

## 전해 산화법에 의한 시안 함유 폐수 처리

손성호<sup>†</sup> · 정도원\* · 주재백\* · 조원일 · 박대원

한국과학기술연구원 수질환경연구센터

\*홍익대학교 화학공학과

(1999년 1월 21일 접수, 1999년 8월 23일 채택)

## Treatment of Wastewater Containing Cyanide by Electro-Oxidation

Seong-Ho Son<sup>†</sup>, Do-Won Chung\*, Jae-Back Ju\*, Won-Il Choe and Dae-Won Pak

Water Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology

\*Department of Chemical Engineering, Hongik University

(Received 21 January 1999; accepted 23 August 1999)

### 요 약

전기 화학적 처리법에 의한 폐수 내의 시안의 산화 및 구리의 회수에 대한 연구를 수행하였다. 전해 처리를 이용하여 폐수 내의 시안 및 구리를 80%이상 제거할 수 있었으며, 수리학적 체류시간 및 극간거리가 감소할수록, 전압이 증가할수록 시안의 산화율 및 구리의 추출률은 증가하였으며, 또한 전압이 감소할수록, 극간 거리가 감소할수록 양극 및 음극의 전류효율은 증가하였으나, 수리학적 체류시간은 전류효율에 큰 영향을 주지 않았다.

**Abstract** – This research has been performed to study the oxidation of cyanide and recovery of copper in wastewater. The concentration of cyanide and copper reduced by 80% through the electrochemical treatment. The oxidation rate of cyanide and the recovery rate of copper increased as the hydraulic retention time and the distance between cathode and anode decreased. And, those rates were proportional to the increment of applied potential. Cathodic and anodic current efficiency however increased as the potential and the distance between cathode and anode decreased. The hydraulic retention time showed no effect on the current efficiency.

**Key words:** Wastewater Treatment, Cyanide, Copper, Complex, Electrochemical, Current Efficiency, Hydraulic Retention Time, Distance between Cathode and Anode

### 1. 서 론

도금업체, 귀금속 추출, 화학 합성 제조 그리고 금속 마감선질과 같은 여러 가지 산업에 있어서 발생하는 폐수의 양 및 종류는 매우 다양하다. 특히 도금업체로부터 발생하는 폐수는 동일 제품을 생산하는 경우에도 각 업체의 공정 기준에 따라 폐수 중에 함유되는 환경 오염물의 농도가 크게 차이가 나게 된다. 이러한 각종 폐수처리를 위한 공정 및 설비도 다양하다. 도금업체로부터 발생하는 폐수는 주로 시안화 아연도금, 동도금, 금도금 과정에서 중금속조와 시안조로 나뉘어 배출되는데 각 조에는 중금속과 시안이 대부분을 차지하고 있다. 그 밖에도 알칼리 세정액, 선광 공정, 철강 열처리 및 도시가스 제조 공정 등에서도 발생되고 있다. 특히 시안 화합물은 종류에 따라 차이는 있으나 거의가 강한 독성을 지니고 있으며, 폐수 중에 미량 포함되어도 하수 정화, 미생물 등에 큰 장애를 주며[1], 인체에 치명적인 영향을 끼치는 매우 유해한 물질이다. 이러한 시안 폐수를 처리하기 위해서는 근본적으로 시안 화합물을 사용하지 않는 새로운 공정 및 화합물을 개발해야 하지만, 먼저 폐수의 성상, 시안 화합물의 형태 및

처리 효율을 고려하여 가장 적합한 공정의 개발이 필요하다.

이러한 시안 화합물의 처리 방법으로는 광분해법, 오존 처리법, 화학적 처리법, 생물학적 처리법, 열가수분해법 및 전기 화학적 처리법 등이 있으며, 이들 중 화학적 방법인 알칼리 염소 처리법[2, 3]이 가장 일반적으로 보편화된 산화 처리 기술이다. 그러나 이 방법은 화학약품비가 높고, 처리수 중의 염소 이온 농도가 높으며, 염화 시안 형성 가능성이 높다는 단점을 가지고 있다. 또한 오존 처리법[4, 5]은 오존과 시안이 반응하여 시안염을 이루고 이 염이 다시 이산화탄소로 전환되어지는 방법이나 오존 생산에 드는 전력비가 과다하다는 단점을 가지고 있다.

