

조동의 전류효율에 미치는 직류 및 가변전류의 영향

안승천^{a*}, 이상문^a, 김용환^b, 정원섭^b

^aLS-Nikko 동제련(주), ^b부산대학교 재료공학부

The Effect of Direct and Variable Current on Current Efficiency of Copper Anode

Sung-Chen Ahan^{a*}, Sang-Mun Lee^a, Yong-Hwan Kim^b, Won-Sub Chung^b

^aLS-Nikko Copper Inc. 689-890, Korea

^bDept. Metallurgical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received September 1 2006 ; accepted September 27 2006)

Abstract

The current efficiency of copper anode containing impurities in copper sulfate solution for electrorefining was studied at various current type such as direct current, variable current and periodic reverse current. The passivity behavior was investigated by galvanostatic technique. The results obtained were that current efficiency of variable current was higher than those of direct current and periodic reverse current. The increased current efficiency could be explained by the formation of slime structure with lower average resistance due to variable current. The frequency of various factors in variable current condition has a greatest effect on current efficiency. It appeared that frequency increased current efficiency when increased from 1 to 4, but further increases did not have an effect.

Keywords: Variable current, Direct current, Current efficiency

1. 서 론

황산동용액에서의 동 전해정련은 전기동을 생산하기 위해 널리 사용되고 있으며, 동 전해정련 산업에서는 아직도 해결되지 않은 문제가 많이 있다. 이들 문제 중에 가장 중요한 것은 조동(양극)의 부동태 현상이다. 동 전해정련에 있어서 조동의 부동태는 전기동의 생산량을 감소시키고, 전력사용량을 증가시킨다. 조동 부동태의 주요원인으로는 조동의 불순물로 알려져 있으나¹⁻⁶⁾ 여러 가지 전해 조건과도 연관되어 있다. 전해 조건 중에서 인가하는 전류의 형태의 하나인 PRC(Periodic reverse current) 전해는 고 전류밀도 조업에 의한 생산성 향상 또는 전해과정중의 동 재고를 감소시키기 위해 일부

전련공장에서 적용하고 있다^{7,8)}. 아연업계에서는 에너지비용의 상승으로 인하여, 에너지를 절감할 수 있는 공정에 대한 연구가 수행되었다⁹⁾. 아연의 전해채취 공정에서의 PRC사용으로 바람직한 결과를 얻었다¹⁰⁾. 산성용액에서 아연의 전해채취 과정에서, Piron 등은 reverse current는 Pb-Ag 양극에 OH(ad)와 같은 부착물을 탈착시키는 작용을 한다는 사실을 확인하였다¹¹⁾. 그러나 동 전해정련과정에서의 전류형태에 따른 전류효율 및 부동태에 관한 연구는 미진한 상태이다.

그래서 본 연구는 불순물 함유 조동 및 고순도 동에 있어서의 직류 및 가변전류를 중심으로 전류효율에 미치는 영향을 조사하여, 전류효율을 증가시킬 수 있는 전류조건을 도출하는 것이 본 연구의 목적이다.

