

터키 리튬 함유 붕소광상에서 산출하는 스멕타이틱-점토로부터의 리튬 추출

Lithium Extraction from Smectitic Clay Occurring in Lithium-bearing Boron Deposits in Turkey

이원종(Won-Jong Lee)^{1,2} · 윤소정(Soh-joung Yoon)¹ · 전철민(Chul-Min Chon)¹ ·
허철호(Chul-Ho Heo)^{1,2,*} · 이길재(Gill-Jae Lee)¹ · 이범한(Bum-Han Lee)^{1,2} · Murat Cicek³

¹한국지질자원연구원

(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources)

²과학기술연합대학원대학교

(University of Science and Technology)

³General Directorate of Mineral Research and Exploration, Turkey

요약 : 신제3기 마이오세(Miocene)의 플라야호(playa lake) 환경에서 형성된 증발형 붕소 광상인 터키의 비가디치(Bigadiç) 광상과 크르카(Kırka) 광상에서 산출되는 점토에서 각각 LiO₂가 0.02-0.21%, 0.16-0.30% 함유되어 있다. 이는 점토에 리튬을 함유한 헥토라이트(hectorite)가 함유되어 있기 때문으로 확인되었으며 붕소 광석을 처리하고 남은 광미도 LiO₂ 0.04-0.26% 포함하고 있는 것으로 보고된다. 약 0.18%의 리튬 함량을 보이는 비가디치 및 크르카 광상 점토 시료 각 1개에 대하여 추출 가능한 리튬의 양을 알아보았다. 본 연구의 XRD 분석 결과 크르카 광상의 시료에는 25.7%, 비가디치 시료에는 79.7%의 헥토라이트가 함유되어 있었다. 이들 점토가 리튬 광석으로 활용될 수 있는지 알아보기 위해 (1) 산 처리 용출 및 (2) 열처리 침출 방법으로 리튬을 추출하였다. 두 광상 시료 모두 0.25 M 염산과의 반응시간에 따라 용출되는 리튬의 양이 증가하였으나 10시간 이상 반응시켰을 때는 용출되는 리튬의 양이 더 이상 증가하지 않았다. 10시간 이상 반응시켰을 때, 크르카 광상 점토 시료에서 89%의 리튬이 용출되었으며 비가디치 광상 점토 시료에서 71%의 리튬이 용출되었다. CaCO₃ 및 CaSO₄와 함께 1,100°C에서 2시간 열처리하여 크르카 광상 시료에서 87%, 비가디치 광상 시료에서 82%의 리튬을 추출하였다. 크르카 광상의 점토 시료는 산 처리로 더 많은 양의 리튬을 추출할 수 있었으며 비가디치 광상의 시료는 열처리 방법으로 리튬을 더 많이 추출할 수 있었다.

주요어 : 산 처리, 비가디치광상, 크르카광상, 헥토라이트, 붕소, 리튬추출

ABSTRACT : Smectitic clays, occurring in Kırka and Bigadiç boron evaporite deposits formed in Miocene playa lake environment in Turkey, contain LiO₂ 0.02-0.21% and 0.16-0.30%, respectively, and boron tailings are also reported to contain LiO₂ 0.04-0.26%. Lithium in smectitic clays was identified to be retained in hectorite. The XRD results revealed that hectorite was contained in 25.7% and 79.7% of Kırka and Bigadiç deposit samples respectively. In this study, we selected a clay sample from each deposit with lithium content of ~0.18% and estimated extractable lithium by acid treatment

*Corresponding author: +82-42-868-3108, E-mail: chheo@kigam.re.kr

and roasting method commercially applicable to lithium resources, such as lepidolite and hectorite. When 1 g of crushed clay (particle size less than 74 μm) was reacted with 200 mL of 0.25 M HCl solution, the amount of lithium dissolved increased with the increase of reaction time up to 10 hours for both samples. Reaction time longer than 10 hours did not significantly increased the amount of lithium dissolved. After 10 hours of reaction, 89% of lithium in the clay sample from the Kirka deposit was dissolved, while 71% of lithium was dissolved from the Bigadiç deposit tailing sample. 87% of lithium in the clay sample from the Kirka deposit was extracted and 82% of lithium was extracted from the Bigadiç deposit tailing sample by the roasting extraction method, where clays were leached after a thermal treatment at 1,100°C for 2 hours with CaCO_3 and CaSO_4 .

Key words : Acid treatment, roasting method, Kirka, Bigadic, hectorite, Li-extraction

서 론

리튬은 주로 하이브리드 자동차(HEV), 전기 자동차(EV), 플러그인 하이브리드 전기 자동차(PHEV) 등 자동차용 2차 전지 및 휴대폰과 노트북 배터리에 많이 사용되고 있으며, 세계 IT, 자동차 강국인 우리나라도 리튬 자원 확보를 위해 정부와 기업에서 많은 관심을 보이고 있다(Kim *et al.*, 2010). 리튬은 페그마타이트, 염수, 지열수, 유전의 염수, 헥토라이트(hectorite) 등에 함유되어 있고 145종 이상의 리튬 광물이 존재한다. 리튬은 주로 페그마타이트 광상이나 염수로부터 회수되고 있으며 스포듀민(spodumene), 엽장석(petalite), 인운모(lepidolite) 등이 상업적으로 채굴되고 있다(Kim *et al.*, 2010). 헥토라이트는 염수, 지열수, 유전의 염수와 더불어 미래의 리튬 자원 중 한 가지이며, 결정 격자(crystal lattice)에서 리튬 추출과 관련된 기술적 문제를 해결한다면 미래의 리튬자원으로 활용될 수 있다(Kunasz, 2006).

