

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 10월 24일 (24.10.2013)



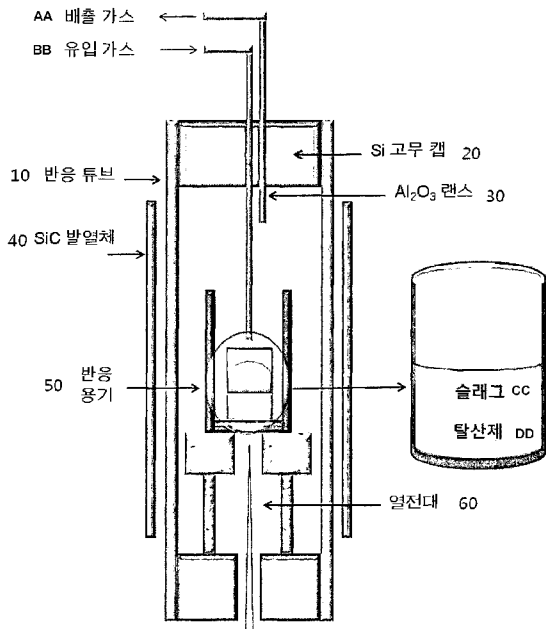
(10) 국제공개번호
WO 2013/157694 A1

- (51) 국제특허분류: C01B 33/021 (2006.01) B01J 19/24 (2006.01)
C01B 33/158 (2006.01) B09B 3/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/004476
- (22) 국제출원일: 2012년 6월 7일 (07.06.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2012-0039578 2012년 4월 17일 (17.04.2012) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 연세대학교 산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC CO-OPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) [KR/KR]; 120-749 서울시 서대문구 신촌동 134 연세대학교, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 곁
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 손일 (SOHN, II) [KR/KR]; 120-749 서울특별시 서대문구 신촌동 134 연세대학교 신소재공학과 제 2 공학관 317 호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 이채형 (LEE, Chae-Hyung) 등; 135-733 서울시 강남구 논현 2 동 115-22 번지 성암빌딩 501 호, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR RECOVERING SILICON FROM SLAG

(54) 발명의 명칭 : 슬래그로부터 실리콘을 회수하는 방법 및 장치



- 10 ... Reaction tube
- 20 ... Si rubber cap
- 30 ... Al₂O₃ lance
- 40 ... SiC heating element
- 50 ... Reaction container
- 60 ... Thermocouple
- AA ... Outlet gas
- BB ... Inlet gas
- CC ... Slag
- DD ... Deoxidizing agent

(57) Abstract: The present invention provides a method for recovering silicon from slag. The method comprises the steps of: preparing a reaction container comprising a material capable of enduring a high temperature environment of a temperature range at which slag melts and showing acid stability; injecting slag and a deoxidizing agent into the reaction container to mix the same; heating the reaction container to melt the slag so as to oxidize the deoxidizing agent and to reduce silicon from the slag; cooling the reaction container; injecting an acid solution into the reaction container to dissolve slag, oxidized deoxidizing agent and non-oxidized deoxidizing agent except silicon by acid treatment; and recovering the silicon by filtering.

(57) 요약서: 본 발명에 따라서 슬래그로부터 실리콘을 회수하는 방법이 제공되는데, 상기 방법은 슬래그가 용융되는 온도 범위의 고온 환경을 견딜 수 있고 또 산에 대해서 안정성을 나타내는 재료로 구성된 반응 용기를 준비하는 단계와, 상기 반응 용기 내에 슬래그와 탈산제를 투입 및 혼합하는 단계와, 상기 반응 용기를 가열하여 상기 슬래그를 용융시켜 상기 탈산제를 산화시키고- 상기 슬래그로부터 실리콘을 환원시키는 단계와, 상기 반응 용기를 냉각시키는 단계와, 상기 반응 용기에 산 용액을 투입하여, 실리콘을 제외한 슬래그, 산화된 탈산제, 산화되지 않은 탈산제를 용해하는 산 처리 단계를 수행하는 단계와, 필터링 처리를 수행하여, 상기 실리콘을 회수하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

WO 2013/157694 A1



(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

슬래그로부터 실리콘을 회수하는 방법 및 장치

【기술분야】

본 발명은 실리콘 회수 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 슬래그(slag)로부터 실리콘을 경제적으로 회수할 수 있는 방법 및 장치에 관한 것이다.

【배경기술】

제철산업은 대량의 원료와 에너지를 소비하여 철강을 생산하는 것과 더불어, 원료, 제선, 제강, 압연 등 복잡한 연결생산체제를 거치면서, 여러 가지 종류의 부산물과 폐기물을 다량 발생시킨다.

이러한 부산물과 폐기물은 양적으로는 주제품인 철강의 65%에 이르고 있다. 이 중 고체상태의 부산물과 폐기물의 약 80%가 슬래그이고, 나머지는 더스트나 슬러지 형태로 발생한다.

금속제련 슬래그는 대표적으로 철강제련 공정에서 발생하며, 고로, 전로, 전기로에서 발생하는 철 외의 산업부산물이며, 크게 고로 공정에서 발생하는 고로 슬래그와 제강 공정에서 발생하는 제강 슬래그로 분류된다.

고로 슬래그는 주로 철광석의 불순물, 환원용 코크스, 석회에서 유래하는 경우가 많으며, 성분은 규소 및 칼슘 산화물이 주를 이루고 있다.

현재 세계 조강 생산량은 연간 약 10억톤에 이르고 있는데 조강기술에 따라 나라별로 차이는 있으나, 고로 슬래그는 1톤 조강시 약 300kg, 제강 슬래그는 전로슬래그의 경우 약 170kg의 슬래그가 발생되고 있다. 따라서 철강 슬래그의 산출량은 적어도 약 5억톤 이상으로 추산할 수 있다. 우리나라의 경우, 포스코의 발생량이 고로 슬래그와 제강 슬래그(전로)를 합하면 80%이상으로 절대량을 차지한다. 그러나 국내의 철강 슬래그 발생량은 현대제철 또한 일관 제철공정을 추진함에 따라 슬래그의 발생량도 급격한 증가양상을 나타내고 있다. 이러한 막대한 현재의 산출량과 향후의 발생량의 증가를 생각할 때, 금속제련 슬래그의 처리와 이용에 대한 친환경적인 연구와 투자는 앞으로의 해당 철강산업의 안정적 발전을 위하여서는 시급하고도 필수적인 부분이라고 할 수 있다.

현재 고로 슬래그는 시멘트 및 콘크리트용 세골재, 미분말 등으로 재활용되고 있지만, 제강 슬래그의 경우 거의 전량이 성토용 또는 도로용 골재 등의 단순 매립제로 사용되

고 있다. 이러한 이유는 제강 슬래그의 화학 조성이 고로 슬래그와는 크게 달라서 시멘트로의 용융이 어려우며, 또한 제강 슬래그에 포함된 높은 유리 석회로 인하여 콘크리트 골재로의 사용이 제한되기 때문이다. 하지만 그러한 문제점에 직면함에도 불구하고 새로운 용도개발이나 제품의 개발을 위한 연구나 투자가 부족한 실정이다.

한편, 슬래그로부터 실리카를 회수하는 기술이 예컨대, 등록특허 제10-1088901호에 개시되어 있다. 그런데, 상기 기술은 SiO_2 를 슬래그로부터 회수하고, SiO_2 를 C를 이용하여 Si로 환원시킨다. 이때 C에 의한 환원 공정은 약 2000°C 이상의 고온에서 행해져야 하므로, 경제성이 떨어진다. 또한 산처리에 의해 고순도 실리카를 회수하였다 하더라도 C에 의한 환원시 C에 포함되어 있는 불순물에 의해 실리콘이 다시 오염이 되며, 따라서 추가의 공정을 거쳐야 한다. 또 삼염화실란을 이용하는 공정이 수행되는데(Siemens 공법이라고도 한다), 이는 기상법을 이용하므로 비용이 많이 들고 실리콘의 생산 속도도 매우 느리다는 단점이 있다. 또한, 염화실란 사용에 따른 환경적인 문제가 있다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명은 상기한 종래 기술에서 나타나는 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 간단한 공정으로 슬래그로부터 실리콘을 회수할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 탄소를 이용하여 실리카를 환원시키는 종래 기술과 비교하여, 그 보다 낮은 온도에서 경제적으로 슬래그로부터 실리콘을 회수하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 실리콘 회수시 법적, 기술적으로 특별한 환경적 문제를 야기하는 일이 없이 금속 제련 폐기물로부터 실리콘을 회수하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 방법을 수행할 수 있는 실리콘 회수 장치를 제공하는 것이다.

