



## 공 학 석 사 학 위 논 문

# 폐태양광모듈내 구리리본전극으로부터 유가금속회수에 관한 연구



## 정 우 철

## 공학석사학위논문

# 폐태양광모듈내 구리리본전극으로부터 유가금속회수에 관한 연구

## 지도교수 왕 제 필

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2016년 2월

부경대학교대학원

V

금속공학과

정 우 철

## 정우철의 공학석사 학위논문을 인준함

2016년 2월 26일



Abstract·····iii
제1장 서론
제2장 이론적 배경4
2.1 태양광 전지의 개념 및 종류
2.2 태양광모듈의 구조
2.3 구리리본전극의 구조8
2.4 폐태양광전지 발생 현황9
2.5 폐태양광전지의 재활용 현황
2.5.1 국내 재활용 현황
2.5.2 일본의 재활용 현황
2.5.3 미국의 재활용 현황
2.5.4 독일의 재활용 현황
2.5.5 벨기에의 재활용 현황
2.5.6 유럽의 재활용 현황
제3장 구리리본전극에서부터 구리의 회수 및 고순도화13
3.1 실험 방법
3.1.1 실험 재료 및 장비

- i -

	3.1.2 실험 방법	8
3.2	실험 결과	1
	3.2.1 구리의 고순도화	1
3.3	결론	4

제4장	구리리본전극에서부터 Ag의 회수 및 고순도화
4.1	실험 방법
	4.1.1 실험 재료 및 장비
	4.1.2 실험 방법
4.2	실험 결과
	4.2.1 수증기산화를 통한 구리모재와 산화코팅층 분리35
	4.2.2 진공증류를 통한 Ag의 회수41
	4.2.3 Ag의 고순도화
4.3	결론
참고문	- 헌 ·······47
	N ZI FU OL W
	ЧЦ

- ii -

## A Study of the Recovery of Valuable Materials from Photovoltaic Ribbon of Spent Solar Module

Woo-Chul Jung

Department of Metallurgical Engineering, The Graduate School, Pukyoug National University

#### Abstract

Photovoltaic solar cell is the energy that not produces pollutants and also not creates any noises and harmful gases, so it is different from fossil fuel, which is not harmful for the environment.

Moreover, an energy resource is clean and unlimited. That's why photovoltaic industry is rapidly growing internationally as the life of general photovoltaic solar cell lasts more than 15 years.

As photovoltaic industry is developing, the amount that spent photovoltaic solar cell produces is continually and accordingly increasing. As a result, accumulation amount is expected to reach around 130,000 ton in 2030.

Although 90% of spent photovoltaic solar cell which all runs out is recyclable, most of them are shredded and grinded. It indicates that valued resources are wasting due to landfill and leaving alone.

For these reasons, various investigations of spent photovoltaic solar

- iii -

cell have been conducted for valued resources's collection and recycling. However, investigations especially collecting Cu and Ag from spent photovoltaic solar cell have never tried internationally.

This study is recovery of valuable metals such as Cu and Ag from photovoltaic ribbon of spent solar cell. First of all, to obtain copper ribbon and oxide scale, heat treatment by dry process was conducted. In addition, high purity of copper and silver was obtained from vacuum distillation and zone melting methods.



# 제1장 서론



- 1 -

#### 1.1 연구 배경

산업이 발달하며 첨단사회로 진입함으로서 인간의 삶의 질이 향상되었 으며 에너지 소비의 증가는 화석에너지의 사용을 증가시켰고, 그로인해 환경오염 및 에너지 고갈이라는 심각한 문제가 발생되었다. 이러한 환경 및 에너지문제를 해결하기 위해 신재생에너지 분야에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[1]. 그중에서도 특히 태양빛에너지를 사용하는 태양광전지 는 주요 관심의 대상으로 급부상하고 있으며, IEA(International Energy Agency)는 2050년 태양광이 주요 발전원으로 부상할 것이라고 전망하고 있다[2].

태양광 전지는 오염원을 생산하지 않는 에너지이며 또한 소음과 유해가 스를 발생시키지 않아 화석연료와는 다르게 환경에 무해하다. 또한 에너 지원이 청정·무제한이며 일반적인 태양광 전지의 수명이 15년 이상으로 이미 국내외적으로 태양광 전지 산업이 빠르게 확대되고 있다[3]. 이렇게 태양광 산업이 발달함에 따라 발생되는 폐태양광모듈의 양은 계속적으로 증가하고 있으며, 그 누적량은 2030년에 약 130,000톤에 이를 전망이다. 그러나 수명이 다한 태양광 모듈이 90%이상 재활용이 가능함에도 불구 하고 대부분 파쇄 및 분쇄되어 현재 일반 매립장에 매립되거나 방치되어 소중한 자원이 낭비되고 있다고 볼 수 있다[4~5]. 이러한 이유로 폐태양 광모듈에서 귀중한 자원의 회수 및 재활용을 위한 다양한 연구가 진행되 어 왔지만, 폐태양광모듈내의 구리 및 은을 회수하는 연구는 국내외적으

- 2 -

로 시도된 적이 없는 연구로서, 폐태양광모듈로부터 유가금속을 회수하여 소재화 할 경우 경제자원 국산화에 기여할 수 있다[6].

본 연구는 폐태양광모듈내 구리리본전극으로부터 유가금속(구리 및 은) 을 회수하기 위한 연구로써 건식공정을 이용하여 구리리본전극에서 코팅 층과 구리모재를 열처리 및 산화법을 거쳐 분리 및 회수 실험을 진행하 였다. 다음으로 분리된 구리모재를 존 용융법을 사용하여 고순도화 하였 으며, 남은 산화스케일에서 진공증류법을 사용하여 최종적으로 은을 회수 하였다.



