

태양전지 전력을 이용한 316L강의 전해연마 폐액 중 중금속 성분의 회수

김기호*, 장정목

충북대학교 신소재공학과

Recovery of Heavy-Metallic Components from a Waste Electro-polishing Solution of 316L Steel by the Solar Cell Electricity

Kiho Kim*, Jungmok Jang

Department of New Materials Eng., Chungbuk National University, Cheungju 361-763, Korea

(Received January 28, 2009 ; revised February 12, 2009 ; accepted February 27, 2009)

Abstract

Recovery of heavy-metallic component from a waste solution of factory was undertaken by the solar cell electricity. The solution was obtained from an electrolytic etching process of 316L stainless steel. The electrolysis of the solution for recovery of heavy metallic components was made with platinum plated titanium mesh anode and copper plate cathode. Analysis for the solution and electro-winned materials were made by EDS, XRD and SEM. Iron, chromium, and sulfur components were recovered on the cathode from the solution. Result of EDS analysis for the electro-winned materials revealed that some metal oxide were contained in the recovered material. The recovered materials were expected to have metallic form only by the electrolysis, but metal compounds were contained because of weak solar cell power. Nickel and manganese component in the solution doesn't recovered by this electrolysis process, but they made a sludge with phosphoric acid in the solution.

Keywords: Recovery, Heavy-metallic component, Wasted solution, Solar cell electricity, 316L stainless steel, Electro-winned materials, Sludge

1. 서 론

요즈음 전 세계적으로 고유가, 환경문제 등의 이유로 신재생에너지에 대한 관심이 폭증하고 있는 상황이다. 특히 여러 신재생에너지원 중에도 태양광 발전에 대한 세계 각국의 관심이 날로 증대되면서 설치 용량도 기하급수적으로 증대되고 있다. 우리나라도 신재생에너지 분야가 국책 개발과제로 지정되고 태양광 발전에 대한 보조금 정책이 시행되고 있어 세계적 흐름에 따라 대용량 태양광 발전소 건설이 붐을 일으키고 있다. 그러나 태양광의 빛 조사량이 계절, 주변 온도, 지역, 시각 등에 따라 하

루에도 그 출력의 변화가 다양하게 변화하므로, 이 등¹⁾은 이 전력을 현재의 상용 시스템인 220 V 60 Hz로 변환시키는 변환기의 효율이 중요하고 하였다. 그러나 전력 변환장치에 따른 자체손실이 발생하게 되므로 직접 이용하는 시스템의 구상이 필요하게 된다. 한편, 태양전지의 효율을 향상시키려는 연구로서 Choi 등²⁾과 Zhang 등³⁾ 및 Kumara 등⁴⁾은 TiO₂ 나노 튜브를 기본으로 하는 염료 감응형 태양전지를 만들어 효율을 높였다고 하였으며, Lee 등⁵⁾은 나노 임프린트 리소그래피를 이용한 나노 볼 패턴을 만들어 태양광의 반사율을 줄이고 투과율을 높이려고 시도하였다. Luminosu⁶⁾는 주택 온도 유지에 태양열을 이용하는 시스템의 여러 가지 실험, 경제적 요인들에 대하여 연구하여 시스템효율이 약 30%

*Corresponding author. E-mail : kimkh@cbu.ac.kr

라고 발표하였다. 따라서 태양 에너지의 효율적 이용 방안은 태양전지의 출력을 향상시키는 일과 출력을 변환없이 직접 이용하는 시스템이 더 바람직하다고 할 수 있다.

Kim 등⁷⁾은 316L강의 전해연마 공정에서 다량의 중금속 성분 함유한 폐액이 발생할 수 있음을 나타내었다. 본 연구에서는 이러한 점에 착안하여 태양전지 출력을 직접 이용하는 시스템으로 공장 폐수를 전해하여 중금속 성분을 회수하는 장치를 고안하였다. 즉, 태양전지판은 시중에 유통되고 있는 상품을 이용하였고, 중금속 성분을 함유하는 공장 폐수는 반도체 제조 공장에서 배관재로 많이 사용하고 있는 316L강을 전해연마한 후 배출되는 용액을 사용하였다. 전해연마 용액은 최초에 황산과 인산의 1:1 혼합산으로 만들어진다. 전해연마에 사용된 후 발생하는 폐액은 강산성으로 이의 전해에 의해 중금속 성분을 음극 상에 전착시킬 때 사용하는 전극재료의 선택이 중요하다. 왜냐하면 태양전지의 전력이 날씨에 따라서 다양하게 변하므로 전력이 약하게 되면 전극 금속이 용해될 수 있기 때문이다. 전극재료의 선택과 전해 조건의 선정에 대하여 실험하였으며 전해액 및 전해에 의한 음극 전착물에 대한 분석도 이루어졌다. 이를 기본으로 하여 대규모 태양전지 전력을 이용한 대규모의 폐수 중 중금속 성분의 회수의 가능성을 보이고자 한다.

