

# 電氣亜鉛鍍金操業에서 鹽化亜鉛鍍金溶液의 連續淨液에 關한 基礎研究

李 宣 雨, 趙 萬 衡

漢陽大學校 工科大學 金屬工學科

## A Basic Study on the Continuous Purification of Zinc Chloride Plating Solution

Sun-Woo, Lee, Man-Hyung, Dzo

Department of Metallurgical Engineering

Hanyang University, Seoul 133-791

### Abstract

In the electrolysis process of zinc plating impurity ions must be removed from zinc chloride plating solution because it's harmful to the current efficiency and the purity of zinc plating.

In this study using zinc ball as a precipitant instead of zinc dust, the fundamental data for continuous cementation process was studied.

Based upon two series of experiments that consist of batch experiment with cylindrical zinc specimen and continuous experiment with zinc balls, following results have been obtained.

In the continuous experiment all impurity ions have been removed within 1 hour regardless of various experimental conditions.

### 1. 序 論

高電流密度 下에서 鐵鋼製의 電氣亞鉛鍍金은 脫鹽劑와 酸度 그리고 不純物 解毒緩衝劑를 若干 添加한 以外的 異物質이 없는 亞鉛電解液에서 操業함으로써 密着성과 防蝕 및 光澤의 質이 좋은 亞鉛鍍金鐵鋼製品을 얻을 수 있다.<sup>1)</sup> 따라서 陽極으로서 使用되는 亞鉛과 電氣鍍金施設에서 流入되는 害로운 不純物, 特히 구리, 납, 카드뮴, 鐵 등<sup>1)</sup>의 金屬이온을 除去하는 淨液操業을 하는 것이 좋다.

國內에서는 浮遊物質의 濾過와 鍍金操業의 靜止狀態에서 陽極亞鉛의 시멘테이션反應에 依하여 沈澱되는 것을 分離함으로써 操業過程 中 電氣鍍金液의 均質性이 保障되지 않고 또 操業의 中斷 없이 電解液의 淨液이 이루어지지 않고 있다.

本 研究에서는 流量理論<sup>2)</sup>을 背景으로 鍍金液을 連續의으로 淨液할 수 있는 操業方法의 基礎資料를 얻고져 80-250 g/l ZnCl<sub>2</sub>, 140-300 g/l NH<sub>4</sub>Cl, 20-30 g/l AlCl<sub>3</sub> 그리고 알칼리와 토알칼리鹽이 含有된 亞鉛鍍金電解液의 組成에 구리, 카드뮴, 鐵,

코발트 및 니켈 등의 金屬이온을 添加한 電解液의 淨液 反應速度를 流量理論으로 求하고, 이 結果를 土臺로 亞鉛구슬試料을 使用한 連續淨液條件의 基礎資料를 求하고자 한다.

### 2. 實驗方法

#### 2-1. 試料 및 試藥

純도가 99.99% 인 亞鉛을 녹여서 圓柱型으로 鑄造하고, 이것을 旋盤加工한 後 220, 400, 600, 800 및 1200 番의 鍊磨紙로 鍊磨하여 半徑과 높이가 各各 2.50mm 인 圓筒型亞鉛試料을 製作하였다. 그림 1 은 實驗에 使用된 圓筒型亞鉛試料의 製作過程을 概略의으로 圖示한 것이다. 이 試料의 中心部에 0.2mm  $\phi$ 의 구멍을 뚫어 白金線을 박은 後 Teflon 紗로 매달 수 있도록 하였다.

또한 本 實驗에 使用한 亞鉛구슬試料은 석포亞鉛製鍊所에서 製造한 것이며 表 1 에는 圓筒型亞鉛試料과 亞鉛구슬試料의 化學分析結果를 나타내었다.

本 實驗에 使用된 試藥은 모두 一級試藥이었으며

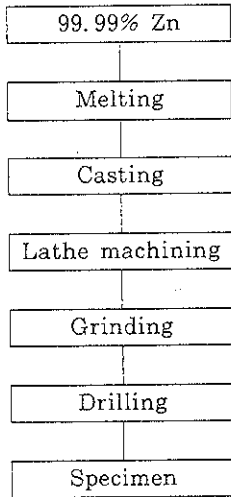


Fig 1. Preparation process of cylindrical zinc specimen

Table 1. Impurity content of zinc ball and cylindrical specimen

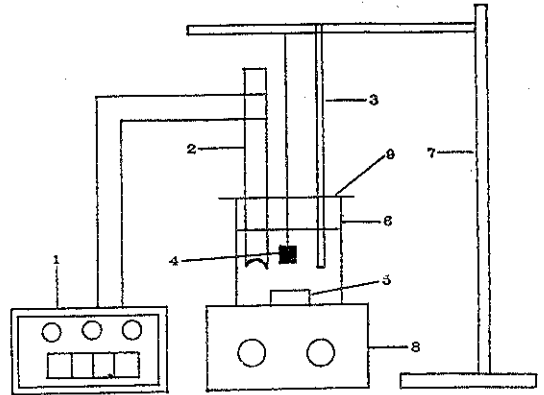
Element	Weight %
Pb	0.0032
Fe	0.0019
Cd	0.0003
Ni	0.0003
Cu	0.0002

溶液은 現場의 鹽化亞鉛鍍金溶液 組成에 近似하도록 그 濃度를 맞추었다. 卽  $ZnCl_2$  를 蒸溜水에 溶解시킨 後  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $CdCl_2 \cdot H_2O$ ,  $FeCl_2 \cdot H_2O$ ,  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  및  $NH_4Cl$  을 使用하여 濃度를 맞추었으며, 물은 鹽酸을 使用하여 pH 를 調節하였다.