【기술적 해결 방법】

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따라서 슬래그로부터 실리콘을 회수하는 방법이 제공되는데, 상기 방법은 슬래그가 용융되는 온도 범위의 고온 환경을 견딜 수 있고 또 산에 대해서 안정성을 나타내는 재료로 구성된 반응 용기를 준비하는 단계와, 상기 반응 용기 내에 슬래그와 탈산제를 투입 및 혼합하는 단계와, 상기 반응 용기를 가열하여 상기 슬래그를 용융시켜 상기 탈산제를 산화시키고, 상기 슬래그로부터 실리콘을 환원시키는 단계와, 상기 반응 용기를 냉각시키는 단계와, 상기 반응 용기에 산 용액을 투입하여, 실리콘을 제외한 슬래그, 산화된 탈산제, 산화되지 않은 탈산제를 용해하는 산 처리 단계를 수행하는 단계와, 필터링 처리를 수행하여, 상기 실리콘을 회수하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 반응 용기는 carbon, Al_2O_3 또는 MgO 도가니로 구성될 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 탈산제는 실리콘보다 산화도가 높은 탈산제가 이용될 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 탈산제는 Al, Ca 및 Mg 중 선택되는 적어도 1종의 탈산제일 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 탈산제는 상기 슬래그 대비 0.1~2의 중량비 투입되어 상기 슬래그와 혼합될 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 반응 용기는 약 1,500°C의 온도로 가열될 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 반응 용기의 가열에 의해, 상기 슬래그와 탈산제의 계면에서의 반응에 의해 슬래그 중의 산소가 상기 탈산제와 결합되어 탈산제가 산화되고, 슬래그 중의 실리카가 실리콘으로 환원될 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 산 용액은 염산, 질산, 황산 및 왕수 중에서 선택된 1종 이상의 산 용액일 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 산 용액과 실리콘과의 계면 반응에 의해 실리콘 중 불순물도 이온 상태로 제거될 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 산 처리는 반응 용기 중에서 30분 이상 24시간 이하의 시간 동안, 바람직하게는 30분 이상 3~4시간 동안 수행될 수 있다.

본 발명의 다른 양태에 따라서, 슬래그로부터 실리콘을 회수하는 실리콘 회수 장치가 제공되는데, 상기 장치는 반응 용기가 수용되는 반응 튜브와, 상기 반응 튜브의 상단과 하단에 설치되어, 반응 튜브 내부를 외부의 분위기로부터 차단하여 반응 튜브 내부의 분위기를 제어하는 실링 수단과, 상기 반응 튜브 내부로 불활성 가스를 주입하고 그 튜브로부터 불활성 가스를 배출하기 위한 가스 공급 수단과, 상기 반응 튜브 둘레에 설치되어, 반응 튜브 내에 장착되는 반응 용기를 가열하는 가열 수단과, 상기 반응 튜브 내부에 장착되고, 슬래그와 탈산제가 담겨지며, 슬래그가 용융되는 온도 범위의 고온 환경을 견딜 수 있고 또 산에 대해서 안정성을 나타내는 재료로 구성된 반응 용기와, 온도를 측정하기 위한 열전대

와, 상기 반응용기에 슬래그와 실리콘보다 높은 산화도를 갖는 탈산제를 공급하기 위한 슬래그 공급부 및 탈산제 공급부와, 실리콘을 제외한 슬래그, 산화된 탈산제, 산화되지 않은 탈산제를 용해시킬 수 있는 산 용액을 공급하기 위한 산 용액 공급부와, 환원된 실리콘과 상기 산 용액에 의해 용융된 성분을 분리하기 위한 필터 장치와, 상기 실리콘 회수 장치의 전체 동작을 제어하기 위한 제어부를 포함하고, 상기 제어부는 상기 가열 수단을 이용하여 상기 반응 용기를 상기 슬래그가 용융되는 온도로 가열하여, 반응 용기 중의 슬래그를 용융시켜 상기 탈산제를 산화시키고 상기 슬래그로부터 실리콘을 환원시키도록 구성될 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 실리콘 회수 장치의 반응 용기는 carbon, Al_2O_3 또는 MgO 도가니로 구성될 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 탈산제는 Al, Ca 및 Mg 중 선택되는 적어도 1종의 탈산제일 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 실리콘 회수 장치의 제어부는 상기 탈산제를 상기 슬래그 대비 0.1~2의 중량비로 상기 탈산제 공급부로부터 상기 반응 용기에 공급하도록 구성될 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 실리콘 회수 장치의 제어부는 상기 가열 수단을 이용하여 상기 반응 용기를 약 1,500°C의 온도로 가열하도록 구성될 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 실리콘 회수 장치의 반응 용기의 가열에 의해, 상기 슬래그와 탈산제의 계면에서의 반응을 통해 슬래그 중의 산소가 상기 탈산제와 결합되어 탈산제가 산화되고, 슬래그 중의 실리카가 실리콘으로 환원될 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 산 용액은 염산, 질산, 황산 및 왕수 중에서 선택된 1종 이상의 산 용액일 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 산 용액과 실리콘과의 계면 반응에 의해 실리콘 중 불순물도 이온 상태로 제거될 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 실리콘 회수 장치의 제어부는 상기 산 용액에 의한 처리를 상기 반응 용기 중에서 30분 이상 24시간, 바람직하게는 30분 이상 3~4시간 동안 수행하도록 구성될 수 있다.

【유리한 효과】

본 발명에 따르면, 제선/제강공정에서 부산물로 폐기 처리되는 슬래그로부터 야금학적 정련 공정을 적용한 환원정련법을 이용하여 현재 반도체 및 태양전지 재료로 사용되는 실리콘을 매우 간단한 공정을 통해 경제적으로 회수할 수 있다. 또한 실리콘 회수방법에 있어 종래 기상법에 의한 정련 및 규석광으로부터 탄소에 의한 환원처리에 비해 비용효율이 높고 처리 방법이 용이할 뿐 아니라 환경오염을 야기할 수 있는 원인을 원칙적으로 제거할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 한 가지 실시예에 따른 실리콘 회수 장치의 구성을 모식적으로 보여주는 도면이다.

도 2a 내지 도 2d는 본 발명의 한 가지 실시예에 따라 알루미늄 탈산제를 이용하여 슬래그 환원 처리 후, 그 단면을 SEM으로 관찰한 결과로서, 실리콘이 다량 환원되었음을 알 수 있다.

도 3a 내지 도 3d는 본 발명의 한 가지 실시예에 따라 알루미늄 탈산제를 이용하여 슬래그 환원 처리 후 산 처리 전, 단면의 각 성분을 구분하여 나타낸 것으로서, 칼슘이나 알루미늄도 있지만, 대부분이 실리콘으로 환원되어 있다는 것을 나타낸다.

도 4는 본 발명의 한 가지 실시예에 따라 알루미늄 탈산제를 이용하여 슬래그 환원 처리한 후 산 처리를 거친 회수된 실리콘에 대하여 XRD 분석을 수행한 결과를 보여주는 도면으로서, 산 처리 전 SEM을 통해 관찰된 환원 금속들이 제거되어, 거의 순수한 상태의 Si를 회수할 수 있다는 것을 보여준다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

이하에서는, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한다. 이하의 설명에 있어서, 당업계에 이미 널리 알려진 기술적 구성에 대한 설명은 생략한다. 이러한 설명을 생략하더라도, 당업자라면 이하의 설명을 통해 본 발명의 특징적 구성을 쉽게 이해할 수 있을 것이다.

도 1에는 본 발명의 한 가지 실시예에 따른 실리콘 회수 장치의 구성이 모식적으로 도시되어 있다.