- 3 -





- 4 -

#### 2.1 태양광전지의 개념 및 종류

태양광 발전은 다른 발전방식과는 다르게 태양으로부터의 빛에너지를 직접 전기에너지로 바꾸어주는 발전방식으로 대기오염, 소음, 발열, 진동 등의 공해가 전혀 없는 깨끗한 에너지원이며 고갈의 염려가 없는 무한한 에너지 원천이다. 태양광발전의 핵심은 일반적으로 Pn접합구조를 가진 태양전지(Solar Cell)로서 외부로부터 광자(Photon)가 태양전지의 내부로 흡수되면 광자가 지닌 에너지에 의해 태양전지 내부에서 전자(Electron) 와 정공(Hole)의 쌍(E-H pair)이 생성된다. 생선된 전자-정공 쌍은 pn접 합에서 발생한 전기장에 의해 전자는 n형 반도체로 이동하고 정공은 p형 반도체로 이동해서 각각의 표면에 있는 전극에서 수집된다. 각각의 전극 에서 수집된 전하(Charge)는 외부 회로에 부하가 연결된 경우, 부하에 흐르는 전류로서 부하를 동작시키는 에너지의 원천이 된다.

태양전지는 크게 실리콘계, 화합물계, 기타 태양전지로 구분할 수 있으 며 세계 태양전지 산업계의 현황은 실리콘계 태양전지가 세계 생산량의 95% 이상을 차지하고 있으며, 실리콘계 중에서도 단결정과 다결정 실리 콘 태양전지가 세계 생산량의 88% 이상을 차지하고 비정질 Si 태양전지 는 5% 내외를 차지하고 있다. 실리콘 이외의 태양전지로 CdTe, CIS, Ga As 등은 전체를 합하여 약 5%를 차지한다[7-10].

- 5 -

Table. 1 Advantages and Disadvantages of Solar Photovo	ltaic
--	-------

장점	단점
에너지원이 청정하고 무제한	전력생산이 지역별 일사량에 의존
필요한 장소에서 필요한 양만 발전가 능	에너지밀도가 낮아 큰 설치면적 필요
유지보수 용이, 무인화 가능	설치장소 한정적, 시스템비용 고가
15년 이상의 장수명	초기 투자비와 발전단가 높음
건설기간이 짧고 수요 증가에 신속히 대응가능	일사량 변동에 따른 출력 불안정



Fig. 1 Type of Solar Cell[11]

- 6 -

### 2.2 태양광모듈의 구조

태양광 모듈은 다음의 각 부분으로 이루어져 있다[12~13].

Glass : 모듈의 상부에서 빛이 투과되서 결정질실리콘 태양전지에 들어가 게 해주는 역할을 하며, 방습 외부 충격방어 역할도 한다.

EVA sheet : 커버글라스와 결정질실리콘 태양전지 그리고 Back sheet 를 접착하는 봉지재 역할을 하며, EVA 역시 방습과 충격흡수재 역할을 한다.

Ribbon : 일종의 Flat wire로 결정질실리콘 태양전지에서 생선된 전기 에너지를 운반하는 통로 역활을 한다.

Back sheet : 커버글라스 후면에서 외기와 충격, 습기 등으로부터 모듈 을 보호하는 역할을 한다.

Frame : 고온압착된 Bar module의 side의 밀폐를 위해 액자처럼 Al Frame을 끼워 조립하게 된다.



Fig. 2 The structure of the solar cell module

- 7 -

#### 2.3 구리리본전극의 구조

태양광 모듈내의 태양전지 셀을 구리리본으로 연결하여 태양전지 셀에 서 생산되는 전기를 효율적으로 집적할 수 있는 고순도 케이블을 의미한 다. 구리리본전극의 구조를 살펴보면 구리 전선이 내부에 있고 외부에 균 일하게 코팅층이 감싸고 있으며 그 형상은 대체로 폭이 1mm에서 4mm 정도가 되며, 두꼐는 0.1mm에서 0.25mm 정도가 된다. 코팅층의 구성을 보면 고순도 구리 와이어 표면에 대략 64%의 주석과 36%의 납으로 코 팅이 되어있고, 추가적으로 0.2 - 0.4%의 은이 미량 함유되어 있다 [14~15].



Fig. 3 The structure of Photovoltaic Ribbon

- 8 -

#### 2.4 폐태양광전지 발생 현황

현재 태양광발전 시스템의 핵심이 되는 태양전지 모듈은 20년-30년 사 용후 폐기가 되는데 태양전지 도입 확대 초기(1990년대) 이후 20년 이상 도래된 현시점에서 대량의 폐태양전지 모듈 처리수요가 발생할 가능성이 매우 높으나 수명이 다한 태양광 모듈이 90%이상 재활용이 가능함에도 일반 매립장에 매립되거나 방치되고 있다.

우리나라의 경우 태양광 설비에 대한 집계를 시작한 지난 1990년부터 2 000년까지 총 4,165,000W 규모의 태양광 모듈이 설치가 됐다. 이는 현 재 보급되는 모듈(1장당 250W 설비)을 기준으로 하더라도 16,000장이 넘는 규모이며 태양광 모듈의 평균수명이 15년인 것을 감안하면 이들 중 대부분은 방치되었거나 폐기되었을 가능성이 큰 것으로 나타났으며 현재 태양광 모듈의 재활용 실태는 물론 폐모듈의 발생 실태 조차 제대로 파 악되지 못하고 있는 현황이다[16~17].

- 9 -

AT 10

#### 2.5 폐태양광전지의 재활용 현황

2.5.1 국내 재활용 현황

대부분의 국내 태양광발전 관련 기업들은 태양광 패널의 재활용에 대한 중요성을 인식하지 못하고 있으며, 태양광 패널을 생산하는 국내의 대표 적인 기업인 삼성, LG전자, 한화 등도 태양광패널 생산과 설치에 주력할 뿐 재활용에 대한 투자나 연구가 부족한 상황이다[18].

더군다나 폐태양광전지 재활용에 대한 정책마저 수립되어 있지 않다. 태 양광발전의 경우 설치에 관련된 규정만 존재하고, 사용 후 처리 규정은 없는 현실이다. 태양광발전의 증가와 폐태양광모듈의 발생 가능성을 고려 할 때 사용 후 폐기 또는 재활용 시스템 구축이 매우 절실한 상황이다.

