

염화법에 의한 희유금속 재활용연구

남철우, 최영운
한국지질자원연구원

Recycling of Rare Metals by Chloride Process

Chul-Woo Nam, Young-Yoon Choi
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

1. 서론

산업이 고도화함에 따라 희유금속에 대한 수요나 중요성이 날로 증가되고 있으나 이들은 대부분 수입에 의존하고 있을 뿐만 아니라 지각에 매우 적은 양만이 부존되어 있어 가격이 상승하고 있는 추세이다. 따라서 일본, 미국 등에서는 Ga, Ta 수요의 20% 정도를 스크랩이나 사용 후의 폐기물 재활용으로부터 얻고 있다.¹⁻³⁾

염화법은 염소 가스나 염화물 등 유독 가스를 사용하기 때문에 안전상 많은 어려움이 있는 반면 습식처리 공정보다 일반적으로 반응 속도가 빨라 난용성 금속처리에 유리하며, 폐기물의 발생량이 적고 폐회로로 운전되기 때문에 환경오염이 적다.⁴⁻⁵⁾

본 연구에서는 반도체 공정에서 발생하는 조갈륨 및 GaAs scrap을 열분해하여 얻은 조 갈륨을 GaCl₂ 용융염 중에서 전해 정련하여 6N 고순도 갈륨 제조하는 실험을 수행하였다.

2. 시료 및 실험 방법

시료로 사용한 조갈륨은 GaAs를 열분해하여 얻은 것으로 순도는 4N 정도의 순도를 가졌으며 그 화학 성분은 Table 1과 같다

Table 1. Chemical analysis of the crude gallium

Impurities : 13870 ppb (Purity:99.996%)	Al:10.4ppm, P:2ppm, B:520, In:230, As:141, Ca:90
	Cu:90, Fe:65, K:50, Si:46, Sb:41, Hg:37, Mg:35,
	S:31, Sc:17, Ti:17, Cr:13, Be:12, Sn:9

실험 장치는 크게 GaCl₂를 제조하는 장치와 용융염 전해 정련 및 GaCl₂ 증류 정제 장치로 구성되어 있다. Fig. 1은 Ga 및 GaAs를 염화반응시켜 GaCl₂를 제조하는 장치의 개략도를 나타낸 것이다. 그림에서 나타낸 바와 같이 GaCl₂ 제조 실험에서, 반응기로는 3구 2ℓ 용량의 Quartz 플라스크를 사용하였으며, 온도조절을 위한 가열 맨틀(heating mantle), 반응열에 의해 증발된 염화물의 응축포집을 위하여 상부에 냉각기를 설치하였다. 배 가스는 NaOH로 세정하여 염소 및 미량의 금속 염화물을 제거한 후 밖으로 배출하였다.

Fig. 2는 GaCl₂ 분별증류 정제 및 Ga 전해정련 장치를 개략적으로 나타낸 것이다. GaCl₂는 수분 흡수성이 크고 전해 정련된 고 순도 갈륨의 오염을 막기 위하여 분별증류 및 용융염 전해 장치 전체를 고정정 분위기에서 작업할 수 있도록 제작한 glove box내에 설치하였다. 전해조로는 안쪽 재질이 테플론이고 바닥에 2중 나선형으로 만들어 조 갈륨 및 정제 갈륨을 분리하였으며 조 갈륨을 +극 그리고 정제 갈륨을 -극으로 하여 전해 정련하였다.

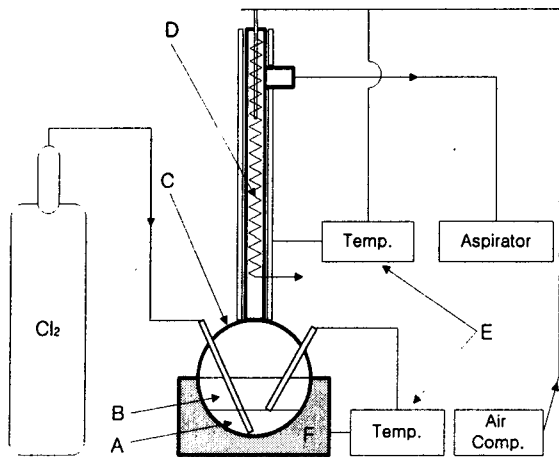


Fig. 1. Schematic Diagram of Chlorination Apparatus

A: Ga B: GaCl₂ C: Quartz flask
 D: Condenser, E: Thermo-controller
 F: Heating Mantle