*Corresponding author. E-mail : scahan@lsnikko.com

2. 실험방법

2.1 시편제작

본 연구에 사용된 조동 시편은 전기능에 불순물을 임의로 첨가하여 고주파 유도로에서 제조하였다. 조동의 부동태에 미치는 전류 조건의 영향을 조사하기 위해 불순물의 단독첨가와 복합첨가의 경우로 나누어 실험을 행하였다. 표 1 및 표 2는 본 연구에 사용된 단독첨가 및 복합첨가 조동시편의 화학조성을 나타내었다. 단독첨가조동은 전기능을 기지(base)로 하여, O는 1000 ppm, S는 20 ppm으로 고정하였고, 불순물 원소를 개별적으로 첨가하여 고주파유도로에서 용해, 가열온도는 1400~1500°C의 온도에서 1분 이상 유지한 후 미리 450°C로 box furnace에서 미리 예열된 직경 20mm의 원기둥 모양의 주철 주형(mold)에 주조하여 제작하였다. 주조된 조동을 직경 15mm의 원기둥모양의 조동표면을 밀링 가공한 다음 두께 4mm의 전기화학 분석용 시편으로 절단 가공하여 사용하였다. 절단 가공시 절삭유로 시편의 열 충격을 최소화하였다. 복합첨가조동은 불순물이 복합적으로 첨가시켜 제조한 조동으로 제조방법은 단독첨가조동의 경우와 동일하며, As, Sb, Bi, Pb 불순물을 다량 함유한 조동을 용해하여 시편으로 사용하였으며, 특히 As의 경우 As함량이 낮은 조동 시편과 높은 조동시편을 선정하여 사용하였다.

2.2 분석 방법

인가 전류 조건의 조동시편의 부동태화에 미치는

Table 1. Chemical composition of copper anode specimen added impurity separately

(unit : ppm)

No.	As	Sb	Bi	Pb	Remark
As-1	40	10	10	10	Cu-O-S-As alloy
As-3	1060	10	10	10	
Sb-3	10	280	10	10	
Bi-3	10	10	440	10	Cu-O-S-Bi alloy
Pb-3	10	10	10	2520	Cu-O-S-Pb alloy

Table 2. Chemical composition of copper anode specimen added impurities compositively

(unit : ppm)

No	As	Sb	Bi	Pb	O	S	Ni	Sn	Cu
As(L)	320	510	270	1340	2300	20	430	620	Bal.
As(II)	1220	210	610	810	850	20	450	100	Bal.
Sb(II)	470	430	220	800	1860	10	1250	550	Bal.
Bi(II)	280	280	480	970	660	10	1260	190	Bal.
Pb(II)	290	340	270	1580	470	20	390	440	Bal.

영향을 살펴보기 위하여 조동시편은 불순물 단독첨가 및 복합첨가조동에 대해 DC(Direct current), VC(Variable current) 및 PRC(Periodic reverse current)를 가하여, 동일한 전기량하에서 전해실험을 행하였다. DC 전해실험은 62 mA * 3000초 조건으로 실시하였고, 작업전극(working electrode)은 조동시편을 사용하였으며, 작업전극의 노출면적은 0.78 cm²였고, 상대전극(counter electrode)은 Pt net을 사용하였다. Cell voltage 및 전해 전후의 작업전극 및 상대전극의 무게차를 측정하였다. 실험 전해액의 농도는 45 g/l, 황산농도는 175 g/l, 온도는 58°C로 유지하였고, Flat cell을 사용하였다. VC 전해실험은 고전류 * 시간 80 mA * 700초, 저전류 * 시간 20 mA * 300초, 반복주기는 3회 조건으로 실시하였으며, PRC 전해실험은 양전류밀도 62 mA * 742.5초, 음전류 -62 mA * 742.5초, 반복주기는 4회 조건으로 하였으며, 기타조건은 DC 전해실험과 동일하였다. 특히 VC 실험에서는 추가적으로 실험계획법을 활용하여, 99.9% 순도의 동판을 작업전극으로 사용하여, 고전류, 고전류 유지시간, 저전류 및 주기조건이 전류효율에 미치는 영향도 및 최적조건을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 단독 첨가 조동에 있어서 전류조건에 따른 부동태 거동

그림 1은 단독 첨가 조동에 있어서 전류형태가 전류효율에 미치는 영향을 나타낸 것으로 가법전류가 직류전류 또는 PRC 전류보다 전류효율이 높은 것을 알 수 있다. 또한 As 첨가량 증가에 의한 전류효율 증가에 의한 전류효율 상승효과는 전류형태에 관계없이 나타나, As 첨가에 의한 부동태억제 효과를 확인할 수 있다. 가법전류를 인가하는 경우 전류효율이 가장 크게 나타난 것은 전해과정중의 부동태 거동과 관련이 있을 것으로 생각된다. 그림 2는 전류형태에 따른 슬라임 탈착을 변화시킨 것으로 여기서 슬라임 탈착율은 음극(cathode)상에 전착된 단위 전착량에 대해서 양극(작업전극, anode)

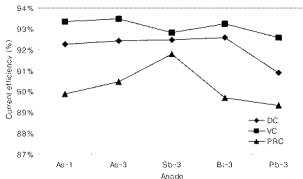


Fig. 1. The effect of current type on current efficiency in copper anode specimen added impurity separately.

