

## 고강도 혼합분쇄 처리에 의한 인운모로부터 리튬의 수 침출 특성

김병진 · 김수윤 · §이재령

강원대학교 자원에너지시스템공학과

### Extraction of Lithium from Lepidolite through Intensive Grinding with Calcium Sulfate Hemihydrate Followed by Water Leaching

Byoungjin Kim, Suyun Kim and §Jaeryeong Lee

Dept. of Energy & Resources Engineering, Kangwon National University

#### 요 약

중액선별(HMS, heavy medium separation)을 통해 회수된 인운모(lepidolite) 정광(Li: 2.3%)으로부터 리튬을 수 침출하기 위해 황산칼슘 반수화염(CSH, calcium sulfate hemihydrate,  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ )과 혼합분쇄하여 기계화학적 효과를 연구하였다. 인운모를 CSH와 함께 고강도 분쇄한 결과, 리튬의 침출율이 4.48%에서 93.5%로 급격히 증가하였다. 이는 고강도 혼합분쇄 과정 중 발생하는 기계화학적 효과로 인해 결정구조가 파괴되면서 인운모와 CSH의 혼합물이 새로운 화합물로 형성되어 나타난 결과로 판단된다. 결과적으로 인운모로부터 상온에서 리튬의 수 침출이 가능함을 확인하였다.

주제어 : 인운모, 리튬, 고강도 분쇄, 수 침출

#### Abstract

The concentrate of lepidolite, being treated by heavy medium separation (HMS), was ground with calcium sulphate hemihydrate (CSH,  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) to investigate the mechanochemical effect for the Li leachability in water. This leachability increased, dramatically through the intensive grinding for the mixture, concentrate and CSH. The leachability of Li was improved from 4.48% to 93.5%. The grinding of the mixture destructed the crystal structure of the concentrate, and it might be formed to new compounds. As the result, Li in the concentrate can be extracted by water leaching at room temperature.

Key words : Lepidolite, Lithium, Intensive Grinding, Water Leaching

#### 1. 서 론

리튬(lithium, Li)은 전기전도도( $1.1 \times 10^7$  S/m) 및 전기화학적당량(2.98 A·h/g)이 알칼리 금속 중 가장 우수하고, 이러한 특성을 이용해 이차전지의 주요 구성성분으

로 사용되고 있다. 리튬이차전지는 기존의 이차전지보다 2~3배의 에너지 밀도를 가지며 자가 방전이나 기억 효과가 다른 이차전지보다 작아서 IT기기 및 전기자동차 등 다양한 전자제품 분야로 사용이 확대되고 있다. 또한, 리튬이차전지 시장도 크게 성장되고 있어 리튬의

· Received : April 28, 2017 · Revised : May 30, 2017 · Accepted : June 5, 2017

§ Corresponding Author : Jaeryeong Lee (E-mail : jr-lee@kangwon.ac.kr)

Department of Energy and Resource Engineering, Kangwon National University, 1 Kangwondaehak-gil, Chuncheon-si, Gangwon-do, 24341, 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.

가격도 급격하게 상승(1톤  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  가격, 2000년: \$2,000 → 2008년: \$5,500)되고 있다<sup>1,3)</sup>.

리튬 세계 매장량은 대부분 칠레, 중국, 호주 등에 편재되어 있어 리튬관련 산업의 발전과 함께 자원무기화 현상이 발생될 것으로 예상되고 있다. 이러한 이유로 일부 국가에서는 자국의 리튬관련 산업을 보호하기 위한 대책을 마련하고 있으나 칠레, 중국과 같은 자원이 풍부한 국가에서만 대부분의 리튬이 생산되고 관련 연구도 주도하고 있는 실정이다. 국내의 경우 2011년 기준으로 세계 1위 리튬이차전지 생산국으로 알려져 있지만 연간 1.2만 톤을 칠레, 중국 등으로부터 전량 수입에 의존하고 있어, 국내 리튬산업의 경쟁력 확보를 위해 국내 리튬 확보 및 회수에 대한 대책마련이 필요하다<sup>4,5)</sup>.