비가디치(Bigadiç) 광장과 크르카(Kırka) 광장은 신제3기 마이오세(Miocene)의 플라야호(playa lake) 환경에서 형성된 증발형 광장으로 터키의 대표적인 붕소 광장이다(MTA, 2014). 비가디치 광장에서 산출하는 점토에 Li_2O 0.02-0.21% 함유되어 있으며 크르카 광장에서 산출되는 점토에도 Li_2O 0.16-0.30% 함유되어 있다(MTA, 2013). 이는 헥토라이트가 점토암에 함유되어 있기 때문으로 추정되었다(MTA, 2014). 헥토라이트는 스멕타이트 군 광물의 중으로서 팔면체 판에 리튬이 마그네슘을 일부 치환한 몬모릴로나이트와 유사한 삼팔면체 2 : 1 층상 규산염 광물이다(Brindley and Brown, 1980). 또한, KIGAM (2014)은 붕소 광석을 처리하고 남은 광미에도 다량의 헥토라이트를 포함하고 있을 것으로 예상하였다. KIGAM (2015)은 크

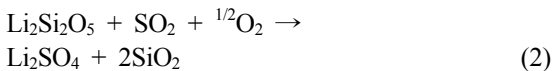
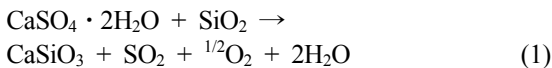
르카 광장과 비가디치 광장에서 산출하는 점토에 이팔면체 및 삼팔면체 스멕타이트가 수반됨을 확인하였으며 특히, 리튬은 헥토라이트에 함유되어 있음을 확인하였다.

활성점토(acid-activated clay)는 점토, 특히 벤토나이트를 염산 및 황산 등으로 산 처리 하여 얻어진 점토로 유류의 제조와 탈색, 촉매 등으로 사용되어 활성점토 제조를 위한 산 처리를 한 연구가 꾸준히 수행되어 왔다. Komadel (2016)은 점토의 산 처리 연구 논문들을 스멕타이트, 유기-스멕타이트(organo-smectite), 질석(vermiculite) 및 비팽윤성 점토들의 산 처리로 분류하여 정리하였다. 스멕타이트 광물은 산과 반응할 때 팔면체 판이 선택적으로 먼저 해리되므로(Ostaus, 1956) 헥토라이트에서 팔면체 판에 존재하는 리튬은 산 처리를 통해 용출시킬 수 있다(Komadel *et al.*, 1996; Rompaey *et al.*, 2002). Komadel *et al.* (1996)은 헥토라이트(Hector, California, Ward's Natural Science Establishment, Inc.)를 사용하여 0.25 M HCl로 8시간 산 처리하여 대략 70%의 리튬을 용출하였다. Rompaey *et al.* (2002) 또한 같은 헥토라이트에서 산의 종류(HCl, HNO_3 , H_2SO_4)와 반응시간을 달리하여 리튬을 용출하였다. Rompaey *et al.* (2002)는 1 M의 H_2SO_4 로 8시간 반응시켜 70%의 리튬을 용출하였으며 같은 농도의 HNO_3 와 HCl로 8시간 반응시켜 각각 58%와 53%의 리튬을 용출하였다. Komadel *et al.* (1996)은 $\text{HCl} \geq \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$ 순으로 리튬의 용출 정도가 높다고 보고하였지만, Rompaey *et al.* (2002)은 $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3 \geq \text{HCl}$ 순으로 리튬의 용출 정도가 높다고 보고하였다.

열처리 방법은 헥토라이트 외 인운모, 진발다이트(zinnwaldite), 스포듀민 등 다른 리튬 광물에서도 리튬을 추출하는 방법이다(Meshram *et al.*, 2014). Crocker *et al.* (1988)은 미국의 네바다

(Nevada) 주와 오리건(Oregon) 주 경계에 있는 맥더미트(McDermitt) 칼데라에서 산출하는 몬모릴로나이트(montmorillonite) 타입의 점토에서 방해석 및 석고와 함께 900°C로 고온 처리 후 탄산리튬의 형태로 리튬을 추출하였다. Crocker *et al.* (1988)가 사용한 시료에는 6,000 mg·kg⁻¹의 리튬이 함유되어 있었고 약 84%의 리튬을 추출하였다. 이와 비슷한 방법으로 비가디치 광상에서 산출하는 점토에서 리튬을 추출하기 위한 연구는 Büyükburç (2003)에 의해 수행되었으며, Crocker *et al.* (1988)와는 달리 비가디치 광상의 시료에 붕소 광물이 함유되어 있었다.

Lien (1985)에 의하면 열처리가 진행되는 동안 일어나는 주요 반응은 다음과 같다.



석고의 역할은 황산염의 소스(source)로 Li 규산염을 황산리튬으로 변환시키며, 탄산칼슘은 SiO₂와 결합하여 규산칼슘을 형성함으로써 반응식 (2)의 역반응을 최소화하는 데 사용된다. 황산리튬은 낮은 온도에서도 물에 용해도가 매우 높으므로(34.6 g/100 g at 20°C), 열처리 이후 초순수와 교반은 초순수에 리튬을 용출시키기 위함이다(Lien, 1985).

본 연구에서는 한국지질자원연구원의 2014년도 해외 희유 금속 자원 탐사 및 부존 잠재성 평가 사업의 일환으로 수행된 터키의 붕소 광상 지역 리튬 자원 조사에서 채취한 33개의 시료(KIGAM, 2014) 중 2개 점토 시료를 선정하여 이들 점토가 리튬 자원으로 활용될 수 있는지 알아보기 위하여 산 처리 및 열처리 방법으로 리튬 추출 실험을 하였다. 본 연구의 결과로 터키 붕소 광상에서 산출하는 점토가 미래에 리튬 광석으로 활용될 경우 산 처리 방법과 열처리 방법으로 추출 가능한 리튬의 양을 평가하는 데 도움을 줄 수 있을 것으로 생각된다.

지질 및 시료

지질 개요

터키에는 다섯 개의 대표적인 증발형 붕소 광상

인 비가디치(Bigadiç), 크르카(Kırka), 에멧(Emet), 술탄차이르(Sultançayırı), 케스텔렉(Kestelek)이 존재하며, 이들 중 세계에서 가장 규모가 큰 붕소 광상으로 비가디치 광상이 알려져 있다(Kocak and Koc, 2012). 비가디치 광상과 크르카 광상의 위치를 Fig. 1a에 나타내었다.

크르카(Kırka) 광상

크르카 광상 인근 지질도를 Fig. 1b에 나타내었다. 신제3기 화산성 퇴적암 층군이 마이오세 오피올라이트 복합체와 고생대 변성암 복합체를 부정합으로 덮고 있다. 신제3기 화산성 퇴적암 층군은 하부에서 상부 순으로 황색 및 백색 석회암의 Zahrende Travertine 층, 점토암, 석회암, 붕소광체를 함유하는 이회암의 Lepçekdere 층, 오팔을 함유하는 석회암으로 구성된 Salihye 층, 점토질 응회암, 석회암 및 단백석의 Karaören 층, 응회암, 점토암, 석회암, 붕소 및 담백석을 함유하는 Kurka 층으로 구성되어 있다. 크르카 광상 내 붕소는 주로 Lepçekdere 층에 존재하며 점토와 붕소가 교호되어 나타나기도 한다(Koh *et al.*, 2014).

