

## 철강의 염산산세 폐액으로부터 전해철의 제조에 관한 연구

金基浩, 權五翊\*, 洪性圭\*

충북대학교 공과대학 재료공학과 \*동 대학원생

## Recovery of Pure Electrolytic Iron from Wasted Hydrochloric Pickling Solution of Steel

Ki Ho Kim, O Ik Kwon\*, Sung gyu Hong\*

Dep't. of Materials Engineering, Chungbuk National University

Cheong Ju, 360-763, KOREA

## Abstract

Iron component in wasted hydrochloric etching solutions from steel works were recovered by electrolysis. The electric conductances of the solutions, as the function of the bath temperature and the ferrous ion concentration, were measured and the result for the original solution was

$$K = (0.0012 + 0.0005 \times 10^{-3} T - 0.1160 \times 10^{-6} T^2) \times 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \quad (T \text{ in } ^\circ\text{C})$$

The current efficiency was better for the bath using a soluble steel plate anode than for the bath using an insoluble platinized titanium one. Dense electrolytic iron having the purity of higher than 99.99% was obtained at the electrolysis conditions of the cathodic current density of 15A/dm<sup>2</sup>, the bath temperature of 70 ± 5°C and the ferrous ion concentration of about 100g/l. The morphologies of the deposited iron were observed by SEM.

## 1. 서 론

철강제조 공장의 폐수 중 산세 과정에서의 산세 폐액은 철성분을 다량 함유하고 있다. 산세에 이용되고 있는 산은 일반적으로 황산, 염산 등이며 처리과정에서 산세액은 다량의 철 성분을 용해하게 된다. 따라서, 본 연구에서는 염산산세의 폐액을 대상으로 하여, 이 폐액의 전해로 전해철을 얻고자 시도하였다.

조강생산 60만톤/월의 제철소에서는 약 2000톤/월의 산세폐액이 발생한다고 보고되어 있다.<sup>1)</sup> 환경보전, 생산 원가의 절감이라는 관점에서 폐액

으로부터 산의 회수 및 재활용이 행해지고 있으며, 동시에 함유되어있는 철 성분도 여러가지 화합물 형태로 회수 재이용되고 있다. 일본의 向正夫<sup>2-5)</sup>는 철의 전해정련에 관한 계통적인 연구를 행하여 고순도 철을 얻으려는 노력을 하였으나 산세폐액을 이용한 것은 아니며, 龜田 등<sup>6,7)</sup>은 폐수 중의 중금속 이온제거에 현탁전해법을 이용하여 Cu, Ag 등 비철금속 회수에 초점을 맞추었다. 井框 등<sup>8)</sup>은 이온교환법에 의하여 철염 수용액 중의 불순물을 제거한 후 수소환원에 의하여 고순도 철을 제조하였다. 국내에서는 산세폐액의 처리에 의하여 卞 등<sup>9)</sup>이 침상 철수산화물 제조에 관한 연

구를 하였고, 金 등<sup>10)</sup>이 자성유체를 만들려는 연구를 하였으며, 甯 등<sup>11)</sup>은 ferrite법에 의한 중금속 폐수처리에 관한 연구를 하였다. 그러나 철강 산세폐액으로부터 이의 전해에 의하여 철분을 금속 철로서 회수했다는 연구는 찾아보기 어려웠다.

한편, 전해철 제조에 관련된 연구는 1800년대에는 미진하였고, 공업적인 순수한 철소재를 얻는 것을 목적으로 행했던 연구는 거의 1900년 이후에 이루어졌다. 그 중에서 염화제1철이 주성분인 전해욕은 1908년 Fischer에 의해 염화칼슘을 배합염으로 하는 Fischer Langbein 전해욕<sup>12)</sup>이 개발되어서, 고온(약100°C) 고전류밀도(10A/dm<sup>2</sup> 이상)에서 전해철을 얻는 방법이 공업적으로 확립되었다. Pyavskii 등은<sup>13)</sup> 상온의 염산산성액으로부터 전해철을 제조하였다고 보고하여 주목을 끌었으며, 전류효율과 염산농도와와의 관계를 수식화하였다. Hughes는<sup>14)</sup> 유산염 및 염산염의 장단점을 상세히 검토한 후, 철 이온의 고농도화가 가능하여 고전도성을 나타내고, 따라서 고전류밀도 작업이 가능하기 때문에 공업적으로 염산염이 유리하다고 하였다.