2.5.2 일본의 재활용 현황

일본은 태양광 발전협회(JPEA)를 중심으로 태양전지 폐모듈 재활용에 대한 조사 및 기술개발과 함께 로드맵 작성, 실행을 추진하고 있다. 특히 태양전지 모듈의 재활용화를 1. Recycling 기술, 2. Recycling 시스템 도입스케줄, 3. 태양광발전시스템의 Recycling을 위한 사회시스템 구축에 체계적인 노력을 기울이고 있다.

- 10 -

2.5.3 미국의 재활용 현황

미국은 태양전지의 재활용에 끊임없이 관심을 가지고 이에 대한 기술과 사회적 시스템 구축을 위해 노력하고 있다. 특히 DOE(Department of E nergy; 에너지부) 프로젝트의 일환으로 Brookhaven 국립연구소에서 C dTe계 태양전지, CIS계 태양전지 및 SirP 태양전지 모듈에 대한 재활용 기술 연구 및 시스템 구축을 추진하고 있다.

2.5.4 독일의 재활용 현황

독일의 Deutsche Solar사는 태양전지 모듈에서 실리콘 웨이퍼를 회수 하는 플랜트를 가지고 재생웨이퍼의 재활용을 실시하고 있다. First Solar사는 CdTe 박막태양전지의 회수를 계획하고, 외부 보험회사 를 활용하여 장래의 Recycling 실시 비용을 부담하는 제도를 구축 중이 다.

2.5.5 벨기에의 재활용 현황

벨기에에서는 1983년에 설치됐던 2000개(19톤) mono crystal 모듈을 가지고 재생기술을 실험한 결과, 열·화학 처리로 폐기물의 85%를 상업적 가치가 있는 물질로 재생할 수 있었다고 하였고, 카드늄과 납을 함유한 모듈들의 재생이 문제가 됨을 강조하였다. 즉 이들 위험물질을 오염을 줄

- 11 -

이고 적은 비용으로 재생할 수 있는 가장 적절한 기술은 무엇인지, 기존 의 재생시설을 사용할 것인지 아니면 새로운 시설을 신설해야 하는지 또 는 특정 기술을 개발하는 것이 더 효율적인지 등등의 문제가 제기되고 있다.

2.5.6 유럽의 재활용 현황

유럽은 자주회수 및 Recycling을 목적으로 BSW(독일태양산업협회) / E PIA(유럽태양광협회) 및 5개의 PV회사(Solar world, Conergy, Isofoto n, Sulfurcell, Avancis)가 주최하여 유럽 PV리사이클링 협회를 2007년 설립하였다[19].



# 제3장 구리리본전극에서부터 구리의 회수 및 고순도화



- 13 -

#### 3.1 실험 방법

3.1.1 실험 재료 및 장비

본 실험에 사용된 구리리본전극은 KOSBON사의 구리리본전극으로 그 성분을 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 구리리본의 cross-section 을 SEM을 이용해 관찰하였고, 코팅층은 EDX로 화학성분 분석을 실시하 였다. 구리리본전극 내부에 구리가 중앙에 위치해 있으며, 양쪽을 코팅합 금층이 균일하게 감싸고 있으며 두께는 대략 30㎞정도로 확인된다. 코팅 층의 EDX 분석 결과 68.79%의 주석과 31.21%.의 납으로 구성되어 있음 을 알 수 있다. 상용구리리본전극의 화학성분을 ICP로 분석한 결과 구리 가 87.75%, 주석이 6.15%, 납이 5.25%가 함유되어있고 미량의 니오븀과 은도 함유되어 있다.

- 14 -



Fig. 1 Chemical composition of photovoltaic ribbon analyzed by

ICP and EDX



Fig. 2는 산화된 구리리본전극을 구리모재와 산화코팅층을 분리하여 털 어내기 위한 Ball-Milling 장비로 실험에 사용된 밀링 볼과 함께 사진으 로 나타내었다. 실험에 사용된 밀링 볼의 크기와 개수는 지름 30mm의 볼 3개와 지름 0.7mm의 볼 15개로 실험을 진행하였다.



Fig. 2 Ball milling equipment and used milling balls

Fig. 3은 분리된 구리모재를 고순도화하기 위한 존용용로로서 SiC발열 체가 설치된 히터 중간에 열전대가 설치되어 온도를 측정할 수 있으며, 히터 하단부에 레일이 설치되어 히터의 이동이 가능하다. 설치된 튜브는 4N급의 석영튜브를 사용하였고 시편의 산화를 방지하기 위한 진공펌프, Argon gas, H<sub>2</sub> gas가 설치되어있다.

- 16 -





(a) Vacuum pump (b)Thermocouple (c)SiC heater (d) photovoltaic ribbon (e) Water cooling tube

Fig. 3 equipment drawing of zone melting furnace

A Z CH OL M

- 17 -

3.1.2 실험 방법

Table. 1은 Pb, Sn의 온도에 따른 산화반응의 깁스자유에너지 값의 변 화를 나타내고 있다. 구리리본전극에서 코팅층을 산화시켜 구리모재와 코 팅층을 분리하기 위해 각 온도별 시간에 따른 무게증가량을 TGA로 분석 하였다. Fig. 4의 그래프에서 보는바와 같이 800°C에서 무게가 가장 크게 증가했으며, 이 그래프를 토대로 대기분위기에서 800°C, 30분간의 열처 리를 하여 코팅층을 산화시켰다. 산화 후 1시간 90RPM, Ball-milling 공 정을 거쳐 구리모재와 산화코팅층을 분리하였으며, 분리된 구리모재의 고 순도화를 위해 존용융로에 장입하여 실험을 진행하였다. 고순도화 실험 시 시편의 산화를 방지하기 위해 진공 및 Argon gas를 총 3회 반복 실 시하여 튜브내의 산소를 제거하였다.

