

〈연구논문〉

염화연-아세트산-숙신산 염 용액에서 납의 전해석출

강 탁

서울대학교 공과대학 금속공학과

Electrodeposition of lead from PbCl₂-Acetate-Succinate Solutions.

Tak Kang

Dep't of Metallurgical Eng. College of Engineering
Seoul National University.
Seoul 151, Korea

ABSTRACT

Effects of cathodic overvoltages on the electrodeposition of lead from electrolyte containing lead chloride, ammonium acetate and sodium succinate was investigated at 20°C. The use of organic additives, phenol and gelatin, was found effective to inhibit the growth of dendritic crystals. At the cathodic overvoltages higher than 0.2V, the lead deposit becomes less compact even in the presence of organic additives. The applications of agitation and pulse current promoted compact and shiny deposits.

1. 서 론

근래에 습식법으로 황화연 광석으로부터 납을 추출하는 방안에 대한 연구가 많이 있었으나 현재까지 제안된 습식제련법 중에 Haver와 Wong이 제안한 염화제이철 용액에 의한 침출법이 가장 큰 관심을 끌고 있다.¹⁾ 이 방법에서는 납을 염화물로 얻게 되고 이를 다시 전기 분해하여 금속 납으로 환원해야 한다. Haver 등은 PbCl₂를 LiCl, KCl과 같이 혼합하여 용융염 전기 분해를 하는 방법을 추천하고 있으나²⁾ 이 용융염 전해는 전류밀도가 크다는 장점이 있는 반면에 온도를 450°C 이상으로 올려야 하고, 양극에서 염소 가스가 발생하므로 조업이 간단하지 않다는 단점이 있다.

수용액 중에서 Pb의 전해채취를 할 때는 우선 PbCl₂의 용해도가 낮은 것이 문제가 된다. Haver 등은 HCl용액이나 NaCl, NH₄Cl 용액에서 고체상태의 PbCl₂를 탄소 음극위에 놓고 전기 분해하여 납이 분말상태로 환원되도록 하는 방안을 제시 하였다.³⁾

한편 Kramer 등은 농도가 높은 NaCl용액에 PbCl₂를 20g/l까지 용해시켜 전기 분해할 때 음극실과 양극실을 분리하여 양극에서는 Fe²⁺이온이 Fe³⁺이온으로 산화되도록 하였다.⁴⁾ 양극에서 산화된 Fe³⁺이온은 PbS 광석의 침출용액으로 사용할 수 있으며 양극에서 염소 가스가 발생할 때 보다 전해 전압을 낮출 수 있고 가스의 발생이 없으므로 조업이 간

단해지는 이점이 있다. 최근 음이온 교환막의 가격이 낮아지고 있으며 그 응용이 활발해 지는 추세를 볼 때 음극실과 양극실을 분리하여 PbCl₂를 전해하는 방법은 전망이 밝아 보인다.

PbCl₂는 NaCl용액이나 아세트산 암모늄 용액에 용해되는데 이 용액에서 납이 電着될 때 그 석출 상태는 樹枝狀 결정체거나 분말상으로 된다. 평활하고 금속광택이 나는 납의 석출물을 얻기 위해서는 아교, 젤라틴, 페놀등의 첨가제가 필요하며,⁴⁾ 이러한 첨가제가 있어도 양호한 전착층이 얻어지는 전류밀도는 매우 낮다. 일반적으로 금속의 전해채취에서는 높은 전류밀도로 작업하며 석출물은 치밀하고 수지상 결정이 생기지 않는 것이 유리하다. 이 연구에서는 PbCl₂로부터 Pb를 전해채취하는 방법을 개발하기 위해 아세트산 암모니움 용액을 이용하여 상온에서 될수록 다량의 PbCl₂를 용해시키고, 그 용액으로부터 평활한 석출물을 얻을 수 있는 조건을 찾으려 하였다.

2. 실험방법

실험에 사용한 전해액은 1급시약과 증류수로 조제하였고 특별한 정제처리는 하지 않았다. 음극은 시중에서 구입한 납판을 표면적이 1cm²가 되도록 원판으로 잘라 전선을 연결한 후 호마이카로 마운팅하고 한면만 노출되도록 연마해서 사용하였다. 양극은 동일한 납판을 그대로 사용하고 포화감홍전극을 이용하여 음극의 전위를 측정하였다. 이 후의 모든 전극전위는 포화감홍전극의 전위를 기준으로 하여 표시하였다.

