

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

• 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건 을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer 🖃





폐 태양광 모듈 내 전지리본으로부터 유가금속 분리정제에 관한 연구

2018년 02월

부 경 대 학 교 대 학 원

금 속 공 학 과

허 세 권

공 학 석 사 학 위 논 문

폐 태양광 모듈 내 전지리본으로부터 유가금속 분리정제에 관한 연구

지도교수 왕 제 필

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2018년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

금속공학과

허 세 권

허세권의 공학석사 학위논문을 인준함

2018년 2월 23일



위 원 장 공학박사 윤 중 열



위 원 공학박사 이 정 훈



위 원 공학박사 왕 제 필



목 차

Abs	stract ······ iii	
Ι.	서론 ····································	
	1.1 연구배경2	
	1.2 연구의 필요성3	
Π.	이론적 배경	
	2.1 태양광 발전의 개요5	
	2.2 태양광 전지의 구조7	
	2.3 구리 리본 전극의 구조9	
	2.4 폐 태양광 전지의 재활용 현황 10 2.4.1 국내 폐 태양광전지 재활용 현황 11)
	2.4.1 국내 폐 태양광전지 재활용 현황11	
Ш.	실험방법 및 결과)
	3.1 연구방법)
	실험방법 및 결과)
	3.1.1 개요 3.1.2 실험재료 3.2 시료의 전처리)
	3.2 시료의 전처리	Ŀ
	3.2.1 태양광 폐전지로부터 구리 리본 전극 회수 ···································	Ė
	3.2.2 TGA를 이용한 구리 리본 전극의 산화 거동 측정 ···································	
	3.3 금속 간 용융점 차이에 따른 유가금속 분리23	,
	3.3.1 구리, 주석, 납의 용융점 비교 23)
	3.3.2 표면이 산화된 구리 리본 전극의 환원 25	
	3.3.3 실험 장치	;
	3.3.4 실험 방법	;
	3.3.5 실험 결과29)
	3.4 기상증착법에 의한 납의 분별회수35	
	3.4.1 실험 장치35)
	3.4.2 폐구리 리본 전극으로부터 Pb 회수 공정	,
	3.4.3 실험 결과	
	3.4.4 이론적 고찰41	

3.5 상용장비 개발	44
3.5.1 개발의 필요성	44
3.5.2 실험 장치	···· 46
3.5.3 실험 방법	···· 49
3.5.4 진동 조건에 따른 코팅층 제거	···· 49
3.5.5 진동 조건 설정에 따른 코팅층 제거 거동 비교	···· 51
IV. 결론 ···································	···· 57
V. 참고문헌 ······	59



A Study on the Separation and Purification of Valuable Metal from Spent Photovoltaic Ribbon in Solar Module

Sae Kwon Heo

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

Abstract

Due to the depletion of fossil fuels and the use of fuels because of the industrial development, the global warming issues have arisen. Therefore, the new renewable energy for solving the environmental issues and energy depletion are receiving much attention. In particular, the photovoltaic energy is the most promising and technically matured sector in the renewable energy sector.

The importance of the recycling of photovoltaic modules is increasing and many studies are being conducted on the recovery of the valuable resources from the spent photovoltaic module and the recycling of them worldwide. However, there are not many studies conducted on the recovery of the valuable metals from the spent PV ribbon in the photovoltaic module. Therefore, the recovery and recycling of the valuable metals from the PV ribbon in the spent photovoltaic module is expected to make great contribution to the localization of the economic resources.

This study is recovery of valuable metals such as copper, tin, and lead from photovoltaic ribbon in spent solar module by pyrometallurgy method. Photovoltaic ribbon in the spent solar module was oxidized at the surface therefore heat treatment was conducted at a high temperature in a reducing gas atmosphere. The Photovoltaic ribbon is coated with lead and tin alloy on the copper wire. In a high-temperature reducing atmosphere, lead and tin except copper are melted and separated copper by melting point difference. The melted and separated coating layer consists of copper, lead and tin. Under high temperature heat treatment conditions, lead is separated from the coating layer by vapor deposition method and separated into high purity lead and copper-tin alloy. As a result, Copper wire, high purity lead and Copper-tin alloy are successfully separated and recovered from the photovoltaic ribbon.

Ⅰ.서 론

1.1 연구배경

산업의 급격한 발달과 더불어 지구온난화 및 환경오염 또한 에너지의 고 갈 문제를 해결하기 위한 노력이 진행되고 있다. 그러나 국제 에너지 기구 의 조사에 따르면 세계적으로 에너지 수요는 지속해서 증가할 것으로 예상 되며, 2030년에는 현재 수치의 50%가량 증가할 것으로 예측하고 있다.[1] 에너지 수요에 대비하고 에너지 수급 안정, 환경보호를 위해 신재생 에너 지 분야의 기술개발이 활발히 진행되고 있다. 신재생 에너지 분야에서 태 양광 발전은 가장 유망한 분야로 손꼽히며 에너지 효율성이 뛰어나고 소음 및 유해가스 등 오염원을 생산하지 않는다. 또한, 풍력, 지열, 조력 등에 비 교해 지역에 대한 제약이 적은 큰 이점을 가진다. 따라서 세계적으로 태양 광발전에 대한 관심이 증대되고 있고, 지속해서 태양광 발전용량이 증가하 고 있다. 한국에너지공단 통계에 따르면 국내 신재생 에너지원 중 성장세 가 가장 두드러진 것 또한 태양광발전으로(55.2%) 태양광전지 모듈 시장은 지속적으로 성잘 할 것으로 예상된다.[2-4]

시장조사기관 GTM은 2017년 전 세계 태양광 발전 신규 설치 수요를 81.1GW로 전망하였으며, 전년 대비 4.2%의 성장세를 예측하였다. 이에 따른 전 세계 태양광 발전 누적 설치량은 382.1GW로 설치 용량 기준으로는

원자력 발전의 설치 용량(391.5GW)에 거의 근접하여 2018년에는 더 많은 생산능력을 보유하게 될 것으로 판단된다. 국내 태양광 보급은 2006년까지약 22MW에 그쳤지만, FIT(발전차액지원제도)에 이어서 RPS(의무할당제도)의 도입 등 정부의 적극적인 정책에 힘입어 2014년까지 누적 설치량은 2.5GW에 달한다.[5-6]

태양광 발전의 필요성이 대두됨에 따라 그 설치량이 기하급수적으로 증가하였지만, 태양광 모듈은 기대수명에 따라 태양광 폐기물로 인한 사회적□환경적 문제가 제기되고 있다. 기존에 설치된 태양광 모듈의 수명은 약 30년 이상으로 추정되지만, 설치, 운송 중 파손, 재해 등의 이유로 실제 태양광 모듈의 기대수명은 약 15년으로 계산하고 있다.³⁾ 더욱이 태양광 발전의특성상 외부 환경에 노출되기 때문에 봉지재의 박리, 전극 부식, 유리 파손, 황변 등의 원인으로 모듈 수명은 더욱 단축된다. 또한, 태양광발전 분야의 지속적인 연구개발로 고효율 태양광 모듈로 교체에 따른 기존 설치모듈의 폐기사례도 많다.[7]

따라서 태양광 모듈의 평균 수명은 대략 15~20년 정도로 기대되며 기대 수명을 15년으로 추정하고 1MW를 100t으로 가정 시, 2016년, 2020년, 2025년에 전 세계에서 발생할 것으로 예상되는 태양광 폐 모듈량은 27,160t, 139,380t, 1,679,190t으로 기하급수적인 증가 추세가 예상된다.[8-9]

국내에 보급된 태양광 모듈의 평균 수명을 15년으로 환산할 경우 2016 년, 2020년, 2025년에 약 495t(누적발생량), 499t(연간 발생량), 12,655t(연간 발생량)의 폐 모듈이 발생할 것으로 추정되며, 2023년부터 기하급수적으로 증가할 것이 예상된다.[10-11]

1.2 연구의 필요성

현재 우리나라에서는 태양광 발전시설의 증대와 기술개발에만 집중하고 폐 기물 처리 및 자원회수에 대한 관심은 부족한 상황이다. 현재 발생하고 있 는 폐 모듈은 제조사가 수거하지만, 대부분 폐기물 처리업체에 위탁하여 소각 또는 매립처리를 하고 있다. 태양광 모듈에는 납을 비롯하 중금속 및 유해물질이 포함되어 있다. 따라서 태양광 모듈을 소각 또는 매립하여 처 리할 시 상당한 환경오염이 예상되며, 이에 따른 처리비용 또한 막대할 것 으로 추정된다.[12-13] 또한 태양광 모듈 내 함유된 실리콘, 구리, 주석, 은 등 단순 매립을 통해 소실되고 있는 유가금속을 회수하여 소재화할 경우 경제자원 국산화에 기여할 수 있다는 점에서 시사하는 바가 크다. 이에 따 라 태양광 폐 모듈에 대한 재활용 기술개발이 시급하지만, 아직 폐 모듈 회수 및 처리에 대한 명확한 규정이 없고 재활용 시설을 제대로 갖춘 업체 도 없는 실정이다. 또한, 태양광 폐 모듈의 재활용 부품 소재로 태양광 모 듈을 제작할 경우, 최초 모듈 제작 시 소요되는 에너지의 30%가량을 절약 할 수 있어 신규 제품의 제조 비용이 현저히 낮아질 것으로 전망된다. 이 에 따라 초기 높은 설치비용으로 인해 문제가 되는 태양광발전의 설치량 또한 증가하는 선순환 구조를 가질 것으로 예측된다.[14-16]

본 연구에서는 태양광 폐 모듈로부터 회수된 구리 리본 전극으로부터 유가금속인 구리, 납, 주석의 회수를 연구하였다. 태양광 폐 모듈의 해체 시단체분리공정을 거쳐 회수된 구리 리본 전극의 물성 및 구조를 파악하고, 건식공정을 이용하여 전처리, 환원, 용융, 기화를 통해 구리, 납, 주석의 유가금속을 회수하는 실험을 진행하였다. 또한, 이를 바탕으로 한 Pilot Test

를 통해 재활용 설비의 기반이 되는 공정의 최적 조건을 도출하여 유가금 속 회수를 연구하였다.



