

## 유기산에 의한 인듐스크랩에서 고순도 인듐옥살산염의 제조

구수진 · 주창식<sup>\*,†</sup>

부경대학교 방위과학기술연구소

\*부경대학교 화학공학과

608-739 부산시 남구 신선로 365

(2013년 7월 23일 접수, 2013년 9월 30일 수정본 접수, 2013년 10월 8일 채택)

## Preparation of High-purity Indium Oxalate Salt from Indium Scrap by Organic Acids

Su-Jin Koo and Chang-Sik Ju<sup>\*,†</sup>

*Institute of Defense Science & Technology, Pukyong National University,*

*\*Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 365 Sinseon-ro, Nam-Gu, Busan 608-739, Korea*

(Received 23 July 2013; Received in revised form 30 September 2013; accepted 8 October 2013)

### 요 약

ITO glass 제조공정에서 발생하는 인듐스크랩으로부터 인듐옥살산염의 제조에서 유기산의 영향을 연구하였다. 유기산의 종류, 농도 그리고 반응액의 pH, 온도, 시간 등을 변화시키면서 인듐옥살산염 제조에 미치는 영향을 조사하였다. 불순물 제거 효율은 구연산 및 옥살산 모두 비슷하였으나 구연산은 인듐과 유기산염을 형성하지 못하였다. 인듐옥살산염 제조의 최적 조건은 옥살산 농도 1.5 M, pH 7, 반응온도 80 °C, 반응시간 6시간이었다. 한편, pH가 증가하면 회수율은 증가하지만, 순도는 감소하였다. 2회 반복으로 제조된 인듐옥살산염의 순도는 99.995% (4N5)를 나타내었다. 인듐옥살산염은 치환반응, 소성 등에 의해 인듐금속 및 인듐산화물 등으로 전환할 수 있다.

**Abstract** – Effect of organic acid on the preparation of indium-oxalate salt from indium scraps generated from ITO glass manufacturing process was studied. Effects of parameters, such as type and concentration of organic acids, pH of reactant, temperature, reaction time on indium-oxalate salt preparation were examined. The impurity removal efficiency was similar for both oxalic acid and citric acid, but citric acid did not make organic acid salt with indium. The optimum conditions were 1.5 M oxalic acid, pH 7, 80 °C, and 6 hours. On the other hand, the recoveries increased with pH, but the purity decreased. The indium-oxalate salt purity prepared by two cycles was 99.995% (4N5). The indium-oxalate salt could be converted to indium oxide and indium metal by substitution reaction and calcination.

**Key words:** Indium-oxalate, Indium Scrap, Oxalic Acid, Citric Acid, High-purity (4N5)

### 1. 서 론

지식경제부가 지정한 10대 희소금속중의 하나인 인듐은 아연의 제련과정에서의 부산물로 회수된다[1]. 전기, 합금, 원자로의 제어봉 등에 사용되고 인듐산화물 및 황화물은 반도체 등 전기전자공업용으로 널리 사용된다. 특히, 인듐산화물은 2000년 이후 디스플레이 산업이 CRT에서 LCD, PDP 등과 같은 평판디스플레이로 전환되면서 인듐주석산화물(Indium-Tin Oxide, ITO)의 핵심소재로써 수요가 증가하여 현재 사용량의 70% 이상이 인듐주석산화물 제조공정에 사용되고 있다[2]. 인듐주석산화물은 평판디스플레이의 유리기판에 박막으로 코팅되어 전도성과 투명성을 확보해주는 투명전극(Transparent Electrode)의 핵심소재로 사용되고 있다. 현재 사용 중인 대표적 투명전극인 인듐주석산화물은 희유금속인 인듐의 고갈, 자원의 무기화

로 인한 가격상승 등이 이슈로 떠오르면서 투명전극 소재 확보에 관심이 증가하고 있다[3].

전세계 투명전극시장은 2008년 7조 7000억원에서 2018년 22조원대로 급격히 성장할 것으로 전망되고 있다. 투명전극의 대표적 활용분야인 터치스크린의 경우 2009년 6억 600만개로 전년대비 29% 급신장하였다, 이중 3억 7600만대의 스마트폰에 터치패널이 탑재되어 있다[4].