2. 실험

실험에 사용된 태양전지판의 최대 기전력은 21.5 V 이고, 유효(rated) 전압은 17.0 V 최대전류는 1.26 A, 유효전류는 1.18 A로서 최대 전력은 20 W로 되어 있는 30×40 cm 크기의 패널을 이용하였다. 발생하는 전압 값은 날씨와 계절, 주변 온도에 따라 다양하게 변화하였으며 최고 전압은 맑은 날은 21±2 V, 흐린 날은 15±2 V, 일몰 후에는 0.01 V로 나타났다. 이러한 전력을 이용하는 전해채취를 위한 장치는 불용성 전극의 선택과 저항 요소가 최소로 되도록 전극의 배치를 하여야 한다. 중금속 성분 함유 공장 폐수는 플라스틱 용기의 전해조에서 두 전극이 일정한 간격을 유지하도록 전극 금속판을 설치하였으며, 태양 전지판의 출력에 따른 전해 조건의 변화를 측정하였고, 음극판에 전착된 금속의 성분을

분석하였다. 내면을 전해 연마하는 316L강 파이프는 주로 반도체 제조 공장의 가스 배관에 사용되며 그 조성을 표 1에 나타내었다.

표 1에서와 같이 Fe, Cr, Ni, Mo이 주성분을 이루고 있으며, 전해 연마 공정에서 이들이 용해되어 나올 것으로 추정된다. 한편, 전해에 사용된 폐수 중에 함유된 중금속 성분과 전해 중에 생성된 슬러지의 분석을 위하여 ICP 분석하였다. 전해로 얻어진 전착물의 성상을 알아보기 위하여 EDS, XRD, SEM 분석을 하였다. 전해 채취 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다.

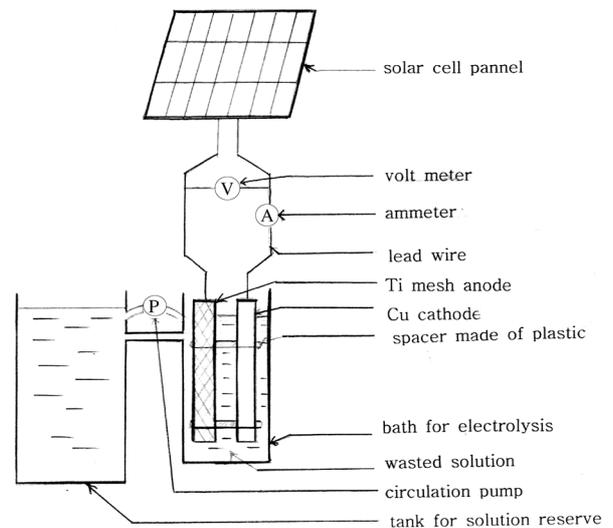


Fig. 1. Electro-winning system for metallic component from wasted solution by the solar cell.

3. 결과 및 고찰

폐산을 전해액으로 사용하는 경우 전극 재료의 선택은 중요하다. 왜냐하면 폐산은 강산성이기 때문에 전극 금속을 용해시킬 수 있기 때문이다. 참고적으로 태양전지의 기전력과 그 표면에서의 온도의 일일 중(2008년 10월 16일) 변화 상태를 그림 2에 나타내었다. 그림 2에서와 같이 최고 전압 17.8 V에서 최저 전압 0.01 V로 변화 폭이 큰 것을 알 수 있었으며, 온도는 최고 32.7°C로 대기 온도보다 약 2°C 높은 것을 알 수 있었다.