구리의 녹는점인 1084℃를 고려하여 시편이 충분히 용융될 수 있도록 히터의 온도를 5℃/min로 1200℃까지 승온시키며, 튜브내의 환원분위기 를 위해 100cc/min의 H<sub>2</sub> gas를 주입하였다. 설치된 히터는0.6mm/min 으로 이동횟수를 총 1, 3, 5, 10회로 반복 이동하였으며, 실험 종료 후 튜브 양쪽 끝의 cap을 열어 시료를 회수하였다.

Fig. 5는 구리리본전극에서 구리모재를 회수하여 고순도의 구리를 제조 하기 위한 전체적인 실험공정을 나타낸 사진이다.

- 18 -

Table. 1 Thermodynamic data of pb and Sn

2Pb + O2(g)	= 2PbO				Pb + O2(g)	= PbO2		1	
т	deltaH	deltaS	deltaG	ĸ	т	deltaH	deltaS	deltaG	К
C	kcal	cal/K	kcal		C	kcal	cal/K	kcal	
0.000	-104.285	-47.342	-91.364	1.267E+073	0.000	-65.624	-47,445	-62.665	1.384E+042
100.000	-104.056	-46.631	-86.666	6.717E+060	100.000	-65.469	-46.972	-47.942	1.206E+028
200.000	-103.778	-45.974	-82.026	7.782E+037	200.000	-65.221	-46.386	-43.274	9.772E+019
300.000	-103.483	-45.408	-77.467	3.461 E+029	300,000	-64.936	-45,839	-38,663	5.546E+014
400.000	-105.494	-48.774	-72.662	3.918E+023	400.000	-65,794	-47,285	-33,964	1.067E+011
500.000	-105.154	-48.303	-67.808	1.477E+019	500.000	-65.479	-46.848	-29.268	1.867E+008
600.000	-104.748	-47.810	-63.003	5.900E+016	600.000	-65.141	-46.438	-24.594	1.433E+006
700.000	-104.275	-47.298	-68.247	1.208E+013	700,000	-64.788	-46,055	-19,969	3.056E+004
800.000	-103.736	-46.772	-63.643	8.038E+010	800,000	-64,426	-45,701	-16,382	1.358E+003
900.000	-90.898	-35.679	-49.042	1.371E+009	900.000	-64.063	-45.377	-10.828	1.041E+002
1000.000	-90.025	-34.965	-45.510	6.601 E+007	1000.000	-63.704	-45.084	-6.305	1.209E+001
28n + O2(g)	= 25nO	do te9	doltaG	K	Sn + O2(g) т	= SnO2	dolte9	doltaG	ĸ
	keel	cel/k	kcel	IN .		keel	cel/k	kcel	IN .
0.000	-134 256	-46 4 27	-121 574	1 9095+097	0.000	-138 0.26	-19 4.40	-124 521	4 354E+000
100,000	-133 974	-45 544	-116 979	3 303E+068	100,000	-138 034	-49.4.90	-119 567	1.084E+070
200,000	-133 732	-44 968	-112 455	8 869E+061	200,000	-137 868	-49.099	-114 637	9.025E+0.52
300,000	-136 901	-51 263	-107.520	1.005E+041	300,000	-139 328	-52 011	-109 519	5.812E+041
400.000	-136 543	-60.689	-102 422	1.802E+0.3.3	400.000	-138 994	-51 473	-104 344	7.586E+033
500 000	-136 124	-50,110	-97 382	3 386E+027	500.000	-138 618	-60,953	-99.223	1.123E+028
600,000	-135,649	-49,633	-92,400	1.348E+023	600.000	-138,214	-60,462	-94,153	3.702E+023
700.000	-135,120	-48,960	-87.475	4,434E+019	700.000	-137,789	-50.002	-89.130	1.043E+020
800.000	-134,639	-48.391	-82,608	6.678E+016	800,000	-137,346	-49.669	-84,152	1.378E+017
900,000	-133,904	-47,826	-77,797	3.120E+014	900,000	-136,889	-49,161	-79,216	6.734E+014
1000 000	-119 953	-36.653	-73.288	3.817E+012	1000.000	-136,417	-48,776	-74,319	6.736E+012



Fig. 4 Weight change with respect to temperature of Commercial photovoltaic ribbon

- 19 -



Fig. 5 Production process of High purity copper

#### 3.2 실험 결과

3.2.1 구리의 고순도화

Fig. 6는 Ball-milling을 거쳐 회수된 구리모재의 ICP로 분석 한 결과이다. 회수된 순도 99.554 wt.%의 구리는 고순도화를 위해 존용융로에서 히터의 이동횟수를 1, 3, 5, 10회로 반복 이동시켜 용융시켰으며 용융 후의 구리는 4개의 구간으로 구분하여 Fig. 7에 나타내었으며 ICP로 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 4개로 구분한 구리의 순도는 1번의 히터이동을 하였을때, 순서대로 99.987wt.%, 99.990wt.%, 99.995wt.%, 99.568wt.%의 순도를 얻을 수 있었으며 가장 마지막에 응고된 부분의 순도가 불순물의 이동으로 인해 99.568 wt.% (2N)로 가장 낮은 순도의 구리를 얻을 수 있었다.

3회의 히터이동을 한 구리의 순도는 순서대로 99.993wt.%, 99.992wt .%, 99.995wt.%, 99.607 wt.%로 3개의 4N급 순도를 얻을 수 있었으며, 한번의 히터이동과 마찬가지로 마지막에 응고된 부분의 순도가 2N급으로 가장 낮았다.

5, 10회의 히터이동을 한 구리의 순도는 3회의 히터이동을 한 구리의 순도와 마찬가지로 3개의 4N급 순도와 가장 마지막에 응고된 부분에서 2
N급 순도를 얻을 수 있었다.