시안 처리에 있어서 전기 화학적 처리 방법에는 염수 전해 처리법과 전해 산화 처리법이 있다. 염수 전해 처리법[6]은 염화나트륨을 전해질에 첨가하여 양극에서의 질소 발생과 탄산염 발생을 유도하게 되어 시안을 분해하는 방법이지만 이 방법 또한 염소이온에 의한 염소 가스 발생이 문제시 되어진다. 따라서 염소를 첨가하지 않는 전해 산화 처리법[7-10]이 많이 연구되고 있으나 아직 실용화되고 있지는 않다. 더욱이 이 전해 산화 처리법은 일반 도금 폐수에 많이 함유되어 있는 중금속의 회수가 가능하며, 발생되어지는 슬러지의 양을 줄일 수 있다는 장점을 가지고 있어 그 개발이 기대되고 있다. 따라서 본

<sup>†</sup>E-mail: hcdw@kist.re.kr

연구에서는 불용성 양극을 이용하여 전해 양극 산화 처리법으로 시안을 분해하고자 하였다. 합성 폐수 용액으로부터 전압, 수리학적 체류시간, 음극과 양극간의 극간 거리 등의 변수에 따른 시안의 산화 분해(이하 산화로 표기) 처리율, 구리의 회수율 및 각각의 처리에 따른 전류 효율에 대하여 조사하였다.

## 2. 이론적 배경

도금 용액 내에 시안 이온은 단독으로도 존재를 하나 중금속 이온이 존재할 경우, 중금속과 착염을 형성하여 존재하게 된다. 본 연구에서 사용한 폐액의 경우 구리 이온이 존재하므로 식 (1)과 (2)에 나타난 것과 같이 시안 이온과 착물 형성 반응을 일으킨다.



그리고 이들 식 (1)과 (2)의 반응 평형 상수는 각각  $3.8 \times 10^{28}$  및  $5.3 \times 10^{23}$ 으로 매우 높다. 따라서 본 연구에 사용한 용액 내에서 존재하는 구리의 화학종은  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  및  $\text{Cu}(\text{CN})_2$ 의 형태로 존재하게 된다. 따라서 음극에서 일어나는 반응은 Table 1에 나타난 식 (4)와 (5)의 반응이 대부분일 것으로 사료된다. 또한, 양극에서는 시안 이온이 식 (7)에 나타난 것과 같이 산화되어 시안산 이온( $\text{CNO}^-$ )으로 된 후, 식 (8)과 같이 질소와 탄산가스로 분해된다. 또한 본 합성 폐액의 pH는 알칼리성이므로 식 (11)에 나타난 것과 같이 시안산 이온이 가수 분해를 일으켜 암모늄 이온과 탄산 이온으로 되는 화학반응도 일어나게 된다.



따라서 시안 분해 반응은 식 (7), (8) 및 (9)의 반응들이 병합하여 일어날 것으로 사료된다.

그리고 전해 처리시 사용된 전기량 중 얼마가 실제 반응에 직접 이용되었는지 알 필요가 있다. 실제로는 양극에서의 경우 시안의 산화 반응 이외에 산소 발생 반응이 일어나고, 음극에서의 경우 구리 전착 반응 이외에 수소 가스의 발생 반응이 일어난다. 그러므로 양극 및 음극에서의 실제 목적한 시안 산화 반응 및 구리 전착 반응에 이용된 전기량과 전체 통과한 전기량과의 비율 즉, 및 양극 전류 효율(anodic current efficiency, A.C.E.) 및 음극 전류 효율(cathodic current efficiency, C.C.E.)은 다음 식 (12)와 같다.

$$\begin{aligned} \text{C.C.E.} &= \frac{\sum n_i F \frac{W_i}{\text{MW}_i}}{Q} \times 100 \\ \text{or} &= \frac{\sum n_i F \frac{W_i}{\text{MW}_i}}{Q} \times 100 \end{aligned} \quad (12)$$

