



동 전해정련시 황산구리 수용액 중의 Arsenic이 구리의 전해전착에 미치는 영향

김도형, 김용환, 정원섭*

부산대학교 재료공학과

The Effect of Arsenic on Copper Electrodeposition in Copper-Sulfate Solutions in Copper-Electrorefining

Do-Hyung Kim, Yong-Hwan Kim, Won-Sub Chung*

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received April 6, 2009 ; revised June 7, 2009 ; accepted June 30, 2009)

Abstract

The effect of Arsenic in copper-sulfate solutions during electrorefining of copper was investigated using scanning electron microscopy, X-ray diffraction and cyclic voltammetry analysis. Electrodeposition was carried out using Arsenic, Antimony and bismuth addition to sulfate electrolytes: 45 g/l Cu^{2+} and 170 g/l H_2SO_4 . Arsenic in sulfate electrolytes changed the morphology and structure of the copper deposits as compared with those obtained from impurity free solutions. When arsenic was present in the sulfate electrolytes, Cu_3As intermetallic phase was formed locally on the deposits.

Keywords : Electrorefining, Copper, Arsenic, Electrodeposition, Electrocrystallization

1. 서 론

고 순도의 동을 생산하기 위한 방법으로 건식 동 제련법의 경우 각 제련단계에서 불순물을, 분리 제거하는 기술을 지속적으로 개발하고 있으나, 조업 기술 및 경제성 문제 등으로 한계가 있다. 이러한 문제점들을 극복하기 위한 방법으로 습식 동 제련 기술의 하나인 전해정련 공정이 널리 이용되고 있다. 전해정련 공정에서는 불순물을 함유한 조동을 사용하여 고순도의 전기동을 제조하고 있다. 그러나 동 제련의 주원료인 동 광석 중의 Cu 함량은 점차 감소추세에 있으며, 상대적으로 불순물 함량은 증가하게 되므로 전해정련 조업에서 고불순물 조동을 사용하게 된다. 또한 전기동 생산 공정에서 생산성을 향상시키기 위한 목적으로 고전류 밀도 조업을 추구하고 있다. 이러한 고불순물 조동의 사용

및 고전류 밀도 조업에서는 양극 부동태 형성 및 전기동 불량 발생이 심각한 문제로 제기되고 있다¹⁾. 양극 부동태는 전해 시 조동표면에 응고 조직 및 Arsenic(As), Antimony(Sb), Bismuth(Bi) 등의 불순물의 영향^{2,3)}에 의해 비전도성의 불용성 산화물 또는 황산동 피막이 형성되는데 기인하는 것으로 양극의 과도한 과전압을 유발할 뿐만 아니라 전기동 음극의 균일 전착을 저해하게 된다. 그리고 고전류 밀도의 인가에 의해 양극 슬라임(slime)⁴⁾으로 제거되어야 할 불순물 성분들 일부가 전해액 중으로 전해하여 전기동에 전착됨으로써, 전기동의 순도를 떨어뜨릴 수 있다.

이처럼 불순물 성분이 양극전해 및 부동태화에 미치는 영향^{1,4)}에 대해서는 기존에 많은 연구들이 수행되어 왔으나, 전기동 형성 시의 음극 전착에 미치는 직접적인 영향^{5,6)}에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 특히, 전해액 중의 불순물 성분들이 구리의 전해전착 시 순도 저해 및 전기화학적 결정화⁷⁾에

*Corresponding author. E-mail : wschung1@pusan.ac.kr

미치는 직접적인 관련성은 명확히 밝혀지지 않고 있다.

전해정련 과정에서 전해에 따라 전해액에 축적되는 양극 불순물은 정련 과정에 영향을 미친다. 특히 주기율표 상의 5A족 원소(As, Sb, Bi)들은 전해 과정 및 전착과정에 큰 영향을 미치는 주요 불순물로 알려져 있다. 이들 불순물들은 전기적 공동전착, 양극 슬라임 및 전해액 내포나 직접석출 등에 의해 전착극에 포함되어 질 수 있으며, 전해액에 존재하는 이들 불순물 성분들의 표준 환원 전위가 구리의 표준환원 전위와 큰 차이를 나타내지 않아 전해액 중에서 쉽게 분리하기 어렵기 때문에 전해정련 과정에서 매우 중요한 원소로 알려져 있다. 이들 원소들은 전해액 중의 존재 형태 및 조성에 따라 구리의 전착 구조 및 조직 변화를 일으킴으로써 전착극의 품질에 영향을 미친다. 구리의 전착층은 입자가 미세하고 치밀하며 표면에 흑 발생이 없음을 요구하고 있다.

