

폐 디스플레이 재활용을 위한 인듐 회수기술

엄성현[†] · 조성수 · 이수영

고등기술연구원 신소재공정센터
(2015년 7월 9일 접수)

Recovery of Indium for the Recycling of End-of-life Flat Panel Display Devices

Sunghyun Uhm[†], Sungsu Cho, and Sooyoung Lee

Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering, Gyeonggido Yongin 449-863, Korea
(Received July 9, 2015)

초 록

인듐은 디스플레이 산업의 발전과 더불어 그 수요가 급격하게 증가하고 있으며 산업적 중요도도 높아 보조 공급원으로 부터의 회수기술 개발이 점점 관심을 얻고 있다. 폐 디스플레이 재활용을 위한 인듐 회수기술은 크게 해체분리, 선별농축 그리고 정제 공정으로 구성되어 있으며 목표하는 소재의 최종 순도에 따라 추가적으로 고도화 공정이 도입된다. 본 논문에서는 인듐 회수를 위해 적용되고 있는 기술에 대해서 소개하며 연구동향과 향후 전망 등에 고찰하였다.

Abstract

Recovery of indium from secondary sources have been attracting over years not only because of increasing demand together with development of flat panel display industry but also industrial criticality of indium. Applied technology to recover indium for recycling of end-of-life FPD devices can be broadly divided into three major steps, disassembly or dismantling, enrichment or upgrading, and refining or purification. In addition, advanced technology such as zone-refining can be employed for ultra-high purity products. In this mini-review, we present currently applied technologies for recovery of indium and the outlook for total recycling of FDP devices.

Keywords: indium, recycling, end-of-life flat panel display, hydrometallurgy, solvent extraction

1. 서 론

인듐(In)은 아연(Zn), 동(Cu), 철(Fe), 주석(Sn), 니켈(Ni) 및 납(Pb)의 황화합물/황염광물을 제련하는 과정 중 발생하는 잔류물(Residue), Fume, Dust, Slag 및 Slag 처리 찌꺼기(Dross)를 처리하는 과정에서 갈륨(Ga), 은(Ag) 및 금(Au)과 함께 부산물의 형태로 생산된다[1]. 인듐은 전자 재료의 접합 특성 향상에 적합한 성질을 가지고 있어서 유리, 크리스탈, 세라믹의 표면을 접합하는 데 사용되며, 산화물은 산화주석이 함께 첨가됨에 따라(ITO, Indium Tin Oxide) 비교적 낮은 전기저항을 갖는 안정한 산화물이다. 이 ITO는 액정이나 플라즈마 등 평판 디스플레이(FPD, Flat Panel Display)의 투명 전도막에 주로 이용되고 있다. 또한, 반도체 소자(InP), 전지 재료 및 베어링 등에도 이용되고 있다.

최근 인듐은 디스플레이 산업의 발전과 더불어 그 수요가 급격하게 증가하고 있으며, 평판 디스플레이를 채택하는 전자기기의 폭발적인 수요 증가로 인한 ITO 타겟의 수요급증으로 가격이 급등하고 있다. 현재 ITO 타겟 소비(절대량)는 LCD를 비롯한 전 세계 평판 디스플레이

Device의 대부분을 생산하고 있는 한국, 일본 및 중국에서 주로 이루어지고 있으며, 특히 우리나라는 2010년 전 세계 LCD TV 생산량의 50% 이상을 점유하였다. 이에 따라 ITO 타겟의 생산, 소비 그리고 재자원화 부문에서의 모든 활동이 이들 3개국을 중심으로 이뤄지고 있다.

인듐의 회소성과 인듐을 포함한 전자기기의 폭발적 증가로 인해 보조 공급원으로부터의 회수기술 개발이 점점 관심을 얻고 있다. Table 1에서 볼 수 있듯이 LCD 제품에 포함된 유가금속 중에 경제적인 중요성과 공급측면에서의 위험성을 고려할 때 귀금속 다음으로 산업적 중요도가 높다는 것을 알 수 있다[2].

