

순도가 향상된 금속급 실리콘 제조를 위한 산침출 연구

엄명현¹, 하범용^{2*}

¹국립공주대학교 화학공학부, ²영진전문대학 신재생에너지전기기계열

A Study of Acid Leaching for Metallurgical Grade Silicon Manufacturing Improved Purity

Myeong-Heon Um¹, Beom-Yong Ha^{2*}

¹Division of Chemical Engineering, Kongju National University

²Department of Renewable & Electrical Engineering, Yeungjin College

요약 다양한 산업에 사용되고 있는 금속급 실리콘(MG-Si, Metallurgical grade silicon)을 제조하기 위해 실리콘 원료 내 가장 많이 함유하고 있는 불순물인 알루미늄(Al) 및 철(Fe)을 제거하고자 산(Acid) 침출 실험을 수행하였다. 5가지 종류의 산(HCl, HF, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄)을 1, 2, 4, 6M로 조제하여 실리콘 원료에 반응시킨 결과, 1M 농도의 HF가 가장 우수한 Al 및 Fe 제거율을 나타내었으며 각각 97.9%와 95.2%로 나타났다. 그러나 HF는 실리콘 부식 특성으로 인해 18% 가량의 수율 감소가 발생하였으며 이러한 수율감소를 최소화하기 위해 두 번째로 제거율이 우수하게 나타난 2M HCl과 혼합하여 실리콘 원료에 적용하였다. 혼합용액의 최적조건을 선정하기 위해 실험을 수행하여 80℃, 2시간의 침출 최적조건으로 결정되었으며 이 혼합용액의 적용 결과 Al 및 Fe 잔류농도가 각각 141 ppmw 및 93ppmw로 나타나 3N급의 순도를 갖는 금속급 실리콘을 제조하기에 매우 용이한 것으로 확인되었다.

Abstract To manufacture MG-Si (Metallurgical grade silicon) for use in various industries, Acid leaching experiments were performed to remove aluminum (Al) and iron (Fe), which are the most common impurities found in the silicon raw material. The silicon raw material was reacted with five types of acids (HCl, HF, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄) at 1, 2, 4, and 6M; 1M HF showed the highest Al and Fe removal rates, 97.9% and 95.2%, respectively. HF, however, resulted in an 18% reduced yield due to the silicon corrosion properties. To minimize the yield reduction, 2M HCl, which has a second removal ratio result, was mixed with 1M HF and applied to the silicon raw material. The experiment was conducted to select the optimal conditions for the mixed solution, which were 80°C and 2hr. Under the optimal conditions, the residual Al and Fe concentrations were 141 ppmw and 93 ppmw, respectively, and it very easy to produce MG-Si with 3N grade purity.

Keywords : aluminum, iron, acid, impurities, leaching, MG-Si, silicon

1. 서론

금속급 실리콘(MG-Si, Metallurgical grade silicon)은 정밀화학 및 철강, 반도체, 태양광 등의 산업과 유기실리콘 제조 등에 이용되고 있으며 최근 태양광 산업의 발달에 따라 그 이용이 증가되었다. 금속급 실리콘의 원료인

규석(광)은 대부분 이산화규소(SiO₂, Silicon dioxide)로 이루어져 있으며 지각에서는 1번째로, 지구상에서는 산소에 이어 2번째로 풍부한 광물로 알려져 있다. 이러한 이유로 인해 실리콘은 전 세계 어느 곳에서나 값싸고 용이하게 이용되고 있으나 경제되어 순도가 높아진 금속급 실리콘은 대부분 중국 등 수입에 의존하고 있다[1].

*Corresponding Author : Beom-Yong Ha(Yeungjin College, Global Campus)

Tel: +82-54-970-9460 email: hby1732@yjc.ac.kr

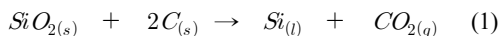
Received September 21, 2017

Revised (1st October 30, 2017, 2nd November 2, 2017)

Accepted November 3, 2017

Published November 30, 2017

금속급 실리콘은 출발 원료(Crude materials)인 규석 광 등의 광석으로부터 규석을 채취하여 일련의 환원공정을 거쳐 보다 순수한 실리콘(Si)이 될 수 있도록 정제, 제조된다. 금속급 실리콘은 출발 원료인 규석광을 주로 전기아크로를 이용하여 1,500 ~ 2,000°C의 열을 가해 완전히 용융한 후 탄소(Carbon)를 넣어 환원시켜 제조되는데, 대략 순도가 98 ~ 99%인 실리콘이 생성되며 환원공정과 관련된 반응식은 아래 식 (1)과 같다[2].



