

황산구리 용액으로부터의 구리회수공정에서 초음파에 의한 전착반응의 증대효과

윤용수 · 홍인권 · 이재동* · 정일현

단국대학교 화학공학과

*경원전문대학 환경공업과

(1993년 6월 21일 접수, 1993년 12월 13일 채택)

The Enhancement Effect of the Electrochemical Deposition in the Recovering Process of Cu from CuSO₄ Solution

Yoon Yong-Soo, Hong In-Kwon, Lee Jae-Dong*, and Jeong Il-Hyun

Dept. of Chem. Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

*Dept. of Envi. Eng., Kyungwon College, Songnam 461-701, Korea

(Received June 21, 1993, Accepted December 13, 1993)

요 약 : 본 연구에서는 초음파의 Cavitation에 의한 혼합효과와 표면세정 효과 그리고 유효 충돌빈도의 증가효과를 이용하여 구리이온을 함유한 용액으로부터 전착반응에 의한 구리의 회수공정에서 전착반응속도를 증가시키고자 초음파 진동자를 직접 반응기 벽면에 부착시킨 반응기를 제작하였다. 초음파 반응기에서 과전압과 황산구리의 농도를 변수로 하여 반응시간에 대한 전류밀도를 측정하고, 음극에 석출된 구리의 양에 의하여 초음파에 의한 반응속도 증가효과에 대하여 연구한 결과 초음파에 의한 효과는 과전압이 2.1V, 황산구리의 농도가 0.1M일 때 석출된 구리의 양이 초음파를 가하지 않은 반응기에 비하여 최고 582.2%까지 증가하였으며, 전류밀도는 최고 277.8% 증가하였다. 또한 전류밀도와 구리 석출량의 증가를 확산층의 두께 감소에 의한 증가효과와 표면세정과 유효충돌빈도의 증가에 의한 효과로 나누어 해석한 결과 초음파에 의한 확산층의 두께 감소로 인한 총괄 반응속도 증가율은 과전압이 2.2V, 황산구리의 농도가 0.1M일 때 최고 277.8%로 나타났으며, 표면세정과 유효 충돌빈도의 증가로 인한 총괄 반응속도 증가율은 과전압이 2.1V, 황산구리의 농도가 0.1M일 때 최고 253.6%로 나타났다.

Abstract: In this study, the ultrasound which provides the properties of mixing, and surface cleaning effect, the increase of the effective reaction surface area and the enhancement of the effective collision frequency, was used to enhance the recovering efficiency of Cu from the Cu-ion containing waste water. The ultrasonic reactor used in this study was designed and constructed for improving the disadvantage of the existing ultrasonic reactor. From the experimental result and its analysis, we obtained following conclusions.

1. The ultrasound increased the rate of electrochemical deposition to 582.2% in maximum at the condition of 0.1M-CuSO₄ and 2.1 V-overpotential.
2. The enhancement effect of ultrasound induced by the reduction of diffusion layer thickness was 277.8% in maximum and induced by the other effect except for the reduction effect of the diffusion layer thickness was 253.6% in

maximum at 0.1M-CuSO₄ and 2.1V overpotential.

3. This study gave the possibility of the scale-up of ultrasonic reactor and in particular, ultrasonic reactor would be effective in the treatment of waste water containing a low concentration of Cu ion.

1. 서 론

중금속 이온을 포함한 폐수로부터 중금속을 처리하는 방법에는 침전법, 이온교환법, 제올라이트 흡착법, Xanthate부상법 그리고 전기에 의한 환원법(전착) 등이 있으며[1] 전착반응에 의한 중금속의 제거 방법은 pH 3~11에서 제거효율이 80~85%로 처리효율이 높고 음극에서 석출된 고순도의 금속은 회수하여 재활용할 수 있을 뿐 아니라 독성을 가진 2차 슬러지가 생성되지 않아 슬러지 처리가 필요없기 때문에 매립지의 확보난을 타개할 수 있는 장점이 있으므로 경제적 효용가치가 높아 금속이온을 함유한 공장폐수 처리에 널리 이용되고 있다[2, 3].

전착반응에 의한 구리의 회수에 있어서 기계적인 교반 또는 원통형 전극을 이용하여 물질전달속도를 크게 하여 회수효율을 높이기 위한 연구가 많이 진행되어 왔으며 Sasaki[4] 등은 황산구리 용액으로부터 분말상 구리의 회수에 대한 회분식 조작 특성에 대해 연구한 결과 회전전극의 교반효과에 의해 구리의 회수효율이 증가하였다고 보고하였다.

Cavitation에 의한 혼합효과와 표면세정효과 그리고 유효충돌빈도의 증가 효과를 갖고 있는 초음파는 1920년대에 Richard와 Loomis[5]에 의해 처음으로 화학반응에 이용된 이후 화학반응속도를 증가시키기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔지만 실험실적인 규모와 대규모의 세척기 등 세척을 위한 분야와 plastic welding 등을 제외한 공업적인 응용분야에는 널리 보급되지 않고 있다.