비가디치(Bigadiç) 광상

비가디치 광상 인근 지질도를 Fig. 1c에 나타내었다. 신제3기 마이오세 화산암 및 화산성 퇴적암류들이 고생대 및 중생대 기반암을 부정합으로 덮고 있다. 신제3기 마이오세 지층은 화산암이 최하부에 존재하고, 석회암, 하부 응회암층, 하부 붕소 함유층, 상부 응회암층, 상부 붕소 함유층 및 현무암으로 구성되어 있다(Koh *et al.*, 2014). 고생대 기반암은 편암 및 대리암으로 구성되며, 중생대 기반암은 오피올라이트, 석회암, 사암을 포함하는 퇴적층으로 구성된다. 이 중생대 퇴적암층에 붕소를 배태한 층이 포함되어 있다(Helvaci and Alaca, 1991a; Koh *et al.*, 2014).

시료특성

KIGAM (2014)는 크르카 광상의 노천 채광장에서 10개, 공장 주변에서 광미 시료 1개, 광미장 주변부에서 1개의 시료를 채취하였으며 비가디치 광상의 툴루(Tulu) 채굴지에서 8개, 아셉(Acep) 채굴지에서 4개, 시마브(Simav) 채굴지에서 6개, 광미장 주변부에서 광미 시료 4개를 채취하였다. 비가디치, 크르카 붕소 광상에서 채취한 33개의 리튬

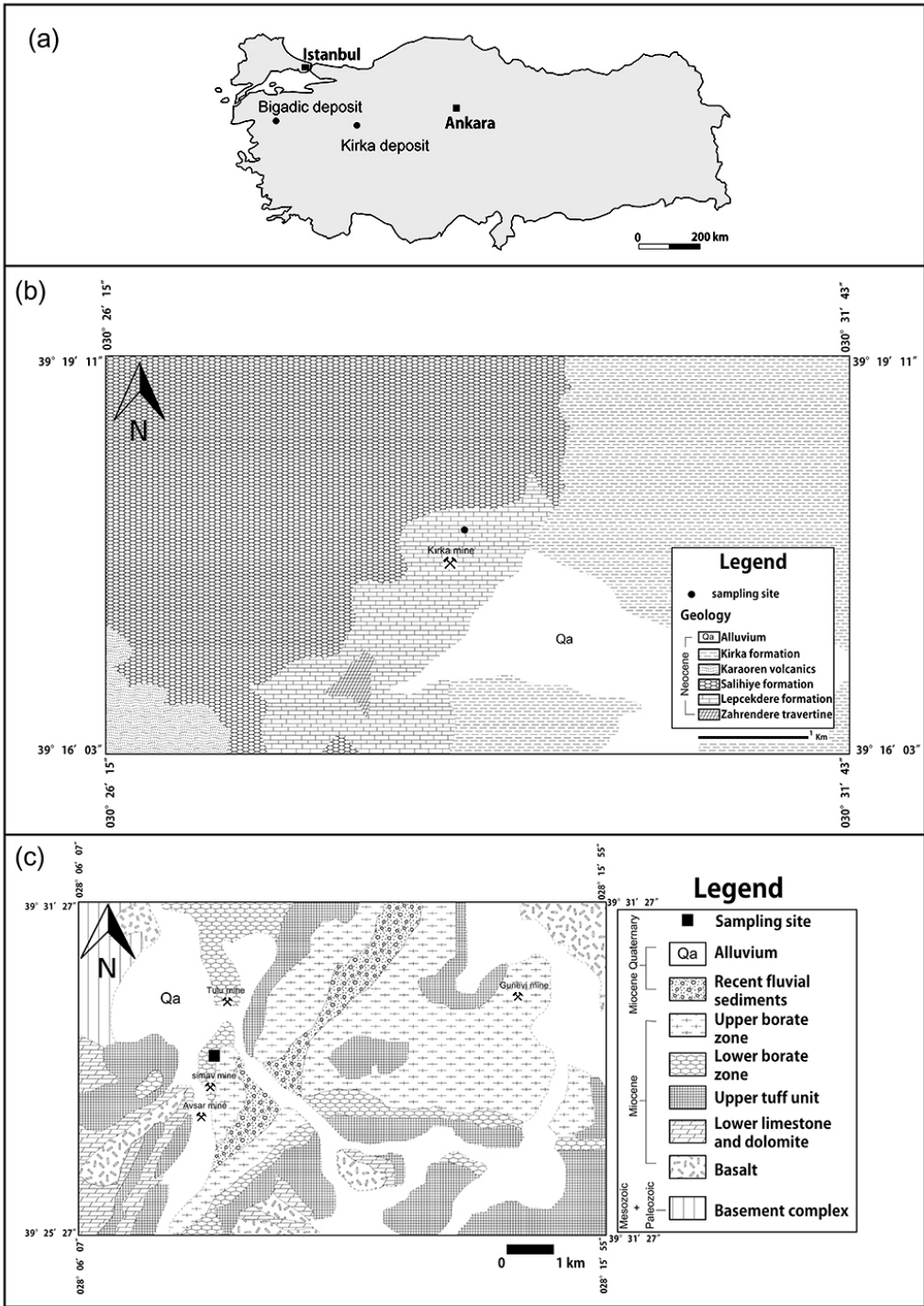


Fig. 1. (a) Locations of Bigadiç and Kirka boron deposits (●) in Turkey., (b) Geological map of Kirka boron deposit. Modified after Ozdemir *et al.* (2014)., (c) Geological map of Bigadiç boron deposit. Modified after Helvacı and Alaca (1991b).