- 21 -



시료명	원소및 함량(wt%)								
	Cu	Pb	Sn	Nb	Ag				
구리리본	99.554	0.027	0.297	0.071	0.009				

Fig. 6 The recovered copper ribbon analyzed by ICP



Fig. 7 Copper after zone-melting treatment

- 22 -

히터이동횟수	구분	Cu	РЪ	Sn	Ag	Nd	순도
	1	99.987	0.005	0.004	0.003	0.001	3N
	2	99.990	0.003	0.004	0.002	0.001	4N
1	3	99.995	0.002	0.002	0.001	-	4N
	4	99.568	0.118	0.205	0.065	0.044	2N
	1	99.993	0.003	0.004	-	Ŧ	4N
2	2	99.992	0.002	0.004	0.002	-	4N
3	3	99.995	0.002	0.001	0.001	0.001	4N
	4	99.607	0.102	0.181	0.071	0.039	2N
	1	99.990	0.003	0.004	0.002	0.001	4N
_	2	99.992	0.001	0.005	0.001	0.001	4N
5	3	99.997	0.001	0.001	1.51	0.001	4N
	4	99.413	0.130	0.305	0.088	0.064	2N
	1	99.997	0.001	0.001	0.001	4	4N
10	2	99.996	0.002	0.002	-		4N
	3	99.998	0.001	0.001	-	- /	4N
	4	99.446	0.226	0.216	0.069	0.043	2N

Table. 2 Result of high purity copper analysis

Of III

#### 3.3 결론

구리리본전극으로부터 구리를 회수하여 고순도화하기 위해 대기분위기하 에서 800℃, 30분간 산화시켜 구리모재와 산화코팅층을 분리 하였다. 회 수된 구리모재의 순도는 99.554 wt.%로 4N의 구리를 제조하기 위해 존 용융로에서 히터의 이동횟수를 1, 3, 5, 10회로 반복 이동하며 실험을 진 행한 결과, 히터의 이동횟수가 3회 이상일 때 효율적으로 4N의 고순도 구리를 제조 할 수 있었다.



- 24 -

# 제4장 구리리본전극에서부터 Ag의 회수 및 고순도화



- 25 -

#### 4.1 실험 방법

4.1.1 실험 재료 및 장비

실험에 사용된 구리리본전극 역시 앞서 사용된 KOSBON사의 구리리본 전극을 사용하였다.

본 실험은 800℃, 30분간 대기분위기에서의 산화 대신, 수증기를 사용 하여 500℃의 저온에서 구리리본전극을 산화시켜 구리모재와 코팅층을 분리하여 Ag를 회수하며, 회수된 Ag를 고순도화하기 위한 실험으로 Fig. 1은 수증기산화를 위한 전기로의 개략도를 나타내고 있다. SiC 발열체가 설치가 된 전기로 내부에 reactor를 장착을 하고 그 내부에 구리리본전 극 샘플들이 장입되어있다. 로 내부에 수증기를 주입시키기 위해 증류수 가 담긴 플라스크와 전기로를 관으로 연결하였으며, 이때 수증기가 관에 서 응집되지 않기 위해 Heating Tape로 감싸주었다. reactor body와 c ap사이에 O-ring을 설치하여 내부의 수증기가 외부로 유출되는 것을 방 지한다. 열전대는 반응로 내부 중앙에 오도록 설치를 하고 가스의 주입구 와 배기구를 cap에 장착을 한다. 본 장치도는 500℃의 저온에서 수증기 분위기로 구리리본전극으로부터 구리모재와 산화스케일을 분리하기 위한 최적의 장치를 구현한 것이다.

- 26 -



(a)Distilled water (b)Electric furnace (c) photovoltaic ribbon (d)Thermocouple (e)SiC heater

Fig. 1 Equipment drawing of water vapor oxidation





Fig. 2는 수증기 산화공정을 거쳐 구리모재와 분리된 산화스케일에서 진 공증류를 거쳐 Ag를 선택적 분리하기 위한 장치도이며 SiC 발열체가 설 치가 된 전기로 내부를 가열구간과 냉각구간으로 나누어져 있으며 열전 대는 각각의 반응구역에 설치가 되어있다. 진공분위기를 만들기 위하여 진공펌프가 장착되어 있으며 내부에 산소를 최소화하기 위해 Argon gas 가 설치되어있다. 튜브는 4N급의 석영튜브를 사용하였으며 튜브양쪽 끝 cap에 수랭관을 설치하였다. 실험종료 후 cap을 열어 도가니를 꺼내 시 료를 회수 할 수 있다.



(d)Vacuum pump (e)Argon gas (f)Water cooling tube

Fig. 2 Equipment drawing of Vacuum distillation furnace

- 28 -

Fig. 3은 진공증류를 거쳐 회수된 Ag를 고순도화하기 위한 존용융로로 서 SiC발열체가 설치된 히터 중간에 열전대가 설치되어 온도를 측정할 수 있으며, 히터 하단부에 레일이 설치되어 히터의 이동이 가능하다. 설 치된 튜브는 4N급의 석영튜브를 사용하였고 튜브내의 분위기를 불활성분 위기로 하기위한 진공펌프, Argon gas가 설치되어있다. 튜브 양쪽 끝 c ap에 수랭관이 설치되어 있으며 실험 종료 후 cap을 열어 시료를 회수 할 수 있다.



Fig. 3 Equipment drawing of zone melting furnace

<sup>- 29 -</sup>

4.1.2 실험 방법

구리리본전극 모재에서 코팅층의 납, 주석과 함께 코팅층에 붙어있는 은 을 회수하기 위해 코팅층의 구리, 납, 주석을 수증기산화법을 이용하여 산화시킨다. 아래 식은 구리, 납, 주석을 산소 및 수증기와 반응하는 식 을 나타내었다. Table 1 은 구리, 납, 주석의 온도에 따라 산소 및 수증 기와 반응하여 발생 가능한 산화물을 형성하였을 때의 자유에너지 값을 보여주고 있는데 구리, 납, 주석 모두 전 온도 범위에서 비교적 쉽게 산 화가 될 수 있음을 열역학적으로 예측할 수 있다. 이 이론을 토대로 산화 실험 시 온도를 500°C로 설정하여 실험을 진행하였다.