초기 실험에서 전해를 위한 전극 금속으로 316L 스테인리스강 판을 사용하여 보았으나 양극은 심하게 용해되었으며, 음극도 태양전지의 기전력이 약

Table 1. Composition of 316L stainless steel

| Element(wt%) | | | | | | | | |
|--------------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|---------|
| C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Mo | Fe |
| 0.019 | 0.57 | 0.69 | 0.025 | 0.003 | 12.24 | 17.69 | 2.20 | balance |

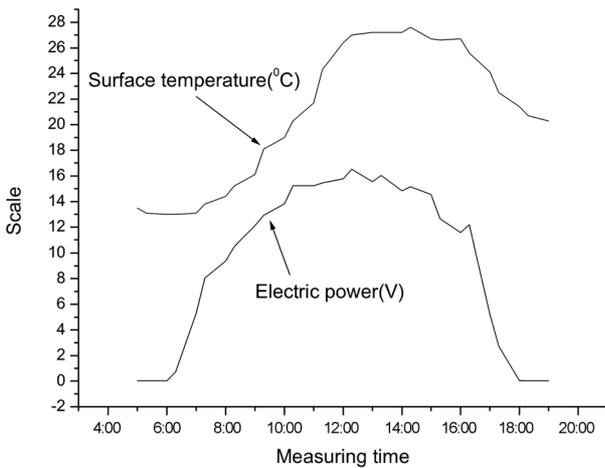


Fig. 2. Change of the solar cell power and surface temperature during a day.

해지면 용해되는 현상이 일어났다. 한편, 동판을 음극 전극으로 사용할 때도 태양전지의 기전력이 약해지면 부동태가 되는 문제점이 나타났다. 즉 일몰에 의하여 태양전지의 기전력이 약해져서 0.01 V 이하가 되어 전류가 흐르지 않게 되면 전극에 부착되어 있던 금속의 화학적 용해가 일어나고 주변의 pH가 높아지면 금속염으로 전극에 석출하게 되어 부동태가 되는 것으로 판단된다. 부동태가 되면 전류는 흐르지 않고 청록색의 피막이 부착되어 있는 상태를 관찰할 수 있었다. 따라서 전극으로는 전해액과 반응하지 않는 불용성 양극 및 음극을 사용하여 중금속 이온을 회수 제거할 수 있으며, 그렇지 않으면 일몰 후에는 전극을 전해액으로부터 꺼내어 놓아야 한다. 따라서 양극재료는 백금 도금된 티타늄 망 전극을, 음극재료는 순 동판을 사용하였고, 일몰 후에는 전해액으로부터 꺼내어 놓았다. 이때 전류밀도는 5 A/dm² 이하가 되도록 전극의 크기를 조정하였다.

사용된 폐액의 25°C에서 전도도는 $\lambda = 50.5(10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S})$ 로서 온도 상승에 따라 전도도가 증가하는 2종 도체이므로 온도가 높아질수록 전도도는 좋아진다. 전극간 거리는 전해 채취에서 중요한 변수이며, 가까울수록 저항이 적어지므로 유리하다. 특히 태양 전지판에서 발생하는 전력이 크지 않으므로 이것을 전해조에 적용하여도 실제 조 전압이 높지

않고, 전류도 미약하므로 전극간 거리가 커지면 저항으로 인하여 전류가 흐르지 않게 되었다. 따라서 가능한 전극간 거리를 짧게(0.5 cm 정도) 유지하도록 하였다. 이때 전극 모서리 부분에서 금속의 전착에 따라 단락이 일어날 염려가 있으므로 주의를 요하며, 이를 위한 해결 방안으로 본 연구에서는 두 전극 사이에 일정한 간격을 유지하고, 두 전극 간 접촉을 방지하기 위한 플라스틱으로 된 스페이서(spacer)를 설치하였다.

전해액의 온도는 전류가 미약한 일몰시간에는 실내 온도와 동일하였으나, 전류가 많이 흐르는 정오 전후에는 실내 온도 30°C 보다 5°C 정도 높았으며, 이것은 전해액의 고유저항에 의한 발열작용 때문이라고 생각된다. 전해질 용액의 온도가 높아질수록 저항이 작아지므로 중금속 회수에는 유리하게 된다. 그러나 65°C 이상이 되면 수분 증발이 심해지고 금속염 농도가 높아져 슬러지가 생성되므로 전류농도가 1 A/l 이하가 되도록 전해조의 크기를 조절해야 한다.