2-2. 實驗裝置 및 方法

2-2-1. 圓筒型亞鉛試料를 使用한 實驗

圓筒型亞鉛試料를 使用한 實驗裝置는 그림 2와 같다. 試料의 表面積은  $0.8cm^2$  이었으며, 實驗에 앞서서 蒸溜水와 알코올로 試料를 洗滌 및 乾燥한 다음 물은 鹽酸으로 酸化被膜을 除去하였다. 溶液의 加溫과 攪拌은 Thermo-mixer 를 利用하였고 溶液의 pH 測定은 Bantex 社의 digital pH/temp. meter 300 A 를 利用하였으며, 溶液은 濃度 分析을 爲해 20 分 間隔으로 5ml 씩을 採取하였다. 特別한 腐蝕이 없는 限 本 實驗의 標準條件은 다음과 같으며 여기에 各 各의 因子를 變化시키면서 實驗을 行하였다.



- (1) Combined Digital pH/Temp. Meter
- (2) pH Electrode
- (3) Thermometer
- (4) Specimen
- (5) Stirrer
- (6) Beaker
- (7) Holder
- (8) Thermo-mixer
- (9) Aluminium foil

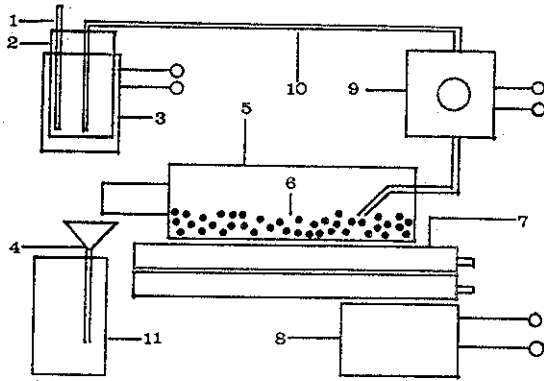
Fig 2. Schematic diagram of apparatus for cementation experiments using cylindrical zinc specimen

- 反應溫度 :  $30 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,
- 初期溶液의 부피 :  $300 \pm 0.5 \text{ ml}$ ,
- 攪拌速度 : 200 rpm, pH :  $4.5 \pm 0.1$ ,
- 初期 亞鉛이온의 濃度 : 120 g/l,
- 初期 구리이온의 濃度 : 200 ppm,
- 初期 카드뮴이온의 濃度 : 100 ppm,
- 初期 니켈이온의 濃度 : 50 ppm,
- 初期 코발트이온의 濃度 : 50 ppm,
- 初期 鐵이온의 濃度 : 50 ppm,
- 初期 鹽化암모늄의 濃度 : 150 g/l,
- 初期 鹽化알루미늄의 濃度 : 30 g/l

2-2-2. 亞鉛구슬試料를 使用한 連續實驗

그림 3 은 亞鉛구슬試料를 使用한 連續實驗裝置를 概略적으로 圖示한 것이다. 그림 3 의 亞鉛구슬試料들을 넣은 回轉反應管의 設計圖를 그림 4 에 平面圖로 나타내었다.

回轉反應管은 外部에서도 內部를 볼 수 있도록 아크릴로 製作했으며 그 속에 亞鉛구슬試料들의 圓滑한 摩擦을 爲해 8 個의 鉛鉛를 附着하였다. 溶液은 Rotary pump 의 作動으로 오른쪽 구멍을 通過 一定한 流速으로, 連續적으로 反應管에 供給되었으며 反應管이 回轉하므로써 그 內部的 亞鉛구슬試料들이 서로 摩擦해서 亞鉛구슬試料 表面에 析出된 구리가 떨어져 溶液에 섞여 그림 4 의 왼쪽 작은 구멍을 통하여 나오고 亞鉛구슬試料들은 나오지 못하도록 設計되었다. 이 溶液을 10 分 間隔으로 10 ml 씩을 化學分析用으로 採取하였다. 그림 5는 回



- (1) Thermometer
- (2) Vassel A
- (3) Water bath
- (4) Funnel
- (5) Reactor
- (6) Zinc balls
- (7) Rotoring Shaft
- (8) Motor
- (9) Rotary pump
- (10) Rubber tube
- (11) Vassel B

Fig 3. Schematic diagram of apparatus for continuous cementation experiment using zinc ball specimen

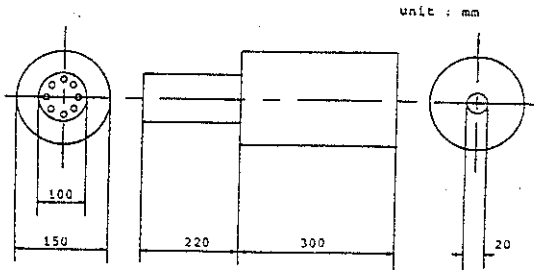


Fig 4. Plane figure for rotary reactor.