Table 1. Electrochemical reactions for copper cyanide synthetic waste solution

No.	Electrochemical reactions	$E^0$
- cathodic reaction		
3	$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	$E^0 = 0.52 \text{ V}$
4	$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} + e^- \rightarrow \text{Cu} + 3\text{CN}^-$	$E^0 = -1.09 \text{ V}$
5	$\text{Cu}(\text{CN})_2 + e^- \rightarrow \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	$E^0 = -0.43 \text{ V}$
6	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$E^0 = -0.83 \text{ V}$
- anodic reaction		
7	$\text{CN}^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	$E^0 = -0.97 \text{ V}$
8	$\text{CNO}^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_2 + 1/2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 3e^-$	$E^0 = -0.76 \text{ V}$
9	$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}^+ + 3\text{CNO}^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^-$	$E^0 = -0.69 \text{ V}$
10	$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	$E^0 = 0.40 \text{ V}$

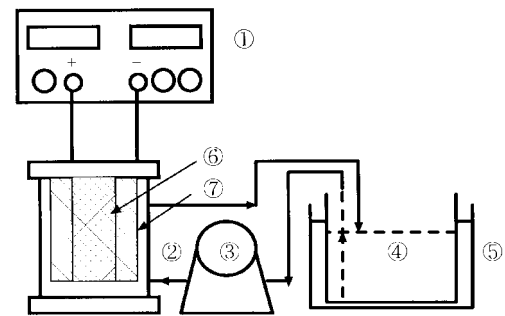


Fig. 1. Schematic diagram of system for oxidation of cyanide and recovery of copper.

1. Power supply
2. Reactor
3. Pump
4. Reservoir
5. Water bath
6. Anode(DSA)
7. Cathode(Ni-foam)

Table 2. Synthetic waste solution concentration

Component	Concentration(M)
CuCN	0.008
NaCN	0.024
NaOH	0.2
pH	11
Copper ion	508 mg/l
Cyanide ion	832 mg/l

여기에서  $n_i$ 는 화학종  $i$ 의 전하수,  $W_i$ 는 음극 및 양극 반응으로 인해 처리된 화학종  $i$ 의 반응량(g),  $\text{MW}_i$ 는 화학종  $i$ 의 원자량이고  $Q$ 는 전체 통과한 전기량( $\text{A} \cdot \text{sec}$ )을 나타낸다

## 3. 실험장치 및 방법

본 연구에서 이용한 전해 장치는 Fig. 1에 나타난 것과 같다. 전해 처리시에 사용되는 음극으로는 다공성 니켈 전극을 무전해 도금으로 제조하여 사용하였고, 양극으로는 불용성인 티타늄(titanium) 지지체에  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ 를 피복시킨 원통형 촉매 전극( $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$ )을 제조하여 사용하였다. 또한, 합성 폐액은 펌프를 이용하여 일정 속도로 순환시켰으며, 이때 합성 폐액의 온도는 항온조(EYELA, SB-9)를 사용하여  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 를 유지하였다. 그리고 반응기 내의 유량은 725 ml를 유지하였고, 저장조를 이용하여 폐액 2,000 ml를 계속적으로 순환시켰다. 본 실험에서 사용한 합성 폐액의 조성은 Table 2에 나타난 것과 같다.

시안 및 구리의 전해 처리 실험의 순서는, 먼저 니켈 음극 및  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$  양극을 알칼리 탈지[ $\text{NaOH}(25 \text{ g/l})$ ], 수세 및 산세( $5\% \text{HNO}_3$ ) 등의 전처리를 하여 사용하였다. 또한 실험조건은 전전압(applied potential), 수리학적 체류 시간(hydraulic retention time, HRT) 및 양극과 음극사이의 극간 거리( $D_{CA}$ )를 변화시켜 가며, 합성 폐액 속의 구리의 추출량 및 시안 산화량을 조사하였으며, 각 조건에 따른 전류 효율을 계산하였다. 이때 구리 추출량 및 시안 산화량 분석을 위한 용액의 채취(sampling)는 30분을 단위로 하여 10 ml를 취하였다. 그리고 전해 처리에 의해 추출되어진 구리량을 측정하기 위한 분석은 A.A.(Atomic Absorption spectrophotometer; PERKIN ELMER, 2280)를 사용하였고, 시안 산화량 측정은 먼저 합성 폐액 내에 잔류하는 유리 시안 이온(free cyanide ion;  $\text{CN}^-$ )의 농도는 이온 선택성 전극[ion selective electrode, ISE( $\text{CN}^-$ )]을 이용하여 측정하였고, 또한 Ion Chromatograph(Dionex Model 4500I, column No. AS5 & AG5)를 이용하여 합성 폐액 내에 잔류하는 시안화 구리 착염(cyanocuprate ion)의 농도를 측정하였다. 따라서 이와 같은 두 가지 분석 결과로부터 시간에 따른 합

