타이타늄의 리사이클링 기술 현황

§ 손 호 상

경북대학교 신소재공학부

Current Status of Titanium Recycling Technology

§ Ho-Sang Sohn

School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

요 약

타이타늄은 구조용 금속 중 알루미늄, 철, 마그네슘에 이어서 네 번째로 풍부한 금속이지만, 금속으로의 제련이 어려워 희소금속으로 분류되고 있다. 특히 타이타늄의 제련공정은 에너지 다소비형 공정이다. 타이타늄 스크랩으로 잉곳을 제조하면 에너지 소비량과 CO₂ 발생량을 약 95 %까지 절감할 수 있다. 그러나 스크랩 중의 철분과 산소 등의 불순물을 제거하기 어려워 리사이클링 되는 양은 한정되어 있다. 일반적으로 고품위 타이타늄 스크랩은 순타이타늄 스펀지의 재용해 공정에 투입하여 희석하고, 저품위 스크랩은 페로타이타늄 제조용 원료로 사용되고 있다. 본 논문에서는 이러한 타이타늄의 리사이클링 기술을 이해하기 위해 타이타늄의 제련기술과 리사이클링 기술에 대하여 고찰하였다.

주제어 : 타이타늄, 스크랩, 페로타이타늄, 불순물, 제련, 재용해

Abstract

Titanium is the fourth most abundant structural metal, after aluminum, iron, and magnesium. However, it is classified as a 'rare metals', because it is difficult to smelt. In particular, the primary titanium production process is highly energy-intensive. Recycling titanium scraps to produce ingots can reduce energy consumption and CO₂ emissions by approximately 95 %. However, the amount of metal recycled from scrap remains limited of the difficulty in removing impurities such as iron and oxygen from the scrap. Generally, high-grade titanium and its alloy scraps are recycled by dilution with a virgin titanium sponge during the remelting process. Low-grade titanium scrap is recycled to ferrotitanium (cascade recycling). This paper provides an overview of titanium production and recycling processes.

Key words : titanium, scrap, ferro-titanium, impurity, smelting, remelting

1. 서 론

타이타늄(Ti)은 지각 구성 원소 존재도가 9위(0.57 %)¹) 일 정도로 풍부한 원소이지만, 금속 소재로의 제련이 어

려워 희소금속(rare metals)으로 분류되고 있다. 특히 Ti은 비중이 4.5 g/cm³으로 철의 60 % 정도이며, 비강도가 높아 항공, 국방 등 고강도와 경량성을 요구하는 첨단산업은 물론 해수 중에서 스테인리스강보다 우수한 내식성

· Received : November 27, 2020 · Revised : January 20, 2021 · Accepted : January 27, 2021

§ Corresponding Author : Ho-Sang Sohn (E-mail : sohn@knu.ac.kr)

School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, 80 Daehak-ro, Buk-gu, Daegu 41566, 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.

을 가지고 있어서 해수 담수화 설비나 화학 장치 등에 사용되고 있다. 또한 생체 적합성이 매우 우수하여 생체 재료로도 이용되고 있다. 이러한 Ti의 연간 전 세계 생산량은 23만 톤 수준이지만, 철강, 알루미늄, 마그네슘과 함께 구조용 금속으로 사용되고 있다²⁾.

Ti은 1909년 Hunter가 $TiCl_4$ 를 Na으로 환원하여 사용되기 시작하였으며³⁾, 1937년 Kroll이 $TiCl_4$ 를 Mg으로 환원하여 금속 Ti을 제조하였다^{4,5)}. Ti의 공업적 생산은 1947년 DuPont사에서 시작하였으며⁶⁾, 현재 스펀지 Ti의 전 세계 연간 생산량은 약 23만 톤 수준이지만, 생산능력은 약 27만 톤 수준이다. 비록 우리나라는 스펀지 Ti을 생산하지 않으나, 중국, EU, 미국 등에 이어서 세계 7위의 소비국이다.

현재 공업용 Ti은 TiO_2 를 $TiCl_4$ 로 만든 후에 금속 Mg으로 환원하여 스펀지 Ti을 만드는 Kroll법으로 제조되고 있다⁷⁾. Kroll법에 의해 만들어진 스펀지 Ti 중에는 300~1,000 ppm 정도의 산소를 함유하고 있다. 이 산소는 이후의 용해, 주조, 가공 공정을 거치면서 점점 증가한다. 그리고 Kroll법의 반응 용기(저탄소강)와 반응하여 스펀지의 가장자리 부분에는 Fe가 높은 off-grade Ti 스펀지가 생성되고 있다⁸⁾. 현재로서는 Ti의 수요가 많지 않고, 철강 생산량이 압도적으로 많아서 이러한 off-grade Ti 스펀지는 제강공정에서 합금용 첨가 원소나 탈산제로 사용되고 있다. 한편 항공기의 경우 가공 공정에서 원소재의 약 85%가 스크랩으로 발생하고 있다⁹⁾. 다행스럽게 이러한 가공 스크랩의 대부분 리사이클링되고 있으나, 리사이클링율은 약 60% 수준에 머물러 있다.