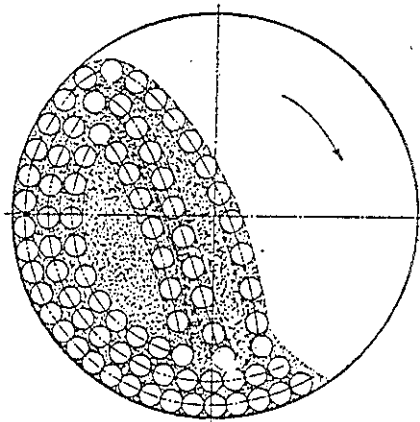


Fig 5. A side figure for rotary reactor.

轉反應管의 側面圖를 圖示한 것이다.

亞鉛구슬試料를 使用한 連續實驗의 標準條件은 圓筒型亞鉛試料를 使用한 實驗條件과 같으며 여기에 溫度, 流速 等을 變化시키면서 實驗을 行하였다.

2-3. 分析

溶液內 不純金屬이온들의 殘留濃度를 調査하기 爲하여 Atomic Absorption Analyzer 를 利用하여 採取한 溶液을 分析하였다.

3. 實驗結果 및 考察

發表된 大部分의 시멘테이션에 關한 研究 (3-15) 는 析出의 現狀을 考慮하지 않은 채 理論을 展開했기 때문에 實際操業에는 큰 도움을 주지는 못하였다.

구리, 카드뮴, 니켈, 코발트 및 鐵 等의 不純金屬 이온을 含有하는 鹽化亞鉛溶液에서 置換劑인 亞鉛金屬에 依한 시멘테이션反應이 始作됨과 同時에 置換劑表面에 不純金屬 析出層이 形成되며, 이것은 시멘테이션反應이 進展됨에 따라 두텁게 成長한다. 따라서 이 시멘테이션反應의 速度는 이 析出層에서 亞鉛이온의 느린 또는 反應物의 擴散에 依해 支配되어 느려지게 된다.

不純金屬이온이 含有된 亞鉛溶液의 淨液에서 置換劑로 金屬亞鉛구슬試料를 使用하므로써 이것을 摩擦시킬 수 있어 亞鉛구슬試料 表面에 析出되는 析出層을 連續의으로 破壞시켜 不純物析出層이 없는 亞鉛表面에서 시멘테이션反應을 시킬 수 있다. 卽 反應界面層에서의 擴散理論으로 시멘테이션反應을 解釋할 수 있게 된다.

따라서 數學的으로 鼎立하기 어려운 二個의 擴散層 中, 卽 析出層과 反應界面層 中에서 反應速度에 影響이 큰 그 擴散層 하나로 利用하여 시멘테이션 反應速度를 解釋함에 있어서 流量速度理論으로 解釋 鼎立할 수 있다. 이렇게 함으로써 析出層과 反應界面層 中 어느 것이라도 選擇하여 反應速度 解釋에 利用될 수 있다.

反應界面層의 反應面積  $F(t)$  (cm)에서 時間  $t$  (sec) 當 亞鉛이온의 流量  $i$  (mg/cm<sup>2</sup>sec)은 溶液의 부피  $A$  (cm<sup>3</sup>)에서 時間 當 亞鉛이온의 增加, 그리고 不純金屬이온의 反應界面層 通過流量은 주어진 溶液에서 時間 當 不純金屬이온의 減量과 같은 것이다.

溶液으로부터 亞鉛表面으로 析出하는 不純金屬이온의 流量  $i$  (mg/cm<sup>2</sup>sec)는 다음과 같다.

$$i = \frac{D}{\delta} (C_0 - C)$$

여기서  $D$  는 확산계수 ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ),  $\delta$  는 반응계면층두께 ( $\text{cm}$ ), 그리고  $C_0$  는 용액량  $A$  ( $\text{cm}^3$ ) 에서  $t = 0$  일 때析出될金屬의全體量 ( $\text{mg}$ ),  $C_A$  ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ) 는  $t = 0$  일 때 용액의不純金屬이온의濃度이다. 그리고  $C_t$  는  $t$  時間에서 용액의不純金屬이온濃度 ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ),  $C$  는  $t$  時間에서 용액  $A$  ( $\text{cm}^3$ ) 에서析出된量 ( $\text{mg}$ ) 이다.  $t = 0$  일 때  $C = 0$  이다. 그리고析出될不純金屬이온이微量으로含有된理想溶液의溫度和攪拌速度를固定시킨狀態에서, 그이온의擴散係數와擴散層두께가變하지않고析出이온의活動도가均一하다는條件에서는不純金屬이온의析出流量  $iF(t)$  는 용액內不純金屬이온의變化速度 ( $-AdC/dt$ ) 와不純金屬이온의減量速度即不純金屬이온의析出速度 ( $AdC/dt$ ) 와 같다.