본 연구에서는 산세폐액의 전해에 의한 전해철을 제조함에 있어 관계되는 기초물성으로서 폐액의 전기전도도의 온도 및 용액농도에 따른 변화를 측정하였고, 그밖의 전해조건의 변화가 전해결과에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

## 2. 이론적 배경

수용액 중 금속이온이 전해에 의해 석출하는 과정은 전기화학적 반응으로 Faraday법칙에 따라 석출량이 결정된다. 이때, 환원에 필요한 에너지는 전기적으로 공급되고 연료, 환원제, 등을 사용하지 않으므로 탄화물의 형성이나 회분의 혼입 등과 같은 문제가 발생할 염려가 없다. 또 양극반응과 음극반응이 서로 다른 장소에서 일어나고 溶解 및 析出의 전위차에 의하여 매우 순수한 금속을 얻을 수 있다.

용해 및 석출의 난이도를 좌우하는 것은 전류가 흐르고 있는 상태에서의 전위값이며 평형전위와 분극의 두가지 인자가 관계한다. 평형전위는 Nernst식으로 표시된다.

$$M^{z+} + ze^- = M$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} = E^{\circ} + \frac{0.059}{Z} \log \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} (298K)$$

$E^{\circ}$  : 표준단극전위

$a_M$  : 순금속 전극의 활동도

$a_{M^{z+}}$  : 이온용액중 금속이온의 활동도

$Z$  : 원자가

환원전위로서  $E^{\circ}$  값이 (+)로 클수록 값싼 금속이 되고 (-)로 클수록 값싼 금속이 되며, 용액 중의 금속이온농도가 높을수록 석출이 용이하게 된다.

철은 원래 단극전위가 수소보다도 값싼 금속이므로 철염 수용액을 전해하면, 음극에서는 철의 석출보다도 수소 발생이 우선한다. 따라서 철의 전해욕은 제1철이온 농도를 크게 유지하고, 수소이온 농도를 작게하여 가능한 한 수소석출의 가능성이 적은 전해조건이 선택되지 않으면 안된다. 더불어서, 전해욕의 pH 및 온도를 높게하고 음극에 기계적 교반작용을 시켜주던가 전해욕에 제면활성제를 첨가하여 그 표면장력을 저하시켜서 음극에 석출한 수소를 전극표면으로부터 제거시켜서 핀홀(pin hole)이 없는 전착을 얻을 수 있다.

다른 문제점은, 제1철이온은 강산성에 있어서 뿐만아니라 약산성에 있어서도 화학적 및 전기화학적으로 산화되고, 수산기와 결합하여 수산화제2철로서 침전한다. 또한 전해 중 분극에 의하여 국부적으로 염기성이 되면, 수산화제2철의 침전이 생긴다. 침전물의 일부는 전해욕 중을 부유하여 음극 석출철의 결정특성에 흠잡되어 석출물의 순도를 떨어 뜨리고, 물리적 성질들을 저해한다. 그러므로, 제1철이온이 안정한 조성의 용액으로 배합하던가, 욕의 전도도를 높여주는 방법 등으로 이를 극복해야 한다.

한편, Fe-H<sub>2</sub>O계에 대한 전위-pH圖(Pourbaix diagram)로부터<sup>15)</sup> Fe<sup>3+</sup>는 활동도  $a_{Fe^{3+}} > 10^{-4}$  mole/l일 때 pH4 이하 및 전위 0.74V 이상에서 존재할 수 있으며 Fe<sup>2+</sup>는 활동도  $a_{Fe^{2+}} > 10^{-2}$  mole/l일 때 pH7 이하 및 전위 0.74V 이하에서 안정하게 존재함을 알 수 있다. 따라서 산세폐액과 같은 강산성 용액 중에서는 Fe<sup>2+</sup> 및 Fe<sup>3+</sup>의 양자가 공존할 수 있다.