 $2Cu(s) + 2O_2(g) + 4H_2O(g) = 2Cu(OH)2 + O_2(g) + 2H_2O(g)$ 

 $2Pb(s) + 2O_2(g) + 4H_2O(g) = 2Pb(OH)2 + O_2(g) + 2H_2O(g)$ 

 $2Sn(s) + 2O_2(g) + 4H_2O(g) = 2Sn(OH)2 + O_2(g) + 2H_2O(g)$ 

- 30 -

	$2Cu + 2O_2(g) + 4H_2O(g) =$ $2Cu(OH)2 + O_2(g) + 2H_2O(g)$				$2Pb + 2O_2(g) + 4H_2O(g) =$ $2Pb(OH)2 + O_2(g) + 2H_2O(g)$				$2\text{Sn} + 2\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) =$ $2\text{Sn}(\text{OH})2 + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
т	deltaH	deltaS	deltaG	т	deltaH	deltaS	deltaG	T	deltaH	deltaS	deltaG	
С	Kcal	cal/K	Kcal	С	Kcal	cal/K	Kcal	С	Kcal	cal/K	Kcal	
0	-72.759	-47.729	-59.722	0	-129.511	-125.142	-95.329	0	-151.72	-86.529	-128.085	
100	-77.249	-63.331	-53.617	100	-133.117	-136.384	-82.226	100	-155.35	-97.843	-118.84	
200	-78.623	-66.593	-47.115	200	-136.83	-145.193	-68.132	200	-159.122	-106.791	-108.594	
300	-80.327	-69.837	-40.3	300	-140.663	-152.538	-53.235	300	-166.418	-120.996	-97.069	
400	-83.17	-74.398	-33.089	400	-146.934	-162.752	-37.378	400	-170.307	-127.25	-84.649	
500	-86.065	-78.409	-25.443	500	-150.982	-168.357	-20.816	500	-174.258	-132.72	-71.645	

# Table. 1 Cu, Pb, Sn of thermodynamical oxidation reaction by oxygen and water vapor

먼저 수증기를 사용하여 코팅층의 산화를 위해 로와 연결된 플라스크에 증류수를 넣고 100°C로 끓이며 수증기가 로 내부로 잘 주입되도록 플라 스크 내에 Argon gas를 100cc/min 주입하였다. 구리리본전극을 로에 장입한 후 500°C에서 열처리하여 실험을 진행하였으며, 장입된 구리리본 전극 원시료의 무게는 15g으로 1시간, 3시간, 5시간, 10시간으로 산화실 험을 진행하였다. 수증기 산화 후 회수된 구리리본전극은 1시간, 90RPM 으로 Ball-milling을 거쳐 구리모재와 산화코팅층을 분리하여 회수하였 다.

- 31 -

Fig. 4는 회수된 산화코팅층에서 Ag를 진공증류법으로 선택적 분리하기 위해 사용된 도가니로 시료장입구역과 시료회수구역으로 나누어져있다. 시료가 회수구역으로 옮겨지기 위해 진공 펌프 방향으로 구멍을 내어 선 택적 분리된 시료를 회수할 수 있도록 설계하였다.



Fig. 4 Crucibles used in vacuum distillation experiments

- 32 -

Table 2은 온도에 따른 평형 증기상수 값으로서 1100℃, 3.67E-02에서 Ag가 기화되어 선택적 분리가 가능함을 확인할 수 있다. Pb와 Sn의 평 형증기 상수 값이 차이가 크게 나지 않으므로 먼저 1000℃, 8.0X10<sup>-2</sup> Torr ~ 3.0X10<sup>-2</sup> Torr로 먼저 Pb와 Sn을 분리하여 회수 하며, 남은 산 화코팅층에서 Ag를 회수하기 위해 1100℃, 8.0X10<sup>-2</sup> Torr ~ 1.0X10<sup>-1</sup> Torr로 실험을 진행하였다. 본 평형증기 상수 값의 차이를 통해 진공증 류법으로 각 금속간 분별증류를 거쳐 회수가 가능하다는 것을 확인 할 수 있다.

	temperature								
		15	к	1		T	orr		
온도(°C)	Cu	РЬ	Sn	Ag	Cu	РЬ	Sn	Ag	
800	1.03E-13	3.73E-06	8.52E-07	5.95E-08	7.82E-11	2.83E-03	6.47E-04	4.52E-05	
900	7.88E-12	4.84E-05	1.33E-05	8.57E-07	5.99E-09	3.68E-02	1.01E-02	6.51E-04	
1000	3.01E-10	3.45E-04	1.27E-04	7.78E-06	2.28E-07	2.62E-01	9.63E-02	5.91E-03	
1100	6.66E-09	1.81E-03	7.35E-04	4.84E-05	5.06E-06	1.37E+00	5.58E-01	3.67E-02	
1200	9.58E-08	7.46E-03	3.30E-03	2.33E-04	7.28E-05	5.67E+00	2.51E+00	1.77E-01	
1300	8.08E-07	2.53E-02	1.21E-02	9.11E-04	6.14E-04	1.92E+01	9.20E+00	6.93E-01	
1400	4.90E-06	7.33E-02	3.76E-02	3.01E-03	3.72E-03	5.57E+01	2.86E+01	2.29E+00	
1500	2.40E-05	1.86E-01	1.02E-01	8.67E-03	1.82E-02	1.42E+02	7.72E+01	6.59E+00	