$$\text{即, } iF(t) = - \frac{AdC}{dt} = \frac{AdC}{dt}$$

$t = 0$  일 때  $C_A = 0, C = 0$  이므로

$$\frac{DF(t)}{\delta A} \int_{t=0}^t dt = - \int_{C_A}^{C_t} \frac{dC_A}{C_A} = \int_{C=0, t=0}^C \frac{dC}{C_0 - C}$$

$$0 \leq C_t \leq C_A, 0 \leq C \leq C_0$$

3-1. 圓筒型亞鉛試料를 사용한實驗

그림 6 은鹽化亞鉛溶液內不純金屬이온들의시멘테이션反應에 미치는溫度的影響을알아보기爲하

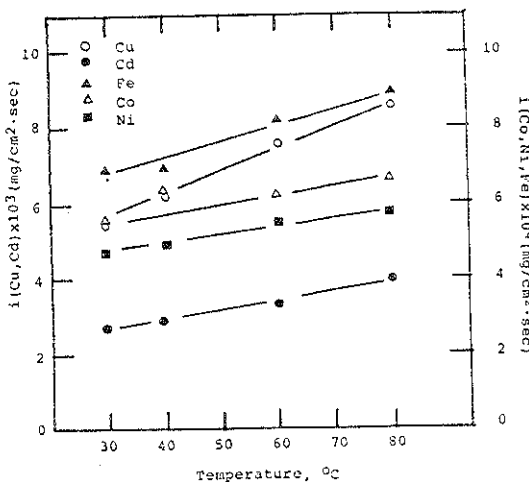


Fig 6. The influence of temperature on the mass flux of impurity ions

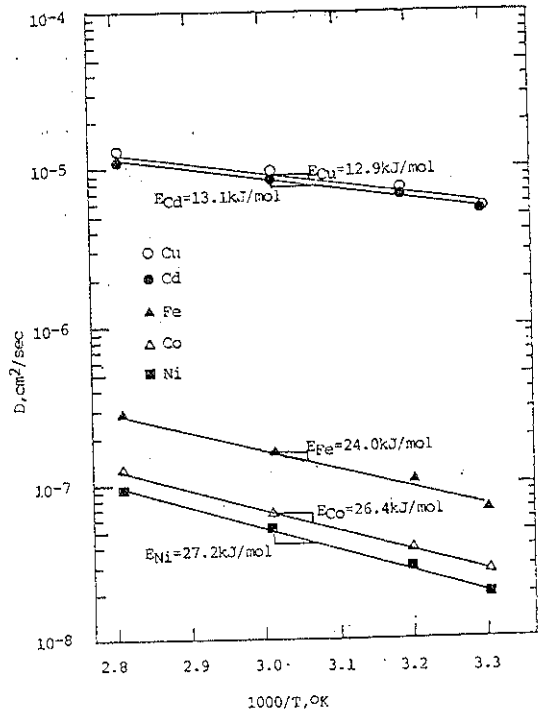


Fig 7. The influence of temperature on the diffusivity of impurity ions,

여 30, 40, 50, 60, 70 그리고 80℃ 에서 各各實驗을 行한 結果를 析出流量으로 圖示한 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 溫度가 增加할수록 구리, 카드뮴, 鐵, 코발트 및 니켈이온 등 모두의 析出流量이 增加함을 볼 수 있다. 이것은 溫度가 增加함에 따라 反應界面에서 各不純金屬이온들의 擴散係數  $D$  가 增加함으로 因하여 析出流量이 增加했음을 그림 7 에서 보여주고 있다. 이 때의 活性化에너지를 界面擴散의 流量理論으로 解釋할때 구리, 카드뮴, 鐵, 코발트 및 니켈이온의 界面擴散 活性化에너지가 各各 12.9, 13.1, 24.0, 26.4 및 27.2 kJ/mol 이었으며, 溫度的 低下에 따른 不純金屬이온들의 析出流量 減少의 原因은 析出過電壓 理論<sup>16)</sup> 으로서 그 一部를 說明할 수 있다. 表 2 에서 보듯이 鐵族元素 (Fe, Co, Ni) 는 特히 높은 析出過電壓을 가지고 있으며 溫度的 低下에 따라 析出過電壓이 더욱 커진다고 한다. 그러므로 溫度가 낮을수록 本實驗의 結果에서 보듯이 析出이 어려워진다.

그림 8 은 各不純金屬이온들의시멘테이션反應速度에 미치는 溶液攪拌速度의 影響을알아보기爲하여 標準條件下에서 攪拌速度를 200, 400, 600, 800, 1000 그리고 1200 rpm 으로 變化시킨 實驗結果를 各不純金屬이온들에 對한 析出流量으로 圖示한 것이다. 이 그림에서 보듯이 800 rpm 以上에

Table 2. Overpotentials of transition metal(Fe, Co, Ni) in 1N sulphate solution

Electrode	Electrode potential	Electro-Deposition potential(V)			Overpotential(V)		
		15℃	55℃	95℃	15℃	55℃	95℃
Fe <sup>++</sup> Fe	-0.46	-0.68	-0.49	-0.46	-0.22	-0.03	-0.00
Co <sup>++</sup> Co	-0.28	-0.56	-0.46	-0.36	-0.28	-0.18	-0.08
Ni <sup>++</sup> Ni	-0.23	-0.57	-0.43	-0.29	-0.34	-0.20	-0.06

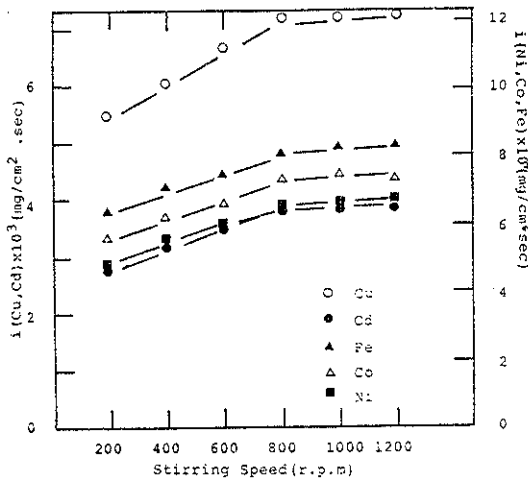


Fig 8. The influence of stirring speed on the mass flux of impurity ions.