성 폐액 중에 분해되지 않고 잔류하는 시안 이온의 전체량을 계산하여 전해 처리에 의한 시안 산화율을 구하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4-1. 전압(applied potential)에 따른 변화

초기 시안 이온 농도 0.032 M 및 구리 이온 농도 0.008 M에서, 합성 폐액 온도 25 °C, 수리학적 체류 시간(HRT)을 2.42분, 음극과 양극의 극간 거리( $D_{CA}$ )를 2.0 cm로 하였을 경우, 전압(이하 전압으로 표기) 변화에 따른 시안의 산화 속도 및 구리 추출 속도를 각각 Fig. 2(a) 및 Fig. 3(a)에 나타내었다. Fig. 2(a)는 시안 산화에 대한 그림으로써 전압이 2 V, 3 V 및 5 V로 증가함에 따른  $C_{CN}^t/C_{CN}^o$  값 대 시간의 그래프를 나타낸 것으로 전압이 증가함에 따라 시안의 산화 속도가 증가하는 것을 알 수 있고, 시간이 지남에 따라  $C_{CN}^t/C_{CN}^o$  값은 감소하다 약 150분이 지난 후 반응이 거의 완료되었음을 알 수 있다. 그리고 그때의  $C_{CN}^t/C_{CN}^o$  값은 2 V, 3 V 및 5 V에서 각각 0.69, 0.22 및 0.18로 시안 분해율은 각각 31.3%, 77.7% 및 82.3%이었다.

또한 본 연구에 사용한 합성 폐액 중 시안 이온은 Table 1에서 알 수 있듯이 구리 이온과 착염을 이루고 있지 않은 유리 시안 이온(free cyanide ion)과 구리 이온 착염을 이루고 있는 시안 이온(cyanocuprate ion)의 두 가지 형태로 존재한다. 따라서 시안의 산화율을 알아보기 위해서 이 두 가지 이온에 대한 농도 변화 분석을 하였다. 또한 Fig. 2(b)는 앞의 조건에서 전압 변화에 대해 시간에 따른 양극 전류 효율(anodic current efficiency) 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 전압의 크기가 2 V, 3 V 및 5 V로 증가함에 따라 양극 전류 효율이 급격히 감소함을 알 수 있다. 이는 한계 전류 밀도값 이상의 고전류 밀도에서 전기 화학 반응의 속도가 매우 빨리 일어남에 따른

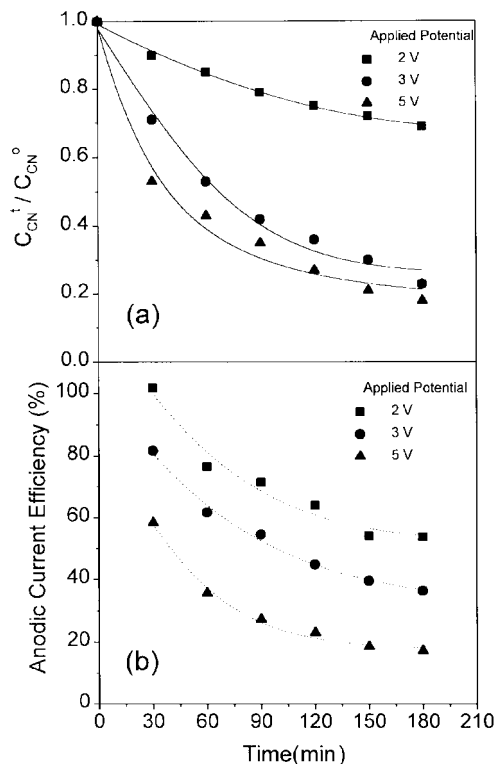


Fig. 2. Variations of (a)  $C_{CN}^t/C_{CN}^o$  ratios and (b) anodic current efficiency as a function of applied potential at  $D_{CA}=2.0$  cm and HRT=2.42 min.