인듐의 주요 보조 공급원은 폐 ITO 스퍼터링 타겟과 폐 FPD가 될 수 있다. ITO 스퍼터링 타겟은 타겟을 고정해 주는 지지체(backing plate)가 함께 증착되거나, 높은 열에 의해 뒤뜰림 현상이 나타날 수 있기 때문에 약 30% 정도만 사용하고 교환한다[3]. 따라서 공정에서 발생한 폐 ITO 타겟 재활용은 경제적, 산업적, 환경적 관점에서 매우 중요한 기술이다.

현재 디스플레이 전자제품과 관련하여 국내에서 발생하는 폐기물에 대한 체계적인 현황 통계파악 및 관리 유지가 거의 전무한 실정이지만 국내 생산량 및 수입량을 계산하였을 때 국내에서 사용되는 디스플레이 제품은 2005년 기준 340만대 정도(LCD 기준)로 추정되었다. 더불어 디스플레이 제품의 특성상 그 수명을 5~10년으로 가정했을 때 2010년 이후부터 연간 약 300~400만대의 폐 디스플레이 제품

[†] Corresponding Author: Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering, Gyeonggido Yongin 449-863, Korea
Tel: +82-31-330-7494 e-mail: electric@iae.re.kr

Table 1. Criticality of Minerals and Metals[2]

Material	Economic importance	Supply risk	Criticality
Al	8.7	0.4	3.5
Cu	5.7	0.4	2.3
In	6.7	1.9	12.7
Fe	8.2	0.3	2.5
Pd (PGM ^a)	6.7	3.6	24.1
SiO ₂	5.9	0.4	2.4
Ag	5.0	0.3	1.5

^a PGM include platinum, palladium, iridium, rhodium, ruthenium and osmium.

이 발생할 것으로 예상되었다. 또한 전 세계적으로 LCD 제품을 비롯한 FPD 사용량은 지속적인 증가추세에 있기 때문에 국내외적으로 폐 FPD 제품 재활용 기술에 대한 개발이 지속적으로 수행되고 있다.

LCD 패널의 ITO 층은 150 nm 두께이며 90~95 wt%의 In₂O₃ 산화물로 구성되어 있다[4]. 따라서 ITO 두께가 균일하다고 가정하고 밀도 및 패널의 무게를 고려하여 계산하면 인듐 함량은 대략적으로 0.25 g/Kg glass (250 ppm)이 된다. 따라서 현재시점에서는 인듐의 낮은 함유량 때문에 폐 FPD 패널로부터 인듐을 재활용하는 기술은 경제성을 확보하기 힘들다.

전 세계적으로 LCD를 포함한 전기/전자제품들은 유럽의 WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) 규제에 대응하기 위하여 재활용 연구를 활발히 진행하고 있다. 특히 일본에서는 유가급속 회수뿐만 아니라 수은을 비롯한 유해성분의 안전분리, 경제성 제고 관점에서 토탈 리사이클링 기술을 개발하고자 한다. 도와홀딩스, 일본닛코급속, 일본사프, (주)전초엔지니어링 등이 대표기업으로써 폐 LCD 패널로부터 인듐을 회수/농축할 수 있는 기술을 주도적으로 개발하고 있다. 국내에서는 환경부 ‘폐급속/유용자원재활용기술개발 사업단’을 중심으로 디스플레이 제품의 재활용 연구개발 지원을 지속적으로 확대하고 있으며, 급속자원 회수 및 사용량 저감, 대체기술개발 등의 주제로 디스플레이 분야 연구개발 과제를 지원 중이다.

본 논문에서는 폐 디스플레이에 포함되어 있는 유가급속 중 인듐 회수기술에 대한 연구동향과 향후 전망 등에 고찰해 보고자 한다.

