

테르밋 반응을 이용하여 금속실리콘을 추출할 때 규석 순도에 따라 금속실리콘 순도 변화에 대한 고찰

§김재희* · 한진호* · 신현명**

*한국산업기술대학교 기계공학과, **영월청정소재산업진흥원

A Study on the Purity Change of Silicon Metal According to the Purity of Silica Stone in Metal Silicon Extraction by Thermit Reaction

Jaehee Kim*, Jinho Han* and Hyunmyung Shin**

*Department of Mechanical Engineering, Korea Polytechnic University

**Yeongwol E-co Materials Industry Foundation

요 약

금속실리콘을 제조하는 방법에는 탄소환원법, 플라즈마환원법, 테르밋반응 등이 있다. 상업용 금속실리콘을 대량 생산하는 방법으로 탄소환원법에 의한 아크전기로가 일반적으로 많이 사용되고 있다. 아크전기로를 이용한 생산시스템이 극복해야 할 문제로는 제조원가 중 전력비 비율이 30%를 차지할 정도로 높은 전기에너지 비용과 환경방지 시설구축 및 유지관리비용이다. 이러한 이유로 국내에서는 아직 아크전기로를 이용한 생산시스템이 상용화 제조시스템으로 구축되지 못하고 있다. 기업 및 연구기관에서 탄소환원법의 아크전기로를 이용하여 최적 생산시스템을 연구하고 있다. 세 가지 유형의 이산화규소를 테르밋반응을 통하여 순도변화를 알 수 있었다. 그리고 실험분석에서 테르밋반응을 사용하여 이산화규소 순도로 금속실리콘 순도 변화를 분석하였다. 이산화규소 순도와 금속실리콘 순도는 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

주제어 : 금속실리콘, 규석, 테르밋 반응, 전기 아크로, 야금학적 정련, 석영

Abstract

The ways of producing metal silicon include a carbon reduction method, a plasma reduction method, and a thermit reaction method. The carbon reduction process produces metal silicon by metallurgical refining. The carbon reduction method is produced by adding a raw material mixed with quartz and coke to an electric arc furnace which is for carbon reduction. The cost of high energy costs and environmental protection facilities is an issue when producing metal silicon using electric arc furnaces. For this reason, there is no metal silicon production facility in Korea yet. Therefore, the optimal manufacturing conditions by the carbon reduction method are being studied through the experimental facilities by the companies and research institutes. The present study investigated the change of metal silicon purity according to the purity of silicon when extracting metal silicon using the thermit reaction, which has a relatively lower manufacturing cost than the carbon reduction method.

Key words : Metal silicon, Silica stone, Thermit reaction, Electric arc furnace, Metallurgical refining, Quartz

· Received : March 23, 2017 · 1st Revised : April 14, 2017 · 2nd Revised : May 30, 2017 · Accepted : June 5, 2017

§ Corresponding Author : Jaehee Kim (E-mail : ogoeoil@kpu.ac.kr)

Department of Mechanical Engineering, Korea Polytechnic University, 237 Sangidaehak-ro, Siheung-si, Kyeonggi-do, 15073, 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.

SiO₂ : quartz(silicon oxide) Al₂O₃ : aluminum oxide
 K₂O : potassium oxide Fe₂O₃ : iron oxide
 TiO₂ : titanium oxide CaO : calcium triphosphate
 ZrO₂ : nitric oxide NiO : nickel oxide
 ZnO : zinc oxide Cr₂O₃ : chromium oxide
 CAGR : compound annual growth rate
 XRF : x-ray fluorescence

