



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월30일
 (11) 등록번호 10-1773132
 (24) 등록일자 2017년08월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C01B 33/20 (2006.01) C22B 1/248 (2006.01)
 C22B 7/00 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C01B 33/20 (2013.01)
 C22B 1/248 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-0001340
 (22) 출원일자 2017년01월04일
 심사청구일자 2017년01월04일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR101540535 B1

(73) 특허권자
 한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동, 한국지
 질자원연구원)
 (72) 발명자
 김병수
 전라북도 군산시 상신3길 19-6(나운동)
 장희동
 대전광역시 유성구 엑스포로 448, 507-1302
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 9 항

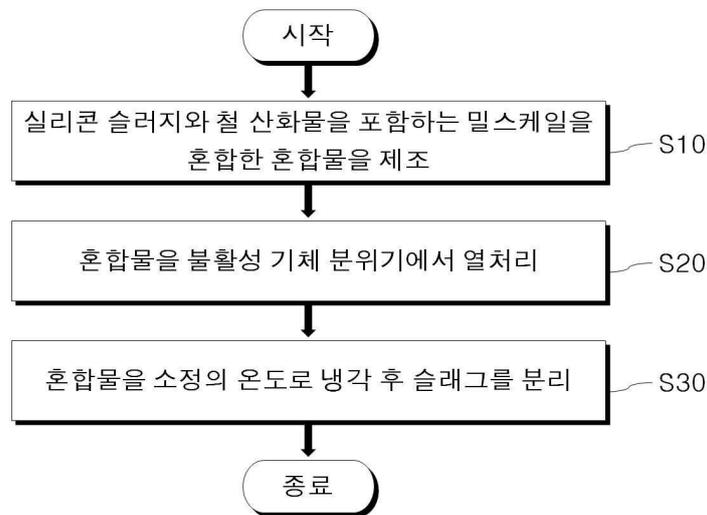
심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 **실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법 및 이에 따라 제조된 페로실리콘**

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 실리콘 슬러지와 철 산화물을 포함하는 밀스케일을 혼합한 혼합물을 제조하는 단계(단계 1); 상기 제조된 혼합물을 불활성 기체 분위기에서 열처리하는 단계(단계 2); 및 상기 열처리된 혼합물을 소정의 온도로 냉각 후 슬래그를 분리하는 단계(단계 3);를 포함하는, 실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22B 7/00 (2013.01)

Y02W 30/54 (2015.05)

(72) 발명자

장한권

대전광역시 서구 만년로 25, 107-1004(만년동, 강
변아파트)

길대섭

대전광역시 서구 청사로 65, 112-702 (월평동, 황
실타운)

최지혁

대전광역시 유성구 신성남로 65-5, 203호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1485014002

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 글로벌담환경기술개발사업

연구과제명 Si계 혼합슬러지로부터 초음파 기반 Si 분리회수기술 및 용도 개발

기여율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2016.08.01 ~ 2019.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘 슬러지와 철 산화물을 포함하는 밀스케일을 혼합한 혼합물을 제조하는 단계(단계 1);

상기 제조된 혼합물을 불활성 기체 분위기에서 열처리하는 단계(단계 2); 및

상기 열처리된 혼합물을 소정의 온도로 냉각 후 슬래그를 분리하는 단계(단계 3);를 포함하는, 실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 실리콘 슬러지는,

탈수 후 건조 처리된 것을 특징으로 하는 실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 건조는,

불활성 기체 분위기에서 150 °C 내지 450 °C의 온도로 20 분 내지 100 분 동안 수행된 것을 특징으로 하는 실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 불활성 기체는,

질소, 아르곤, 헬륨 및 네온으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 혼합은,

상기 혼합물이 70 wt% 내지 90 wt%의 실리콘 슬러지; 및 밀스케일 잔량;을 포함하도록 수행되는 것을 특징으로 하는 실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 불활성 기체는,

질소, 아르곤, 헬륨 및 네온으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 열처리는,

1250 °C 내지 1500 °C의 온도로 10 분 내지 100 분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 3의 온도는,

1100 °C 내지 1250 °C인 것을 특징으로 하는 실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 3의 냉각은,

자연 냉각으로 수행되는 것을 특징으로 하는 실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법 및 이에 따라 제조된 페로실리콘에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 추가적인 첨가물 없이 건조된 실리콘 슬러지와 밀스케일 만을 이용하여 용융 열처리단계 및 슬래그 분리단계를 포함하는 페로실리콘 제조방법 및 이에 따라 제조된 페로실리콘에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 일반적으로, 실리콘 슬러지에는 실리콘(Si), 실리카(SiO₂), 탄화실리콘(SiC) 같은 형태의 물질들이 포함되어 있다. 실리콘 슬러지에 함유된 실리콘의 함량은 반도체, 태양광 판 제조 공정에 따라 달라지지만 대략적으로 실리콘 형태로 93 wt% 이상 함유되어 있고 나머지 산소와 탄소는 7 wt% 미만 함유되어 있는 것으로 알려져 있다. 또한, 밀스케일(mill scale)에는 금속 철(Fe)과 산화철(FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃) 형태의 물질들이 포함되어 있다. 밀스케일에 함유된 철의 함량은 철강 제조시 압연 공정에 따라 달라지지만 대략적으로 70 wt% 이상 함유되어 있는

것으로 알려져 있다.