### 3. 실험방법

본 연구를 수행하기 위하여 국내 유일의 종합제철회사인 P社로부터 입수한 철강산세 폐액을 시료로 하였으며, 전해폐액 및 각 처리공정에서의 수용액 중에 함유된 양이온의 농도는 원자흡광법에 의하여, 또한 염소이온 농도는 중탕법에 의하여 정량하였다.

철강의 산세작업은 일반적으로 약 70°C로 가열된 염산액을 사용하며 질성분을 다량 함유한 폐액은 상온에서 용해도의 감소로 염화제1철의 침전이 생겼다. 따라서 폐액의 전해에 의하여 직접 전해철을 얻는다는 가정 하에 시료를 약 75°C로 다시 가열시켜 침전된 물질을 재용해시킨 후 사용하거나 철이온 농도를 약 100g/l 되도록 증류수로 희석시킨 후 전해하는 방법을 택하여 각각을 비교하였다.

전기전도도는 용액의 조성에 따라 변하게 되며, 생산에 따른 전력원단위에 직접적으로 관련된다. 용액의 전기전도도는 주파수의존성을 나타내고, 분극효과의 영향을 크게 받으므로 보통 1KHz 이상의 교류를 사용하여 측정한다. 본 연구에서는 Impedance analyzer 측정기구 및 직접 제작한 그림 1의 석영 및 백금전극으로 된 측정장치를 사용하였으며, 100KHz의 교류를 사용하여 측정하였다. 장치정수는 정제된 KCl의 표준수용액의 전도도<sup>17)</sup>를 이용하여 상온에서의 값을 구하였다. 전도도에 관련되는 인자로서 용액의 온도 및 농도 변화에 따른 전도도를 측정하였다.

한편, 전해에는 50CC의 비이커를 중탕으로 수조에 담그어 전해액의 온도를 유지하였으며 전원으로서는 단상전파정류기를 사용하였다. 전해욕의 온도는 저온욕에서는 30±5°C 이었고 고온욕은 70±5°C, 전류밀도는 5~20A/dm<sup>2</sup> 범위내에서 변화시켰다. 철이온 농도는 10±10~200±10g/l였다. 또한 전해조건 변화에 따른 전류효율은 동전량계를 사용하여 측정했다. 고온욕에서는 전해시간의 경과에 따라 수증기의 증발로 액량이 감소되어가므로 이를 보충해주기 위한 장치를 제작하여 사용하였다.

陽極재질에 따른 영향을 알아보기 위하여 불용성 양극으로서 백금도금된 티타늄網과 용해성 양극으로서 철판을 대신하는 약 0.2%C의 S20C 일

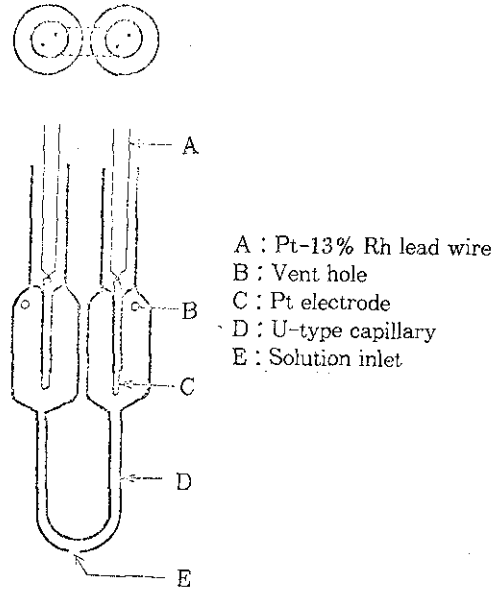


Fig. 1. Schematic diagram of the conductivity measurement cell.

반탄소강 판재를 사용할 때의 전류효율에 관하여 연구하였다. 이때 용해성 양극 사용시는 나일론제의 천으로 양극을 둘러싸서 슬라임의 부유를 방지하였다.