모든 전기분해는 EG & G 363 포텐시오스타트를 이용하여 행하였다. 음극은 용액에 담긴 순간부터 재현성이 좋은 평형전위를 나타냈으며, 이 평형전위로 부터 음극과전압을 -0.1내지 -0.25V로 걸어주고 정전위 전해를 하거나, 평형전위로부터 5 mV/sce의 속도로 전위를 낮추주면서 전해하였다. 전해 도중에는 일정한 속도로 磁力 교반을 해 주었고 교반의 영향을 보기 위해서는 회전 원판 음극을 사용하여 회전 속도를 변화시키면서 전해하였다.

정전위 전해를 30분간 행한 후 얻어진 석출물은 X-선 회절 패턴을 조사하고 주사 현미경으로 표면 형태를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) 아세트산 암모늄-염화연 용액의 분극곡선.

아세트산 암모늄 160g/l 용액에 PbCl₂를 5~40 g/l 용해시킨 용액에서 납전극을 사용하여 陰分極시킬 때의 분극곡선은 그림 1과 같다. PbCl₂의 용해량이 20g/l이하일 때는 용해된 Pb농도에 비례하는 한계 전류밀도가 나타나며 PbCl₂가 30g/l이상 용해되었을 때는 한계전류밀도가 나타나지 않았다. Pb농도가 적을 때 한계전류밀도에 달한 후 전류가 다시 증가하는 것은 다른 음극반응이 일어나기 때문이 아니고 음극 표면에 석출하는 납이 수지상으로 성장하며 표면적이 커지기 때문에 일어나는 현상이다.

이것은 定電位 電解를 하면서 전류가 시간에 따라 변하는 것을 측정하면 알 수 있다. PbCl₂ 용해량이 5g/l일 때 定電位 전해를 하면 초기에는 과전

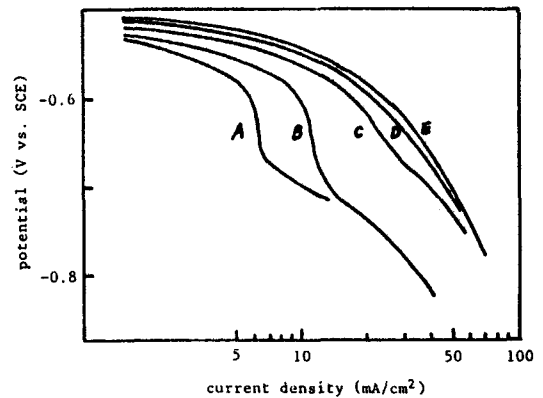


Fig. 1. Cathodic polarization curves in ammonium acetate-lead chloride solutions. Scan rate: 5mv/sec. Temp: 18°C Concentration of ammonium acetate: 160g/l, PbCl₂: (A) 5g/l, (B) 10g/l, (C) 20g/l, (D) 30g/l, (E) 40g/l.

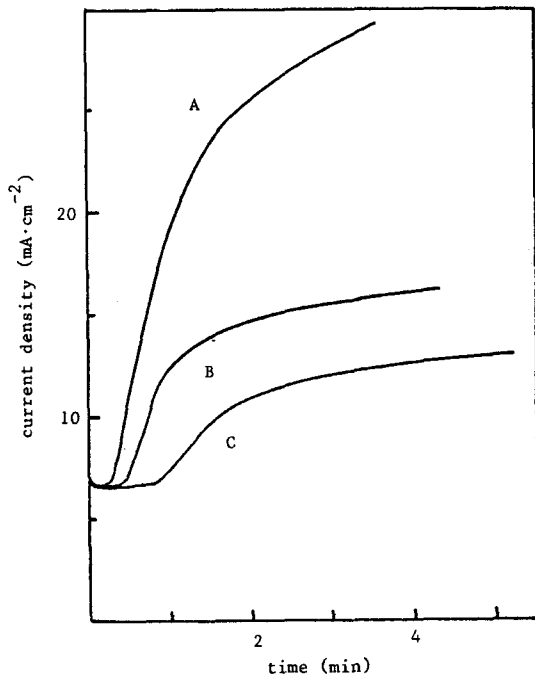


Fig 2. Aplot of current density vs. time for lead deposition from ammonium acetate-lead chloride (5g/l) solution at different overvoltages; (A) -0.2 (B) -0.13 (C) -0.1V at 20°C

압에 상관없이 한계전류밀도에 해당하는 전류가 흐르나 석출되는 납이 수지상 결정으로 되면서 결정들이 확산층밖으로 튀어나오게 되면 결정의 침단이 다른 면보다 더욱 빠른 속도로 자란다. 이때 수지상 결정의 성장은 과전압이 클수록 빨리 자라기 때문에 전류밀도의 증가속도도 커진다.