투명전극의 출발 물질인 인듐소재산업의 흐름은 물리·화학적 정제공정을 거쳐 고순도 인듐메탈(99.995%, 4N5)을 제조하고, 산화시켜 산화인듐으로 전환시킨 후 산화주석과 혼합하여 ITO 타겟을 제조한다. 현 국내 인듐 수요산업의 95% 이상이 투명전극용 ITO 타겟 제조에 사용된다. ITO 타겟은 진공증착공정을 거쳐 투명전극이 장착된 ITO glass를 제조하는데 전량 사용된다. ITO 타겟을 이용한 박막형성공정은 진공증착(Sputtering) 특성상 실제사용량은 3%, 장치나 마스크 부착량 27%, 사용 후 폐ITO 타겟 70%가 발생한다(Fig.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: csju@pknu.ac.kr

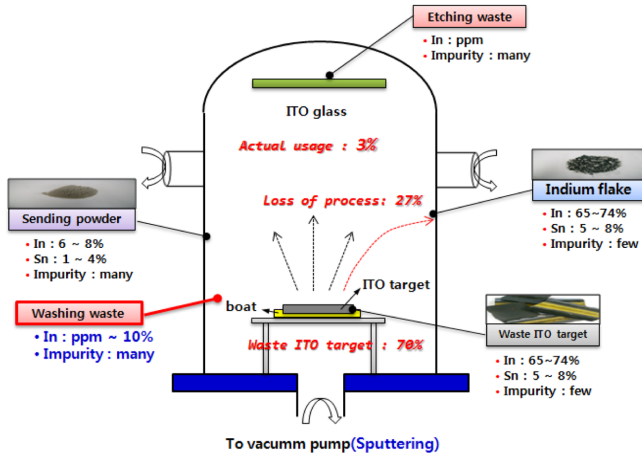


Fig. 1. Flow diagram for indium scrap generation.

1) 인듐스크랩의 재자원화율은 ITO 타겟 제조과정 중 발생하는 스크랩은 90% 이상, 폐ITO 타겟 90% 이상 그리고 중간단계에서 발생한 스크랩(Flake, Sending powder)은 30% 이하이며 대부분 금속으로 회수되고 있다[5-8]. 중간단계에서 발생하는 스크랩의 재자원화가 낮은 이유는 스크랩 속에 인듐산화물, 산화알루미늄, 산화규소가 혼합되어 화학적인 방법이 아니면 재자원화가 어렵다. 또한, 처리 시 폐산 발생으로 인하여 환경적인 문제를 동반하므로 대부분 폐기하고 있다. 부존자원이 부족한 우리나라는 산업현장에서 발생하는 인듐스크랩에서 2차 환경오염물질을 발생시키지 않는 방법으로 인듐을 재자원화하여 인듐 소재의 안정적으로 확보하는 것은 국가적으로 매우 중요하다고 하겠다.

따라서 본 연구에서는 Fig. 2에 나타난 것처럼 ITO glass 제조과정에서 발생하는 인듐스크랩(Flake, Sending powder)에서 고순도 인듐을 회수하기 위하여 기존의 화학적 처리, 용매추출, 전기분해 방식 대신 유기산(Citric acid, Oxalic acid)을 사용하여 인듐옥살산염으로 회수하고 이 과정에서 불순물 금속이온과 유기산의 화학반응으로 금

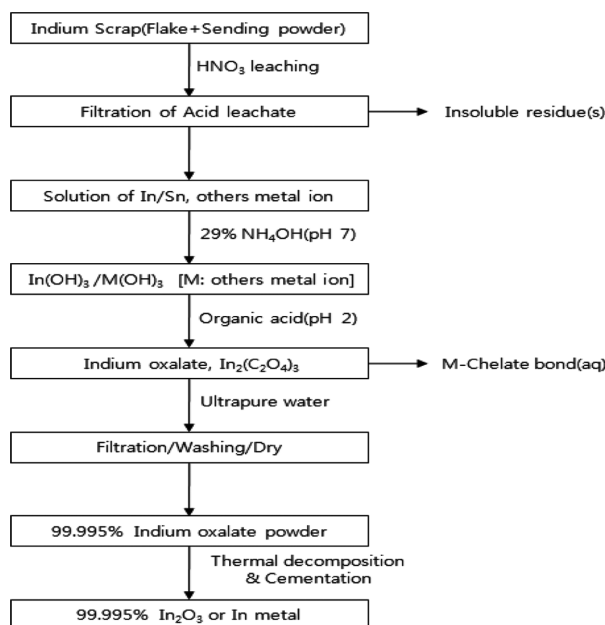


Fig. 2. Flow diagram for indium scrap treatment.