이렇게 제조된 실리콘은 Si 외에 다양한 원소(불순물)를 함유하고 있으며 산업에서 사용하기 위해서는 이러한 불순물들이 다량 제거된, 보다 높은 순도의 금속급 실리콘으로 정제되어 이용한다. Table 1은 일반적으로 98 ~ 99% 순도의 실리콘이 함유하고 있는 주요 원소(불순물)의 함유량(농도)을 나타낸 것이다.

Table 1. General impurities concentration in MG-Si

Impurity	Contents(ppmw)
Al	1200 ~ 10,000
Fe	1600 ~ 7,000
B	37 ~ 45
P	27 ~ 30
Ca	2,000 ~ 5,000
Cr	50 ~ 140
Cu	24 ~ 90
Mn	70 ~ 80
Mo	<10
Ni	40 ~ 80
Ti	150 ~ 200
V	100 ~ 200
Zr	30

원료 실리콘에 함유된 불순물 주요 원소들은 Table 1에 나타나 있는 원소를 포함하여 약 18종으로, 실리콘 정제를 통한 순도향상에 미치는 영향은 알루미늄(Al)과 철(Fe)이 가장 크다고 하겠다. 따라서 원료 실리콘을 정제하여 순도향상된 금속급 실리콘을 제조할 경우, 불순물 금속 중에서 가장 많은 함유량을 갖는 알루미늄(Al)과 철(Fe)의 제거가 반드시 필요하며 이를 통해 산업계에 다양하게 이용될 수 있는 99.9%급 순도의 금속급 실리콘을 제조할 수 있다[1].

알루미늄과 철을 포함한 많은 불순물 원소들을 제거하는 방법으로는 야금학적방법과 고순도 정제법인 지멘스, 유동층반응기법 등이 이용되고 있으나 모두 공정이

복잡하거나 시간, 비용이 비싼 공정이며 과품질의 고순도 실리콘을 제조하는 방법으로서 금속급 실리콘을 제조하는데 적합하지 않은 공정법이다[3,4].

한편, 화학적 습식법으로 잘 알려진 침출법은 광석 혹은 정광중으로부터 금속성 불순물 원소를 정제할 수 있는 방법으로 알려져 있으며 수침출, 산침출, 알칼리침출 등으로 분류되어 진다. J. M. Junegia 등 몇몇 연구자들에 의해 산 침출과 같은 습식법을 이용하여 다양한 불순물 원소를 제거하여 순도 99.90 ~ 99.99% 내의 금속급 실리콘을 제조한 보고가 있다[5-7].

본 연구에서는 낮은 순도의 원료 실리콘 내에 가장 다량으로 함유되어 있는 알루미늄과 철 불순물을 용이하게 제거하기 위한 산침출 정제조건을 확립하여 보다 순도가 향상된 금속급 실리콘을 제조하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 장치

2.1.1 시료 및 시약

본 실험에서 사용된 실리콘 원시료는 국내 B사로부터 구입된 중국산 저품위 실리콘을 이용하였으며 순도 99.0% 이하, 평균입도 100 μm 의 분말형(Powder type) 실리콘 원료이다.

한편, 침출 시약으로는, 산(Acid) 계열인 HCl, HF, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄를 이용하였으며 국내 삼전순약에서 구입한 일반시약으로서 각각의 시약을 1, 2, 4, 6M 농도로 조제하여 실리콘 원료에 적용, 침출실험을 수행하였다.

2.1.2 실험장치

본 실험에서 사용된 실리콘 원료의 침출은 산을 이용하기 때문에 산의 부식에 저항성을 갖는 Pyrex glass 소재의 반응기를 제작, 실험을 수행하였다. 반응기는 500 mL의 유효부피용량을 가지며 배기통로와 온도측정을 고려하여 3-port 반응기로 제작하였다. 또한 침출 조건 중 하나인 온도의 제어를 위해 반응기 하부에 가열기를 설치하였다(Fig. 1).

한편, 침출 후 세척을 위해 아스피레이터 여과기를 이용하여 최소 3회 이상의 증류수 세척을 수행하고 실리콘 원료의 유실을 방지하도록 하였으며 최종 건조되어 분석되었다.