$PbCl_2$ 의 용해량이 40g/l로 증가되면 그림 3과 같이 한계전류밀도는 나타나지 않으나 수지상 결정이 석출하는 것은 마찬가지이다. 단지 초기에 전류밀도가 급격히 상승하는 현상은 없으므로 납의 농도가 커짐으로써 수지상 결정의 석출이 감소하는 경향을 보임을 알 수 있다.

(2) 숙신산 나트륨의 영향

아세트산 암모늄 160g/l 용액에 $PbCl_2$ 를 용해시킬 때 $PbCl_2$ 가 40g/l 이상 되면 상온에서는 용

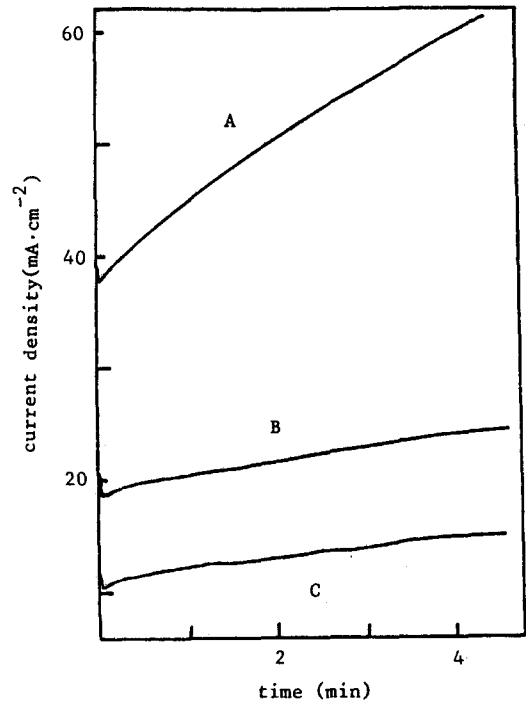


Fig 3. A plot of current density vs. time for lead deposition from ammonium acetate-lead chloride (40g/l) solution at different overvoltages: (A) -0.2 (B) -0.15, (C) -0.1V at 20°C

해가 느리고 65°C 이상으로 가열해 주어야 완전히 용해된다. 또 $PbCl_2$ 가 60g/l로 되면 온도가 높을 때는 완전히 용해되더라도 상온으로 되었을때 다시 침전물이 생기므로 상온에서 작업할 때는 $PbCl_2$ 농도를 40g/l 이상으로 높이기 어렵다. 그러나 숙신산이나 숙신산 나트륨을 아세트산 암모니움 용액에 첨가하면 $PbCl_2$ 의 용해가 촉진된다. 이것은 숙신산 이온이 납이온과 착이온을 형성하기 때문인 것으로 생각된다.

아세트산 암모늄 160g/l에 숙신산 나트륨 ($Na_2C_4H_4O_6 \cdot 6H_2O$) 40g/l를 첨가한 용액에서는 $PbCl_2$ 가 40g/l까지 상온에서 즉시 용해되며 온도를 60°C로 높여 $PbCl_2$ 를 60g/l 용해시킨 후 상온으로 냉각하여도 침전물이 생기지 않는다. 숙신산 나트륨이 포함된 용액에서 Pb전극의 평형 전위는 10mV가 낮아짐으로 납이온이 착이온을 형성함을 알 수

있는데 분극 곡선에서는 그 전위가 낮아진 것 이외에 차이가 없으므로 착이온 형성이 분극 특성에 영향을 미칠 정도로 강하지 않다고 할 수 있다.

즉 숙신산 나트륨은 PbCl₂의 용해를 촉진시킬 뿐이며 석출반응에는 큰 영향을 미치지 않는다.