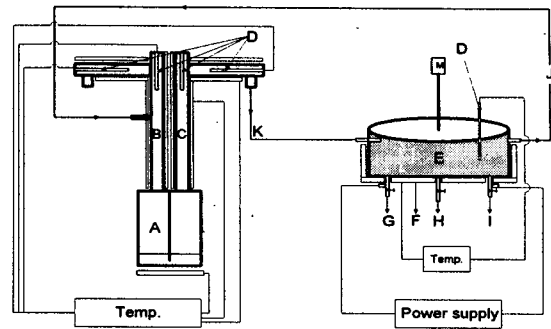


Fig. 2. Distillation and Refining Apparatus

A: Quartz flask, B: Low Temp. Distillation Column, C: High Temp. Distillation Column, D: Thermocouple E: Electrolyte, F: Heating Mantle, G: Refined Ga H: Impure gallium I: Crude gallium J: Impure GaCl₂ K: Purified GaCl₂

분별 증류장치는 Fig. 2와 같이 GaCl₂를 가열 증발시키는 증발 장치와 기화된 GaCl₂ 기체를 증류 정제하는 두개의 응축탑으로 이루어져 있다. 증류장치의 증류 column으로는 직경 4 cm이고, 높이가 1 m인 석영관을 사용하였고 증진 물질로는 직경과 길이가 각각 8 mm인 원통형 석영을 사용하였으며 reboiler 및 냉각기 역시 석영으로 제조하였다. reboiler는 GaCl₂의 비점보다 약간 높은 온도로 가열하여 GaCl₂보다 비점이 높은 염화물의 기화를 방지하고 GaCl₂를 기화시켜 응축탑으로 보낸다. 두개의 응축탑 중 고온 증류탑은 535℃ 보다 약간 높은 온도를 유지하여 증발 장치에서 발생한 GaCl₂ 기체를 상부의 콘덴서에서 응축시켜 전해조로 보내고 GaCl₂ 보다 높은 비점을 갖는 염화물을 포집하여 증발조에 농축시킨다. 다른 하나의 저온 증류 column은 저 비점 염화물을 증발시키는 하부관, GaCl₂의 비점보다 낮은 온도로 냉각시켜 GaCl₂는 응축시켜 증발 장치로 되돌려 보내는 상부관, 그리고 GaCl₂ 보다 비점이 낮은 불순물을 다음 단으로 이송시켜 응축 포집하는 응축관으로 이루어져 있다. 전해조로부터 들어오는 GaCl₂ 보다 비점이 낮은 불순물은 저온 증류관 상부에서 응축시켜 제거 된다. GaCl₂는 증발장치에서 재 증발시킨 후 고온 증류관에서 정제되어 전해조로 들어가고 고 비점 염화물은 증발 장치에 농축되게 된다. 전해 장치는 내경 300mm의 원형 테프론 용기를 사용하여 외부 가열에 의해 일정한 전해 온도를 유지할 수 있도록 하였다. 조 갈륨이 들어있는 양극과 정제 갈륨이 들어있는 음극을 교대로 배열한 나선형 구조를 도입하여 전해 표면적을 넓히고, 전극간의 거리를 짧게 함으로써 전해질의 비전도도가 증가하도록 하였다. 조 갈륨과 정제 갈륨이 역방향으로 흐르도록 하여 전해 시 정제 효과의 극대화를 이루도록 하였다.

전해 반응 동안 전해액인 GaCl₂ 용융염에는 Ga 보다 전해 전위가 낮은 불순물이 농축되고 이 전해액은 계속해서 GaCl₂ 증류탑으로 보내져서 정제되어 다시 전해조로 돌아오게 된다. 또한 전해 전위가 Ga 보다 귀한 불순물은 조갈륨 중에 농축되게 되는데 이 갈륨은 양극 끝단에서 배출시켜 진공 열분해 및 여과 과정을 거쳐 재 장입된다.