또한 화학반응에 이용되는 초음파 반응기의 형태는 Ultrasonic cleaning bath type, Probe type 그리고 Cup-horn type의 세 가지 형태로 나누어지며 ultrasonic cleaning bath를 이용한 반응기는 지금까지 가장 널리 이용되어온 형태로써 초음파 세척기에 물을 채우고 반응물이 들어 있는 삼각플라스크를 담겨서 반응을 시키기 때문에 플라스크 밑면을 통해 전달되는 초음파의 세기가 균일하며 온도제어가 용이하지만 플라스크를 설치하는 위치에 따라 초음파의 세기가 달라질 뿐 아니라 초음파의 세기가 약하다는 단점을 갖고 있다. 또한 Probe형 반응기는 진동자를

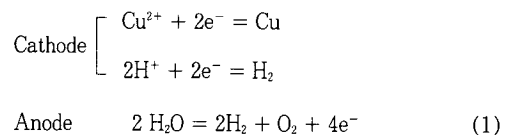
직접 반응물에 담그는 형태로써 초음파를 직접 반응물에 가해 줄 수 있기 때문에 반응물에 가해지는 초음파의 세기가 강하다는 장점이 있으나 온도제어가 어려우며 tip erosion에 의해 반응물이 오염될 우려가 있는 단점이 있다. 그리고 cup-horn형 반응기는 온도제어가 용이하며 반응기 내에서 radical 생성의 기회가 줄어들 뿐 아니라 tip erosion이 일어나지 않는 장점이 있으나 반응기의 부피에 대한 한계가 있다.

그러므로 본 연구에서는 기존의 초음파 반응시스템이 갖고 있는 단점을 보완하기 위하여 진동자를 직접 반응기에 부착시킨 초음파 반응기를 제작하고 초음파에 의한 온도의 상승을 방지하기 위하여 cooling jacket을 반응기 내에 설치하였다. 전착반응을 이용한 중금속의 회수에 있어서 초음파에 의한 cavitation으로부터 얻어지는 총괄반응속도 증가효과를 혼합효과와 표면세정효과 그리고 유효충돌빈도의 증가 등에 의한 효과로 나누어 확산층의 두께 감소로부터 혼합효과에 의한 반응속도를 구하고, 총괄반응속도 증가율에서 확산층의 두께 감소에 의한 증가율을 감하여 표면세정효과와 유효충돌빈도의 증가에 의한 증가율을 계산하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 전착반응계에서 물질이동

구리이온을 함유한 용액으로부터 전착반응에 의한 구리이온의 회수에 있어서 양극과 음극에서의 반응은 다음과 같이 일어나며



전착반응에 의한 구리의 회수에 있어서 반응속도는 다음과 같은 세 단계에 의해 결정된다.

- ① Bulk solution으로부터 전극표면으로의 확산에 의한 물질전달
- ② 전극표면에서 구리이온의 환원

③ 전극표면에서 구리금속의 안정화

첫번째 단계의 속도는 두번째, 세번째 단계에 비하여 매우 느리기 때문에 총괄반응속도는 전극표면으로의 물질전달속도에 의해 결정되고 각 성분에 대한 물질전달속도는 다음과 같이 표시할 수 있다[6, 7].

$$N_i = -z_i u_i F C_i \nabla \phi + D_i \nabla C_i + C_i \mu \quad (2)$$

이 식의 첫번째 항은 전기장에서 하전된 입자의 migration에 의한 항이고, 두번째 항은 농도구배에 의한 분자확산의 항이며 세번째 항은 bulk motion에 의한 물질이동을 나타내며 bulk motion에 의한 항을 무시하면

$$N_i = -z_i u_i F C_i \nabla \phi + D_i \nabla C_i \quad (3)$$

와 같이 된다. 전해질 용액 중에서 하전된 입자의 이동에 의하여 일어나는 물질 이동량을 전류밀도로 표시하면 (4)식과 같이 된다.

$$I = F \sum_i z_i N_i \quad (4)$$

여기서 $z_i F$ 는 몰당 전하이다.

2.2. Migration에 의한 물질 이동량

Migration에 의한 물질 이동량은 식(3)의 첫번째 항으로부터

$$\begin{aligned} N_{M_i} &= z_i u_i C_i F \nabla \phi \\ &= z_i u_i C_i F \frac{\phi}{l} \end{aligned} \quad (5)$$

의 관계가 성립하므로 황산구리의 농도와 과전압 그리고 전극 사이의 거리로부터 구할 수 있다.

그러나 migration에 의한 물질 이동량은 이온의 수율(transference number)을 이용하여 다음과 같은 식으로부터 간단히 구할 수 있으며

$$I_M = t_i \times I_i \quad (6)$$

이온의 수율은 전해질 용액 중 특정이온이 전하를 운반하는 비율로써 용액의 교반이 잘 일어나서 양이온과 음이온의 구배가 없다면 다음식으로부터 구해진다.

$$t_i = \frac{C_i \times D_i}{\sum_{i=1}^n (C_i \times D_i)} \quad (7)$$

여기서,

C_i : The concentration of the ion

D_i : Diffusion coefficient of the ion

그러나 전해질 용액 중에 지지전해질(supporting electrolyte)이 가해지면 특정이온의 분율이 작아져 수율이 감소되므로 황산구리 용액 중에서 지지전해질(supporting electrolyte)인 황산이 가해진 경우 구리이온에 의한 수율은 식(7)에 각각의 값들을 대입하면

$$t_{(Cu)} = \frac{D_{(Cu)} \times [CuSO_4]}{2D_{(H)} [H_2SO_4] + D_{(SO_4)}([H_2SO_4] + [CuSO_4]) + D_{(Cu)} [CuSO_4]}$$

와 같이 된다.