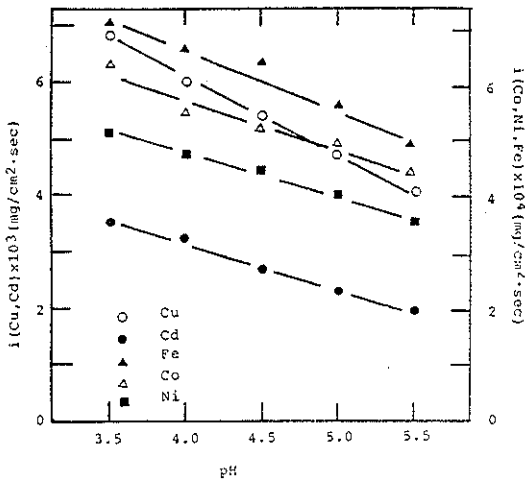


Fig 9. The influence of pH on the mass flux of impurity ions.

서는 各 不純金屬이온들의 析出流量이 더 以上 增加하지 않고 있다. 이것은 800 rpm 程度이면 反應界面層이 充分히 작아져서 反應 또한 充分히 進行되고 있음을 알 수 있다.<sup>17)</sup>

그림 9 는 各 不純金屬이온들의 시멘테이션 反應速度에 pH 가 미치는 影響을 調査하기 爲하여 鹽化亞鉛溶液의 初期 pH 를 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 그리고 5.5 로 變化시키면서 實驗을 遂行한 結果를 나타낸 것이다. 이 그림은 各 pH 에 對하여 不純金屬이온들의 析出流量을 圖示한 것으로써, pH 가 增加함에 따라 各 析出金屬이온들의 析出流量이 모두 減少함을 나타내고 있다. 本 研究에서의 pH 가 낮아짐에 따라 析出流量이 增加하는 結果는 다른 研究結果들 18-22) 과 一致하고 있으며, 이것은 pH 의 減少가 置換劑인 亞鉛表面에 存在하는 亞鉛 酸化物을 除去함으로써 또는 酸 反應에 依해서 亞鉛表面을 더욱 效果의로 洗滌함으로써 析出物의 核生成과 成長을 促進시켜 析出을 爲한 陰極數를 增加시키는 것으로 생각된다.

그림 10 은 구리와 카드뮴이온의 濃度比 變化가 各 不純金屬이온들의 시멘테이션 反應速度에 미치는 影響을 調査하기 爲하여 初期 카드뮴이온의 濃度를 100 ppm 으로 固定시키고 구리이온을 添加하여 初期 구리와 카드뮴이온의 濃度比를 各各 0.5:1, 1.0:1, 1.5:1, 2.0:1 및 3.0:1 로 變化시킨 溶液을 만들어 實驗을 行한 結果를 圖示한 것이다. 이 그림에서 나타난 바와 같이 初期 구리와 카드뮴이온의 濃度比가 增加함에 따라 구리를 비롯하여 鐵, 코발트 및 니켈이온의 析出流量은 增加하였으나 카드뮴이온의 析出流量은 減少함을 알 수 있다. 이러한 現狀은 發表된 研究報告 22-24) 에서도 비슷한 傾向을 나타낸 바 있으며, 濃度比가 增加함에 따라 鐵, 코발트 및 니켈이온의 析出流量의 增加는 구리가 置換劑인 亞鉛表面에 析出하여 亞鉛과 局部電池를 形成함으로써 이러한 不純金屬이온들의 析出을 促進시키기 때문이며 그리고 카드뮴이온의 析出流量의

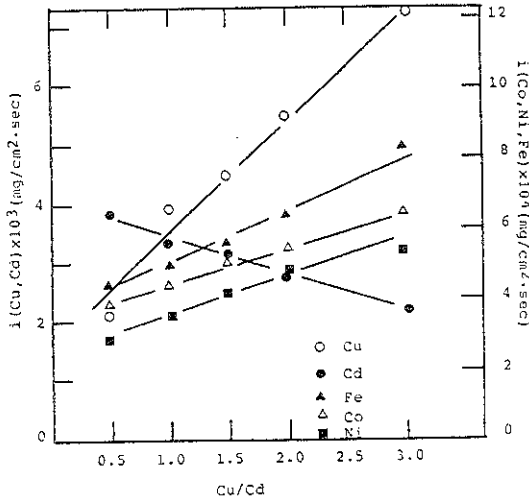


Fig 10. The influence of initial copper ion concentration on the mass flux of impurity ions.

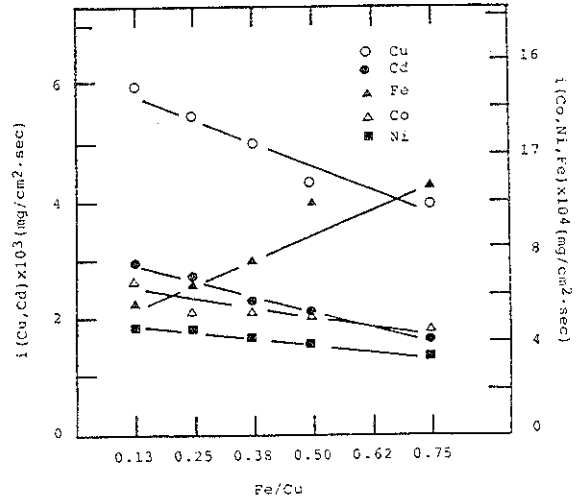


Fig 12. The influence of initial iron ion concentration on the mass flux of impurity ions.