2. 인듐 재활용 기술

일반적으로 전기/전자제품의 재활용은 세 가지 주요공정으로 나뉘어질 수 있다[5]. 해체분리(dismantling 혹은 disassembly), 선별농축(enrichment 혹은 upgrading), 그리고 정제(refining 혹은 purification) 공정으로 구성되며, 각 주요공정에는 다양한 요소기술이 적용된다. 해체분리에서는 전기/전자제품 재활용 공정에서 가장 핵심적인 공정으로써 유가성분 혹은 유해성분을 목적에 맞게 처리하기 위하여 분리하는 것에 초점을 맞추며 선택적 해체분리가 가능한 기계적 공정이 주로 활용된다[6]. 선별농축은 정제 공정을 위한 물질을 원하는 함량까지 농축하기 위하여 기계적 공정과 야금 공정을 함께 혼용하여 구성된다. 마지막으로 정제 공정에서는 선별농축된 재활용 물질을 원재료로 사용할 수 있는 수준으로 고순도화 처리하기 위하여 주로 화학적 혹은 야금 공정을 활용한다.

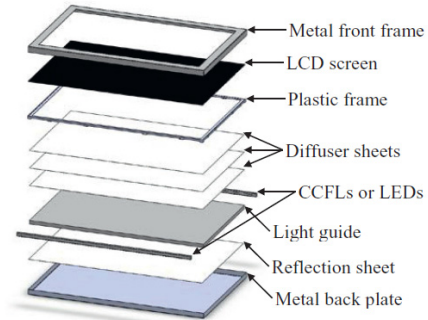


Figure 1. Exploded view of the structural design of an LCD module[7].



Figure 2. The changes of ITO glass appearance through thermal-shocked treatment at the temperature 230 °C such as the bugling and delamination of surface polarizing film[8].

2.1. 해체분리

LCD 제품을 비롯한 FDP 제품은 실질적으로 노동집약적인 해체분리 공정이 불가피하지만 액정(liquid crystal)과 수은(mercury) 같은 유해물질을 포함하고 있기 때문에 자동화 공정에 대해서도 지속적인 관심이 이어져오고 있다. 현재 LCD 제품 재활용은 분류 및 분리 공정을 거쳐 기계적 파쇄(shredding) 공정으로 구성된 반자동화 시스템을 채택하고 있다[7]. 하지만 이 공정에서는 파쇄 공정상에서 파손된 냉음극관(CCFL, Cold Cathode Fluorescent Lamp)으로부터 유출된 수은을 모두 제거하는 것이 물리적으로 불가능하여 작업자들에게 건강상에 문제를 일으킬 우려가 있다.

Figure 1은 LCD 제품 내 모듈의 일반적인 구조를 보여준다. 그림에서 볼 수 있듯이 LCD 제품은 상당히 복잡한 구조를 이루며, 불균일한 물질과 부품들로 구성되어 있다. 또한 LCD 제품의 얇은 구조, 제조사마다 통일되지 않은 물질 혹은 부품들의 불규칙한 위치 또한 정립된 자동화 설비 개발을 어렵게 한다. 이와 함께 해체분리를 고려하지 않은 제조사마다의 독자적인 설계 기술로 인해 유가성분의 손실 없이 적절한 해체순서를 결정하는 것도 자동화 여부를 결정짓는 중요한 인자가 될 수 있다.

자동화된 해체분리 공정은 유해물질에 대한 안전성 확보뿐만 아니라 함유량이 높지 않지만 산업적 위험도가 높은 인듐을 경제성 있게 재활용하는데 중요한 요소가 된다. 이와 더불어 해체분리된 단위부품으로부터 인듐성분이 위치한 요소부품을 다시 분리하는 것이 중요하다. Figure 2는 LCD 패널로부터 필름(film)을 제거하고 인듐이 코팅되어 있는 글라스(glass) 부분만 선택적으로 회수하기 위한 열충격 방식의 분리공정을 보여준다[8]. 그림에서도 볼 수 있지만 단위부품까지 자동화된다고 해도 요소부품까지 자동화된 공정으로 분리하는 것은

Table 2. Metal Recovery Efficiencies of the Extraction Process with Different Aqueous Phase in the Stripping Stage[4]