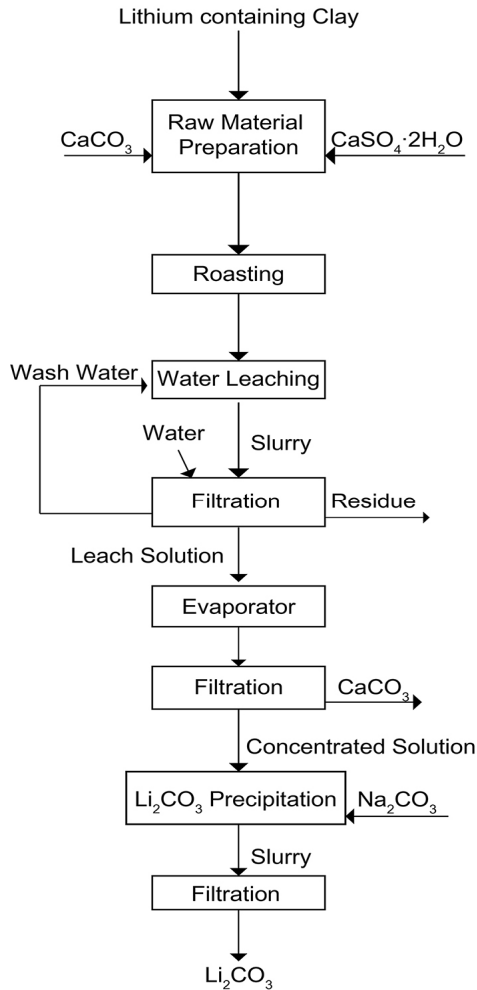


Fig. 2. The process flow sheet of Li_2CO_3 from montmorillonite-type clay (Lien, 1985).

함유량은 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 에서부터 $2,510 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 까지이다. 이 중 리튬 함유량이 가장 높은($1,800 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 이상) 시료를 각각 1개씩 선정하여 실험에 사용하였다(KIGAM, 2014).

본 연구에 사용된 크르카 광상 시료(이하 ‘크르카 점토시료’로 명명함)는 핵토라이트가 함유되어 있을 것으로 추정되는(Koh et. al, 2014) Lepçekdere 층 점토암으로 $2,281 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 의 리튬이 함유되어 있었다. 비가디치 광상의 시료는 광미장 주변부에서 채취한 시료(이하 ‘비가디치 광미시료’로 명명함)로 시료에는 리튬이 $1,805 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 함유되어 있었다.

실험 방법

본 연구에서는 붕소 광상의 리튬 함유 시료에 대해 별도의 처리 없이 리튬 추출 가능성을 알아보는 것을 목적으로 하였으므로 두 시료 모두 광물 분리 없이 채취한 시료를 200 mesh ($74 \mu\text{m}$) 이하로 파쇄하여 아래에 기술된 산 처리 및 열처리 실험에 사용하였다.

산 처리 리튬 용출

크르카 점토시료와 비가디치 광미시료를 200 mesh ($74 \mu\text{m}$) 이하 크기로 파쇄하여 시료 1 g과 0.25 M HCl (Sigma-Aldrich, 37%) 200 mL를 각각 1, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16시간 동안 반응시켰다. 반응 시 진탕기를 사용하여 100 rpm의 속도로 교반시켰으며 상온에서 실험하였다. 반응 후 여과지(mixed cellulose ester, $0.45 \mu\text{m}$)에 여과하여 취한 용액을 한국지질자원연구원 지질자원분석센터의 Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES)로 용출된 리튬, 마그네슘 및 규소의 함유량을 측정하였다.

열처리 리튬 추출

본 실험에서는 Lien (1985)의 방법을 참고하였으며 순서도를 Fig. 2에 나타내었다. (1) 200 mesh ($74 \mu\text{m}$) 이하 크기로 파쇄한 시료와 탄산칼슘(CaCO_3 , Junsei Chemical Co., 99.5%), 황산칼슘(CaSO_4 , Alfa Aesar, 99%)을 무게비로 5 : 1.5 : 1.5로 하여 아게이트 막자사발로 10분간 갈며 섞었다. (2) 파쇄한 시료와 탄산칼슘, 황산칼슘을 섞은 혼합물을 전기로를 사용하여 915 , $1,100^\circ\text{C}$ 및 $1,150^\circ\text{C}$ 에서 산소가 반응하는 상태로 두 시간 동안 열처리를 하였다. 이후 전기로의 내부 온도가 상온에 이르기까지 12시간 정도 기다렸다. (3) 열처리한 시료를 다시 한 번 아게이트 막자사발에서 0.1 mm 이하의 크기로 갈아준 뒤 시료 무게의 3.85배의 초순수를 첨가하여 2시간 동안 교반시킨 후 이후 여과지(mixed cellulose ester, $0.45 \mu\text{m}$)에 여과하여 용액을 취하였다. (4) 탄산칼슘을 제거하기 위하여 용액을 부피의 50%까지 증발시킨 후 형성되는 침전물을 다시 여과하여 분리시켰으며 이후 용액을 원래 용액 부피의 20%가 될 때까지 다시 증발시켰다. (5) 증발시키고 남은 용액을 $90 \pm 2^\circ\text{C}$

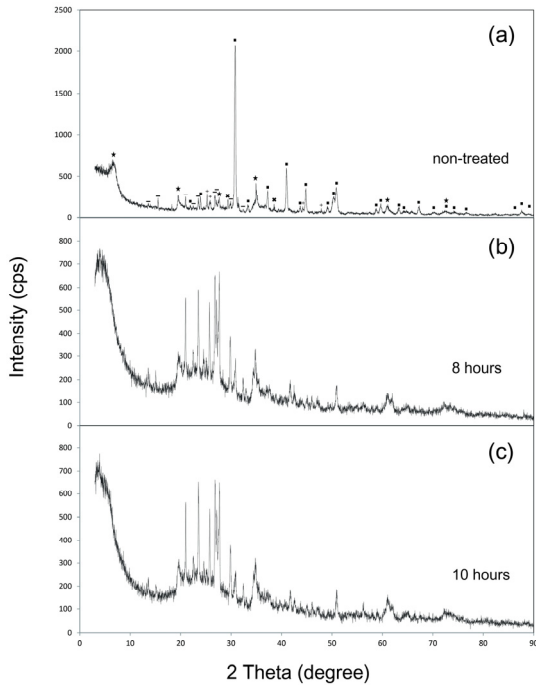


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the clay samples from Kirka deposit reacted with 0.25 M HCl for 0, 8, and 10 hours; ★ : hectorite, ■ : dolomite, × : borax, - : orthoclase, + : strontianite. Baseline was not removed to show the indication of amorphous material formation.

까지 가열하였고 이 용액에 탄산나트륨(Na_2CO_3 , Junsei Chemical Co, 99%) 포화용액을 과량으로 주입하여 탄산리튬(Li_2CO_3)으로 침전시키고자 하였다.

