 위하여 전해법에 의한 금속석출 방법으로써 전류효율이 비교적 높은 장치가 개발되었다⁽¹⁷⁰⁾. 이 장치는 수직으로 서있는 부동막막대기 모양의 음극으로 둘러싸인 중심에 양극이 놓여있는 원통형 전해전지로 이루어져 있다. 양극과 음극 사이에 회전될 수 있는, 껍질을 벗기는 막대가 놓여 있는데, 이 막대는 Ag 침전물이 두껍게 성장하는 것을 막는 동시에 대류에 의한 물질전달을 개선 해준다. 이 막대는 구륜(駒輪)에 연결되어 있는데, 이 바퀴는 위에서부터 전지로 들어가는 전해액에 의하여 회전된다. Ag가 느슨하게 석출되고, 음극으로부터 막대에 의하여 석출물을 벗겨낼 수 있도록 금속석출은 한계 전류밀도의 영

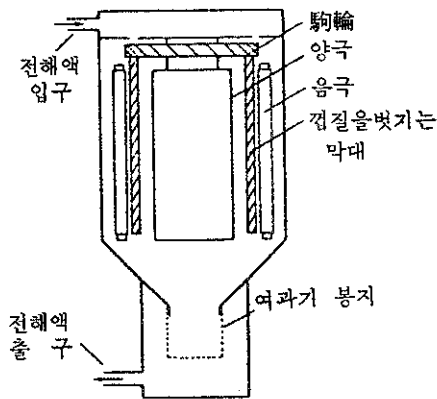


Fig. 41 : 은재회수 장치 (개략도)

역에서 수행된다. 전지 밑바닥에는 여과봉지가 있어서 그것을 통해 용액이 밖으로 나가며, 이 봉지가 석출된 Ag을 도로 받는다(Fig. 41). 이 장치에서 전류밀도가 4 A/dm²일 때 cyanide 용액의 Ag 함량이 3.0에서 0.1 g/l로 떨어지면 음극 전류 효율이 약 74%가 된다⁽¹⁷⁰⁾.

60. 분리된 전극구역을 갖는 전지

전극 사이에 투과선택적인 membrane 막이 들어 있는 전해 전지의 구조와 작업방법을 본고에서 이미 설명하였다. 양극과 음극을 서로 분리하기 위하여 이온선택적인 membrane 막이 필요없으며 분리 방식으로써 반투과막의 diaphragm막만 있으면 된다. 이것에 대한 재료선택은 요구되는 투과정도, 화학적, 기계적, 열적인 부담에 따라 결정된다. Diaphragm 막은 요업재료, 석면, 자연섬유와 인조섬유로 된 직물 또는 이들 물질의 혼합체로부터 만들어진다^(172,173).

Diaphragm 막의 분리효과는 다음에 의하여 유지된다. 즉 전극 사이에 있는 전해액의 흐르는 방향을 수위 차이에 의하여 결정한다. 예를 들면 diaphragm 케이스⁽¹⁷⁴⁾로 되어있는 도금 용기와 Cu가 많이 들어가 있는 Ni 양극을 써서 음극적으로 전해 Ni 을 석출시키는(Fig. 42) Hybinette식 공정⁽¹⁷¹⁾의 전해법에 의한 Ni 제조를 들 수 있다.

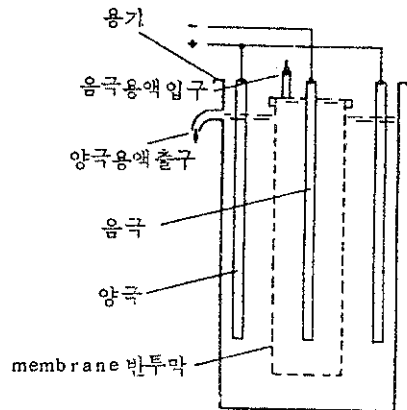


Fig. 42 : R. Kammel⁽¹⁷¹⁾에 의한 Hybinette 식 전지 (개략도).

Cr(III) 이온을 chrome 산으로 재산화시키기 위하여 역시 투과선택적인 membrane 막 대신에 요업세 diaphragm 막을 사용할 수 있다.⁽¹⁷⁶⁾ ABS 산세용액 중에 Cr(III) 이온함량이 이렇게 하여 20 - 30 g/l가 되면, 재산화 할 때 PbO₂ 양극에서 전류효율이 약 60%에 도달한다.

61. 쌍극자 전극을 갖는 전지

쌍극자 전극의 사용(예를 들면 복잡한 형태의 공작물을 도금할 때 금속분포를 개선하는데 사용된다)은 이미 오래 전부터 알려져 있다⁽¹⁷⁶⁾. 연속적으로 조업되는 레이프와 금속선을 도금하는 공정에서 탈지할 때 역시 도금 공작물을, 중성선(neutral wire)으로 사용함으로써 한개의 쌍극자 전극을 나타낼 수 있다.

따로 떨어져 있는 적절 야금된 구리 양극과 음극판 대신에 구리 정련 전기분해에서(Fig. 43) 쌍극자 전극을 사용하는 문제는 오늘날 많이 토론되고 있다. 물론 쌍극자 전극을 직렬로 연결하는 문제는 이미 80년 이상 알려져 있다. 이와 같은 전극배치에서 전지의 정면에 놓여있는 전극이 전기적 접속을 필요로 하므로 비록 간단한 제조양식에도 불구하고 절지 부피에 대하여 전극의 면적이 넓어야 한다.

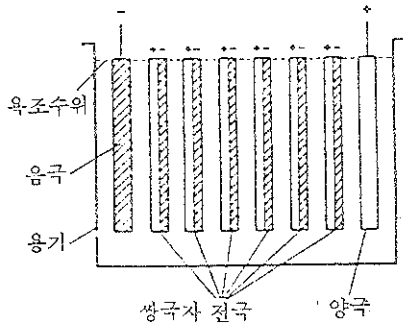


Fig. 43 : 쌍극자 전극을 갖는 열려있는 전지.

따라서 쌍극자 전극을 수소전기분해, 염소 알카리 전기분해, 차아 염소산 제조와 염소산염 제조에도 사용한다⁽¹⁷⁷⁾. 기체의 반응물질이 나타나는 전기

화학적 과정에서 열려있는 전지 대신에 닫혀있는 전기분해 용기가 사용된다. 이 용기는 일부는 여과압력기와 비슷하게, 일부는 종모양을 나타낸다.

만약에 입자가 순수한 전자전도를 나타내지 않으면, Fig. 43에 수직으로 절연된 금속판으로 나타낸 쌍극자 전극은 입자퇴적층에 의하여 대체될 수 있다. 왜냐하면 만약에 입자가 전자 전도를 나타내면 전지는 단락(short circuit) 되기 때문이다. 금속처럼 전도되는 입자를 전기적으로 절연되는 입자와 뒤섞어서 입자퇴적층으로 사용하면(Fig. 44) 양극과 음극사이 여러개의 쌍극자 전극과 따라서 전극의 아주 큰 비표면적을 얻게 된다.

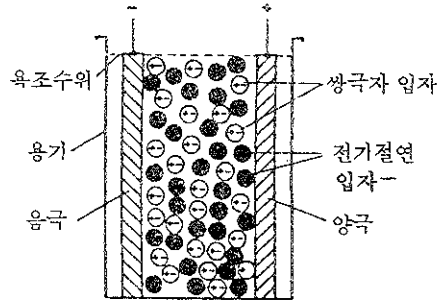


Fig. 44 : 쌍극자 고상전극을 갖는 전해전지(개략도).

전기를 통하는 입자를 역시 원통형으로 만들고, 그 피막면에 절연되는 겹질로 둘러싸게 한다⁽¹⁷⁸⁾. 그 정면이 쌍극자 전극으로 작용하는 그와 같은 더미 몸체는 역시 절연 입자를 첨가하지 않고 Fig. 45에 암시한 것 같이 입자 퇴적층으로 사용된다.

전원에 연결된 전극은 역시 diaphragm 막으로 둘러싸여 있으며 전해액으로서 세척수를 사용할 수 있다. 세척수는 예를 들면 세척 용기와 쌍극자의 전해전지 사이에 회전되게 되어 있다. Cyanide 나 아초산염을 해독해야 하면 세척수에 식염을 첨가하고, chromate 환원을 위하여 Fe sulfate를 보조약으로 사용한다⁽¹⁷⁹⁾. 쌍극자 입자 전극을 갖는 전지는 역시 원통형 용기로 되어 있으며 그 정면에 구멍이 나 있어서 전해액이 용기를 두루 흐르게 할 수 있다. 정면 안에 전류를 흘러 들어 오게 하기 위하여 천공의 전극이 놓여 있으며 그

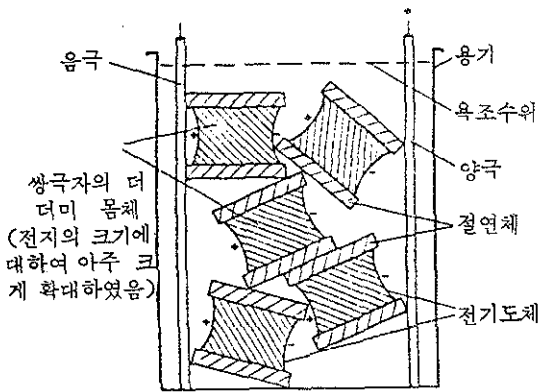


Fig. 45 : 전기화학적 과정에서 쓰이는 도체와 그 옆을 둘러싼 절연체로 이루어져 있는 쌍극자의 더미 몸체

사이에 쌍극자 전극이 놓여 있다. 이 전극은 전지 안에서 절연 입자 사이에 질서없이 분포되어 있고 또한 정면 벽에 평행하게 층으로 번갈아가면서 배치되어 있다 (180).