유도결합플라즈마 분광분석(ICP)법으로 중금속 성분 회수에 사용된 전해연마 폐액의 조성을 분석하였다. 폐액을 전해한 후 조성변화를 알아보기 위하여 70시간 전해 후에도 분석한 결과를 표 2에 나타내었다. 표 2에서와 같이 폐액의 전해에 의하여 Fe, Cr, Mo, Mn 성분이 전착되어 감소되는 것을 알 수 있었으며, Ni는 약간 증가되는 결과를 나타내었으나 오차에 의한 것으로 생각되며 전착되기 보다는 주로 슬러지로 들어가는 것을 알 수 있었다. 한편, 전해가 진행됨에 따라서 용액에는 슬러지가 생성되었으며, 슬러지 생성 원인은 전해로 인하여 물분해가 일어나고 인산과 황산의 농축과 중금속 성분들이 염을 형성하여 침전되기 때문이라 생각된다. 생성되는 슬러지를 재 용해시켜 분석한 결과 Ni 성분이 주이고, Mn도 슬러지로 침전되어 있는 것을 알 수 있었다.

전해 채취된 금속 성분을 분석하기 위하여 EDS 및 XRD 분석과 SEM 촬영을 하였고, 표 3 및 그림 3은 전착물의 EDS 성분분석 결과이다.

전해 폐액 중에 함유된 Fe, Ni, Cr, Mo, Mn 등 주요 성분 금속들의 표준 전극전위는 수소의 표준

Table 2. Concentration of heavy metallic components in the solution and sludge analyzed by the inductively coupled plasma spectrometer (unit: ppm)

| | Fe | Ni | Cr | Mo | Mn |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| Waste solution | 281 | 7.85 | 72.8 | 15.4 | 0.72 |
| Solution after electro-winning | 264 | 8.45 | 67.5 | 14.8 | 0.67 |
| Sludge | 97.3 | 1080 | 27.5 | 4.67 | 5.85 |

Table 3. EDS analysis of electrowinned material

| Element | Line | Weight% | Cnts/s | Atomic% |
|---------|------|---------|--------|---------|
| O | Ka | 37.47 | 13.47 | 63.92 |
| Si | Ka | 1.71 | 1.68 | 1.66 |
| S | Ka | 12.30 | 14.44 | 10.47 |
| K | Ka | 1.00 | 1.06 | 0.70 |
| Cr | Ka | 1.07 | 0.79 | 0.56 |
| Fe | Ka | 46.45 | 22.81 | 22.70 |
| Total | | | | 100.00 |

전극전위보다 비(卑)한 전위를 갖고 있다. 따라서 음극 표면에서의 반응은 수소의 발생이 우선적이지만 여러 가지 과전압(활성화과전압, 농도과전압, 저항과전압, 수소과전압 등)의 요인에 의하여 금속 성분들의 전착이 이루어질 수 있다. 표준 전극전위와 농도를 감안한 전극전위 E는 다음과 같이 표시된다.

$$E = E^{\circ} + RT/nF \cdot \ln a - \eta$$

여기서, E는 표준 전극전위, R은 기체상수, T는 온도, F는 Faraday 상수, a는 양이온의 활동도, η 는 과전압으로 전류가 흐르지 않을 때는 영이다. 따라서 활동도 즉 용액 중 해당 금속 이온의 농도가 낮아질수록, 과전압이 클수록 전극전위는 비(卑)한 쪽으로 기울어지고 전착은 어렵게 되며 주위에 있는 다른 양 이온이 환원 전착될 수 있다. 단지, 여기서는 표준 전극전위와 각 이온들의 활동도는 측정이 가능한 값이지만, 앞에서 제시했던 여러 가지 과전압의 크기는 전극의 재질, 표면상태, 착이온 형성 여부 등에 따라서 변하므로 그 값을 정확하게 측정하는 것은 곤란한 것으로 되어 있다.

표 3에서 알 수 있듯이 전착물의 주성분은 Fe, Cr, S, O이었으며 산소가 검출된 것으로 미루어 보

아서 취급 중 산화되었거나 화합물 상태의 금속 성분이 전착되어 있으며, 유황 성분도 전해액으로부터 혼입되는 것으로 판단된다. 그러나 Ni성분은 전착되지 않았다. Ni의 표준 단극전위는 -0.25 V이고 Fe과 Cr은 각각 -0.44 V, -0.56 V로서 단극전위가 높음에도 불구하고 전착되지 않은 것은 인산 이온과 착이온을 구성하여 석출 전위가 높아지기 때문인 것으로 생각된다. 즉 착이온 형성으로 분극이 커지기 때문인 것으로 판단되며, 이러한 착이온은 용해도가 적으므로 착염으로서 침전을 형성하게 되었다.