본 연구에서는 전해정련 과정에 미치는 As의 영향에 대하여 전해액 내에 존재하는 As 성분이 구리의 전해전착에 미치는 조직학적 결정학적 거동을 살펴보고 전기화학적 측면에서 구리의 산화 및 환원 거동에 미치는 영향을 알아보려 하였다. 도금층의 형상 및 구조를 알아보기 위하여 X-ray 회절(X-Ray Diffractometer) 및 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)을 이용하였으며, 전기화학적 거동을 규명하기 위해 Cyclic Voltammetry(CV)법을 이용하였다.

2. 실험 방법

2.1 전해액 제조 및 준비

본 연구에서는 전해액 중의 Arsenic 성분이 구리의 전해전착에 미치는 거동을 알아보기 위해 실제 조업 중 함유되는 기타 미량 불순물 및 첨가제의 영향을 배제하고자 5A족 원소 화합물과 황산구리 수용액을 혼합한 전해액을 사용하였다. 전해액은 순수 장치를 이용한 증류수와 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 를 이용하여 Cu 45 g/l, H_2SO_4 170 g/l를 기본 조성으로 제조하였다. 전해액 중 불순물의 농도는 시약급 As_2O_3 , $\text{O}_{12}\text{S}_3\text{Sb}_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 이용하여 As 2-14 g/l, Sb 0.3 g/l, Bi 0.3 g/l 농도로 황산구리 수용액에 용해하였다.

2.2 전해 도금

구리 도금 층의 분석을 위하여 전해액 중 As의 농도를 달리한 정전류 전해 도금을 실시하였다. 전

해 도금시 전해액은 순환 수조를 이용하여 전해액의 온도를 62°C 로 일정하게 유지하였으며, 교반 없이 진행하였다. 양극에서 부동태 발생 및 불순물 혼입이 없도록 순동을 양극으로 이용하였으며, 음극은 면적 $3 \times 4 \text{ cm}^2$ 인 STS 316L plate를 사용하였다. 전극간의 거리는 3 cm가 되도록 유지하였으며, 모든 경우에 180분 동안 35 mA/cm^2 의 정전류 조건에서 전해 도금을 실시하였다.

2.3 분석

구리 도금 층의 표면형상 및 입자크기를 조사하기 위하여 주사전자현미경을 이용하였으며, 결정학적 우선 방위 및 집합조직 계수를 조사하기 위하여 X-ray 회절 분석을 실시하였다. 전기화학 전해조는 항온 순환 수조를 이용하여 전해액의 온도를 62°C 로 유지하였으며, 3전극 셀을 이용하여 Cyclic Voltammetry(CV)법을 수행하였다. STS 316L 판재를 작업전극으로 하였으며, Pt 와이어를 상대전극으로 사용하였다. 작업전극은 연마지를 이용하여 600 grit까지 연마 후 알콜 및 증류수로 세척한 후 사용하였다. 기준전극으로는 Saturated calomel electrode(SCE, 0.241V vs. SHE)를 사용하였으며, 모든 분석시험은 무교반으로 진행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 구리 전착 층의 결정학적 조사

본 연구에서는 황산구리 수용액 중의 As 성분이 전착 구리의 결정구조에 미치는 영향을 알아보기 위하여 X-ray 회절 분석을 실시하였다. 일반적으로 구리는 고온의 황산구리 수용액에서 전해전착이 이루어질 때 (110)에서 우선 방위를 형성하며, 입자가 비교적 작고 치밀하게 형성⁸⁾한다고 알려져 있다.

