

실리콘 제조 공정에서 발생한 실리콘 슬러지를 활용한 용강 SiC계 승온제 제조 연구

이창현* · 이상로** · 박만복*** · 구연수**** · §이만승*

*목포대학교 공과대학 신소재공학과, **(주)에이원엔지니어링
전남테크노파크 신소재센터, *광양보건대학교 제철금속과

Study on the Producing SiC Based Briquette for Raised Temperature of Molten Steel using Si Sludge Induced in the Process of Si Fabrication

Chang-Hyun Lee*, Sang-Ro Lee**, Man-Bok Park***,
Yeon-Soo Koo**** and §Man-Seung Lee*

*Dept of Advanced Materials Science & Engineering, Mokpo National University

**AI Engineering Inc.

***Center for Advanced Materials Industrialization, Jeonnam Techno-park

****Dept. of Manufacture and Metallurgical Engineering, Gwangyang Health Sciences University

요 약

반도체 산업의 실리콘(Si) 제조과정에서 실리콘과 실리콘 카바이드(SiC)를 포함하는 폐 슬러리가 발생하게 된다. 폐 슬러리는 단순히 시멘트로 고형화하여 보관하거나 매립하는 방법이 있지만, 본 연구에서는 제강공정의 부원료인 승온제로 사용하는 방안이 제시되었다. 폐 슬러리를 정제하여 분말을 만들어 SiC계 슬러지 бри켓으로 재활용하였다. SiC계 슬러지 бри켓은 화학적 성분을 분석하고 투입시기와 투입량에 따른 승온제 특성을 관찰하였다. 이 결과 SiC계 슬러지 бри켓은 제강공장에서 저비용과 고효율로 용강온도를 높이는 효과가 있었다.

주제어 : 폐 슬러리, SiC계 슬러지, бри켓, 승온제

Abstract

Most Waste slurry is produced in the process of silicon manufacturing for semiconductor industry, containing silicon (Si) and silicon carbide (SiC). Waste slurry is simply stored with solidifying by cement or buried. On the other hand, it was suggested in this study that the waste slurry should be used for heating source as supplementary material in steel making process. The waste slurry was refined and pulverized, which was recycled into SiC-based sludge briquette. Chemical composition for SiC-based sludge briquette was analyzed and the feature of heating source was observed in accordance with the injection time and input amount. As a result, SiC-based sludge briquette in terms of low cost and high efficiency had an effect on increasing liquid steel temperature in steel making plants.

Key words : Waste Slurry, SiC based Sludge, Briquette, Heating material

· Received : September 18, 2017 · Revised : October 23, 2017 · Accepted : November 14, 2017

§ Corresponding Author : Man-Seung Lee (E-mail : mslee@mokpo.ac.kr)

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Mokpo National University, 1666 Yeongsan-ro, Cheonggye-myeon, Muan-gun, Chonnam, 58554, Korea

© The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

실리콘(Si)은 반도체 산업의 주재료로 사용되고 있는데, 그 제조과정에서 실리콘(Si)과 실리콘 카바이드(SiC)을 포함하는 폐 슬러지가 발생한다^{1,2)}. 이러한 폐 슬러리를 단순히 소각하거나 토양에 매립하게 되면 심각한 대기오염과 토양오염을 가져오게 되므로, 폐 슬러리의 처리에는 시멘트를 이용하여 고형화해서²⁾ 보관하거나 매립하는 방법이 적용되고 있다. 또한 반도체 산업에서 발생하는 실리콘 폐 슬러지를 자원화 하는 방법은 연마 슬러리의 재생³⁾, 실리코화합물의 제조 방법⁴⁾, 슬러지의 고순도 정제 후 소결⁵⁾ 및 질화규소 제조⁶⁾ 등이 다양한 연구가 보고되고 있다.

