

黃酸銅電解液 중 銀(Ag) 除去를 위한 研究[†]

蘇順堂 · *安在畧

大眞大學校 新素材工學科

A Study on the Removal of Silver in Copper Electrolyte[†]

Sun-Seob So and *Jae-Woo Ahn

Dept. of Advanced Materials Sci. & Eng., Daejin University

요 약

고순도 동 제조를 위해 황산동 전해액중에 존재하는 은(Ag)을 제거하기 위한 기초연구를 실시하였다. 이온교환수지법, 활성탄 흡착법, 구리분말 및 세션을 이용한 치환법, CuS 침전법 등을 이용하여 Ag 제거에 대한 실험을 실시하였으며, 은(Ag) 제거 반응에 영향을 미칠 수 있는 반응온도, 반응시간, 첨가량 등에 대해 고찰하였다. 이들 방법중 CuS 침전법과 Lewatit TP214를 이용한 이온교환수지 방법이 효과적이었는데 특히 Lewatit TP214를 사용한 경우 초기 동전해액중 Ag 농도가 10 ppm에서 0.1 ppm 이하 수준까지 제거가 가능하였다.

주제어 : 황산동 전해액, 은제거, 이온교환수지법, 활성탄흡착법, 구리치환법, CuS 침전법

Abstract

A study on the removal of silver(Ag) in copper electrolyte was carried out to produce high purity copper by using various method such as ion exchange resin, activated carbon adsorption, copper cementation with powder and wire, CuS precipitation. Parameters, such as reaction time, reaction temperature, addition amount etc. were investigated to determine the effective condition of silver removal. CuS precipitation and ion exchange using Lewatit TP214 was found to be effective. Especially, silver content in copper electrolyte was reduced from 10 ppm to less than 0.1 ppm by ion exchange with Lewatit TP214.

Key words : Copper electrolyte, Silver removal, Ion exchange, Active carbon, Cementation, CuS precipitation

1. 서 론

고순도동은 최근 반도체 분야에서 금본딩와이어의 대체재로 수요가 증가하고 있으며, 고급 오디오 및 비디오 기기의 영상 및 음성케이블 소재로 8N 이상의 초고순도동의 수요가 예상되고 있다. 그러나 현재 국내의 경우 순도가 5N 정도의 제조 기술 수준이며, 반도체 등의 강국에 비해서는 이에 대한 소재 고순도화 기술은 매우 취약하다고 할 수 있다. 일반적으로 고순도동은 그 제조 시 여러 가지 불순물이 함유되어 있어 이를 제거하기 위하여 전해채취(Electrowinning), 전해정련(Electrorefining) 및 대역정제(Zone refining) 등의 단위공정

들을 적절히 선택 또는 조합하여 제조되고 있다.¹⁾ 이러한 불순물 중에서 Ag(은)는 동보다 표준환원전위가 높아 금속동으로 제조하기 위한 전해채취 공정시 음극동에 먼저 전착이 되기 때문에 고순도동을 제조하기 위해서는 전해액에서 전해전에 반드시 제거해야 한다. 현재 시판하고 있는 순도 4N의 동제품에서는 약 7~8 ppm정도 Ag가 함유되어 있다. 그러나 이러한 Ag가 함유되어 있어도 동제품의 전기전도도에는 크게 영향을 미치지 않게 때문에 사용시 큰 문제는 없었으나 초고순도동으로 제조시에는 불순물로서 반드시 제거를 해야 한다. 전해액에서 Ag를 제거하는 방법으로는 황산동 또는 질산동 전해액에 염산을 첨가하여 AgCl로 제거하거나²⁾ 또는 금속동에 의한 치환반응이 있으나³⁾ 이 방법은 반응시간이 다소 느리다는 단점이 있고 환원제를 사용하여