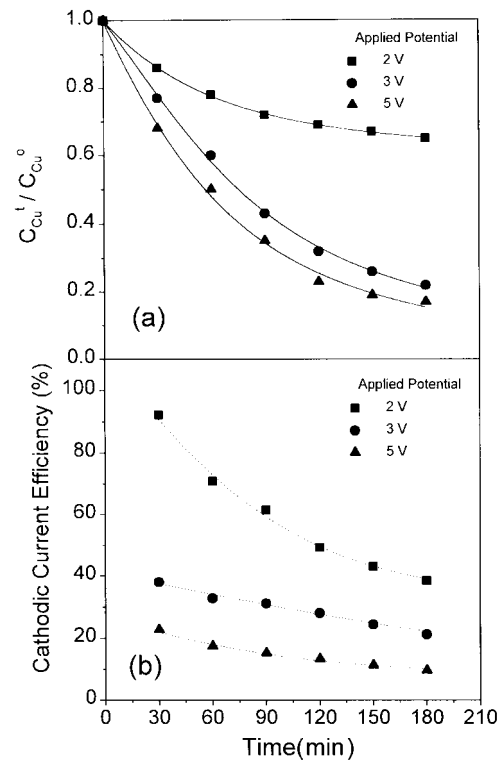


Fig. 3. Variations of (a)  $C_{Cu}^t/C_{Cu}^o$  ratios and (b) cathodic current efficiency as a function of applied potential at  $D_{CA}=2.0$  cm and HRT=2.42 min.

양극 표면에서의 시안 이온의 고갈로 인해 상대적으로 양극에서의 산소 가스 발생이 증가하기 때문이다. 또한 전압 2 V에서의 경우 반응 초기 30분에서의 양극 전류 효율이 100% 이상으로 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 양극에서의 시안 산화 반응이 식 (7) 및 (8)의 전기 화학 반응 이외에 식 (11)에 나타난 것과 같은 화학 반응으로도 진행되기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 3(a)는 구리 추출에 대한 그림으로, 전압이 2 V, 3 V 및 5 V로 증가함에 따른  $C_{Cu}^t/C_{Cu}^o$  값 대 시간의 그래프를 나타낸 것이다. 구리 추출에 있어서도 시안의 경우와 마찬가지로 전압이 증가함에 따라 전류 밀도의 증가로 인해 구리의 추출 속도가 증가하는 것을 알 수 있고, 2 V에 비해 3 V이상에서 그 속도가 급격히 증가하는 것으로 보아 2 V의 경우 한계 전류 밀도 이하의 전류 밀도 조건인 것으로 사료된다. 반응 시간 180분 후의  $C_{Cu}^t/C_{Cu}^o$  값은 2 V, 3 V 및 5 V에서 각각 0.65, 0.22 및 0.17로 그때의 구리 추출률은 각각 35.3%, 77.7% 및 82.6%이었다. 한편, Fig. 3(b)는 전압 변화에 따른 구리 추출에 있어서 음극 전류 효율(C.C.E.)을 나타낸 것으로 양극 전류 효율과 마찬가지로 전압이 증가함에 따른 음극 표면에서의 구리 이온의 고갈 및 수소 가스의 발생으로 인해 음극 전류 효율이 급격히 감소함을 알 수 있다.

