

## 페디스플레이 CCFL에 존재하는 형광체 내 희토류 원소 회수 기술 동향 분석

강이승 · 신동윤 · 이지은 · 안종우<sup>a</sup> · 홍현선\*  
고등기술연구원 신소재공정센터, <sup>a</sup>성신여자대학교 청정융합과학과

### Current Technology Trends Analysis on the Recovery of Rare Earth Elements from Fluorescent Substance in the Cold Cathode Fluorescent Lamps of Waste Flat Panel Displays

Leeseung Kang, Dongyoon Shin, Jieun Lee, Joong Woo Ahn<sup>a</sup>, and Hyun-Seon Hong\*

Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin 449-863, Korea

<sup>a</sup>Department of Interdisciplinary ECO Science, Sungshin University, Seoul 142-732, Korea

(Received January 19, 2015; Revised February 1, 2015; Accepted February 4, 2015)

**Abstract** Flat panel display devices are mainly used as information display devices in the 21st century. The world-wide waste flat panel displays are expected at 2-3 million units but most of them are land-filled for want of a proper recycling technology. More specifically, rare earth metals of La and Eu are used as fluorescent materials of Cold Cathode Fluorescent Lamp(CCFL)s in the waste flat panel displays and they are critically vulnerable and irreplaceable strategic mineral resources. At present, most of the waste CCFLs are disposed of by land-filling and incineration and proper recovery of 80-plus tons per annum of the rare earth fluorescent materials will significantly contribute to steady supply of them. A dearth of Korean domestic research results on recovery and recycling of rare earth elements in the CCFLs prompts to initiate this status report on overseas research trends and noteworthy research results in related fields.

**Keywords:** Recycling, rare-earth metals, Phosphor, LCD waste, CCFL

#### 서론

평판 디스플레이(FPD: Flat Panel Display)는 TV, 모니터, 휴대폰, 영상표시장치 등에 사용되는 장치로 전기적 신호를 영상으로 나타내는 화면표시장치이다. FPD의 종류는 크게 브라운관 TV로 알려진 음극선관(CRT: Cathode Ray Tube), 액정표시장치(LCD: Liquid Crystal Display), 플라즈마 표시장치(PDP: Plasma Display Panel)와 유기발광다이오드(OLED: Organic Light Emitting Diodes)로 나뉜다[1].

FPD는 21세기 들어 주요 정보표시 수단으로 사용되며 그 수요가 폭발적으로 증가했는데, 이 같은 추세는 향후 지속적으로 유지될 것으로 보인다[2]. 현재 국내에서 발생하는 FPD의 폐기량 및 수집량에 대한 체계적인 통계 과

악은 이루어지지 않고 있지만, 제품의 예상 수명을 10년으로 가정할 경우 2015년부터 약 200-300만대의 폐 FPD 제품이 발생할 것으로 예측된다[1]. 특히 LCD 제품의 경우 2014년 기준으로 폐 제품 발생량은 CRT 제품 대비 약 10% 수준으로 미비하지만, 향후 폐 CRT 제품 발생량을 앞지르고 폐 제품 발생량의 거의 대부분을 차지할 것으로 예상된다.

한편 EU에서는 100 cm<sup>2</sup> 이상 되는 LCD 제품의 폐기는 불허하고 반드시 회수해야 한다는 내용을 골자로 하는 WEEE(Waste Electrical and Electronic Equipment) 지침을 발표하고, 생산자 책임 재활용 및 전처리를 통한 폐 LCD 제품의 재활용에 적극적으로 나서고 있다. 이에 따르면 제품군별 재생비율이 의무화되고 특정 유해물질의 분리를

\*Corresponding Author: Hyun-Seon Hong, TEL: +82-31-330-7481, FAX: +82-31-330-7116, E-mail: hshong@iae.re.kr

의무화 하고 있다. EU의 적극적인 대응과 더불어 일본의 경우 정부 정책에 기반한 기업의 LCD내 일부 소재를 중심으로 한 재활용 연구가 활발히 이루어지고 있고, 미국과 중국에서도 E-scrap에 대한 재활용 입법화 혹은 준비 중이다.