쌍극자 전극으로 쓰이는 입자는 중간구역에 있는 전해액 보다 높은 전기 전도도를 나타내야 한다. 왜냐 하면 그렇지 않으면 중간도체로서 효과가 나타나지 않으며 입자들이 쌍극자가 되지 않는다. 수용액의 전기전도가 전자 전도체의 전기 전도보다 훨씬 낮기 때문에 흑연과 Fe_3O_4 와 같은 비교적 전기가 나쁘게 통하는 물질을 쌍극자 전극으로 이용할 수 있다 (181).

전지 전압을 내리게 하기 위하여, 직류원에 연결된 전극을 여러번 번갈아 가면서 쌍극자 전극으로 되어있는 더미 안에 놓여지게 된다. 그래서 쌍극자 입자가 들어있는 전장의 길이가 짧아지게 된다. 이와 같은 조처에 의하여 전지 내에 보다 균일한 전류 분포가 이루어진다.

폐수처리에 사용되는 또 다른 전지는 축방향으로 역전극이 놓여있는 원통형 전극으로 구성되어 있다. 두개의 전극 사이에 흑연입자가 쌍극자 전극으로서 놓여있다. 전지는 보다 밑에 있는 정면으로부터 축방향으로 위로 폐수에 의하여 두루 흘러가게 된다 (182). 이와 같은 전지에서 처리된 폐수는 밖으로 내보내어지던지 또는 공장으로 돌려

보내게 된다. 왜냐하면 순화정도가 아주 높기 때문이다 (183). 35 ppm Cu와 34 ppm cyanide를 포함하고 있는 폐수가 $1 m^3/h$ 의 속도로 들어올 때, 나갈 때에는 Cu는 검출될 수 없고, cyanide 함량이 0.23 ppm 정도 될 것이다.

쌍극자 전극을 관개용기(trickle tower reactor)의 형태로 또한 사용할 수 있다. 왜냐 하면 얇은 전해액막 안에서 예를 들면 흑연으로 되어있는 Raschig 고리에, 충분히 높은 전압강하가 일어나서 전체 용기를 따라서 여러개의 쌍극자 전극이 놓여있기 때문이다. 어떤 정의된 기체분위기에서 전기화학적 반응이 일어난다면 (184) 전기화학적 관개용기는 특별한 장점을 나타낸다.

62. 고상층 전극을 갖는 전지

사용되는 전해 전류가 전극표면적에 비례한다는 것은 다른 문헌에서 이미 설명되어 있다. 입자층이 특별히 큰 표면적을 갖는 한개의 전극을 나타내므로, 이와 같은 전극을 갖는 전지는 공업적으로 매우 의미가 있으며 이미 여러 차례 연구의 대상이 되었다 (185-188). 이와 같은 관계에서 보면 입자층을 한개의 전극이라 볼 수 있다. 이 전극은 전기가 잘 통하는 입자로 구성되어 있으며 입자들이 직접 접촉이 되어 있기 때문에 입자가 쌍극자로 나타나지 않고 전위차가 실제로 일정하게 된다. 이와 같은 입자층을 고상층이라 표시한다. 단, 입자가 상대적으로 서로 움직이지 않는다고 생각한다.

고상층 전극이 원칙적으로 역시 도금기술에 사용될 것이다. 도금체(sieve) 위에 놓여있는 작은 공작물이 바로 고상층 음극을 나타낸다. 단 그 공작물이 바로 뒤흔들리지 않는다고 생각한다. 금속 입자로 채워진 광주리 모양의 양극을 고상층 양극이라 표시한다. 고상층 전극을 갖는 전지에서 도금공장의 폐수를 전해법에 의하여 처리할 때 전극사이 구역이 용액에 의하여 강렬하게 두루 흐르게 하는 것은 대단히 중요한 일이다.

고상층 전극을 갖는 전지를 여러가지 모양으로 만들 수 있다. 가장 간단한 경우로써 용기의 밑 바닥에 입자퇴적층이 놓여있는 그와 같은 용기로 구성되어 있다. 입자 퇴적층은 그의 밑면에 전기적으로 접촉되어 있고, 퇴적층 위에는 역전극

이 놓여있다. 이 경우 용액의 흐르는 방향이 전극 사이에 수직으로 되어있다. 전기 분해될 용액은 고상층 전극을 수직과 수평으로 흘러 지나간다. 역전극 역시 입자로 구성되어 있는데, 액체투과성이 있고 두개의 층상 전극을 전기적으로 분리하는 효과가 역시 역전극에 요구된다.

예를 들면 체(sieve), diaphragm 또는 투과선택적인 membrane 막으로써 그와 같은 분리를 한다면, 전지에 있는 전극을 역시 서로 옆으로 배치시켜서 전극 사이에 수평으로 액체를 흐르게 한다.

고상층 전극을 갖는 전지를 Fig. 46에 표시된 것과 같이 역시 원통형으로 만들 수 있다. 2.3mm 직경을 갖는 납알맹이로 되어있는 이와 같은 고상층 음극에 예를 들면 수 ppm의 Cu 또는 Ag를 포함하는 용액이 10분간 전지안에 체재한다면 거의 탈금속이 될 수 있다(186).

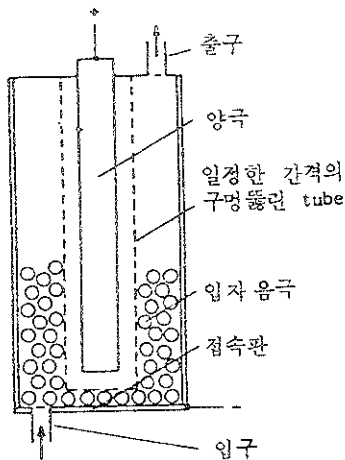


Fig. 46 : 정지상태의 입자 음극을 갖는 전해 전지 (개략도)

고상층 전극의 크기를 정할 때 퇴적층의 길이와 폭 이외에도 무엇보다도 높이가 중요한 의미를 갖는다(186). 왜냐 하면 다량 도금에서 역시 알려진 바와 같이 액체의 흐름이 고상층 전극 깊숙이 임의대로 들어갈 수 없기 때문이다. 도금욕조의 분산능(throwing power)와 유사하게 유효한 퇴적층 높이는 분극변수(polarization parameter)(185)와 일정한 비율을 갖는다. 분산능이란 C.

Wagner에 의하여 정의된 용액의 비전기 전도도와 전극 전압-전류 곡선에서의 기울기의 곱인 소위 분극변수(polarization parameter)와 서로 상관관계를 갖는다. 그래서 전류밀도는 입자 퇴적층의 표면으로부터 안으로 들어갈수록 감소된다. 전기화학적으로 반응이 되는 이온의 농도가 작고 용액의 전기 전도도가 크게 되면, 유효한 층의 높이가 증가하므로 항상 특별히 주어진 조건에 따라서 고상층 전극의 크기가 결정될 수 있다. 층의 높이가 원칙적으로 10cm 보다 작은 영역에 있게 된다. 이런 생각을 고려하고, 100 ppm의 Ag를 포함하는 용액이 50 l/h의 속도로 흐르는, 탈을 위하여 내어놓은 고상층 전지는 한개의 입자 음극을 포함하고 있다. 이 입자층의 높이는 흐르는 단면적이 일정할때 전지 안에서 은의 함량이 감소함에 따라 항상 증가한다(Fig. 47)(189). 이와 같이 일정한 층높이를 갖는 고상층 음극과 비교하여 공간-시간-전류효율이 분명히 개선되었다.

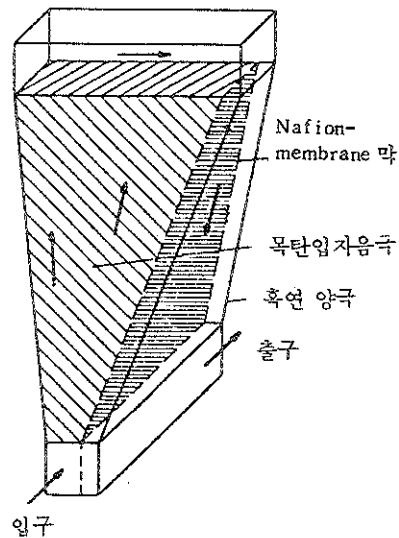


Fig. 47 : 여러가지 층높이를 갖는 전기화학적 고상층 전지 (G.Kreysa와 E.Heitz에 의함).

전극이 입자로 되어있지 않고 섬유로 되어있는 전해장치 역시 고상층 전지에 속한다. 5-15cm 길이의 얇은 납섬유로 된 3.8cm 직경과 20.3cm 높

이를 갖는 증음극을 사용하면 식염수 용액에 있는 Hg 함량을 3.5 h 이내에 565 ppm에서 2 ppm 까지 하강시킬 수 있다 (191). 정착액으로부터 은을 재회수 할 때 솜털모양의 강철로 된 증음극을 사용한다 (192).