한편 Ti 제조공정은 에너지 다소비형으로, 1 톤의 Ti 잉곳을 광석으로부터 스펀지 Ti을 거쳐 제조하는 경우 약 44,000 kWh의 에너지를 소비하지만 스크랩으로부터 제조할 때는 약 95%가 감소한 2,000 kWh로 가능하며, CO_2 발생량 또한 약 95%가 감소한다¹⁰⁾. 또한 우리나라에서 발생된 Ti 스크랩은 제강용을 제외하면 대부분은 미국 등으로 역수출되어 다시 잉곳이나 가공재로 수입되고 있다. 특히 우리나라의 경우 스펀지 Ti을 제조하지 않으므로 스펀지 Ti을 비롯한 금속 Ti 수요의 대부분은 수입에 의존하고 있는 실정이다. 따라서 국내에서 발생된 Ti 스크랩을 고품위화시켜 리사이클링한다면 부가가치를 높일 수 있을 뿐만 아니라 수입대체 효과가 발생한다. 특히 아직 저품위 Ti을 탈산하여 고품위화 시키는 공업적인 프로세스

는 존재하지 않는 실정이므로, 효율적인 고품위화 프로세스의 개발이 필요하다.

본 논문에서는 이러한 Ti의 리사이클링 기술을 이해하기 위한 Ti 제련기술과 Ti 스크랩 및 스크랩의 용융, 그리고 저품위 Ti 스크랩의 탈산기술에 대하여 고찰하였다.

2. 타이타늄의 생산량과 용도

Fig. 1에는 2000년대의 국가별 Ti 생산량 변화를 나타내었다¹¹⁾. 1948년에 미국의 DuPont사에서 10 톤 규모의 상업 생산을 시작하면서 타이타늄의 시대가 열리게 되었으며⁶⁾, 일본에서는 1952년에 9 톤의 타이타늄을 생산하기 시작하였다. 2005년까지 전 세계의 연간 Ti 생산량은 10만 톤 미만이었으나, 이후 중국의 급격한 생산량 증가에 따라 Ti 스펀지 생산량은 비약적으로 늘어났으며, 2013년에는 20만 톤을 초과하기도 하였다. 최근에는 항공산업의 발달에 따라 Ti 스펀지 생산량이 서서히 증가하고 있다. 특히 2014년부터는 인도에서 500 톤 정도의 Ti 스펀지를 생산하기 시작하였으며, 2019년에는 사우디아라비아에서 15,600 톤 규모의 Ti 스펀지 공장을 건설하였다. 2019년도의 전 세계 Ti 스펀지 생산량은 약 23만 톤(미국 제외, USGS에서 제공하지 않음.)이지만 생산능력은 약 27만 톤에 달한다.

Table 1에는 ASTM의 순 Ti 및 Ti 합금의 규격과 불순물 허용기준을 나타내었다¹²⁾. Ti의 주요한 불순물로는 O와 Fe가 있으며, 그 외에 C, N, H를 규제하고 있다. 주요한 합금 원소에는 전체 Ti 합금의 약 45%를 차지하는 Ti-6Al-4V 합금의 Al과 V이 있으며, 그 외에 Pd, Ni, Mo,

Fig. 1. Change of world titanium sponge production.

Table 1. Important commercial pure titanium and alloys

Designation		Concentration of elements (wt%)							
		Impurity limits, wt% (max.)					Alloy composition (wt%)		
		O	Fe	C	N	H	Al	V	Others
Unalloyed grades	Gr. 1	0.18	0.2	0.08	0.03	0.015	-	-	
	Gr. 2	0.25	0.3	0.08	0.03	0.015	-	-	
	Gr. 3	0.35	0.3	0.08	0.05	0.015	-	-	
	Gr. 4	0.40	0.5	0.08	0.05	0.015	-	-	
	Gr. 7	0.25	0.3	0.1	0.03	0.015			0.12~0.25 Pd
	Gr. 11	0.18	0.20	0.08	0.03	0.015			0.12~0.25 Pd
Ti-Al-V alloy	Gr. 5	0.20	0.4	0.08	0.05	0.015	5.5~6.75	3.5~4.5	
	Gr. 9	0.12	0.25	0.05	0.02	0.013	2.5~3.5	2.0~3.0	
	Gr. 23	0.13	0.25	0.08	0.03	0.015	5.5~6.5	3.5~4.5

Fig. 2. Estimated mill products demand in 2018.