(3) 첨가제의 영향

숙신산 나트륨이 첨가된 용액에서 납을 전착시킬 때도 粗大한 수지상 결정이 얻어진다. Ghali와 Girgis는 페놀, 젤라틴, 에틸알콜을 같이 첨가하여 수지상 결정을 억제하고 평활한 광택 석출물을 얻었다고 보고하였다.⁽¹⁾

그림 4는 아세트산 암모니움 160g/l, 숙신산 나트륨 40g/l, PbCl₂ 40g/l 용액에 페놀 10g/l을 첨가했을 때의 陰分極 곡선을 나타낸 것이다. 페놀이 첨가 됨으로써 분극 곡선의 기울기 즉 석출과전압이 커지고 석출물은 평활하고 금속광택이 난다. 페놀이 첨가되었을 때 定電位 電着을 시키면서 전류 밀도와 시간의 관계를 보면 그림 5와 같다. 과전압이 -0.1V일 때는 처음 10분간 전류 밀도가 거의 일정하고 그 후 매우 느린 속도로 증가하기는 하

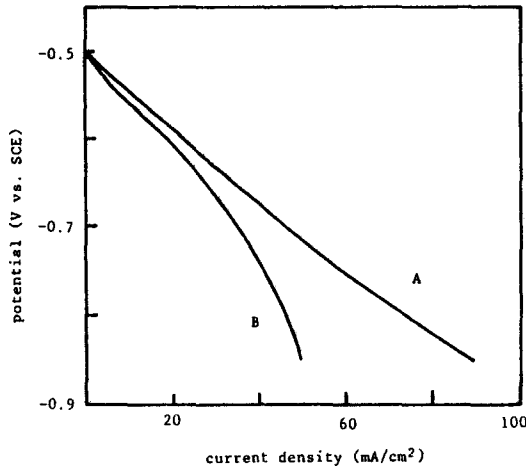


Fig. 4 Polarization curves of lead deposition from baths of ammonium acetate (160g/l), sodium succinate (40g/l) and lead chloride (40g/l) without phenol (A) and with 10g/l of phenol (B). Scan rate: 5mV/sec Temp.: 20°C

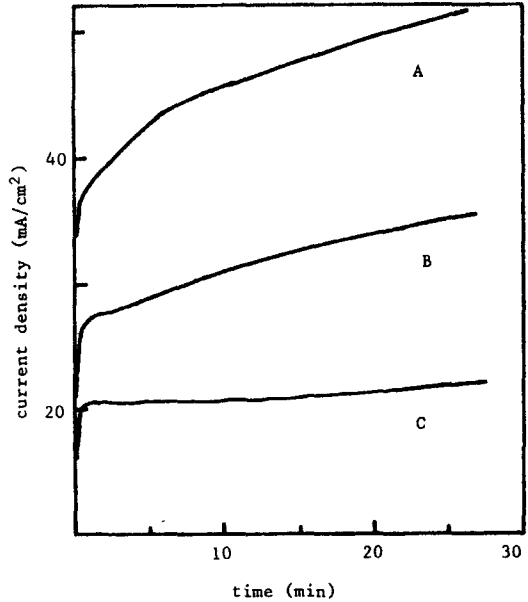


Fig. 5 A plot of current density vs time for lead deposition from ammonium acetate-sodium succinate-lead chloride (40g/l)-phenol (10g/l) at different overvoltages; (A) -0.2, (B) -0.15, (C) -0.1V at 20°C

나 전극의 가장자리가 조금 두꺼워 질 뿐 수지상 결정은 형성되지 않는다. 그러나 과전압이 커지면 전류 밀도의 증가가 커지고 수지상 결정은 나타나지 않지만 표면이 평활하지 않게 된다.

한편 젤라틴은 0.7g/l가 첨가되었을 때 납의 농도가 낮으면 분극과전압을 다소 크게하고 또 수지상 결정을 억제하는 것을 그림 6의 분극곡선에서 알 수 있다. 그러나 납의 농도가 높을 때는 뚜렷한 차이가 나타나지 않는다.

또한 에틸 알콜도 첨가제로써의 효과는 거의 없다. 그런데 페놀과 젤라틴을 첨가할 때 생성되는 아교상 물질을 용해시키는 역할을 한다. 페놀, 젤라틴, 및 에틸알콜을 같이 첨가하면 과전압이 -0.15V일 때도 평활한 석출이 얻어지고 과전압이 -0.2V로 되었을 때는 처음 20분간은 평활한 면이 얻어지나 그 후 작은 돌기상의 석출이 생긴다.

PbCl₂ 용해량을 60g/l로 늘렸을 때는 전류밀도가

5%정도 증가하며 분극 특성은 동일하였다.