속·착화합물 형성시켜 제거하는 방법을 연구하였다. 회수한 인듐옥살산염은 치환반응(Cementation), 소성(calcination) 등에 의해 인듐 금속 및 인듐산화물 등으로 전환할 수 있었다.

## 2. 실험

본 연구에서는 ITO glass 제조과정에서 발생하는 인듐스크랩(Flake+Sending powder)을 사용하였으며, 성분분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 인듐스크랩은 무기산에 의한 용해성을 증가시키기 위하여 Mill 타입 분쇄기(MF-10.2 Impact grinding, IKA, Germany)를 이용하여 200 mesh로 분쇄하였다. 분쇄된 인듐스크랩을 HNO<sub>3</sub> (62%, JUNSEI)으로 용해하였고, 인듐수산화물의 생성은 NH<sub>4</sub>OH (29%, JUNSEI)로, 인듐옥살산염 생성은 유기산인 Oxalic acid (99%, SAMCHUN)와 Citric acid (99%, JUNSEI)를 사용하였다. 그리고 모든 실험에 사용한 용매는 나트륨이온의 간섭을 고려 초순수를 사용하였다.

실험장치는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 교반기가 부착된 용량 500 ml pyrex glass 5-neck flask를 사용하였다. 교반상태를 원활하게 유지하기 위하여 양쪽에 유리로 제작된 방해판(baffle)을 장착하였다. 또한, 공기와의 접촉을 차단하기 위하여 기밀장치를 설치하였으며, 장착된 온도계는 표준온도계로 보정하여 사용하였다. 반응기 내의 온도조절은 Oil(silicon) bath를 사용하였으며 온도의 편차는 ±1 °C 이다. 질산 용해액을 반응기에 투입하고 온도조절(20~100 °C) 후 NH<sub>4</sub>OH를 사용하여 인듐수산화물을 생성(pH3~pH9)시켰다. 유기산에 의해 인듐옥살산 염을 제조하였다. 최종물질은 진공여과 후 초순수를 사용하여 세척하고 건조기(80~100 °C)에서 약 8시간 건조하여 순도(Purity) 분석은 유도결합 플라즈마 분광기(ICP-OES, Optima 5300DV,

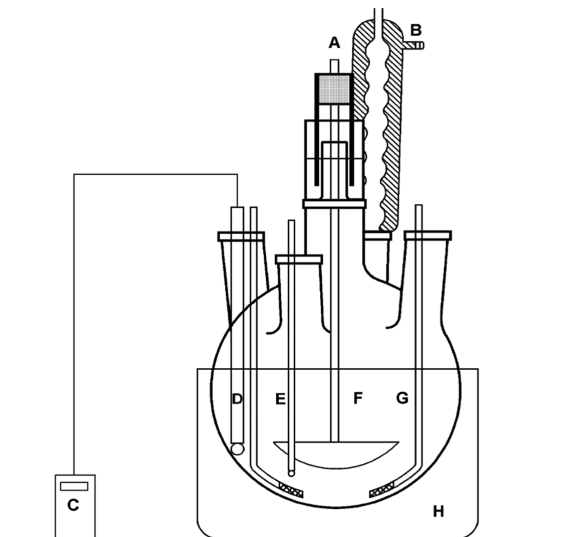


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus. (A) Sealing stirrer, (B) Reflux condenser, (C) pH meter, (D) pH electrode, (E) Thermometer, (F) 5-neck flask (pyrex glass 500 mL), (G) Glass baffle, and (H) Oil bath.

Table 1. Analysis result of Indium scrap by ICP-OES

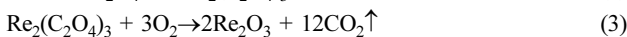
	unit (wt%)		(ppm, mg/L)					
item	In	Sn	Ni	Cu	Fe	Pb	Mo	Na
assay	65.79	6.27	9	9	200	140	11	10

Perkin Elmer, USA)를 사용하여 분석하였고, 결정성과 정성분석은 X선 회절기(XRD, Rigaku D/MAX 2500, Japan), 그리고 인듐옥살산염의 열분해는 열중량분석기(TGA, TGA-7, Perkin Elmer, USA)를 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 유기산의 영향