온도 81°-95°C 사이에서 농축된 cyanide 용액을 전해법으로 해독하기 위하여 강철 입자로 되어있는 양극 또는 음극의 고상층을 갖는 전지가 적합한 지에 대하여 또한 연구하였다 (193). 이 연구결과에 의하면 cyanide의 대부분은 이미 전류 없이 분해되어 cyanide 함량이 2.5 mol/l에서 0.004 mol/l로 내려가는데 필요한 에너지 소비가 2.5 kWh/kg 밖에 되지 않는다.

고상층 전지는 역시 금속을 농축시키는 데에도 적합하다. 이것을 위하여 Fig. 48에 표시된 것 같이 회석한 용액을 고상층 음극을 통하여 들어오게 하고 양극 고상층으로 다른 전해액이 흐르게 한다. 음극액/양극액의 부피비율은 예를 들면 100:1이 된다 (186). 음극 입자에 충분히 금속이 석출하게 되면 양극과 음극의 역할이 바뀌어진다. 즉 우선 음극적으로 석출된 금속이 보다 적은 부피의 전해액 속에서 양극적으로 다시 녹는다.

Fig. 48에 표시된 고상층 전극이 투과선택적인 membrane 막에 의하여 분리되는 반면에 Fig. 49에 표시된 회전할 수 있는 고상층 전지는 membrane 막을 필요로 하지 않는다 (186). 들어오는 금속이 부족한 용액이 예를 들면 100:1의 부피비율로 양극과 음극 구역에 분포하게 될 것이다. 비중적으로 무거운 양극용액이 밑으로 흘러나갈 것이다. 고상층 음극에 충분히 금속이 석출하게 되면 전지는 180° 회전하게 되고 미리 탈금속된 양극층에 다시 금속이 석출하게 된다. 이에 대하여 음극적으로 석출된 금속은 다시 녹게된다.

63. 수압에 의하여 움직이는 입자 전극을 갖는 전지

전해액을 밑에서 입자층으로 들어오게 하고 관류량(貫流量)을 천천히 높이면, 결국 입자 전극의 무게에 해당하는 압력 감소가 일어나게 된다. 그 다음에 입자들이 밑바닥으로부터 뚜렷이 떠올라오기 시작하여 퇴적층이 위로 연장된다. 여기

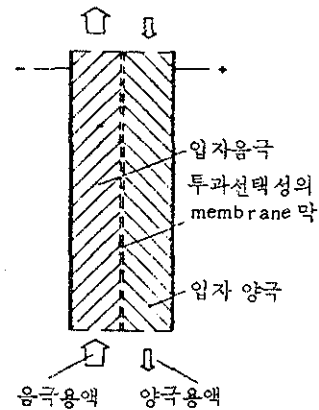


Fig. 48 : 용액을 농축하기 위하여 고안된 투과선택성의 membrane 막을 갖는 전기화학적 고상층 전지 (개략도).

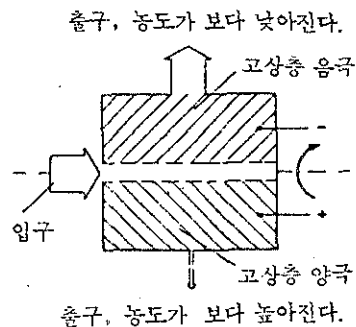


Fig. 49 : 용액을 농축하기 위하여 고안된 membrane 이 없는 전기화학적 고상층 전지 (개략도).

서 입자들이 서로 상대적으로 운동하게 되고, 규칙없는 중간지역에 서로 접촉하게 된다. 관류량이 좀 더 높아지면, 소위 거품이 일어나는 층이 생기는데 예를 들면 층의 전기저항이 높아지는 것으로 이층을 인식할 수 있다.

고상층과는 반대로 와동(渦動)층 전극은 층의 크기가 그렇지 않은 한 근본적으로 보다 균일한 전류밀도 분포를 보인다. 따라서 이런 형태의 전지를 사용할 때 특히 높은 공간-시간-전류효율을 이룩할 수 있다. 지난 10년 동안에 와동

층 전극*의 이용 가능성에 대하여 많은 연구가 이루어졌다. 이런 형태의 전극에서는 불전 전달을 위하여 특히 유리한 조건이 조성되므로 비교적 희석된 용액에서도 높은 전류밀도를 이용할 수 있고 동시에 좋은 전류효율을 얻을 수 있다.

와동층(渦動層) 전지는 고상층 전극을 갖는 전지와 아주 비슷하게 구성되어 있다. Fig. 50 에 표시된 것과 같이 원통형의 전지에는 와동층 음극과 딱딱한 양극이 들어있는데, 이 두개의 전극 사이에 관모양의 diaphragm 막이 놓여 있는데 이 막은 와동층과 경계하고 있다. 이와 같은 전지를

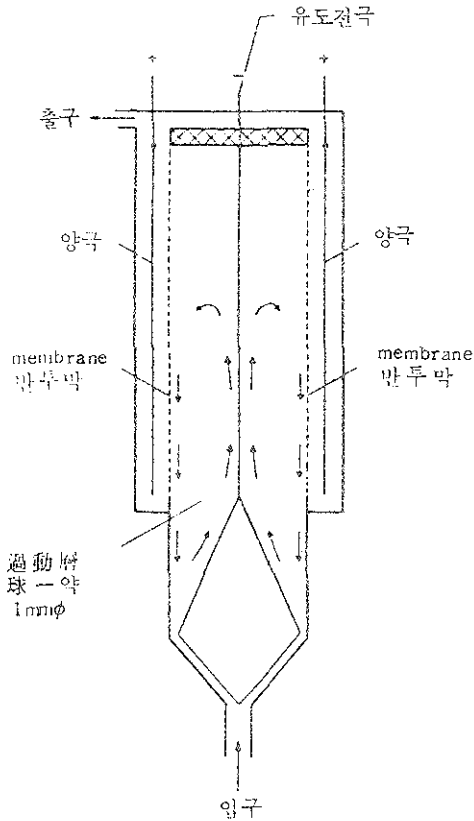


Fig. 50 : Diaphragm 막에 의하여 수직의 층정체를 이루는 전기화학적 와동층(渦動層) 전지 (개략도).

* “와동층” 대신에 흔히 문헌에서는 다음과 같은 용어를 사용한다: “흐르는 층(fluidized bed), 입자층(particulate electrode), 움직이는 층(agitated bed) 과 현탁액 전극(suspension electrode)”.

사용하면 금속이 부족한 용액으로부터 딱딱한 음극을 사용했을때⁽¹⁹⁴⁾보다 근본적으로 높은 전류 효율과 보다 낮은 금속 잔여량까지 금속을 석출시킬 수 있다(Fig. 51).

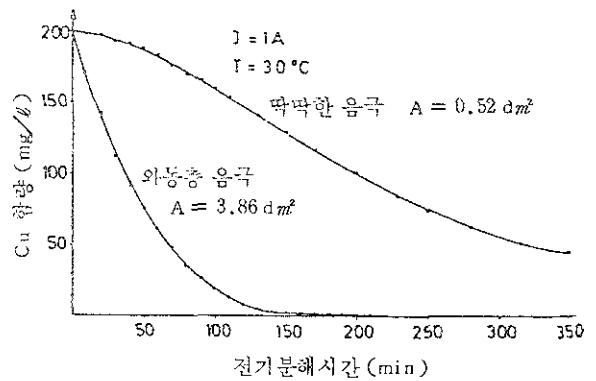


Fig. 51 : 같은 전지 전류에서 와동층(渦動層) 음극과 관상의(딱딱한)음극에서의 Cu 석출에 대한 농도-시간 곡선.

Cu 함유의 용액이 특히 가깝 와동층 전극의 성질을 연구하는데 사용된다⁽¹⁹⁴⁻¹⁹⁹⁾. 여기서 실험조건에 따라 Cu의 잔여함량이 1 mg/l 이하까지 내려갈 수 있는 것을 알아내었다. 용액 중의 Cu 함량이 약 1 g/l 이하로 내려가면 금속을 석출시키는데 에너지 비용이 높아진다. 음극 전류밀도가 높게 되면 필수부 그리고 Cu 석출을 되도록 완전하게 하려면 할수록 그에 따라 에너지 비용은 더욱더 급격하게 증가한다.

와동층 음극을 사용하여 희석된 용액으로부터 Ni을 석출시키는 경우에 대하여서도 연구가 되었다⁽²⁰⁰⁾. Ni을 1 ppm 이하의 낮은 잔여함량까지 석출시킬 수 있고 용액 중의 Ni 농도가 낮아지면 전류효율이 떨어지는데, 봉산 함량이 전류 효율에 특별히 영향이 미치는 것으로 알려져 있다.

Fig. 52의 직선적인 농도-시간 곡선에서 알 수 있듯이 와동층 음극을 쓰면 은 함유용액은 넓은 농도 범위에서 거의 이론적인 전류 효율로써 탈은 될 수 있다. 이때 Ag의 잔여함량을 1 mg/l 이하로 내려가게 할 수 있다.