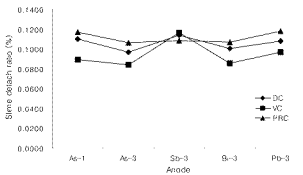


Fig. 2. The effect of current type on slime detach ratio in anode specimen added impurity separately.

부게변화량에서 음극(상대전극, cathode) 부게변화량을 뺀 값으로 anode 상에서 탈착되어 전해조(cell) 바닥에 떨어진 슬라임양을 나타낸다. 그림 2에서 알 수 있듯이 Sb-3 anode 시편을 제외하고, 나머지 anode 시편에서 가법전류조건이 직류 및 PRC 전류 조건에 비하여 슬라임 탈착율이 상대적으로 적음을 알 수 있다. 즉 가법 전류조건이 다른 전류조건보다 anode 상에서 anode 슬라임 발생량 자체가 적거나, 부착성이 큰 것을 의미한다. 그런데 가법 전류 조건에 따른 anode 부게 변화량 조사한 결과, 직류

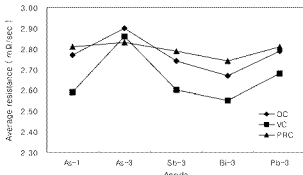


Fig. 3. The effect of current type on average resistance in anode specimen added impurity separately.

전류 또는 PRC 전류조건과 비교하여, 비슷하거나 크므로 가법 전류조건이 슬라임의 부착성이 크다는 것을 알 수 있다. Sb-3에서 슬라임 탈착율이 크게 나타난 것은 Sb가 전해시 부유 slime 현상을 일으키는 것과 관련이 있을 것으로 생각된다. 그림 3은 직류, 가법 전류조건 및 PRC 전류조건 전해에서 형성되는 옥전압(cell voltage) 값으로부터 산출한 평균 저항값을 나타낸 것으로 가법전류 조건 적용시 저항값이 가장 낮은 경향을 나타낸다. 즉 단독첨가 조동에 가법전류조건을 적용하면, 슬라임의 부착성은 크게 되지만, 저항이 낮은 구조를 갖게 되어 전류효율이 가장 높게 나타난 것으로 판단된다. PRC 전류 조건에서 가장 낮은 전류효율을 나타낸 것은 노금의 경우와는 달리 양전류와 음전류의 변화주기가 적어서 전류효율이 감소한 것으로 추정된다.

3.2 복합첨가 조동에 있어 전류조건에 따른 부동태 거동

그림 4는 복합첨가조동에 있어서 전류형태가 전류효율에 미치는 영향을 나타낸 것으로, Bi(H), Pb(H) 및 As(H) anode에서 가법전류조건이 전류효율이 가장 높았다. 반면 As(L) 및 Sb(H) anode에서 직류전류 조건이 가장 높았다. 또한 As 함량이 낮은 As(L) 시편에 대비하여 As 함량이 높은 As(H) 시편에서 전류효율이 높은 것으로 나타났는데, 이는 단독첨가 조동의 경우와 같이 전류형태와 관계 없이 전류효율의 다소 상승되는 효과가 있음을 알 수 있다. 그림 5에 나타난 슬라임 탈착율에 있어서는 다소 복잡한 관계를 나타내었으나, 전류효율이 높은 조건에서는 슬라임 탈착율이 낮음을 알 수 있다. 가법전류조건에서 전류효율이 높은 Bi(H), Pb(H) 및 As(H) anode는 슬라임 탈착율에 있어 단독첨가 조동과 유사한 거동을 보여주었다. 이와 같이 단독첨가 조동과 다른 거동을 보이는 이유는 표 2에서

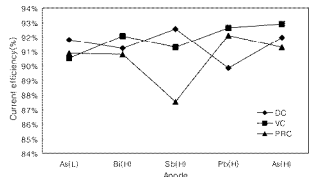


Fig. 4. The effect of current type on current efficiency in copper anode specimen added impurities compositely.