천연자원으로부터 리튬의 회수는 광석과 염수(brine)로부터 주로 산출되고 있으나, 광석으로부터 리튬을 생산하는 비용이 염수로부터 리튬을 생산하는 공정에 비해 약 3배 정도 높게(1톤  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  생산비용 → 염수: \$2,300, 광석: \$6,400) 소요된다<sup>1)</sup>. 이에 따라 이전 연구에서는 주로 염수로부터 리튬을 회수하는 연구가 진행되었으나, 최근 세계적으로 리튬의 수요 및 가격이 증가함에 따라 광물로부터 리튬을 회수하는 연구도 활발히 진행되고 있다<sup>6)</sup>.

광물로부터 리튬을 회수하는 이전 연구로는 리튬을 포함하는 광물의 종류에 따라 약간의 차이는 있으나 크게 산 처리법(acid process), 알칼리 용융법(alkaline process), 염소화 처리법(chlorination process)으로 나눌 수 있다.<sup>7)</sup> 이러한 리튬 회수공정은 광물에 포함된 리튬성분을 침출(leaching)하기 위한 공정으로 먼저 리튬의 품위가 낮은 원광으로부터 수선별(hand-picking)을 이용해 리튬성분이 약 1.99~4.21% 정도로 농축된 정광을 분리하여 침출실험에 투입하고 있다. 일반적으로 세 종류의 처리공정은 리튬이 농축된 정광과 혼합시료를 함께 고온(200~1100°C)에서 열처리한 후 수 침출(water leaching)을 통해 리튬성분을 침출시키는 방법이다<sup>8)</sup>. 하지만 고온의 열에너지 투입, 다량의 산 용액 및 염소 사용으로 인한 반응용기 부식 및 수 침출 전 탈불소화를 위한 전처리 필요 등의 단점이 있다.

이에 본 연구에서는 기존 연구의 단점을 보완하기 위한 목적으로 고강도 혼합분쇄 공정을 통해 리튬 함유 광물로부터 리튬성분을 침출하는 연구를 실시하였다. 리튬 함유 광물 시료는 국내 경북 울진 보암 광산으로부터 시료를 채취하여 중액선별을 통해 회수된 인운모(Li:

2.3%)를 이용하였다. 인운모는 리튬성분의 침출을 목적으로 혼합시료와 함께 고강도 분쇄를 실시하였고, 혼합시료의 비율, 분쇄시간 및 수 침출 시간을 변화시켜 리튬성분의 최적 침출 조건을 도출하였다.

## 2. 실험원료 및 방법

### 2.1. 출발원료

실험에 사용된 대상물질은 경상북도 울진에 위치한 보암광산으로부터 채취한 원광(raw mineral)을 중액선별 하여 인운모(Lepidolite)로 회수한 산물이며, 리튬의 함량이 2.3%인 인운모를 본 연구의 대상물질로 사용하였다<sup>9)</sup>. 원광 및 인운모의 광물조성 확인을 위해 고분해능 X-선 회절기(HR-XRD, High-resolution X-ray diffraction, X'pert-pro MPD, PANalytical, Netherlands)를 이용해 분석하였고, 전반적인 성분 및 함량분석은 X-선 형광 분석기(XRF, X-ray fluorescence spectrometry, S2 RANGER, Bruker, Germany)를 이용해 조사하였다. 리튬성분에 대한 정량분석은 유도결합플라즈마 분광기(ICP, Inductively Coupled Plasma Spectrometer, OPTIMA 7300DV, Perkinelmer, U.S.A)를 이용해 확인하였다.