- [0004] 상기와 같은 실리콘 슬러지와 밀스케일에 함유되어 있는 실리콘과 철은 특수강의 합금 원료, 알루미늄의 합금 원료 및 철강 제조시 탈산제의 원료로 사용되는 페로실리콘의 원료로 사용될 수 있기 때문에, 산업부산물로 처리하기에는 매우 가까운 자원이 아닐 수 없다. 따라서, 자원활용 극대화 측면에서 산업원료로 재이용되는 것이 국가 경제적으로 요구된다 할 수 있으며, 이를 고부가가치로 산업 원료화 하여 재활용하는 것은 자원의 유효이용 측면에서 대단히 유용하다고 할 수 있을 것이다.
- [0006] 현재 페로실리콘을 제조하는 방법에는 크게 탄소 열환원 방법과 압축성형 방법이 있다. 이 중 탄소열환원 방법은 실리콘 원료로 실리카(SiO₂) 광석을 철 원료로 철 광석 또는 밀스케일을 이용하여 제조하는 방법으로 1600℃ 이상의 고온에서 탄소로 실리카와 철 광석 또는 밀스케일을 환원하여 페로실리콘을 제조하기 때문에 많은 에너지가 필요하고 특히 품위가 낮은 철 광석을 사용할 경우 산업폐기물인 다량의 슬래그를 배출하는 단점이 있다.
- [0008] 페로실리콘 성형 방법 중 하나로, 한국 공개특허공보 제10-2012-0043216호에는 실리콘 슬러지를 이용한 성형 페로실리콘 제조방법이 개시되어 있으며, 구체적으로 실리콘 슬러지에 제지슬러지 소각재 또는 소석회와 분철 또는 철가루를 혼합하여 혼합 슬러지를 제조하는 단계와; 상기 혼합슬러지를 진공 또는 불활성기체가 충전된 건조기에서 건조시켜 건조슬러지로 제조하는 단계와; 상기 건조슬러지에 폴리실리콘 분말을 혼합하여 원료슬러지로 제조하는 단계와; 상기 원료슬러지에 물유리를 혼합하여 교반한 후 압축 성형시키는 단계; 를 가지는 실리콘 슬러지를 이용한 성형 페로실리콘 제조방법을 제공하고 있다.
- [0009] 대체로 페로실리콘 압축성형 방법은 실리콘 슬러지와 철 분말 그리고 점결제인 소석회(Ca(OH)₂)을 물리적으로 혼합한 후, 추가로 물유리와 같은 점결제를 첨가해 압축성형하여 제조하고 있다. 이 방법에 의하여 제조된 페로실리콘의 특징은 실리콘과 철이 화학적으로 결합되어 있지 않고, 물리적으로 결합되어 있어 상기 방법으로 제조된 페로실리콘은 저하된 파괴강도를 나타낸다. 이에, 운송 및 운반 과정에서 미분화가 발생하여 실리콘의 손실이 발생하는 단점이 있다. 또한, 상기 방법으로 제조된 페로실리콘이 용융된 특수강과 알루미늄의 용탕에 합금원료로 사용될 때, 용탕에 투입된 상기방법으로 제조된 페로실리콘은 실리콘과 철이 화학적으로 결합되지 않고 물리적으로 결합되어 있어 쉽게 철과 실리콘이 분리되어 밀도가 낮은 실리콘이 용탕 표면으로 빠르게 부상하여 실리콘의 합금화 수율이 낮아지는 단점이 있고, 상기 방법으로 제조된 페로실리콘이 철강 제조시 산소 제거를 위한 탈산제로 용융된 선철 및 철강의 용탕에 투입될 때 상기방법으로 제조된 페로실리콘은 실리콘과 철이 화학적으로 결합되지 않고 물리적으로 결합되어 있어 쉽게 철과 실리콘이 분리되어 밀도가 낮은 실리콘이 용탕 표면으로 빠르게 부상하여 실리콘의 산소 제거 효율이 낮아지는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2012-0043216호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 반도체나 태양광 판을 제조하는 과정에서 배출되는 실리콘 슬러지와 철강 압연 과정에서 배출되는 밀스케일을 환원제, 점결제와 같은 추가적인 첨가물 없이 혼합한 뒤, 환원 용융함으로써 실리콘 슬러지에 함유된 실리콘 성분과 밀스케일에 함유된 철 성분을 금속 결합형태로 전환시켜 페로실리콘을 제조하도록 하는 데 있고, 서로 다른 산업부산물을 동시에 처리하여 자원의 고부가가치화가 가능하도록 하는 데 있다.