[†] 2008년 7월 30일 접수, 2008년 8월 27일 수리

*E-mail: jwahn@daejin.ac.kr

낮은 전류밀도에서 전해정련을 하는 방법⁴⁾이 있으나 생산성이 떨어진다는 단점이 있다. 또한 황산동전해액에서 킬레이트수지가 채워진 수지탑을 통과시켜 Ag를 제거하는 방법⁵⁾ 등이 알려져 있고, Liu 등⁶⁾ 은 황산동전해액중 Ag 제거를 위해 여러 단위기술을 비교한 후 활성탄흡착법과 H₂S 침전법을 조합하여 Ag를 효과적으로 제거가 가능하다고 보고하였다. 또한 일본의 Isshiki 등⁷⁾ 은 염화동 용액중에서 음이온교환수지를 이용하여 은 등의 불순물을 정제하여 초고순도동 제조에 관한 연구 등이 보고되어 있고, 일본의 Nikko Materials Co., Ltd에서는 질산동용액에서 염산처리와 활성탄 처리를 통해 Ag 등의 불순물을 정제한 후 이온격막이 설치된 음극실에서 전해하여 8N 이상의 금속동으로 제조가 가능하다고 보고하고 있다.⁸⁾

한편, 국내의 경우 고순도동 제조를 위한 연구로는 질산동용액에서 동 세션을 이용하여 은을 제거하고 전해정련으로 6N의 고순도 전해동 제조에 대한 기초 연구가 진행된 바 있고, LS-Nikko에서 분자인식기술 (Molecular Recognition Technology)을 이용하여 질산동 전해액중에서 Ag에 대한 흡착능력이 있는 수지를 이용하여 Ag와 S를 효과적으로 제거가 가능하다는 특허가 있다.⁹⁾ 그러나 이들 연구들이 질산동전해액에서 Ag제거에 대한 내용만 소개되었고 황산동 전해액에서 체계적으로 Ag제거에 대한 연구는 미미한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 고순도동 제조를 위한 첫단계로 황산동 전해액의 정제 기술에 대한 기초 연구의 일환으로 황산동 전해액중 불순물로 가장 문제시 되고 있는 Ag 제거에 대한 연구를 실시하였다. 이를 위하여 먼저 이온교환수지법(Ion exchange), 활성탄 흡착법(Active carbon adsorption), 구리치환법(Copper cementation), CuS 침전법(CuS Precipitation) 등을 이용하여 Ag 제거에 대한 기초 실험 결과를 비교 검토하여, 효과적인 Ag 제거 기술에 대한 원천 기술을 확보하고자 하였다.

2. 실험방법

황산동 전해액중 불순물로 존재하는 Ag 제거를 위해 모의 용액을 제조하여 사용하였는데, 180 g/l의 황산(H₂SO₄)과 50 g/l 구리(Cu) 그리고 10 ppm 은(Ag)이 포함된 황산동 전해액을 제조하여 사용하였다.

실험에 사용한 이온교환수지(Ion exchange resin)는 Lewatit TP214(Bayer chemical사 제품)를, 활성탄(Activated carbon)은 분말타입(관동화학제품)을 사용하였다. 그리

고 치환반응 실험을 위해 구리분말(Cu powder : 99.99%, -200 mesh) 및 구리세선(Cu wire : 99.99%, 0.5 mm)을 사용하였고 침전법 실험을 위해 CuS(99%+, -100 mesh, Sigma-Aldrich)를 황산동전해액에 첨가하여 반응을 시작하였다. 실험은 기초 batch 실험으로 하였는데 미리 조제한 황산동전해액에 이온교환수지, 활성탄, 구리분말 및 세션 그리고 CuS를 첨가하여 450 rpm으로 일정온도에서 반응을 시작하였다. 이 후 일정시간마다 시료를 채취하여 0.2 μm microporous syring filtrator를 사용하여 여과한 후 용액중의 Ag 농도를 원자흡광분석기 (Atomic absorption spectrometer)를 사용하여 분석하여 용액중의 Ag 제거율을 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 이온교환수지법에 의한 Ag 제거

이온교환수지방법은 특정이온과의 이온교환 반응을 이용해 물질의 분리 회수에 응용된 방법으로 난분리성 금속원소들의 분리나 또는 불순물 제거 등에 많이 응용되고 있는 방법이다. Lewatit TP214 이온교환수지는 Thiourea를 관능기로 갖는 킬레이트 수지로 분자식은 Fig. 1과 같으며 수은이나 금, 은, 백금 등에 강한 친화력을 갖고 있는 특징이 있으며 H⁺와 이온교환 반응이 되어 동전해질 용액을 오염시키지 않는다는 장점도 있다.