Fig. 1은 원광 및 인운모에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 것으로 원광(Fig. 1(a))의 주요 구성광물로는 방해석(calcite,  $\text{CaCO}_3$ ), 석영(quartz,  $\text{SiO}_2$ ), 백운모(muscovite,  $\text{K}(\text{OH}, \text{F})_2\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}$ ), 인운모(lepidolite,  $\text{KLiAl}(\text{OH},$

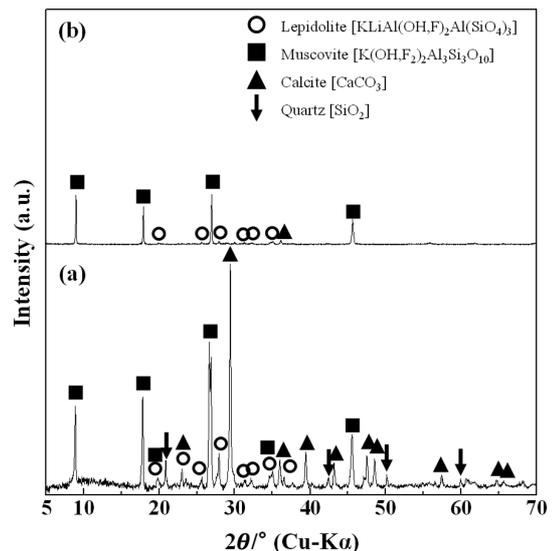


Fig. 1. XRD Patterns of the raw mineral (a) and starting mineral (b).

**Table 1.** The results of the ICP and XRF analysis for the raw mineral and Lepidolite

Analysis	Chemical composition (%)										
	ICP	XRF									
Elements	Li	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rb <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	MgO
Raw mineral	0.622	16.95	44.30	0.27	5.87	30.10	0.17	0.51	0.55	0.12	1.16
Lepidolite	2.3	28.76	55.12	N.D.	12.83	1.04	0.30	0.16	1.46	0.33	N.D.

\*N.D.: Not Detected.

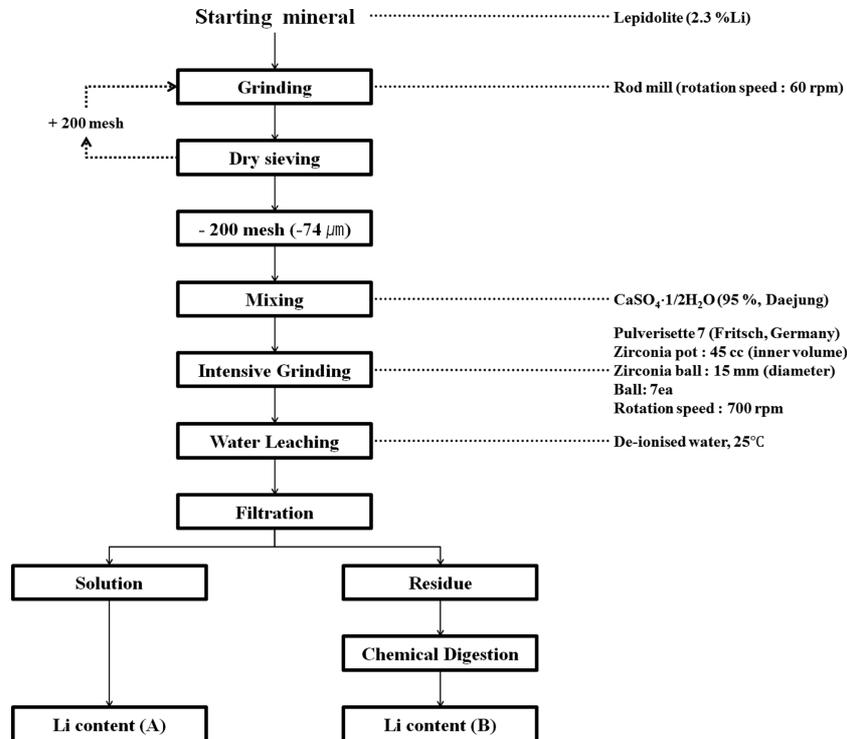
F<sub>2</sub>Al(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>로 확인되었으나, 중액선별 후 회수된 인운모(Fig. 1(b))에서는 방해석, 석영의 피크가 대부분 사라지고 백운모와 리튬이 포함된 인운모가 주요 광물로 분리됨을 확인하였다.