인듐스크랩에서 인듐금속을 회수하는 방법은 치환반응 및 전해정련을 사용하고 있지만 회수율이 적고 폐산이 대량으로 발생하는 단점이 있다[5]. 이런 문제점을 극복하기 위하여 용매추출법 및 흡착을 이용한 공정 연구가 활발하게 진행되고 있다[9,10]. 용매추출에 의한 인듐회수 방법은 99.995% (4N5) 이상의 고순도 인듐을 회수할 수 있지만 용매추출제의 가격이 고가이고 초기투자비 및 운영비가 많이 소요되며, 환경오염 문제를 발생시킬 수 있다. 따라서, 최근 지속가능한 자원순환활용을 위하여 미생물을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 곰팡이균의 일종인 *Aspergillus niger*를 이용하면 신진대사작용에 의해 유기산(Citric acid 및 Oxalic acid)을 생성하고 생성된 유기산에 의해 금속이 침출된다고 알려져 있다[11]. 또한, 옥살산은 희토류산화물의 반응성 결정화에 이용되고 있다[12,13]. 옥살산에 의한 희토류 옥살레이트 결정화 화학반응식은 다음과 같다.



인듐스크랩의 침출제는 질산, 염산, 황산 및 왕수 등의 무기산을 사용한다. 질산, 염산에 200 mesh로 분쇄한 인듐스크랩을 80 °C에서 6시간 동안 침출시킨 후 불용분 잔사를 제거한 산용해액의 불순물 제거율을 Fig. 4에 나타내었다. 특정 금속(Sn)에 대한 침출 특성은 염산보다 질산이 우수하게 나타났다.

불용분 잔사를 제거한 질산용해액에 암모니아를 사용하여 pH 7.0, 온도 80 °C로 고정하고 옥살산 및 구연산을 각각 1.0 M 투입하여 6 시간 반응시킨 결과, 옥살산은 옥살레이트 이온(Oxalate ion)에 의해 인듐옥살산염이 형성되어 침전이 되었지만 구연산의 경우는 시트레

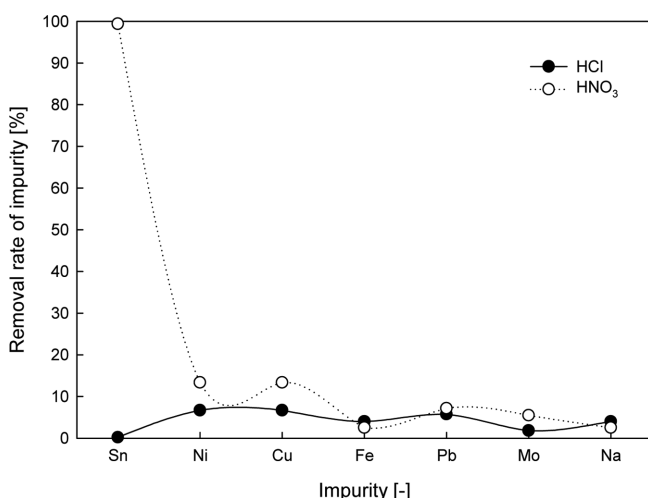


Fig. 4. The removal rate of metal ion impurity for two acids (HCl, HNO<sub>3</sub>) at T=80 °C, 8 hrs.

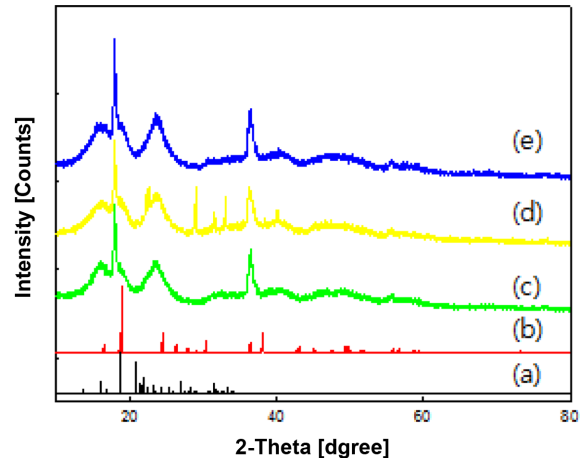


Fig. 5. The XRD pattern of two organic acids (Oxalic acid, Citric acid) at T=80 °C, 6 hrs. (a) reference [In<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O], (b) 1.0 M Oxalic acid, (c) 0.2 M Citric acid, and (d) 0.5 M Citric acid (e) 1.0 M Citric acid.