1,100°C와 1,150°C에서 열처리한 실험은 (3)의 과정에서 용액을 소량 취하여 리튬 함유량을 한국지질자원연구원 지질자원분석센터의 Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES)로 측정하였다. 이후 초순수와 교반으로 용액 내에 용출된 리튬을 탄산리튬으로 침전시키기 위하여 온도 조건을 915, 1,100, 1,150°C로 각기 달리하여 열처리 한 시료와 교반한 용액을 약 90°C로 가열하였고 여기에 탄산나트륨 과포화 용액을 주입하여 침전물을 회수하였다.

X-선 회절(XRD) 분석

실험에 사용한 시료의 광물 조성, 산 처리 반응 시간에 따른 광물 조성의 변화를 알아보기 위하여

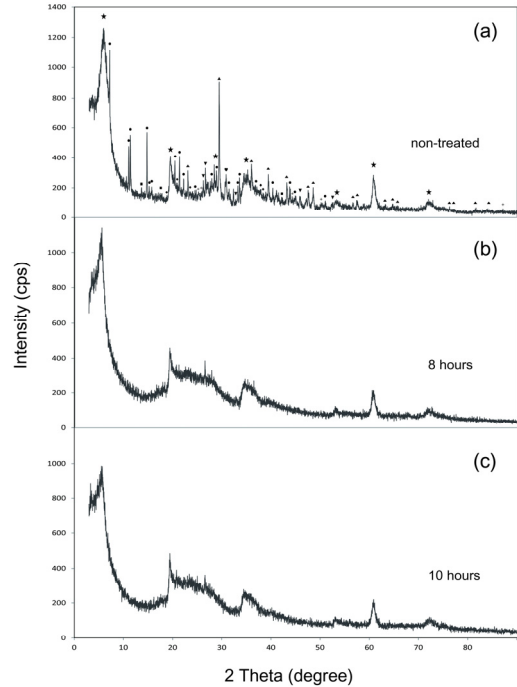


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of tailing samples from Bigadiç deposit reacted with 0.25 M HCl for 0, 8, and 10 hours; ★ : hectorite, ● : ulexite, ▲ : calcite, ■ : colemanite, + : strontianite, ▼ : aragonite, ◆ : gypsum, ♥ : dolomite. Baseline was not removed to show the indication of amorphous material formation.

XRD (Rigaku, SmartLab) 분석을 실시하였으며 $\text{CuK}\alpha$ X선, 가속전압 40 kV, 전류 30 mA, 속도 2 deg/min, 주사 범위 2°-90° (2 θ)의 조건에서 분석하였다. 광물 정량분석은 Siroquant 정량 프로그램을 사용하였다.

결과 및 토의

X-선 회절 분석(XRD)

XRD 분석 결과 크르카 점토시료는 백운석, 헥토라이트(hectorite), 정장석, 스트론티아나이트(strontianite), 방해석으로 구성된다(Fig. 3a). 비가디치 광미시료는 헥토라이트, 울렉사이트(ulexite), 방해석, 코레마나이트(colemanite), 스트론티아나이트(strontianite), 아라고나이트(aragonite), 석고, 백운석으로 구성되며(Fig. 4a), 두 시료의 정량 분석 결과, 헥토라이

Table 1. Mineral Compositions of Samples Obtained from Bigadiç and Kirka Deposits Determined by XRD (%)

Sample	Hectorite	Ulexite	Calcite	Colemanite	Strontianite	Dolomite	Gypsum	Aragonite	Orthoclase
Bigadiç	79.7	9.2	3.5	2.9	2.4	1.1	0.6	0.6	0
Kirka	25.7	0	2.1	0	2.8	52.1	0	0	17.3

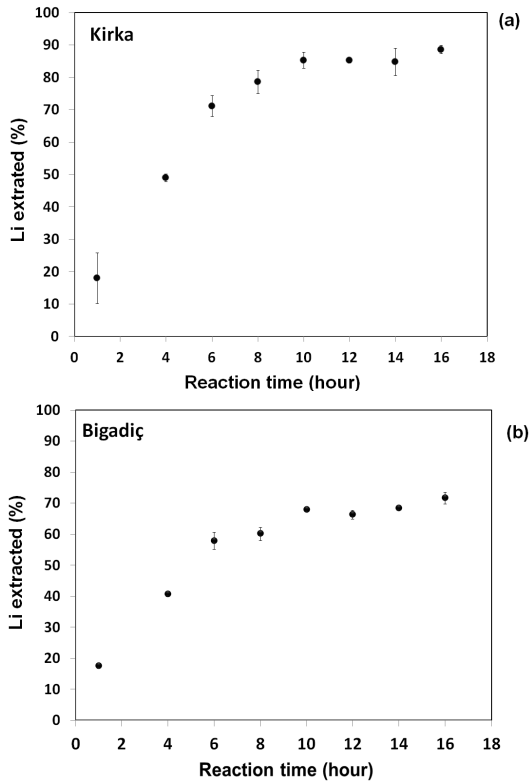


Fig. 5. Percentage of Li dissolved during the with 0.25M HCl from the samples, (a) clay stone from the Kirka deposit, and (b) tailing from the Bigadiç deposit.

트 함량은 크르카 점토시료에 25.7%, 비가디치 광미시료에 79.7%이었다(Table 1).

산 처리

크르카 점토시료와 비가디치 광미시료 모두 염산과 반응하는 시간이 증가함에 따라 추출된 리튬의 양도 증가하였으며 10시간 이후에는 미미하게 변화하였다. 크르카 점토시료는 10시간 산 처리하여 리튬 함유량 2,281 mg · kg⁻¹ 중 85.2%가 용출되었으며 비가디치 광미시료는 10시간 산 처리하