1. 서 론

금속실리콘(Metal Silicon)은 화학 및 알루미늄산업, 소비재 및 산업용 수요로 전 세계 금속실리콘 시장은 2012년 기준 약 250만 톤으로 연평균 10% 이상 성장률(CAGR)¹⁾을 보이고 있다. 특히 화장품, 자동차, 건설, Infrastructure 정비, 에너지절약 등의 시장수요 증가로 향후 지속적인 성장이 예상되는 준 희토류 화가 되어가고 있는 중요 금속으로 그 성장이 무한히 기대된다. 이러한 금속실리콘은 현재 전량 수입에 의존하고 있으며, 그 수요가 매년 증가하고 있다. 국내에서도 전기 아크로를 이용한 금속실리콘 양산을 위한 다양한 시도를 하고 있으나, 생산 시 소모되는 전기에너지 비용이 전체 생산원가에 30% 이상을 차지하고 있어 채산성 문제로 해외공장건설이나 수입에 의존하고 있는 현실이다. 금속실리콘 생산에 사용되는 원재료인 규석(Silica stone)의 순도는 높을수록 좋으나 100%일 수는 없으며, 완벽한 양산설비를 갖추어도 불순물의 생성은 필연적인 수밖에 없다. 알루미늄, 철, 칼슘, 인, 붕소 등의 불순물이 있으며, 사용 용도에 따라 불순물의 수치를 제어하여야 한다. 이러한 불순물이 금속실리콘 생산에 미치는 영향을 테르밋 반응 실험을 통하여 분석하고, 그 분석결과를 향후 전기 아크로를 이용한 생산시스템에 적용함으로써, 최적운전조건 설정 과정에서 시행착오를 최소화하고, 전기 사용량을 줄여 국내 금속실리콘 생산 기반 기술을 확립하는 데 유용하게 사용할 수 있을 것이다.

1.1. 금속실리콘

일반적으로 공업용으로 쓰이는 실리콘을 금속실리콘이라고 부른다. 금속실리콘은 알루미늄 실리콘 합금제조에 많이 쓰이며, 태양광과 반도체의 핵심소재인 폴리실리콘의 소재로 사용되는 등 여러 산업의 원소재이다. 금속실리콘은 주기율표 14족의 탄소 원소에 속하는 비금속원소로 주요성분은 Table 1과 같다.

Table 1. Components of metal silicon

Component	Share (%)
≥ SiO ₂	99.0
≤ Fe ₂ O ₃	0.15
≤ Al ₂ O ₃	0.20
≤ CaO	0.10

1.2. 규석

규석²⁾은 Quartz, Silica, Silicic oxide, Crystalline silica라고도 불린다. 본 연구에서는 규석을 Silica stone이라 한다. 금속실리콘 생산에 필요한 원재료인 규석은 불순물 함량이 적고, 기계 강도(剛度)가 강해야 하며 흡수율은 낮고, 충분한 열적 안정성이 있어야 한다. 주요 물리적 특성은 Table 2와 같다.

1.3. 금속실리콘 생산방법

1.3.1. 탄소환원법

탄소환원법은 야금학적 정련의 금속실리콘 양산 법으로 가장 많이 사용되고 있는 제조공법으로 규사와 코크스를 혼합한 원료를 탄소환원용 전기아크로에 투입하여 제조하는 방법이다. 약 1,496.85°C에서 일반적인 화학반응^{3,4)}은 다음과 같이 나타난다.

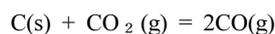
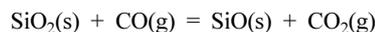


Table 2. Physical characteristic of silicon dioxide²⁾

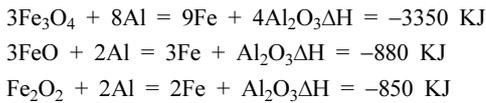
Items	Physical characteristic
Name, Symbol, Number	Silicon, Si, 14
Element category	Metalloid
Group, Period, Block	14, 3, p
Standard atomic weight	28.085
Phase	Solid
Density	2.3290 g·cm ⁻³
Melting point	1414°C
Boiling point	3265°C
Heat of fusion	50.21 kJ·mol ⁻¹
Mohs hardness	7

1.3.2. 플라즈마환원법

공기를 플라즈마가스로 이용하는 방법이 차세대 제련 방법으로 주목받고 있으며, 탄소환원법과 유사하게 규사와 코크스를 혼합한 것을 전기로에서 고온으로 가열하여 환원반응으로 금속실리콘을 제조한다.