폐 FPD 제품의 재활용이 필요한 이유는 환경적인 요인 외에도 사회경제적 가치에서 찾을 수 있다. 폐 FPD제품에는 비철금속, 플라스틱 뿐만 아니라 값비싼 희소금속이 함유되어 있는데 이것의 가치를 따지면 약 33조원의 가치가 있는 것으로 알려져 있다[3]. 특히 희토류 금속의 경우, 우리나라의 기간산업인 전자 산업에 전방위적으로 사용되고 있지만 현재는 거의 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다. 2009년부터 시작된 중국의 희토류 무기화에 대비하여 각국에서 희토류 광산의 개발 혹은 희토류 대체, 저감, 재활용 기술 개발에 박차를 가하고 있으나 현재 상용화된 희토류 재활용 기술은 전무한 실정이다.

이러한 실정과 맞물려 폐 FPD 제품에서 희토류 재활용이 가능한 부분으로는 형광체 재활용을 꼽을 수 있다. 폐 LCD TV에는 CCFL이 존재하는데 내부에는 발광을 위해 형광체가 함유되어 있다. LCD TV 한 대당 평균 15개의 CCFL이 들어있고 CCFL내 평균적으로 2.1%의 형광체가 들어 있기 때문에 매년 발생하는 형광체 분말의 양은 대략 80톤에 이를 것으로 추정된다[4]. 따라서 폐 LCD TV에 존재하는 형광체 분말에서 희토류 원소를 회수할 수 있다면 희토류 재활용에 큰 도움이 될 것이다. 이에 본 고에서는 CCFL내 형광체 회수 혹은 희토류 원소 재활용에 관련된 연구동향을 살펴보고자 한다.

## 2. 형광체 및 희토류 원소의 분리 방법

그림 1은 일반적인 CCFL의 구조를 나타낸다. CCFL을 회수하게 되면 Ne, Ar 가스와 Ag를 제외하고, 유리 와 금속 전극, 형광체 분말을 얻게 된다. 형광체 분말에는 크게 백색 형광체와 RGB 형광체가 존재하는데 RGB 형광체 내에 각기 다른 희토류 원소가 존재하기 때문에 본 고에서는 백색 형광체와 RGB 형광체를 분리하는 법, R/G/B 형광체를 각각 분리하는 법, RGB 형광체 내에서 희토류 원소를 회수하는 법에 대해 기술하고자 한다.

### 2.1. 백색 형광체 분리

다양한 종류의 CCFL을 대량으로 처리할 때 유리 와 기타 불순물을 제거하고 나면 백색 형광체와 RGB 형광체가 혼합되어 존재하게 된다. 이때 RGB 형광체로부터 희토류 금속의 회수율 증가 및 효율적인 자원회수의 방면에서 RGB 형광체와 백색 형광체 분리에 대한 연구가 진행되고 있다. 백색 형광체의 선별을 위해서는 주로 3가지 방법이 진행되고 있는데, 부유선별법, 중액선별법, 자력선별법이 있다.

먼저 부유선별법은 용액에 다양한 종류의 형광체가 존재할 때, pH에 따른 zeta-potential을 측정하여 그에 걸맞은 계면활성제(surfactant)를 첨가함으로써 원하는 형광체를 선택적으로 분리하는 선별법이다. 이와 같은 방법을 통해, 일본의 큐슈대에서는 NaCl용액을 기반으로 하여 Dodecyl ammonium acetate(DAA)와 sodium dodecyl sulfate(SDS)를 계면활성제로 첨가하여 백색 형광체를 분리하였다(그림 2). 이를 통하여 DAA는 pH 5이하에서, SDS는 pH 9~10 사이에서 백색형광체가 각각 분리된다는 것을 확인하였고, DAA를 첨가했을 때 70%의 가장 좋은 회수율을 나타내었다[5].