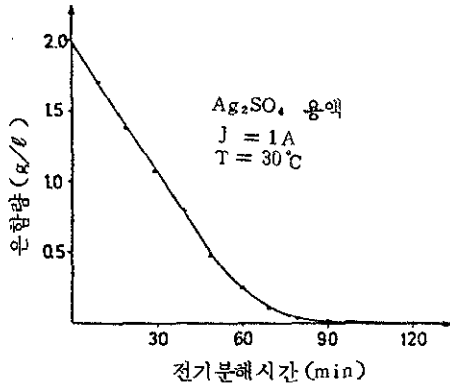


Fig. 5.2 : 와동층(渦動層)음극에서 Ag 석출에 대한 농도-시간 곡선

와동층 전극을 갖는 전기화학적 전지의 여러가지 사용 가능성과 설비적 형태에 대하여 특허문헌에 아주 넓게 개요되어 있다. 이미 1967년 기술된 전지는 관으로 이루어져 있는데 이 관 속에 원통형의 diaphragm 이 들어있고, 그 직경이 관의 내부 벽에서 벽까지 거리(관의 내부직경)의 약 1/2 에 해당한다(201). 관이 수직으로 세워져 있고 밑부분의 정면에 관과 diaphragm 막이 기공이 많은 근저관에 의하여 차단되어 있다. Diaphragm 막의 내부에는 음극층으로 사용되는 금속입자가 들어있고 diaphragm 막과 관의 내부 벽 사이에 입자 양극이 배치되어 있다. 입자들이 와동될 수 있도록 용액이 밑에서부터 기저판을 통하여 전지로 들어와서 위에서 전지로부터 밖으로 나간다. 이렇게 하여 와동층 양극에 의하여 고리 모양으로 둘러싸인 와동층 음극이 생기게 된다.

전기를 통하는 입자를 바닥에 구멍이 뚫린 한개의 용기에 채우고 그 용기 바닥을 통하여 용액이 용기 안으로 펌프되게 함으로서 와동층이 쉽게 형성된다. 역전극은 예를 들면 membrane 막으로 둘러 감겨있는 흑연막대로 되어 있으며, 위로부터 와동층 음극으로 담겨져 있다(202).

전해 용액이 매우 강하게 위로 흘러갈 때 와동층이 생기지 않고, 도리어 입자가 결국 최종적으로 위에서 전지로부터 밖으로 나오기까지 입자간 간격이 항상 커지게 되므로, 와동층을 위에서 체(sieve)에 의하여 공간적으로 나누는게 유리한 것

이다. 동시에 흐르는 것을 막동시킨다면 고상층과 와동층 사이에 연속적으로 이전이 이루어지며, 전지를 뚫고 흐르는 양이 증가함에 따라 전지전류가 감소하지 않고, 도리어 거의 일정한 값을 유지하게 된다(203) 와동층의 층저항에 관한 연구에 의하면 와동층의 크기가 약 20% 증가하면 층저항이 10배 가량 증가하게 된다(204).

와동층 전극을 공업적으로 현장에서 이용해도 될 만큼 여러가지 현저한 장점에도 불구하고, 반공장적 크기로 전지전류를 1000 A 까지 여러번 시험해 보았지만 이런 형태의 전극을 대공업적으로 이용하는 것에 방해가 될만한 여러가지 난점이 생기게 되었다.

입자 위에 금속이 석출하게 되므로 입자의 크기와 무게가 증가하게 되고 따라서 전해액의 흐름이 일정하게 주어질 때 용액의 동력학이 달라지게 된다. 이 외에도 층입자 분포가 달라진다. 왜냐하면 전기분해가 되는 동안에 싹모양의 결정과 수지상정이 입자로 부터 빠져 층의 입자수가 증가하게 되기 때문이다. 음극에 전류를 끌어들이게 하기 위한 도선 전극 위에 쉽게 수지상정의 금속이 석출, 성장하게 되는데 이 금속은 원래 입자 위에 석출하도록 되어있는 것이다. Diaphragm 막에 전압강하가 일어나는데, 입자의 미세한 마모성과 관련하여 이 전압강하의 결과, 될 수 있는 한 통과할 수 있는 이런 분리막에 금속이 석출하게 되고, 그것으로 인해 전류의 단락이 일어날 수 있다(196).

그러나 와동층 전극을 갖는 전기화학적 전지의 개발은 공업적으로 중요한 의미를 갖는다. 왜냐하면 이런 형태의 전지의 응용 가능성은 비교적 낮은 농축된 용액에서 금속을 석출시키는 것에 제한을 두는 것이 결코 아니기 때문이다. 높은 공간-시간-전류 효율 때문에 이 공정은 전기화학적 방법에 의하여 수행될 수 있는 한(205) 모든 산화 환원 반응을 위하여 고려되어야 한다.

64. 기계적으로 움직이는 입자전극을 갖는 전지 및 결론

와동층 전지에서 입자 전극의 동력학은 Goodrich(206)의 제안에 따라 다음 인자에 의하여

결정적으로 영향을 받는다. 즉 전지를 수직에 대하여 비스듬이 세움으로서 (Fig. 53), 수직으로 세울 때 입자가 비교적 같은 모양의 운동을 하는 것과는 반대로 순환이 일어나게 되고, 이때 입자가 전극 구역의 옆에 느슨하게 놓이여 위쪽으로 와동되고 그 다음에 반대편 옆쪽에 퇴적층 전극 모양으로 밑으로 미끌어지게 된다. 이

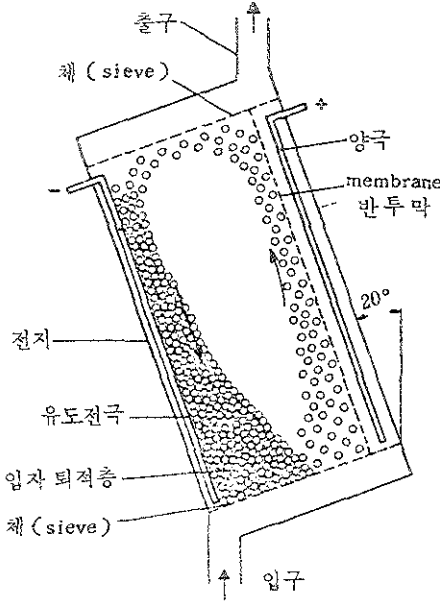


Fig. 53 : 비스듬이 세워진 와동층 전지에서 순환되는 입자의 운동.

와 같이하여 도선 전극이 바람직하지 않은 금속 석출을 효과적으로 차폐시킬 수 있다. 이와 같은 종류의 전지는 산성용액으로 부터 Zn 을 음극적으로 석출하는데 역시 적합하다.

전해 전지로써 입자가 들어있는 유체선풍기 (hydrocyclone) 나 원심기를 사용하면, 점선방향으로 전해액을 들었을 때 피막면에 놓여있고 도선 전극으로 사용되는 일종의 진양(振盪) 전극을 얻게 된다(186). Cyclone 의 원추형이 전해액의 흐름은 속도에 잘 맞는지 또는 원심기의 회전수가 잘 맞는지 할 때 Fig. 53에 표시한 바와 같이 입자층이 생기게 된다. 이 입자층은 도선 전극을 따라서 밑으로 미끌어지는 진양(振盪) 전극과 비슷하게 된다. 역전극은 cyclone 내지 원심기식 전지에서 축방향으로 배치하게 된다.

와동층 전지의 입자전극이 단지 양극적으로 형성된 산소에 의하여 운동이 되는 와동층 전지에 대하여서도 역시 연구가 되었다(207) 여기서 산소수송은 층의 높이와는 전혀 관계 없고 입자의 크기에 의하여 거의 결정된다. 이와 같은 전지는 실제 사용하는 데 거의 고려될 수 없다.

Fig. 22에서 알 수 있듯이 물질전달은 진동에 의하여 역시 가속될 수 있다. 입자전극이 전해질의 진동식 전지에 놓여 있고, 예를 들면 3 Hz, 12.5 mm 수평으로 그리고 24 Hz, 0.5 mm 수직으로 움직일 때 입자가 함께 뭉쳐서 덩어리가 되지 않고 기저판에 균일하게 분포되어 있다(208)

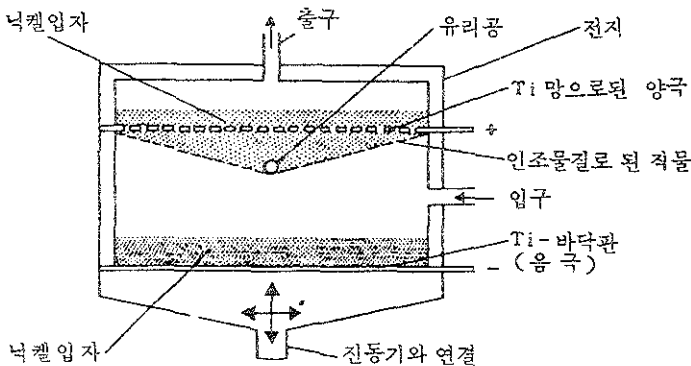


Fig. 54 : 입자 전극을 갖는 전해질의 진동식 전지.

Ni 함량이 40 g/l의 전해액에서 Ni이 25 A/dm²의 전류밀도로써 0.15 - 0.85 mm 직경을 갖는 입자 위에 음극적으로 석출하게 된다. 동시에 전류 효율이 96 - 98%가 되며 이와 같은 진동식 전지는 Fig. 54에 나타나 있다.

진동운동은 전해 용액에 대하여 입자의 강력한 상대적 운동을 유도하는게 아니다. 입자가 서로 비벼대며 마찰을 일으키게 한다. 그렇게 함으로써 음극 표면에 금속 이온이 부족한 확산층이 효과적으로 갱신될 수 있다. 이것은 이미 N ET-II - 공정에서 알려진 바와 같다 (209).