1.3.3. 테르밋 반응법

테르밋 반응은 금속산화물과 순수금속 사이에서 발생하는 발열 공정을 말한다. 반응성 금속은 반응하는 동안에 금속산화물을 줄이고, 산화시킨 뒤 상당한 에너지를 방출한다. 일반적으로 테르밋반응은 산화철과 알루미늄분말을 혼합시켜 불을 붙여서 매우 높은 온도에서 만들어진다. 테르밋 반응은 큰 에너지를 방출하고, 용해된 철 금속이 만들어진다. 보통 테르밋 반응은 Fe₂O₃를 사용해서 만들고 있다. 산화철은 미세한 분말인 알루미늄과 함께 섞는다. 일반적인 화학반응식은 아래와 같이 나타낸다.



1.3.4. 그 외 방법

자전연수 고온반응법, 사염화규소(SiCl₄)의 수소 환원법, 3염화실란(SiHCl₃)의 수소 환원법, 실란(SiH₄)의 열분해법 등이 있다.

2. 테르밋 반응 실험장치 및 방법

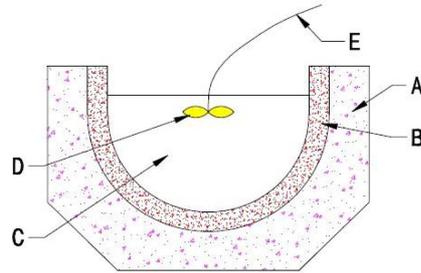
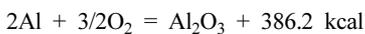
2.1. 테르밋 반응에 이용한 도가니로 구성 및 테르밋 반응의 이론

2.1.1. 도가니로 구성

테르밋 반응에 사용한 도가니로 형상은 Fig. 1과 같다.

2.1.2. 테르밋 반응의 이론

알루미늄에 의한 금속 산화물의 고온 환원법으로 알루미늄의 분말과 금속산화물을 섞고, 여기에 점화하면 아래 식과 같이 격렬하게 발열 반응이 일어나 산화물이 환원되고, 생성된 금속은 고온 때문에 녹아 도가니 밑에 모인다.



A : 도가니 B : 라이닝 C : 반응혼합물 D : 발화제 E : 마그네슘 리본

Fig. 1. Shape of crucible.

이 법은 H. Goldschmidt가 발견한 것으로, 현재는 환원되기 어려운 금속 산화물의 환원, 탄소를 포함하지 않는 철 합금의 제조, 강재의 용접 등에 사용된다. 금번 테르밋 실험은 개방식이고, 충분히 건조한 후 E(마그네슘 리본)에 점화해서 반응을 일으키는 것인데 C와의 접촉부에서 종종 불이 꺼지므로, 그 부분에 D인 발화제(과산화 바륨과 알루미늄 분말의 혼합물)를 둔다. 밀폐식은 가스, 전열 또는 고주파 등으로 외부에서 가열하여 반응을 유발하고, 열전쌍에서 온도상승을 관찰한다. 온도가 급히 상승하기 시작하면 가열을 중지한다.

테르밋은 초강력 반응물질이며, 고온의 열을 내면서 반응하므로 반응 시 최소한 5~10 m 정도의 안전거리를 두어야 한다. 또한, 테르밋을 반응시키는 용기와 바닥에는 물이 1 ml라도 있으면 안 된다. 이 물이 증기폭발을 일으켜 굉음을 내며 녹은 물질이 사방으로 튈 가능성이 있다.

2.2. 테르밋 반응에 사용한 규석 성분

규석 원석(Quartz: 석영)을 소립자분쇄기를 이용하여 입자 크기를 1 mm 이하로 만든 후 미립자분쇄기로 500 μm까지 분쇄하였다. 원석에 포함된 불순물의 분포에 따라 순도가 달라지는데 순도가 가장 높게 측정된



Fig. 2. Particle grinding process.