XRF 분석결과 원광에서는 Ca-, Si- 계 화합물이 전체의 약 74% 이상을 차지하였으나 중액선별 후 회수된 인운모에서는 Ca- 계 화합물이 대부분 제거된 것을 확인하였다. SiO<sub>2</sub>의 경우, 원광에 비해 인운모에서의 함량이 증가 되었으며, 이는 중액선별로 인해 SiO<sub>2</sub>의 성분은 제거되었으나(Fig. 1(b)), 백운모와 인운모에도 Si가 존재하기 때문에 XRF 결과에서 나타난 것으로 판단된

다. 본 연구의 목적 물질인 리튬성분은 XRF 분석으로부터 불검출 되었으며, 이는 분석에 사용된 XRF의 특성상 측정 가능한 원소 분석범위에 리튬이 포함되지 않아 나타난 결과이다. 따라서 리튬의 함량은 ICP를 이용해 평가하였으며, ICP 분석결과 원광의 리튬 함량은 0.622%, 인운모의 리튬 함량은 2.3%로 확인되었다 (Table 1).

**2.2. 실험방법**

Fig. 2는 본 실험의 공정도를 나타낸 것으로 인운모는 혼합분쇄시 반응성 향상을 목적으로 200 mesh 이하



**Fig. 2.** The flow chart of this study.

(-74  $\mu\text{m}$ )로 분쇄하였다. 분쇄는 회전밀(tumbling mill)을 사용하였으며 분쇄매체로는 밀도가 7.93인 스테인레스 재질의 로드( $\phi$ : 31.9 mm, L: 315 mm)를 충진율 20%로 투입하였다. 분쇄속도(60 rpm) 및 분쇄시간(2시간)을 고정하여 분쇄하였다. 분쇄 후 건식 체분리(dry sieving)를 통해 200 mesh 이하의 산물을 회수하였고, 200 mesh 이상의 산물은 재분쇄하여 실험에 사용하였다. 200 mesh 이하로 분쇄된 인운모는 혼합시료인 황산칼슘 반수화염(CSH, Calcium sulfate hemihydrate,  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ )과 혼합하였고, 고강도 분쇄를 위해 유성밀(planetary mill, pulverisette 7, Fritsch, Germany)을 사용하였다. 고강도 분쇄는 두 개의 지르코니아 재질 포트(내적: 45 cc)에 분쇄원료 4 g과 직경 15 mm의 지르코니아 볼 7개를 투입, 700 rpm의 속도로 고정하여 유성밀에 장착하였고, CSH의 무게비율(인운모 : CSH = 1:2, 1:3, 1:4) 및 분쇄시간(2, 4, 6, 12시간)을 변화시키면서 진행하였다. 혼합분쇄된 시료 1 g을 100 ml의 3차 증류수가 담긴 200 ml 비이커에 투입하고 25°C, 400 rpm 조건에서 반응시간을 변화(1, 2, 4, 6시간)시켜 수 침출 실험을 진행하였다. 수 침출 후 고액분리하여 분리된 침출용액은 ICP 분석을 통해 리튬의 정량 분석을 실시하였다. 실험시료의 리튬 전체 함량을 확인하기 위해 침출 후 잔사(residue)를 105°C에서 2시간 건조하였고, chemical digestion법을 이용하여 완전용해 처리 후, ICP를 통해 잔사의 리튬함량을 분석하였다.

리튬의 침출율은 식 (1)을 이용해 계산하였다. 여기서,  $L_{Li}$ 는 리튬의 침출율을 나타내며,  $W_A$ 는 고액 분리 후 여과액의 리튬 함량,  $W_B$ 는 고액 분리 후 침출잔사를 완전용해 후 분석된 리튬의 함량을 나타낸다.

$$L_{Li}(\%) = \frac{W_A}{W_A + W_B} \times 100 \quad (1)$$

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 인운모와 CSH의 무게비율(인운모 : CSH = 1:2, 1:3, 1:4)을 조절한 시료조건과 혼합하지 않은 인운모를 유성밀로 6시간 동안 고강도 혼합분쇄 한 후 회수된 각 조건별 시료를 25°C, 400 rpm, 1 g/100 ml 조건으로 침출시간을 변화(1, 2, 4, 6시간)시켜 수 침출한 결과이다.