부유선별 이외로도 원심분리를 이용하여 백색형광체를

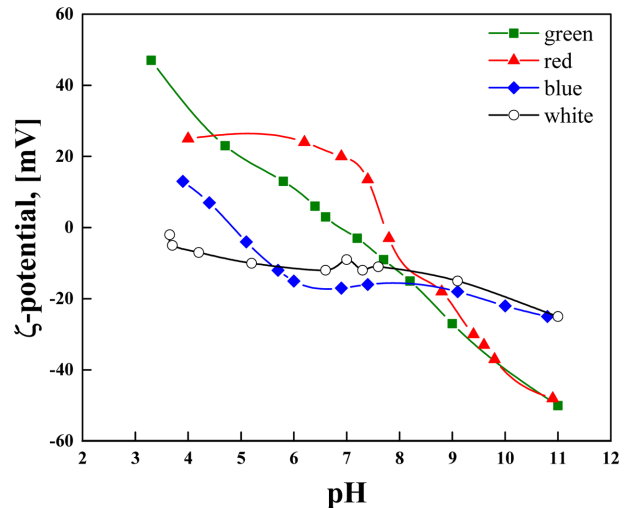


Fig. 2. Variation of the electrophoretic mobility ( $\zeta$ -potential) of phosphor materials as a function of pH [5].

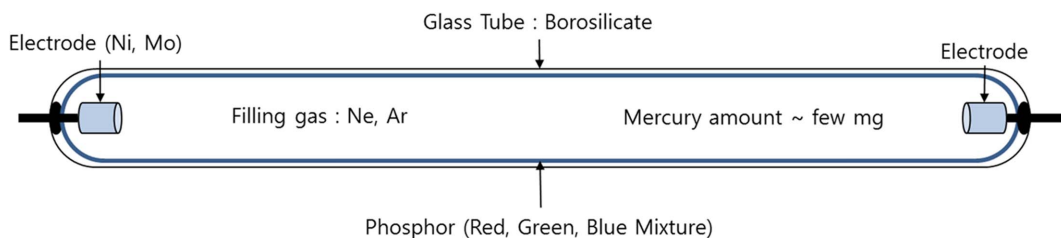


Fig 1. Schematic diagram of CCFL in LCD TV.

**Table 1. General characteristics of phosphor materials [6]**

Type of phosphor materials	Typical composition	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Median size D <sub>50</sub> (μm)
White	3Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ca (F, Cl) <sub>2</sub> :Sb, Mn	3.07	13.42
Red	(Y, Eu) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.12	4.72
Green	(La, Ce, Tb)(P, B)O <sub>4</sub>	5.23	3.72
Blue	(Sr, Ca, Ba, Eu) <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	4.34	5.18

**Table 2. The phosphor and luminescent color of a typical fluorescence lamp [7]**

Type of phosphor materials	Typical composition	Magnetic susceptibility (-)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
White	3Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ca (F, Cl) <sub>2</sub> :Sb, Mn	7.77×10 <sup>-5</sup>	3.0
Red	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	6.97×10 <sup>-5</sup>	5.1
Green	LaPO <sub>4</sub> :Ce, Tb	1.33×10 <sup>-3</sup>	5.2
Blue	BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu	1.37×10 <sup>-4</sup>	3.8