전해에 사용한 전원 공급 장치는 정 전압 및 정 전류 조업이 가능한 DC 6V, 30A 용량의 정류기를 제작하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

가. GaCl₂ 제조

Ga의 용융염 전해에서 전해질로 사용되는 GaCl₂는 일반적으로 갈륨에 염소 가스를 주입하여 제조하거나 GaAs, GaP, GGG 등 Ga를 함유하는 화합물의 스크랩에 염소 가스를 통과시켜 혼합 염화물을 제조한 후 분별 증류를 통해 정제한다. 본 실험에서는 GaAs 스크랩을 진공 열분해하여 제조한 조 갈륨을 원료로 GaCl₂를 제조하였다. 먼저 2ℓ 용량의 석영 플라스크에 갈륨 3kg을 넣고 100℃로 유지시킨 다음 염소가스를 2-4ℓ/min 속도로 불어넣어 주었다. 반응은 발열반응으로 격렬하게 진행되었으며 반응 개시 후에는 GaCl₂ 생성 반응이 발열반응이어서 별도의 가온이 필요치 않음을 알 수 있었다. 용융 Ga 내부에 Cl₂ 가스가 주입되는 동안 Cl₂ 가스는 용융 Ga 내부에서 완전히 반응하였으며 과잉의 가스가 공급되어 Cl₂ 가스가 용융 Ga 밖으로 나올 경우 Ga 상부에 있는 GaCl₂와 반응하여 GaCl₃를 형성하였다. Ga 및 Ga에 함유된 불순물과 Cl₂의 반응은 다음과 같이 표현된다.

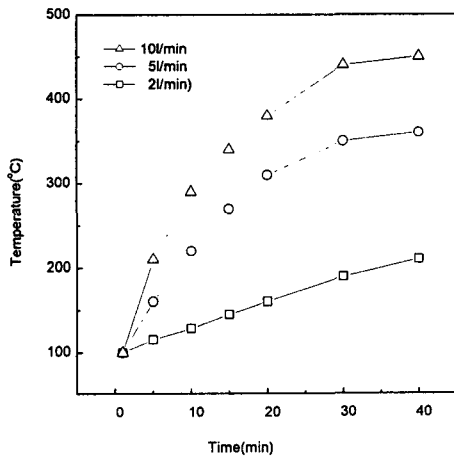
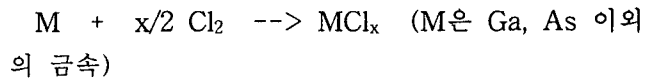
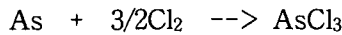
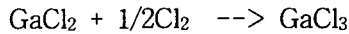


Fig. 3 The effect of Cl₂ flow rate on the reaction temperature



GaCl₃는 GaCl₂보다 용융점이 낮아 전해 반응시 전해조의 온도 유지가 용이하나 전기 전도도가 낮아 전해 공정의 효율이 감소하므로 생성을 억제해야 한다. GaCl₃의 생성을 억제하기 위해서는 GaCl₂ 제조 시 Cl₂ 가스의 유량을 적절히 조절하여 Cl₂ 가스가 용융 Ga 밖으로 나오지 않도록 하여야 한다. Fig. 3에서와 같이 GaCl₂의 제조반응 동안 염소가스의 유량이 2ℓ/min, 5ℓ/min, 10ℓ/min, 일 때 반응초기에 100℃에서 시간이 40분 후에는 210℃, 360℃, 450℃까지 상승함을 알 수 있었다

나. 갈륨의 용융염 전해

Fig. 2에 나타난 증류장치 및 전해 장치를 Glove Box 안에 설치하고 전해 반응 전에 Glove Box 내부의 산소 및 오염 물질을 제거하기 위하여 2회에 걸쳐 진공펌프로 3x10⁻¹ mmHg 까지 유지시킨 후 Ar gas를 주입하였다. 전해조 음극 측에 고 순도(6N) 갈륨을 장입하고, 양극 측에 진공 열분해 후 여과한 조 갈륨을 장입하였다.