Fig. 2에서 Fig. 4까지는 황산동 전해액에 이온교환수지 Lewatit TP214를 각각 3.0 g/l, 4.0 g/l, 5.0 g/l을 첨가하고 온도 변화에 따라 Ag 제거 실험을 실시한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 TP214의 첨가량이 증가할수록 황산동 전해액중 Ag제거가 증가하는 경향을 보이고 있고, 반응시간이 경과함에 따라 Ag 제거율은 꾸준히 증가하였으며 2시간 정도 반응 후에는 제거율은 거의 일정하게 됨을 알 수 있었다. 한편, Table 1은 반응온도에 따른 Ag 제거율에 대한 실험 결과를 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 반응온도가 증가함에 따라 Ag 제거율은 증가하는 경향을 보이고 있고, TP214 첨가량이 4.0 g/l, 5.0 g/l인 경우에 반응온도 60°C에서 반

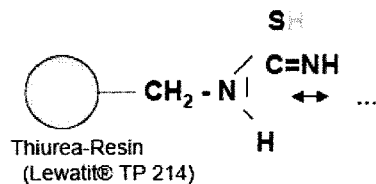


Fig. 1. Lewatit TP214 resin.

Table 1. Silver removal with Lewatit TP214 at various temperature.(Initial Ag+: 10 ppm)

TP 214	After 20 min.			After 60 min.		
	25°C	40°C	60°C	25°C	40°C	60°C
3.0 g/l	4.26 ppm	3.27 ppm	1.67 ppm	0.70 ppm	0.44 ppm	0.40 ppm
4.0 g/l	2.66 ppm	1.69 ppm	0.80 ppm	0.53 ppm	0.50 ppm	0.08 ppm
5.0 g/l	1.13 ppm	1.13 ppm	0.58 ppm	0.18 ppm	0.18 ppm	0.05 ppm

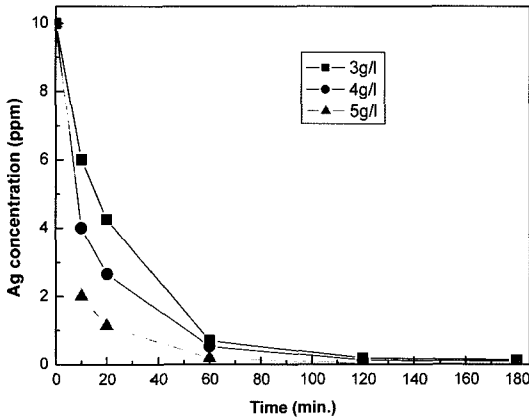


Fig. 2. Effect of Lewatit TP214 amount on the removal of silver as a function of time. (Temp.: 25°C)

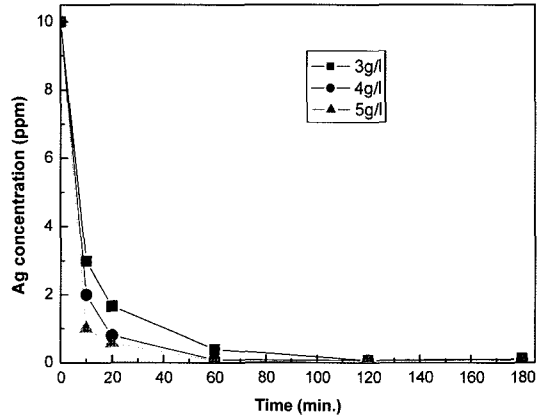


Fig. 4. Effect of Lewatit TP214 amount on the removal of silver as a function of time. (Temp.: 60°C)