한편, 일반적으로 제강공정에서 용강온도가 약 1500°C로 되면, 선철 중의 탄소를 비롯한 불순물을 산화시키고 이 산화물은 슬래그로 제거되는데, 제강공정을 포함하는 제철과정에서 용광로내의 온도를 높이기 위해 승온 능력이 우수한 실리콘(Si)이 승온제로 이용되고 있다^{7,8)}. 제철산업의 특성상 막대한 양의 실리콘이 요구되지만 승온제로 이용되는 실리콘의 가격이 높기 때문에, 전체적인 생산비용이 높아지게 된다는 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 폐 슬러리를 재활용 목적으로 승온용 SiC계 슬러지 бри켓을 제조하는 방안이 제시되었다. 폐 슬러리를 정제하여 분말을 만들고, 바인더를 첨가한 후 бри켓으로 제조하였다. 이 SiC계 슬러지 бри켓은 승온제 원료로 제조되어 제강공정에서 용강온도를 높이는데 이용하였다. 또한 제강공정에서 SiC계 슬러지 бри켓의 사용 방법을 제시하여 저비용 고효율의 승온제로서 사용 가능성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. SiC계 슬러지 бри켓의 제조

반도체 공정에서 발생한 SiC계 슬러지의 화학적 조성을 분석한 결과 Table 1과 같이 Cu의 함량이 9.27 wt.%로 가장 높고, Ca의 함량은 5.22 wt.%, Fe의 함량

Table 1. Chemical composition of SiC sludge

Item	Si	Cu	Ca	Fe	Al	Zn	Ni
Content (wt.%)	80.05	9.27	5.22	1.58	0.29	0.26	0.07

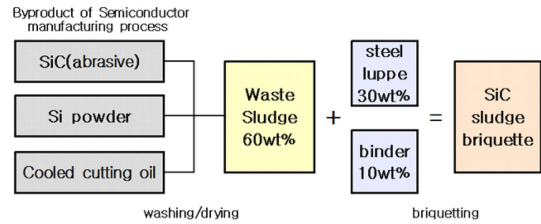


Fig. 1. Briquetting Process of SiC based on waste sludge.

은 1.58 wt.%이었다. 그리고 Al, Zn, Ni 등이 미량으로 함유되어 있다.

SiC계 슬러지 бри켓을 제조하기 위해 반도체 산업에서 회수한 폐 슬러리는 혼합된 절삭유를 dichloromethane (CH₂Cl₂)과 폐슬러지를 혼합하여 교반을 실시하여 폐슬러지로부터 절삭유를 용해하였다. 그리고 고상과 액상은 여과와 원심분리에 의해 고상인 실리콘, 탄화실리콘 및 유기성 오일을 분리하였다. 그리고 물로 세척을 하고 200°C에서 건조과정을 수행 하였다. Fig. 1은 SiC계 폐슬러지 бри켓 제조공정을 보여주고 있으며, 원료 배합은 SiC계 폐 슬러리 분말 60 wt%와 비중 확보를 위한 강입철 30 wt% 그리고 바인더로 당밀과 물유리를 10 wt%로 혼합하여 бри켓을 제조하였다.

2.2. SiC계 슬러지 бри켓의 성분분석

SiC계 슬러지 бри켓이 용강 내에서 반응에 필요한 비중을 확보하기 위해 강입철(30 wt%)과 바인더(10 wt%)를 첨가하여 제조하였으며, 이때 화학적 성분은 Table 2와 같이 SiC 57 wt.%, 금속 Si 6 wt% 및 C 15~25 wt%로 전체 Si는 36 wt% 이상을 함유하는 것으로 나타났다. 또한 발열량을 측정된 결과, SiC계 슬러지 бри켓은 3,697 kcal/kg으로 측정되었다. 이는 기존

Table 2. Chemical composition of SiC based on sludge briquette

Item	Total Si	Total Fe	C	SiC	Metal Si
Content (wt%)	< 36	> 30	20 ± 5	57	6

Table 3. Heating value of additives

Additives	Si only	Fe-65% Si briquette	SiC based on sludge briquette
Heating value (kcal/kg)	7.460	4.849	3.697

승온제(Si 65 wt% 이상 함유)의 발열량에 비하면 약 76% 수준에 도달하지만, 경제적인 면에서 비교적 낮은 Si 함량의 SiC계 슬러지 бри켓을 사용하는 것이 높은 Si 함량의 기존 승온제 보다 유리한 것으로 나타났다 (Table 3).