그림 1에 황산구리 수용액 중 As 농도가 각각 0-14 g/l인 경우 동일한 전류밀도 하에서 전해전착이 이루어진 경우의 회절패턴 결과를 나타내었다. 그림 1에서 확인 할 수 있듯이 황산구리 수용액 중의 As 농도에 따라 구리 전착 층의 회절패턴이 변화함을 알 수 있다. 또한 구리 전착 층의 각각의 면에 대한 결정 성장을 확인하기 위하여 표 1에 각각의 면에 대한 상대강도 값을 나타내었다. 표 1에서 As 농도가 낮은 6 g/l 이하의 경우 (220)에서 상대강도 값이 가장 높게 나타나며, As 농도가 높은 10 g/l 이상의 경우 (111)에서 상대강도 값이 가장 높게 나타나고 기타 다른 면의 상대 강도 값이 증가함을 확인할 수 있다. 즉, 황산구리 수용액 중 As 농도가 낮은 경우 주성장 방향인 (220)에서 주성장

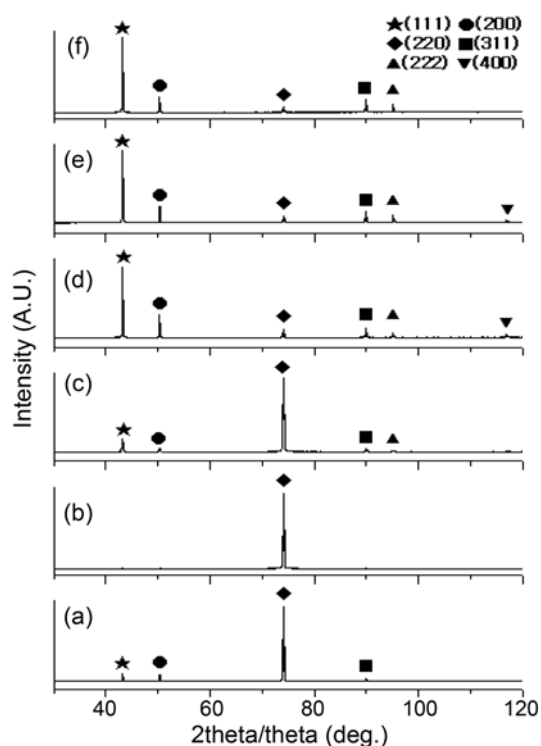


Fig. 1. X-ray diffraction patterns with variable As concentrations; (a) Impurity free, (b) As 2 g/l, (c) As 6 g/l, (d) As 10 g/l, (e) As 12 g/l, (f) As 14 g/l with Sb-Bi 0.3 g/l in electrolytes.

방향으로의 결정 성장이 우선하며, As 농도 증가에 따라 주성장 방향으로의 결정 성장이 감소하고 (311)(111)(100)에서 성장이 촉진되어 결정 성장이 변화함을 알 수 있다.

이를 보다 정확히 알아보기 위해 집합조직계수 (Texture coefficient, TC)를 이용하여 집합조직의 발달 정도를 확인하였다. 집합조직의 발달 정도는 회절면의 집합조직계수를 이용하여 평가할 수 있는데, (hkl)면의 TC는 다음 식으로 정의할 수 있다.

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{(1/n)\sum[I(hkl)/I_0(hkl)]} \quad (1)$$

모든 회절면의 TC가 1이면 결정 방위분포는 무질서하며, 임의의 (hkl)면의 TC가 1보다 크면 결정립의 (hkl)면이 기판에 평행하게 되어 있는 우선방위를 가진다고 말할 수 있다. 이를 이용하여 표 2에 황산구리 수용액 중 As 농도에 따른 집합조직계수를 나타내었다. 불순물이 없는 황산구리 수용액의 전착 구리는 기존에 알려진 결과에 같이 (220)에서 우선 방위를 가짐을 알 수 있다. 또한 황산구리 수용액 중 As 농도가 낮은 6 g/l 이하에서는 (220)에서 우선 방위를 형성하며 다른 면들의 집합조직 발달정도는 미비하며 불순물이 없는 경우와 거의 유사한 결정 성장을 이루고 있음을 알 수 있다. 그러나 황산구리 수용액 중 As 농도가 10 g/l 이상의 경우 (311)(111)(100)에서의 발달이 증가하고 거의 무질서한 방위분포를 나타내며 (220)에 대한 집합조직의 발달 정도가 급격히 감소하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결정성장의 변화는 morphology 상의 변화를 야기하며 이는 주사전자 현미경 등을 이용한 표면 분석을 통해 확인할 수 있다.