Ⅱ.이론적 배경

2.1 태양광 발전의 개요

태양광 발전은 태양으로부터 오는 빛에너지를 이용해 직류 전기로 바꾸어 전력을 생산하는 발전 방법이다. 태양전지는 P-N 접합으로 구성된 반도체 소자로 반도체의 밴드 갭보다 큰 에너지의 빛이 입사되면 반도체 내부에 전자-정공 쌍이 생성되고, 생성된 전자-정공 쌍이 P-N 접합부에 형성되어 있는 전기장에 의해 서로 반대 방향으로 이동하면서 외부에 연결된도선에 전류가 흐르게 된다. 태양광 발전을 위해서는 태양전지 셀 여러 장을 직렬로 연결하여 패널 형태의 모듈로 제작하고, 이러한 모듈을 직 병렬로 연결하여 설치하게 된다.

태양광발전의 핵심은 일반적으로 PN 접합구조를 가진 태양전지(solar cell)이다. 태양 빛으로부터 광자가 태양전지의 내부로 쪼여지면 광자가 가진 에너지에 의해 태양전지 내부에서 정공과 전자의 쌍이 발생한다. 생성된 정공-전자쌍은 PN 접합에서 발생한 전기장에 의해 정공은 P형 반도체 쪽으로, 전자는 N형 반도체 쪽으로 이동해서 각각의 표면에 있는 전극에서 수집된다. 각각의 전극에서 수집된 전하(charge)에 의해 전위차가 발생하면 전류가 흐르게 된다.

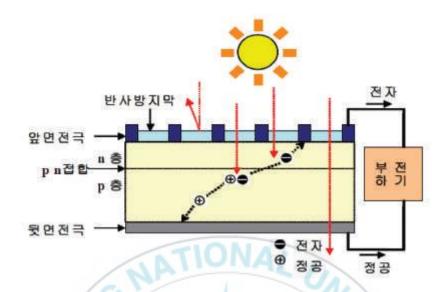
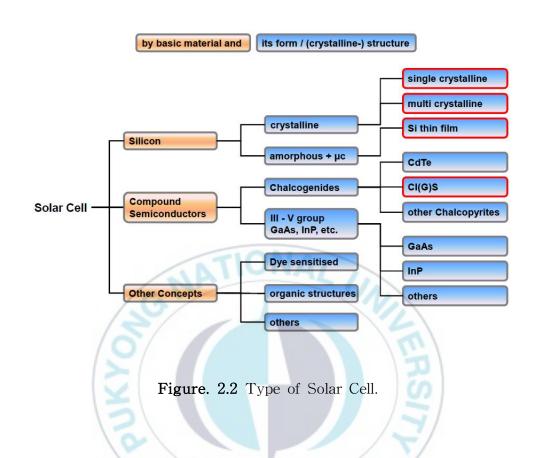


Figure. 2.1 Basic structure and operation principle of solar cell.

태양전지는 빛을 흡수하는 소재의 종류에 따라 Si계, 화합물 반도체계, 유기계 등으로 분류될 수 있으며, 상용화 순서에 따라서는 1세대(결정질실리콘), 2세대(실리콘 박막), GIGS 및 CdTe 박막), 3세대(염료감응, 유기) 및 차세대(양자점, 플라즈몬 등)으로 분류할 수 있다. 이 중 결정질 실리콘태양전지가 가장 먼저 상용화되어 태양광 시장의 90% 이상을 차지하고 있고, 박막 태양전지(CdTe, GIGS 등)는 8% 수준의 시장 점유율을 보인다.[17-18]



2.2 태양광 전지의 구조

태양전지의 가장 기본 소자를 셀이라고 한다. 보통 실리콘 계열의 태양전지 셀 1개에서 약 0.5~0.6V의 전압과 4A~8A의 전류를 생산할 수 있다. 셀을 직렬로 연결하면 전압이 올라가고 병렬로 연결하면 전류 치가 증가하게 된다. 따라서 셀을 구리 리본 전극에 의해 직 병렬로 연결하여 250~500W의 발전 용량을 가진 태양전지 모듈을 제작하여 사용하게 된다. 또한, 실리콘 태양전지 모듈의 셀 자체는 너무 얇아 파손되기 쉬우므로 외부충격

이나 악천후로부터 보호하기 위하여 견고한 알루미늄 프레임 내부에 유리, 충진재 등으로 셀을 보호하도록 제작된다. 일반 가정용 필요 전지량은 하루에 2~3kW가량이 소요되는 점을 고려하면 하나의 태양전지 모듈로만 발전할 경우에는 발전량을 충족하기가 어렵다. 따라서 원하는 전류와 전압을 얻기 위해 다수의 태양전지 모듈을 직 병렬로 연결하여 태양전지 어레이를 구성한다. 이와 같은 태양전지 어레이를 다수로 구성하면 대규모 태양광 발전 시스템을 만들 수 있다.[19]

태양전지 모듈의 구성은 일반적으로 알루미늄 프레임, 강화유리, 충진재, 태양전지, 백시트, 정션박스로 구성된다. 표면 유리는 빛이 투과되며 방습, 외부충격 방어의 역할을 한다. 반사 손실을 최대한 줄이기 위해 표면 반사율이 낮은 강화유리를 사용한다. 일반 유리의 경우 유리 제조 시 불순물이온이 혼입되며, 불순물 이온은 대부분 태양전지 에너지 변환영역인 380~1200nm 영역에서 흡수 peak을 가진다. 유리의 불순물 중 Fe₂O₃ 즉, 철분의 함유량이 가장 많다. 따라서 태양전지 모듈의 강화유리로는 철분을 포함한 불순물 함량을 줄인 저 철분 유리를 사용한다. 충진재는 표면 유리와결정질 실리콘 태양전지 그리고 백시트를 접착하는 봉지재 역할을 하며, 실리콘 수지, PVB, EVA가 이용되지만, 최근에는 불량률이 적은 EVA가많이 이용되고 있다.[20]

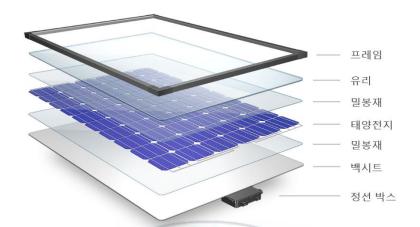


Figure. 2.3 Components of photovoltaic modules.

2.3 구리 리본 전극의 구조

태양전지 구리 리본 전극(Photovoltaic Ribbon)은 태양전지 표면에 있는 전극에 금속전극들을 연결하여 셀에서 생산되는 전기를 효율적으로 집적할수 있는 고순도 케이블을 의미한다. 구리 리본 전극은 태양광 모듈에서 0.1 ~1%를 차지하고 있으며, 주성분은 구리, 주석, 납이다. Figure. 2.4는 현재상업적으로 쓰이고 있는 구리 리본 전극의 제품의 구조를 나타낸 것이다. 그 구조를 살펴보면 내부의 99.99% 이상의 고순도 구리선을 납과 주석의코팅층이 외부에서 균일한 두께로 감싸고 있다. 제조사에 따라 용도에 구리 리본 전극의 형태와 코팅층의 성분은 바뀌며, 그 형상은 폭이 1mm에서 4mm, 두께는 0.1mm에서 0.25mm의 판 형태이다.

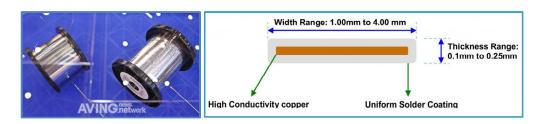


Figure. 2.4 Structure of Copper Ribbon Electrode Products.

2.4 폐 태양광 전지의 재활용 현황

우리나라보다 태양광 사업을 일찍 시작한 유럽의 경우, 유럽연합에서 유럽의회 및 유럽이사회 지침(Directive 2012/19/EC)을 통해 2012년부터 태양광 폐 모듈에 대한 폐기물 처리 책임을 규정하고 있다. 2018년 8월 15일부터는 태양광 폐 모듈을 85%가 회수되어야 하고, 80%는 재활용을 하도록법으로 명시했다. 독일의 '선 아이콘 AG 프라이부르크(Sun icon AG Freiburg)' 사는 2004년부터 매년 1,200t의 태양광 폐 모듈을 재활용 중이다. 유럽 내 태양광 폐기물에 대한 회수시설은 독일 91개, 이탈리아 66개, 프랑스 40개 등으로 태양광 폐기물에 대한 재활용에 적극적으로 대응을 하고 있다.[11]

이러한 태양광 폐기물에 의한 환경적/사회적 문제에 대응하고자 유럽의 회 및 유럽 이사회 지침 "Directive 2012/19/EC"을 통한 WEEE에서는 2012년 8월에 태양광 폐 모듈도 공식적으로 전기·전자폐기물로 지정하여 회수 및 재활용을 의무화하였으며, 2014년에 유럽의 많은 국가가 의무화

지침을 국내법으로 지정하는 등 국가 차원의 적극적인 대처방안을 수립하였다.[21]

2.4.1 국내 폐 태양광전지 재활용 현황

대부분의 국내 태양광발전 관련 기업들은 태양광 패널의 재활용에 대한 중요성을 인식하지 못하고 있으며, 태양광 패널을 생산하는 국내의 대표적인 기업인 삼성, LG전자, 한화 등도 태양광 패널 생산과 설치에 주력할 뿐 재활용에 대한 투자나 연구가 부족한 상황이다.[10]

더군다나 폐 태양광전지 재활용에 대한 정책마저 수립되어 있지 않다. 태양광발전의 경우 설치에 관련된 규정만 존재하고, 사용 후처리 규정은 없는 현실이다. 태양광발전의 증가와 폐 태양광 모듈의 발생 가능성을 고려할 때 사용 후 폐기 또는 재활용 시스템 구축이 매우 절실한 상황이다.