여기서,

$D_{(Cu)}$: Diffusion coefficient of Cu^{2+}

$D_{(SO_4)}$: Diffusion coefficient of SO_4^{2-}

$[CuSO_4]$: Molarity of $CuSO_4$

$[H_2SO_4]$: Molarity of H_2SO_4

전해질 용액 중에서 이온의 확산계수를 이온의 당량전도도와와의 관계식[8]

$$\begin{aligned} D_i &= K_B T u_i \\ &= \left[\frac{K_B T}{|z_i|} \right] \times \lambda_i = \frac{2.662 \times 10^{-7}}{|z_i|} \times \lambda_i \end{aligned} \quad (8)$$

여기서,

K_B : Boltzman constant

T : Temperature in K

를 대입하면 (7)식은

$$t_{(Cu)} = \frac{\lambda_{(Cu)} \times [CuSO_4]}{2\lambda_{(H)} \times [H_2SO_4] + \lambda_{(SO_4)} \times ([H_2SO_4] + [CuSO_4]) + \lambda_{(Cu)} \times [CuSO_4]} \quad (9)$$

여기서,

$\lambda_{(Cu)}$: Equivalent conductivity of Cu^{2+}

$\lambda_{(SO_4)}$: Equivalent conductivity of SO_4^{2-}

$\lambda_{(H)}$: Equivalent conductivity of H^+

로 표시할 수 있다.

2.3. 확산에 의한 물질 이동량

전류밀도로 표시된 확산에 의한 물질 이동량은 식(4)에 의해 얻어진 전체 물질 이동량에서 식(6)으로부터 구해진 migration에 의한 물질 이동량을 감해

주변 구할 수 있다.

$$I = F \sum_i z_i N_i - I_M$$

$$= I_{tot} - t_{Cu} \times I_{tot} \quad (10)$$

2. 4. 전착반응에서 초음파의 영향

Timothy J. Mason[9]은 초음파가 전기화학적 공정을 개선하는데 다음과 같은 효과를 갖고 있다고 하였다.

전극표면에서 cavitation에 의한 교반으로 인하여 확산층의 두께가 얇아지고 반응을 일으키는 이온을 계속적으로 공급시킬 수 있으므로 전극표면에서의 반응성 이온의 고갈을 방지한다.

초음파 탈기(Ultrasonic degassing)는 전극표면에서 생성되는 기체생성물을 빠르고, 효과적으로 제거해 주기 때문에 기포 축적에 의한 물질전달의 방해를 억제시켜주므로 전류가 잘 흐르도록 해 준다.

위와 같은 효과로 인하여 전기이중층을 통하여 전극표면으로의 물질이동이 고르게 일어나게 해 준다.

전극표면에서의 cavitation collapse는 고체표면에서 cavity의 파괴에 의한 세정효과를 얻을 수 있으므로 특히 도금에 효과적일 것이라고 하였다.

초음파가 전착반응에 미치는 영향은 크게 혼합효과에 의한 확산층의 두께 감소와 고속의 jet흐름에 의한 표면세정효과 그리고 cavitation collapse가 일어날 때 생기는 응축열에 의한 유효 충돌빈도의 증가효과 등으로 나눌 수 있다. 이들 효과들은 반응계에서 독립적으로 일어나는 것이 아니라 동시에 일어나지만 크게 혼합효과로 인한 확산층의 두께 감소에 의한 반응속도의 증가효과와 표면세정과 유효 충돌빈도의 증가로 인한 반응속도의 증가효과로 나누어 계산할 수 있다.

전착반응계에서 초음파에 의해 기대할 수 있는 효과는 크게 혼합에 의한 확산층의 두께 감소, 음극표면에 부착된 반응성이 없는 물질과 발생된 기체의 효과적인 제거로 인한 유효반응 표면적의 증가 그리고 cavitation에 의해 발생하는 열에 의한 유효충돌빈도의 증가 등으로 나눌 수 있으며 이들 효과는 동시에 일어나기 때문에 분리하여 해석하기에는 상당한 어려움이 있다.

그러나 전착반응계에서의 물질이동은 주로 확산에 의해 일어나기 때문에 식(4)와 같이 전류밀도로 표시한 물질이동량으로 반응속도를 해석할 수 있으며 전류의 효율이 100%라면 석출되는 구리금속의 양은

Faraday의 법칙에 따라 이론상으로 계산할 수 있지만 실제 석출되는 구리의 양은 전류효율이 낮아지기 때문에 이론치보다 작아질 것이다. 확산층에서의 물질이동량의 증가율이 초음파를 이용한 전착반응계에서 총괄반응속도 증가율보다 낮게 나타나는 것은 초음파에 의한 효과가 혼합효과외에 유효반응표면적의 증가와 유효충돌빈도의 증가 효과가 있기 때문이다.