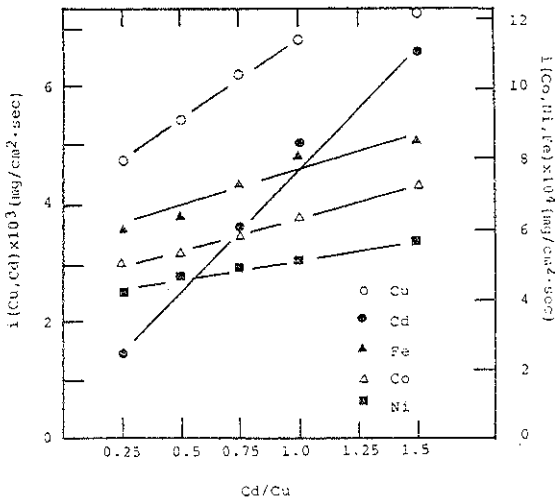


Fig 11. The influence of initial cadmium ion concentration on the mass flux of impurity ions.

減少는析出된카드뮴이구리이온에對해二次的인置換劑役割을함으로써카드뮴이再溶解하기때문이라고생각된다.

그림 11 은 初期 구리이온을 200 ppm 으로 固定시킨 標準條件下에서 카드뮴이온을 添加하여 初期 카드뮴과 구리이온의 濃度比를 各各 0.25:1, 0.5:1, 0.75:1, 1:1 그리고 1.5:1 로 變化시킨 溶液을 만들어 實驗을 遂行한 結果를 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 初期 카드뮴이온의 濃度가 增加할수록 카드뮴은 勿論 구리, 鐵, 코발트 및 니

켈이온 등 모두의 析出流量이 增加하고 있음을 나타내고 있다. 初期 카드뮴이온의 濃度가 增加할수록 鐵, 코발트 및 니켈이온의 析出流量의 增加는 카드뮴과 구리이온이 置換劑인 亞鉛表面에 析出하여 亞鉛과 局部電池를 形成하여 이들 不純金屬이온들의 析出을 促進시키기 때문이며 또한 카드뮴이온의 析出流量의 增加는 析出된 카드뮴의 구리이온에 對한 置換劑의 役割으로써 再溶解하는 量보다 카드뮴이온의 濃度 增加로 因한 析出流量이 더 많기 때문이라고 생각된다.

그림 12, 13 및 14 는 各各 初期 鐵, 코발트 및

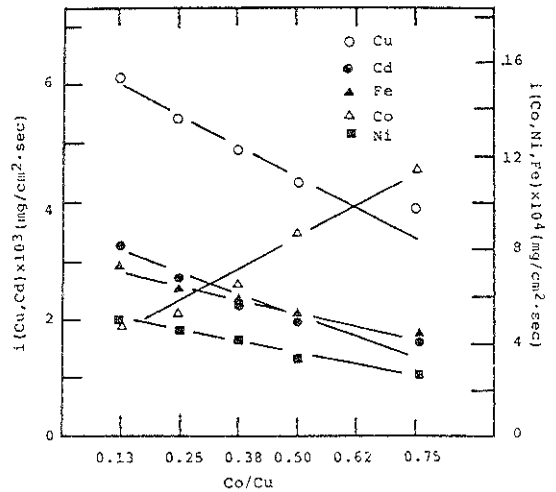


Fig 13. The influence of initial cobalt ion concentration on the mass flux of impurity ions.

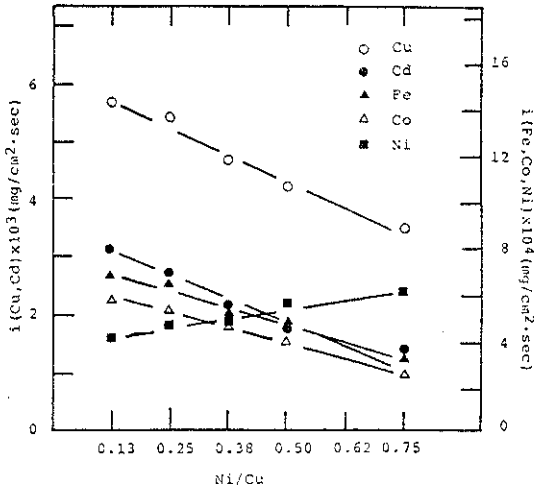


Fig 14. The influence of initial nickel ion concentration on the mass flux of impurity ions.

니켈이온의 濃度變化가 各 不純金屬이온들의 시멘테이션 反應速度에 미치는 影響을 알아보기 爲하여 初期 구리이온의 濃度를 200 ppm 으로 固定시킨 標準條件下에서 各各 初期 鐵, 코발트 및 니켈과 구리이온의 濃度比를 各各 0.13, 0.25, 0.28, 0.50 그리고 0.75 로 變化시킨 溶液을 만들어 行한 實驗結果를 圖示한 것이다. 그림 12, 13 및 14 에서 볼 수 있는 바와 같이 鐵, 코발트 및 니켈이온의 初期濃度가 各各 增加함에 따라 이들 이온들을 除外한 不純金屬이온들의 析出流量이 모두 減少함을 보여주고 있다. 이러한 不純金屬이온들의 시멘테이션 反應에 미치는 鐵, 코발트 및 니켈이온의 影響은 시멘테이션 過程에서 形成된 鐵, 코발트 및 니켈析出物에서의 높은 析出過電壓<sup>25)</sup>으로 因하여 다른 不純金屬이온들의 시멘테이션 反應速度가 遲延된다고 생각된다.