이트 이온(Citrate ion)이 인듐과 유기산염을 형성하지 못하고 콜로이드상태로 되어 반응액의 점성이 증가하여 교반이 되지 않았다. 구연산의 농도를 0.5 M로 감소시켜도 동일한 결과를 보였으며, 0.2 M에서는 점성은 감소되었지만 진공여과방식으로 회수할 수 없었다. 한편 순도분석결과 옥살산의 경우 99.989%, 구연산은 99.990%로 비슷한 결과를 나타내었다. 따라서 본 실험 결과 옥살산 및 구연산 사용 시 회수된 유기산염의 순도는 비슷하였지만, 구연산의 경우 인듐이온과 인듐구연산염을 형성되지 않았다(Fig. 5).

#### 3-2. 반응액 pH의 영향

pH 변화에 따른 각 금속이온의 제거율을 비교하기 위하여 pH를 3.0, 5.0, 7.0, 9.0으로 변화시키고 1.5 M 옥살산을 투입하여 80 °C에서 6시간 반응시킨 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6을 보면 pH가 증가할수록 불순물 제거율은 감소하는 경향을 보이고 있다. 이와 같은 결과는 인듐, 주석 모두 pH 2.5~3.0 영역에서는 수산화물을 형성한다[6]. 그러나 pH가 증가하면 수산화물로 침전 시 반응액 중에 공존

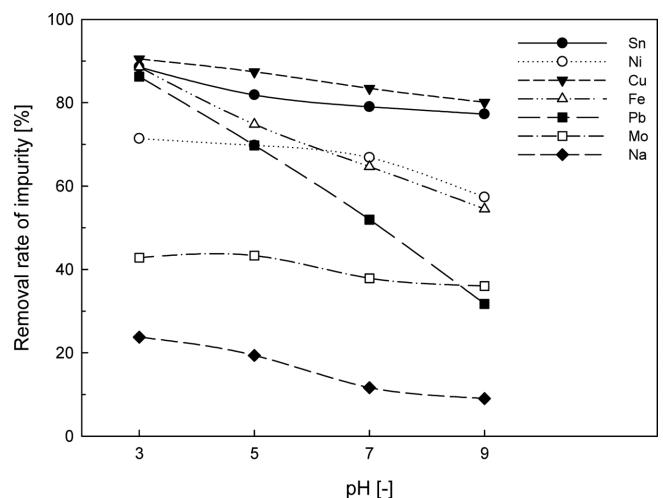


Fig. 6. The removal rate of metal ion impurity with four pH change (3, 5, 7, 9) at [Oxalic acid]=1.5 mol, T=80 °C, 6 hrs.

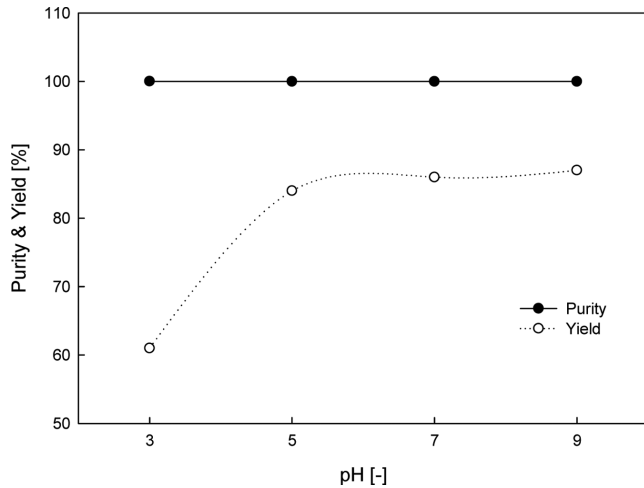


Fig. 7. The effects of pH on the purity and yield, pH=3, 5, 7, 9 at [Oxalic acid]=1.5 mol, T=80 °C, 6 hrs.

하는 다른 금속이온이 공침하여 불순물량이 증가되어 옥살레이트와 금속이온이 금속-착화합물을 잘 형성하지 못하여 불순물 제거율이 감소된 것으로 판단된다. Sn, Cu는 제거율이 우수하였고, Na는 제거율이 9.1%로 매우 낮았다. Na의 경우 안정한 나트륨 옥살레이트염을 형성하기 때문에 제거율이 낮은 것으로 판단된다.