##### 4-2. 극간 거리( $D_{CA}$ )에 따른 변화

Fig. 4(a)와 Fig. 5(a)는 온도 25 °C, 초기 시안 이온 농도 0.032 M, 구리 이온 농도 0.008 M에서, 수리학적 체류시간 2.42분, 전압을 3 V로 하였을 경우, 양극과 음극간의 극간 거리( $D_{CA}$ )를 1.5 cm, 2.0 cm 및 2.5 cm로 변화시켰을 때의 각각 시안 산화 및 구리 추출 속도에 대한  $C_{CN}^t/C_{CN}^o$  값 및  $C_{Cu}^t/C_{Cu}^o$  값과 시간에 대한 그림이다. 두 가지 경우 모두, 극간 거리가 감소할수록  $C_{CN}^t/C_{CN}^o$  값 및  $C_{Cu}^t/C_{Cu}^o$  값이 감소하는 것을 알 수 있다.

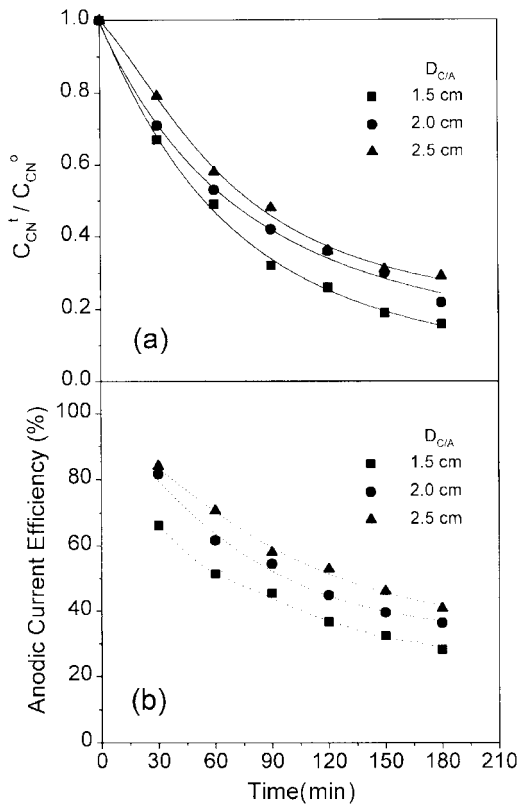


Fig. 4. Variations of (a)  $C_{CN}^t / C_{CN}^o$  ratios and (b) anodic current efficiency as a function of distance between cathode and anode ( $D_{CA}$ ) at 3 V and HRT=2.42 min.

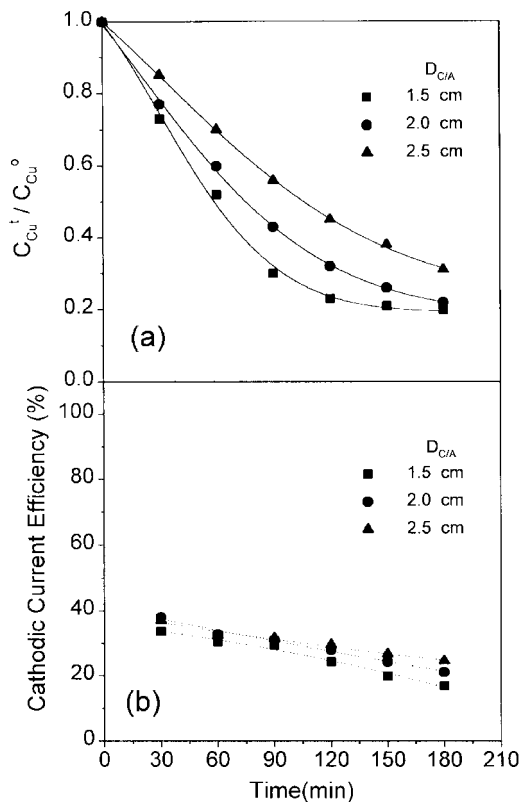


Fig. 5. Variations of (a)  $C_{Cu}^t / C_{Cu}^o$  ratios and (b) cathodic current efficiency as a function of distance between cathode and anode ( $D_{CA}$ ) at 3 V and HRT=2.42 min.

