

전해채취에 의한 Gallium의 정제기술

최영종 · 황수현 · 전덕일 · 한규성

(주)티에스엠, *한국세라믹기술원(KICET)

Method for Making High Purity Gallium by Electrowinning

Young-Jong Choi, Su-Hyun Hwang, Deok-II Jeon and Kyu-Sung Han

TSM Co. Ltd., Chilgok-gun, Gyeongsangbuk-do, Korea

*KICET, Icheon, Gyeonggi-do, Korea

요 약

갈륨은 주로 산화물 반도체용 타겟이나 LED 칩을 만드는 중요한 소재로 사용하고 있는데 아직까지 폐기물로부터 재자원화에 의한 순환량이 매우 낮다. 이로 인해 갈륨을 함유하고 있는 대부분의 폐자원은 해외로 유출되고 원재료는 수입에 의존하고 있다. 따라서 희유금속인 갈륨을 함유하고 있는 저품위 갈륨으로부터 갈륨을 회수하여 고순도화하는 방법을 연구 하였다. 전처리 과정으로 스크랩을 미분쇄하여 산으로 침출하였다. 침출액내 인듐은 치환으로 석출시켜 분리한 후 알칼리를 사용하여 갈륨과 아연을 수산화물로 침전시켜 여과 분리하였다. 갈륨과 아연수산화물을 알칼리용액으로 침출시켜 전해액을 제조하였고 전해채취로 갈륨과 아연메탈을 회수하였다. 갈륨과 아연은 진공정제를 통하여 아연을 제거하고 고순도의 갈륨을 회수하였다.

주제어 : 갈륨, 스크랩, 전해채취, 진공정제

Abstract

Gallium is an important material and is used by industry of oxide semi-conductor and LED chip. However, the most of the gallium-containing waste resources became outflow abroad and the most of which is imported from oversea by following technical problem and low circulation rate. In this research, the recovery of high purity Gallium metal from Gallium scrap, which containing about 30% of Gallium, was investigated by using hydro-metallurgical process. As pretreatment, the Gallium scrap was pulverized and leached by strong acid such as hydro chloric acid. At the leached solution, Indium was separated as an Indium sponge by substitution reaction and then Gallium and Zinc hydroxide separated and filtrated using strong alkaline solution such as sodium hydroxide by precipitation method. Also, Gallium metal and Zinc metal was recovered by electrowinning method. To make an electrolytic solution, Gallium and Zinc hydroxide was leached by strong alkaline solution. Finally, High purity Gallium metal was recovered by vacuum refining process to remove the Zinc impurity.

Key words : Gallium, scrap, electrowinning, purification

· Received : March 12, 2014 · Revised : May 26, 2014 · Accepted : December 1, 2014

*Corresponding Author : Young-Jong Choi (E-mail : cyj2002002@gmail.com)

Research & Development center, TSM co., Ltd., 297-1, Gongdan-dong, Gumi-si, Gyeongsangbuk-do, 730-906 Korea