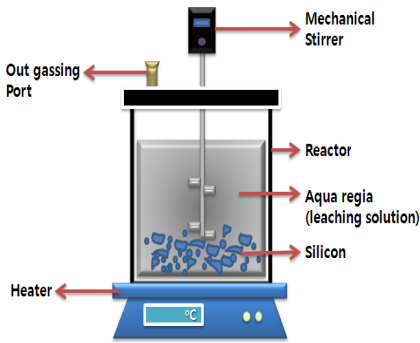


Fig. 1. Experimental apparatus for reaction

2.1.3 분석

침출실험에 의해 제거되는 Al 및 Fe 불순물의 성분분석은 ICP(Inductively coupled plasma, Thermo scientific, iCAP6300)을 이용하여 분석을 수행하였다.

2.2 실험방법

본 실험에서 사용된 실리콘 원료는 2N급(99%급 순도)으로서 Table 2와 같이 일반적 실리콘 원료에 함유된 Fe 및 Al 농도 범주에 속한 농도를 나타내고 있으며 이를 제거하기 위한 산 침출을 수행하였다.

Table 2. Fe and Al content in raw silicon materials

Contents[ppmw]	
Fe	Al
3,300	4,700

침출 실험은 분말형 실리콘 50 g을 이용하여 1, 2, 4, 6M HCl, HF, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄ 각각의 침출용액과 반응을 진행시켰다. 이때 약 80℃의 온도에서 2시간 가량 교반시켜 충분한 반응이 이루어지도록 수행하였다. 이후, 철 및 알루미늄 제거 결과와 경제성 및 공정 용이성을 고려하여 가장 효과가 우수한 두 종류의 침출용액을 혼합하여 이 혼합용액을 최종적으로 실리콘 원료에 적용하였다. 이때, 혼합용액에 대한 침출 최적조건(온도, 시간)을 실험을 통하여 확인한 후, 실리콘 원료에 적용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 침출용액별 Al 및 Fe 침출 결과

3.1.1 H₂SO₄(황산) 침출 결과

Fig. 2는 원료 실리콘(분말형)에 H₂SO₄를 처리한 결과로서, 1, 2, 4, 6M의 H₂SO₄와 반응하였을 때 Al은 97.5%, 96.4%, 81.7%, 77.7%의 제거율을 나타내어 1, 2M의 농도에서만 96% 이상의 Al 제거율을 얻을 수 있었으며 농도가 높아질수록 Al 제거율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 한편, Fe는 각각의 농도에 대해 66.9%, 73.2%, 70.0%, 55.9%의 제거율을 나타내어 2M 이상의 농도에서는 오히려 Fe 제거율이 감소하는 경향을 나타내었다.

H₂SO₄는 Al에 대해 초기반응에서 대부분 Al 제거가 한계에 이르는 것으로 보이며 Fe에 대해서는 2M에서 침출 반응이 끝나 더 이상의 Fe 제거가 이루어지지 않는 반응 평형상태가 나타난 것으로 사료된다. 이러한 결과에 기초하여 H₂SO₄를 이용해 Al 및 Fe를 동시에 제거하고자 하는 공정을 생각한다면, 가장 우수한 제거율을 나타내는 농도는 2M H₂SO₄로 보이나 Fe의 제거율이 낮아 금속급 실리콘으로서 가치가 있는 3N급 순도를 갖지 못할 것으로 사료된다.



Fig. 2. Fe and Al removal rate after leaching with H₂SO₄

3.1.2 H₃PO₄(인산) 침출 결과

Fig. 3에서 나타나 있듯이, 1, 2, 4, 6M의 H₃PO₄는 실리콘 원료의 Al 제거율이 97% 이상의 매우 우수한 제거 특성을 보여 대부분의 농도에서 Al과 침출반응이 효과적으로 이루어지고 있음을 알 수 있었다.