그리고 반응 시간 180분 후, 시안의 경우,  $C_{CN}^t / C_{CN}^o$  값은 극간 거리 1.5 cm, 2.0 cm 및 2.5 cm에서 각각 0.16, 0.22 및 0.27로 시안 분해 효율은 각각 84.3%, 77.7% 및 73.5%이었다. 한편, 구리의 경우  $C_{Cu}^t / C_{Cu}^o$  값은 각각 0.2, 0.22 및 0.31로 그때의 구리 추출률은 각각 80.4%, 77.7% 및 68.6%이었다. 이와 같은 시안 산화율 및 구리 추출률의 감소는 극간 거리 증가로 인해 음극과 양극 사이의 IR drop의 크기가 증가함에 따른 현상으로 극간 거리 증가함에 따라 전전류가 감소하는 것, 다시 말해 반응 속도가 감소함을 알 수 있다. 또한 Fig. 4(b)와 Fig. 5(b)는 각각 극간 거리 변화에 따른 시안 산화에 대한 양극 전류 효율(A.C.E.) 및 음극 전류 효율(C.C.E.)을 나타낸 그림으로 두 경우 모두, 극간 거리가 감소함에 따라 양극 전류 효율은 다소 감소함을 알 수 있다.

#### 4-3. 수리학적 체류시간(HRT)에 따른 변화

Fig. 6(a)와 Fig. 7(a)는 온도 25 °C, 초기 시안 이온 농도 0.032 M 및 구리 이온 농도 0.008 M에서, 전압 3 V 및 극간 거리를 2.0 cm로 하였을 때의 수리학적 체류시간 변화에 따른 시안 산화 및 구리 추출 속도를  $C_{CN}^t / C_{CN}^o$  값 및  $C_{Cu}^t / C_{Cu}^o$  값과 시간에 대해 나타낸 그림이다. Fig. 6(a)는 시안 산화에 대한 것으로 그림에서 알 수 있듯이 수리학적 체류시간을 7.25분, 2.42분 및 1.45분으로 변화함에 따라  $C_{CN}^t / C_{CN}^o$  값이 큰 차이는 보이지 않으나, 감소하는 것을 알 수 있으며, 반응 시간 180분 후의  $C_{CN}^t / C_{CN}^o$  값은 각각 0.26, 0.23 및 0.18로 시안 분해 효율은 74.4%, 77.5% 및 82.3%이었다. 그리고 Fig. 7(a)에 나타낸 구리 추출의 경우에 있어서도 시안의 경우와 마찬가지로 수리학적 체류시간이 감소함에 따라  $C_{Cu}^t / C_{Cu}^o$  값이 0.26, 0.22 및 0.21로 감소하였으며, 그때의 추출률은 각각 74.3%, 77.7% 및 79%이었다. 이는 수리학적 체류시간이 감소함에 따라 즉, 유속이 빨라짐에 따

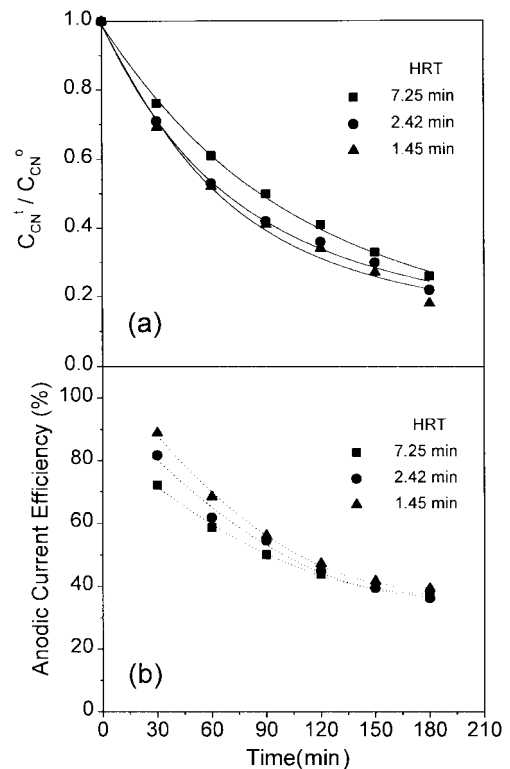


Fig. 6. Variations of (a)  $C_{CN}^t / C_{CN}^o$  ratios and (b) anodic current efficiency as a function of hydraulic retention time at  $D_{CA}$ =2.0 cm and 3 V.