도시한 바와 같이, 본 발명의 실리콘 회수 장치는 반응 용기(즉, 슬래그와 탈산제가 들어 있는 용기)(50)가 수용되는 반응 튜브(10)(본 발명의 한 가지 실시예에서, mullite로 구성된다), 상기 반응 튜브의 상단과 하단에 제공되어, 반응 튜브 내부를 외부의 분위기로부터 차단하여 반응 튜브 내부의 분위기를 제어하기 위한 고무 캡(20)(본 발명의 한 가지 실시예에서, 실리콘으로 구성된다), Ar 등의 불활성 가스를 주입하고 배출하는 랜스(30)(본 발명의

한 가지 실시예에서, Al_2O_3 로 구성된다), 상기 렌스를 통해 반응 튜브(10) 내부로 주입되고 또 그 튜브로부터 배출되는 유입/배출 가스, 반응 튜브(10) 둘레에 설치되어, 반응 튜브 내에 장착되는 반응 용기(50)를 가열하는 발열체(40)(본 발명의 한 가지 실시예에서, SiC 발열체가 이용된다), 반응 튜브(10) 내부에 장착되고, 슬래그와 탈산제가 소정 비율로 담겨 있는 반응 용기(50)(본 발명의 한 가지 실시예에서, 탄소로 구성) 및 온도를 측정하기 위한 열전대(60)를 포함한다. 또한, 구체적으로 도시하지 않았지만, 반응용기(50)에 슬래그와 탈산제를 공급하기 위한 슬래그 공급부 및 탈산제 공급부(도시 생략)와, 반응 용기 중에 슬래그와 탈산제 등을 용해시킬 수 있는 산 용액을 공급하기 위한 산 용액 공급부(도시 생략), 산 용액에 의해 용해된 성분과 실리콘을 분리하기 위한 필터 장치(도시 생략)도 포함하며, 상기 실리콘 회수 장치의 전체 동작을 제어하기 위한 제어부(도시 생략)도 포함한다. 제어부는 본 발명에 따른 방법을 전체 동작과 상기 각 구성 요소의 동작을 사용자의 제어하에 자동으로 제어한다. 이러한 제어부는 하드웨어 및/또는 소프트웨어로 구현될 수 있으며, 그 구현 형태에는 특별히 제한되지 않는다. 당업자라면, 본 명세서에 개시된 내용을 참조하여, 본 발명의 방법을 수행하기 위해 제어부를 구성할 수 있으며, 이러한 제어부의 구성 방법에 대해서는 그 설명을 생략한다.

상기와 같이 구성된 장치를 이용하여, 슬래그로부터 실리콘을 회수하는 방법을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

종래 기술에서 설명한 바와 같이, 기존의 Siemens 기상법 및 규석광석을 이용한 야금학적 방법을 통해 예컨대, 태양전지용 실리콘을 제조하는 공정의 경우, 경제성이 확보되지 않는다. 본 발명은 이러한 종래 기술의 문제점을 고려하여, 경제성과 생산 효율성을 동시에 구현하는 고순도 실리콘의 회수 기술을 제공, 즉 제선 및 제강공정을 거쳐 생성된 부산물인 금속제련 슬래그로부터 실리콘을 경제적으로 회수할 수 있는 방법을 제시한다.

본 발명에서는 산화/환원 반응을 이용하여 실리콘을 슬래그로부터 경제적으로 회수하는 방법을 제공한다. 구체적으로, 먼저 반응 용기(50)에 슬래그와 탈산제를 제공하여 혼합한다. 이때, 탈산제로서는 실리콘보다 산화도가 높은 탈산제, 예컨대 Al, Mg, Ca 등을 이용한다. 이어서, 슬래그를 용융시킬 수 있는 온도, 예컨대 본 발명의 한 가지 실시예에서는 대략 $1,500^{\circ}C$ 의 온도로 가열하여, 탈산제를 산화시키고, 실리콘을 환원시킨다.

즉, 상기 슬래그와 탈산제의 혼합물을 가열하게 되면, 슬래그와 탈산제 계면에서 반응이 일어나, 슬래그 중의 산소가 탈산제와 결합되어, 탈산제가 산화되고 슬래그 중의 실리콘이 환원된다. 즉 탈산제는 실리콘보다 산화도가 높는데, 상기와 같은 고온의 조건에서 슬

래그 중의 산소와 결합되어, 산화되어지고, 슬래그 중의 실리카(SiO_2)는 실리콘으로 환원된다.

한편, 본 발명의 한 가지 실시예에서, 슬래그와 탈산제는 1:0.1~2의 중량비로 혼합한다. 0.1보다 작은 중량비로 탈산제를 첨가하게 되면, 슬래그로부터 실리콘의 환원이 잘 이루어지지 않고, 2보다 큰 중량비로 탈산제를 첨가하면, 실리콘의 환원은 원활히 이루어지지만 경제성이 떨어지므로, 탈산제는 슬래그 대비 0.1~2의 중량비로 첨가한다.

한편, 상기한 바와 같이 산화환원 반응은 1,500°C 정도의 매우 고온에서 이루어진다. 따라서, 상기 반응 용기는 이러한 고온의 환경을 견디는 재료로 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 후술하는 바와 같이, 상기 혼합물에 대해 산 처리가 이루어지는데, 이러한 산에 대해서도 높은 안정성을 갖는 재료, 즉 반응 용기에 담겨 있는 슬래그나 탈산제에 큰 영향을 미치지 않는 재료로 구성하는 것이 바람직하다. 본 발명의 한 가지 실시예에 있어서, 반응 용기는 carbon, Al_2O_3 , MgO 도가니 등으로 구성된다.

상기와 같은 산화/환원 반응을 수행한 후, 반응 용기를 약 150°C의 온도까지 냉각시킨다(자연 냉각 또는 강제 냉각). 이어서, 상기 환원된 실리콘을 회수하는 처리를 수행한다. 즉 슬래그와 산화된 탈산제 및 환원된 실리콘이 혼합되어 있는 반응 용기에 염산, 질산, 황산 및 왕수(염산:질산=3:1) 중 선택된 1종 이상의 산 용액을 투입한다. 상기 투입된 산 용액에 의해, 슬래그가 용해됨과 아울러, 실리콘을 제외한 산화된 탈산제, 산화되지 않은 탈산제 금속원소도 용해된다. 또한, 이러한 산 용액 처리에 의해, 산 용액과 실리콘의 계면 반응에 의해 실리콘 중 불순물을 이온 상태로 제거할 수가 있게 된다. 한편, 이러한 산 용액 처리는 30분 이상 24시간 이하, 바람직하게는 30분 이상 3-4시간 수행한다. 즉 상기 산 용액에 의한 처리가 30분 미만인 경우, 불순물의 용해가 충분하지 않으며, 24시간 이상 산 용액 처리하여도 그 불순물 제거 효과는 거의 포화 상태에 이르게 된다. 한편, 3-4시간 산 용액 처리 후에는, 시간이 지나도 불순물 제거 효과는 크게 증가하지 않으므로, 산 용액 처리는 30분 이상 24시간 이하, 바람직하게는 30분 이상 3-4시간 수행한다.

상기 과정을 거친 후, 적절한 필터 수단을 통해 상기 혼합물 용액을 투과시키거나 필터링 처리 과정을 수행하면, 상기 환원된 실리콘을 회수할 수가 있게 된다.

종래의 실리콘 회수 방법에 따르면, 실리카를 탄소를 이용하여 환원시키는 경우, 2,000°C 이상의 고온이 필요하지만, 본 발명의 상기 방법에 따르면 그 보다 낮은 온도에서도 실리콘을 환원시킬 수 있으므로 경제성을 확보할 수 있다. 또한, 삼염화실란을 이용하는 지

멘스 공법과 비교하여서도 경제성뿐만 아니라 생산속도도 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 상세히 설명한다.

금속 제련 슬래그에 탈산제로서 Al을 투입한 후, 약 1,500℃로 가열하여 Al을 산화 시킴과 아울러, 슬래그 중의 실리카로부터 실리콘을 환원시켰다. 이 상태의 슬래그를 SEM을 이용하여 관찰하였으며, 그 결과를 도 2a 내지 도 2d에 나타내었다. 도 2a 내지 도 2d에 나타낸 바와 같이, 금속 단면을 각 원소별로 관찰하고 이를 다시 각각 구분하여 표기한 결과, 환원된 금속 중에 실리콘이 상당량 환원되어 존재한다는 것을 확인할 수 있었다(Ca, Al 등 일부 환원). 한편, 도 3a 내지 도 3d는 후속하는 산 처리 전의 샘플을 관찰한 것으로서, 칼슘이나 알루미늄도 있지만, 대부분이 실리콘으로 환원되어 있다는 것을 나타낸다(도 3b 참조).