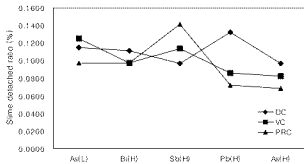


Fig. 5. The effect of current type on slime detach ratio in copper anode specimen added impurities compositively.

보는 바와 같이 Bi(H), Pb(H) 및 As(H) anode의 산소함유량은 500~900 ppm 수준이나, As(L) 및 Sb(H) anode 시편의 경우는 1800~2300 ppm 수준으로 슬라임 발생량 자체의 차이가 있기 때문으로 판단된다. 또한 그림 6은 전류형태에 따른 평균 저항값을 나타낸 것으로 조동의 성분 중 산소의 영향 때문으로 생각된다.

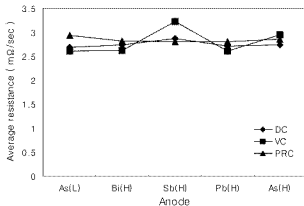


Fig. 6. The effect of current type on average resistance in anode specimen added impurities compositively.

3.3 고순도동에 있어서 전류조건에 따른 부동태 거동

불순물을 함유한 조동을 anode로 하여 전류형태를 변화시킨 적해 실험한 경우 조동의 주조시에 국부적으로 생기는 조직 및 성분의 차이를 완전히 해소하기는 어려울 것으로 생각되어, 조성이나 성분이 상대적으로 균일한 고순도동을 anode로 하여 전류형태 변화 실험을 실시하였다. 또한 단독침가 조동 및 복합 침가조동에서 가변전류가 전류효율이 가장 높은 것으로 나타나, 고순도동 실험은 PRC 전해실험은 제외하였다. 고순도동을 anode로 하여 가변전류조건에 있어서 실험계획법에 의해 여러 인자의 영향도를 파악하기 위해 고전류조건을 60 mA, 70 mA, 80 mA으로 3단계, 저전류조건을 20 mA, 30 mA, 40 mA으로 3단계, 변경주기조건을 1회, 2회, 3회 3단계 및 고전류 유지시간조건을 600초, 700초, 800초 3단계로 하였고, 저전류 유지시간조건은 300초로 고정하여 전해실험을 실시하였다. 표 3은 실험별 가변전류조건을 나타내었으며, 표 4는 가변전류조건과 비교하기 위해 실시한 직류전류 전해 실험조건을 나타낸 것으로, 가변전류와 동일한 전기량을 출력하였다.

Table 4. Experimental condition of direct current for high purity copper anode specimen

Experiment	Direct current (mA)	Direct current time (sec)	Electricity (Ascc)
1	30	1400	42
2	30	3400	102
3	30	6000	180
4	30	4133	124
5	30	5100	153
6	30	2033	61
7	30	6200	186
8	30	2433	73
9	30	4000	120

Table 3. Experimental condition of variable current for high purity copper anode specimen

Experiment	High current (mA)	Low current (mA)	Frequency	High current time (sec)	Electricity (Ascc)	Total experiment time sec
1	60	20	1	600	42	900
2	60	30	2	700	102	2000
3	60	40	3	800	180	3300
4	70	20	2	800	124	2200
5	70	30	3	600	153	2700
6	70	40	1	700	61	1000
7	80	20	3	700	186	3000
8	80	30	1	800	73	1100
9	80	40	2	600	120	1800

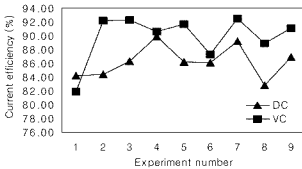


Fig. 7. The effect of current type on current efficiency in high purity copper anode specimen.