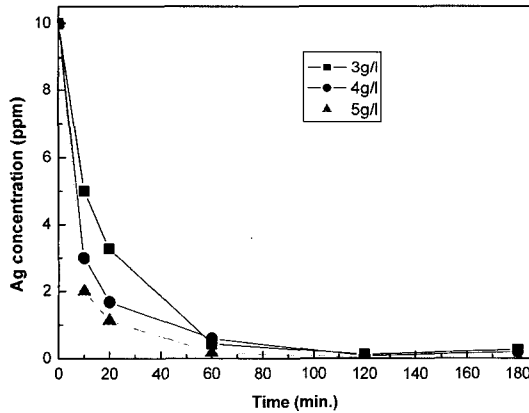


Fig. 3. Effect of Lewatit TP214 amount on the removal of silver as a function of time. (Temp.: 40°C)

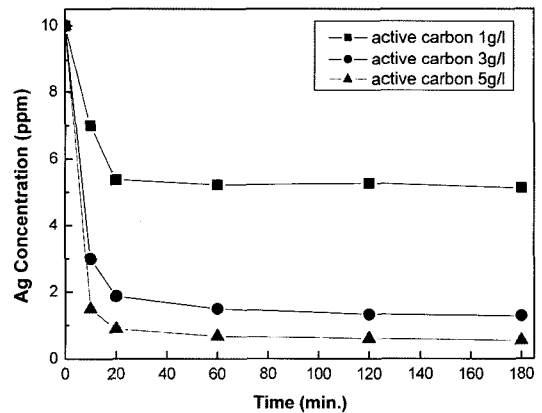


Fig. 5. Effect of active carbon amount on the removal of silver as a function of time. (Temp.: 25°C)

응초기(20분)에 황산동 전해액중의 Ag 농도가 1.0 ppm 이하로 급격히 제거되었으며 1시간 이후에는 초기 Ag 농도 10 ppm에서 0.1 ppm 이하로 농도가 감소하여 Ag 제거율이 99% 이상되었다.

3.2. 활성탄흡착법 (Activated carbon adsorption)에 의한 Ag 제거

활성탄의 경우 주로 유기물의 흡착제거에 많이 사용

되고 있으나 무기물의 흡착에도 많이 응용되고 있고 또한 공정이 간단하여 불순물 정제에 많이 응용되고 있어 본 연구에서도 활성탄에 의한 흡착실험을 실시하였다. 황산동 전해액에 활성탄의 양을 각각 1.0 g/l, 3.0 g/l, 5.0 g/l로 변화시키면서 Ag 제거 효과를 고찰하였는데 이에 대한 실험결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이때 반응 온도는 상온(25)에서 수행하였다. 그림으로부터 전반적으로 활성탄 첨가량이 증가할수록 Ag제거에 효과적임

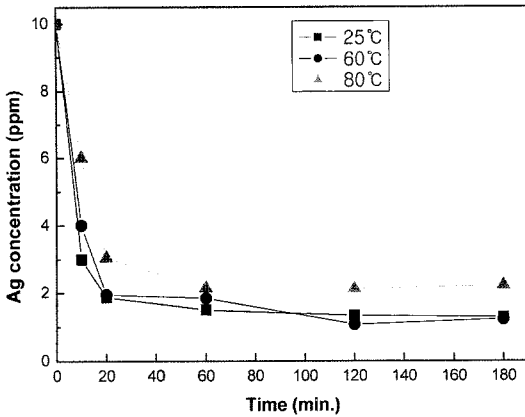


Fig. 6. Effect of temperature on the removal of silver as a function of time. (active carbon : 3 g/l)

을 알 수 있었고 20분 경에 반응이 거의 완료되어 그 이후에는 Ag 제거율에 큰 변화가 없었다. 한편, 반응시작 후 20분 경과 시에 활성탄이 1.0 g/l인 경우 Ag 제거율이 45%, 3.0 g/l 첨가한 경우 80% 그리고 5.0 g/l를 첨가하여 실험한 경우 Ag의 농도가 초기 10 ppm에서 1.0 ppm 이하로 떨어져 제거율이 90% 이상으로 가장 효과가 좋았다. Fig. 6은 온도 변화에 따른 Ag의 제거율을 나타낸 그림인데 온도변화에 큰 영향이 없고 오히려 온도가 증가시 Ag 제거율이 약간 감소하는 경향을 보이고 있다.