- [0013] 또한, 본 발명의 목적은 발생하는 슬래그가 환경적인 문제가 거의 없도록 하고 실리콘 및 철을 재자원화할 수 있게 하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 일 측면은 실리콘 슬러지와 철 산화물을 포함하는 밀스케일을 혼합한 혼합물을 제조하는 단계(단계 1); 상기 제조된 혼합물을 불활성 기체 분위기에서 열처리하는 단계(단계

2); 및 상기 열처리된 혼합물을 소정의 온도로 냉각 후 슬래그를 분리하는 단계(단계 3);를 포함하는, 실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법을 제공한다.

- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 1의 실리콘 슬러지는 탈수 후 건조 처리된 것일 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 건조는 불활성 기체 분위기에서 150 °C 내지 450 °C의 온도로 20 분 내지 100 분 동안 수행될 수 있다.
- [0018] 일 실시예에 있어서, 상기 불활성 기체는 질소, 아르곤, 헬륨 및 네온으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 1의 혼합은 상기 혼합물이 70 wt% 내지 90 wt%의 실리콘 슬러지; 및 밀스케일 잔량;을 포함하도록 수행될 수 있다.
- [0020] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 2의 불활성 기체는 질소, 아르곤, 헬륨 및 네온으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0021] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 2의 열처리는 1250 °C 내지 1500 °C의 온도로 10 분 내지 100 분 동안 수행될 수 있다.
- [0022] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 3의 온도는 1100 °C 내지 1250 °C일 수 있다.
- [0023] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 3의 냉각은 자연 냉각으로 수행될 수 있다.
- [0024] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 다른 일 측면은 상기의 방법으로 제조되어, 실리콘 함량이 75 wt% 내지 90 wt%인, 페로실리콘을 제공한다.
- [0025] 일 실시예에 있어서, 상기 페로실리콘은 출발원료인 실리콘 슬러지의 실리콘 함량 대비 90 wt% 내지 98 wt%의 실리콘을 포함할 수 있다.
- [0026] 일 실시예에 있어서, 상기 페로실리콘은 출발원료인 밀스케일의 철 함량 대비 95 wt% 내지 99.0 wt%의 철을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 일 측면에 따르면, 반도체나 태양광 판을 제조하는 과정에서 배출되는 실리콘 슬러지를 페로실리콘 중의 실리콘 성분으로 활용하고, 동시에 밀스케일에 함유된 산화철(FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃)의 환원제로 이용하여 공정비용 상승을 일으키는 환원제인 탄소를 사용하지 않는 장점이 있다.
- [0029] 또한, 철강 압연 과정에서 배출되는 밀스케일에 함유된 철을 페로실리콘 중의 철 성분으로 활용하여 공정비용 상승을 일으키는 철 원료인 철스크랩 또는 철분말을 사용하지 않고, 나아가 공정비용 상승을 일으키는 점결제로 사용되는 소석회와 물유리 등을 사용하지 않으며, 특수강의 합금 원료, 알루미늄의 합금 원료 및 철강 제조시 탈산제로 사용될 때 실리콘의 효과가 우수한 금속 결합형태의 페로실리콘을 제조할 수 있다.
- [0030] 더욱이, 페로실리콘 제조 시 지구온난화 가스인 이산화탄소(CO₂)를 배출하지 않고 부원료를 사용하지 않는 효과가 있고, 발생하는 슬래그는 환경적인 문제가 없어 재자원화할 수 있는 장점이 있다.
- [0031] 그러므로, 본 발명은 지구온난화 가스인 이산화탄소(CO₂)를 배출하지 않으면서 부원료도 사용하지 않는, 에너지 절약 환경친화적 기술을 개시함과 동시에 버려지고 있는 서로 다른 산업부산물을 단일공정에서 동시에 자원화하는 기술을 제공한다.
- [0032] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법의 일례를 나타낸 개략도이다.
- 도 2 및 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법의 다른 일례를 나타낸 모식도이다.