상기와 같이 환원된 금속 및 슬래그가 들어 있는 반응 용기에 왕수를 투입하여 200℃에서 1시간 동안 습식 처리하였다. 이 산처리에 의해, 환원된 Si를 제외하고 산화된 탈산제, 슬래그, Si 계면의 불순물이 용해되었다. 이러한 산 처리를 거친 회수된 실리콘에 대하여 XRD 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에 나타낸 바와 같이, 산 처리 전 SEM을 통해 관찰된 환원 금속들 중 산 처리 후에는 잔존해 있던 Al, Ca 등이 제거되어, 거의 순수한 상태의 Si를 회수할 수 있다는 것을 확인하였다. 즉 폐기되어지는 금속 제련 슬래그로부터 실리콘의 선택적 회수가 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

이상 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였지만, 본 발명은 상기 실시예에 제한되지 않는다. 즉 후술하는 특허청구범위 내에서 상기 실시예를 다양하게 변형 및 수정할 수 있으며, 이들은 본 발명의 범위 내에 속한다. 따라서, 본 발명은 특허청구범위 및 그 균등물에 의해서 제한된다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

슬래그로부터 실리콘을 회수하는 방법으로서,
 슬래그가 용융되는 온도 범위의 고온 환경을 견딜 수 있고 또 산에 대해서 안정성을 나타내는 재료로 구성된 반응 용기를 준비하는 단계와,
 상기 반응 용기 내에 슬래그와 탈산제를 투입 및 혼합하는 단계와,
 상기 반응 용기를 가열하여 상기 슬래그를 용융시켜 상기 탈산제를 산화시키고, 상기 슬래그로부터 실리콘을 환원시키는 단계와,
 상기 반응 용기를 냉각시키는 단계와,
 상기 반응 용기에 산 용액을 투입하여, 실리콘을 제외한 슬래그, 산화된 탈산제, 산화되지 않은 탈산제를 용해하는 산 처리 단계를 수행하는 단계와,
 필터링 처리를 수행하여, 상기 실리콘을 회수하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 슬래그로부터 실리콘을 회수하는 방법.

【청구항 2】

청구항 1에 있어서, 상기 반응 용기는 carbon, Al_2O_3 또는 MgO 도가니로 구성되는 것을 특징으로 하는 슬래그로부터 실리콘을 회수하는 방법.

【청구항 3】

청구항 1에 있어서, 상기 탈산제는 실리콘보다 산화도가 높은 탈산제를 이용하는 것을 특징으로 하는 슬래그로부터 실리콘을 회수하는 방법.

【청구항 4】

청구항 3에 있어서, 상기 탈산제는 Al, Ca 및 Mg 중 선택되는 적어도 1종의 탈산제인 것을 특징으로 하는 슬래그로부터 실리콘을 회수하는 방법.

【청구항 5】

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탈산제는 상기 슬래그 대비 0.1~2의 중량비 투입되어 상기 슬래그와 혼합되는 것을 특징으로 하는 슬래그로부터 실리콘을 회수하는 방법.

【청구항 6】

청구항 5에 있어서, 상기 반응 용기는 약 1,500℃의 온도로 가열되는 것을 특징으로 하는 슬래그로부터 실리콘을 회수하는 방법.

【청구항 7】

청구항 6에 있어서, 상기 반응 용기의 가열에 의해, 상기 슬래그와 탈산제의 계면에서의 반응에 의해 슬래그 중의 산소가 상기 탈산제와 결합되어 탈산제가 산화되고, 슬래그 중의 실리카가 실리콘으로 환원되는 것을 특징으로 하는 슬래그로부터 실리콘을 회수하는 방법.

【청구항 8】

청구항 7에 있어서, 상기 산 용액은 염산, 질산, 황산 및 왕수 중에서 선택된 1종 이상의 산 용액인 것을 특징으로 하는 슬래그로부터 실리콘을 회수하는 방법.

【청구항 9】

청구항 8에 있어서, 상기 산 용액과 실리콘과의 계면 반응에 의해 실리콘 중 불순물도 이온 상태로 제거되는 것을 특징으로 하는 슬래그로부터 실리콘을 회수하는 방법.

【청구항 10】

청구항 9에 있어서, 상기 산 처리는 반응 용기 중에서 30분 이상 24시간 이하의 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 슬래그로부터 실리콘을 회수하는 방법.

【청구항 11】

청구항 10에 있어서, 상기 산 처리는 상기 반응 용기 중에서 30분 이상 3~4시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 슬래그로부터 실리콘을 회수하는 방법.

【청구항 12】

슬래그로부터 실리콘을 회수하는 실리콘 회수 장치로서,
 반응 용기가 수용되는 반응 튜브와,
 상기 반응 튜브의 상단과 하단에 설치되어, 반응 튜브 내부를 외부의 분위기로부터 차단하여 반응 튜브 내부의 분위기를 제어하는 실링 수단과,
 상기 반응 튜브 내부로 불활성 가스를 주입하고 그 튜브로부터 불활성 가스를 배출하기 위한 가스 공급 수단과,
 상기 반응 튜브 둘레에 설치되어, 반응 튜브 내에 장착되는 반응 용기를 가열하는 가열 수단과,
 상기 반응 튜브 내부에 장착되고, 슬래그와 탈산제가 담겨지며, 슬래그가 용융되는 온도 범위의 고온 환경을 견딜 수 있고 또 산에 대해서 안정성을 나타내는 재료로 구성된 반응 용기와,
 온도를 측정하기 위한 열전대와,
 상기 반응용기에 슬래그와 실리콘보다 높은 산화도를 갖는 탈산제를 공급하기 위한 슬래그 공급부 및 탈산제 공급부와,
 실리콘을 제외한 슬래그, 산화된 탈산제, 산화되지 않은 탈산제를 용해시킬 수 있는 산 용액을 공급하기 위한 산 용액 공급부와,
 환원된 실리콘과 상기 산 용액에 의해 용융된 성분을 분리하기 위한 필터 장치와,
 상기 실리콘 회수 장치의 전체 동작을 제어하기 위한 제어부를 포함하고,
 상기 제어부는 상기 가열 수단을 이용하여 상기 반응 용기를 상기 슬래그가 용융되는 온도로 가열하여, 반응 용기 중의 슬래그를 용융시켜 상기 탈산제를 산화시키고 상기 슬

래그로부터 실리콘을 환원시키도록 구성되는 것을 특징으로 하는 실리콘 회수 장치.

【청구항 13】

청구항 12에 있어서, 상기 반응 용기는 carbon, Al_2O_3 또는 MgO 도가니로 구성되는 것을 특징으로 하는 실리콘 회수 장치.

【청구항 14】

청구항 12에 있어서, 상기 탈산제는 Al, Ca 및 Mg 중 선택되는 적어도 1종의 탈산제인 것을 특징으로 하는 실리콘 회수 장치.

【청구항 15】

청구항 12 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제어부는 상기 탈산제를 상기 슬래그 대비 0.1~2의 중량비로 상기 탈산제 공급부로부터 상기 반응 용기에 공급하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 실리콘 회수 장치.

【청구항 16】

청구항 15에 있어서, 상기 제어부는 상기 가열 수단을 이용하여 상기 반응 용기를 약 1,500℃의 온도로 가열하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 실리콘 회수 장치.

【청구항 17】

청구항 15에 있어서, 상기 반응 용기의 가열에 의해, 상기 슬래그와 탈산제의 계면에서의 반응에 의해 슬래그 중의 산소가 상기 탈산제와 결합되어 탈산제가 산화되고, 슬래그 중의 실리카가 실리콘으로 환원되는 것을 특징으로 하는 실리콘 회수 장치.