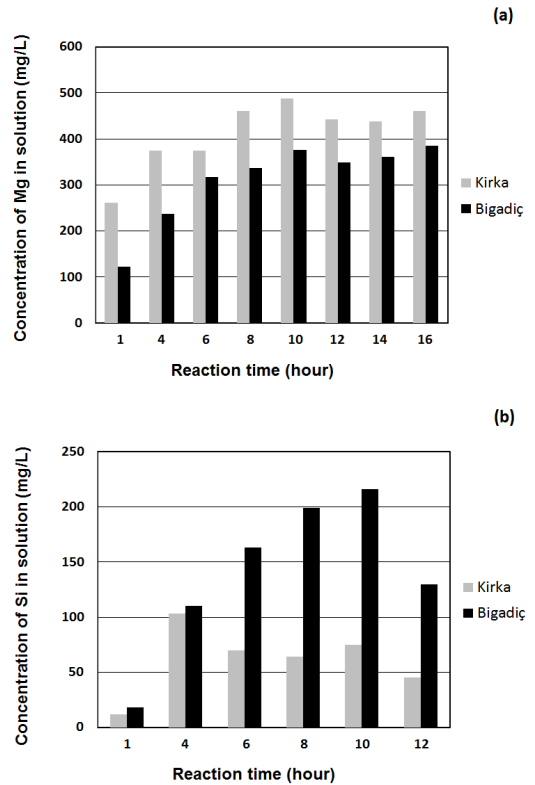


Fig. 6. Dissolved amounts (mg/L) of (a) Mg and (b) Si during the course of acid treatment with 0.25 M HCl.

여 리튬 함유량 1,805 mg · kg⁻¹ 중 67.8%의 리튬이 용출되었다(Fig. 5). 또한, 두 시료에서 용출된 마그네슘의 양도 염산과의 반응 시간이 증가함에 따라 증가하였으며 10시간 이후에는 미미하게 변화하였다(Fig. 6a). 이는 염산과의 반응으로 형성된 비정질 규질 물질이 팔면체판과 염산의 반응을 막아 10시간 이후에는 리튬과 마그네슘이 미미하게 용출된 것으로 사료된다(Yoon and Moon, 1994; Komadel *et al.*, 1996; Rompaey *et al.*, 2002). 10시간 이전에는 반응시간이 증가함에 따라 용출되는 리튬과 마그네슘의 양이 증가하므로 형성된 비정질 규질 물질에 의한 팔면체판 용해의 영향은 미

미하다고 생각된다. 크르카 점토시료에서 마그네슘의 용출은 비가디치 광미시료에 비해 반응시간 4시간에 이르기까지 급격하게 증가하였는데 이는 시료에 포함되어있는 돌로마이트의 용해로 인한 영향으로 생각되며 XRD 분석으로 4시간 이전에 돌로마이트가 모두 용해됨을 확인할 수 있었다. Rompaey *et al.* (2002)는 핵토라이트를 황산 및 질산으로 반응시킬 때와는 달리 염산으로 반응시키면 일정 시간 이후에 용출되는 마그네슘의 양이 감소하는 현상을 발견하였다. 이는 마그네슘이 용해도가 높은 $MgCl_2$ 로의 재침전에 의한 것으로 의심하였다.

핵토라이트에서 규소의 용출은 광물에서 용출되는 것과 비정질 규질물질로의 재침전에 의한 두가지 과정의 결과로 다소 복잡하다(Rompaey *et al.*, 2002). XRD 분석 결과 비가디치 광미시료에는 규산염 광물로 핵토라이트만이 존재하였지만 크르카 점토시료에는 핵토라이트와 정장석이 존재하였다. 크르카 점토시료에서 규소의 용출은 반응시간 4시간까지 급격하게 증가하였으며 이후에는 감소하는 양상을 보였다. 이는 산 처리로 인해 핵토라이트와 정장석에서 규소가 동시에 용출되었기 때문으로 생각되며, 4시간 이후에 비정질 규질 물질로 재침전되는 규소의 양이 용출되는 양보다 많기 때문에 용액 내에 규소의 양이 감소하는 것으로 생각된다. 비가디치 광미시료로 산 처리한 용액은 10시간까지 용출되는 규소의 양이 증가하였으며 14시간에서는 감소하였다(Fig. 6b). 두 시료에서의 비정질 규질 물질의 형성은 XRD 분석으로 산 처리 시간이 증가함에 따라 $20-34^\circ$ (2θ)의 넓고 완만한 피크 강도가 증가하는 것으로 확인할 수 있다(Jones and Segnit, 1971). 이팔면체 스�멕타이트의 산 처리(HCl) 용해 연구에서는 용액 분석을 근거로 하여 팔면체판이 사면체판에 비해 빠르게 용해됨을 지시하였다(Osthaus, 1954, 1956). Bickmore *et al.* (2001)은 원자력현미경(atomic force microscopy)으로 핵토라이트와 논트로나이트(nontronite)의 산 처리로 인한 용해거동(dissolution behavior)을 인사이투(in situ)에서 관찰하여 용해가 가장자리(edge)에서 내부로 일어나는 것을 확인하였다. 따라서 비정질 규질 물질의 형성은 산 처리로 인한 팔면체판이 사면체판에 비해 선택적인 제거와 핵토라이트 구조의 가장자리에서 내부로 일어나는 용해 때문이다(Osthaus, 1954, 1956; Yoon and Moon, 1994; Bickmore *et al.*, 2001).

XRD 분석 결과 8시간 이상 산 처리 한 비가디

치 광미시료는 핵토라이트를 제외한 모든 광물이 용해되었으며, 크르카 점토시료는 핵토라이트와 정장석을 제외한 모든 광물이 용해되었다. 또한, 두 시료 모두 $20-34^\circ$ (2θ)에 비정질 규질 물질의 피크가 형성(Fig. 3b, 3c, 4b and 4c) 되는 것을 관찰하였으며 이 비정질 규질 물질의 형성이 팔면체판과 산의 반응을 방해하여 더 이상 리튬과 마그네슘이 용출되지 않는 것으로 사료 된다. 산 처리 후 두 시료 모두 저면(d_{001}) 피크의 강도가 감소하였는데 이는 저면면의 규칙성이 감소하였기 때문으로 사료된다(Yoon and Moon, 1994).