음극석출에 미치는 제 영향으로서 온도, 농도 및 전류밀도의 변화에 따른 석출물을 EDAX분석에 의하여 존재하는 불순물을 확인하였고, 습식법으로 순도분석을 행하였으며, 그 성상은 육안 및 주사전자현미경으로 관찰하였다. 슬라임 생성량은 임의의 전해조건 하에서 전해를 행한 후 부유물에 대한 여과를 행하여 잔사를 110°C에서 1일간 건조시킨 후 그 량으로 정하였으며, X-선회절에 의하여 성분을 확인하였다.

### 4. 실험 결과 및 고찰

#### 4. 1. 용액의 조성

철강산세 폐액 중에 함유된 부유물을 여과지에 의하여 여과제거한 후, 이를 분석하여 표 1과 같은 결과를 얻었다.

표 1에서 알 수 있듯이 용액 중에는 제1철이온이 가장 많았고 제2철이온도 포함되어 있다. P,

Table 1. Chemical composition of the wasted pickling solution.

components	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	P	Mn	Ca	Mg	Al	Cr	Ti	Cl <sup>-</sup>
g/l	190.41	9.59	0.36	0.41	0.005	0.001	0.12	0.04	0.03	303.85

Mn 및 Al등의 성분들도 포함되어 있으나 이들 불순물들은 철강의 제조과정에서 혼입되었던 성분들이 산세할 때에 용출된 것이라고 생각되며, 그들의 석출전위는 철보다 높고 농도도 낮으므로 음극에 석출될 염려는 없다고 판단된다.

이들이 모두 이온화되어 있고 그 활동도계수가 1이라고 가정하여, Fe<sup>2+</sup>와 공석될 수 있는 농도를 계산해 보면 철의 환원에 대한 전극전위는 Fe<sup>2+</sup> 농도가 3.41mol/l에 해당되므로

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M}$$

$$= -0.44 + 0.02956 \log(3.41) = -0.42(V)$$

이 전위값을 갖게되는 각 이온들의 농도는 Mn : 3.7×10<sup>25</sup>, Mg : 6.7×10<sup>05</sup>, Ca : 5.5×10<sup>92</sup>, Cr : 4.8×10<sup>10</sup>, Ti : 6.2×10<sup>40</sup>, Al : 5.1×10<sup>62</sup>mol/l 등과 같이 계산되며, 따라서 이들 이온들의 양이 상당히 축적되기 전까지는 거의 석출 가능성이 없다고 판단된다.

4. 2. 용액의 전기전도도

전해액의 전기전도도는 직접 전압효율 및 에너지효율에 관계되므로 될 수 있는 한 높은 전도도를 갖는 전해액 조성 및 온도를 선택하고 있으며, 이는 또한 전해조의 설계 등에 필요한 기초자료로서 중요한 물성값이다. 본 실험에서의 결과를 그림 2에 나타내었다. 전도도는 용액의 온도가 높아질수록 점차적으로 증가되었다. 즉 전해액의 온도가 높을수록 전도도의 상승으로 전류효율을 높여줄 수 있음을 의미한다. 그러나 고온을 유지하기 위한 에너지소비 및 전해액의 증발도 고려해야 할 것이다. 원액에 대한 전도도의 온도 관계식은 다음과 같았다.

$$K = (0.0012 + 0.0005 \times 10^{-3} T - 0.1160 \times 10^{-6} T^2) \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} (T \text{ in } ^{\circ}\text{C})$$

한편, 전해액의 농도와 전도도와와의 관계로 보면 원액을 1/2로 희석시킨 용액에서 극대를 나타내었다가 희석율의 증가와 더불어 다시 감소되었다.

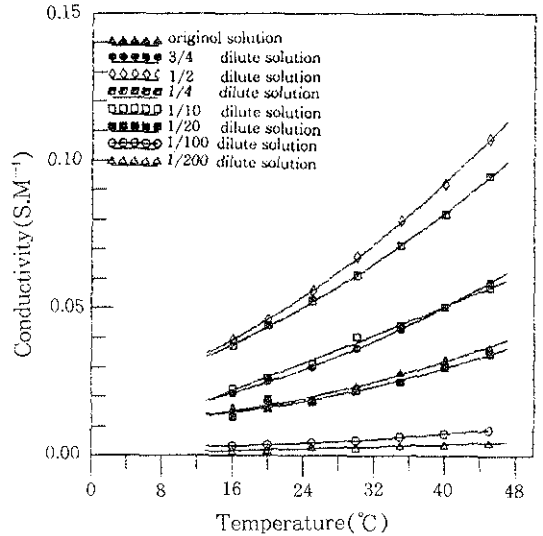


Fig. 2. Conductivity-bath temperature curves at various dilution ratio of the solutions.