【청구항 18】

청구항 17에 있어서, 상기 산 용액은 염산, 질산, 황산 및 왕수 중에서 선택된 1종 이상의 산 용액인 것을 특징으로 하는 실리콘 회수 장치.

【청구항 19】

청구항 18에 있어서, 상기 산 용액과 실리콘과의 계면 반응에 의해 실리콘 중 불순물도 이온 상태로 제거되는 것을 특징으로 하는 실리콘 회수 장치.

【청구항 20】

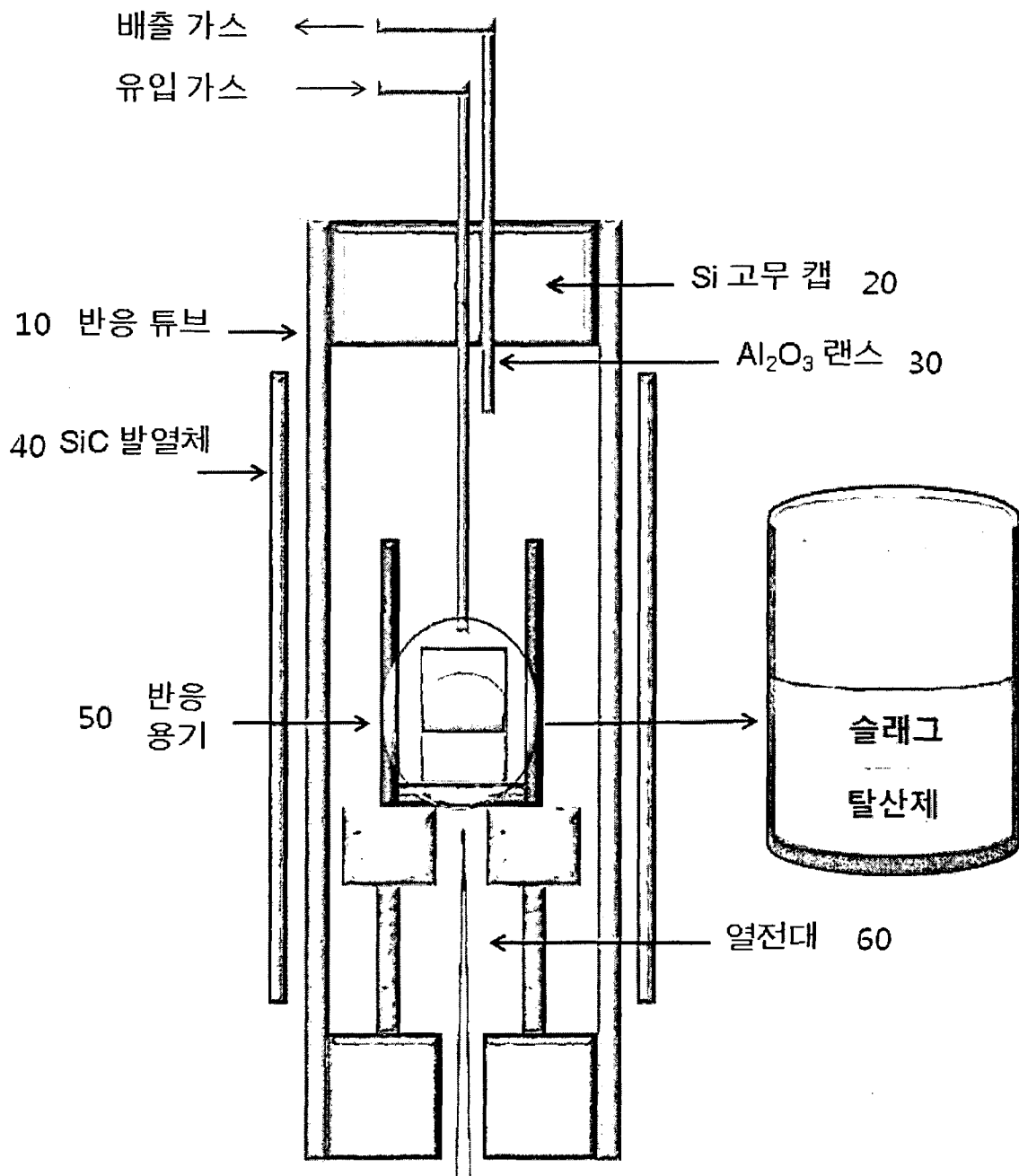
청구항 19에 있어서, 상기 제어부는 상기 산 용액에 의한 처리를 상기 반응 용기 중에서 30분 이상 24시간 이하의 시간 동안 수행하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 실리콘 회수 장치.

【청구항 21】

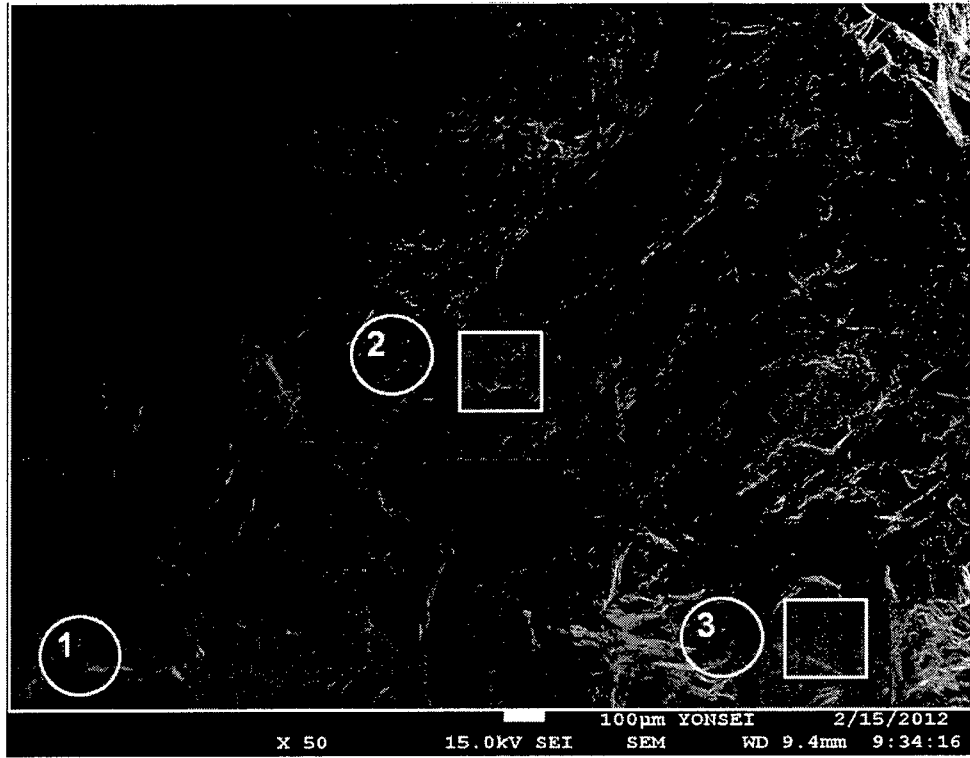
청구항 20에 있어서, 상기 제어부는 상기 산 용액에 의한 처리를 상기 반응 용기 중에서 30분 이상 3~4시간 동안 수행하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 실리콘 회수 장치.