2.3. 전로공정에서 SiC계 승온제 투입

또한 전로공정에서 SiC계 슬러지 бри켓을 사용하는 최적의 조건을 찾아내기 위해 투입시기, 투입량 등으로 고려하여 총 4가지 Case로 구분하여 승온량을 평가하였다. 전로공정의 승온량 평가는 실제조업이 이루어지고 있는 100톤 규모의 전로에서 실시되었으며, 승온제 100 kg당 용강온도의 승온량으로 설정하였다. 실험에서 승온제의 투입시기를 취련작업 시작 1~30% 시점과 30~100% 시점으로 구분하였다. 승온제의 첨가량은 1톤 이하와 1톤 이상으로 구분하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전로공정에서 SiC계 승온제 투입

실험 결과에서 취련작업 시작 1~30% 시점에 승온제를 투입한 Case 1과 2의 경우는 승온온도가 각각 0.4°C/100 kg와 1.5°C/100 kg로 높지 않게 나타났다. 이것은 전로 취련 초기에서는 용강온도가 1,300~1,400°C로 비교적 낮고 용강 중에 [Si]와 [C] 성분이 높아 투입된 SiC 슬러지 бри켓의 용해가 잘되지 않은 것으로 판단되며, 취련 30% 시점 중간에 전로 노내 슬래그를 노 밖으로 버리는 작업 중간 배제시에 미용해된 상태로 노외로 배출된 것으로 보인다.

한편, 취련작업 시작 30~100% 시점에 승온제를 투입한 Case 3과 4의 경우는 승온온도가 각각 4.5°C/100 kg와 3.9°C/100 kg로 비교적 높게 나타났다. 여기서

Table 4. Raised temperature for the usage of SiC based on briquette

Case	Input time (after blowing start), %	SiC based briquette (ton)	Raised temperature (°C/100 kg)
1	1~30	≤ 1	0.4
2	1~30	≥ 1	1.5
3	30~100	≤ 1	4.5
4	30~100	≥ 1	3.9

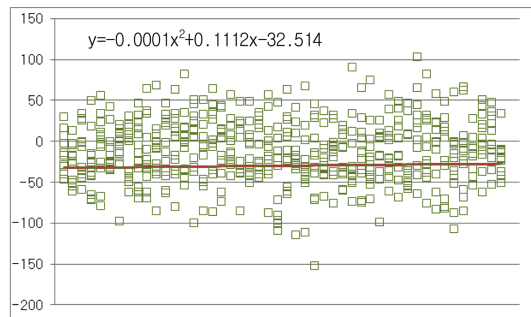
1톤 이상 다량의 SiC 슬러지 бри켓을 투입한 Case 4의 경우는 승온제가 일부 미용해되어 승온량이 저하된 것으로 판단된다. 또한 1톤 이하의 SiC 슬러지 бри켓을 투입한 Case 3의 경우는 승온제가 대부분 용해되면서 승온량이 가장 높은 것으로 나타났다(Table 4).

3.2. SiC계 슬러지 бри켓의 승온 효과

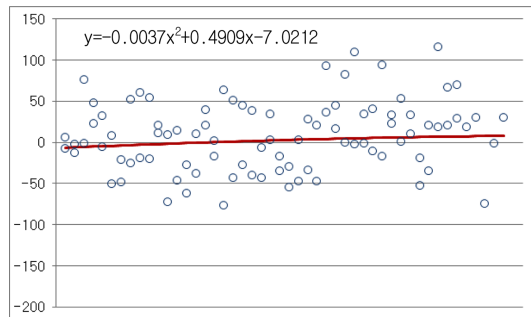
SiC계 슬러지 бри켓의 승온 효과를 확인하기 위해서 이전 실험에서 얻은 결과를 토대로 취련작업 시작 30~100% 시점에 승온제 465 kg을 투입한 Case 3의 조건으로 진행하였다. 기존 조업의 승온제 Fe-65%Si에

Table 5. Evaluation result of raised temperature for SiC based on sludge briquette

Item	Conv'	Test
Charging number	544	92
Raised temperature of molten steel, °C (allgap)	-8	13
Added SiC(kg)	0	465
Raised temperature(°C/100 kg)	5.5	4.5



(a) Normal



(b) Added SiC

Fig. 2. One-way ANOVA by the converter process.

서 용강의 승온량이 -8°C 로 낮게 나타났지만, SiC 슬러지 브리켓을 사용한 조업의 경우 용강의 승온량은 13°C 로 보다 높게 나타났다. SiC 슬러지 브리켓을 사용한 경우가 용강의 승온 효과에 유리한 것으로 나타났다.