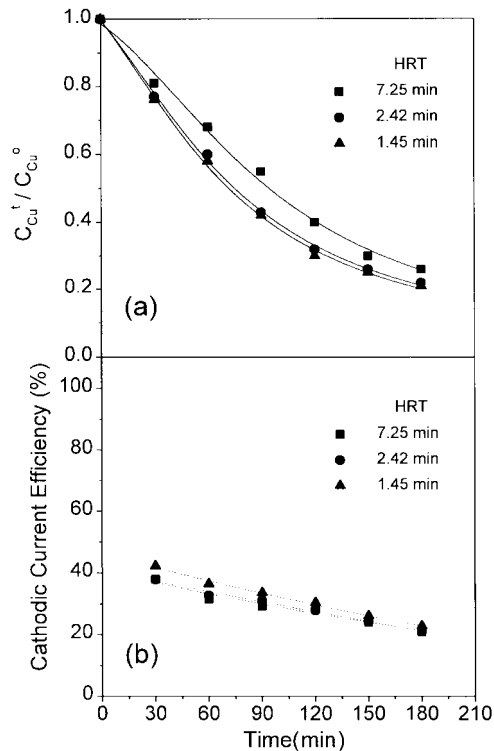


Fig. 7. Variations of (a)  $C_{Cu}^t / C_{Cu}^o$  ratios and (b) cathodic current efficiency as a function of hydraulic retention time at  $D_{C/A}=2.0$  cm and 3 V.

라 전극 표면으로의 시안 이온 및 구리 이온의 물질전달속도가 증가하기 때문이다. 또한 Fig. 6(b)는 수리학적 체류시간 변화에 따른 시안 산화에 있어서의 양극 전류 효율(A.C.E.) 변화를 나타낸 것으로 앞의 이유와 마찬가지로 즉 유속이 빨라짐에 따라 양극 표면으로의 시안 이온의 물질 전달 속도가 증가함에 따른 결과로 사료된다. Fig. 7(b)는 구리 추출에 대한 음극 전류 효율(C.C.E.)을 나타낸 그림으로 양극 전류 효율과 같은 경향을 보이고 있다.

## 5. 결 론

전기 화학적 처리법에 의한 폐수로부터 시안 산화 및 구리 회수 실험을 통해 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

(1) 수리학적 체류시간, 극간 거리 및 전압을 변화시킴에 따라 폐액 중의 시안 및 구리에 대하여 각각 82.3%의 산화율과 82.6%의 회수율을 얻을 수 있었으며, 수리학적 체류시간과 음극과 양극간의 극간 거리가 감소할수록 시안 산화율 및 구리 회수율이 증가하였으며, 전압이 증가함에 따라 증가하였다.

(2) 양극 전류 효율 및 음극 전류 효율 모두 전압의 크기가 감소할수록 크게 증가하였으며, 음극과 양극간의 극간 거리 감소할수록 약간 감소하였으며, 수리학적 체류시간에 따라서는 큰 변화를 보이지 않았다.

## 참고문헌

1. Zabban, W. and Helwick, R.: *Plat. and Surf. Fin.*, **68**(56), August (1980).
2. Watson, M. R.: "Pollution Control in Metal Finishing," Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ, 147(1973).
3. Palmer, S. A. K., Breton, M. A., Nunno, T. J. and Sullivan, D. M.: "Metal Cyanide Containing Wastes Treatment Technologies," Noyes Data Corp., Park Ridge, N.J., 602(1988).
4. Mirat D. G.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1157(1988).
5. Gurol, M. D. and Singer, P. C.: *Environ. Sci. Technol.*, **16**(7), 337 (1982).
6. Zhou, C. D. and Chin, D. T.: *Plat. and Surf. Fin.*, **78**, June, 69(1993).
7. Arikado, T. and Iwakura, C.: *Electrochimica Acta.*, **21**, 1021(1976).
8. Tamura, H. and Yoneyama, H.: *Electrochimica Acta.*, **19**, 273(1974).
9. Hine, F. and Yasuda, M.: *Electrochimica Acta.*, **31**, 1389(1986).
10. Sattar, M. A. and Conway, B. E.: *Electrochimica Acta.*, **14**, 695(1969).