【도면】

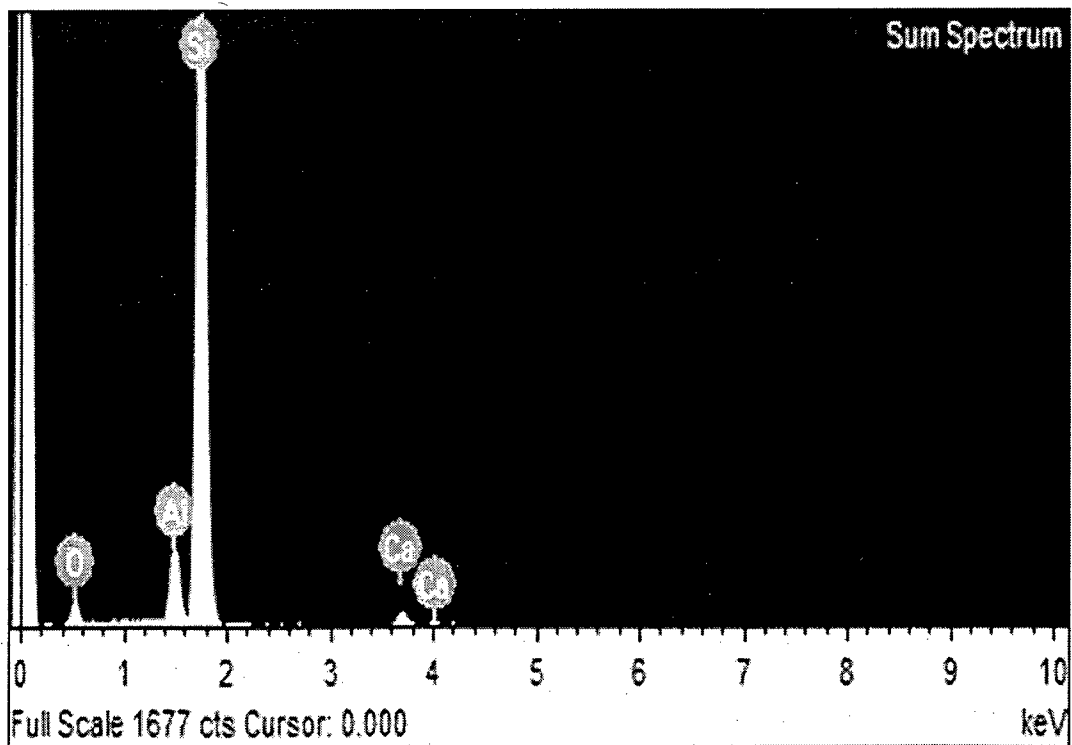
【도 1】



【도 2a】

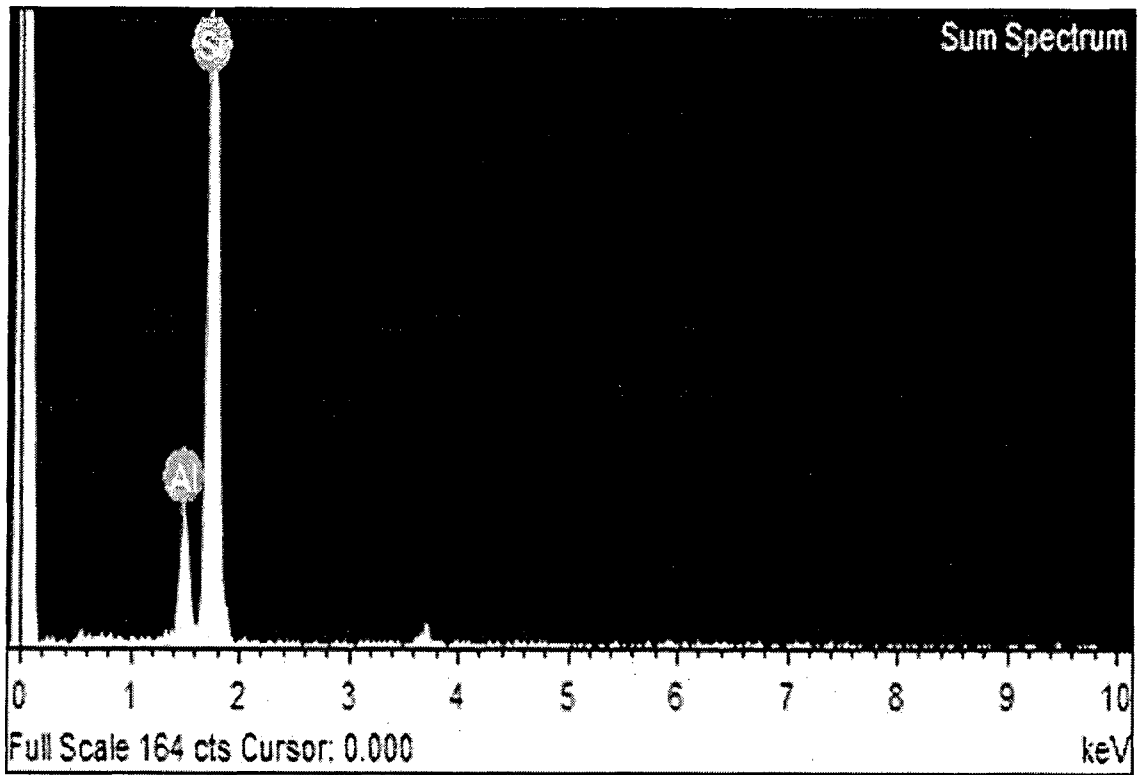


【도 2b】



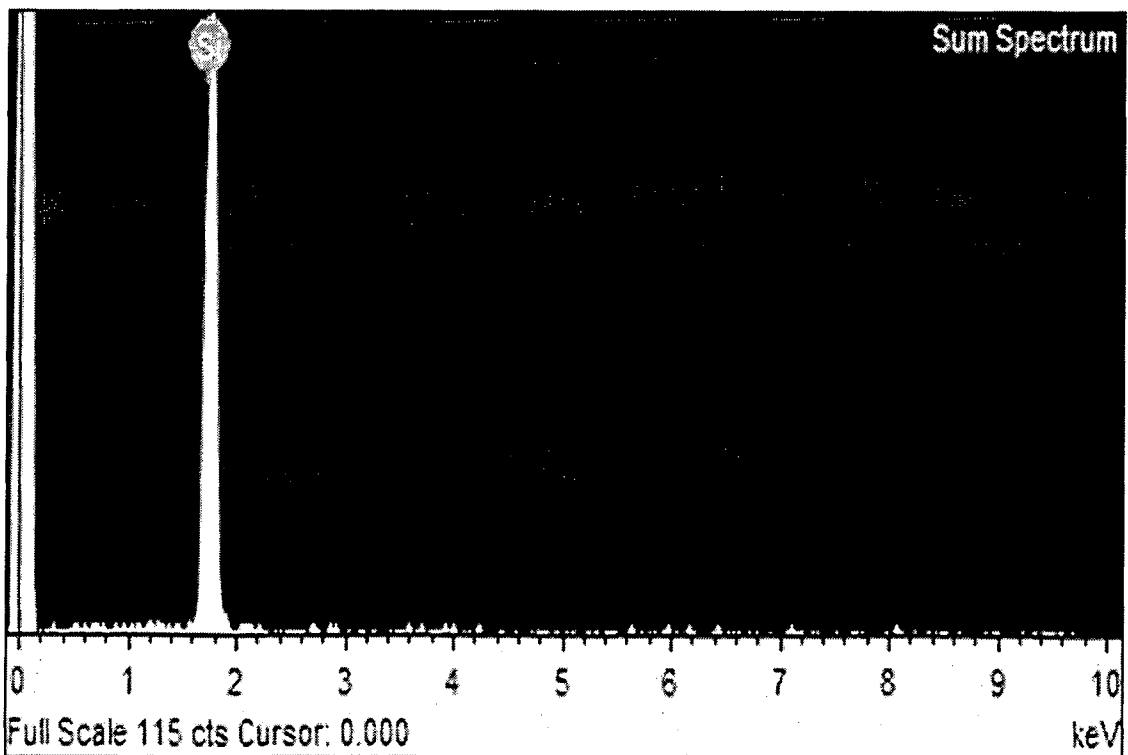
(1)

【도 2c】



(2)