Ⅲ. 실험방법 및 결과

3.1 연구방법

3.1.1 개요

연구 목표로는 폐기되는 태양광 모듈 내 구리 리본 전극의 물성 분석 및 Database를 구축하고 폐구리 리본 전극으로부터 건식공정에 따라 유가금속의 분리 및 회수방법에 대한 실험을 진행하였다. 구리 리본 구성물질의 용융점 차이에 따른 유가금속의 분리를 검토하였다. 또한, 단체분리 동안산화된 구리 리본 전극의 재활용을 위해 환원 가스에 의한 환원 거동을 열역학적으로 검토하고 비교하였다. 이를 바탕으로 각각 회수된 유가금속의순도 및 회수율을 증가에 대한 연구를 진행하였고, 도출된 조건을 바탕으로 상용 장비를 구축하여 현장에서 발생하는 구리 리본 전극 폐기물로부터유가금속을 회수하기 위한 최적 조건을 연구하였다.

3.1.2 실험재료

본 실험에서 사용된 구리 리본 전극은 구리 리본 전극 제조사인 KOSBON에서 생산되는 제품으로서, 고순도 구리 와이어 표면에 64% 주석과 36% 납으로 코팅된 제품을 사용하였다.

Figure. 3.1은 실험에 사용된 구리 리본 전극의 성분을 분석한 결과이다. 구리 리본 전극의 Cross-section을 결과, 내부의 고순도 구리를 균일한 코팅 합금 층이 감싸고 있음을 확인 할 수 있다. 구리선의 두께는 약 200μm, 코팅층 각각의 두께는 약 30μm 이다. 실험에 사용된 상용 구리 리본 전극의 전체적인 평균 조성을 확인하기 위해 ICP로 정량분석 하였고, Cu 87.75%, Pb 5.25%, Sn 6.15%로 측정되었다. 코팅층의 형상 및 성분분석을 위해 SEM-EDX 분석을 하였고, 납과 주석의 결과 68.79% Sn과 31.21% Pb로 구성이 되어 있음을 알 수 있다.

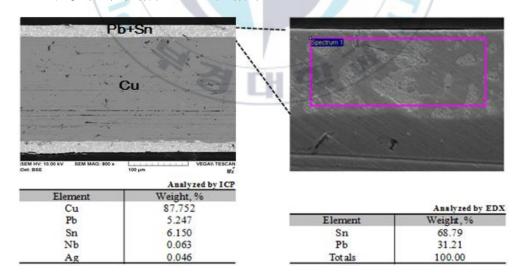


Figure. 3.1 Chemical Analysis of Commercial photovoltaic ribbons. (Analysis Equipment: EDX, ICP)

Table 3.1은 실제 사용된 태양광 폐전지로부터 회수한 구리 리본 전국과 실험에 사용된 KOSBON사의 구리 리본 전국 화학성분 분석 결과를 나타내었다. 태양광 폐전지로부터 회수한 구리 리본 전국의 화학성분 분석결과 Cu 86.526%, Sn 6.939%, Pb 5.999%, Ag 0.944%, Nb 0.005%로구성되어 있음을 확인하였다. 이는 실험에 사용된 구리 리본 전국의 원소함량과 유사함을 확인하였다.

Table 3.1 Chemical composition of ICP analysis of copper ribbon electrode, (A) KOSBON photovoltaic ribbons, (B) Actually used photovoltaic ribbons.

시료명	원소 및 함량(wt%)									
기료당	Cu	Pb	Sn	Nb	Ag					
А	87.752	5.247	6.150	0.063	0.046					
В	86.526	5.999	6.939	0.005	0.944					

3.2 시료의 전처리

3.2.1 태양광 폐전지로부터 구리 리본 전극 회수

태양광 폐전지로부터 구리 리본 전극을 회수하기 위해서는 태양광 폐전지의 해체과정이 선행된다. 태양광 폐전지에서 구리 리본 전극은 각 셀과연결되어 있으며, 셀이 결합된 모듈은 EVA로 덮여 있다. 이처럼 셀과 결합한 EVA는 대부분 열처리를 통해 분해해 제거하게 되며, EVA의 분해온

도는 450℃로 알려져 있다. 따라서 태양광 폐 모듈로부터 구리 리본 전극을 회수하기 위해서 500℃ 이상의 열처리가 선행된다. 아래의 Table 3.2에서는 Cu, Pb, Sn 금속의 온도에 따른 산화 반응의 깁스 자유에너지 값의변화를 나타내고 있다. 각 금속은 500℃ 이상의 온도조건에서 산화 거동이활발하다. 따라서 태양광 폐전지의 단체분리 공정에서 수행되는 열처리에로 구리 리본 전극 표면은 산화물이 형성된 상태로 회수된다.

Table 3.1 Gibbs free energy change of oxidation reaction of Cu, Pb, and Sn with temperature change.

									/ _					
2Cu + O2(g) = 2CuO						2Pb + O2(g) = 2PbO				2Sn + O2(g) = 2SnO				
T	deltaH	deltaS	deltaG		Τ	deltaH	deltaS	deltaG		T	deltaH	deltaS	deltaG	
C	kcal	cal/K	kcal		0	kcal	cal/K	kcal		C	kcal	cal/K	kcal	
0	-74.504	-44.552	-62.335		0	-104.285	-47.342	-91.354		0	-134.256	-46.427	-121.574	
100	-74.308	-43.955	-57.906	1	00	-104.056	-46.631	-86.655		100	-133.974	-45.544	-116.979	
200	-73.987	-43.196	-53.548	2	00	-103.778	-45.974	-82.026		200	-133.732	-44.968	-112.455	
300	-73.612	-42.479	-49.265	3	00	-103.483	-45.408	-77.457		300	-136.901	-51.263	-107.52	
400	-73.211	-41.834	-45.05	4	00	-105.494	-48.774	-72.662		400	-136.543	-50.689	-102.422	
500	-72.795	-41.258	-40.896	5	00	-105.154	-48.303	-67.808		500	-136.124	-50.11	-97.382	
600	-72.37	-40.742	-36.797	6	00	-104.748	-47.81	-63.003		600	-135.649	-49.533	-92.4	
700	-71.943	-40.278	-32.746	7	00	-104.275	-47.298	-58.247		700	-135.12	-48.96	-87.475	
800	-71.519	-39.864	-28.739	8	00	-103.736	-46.772	-53.543		800	-134.539	-48.391	-82.608	
900	-71.108	-39.498	-24.772	9	00	-90.898	-35.679	-49.042		900	-133.904	-47.826	-77.797	
1000	-70.721	-39.181	-20.838	1	00	-90.025	-34.965	-45.51	/	1000	-119.953	-36.653	-73.288	
			- 40	-					1	-				

3.2.2 TGA를 이용한 구리 리본 전극의 산화 거동 측정

구리 리본 전극의 코팅층 산화 실험 측정을 위한 TGA 장치 개략도를 Figure. 3.2에 나타내고 있다. 코팅층 산화를 위해 산소와 아르곤 가스가 각각 사용되었고, 가스 주입 전 가스 내부의 습기 제거를 위해 drierite(CaSO₄)를 통과시켰다. 통과한 가스는 디지털 가스유량계(MFC)로 가스 유량을 조절하여 산소 분압을 고정하였으며, TGA 반응기 내부에 주

입하였다. 측정 하고자 하는 온도에 도달하기까지는 아르곤가스만을 주입하여 코팅층이 산화되는 것을 방지하였고, 목적하는 온도에 도달하면 산소를 주입하여 산화 실험을 진행하였다. 샘플의 무게 변화는 자동으로 프로그램화가 되며, 실험 종료 후 데이터를 수치화하여 산화 거동 분석하였다.

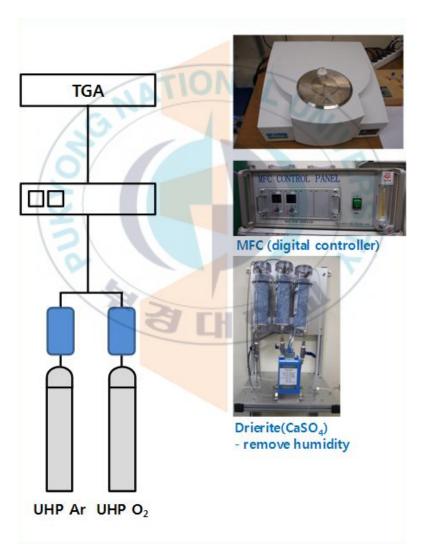


Figure. 3.2 Schematic of TGA device for oxidation experiments.

구리 리본 전극의 산화 온도에 따른 무게 변화를 시간의 변화에 따라 TGA로 측정한 결과를 도식화하여 Figure. 3.3에 나타내었다. 온도 조건은 100℃, 300℃, 500℃, 700℃로 설정하였으며, 24시간 동안 20Ncc/min의 산소를 주입하여 산화분위기에서 측정하였다. 구리 리본 전극의 경우 전온도 범위에서 온도증가에 따라 무게가 증가하였다. 100℃, 300℃의 저온에서는 무게 변화가 5% 미만으로 산화 효과는 크지 않았다. 500℃, 700℃의 온도조건에서는 24시간 산화 열처리 시 각각 12%, 27%의 급격한 무게증가를 보여주고 있다. 모든 온도 범위에서의 산화 거동 현상을 살펴보면 parabolic rate law를 따르는데, 이는 초기에 산화가 급격히 증가하다가산화 층 형성에 따라 시간 증가에 따른 산화 속도가 저하되는 현상이다. 태양광 폐전지의 단체분리 공정에서 열처리는 대부분 2시간 이내에 종료된다. 본 실험에서 구리 리본 전극은 2시간 이내에 산화에 따른 무게 변화가 두드러지게 나타난다. 따라서 태양광 폐전지로부터 구리 리본의 회수시 표면 코팅층의 산화를 예측할 수 있다.