또한 승온량 평가는 조업에서 승온제 100 kg당 온도 변화를 나타낸 것으로, 실제 승온량에서 이론 승온량을 뺀 값으로 평가하였다. 여기서 실제 승온량은 종점온도에서 장입온도를 뺀 값으로 나타냈고, 이론 승온량은 (탈규/탈탄반응)-부원료 냉각량으로 나타났다. 그 결과 전로공정에 SiC 슬러지 브리켓을 사용한 경우 용강온도는 100 kg당 4.5°C 의 승온 효과를 확인할 수 있었다. 이는 기존 승온제 Fe-65%Si가 갖는 100 kg당 5.5°C 의 82% 수준이어서 조업에서 SiC 슬러지 브리켓을 사용하는 것이 경제적인 측면에서 유리한 것으로 나타났다 (Table 5). 또 Fig. 2에서도 기존 전로조업에서 나타나는 승온량에 비해 SiC 슬러지 브리켓이 첨가된 전로조업의 승온량이 비교적 높게 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 폐 슬러리를 활용한 SiC계 브리켓 제조 및 용강 승온제 활용을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

반도체 산업에서 회수한 폐 슬러리로 제조한 SiC계 슬러지 브리켓의 화학적 성분은 SiC 57 wt%, 금속 Si 6 wt% 및 C 15~25 wt%로 전체 Si는 36 wt% 이상을 함유하는 것으로 나타났으며, 이론 승온량은 3,697 kcal/kg으로 추정되었다.

SiC 승온제의 투입시기는 취련작업 시작 30~100% 시점이 적합한 것으로 조사되었고, 투입량은 1톤 이하로 장입하는 것이 효과적인 것으로 나타났다. 또한 이 방법으로 전로공정에서 SiC 슬러지 브리켓 사용한 결과, 용강온도는 100 kg당 4.5°C 의 승온효과를 확인하였고, 이는 Fe-65%Si인 기존 승온제가 갖는 100 kg당

5.5°C 의 82% 수준으로 나타났다.

따라서 제강공장에서 사용되는 기존 승온제가 통상 800~1,200천원/톤의 고가임을 고려해볼 때 반도체공장에서 발생하는 부산물을 활용한 SiC 슬러지 브리켓을 활용함으로써 제강공장의 승온 비용을 절감할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청 제품공정개선기술개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행된 것이며, 지면을 빌어 그 간의 지원에 감사드립니다.

References

1. Kil, D. S., Jang, H. D. Kang, K. S., and Han, H. J., 2008 : Analysis of Patents on the Recycling Technologies for Waste Silicon Sludge, J. Korea Inst. of Resources Recycling, 17(4), pp. 66-76.
2. Hee-Dong Jang, 2010 : Development of resource recovery on sludge in semiconductor manufacturing process and application technology for high value, KIGAM. p. 16.
3. Neesse T., 2006 : Review on SiC-Recycling in Wafer Sawing Operations, Interceram, 55(6), pp. 430-433
4. Sohn, Y.-U. et al., 2003 : Synthesis of SiC from the Wire Cutting Slurry of Silicon Wafer and Graphite Rod of Spent Zinc-Carbon Battery, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 12(3), pp. 25-30.
5. Man-Sik Gong, 2013 : Study on feature of high pressure sintering with Si powder extracted from Si sludge. Thesis for Ph.D of Engineering. Ajou University, Korea
6. Jong-Bong Kang, Jong-Su Yoon, Su-Young Lee, 1988 : THESES COLLECTION, 15(2-2), pp. 765-771.
7. Byung-Gon Park and Bong-Su Kang, 2003 : Korea, 100406920
8. Moon-Suk Lim, Kyung-Mok Lee, Jung-Mo Lee, and Byung-Gon Park, 2006 : Koea, 100554732

이 창 현

- 현재 목포대학교 신소재공학과 박사과정

이 상 로



- 고려대학교 금속공학과 학사
- 고려대학교 금속공학과 석사
- 목포대학교 신소재공학과 박사
- 현재 에이원엔지니어링 기술연구소장



박 만 복

- 순천대학교 재료금속 학사
- 순천대학교 재료금속 석사
- 순천대학교 재료금속 박사
- 현재 전남테크노파크 신소재센터 책임연구원

구 언 수

- 현재 평양보건대학교 제철금속과 교수



이 만 승

- 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
- 당 학회지 제11권 1호 참조