도 4는 본 발명의 실험예 2에서 수행한 X선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실험예 1에서 각 실시예 및 비교예 별 실리콘 및 철 회수율, 실리콘 함량을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하, 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0036] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0037] 그러나, 본 발명은 이하에 개시되는 실시예들에 의해 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있고, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0038] 나아가, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0040] 본 발명자들은 상기 종래 기술의 문제점을 해결하고자 예의 노력한 결과, 반도체나 태양광 판을 제조하는 과정에서 배출되는 실리콘 슬러지와 철강 압연 과정에서 배출되는 밀스케일을 추가적인 첨가물 없이 혼합한 다음, 질소 또는 아르곤 분위기하에서 고온으로 가열하여 밀스케일에 함유된 산화철(FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃)을 실리콘 슬러지에 함유된 일부의 실리콘으로 환원시키고, 이 환원된 철과 밀스케일에 함유된 산화철(FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃)의 환원에 사용되지 않은 나머지 실리콘 슬러지에 함유된 실리콘을 동시에 용융시켜, 실리콘 슬러지에 있는 실리콘 성분과 밀스케일에 있는 철 성분을 금속 결합형태로 형성시켜 페로실리콘을 제조할 수 있다는 것을 확인하였고, 본 발명을 완성하였다.
- [0042] 본 발명의 일 측면은,
- [0043] 실리콘 슬러지와 철 산화물을 포함하는 밀스케일을 혼합한 혼합물을 제조하는 단계(단계 1)(S10);
- [0044] 상기 제조된 혼합물을 불활성 기체 분위기에서 열처리하는 단계(단계 2)(S20); 및
- [0045] 상기 열처리된 혼합물을 소정의 온도로 냉각 후 슬래그를 분리하는 단계(단계 3)(S30);를 포함하는, 실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법을 제공한다.
- [0047] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0049] 본 발명의 일 측면에 따른 실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법에 있어서, 상기 단계 1(S10)은 실리콘 슬러지와 철 산화물을 포함하는 밀스케일을 혼합한 혼합물을 제조한다.
- [0050] 상기 단계 1의 실리콘 슬러지는 탈수 후 건조 처리된 것을 사용하는 것이 바람직하다. 이때, 상기 탈수는 원심 분리를 통해 탈수된 것일 수 있다.
- [0051] 상기 건조 처리는 불활성 기체 분위기에서 150 °C 내지 450 °C의 온도로 20 분 내지 100 분 동안 수행된 것이 바람직하다. 상기 건조 처리 시 온도가 150 °C 미만인 경우, 실리콘 슬러지의 건조 시간이 증가하는 단점이 있고, 상기 건조 처리 시 온도가 450 °C 초과인 경우, 실리콘 슬러지에 함유된 실리콘이 산화하는 단점이 존재한다. 상기 건조 처리 시 시간이 20 분 미만인 경우, 건조가 불완전하여 실리콘 슬러지 내 수분이 다량 잔존하는 문제가 발생할 수 있고, 상기 건조 처리 시 시간이 100 분 초과인 경우, 건조는 충분히 이루어질 수 있으나, 유지시간이 길어짐에 따라 에너지 손실 및 낭비가 증가되는 단점이 존재한다.
- [0052] 상기 건조 처리의 불활성 기체는 질소, 아르곤, 헬륨 및 네온으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 질소 또는 아르곤일 수 있다.
- [0053] 상기 단계 1의 혼합은 상기 혼합물이 70 wt% 내지 90 wt%의 실리콘 슬러지; 및 밀스케일 잔량;을 포함하도록 수행될 수 있다. 상기 혼합 시 혼합물의 실리콘 슬러지가 70 wt% 미만으로 첨가된다면, 하기 단계에서 슬래그의 발생량이 많아져 에너지 손실과 실리콘의 손실이 커지는 문제가 발생할 수 있고, 상기 혼합 시 혼합물의 실리콘 슬러지가 90 wt% 초과로 첨가된다면, 하기 단계에서 페로실리콘 제조 시 용융 온도가 높아져 에너지 손실이 증

대되는 문제가 발생할 수 있다.