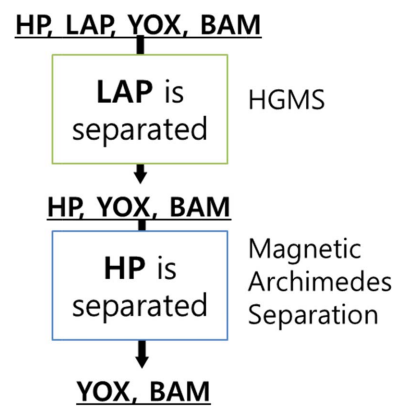
선택적으로 분리할 수가 있다. 표 1을 보면 RGB 형광체와 백색 형광체가 함께 존재할 때 백색 형광체는 밀도는 물론이고 입자의 크기가 RGB 형광체와 많은 차이가 나는 것을 확인할 수가 있다. 이러한 차이를 이용하여 부유선별법을 통해 백색형광체의 분리를 시도하였다. 용매로는 CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>를 사용하였으며, RGB 형광체의 경우 입자의 크기가 매우 작아 NaOI을 계면활성제로 첨가했을 때 회수율이 증가하는 것을 확인할 수가 있었다. 그 결과 RGB 형광체의 경우 회수율은 97%에 달하였으나 순도는 48%에 그쳤으며, 백색 형광체의 경우 회수율이 90%에 달하는 것을 확인할 수가 있었다[6].

또한 자력선별의 경우에는 형광체의 자화율을 이용하여 선별해 내는 기술이다. 표 2를 보면 적색 형광체와 백색 형광체의 자화율이 매우 유사하다는 것을 확인할 수가 있다. 따라서 기존의 High Gradient Magnetic Separation (HGMS)으로는 분리가 불가능하고 자화율뿐만 아니라 물체가 받는 중력의 영향력을 고려하여 실험을 설계하였다. (Magnetic Archimedes Separation)[7,8].

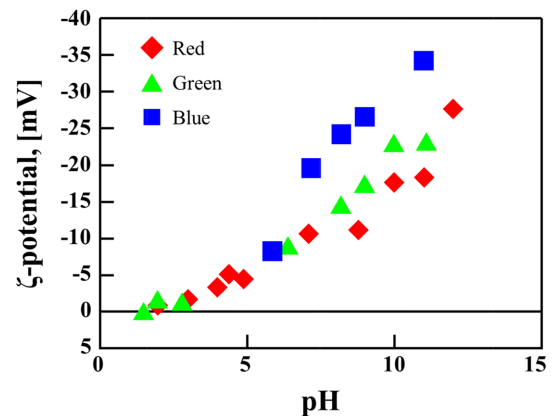
**2.2. RGB 형광체 분리**

RGB 형광체에는 각기 다른 종류의 희토류 원소가 함유되어 있기 때문에 이를 각각 분리 후 정제함으로써 회수 효율 및 순도를 높이려는 연구가 진행되고 있다. RGB 형광체의 선별법으로는 크게 부유선별법과 자력선별법이 존재한다.

부유선별은 용액의 pH 및 계면 활성제의 종류에 따라서 형광체 분리가 다양해진다. 먼저 NaCl 용액을 기반으로 DAA를 계면 활성제로 사용했을 때 백색 형광체의 분리와 동시에 청색 형광체가 용액 내에 용해됨으로써 적색과 녹색 형광체와의 분리가 가능해진다[5]. 그 외에도 Heptane-DMF를 용매로 사용하여 DAA를 계면 활성제로 사용하였을 때 zeta-potential이 그림 4와 같이 나타났다. 이를 바탕



**Fig. 3. The flow diagram of the phosphor separation [7].**



**Fig. 4. Zeta potentials of three phosphor powders [9].**

으로 차이가 큰 알칼리부분에서 분리공정을 설계하였으며, 청색 형광체가 가장 먼저 분리가 가능하였고, 후에 적색, 녹색 형광체가 각각 분리 가능하였다[9]. 또한 n-heptane/DMF 혼합용액을 용매로 사용하였을 때 녹색 형광체 분리를 위한 계면 활성제로써 DAA를 사용하였으며, sodium 1-octanesulfonate을 사용하여 청색 형광체와 적색 형광체를 각각 분리할 수 있었다. 이때 회수율은 90~95%에 도

달하였으며, 63%의 효율을 나타내었다[10].