기계적으로 움직이는 입자전극을 갖는 전해질의 전지는 지난 10년 동안에 여러가지 연구 대상이 되었다. 이와 같은 종류의 전지는 여러가지 모양으로 만들어질 수 있다. 가장 간단한 경우로써 교반기가 어떤 용기에 잠겨있고, 그 교반기는 전지 밑바닥에 놓여있는 입자 퇴적층을 움직이게 한다. 입자의 위에는 역전극이 놓여있게 되어있다. 두 전극 사이에 diaphragm 막이 설치되어 있으면, 양극용액과 음극용액이 따로 들어가고 나가게 된다. 음극용액과 함께 음극 영역에 미립의 결정화체를 주입시킨다. 주로 그 물의 음극 위부분에 결정화체 표면에 금속이 석출하게 된다. 입자크기가 커지면 입자는 주로 음극구획의 밑에있는 영역에서 움직이고 저거서 입자를 밖으로 빠지게 한다. (Fig. 55) (210).

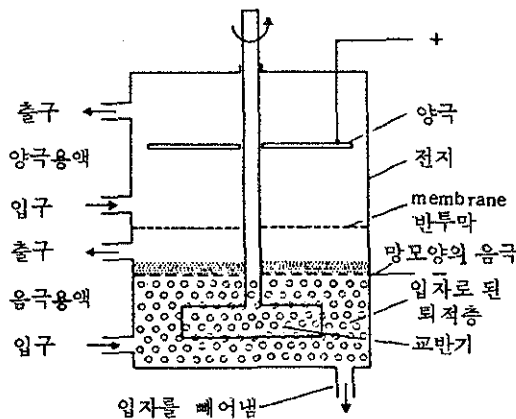


Fig. 55 : 분리된 양극과 음극 구역을 갖는 전해질 교반식 전지.

수평으로 놓여있는 양극 대신에 입자 음극 윗 부분에 역시 원통 형의 양극을 설치할 수 있고 음극으로 전류를 보내는 선으로써 전지 바닥을 사용할 수 있다 (211). 입자전극은 양극으로써 그 역할을 수행할 수 있으며 음극 입자층 위에서 기계적으로 고정되어 있든지 또는 도체의 입자로 구성되어 전해액 표면에 떠있든지 하게 된다. (212). 개개의 교반기 대신에 여러개의 교반장치를 전지에 잠기게 하고 동시에 음극의 도선으로 사용된다 (212).

최근래의 연구 에서는 (213) 전해질 교반, 전지가 사용 되었는데, 그 전지의 음극구역은 옆으로 diaphragm에 의하여 경계되고 있고, diaphragm뒤에는 양극이 설치 되어있다. 이와 같은 전지 안에서, 비교적 높은 전류효율에서 황산을 포함하는 Cu sulfate 용액이 3m Mol/l Cu 이온 (약 20 mg/l) 까지 탈금속 시킬 수 있다.

실험적으로 조사한 또 다른 교반식 전지는 둥글고 위로는 원추형으로 넓혀진 용기로 되어 있으며 여과물질로 되어있는 그 밑바닥 위에 교반기가 움직이는 입자 퇴적층이 놓여있다. 교반기판 윗부분에는 음극 입자가 현탁액을 이루고 있다. 왜냐하면 전해액이 밑에서 전지로 들어가기 때문이다. 원추형 윗부분에는 양극이 설치되어 있다 (214). 이와 같은 전해 전지에서는 입자 전극의 기계적 운동과 수압에 의한 운동을 서로 연결시킬 수 있다.

도금기술에서 알려지고 또한 쌓아 올릴 수 있는 작은부품의 표면처리에 흔히 사용되는 중모양의 도금 장치는 광석 (215)을 전기화학적으로 녹히는데 또한 희석한 금속염 용액 (216, 217)의 순화와 가공하는데 필요한 전해 전지로써 제안되었다. 황화물을 포함하는 광석이 미립의 흑연과 일부 혼합되어 시험적으로 입자 양극으로 사용되고, 광석이 Pb로 되어있는 전극 위에 전기적으로 접촉되어 있다. 음극적으로 금속을 석출 시키기 위하여 채종 (sieve bell) 모양 (218)의 장치를 사용한다. 이 장치는 방향을 바꾸면서 움직일 수 있는 바깥 용기로 되어있는데 이 용기는 전해액 용기로서, 그 안에 입자 전극 (4)을 수용하기 위하여 구멍이 뚫린 삼입판 (10)이 회전할 수 있게끔 고정되어 있다 (Fig. 56), 입자 음극은

표석 입상의 물질을 사용 하고 양극은 천공의 바닥 밑에 그리고 입자층 위에 설치되어 있다. 입자는 전해액에 의하여 침사없이 무부 흘러간다.

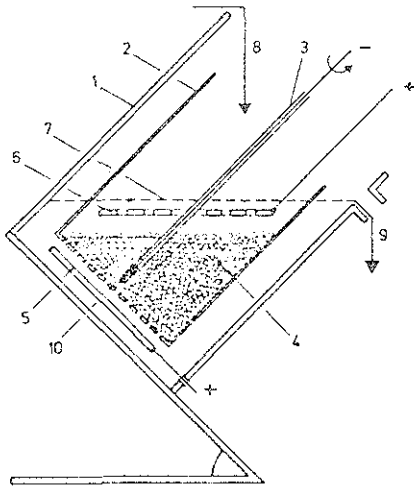


Fig. 56 : 입자 음극을 갖는 회전식 채종 (sieve bell)
 (1=선회할 수 있는 바깥 용기, 2=회전할 수 있는 내부 용기, 3=회전축, 동시에 음극에 전류를 공급하는 물질, 4=입자 음극, 5=하부 양극, 6=상부 양극, 7=전해액 수위, 8=전해액입구, 9=전해액출구, 10=내부 용기의 천공이 있는 바닥).

딱딱한 양극 대신에 Fig. 56에 개략적으로 표시된 바깥 용기의 바닥에 역시 입자 양극을 설치할 수 있다. 내부 용기가 약 60회전수/min로 회전할 때 산성용액으로부터 Cu를 석출하면 Cu 함량이 약 5g/l 까지 높은 전류효율을 얻을 수 있다.

입자전극을 수용하기 위한 이러한 회전식 종형대의 용기 이외에도 도금기술에 흔히 사용되는 천공의 북모양의 물체를 사용할 수 있다. 주변 바깥 표면의 크기, 입자의 동력학과 전극 표면과 전해액 사이의 상대운동에 따라서 여러가지 형태의 가능성이 존재하는데 (219~220) 이것은 종형대의 구조에 비해서 아주 높은 물질전달을 나타낸다.

회석된 용액으로부터 전해법에 의하여 금속을 석출 하는데 특히 유리한 조건은 입자전극을 이용하여 달성할 수 있다. 입자전극은 강렬하게 기계적으로 움직이고, 모든 면에서 전장이 걸리고, 전해액에 의하여 빠른 속도로 관류되고 있다. 이와 같은 종류의 전극은 예를 들면 판모양의 입자퇴적층으로 이루어져 있다. 이 퇴적층은 회전식으로 움직이고, 그의 내부와 외부면은 양극으로 둘러싸여 있고, 전해액의 강제 흐름 속에 놓여 있게 된다 (Fig. 57). 회전식관반응기로 표시되는 이와 같은 전해전지에는 음극에 물질전달을 위하여 아주 유리한 조건이 이루어지므로 농도-시간 곡선이 외동층 전극을 사용할 때의 곡선 (Fig. 52)와 거의 일치 하게 된다.

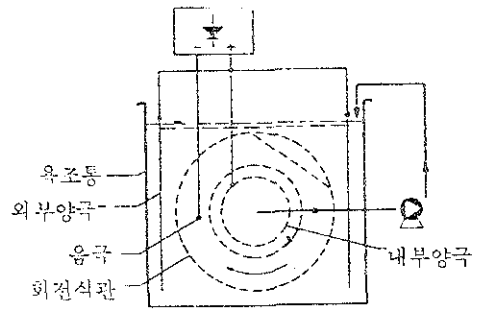


Fig. 57 : 회전식판 반응기 (개략도)

회석된 세척수로부터 Au를 재회수 할 때 이와 같은 회전식판 반응기를 사용하는데 이것을 사진으로 (Fig. 58) 표시하였다. 이와 같이 전해법에 의하여 Au를 석출할 때 이온 교환법에 의한 것과 비교해서 다음과 같은 잇점이 있다 : (1) 재회수 되는 Au는 금속 형태로 되어있다. (2) 침전물의 Au 함량을 분석적으로 정확하게 결정할 수 있다. (3) Au의 침전물이 높은 상품 가치를 지닌다. (4) Au 합금 육조 뒤에 세척수를 탈금하기 위하여 전해법에 의한 재회수를 이용할 수 있다. 이에 반하여 이온 교환수지는 부적합하다. 왜냐하면 이 수지는 주로 비귀금속으로 적재되어 있기 때문이다.