Zr, Sn, Si 등이 있다. 따라서 Ti를 리사이클링할 때 이러한 합금 원소에 대해서도 고려하여야 할 것이다.

Fig. 2에는 2018년 기준의 추정 Ti 용도를 나타내었다¹³⁾. 전 세계 Ti 생산량의 45 %는 항공우주산업에, 43 %는 일반 산업용(열교환기, 터빈, 전극, 전해조 등)으로 사용되고 있다. 따라서 리사이클링 대상이 되는 Ti 스크랩은 대부분 항공우주 산업(엔진, 동체 등)과 일반 산업용에서 발생하는 것으로 추정할 수 있으나 상세한 양에 대해서는 잘 알려져 있지 않다. 그 외에 페로 Ti 형태로 상당한 양이 철강 산업에 사용되고 있으나 리사이클링 대상이 되지 않는다는

3. Kroll법에 의한 타이타늄의 제조

금속 Ti은 TiO_2 로부터 TiCl_4 를 제조하여 금속 Mg으로 환원하는 Kroll법에 의해 만들어지고 있으며, Fig. 3에 공정도를 나타내었다. Kroll법은 다음의 4가지 프로세스로

Fig. 3. Production process of metallic titanium by Kroll process.

구성되어 있다^{4,5)}.

① TiCl_4 제조: Ti원(천연 루타일, 합성 루타일, 고Ti 슬래그 등)과 코크스를 유동 염화로나 용융염 염화로에 장입하고, Cl_2 를 투입하여 약 1,170 K에서 반응시키면 TiCl_4 가 증발하여 나오므로 냉각하여 응축하며, 반응식은 다음과 같다¹⁴⁾.

② 환원, 분리: TiCl_4 와 Mg을 반응시켜 스펀지 Ti을 생성하고, 부산물인 염화마그네슘(MgCl_2)과 미반응 Mg을

증류에 의해 분리하며, 환원 반응식은 다음과 같다.

분리된 스펀지 Ti 중 불순물(Fe, O 등) 농도가 높은 외각부를 제거한 후 파쇄하고 혼합하여 후공정으로 보낸다.

- ③ Ti 잉곳 제조: 파쇄한 스펀지 Ti 분말을 프레스로 압축·성형하여 Ar 분위기 중에서 용접하여 1차 전극을 만들어 진공 아크로(VAR) 등에서 용해하면서, 수냉 동도가니 중에서 응고시켜 2차 전극을 만든다. 이것을 다시 진공아크 용해하여 최종 잉곳을 얻는다. 이러한 재용해 공정에서 고순도의 Ti 스크랩을 장입하기도 한다.
- ④ 전해: 환원 및 분리공정의 부산물인 MgCl_2 를 전기분해하여 Mg와 염소를 생성하고, 이것을 TiCl_4 제조 공정과 환원 공정에 순환 사용한다.

4. 타이타늄의 리사이클링

4.1. Ti 및 Ti합금 스크랩

Ti 관련 제품 중 도료나 안료 등으로 소비되는 TiO_2 는 순Ti 기준으로 금속 Ti의 10 배 이상이지만 리사이클링의 대상이 되는 것은 곤란하다. 리사이클링의 대상이 되는 것은 금속 Ti과 Ti 합금이며, Fig. 4에 Ti의 라이프 사이클을 나

Fig. 4. Life cycle of titanium products.

타내었다.

발생원 기준의 Ti 및 Ti합금 스크랩에는 스펀지 제조공정에서 발생하는 규격의 스펀지 스크랩(off-grade sponge), 잉곳이나 가공용 소재 제조공정에서 발생하는 것(mill scrap), 제품 제조공정에서 발생하는 것(fabrication scrap), 그리고 노폐 스크랩(old recycled scrap) 등 크게 네 가지로 구분할 수 있다. 그리고 용도별 기준으로는 잉곳 제조용(vacuum quality, high grade scrap)과 합금철용(ferro quality, low grade scrap)으로 구분할 수 있다. 그 외에도 형상에 따라 고체 스크랩(solids or bulk weldable scrap), 절삭 스크랩(swarf scrap), 코블(cobbles) 등이 있다.