증류장치의 저온부를 300℃로 유지하면서 GaCl₂를 주입하면 용융염 중에 존재하는 AsCl₃, GaCl₃ 등은 휘발하여 제거되고 GaCl₂ 및 고 비점 염화물은 reboiler로 들어가게 된다. reboiler를 GaCl₂의 비점인 535℃ 이상으로 가열하고 증류 컬럼을 540℃로 보온하면 휘발된 GaCl₂는 증류 칼럼을 지나 응축기에서 응축되어 전해조로 유입된다.

전해조는 GaCl₂의 융점인 164℃ 이상으로 가열하여 GaCl₂가 용융상태에서 전해 작업을 수행하였다.

1) 옥전압 변화에 따른 전류밀도의 영향

일정온도에서 전해시 양극과 음극사이에 가해지는 전압의 변화에 따른 전류밀도의 영향을 알아보기 위해 전해조 온도를 164℃, 174℃, 183℃ 및 197℃로 조절하고 전압을 5mv에서 110mv까지

변화시키면서 전류밀도 값의 변화를 측정하였다

전해조 온도가 164℃ 일 때 옥전압이 5mv, 50mv, 100mv 로 증가할 때 단위면적당 전류밀도는 각각, 0.35 2.80 7.01(mA/cm²) 이었다. 또한 전해조 온도가 183℃, 197℃ 일 경우에는 단위면적당 전류밀도는 각각 0.42 3.35 8.37 및 0.48 3.86 9.66(mA/cm²) 이었다. 각 전해조 온도에서 옥전압이 상승함에 따라 전류밀도가 일정비율로 증가하는 것을 알 수 있었다. 온도가 증가함에 따라 기울기가 증가하는 것은 용융염의 온도가 증가함에 따라 양극사이의 이온의 전도도가 커져서 전압강하가 작아지기 때문이며 그 온도 의존성은 Arrhenius 식 $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$ 로 표시된다. 그러므로 Ga의 용융염 전해에 대한 활성화 에너지 E_k 는 옥전압에 따른 전류밀도의 변화율을 K 라 할 때 $\ln K$ 와 $1/T(K)$ 의 Arrhenius plot로부터 구할 수 있다. 그림은 양극과 음극 사이에 가해지는 전압의 변화에 따른 전류밀도의 영향을 최소사승법을 사용하여 구한 반응 속도상수 K 값의 $\ln K$ 와 $1/T(K)$ 의 Arrhenius plot 이며 직선의 기울기로부터 구한 겉보기 활성화 에너지는 164℃ ~ 197℃ 의 온도 범위에서 16.6 KJ/mole 이었다. 일반적으로 용융염의 활성화 에너지는 40~80 KJ 로서 액상 확산의 활성화 에너지와 비슷하나 GaCl₂ 의 경우 용융온도가 164℃로 낮아 활성화 에너지가 작은 것으로 사료된다.

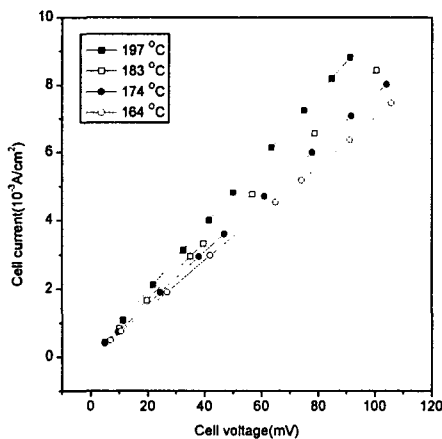


Fig. 4 The effect of sell voltage on the current density

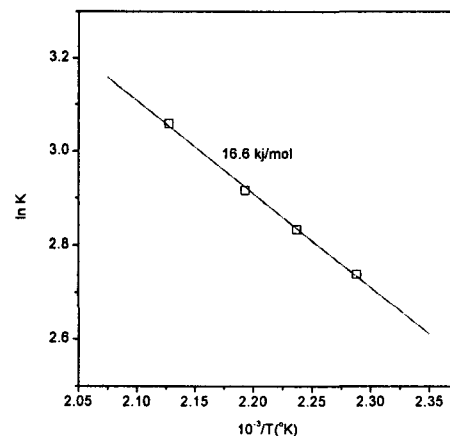


Fig. 5 Arrhenius plot of the current density of the electro-refining cell (164℃-197℃)