3-2. 亞鉛구슬試料를 使用한 連續實驗

앞의 圓筒型亞鉛試料를 使用한 實驗에서 얻은 標準條件下에서의 不純金屬이온들의 析出流量은 各各 구리가  $5.5 \times 10^{-3}$ , 카드뮴이  $2.7 \times 10^{-3}$ , 鐵이  $7.0 \times 10^{-4}$ , 코발트가  $5.5 \times 10^{-4}$  그리고 니켈이  $4.7 \times 10^{-4}$  mg/cm<sup>2</sup>·sec 인 結果를 나타내었다. 이 實驗結果를 基礎로 不純金屬이온들을 完全히 除去시키기 爲하여 한 個當 表面積이 0.4 cm<sup>2</sup> 인 金屬亞鉛구슬試料로 表面積 函數로 計算하여 亞鉛구슬試料들을 回轉反應管에 裝入하고 行한 實驗結果를 그림 15에 나타내었다. 이 그림에서 나타난 바와 같이 回轉反應管을 回轉시켜 亞鉛구슬試料들을 서로

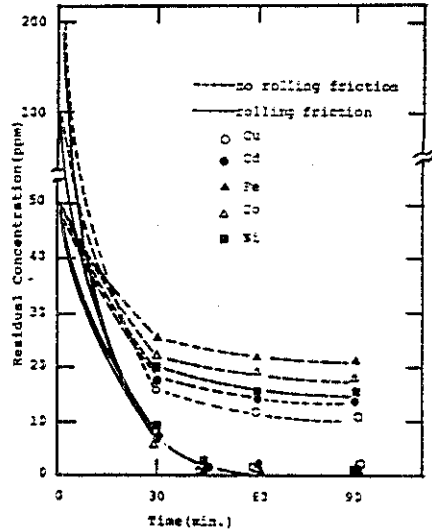


Fig 15. The residual concentration of impurity ions vs. time for continuous experiment with zinc balls.

摩擦시켜 亞鉛구슬試料 表面에 析出된 不純金屬 析出層을 破壞시킨 實驗結果는 實驗時間 1 時間 以內에 不純金屬이온들의 殘留濃度가 許容限界值 以下로 떨어져졌지만, 析出層을 破壞시키지 않은 實驗結果는 그렇지 못함을 알 수 있다. 이것은 亞鉛구슬試料들끼리의 摩擦로 因하여 亞鉛구슬試料 表面에 析出된 不純金屬 析出層의 破壞가 析出層을 통한 亞鉛이온의 擴散이 反應速度를 支配하지 않는 表面化學反應의 反應機構를 갖도록 하여 反應界面層에서 不純金屬이온들의 擴散影響만 받는 시멘테이션 反應條件이 되어 反應이 빠르게 進行되었다고 생각된다. 表 3 은 圓筒型亞鉛試料를 使用한 實驗에서 얻은 析出流量을 表面積 函數로 計算하여, 亞鉛구슬試料를 使用하여 溫度, pH 및 溶液의 流入速度를 變化시키면서 行한 實驗結果를 나타낸 것이다. 이 表에서 나타난 바와 같이 各 實驗條件에서의 實驗結果 모두가 許容限界值 以下로 떨어져짐을 알 수 있다.

以上과 같은 亞鉛구슬試料를 使用한 鹽化亞鉛溶液의 電解液 淨液에서, 不純物을 許容限界置까지의 除去時間 t에서 各各의 不純物 淨液을  $X_t = i \frac{Ct}{C_0}$  를 包含한 空間時間  $\tau = 1$  hr 以內로, 그리고 電解液에서 不純物濃度 減少 즉 反應速度 (-r)을 時間函數로써의 流量과 같다고 볼 때,

$$\tau = C_0 \int_{X_0}^{X_t} \frac{dX}{(-r)} = \int_{C_0}^{C_t} \frac{dC}{(-r)} = \frac{C_0 V}{F_0} \text{ 이므로}$$

Table 3. The residual concentration of impurities in various experimental condition.  
(Continuous experiment)

Experimental Condition	Residual Concentration(ppm)				
	Copper	Cadmium	Iron	Cobalt	Nickel
- temperature -					
30℃	0.18	0.30	1.9	1.0	20.20
40℃	0.18	0.27	2.0	0.08	0.20
60℃	0.14	0.25	1.5	0.50	0.15
80℃	0.070	0.09	1.2	0.30	0.10
- flow rate -					
2 l/h	0.18	0.30	1.9	1.0	0.20
3 l/h	0.23	0.37	2.3	1.2	0.30
4 l/h	0.25	0.40	2.5	1.3	0.35
- pH -					
5.0	0.18	0.30	1.9	1.0	0.20
4.5	0.17	0.20	2.0	1.5	0.20
3.0	0.17	0.30	2.0	1.7	0.20

本 實驗에서 使用된 有效反應機 크기  $V(\text{cm}^3)$ 에서 不純物의 流入速度  $F_0(\text{mg}/\text{sec})$ 를 計算할 수 있다.

$$\text{溶液의 流入速度 } v = \frac{F_0}{C_0} \text{ 로 計算할 때}$$

本 實驗에서 얻은 結果를 利用한  $F_{\text{Cu}}$ ,  $F_{\text{Ca}}$ ,  $F_{\text{Fe}}$ ,  $F_{\text{Co}}$  및  $F_{\text{Ni}}$ 은 各各 11, 5.6, 2.8, 2.8 및  $2.8 \times 10^{-2}$  (mg/sec)이다.