(1) 스펀지 제조공정 스크랩

TiCl_4 를 Mg으로 환원하는 반응기로 저탄소강을 사용하고 있다. 따라서 외각부는 비교적 Fe 농도가 높으므로 사전에 제거하고 있다. 일반적으로 Ti 스펀지괴 중에서 가공용 소재로 사용할 수 있는 것은 80~90 % 정도이며, 약 10~20 % 정도의 규격의 Ti 스펀지가 발생하는 것으로 알려져 있으며¹⁵⁾, 규격의 스펀지가 15 % 발생한다고 보면 연간 약 30,000 톤이 발생한다¹⁶⁾. 이러한 규격의 스펀지의 경우 가격이 저렴하므로, 이를 수입하여 고순도화시켜 고부가가치화 하기 위한 연구들이 진행되고 있다. Fig. 5에는 10 톤 Ti 스펀지괴 중 Fe, O의 농도와 경도 분포를 나타내었다^{8,17)}. 그리고 이러한 불순물의 영향에 따른 Ti 스펀지괴의 grade를 분류하여 나타내었으며¹⁸⁾, 식 (3)에는 Ti의 경도에 미치는 불순물 원소 농도의 영향을 나타내었다¹⁹⁾.

$$H_B = 196 \sqrt{\text{wt}\%N} + 158 \sqrt{\text{wt}\%O} + 45 \sqrt{\text{wt}\%C} + 20 \sqrt{\text{wt}\%Fe} + 57 \quad (3)$$

(2) 잉곳 및 가공용 소재 제조공정 발생 스크랩

Ti 스펀지나 스크랩으로부터 잉곳을 제조하는 경우 표면에 산화층이 생성되어 있으므로 가공용 소재를 제조하기 전에 이러한 산화층을 제거하는 과정에서 스크랩이 발생한다. 그리고 이러한 잉곳으로부터 단조나 압연하는 공정에서도 스크랩이 발생한다.

(3) 제품 제조공정에서 발생하는 스크랩

잉곳이나 가공용 소재로부터 제품을 제조하는 공정에서도 다량의 스크랩이 발생한다. 일반적으로 원재료의

Fig. 5. An example of Fe, O, hardness distribution and typical grades in 10 ton batch sponge cake obtained after reduction and vacuum distillation process.

6/7이 스크랩으로 발생하며, 특히 항공기의 경우 원재료의 10 % 정도만 제품이 되는 것으로 알려져 있다²⁰⁾. 이러한 스크랩의 대부분은 절삭유에 오염되어 있으며, 표면이 산화되어 있는 경우가 많다.

(4) 노폐 스크랩

제품의 수명이 다하여 폐기될 때 발생하는 스크랩이다. 대표적으로 폐항공기 스크랩과 화학장치 등의 해체 과정에서 발생한다. 그 외에도 전극, 전해조, 열교환기, 건축물의 지붕이나 외장재 등이 있다. 이러한 스크랩은 제품의 수명에 따라 라이프 사이클은 3~50년 정도이며, 재용해하거나 철강 첨가제로 사용되고 있다.

4.2. 전처리

Ti 및 Ti합금 스크랩을 리사이클링하기 위해서는 재용해하여야 한다, 따라서 스크랩은 재용해로의 종류, 용도, 스크랩 종류에 따른 전처리가 필요하다. Fig. 6에는 Goldman TITANIUM사의 고체 스크랩(solids scrap)과 터닝 스크랩(turning scrap)의 처리 공정을 비교하여 나타내었다²¹⁾. 고체 스크랩의 경우 합금 종류별, 크기별 분류와, 재용해에 적합한 크기로 만들고 필요에 따라 세척 공정을 거친다. 특히 얇은 판재나 관 등은 파쇄하고 압축하여 cobbles 형상으로 만들고 있다. 그리고 터닝 스크랩의 경우 파쇄와 세척, 건조, 불순물 제거 등의 공정을 거친 후 압축하여 공급하고 있다.

터닝 스크랩 등은 120 °C에서 2 시간 정도 건조시켜 수분을 제거한 후에 에탄올을 사용하여 3번 정도 세척한다. 그 후에 약 90 °C에서 6 시간 정도 건조시켜 부착되어 있는 에탄올을 제거한다. 이러한 공정에 의해 C 농도를 0.2~

Fig. 6. Comparison of scrap processing.

0.02 wt%까지 낮출 수 있다. 세척-건조 공정을 거친 터닝 스크랩은 재용해가 용이하도록 브리켓팅하여 하키볼 형상으로 압축한다.

4.3. Ti 스크랩의 용해

4.3.1. 페로타이타늄 제조

페로Ti은 Fe-Ti 합금이며, 대부분은 철강 제품의 강도, 가공성, 내식성 등의 특성을 향상시킬 목적으로 철강공정에서 첨가용 원료로 사용되고 있다. 일반적으로 페로Ti은 70 %Ti과 40 %Ti이 생산되고 있다. 원료로서 Ti원은 규격외 Ti 스펀지와 저급 스크랩이며, 철원으로는 철 스크랩을 사용하고 있다. 이러한 원료에 부착되어 있는 기름이나 물, 이물질의 유무를 검사한 후에 목표 조성으로 계량

Fig. 7. Induction melting process for producing ferro-titanium alloys.