【도 2d】

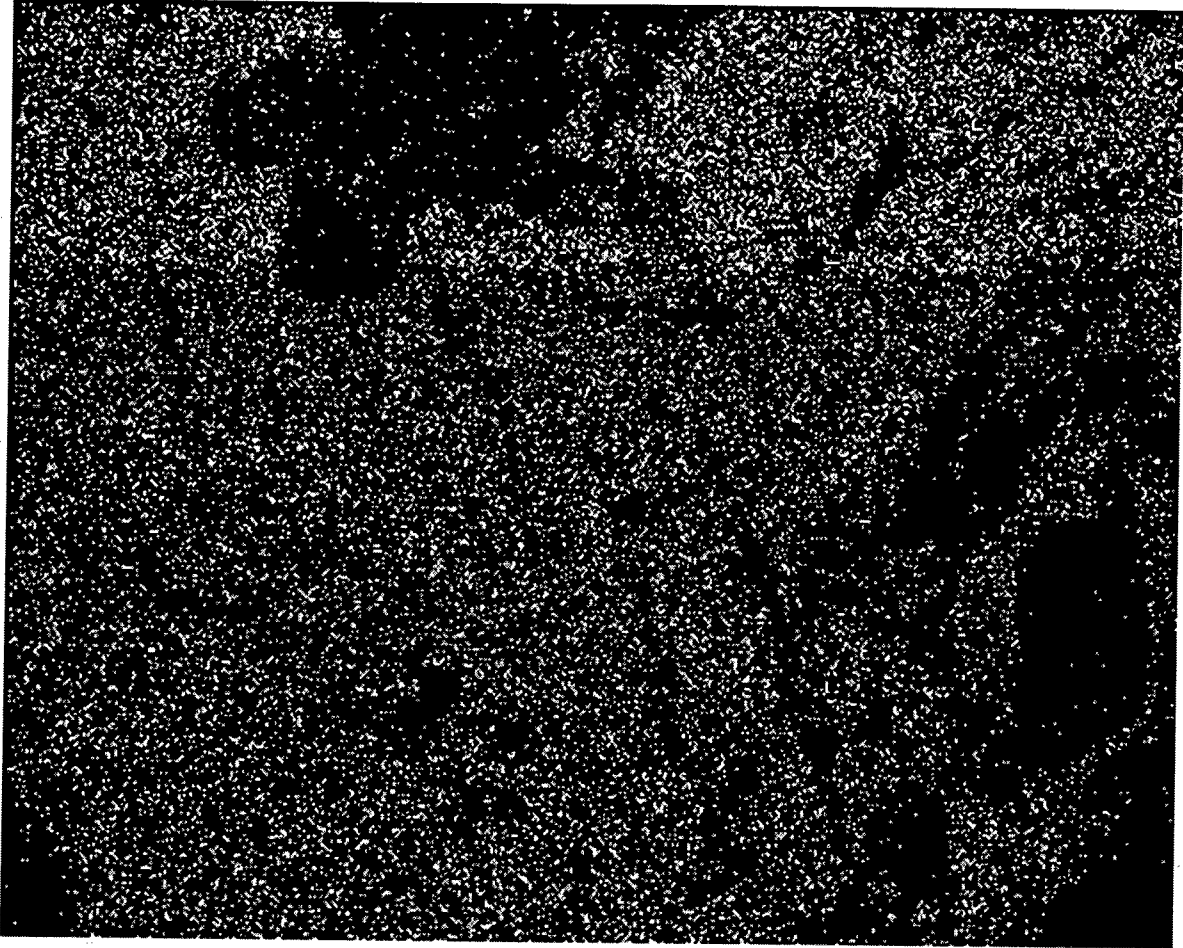


(3)