이것은 용액의 농도가 너무 진하면 이온간의 상호 작용에 의하여 전도도가 감소되기 때문이다. 전해액의 전도도가 좋을수록 전력 원단위는 낮아지게 되므로 용액 중의 철이온 농도를 약 100g/l로 하고 온도는 높여주어야 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

4. 3. 최적전류밀도 및 조절압

전류밀도를 크게 하면 한계전류밀도에 달하여 양극에서 수소를 발생하고, 양극의 전류효율은 서서히 저하한다. 철용해 또는 철석출의 한계전류밀도는 전해액의 조성 및 농도에 의존하며, 이론적으로 한계전류밀도를 계산하는 것은 용이하지 않지만 向<sup>(4)</sup>에 의하면 염산염욕의 경우는 20A/dm<sup>2</sup> 이상이라고 하였다.

전류밀도를 5~20A/dm<sup>2</sup>의 범위에서 변동시켜 가면서 전류효율을 조사하여 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 철판양극 사용시 20A/dm<sup>2</sup> 이상이 되면 분극에 의한 수소발생량이 많아져서 전류효율은 80% 이하로 감소하였으며 핵생성의 과다로 분말상 석출이 일어났다. 또한 5A/dm<sup>2</sup> 이하의 낮은 전류밀도 범위에서는 석출물이 수지상으로 성장하여 치밀하지 못하였으며 불순물의 흡착가능성이 커졌으나 그 함유량의 정량적인 측정엔 못

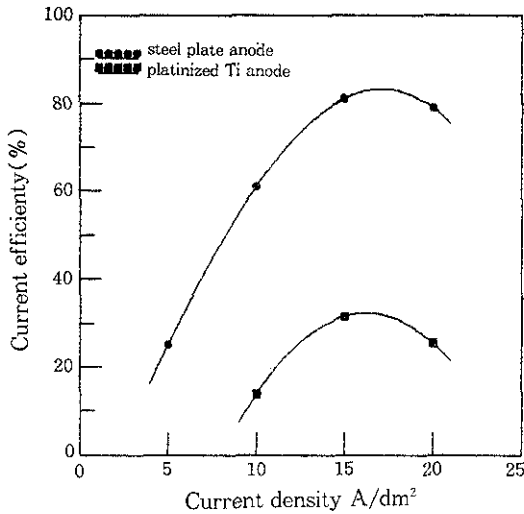


Fig. 3. Current efficiency curves concerning cathodic current density and the anodic materials.

하였다. 불용성 양극 사용시 5A/dm<sup>2</sup>이하의 전류 밀도에서는 석출이 되지 않았으며, 15A/dm<sup>2</sup>이상의 높은 전류밀도에서도 전류효율은 약 30% 정도의 작은 값을 나타내었다. 따라서 본 실험조건 하에서는 15A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도가 적합함을 알 수 있었다.

전해 중의 음극면을 관찰하면 분극으로 수소가스가 심하게 발생되지만, 한계전류밀도 이하에서 수소발생에 의해 소비되는 전류는 의외로 적었고, 적용된 5~20A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도 범위에서 최적 전해조건의 선정으로 철석출의 전류효율은 최대 82%까지 얻을 수 있었다. 이 값은 일반적인 전해철 제조시의 전류효율인 약 90%보다 낮는데 그 까닭은 강산성용액이기 때문이라고 생각된다. 전해조 전압은 전해액의 조성, 전극간 거리 등에 관계되며, 본 연구에서의 전극간 거리는 약 2cm로서 전류밀도 15A/dm<sup>2</sup>에서 2.8V 전후가 적당하였으며, 이 전해조전압은 이론분해전압 및 兩極의 불가역전위와 兩極間 浴低抗의 합으로 구성된다. 일반적으로 불가역 전위는 兩極을 합해 1V 이하이므로, 결국 전해조전압은 주로 전해욕 저항에 의한 것이라고 생각된다. 따라서, 철전해정련에서는 전력원단위를 낮추기 위하여 두 전극간의 거리를 짧게하는 것이 바람직하다. 본 실험조건에서의 결과를 근거로 전력원단위를 계산해 보면 약