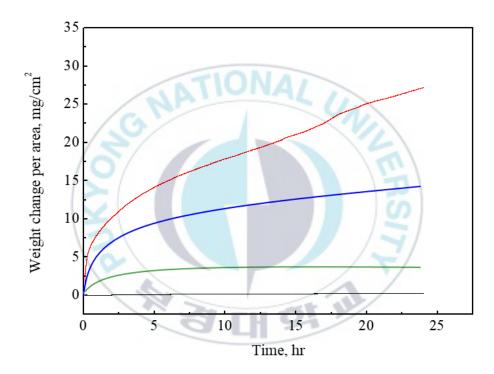


Figure. 3.3 Weight change of photovoltaic ribbons with temperature change.

대양광 폐 모듈의 단체분리 공정 중 수행되는 열처리 조건과 유사하게 대기 분위기 중 500℃ 조건에서 2시간 동안 산화를 거쳐 회수한 구리 리본 전극의 단면형상을 Figure. 3.4에 나타내고 있다. 산화되지 않은 원시료의 코팅층 두께가 대략 30μm이었는데 500℃에서 2시간동안 산화를 거쳐 회수된 구리 리본 전극의 경우 코팅층의 두께의 평균이 40μm 정도로 증가하였음을 알 수 있다. 또한, 표면 코팅층의 산화가 진행되면서 산화 층이 wisker형상으로 변화하며 코팅층과 구리 모재의 경계가 뚜렷하게 구분되지 않는다.

산화된 구리 리본 전국의 산화 층을 SEM Mapping, line profile을 통해 분석하였고, 결과를 Figure. 3.5와 Firue. 3.6에서 나타내고 있다. 산화 층 외부에서부터 내부까지 전체적으로 Cu가 검출되었으며, Sn의 경우 외곽부에, Pb는 중심부에서 주로 검출되었다. 이를 통해 구리 리본 전국은 산화 조건에서 코팅층인 Pb, Sn만 산화되는 것이 아니고 내부의 Cu까지 산화되는 것을 알 수 있다. 또한, 산화 층의 외부에서부터 내부까지 구리, 주석, 납이 검출되기 때문에, 코팅층과 내부 구리모재 사이의 경계가 뚜렷하게 구분되지않고 합금 층이 형성되었음을 확인할 수 있다.

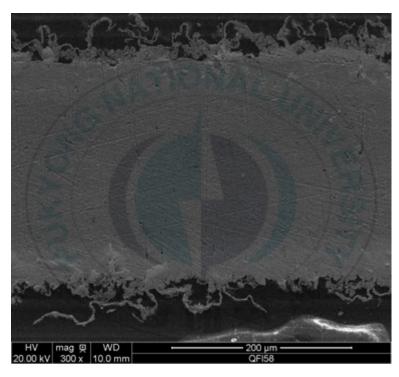
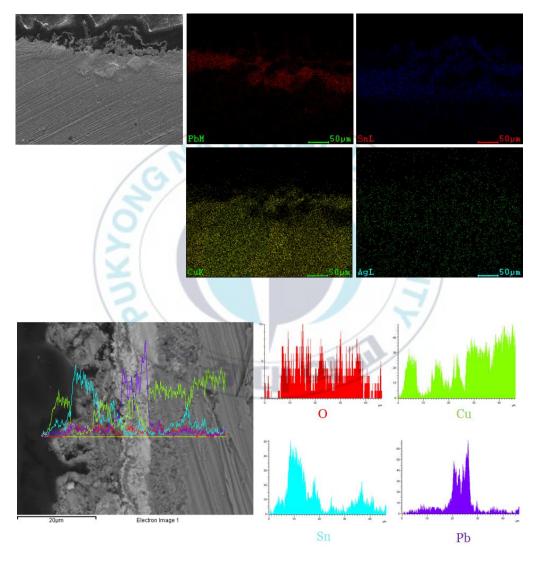
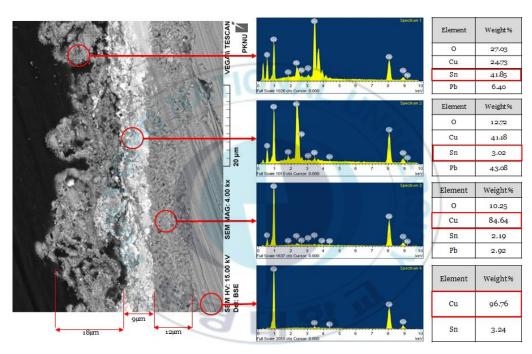


Figure. 3.4 SEM cross-section of oxidized photovoltaic ribbon at $500\,^{\circ}\mathrm{C}$ for 2 hours.





3.3 금속 간 용융점 차이에 따른 유가금속 분리

3.3.1 구리, 주석, 납의 용융점 비교

일반적으로 Cu의 융점은 1083℃, Pb의 융점은 327.5℃, Sn의 융점은 231.9℃로 금속 중 상대적으로 저 융점 금속에 속한다. 이처럼 Cu의 융점인 1083℃에 비해 Pb, Sn의 융점은 700℃ 이상 큰 차이를 가진다. 구리 리본 전극은 고순도의 구리모재에 주석과 납이 코팅되어있는 구조로, 이처럼 융점 차이가 큰 금속 성질에 의해 구리가 용융되지 않는 온도에서 주석과 납은 용융될 수 있다. 게다가 구리 리본 전극의 코팅층은 Pb와 Sn의 합금층으로 형성되어 있으며, Figure. 3.7은 Pb-Sn의 이원계 상태도에서 알 수있듯이 실험에 사용된 36% Pb, 64% Sn 합금의 경우 융점이 200℃ 부근까지 떨어지게 된다.

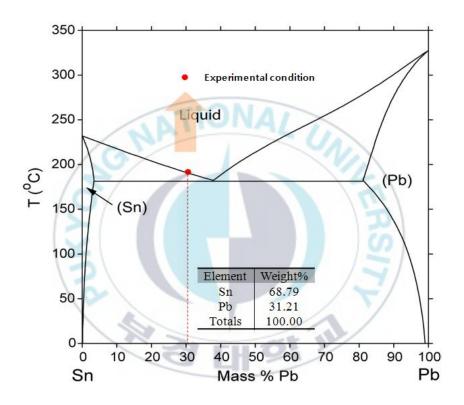


Figure. 3.7 Binary equilibrium state diagram of Pb-Sn.

3.3.2 표면이 산화된 구리 리본 전극의 환원

태양광 폐전지로부터 회수된 구리 리본 전극은 단체 분리 공정 중 표면이 산화된다. 일반적으로 금속이 산화되어 산화물이 형성될 때 융점은 비약적으로 상승하게 된다. 구리 리본 전극 내 함유금속인 구리, 주석, 납 역시 전처리 공정에서 각각 안정한 산화물인 Cu₂O, PbO, SnO를 형성하며, 각각의 융점은 1326℃, 1127℃, 880℃로 Cu, Pb, Sn의 금속상에 비해 상승한다. 따라서 구리 리본 전극의 구리모재와 납-주석의 코팅층을 효율적으로 분리하기 위해서 산화된 표면을 다시 환원시킬 필요가 있다. Table 3.2는 Cu, Sn, Pb 산화물의 CH₄ 분위기에서 온도에 따른 환원반응의 깁스 자유에너지 값의 변화를 나타낸 것이다. Cu와 Pb는 500℃ 이하의 저온에서도 금속상으로 환원이 가능하며, Sn의 경우 600℃ 이상 조건에서 금속상으로 환원이 될 수 있다는 것을 열역학적으로 확인할 수 있다.

Table 3.2 Gibbs Free Energy Change of Reduction Reaction with Cu, Pb, and Sn in CH₄ Atmosphere.

							property to the				
3CuO+	CH4(g) = 3Cu	+ CO(g)	+ 2H2O(g)	3PbO +	CH4(g) = 3Pb	+ CO(g)	+ 2H2O(g)	3SnO +	CH4(g) = 3Sn	+ CO(g)	+ 2H2O(g)
T	deltaH	deltaS	deltaG	T	deltaH	deltaS	deltaG	T	deltaH	deltaS	deltaG
C	kcal	cal/K	kcal	C	kcal	cal/K	kcal	C	kcal	cal/K	kcal
0	-12.531	85.886	-35.991	0	32.14	90.071	7.538	0	77.096	88.698	52.868
100	-12.454	86.158	-44.604	100	32.167	90.172	-1.48	100	77.044	88.54	44.005
200	-12.677	85.64	-53.198	200	32.01	89.807	-10.482	200	76.941	88.298	35.163
300	-13.097	84.839	-61.723	300	31.709	89.233	-19.435	300	81.836	98.016	25.658
400	-13.666	83.927	-70.162	400	34.759	94.337	-28.744	400	81.332	97.21	15.895
500	-14.352	82.979	-78.507	500	34.187	93.547	-38.139	500	80.642	96.257	6.221
600	-15.128	82.037	-86.758	600	33.439	92.639	-47.449	600	79.791	95.223	-3.353
700	-15.97	81.124	-94.916	700	32.528	91.653	-56.664	700	78.796	94.146	-12.822
800	-16.858	80.256	-102.984	800	31.468	90.617	-65.778	800	77.671	93.047	-22.182
900	-17.765	79.447	-110.969	900	11.92	73.719	-74.564	900	76.429	91.94	-31.431
1000	-18.665	78.711	-118.876	1000	10.292	72.387	-81.868	1000	55.183	74.92	-40.202

3.3.3 실험 장치

Figure. 3.8는 태양광 폐 모듈로부터 전처리 공정을 거친 구리 리본 전극으로부터 유가금속을 분리 회수하기 위한 열처리로의 개략도이다. 열처리로는 표면이 산화된 구리 리본 전극의 환원을 위해 CH₄ 가스를 주입하고 외부와 차단되어 환원성 분위기를 유지한다. 열처리로 내부에는 유가금속과 반응하지 않는 Graphite 재질의 도가니에 알루미나 rod를 장착하여 구리 리본 전극을 걸어서 장입하였다. 열처리 공정을 거쳐 코팅층이 환원되어 금속상이 되면, Cu와 Pb, Sn의 융점 차이에 의해 Pb, Sn의 코팅층만 용융되어 액상이된다. 구리 리본 전극은 세로로 걸려있으므로 용융된 코팅층이 아래로 흘러내리며 아래의 알루미나 도가니에 모이게 된다. 반면에 Cu는 융점이 1083℃로 상대적으로 높아 용융되지 않기 때문에 실험 후 리본 상태로 회수한다.