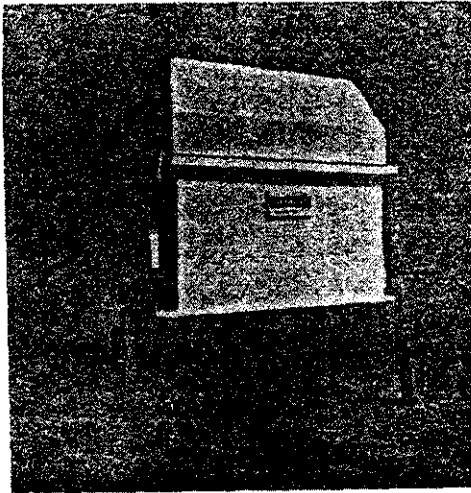


Fig.58 : 회석된 용액으로부터 전해법에 의하여 Au를 재회수하기 위한 WE반응기 (회사사진 : Götzelmann KG)

약 30 주 지나는 동안에 금 함유 욕조 뒤에 있는 고정 세척용액으로부터 입자 전극 위에 석출되는 Au는 특정한 얇은 막으로 구성되는 구조를 보이고 있다. 이 구조는 금을 입힌 후 시간에 따른 세척과정의 경과와 세척수의 여러가지 조성을 인식할 수 있게된다 (Fig.59).

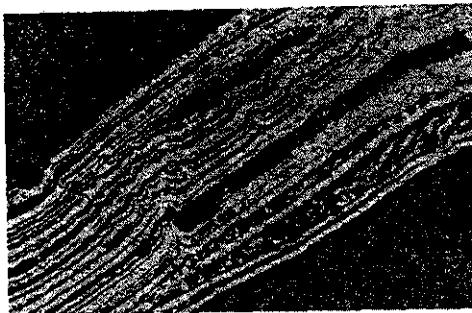


Fig.59 : 약 30 주의 조업기간을 거친 후 입자음극에 석출된 Au의 현미경 미세조직 (50 : 1 배율).

Fig.60에서 알 수 있듯이 WE반응기를 이용하여 전해법에 의하여 세척수로부터 Au를 석출할때 매우 빨리 낮은 잔여 Au 함량으로 내려간

다. 거기서 Au의 잔여량이 실재로 0.2mg/l 에 도달하여 이 공정의 효과는 이온 교환수지와 Au금속의 결합이라는 분리한 점을 감소하지 않고, 이온 교환수지의 효과와 비슷하다고 볼 수 있다.

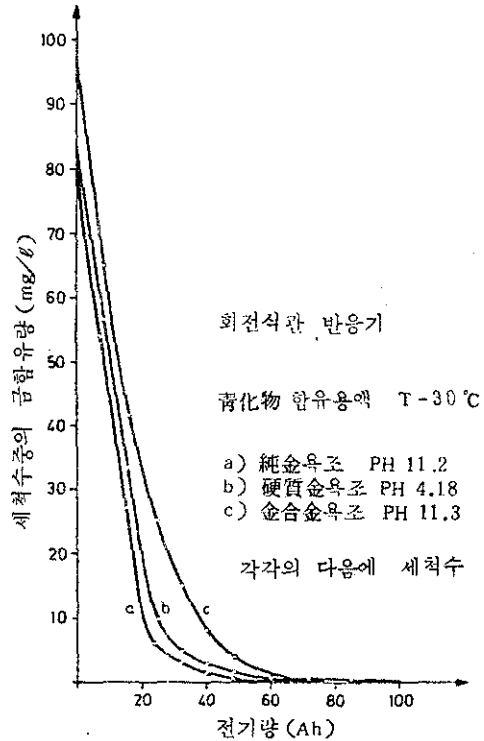


Fig.60 : WE 반응기를 이용하여 Au를 재회수할 때 전기량의 함수로 표시된 Au 농도의 변화.

WE 반응기로서 Au를 석출할 때 높은 전류효율, 즉 Au의 높은 석출당량과 세척수에 도달하는 비교적 작은 양의 Au 때문에 비교적 낮은 전지전류를 써서 Au를 재회수할 수 있게 한다. Ag를 재회수할 때에는 근본적으로 조건이 달라진다. 왜냐하면 비교적 큰 은도금 공장에서는 매일 Ag 전해액의 대단한 양이 세척수로 흘러가기 때문이다. 그에 따라 전해법에 의한 은회수에는 높은 전해전류가 필요하다.

입자 전극에서 접촉 성분과 개개의 입자 사이에 보다 높은 전류가 흐를 때 주변 바깥 표면까지 아주 높은 전압차가 생기게 된다. Korpium

의 연구 결과에 의하면 두께의 입자의 접촉면에서 접촉저항이 접촉압력에 따라 0.2-0.8 Ω 이 된다. 따라서 높은 전저 전류는 그에 따라 높은 전압 그리고 그로 인하여 전해액이 가열 되게 된다 (221).

따라서 근본적으로 낮은 직류전압을 필요로 하는 전해전지는 무거운 전극으로 조업해야 하고, 전류는 가능한 한 적은 접촉부위에 분포되어야 한다. 전해액에 금속 함량이 적을 때 높은 물질 전달을 달성하기 위하여 전극이 전기 분해되는 동안에 상대적으로 서로 강렬하게 움직여야 한다. 이런 요구 조건은 회전식 타격 전극에서 이루어 질 수 있으며 이 전극은 2개의 반침점에 고정되어 있고 접촉되어 있으며, 충격적이며 불균일한 운동이 전극 표면에서 좋은 물질 전달을 보증해 주게 된다.

이 외에도 전극의 타격운동의 결과, 석출층이 어떤 일정한 두께에 도달하는 대로 회석된 용액으로부터 석출된 금속이 분리될 수 있다. 음극에서 저절로 떨어지는 금속 입자는 비스듬이 놓여 있는 전지 바닥에 가라앉게 되는데, 비대에서 전해 용기로부터 빼어낼 수 있다. 이렇게 하여 석출된 금속의 화학적 재용해를 방지할 수 있으며 금속 분리 과정이 연속적으로 일어날 수 있다 (222).

타격식 전극 반응기에 대한 구조는 Fig.61에 나타나 있으며 매년 회전하는 동안에 여러번 타격적으로 회전하는 선분에 움직이는 전극이 좁은 간격으로 양극으로 에워싸여 있어서, 전해 전류가 아주 작은 전극 간격을 극복해야 하도록 하

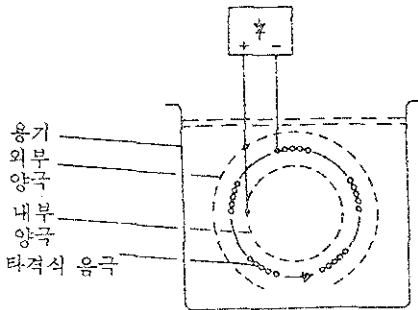


Fig.61 : 타격식 전극 반응기 (개략도)

였다. 따라서 이와 같은 기구는 회석된 용액으로부터 탈금속 하는데 이용될 수 있으며 이 용액의 전기 전도 또는 도금속도와 비교해서 몹시 낮다.

전해법에 의하여 은을 재회수 할 때 사용되는 SE 반응기는 Fig.62와 63에 표시되어 있다. 전해용기 위에 용액을 빨아들이는 덮개가 설치되어 있는데 이는 은이 석출되는 동안에 cyanide가 양극적으로 산화되기 때문이다. 여기서 전류효율이 높게 나타나서 보통 cyanide의 폐독제로 쓰이는 차아염소염 (MICLO)의 절약이 재회수 전해에 대한 경영비보다 더 많아 진다 (223,224).

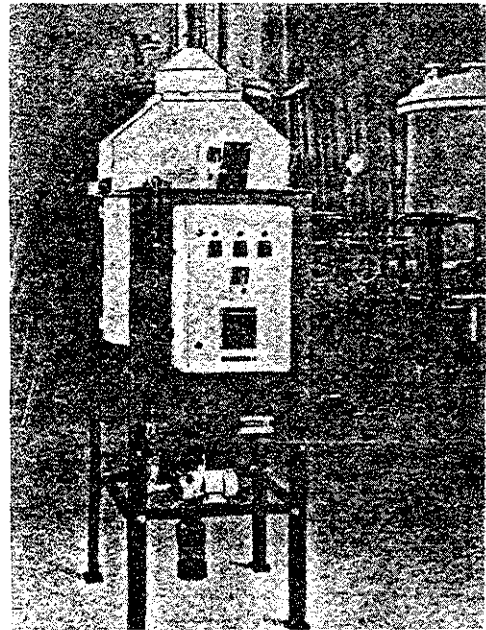


Fig.62 : 전해법에 의하여 회석된 용액으로부터 금을 재회수하는데 필요한 SE 반응기 (공장사진 Götzelmann KG).

고정 세척욕조로부터 SE 반응기를 이용 하여 탈은 할 때 Ag농도 감소에 대한 전형적인 곡선은 Fig.64에 표시되어 있다. 초기농도와 전기 분해 시간에 따라 Ag의 잔여 함량이 0.5-3.5 mg/l이 되며 cyanide 함량은 동시에 매우 내려간다. 매년 세척수를 적재할 때마다 탈은 하는 대신에 전해에 의한 Au 재회수 할 때와 마찬

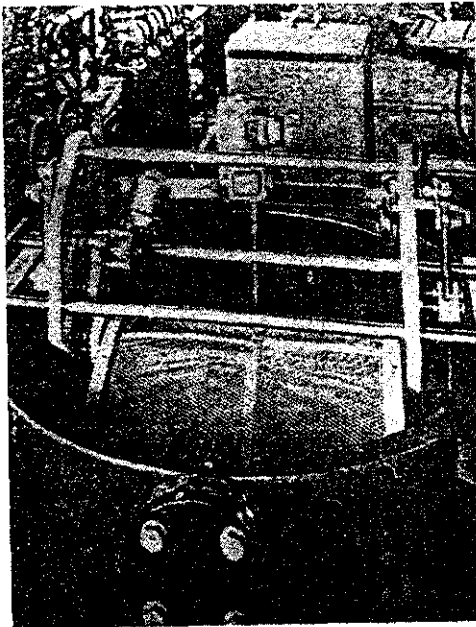


Fig.63 : SE 반응기, 위에서 내려다 본 전해 용기 (공장사진 Götzelmann KG).