Tel : +82-54-461-9277 / Fax : +82-54-461-9279

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

평판디스플레이산업은 정보 통신 산업의 급격한 발전과 더불어 급속히 성장하고 있으며, 정부에서는 평판디스플레이산업의 중요성을 인식하여 차세대 성장동력산업으로 선정하였다. 특히 평판디스플레이를 대표하는 TFT-LCD산업은 우리나라 기업이 세계 1, 2위를 차지하고 있으며, 우리나라가 세계시장을 선도하고 있다. LCD는 노트북에서 시작하여, 모니터로, 또한 소형 모바일 기기, 그리고 대표적인 디지털 가전제품인 디지털 TV로 그 영역을 넓혀가고 있다. 특히 디지털 TV로의 응용범위의 확대는 향후 LCD 산업의 성장을 견인할 것으로 예상하고 있다. LCD TV 등으로의 시장 확대를 위하여 LCD 패널업체 및 정부는 유리 기판 크기 경쟁, 디스플레이 클러스터의 형성 등 경쟁업체 및 경쟁국가와의 시장 선점을 위하여 적극적이고 과감한 사업 투자를 진행하고 있다. 또한 LCD TV 등에 적합한 신 제조 기술을 개발하기 위하여 매진하고 있다. LCD의 경우는 구동방식에 따라 PM (Passive Matrix) LCD 및 AM (Active Matrix) LCD로 크게 나눌 수 있으며, AMLCD는 픽셀 구동소자에 따라 TFD (Thin Film Diode)-LCD 및 TFT (Thin Film Transistor)-LCD로 나눌 수 있다. TFT-LCD는 다시 활성층에 따라 비정질 Si TFT LCD, CdSe TFT-LCD, 다결정 Si TFT-LCD 등으로 나눌 수 있으며, 다결정 Si TFT-LCD는 공정온도에 따라 LTPS (Low Temperature Poly-Si) TFT-LCD 및 HTPS (High Temperature Poly-Si) TFT-LCD로 나눌 수 있다. PMLCD, TFD-LCD는 소형의 응용분야에 사용되며, LTPS TFT-LCD는 소형 및 중형, HTPS는 프로젝션용의 초소형 응용분야에 주로 사용된다. 비정질 Si TFT-LCD는 노트북, 모니터, 휴대폰, 디지털 TV 등 소형에서 대형에 이르기까지 광범위한 응용분야에 사용된다.

TFT-LCD는 초박막 액정 표시장치(Thin Film Transistor - Liquid Crystal Display)의 약자로 두 장의 유리 기판 사이에 고체와 액체의 중간상인 액정물질을 주입하고 전기적 신호에 따라 액정 분자의 배열이 변화하는 광학적 이방성을 이용하여, 광원으로부터 나와 액정을 통과하는 빛의 양을 조절함으로써 영상 정보를 표시하는 디스플레이 제품이다. TFT-LCD, 유기EL에 사용되는 반도체 소자의 종류는 2~3가지로 분류되고 있다. a-si, p-si, CdSe 등이다. 주로 a-si이 사용되고 있으나, 최근 고속구동, 대면적화, 고세정화 등으로 새로운 산화물 반도체가 검토되었다. 즉, a-si는 낮은 구동

속도(약 0.5 cm/v-sec)로 인해 p-si(약 50~100 cm/v-sec)를 검토하였다. 이는 반도체막 형성 시에 a-si에 레이저 빛을 조사함으로써 poly-si로 변화시킨 것으로 완전히 정렬된 원자구조를 갖고 있어서 전하이동도(전류흐름)가 a-si에 비해 약 100배정도 빠른 장점을 갖고 있다. 그러나, 고세정화가 어렵고 공정비용이 높아 새로운 반도체의 도입이 요구되어 왔다.

최근 산화물 active layer를 가지는 TFT들에 대한 관심이 커지면서 많은 연구가 이루어 지고 있다. 주로 투명전극(TCO: Transparent conducting oxide)용으로 이용되어 오던 것으로 그중 ZnO나 IGZO (In-Ga-Zn-O의 화합물)가 가장 널리 연구되고 있다. 이 밖에도 ZnSnO, SnO, IZO등 많은 화합물이 실제로 TFT 특성을 보이고 있다. 산화물 TFT는 산화물이 가지는 화학결합의 특성상 상대적으로 큰 밴드갭(> 3 eV)을 가지기 때문에 가시광선 영역에서 투명한 특성을 보이고 있다. 이런 특성으로 투명 박막트랜지스터(TFT)라고 명칭한다. 현재 저온 증착이 가능하며 비정질형태의 IGZO가 개발되면서 본격적으로 연구되고 있다.

하지만, 산화물 반도체 타겟의 핵심소재중의 하나인 인듐의 재활용 기술은 이미 확립되어 있어 산업에 활용되고 있으나 갈륨의 회수기술은 아직까지 국내에서 확립되어 있지 않은 실정이다.

국내에서는 갈륨이 주로 산화물 반도체용 타겟이나 LED 칩을 만드는 중요한 소재로 사용하고 있는데 이에 대한 보급이 최근에 시작되었기 때문에 아직까지 폐기물로부터의 재자원화에 의한 순환량이 매우 낮으며 이에 관한 연구가 거의 진행되어 있지 않은 상황이다.