- [0054] 상기 단계 1의 실리콘 슬러지는 구체적으로 실리콘, 실리카 및 실리콘 탄화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0055] 상기 단계 1의 밀스케일은 구체적으로 FeO, Fe₃O₄ 및 Fe₂O₃ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 산화철을 포함할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 측면에 따른 실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법에 있어서, 상기 단계 2(S20)는 상기 제조된 혼합물을 불활성 기체 분위기에서 열처리한다.
- [0058] 상기 단계 2의 불활성 기체는 질소, 아르곤, 헬륨 및 네온으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 질소 또는 아르곤 기체인 것이 바람직하다.
- [0059] 상기 단계 2의 열처리는 1250 °C 내지 1500 °C의 온도로 10 분 내지 100 분 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 단계 2의 열처리가 1250 °C 미만으로 수행된다면, 실리콘 슬러지와 밀스케일의 혼합물이 완전히 용융되지 않을 우려가 있고, 상기 단계 2의 열처리가 1500 °C 초과로 수행된다면, 실리콘 슬러지와 밀스케일의 혼합물이 완전히 용융은 이루어질 수 있으나, 용융온도가 높아짐에 따른 에너지 손실이 현저히 증가하는 문제가 발생할 수 있다. 상기 단계 2의 열처리가 10 분 미만으로 수행된다면, 상기 밀스케일에 함유된 산화철의 환원이 완료되지 않아 페로실리콘이 용이하게 형성되지 못하는 문제가 발생할 수 있고, 상기 단계 2의 열처리가 100 분 초과일 경우, 밀스케일에 함유된 산화철의 환원이 용이하게 이루어질 수 있으나 유지시간이 길어짐에 따라 에너지 손실이 증가하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0060] 상기 단계 2는 전기로에서 수행될 수 있다.
- [0061] 상기 단계 2는 상기 혼합물이 장입된 전기로를 상기의 온도로 승온시킨 후, 상기의 시간동안 유지하여 수행될 수 있다.
- [0062] 즉, 상기 단계 2에서는 실리콘 슬러지와 밀스케일이 균일하게 혼합된 혼합물을 불활성 기체 분위기에서 열처리함으로써, 밀스케일 함유될 수 있는 철 산화물(FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃)을 환원함과 동시에, 환원된 철과 산화철의 환원에 사용되지 않은 나머지 실리콘 슬러지에 함유된 실리콘을 함께 용융하여 원스텝으로 페로실리콘을 합성할 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일 측면에 따른 실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법에 있어서, 상기 단계 3(S30)은 상기 열처리된 혼합물을 소정의 온도로 냉각 후 슬래그를 분리한다.
- [0065] 상기 단계 3의 소정의 온도로 냉각은 자연 냉각을 통해 수행되는 것이 바람직하다.
- [0066] 상기 단계 3의 소정의 온도로 냉각은 상기 단계 2와 마찬가지로 전기로에서 수행될 수 있다.
- [0067] 상기 단계 3의 소정의 온도로 냉각은 상기 단계 2와 마찬가지로 불활성 기체 분위기에서 수행될 수 있다. 상기 불활성 기체는 질소, 아르곤, 헬륨 및 네온으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 질소 또는 아르곤 기체인 것이 바람직하다.
- [0068] 상기 단계 3의 소정의 온도는 1100 °C 내지 1250 °C인 것이 바람직하다. 상기 단계 3의 온도가 1250 °C 초과인 경우, 실리콘과 철의 산화량이 증가하여 최종적으로 제조되는 페로실리콘 내의 실리콘 및 철 함량이 감소할 우려가 있고, 슬래그의 생성량이 증가하는 단점이 있을 수 있다.
- [0069] 상기 단계 3의 슬래그 분리는 상기 단계 2 및 단계 3의 소정의 온도로 냉각이 가열로(furnace)에서 수행될 경우 노내에서 꺼내어 공냉하며 수행될 수 있으며, 이에 페로실리콘 상과 슬래그상을 분리시킬 수 있다.
- [0070] 상기 단계 3의 슬래그에서 포함될 수 있는 실리카(SiO₂) 성분인 2차 폐기물은 환경적인 문제가 없어 이를 재자원화 할 수 있다.
- [0071] 상기 단계 3에서 분리된 슬래그는 시멘트 원료로 사용될 수 있다.
- [0073] 결국, 본 발명의 일 측면에 따른 실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법은 추가적으로 환원제인 탄소와 다른 용제를 사용하지 않으면서 산업부산물인 실리콘 슬러지와 밀스케일을 이용하여 페로실리콘을 제조할 수 있게 하고, 또한 발생하는 슬래그는 환경적인 문제가 없어 재자원화할 수 있게 하는 방법을 제공한다. 이로 인해 지구온난화 가스인 이산화탄소(CO₂)를 배출하지 않는 에너지 절약 환경친화적 기술임과 동시에 자원의

이용률을 극대화할 수 있는 기술을 제시한다는 점에서 그 의의가 있다고 할 것이다.