본 실험에서는 선행연구들(Komadel *et al.*, 1996; Rompaey *et al.*, 2002; Koo *et al.*, 2016)과 달리 채취한 시료에서 핵토라이트를 따로 분리하지 않고 파쇄하여 실험하였다. Rompaey *et al.* (2002)는 산의 종류(HCl, HNO_3 및 H_2SO_4)를 달리 하여 핵토라이트를 용해시켰는데 1 M의 H_2SO_4 로 8시간 반응시켜 70%의 리튬을 용출하였으며 같은 농도의 HNO_3 와 HCl로 8시간 반응시켜 각각 58%와 53%의 리튬을 용출하였다. Rompaey *et al.* (2002)는 H_2SO_4 로 산 처리를 하여 가장 많은 양의 리튬을 용출하였으며, Koo *et al.* (2016)는 터키 봉소 광상의 핵토라이트를 사용하여 0.1 M 농도로 산 처리를 하였을 때 $H_2SO_4 \geq HCl > HNO_3$ 순으로 용해능이 좋다고 하였다. 따라서 0.25 M의 H_2SO_4 와 HNO_3 를 사용하여 리튬을 용출 시킨다면 보다 많은 양의 리튬이 용출될 가능성이 있다. 반면 Komadel *et al.* (1996)은 $HCl \geq HNO_3 > H_2SO_4$ 순으로 리튬의 용출 정도가 높다고 보고하였다. 그러므로 비가디치 및 크르카 광상에서 산출되는 점토를 대상으로 리튬 용출에 가장 효과적인 산을 알아내기 위한 추가 연구가 필요하다고 생각되며, 용액 안에 용해되어 있는 리튬을 회수하기 위한 추가 연구도 필요하다고 생각된다.

열처리 리튬 추출

크르카 점토시료와 비가디치 광미시료를 $1,100^\circ C$ 에서 열처리 한 실험은 두 시료 내의 리튬을 열처리를 통해 황산리튬으로 변환시켜 초순수에 용해되어 나오는 리튬의 양을 알아보고자 하였다. 실험의 결과로 크르카 점토시료의 87.8%의 리튬을 추출할 수 있었으며 비가디치 광미시료의 82.5%의 리튬을 추출할 수 있었다. 또한 온도 조건을 변화시켰을 때 추출되는 리튬의 양의 변화를 알아보기

Table 2. Comparisons of Li-extraction Results and Experimental Conditions

Field	Crocker (1988)	Büyükburç (2003)	This Study	
	Nevada (clay)	Bigadiç (clay)	Kırka (clay)	Bigadiç (tailing)
Lithium Content (ppm)	6,000	2,000	2,281	1,805
Clay:Gypsum:Limestone (Ratio)	5:2:2	5:1.5:1.5	5:1.5:1.5	5:1.5:1.5
Roasting Temp. (°C)	900	915	1,100	1,100
Roasting Time (min.)	120	120	120	120
Leaching S/L Ratio	0.665	0.26	0.26	0.26
Leaching Time (min.)	52	120	120	120
Average Extraction (%)	84	83.81	87.8	82.5

위하여 비가디치 광미시료만을 대상으로 열처리 온도를 1,150°C로 달리하였다. 실험 결과 88.5%의 리튬을 추출할 수 있었으며 온도를 50°C 증가시켜도 추출되는 리튬 양의 변화는 미미하였다. 열처리 실험을 통해 사용한 두 시료에서 80% 이상의 리튬을 초순수에 용출시킬 수 있었다.

본 연구 결과와 선행 연구의 결과를 Table 2에 정리하였다. 비가디치 광상에서 산출하는 점토를 대상으로 한 열처리 실험은 Büyükburç (2003)에 의해 수행되었으며 실험의 결과로 (1) 시료와 방해석 및 석고의 비율 : 5 : 1.5 : 1.5, (2) 열처리 온도 : 915°C, (3) 열처리 시간: 2시간, (4) 열처리 한 시료와 초순수의 비율 : 0.26 (5) 리칭 시간 : 2시간을 리튬 추출에 있어 가장 효과적인 조건들로 보고하였다. 본 실험에서는 열처리 온도를 1,100°C와 1,150°C로 실험하였다. 열처리 온도 변화에 따른 추출되는 리튬의 양의 변화를 알아보기 위하여 Büyükburç (2003)의 실험과 열처리 온도만을 달리하였다. Büyükburç (2003)의 실험 결과와 비슷한 양의 리튬을 추출하였으며 열처리 온도를 약 200°C 증가시켜도 이에 따른 영향은 미미하다고 생각된다. Crocker *et al.* (1988)는 본 실험과 비교하여 (1) 점토시료, 방해석 및 석고의 비율 (2) 열처리 온도, (3) 열처리 한 시료와 초순수의 비율, (4) 리칭 시간을 달리하여 실험하였다. 터키 붕소 광상에서 산출하는 점토가 아닌 미국 맥더미트 칼데라에서 산출하는 시료를 대상으로 실험하였기 때문에 본 실험과 단순 비교할 수 없지만, Crocker *et al.* (1988)와 본 실험 모두 시료에 함유된 리튬의 80% 이상을 추출하였다.

915, 1,100°C 및 1150°C로 실험 (3)의 과정까지 수행하여 얻은 용액에 탄산나트륨 과포화 용액을

주입하여 침전물을 회수하였다. 탄산나트륨 과포화 용액의 주입은 리튬을 탄산리튬으로 침전시키기 위한 목적이므로, 침전시켜 회수한 침전물을 탄산리튬으로 예상하였다. 하지만 XRD 분석 결과 회수한 침전물은 모두 탄산칼슘이었다. 따라서 리튬은 용액 내에 황산리튬으로 존재할 것으로 사료된다. 회수한 침전물들 중 915°C에서 열처리하여 얻은 침전물을 성분 분석한 결과 크르카 점토시료 침전물에 Li 0.16% 및 비가디치 광미시료 침전물에 Li 0.20%가 함유되어 있었다. 이는 크르카 점토시료 함유 리튬의 약 0.338% 및 비가디치 광미시료 함유 리튬의 0.343%로 매우 미미한 양의 리튬을 회수하였다.

본 실험의 결과로 크르카 광상과 비가디치 광상에서 산출하는 점토에서 80% 이상의 리튬을 초순수에 용출시킬 수 있었다. 하지만 탄산리튬으로의 침전은 잘 이뤄지지 않았다. 열처리 과정으로 초순수에 용해되어있는 황산리튬을 탄산리튬으로 침전시키는 방법은 Lien (1985)의 방법으로 Büyükburç (2003)는 열처리 후 초순수에 리튬을 용출시키는 과정까지 실험하였다. 탄산리튬 침전은 터키 붕소 광상에서 산출하는 점토를 대상으로 한 실험에는 적용되지 않을 수도 있다. 왜냐하면 초순수에 용해되어 있는 원소들의 함량, 특히 칼슘의 함량이 다를 수 있기 때문이다. 하여 초순수에 용해되어있는 리튬을 탄산리튬(Li₂CO₃)으로 침전시키는 등 효과적 리튬 회수 방법을 찾기 위한 추가 연구가 필요하다.