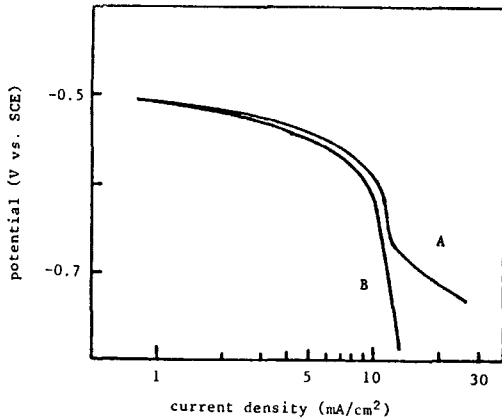


Fig. 6 Polarization curves of lead deposition from baths of ammonium acetate-sodium succinate-lead chloride (10g/l) without gelatin (A) and with 0.7g/l of gelatin (B). Scan rate: 5mV/sec, Temp: 20°C

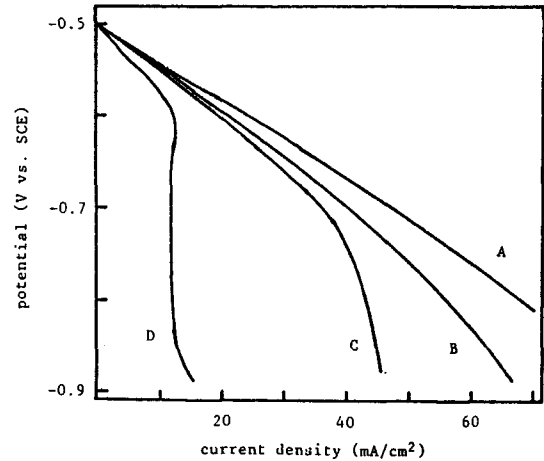


Fig. 7 Polarization curves of lead deposition on the rotating disc electrode from bath containing 60g/l of $PbCl_2$, at different rotating speed; (A) 830rpm, (B) 370rpm, (C) 157rpm, (D) 0 rpm.

(4) 전해액 교반의 영향

$PbCl_2$ 60g/l을 용해하고 첨가제를 포함한 전해액에서 교반의 영향을 보기 위해 납 음극을 회전원판으로 만들어 회전속도를 변화시키면서 분극 곡선을 그린 결과는 그림 7과 같다. 교반을 하지 않을 때는 과전압이 -0.1V일때 한계전류밀도에 달하며, 교반속도에 따라 전류밀도가 증가하므로 납이온의 확산이 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 그러므로 교반을 해줌으로써 전류밀도를 높일 수 있는 것이나, 회전원판 음극의 석출 상태는 회전 속도가 높아질 때 오히려 악화되었다. 이것은 확산층의 두께가 감소함으로써 첨가제가 선택적으로 흡착되어 수지상 결정을 억제하는 역할을 하지 못하기 때문일 것으로 생각된다. 따라서 전류밀도를 높이면서도 석출상태를 양호하게 하기 위한 교반의 정도를 찾는 것은 매우 중요하며 Kramer 등¹⁾은 염화물 수용액에서 납을 전착시킬 때 자력교반보다 공기교반을 하는 것이 더 좋은 결과를 얻을 수 있다고 하였다.

(5) 납 전착층의 표면 형상.

아세트산 암모늄 - 숙신산 나트륨 혼합용액에 $PbCl_2$ 40g/l을 용해하고 폐놀, 젤라틴, 에틸 알콜을 첨가한 전해액에서 磁力 교반을 하면서 납을 전착시켰을 때 석출층 표면의 형태는 그림 8과 같다. 과전압을 -0.15V로 했을 때는 석출된 입자들의 크기가 고르며 표면의 높낮이 차이가 적어 평활한 면을 이룬다. 과전압이 -0.2V로 되었을 때는 처음에는 평활한 면을 이루다가 원판형의 입자들이 밑면에 수직하게 자라고 있다.

이 두 전착층의 X-선 회절 패턴을 보면 과전압이 -0.2V 일 때는 납 분말 시편의 패턴과 거의 같으나 과전압이 -0.15V 일 때는 (111)면이 감소하고 (200), (220), (311)면이 증가함을 알 수 있다.