- [0075] 본 발명의 다른 일 측면은,
- [0076] 상기의 방법(상기 단계 1 내지 단계 3)으로 제조되어, 실리콘 함량이 75 wt% 내지 90 wt%인, 페로실리콘을 제공한다.
- [0077] 상기 페로실리콘은 출발원료인 실리콘 슬러지의 실리콘 함량 대비 90 wt% 내지 98 wt%의 실리콘을 포함할 수 있고, 다른 출발원료인 밀스케일의 철 함량 대비 95 wt% 내지 99.0 wt%의 철을 포함할 수 있다.
- [0079] 이하, 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0081] 하기 실시예 및 실험예에서는 93 wt%의 실리콘을 함유하고 있는 실리콘 슬러지 및 73 wt%의 철을 함유하고 있는 밀스케일을 사용하였다.
- [0083] <실시예 1> 페로실리콘 제조 1
- [0084] 단계 1 : 실리콘 슬러지와 철 산화물(FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3)을 포함하는 밀스케일을 혼합한 혼합물을 제조하는 데 있어서, 상기 실리콘 슬러지를 질소 기체 분위기로 200 °C의 온도에서 60분 동안 건조한 다음, 상기 밀스케일이 29.2 wt%(100 g) 및 실리콘 슬러지가 70.6 wt%(243 g) 포함되도록 혼합한 뒤 브이믹서(한양과학, 한국)를 통해 균일하게 교반된 혼합물을 제조하였다.
- [0085] 단계 2 : 상기 제조된 혼합물을 질소 기체 분위기의 전기로에 투입하여 1300 °C의 온도로 40 분 동안 열처리하였다.
- [0086] 단계 3 : 상기 열처리된 혼합물(용탕)을 질소 기체 분위기에서 1200 °C 까지 냉각하였고, 전기로 내에서 꺼내 페로실리콘을 슬래그상으로부터 분리 회수하였다.
- [0088] <실시예 2> 페로실리콘 제조 2
- [0089] 단계 1 : 실리콘 슬러지와 철 산화물을 포함하는 밀스케일을 혼합한 혼합물을 제조하는 데 있어서, 상기 실리콘 슬러지를 아르곤 기체 분위기로 400 °C의 온도에서 30분 동안 건조한 다음, 상기 밀스케일이 24.0 wt%(100 g) 및 실리콘 슬러지가 76.0 wt%(316 g) 포함되도록 혼합한 뒤 브이믹서(한양과학, 한국)를 통해 균일하게 교반된 혼합물을 제조하였다.
- [0090] 단계 2 : 상기 제조된 혼합물을 아르곤 기체 분위기의 전기로에 투입하여 1350 °C의 온도로 30 분 동안 열처리하였다.
- [0091] 단계 3 : 상기 열처리된 혼합물(용탕)을 아르곤 기체 분위기에서 1200 °C 까지 냉각하였고, 전기로 내에서 꺼내 페로실리콘을 슬래그상으로부터 분리 회수하였다.
- [0093] <실시예 3> 페로실리콘 제조 3
- [0094] 단계 1 : 실리콘 슬러지와 철 산화물을 포함하는 밀스케일을 혼합한 혼합물을 제조하는 데 있어서, 상기 실리콘 슬러지를 질소 기체 분위기로 350 °C의 온도에서 40분 동안 건조한 다음, 상기 밀스케일이 12.8 wt%(100 g) 및 실리콘 슬러지가 87.2 wt%(681 g) 포함되도록 혼합한 뒤 브이믹서(한양과학, 한국)를 통해 균일하게 교반된 혼합물을 제조하였다.
- [0095] 단계 2 : 상기 제조된 혼합물을 질소 기체 분위기의 전기로에 투입하여 1450 °C의 온도로 20 분 동안 열처리하였다.
- [0096] 단계 3 : 상기 열처리된 혼합물(용탕)을 질소 기체 분위기에서 1200 °C 까지 냉각하였고, 전기로 내에서 꺼내 페로실리콘을 슬래그상으로부터 분리 회수하였다.
- [0098] <비교예 1> 페로실리콘 제조 4
- [0099] 상기 실시예 1에서, 단계 1의 혼합 시 상기 밀스케일이 5.0 wt%(100 g) 및 실리콘 슬러지가 95.0 wt%(1900 g) 포함되도록 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 페로실리콘을 슬래그상으로부터 분리 회수하였다.
- [0101] <비교예 2> 페로실리콘 제조 5

[0102] 상기 실시예 1에서, 단계 1의 혼합 시 상기 밀스케일이 40.0 wt%(100 g) 및 실리콘 슬러지가 60.0 wt%(150 g) 포함되도록 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 페로실리콘을 슬래그상으로부터 분리 회수하였다.

[0104] 상기 실시예들 및 비교예들의 조건을 개략적으로 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	단계 1	단계 2
실시예 1	건조 : N ₂ / 200 °C / 60분 첨가 : Si슬러지 70.8 wt%	열처리 : N ₂ / 1300 °C
실시예 2	건조 : Ar / 200 °C / 30분 첨가 : Si슬러지 76 wt%	열처리 : Ar / 1300 °C
실시예 3	건조 : N ₂ / 200 °C / 40분 첨가 : Si슬러지 87.2 wt%	열처리 : N ₂ / 1300 °C
비교예 1	건조 : 실시예 1과 동일 첨가 : Si슬러지 60.0 wt%	실시예 1과 동일
비교예 2	건조 : 실시예 1과 동일 첨가 : Si슬러지 95.0 wt%	실시예 1과 동일

[0107] <실험예 1> 실리콘 및 철 회수율 평가

[0108] 상기 실시예들 및 비교예들의 철 및 실리콘 회수율을 ICP 분석법을 통해 측정하였으며, 그 결과를 표 2 및 도 5에 나타내었다.