반면, Fe에 대해서는 1, 2, 4, 6M의 농도에서 모두 80% 이하의 제거율을 확인할 수 있었으며 농도가 높아질수록 Fe 제거율이 증가되는 경향이 있으나 최고 농도인 6M에서도 79.5%의 제거율을 나타내어 3N급의 금속급 실리콘 제조를 위한 조건에 미흡하다 하겠다. 실리콘 원료에서 가장 많은 불순물인 Al은 90%이상, Fe는 90%

이상 제거되어야 3N급(99.9% 이상의 순도)의 금속급 실리콘으로 제조될 수 있는 안정적 조건이기 때문에 4M H₃PO₄가 H₂SO₄ 보다 높은 Fe 제거 특성을 나타내고는 있지만 만족한 만한 수준의 금속급 실리콘을 제조하기에는 침출효과가 미흡하다 하겠다.

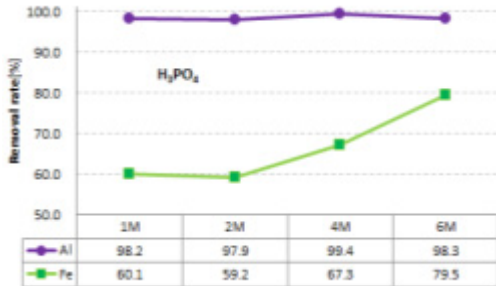


Fig. 3. Fe and Al removal rate after leaching with H₃PO₄

3.1.3 HNO₃(질산) 침출 결과

1, 2, 4, 6M의 HNO₃을 각각 제조한 후 실리콘 원료에 적용한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. HNO₃는 실리콘 원료와의 침출 후 Al 불순물은 93.2 ~ 97.1% 제거하는 것으로 나타났으며 Fe 불순물은 66.0 ~ 67.6% 제거하는 것으로 나타나 HNO₃ 또한 다른 산 침출 시약과 같이 Fe 보다 Al 제거에 효과적인 것으로 나타났다. Fe는 모든 농도의 HNO₃ 용액에서 거의 유사한 제거율을 나타내고 있는데 용액의 농도와 관계없이 한계를 보이고 있음을 확인할 수 있었다.

한편, HNO₃는 실리콘과 반응 시 식 (2)와 같이 상대적으로 결합력이 강한 SiO₂ 막(layer)이 발생되어 H₂SO₄, H₃PO₄ 등의 다른 산 침출에 비해 Al 및 Fe 제거율이 다소 낮은 것으로 사료되며 이에 따라 HF(불산) 등을 이용하여 막을 제거하기 위한 추가 산처리가 요구된다.

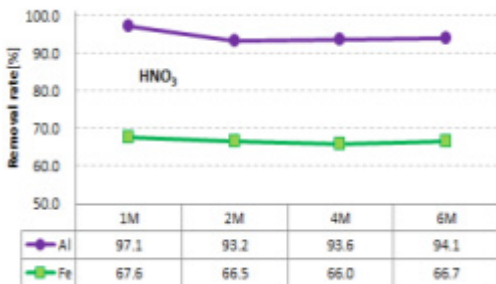
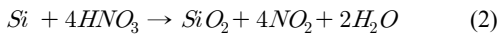


Fig. 4. Fe and Al removal rate after leaching with HNO₃

3.1.4 HCl(염산) 침출 결과

HCl은 실리콘 원료 침출에 있어서 Al의 제거율이 94% 이상으로 나타났으나 Fe의 제거율은 55.9% ~ 74.5%로 나타나고 있다(Fig. 5). 특히 Fe의 제거율은 산 농도가 높아질수록 감소하는 경향을 보인다는 Lee 등의 연구결과와 유사한 경향성을 보이고 있다[1].



Fig. 5. Fe and Al removal rate after leaching with HCl

3.1.5 HF(불산) 침출 결과

HF는 고순도 실리콘으로 제조된 태양전지 제조과정 중에서 표면 식각에 사용되기도 하는데 이는 실리콘의 등방성 부식 특성을 이용하는 것이다. 특히 실리콘의 표면에서는 산소와 결합된 결합력이 높은 SiO₂ 막(layer)이 존재하는데 HF는 표면에 산재한 SiO₂를 제거하고 보다 깊은 실리콘 내부까지 침투할 수 있는 특성을 갖고 있어 다른 산 침출용액에 비해 다소 많은 Al 및 Fe 제거를 달성할 수 있을 것으로 예상하고 실험을 수행하였다.