Aqueous phase (extraction stage)	Organic phase	Aqueous phase (strip stage)	In	Al	Cu	Fe	Sn	Zn
1 M H ₂ SO ₄	0.1 M DEHPA kerosene	2 M H ₂ SO ₄	10 ± 4%	1.2 ± 1%	2.6 ± 2%	10 ± 2%	0.2 ± 0.1%	0.5 ± 0.1%
		2 M HNO ₃	1.0 ± 0.1%	1.3 ± 1%	4.4 ± 3%	1.0 ± 0.4%	0.8 ± 0.5%	0.7 ± 0.1%
		2 M HCl	86 ± 9%	2.2 ± 0.4%	10 ± 8%	8.4 ± 0.4%	0.7 ± 0.4%	1.3 ± 0.5%
		1 M HNO ₃	0.3 ± 0.1%	2.0 ± 1%	1.8 ± 0.2%	0.3 ± 0.2%	0.9 ± 0.5%	0.4 ± 0.3%
		1 M HCl	72 ± 22%	2.0 ± 1%	1.2 ± 1%	1.3 ± 1%	0.8 ± 0.5%	0.9 ± 0.4%
0.1 M H ₂ SO ₄	0.1 M DEHPA kerosene	2 M H ₂ SO ₄	21 ± 0.3%	18 ± 2%	0.9 ± 0.3%	24 ± 5%	< 0.1%	9.8 ± 1%
		2 M HNO ₃	2.8 ± 0.1%	19 ± 2%	0.7 ± 0.3%	3.7 ± 0.8%	0.9 ± 0.1%	9.1 ± 2%
		2 M HCl	99.5 ± 0.3%	19 ± 2%	2.8 ± 1.1%	25 ± 5%	3.0 ± 0.2%	8.9 ± 2%
		1 M H ₂ SO ₄	2.4 ± 0.1%	20 ± 2%	2.5 ± 0.9%	4.6 ± 1%	1.6 ± 0.1%	8.1 ± 2%
		1 M HNO ₃	0.5 ± 0.1%	15 ± 1%	0.3 ± 0.1%	< 0.1%	2.8 ± 0.2%	10 ± 3%
		1 M HCl	96 ± 2%	18 ± 2%	2.2 ± 0.8%	2.5 ± 0.5%	2.1 ± 0.2%	8.8 ± 2%

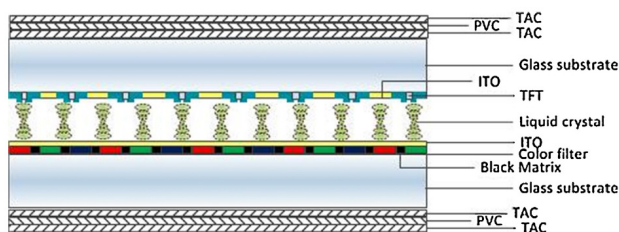


Figure 3. Structure of TFT-LCD panel[9].

또 다시 고도화된 기술을 요구하게 된다. 이것은 Figure 3에서 볼 수 있듯이 LCD 패널은 고분자 필름이 양면에 코팅된 샌드위치 구조로 구성되어 있는 복잡한 구조를 가지고 있기 때문이다[9]. ITO를 분리하기 위해서는 필름을 벗겨내고 글라스를 파쇄하여 선별농축 단계로 진행하거나 글라스를 양쪽으로 분리하여 ITO를 외부로 노출시킨 후 연마 공정 등을 통해 보다 ITO 함량이 높은 물질로 분리할 수 있는 공정을 도입하여야 한다. 하지만 이런 경우에 보다 많은 수작업 공정이 필요하기 때문에 전체적인 생산성이 떨어지는 문제점이 있다.