과전압이 석출층의 우선 배향이 미치는 영향을 조사하기 위해 용액을 교반하지 않으며 과전압을 -0.1V, -0.2V로 변화시켜 전착시켜 보았다. 이때는 한계 전류밀도 구간에 있으므로 과전압이 달라도 전류밀도는 크게 달라지지 않는다.

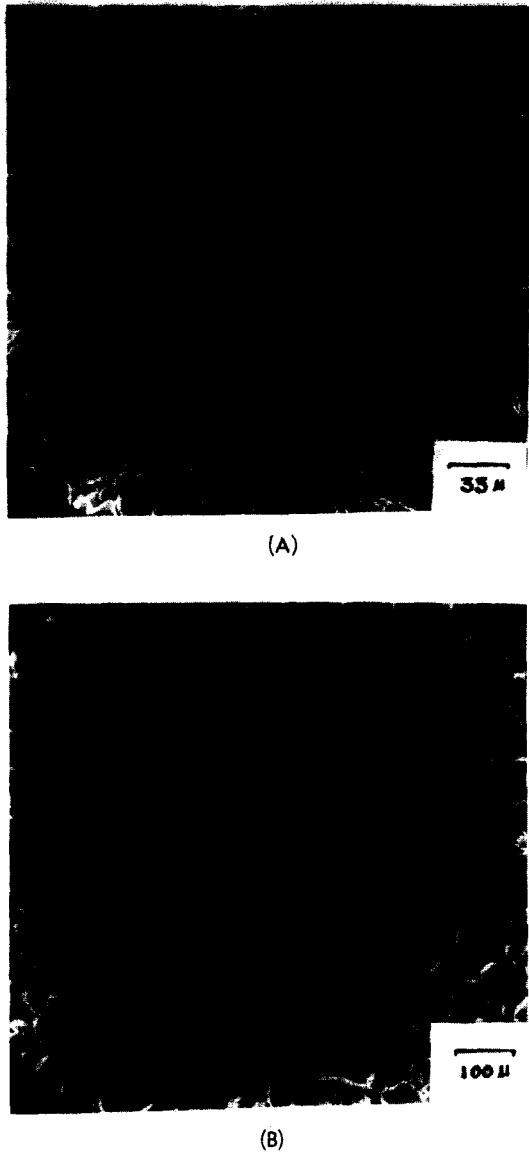


Fig. 8 Scanning electron micrographs of lead surface deposited at the overvoltages of -0.15V (A) and -0.2V (B)

과전압이 -0.2V이면 작은 돌기 모양의 석출물들이 전장 방향으로 자라며 매우 강한 (111) 우선 배향을 갖게 되고, 과전압이 -0.1V이면 (220), (311) 면이 증가하고 평활한 면이 얻어진다.

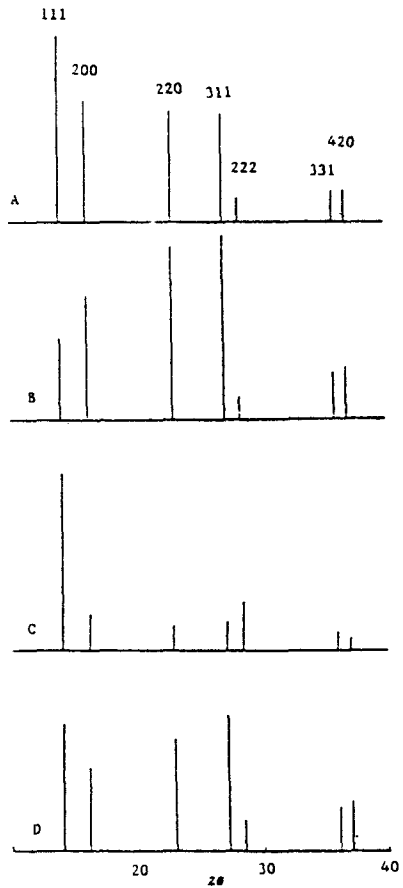


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of lead deposited at different overvoltages; (A) -0.2V (stirred), (B) -0.15V (stirred) (C) -0.2V (unstirred) (D) -0.1V (unstirred)

과전압에 따라 우선 배향이 달라지는 것에 대한 연구는 많이 있었으며 과전압이 작을 때는 표면에너지가 큰 면인 (110) 면이 우세하고 과전압이 높아질수록 (100), (111) 면의 순서로 우세해 진다는 이론과 본 연구의 결과는 일치하고 있다.⁸⁾ 한편 평활하지 않은 돌기상 석출물이 (111) 배향을 갖게 되는 것도 표면에너지의 차이 때문이라고 생각할 수 있다. 즉 페놀이나 젤라틴 같은 물질이 금속면에 흡착될 때 표면에너지가 큰 면에 더 많이 흡착될 것이다. 그 결과 異物質의 흡착이 적은 (111) 면에서

납 원자의 표면 확산이 빨라지고 이 면의 성장이 더 빠를 것으로 생각된다.