그러므로 본 연구에서는 이들 효과를 다음과 같이 나누어 해석하고자 하였다.

2. 4. 1. 총괄 반응속도 증가효율

초음파에 의한 총괄 반응속도 증가 효율은 식(11)과 같이 초음파가 가해졌을 때의 구리 석출량을 초음파가 가해지지 않았을 때의 구리 석출량으로 나누어 구할 수 있으며 초음파에 의한 확산층의 두께 감소로 인한 물질이동량의 증가효과와 표면세정과 유효 충돌빈도의 증가에 의한 효과로 나눌 수 있다.

$$\eta_{tot} = \frac{W_N}{W_U} = \eta_D + \eta_0 \quad (11)$$

여기서,

η_{tot} : Total enhancement factor of the quantity of the deposited Cu in ultrasonic field

η_D : Enhancement factor by the reduction of the diffusion layer thickness in ultrasonic field

η_0 : Enhancement factor by the other effects in ultrasonic field

W_N : The quantity of the deposited Cu without ultrasound

W_U : The quantity of the deposited Cu in ultrasonic field

2. 4. 2. 확산층의 두께 감소에 의한 증가효과(전류밀도의 증가)

확산속도가 느릴 때 음극에서의 방전속도는 확산속도와 같으며 전류로 표시한 성분의 확산속도는

$$R_D = \frac{AD}{\delta} (C - C_0) \quad (12)$$

로 표시되며 방전속도는

$$R_p = \frac{I}{nF} \quad (13)$$

이므로

$$I = \frac{ADnF}{\delta} (C - C_0) \quad (14)$$

여기서,

C : Concentration of bulk solution

C₀ : Concentration at the surface of cathode

이 되며 이동률을 고려한다면 이 식은 다음과 같이 된다.

$$I = \frac{ADnF}{(1-t_+) \delta} (C - C_0) = \frac{ADnF}{t_- \delta} (C - C_0) \quad (15)$$

여기서,

t₋ : 1-t₊ : 구리이온을 제외한 이온의 수율 합

구리이온의 수율은 식(9)에 각 이온들의 당량전도도와 황산구리의 농도를 대입하여 계산할 수 있다.

$$t_+ = \frac{\lambda_+ C_+}{\sum \lambda_i C_i} = \frac{55 \times [\text{CuSO}_4]}{349.82 + 0.5 \times 80 + 80 \times [\text{CuSO}_4] + 55 \times [\text{CuSO}_4]}$$

(15)식을 변형시키면

$$\therefore \delta = \frac{ADnF}{(1-t_+) I} (C - C_0) \quad (16)$$

이 되고 확산층의 두께는 식(16)으로부터 다음과 같은 가정하에 얻어진 식(17)로부터 계산할 수 있다.

$$\delta_0 = \delta_N \frac{I_N}{I} \quad (17)$$

가정

- 1) 확산계수의 값은 일정하다.
- 2) 황산구리는 완전히 해리되어 있다.
- 3) 반응계에서의 물질이동은 migration과 확산에 의해서만 일어난다.
- 4) 교반하지 않은 반응계에서 확산층의 두께는 0.05cm이다.
- 5) 초음파에 의한 bulk motion은 없다.
- 6) 전착반응에 대한 반응속도 증가효과는 초음파에 의해서만 일어난다.
- 7) 전류밀도와 확산층의 두께 사이에는 식(17)과 같은 일정한 관계가 성립한다.

식(17)로부터 구해진 초음파 반응계에서의 확산층 두께로부터 확산층 두께의 감소에 의한 반응속도 증가율은 식(18)로부터 계산할 수 있다.

$$\eta_D = \frac{\delta_N}{\delta_c} \times 100(\%) \quad (18)$$

여기서,

δ₀ : Thickness of the diffusion layer thickness in ultrasonic field

δ_N : Thickness of the diffusion layer thickness without ultrasound (δ_N=0.05cm)

2. 4. 3. 다른 효과들에 의한 반응속도의 증가효과

식(11)로부터 총괄 반응속도 증가효율에서 식(18)에 의해 구한 확산층의 두께 감소로 인한 반응속도 증가 효율을 감하여 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\eta_D = \eta_{ca} - \eta_D \quad (19)$$

3. 실험

3. 1. 실험장치

본 연구에서 사용한 실험장치는 Probe형 반응기와 초음파 세척기를 이용한 반응기가 갖고 있는 온도 조절의 어려움, Cup-horn형 반응기가 갖고 있는 크기의 제한 그리고 초음파 세척기를 이용한 반응기의 단점인 액상의 매질(물)을 통과함에 따라 초음파의 세기가 감소하는 단점을 보완하기 위해 진동수가 28KHz인 초음파 진동자를 반응기에 직접 부착시키고 cooling jacket을 반응기 내에 설치하여 냉각수를 순환시켜 온도를 조절할 수 있는 초음파 반응기를 설계, 제작하여 사용하였다.