그림 2는 황산구리 수용액에 As, Sb, Bi가 단독

Table 1. X-ray diffraction orientation data

Entry	Addition As-Sb-Bi (g/l)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)
1	0-0-0	12	10	100	5	2	2
2	2-0.3-0.3	2	2	100	2	1	1
3	6-0.3-0.3	20	7	100	7	5	4
4	10-0.3-0.3	100	33	14	15	8	5
5	12-0.3-0.3	100	24	12	18	13	6
6	14-0.3-0.3	100	23	10	20	13	5

Table 2. Texture coefficient of reflecting plane

Entry	Addition As-Sb-Bi (g/l)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)
1	0-0-0	0.1	0.2	3.8	0.2	0.3	0.6
2	2-0.3-0.3	0	0	4.6	0.1	0.3	0.5
3	6-0.3-0.3	0.1	0.1	3.5	0.3	0.7	0.6
4	10-0.3-0.3	0.6	0.4	0.4	0.5	0.9	1.1
5	12-0.3-0.3	0.6	0.3	0.3	0.6	1.5	1.1
6	14-0.3-0.3	0.6	0.3	0.3	0.7	1.5	0.9

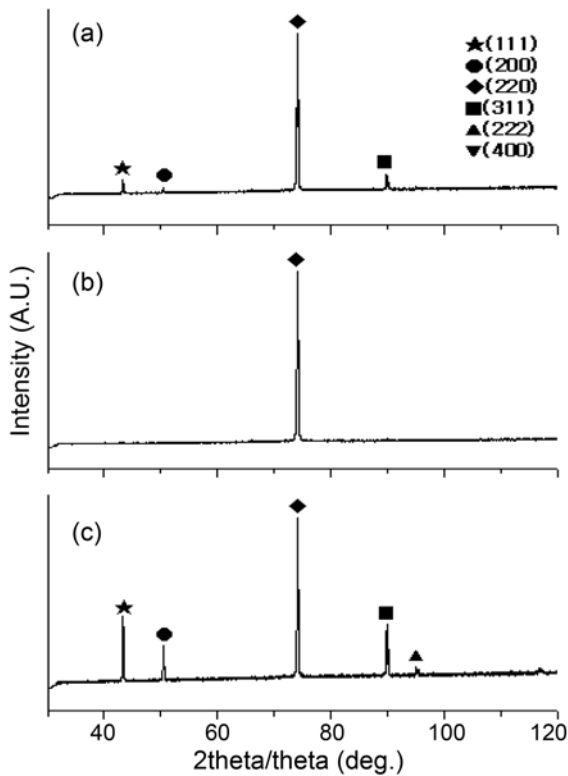


Fig. 2. X-ray diffraction patterns; (a) Bi 0.3 g/l, (b) Sb 0.3 g/l, (c) As 6 g/l in electrolytes.

으로 존재하는 경우 구리 전착층의 회절패턴을 나타낸 것이다. As 단독 첨가시 (311)(111)(100)의 성장이 이루어짐을 확인할 수 있으며, 이는 앞선 결과에서 전해액 중 결정 성장 변화는 As에 의존하고 있음을 나타낸다고 할 수 있다. 황산구리 수용

액에 Sb 및 Bi가 단독으로 존재하는 경우는 (220)에서의 성장이 가장 크게 나타나며 다른 면의 성장은 억제되고 있음을 나타내고 있다.

3.2 표면형상 및 입자크기 분석

황산구리 수용액 중 As 농도가 각각 0-14 g/l인 경우 동일한 전류밀도 하에서 전해전착이 이루어진 경우의 전착극의 표면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였고, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 황산구리 수용액 중 As 농도가 6 g/l 이하인 경우 전착극 표면에서 각각의 입자는 크기가 작고 치밀하게 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 그러나 황산구리 수용액 중 As의 농도가 10 g/l 이상인 경우 전착 표면이 거칠고 입자가 조대함이 관찰되어진다. As의 농도가 높은 경우 전해액에서 arsenate 형태의 미세 석출물이 발생⁴⁾하여 이들이 완전히 침전되지 못하고 일부가 전착극의 표면에서 내포되어 그 부분에서 국부적인 전류밀도의 집중이 일어나 입자의 조대성장이 일어날 수 있다.