Table 3. Purity analysis according to silica stone particle size (Okdong)

(wt %)

Component / Particle	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	ZrO ₂	NiO	ZnO	Cr ₂ O ₃
45 um under	85.50	11.67	1.73	0.67	0.16	0.04	0.18	0.01	0.00	0.02
45~150 um	94.10	4.70	0.67	0.34	0.10	0.03	0.03	0.01	0.01	-
150~250 um	96.70	2.68	0.32	0.20	0.06	0.02	0.02	0.01	0.01	-
250~500 um	97.13	2.31	0.29	0.16	0.05	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02
500 um~1 mm	97.47	2.06	0.27	0.15	0.02	0.02	0.02	0.01	0.00	-
1~2 mm	95.33	3.80	0.53	0.26	0.05	0.02	0.02	0.01	0.00	-

입자크기는 1 mm~500 μ m이며, 입자 분쇄과정은 Fig. 2와 같으며 실험에 사용할 규석 원석의 주요성분은 Table 3과 같다(XRF 성분분석 결과)⁶⁾.

2.3. 테르밋 반응 실험방법(단계별 설명)

2.3.1. 테르밋 반응 실험장치 구성

SiO₂, Al, KClO₃(착화제) 그리고 CaF₂(슬래그 유동성 증가)의 원료를 일정한 비율로 혼합 후 도가니에 담아 Fig. 3과 같은 단계로 테르밋 반응실험⁵⁾을 실시하였다.

2.3.2. 실험방법(단계별 설명)

Fig. 3의 ①: 1 mm~500 μ m까지 분쇄된 규석을 Al, KClO₃, CaF₂를 이용하여 각각 100:96:81:55로 혼합하

여 알루미늄 도가니에 담아 마그네슘 리본을 연결하여 점화준비 상태. Fig. 3의 ②: 마그네슘 리본에 점화를 시작하여 테르밋 반응에 의한 연소과정이 진행되는 상태. Fig. 3의 ③: 배합된 원료가 연소과정에 의하여 테르밋 연소반응이 끝난 상태. Fig. 3의 ④: 테르밋 연소 반응 후 금속실리콘을 추출하기 위하여 냉각이 진행된 상태. Fig. 3의 ⑤: 테르밋 반응을 통하여 추출한 금속실리콘에 남아있는 불순물(Al, Ca, K)을 제거하기 위한 산 처리(증류수와 염산 1:1 비율)작업으로 300°C에서 24시간 가열하였다. Fig. 3의 ⑥: 산 침출이 끝난 후 증류수로 여러 번 반복하여 세척한 후 Fig. 4와 같은 단계로 건조해 규사 미립자로 분쇄한 상태.

2.3.3. 추출한 금속실리콘 미립자 분석

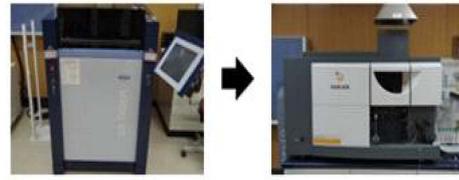
테르밋 실험을 통해 얻은 건조된 금속실리콘 미립자

**Fig. 3.** Process of thermite reaction.



건조된 결과물 프레스 X-선 회절분석기

Fig. 4. Cleaning and drying process.



X-선 형광분석기 유도결합플라즈마 발광분광기

Fig. 5. Analysis process of metal silicon fine particles.

를 X-선 회절분석기(XRD, D8 Advance, Bruker-AXS GmbH, Germany)를 이용하여 주된 결정상 및 불순물의 결합 형태를 확인하였다. 또한 주사전자현미경(SEM, EM-30, Coxem, Korea)과 EDS (EDS, Quantax EBSD, Bruker-AXS GmbH, Germany)을 이용하여 표면 형상 및 Mapping으로 불순물 분포를 확인하고 Fig. 5과 같이 XRF (S8 Tiger Bruker-AXS GmbH, Germany)와 유도결합플라즈마 발광분광기(ICP, 720-ES)를 이용하여 정량 분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 테르밋 실험을 통한 금속실리콘 성분 분석(불순물 제거 후)