반응기는 두께가 5mm, 크기가 18×18cm인 스텐레스강판에 진동자를 금속받발을 포함한 수지를 이용하여 온도 프로그램에 의해 가열경화시켜 접합시키고 두께가 10mm인 PVC를 사용하여 양쪽의 진동자 사이의 간격이 12.5cm, 폭이 10cm, 깊이가 12cm가 되도록 만들었으며 초음파 발생장치는 출력이 110V, 1.5KW 용량이 되도록 제작하였으며 초음파 반응장치에 대한 공정도는 Fig. 1과 같다.

3. 2. 시료의 제조

본 실험에 사용한 황산구리, 황산, 에틸알코올은 일본의 Wako사 시약을 사용하였으며 표준시료는 다음과 같이 제조하였다.

0.1 M-CuSO₄ : 99%-CuSO₄ · 5H₂O 25.2212gr

0.2 M-CuSO₄ : 99%-CuSO₄ · 5H₂O 25.2212gr

0.4 M-CuSO₄ : 99%-CuSO₄ · 5H₂O 25.2212gr

각각 위 시료를 정확히 무게를 달아 1ℓ-Mass

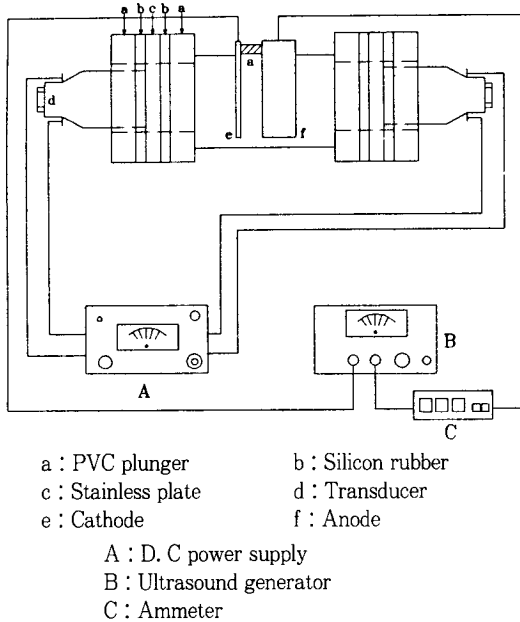


Fig. 1. Schematic diagram of ultrasonic reactor.

flask에 취하고 증류수를 반쯤 채운 후 비중이 1.834인 H_2SO_4 (95wt%) 28.25ml를 가한 후 증류수를 채워 1l로 하였다.

3. 3. 실험방법

초음파 반응기에 음극과 양극사이를 두께가 0.75cm인 PVC막대를 이용하여 일정한 간격이 되도록 하고 양(兩)극의 후면이 초음파 진동자를 부착한 스테인레스강판으로부터 같은 거리가 되도록 설치한 후 각 농도별로 제조한 시료에 음극표면에서 생성된 구리의 산화를 방지하기 위하여 시료에 대하여 5%의 에틸알코올을 가한 후 850ml를 반응기에 취하고 양극은 탄소전극을, 음극은 미리 무게를 단 1mm 두께의 99.9%-구리금속판에 테이프를 붙여 전해질 용액에 잠기는 면적이 $49cm^2$ 가 되도록 하여 양극과 음극에 1.8V, 1.9V, 2.0V, 2.1V, 2.2V의 과전압을 가해주고 초음파에 의한 온도 상승을 방지하기 위하여 열음을 채운 냉각수를 펌프로 순환시켜 전해질 용액의 온도가 $25^\circ C$ 로 유지시키면서 미리 보정을 해둔 디지털 전류계로 1분 간격으로 전류를 측정하고 1시간 동안 반응시켜 전극표면에 부착된 수분을 제거시킨 후 전극의 무게를 측정하여 실험 전에 미리 측정해 둔 전극의 무게를 감하여 석출된 구리의 양을 구하였다.

4. 결과 및 고찰

전착반응계에서 초음파에 의해 기대할 수 있는 효과는 크게 혼합에 의한 확산층의 두께 감소, 음극표면에 부착된 반응성이 없는 물질과 발생된 기체의 효과적인 제거로 인한 유효 반응표면적의 증가 그리고 cavitation에 의해 발생하는 에너지에 의한 유효 충돌빈도의 증가 등으로 나눌 수 있으며 이들 효과는 동시에 일어나기 때문에 분리하여 해석하기에는 상당한 어려움이 있다.

그러나 전착반응계에서의 물질이동은 주로 확산에 의해 일어나기 때문에 식(5)와 같이 전류밀도로 표시한 물질이동량으로 반응속도를 해석할 수 있으며 전류의 효율이 100%라면 석출되는 구리금속의 양은 Faraday의 법칙에 따라 이론상으로 계산할 수 있지만 실제 석출되는 구리의 양은 전류효율이 낮기 때문에 이론치보다 작아진다. 또한 초음파에 의한 효과는 혼합효과외에 유효 반응표면적의 증가와 유효 충돌빈도의 증가 등의 효과가 있기 때문에 총괄 반응속도 증가율이 확산층의 두께 감소에 의한 반응속도 증가율보다 더 크게 나타난다.