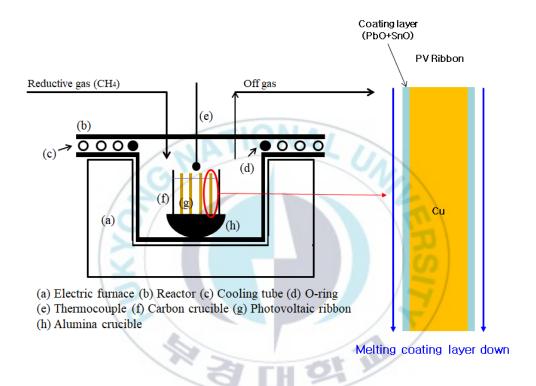


Figure. 3.8 Heat treatment furnace for separation of copper and coating layers from photovoltaic ribbons.

3.3.4 실험 방법

본 실험에서는 구리 리본 전극에서 코팅층만 용융시켜 구리모재와 분리하고 구리 와이어와 코팅층으로 각각 회수한다. 코팅층이 용융되어 구리모재와 분리되기에 앞서 코팅층 표면의 산화층을 환원시킬 필요가 있다. 따라서 환원성 분위기 유지를 위해 CH4 가스를 100cc/min의 속도로 주입하였으며 열역학적으로 각 금속이 환원되는 온도인 600℃ 이상의 온도에서 열처리를 수행하였다. 특히 코팅층이 용융되면서 구리 리본 모재와 분리되기 위해서는 용융된 코팅층의 유동성이 중요하다. 따라서 효율적으로 코팅층을 분리하면서 구리의 용융점보다 낮은 온도를 유지하여야 하므로 실험의 열처리 온도는 700℃, 800℃, 900℃의 조건으로 설정하였다. 시료는 알루미나 도가니에 5g 장입하였고, 급격한 온도 변화로 인한 알루미나 도가니의 깨짐 현상을 방지하기 위해 승온과 냉각 속도는 분당 10℃/min으로 설정하였다. CH4 환원성 분위기에서 유지 시간에 따른 구리모재와 코팅층의 분리 거동을 확인하기 위하여 유지 시간을 30min, 60min으로 설정하여 실험을 진행하였다.

3.3.5 실험 결과

Table 3.3, Table 3.4는 각 온도 및 유지시간의 조건에 따라 회수된 구리 모재와 용융되어 구리모재와 분리된 코팅층의 모습을 나타낸다. 구리 리본 모재에서 Pb-Sn으로 구성된 코팅층이 제거된 것을 확인할 수 있으며, 걸 려있던 구리 리본 전극의 끝단에 떨어지지 못해 맺혀있는 잔류 코팅층을 확인할 수 있다. 용융 된 코팅층은 실험 온도가 높을수록, 유지시간이 길수 록 많이 분리되어 회수되었다. 700℃의 실험온도에서는 유동성이 좋지 않 아 구리 리본 전극으로부터 코팅층 분리가 잘 이루어지지 않았다.

Table 3.5는 구리 리본 전극의 열처리 전후의 무게 변화를 나타내고 있다. 700℃의 실험조건에서 회수된 코팅층의 무게는 900℃의 실험조건에서 회수된 코팅층의 무게에 약 10%밖에 되지 않아 코팅층이 거의 분리되지 않았음을 확인할 수 있다. 무게 측정치 역시 700℃에서 900℃로 실험 온도가 높을수록, 유지시간이 더 길수록 코팅층이 더 많이 용용되어 회수되었다.

Table 3.3 Copper base material and coating layer recovered under the conditions of $700\,^{\circ}$ C, $800\,^{\circ}$ C, $900\,^{\circ}$ C reaction temperature, 30min holding time.



Table 3.4 Copper base material and coating layer recovered under the conditions of $700\,^{\circ}$ C, $800\,^{\circ}$ C, $900\,^{\circ}$ C reaction temperature, 60min holding time.



Table 3.5 Weight change due to reaction temperature and holding time.

온도	유지시간 (min)	원시료	전처리 후	회수된 모재	회수된 코팅층	Loss
700℃	30	4.40	4.47	4.31	0.08	0.08
700 C	60	4.61	4.68	4.36	0.22	0.1
800℃	30	4.47	4.52	3.83	0.5	0.19
000 C	60	4.45	4.47	3.80	0.54	0.13
900℃	30	4.50	4.51	3.54	0.71	0.26
	60	4.50	4.51	3.48	0.74	0.29

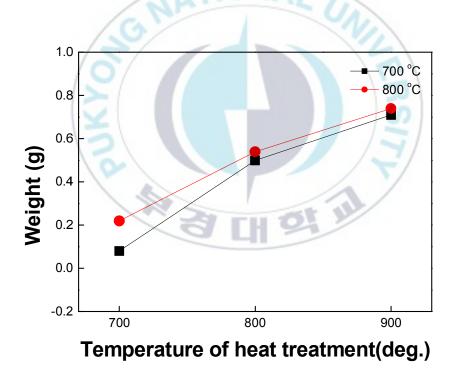


Figure. 3.9 Graph of weight change with change of reaction temperature and holding time condition.

Figure. 3.10에서는 800℃에서 1시간 동안 환원 열처리를 거쳐 코팅층을 분리한 구리 모재의 SEM cross-section을 나타냈다. 구리 리본 전극의 표면층에는 초기 시료와 비교하여 구리 모재를 감싸고 있던 Pb-Sn의 코팅층이 대부분 제거되어 표면 부에 별도의 층이 존재하지 않았다. Figure. 3.11에서는 모재에 남아있는 코팅 잔량을 확인하기 위해 표면 부를 EDS를 통해 관찰하였다. 표면 부의 정량분석 결과 코팅층이 대부분 제거되어 90%이상의 Cu가 측정되었으며, Pb는 측정되지 않고 Sn만 소량 측정되었다.

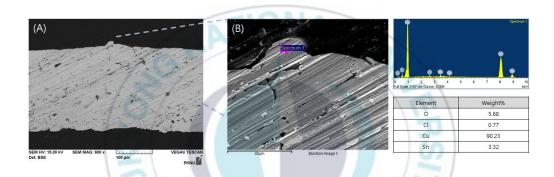


Figure. 3.10 SEM analysis of recovered copper base material, (A) cross-section (B) EDS analysis of surface area.

Figure. 3.11은 800℃에서 1시간 환원 용융에 의해 분리된 구리 모재와 코팅층 각각의 ICP-MS 분석결과이다. 구리 리본모재는 Pb-Sn으로 구성된 코팅층이 대부분 제거되어 초기시료의 Cu 함량인 87.75%에서 97.11%로 순도가 증가했으며, Sn 2.7%의 잔류 코팅층을 확인할 수 있다. 회수된코팅층의 ICP 분석결과 Cu가 약 69%로 상당량이 검출되었으며, Sn이 27.9%, Pb가 2.9%로 측정되었다. Cu와 Sn은 친화력이 높아 금속간화합물을 형성하기 쉬운 원소로, 700℃ 이상의 열처리 조건에서 합금이 형성되었

다. 합금화를 거쳐 Cu와 Sn의 융점이 낮아지게 되며, 본 실험의 공정 조건 인 700℃ 이상의 공정온도에서는 적은 Sn의 함량에서도 융점이 크게 낮아 져 액상이 되어 떨어지게 된다. 따라서 산화된 구리 리본 전극의 환원 및 용융 시 Cu-Sn의 합금화에 따라 Sn과 함께 상당량의 Cu가 용융되어 떨어 지게 된다고 추측할 수 있다.

1657	Element	Weight%	OAL	Element	Weight%
1	Cu	97.116	UN	Cu	69.024
	Pb	0.049		Pb	2.971
1	Sn	2.710	á	Sn	27.921
	Nb	0.089		Nb	0.067
1	Ag	0.036		Ag	0.017

Figure. 3.11 ICP analysis results of copper base material and coating layer recovered by reduction melting.

3.4 기상증착법에 의한 납의 분별회수

3.4.1 실험 장치

Figure. 3.12는 본 실험에서 사용된 열처리 장치의 개략도를 나타내고 있다. SiC 발열체를 이용한 전기로를 이용하였으며, 내부에 SUS 310S 재질의 reactor를 장착하였다. Reactor 내부는 환원성분위기를 유지해야 하기 때문에 CH4 gas를 100cc/min의 속도로 주입하였다. 또한, 외부와 차단하기 위해 Reactor body와 cap 사이에 O-ring을 설치하였으며, cap에 gas 주입구, 배출구를 제외하면 외부와 완벽히 차단되도록 하였다. 열전대는 반응로 내부 중앙에 오도록 설치하였다. Reactor 내부에 구리 리본 전극 샘플들을 놓을 수있는 SUS 망을 설치하고 그 밑에 녹아내린 코팅층을 모을 수 있는 알루미나도가니를 설치하였다. 열처리 공정 중기상화 된 Pb를 증착시켜 회수하기 위하여 Cap 하단에 컨덴서를 설치하였다. 또한, 기상의 Pb가 off-gas line으로 곧바로 배출되지 못하도록 컨덴서는 off-gas line을 막고 있는 구조로 고안하였다.

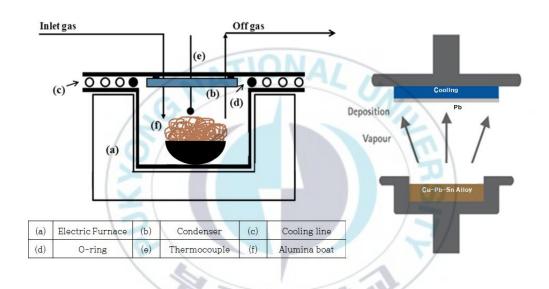


Figure. 3.12 Schematic diagram of heat treatment furnace interior and sample holder.