【도 3a】

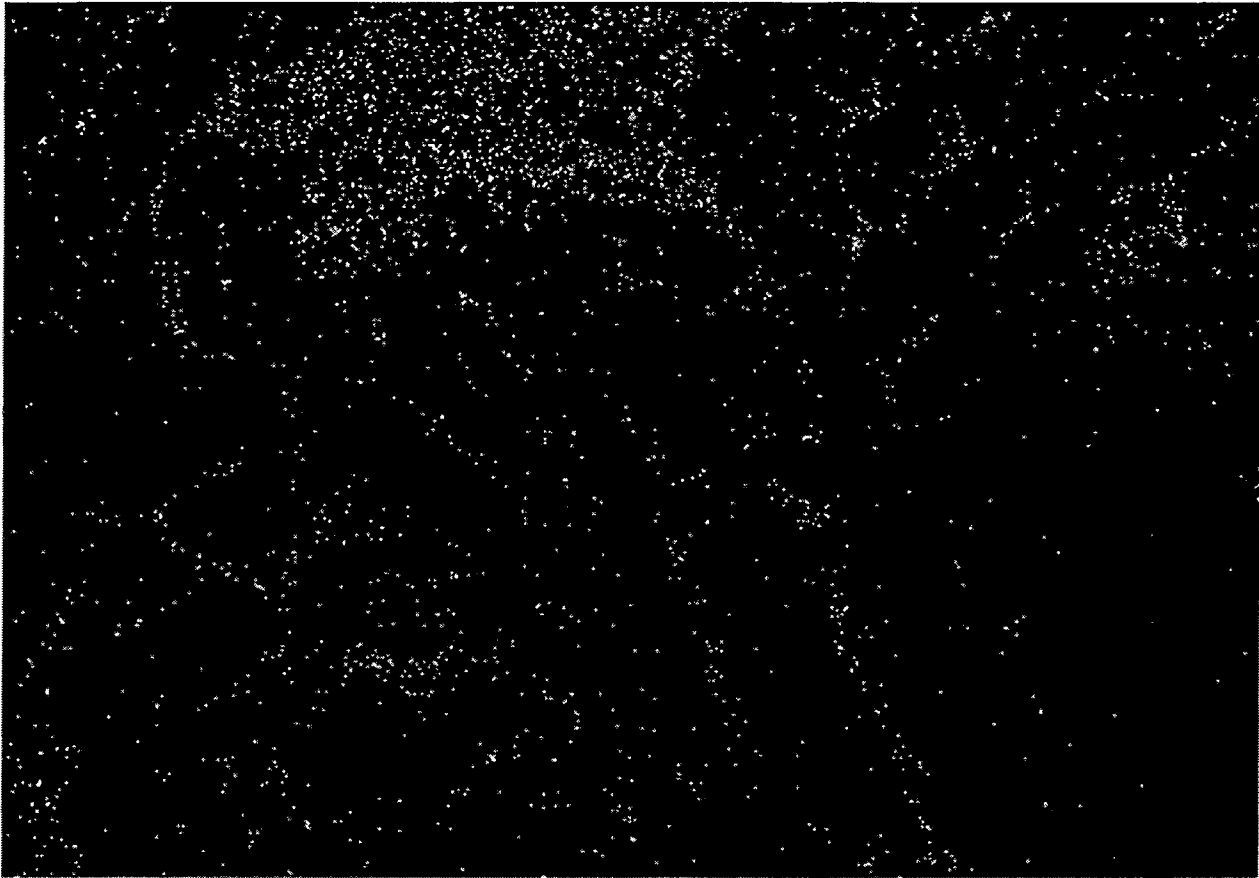


【도 3b】



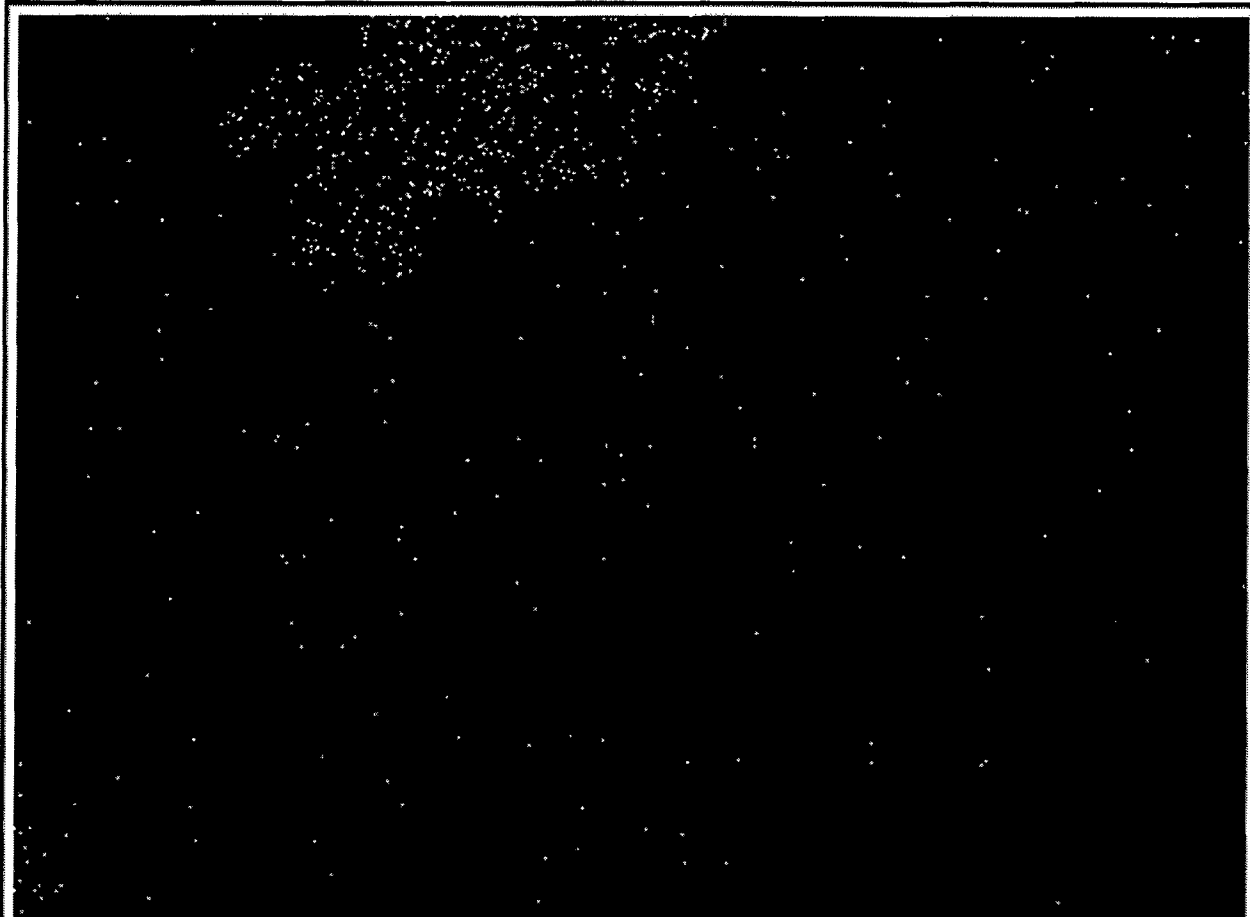
Si Ka1

【도 3c】



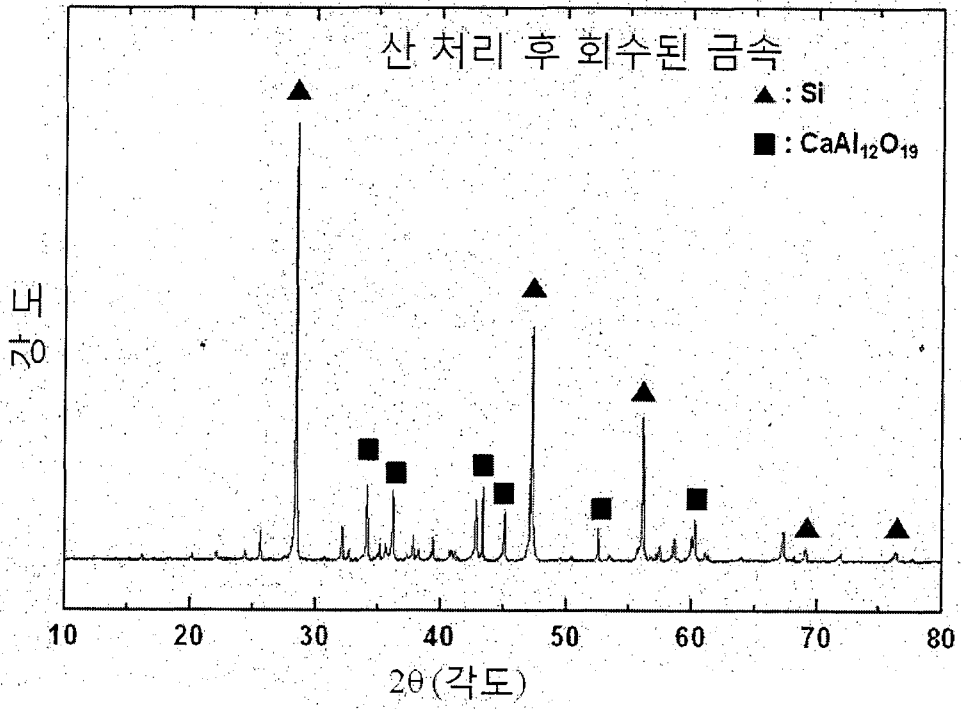
Al Ka1

【도 3d】



○ Ka1

【도 4】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/004476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 33/021(2006.01)i, C01B 33/158(2006.01)i, B01J 19/24(2006.01)i, B09B 3/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 33/021; C01B 33/037; H01L 31/04; C01B 33/023; C01B 33/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: slag, silicon, collection, reaction container, deoxidizer, acid solution, oxidation, reduction, apparatus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006-041271 A1 (THE MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCES OF REPUBLIC KAZAKHSTAN REPUBLICAN STATE ENTERPRISE "CENTER OF CHEMICAL-TECHNOLOGICAL RESEARCHES" et al.) 20 April 2006 See abstract; claims 1, 4	1-21
A	US 04457903 A (DIETL, Josef et al.) 03 July 1984 See abstract; figure 1; claim 1	1-21
A	JP 2008-266075 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 06 November 2008 See example 1; claim 1	1-21
A	JP 2006-282497 A (NIPPON STEEL CORP.) 19 October 2006 See example 1; figure 1; claims 1-2	1-21

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

28 DECEMBER 2012 (28.12.2012)

Date of mailing of the international search report

02 JANUARY 2013 (02.01.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/004476

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2006-041271 A1	20.04.2006	EA 009888 B1 EA 200700341 A1 EP 1805106 A1	28.04.2008 31.08.2007 11.07.2007
US 04457903 A	03.07.1984	EP 0089010 A1 EP 0089010 B1 JP 1357583 C JP 58-156520 A JP 61-026491 B	21.09.1983 15.10.1986 13.01.1987 17.09.1983 20.06.1986
JP 2008-266075 A	06.11.2008	JP 4835867 B2	14.12.2011
JP 2006-282497 A	19.10.2006	BR P10609255 A2 CN 101137577 A0 EP 1863739 A1 KR 10-2007-0116246 A NO 20075023 A US 2008-0247936 A1 WO 2006-095664 A1	09.03.2010 05.03.2008 12.12.2007 07.12.2007 04.10.2007 09.10.2008 14.09.2006

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C01B 33/021(2006.01)i, C01B 33/158(2006.01)i, B01J 19/24(2006.01)i, B09B 3/00(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C01B 33/021; C01B 33/037; H01L 31/04; C01B 33/023; C01B 33/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 슬래그, 실리콘, 회수, 반응 용기, 탈산제, 산 용액, 산화, 환원, 장치



C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 2006-041271 A1 (THE MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCES OF REPUBLIC KAZAKHSTAN REPUBLICAN STATE ENTERPRISE "CENTER OF CHEMICAL-TECHNOLOGICAL RESEARCHES" et al.) 2006.04.20 요약; 청구항 1, 4 참조	1-21
A	US 04457903 A (JOSEF DIETL et al.) 1984.07.03 요약; 도면 1; 청구항 1 참조	1-21
A	JP 2008-266075 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 2008.11.06 실시에 1; 청구항 1 참조	1-21
A	JP 2006-282497 A (NIPPON STEEL CORP.) 2006.10.19 실시에 1; 도면 1; 청구항 1-2 참조	1-21

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2012년 12월 28일 (28.12.2012)	국제조사보고서 발송일 2013년 01월 02일 (02.01.2013)
--	--

ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 이영완 전화번호 82-42-481-5560 
--	--

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2006-041271 A1	2006.04.20	EA 009888 B1 EA 200700341 A1 EP 1805106 A1	2008.04.28 2007.08.31 2007.07.11
US 04457903 A	1984.07.03	EP 0089010 A1 EP 0089010 B1 JP 1357583 C JP 58-156520 A JP 61-026491 B	1983.09.21 1986.10.15 1987.01.13 1983.09.17 1986.06.20
JP 2008-266075 A	2008.11.06	JP 4835867 B2	2011.12.14
JP 2006-282497 A	2006.10.19	BR P10609255 A2 CN 101137577 A0 EP 1863739 A1 KR 10-2007-0116246 A NO 20075023 A US 2008-0247936 A1 WO 2006-095664 A1	2010.03.09 2008.03.05 2007.12.12 2007.12.07 2007.10.04 2008.10.09 2006.09.14