뿐만 아니라 계면 활성제 첨가 순서에 따라라도 효율의 차이가 발생하였다. 청색 형광체와 녹색 형광체 분리를 위한 계면 활성제로써 각각 2-thenoyltrifluoroacetone(HTTA)와 Chloroform을 사용하였을 때 분리공정 순서에 따라 효율이 달라지는 것을 발견할 수 있었다. 첫 번째 공정으로 청색 형광체 분리를 위해 HTTA를 먼저 첨가한 후 녹색 형광체 분리를 위해서 Chloroform을 첨가하였을 때와 두 번째 공정으로써 Chloroform을 먼저 첨가한 후 HTTA를 첨가하였을 때의 결과를 비교해 보았을 때 첫 번째 공정의 결과가 더 좋았던 것을 확인할 수 있다. 이를 바탕으로 계면 활성제의 종류뿐만 아니라 반응순서 또한 효율에 영향을 미친다는 것이 확인 가능하였다[11].

또한 표 2을 통해 RGB 형광체와 백색 형광체의 자화율을 비교해 보았을 때 녹색 형광체의 자화율이 낮은 것을 확인할 수 있다. 이러한 성질을 이용하면 HGMS법을 통해서 녹색 형광체를 선택적으로 분리하는 것이 가능하였으며, 이는 백색 형광체와 RGB 형광체가 함께 존재하였을 때에도 사용 가능하였다. 또한 적색 형광체의 경우 백색 형광체와 자화율이 비슷하여서 Magnetic Archimedes Separation을 이용하여 백색 형광체와 적색 형광체를 분리하였다[7, 8].

### 2.3. 희토류 원소별 분리

폐 형광체로부터 희토류를 원소별로 분리 및 정제하는 방법으로는 주로 용매추출법이 연구되어 왔다. 일반적으로 용매추출법은 희토류 원소별 분리에 있어 대표적인 방법으로 효율이 높고, 처리비용이 저렴하며, 생산능력이 크다는 장점이 있다. 2007년 일본에서 수행된 연구 결과에 따르면 폐 형광체를 등유에 PC-88A를 녹인 용액을 사용하여 추출함으로써, 그림 5와 같이 pH 평형상태의 각 금속 원소별 분포비가 다른 것으로부터 Ca, Ba, Sr을 쉽게 분리하였다. 이후에 pH를 1.1 및 1.4로 조절한 후 두 번의 세척을 거침으로써 La과 Ce을 분리하였고, 다음 공정에서 믹서-세틀러 장치를 pH=1.02 및 pH=2.60의 두 단계로 조절하여 각각 Y와 Tb를 분리하였다. 마지막으로 Eu와 Al 용액에 옥살산을 첨가하여 침전시킴으로써 Eu를 쉽게 분리해낼 수 있다. 이렇게 회수된 Y는 회수율 97.8%, 순도 98.1%, Tb는 회수율 58.1%, 순도 85.7%, Eu는 52.8%, 순

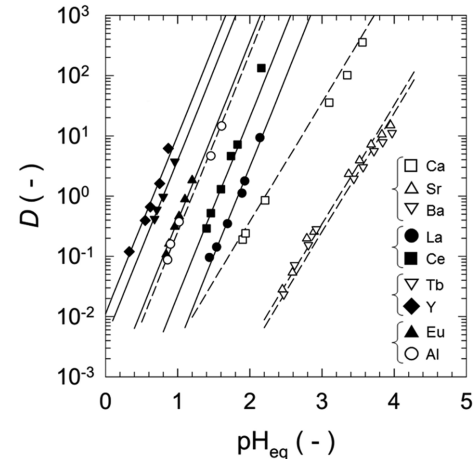


Fig. 5. Effect of the equilibrium pH on the distribution ratios in single metal systems; comparison of observed data with prediction shown by the lines[11].