가지로, SE 반응기를 은도금 단계 뒤에 전세척 목적에 직접 연결할 수 있다. 여기서 약한 알카리 세척수가 항상 세척용기와 SE 반응기 사이에 회전하게 되어있어서 이 용액 중의 Ag 와 cyanide 함량이 매우 낮게 유지된다.

SE 반응기를 이용 하여 Ag를 재회수 할 때 Ag 함량이 약 99 % 되는 Ag 분말이 거의 연속적으로 내려 쌓이는 것을 Fig.65에 표시하였다. 아주 미세한 Ag 분말 이외에도 작은 판 모양의 Ag 입자를 관찰할 수 있다. 금속이 짧은 입자로 내려 쌓여서 전해용기 바닥에 하강하게 되며 즉시 용기로 부터 분리될 수 있다.

WE와 SE 반응기는 결코 귀금속의 재회수에만 이용될 수 있는게 아니다. 두 형태의 반응기에 대하여 체계적으로 연구한 결과⁽²²⁾, 도금 공업에 많이 사용되는 다른 금속과 합금을 이런 방법으로 회수된 용액으로부터 적은 에너지 소비로서 재회수 할 수 있다는 것이다.

결론적으로 확인할 수 있는 것은 도금공장의 폐수를 처리할 때 특별한 폐기물을 방지하기 위

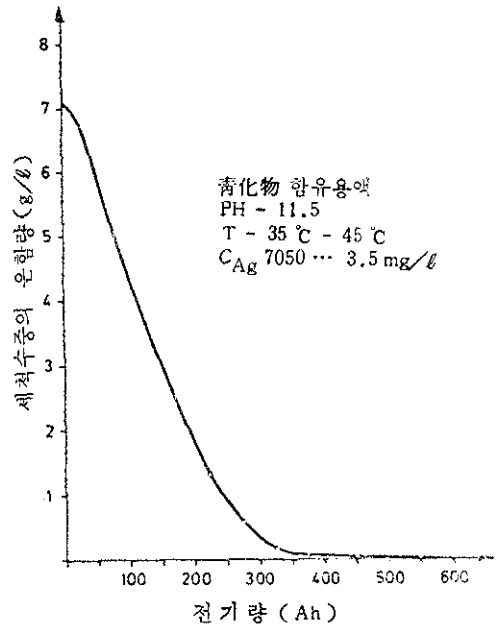


Fig.64 : SE 반응기를 사용할때 전기량의 함수로 표시한 Ag 농도의 감소

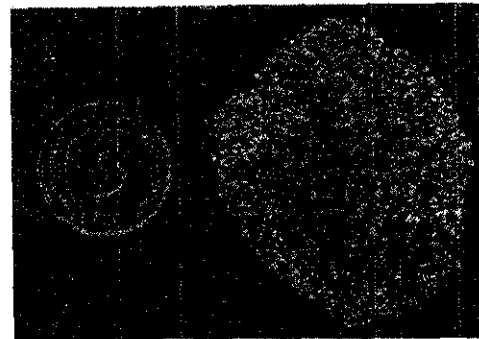


Fig.65 : SE 반응기를 이용하여 재회수된 Ag분말(촬영된 Ag(약 14g) 분말은 대략 5 DM의 깊에 해당한다)

하여 여러가지 공정 방법이 주어진다. 여기서 전해법에 의한 공정이 중요한 의미를 갖는다. 왜냐하면 이 방법으로 어떠한 화학약품도 첨가하지 않고 폐수에 함유된 금속을 원소 상태로 재회수 할 수 있기 때문이다.

参 考 文 献

- [134] Billiter, J.: Technische Elektrochemie, 1. Bd., Elektrometallurgie wässriger Lösungen, S. 32 u. S. 150. Halle, Verlag W. Knapp, 1952.
- [135] Kamphausen, D. G.: Perspektiven der künftigen Verfügbarkeit ausgewählter NE-Metalle. Metall 30 (1976) Nr. 1, S. 63-68.
- [136] Marquardt, K.: Metalle in fester Form aus Abwasser gewinnen. Galvanotechnik 69 (1978) Nr. 1, S. 7-15; Nr. 2, S. 115-121.
- [137] siehe [122].
- [138] Druckschrift der Fa. Daito, Japan.
- [139] Wallden, S. J., S. T. Henriksson, P. G. Arstedt u. Th. Mroen: Electrolytic Copper Refining at High Current Densities. Journal of Metals 11 (1959) Nr. 8, S. 528-534.
- [140] Ibi, N. u. P. M. Robertson: Elektrochemische Reinigung und Rückgewinnung von Metallen aus verdünnten Lösungen. Chemie-Ing.-Technik MS 326/76.
- [141] Schmidt, A.: Angewandte Elektrochemie, S. 202-203. Weinheim, Verlag Chemie, 1976.
- [142] siehe [134], S. 123.
- [143] Surfleet, B. u. V. A. Crowle: Quantitative Recovery of Metals from Dilute Solutions. Trans. Inst. Met. Fin. 50 (1972) S. 227-232.
- [144] siehe [121], S. 74-75.
- [145] US-PT 35 60 366
- [146] US-PT 35 83 697.
- [147] Druckschrift der Fa. Ecological Engineering Ltd., GB.
- [148] DR-PT 115 362.
- [149] siehe [112], S. 681.
- [150] DT-AS 25 28 140.
- [151] US-PT 39 64 990.
- [152] US-PT 33 42 718.
- [153] siehe [141], S. 72.
- [154] Wendt, H.: Investigations of the Mass Transfer Properties of Capillary Gap Cells. Vortrag, 27. ISE-Tagung, Zürich 1976.
- [155] Jansson, R. E. W.: Mass Transfer in Pump Cells. Vortrag, 27. ISE-Tagung, Zürich 1976.
- [156] Heitz, E. u. G. Kreysa: Grundlagen der Technischen Elektrochemie, S. 36-40. Weinheim, Verlag Chemie, 1977.
- [157] Ibi, N.: Einfluß des Stofftransportes auf die Struktur elektrolytischer Niederschläge. Galvanotechnik und Oberflächenschutz 7 (1966) Nr. 11, S. 256-270.
- [158] US-PT 36 42 584.
- [159] Wolff, O.: Einrichtungen für das kontinuierliche Galvanisieren von Bandern und Drahten. in Dettner-Elze: Handbuch der Galvanotechnik, Bd. I, Teil 1, S. 414-435. München, Carl Hanser Verlag, 1963.
- [160] Ivarusko, A.: Einflüsse der Elektrolytbewegung bei der Drahtgalvanisierung. Ref. in Galvanotechnik 64 (1973) Nr. 11, S. 979-980.
- [161] Brugger, R.: Höhe Stromdichten - technische und wirtschaftliche Grenzen. Ref. in Galvanotechnik 64 (1973) Nr. 11, S. 981-992.
- [162] DT-OS 25 37 757.
- [163] DT-AS 19 43 779
- [164] Skovronek, H. S. u. M. K. Stinson: Advanced Treatment Approaches for Metal Finishing Wastewaters (Part 1). Plating and Surface Finishing 1977, Nr. 10, S. 35 u. Nr. 11, S. 24-31.
- [165] siehe [156], S. 124-127.
- [166] DT-OS 23 23 018.
- [167] siehe [143], S. 229-230.
- [168] Wraga, A. A.: Some Characteristics of Rotating Mesh Electrodes. Vortrag, 27. ISE-Tagung, Zürich 1976.
- [169] DT-OS 26 00 084.
- [170] DT-OS 25 43 600.
- [171] Karmel, R.: Nichtsen-Schwermetalle, in Winnacker-Kuchler: Chemische Technologie, Bd. 6, Metallurgie. München, Carl Hanser Verlag, 1973.
- [172] siehe [141], S. 137.
- [173] siehe [156], S. 132-136.
- [174] Dettner-Elze, Handbuch der Galvanotechnik, Bd. I, Teil 1, S. 576-578. München, Carl Hanser Verlag, 1963.
- [175] Anonym, Oberfläche+JOT 17 (1977) Nr. 12, S. 682-684.
- [176] Wystrach, D.: Mittelleiterwirkung beim Galvanisieren. Ref. in Galvanotechnik 66 (1975) Nr. 11, S. 867-869.
- [177] siehe [141].
- [178] Französische Patent-Anmeldung 21 39 123.
- [179] GB-PT 14 09 419.
- [180] CH-PT 567 438.
- [181] DT-OS 21 46 402.
- [182] US-PT 40 04 994.
- [183] Anonym: Electrochemical Unit Treats Plating Wastes. American Machinist 1970, 23. Febr., S. 94-95.
- [184] Fleischmann, M.: Applications of the Bipolar Trickle Tower Reactor. Vortrag, 27. ISE-Tagung, Zürich 1976.
- [185] siehe [156], S. 114-121.
- [186] Kreysa, G. u. E. Heitz: Reaktions- und verfahrenstechnische Aspekte elektrochemischer Fest- und Wirbelbett-Zellen. Chemie-Ing.-Techn. 48 (1976) Nr. 10, S. 852-860.
- [187] Coeuret, F.: Effectiveness of Fixed Percolating Porous Electrodes. Vortrag, 27. ISE-Tagung, Zürich 1976.
- [188] Ogumi, Z.: The Modification of Packed-bed Electrode and the Potential Distribution in It. Vortrag, 27. ISE-Tagung, Zürich 1976.
- [189] Österr. Patentschrift Nr. 268 203.
- [190] Ausgestellt während der Achema 1976, Frankfurt, in Halle 1 B, Stand D 12-13.
- [191] DT-OS 26 37 936
- [192] US-PT 34 50 622.
- [193] Chin, D. T. u. B. Eckert: Destruction of Cyanide Waste with a Packed-bed Electrode. Plating and Surface Finishing 1976, Nr. 10, S. 38-41.
- [194] Babilo, W.: Fließbettelektrolyse mit verdünnten silber- und kupferhaltigen Lösungen. Diplomarbeit, T. U. Berlin, FB 17, April 1976.
- [195] siehe [143].
- [196] Wilkinson, J. A. E. u. K. P. Haines: Feasibility Study on the Electrowinning of Copper with Fluidized-bed Electrodes. Trans. Inst. Min. Met. 81 (1972) S. C 157-162.
- [197] Flett, D. S.: Particulate Electrode Systems in Extractive Metallurgy. TMS Paper No. A 74-15 The Metallurgical Soc. of AJME.
- [198] Steppke, H.-D. u. R. Kammel: Beitrag zur Elektrolyse mit Fließbettelektroden. Erzmetall 26 (1973) Nr. 11, S. 533-538.
- [199] Simpson, C. C.: Purity of Copper Produced by Fluid bed Electrolysis of a Heap-leach Solution. Journal of Metals 1977, Nr. 7, S. 6-16.
- [200] Barker, B. D. u. B. A. Plunkett: The Electrolytic Recovery of Nickel from Dilute Solutions. Trans. Inst. Met. Fin. 54 (1976) S. 104-112.
- [201] DT-AS 16 71 463.
- [202] DT-OS 26 04 963.
- [203] DT-OS 19 50 379.
- [204] Sabacky, B. J. u. J. W. Evans: The Electrical Conductivity of Fluidized Bed Electrodes. Metallurgical Transactions, Bd. 8 B (1977) März, S. 5-13.
- [205] Dechema-Studie „Elektrochemische Prozesse“, Dechema, Frankfurt, 1975.
- [206] Goodrich, F.: Some Recent Developments with Monopolar and Bipolar Fluidized Bed Electrodes. Vortrag, 27. ISE-Tagung, Zürich 1976.
- [207] Fouad, M. G.: Mass Transfer at Fluidized Bed Oxygen Evolving Electrode. Vortrag, 27. ISE-Tagung, Zürich 1975.
- [208] Kametani, H. u. C. Yamauchi: Suspensions-elektrolyse von Nickel mit Hilfe einer Schwingzelle. Erzmetall 27 (1974) Nr. 3, S. 107-114.
- [209] Eisner, S.: An Ultra High Speed Plating Process Utilizing Small Hard Particles. Trans. Inst. Met. Fin. 51 (1973) S. 13-16.
- [210] DT-OS 26 44 199.
- [211] Harris, B.: The Use of an Agitated Bed of Particles as an Electrode System for Metal Deposition. Proc. Aust. Inst. Min. Met. No. 240, Dez. 1971, S. 69-73.