3.4.2 폐구리 리본 전극으로부터 Pb 회수 공정

구리 리본 전극 내에 Pb 함량은 약 5.2%로 앞선 15g의 실험 조건에서 Pb가 약 0.78g밖에 함유되지 않아 이를 회수하여 측정하기 어려움이 있다. 따라서 본 실험에서는 100g의 구리 리본 전극을 뭉쳐서 실험을 진행하였다. 구리 리본 뭉치에서 구리 모재와 코팅층을 분리하기 위해 rod대신 SUS 310 재질의 그물망을 reactor 내에 설치하였고, 열처리 공정을 거쳐 구리모재와 코팅층을 분리하였다. 앞선 실험 조건을 바탕으로 100g의 PV Ribbon을 역시 전처리공정을 거쳐 표면이 산화된 구리 리본 전극을 사용하였다. 이후 CH₄ 가스의 환원성 분위기를 유지하며 800℃에서 5시간 동안열처리를 진행하였다.

3.4.3 실험 결과

Figure. 3.13에서는 100g의 구리 리본모재로부터 열처리 후 회수된 구리모재와 코팅층의 정량분석 결과를 나타내고 있다. 상부에 남아있는 구리선에는 Sn과 Pb가 대부분 제거되어 95.8%의 순도로 측정되었다. 하부에 모인 코팅층 부분에서는 Cu가 75.5%, Sn이 15.7%, Pb가 8.43%로 측정되었다. 용융된 코팅층에는 Pb가 적게 검출되었으며, 회수된 시료의 원소함량을 측정하여 원 시료와 대비한 회수율을 측정해 본 결과, Cu는 약 92%, Sn은 약 98%로 측정되는 반면 Pb는 약 36%로 현저하게 낮게 회수되었다.

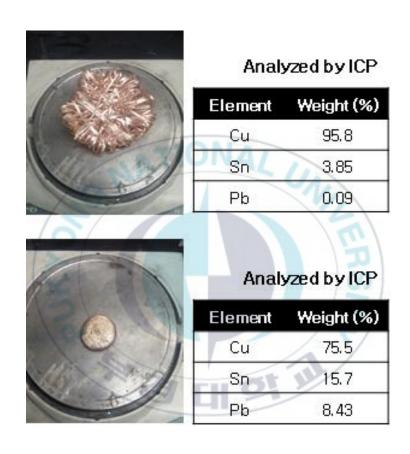


Figure. 3.13 Recovered copper wire and coating layer from 100g of photovoltaic Ribbon.

Figure. 3.14는 800℃의 환원 열처리 공정을 거쳐 컨텐서에서 회수된 납을 나타내고 있다. Figure. 3.15는 회수된 납을 XRF로 정량분석, XRD로 정성분석을 실시한 결과를 나타내고 있다. 회수된 납은 전량 Pb의 금속 상을 나타냈으며, 99% 이상의 순도를 나타내었다. 이를 통해 Cu, Sn, Pb 합금에서 800℃ 이상의 온도조건에서 Pb만이 선택적으로 증발함을 확인하였다.

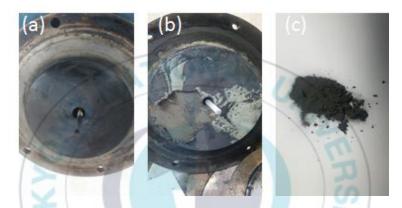


Figure. 3.14 Condensers and deposited lead after heat treatment (a) before heat treatment, (b) after heat treatment, (c) recovered lead from condensers.

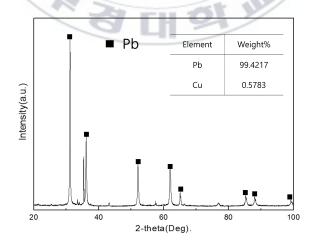


Figure. 3.15 XRD and XRF analysis results of lead deposited on condensers.

Figure. 3.16은 800℃의 열처리 공정 후 회수된 코팅층의 XRD 분석 결과를 나타내고 있다. Cu와 Sn은 합금상태로 존재한데 비해 Pb는 단일 상으로 존재하는 것을 확인하였다. Cu-Pb-Sn 혼합물에서 Cu와 Sn은 높은 친화력에 의해 Cu_{13.7}Sn의 금속간화합물 형성하였고, Pb는 분리되어 단일 상으로 존재함을 알 수 있다. 이는 Cu-Sn-Pb의 3원계 상태도에서도 알 수 있다. Cu와 Pb는 합금을 형성하지 않는 특성을 가지며, Cu-Sn 합금과 Pb역시 합금을 형성하지 않고 Pb만 분리된다. 따라서 열처리 공정 동안 Pb는 Cu-Sn 합금과의 분자 간 인력이 약하므로 쉽게 증발압이 높아져 증발이 쉽게 발생한다.

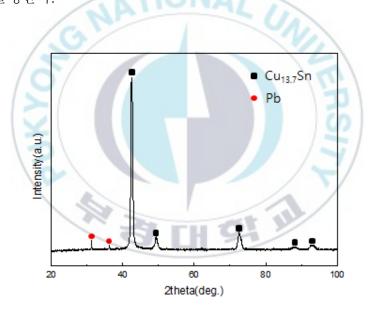


Figure. 3.16 The XRD pattern of recovered molten coating layer after the heat treatment.

3.4.4 이론적 고찰

증기압과 대기압이 같아지면 액체는 비등하며 이때 온도를 끓는점이라한다. 즉, 일정한 압력하에서 끓음 현상이 발생하기 위해서는 특정 온도에이르러야 하며 1기압에서 Pb의 끓는점은 1749℃이다. 증발은 끓음과 달리액체 표면의 분자 중에서 분자 간의 인력을 극복할 수 있을 만큼 에너지가높은 입자들이 분자 간의 인력을 끊고 기체상으로 튀어나와 기화되는 것말한다. 증발은 액체 표면에서 발생하며, 표면에서 분자를 액상으로 유지하는 분자간 힘의 강도와 관련이 있다. 증발이 일어나기 위해서는 액상 분자간 힘을 극복하기에 충분한 운동에너지를 가져야 한다. 힘의 강도가 약할수록 분자는 액체에서 기체상으로 빠져나오게 되며, 약한 분자간 힘을 갖는 액체는 그 표면에서 비교적 많은 양의 증발이 일어난다. 분자의 운동에너지는 온도에 비례하기 때문에 더 높은 온도에서 증발이 더 빨리 진행된다.

Figure. 3.17은 Cu, Pb, Sn을 비롯한 몇몇 금속의 증기압 P와 온도와의 관계를 보여준다. 온도가 증가할수록 증기압은 높아지며, Cu와 Sn은 증기압이 거의 같은 양상을 보이면서 대체로 낮은 값을 나타내고 있다. 그에 비해 Pb은 전 온도 구역에서 Cu, Sn보다 상당히 높은 증기압을 나타내고 있다. 증기압이 높아진다는 것은 일정한 조건에서 분자 간의 인력을 끊고나오기 쉽다는 것을 의미하며, Pb가 쉽게 증발할 수 있다는 것을 의미한다.

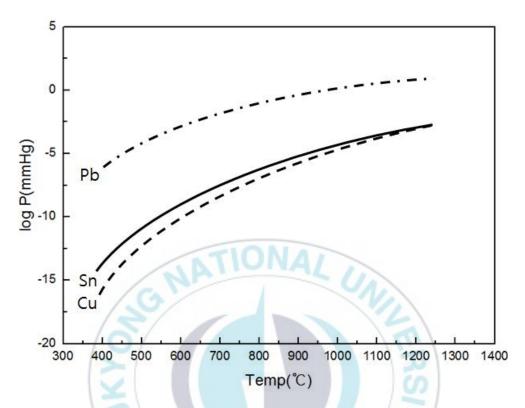


Figure. 3.17 Vapor pressure curves of the elements.

Figure. 3.18은 Cu, Pb, Sn의 Phase diagram을 나타내고 있다. Cu, Pb, Sn 합금에서 Cu, Sn은 전 온도 범위에서 쉽게 합금이 된다. Pb와 Sn도 일반적으로 알고 있는 솔더 합금으로 전 온도 범위에서 쉽게 합금이 된다. 하지만 Cu와 Pb의 Phase diagram에서 Cu와 Pb는 원소 간의 친밀성이 좋지 않아 합금화가 이루어지지 않는다. 온도가 상승하면서 Cu는 고체상으로 존재하며, Pb만 액상이 되어 Cu와 분리된다. Cu, Pb, Sn 합금에서도 온도가 상승하면서 Cu와 Sn이 합금이 되며 Pb가 분리되어 서로 섞이지 않고 존재하게 된다.

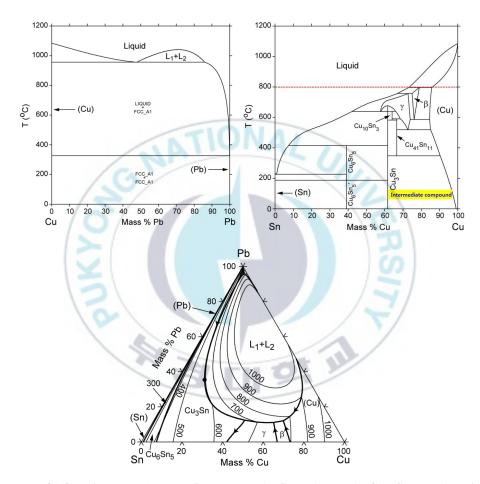


Figure. 3.18 Binary phase diagram of Cu-Pb and Cu-Sn and triple phase diagram of Cu-Pb-Sn.