2) 옥전압 변화에 따른 불순물 거동

옥전압의 변화에 따른 불순물의 거동을 알아보기 위해 전해조 온도를 197℃에서 예 고순도 및 조 갈륨이 끊어지지 않고 평면을 이루도록 장입하였다. GaCl₂ 용융염을 양극과 음극을 구분한 격막 15mm 까지 채우고 옥전압이 100mv, 300mv, 3v 일 때 각각 168시간, 120시간, 48시간 동안 전해정련 후 시료를 채취하여 TXRF 및 GD-Mass를 사용하여 분석하였다.

시료 채취는 반응 종료 후 glove box 내부를 Ar 가스를 주입한 후 진공으로 유지하고 다시 Ar 가스를 주입하여 무 산소 분위기로 유지한 상태에서 음극 쪽 밸브를 열어 준비한 PE 주머니에 담아 냉동 보관하였다. 옥전압을 100mv, 300mv, 3v 로 변화시키면서 전해하여 얻은 갈륨을 GD-mass 및 TXRF 로 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 옥전압이 100mv 및 300mv 일 때 전해된 갈륨의 순도의 거의 변화가 없었다. 예비실험결과에서도 옥전압이 600mv 정도의 낮은 범위에서는 갈륨 중에 들어있는 불순물량은 큰 차이를 나타내지 않았으나 옥전압을 3v 정도로 높게 정련작업을 할 경우 갈륨의 순도가 5N 이하로 떨어짐을 알 수 있었다.

Table 2. Chemical analysis of electrorefined gallium.

No.	Element	Cell Voltage				High purity gallium
		Crude gallium	100mv	300mv	3v	
1	Al	10400	24	32	124	50
2	P	2000	15	60	100	30
3	K	50	22	32	28	100
4	B	520	26	22	48	5
5	Mg	35	27	25	29	30
6	Si	46	34	37	40	40
7	S	31	30	28	42	50
8	Ca	90	42	40	78	50
9	Sc	17	4	9	21	15
10	Ti	17	5	12	18	20
11	V	1	3	3	3	20
12	Cr	13	12	10	14	20
13	Mn	2	2	3	2	20
14	Fe	65	32	45	62	30
15	Co	1	3	4	4	20
16	Ni	4	7	6	8	20
17	Cu	90	60	72	84	25
18	Zn	7	8	12	8	30
19	As	141	6	8	46	30
20	In	230	106	120	226	20
21	Sn	9	10	12	10	60
22	Sb	41	10	10	24	50
23	Hg	37	12	18	18	50
24	Tl	7	4	8	7	50
25	Pb	2	9	4	12	70
26	Be	12	6	10	10	5
Total impurity		13868ppb	519ppb	642	1066	910 ppb
Purity(%)		99.9986	99.9999	99.9999	99.9998	99.9999

제 5장 결 론

염화반응에 의한 조 갈륨을 GaCl₂ 용융염을 전해질로 한 용융염 전해 연구를 수행한 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. GaCl₂ 용융염을 전해질로 한 갈륨 전해에서 갈륨 석출에 대한 겉보기 활성화 에너지는 164℃ ~ 197℃ 의 온도 범위에서 16.6 KJ/mole 이었다
2. 전해온도 197℃일때 옥전압 100mv~300mv, 전류밀도 1.5A/cm² 에서 6N 이상의 고 순도 갈륨을 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. Deborah A. Kramer, Gallium and Gallium Arsenide: Supply, Technology, and Uses, IC9208 of BUREAU OF MINES, 1988
2. 浜田 善久, ガリウムの再資源化について、資源 1巻 8号 pp10-17, 1989
3. Nobuoaki Sato, Toshihido Takenaka, Yuezhou Wei and Michio Nanjo, タンタルコンデンサスクラップの鹽化處理, 選鑛製錬報告書 第1825号, 1990
4. Larry D. Cunningham, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries pp166-167, 2004
5. 久保 茂喜, JP 昭62-153120