Fig. 7에 의하면 pH와 회수율 및 순도의 관계는 pH가 증가하면 회수율은 증가하지만 반대로 순도는 감소되었다. 이러한 결과 또한 공침에 의한 것으로 판단된다. pH 3에서의 순도는 99.993%, 회수율은 61%였으며, pH 9에서는 각각 99.986%, 87%였다. 목적성분 이외의 다른 금속이온이 공침하지 못하도록 회수율과 순도의 관계를 고려하여 pH를 적절히 선택하면 높은 회수율과 고순도의 인덱스옥살산염을 제조할 수 있었다. pH 7에서 회수율은 86%, 순도는 99.989%였다. 불순물제거율은 식 (4), 회수율은 식 (5), 순도는 식 (6)으로 계산하였다.

$$\text{Removerate}(\%) = \frac{\text{output wt. (g)} \times \text{assay}(\%) - \text{input wt. (g)} \times \text{assay}(\%)}{\text{wt. (g)} \times \text{assay}(\%)} \quad (4)$$

$$\text{Yield}(\%) = \frac{[\text{output wt. (g)} \times \text{In assay}(\%)] / [\text{input wt. (g)} \times \text{In assay}(\%)] \times 100}{\text{In assay}(\%)} \quad (5)$$

$$\text{Purity}(\%) = 100 - \text{amount of impurity}(\%) \quad (6)$$

### 3-3. 옥살산 농도의 영향

Table 2는 옥살산 농도 변화에 따른 금속이온의 제거율을 비교하기 위하여 옥살산의 농도를 0.5 M에서 2.0 M로 변화시키고 80 °C에서 6시간 동안 반응시킨 결과이다. 옥살산의 농도가 증가할수록 제거율은 증가되는 경향을 보였으며, 1.5 M과 2.0 M에서의 제거율은 비슷하였다. Sn, Cu의 제거율은 각각 81.2%, 85.1%로 가장 높았고,

Table 2. Removal rate of metal ions at different oxalic acid concentrations

Oxalic acid Conc.	Sn	Ni	Cu	Fe	Pb	Mo	Na
0.5 M	60.2	35.8	45.0	38.4	30.8	23.5	5.5
1.0 M	75.1	62.4	70.6	52.5	48.5	28.6	8.5
1.5 M	79.1	66.9	83.4	64.7	52.0	37.8	11.6
2.0 M	81.2	69.5	85.1	66.1	53.2	39.6	12.1

나머지 금속이온들은 비슷하였다. Na의 경우는 옥살산 농도를 증가시켜도 제거율은 증가되지 않았다. 한편 순도의 경우는 0.5 M과 1.0 M인 경우는 99.9%, 1.5 M 및 2.0 M은 99.989%, 99.99%로 비슷하였다. 따라서 본 실험 결과 옥살산의 농도는 1.5 M이 적당하다는 것을 알 수 있었다.

### 3-4. 반응온도 및 시간의 영향

반응온도 변화에 따른 금속이온의 제거율을 비교하기 위하여 옥살산 농도를 1.5 M로 유지하고 6시간 동안 반응시킨 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 40 °C 이하에서는 대부분의 금속이온의 제거율이 낮았으며 60 °C 이상에서는 제거율이 증가하였다. 그러나 80 °C 이상에서의 제거율은 거의 변화가 없었다. 또한 Na 이온의 제거율에 큰 변화가 없었다. 순도의 경우는 20 °C인 경우 98.9%, 40~80 °C은 99.90%에서 99.99%로 온도가 증가 할수록 금속이온의 제거율의 증가에 의해 순도가 증가하는 것을 확인하였다. 반응시간의 변화에 따른 금속이온의 제거율을 비교하기 위하여 옥살산 농도를 1.5 M, 반응온도를 80 °C로 유지하고 반응시간을 2시간에서 8시간 동안 반응시킨 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 반응시간이 2시간인 경우는 금속