3800kWh/t로 되는데 이것은 向<sup>14)</sup>이 주장한 3000kWh/t보다는 약간 큰 값이나 대형전극판의 이용, 대형 전해조의 채택 등에 의한 대규모적 생산에서는 3000kWh/t에 가까워져 갈 것으로 예상된다.

#### 4. 4. 양극재료 및 전해시간의 영향

양극으로 사용되는 재료는 전류효율 및 석출되는 전해철의 순도에 영향을 미칠 수 있다. 용해성 양극으로서 철판과 불용성 양극으로서 백금도금된 티타늄망전극을 사용하여 시간변수로서 전해한 결과 전류효율에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 철판 사용시 전류밀도 15A/dm<sup>2</sup> 온도 70±5°C의 전해조건에서 전류효율은 16시간 전해에서 82%를 나타내었고 32시간 전해에서 75%를 나타내었다. 또한 같은 전해조건에서 불용성 양극을 사용할 때는 16시간 전해에서 28% 및 32시간 전해에서 23%를 나타내었다. 따라서, 전체적으로 전해시간이 길어질수록 전류효율은 감소되는 것을 알 수 있었으며, 불용성 양극을 사용할 때보다 용해성 양극을 사용할 때 전류효율이 높음을 알 수 있었다.

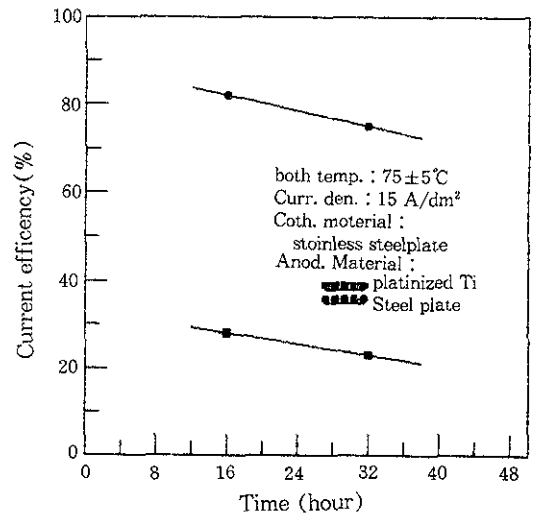


Fig. 4. Current efficiency curves concerning the electrolysis time.

이와같이 전류효율이 전해시간의 증가와 더불어 감소하는 것은 석출물의 화학적용해에 의하여 용해량이 시간과 더불어 증가되기 때문이라고 생

각되며, 불용성양극을 사용할 때는 석출물의 화학적용해 이외에 전해액 중 철이온 농도가 전해시간과 더불어 감소하기 때문으로 생각한다. 이와같은 화학적용해의 영향은 전류밀도가 작을 때 특히 전류효율이 감소되는 정도가 큰 것으로 뒷받침되며, 사진 2에서와 같이 전류단절 및 낮은 전류밀도에서 음극이 용해되어, 전극의 중간부분이 절단되는 현상에 의하여 확인되었다.

위의 결과로서 용해성양극을 사용할 때가 불용성 양극을 사용할 때보다 전류효율면에서 훨씬 유리하고 입수하기도 용이하므로 저탄소철판 양극을 사용하여 전해철을 얻는 것이 바람직스럽다고 하겠다.