그러므로 실험결과로부터 얻어진 구리 석출량과 전류밀도를 이용하여 초음파에 의한 총괄반응속도 증가율과 확산층의 두께 감소에 의한 반응속도 증가율, 그리고 다른 효과들에 의한 반응속도 증가율을 다음과 같이 구하였다.

4. 1. 초음파에 의한 총괄반응속도 증가율

음극에서 석출된 구리의 양을 황산구리의 농도를 매개변수로 하여 각각의 과전압에 대하여 도시한 결과 Fig. 2와 같이 나타났다.

Fig. 2에 의하면 석출된 구리의 양은 황산구리의 농도가 증가함에 따라 증가하였으며, 과전압이 높아지면 역시 증가하였다. 과전압의 증가에 따른 구리 석출량의 증가는 초음파를 가한 경우와 가하지 않은 경우 같은 경향성을 보였다. 황산구리의 농도가 증가함에 따라 석출 곡선의 기울기가 크게 나타난 것은 확산층에서의 농도구배가 크기 때문이다. 초음파를 가한 경우와 가하지 않은 경우 석출된 구리의 양을 비교해 본 결과 초음파를 가해준 경우 석출된 구리의 양은 크게 증가하였다.

초음파에 의하여 석출된 구리의 양은 Timothy, J. Mason[9]이 제안한 바와 같이 초음파에 의한 혼합

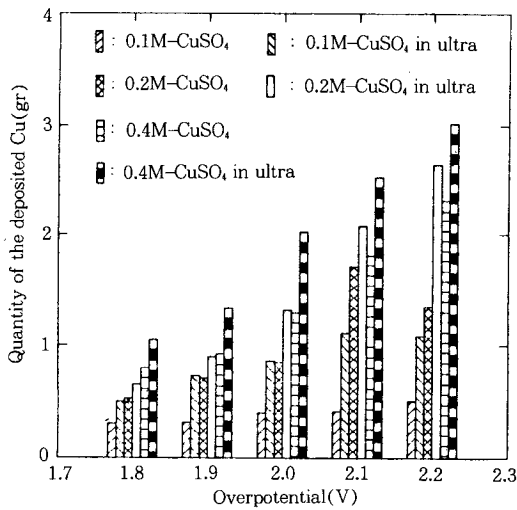


Fig. 2. Comparisons of the quantity of deposited Cu with overpotential.

효과로 인한 확산층의 두께 감소, 표면세정효과에 의한 유효반응표면적의 증가와 cavitation에 의해 발생하는 에너지에 의한 유효충돌빈도의 증가로 인하여 음극표면에서의 표면 반응속도가 빨라지기 때문에 음극표면에서 반응물인 구리이온의 농도가 낮아져 농도구배가 증가하기 때문에 총괄반응속도는 크게 증가하여 구리의 석출량이 증가한 것으로 볼 수 있다.

초음파가 가해진 반응계와 가해지지 않은 반응계에서 구리의 석출량으로부터 식(11)

$$\eta_{tot} = \frac{W_N}{W_U} = \eta_D + \eta_0$$

을 이용하여 초음파에 의한 총괄반응속도 증가율을 계산하여 Fig. 3에 도시하였다.

초음파 반응계에서 총괄반응속도 증가율은 초음파가 가해지지 않은 반응계에 비하여 황산구리의 농도가 0.4M, 과전압이 2.1V일 때 최저 175.7%, 황산구리의 농도가 0.1M, 과전압이 2.1V일 때 최고 582.2%의 증가하였다. Fig. 3과 같이 초음파에 의한 총괄반응속도 증가율이 황산구리의 농도가 낮을수록 증가효과가 매우 크게 나타난 것은 황산구리의 농도가 낮을수록 확산층에서의 농도구배가 작기 때문에 초음파에 의한 반응속도 증가율이 상대적으로 커지며, 용액중에서 비휘발성 용질인 황산구리의 농도가 높아지면 Raoult의 법칙에 따라 용액의 증기압이 감소

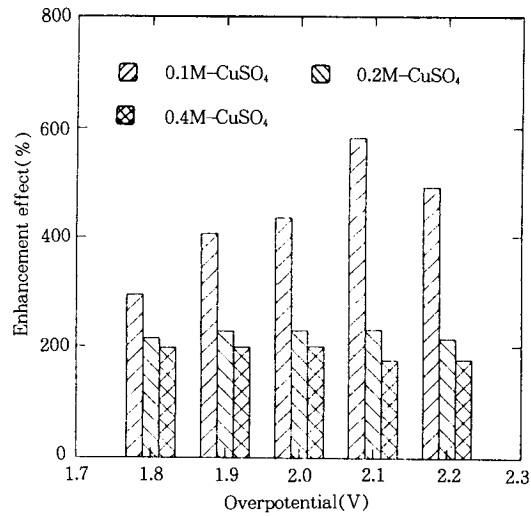


Fig. 3. Total enhancement effect of ultrasound in the quantity of deposited Cu.