이로 인해 갈륨을 함유하고 있는 대부분의 폐자원은 해외로 유출되고 원재료는 수입에 의존하고 있다.

따라서 본 연구는 희유금속인 갈륨을 함유하고 있는 폐 스크랩으로부터 인듐과 아연을 분리하여 갈륨을 회수하는 방법을 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료

본 연구에서 사용한 갈륨을 함유한 스크랩은 국내 업체로부터 구매한 것으로 회색의 스크랩 상태이며 이에 대한 성장과 조성을 Fig. 1과 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법

본 연구에서는 산화물인 갈륨 스크랩으로부터 인듐과



Fig. 1. Gallium scrap.



Fig. 3. Experiment setup for electrowinning.

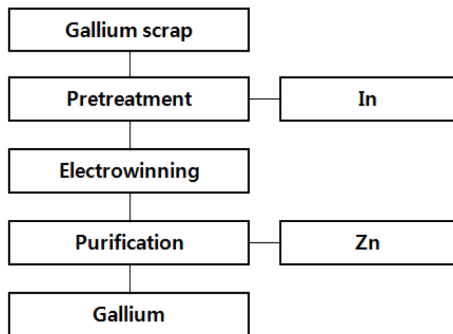


Fig. 2. The process for recovery of Gallium scrap.

Table 1. Chemical composition result of Gallium scrap

Ele.	wt.%
In	35
Ga	22
Zn	23

갈륨을 회수하기 위해 Fig. 2와 같은 공정으로 실험을 실시하였다.

전처리 과정으로 스크랩을 Roll-mill과 Pin-mill을 사용하여 순차적으로 미분쇄하여 35%염산(HCl)으로 스크랩과 염산을 무게비(wt/wt%) 1:3~1:3.5 비율로 침출하였다. 교반속도는 120 rpm, 교반시간 48 hr, 반응온도는 65 ± 5°C로 유지하여 완전 침출 반응을 유도하였다. 후에 침출되지 않은 침출잔사는 GF/C 여과지를 사용하여 제거하였다. 용해된 갈륨 스크랩 액으로부터 인듐을 치환시켜 인듐만을 선택적으로 분리한 후 알칼리를 사용하여 갈륨과 아연을 수산화물로 침전시켜 여과 분리하였다. 갈륨과 아연수산화물은 100 ± 5°C에서 24시간 이상 건조하였다.

본 연구에서는 전처리하여 완전 건조시킨 갈륨과 아연수산화물을 알칼리용액으로 침출시켜 전해액을 제조하였고 전해채취로 갈륨과 아연메탈을 회수하였다. 전해채취공정은 수용액상태의 전해액으로부터 금속전극에 전기를 인가하여 목적 금속을 회수하며 갈륨의 전해채취는 알칼리성 용액에서 진행하였다. 수산화물의 형태로 회수한 갈륨과 아연수산화물을 가성소다 용액에 용해시켜 전해액으로 사용하였다. 전해 채취에 사용된 전극은 SUS재질을 사용하였으며, 일정한 전류를 인가하기 위하여 정류기를 사용하였다. 전극의 규격은 6 cm × 12 cm로 하였고 극간거리를 3 cm로 유지하였다. 전극의 가장자리는 부식과 전류집중에 의한 과잉전착을 방지하기 위해 내산테이프를 부착하였다(Fig. 3). 갈륨과 아연은 진공정제를 통하여 아연을 제거하고 고순도의 갈륨을 회수하였다. 시험 후 ICP-OES (Perkinelmer, optima 7200)를 이용하여 순도분석을 하였다.

3. 시험결과 및 고찰

3.1. 전해채취를 이용한 갈륨 회수

전류 강도에 따른 전해채취 효율을 알아보기 위해 갈륨농도 5 g/l, NaOH농도 200 g/l로 혼합하여 제조한 전해액에서 전류밀도를 200A/m²와 500 A/m²로 인가하여 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

전류밀도를 200 A/m²와 500 A/m²로 인가한 두 실험 모두 초기의 전해액내 갈륨의 농도는 약 5,400 ppm이었으며 반응종료 시점에서의 전해액내 갈륨의 농도는 10 ppm이하로 대부분 회수됨으로 회수율이 약 99.8% 이상 나타났다.