[0109] 표 2 및 도 5에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조된 페로실리콘의 실리콘 함량은 실리콘 슬러지의 실리콘 함량 대비 95 wt% 이상을 포함하고 있음을 확인하였고, 철의 함량은 밀스케일의 철 함량 대비 95 wt% 이상을 포함하고 있음을 확인하였다.

[0110] 이에 반해 비교예 1의 경우, 실리콘 회수율이 87 %까지 저하된 것을 나타내었으며, 비교예 2의 경우, 실리콘 회수율이 95 %에 미치지 못하는 것을 나타내어 실시예들보다 저하된 회수율을 나타내는 것을 확인하였다.

표 2

구분	Si 회수율(%)	Fe 회수율(%)	페로실리콘 Si 함량(wt%)
실시예 1	96	98	75
실시예 2	95	97	80
실시예 3	95	96	90
비교예 1	87	90	55
비교예 2	93	98	90

[0114] <실험예 2> 페로실리콘의 X선 회절 분석

[0115] 상기 실시예 1에서 제조된 페로실리콘을 X선 회절 분석하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0116] 도 4에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1에서 페로실리콘이 용이하게 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[0118] 지금까지 본 발명의 일 측면에 따른 실리콘 슬러지 및 밀스케일로부터 페로실리콘 제조방법 및 이에 따라 제조된 페로실리콘에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.

[0119] 그러므로 본 발명의 범위에는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

[0120] 즉, 전술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 그 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야

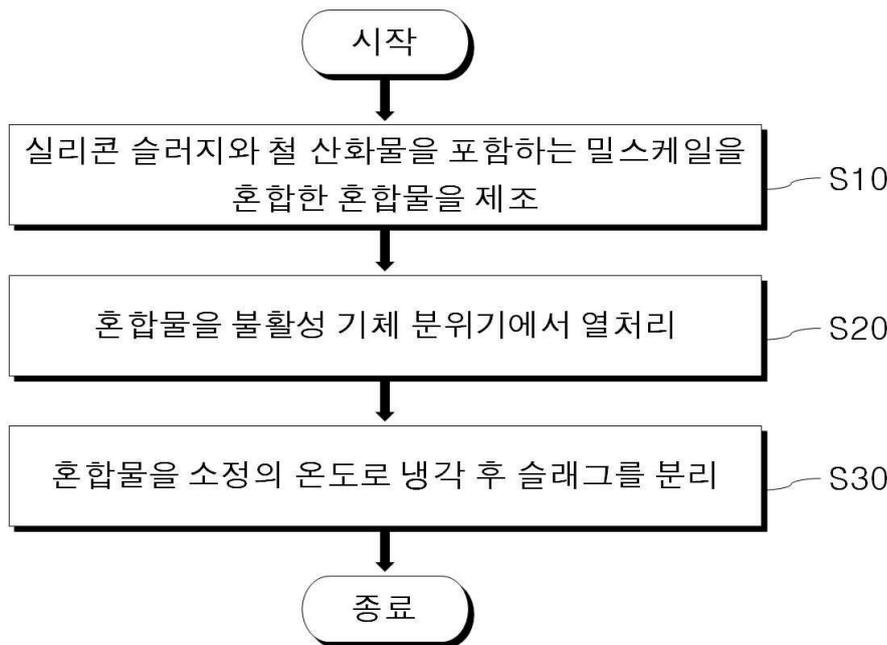
한다.