하고, 고주파 유도로에 장입하여 용융시킨다. Fig. 7에는 이러한 페로Ti의 제조공정을 재구성하여 모식적으로 나타내었다.

고주파 유도로에서 페로Ti를 용융시킬 때, 우선 철원의 전량과 일부의 Ti원을 장입한다. 장입물 중의 철이 유도전류에 의한 주열(Joule heat)에 의해 우선 용해되고, Ti는 용철 중으로 합금화되면서 용해된다. 용해 중에는 용탕의 산화나 질화를 방지하기 위해 용탕면에 Ar 가스를 불어 넣어 대기와 차단한다. 장입한 원료가 전부 용해되면 전력을 차단하고 노를 경동시켜 출탕하여 주조한다. 페로Ti 잉곳은 냉각 중에 열변형이 발생하여 깨어지지만 크러셔 등으로 잘게 파쇄하여 일정한 크기로 조정한다²²⁾.

4.3.2. 타이타늄 스크랩의 용해

페로Ti과 달리 Ti이나 Ti합금 스크랩은 진공 중에서 용해한다. Ti 용탕은 공기 중 산소와의 반응으로 산화되어 최종적으로는 TiO_2 가 된다. 또 Ti 재료 중의 산소농도는 식 (3)에 나타난 바와 같이 경도는 물론 기계적 성질에 미치는 영향이 현저하므로 용해할 때 산소 농도를 제어하는 것이 중요하다. 따라서 Ti은 진공이나 불활성 분위기 중에서 용해하고 있다.

초기의 Ti 용해는 철강과 마찬가지로 내화물 도가니를 사용하는 고주파 유도로에서 실시하였으나 알루미늄, 마그네시아, 흑연 등의 도가니 내화물과 Ti 용탕의 반응으로 불순물이 되어 Ti 재료의 기계적 성질이나 내식성을 현저하게 열화시켜 더이상 사용하지 않게 되었다. Fig. 8에는 몇 가지 내화물 재료와 TiO의 생성 자유에너지를 비교하여 나타내었다. Ti의 용점 이상에서는 CaO, ZrO_2 , Y_2O_3 만 안정한 산화물임을 알 수 있다. 그러나 순수한 CaO 도가니인 경우에도 산소 농도의 상승은 피할 수 없다²³⁾. 따라서 일반적으로는 수냉 구리 도가니를 사용하여 용해하고 있다. 수냉 구리 도가니를 사용하는 경우, 입력 전력의

Fig. 8. Standard Gibbs energies of formation ΔG° of crucible oxides versus titanium (II) oxide.

대부분이 냉각수로 빠져나가므로 구리 도가니의 용손 방지를 위해서는 핵비등 열전달에 의한 burn-out 온도를 초과하지 않도록 충분한 냉각수량을 확보하여야 한다. 일반적으로 1 kW당 $0.1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 이상의 냉각수가 필요하다²⁴⁾.

수냉 구리 도가니를 사용하는 경우 충분한 냉각에 의해 구리 벽과 접촉하는 용탕을 곧바로 응고시켜 얇은 응고층을 형성시키고, 용탕을 이 응고층의 안쪽에 유지하여 구리의 용손을 방지한다. 이 응고층은 응고수축에 의해 도가니 벽과 응고층 사이에 갭(gap)이 형성되며, 이 갭이 수냉 구리 도가니 용해법의 중요한 열전달 저항부로 작용한다.

수냉 구리 도가니를 사용하는 용해 방법에는 가열방식의 차이에 따라 ① 전극-용탕 사이의 아크가열(VAR, vacuum arc re-melting), ② 플라즈마 토치에 의한 플라즈마 아크 가열(PAM, plasma arc melting), ③ 전자빔 충격가열(EBM, electron beam melting), ④ 고주파 유도가열(CCIM, cold crucible induction melting) 등이 있다. Fig. 9에는 이러한 용해 장치의 모식도를 나타내었다.

(1) 소모 전극식 진공아크 재용해(VAR)

VAR법(Fig. 9(a))은 Ti 스펀지 제조회사에서 스펀지 Ti를 압축하여 소모 전극을 만들어 잉곳을 제조할 때 많이 사용하는 방법이다. 스펀지 Ti의 경우 2~3회 반복하여 용해하고 있다⁷⁾. 1차 용해용 소모전극을 만들 때 잘게 파쇄

Fig. 9. Schematic diagrams of various remelting processes for producing titanium and titanium alloys.