3.5 상용장비 개발

3.5.1 개발의 필요성

현재 국내 상황에 비추어 태양전지 폐기량은 점차 증가할 것으로 전망된다. 하지만 아직 태양전지 폐기물 처리 시설을 갖춘 업체나 연구는 미비하다. 따라서 본 연구에서는 태양광 폐전지 따라서 앞선 실험 데이터를 기반으로 태양전지 폐기물 내 구리 리본 전극의 대량 처리 장비를 개발하였다. 구리 리본 전극으로부터 구리, 주석, 납의 용융점 차이와 산화된 금속의 환원 거동을 바탕으로 유가금속을 안정적으로 회수하기 위한 장치를 고안하였다.

Figure. 3.17은 폐구리 리본 전극을 앞선 실험 방법에 따라 800℃에서 1시간 동안 열처리를 거쳐 회수된 구리 리본 전극의 상단부와 하단부를 나타내고 있다. 상단부는 구리모재로부터 코팅층이 제거되어 구리 빛을 띄고 있으나, 하단부에는 흘러내린 코팅층이 다 떨어지지 못해 응집된 것을 확인할 수 있다. 구리 리본 전극의 처리량을 증가시켜 최초 장입량이 증가함에 따라 코팅층의 잔존량이 증가하였다. 코팅층의 잔존량이 증가할수록 구리모재의 순도가 저하되는 문제를 가진다. 따라서 본 장비 개발에서는 구리 리본 전극으로부터 코팅층의 효율적인 분리를 위해 진동 설비를 보강하였다. 이를 바탕으로 1 batch 장입량 증가에 따라 구리 모재와 Pb-Sn의 코팅층이 효율적으로 분리될 수 있는 최적 조건을 도출하였다. 또한, 1일 처리량을 극대화하기 위해 연속적인 열처리 설비를 갖추었고, 열처리 효율을 개선하고 열처리 조건을 확립하였다.



Figure. 3.17 recovered copper wire after heat treatment at $800\,^{\circ}$ C at CH_4 atmosphere, (A) an upper end portion, (B) a lower end portion.

3.5.2 실험 장치

Fig 3.18은 태양광 폐전지로부터 회수된 구리 리본 열처리 공정에 사용된 열처리로의 측면도와 덮개의 상면도를 나타내었다. 로의 reactor는 SUS 310S 소재를 사용하였으며, 덮개와 reactor는 외부와 차단되어 CH4 가스의주입에 따른 환원성분위기를 유지하도록 설계하였다. reactor 내부에는 앞선 실험에서 구리 리본모재를 걸어두기 위해 사용했던 그물망을 대신하여타공된 SUS 310S 소재의 도가니를 장착하였다. 덮개에는 유압식 진동장치를 장착하였고 reactor 내부의 도가니와 연결되어 도가니를 진동시키도록설계하였다. 또한, Fig 3.19은 본 실험에서 제작된 열처리로의 전체적인 장비 구성을 나타내었다. 1일 처리량을 증대시키기 위해 열처리 후 reactor를 호이스트를 이용해 냉각 조에 장착하며, 냉각 동안 준비된 reactor를 반응조에 장착하여 연속적인 열처리를 가능하도록 하였다.

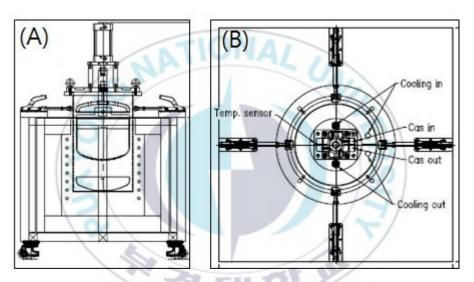


Fig 3.18 Reduction heat treatment furnace with hydraulic vibration system, (A) a side view, and (B) a top view of the lid.

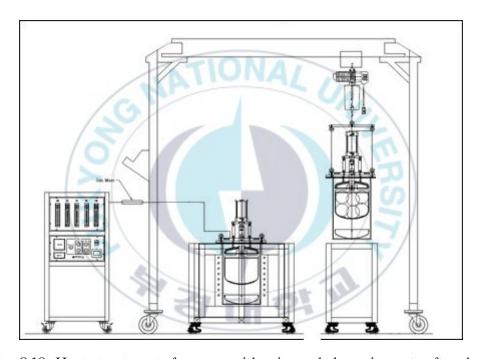


Fig 3.19 Heat treatment furnace with air-cooled equipment after heat treatment.

3.5.3 실험 방법

앞선 실험에서 전처리공정을 거쳐 표면이 산화된 구리 리본 전극으로부터 산화물의 환원 및 각 금속의 용융 후 유동성을 확인하였다. 이를 바탕으로 연속열처리로의 실험조건을 산정하였으며, 열처리 온도는 900℃, 유지시간은 1시간 30분으로 설정하였다. 폐구리 리본 전극 장입량은 2kg으로설정하였으며, 열처리 동안 CH₄ 가스를 400cc/min으로 주입하여 환원성분위기를 유지하였다. 열처리 중 구리 리본 전극의 코팅층이 용융되어 흘러내리며, 구리 리본 모재 하단부에서 분리되지 않는 잔류 코팅층을 제거하기 위해 유압식 진동처리를 실시하였다. 진동 조건에 따라 코팅층의 제거거동 및 회수된 유가금속의 순도를 바탕으로 최적 실험 조건을 산출하였다.

3.5.4 진동 조건에 따른 코팅층 제거

Fig 3.20은 유압식 진동의 여부에 따른 열처리 결과를 나타내고 있다. 진동조건은 4회/min의 속도로 90분 동안 유지하였다. 진동 조건을 가하지 않고 구리 리본 전극을 열처리 후 회수된 구리 리본 모재의 상단부는 앞선실험과 같이 코팅층이 제거된 것을 확인할 수 있다. 하지만 구리 리본 모재의 하단부에는 모재에서 떨어지지 못하고 잔류하고 있는 코팅층을 확인할 수 있다. 회수된 구리 리본 모재의 조성은 Cu 92.92%, Sn 5.6%, Pb 1.48%로 측정되어, 잔류 코팅층에 의해 구리 리본 모재의 순도가 저하했음을 알 수 있다. 유지시간 동안 진동을 유지하였을 때 열처리 후 회수된 구리 리본은 전체적으로 진동에 의한 압력으로 강력하게 응집된 형상으로 관

찰되었다. 구리 리본 모재의 하부는 코팅층과 압착된 형상으로 관찰되었다. 회수된 구리 리본 모재의 조성은 Cu 89.48%, Sn 7.62%, Pb 2.9%로 측정되었다. 이는 구리 리본으로부터 용융된 코팅층과 구리 리본 모재가 압착되며 모재와 코팅층의 분리가 방해받은 것으로 진동에 의한 문제점으로 드러났다. 따라서 오히려 과한 진동 때문에 구리 리본모재와 코팅층의 분리에 대한 결과가 좋지 않았으며, 진동 조건의 설정과 추가적인 설비가 요구되었다.



Figure. 3.20 Comparison of Copper Ribbon Electrode Results with and without Vibration during Heat Treatment, (A) No vibration condition (B) When holding vibration for 90minutes.

3.5.5 진동 조건 설정에 따른 코팅층 제거 거동 비교

위와 같은 열처리 조건에서 과한 진동의 문제점을 파악하였고, 진동 조건을 설정하여 구리모재와 코팅층의 분리를 실험하였다. 또한, 진동에 의해 구리모재와 용융코팅층의 압착 시 구리모재와 코팅층의 분리가 어려워지기 때문에, 이를 억제하기 위해 구리모재 하단에 테트라 형태의 구리모재 받침을 장착하였다. 구리모재 받침을 장착한 열처리로의 개략도를 Figure. 3.21에 나타내었다.

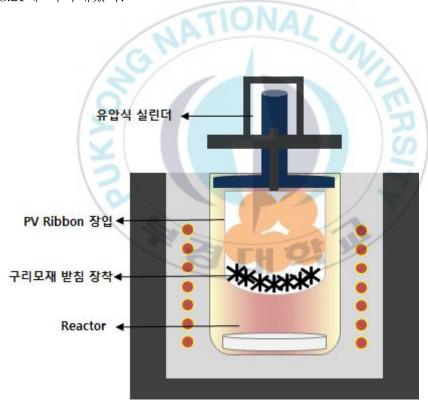


Figure. 3.21 Schematic of heat treatment furnace after mounting copper wire support equipment.

Figure. 3.22는 구리 리본 전국으로부터 구리모재와 코팅층의 분리 시 구리 리본 받침을 장착하고 진동조건을 달리 설정하였을 때 열처리 후 결과를 나타내고 있다. 진동조건은 열처리 90분 유지 후 용융코팅층이 구리 리본 하단부에 모였을 때 5분 동안 60회/min의 지속적인 진동을 주었을 때와 열처리 90분 동안 지속적인 진동을 주었을 때로 구분하여 실험을 진행하였다. 진동을 5분 유지하였을 때는 구리 리본에서 녹아내린 코팅층이 구리 리본 받침 아래에서 응집된 것을 확인할 수 있다. 하지만 일부 구리모재에 잔존하는 용융 코팅층이 확인되며, 구리모재의 순도는 93.43%로 측정되어 진동의 효과가 미비하다는 것을 확인하였다. 진동을 90분 동안 유지하였을 경우 구리 리본이 강한 압력을 받아 구리 리본 받침을 통과하여 용융 코팅층과 다시 압착되었다. 이에 따라 구리모재와 코팅층 분리가 어려웠으며, 구리모재의 구리 순도는 91.53%로 측정되었다.

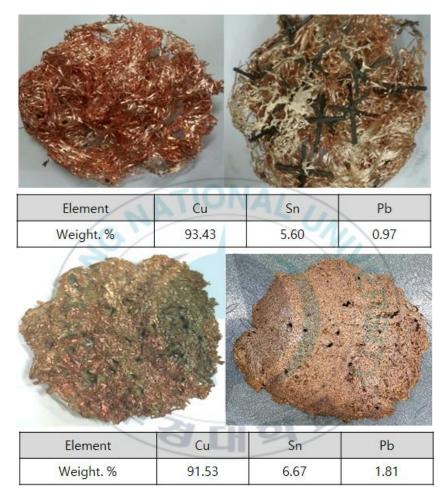


Figure. 3.22 The upper and lower ends of the recovered copper wire after the vibration condition after mounting the copper wire support equipment, (A) Vibration holding for 5minutes, (B) Vibration holding for 90minutes.