3.3. 구리 치환법에 의한 Ag 제거

치환법(cementation)이란 외부전원의 공급없이 수용액 중에서 용해된 noble metal이온을 less noble metal로 치환함으로써 noble metal을 석출시키는 공정으로 공정이 단순하고 운전비용이 저렴하여 습식아연제련시 침출용액중의 구리, 카드뮴을 회수하거나 또는 청화착염에서 금, 은의 회수 등 산업적으로 널리 이용되고 있는 단위조작 방법이다¹⁰⁾.

본 연구에서는 황산동전해액에서 Ag제거를 위해 구리를 이용한 Ag치환제거 실험을 실시하였다. 구리를 Ag 치환제로 사용할 경우 용액중에 다른 불순물 금속이 황산동용액에 혼입될 가능성이 없다는 장점이 있으며 이 경우 치환반응식은 다음과 같다.

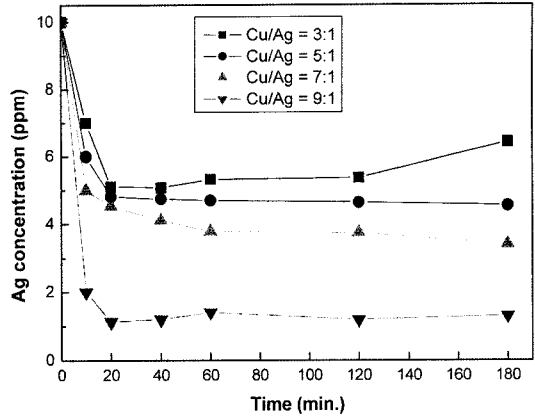
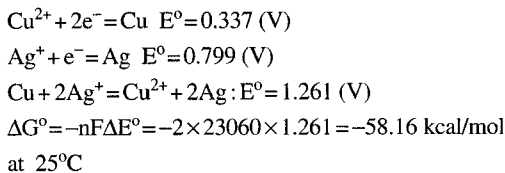


Fig. 7. Effect of molar ratio of copper powder to silver on the removal of Ag as a function of time. (Temp. : 25°C)

따라서 상기 계산결과로부터 ΔG° 값이 음(-)의 값을 갖기 때문에 반응이 자발적으로 일어날 수 있어 이론적으로 구리에 의해 Ag가 쉽게 제거가 가능하다는 것을 예측할 수 있다. 본 연구에서는 구리source로 구리분말과 구리세선을 이용하여 Ag제거에 대한 실험을 실시하였다. Fig. 7은 구리분말(99.99%, -200 mesh)에 의한 Ag제거에 대한 실험결과인데 황산동 전해액에 구리분말을 Cu/Ag 몰비로 3.0, 5.0, 7.0, 9.0으로 변화시키면서 Ag제거 실험을 실시하였다. 이때 반응온도는 상온(25)에서 수행하였는데 그림에서 알 수 있듯이 몰비가 증가할수록 Ag 제거에 효과적임을 알 수 있었고 몰비가 9.0인 경우 황산동 전해액중 Ag가 20분 경과 후 약 1.0 ppm 정도로 감소하여 제거율이 약 90%이었다. Fig. 8은 황산동 전해액에 구리세선(99.99%, 0.5 mm)을 Cu/Ag 몰비로 3.0, 5.0, 7.0, 9.0으로 변화시키면서 Ag제거 실험을 실시한 결과이다. 이 때 역시 반응온도는 상온(25°C)에서 수행하였고, 교반속도는 450 rpm이었다. 그림으로부터 Cu/Ag 몰비가 9.0에서 60분 경과해도 Ag 제거율이 약 55% 정도로 분말을 사용한 경우보다 제거율이 낮게 나타났다. 이것은 세선보다는 분말이 반응표면적이 크기 때문에 반응이 잘 일어난 것으로 해석할 수 있다.