2.2. 선별농축

선별농축 공정은 일반적으로 기계적 공정과 야금공정으로 나눌 수 있다. 기계적 공정으로는 자력선별, 비중차선별, 와전류선별, 공기력선별, 입도선별, 정전기유도선별, 광학선별, 적외선선별 등이 활용된다. 야금공정은 크게 습식야금(hydrometallurgy), 건식야금(pyrometallurgy) 과 바이오야금(biommetallurgy)으로 나뉜다. LCD 패널에서 분리된 ITO 함량은 250 ppm 미만으로 미량이기 때문에 기계적 공정을 비롯한 건식 공정으로는 회수효율을 충분히 높일 수 없다. 따라서 습식야금이나 바이오야금 공정이 유리하며, 기술적으로 성숙도가 높은 습식야금 공정이 주로 활용된다. 습식야금 공정으로는 용매추출(solvent extraction), 이온교환(ion exchange), 치환(cementation), 침전(precipitation), 흡착(adsorption) 등이 활용되는데, 산업적으로 용매추출 공정이 가장 효과적으로 이용되고 있다[10-15]. 용매추출 공정은 Figure 4에서 볼 수 있듯이 2-3개의 스테이지(stage)로 구성된다. 해체분리 공정을 거쳐 일차적으로 분리된 인듐 함유 스크랩(scrap)을 염산, 황산 등으로 침출(leaching)시킨 용액은 적절히 선정된 유기상 용매와 혼합되어 균일화 과정을 거쳐 추출되며(extraction stage), 함께 추출된 불순물을 제거한

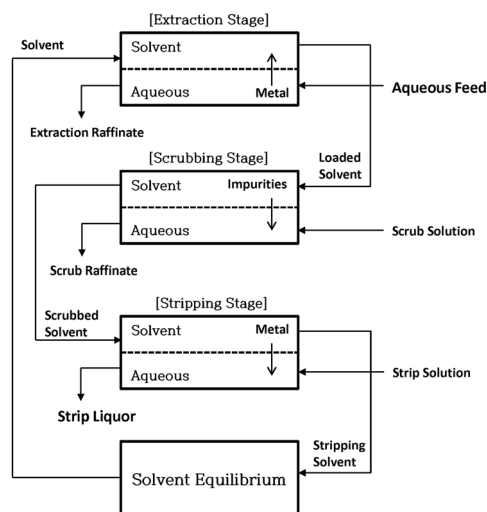


Figure 4. The general process of liquid-liquid extraction[16].

(scrubbing stage) 후 원하는 물질을 회수하는(stripping stage) 단계로 마무리하게 된다[16]. 실질적으로 LCD 제품을 비롯한 폐 제품 혹은 스크랩에서는 유기금속의 양이 많지 않기 때문에 반복적인 침출 공정을 통해 충분히 농축된 용액으로부터 용매추출 공정을 시작하게 된다. Table 2에는 폐 LCD 패널에 대한 전형적인 용매추출 공정의 결과를 보여주고 있다[4]. 유기상 용매는 같은 화학물질을 사용하더라도 추출 단계와 회수단계에 다른 조합의 무기산을 사용함에 따라 산 용액간의 미묘한 활동도(activity) 차이에 의해서 원하는 물질의 회수효율이 달라지게 된다. 때문에 적절한 유기상 용매의 선정과 유기상 용매와 무기산과의 효과적인 접촉, 회수단계를 고려한 무기산 커플 선정 등 고려해야 할 다양한 요소들이 존재하게 된다.

2.3. 정제

금속정제에는 증류(distillation), 전해정련(electrolytic refining), 대역정제법(zone refining), 증기상정련(vapor phase refining) 등이 활용된다. 용매추출로 회수된 인듐은 일반적으로 전해정련 공정을 거치면서 99.995% 이상의 고순도 인듐 금속으로 얻어진다[11]. 하지만, 공정 특성상 초고순도 제품을 제조하기 위해서는 대역정제법 등의 건식정제

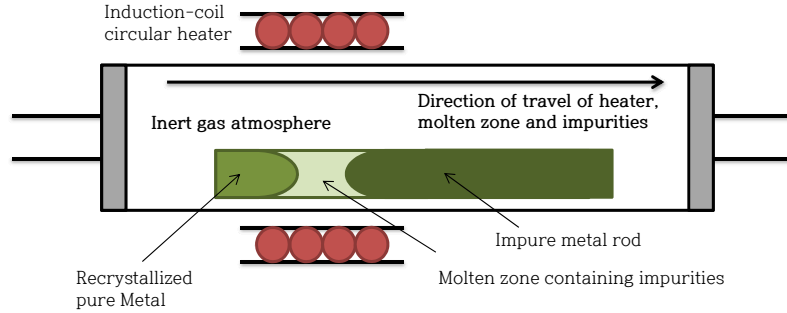


Figure 5. Schematic illustration of zone-refining process.