CSH가 없이 인운모를 단독으로 분쇄한 조건에서는 침출시간이 증가함에 따라 리튬의 침출율이 약간씩 증

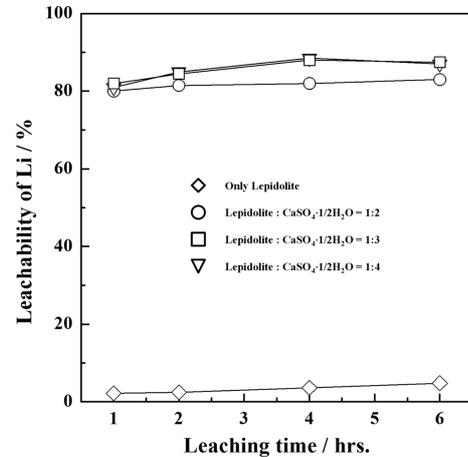


Fig. 3. Leachability of Li from the mixture of Lepidolite and CSH with change of the mixing ratio and water leaching time.

가하고 있으나, 침출시간 6시간에서도 4.48%의 매우 낮은 침출율을 나타내었다. 이에 반해 인운모와 CSH의 혼합시료의 분쇄산물에서는 혼합비율의 변화와 관계없이 침출시간 1시간 이내에 80%의 리튬 침출율을 나타냈다. 또한 CSH의 혼합비율이 증가함에 따라 리튬의 침출율이 증가하는 경향을 보였으나, 1:3, 1:4인 조건에서는 리튬 침출율의 차이가 나타나지 않았다. 이러한 결과로부터 단순히 고강도 분쇄 처리로 인한 리튬 침출은 어렵다고 생각된다. 반면에 CSH와 인운모의 혼합시료에 대한 분쇄산물의 경우, 인운모의 리튬 성분이 수 침출 가능한 결정성 파괴 및 다른 성분으로 전환이 이루어진 것으로 판단되며, 이러한 현상은 기계화학적 처리에서 주로 발현되는 현상이다. 분쇄 후 결정학적 변화를 확인하기 위해 XRD 분석을 실시하였다(Fig. 4).

XRD 분석결과, 혼합시료의 혼합비율에 관계없이 고강도 분쇄 후 황산칼슘( $\text{CaSO}_4$ , calcium sulfate)피크만 확인되었고, 인운모 및 CSH의 피크는 검출되지 않았다. 인운모의 경우, CSH에 비해 상대적으로 무게비율이 낮을 뿐만 아니라 고강도 분쇄에 의해 인운모의 결정성이 파괴되어 비정질화된 결과로 생각된다. CSH 피크는 고강도 분쇄 과정에서 발생한 고온의 반응열에 의해 CSH에 포함된 결정수가 증발된 후, 황산칼슘 형태로 변화되어 XRD 결과에서 검출되지 않은 것으로 판단된다<sup>10</sup>. 추가적으로 혼합시료의 무게비율이 증가할수록 황산칼슘 피크의 강도가 증가하는 경향을 나타냈으며, 이는 혼합분쇄에 투입되는 CSH의 함량이 증가되어 피크