Table. 2 The equilibrium vapor constants with respect to

#### - 33 -

진공증류 실험에 사용된 상용 구리리본전극에는 Ag의 함량이 극소량이 므로 회수한 산화코팅층에 Ag를 1g 첨가하여 총 시료 100g으로 실험을 진행하였다. 먼저 시료를 도가니에 담아 로내에 장입한 후 내부에 산소를 최소화하기 위해 최초 Argon gas를 주입하며, 설치된 진공펌프로 진공 을 잡았다. 위의 방식으로 2회 반복 실시하여 로내를 진공상태로 만들어 실험을 진행하였다. 분별 증류 시 증류된 금속이 냉각구역으로 이동할 때 냉각지점으로 유도하기 위해 도가니를 예열하였으며, 이때 가열구역의 최 대온도가 1000℃ 이상이므로 가열구역의 열전달로 인해 냉각구역의 온도 가 400℃ 이상으로 유지가 되므로 따로 냉각구역의 온도를 설정하지 않 았다. Ag를 분별 회수하기 위해 온도에 따른 평형증기상수 값이 낮은 Pb 와 Sn을 먼저 분별 회수 하였다. 8.0X10<sup>-2</sup> Torr~3.0X10<sup>-2</sup> Torr의 기압 을 유지하며, 5℃/min로 승온하여 1000℃에서 Pb와 Sn을 분별 증류 하 였다. Pb와 Sn을 회수 한 뒤 Ag를 분별 증류하기 위해 8.0X10<sup>-2</sup> Torr~1.0X10<sup>-1</sup> Torr의 기압을 유지한 상태에서 5℃/min로 승온하여 1100℃에서 증류를 실시하였다. 실험 종료 후 도가니를 꺼내 Ag를 회수 할 수 있었다.

진공증류를 거쳐 회수된 Ag의 고순도화를 위해 존용융로에 장입하여 실 험을 진행하였다. Ag의 녹는점인 961℃를 고려하여 시편이 충분히 용융 될 수 있도록 히터의 온도를 5℃/min로 1050℃까지 승온시키며, 튜브내 의 불활성분위기를 위해 100cc/min의 Argon gas를 주입하였다. 설치된 히터는 0.6mm/min으로 이동횟수를 총 1, 3, 5, 10회로 반복 이동하였 으며, 실험 종료 후 튜브 양쪽 끝의 cap을 열어 시료를 회수하였다.

- 34 -

#### 4.2 실험 결과

4.2.1 수증기산화를 통한 구리모재와 산화코팅층 분리

수증기산화실험에 사용된 원시료의 무게는 15g으로 고정하였으며 시간 별로 산화시켜 실험 종료 후 무게를 측정하였다. Table 3은 500℃에서 수증기산화방법을 이용하여 코팅층을 1시간, 3시간, 5시간, 10시간 시간 별로 산화시키며 시간별 무게 증가 및 소모된 증류수의 양을 나타내었고 수증기산화와 같은 조건으로 대기분위기에서의 산화실험을 진행하여 각각 의 무게증가를 비교하여 나타내었다.

Table. 3 Weight increase of air atmosphere oxidation and  $H_2O$ atmosphere oxidation

산화시간(hour)	소모된 증류수의 양	수증기 산화 무게 증가량	대기분위기 산화 무게 증가량
1	551.17g	0.32g	0.05g
3	891.52g	0.53g	0.16g
5	1673.24g	0.98g	0.36g
10	3172.48g	1.20g	0.38g

- 35 -

Fig. 5는 수증기산화실험과 대기분위기에서의 산화실험 무게증가량 비교 그래프이다. 그래프에서와 같이 수증기를 통해 산화된 구리리본의 무게변 화량이 대기분위기에서의 산화된 구리리본 무게변화량 보다 확연히 크며, 무게증가량이 3시간 이후로 급격히 증가하는 것을 확인 할 수 있다.



Fig. 5 Weight increase of air atmosphere oxidation and  $H_2O$  atmosphere oxidation

- 36 -

Fig. 6은 수증기 산화 실험 후 산화된 구리리본전극의 산화층 분석을 위 한 SEM 분석 결과를 보여주고 있다. 가장 왼쪽 사진은 산화실험 전 구 리리본의 코팅층 분석사진으로 Pb, Sn 코팅층의 두께가 20mm으로 확인 할 수 있었고, 1시간 수증기산화를 거친 구리리본의 코팅층 두께는 50µm, 3시간 160µm, 5시간 155µm, 10시간 146µm으로 산화시간이 1시간 이후로 는 산화가 급격히 진행되어 산화코팅층의 두께가 대폭 늘어남이 확인 되 었고, 5시간 이후로 구리모재와 산화 코팅층이 분리되는 것을 알 수 있었 다. 이렇게 산화된 구리리본전극을 90RPM - 1시간 Ball-milling을 하여 구리모재와 산화코팅층으로 분리하였으며 Fig. 7에 회수된 산화코팅층의 무게와 모습을 나타내었다. Fig. 7에서 보는바와 같이 1시간, 3시간, 5시 간, 10시간 시간별로 0.35g, 1.53g, 5.94g, 6.54g의 산화스케일을 회수 할 수 있었으며, 수증기 산화 시간이 5시간 이후로는 회수할 수 있는 산 화스케일의 양이 대폭 늘어남을 확인함으로써, 5시간 이후로 구리리본전 극의 코팅층 대부분이 산화되어 구리모재와 잘 분리됨을 알 수 있었다.분 리한 구리모재는 ICP-MS로 분석하여 Fig 8에 나타내었고 산화코팅층의 XRF 및 XRD 분석결과를 Fig. 9에 나타내었다.

- 37 -

CH QL M



Fig. 6 Coated layer of oxidized photovoltaic ribbon sample

analyzed by SEM

A HOLN

- 38 -



Fig. 7 Recovered oxide scale weight after ball milling process

- 39 -

	<b>Element</b>	Weight %
SXXF1	Cu	98.106
TAXXX	Sn	0.992
1 MARK	Pb	0.716
blink	Nb	0.065
	Ag	0.003

Fig. 8 The recovered copper ribbon analyzed by ICP



Fig. 9 The recovered oxide scale analyzed by XRF, XRD

- 40 -

4.2.2 진공증류를 통한 Ag의 회수

Fig. 10에서는 진공증류법에 의해 Pb와 Sn을 회수하기 위해 산화코팅 층 분말을 장입한 모습을 좌측 그림에 나타내었다. 우측 그림에서는 진공 증류 후 파란색으로 표시한 부분에 PbO와 SnO가 혼합분말로 회수 된 모습이고, 남아있는 시료의 CuO와 Ag가 우측의 붉은색으로 표시한 부분 에 소결이 되어 남아있는 것을 확인 할 수 있다.