3.4. CuS 첨가에 의한 Ag 제거

용액중에서 Ag^+ 의 경우 S^{2-} 가 존재할 경우 불용성의 Ag_2S 를 형성하며 이 화합물의 용해도($K_{sp} = 8 \times 10^{-51}$, 25°C)가 매우 낮기 때문에 Ag_2S 로 Ag를 제거하는 방안에 대해서 고찰하였다. 이때 황화합물로는 CuS를 사

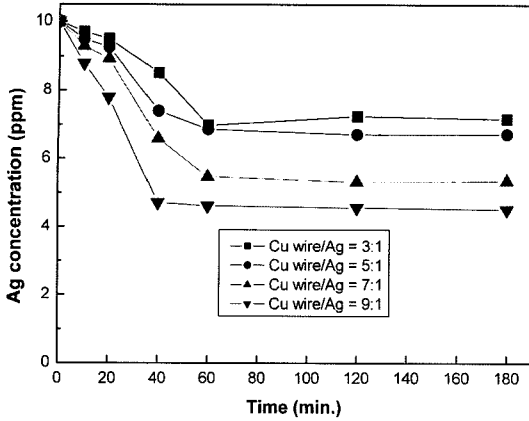


Fig. 8. Effect of molar ratio of copper wire to silver on the removal of Ag as a function of time. (Temp.: 25°C)

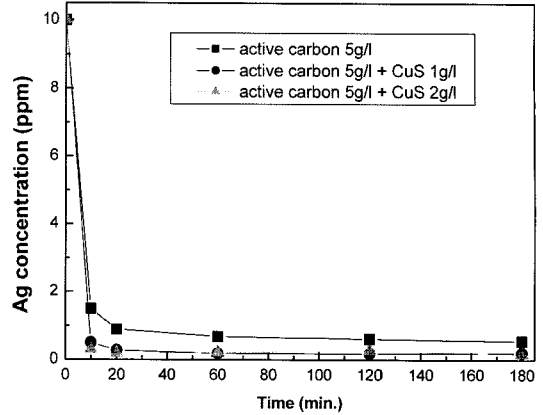


Fig. 10. Combined effect of CuS and activation carbon amount on the removal of Ag as a function of time. (Temp.: 25°C)

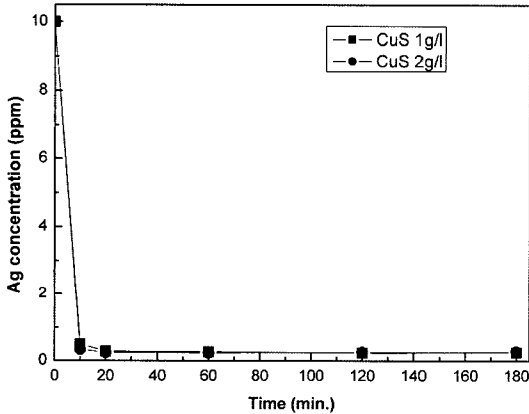


Fig. 9. Effect of CuS amount on the removal of Ag as a function of time. (Temp.: 25°C)

용하였는데 CuS의 경우 수용액중에서 용해도가 낮으나 ($K_{sp}=8 \times 10^{-37}$, 25°C) 산성용액에서는 $CuS + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2S$ 로 해리가 가능하다. 이때 해리된 S^{2-} 와 동전해액중의 Ag^+ 가 반응하여 Ag_2S 의 불용성 침전물을 형성하여 여과에 의해 제거가 가능하다. Fig. 9는 CuS분말(99%, -100 mesh)을 이용하여 상온(25°C)에서 Ag 제거에 대한 실험결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 CuS분말을 1.0 g/l 및 2.0 g/l를 첨가하여 실험한 결과 CuS 첨가가 Ag제거에 효과적임을 알 수 있었고 반응 초기(20분)에 Ag제거 반응이 완료되는 현상을 보였다. 또한, CuS의 첨가량 변화는 Ag제거에 큰 차이가 없었고, 20분 경과 후 용액중의 Ag 농도가 0.3 ppm 정도로 감소되어 약 97%의 제거율을 나타내었다. Fig. 10은 Ag제거율을 높이기 위해 CuS에 추가로 활성탄을