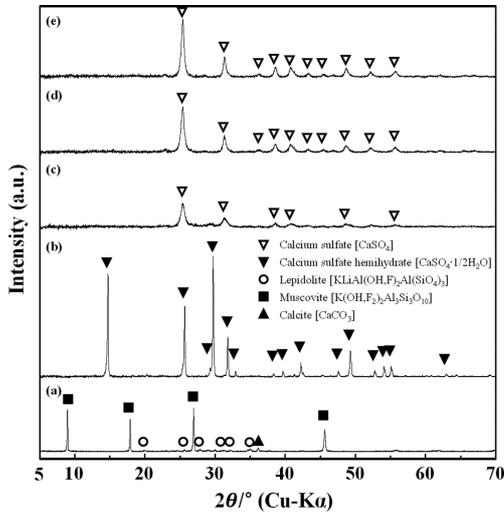


Fig. 4. XRD pattern of the starting material and mixture of Lepidolite and CSH with a change of the mixing ratio. ((a) Lepidolite, (b) CSH, (c) Lepidolite : CSH = 1:2, (d) Lepidolite : CSH = 1:3, (e) Lepidolite : CSH = 1:4)

강도가 증가된 것으로 생각된다.

고강도 혼합분쇄 후 회수된 혼합시료의 XRD 결과만으로는 수 침출 가능한 화합물의 생성을 확인할 수 없었다. 이전 연구에 따르면 본 연구에 투입된 인운모에 황산화물이 포함된 물질을 투입하여 700~900°C의 온도 조건에서 열처리 할 경우 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>KSO<sub>4</sub>, LiAlSiO<sub>4</sub>, LiAlO<sub>2</sub> 등의 주요 물질로 생성 가능하다고 보고되어 있으나, 이 중 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>만 수 침출이 가능한 물질로 알려져 있다<sup>7)</sup>. 본 실험의 경우, 고온의 열처리가 아닌 고강도 혼합분쇄에 따른 인운모와 CSH의 반응에 의해 수 침출로 리튬이 회수되었고, 특별히 다른 성분의 리튬관련 화합물은 XRD로 확인할 수는 없었으나 CSH와 고강도 분쇄에 의해 인운모의 결정성 파괴와 부분적인 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 같은 수 침출 가능한 화합물이 생성된 결과라고 판단된다.

Fig. 5는 인운모와 CSH의 혼합비율이 다른 3종류의 혼합물은 분쇄시간을 변화시켜 분쇄 후, 수 침출(1g/100 ml, 4시간, 25°C, 400 rpm)을 진행하였다. 모든 혼합조건에서 분쇄시간 4시간까지 리튬의 침출율이 급격히 증가 되었고, 무게비율이 1:3, 1:4의 조건에서 침출율의 차이는 크게 나타나지 않았다. 분쇄시간 4시간 이상의 조건에서는 분쇄시간이 증가함에 따라 침출율이 점차 증가되었으며, 혼합비율의 변화와 관계없이 분쇄

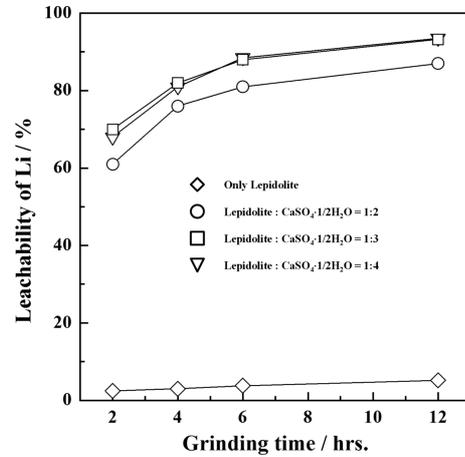


Fig. 5. Leachability of Li from the mixture of Lepidolite and CSH with change of the mixing ratio and grinding time.

시간 6시간부터는 80% 이상의 침출율을 나타냈다. 최종적으로 고강도 혼합분쇄(내적: 45 cc의 지르코니아 포트, 직경: 15 mm의 지르코니아 볼 7개, 분쇄속도: 700 rpm)를 통하여 무게비율 1:3, 분쇄시간 12시간 조건에서 93.5%의 최대 침출율을 확인하였다.