결 론

XRD 분석 결과 리튬 함량이 2,281 mg · kg⁻¹인

크르카 광상 점토시료의 헥토라이트 함량은 25.7%, 리튬 함량이 $1,805 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 인 비가디치 광상 광미시료는 헥토라이트 함량이 79.7%이었다.

크르카 광상의 점토와 비가디치 광상의 광미점토를 사용하여 산 처리 방법으로 리튬 추출 실험을 수행한 결과, 0.25 M의 염산으로 10시간 이상 반응시켜 크르카 시료에서 89%의 리튬을, 비가디치 시료에서 71%의 리튬을 용출하였다.

열처리 방법으로 크르카 광상의 시료에서 87.8%의 리튬을 추출하였고 비가디치 광상의 광미시료로 82.5%의 리튬을 추출하였다.

이 두 실험의 결과로 크르카 점토 시료는 산 처리로 리튬을 열처리 방법에 비해 더 많이 추출할 수 있었고 비가디치 광미 시료는 열처리 방법으로 리튬을 더 많이 추출할 수 있었다.

염산 및 열처리 방법으로 용액에 용출시킨 리튬을 탄산리튬으로 회수하기 위한 추가 연구가 필요하다.

사 사

본 논문은 한국지질자원연구원이 수행하고 있는 주요 사업인 “해외/북극권 광물자원탐사 및 부존잠재성 평가(16-3217)”과제에서 지원되었다. 논문을 세심하게 심사해주시고 유익한 조언을 해주신 한국지질자원연구원 고상모 박사님과 경상대학교 조현구 교수님께 감사의 말씀을 전하며, 또한 실험을 도와주신 김미정 선생님께 감사의 말씀을 전한다.

REFERENCES

- Bickmore, B. R., Bosbach, D., Hochella, M. F., Charlet, L., and Rufe, E. (2001) In situ atomic force microscopy study of hectorite and nontronite dissolution: Implications for phyllosilicate edge surface structures and dissolution mechanisms. *American Mineralogist*, 86(4), 411-423.
- Brindley, G.W. and Brown, G. (1980) *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*. Mineralogical Society, London, 495p.
- Büyükburç, A. (2003) Robust Design of Lithium Extraction from Boron Clays by Using Statistical Design and Analysis of Experiments. M.S. Thesis, Middle East Technical University, 143p.
- Crocker, L. and Lien, R. H. (1988) Lithium and its recovery from low-grade Nevada clays. US Department of the Interior, Bureau of Mines. 37p.
- Helvacı, C. and Alaca, A. (1991a) Geology and mineralogy of the Bigadiç borate deposits and vicinity. *Mineral Res. Expl. Bull.*, 113, 31-63.
- Helvacı, C. and Alaca, A. (1991b) Bigadiç borat yatakları ve çevresinin jeolojisi ve mineralojisi. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 113, 61-92 (in Turkish).
- Jones, J. T. and Segnit, E. R. (1971) The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases. *Journal of the Geological Society of Australia*, 18, 57-68.
- Kim, Y.D., Ko, C.S., Heo, C.H., and Kim, S.Y. (2010) Demand-Supply and Production of World Lithium Resources. *Journal of Econ. Environ. Geol.*, 43(4), 283-289 (in Korean).
- Koçak, I. and Koç, Ş. (2012) Major and trace element geochemistry of the Bigadiç borate deposit, Balıkesir, Türkiye. *Geochemistry International*, 50(11), 926-951.
- Koh, S. M., Lee, B. H., Lee, G., and Cicek, M. (2014) Occurrence and Formation Environment of Boron Deposits in Turkey. *Journal of Econ. Environ. Geol.*, 47(5), 541-549 (in Korean with English abstract).
- Komadel, P., Madejova, J., Janek, M., Gates, W.P., Kirkpatrick, R.J., and Stucki, J.W. (1996) Dissolution of hectorite in inorganic acids. *Clays and Clay Minerals*, 44(2), 228-236.
- Komadel, P. (2016) Acid activated clays: Materials in continuous demand. *Applied Clay Science*, 131, 84-99.
- Koo, H. J., Lee, B. Y., Cho, H. G., and Koh, S. M. (2016) Study of Heat and Acid Treatment for Hectorite in Turkey Boron Deposit. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 29, 103-111 (in Korean with English abstract).
- Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM) (2014) Potential evaluation and exploration of overseas rare metal resources. Ministry of Science, ICT & Future Planning, GP2012-002-2014(3), 388p, (in Korean).
- Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM) (2015) Exploration and Potential Evaluation of Overseas/North Korea/Arctic circle Mineral Resources. Ministry of Science, ICT & Future Planning, GP2015-033-2015(1), 974p (in Korean).
- Kunasz, I. (2006) Lithium resources. *Industrial Minerals and Rocks, SME (Soc. Mining Metallurgy and Exploration)*, 599-614.
- Lien, R. H. (1985) Recovery of Lithium from a Montmorillonite-type Clay. US Department of the Interior, Bureau of Mines. 26p.
- Meshram Pratima., 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, 192-208.
- MTA (2013) Li investigation of boron deposits in Turkey. unpublished.
- MTA (2014) Geology of boron deposits in Turkey. unpublished.
- Osthaus, B. B. (1956) Kinetic studies on montmorillonites and nontronite by the acid-dissolution technique. *Clays Clay Miner*, 4, 301-321.
- Özdemir, Z., Zorlu, S., Akyildiz, M., and Eryilmaz, F. Y. (2014) Determination of Indicator Plants for Boron in the Kirka (Eskisehir/Turkey) Boron Deposit Area. *International Journal of Geosciences*, 5(1), 77-84.
- Rompaey, K.V., Ranst, E.V., Coninck, F. and Vindevogel, N. (2002) Dissolution characteristics of hectorite in inorganic acids. *Applied Clay Science*, 21(5), 241-256.
- Yoon, S. J. and Moon, H. S. (1994) The Effects of Acid Treatment of Bentonite on Its Crystal Structure. *Journal of Econ. Environ Geol*, 27(6), 507-521 (in Korean with English abstract).
-
- Received November 29, 2016, Revised November 30, 2016, Accepted December 1, 2016, Associate Editor: Jinwook Kim