한 스크랩을 배합하기도 하며, 그림에서와 같이 노의 상부에서 소모전극과 구리 도가니 벽 사이를 통해 직접 아크가 발생하는 부분에 연속적으로 투입하는 기술도 개발되어 있다.

(2) 플라즈마 아크 용해법(PAM)

PAM법(Fig. 9(b))은 불활성 가스 분위기 중에서 용해하는 것으로 합금성분의 증발 손실 등에 의한 성분변동이 적은 특징이 있다. Ti를 용해할 때는 수냉 구리 도가니(hearth)를 사용하며, 용탕 중의 개재물 제거를 위해 복수의 도가니를 사용하기도 한다.

(3) 전자빔 용해법(EBM)

EBM법(Fig. 9(c))은 고진공하에서 발생한 고전압의 전자빔을 별도의 진공실 내에 있는 고체 금속에 충돌시켜 가열 용해하고 연속적으로 응고시키는 방법이다. PAM법과 마찬가지로 수냉 구리 도가니(EBCHM, electron beam cold hearth melting)를 사용하고 있다. 특히 Ti 재료의 절삭에 사용된 초경공구가 파손되어 혼입되어 있는 Ti 스크랩을 용해하면 비중 차이에 의해 초경공구의 파편이 침강되어 도가니의 응고층에 포집되므로 순수한 Ti 용탕만 출

탈할 수 있는 장점이 있다. 그리고 EBM법은 고진공하에서 용해되므로 증기압이 높은 Al, Sn, Cr 등 합금 성분의 증발이 발생한다.

(4) 수냉 도가니 고주파 유도 용해법(CCIM)

CCIM법(Fig. 9(d))은 철강재료의 용해에서 진공 유도 용해법(VIM, vacuum induction melting)의 내화물 도가니를 다수의 수냉 구리 세그먼트(segment)로 구성된 도가니로 대체한 용해법이다. CCIM법은 상기한 용해법들과 달리 원료를 일괄 장입하여 용해하는 방식으로 용탕성분의 조정이 쉬운 장점이 있다. 그리고 CCIM법에서 용탕을 하부로 출탕하는 방식(bottom pouring type)도 개발되어 있다²⁵⁾.

4.3.3. Ti 및 Ti 합금 스크랩의 탈산

순 Ti이나 Ti 합금 스크랩의 리사이클링에서 자력선별 등의 적절한 처리를 거치면 Fe 농도의 상승은 방지할 수 있다. 그러나 Ti 스크랩의 재용해 과정에서 표면의 산화층이 잉곳 층으로 용해되어 들어가므로 산소농도는 필연적으로 상승하게 된다. Fig. 10에는 Ti 제품 제조 공정에서의 대략적인 산소 농도를 나타내었다²⁶⁾. Ti 스크랩 중의 산소 농도를 500 ppm 수준까지 낮출 수 있으면 고도의 Ti 리사이클링이 가능할 것이다. 그러나 아직 Ti 중의 산소를 직접 제거하는 공업적인 프로세스는 존재하지 않으며, 실험실적인 제거 기술이 몇 가지 제안되어 있다.

Fig. 11에는 고체 Ti으로부터 산소를 제거하는 원리의 몇 가지를 나타내었다²⁷⁾. 원리적으로는 고체 Ti 중의 산소 농도를 500 ppm 이하까지 낮출 수 있으나, 이러한 탈산기술의 실제 적용에는 한계가 있다. 예를 들면 Fig. 11(a)에 나타난 고체상태의 전자 이송법(solid-state electrotransport)의 경우 초기 시료가 비교적 고순도이어야 하며, 형상에도 제한이 있다. 그리고 Fig. 11(b)의 금속/금속산화물의 평형 반응을 이용하는 경우에도 적용 가능한 탈산제는 많지 않다.

한편 Ca를 이용한 Ti의 탈산에 대해서 많은 연구 결과들이 보고되어 있다. Ca에 의한 Ti의 탈산반응은 다음과 같다²⁸⁾.

$$\Delta G^0 = -59,680 + 22.6T \text{ (J/mol)}, \quad (1114 \sim 1373 \text{ K})$$

Fig. 10. Oxygen concentration during the material flow of titanium scrap.

Fig. 11. Principles of representative solid-state purification methods that are capable of reducing the oxygen content in solid Ti to 500 ppm or less.