#### 4. 결 론

리튬의 품위가 2.3%인 인운모로부터 리튬을 회수하기 위해 CSH와 혼합하여 고강도 분쇄를 실시한 후, 25°C에서 수 침출을 통해 침출실험을 진행하였다. 고강도 혼합분쇄 실험으로부터 리튬의 침출율이 향상되는 주요 조건을 확인하였고, 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1) 인운모를 단독으로 분쇄 시, 수 침출에 의한 리튬의 침출(침출율: 4.48%)은 거의 진행되지 않으나 CSH와 고강도 분쇄 할 경우 혼합비율에 관계없이 동일한 수 침출조건에서 리튬의 침출율이 급격히 증가되어 최소 75% 이상의 차이를 보였다.

2) XRD 분석결과 고강도 혼합분쇄 후 분쇄산물에 포함된 인운모와 CSH의 피크는 모두 사라지고 황산칼슘의 피크만 확인되었다. 이는 고강도 분쇄과정에서 인운모의 결정성이 파괴되어 비정질화가 진행되고, 또한 분쇄과정에서 발생된 열로 인해 CSH에 포함된 결정수가 증발된 후 황산칼슘 형태로 변화되어 XRD 결과에서 검출되지 않은 것으로 판단된다.

3) 고강도 혼합분쇄를 통해 CSH의 비율이 1:3 이상의 조건에서 분쇄시간이 증가될수록 리튬의 침출율이 증가되었으며, 인운모와 CSH의 무게비율이 1:3, 분쇄시간 12시간 처리된 혼합시료 분쇄산물로부터 상온에서 수 침출로 93.5%의 리튬 침출이 가능함을 확인하였다.

### 감사의 글

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(과제번호: 2016002230002). 2016년도 강원대학교 대학회계 학술연구구성비로 연구하였습니다(관리번호-520160384).

### References

1. U. Chon, G. C. Han, K. Y. Kim and K. H. Kim, 2010 : Current Status of Lithium Resources, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 19(3), pp. 3-8.
2. H. J. Ahn, J. W. Ahn, K. W. Lee and H. T. Son, 2014 : Recovery of Li from the Lithium Containing Waste Solution by D2EHPA, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 23(5), pp. 21-27.
3. J. H. Choi, W. T. Kim, W. R. Chae, S. B. Kim and H. J. Kim, 2012 : Electrostatically Controlled Enrichment of Lepidolite via Flotation, Materials Transactions, 53(12), pp. 2191-2194.
4. Ebensperger, A., Maxwell, P. and Moscoso, C., 2005 : The lithium industry: Its recent evolution and future prospects, Resources Policy, 30, pp. 218-231.
5. Kesler, S. E., Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Everson, M. P. and Wallington, T. J., 2012 : Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits, Ore Geology Reviews, 48, pp. 55-69.
6. H. C. Jung, G. H. Kim, H. S. Hong and D. W. Kim, 2010 : Overview and future concerns for Lithium-Ion batteries materials, J. of Korean Powder Metallurgy Inst., 17(3), pp. 175-189.
7. Meshram, P., Pandey, B. D. and Mankhand, T. R., 2014 : Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review, Hydrometallurgy, 150, pp. 192-208.
8. Hien-Dinh, T. T., Luong, V. T., Gieré, R., and Tran, T., 2015 : Extraction of lithium from lepidolite via iron sulphide roasting and water leaching, Hydrometallurgy, 153, pp. 154-159.
9. K. H. Lee, H. S. Jeon, S. H. Baek and S. G. Kim, 2012 : Development of Flotation System for Utilization of Low Grade Lithium Ore, J. of the Mineralogical Society of Korea, 25, pp. 1-10.
10. Y. H. Jo, 2007 : Nano powder manufacturing technology using mechanochemical reaction method, J. of Ceramist., 10(1), pp. 7-14.

### 김 병 진



- 강원대학교 에너지자원공학과 공학사
- 강원대학교 자원에너지시스템공학과 석사과정

### 김 수 윤



- 강원대학교 에너지자원공학과 공학사
- 강원대학교 자원에너지시스템공학과 석사과정

### 이 재 령



- 한양대학교 자원공학과 공학사
- 한양대학교 자원공학과 공학석사
- 일본 동북대학 재료공학과 공학박사
- 현재 강원대학교 자원에너지시스템공학과 부교수