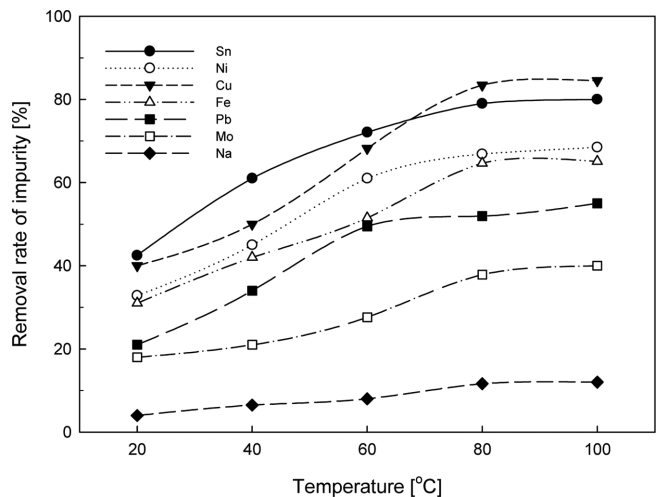


Fig. 8. The removal rate of metal ion impurity for four time change (2, 4, 6, 8) at [Oxalic acid] = 1.5 mol, T = 80 °C.

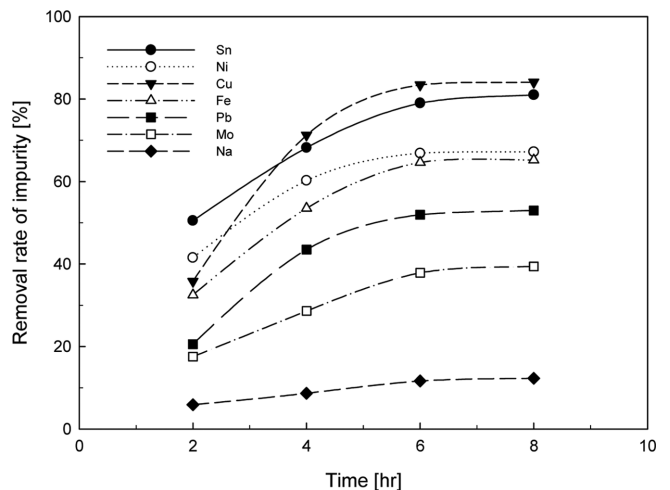


Fig. 9. Time profiles of removal rate of impurity at four time change (2, 4, 6, 8) at [Oxalic acid] = 1.5 mol, T = 80 °C.

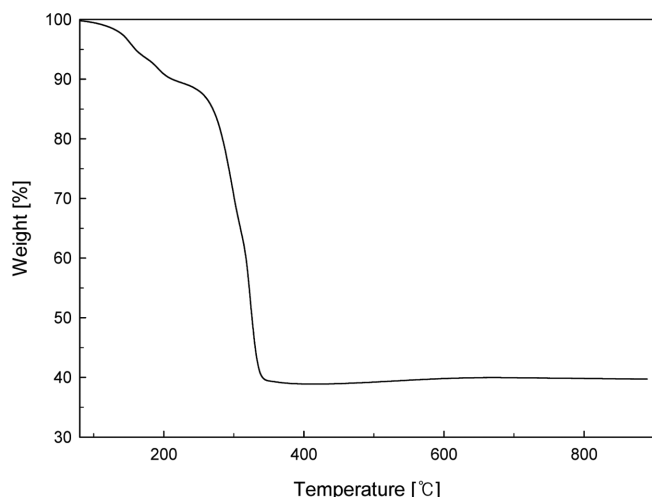


Fig. 10. TGA curve of indium-oxalate.

이온 제거율이 낮아, 순도 역시 99.0%로 낮게 나타났다. 4시간 이후 제거율이 증가하였으며, 6시간 이후의 제거율에는 큰 변화가 없었다. 이때 순도는 99.989%에서 99.990%였다. 이상의 실험 결과에 의하면 반응온도는 60~80 °C 사이, 반응시간은 6시간이 적당하다는 것을 알 수 있었다.

인듐옥살산염의 인듐산화물로 변화시키는데 필요한 열분해온도를 확인하기 위해, 80 °C에서 900 °C 범위에서 10 °C/min의 속도로 TGA 분석을 하였다(Fig. 10). 옥살산에 의해 제조된 인듐옥살산염은 200 부근에서 질량이 감소하기 시작하여 240 °C에서 340 °C 구간에서 급격하게 감소되는데 이는 옥살레이트( $C_2O_4^{2-}$ )에서  $CO_2$ 가 제거되고 산화물로 전환된다는 것을 확인할 수 있다. 따라서 400 °C 이상에서 열분해 하면 인듐산화물로 전환시킬 수 있다.