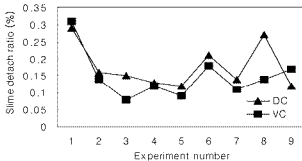


Fig. 8. The effect of current type on slime detach ratio in high purity copper anode specimen.

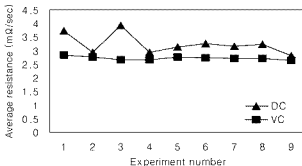


Fig. 9. The effect of current type on average resistance in high purity copper anode specimen.

그림 7은 고순도동에 가변전류 및 직류전류 인가 시 전류효율의 변화율 나타낸 것으로 가변전류조건이 직류전류조건보다 전류효율이 높은 것을 알 수 있다. 또한 가변전류 조건에 따라 직류조건 전류효율 대비 증가폭의 차이가 발생하는 것은 알 수 있다. 특히 2, 3, 5번 실험에서 전류효율의 차가 크게 나타남을 알 수 있다. 이는 μ 3에서 알 수 있듯이 가변전류조건에서 전류의 변경주기가 짧을수록 전류효율의 증가폭이 증가하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 그림 8은 슬라임 탈착율을 나타낸 것으로, 가변전류조건이 직류전류조건보다 적었으며, 이는 전술한 단독조동 및 복합조동의 경우와 유사한 현상을 나타내었다. 그림 9는 cell voltage 값으로부

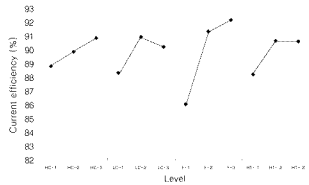


Fig. 10. The effect of some factors level of variable current experiment on current efficiency in high purity copper anode specimen.

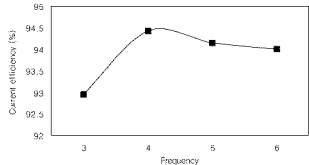


Fig. 11. The effect of frequency on current efficiency in high purity copper anode specimen.

터 산출한 평균 저항값을 전류형태별로 나타낸 것으로 가변전류조건이 직류조건보다 평균저항이 낮은 것을 알 수 있다. 따라서 가변전류를 인가할 경우 고순도동 anode 표면에 형성된 부동태피막이 일부 파괴되어 이온의 이동이 용이하기 때문으로 추정된다.

그림 10은 실험계획법을 활용하여 실험한 결과를 나타낸 것으로, 가변전류 인가시 고전류, 저전류, 주 기 및 고전류 유지시간의 단계별 변화에 따른 영향도이다. 여러 인자 중에서 주기변화가 전류효율에 가장 영향도가 큰 것을 알 수 있다. 또한 그림 11은 영향도가 가장 큰 주기조건에 대하여 주기회수를 4회, 5회, 6회 조건까지 연장하여 얻은 결과를 나타낸 것이다. 변경주기가 늘어남에 따라 전류효율은 증가현상을 보이다가 변경주기 4회에서 최대 효율을 보인 이후에는 다소 감소하는 경향을 나타내어 최적 조건이 존재함을 알 수 있다.

이와 같이 단독첨가조동, 복합첨가조동 및 고순도동을 anode로 하여 전류형태를 변경한 시험에서 가변전류인가시 전류효율이 상승된 결과를 나타낸 것은 가변전류의 영향을 받아 anode 상에 Nernst 확산층 내에서 전류하는 슬라임의 저항구조가 변경

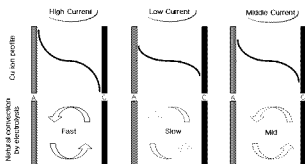


Fig. 12. Schematic diagram showing Cu ion concentration gradient and natural convection by electrolysis with current density.