4. 5. 석출 금속의 순도

전해철의 수요는 특히 건식제련법으로서는 얻지 못할 고품위의 순철소재를 필요로 하는 용도에 제한되어지고 있다. 따라서 전해철의 품질은 그 순도가 높은 것이 생명이라고 말할 수 있다. 특히 탄소량 0.01% 이하로 얻지 못하면 자기적 특성에 치명적이 된다. 그런데, 철에는 그 제련과정에서 C, Cu, Mn, P, S, As 등의 불순 원소가 도입된다. 따라서 순철이 아닌 철판을 양극재료로 사용하는 한, 앞에 말한 불순 원소가 미량이지만 전해조 내에 들어가게 되고, 서서히 전해욕 중에 축적되는 것을 피하기 어렵다.

전해조건에 따른 음극석출 철의 순도에 대하여 EDAX분석 및 습식분석한 결과를 표 3 및 그림 5에 나타내었다. 전류밀도가 증가하면 철의 순도

Table 3. Purities of electrolytic iron using the anode made of steel plate.

current density (A/dm <sup>2</sup> )	bath temperature(°C)	purity of iron (%)
5	30±5	>99.98
10	"	>99.99
15	"	>99.99
20	"	>99.95
5	70±5	>99.95
10	"	>99.99
15	"	>99.99
20	"	>99.94

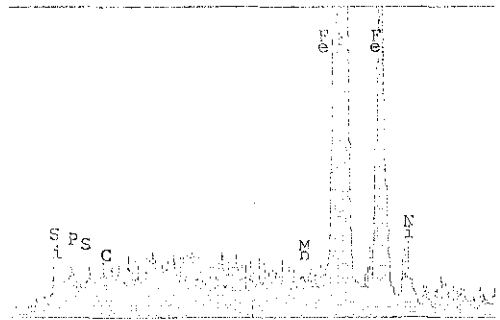
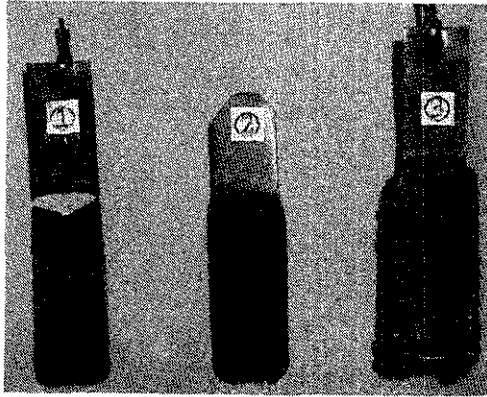


Fig. 5. The result of EDAX analysis of the deposited iron.

가 떨어지는 것은 불순물의 흡장량이 증가하기 때문이라고 생각되며, 온도의 상승이 동일한 경향을 나타내는 것도 온도 상승으로 불순물에 대한 화학적 용해도의 증가를 유발하고 음극에의 석출가능성이 커지기 때문이다. 양극재료에 있어 불용성 양극을 사용하면 불순물이 용액 중에 혼입될 염려는 적어지지만 전류효율은 훨씬 낮고 분극의 증가로 수산화철 생성가능성이 커지므로 순도에 악영향을 미칠 수 있다.

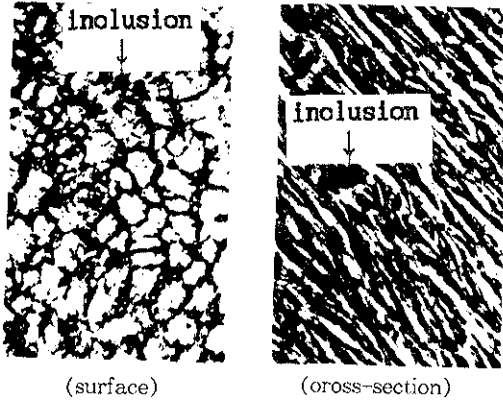
그림 5에 나타난 바와같이 EDAX 분석에 의하면 석출 철 중에는 Si, P, S, Cl, Mn, Ni 등의 존재가 확인되고 있으나 피크의 높이로 보아 미량으로 추정되었다.

