

리튬휘석의 석회소성에서 원료의 조성 소성특성에 대한 연구

라인철, 조경심, 리창봉

리튬휘석은 리튬광물자원에서 기본을 이루는데 현재 류산염법, 류산법, 석회소성법으로 처리하여 리튬화합물을 생산하고있다.[1]

류산염법과 류산법은 생산원가가 높고 장치부식이 심하며 환경오염을 일으키는 결함이 있고 석회소성법은 원료와 설비에 대한 요구가 높지 않고 폐기물을 재자원화할수 있는 우점이 있으나 실수율이 낮은 부족점을 가지고있다. 석회소성법에서 실수율이 낮은 기본원인의 하나는 소성률이 낮은데 있으며 소성물의 질을 개선하는것은 전체 공정의 실수율을 높이기 위한 담보로 된다.[2, 3]

고온에서 진행되는 원료배합물의 소성과정에 리튬휘석의 체적팽창과 함께 알칼리성분에 의한 체적수축 및 소결과정이 진행되므로 소성률에는 여러가지 인자들이 영향을 주게 된다.

우리는 리튬휘석의 석회소성법처리에서 원료의 조성과 원료배합물의 조성에 따르는 소성특성에 대하여 연구하였다.

실험 방법

원료로는 리튬휘석(Li_2O 의 함량 2.71~7.50%), 석회석(CaO 의 함량 48.8%), 생석회(CaO 의 함량 99.0%), HF (40%, 순), H_2SO_4 (20%, 순), HCl (29%, 순), 콤플렉손적정용액(0.02mol/L), ZnSO_4 적정용액(0.02mol/L), 무렉시드, 에리오크롬흑T, 크실레놀청을, 기구로는 마플로(《SX2-4-10》), 전열기(《DH-201》), 알루미늄도가니, 석영비커, 건조로(《DH-202S》), 원자흡광광도계(《Spectrophotometer WFX-320》), 분말X선회절분석기(《SmatLab》)를 리용하였다.

실험방법은 다음과 같다. 리튬휘석(0.071mm이하)과 석회석(0.071mm이하)을 각이한 비로 섞은 혼합물에 생석회를 5질량%, 물을 20질량% 첨가한 다음 골고루 혼합하고 \varnothing 1cm, h 5cm의 원기둥형성형물을 만든다. 성형물을 건조로에서 건조시키고 성형물의 질량을 측정한다. 건조된 성형물을 알루미늄도가니에 담아 마플로에 넣는다. 승온속도 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 1 250 $^\circ\text{C}$ 까지 가열하고 이 온도에서 2h 유지한 다음 방온도까지 냉각시킨 후 소성물의 겉모양을 관찰하고 비교분석한다. 다음 소성물을 분쇄하여 석영비커에 넣고 여기에 류산(20%)을 고액비 1:10으로 첨가하고 끓는 상태에서 30min동안 침출한다. 침출액에서 리튬이온을 원자흡광분석법으로 정량하고 침출률을 평가한다.

리튬휘석분말시료를 불산+류산으로 분해하고 분해액중의 Li^+ , Na^+ , K^+ 을 원자흡광분석법으로, $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$, Al^{3+} 을 콤플렉손적정법으로 정량한다.

리튬휘석(Li_2O 의 함량 7.50%) 및 이 원료가 들어간 배합물로부터 얻은 소성물에 대한 X선회절분석을 진행한다.

실험결과 및 고찰

원료의 화학조성 실험에 리용한 리튬휘석과 석회석의 화학조성은 다음과 같다.(표 1과 2)

표 1. 리튬휘석의 화학조성(질량%)

No.	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
1	2.71	5.13	0.92	0.23	0.08	14.33
2	4.04	3.17	0.55	0.18	0.06	18.56
3	5.13	1.90	0.34	0.15	0.06	20.89
4	6.11	0.72	0.27	0.13	0.05	23.32
5	7.50	0.48	0.17	0.12	0.04	25.73

표 2. 석회석의 화학조성(질량%)

CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
48.8	1.39	0.72	0.35	0.13

표 1과 2에서 보는바와 같이 실험에서 소성물의 원료로는 Li₂O함량이 각이한 리튬휘석을, 보조원료로는 CaO함량이 48.8%인 석회석을 리용하였다.

광석의 품위와 소성물의 겉보기특징 각이한 품위의 리튬휘석과 석회석을 1:2.2(질량비)로 혼합하고 1 250°C에서 2h 반응시킨 다음 방온도까지 냉각한다.

리튬휘석광석에서 Li₂O의 함량에 따르는 소성물의 겉보기특징은 표 3과 같다.