따라서 $a_{Ca} = a_{CaO} = 1$ 인 조건에서 Ca, CaO와 평형하는 Ti 중 산소농도는 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln[\text{wt}\%O]_{\text{in Ti}} = -\frac{7178}{T} + 2.72 \quad (1114 \sim 1373 \text{ K}) \quad (5)$$

식 (5)로부터 온도가 상승하면 Ti 중의 산소농도가 증가하지만, 500 ppm 이하까지 산소를 제거한 예도 있다²⁹⁾. 그러나 반응 생성물인 CaO가 완전히 제거되지 않으면 산소농도는 평형값보다 훨씬 높게 된다²⁸⁾.

Ti 중의 산소농도를 더욱더 낮추기 위해서는 a_{Ca} 를 높이거나 a_{CaO} 낮추어야 한다. a_{Ca} 를 1 이상으로 하는 것은 기술적으로 곤란하지만, a_{CaO} 는 쉽게 낮출 수 있다. 특히 Ti와 상호 용해도가 거의 없는 알칼리토류 할로젠계 플럭스 중에서 Ca로 탈산(Fig. 11(c))하면 반응 생성물인 CaO를 플럭스 중에 용해시켜 a_{CaO} 를 낮출 수 있다²⁹⁾. 그러나 이 방법에서도 다량의 산소를 제거하기에는 한계가 있다.

최근에는 Fig. 11(e)에 나타난 바와 같이 희토류를 이용하여 Ti 스크랩을 탈산하는 기술에 대해 보고되어 있다. 특히 Y를 이용하여 Y/YOCl/YCl₃ 평형 반응으로 탈산하는 경우 이론적으로 3.4 ppm(1,300 K)까지 산소를 제거할 수 있는 것으로 알려져 있으며, 탈산 반응식은 다음과 같다^{27,30)}.

$$\Delta G^0 = -180,000 + 72T \text{ (J/mol)}, \quad (1,173 \sim 1,373 \text{ K})$$

한편 Ti분말 스크랩을 Mg과 혼합하여 H₂를 가압한 상태로 700~800 °C로 가열하여 Ti-H-O계의 수소화물을 만들면 MgO가 TiO_x보다 안정하여 저산소 농도의 Ti 분말로 재생할 수 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 탈산방법으로 0.35 wt%O의 CP-Ti 분말을 약 0.16 wt%O까지 탈산한 것으로 보고되어 있다³¹⁾. 향후 Ti의 보급 활성화를 위해서는 Ti 스크랩의 이러한 여러 가지 직접 탈산법에 대한 많은 연구가 필요할 것이다.

5. 총 합

공업용 Ti은 Kroll법에 의해 만들어지고 있으나, 반응 생성물인 Mg의 전해 재생까지 포함하여 에너지 다소비형 금속이어서 Fe, Al 등의 구조용 금속보다 고가이다. 특히 Ti은 스펀지 제조공정에서 제품 생산공정에 이르기까지 다량의 스크랩이 발생하고 있다. 이러한 스크랩 중에서 가공재로 재용해할 수 없는 저급 스크랩은 철강 제련용의 폐로 Ti 제조 원료로 사용되고 있으며, 고급 스크랩은 잉곳으로 재용해하여 리사이클링하고 있다. 비교적 산소농도가 높은 저급 스크랩을 탈산하여 잉곳으로 재생할 수 있는 기술에 대해 많은 연구들이 이루어지고 있으나 아직 공업적인 공정은 존재하지 않으며, 고순도의 Ti 스펀지 재용해 공정 등에서 희석하여 사용하고 있다. 따라서 Ti 스펀지 제조공정을 갖고 있지 않은 우리나라의 경우, 저급 스크랩의 탈산기술을 개발하여 실용화시킨다면 향후 Ti 산업의 발전에 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