Fig. 10 Pb and Sn recovered by vacuum distillation

회수 된 구리 산화물의 모재에서 Ag를 분별 증류 하기 위한 실험을 Fi g. 11에 나타내었다. 오른쪽 그림에서와 같이 도가니의 좌측 냉각 구역에 서 미분상태의 Ag가 회수 되었고 1g 투입 시 약 0.84g을 회수하였다. 우 측 도가니에서는 CuO가 탄소도가니의 C와 반응하여 환원되었으며, 구리 의 융점이 1084℃이므로 용융되어 구리 괴의 형상으로 응집되어 회수 되

- 41 -

었다. 회수된 Ag의 순도는 99.87%(2N)이며 Fig. 12에 XRD분석결과와 A A(Atomic absorption analysis)분석결과를 나타내었다.



Fig. 11 Ag recovered by vacuum distillation



Ag	Cu	Pb	Sn	A	Si	Zn
99.87	0.01	0.04	0.06			0.02

Fig. 12 The recovered Ag analyzed by XRD, AA

- 42 -

4.2.3 Ag의 고순도화

진공증류를 통해 회수된 순도 99.87 wt.%의 Ag를 고순도화 하기 위해 존용융로에서 히터의 이동횟수를 1, 3, 5, 10회로 반복 이동시켜 용융시 킨 뒤 용융 후의 Ag를 2개의 구간으로 구분하여 Fig. 13에 나타내었으며 ICP-MS로 분석 한 결과를 Table. 4에 나타내었다. 2구간으로 구분한 A g의 순도는 1번의 히터이동을 하였을 때, 순서대로 99.992 wt%, 99.984 wt% 순도를 얻을 수 있었으며 히터 이동방향 끝 쪽에 응고된 부분의 순 도가 불순물의 이동으로 인해 99.984 wt% (3N)로 낮은 순도의 Ag를 얻 을 수 있었다.

3회의 히터이동을 한 Ag의 순도는 순서대로 99.995 wt%, 99.978 wt% 의 순도를 가졌으며 5, 10회의 히터이동을 한 Ag의 순도 역시 4N의 Ag 와 히터 이동방향 끝 쪽의 3N의 Ag를 얻을 수 있었다.

- 43 -



Fig. 13 Ag after zone-melting treatment

히터이동횟수	구분	Ag	Pb	Sn	Cu	순도
1	1	99.992	0.003	0.003	0.002	4N
	2	99.984	0.007	0.008	0.001	3N
Э	11/	99.995	0.001	0.004	1/-	4N
2	2	99.978	0.009	0.011	0.002	3N
F	1	99.997	0.002		0.001	4N
5	2	99.981	0.012	0.005	0.002	ЗN
10	1	99.995	0.002	0.001	0.002	4N
10	2	99.978	0.007	0.009	0.006	3N
I	1	4		/		/
		×2	9 11		III	

Table. 4 Result of high purity Ag analysis

- 44 -

#### 4.3 결론

구리리본전극으로부터 구리모재와 코팅층을 분리한 뒤 Ag를 회수하여 고순도화하기 위한 연구를 수증기산화법, 진공증류법, 존용융법으로 진행 을 하였다. 먼저 수증기산화법으로 500℃의 저온에서 산화시켜 구리모재 와 산화코팅층을 분리 할 수 있었고, 회수된 산화코팅층은 진공증류를 거 쳐 99.87 wt.%(2N)의 Ag를 회수할 수 있었으며, 이 때 Ag의 회수율은 84%로 확인하였다. 진공증류를 거친 Ag는 고순도화하기 위해 존용융법 적용하여 4N의 고순도 Ag를 얻을 수 있었다.



- 45 -

#### 참고문헌

- [1] Lee. J. S, Wang. J. P, Lee. W. J, Kim. Y. H, Jung. W. C, Study on fabricatio n of high purity copper from spent photovoltaic ribbon in solar module, Journal of Korean Inst. of resources recycling, pp. 33-37 (2014)
- [2] 양성진, 태양광 시대의 여명이 밝아오고 있다, LG경제연구원 (2015)
- [3] Max, M., Wolfgang, B., Martin, S., Andreas, M., Armin, R., Recycling path s of thin-film chalcogenide photovoltaic waster-Current feasible process es, Renewable Energy, 55, 220-229 (2013)
- [4] Bruton, T.M., Production of high efficiency nomocrystalline silicon solar cell, Renewable Energy, 6, 299-302 (1995)
- [5] Fthenakis, V.M., End-of-life management and recycling of PV modules, Energy Policy, 20, 1051-1058 (2000)
- [6] Lee. J. S. Jang. B. Y. Kim. J. S. Ahn. Y. S. Kang. G. H. Wang. J. P. Recovery of copper from spent photovoltaic ribbon in solar module, Journal of Korean Inst. of resources recycling, Vol.22, No.5, 50-55 (2013)
- [7] 이수홍, 실리콘 태양전지, Polymer Science and Technology Vol. 17, No. 4, 400~406 (2006)
- [ 8 ] http://sdistory.com
- [9] 김제하, 주무정, 정용덕, 박래만, 성희경, 박막형 태양전지 기술 및 산업 (2008)
- [ 10 ] http://get-one.co.kr/menu2/main.asp?menu=2&part=4
- [ 11 ] http://greenhomekorea.org/10088530683
- [12] 이윤규, 태양전지 폐 모듈로부터 고순도 실리콘회수 연구 (2014)
- [ 13 ] http://www.dupont.co.kr

- 46 -

- [ 14 ] http://www.koswire.com
- [ 15 ] http://www.pvribbon.com
- [ 16 ] attfile.konetic.or.kr/konetic/xml/market/51Y2A1370309.pdf
- [ 17 ] https://www.gasnews.com/news/articleView.html?idxno=66519
- [ 18 ] 김재우, 태양광 패널의 재활용 현황 및 전망
- [ 19 ] 부좌현, 태양광 리사이클링 시스템 정책 방향 (2014)



#### - 47 -