하여 cavitation이 억제되어 초음파에 의한 효과가 감소되기 때문이다.

4. 2. 확산층 두께 감소에 의한 증가율

식(9)에 용액중 존재하는 각 이온들의 당량전도도 [10]와 황산구리의 농도를 대입하여 구리이온의 수율(Transference number)을 계산하고, 계산된 구리이온의 수율과 실험에 의해 얻어진 전류밀도를 식(10)에 대입하여 확산에 의한 전류밀도를 계산하였다.

전착반응계에서 초음파에 의한 효과들은 독립적으로 일어나지 않고 동시에 일어나기 때문에 해석의 어려움이 많지만 실험에 의해 얻어진 전류밀도의 증가를 확산층의 두께 감소로 인한 증가 효과라고 가정하고, 초음파가 가해지지 않은 반응계와 초음파 반응계에서의 확산에 의한 전류밀도, 그리고 초음파가 가해지지 않은 반응계에서의 확산층 두께 0.05cm를 식(17)

$$\delta_U = \delta_N \frac{I_N}{I_U}$$

에 대입하여 초음파가 가해진 전착반응계에서의 상대적인 확산층 두께를 계산하고, 그 값을 식(18)

$$\eta_D = \frac{\delta_N}{\delta_U} \times 100(\%)$$

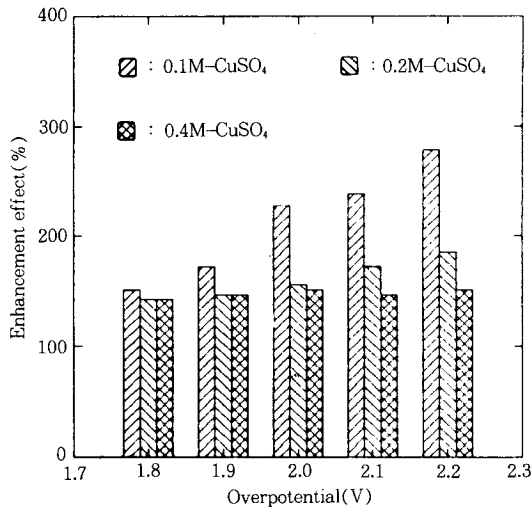


Fig. 4. Comparisons of enhancement effect of ultrasound induced by the reduction of diffusion layer thickness in the quantity of deposited Cu.

에 대입하여 확산층의 두께 감소에 의한 반응속도 증가율을 계산한 결과를 Fig. 4에 도시하였다.

Fig. 4에서 보면 확산층의 두께 감소에 의한 반응속도 증가율은 황산구리의 농도가 낮은 경우 과전압이 증가함에 따라 크게 증가하였으며 황산구리의 농도가 높은 경우에는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한 같은 과전압에서의 증가율은 황산구리의 농도가 낮을수록 높게 나타났다.

황산구리의 농도가 낮을수록 증가율이 크게 나타난 것은 음극 표면에서의 농도가 일정하다고 가정했을 때, 확산층에서의 농도구배는 bulk solution에서의 농도가 낮을수록 작아지므로 초음파에 의한 효과가 상대적으로 커지기 때문이다.

또한 황산구리의 농도가 증가할수록 용액의 증기압이 작아지므로 cavitation이 잘 일어나지 않기 때문에 혼합효과도 감소된다.

4.3. 다른 효과들에 의한 증가율

확산층의 두께 감소에 의한 증가율을 제외한 유효 반응표면적의 증가와 유효 충돌빈도의 증가로 인한 반응속도 증가율은 식(19)

$$\eta_0 = \eta_{tot} - \eta_D$$

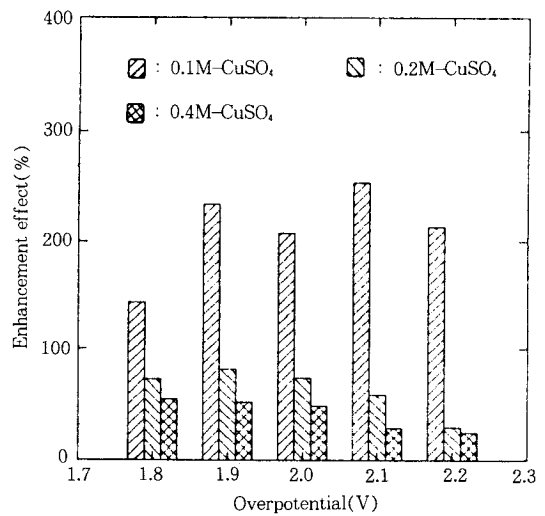


Fig. 5. Enhancement effect of ultrasound by the other effect except for the reduction of diffusion layer thickness in the quantity of deposited Cu.