전류밀도를 200 A/m²로 인가한 경우는 종료까지 소요된 시간은 약 36시간으로 나타났으며, 500 A/m²로

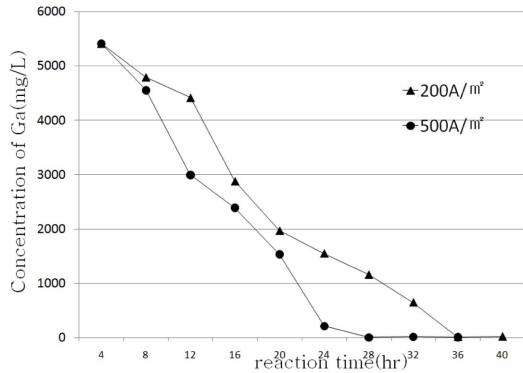


Fig. 4. The effect of electrowinning.

Table 2. The result of electrowinning experiment

Time(hr)	Weight(g)	Element content (mg/L)			Recovery Ratio(%)
		Zn	Cu	Al	
0	2,980	112	34	5	-
5	440	44	6	< 1	14.7
10	833	31	< 1	2	42.7
15	855	15	< 1	1	71.4
20	715	< 1	< 1	< 1	95.4

인가한 경우는 반응 종료까지 약 20시간 소요되었다. 전류밀도를 200 A/m²로 인가한 경우보다 전류밀도를 500 A/m²로 인가한 경우 갈륨을 석출시키는데 소요되는 시간을 55% 줄일 수 있었다.

Table 2는 시간에 따른 갈륨의 누적회수를 효과와 불순물의 관계를 나타낸 것으로 5M 가성소다 수용액에 갈륨 약 3,000g을 투입하여 전해액을 제조하였으며 전류밀도 500 A/m²에서 전해채취 효과를 확인하였다. 실험은 전류밀도 500 A/m²를 인가하여 5시간마다 전해채취 되어진 갈륨메탈을 회수하였으며, 회수된 갈륨메탈 내의 불순물(아연, 구리, 알루미늄)의 농도를 분석하였다.

전기를 인가하고 5시간 경과 후 약15%의 갈륨 회수율을 나타냈으며, 갈륨메탈 내 아연 44 ppm, 구리 6 ppm이 함께 검출되었다. 10시간 경과 후 갈륨 누적 회수율은 약 43%이며, 이때 아연 31 ppm이 함유되어 있었다. 15시간 경과 후 갈륨 누적 회수율은 약 71%를 나타내었으며 아연이 15 ppm 함유되었다. 전기를 인가하고 20시간 경과후 투입 갈륨의 약 95% 이상이 회수되었다. 분석 결과에서 전류밀도 500 A/m²에서 반응 초기에 갈륨과 아연이 함께 석출되는 것을 알 수 있었다.



Fig. 5. Experiment setup for purification.

Table 3. The effect of purification of Gallium

Element	Before the reaction	After the reaction
Al	2.5	1.9
Ni	12.7	9.1
Cu	12.0	10.1
Cd	56.9	0.1
Mn	5.6	0.6
Cr	2.1	1.4
Zn	4929.0	0.8
Mg	0.5	0.2
Mo	13.1	12.2
Fe	20.1	17.2
Ca	1.7	0.6
Na	5.7	4.8
Sn	6.6	6.5
Purity of Gallium	99.5%	> 99.99%

3.2. 진공정제에 의한 Ga 고순도화

갈륨 메탈에 함유되어 있는 아연을 저압조건에서 진공정제를 통하여 제거하여 갈륨의 순도를 높였다. 진공정제 시 진공도는 10⁻² torr, 온도는 850°C로 운전하였다. 온도가 800°C 이하에서는 아연의 제거가 완전하지 않으며 900°C 이상에서는 갈륨의 손실이 생기므로 850°C로 실험하였다.