References

1. Sohn, Hosang, 2020 : Recycling of Common Metals, p. 17, KNU Press, Daegu, Korea.

2. Sohn, Ho-Sang and Jung, Jae-Young, 2016 : Current Status of Titanium Smelting Technology, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 25(4), pp.68-79.
3. Hunter, M. A., 1910 : METALLIC TITANIUM, J. Am. Chem. Soc., 32(3), pp.330-336.
4. Kroll, W., 1940 : Method for manufacturing titanium and alloys thereof, US Patent No. 2,205,854.
5. Kroll, W., 1940 : THE PRODUCTION OF DUCTILE TITANIUM, Trans. Electrochem. Soc., 78, pp.35-47.
6. Kroll, W., 1955 : How Commercial Titanium and Zirconium were Born, J. of The Franklin Institute, 260(3), pp.169-192.
7. Sohn, Ho-Sang, 2020 : Production Technology of Titanium by Kroll Process, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 29(4), pp.3-14.
8. Hyodo, T. and Mochizuki, N., 2007 : Titanium Sponge Production at OSAKA Titanium Technologies Co., Ltd., J. MMIJ, 123(13), pp.698-703.
9. Duflos, R., 2016 : Titanium Aerospace demand & Integrated Supply Chain, in: Proceedings of Titanium USA 2016, Sep. 25-28, 2016, Scottsdale, AZ, USA, ITA.
10. Nicholas, D. Corby III, 2020 : Titanium Scrap Trends, Procd. of TITANIUM Virtual 2020, 13-14 Oct. 2020.
11. <https://www.usgs.gov/centers/nmic/titanium-statistics-and-information>
12. Donachie, M.J., 2000 : Titanium: A Technical Guide, 2nd Ed., Ch. 2 Introduction to Selection of Titanium Alloys p. 8, ASM International.
13. Adam Coggins, 2019 : Titanium Metal-global supply and demand trends overview, Procd. of TITANIUM USA 2019, Mobile, AL, 25 Sept. 2019.
14. Sohn, Ho-Sang and Jung, Jae-Young, 2016 : Current Status of Ilmenite Beneficiation Technology for Production of TiO_2 , J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 25(5), pp.64-74.
15. Marui, Y., Kinoshita, T., and Takahashi, K., 2002 : Development of a titanium material by utilizing off-grade titanium sponge, Honda R&D Technical Review, 14, pp. 149-156.
16. Matt Schmink, 2019 : Ferrotitanium, Procd. of TITANIUM USA 2019, 22-25 Sept. 2019, Mobile, AL, ITA.
17. Noda, Toshio, 1991 : Review on Development of Titanium Sponge Production Technology, Bulletin of the Japan Institute of Metals, 30(2), pp.150-160.
18. Subramanyam, R. B., 1993 : Some recent innovations in the Kroll process of titanium sponge production, Bull. Mater. Sci., 16(6), pp.433-451.
19. Sohn, Hosang, 2019 : Engineering of Resources Recycling, p. 344, KNU Press, Daegu, Korea.
20. Duflos, R., 2016 : Titanium aerospace demand & integrated supply chain, Procd. of Titanium USA 2016, ITA, Sep. 25-28, 2016, Scottsdale, AZ, USA.
21. Faitelson, Jerry, 2015 : Recycling Titanium, Procd. of Titanium USA 2015, ITA, Oct. 4-7, 2015, Orlando, FL, USA.
22. Fukuyamam, T., Koizumi, M., Hanki, M., et al., 1993 : Production of Titanium Sponge and Ingot at Toho Titanium Co., Ltd., Shigen-to-Sozai, 109(12), pp.1157-1163.
23. Rotmann, B., Lochbichler, C., and Friedrich, B., 2011 : Challenges in Titanium Recycling - Do We Need a New Specification for Secondary Alloys?, Proc. of EMC 2011, Vol. 4, pp.1465-1480, June 26-28, Düsseldorf, Germany.
24. Kusamichi, T. and Mitsui, N., 1999 : Progress in Titanium Melting Technology, Research and Development KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS, 49(3), pp.13-14.
25. Ninagawa, S., Nagao, M., Kusamichi, T., et al., 1999 : Bottom Pouring Technology in Cold Crucible Induction Melting, Research and Development KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS, 49(3), pp.15-16.
26. Takeda, O., Ouchi, T., and Okabe, T. H., 2020 : Recent Progress in Titanium Extraction and Recycling, Metall. Mater. Trans. B, 51B, pp.1315-1328.
27. Okabe, T. H., Zheng, C. and Taninouchi, Y., 2018 : Thermodynamic Considerations of Direct Oxygen Removal from Titanium by Utilizing the Deoxidation Capability of Rare Earth Metals, Metall. Mater. Trans. B, 49B, pp.1056-1066.
28. Yoon, Moo-Won and Sohn, Ho-Sang, 2013 : Deoxidation of Titanium Scrap by Calciothermic Reduction, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 22(6), pp.41-47.
29. Oishi, T., Okabe, T. H. and Katsutoshi Ono, K., 1993 : Technology of deoxidation of titanium, Kekkinzoku, 43(7), pp.392-400.
30. Iizuka, A., Ouchi, T. and Okabe, T. H., 2020 : Ultimate Deoxidation Method of Titanium-New Technology Using Rare Earth Oxyhalides, Titanium Japan, 68(3), pp.220-225.
31. Xu, L., Zhang, Y., Fang, Z., et al., 2018 : A novel deoxygenation process for Ti powder with Mg in H_2 , Ti USA 2018 Las Vegas.

손호상

- 현재 경북대학교 금속신소재공학과 교수
- 당 학회지 제29권 4호 참조