황산구리 수용액 중 As의 농도가 2 g/l의 경우 오히려 불순물을 포함하지 않은 황산구리 수용액에서 전해 도금한 경우의 전착극 표면보다 깨끗하고 입자가 미세함을 나타낸다. 이는 황산구리 수용액 중 As의 농도가 낮은 경우 오히려 구리의 전기화학적 결정화에 유리하게 작용함을 의미한다. 황산구리 수용액 중 As의 농도가 높아지면(10 g/l 이상) 전착극 표면을 이루는 각각의 입자가 크고 입자들 간의 분리가 이루어지며, 일부 입자들 사이에 틈이 발생함

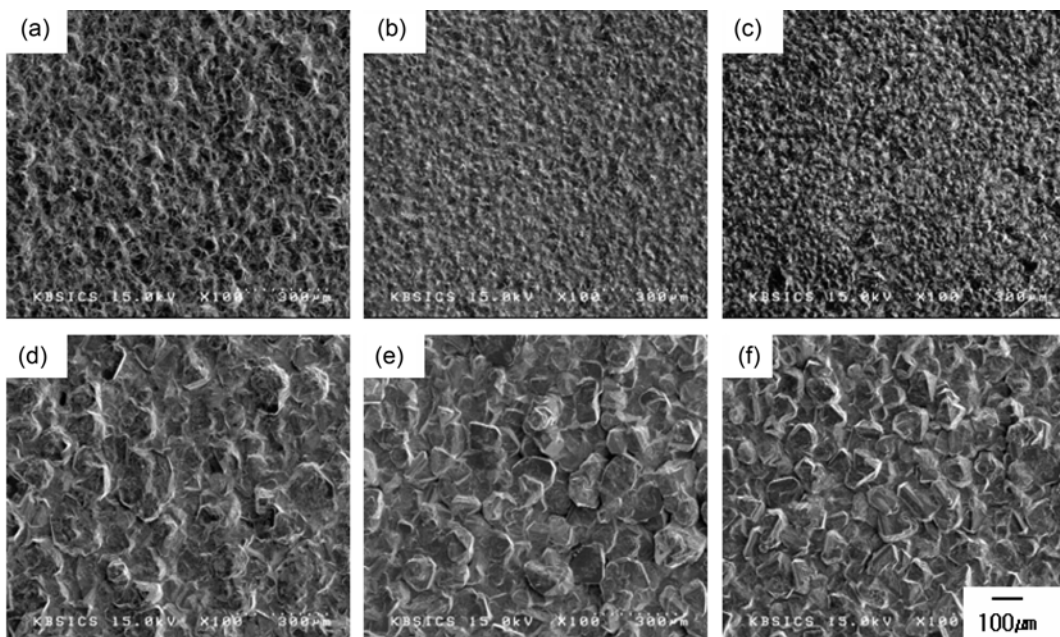


Fig. 3. Surface morphologies of Cu electrodeposits x100: (a) Impurity free, (b) As 2 g/l, (c) As 6 g/l, (d) As 10 g/l, (e) As 12 g/l, (f) As 14 g/l with Sb-Bi 0.3 g/l in electrolytes.

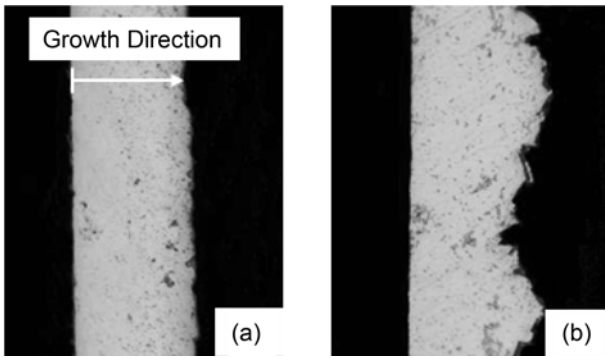


Fig. 4. OM Image of Cu electrodeposit, (a) As 6 g/l, (b) 14 g/l with Sb-Bi 0.3 g/l in Electrolytes.

을 확인할 수 있다. 이러한 입자 성장의 원인으로 황산구리 수용액 중 높은 불순물 이온 농도에 의해 구리 이온이 전착극 표면으로의 확산이 저해되어 결정성장이 우선하는 것 또는 구리의 용해도 저하에 따라 황산구리 염의 형성 및 구리 이온 농도 감소에 따른 과전압 증가를 원인으로 판단할 수 있다.

그림 4는 황산구리 수용액 중 불순물 수준에 따른 전착극의 단면을 광학현미경으로 관찰한 것으로 불순물 수준에 따라 거칠기가 다를 수 있음을 확인할 수 있다. 전착 층의 거칠기는 전해시간 증가에 따라 함께 증가한다고 알려져 있다. 전해에 따라 전착극 표면에 전류밀도가 균일하게 분포되지 못하고 표면에 생긴 요철이나 돌출된 모서리 부분 등에서 국부적으로 큰 전류밀도가 흐르게 되면서 요철이나 돌출된 모서리 부분의 크기가 증가하게 되므로 표면이 거칠게 되는 것이다.