Fig. 5는 진공정제 장치의 모습이며, Table 3는 진공정제공정을 통하여 순도가 향상된 갈륨메탈의 순도를 나타낸 것이다. 진공정제 전 갈륨메탈의 순도는 약 99.5%이며 아연이 약 5,000 ppm 존재하였다. 갈륨메탈

에 존재하는 아연은 진공정제로 제거되었으며, 진공정제 후 아연이 대부분 제거되면서 갈륨의 순도가 99.99% 이상으로 향상되는 것을 확인하였다. 또한 진공정제 전 갈륨메탈 내에 카드뮴이 57 ppm 함유되어 있었으며, 진공정제 후 0.1 ppm으로 진공정제에 의한 카드뮴의 제거도 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 IGZO scrap으로부터 전처리 공정으로 인듐을 분리하고 전해채취를 통하여 갈륨을 회수하였다. 회수된 갈륨은 진공정제를 통하여 순도를 향상시키는 기술을 개발하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

갈륨의 회수를 위해 전해채취한 결과, 전류밀도를 200 A/m² 인가한 경우보다 500 A/m²로 인가한 경우 갈륨이 석출되는 시간을 약 55%정도 줄일 수 있었고 갈륨의 회수율은 전류밀도 200 A/m²와 500 A/m²일 때 약 99.8%이상으로 동일한 것으로 나타났다.

전류밀도 500 A/m²를 인가하여 시간에 따른 갈륨의 누적회수율을 확인한 결과, 갈륨 약 3,000 g을 투입하여 20시간 동안 5시간마다 석출된 갈륨의 회수율은 15%, 43%, 71%, 95%로 나타났으며, 반응 초기(10시간)에 아연이 함께 석출 되는 것을 알 수 있었다.

진공정제에 의한 갈륨 고순도화 결과, 진공정제 전 갈륨메탈의 순도는 약 99.5%이며 진공정제를 통하여 99.99%로 순도를 향상 시켰고 아연은 99.9%이상 제거하였다. 또한, 카드뮴의 경우 진공으로 제거 가능성을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 글로벌전문기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

References

- Greenwood, N. N., Earnshaw, A., 1984: *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, New York, pp. 245-247.
- Ulrich, S. S., Peter, M. H., 2002: *Indium* Springer, Heidelberg, pp. 167-169.
- Alfantazi, A. M., Moskalyk, R. R., 2003: *Minerals Engineering*, p. 16, p. 687.
- Guillen, C., Herrero, J., 2006: *Thin Solid Films*, p. 510, p. 260.
- Yang, C. H., Lee, S. C., Chen, S. C., Lin, T. C., 2006: *Materials Science and Engineering B*, p. 129, p. 154.
- Hu, Y., Dia, X., Wang, C., Wang, T., 2004: *Vacuum*, p. 75, p. 183.
- Maslii, A. I., Belobaba, A. G., Vais, A. A., 1999: *Russian Journal of Applied Chemistry*, p. 72, p. 1165.
- Barakat, M. A., 1998: *Hydrometallurgy*, p. 49, p. 63.
- Park, J. C., 2008: *Bull. Korean Chem. Soc.*, p. 29, p. 255.
- Park, J. C., 2009: *Bull. Korean Chem. Soc.*, p. 30, p. 3141.
- Byrappa, K., Adschiri, T., 2007: *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, p. 53, p. 117.
- Chu, X., 2004: *Materials Science and Engineering B*, p. 106, p. 305.
- Pourbaix, M., 1963: *Atlas D'Equilibres Lectrochimiques*; Paris.

최 영 종

- 대구한의대학교 환경공학과 공학석사
- 현재 (주)티에스엠 부설연구소 연구원

황 수 현

- 유타대학교 금속공학과 공학석사
- 현재 (주)티에스엠 부설연구소 연구원

전 덕 일

- 한양대학교 무기재료공학 공학석사
- 현재 (주)티에스엠 부설연구소 소장

한 규 성

- 한국과학기술원 신소재공학 공학박사
- 현재 한국세라믹기술원 선임연구원