로부터 계산하여 도시한 결과 Fig. 5와 같이 나타났다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이 동일한 과전압에서 황산구리 농도가 낮을수록 확산층의 두께 감소에 의한 반응속도 증가 효과를 제외한 다른 효과들에 의한 반응속도 증가율이 크게 나타났다. 황산구리의 농도가 낮을수록 다른 효과들에 의한 반응속도 증가율이 크게 나타난 것은 황산구리의 농도가 높은 경우 확산층에서의 농도구배가 크기 때문에 총괄 반응에 대한 증가효과가 상대적으로 낮고, 황산구리의 농도가 낮을수록 확산층에서의 황산구리의 농도구배가 작으므로 유효 반응표면적의 증가와 유효 충돌빈도의 증가에 의한 효과가 상대적으로 커지며, 황산구리의 농도가 증가할수록 용액의 증기압이 감소하여 cavitation이 억제되기 때문에 cavitation collapse에 의한 표면 세정효과와 유효 충돌빈도의 증가율이 감소하였다.

5. 결 론

초음파 진동자를 직접 반응기에 부착시킨 반응기에서 전착반응을 시킨 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 초음파 반응계에서 석출된 구리금속의 양은 초음파를 가지지 않은 반응계에 비하여 과전압이 2.1 V, 황산구리의 농도가 0.1M일 때 최고 582.2% 증가하였다.

2. 확산층의 두께 감소에 의한 석출된 구리금속의 증가율은 초음파 반응계에서 과전압이 2.1V, 황산구리의 농도가 0.1M일 때 최고 277.8% 증가하였다.

3. 확산층의 두께 감소에 의한 반응속도 증가율을 제외한 유효 반응표면적의 증가와 유효 충돌빈도의 증가등의 효과에 의한 구리 석출량의 증가율은 과전압이 2.1V, 황산구리의 농도가 0.1M일 때 최고 253.6%로 나타났다.

4. 본 연구로부터 실험실적인 규모의 반응기를 scale-up 시킬 수 있는 가능성을 확인할 수 있었으며 특히 황산구리의 농도가 낮은 폐수처리에 효율적인 이용을 기대할 수 있었다.

Nomenclatures

A	: The area of the electrode[cm ²]
C	: The concentration of the Cu ⁺⁺ in bulk solution[mole/l]
C ₀	: The concentration of the Cu ⁺⁺ at the surface of the electrode[mole/l]
C _i	: The concentration of the species i [mole/l]
D _i	: The diffusion coefficient of the species i [cm ² /sec]
F	: The Faraday's constant[96487C/eq.]
I	: The current density[A/cm ²]
I _D	: The current density by the diffusion [A/cm ²]
I _N	: The current density without ultrasound [A/cm ²]
I _M	: The current density by the migration [A/cm ²]
I _t	: The total current density[A/cm ²]
I _U	: The current density in ultrasonic field [A/cm ²]
K _B	: The Boltzman constant [1.381 × 10 ⁻²³ J/K]
N _M	: The molar flux by migration[A/cm ²]
N _i	: The flux of species i[mole/cm ² · sec]

R _D	: The diffusivity[cm ² /sec]
T	: Temperature[K]
t	: Time[sec]
t _i	: The transference number of the species i [-]
u _i	: The ionic mobility[cm/sec]
W _N	: The quantity of the deposited Cu without ultrasonic[gr]
W _U	: The quantity of the deposited Cu in ultrasonic field[gr]
μ	: The bulk velocity[cm/sec]
v _i	: The ion velocity[cm/sec]
z _i	: The charge of ion[-]

Greek letters

Φ	: The electrochemical potential[Volt]
δ	: The thickness of the diffusion layer[cm]
δ _{D, N}	: The thickness of the diffusion layer without ultrasound[cm]
δ _{D, U}	: The thickness of the diffusion layer in ultrasonic field[cm]
λ _i	: The equivalent conductivity of the species i [cm ² /mole]
η _{tot}	: Total enhancement factor of the quantity of the deposited Cu in ultrasonic field[%]
η _D	: Enhancement factor by the reduction of the diffusion layer thickness in ultrasonic field [%]
η ₀	: Enhancement factor by the other effect in ultrasonic field[%]

참고 문헌

1. J. W. Moore and E. A. Moore, "Environmental Chemistry", Academic Press(1976).
2. F. W. Pontius, "Water Quality and Treatment", McGraw-Hill, New York, NY(1990).
3. J. W. Moore and E. A. Moore, "Environmental Chemistry", Academic Press(1976).
4. T. Sasaki and T. Ishikawa, "Stacked Rotating Bipolar Electrode Cell for Recovery of Copper from Dilute Cupric Sulfate Solution", *Elect-*

- rochimica Acta.*, **31**, 754(1986).
5. W. T. Richard and Loomis, "The Chemical Effect of High Frequency Sound Waves", *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 3086(1927).
 6. E. L. Cussler, "Diffusion", Cambridge Univ. Press(1984).
 7. J. T. Carbery and A. Varma, "Chemical Reaction and Reactor Eng.", Marcel Dekker Inc. (1987).
 8. J. Th. G. Overbeek, "Electrochemistry", Massachusetts Institute of Tech. Cambridge, Massachusetts, Vol. 1-3(1981).
 9. T. J. Mason and P. L. J., "Sonochemistry", John Wiley & Sons(1988).
 10. J. A. Dean, "Lange's Handbook", 13th. ed. McGraw-Hill New York, NY(1985).