3.3 전기화학적 평가

황산구리 수용액 중의 As 성분이 전해 정련 과정에서 구리의 용해 및 전착에 미치는 전기화학적 영향을 CV법을 이용하여 확인하고 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 황산구리 수용액 중의 As 성분에 의한 전기화학적 영향을 보다 확실하게 하기 위하여 구리의 농도를 전해 도금조건의 1/10 수준으로 하

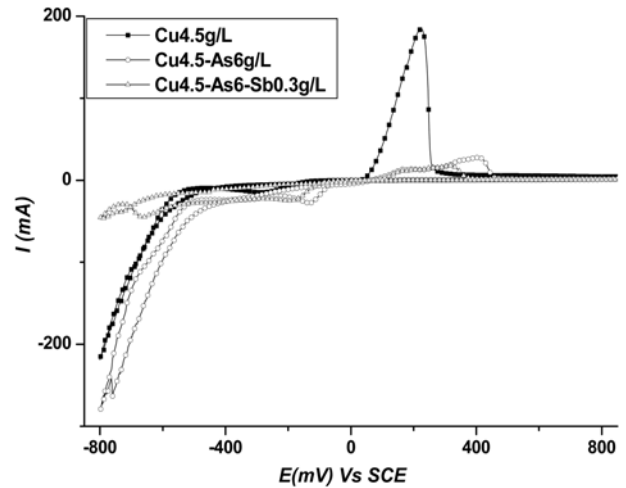


Fig. 6. Influence of impurities on cyclic voltammograms. Experimental conditions: 4.5 g/l Cu²⁺, 170 g/l H₂SO₄.

여 진행하였다. Cyclic voltammogram에서 황산구리 수용액 중 구리가 단독으로 존재하는 경우 약 -200 mV에서 구리의 환원 반응이 나타나며, As이 포함된 경우 약 -100 mV에서 구리의 환원반응이 시작 된다. 이는 황산구리 수용액 속의 As 성분이 구리의 환원 반응을 촉진시키는 역할을 할 수 있음을 의미한다. Voltammogram 상의 산화 반응에서는 황산구리 수용액 중 As 존재 시 양극 피크가 더욱 양극 쪽으로 이동하며 크기 또한 감소함을 보인다. 이러한 피크의 이동은 As을 포함하는 황산구리 수용액 중에서 구리의 환원 반응이 일어날 때 불용성 화합물이 형성⁹되기 때문이라 판단할 수 있으며, 구리의 환원 반응에서 불순물 존재 시 국부적으로 불용성의 화합물을 형성하여 불순물의 전착이 이루어질 수 있음을 의미한다.

CV법의 한 형태인 Cyclic voltammetry stripping (CVS)의 전기화학적 분석 기술은 전해액 내 조성 및 기타 첨가제들이 목적 금속의 전착 속도에 영향을 미친다는 것에 기초한다. 목적 금속은 전위 변화에 따라 전착 또는 박리(stripping)되며 scan 중에

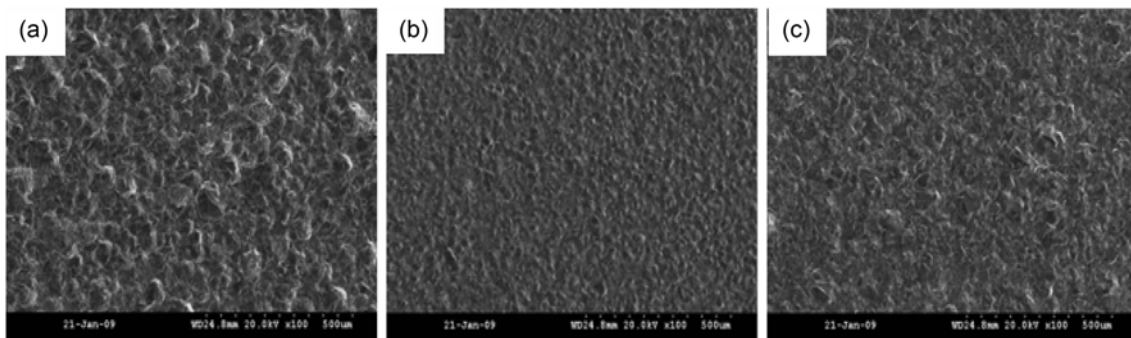


Fig. 5. Surface morphologies of Cu electrodeposits x100: (a) Bi 0.3 g/l, (b) Sb 0.3 g/l, (c) As 6 g/l in electrolytes.