표 3. 리튬휘석의 품위와 소성물의 겉보기특징

No.	Li ₂ O의 함량/%	Na ₂ O+K ₂ O의 함량/%	색갈	모임상태	체적변화
1	2.71	6.05	밤색	용융체	수축
2	4.04	3.72	연밤색	반용융체	수축률 77%
3	5.13	2.24	연밤색	소결체	수축률 88%
4	6.11	0.99	연밤색	소결체	수축률 94%
5	7.50	0.65	연토색	기공체	팽창

표 3에서 보는바와 같이 Li₂O의 함량이 많아짐에 따라 즉 Na₂O+K₂O의 함량이 적어짐에 따라 소성물의 모임상태는 용융체→소결체→기공체로 변화되며 리튬휘석에서 Li₂O의 함량이 6.11%이하일 때에는 수축되고 7.50%일 때에는 팽창된다. 이것은 리튬휘석에 맥석으로 포함된 나트리아장석계광물들이 1 100~1 200°C에서 용융되지만 리튬휘석광석(Li₂O 8.1%)의 녹음점은 1 380°C이므로 Na₂O+K₂O의 함량이 많을수록 더 쉽게 용융되기때문이다.

또한 소성물의 색은 규산이칼시움과 같은 불순물함량과 관련되는데 그 함량이 많을수록 연토색으로부터 밤색으로 변한다.

한편 소성물을 류산으로 침출하였을 때 시료 1~5에서 Li₂O의 침출률은 각각 3.3, 60.7, 82.3, 93.6, 97.1%였다. 즉 시료에서 Na₂O+K₂O의 함량이 많을수록 소성물에서 수축 및 용융현상이 일어나면서 Li₂O의 침출률은 낮아진다.

소성물의 조성 표 1의 시료 5를 1 250°C에서 2h동안 가열하였을 때 용융물이 없는 완전히 분말화된 생성물이 얻어졌으며 X선회절분석을 통하여 이 생성물이 β-리튬휘석(《JCPDF 35-0797》)이라는것을 확인하였다.(그림 1)

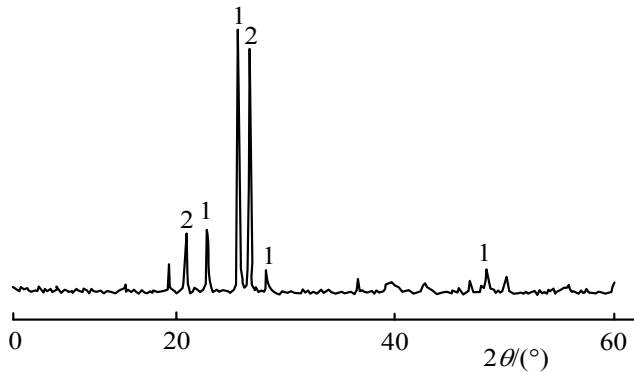


그림 1. 리튬휘석(Li_2O 7.5%, 1 250°C)의 XRD도형
1, 2는 각각 β -리튬휘석, 석영인 경우

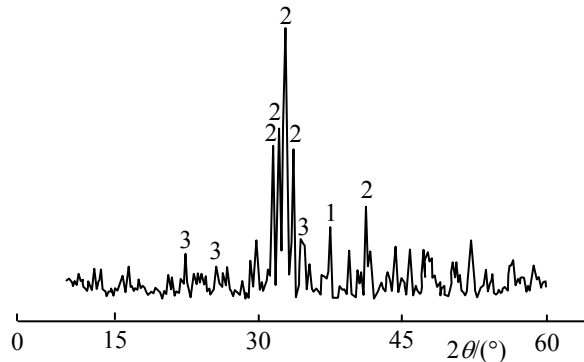


그림 2. 리튬휘석석회소성물(Li_2O 7.5%, 1 250°C)의 XRD도형
1-3은 산화칼슘, 규산이칼슘, 알루미늄산리튬인 경우

시료 5에 대한 X선회절분석결과 소성물에서 알루미늄산리튬 $\gamma\text{-Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (《JCPDF 38-1464》)과 규산이칼슘 $\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (《JCPDF 49-1673》)의 존재를 확인하였다.(그림 2)

실험결과로부터 소성과정에 β -리튬휘석이 형성되며 이것이 탄산칼슘이 분해되어 생긴 산화칼슘과 반응하여 알루미늄산리튬과 규산이칼슘을 생성한다는것을 알수 있다.

맺는 말

리튬휘석석회소성물에서 주성분은 $\gamma\text{-Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 과 $\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 이며 리튬휘석에서 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 의 함량이 많을수록 소성물에서 용융현상이 일어나면서 Li_2O 의 침출률은 낮아진다.

참고 문헌

- [1] L. I. Barbosa et al.; Thermochimica Acta, 605, 63, 2015.
- [2] F. Margarido et al.; Comunicacoes Geologicas Especial II, 101, 795, 2014.
- [3] F. L. Leroux et al.; Minerals Engineering, 129, 1, 2018.

**On the Composition of Raw Materials in Lime Burning of
Spodumene and Its Calcination Properties**

Ra In Chol, Jo Kyong Sim and Ri Chang Bong

The major components of calcined product of spodumene—lime are γ - $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ and β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. The higher content of $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ in raw materials is, the easier the melting of calcined product is and the lower the leaching rate of Li_2O is.

Keywords: β -spodumene, lithium aluminate, limestone