산업상 이용가능성

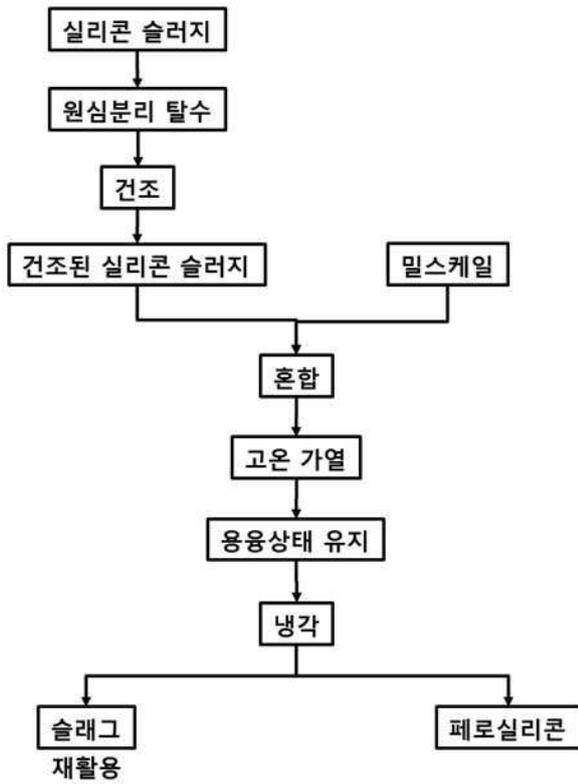
- [0122] 반도체나 태양광 판을 제조하는 과정에서 배출되는 실리콘 슬러지를 페로실리콘 중의 실리콘 성분으로 활용하고, 동시에 밀스케일에 함유된 산화철(FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3)의 환원제로 이용하여 공정비용 상승을 일으키는 환원제인 탄소를 사용하지 않으며, 또한 철강 압연 과정에서 배출되는 밀스케일에 함유된 철을 페로실리콘 중의 철 성분으로 활용하여 공정비용 상승을 일으키는 철 원료인 철스크랩 또는 철분말을 사용하지 않는다.
- [0123] 나아가, 공정비용 상승을 일으키는 점결제로 사용되는 소석회와 물유리 등을 사용하지 않으면서 특수강의 합금 원료, 알루미늄의 합금 원료 및 철강 제조시 탈산제로 사용될 때 실리콘의 효과가 우수한 금속 결합형태의 페로실리콘을 제조할 수 있게 하고, 또한 지구온난화 가스인 이산화탄소(CO_2)를 배출하지 않으면서 서로 다른 산업 부산물을 단일 공정으로 처리하여 고부가가치의 산업원료로 활용 극대화가 가능하도록 한다.
- [0124] 즉, 제조된 페로실리콘을 철강산업 원료로 활용함으로써 자원빈국인 국내실정상 전량 수입에 의존하고 있는 실리콘과 철 자원의 이용율을 극대화할 수 있다는 효과를 제공하게 되어 반도체 및 태양광 판과 철강소재 제조분야에서 실리콘 슬러지와 밀스케일의 고부가가치화에 널리 활용될 수 있게 될 것이다.

도면

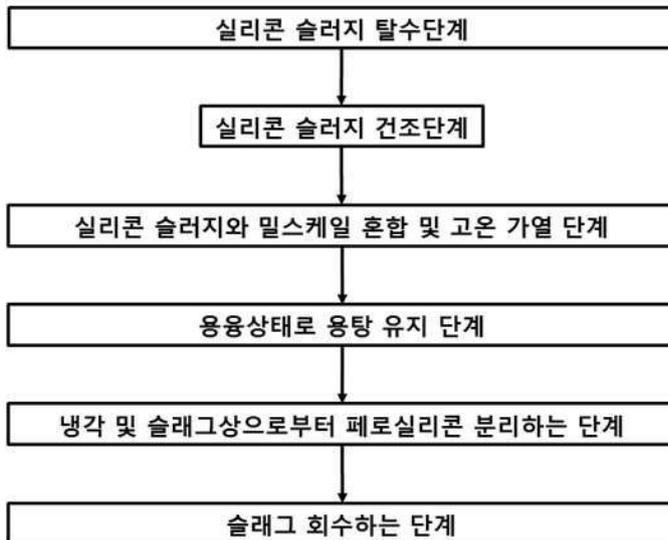
도면1



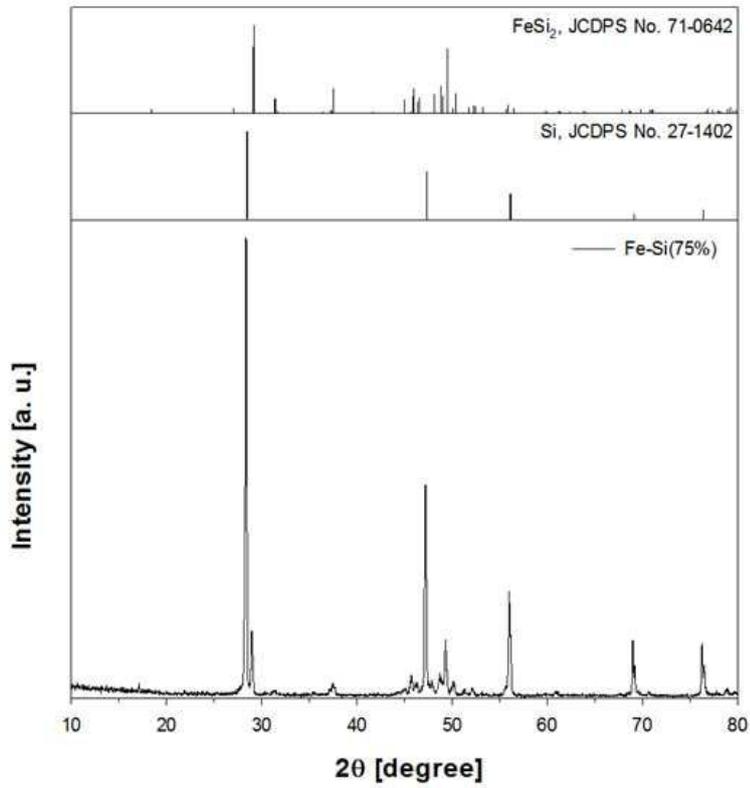
도면2



도면3



도면4



도면5