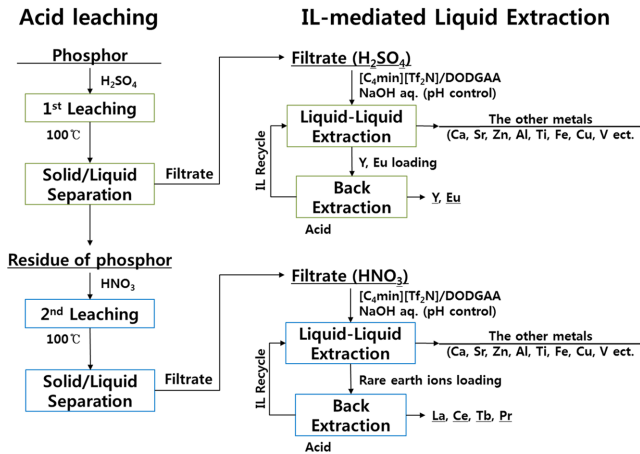
도 약 100%에 달했다. 다만 La과 Ce이 혼합된 용액에서 La과 Ce을 분리하는 것은 불가능했다[11].

용매추출법에 의한 희토류 분리 및 회수하는 과정에서, PC-88A/등유 이외의 다른 추출용매를 사용하여 그 추출 효율을 비교하는 연구도 진행되었다. 폐 삼과장 형광체를 산 침출하여 침출 용액을 만들고, 액액 추출로 희토류를 분리한 연구를 살펴보면, 형광체를 질산, 염산, 황산을 이용하여 산 침출한 결과, 표 3과 같이 Y와 Eu의 침출 효율이 다른 원소에 비해 월등히 높음을 확인할 수 있었다. 첫 번째 침출로 황산을 이용한 후, 다시 두 번째 침출로 농도를 길게 한 황산, 질산을 이용하여 산 침출한 결과 La, Ce, Tb가 다른 원소에 비해 월등히 높은 침출 효율을 보였다. 이렇게 침출한 용액에 대해 액액 추출로 희토류 금속을 회수하기 위한 추출용매로, N,N-dioctyldiglycol amic acid(DODGAA)를 용해시킨 n-dodecane과, PC-88A를 용해시킨 n-dodecane, DODGAA를 용해시킨 [C4min][Tf2N](IL)를 테스트한 결과, 추출제로써 널리 사용되던 PC-88A보다 DODGAA가 더 높은 선별 능력을 보였으며, DODGAA를 이용한 경우에도 n-dodecane보다 IL에 용해시켰을 때, 더 뛰어난 효과가 있었다. 그리고 IL에 용해시킨 DODGAA를 이용한 결과, Y와 Eu를 다른 원소로부터 효과적으로 분리할 수 있었다. 이와 같은 결과를 바탕으로 형광체로부터 희토류를 분리하는 공정을 그림 6과 같은 공정 흐름도로

Table 3. Effect of acid type on leaching efficiency of metal ions from original phosphor powders [12]

	Y	La	Ce	Eu	Pr	Tb	Ca	Sr
HCl	93.3±2.1	N.D.	N.D.	89.2±1.8	N.D.	N.D.	85.1±2.5	>99
HNO <sub>3</sub>	91.6±1.7	N.D.	N.D.	85.7±1.7	N.D.	N.D.	83.5±1.7	>99
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.4±1.5	N.D.	N.D.	87.6±1.3	N.D.	N.D.	37.1±1.6	3.2±0.1

Phosphor powder: 1g, acid solution: 20 ml (5M), leaching temperature:70°C, leaching time: 6h



**Fig. 6. Conceptual flowsheet for recovery of rare earth metals from waste phosphor powder in spent fluorescent lamps by wet process.**

표현할 수 있다[12].

2012년도에 미국의 General Electric 사에서 출원한 특허에 따르면 폐 형광체를 용매추출하기 전에 소결하는 공정을 추가하였다. 먼저 폐 삼과장 형광체를 300°C 이상 1,000°C 이하의 온도에서 알칼리 물질과 함께 소결함으로써, 여러 산화물 혹은 탄산염의 혼합물로 만들었다. 그리고 이 혼합물을 각 물질의 용해도를 고려하여 물 혹은 염산, 질산, 황산 등을 묽게 한 산, 혹은 아세트산, 시트르산, 포름산과 같은 유기산을 적절히 이용하여 희토류가 아닌 산화물 혹은 탄산염을 제거하였다. 그리고 그 잔유물을 산 침출법을 이용하여 80°C부터 150°C 혹은 300°C로 가열시키면서 용해시킨다. 이렇게 만들어진 용액은 이온교환, 용매추출, 분별결정, 침전 등의 방법을 이용하여 각각의 희토류 원소로 분리하였다[13].