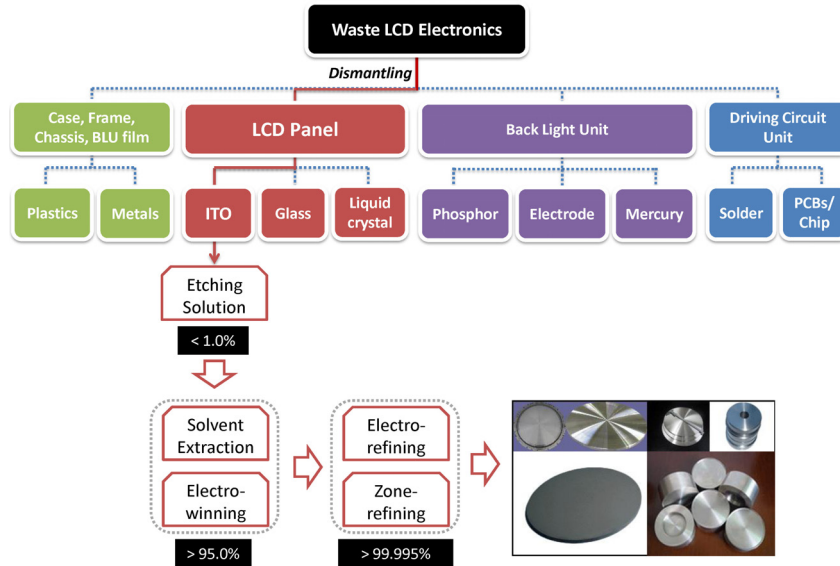


Figure 6. Schematic process flow diagram for indium recovery from waste LCD electronics.

방식을 채택하게 된다. Figure 5에 도식화한 대역정제법은 고온 용융 상태에서 불순물이 보다 용해도가 높아 유동성을 갖게 되는 원리를 이용하여 가열과 동시에 열원을 이동시키면서 불순물을 한쪽편 끝으로 이동시켜 고순도화하는 방식이다. 이러한 대역정제법에 의하여 99.999% 이상의 고순도 인듐을 제조할 수 있으며, 타겟용 ITO 등 고부가가치 제품을 제조할 수 있다.

3. 맺음말

국내 디스플레이 산업의 핵심기술과 이를 통한 최종 제품 글로벌 점유율은 세계 최고 수준으로 평가되지만 폐 디스플레이에 관한 재활용 기술 및 재활용 현황은 선진국에 비교하여 아직도 낮은 수준으로 평가되며 폐 제품에 대한 친환경 해체분리부터 원소재의 물성치에 도달할 수 있는 소재화 기술에 이르기까지 종합적인 공정 기술개발이 필요한 시점이다. 더욱이 종전의 재활용 기술개발 방향은 제품을 구성하는 부품 또는 특정 가전제품에 대해 수행되었지만 IT 산업의 발달로 새롭게 배출되는 폐 디스플레이 분야가 증가하고 있기 때문에 이에 대한 재활용 시장도 확장될 것으로 판단되므로 선제적인 기술적 대응 및 종합적인 유용자원 회수기술 개발에 대한 요구가 지속적으로 증가할 것으로 사료된다.