#### 4. 結 論

以上の 研究에서 얻은 結論은 다음과 같다.

- 1) 反應溫度가 높을수록 各 不純金屬이온들의 析出流量은 增加하였으며, 이것은 反應界面에서의 流量擴散의 增加때문이라고 생각되며, 이때의 活性化에너지는 구리가 12.9, 카드뮴이 13.1, 鐵이 24.0, 코발트가 26.4 그리고 니켈이 27.2 kJ/mol 이었다.
- 2) 溶液의 攪拌速度가 800 rpm 까지 增加함에 따라 그리고 pH 가 낮아짐에 따라 各 不純金屬이온의 析出流量은 增加하였다.
- 3) 구리의 初期濃도가 增加할수록 구리, 鐵, 코발트 및 니켈의 析出流量은 增加하나 카드뮴이온의 析出流量은 減少하며, 初期 카드뮴이온의 濃도가 增加함에 따라 카드뮴을 비롯한 다른 不純金屬이온들의 析出流量은 增加하였다.

4) 鐵, 코발트 및 니켈이온의 初期濃도가 各各 增加함에 따라 이들 이온들을 除外한 다른 不純金屬이온들의 析出流量은 모두 減少하였다.

5) 圓筒型亞鉛試料를 使用한 上記의 實驗結果에서 얻은 各 實驗條件에서 不純金屬이온들의 析出流量을 基礎로 亞鉛구슬試料를 使用한 連續實驗을 遂行한 結果 實驗時間 1 時間 以內에 各 不純金屬이온들이 許容限界値 以下로 除去되었다.

#### 後 記

本 研究는 1991 年度 浦港綜合製鐵株式會社의 研究費 支援으로 遂行되었으며 이에 感謝드립니다.

#### 參 考 文 獻

1. 工業振興廳: 亞鉛鍍金 標準作業, 技術指導 81-73.
2. H.A.Friedrich, O.Knacke: Verl. Westdeutscher, verl. Opladen, 1973.
3. P.H. Strickland and F. Lawson: Proc. Aust. Inst. Min. Met., 236 (1970) 25-34.
4. N.A. Sareyed-Dim and F. Lawson: Trans. Soc. Min. Eng. AIME., 260 (1976) 274.
5. C.V. King and M.M. Burger: J. Electrochem. Soc., 65 (1934) 403-411.
6. M.L. Episkoposyan: Akad. Nauk Arman S. S. R., Khim, Nauki, 17 (4) (1964) 447-456.



7. M.L. Episkoposyan and I.A. Kakovskii : Soviet J. Non Ferrous Metals, 38 (10) (1965) 16-21.
8. M.L. Episkoposyan and I.A. Kakovskii : Izv. Vyssh Uchebn Zaved. Tsvet. Metall., 9 (1) (1966) 34-40.
9. I.A. Kakovskii and O. K. Shcherbakov : Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Metally, 1 (1967) 76-86.
10. O.K. Shcherbakov and I.A. Kakovskii : Tsvet. Metally, 40 (2) (1967) 10-14.
11. V.G. Levich : Physicochemical Hydrodynamics, (1962) 60-78.
12. N. Frossling : Gerlands Bertz. Geophy., 52 (1938) 170-216.
13. M. Eisenberg, C.W. Tobias and C.R. Wilke : J. Electrochem. Soc., 101 (1954) 306-319.
14. A.J. Arvia and J.S.W. Carroza : Electrochimica Acta, 7 (1962) 65-78.
15. J. Newman : Electrochemical Systems (Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs), (1973) 6-9, 324-325.
16. S. Glasstone : J. of Chem. Soc., 120 (1926) 2887
17. 李康平, 朴平柱 : 大韓金屬學會誌, 41, 20(1982) 7
18. Annamalai, V. and Murr, L.E. : Hydrometall., 4 (1979) 57.
19. Nadkarni, R.M. : Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967) 1066.
20. 鄭澤澈, 李宜雨, 趙萬衡 : 韓國資原工學會誌, 284, 28 (1991) 4.
21. 李喆在, 李宜雨, 趙萬衡 : 韓國資原工學會誌, 311, 28 (1991) 4.
22. 金泰基, 李宜雨, 趙萬衡 : 韓國資原工學會誌, 46, 29 (1992) 1.
23. E.C.Lee, F.Lawson and K.N.Han : Trans. Instn. Min. Metall., 87 (1978) C 170.
24. G.Roy Chaudhury and I.N.Bhattacharya : Trans. Met., 20 (1989) B 547.
25. M.I. Alkatsev and V.M. Alkatseva : Sov. Non-Ferrous Res. 13, 1985, ISSN 0307-7349, Pp 414-416.