전해 폐액 중의 금속 성분의 농도는 전해를 진행함에 따라 음극에 전착되므로 점차 감소하였다. 용액의 pH는 전해 전 4.5에서 24시간 동안 전해가 진행됨에 따라 4.2로 낮아졌으며, 이것은 금속 성분과 염을 이루었던 산기(酸基)가 양극 표면에서 산으로 재생되기 때문이다. 따라서 계속적인 전해과정에 의하여 용액의 pH는 낮아져서 원래의 pH값인 4.0으로 돌아가 산으로 재활용될 수 있을 것으로 생각된다.

전착된 물질과 침전 생성물의 분석을 위하여 XRD 시험을 하였으며 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 알 수 있듯이 전착물의 XRD 분석에서는 Fe, Cr, S 등의 피크를 관찰할 수 있었으며, 침전물의 분석에서는 $Ni_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$, $Ni_2P_2O_7$, $(NiHPO_4)_2 \cdot xH_2O$, $Ni_3(PO_4)_2$ 등의 니켈인산염과, $Mn(PO_3)_2 \cdot xH_2O$, $Mn(PO_3)_3$, $MnPO_4 \cdot xH_2O$ 등의 망간인산염의 피크가 나타났다. 즉 Ni과 Mn은 전해 과정 중에 인산이온과 반응하여 인산염으로 침전되는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 용액과 전착물 및 침전물에 대한 ICP 및 EDS 분석 결과와도 상응하였다.

한편, 전해에 의하여 음극에 부착된 물질의 성상

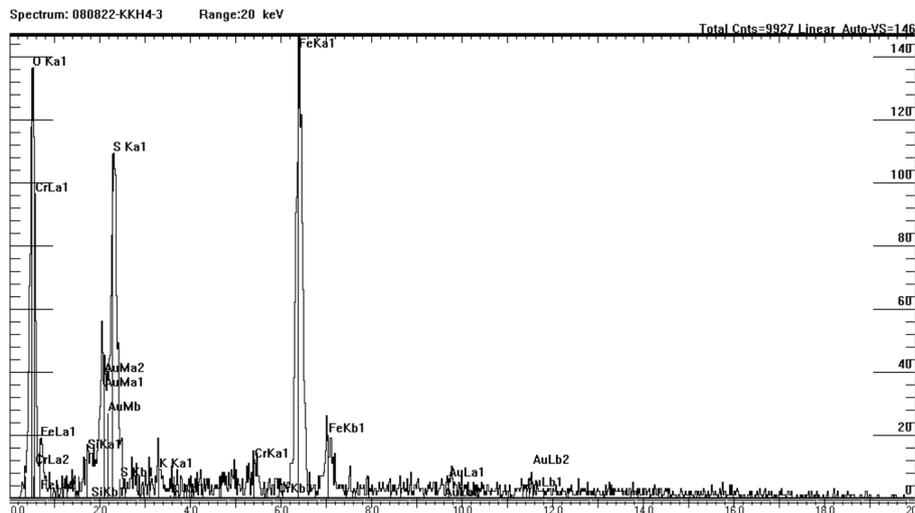


Fig. 3. An example of EDS analysis for electro-winned material.

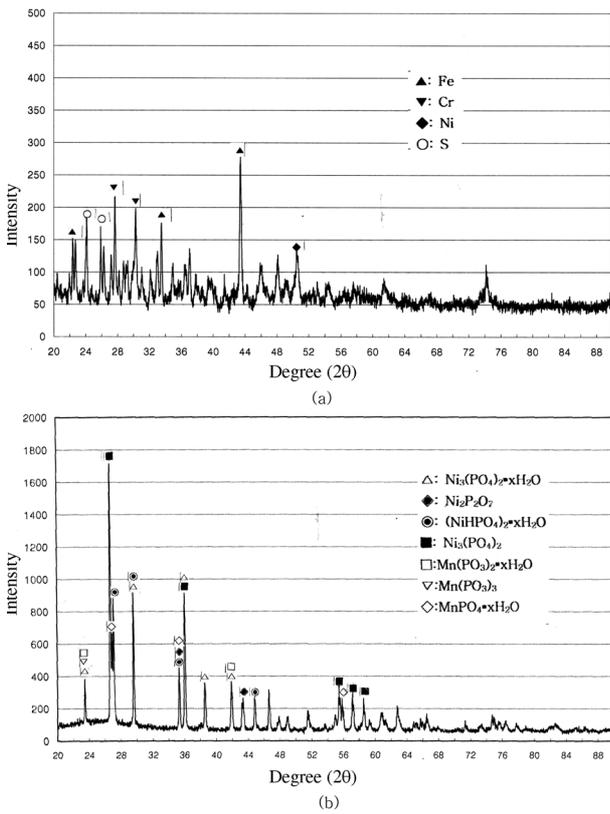


Fig. 4. XRD results for electro-deposited material (a), and precipitated material (b).