또한 앞서 기술한 바와 같이 폐 FDP 제품의 재활용을 유가금속에 만 국한한다면 기업체 입장에서 경제성을 담보할 수 없기 때문에 제

품의 상당부분을 차지하고 있는 플라스틱 및 유리 등에 대한 소재화 혹은 제품화에 대한 기술개발을 병행하여야 상업적 가치가 있는 재활용 공정이 될 수 있다[17]. 이에 대하여 Figure 6에 폐 LCD를 구성하는 핵심 소재인 인듐 회수기술을 중심으로 정리하여 도식화하였다. LCD 제품은 크게 4가지 요소 부품으로 구성되어 있는데, 특히 금(Au)을 다량 포함하고 있는 인쇄회로기판(printed circuit board) 및 형광체를 포함하고 있는 백라이트유닛(back light unit) 및 냉음극관(CCFL)에 대한 효과적인 재활용 공정이 필요하며, 더불어 금속 및 비금속, 플라스틱 및 유리의 재활용과 수은성분에 대한 무해화 기술이 종합적으로 개발되어야 할 것이다.

감 사

본 연구는 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 폐금속·유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의해 수행하였으며 이에 감사드립니다(GT-11-C01-020-0).

References

1. J. G. Kim, Investigation on Recycling in Material Flow on Indium Demand Industry, *J. Kor. Powd. Met. Inst.*, **19**, 72-78 (2012).
2. D. Nelen, S. Manshoveva, J. R. Peeters, P. Vanegasc, N. D'Haese,

- and K. Vrancken, A multidimensional indicator set to assess the benefits of WEEE material recycling, *J. Clean. Prod.*, **83**, 305-316 (2014).
3. Y.-I. Lee and Y.-H. Choa, Recycling Method of Used Indium Tin Oxide Targets, *Kor. J. Mater. Res.*, **22**, 174-179 (2012).
 4. J. Yang, T. Retegan, and C. Ekberg, Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction, *Hydrometallurgy*, **137**, 68-77 (2013).
 5. J. Cui and L. Zhang, Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *J. Hazard. Mater.*, **158**, 228-256 (2008).
 6. J. Cui and E. Forssberg, Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review, *J. Hazard. Mater.*, **99**, 243-263 (2003).
 7. K. Elo and E. Sundin, Automatic Dismantling Challenges in the Structural Design of LCD TVs, *Procedia CIRP*, **15**, 251-256 (2014).
 8. J. Li, S. Gao, H. Duan, and L. Liu, Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel, *Waste Manag.*, **29**, 2033-2039 (2009).
 9. Y. He, E. Ma, and Z. Xu, Recycling indium from waste liquid crystal display panel by vacuum carbon-reduction, *J. Hazard. Mater.*, **268**, 185-190 (2014).
 10. K. Inoue, M. Nishiura, H. Kawakita, K. Ohto, and H. Harada, Recovery of indium from spent panel of liquid crystal display panels, *Kagaku Kougaku Ronbun.*, **34**, 282-286 (2008).
 11. H. N. Kang, J. Lee, and J. Kim, Recovery of indium from etching waste by solvent extraction and electrolytic refining, *Hydrometallurgy*, **110**, 120-127 (2011).
 12. S. M. J. Koleini, H. Mehrpouya, K. Saberyan, and M. Abdolahi, Extraction of indium from zinc plant residues, *Miner. Eng.*, **23**, 51-53 (2010).
 13. J. Ruan, Y. Guo, and Q. Qiao, Recovery of indium from scrap TFT-LCDs by solvent extraction, *Procedia Environ. Sci.*, **16**, 545-551 (2012).
 14. H. Hasegawa, I. M. M. Rahman, Y. Egawa, H. Sawai, Z. A. Begum, T. Maki, and S. Mizutani, Recovery of indium from end-of-life liquid-crystal display panels using aminopolycarboxylate chelants with the aid of mechanochemical treatment, *Microchem. J.*, **106**, 289-294 (2013).
 15. T. Kato, S. Igarashi, Y. Ishiwatari, M. Furukawa, and H. Yamaguchi, Separation and concentration of indium from a liquid crystal display via homogeneous liquid-liquid extraction, *Hydrometallurgy*, **137**, 148-155 (2013).
 16. G. M. Ritcey and A. W. Ashbrook, *Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy Part I*, Elsevier, Amsterdam (1984).
 17. C.-T. Lee, T.-M. Park, and J.-M. Kim, Foaming Process of Waste LCD Glass for the Recovery of Valuable Materials from Waste LCD Panel, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 195-203 (2012).