되기 때문으로 판단된다. 그림 12는 전해에서 전류 밀도변화에 따른 anode, cathode 및 bulk 전해액에서의 Cu 이온농도의 분포 및 Cu 이온의 자연대류 속도를 보식적으로 나타낸 것이다. 인가전류에 따라 전류효율의 변화를 보인 이유는 인가하는 전류에 영향을 받아 anode 상에 형성된 슬러워의 저항 구조가 변경되기 때문으로 판단된다. 특히 가변전류 인가시 고전류밀도에서 저전류밀도로, 저전류밀도에서 고전류밀도로 변화시 anode 표면에서 동이온 농도의 분포 및 동이온의 대류속도가 변화를 일으켜 부동태피막이 일부 파괴되고, 부동태를 유발시키는 Cu^{2+} , SO_4^{2-} 등의 이온들의 재축적을 지연시켜 슬러워의 저항이 감소되어, 전류효율의 상승으로 이어진 것으로 판단된다.

4. 결 론

직류, 가변전류가 조종의 전류효율에 미치는 영향을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 단독첨가 조종의 경우 가변전류 조건에서 직류전류나 PRC 전류조건보다 전류효율이 높았으며, 이는 anode 표면의 슬러워 부착성 및 구조차이에 의한 저항의 감소 때문이며, 또한 As 첨가량 증가에 따라 전류형태에 관계없이 전류효율의 증대효과를 나타내었다.
2. 복합첨가 조종의 경우 가변전류 및 직류조건

이 PRC 전류조건보다 전류효율이 높은 경향을 보였으나, 가변전류 조건에서 전류효율이 직류조건보다 적게 나타난 경우는 조종종의 산소량의 차이로 슬러워 생성량의 차이에서 연유된 것으로 생각된다.

3. 고순도동 anode의 경우 가변전류조건이 직류보다 전류효율이 높은 거동을 보였으며, 이는 단독첨가 조종의 경우와 같이 전해시 anode 상에 형성된 슬러워의 부착성 및 구조차이로 인한 저항감소에 기인한 것이다.

4. 고순도동 anode에 가변전류를 인가할 경우 고전류, 고전류 유지시간, 저전류, 변경주기 중 가장 영향도가 큰 인자는 변경주기였으며, 본 실험조건 하에서 변경주기 4에서 최대효율을 나타내었다.

참고문헌

1. M. S. Moats, T. B. Hiskey, International Symposium Advanced Processing of Metals and Materials, TMS, 6 (2006) 507.
2. F. Noguchi, T. Nakamura, Y. Ueda, J. Mining and Mater. Processing Inst. Japan, 105 (1989) 1017.
3. F. Noguchi, T. Nakamura, Y. Ueda, N. Matsumoto, J. Mining and Metall. Inst. Japan 104 (1988) 809.
4. F. Noguchi, T. Nakamura, Y. Ueda, N. Matsumoto, J. Mining and Metall. Inst. Japan, 104 (1988) 902.
5. F. Noguchi, Y. Iida, T. Nakamura, Y. Ueda, J. Mining and Mater. Processing Inst. Japan, 107 (1991) 569.
6. S. C. Ahan, S. S. Park, Y. W. Kim, W. S. Chung, J. Kor. Inst. Met. & Mater., 43 (2005) 558.
7. T. Kitamura, T. Kawakita, Y. Sakoh, K. Sasaki, Extractive Metallurgy and Electrolytic Refining, Metallurgical Society of AIME, New York, N.T. 10017 525.
8. K. Sasaki, J. Mining, Mater. Inst. Japan 109 (1993) 12.
9. K. F. Fisher, R. G. Hughes, Trans. Inst. Min, Metal, 80 (1971) 250.
10. C. Imai, Electrometallurgy, AIME, New York. (1980) 320.
11. L. P. Berube, D. L. Piron, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 562.