### 3. 결 론

자원 빈국인 우리나라의 실정으로 미루어 보아 희토류 원소의 수요/수급 안정화 대책은 필수적이고 그 대안으로 희토류 원소 함유 제품의 재활용이 부각되고 있다. 국내에서는 생산자 책임 재활용제도(EPR)가 시행되고 전국 5개 권역에 걸쳐 구축된 재활용 센터를 통해 폐 LCD 제품을 수거하고 있지만, 효율적인 재활용 기술의 부재로 희토류 금속의 회수 및 부가가치 창출이 전무한 실정이다.

희토류 원소 재활용 기술의 적용 가능성이 큰 분야로 CCFL내 형광체 분말의 재활용을 꼽을 수 있고, 이를 위해

해의 우수 연구 결과들을 조사하였다. 분석 결과 선행 연구는 주로 일본을 중심으로 진행되고 있었고, 크게 1. 백색 형광체와 RGB 형광체의 분리, 2. RGB 형광체의 분리, 3. RGB 형광체에서 희토류 원소 회수 분야로 진행되고 있었다. 결국 폐 CCFL내 존재하는 형광체로부터 희토류 원소를 효과적으로 회수하기 위해서는 백색 형광체 함유 제품과 RGB 형광체 함유 제품을 수거 단계에서 분류하고, RGB 형광체를 따로 분리하지 않고 희토류 원소를 분리해 낼 수 있는 공정을 개발하는 것이 가장 바람직하다고 할 수 있다.

### 감사의 글

본 연구는 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 폐금속유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의해 수행하였으며 이에 감사 드립니다(GT-11-C01-020-0).

### References

- [1] H. S. Hong, M. S. Kong, S. K. Lee and H. Y. Kang: KIC News, **13** (2010) 10 (Korean).
- [2] J. Li, S. Gao, H. Duan and L. Liu: Waste Manag., **29** (2009) 2033.
- [3] J. Cryan, K. Freegard, L. Morrish and N. Myles: WRAP2010 (2010) 45.
- [4] M. Buchert, A. Manhart, D. Bleher and D. Pingel: Oeko-Institute. V (2012).
- [5] T. Hirajimaa, A. Bissomboloa, K. Sasakia, K. Nakayamab, H. Hiraic and M. Tsunekawad: Int. J. Miner. Process., **77** (2005) 187.
- [6] T. Hirajimaa, K. Sasakia, A. Bissomboloa, H. Hiraib, M. Hamadac and M. Tsunekawad: Separ. Purif. Tech., **44** (2005) 197.
- [7] K. Wada, F. Mishima, Y. Akiyama and S. Nishijima: Physica C, **494** (2013) 217.
- [8] K. Wada, F. Mishima, Y. Akiyama and S. Nishijima: Phys. Procedia., **58** (2014) 252.
- [9] G. Mei and K. Xie: 2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (2008) 4674.
- [10] A. Otsuki, G. Dodbiba, A. Shibayama, J. Sadaki, G. Mei and T. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys., **47** (2008) 5093.
- [11] A. Otsuki, G. Mei, Y. Jiang, M. Matsuda, A. Shibayama, J. Sadaki and T. Fujita: Resour. Process., **53** (2006) 121.
- [12] F. Yang, F. Kubota, Y. Baba, N. Kamiya and M. Goto: J. Hazard. Mater., **254** (2013) 79.
- [13] K. V. Gourishankar, A. M. Srivastava, P. K. Nammal War and S. K. Manepalli: United State, US 8,282,703 B2 (2012).