전해철의 석출상태는 그림 6에서 볼 수 있듯이 석출면에 수직인 단면은 수지상으로 발달한 결정벽을 나타내고 있다. 따라서 탄소, 수산화철(slime), 그밖의 불순물들이 결정립계에 혼입될 가능성이 크며 사진상 혼입된 불순물을 확인할 수 있었다. 이를 방지하기 위한 방법으로서 용액의 연속적인 여과 및 격막의 사용이 추천되고 있다. 일반적으로 전해철의 경도는 전착된 그대로의 상태에서 Hv 400 정도로 단단하였고, 또한 전착한대로의 전해철은 다량의 수소를 흡장하고 있어 취성을 나타내며, 모든 특성에 있어서 그대로 실용화할 수 없다. 일반적으로 고주파 전기로 등을 사용하여 불순물의 혼입을 피해서 재용융하고 주조한 후, 압연 그밖의 가공이 행해진다. 전해철의 기계적 성질은 염산욕으로부터 얻어진 것은 약 20%의 연신율을 갖는 연성이 있다고 되어 있으나 본 연구에서는 측정하지 않았다.



- ① chemically etched cathode
- ② powdery deposit
- ③ dense deposit

(a) as deposited iron.(x1)



(b) the dense deposit.(x 2000)

Fig. 6. Microphotographs of the electro-deposited iron from the wasted pickling solution.

### 5. 結 論

철강의 염산계 산세폐액의 전해에 의하여 전해철을 제조하려는 시도를 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산세폐액의 전기전도도는 온도의 상승 및 철 이온의 농도가 진할 수록 증가하는 경향을 나타내었으며 원액의 온도에 따른 전기전도도는 다음과 같았다.

$$K = (0.0012 + 0.0005 \times 10^{-3} T - 0.1160 \times 10^{-6} T^2) \times 102 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \quad (T \text{ in } ^\circ\text{C})$$

2. 전류효율은 양극으로서 불용성양극을 사용할 때는 10~30% 범위이었고 용해성 철판을 사용할 때는 60~82%로서 크게 향상되었다. 또한 전류효율은 상온욕보다는 고온욕에서 우수하였다.

3. 전류밀도가 너무 낮으면 철의 음극석출이 안 되었으며, 전류밀도가 너무 높으면 분말상 석출이 일어났다. 한편, 전해시간이 길어질수록 전류효율은 감소하였으며 특히 불용성 양극사용시 전류효율이 낮아지는 것은 석출물의 화학적용해 때문이었다.

이상의 결과에 근거하여 판단해 볼 때 순도가 높고 치밀한 조직의 양호한 전해철을 얻을 수 있는 조건은 상온보다는 온도가 높을수록 좋으며, 전류밀도는 약 15A/dm<sup>2</sup> 및 철판 등 용해성 양극을 사용하는 것이 바람직하였으며, 이때 불용성의 부유물질이 생성되므로 이것이 음극에 혼입되지 않도록 전해액의 연속적인 여과가 필요하다.

### 후 기

이 논문은 1991년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 자유공모(지방대학육성)과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음을 밝히며, 시료를 제공하여 주신 산기연에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. 川上 智 : 資源 と 素材, 107 (1991) 171
2. 向 正夫 : 電氣化學, 19 (1951) 348
3. 向 正夫 : ibid., 20 (1952) 128
4. 向 正夫 : ibid., 20 (1952) 157
5. 向 正夫 : ibid., 20 (1952) 335
6. 龜谷 博, 田中 捻 : 環境保全研究成果集, 環境廳 企劃調整局 (1980)
7. 龜谷 博, 田中 捻 : 日本金屬學會會報, 13 (1973) 201
8. 井桓謙三, 一色 實 : 日本金屬學會誌, 40 (1976) 289
9. 卞 泰鳳, 李 在永, 金 大榮, 孫 晉君, 權 純宙 : 대한금속학회지, 30 (1992) 911
10. 金 營三, 車 東得, 李 明宰, 薛 秀德, 成 洛元, 朴 世潤 : 대한금속학회지, 27 (1989) 800

11. 吳 在賢, 金 知煥, 康 南基 : 대한금속학회지, 28 (1990) 1076
12. Fisher : Z. Electrochem., 15 (1902) 36
13. R.S. Pyavskii : Zashchita Metallov, 16 (1980) 358
14. Hughes : Tr. Am. Electrochem.Soc., 40(1921) 185
15. M. Pourbaix : Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution, Pergamon press, Oxford (1961)