- [212] Austral. Pat. 46691.
 [213] Zlatkovic, V. D., Z. D. Stankovic u. V. D. Stankovic: Extraction of Copper from Low-Grade Sulphuric-Acid Solutions. *Erzmetall* 31 (1978) Nr. 5, S. 229-232.
 [214] Kametani, H. u. Y. Ogawa: Suspensionselektrolyse von Kupfer mit Hilfe einer Rührzelle. *Erzmetall* 31 (1978) Nr. 4, S. 175-183.
 [215] Bertram, R., M. Clement, N. Galitis u. H. Illi: Zur Laugung von Kupferkies unter Zuführung von elektrischem Strom. *Erzmetall* 30 (1977) Nr. 11, S. 491-496.
 [216] DL-PT 114624.
 [217] Lange, H.-J., D. Schab u. K. Hein: Reinigung und Aufarbeitung von Elektrolytlösungen durch Elektrolyse mit bewegter Schüttgutkathode. *Erzmetall* 28 (1975) Nr. 10, S. 435-440.
 [218] Firmenschrift Dr.-Ing. Max Schiötter, 1968, S. 50.
 [219] Lieber, H.-W. u. H. Schulz: Die Einhängetrommel zur galvanischen Behandlung von Massenartikeln. *Metallober-*

- fläche* 15 (1961) Nr. 6, S. 184-187, Nr. 8, S. 256-257, Nr. 9, S. 287-289.
 [220] Lieber, H.-W.: Möglichkeiten und Grenzen der heutigen Massengalvanisiermethoden. *Galvanotechnik* 55 (1964) Nr. 8, S. 460-481.
 [221] Lieber, H.-W.: Abwasserelektrolyse und Ionenaustausch. Bericht über Seminare in Essen, Esslingen und Berlin. *Galvanotechnik* 68 (1977) Nr. 3, S. 241-251.
 [222] Kammel, R.: Recovery of Metals from Electroplating Wastes by Electrolysis. The Journal of the Metal Finishing Society of Japan 29 (1978) Nr. 1, S. 2-9.
 [223] Lieber, H.-W.: Continuous Electrolytic Recovery of Precious Metals in PC-Boards Plating Installations. Vortrag, 1. Printed Circuits World Convention, London, 5. 6. 1978.
 [224] Kammel, R. u. H.-W. Lieber: Continuous Electrolytic Recovery of Metals from Diluted Solutions. Vortrag, Canadian Institute of Metals, Annual Conference, Montreal, 28. 8. 1978.

* 질의 응답 *

☐ 철강소지에 아연도금을 할 후 크로메이트 피막이 굵겨져서 심지어 아연층까지 굵겨져서 철소지까지 노출되었다고 하며 반쯤되었다. 아연도금을 했을 때 철소지가 노출된 부분을 어떻게 알아낼 수 있는가?

☐ 우선 크로메이트 처리한 제품은 처리후 24시간은 방치하였다가 다루어야 한다. 아연도금한 철소지가 노출된 부위를 확인하는 방법은 제품을 상온에서 1%염산 용액에 담그는 것이다. 이때 노출된 철소지에는 수소가스의 방울이 생긴다. 이 방울이 수소인지 아니면 공기 방울이 붙어 있는 것인지 확인해야 한다. 이 방울을 유리봉으로 건드려서 떨어지게 한 후 그 자리에서 다시 방울이 생기면 철소지가 노출되어 있다는 증거이다. 그 이유는 염산 용액에서 아연은 산화되어 용해하고, 철 표면에서는 수소이온이 환원되어 기체로 되기 때문이다. 이 시험법은 비파괴시험법이므로 이 시험에서 합격한 제품은 물로 씻고 중화시킨 후 필요하면 다시 크로메이트 처리하여 완제품으로 들릴 수 있다.

☐ 황동 합금도금을 할 때 용액의 조성은 문헌에 있는 그대로 맞춰주었으나 균일한 황색도금이 얻어지지 않고 전류밀도가 낮은 곳에 붉은 색의 도금이 얻어진다. 균일한 황색도금을 얻을 방법이 없는가?

☐ 황동 합금 도금은 도금액 조성과 작업 조건

에 따라 매우 민감하게 영향받는다. 일반적으로 전류밀도가 증가하고 온도가 높고 유리 시안화물 농도가 높을수록 도금층의 구리농도가 높아지고, PH와 암모니아 농도가 높을수록 구리의 농도가 낮아진다. 그런데 황동도금의 색깔이 문제될 때는 용액 조성을 조절하는 것보다 작업조건을 조절하는 것이 편리하다. 전류밀도가 낮은 곳에서 붉은 색이 도는 이유는 이 도금층의 구리 함량이 높기 때문이라고 생각할 수 있으나 반대로 이곳의 아연 함량이 높을 때도 같은 현상이 나타날 수 있다. 이것을 각각 Copper pink와 Zinc pink 라고 한다. 이 중 어느 것이 문제인지를 알기 위해서는 도금액의 온도를 올려 보아야 한다. 만약 저 전류밀도 부위의 색이 황색으로 되면 도금층의 아연 농도가 컸기 때문이다. 또 온도를 높여서 도금했을 때 고전류밀도 부위까지 모두 붉게 나온다면 다시 전류밀도를 높여서 도금해 보아야 한다. 이때 도금색이 더 붉어지면 도금층의 구리함량이 높았기 때문이며, 온도와 전류밀도를 다 높였을 때 황색으로 되면 도금층의 아연함량이 높았기 때문에 색이 불균일해 졌던 것이다. 황동 합금 도금에서는 용액분석을 자주하여 매일 또는 통전량에 따라 용액을 보충해 주는 것이 바람직하며 또 용액이 어떤 범위내에서 다소 변하더라도 작업조건을 조절하여 균일한 도금을 얻을 수 있도록 해야 한다.