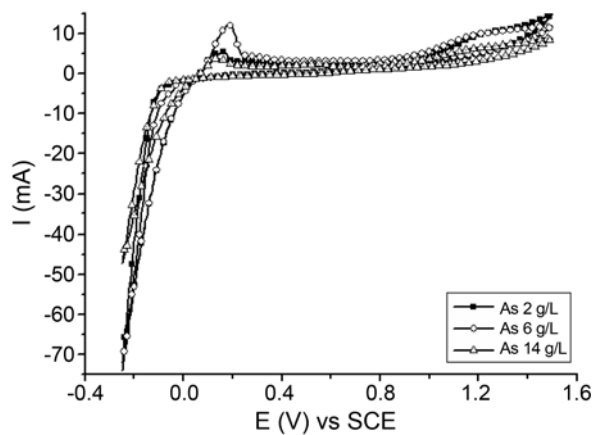


Fig. 7. Influence of Arsenic on cyclic voltammograms. Experimental conditions: 45 g/l Cu^{2+} , 170 g/l H_2SO_4 .

전위 값에 대한 작업 전극의 전류 값이 측정된다. 이와 같이 전압 변화에 따라 전착되거나 박리되는 과정 중에서 박리되는 영역의 전류를 시간에 따라 적분하여 전착에 사용된 총 전하량을 계산함으로써 전착속도를 비교할 수 있다. 그림 7의 Voltammogram 상에서 박리되는 영역을 적분하면 황산구리 수용액 중 As 농도가 2 g/l인 경우 36.17 mC, 6 g/l인 경우 58.91 mC이며 14 g/l인 경우 27.49 mC로 계산할 수 있다. 즉, 황산구리 수용액 중 As 성분은 그 농도에 따라 구리의 전해전착을 원활하게 하는 작용을 하며 높은 농도에서는 오히려 악영향을 미치는 것으로 판단할 수 있다. 높은 As 농도에서 As은 구리의 전착 과정에서 반응 억제제와 같은 거동을 보인다고 할 수 있다. 반응 억제제의 경우 전기화학적 결정화 과정에서 결정성장을 억제하고 핵생성수를 늘려 미세한 전착을 가능하게 하나, 과도한 억제시 표면의 농도 분극에 의해 전착극에 악영향을 초래할 수 있다.

4. 결 론

황산구리 수용액 내의 Arsenic이 구리의 전해전

착에 직접적으로 미치는 영향을 알아보기 위하여 황산구리 수용액 내의 As 수준을 달리한 전해 실험을 실시하여 입자 형상 및 결정 구조 전기화학적 영향을 평가하였다. As의 농도가 낮은 경우 (220)의 결정 방위가 우선시되며 표면이 매끄럽고 입자의 크기가 작으며 밀집된 전착구조를 형성한다. As의 농도가 높아지면 주성장인 (220)의 성장이 억제되고 (311)(111)(100)면의 성장이 잘 이루어지며 표면이 거칠고 조대한 입자가 형성된다. 황산구리 수용액 내의 높은 As 농도는 구리의 환원반응에 관여하여 국부적으로 불용성의 화합물을 형성할 수 있으며, 구리 이온의 확산을 저해하여 전착속도 감소 및 구리 결정의 조대 성장을 조장하는 것으로 판단할 수 있다.

후 기

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. T. J. O'keefe, L. R. Hurst, *J. Appl. Electrochem.*, 8 (1978) 109.
2. V. Baltazar, P. L. Claessens, J. Thiriar, *Electrorefining and Winning of Copper*, (1987) 211.
3. Claessen, P. L., Baltazar, V., *Conf. Refining Process in Metallurgy*, Hamburg, FRG. 20-22 Oct., (1983) 253.
4. E. N. Ptekova, *Hydrometallurgy*, 46 (1997) 277.
5. J. Brent Hiskey, Y. Maeda, *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 393.
6. R. G. Barradas, M. Girgis, *Met. Trans.*, 22B (1991) 575.
7. D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 2901.
8. T. J. O'keefe, R. Winand, *Extractive Metallurgy of Copper*, Paul E. Queneau International Symposium, (1993) 993.