인듐옥살산염의 순도를 증가시키기 위하여 옥살산 농도 1.5 M, pH 7, 반응온도 80 °C에서 6시간 동안 반응시킨 후 진공여과과정을 거쳐 회수한 인듐옥살산염을 1.0 M 옥살산 용액에서 80 °C를 유지하면서 4시간 반응시킨 결과 순도는 99.989%에서 99.995%로 증가하였고, 회수율은 86%에서 84%로 2% 정도 감소하였다.

#### 4. 결 론

(1) 유기산의 종류에 관계없이 금속이온 제거율은 비슷하였지만, 구연산의 경우 인듐이온과 유기산염을 형성하지 못하였다.

(2) 반응 pH를 증가시키면 반응액 내에 공존하는 다른 금속이온이 공침하여 불순물량이 증가되어 회수율은 증가하지만 순도는 감소하였다.

(3) 옥살산의 농도를 증가시키면 금속이온 제거율은 증가하지만, Na의 경우 안정한 나트륨 옥살레이트염이 생성되어 제거율은 변화가 없었다.

(4) 20 °C에서는 금속이온의 제거율이 가장 적어, 순도가 98.9%로 가장 낮았다. 60 °C 이상에서는 99.989~99.990%으로 증가되었다. 한편, 반응시간은 6 시간 이상에서는 제거율이 거의 동일하였으며 순도는 99.990%였다.

(5) 옥살산 농도 1.5 M, 반응온도 80 °C, pH 7, 반응시간 6시간인 경우 회수율 86%, 순도 99.989%로 가장 우수하였다. 그리고 1.0 M 옥살산 용액에 동일한 조건으로 재처리하면 순도는 99.995%로 증가하고 회수율은 84%로 감소하였다.

(6) 인듐옥살산염의 열분해온도는 230~340 °C 사이에서 분해되어 인듐산화물로 전환되었다.

#### References

- Alfantazi, A. M. and Moskalyk, P. R., "Processing of Indium : Areview," *Miner. Eng.*, **16**, 687-694(2003).
- Jorgenson, J. D. and Goerge, M. W., "Mineral Commodity Profile-Indium," *USGS*, 80-81(2005).
- Hong, S. J., "Technology Trends and view of the Transparent Electrode Material of the Touch Screen," *Electro. Parts & Comp.*, **12**, 70-74(2008).
- An, J. H., "Graphene Transperent Electrode," *The Kor. Infor. Disp. Soc.*, **11**(5), 33-37(2010).
- Kenneth, N. H., "Recovery of Indium from Scrap," *J. of Kor. Inst. of Reso. Recy.*, **10**(5), 3-7(2001).
- Kenneth, N. H., Kondoju, S., Park, K. W. and Kang, H. M., "Recovery of Indium from Indium/Tin Oxide Scrap by Chemical Precipitation," *Geosystem Eng.*, **5**(4), 93-98(2002).
- Barakat, M. K., "Recovery of Lead, Tin and Indium from Alloy Wire Scrap," *Hydrometallurgy*, **49**, 63-73(1998).
- Park, S. K., Roh, Y. M., Lee, S. G., Kim, Y. Shin., C. H. and Ahn, J. W., "Recovery of Acid, Indium and Tin from Waste Solution of ITO Etchant," *RIST*, **21**(4), 352-356(2007).
- Paiva, A. P., "Recovery of Indium from Aqueous Solution by Solvent Extraction," *Sep. Sci. and Tech.*, **36**(7), 1395-1419(2001).
- Kwon, T. N. and Jeon, C., "Selective Adsorption for Indium (III) from Industrial Wastewater Using Chemically Modified Sawdust," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**(12), 1730-1734(2012).
- Lee, J. C., Shin, D. Y., Pandey, B. D. and Yoo, K. K., "Bio-hydro-metallurgy for the Recycling of Metal Resources in Urban Mine: a Review," *The Kor. Soc. of Miner. and Ene. Reso. Eng.*, **48**(3), 383-395(2011).
- Lee, B. G. and Choi, J. S., "Preparation of Magnesium Oxide Nanowires firm a Magnesium Foil," *Appl. Chem. Eng. Res.*, **45**(2), 203-207(2007).
- Sung, M. H., Kim, W. S. and Kim, J. S., "Study on Thermal Decomposition and Crystal Structure of Yttrium Oxalate Produced by Reaction Crystallization," *J. of the Kor. Inst. of Chem. Eng.*, **36**(4), 510-516(1998).