1 mm~500 μ m까지 분쇄된 규석 시료를 이용하여 12 회 테르밋 반응 실험을 하고, 금속실리콘의 결정상 및

Table 4. Impurity-free metal silicon

Sample No.	Chemical composite (wt%)				
	Si	Al	Cl	Ca	Fe
1	95.60	2.93	1.21	0.13	0.06
2	95.80	2.92	1.09	0.13	0.06
3	95.80	2.93	1.03	0.13	0.06
4	95.00	2.88	1.03	0.81	0.22
5	95.50	2.85	0.97	0.81	0.22
6	95.08	2.85	0.95	0.81	0.22
7	95.04	2.88	1.18	0.56	0.28
8	95.18	2.90	1.08	0.56	0.26
9	95.28	2.85	1.04	0.56	0.26
10	95.80	2.83	1.11	0.13	0.05
11	94.90	2.82	1.09	0.13	0.05
12	95.40	2.83	1.53	0.13	0.08

형상분석을 통한 Mapping 결과를 통하여 불순물이 제거된 금속실리콘 성분분석 결과를 Table 4와 같이 고찰할 수 있었다. 단, Chemical composite (wt%) 중 극히 미량인 Ni, Mn, Cu, Zr 등은 포함하지 않았다.

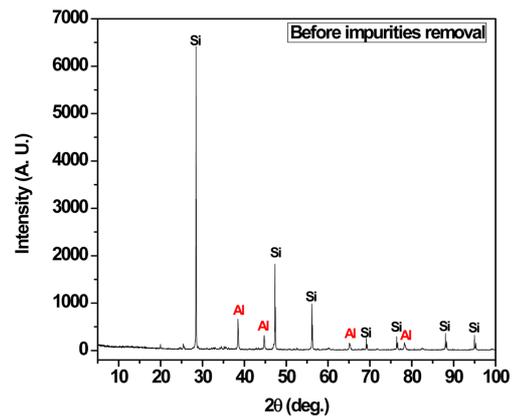


Fig. 6. X-ray diffractometer pattern after impurity removal..

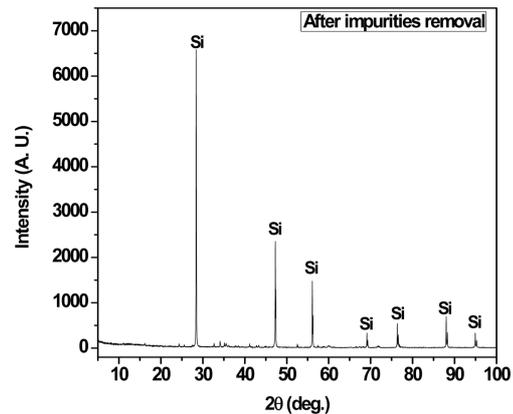


Fig. 7. Analysis and mapping result of thermite reaction result.

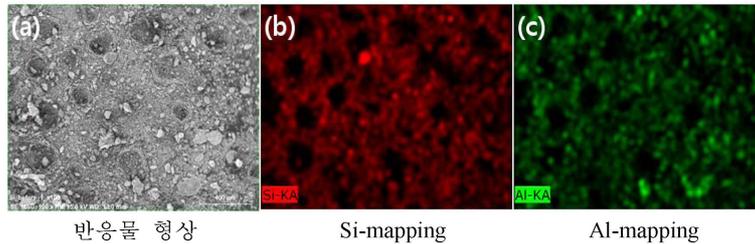


Fig. 8. Analysis of metallic silicon shape before impurity removal.

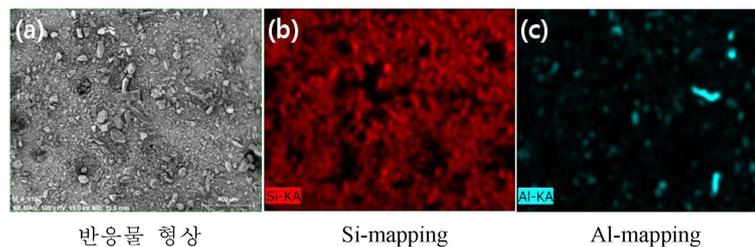


Fig. 9. Analysis of metallic silicon shape after impurity removal.