Figure. 3.23은 구리 리본 받침을 위와 같이 장착하고 비연속적인 진동조건을 설정하였을 때 열처리 후 결과를 나타내고 있다. 진동조건은 열처리 60분 유지 후 용융된 코팅층이 구리모재 하단에 응집되었을 때 30분에 걸쳐 5분마다 10회의 강한 진동 주었을 때와 90분 동안 5분마다 10회의 강한 진동을 주었을 때로 구분하여 실험을 진행하였다. 진동을 30분 유지하였을 때는 구리 리본에서 녹아내린 코팅층과 구리모재가 분리되는 거동을 나타냈으며, 그에 따라 구리모재의 구리 순도는 95.65%로 측정되었다. 진동을 90분 동안 유지하였을 경우 구리 리본이 강한 압력을 받아 일부 구리모재가 전단 되면서 용융된 코팅층과 응집되었지만, 대부분의 용융 코팅층이 분리되어 구리모재의 구리 순도가 96.27%로 측정되었다.

따라서 구리 리본 전극으로부터 구리모재와 코팅층의 효율적인 분리를 위해서는 구리모재와 코팅층이 분리될 수 있는 하나의 층이 필요함을 확인하였고, 비연속적인 진동이 효과적임을 확인하였다. 앞선 실험과정에 따라 태양광 폐기물로부터 회수된 구리 리본 전극의 유가금속 회수를 위한 실험을 90분의 열처리 유지시간 동안 매 5분 동안 10회의 강한 진동의 조건이가장 좋은 조건으로 확인되었다. 이 조건에 따라 열처리 후 95% 이상의순도를 가지는 구리 와이어와 청동, 납을 회수하였다. 구리 와이어는 Cu 96.27%, Sn 2.94%, Pb 0.79%로 측정되었으며, 청동은 Cu 82.5%, Sn 17.2%, Pb 3.91%로 측정되었다. 또한, 상부 컨덴서에서 Pb가 회수되었으며 99.7%의 순도로 측정되었다.



Figure. 3.23 The upper and lower ends of the recovered copper wire after the vibration condition after non-continuous vibration after mounting the copper wire support equipment, (A) Vibration holding for 5minutes, (B) Vibration holding for 90minutes.

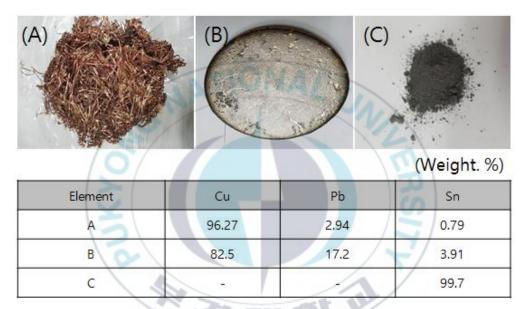


Figure. 3.24 The chemical composition of the recovered valuable metal in the heat treatment process with vibration conditions, (A) copper wire, (B) bronze, (C) deposited lead.

Ⅳ.결 론

태양광 발전시설의 발전과 더불어 기대수명에 따라 발생하는 태양광 폐기물의 재활용 연구 필요성이 인식되었다. 본 연구는 태양광 폐 모듈로부터 회수된 구리 리본 전극으로부터 유가금속을 회수하여 국내에서 유효자원으로 순환하는 것을 최종 목적으로 하였다. 태양광 폐 모듈의 해체 시단체분리공정을 거쳐 회수된 구리 리본 전극의 물성 및 구조를 파악하였고, 건식 공정을 이용하여 전처리, 환원, 용융, 기화를 통해 구리, 납, 주석의 유가금속을 회수하였다. 또한, Pilot Test를 통해 재활용 설비의 기반이되는 공정의 최적 조건을 도출하여 유가금속을 회수하기 위한 연구를 수행하였다.

구리 리본 전극은 태양광 발전용 모듈에서 각 셀을 연결하며 생산되는 전기를 효율적으로 집적할 수 있는 고순도 케이블 역할을 수행한다. 구리리본 전극은 내부의 고순도 구리선에 주석과 납의 합금이 균일하게 코팅되어있는 구조이다. 주성분은 구리, 주석, 납으로 각각 87.75%, 5.24%, 6.15% 함유되어 있다.

태양광 폐 모듈로부터 구리 리본 전극을 회수하기 위해서는 태양광 폐전지의 해체과정 중 열분해가 선행되며, 열분해 공정 중 구리 리본 전극은 표면이 산화되어 회수된다. 열처리 조건에 따른 구리 리본 전극의 산화 거동을 확인하였으며, 열분해 조건에서 코팅층인 Pb, Sn과 일부 Cu가 함께

산화되었고, 이 과정 중 Cu, Pb, Sn의 합금화가 발생하였다.

표면이 산화된 구리 리본 전극으로부터 유가금속을 회수하기 위해 열역학 데이터를 기반으로 하여 환원공정을 설계하였다. CH₄ 가스 분위기에서 700℃, 800℃, 900℃의 온도조건에서 열처리를 수행하였으며, 상기 온도조건에서 구리와 납, 주석의 용융점 차이에 의해 구리모재로부터 납과 주석의 코팅층이 용융되어 분리 및 회수되었다. 코팅층의 유동성에 따라 구리모재로부터 코팅층이 효율적으로 분리되기 위해서 800℃ 이상의 고온이 요구되었다. 열처리 온도 800℃에서 1시간 동안 환원 및 용융에 의해 구리리본으로부터 코팅층을 분리하였을 때 구리모재의 구리 순도는 97.116%로 측정되었다. 본 실험 공정 동안 Cu와 Sn으로부터 Pb가 분리되며 기화 되는 것을 확인하였다. 따라서 본 실험에 사용된 reactor 상단부에 컨덴서를 설치하였고, 기화 된 납을 증착시켜 회수하였다. 회수된 납은 99% 이상의 순도로 확인되었다.

구리 리본 전국의 대량 처리를 위해 연속식 열처리로를 개발하였다. 또한, 구리 리본으로부터 용융된 코팅층 제거를 용이하게 하기 위해 진동설비를 장착하였다. 1 batch 5kg의 장입이 가능하며, 연속 열처리를 통해 1일 최대 40kg의 폐구리 리본 전국 처리가 가능하였다. 과한 진동 효과에의해 구리 리본모재와 코팅층이 압착되어 오히려 구리의 순도가 저하되었다. 구리 모재와 코팅층의 압착을 방지하기 위해 구리모재 받침을 장착하였으며, 진동조건을 설정하였다. 비연속적인 진동조건을 통해 90분 동안 5분 동안 10회의 진동 조건을 설정하였으며, 열처리 후 95% 이상의 순도를가지는 구리 와이어와 청동, 납을 회수하였다.

V . 참 고 문 헌

- [1] Gene Uhc Kim(2013), 한국 기업의 중국 신재생에너지 산업 진출 방안 -풍력, 태양광발전을 중심으로-, A Study on Promoting Korean Business in Chinese Wind Power and Solar Photovoltaics Industry, 동북아경제연구 25권1호
- [2] 김동춘, 신용호, 조남철(2010), "지구환경과 에너지 이용기술", 도서출판 명원
- [3] 양성진(2015), 태양광 시대의 여명이 밝아오고 있다, LG경제연구원
- [4] Max, M., Wolfgang, B., Martin, S., Andreas, M., Armin, R.(2013), Recycling paths of thin-film chalcogenide photovoltaic waster-Current feasible processes, Renewable Energy, 55, 220–229
- [5] 2014년 신·재생에너지 보급 통계(2015), 한국에너지공단 신·재생에너지센터
- [6] Wang, T.Y., Lin, Y.C., Sivakumar, R., Rai, D.K., Lan, C.W.(2008), A novel approach for recycling of lerf loss silicon from cutting slurry waster for solar cell appli-cations, Journal of Crystal Growth, 310, pp. 3403–4306.
- [7] IEA-PVPS, PVPS.(2014), "Review of Failures of Photovoltaic Modules" Report IEA-PVPS T13-01
- [8] 한국태양에너지학회(2015), "태양에너지. 제13권 제1호"
- [9] IEA-PVPS, PVPS.(2015), "Trends 2015 in photovoltaic applications" Report IEA-PVPS T1-27
- [10] 국회의원 부좌현 정책자료집(2014), "태양광 리사이클링 시스템 정책

방향"

- [11] 한국태양에너지학회(2015), "태양에너지. 제13권 제1호"
- [12] Bruton, T.M.(1995), Production of high efficiency nomocrystalline silicon solar cell, Renewable Energy, 6, 299–302
- [13] Fthenakis, V.M.(2000), End-of-life management and recycling of PV modules, Energy Policy, 20, 1051-1058
- [14] A. Muller et al.(2006), Life cycle analysis of solar module recycling process, MRS Symp. Proc. 895.
- [15] ㈜기술과가치(2012), "폐태양광 모듈 재활용 기술의 타당성 검토"보고서
- [16] Lee. J. S, Jang. B. Y, Kim. J. S, Ahn. Y. S, Kang. G. H, Wang. J. P(2013), Recovery of copper from spent photovoltaic ribbon in solar module, Journal of Korean Inst. of resources recycling, Vol.22, No.5, 50–55
- [17] 이수홍(2006), 실리콘 태양전지, Polymer Science and Technology Vol. 17, No. 4, 400~406
- [18] 김제하, 주무정, 정용덕, 박래만, 성희경, 박막형(2008), 태양전지 기술 및 산업
- [19] (주) 셈워어 기술연구소(2012), "CETTool을 활용한! 태양광발전 이해 와 실습"도서출판
- [20] 이윤규(2014), 태양전지 폐 모듈로부터 고순도 실리콘회수 연구
- [21] Waste Electrical & Electronic Equipment (WEEE, 폐전기전자제품 처리지침), 유럽의 폐가전제품의 의무재활용에 관한 규제