Fig. 6. Fe and Al removal rate after leaching with HF

Fig. 6에서 나타났듯이, HF는 1 ~ 6M의 모든 농도에 대해 Al은 97% 이상의 제거율을 나타내었으며 Fe는 1, 2M의 HF농도에서 90%대의 높은 제거율을 보이고 있다. Fe의 경우에는 HF 농도가 높아질수록 제거율이

감소하는 경향을 보였으며 1M에서 가장 우수한 Fe 제거율을 나타내었다. 이와 관련하여 I. C. Santos 등의 연구에서도 일반적으로 HF의 농도가 증가함에 따라 불용성 불화물의 생성이 나타나며 이로 인해 불순물 제거효과가 감소한다고 보고하고 있다[8].

이상의 5가지 산 종류별, 농도별 침출결과를 종합하여 본 결과, 1M HF가 가장 우수한 Al 및 Fe 제거율을 나타내었다. 하지만 HF는 실리콘 부식 특성에 의해 반응 후 약 18%의 손실이 발생하여 수율 감소가 동반되므로 두 번째로 제거율이 우수한 결과를 나타내었던 HCl과의 혼용을 통해 손실을 감소를 최소화 할 필요가 있다고 판단하였다. 뿐만 아니라 HF와 HCl의 혼합용액 침출을 통해 실리콘 표면의 결합력이 강한 산화막(SiO₂)의 제거에 이어 깊이 존재하고 있는 Al 및 Fe의 보다 많은 제거를 달성할 수 있어 보다 더 순도가 향상된 금속급 실리콘을 제조할 수 있을 것으로 예상하였다. 이에 따라 HF와 HCl의 혼용을 통한 실리콘 침출 최적실험을 연속하여 수행하였다.

3.2 HF 및 HCl 혼합용액 침출 결과

1M HF와 2M HCl의 혼합용액과 분말형 실리콘 원료가 충분히 반응할 수 있을 것으로 기대되는 2시간의 침출 반응 과정에서 온도 조건을 60, 70, 80, 90℃로 변화시키며 침출 반응을 수행하여 최적의 온도 조건을 선정하고자 하였다. Fig. 7은 온도변화에 따른 Al 및 Fe 잔류농도를 나타낸 것으로서 모든 온도에서 90% 이상의 제거율을 나타내었으며 80℃ 이상의 온도에서 Al 및 Fe 잔류농도가 유사하게 유지되는 결과 값에 기초하여 80℃가 혼합용액을 이용한 실리콘 침출의 최적 온도로 선택할 수 있었다.

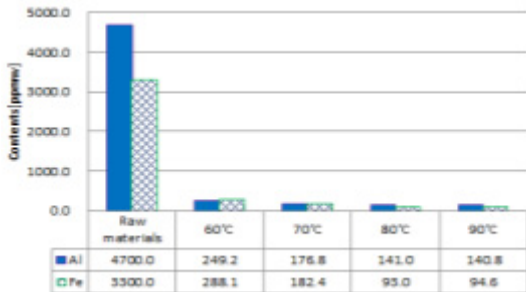


Fig. 7. Leaching results according to temperature with mixed solution(1M HF + 2M HCl)

80℃의 최적온도 결과를 바탕으로, 침출용액과 실리콘 용액의 침출반응 시간에 따라 변화되는 Al 및 Fe의 제거율을 확인하고자, 침출 실험 시간을 30분, 1시간, 2시간, 3시간으로 다양화하여 실험을 수행하였다.

Fig. 8에서 나타났듯이, 1M HF와 2M HCl을 혼합하여 시간에 따른 Al 및 Fe 제거가 1시간 내에 급속히 진행되어 많은 양이 제거되었으며 2시간 이후의 반응으로부터는 제거효과가 일정하게 유지되는 경향을 나타내었다. 따라서 1M HF와 2M HCl 혼합용액의 Al 및 Fe 제거를 위한 침출 최적시간은 2시간으로 결정되었으며 2시간 침출 후의 Al과 Fe의 제거율은 각각 97.0%, 97.2%로 나타났다.