3.2. 금속실리콘 결정상 분석결과

테르밋 반응으로 얻어진 금속실리콘의 x-선 회절 패턴의 결정상 분석결과 Si 이외에 Al의 Peak이 존재하는 것이 Fig. 6에서 확인되었고, 염산을 이용하여 불순물 제거 공정을 거친 뒤 얻은 x-선 회절패턴에서는 Fig. 7에서와 같이 Al의 Peak이 확인되지 않아 Al 성분이 제거된 것을 확인할 수 있었다.⁶⁾

3.3. 금속실리콘의 형상분석 및 Mapping 결과

Fig. 8는 불순물 제거 전의 금속실리콘을 확인하기 위해 SEM 및 원소별 Mapping 한 사진으로 불순물인 Al이 전체적으로 분포하고 있는 것이 확인되었다.

Fig. 9은 불순물 제거한 후의 상태로 정제 후에도 불순물 Al이 존재하고 있는 것이 확인되나, 정제 전의 경우보다는 그 분포가 줄어든 것을 확인할 수 있다.

3.4. 실험을 통하여 얻고자하는 기술적 과제

금속실리콘 순도 변화의 연관성을 분석하여 전기 아크로를 이용한 금속실리콘 생산 시 국내 생산 규석의 사용 순도에 대한 지속적인 연구가 필요하다고 본다. 전기 아크로의 야금학적 정련의 금속 반응과 치환반응의 테르밋 반응시험법을 통하여 제조원가 중 전력비를 최소화하여, 높은 에너지집약 산업인 금속실리콘 양산기술을 테르밋 반응을 통한 규석의 순도와 환원제의 반응

효율을 극대화하여 전기사용량을 줄일 수 기반기술을 고찰할 수 있다고 본다.

4. 결 론

규석 원석(Quartz:석영)의 불순물의 분포에 따라 순도가 달라지는데 순도가 가장 높게 측정된 입자크기인 1 mm~500 μm 시료를 이용하여 Fig. 4과 같은 단계로 테르밋 반응 실험을 12회 실시하여 불순물이 제거된 금속실리콘 성분분석 결과를 Table 4와 같이 95% 이상 규소(Si)의 평균 순도를 추출하였다. 금 번 실험결과를 바탕으로 테르밋 반응의 실용화 심층 연구를 통하여 현재 전량수입과 탄소환원법의 야금학적 정련으로 금속실리콘이 해외공장을 통하여 수급하는 문제를 근본적으로 대체할 수 있다고 본다. 금속실리콘을 국내에서 양산 소비되는 전기사용량(산업용 전력 고압II 기준)을 획기적으로 줄일 방법으로 규석 순도와 입자크기, 환원제 반응효율(최적운전조건)을 테르밋 반응의 최적화 조건을 탄소환원법의 전기 아크로에 적용함으로써 국내 금속실리콘 자급생산의 기반을 구축할 수 있을 것으로 본다.

References

1. Konzept Analytics Pvt Ltd., 2012 : *Global Metallic Silicon*

Market An Analysis, Copyright (2012-12)1-6, Vol. 38, pp8-10.

2. Wikipedia the free en-cyclopedia, 2016 : *Silicon dioxide*, from https://en.wikipedia.org/wiki/silicon_dioxide.
3. Ashin Agarwal., 1998 : *Mechanism of silicon transfer in tuyere injected reactors by carbothermic reduction of silica*, Vol. 64, pp2-15.
4. Anders, S., Johan, K. T., Halvard, T., 1998 : *Production of High Silicon Alloys*, Trondheim, Norway, Vol. 363, pp21-72. and pp195-219.
5. Choi, S. K., Park, S. S., Baek, E. R., 2012 : *Development of Thermite Powder for Rail Joining with Recycled Iron Oxide and Aluminium Powder*; School of Materials Science & Engineering, pp41.

6. Shin, H. M., 2013 : *A study of arc furnace and thermit reaction*, Report of YEMI Foundation, pp1-8.

김 재 희



- 한국산업기술대학교 대학원 공학박사
- 삼성그룹 삼성코닝(주) 근무
- 현재 한국산업기술대학교 기계공학과 교수

한 진 호



- 서울대학교 기계공학과 학사, 석사
- Univ. of Wisconsin-Madison, 박사
- 현재 한국산업기술대학교 기계공학과 교수

신 현 명



- 강릉대학교 환경공학과 학사
- 현재 (재)영월청정소제산업진흥원 연구원