(6) 펄스 전류에 의한 전착.

음극의 과전압이 $-0.2V$ 를 초과하면 평활한 석출층을 얻을 수 없으므로 적용할 수 있는 전류밀도가 $30mA/cm^2$ 이하이다.

펄스 전류나 단속 전류(interrupted current)로 전해할 때는 높은 전류밀도에서도 평활한 전착층이 얻어진다. 것이 알려져 있다.^{7, 8)} 본 연구에서도 3초 통전, 0.5초 단전하는 단속 전류를 흘려 전해할 때 전류밀도가 $100mA/cm^2$ 이라도 수지상 결정의 성장이 심하지 않았고 $60mA/cm^2$ 까지는 평활한 석출이 얻어졌다. 이러한 전류파형의 역할에 대해서는 아직 자세히 알려지지 않았으나 전류가 흐르지 않을 동안에 음극 표면의 확산층에 납이온이 확산, 보충되고 다시 전류가 흐를 때 작은 과전압으로도 큰 전류가 흐를 수 있기 때문이라고 생각할 수 있다. 앞으로 펄스 주기를 조절함으로써 더 높은 전류밀도를 적용하는 것도 가능할 것으로 기대된다.

4. 결 론

아세트산 암모늄 용액에 $PbCl_2$ 를 용해하여 납을 전해 채취하는 방안에 대한 연구로써 아세트산 암모늄 $160g/l$, 속신산 나트륨 $40g/l$, $PbCl_2$ $40g/l$ 으로 된 용액에서 납의 전착 실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 아세트산 암모늄 용액에 속신산 나트륨을 첨가하면 $PbCl_2$ 의 용해도를 증가시킬 수 있었다. 속신산 나트륨은 용해도를 증가시킬 뿐이며 납의 석출 분극 특성에는 영향을 미치지 않는다.

2. 페놀 $10g/l$, 젤라틴 $0.7g/l$, 에틸 알콜 $20ml/l$ 를 첨가제로 사용하면 금속광택이 있는 평활한 석출층을 얻을 수 있다.

3. 평활한 석출층이 얻어지는 것은 과전압이 $-0.15V$ 이하일 때이며 과전압이 이보다 커지면(111)면 우선 배향으로 되면서 돌기상 석출물이 얻어진

다. 이 현상은 결정 격자면의 표면에너지에 관계되는 것으로 설명할 수 있었다.

4. 3초간 통전, 0.5초간 단전하는 단속 전류로 전해할 때 $60mA/cm^2$ 의 높은 전류 밀도로 평활한 전착층을 얻을 수 있었다.

후 기

이 연구는 한국과학재단의 연구비 지원에 의해 수행된 연구의 일부임을 밝히며 지원을 해주신 한국과학재단에 깊은 사의를 표합니다.

참고문헌

1. F. P. Haver & M. M. Wong: "Ferric chloride-brine leaching of galena concentrate." U.S. Bureau of Mines R. I. 8105 (1976)
2. F. P. Haver, C. H. Elges, D. L. Bixby & M. M. Wong: "Recovery of lead from lead chloride by fused-salt electrolysis." U. S. Bureau of Mines R. I. 8166 (1976)
3. F. P. Haver, D. L. Bixby & M. M. Wong: "Aqueous electrolysis of lead chloride." U. S. Bureau of Mines R. I. 8276 (1978)
4. M. J. Kramer, P. F. DUBY & P. D. Parker: "Chloride electro-metallurgy" Ed. by P. D. Parker, TMS AIME (1982) New York, 77.
5. E. Ghali & M. Girgis: Metallurgical Trans. B 16B (1985) 489.
6. 김윤근, 이동녕: 금속표면처리 18 (1985) 95.
7. P & SF Staff Report: Plating and Surface Finishing, 69 (1982) 32.
8. F. A. Lowenheim: "Electroplating" McGraw - Hill Book Co. (1978) New York. 162