동시에 첨가하여 실험한 결과이다. 활성탄 5.0 g/l에 각각 CuS 1.0 g/l 및 2.0 g/l를 첨가하여 Ag제거 실험을 실시하였는데 그림에서 알 수 있듯이 활성탄을 동시에 첨가한 경우와 활성탄을 첨가하지 않고 CuS만을 첨가한 결과(Fig. 9)와 비교할 경우 CuS에 추가로 활성탄을 첨가하여도 큰 효과는 보이지 않음을 알 수 있었다.

4. 결 론

황산동 전해액에서 Ag를 제거하기 위해 이온교환수지, 활성탄흡착, 구리분말, 구리세션, CuS를 이용하여 치환실험을 시행한 결과 전반적으로 Ag가 잘 제거됨을 알 수 있었다. 이온교환수지인 TP214의 양이 4.0 g/l 및 5.0 g/l인 경우, 반응초기(20분 경과 후)에 1.0 ppm 이하로 급격히 Ag가 제거되었고 1시간 이후에는 0.1 ppm 이하로 농도가 감소하여 제거율이 약 99%로 효과가 좋았다. 활성탄 흡착법에 의한 제거 실험에서 활성탄의 양을 5.0 g/l를 사용하였을 경우 초기 Ag농도 10.0 ppm에서 1.0 ppm 이하로 90% 이상 제거가 가능하다는 것을 확인하였다. 또한 구리분말을 사용하여 치환반응에 의해 Ag제거시에도 Cu/Ag 몰비 9.0에서 90% 이상이 제거 가능하였고 구리 세션보다 구리 분말이 효과적이라는 것을 확인하였다. 한편, CuS를 사용한 Ag 제거시 CuS양을 1.0 g/l 이상 첨가하여 반응시 20분만에 97% 이상의 Ag가 제거 가능하여 가장 반응속도가 빠르다는 것을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 황산동 전해액중 함유되어있는 Ag 제거에는 Lewatit TP214를 사용한 이온교환수지법과 CuS

를 사용한 침전법이 Ag 제거율면에서는 효과가 있다는 것을 알 수 있었다. 그러나 실제 공정 적용시에는 경제성과 아울러 첨가제 나 수지에 의한 용액의 오염 가능성 등을 복합적으로 고려하여 신중히 선택하여야 할 것으로 생각된다.

사 사

본 연구는 부품·소재기술개발 사업중 '동소재원천사업'의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 최국선, 김민석, 임재원, 김수경, 2008 : 동의 초고순도화

기술 개발 현황 및 응용, 재료마당, 21(2), pp. 12-20.
 2. 日本公開特許公報 昭63-118024 高純度電氣銅の製造方法
 3. 日本公開特許公報 昭63-203784 高純度電氣銅の製造方法
 4. 日本公開特許公報 平2-185990 超高純度銅およびその製造方法
 5. 日本公開特許公報 平1-152291 高純度銅の製造方法
 6. Liu Yunxia, 1998 : "Silver removal in copper electrolyte purification for making high purity copper". Hydrometallurgy, pp. 386-391.
 7. Tamas Kekssi and Minoru Isshike, 1997 : "Ultra high purification of copper chloride solutions by anion exchange" Hydrometallurgy 45, 354-361
 8. WO 2005/073434 超高純度銅およびその製造方法
 9. 한국특허공보 1995-0013595 高純度銅(Cu)의 製造方法
 10. 이용조, 1985 : "습식제련공학", 81 문운당

蘇 順 燮

• 현재 대전대학교 신소재공학과 석사과정

安 在 禹

• 현재 대전대학교 신소재공학과 교수
 • 당 학회지 제11권 6호 참조