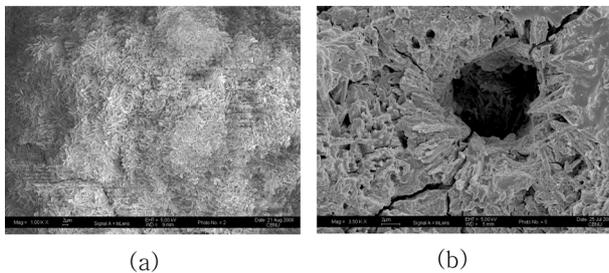


Fig. 5. Photograph of electro-winned material.

을 조사하기 위한 SEM사진을 촬영한 결과를 그림 5에 나타내었다. 1000배로 관찰(a)된 음극에 전착된 물질은 약 5 μm 크기의 침상 입자들이 부착되어 있는 덩어리 조직이었으며, 부분 부분에 수소 발생으로 인한 미세 공이 있는 조직이었다. 약 5 μm 크기의 미세공을 3500배의 배율로 관찰(b)하여 본 결과 전착 물질은 침상 조직을 이루고 있는 것을 알 수 있었다. 전착 물질의 형상은 전해 조건에 따라서 결정되는 것으로, 인가전압이 커지는데 따라서 귀전위를 갖는 1차적인 양이온 전착이 진행되고 한계전류밀도 이상에서 순차적인 귀전위의 2차적인 양이온 전착이 일어나며, 이때 금속 전착 반응에 대하여는 과도한 전류가 흐르는 것과 마찬가지로 환경이 주어지는 것이다. 따라서 이때 전착되는 금속은

에너지를 발산하기 쉬운 형태인 침상이나 수지상 조직을 이루는 것으로 추정된다. 사진에서 관찰할 수 있는 크랙은 냉각 수축에 의한 것으로 추정된다.

3. 결 론

태양전지 전력을 이용하여 316L강의 전해연마 후 발생하는 폐수에서 중금속 성분을 회수하는 장치의 개발과 회수에 따른 전해 조건들과 전착물의 성상에 대한 연구를 하였다. 전해연마에는 황산과 인산의 1:1 혼합산이 사용되므로 이로부터 중금속 성분의 전해 회수장치의 양극으로는 백금 도금 티타늄 망 전극을, 음극 재료는 순수 동판 이상의 귀한 전위를 갖는 전극을 사용하는 것이 바람직하였다. 전착 회수된 물질의 주성분은 Fe, Cr 성분 및 S, O와 결합된 금속염이었으며, Ni은 전착되지 않고 인산과 결합하여 용해도가 적은 착염을 형성하여 슬러지로 침전되었다. 이것은 태양전지의 기전력이 약한 시각에 음극 부근에서 양이온이 화합물을 형성하기 때문인 것으로 판단되었다. 전해가 진행됨에 따라서 용액 중의 금속 성분 농도는 감소되었으며 용액의 pH는 낮아졌다. 전착물의 성상은 침상결정으로 수소 발생에 의한 다공성 침상 조직으로 되어 있었다.

후 기

본 연구(결과물)는 2008년도 충북대학교 연구비 지원 및 교육인적자원부의 한국산업기술재단 출연금으로 수행한 지방기업 주문형 인력양성사업의 연구결과입니다.

참고문헌

1. 이준신, 김경해, '태양전지공학', 그린, 서울 (2007).
2. D. J. Yang, H. Park, S. J. Cho, H. G. Kim, and W. Y. Choi, J. Phy. and Chem. of Solids, 69 (2008) 1272.
3. L. Zhang, Y. Shi, S. Peng, J. Liang, Z. Tao, and J. Chen, J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 197 (2008) 260.
4. G. Kumara, S. Kaneko, M. Okuya, B. Onwona-Agyman, A. Konno, and K. Tennakone, Solar Energy Materials & Solar Cells, 90 (2006) 1220.
5. S. H. Hong, B. J. Bae, S. U. Kwak, and H. Lee, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 41(6) (2008) 331.
6. I. V. Luminosu, Thermal Science, 7(1) (2003) 47.
7. K. H. Kim and B. Y. Cho, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 41(1) (2008) 38.