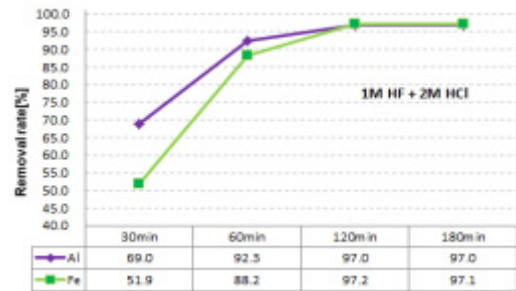


Fig. 8. Fe and Al removal rate after leaching with mixed solution(1M HF + 2M HCl)

4. 결론

실리콘의 순도를 향상시켜 금속급 실리콘으로 제조하기 위하여 실리콘 내 가장 많이 함유하고 있는 불순물인 Al 및 Fe를 제거하고자 다양한 산(Acid) 침출 실험을 수행하였다. 5가지 종류의 산을 이용하여 각각 실리콘 원료에 적용한 결과, HF가 Al 및 Fe 제거에 가장 우수한 제거율을 나타내었으며 그 농도는 1M HF로 확인되었다. 하지만 HF는 실리콘 부식 특성에 의해 수율이 18% 정도 감소하였으며 이러한 수율감소를 최소화하기 위해 두 번째로 제거율이 우수한 HCl과 혼합한 혼합용액을 실리콘에 적용하였다. 혼합용액의 실리콘 원료에 대한 최적 침출 조건을 확인한 결과 80℃에서 2시간 동안 분말형 실리콘에 적용하는 것이 Al 및 Fe 제거에 가장 큰 효과를 나타내었는데, 이때 Al 및 Fe 잔류농도는 각각 141 ppmw 및 93 ppmw으로서 3N급의 금속급 실리콘을 제조하기에 충분한 순도이다. 이에 따라 기존의 복잡하

고 비싼 금속급 실리콘 제조공정을 대신하여 보다 간단하고 경제적인 가격으로 순도를 향상시킬 수 있는 금속급 실리콘을 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

References

- [1] M. S. Lee and D. H. Kim, "Removal of Impurities from Metallurgical Grade Silicon by Acid Washing", *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, vol. 20, no. 1, 61-68, 2011.
DOI: <https://doi.org/10.7844/kiir.2011.20.1.061>
- [2] B. R. Bathey and M. C. Cretella, "Review, Solar-grade silicon", *J. of Materials Science*, vol. 17, no. 11, 3077-3096, 1982.
DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01203469>
- [3] Y. C. Yang, S. B. Jeong, Y. B. Chae and S. Kim, "Preparation of High-grade Silica Sand for Metallurgical-grade Si Using a Physical Beneficiation", *J. Miner. Soc. Korea*, vol. 22, no. 3, 191-197, 2009.
- [4] J. H. Eum, H. S. Chang, H. T. Kim and K. Choi, "Silicon Purification through Acid Leaching and Unidirectional Solidification", *J. of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, vol. 18, no. 6, 232-236, 2008.
- [5] J. M. Junegia and T. K. Mukherjee, "A Study of the Purification of Metallurgical Grade Silicon", *Hydrometallurgy*, vol. 16, no. 1, 69-75, 1986.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(86\)90052-6](https://doi.org/10.1016/0304-386X(86)90052-6)
- [6] C. E. Norman, R. E. Thomas, and E. M. Absi, "Solar-grade Silicon Substrates by a Powder-to-ribbon Process", *Can. J. Phys.*, vol. 63, no. 6, 859-862, 1985.
DOI: <https://doi.org/10.1139/p85-139>
- [7] T. L. Chu and S. Chu, "Partial Purification of Metallurgical Silicon by Acid Extraction", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 130, no. 2, 455-457, 1983.
DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2119730>
- [8] I. C. Santos, A. P. Gongalves, V. C. Silva Santos, M. Almeida, M. H. Afonso and M. J. Cruz, "Purification of metallurgical grade silicon by acid leaching", *Hydrometallurgy*, vol. 23, no. 2/3, 237-246, 1990.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(90\)90007-O](https://doi.org/10.1016/0304-386X(90)90007-O)

엄 명 현(Myeong-Heon Um)

[정회원]



- 1987년 2월 : 단국대학교 일반대학원 화학공학과 (공학석사)
- 1991년 8월 : 단국대학교 일반대학원 화학공학과 (공학박사)
- 2005년 3월 ~ 현재 : 국립공주대학교 화학공학부 교수

<관심분야>

무기소재, 무기공업화학

하 범 용(Beom-Yong Ha)

[정회원]



- 2000년 2월 : 단국대학교 일반대학원 화학공학과 (공학석사)
- 2007년 2월 : 단국대학교 일반대학원 화학공학과 (공학박사)
- 2012년 8월 ~ 현재 : 영진전문대학 신재생에너지전기계열 교수

<관심분야>

태양광, 먹는물 수질, 신재생에너지