

해설

유리산업에서 리튬광물의 응용

이 석 훈

한국기초과학지원연구원

리튬은 알루미늄, 배터리, 제약, 루브리컨트 그리스, 세라믹 등을 포함한 매우 다양한 응용성을 가지고 이용되어왔으며 (Sheets and Rios, 1999) 앞으로도 계속 이용분야가 증가할 것이다 (그림 1). 유리 및 유리-세라믹에서 리튬은 오래 전부터 응용에 도움을 주는 것으로 알려져 왔다. 즉, 유리배치의 용융점을 낮추고, 에너지 비용을 줄여 생산성을 높이고 불량률을 낮추며, 최종 유리의 품질을 개선하는데 유용하다. 내열 유리세라믹에서 리튬은 요구되는 열적 안정성을 제공한다. 그러나 최근까지 리튬의 상대적으로 높은 비용(리튬탄산염, 스포듀민 정광) 때문에 일반 유리 산업에서 리튬의 사용이 억제되어 왔다. 1986년 중반에 '리튬 오스트레리아' ('그왈리아' 전신)가 산화리튬(리티아, lithia)의 함량이 5%인 '유리 품위 스포듀민(glass grade spodumene)'으로 알려진 새로운 상품의 시장을 개척하였다 (Kingsnorth, 1988). 이 상품은 일반 유리 및 세라믹 제조업자, 특히 유리 용기 산업을 위해 특별히 개발된 저비용 리튬 상품이다. 이것은 스포듀민의 대용품으로 시작된 것이 아니라 저가 상품으로 개발되었다. 유리품위 스포듀민의 공급비용은 함유된 Li_2O 로 환산할 때 리튬탄산염 광물 비용의 1/3이다.

리튬광물에 대한 새로운 관심과 리튬화합물에

대한 생산시설의 확대는 안정적인 수급문제로 인해 과거에는 리튬의 이용에 상당한 주의를 요했던 유리 및 세라믹 산업에 있어 주요한 관심사가 되었다. 리튬 생산품에 대한 수요 증가로 고품위 리튬광석의 새로운 자원을 적극적으로 개발해왔다. 이러한 새로운 자원 개발은 다방면에서 상대적으로 새로운 상품의 증가와 공급을 가능하게 했다. 리튬광물 산업의 상황은 유리 및 세라믹 산업의 수행 및 모든 경제활동과 밀접하게 연계되어 있다. 유럽, 아시아와 북미지역에서 유리 제품에 대한 수요가 1999년 후반기부터 호전되기 시작한 경제성장과 더불어 경제 호전에 강하게 대두되고 있다. 결과적으로 경제에 대한 긍정적인 전망과 함께 리튬광물에 대한 수요가 확고하게 되었다.

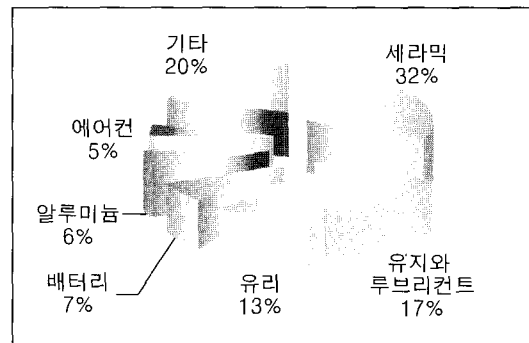


그림 1. 리튬의 용도별 분포 (1999년도).

리튬산업은 두 가지 방향으로 발전되고 있는데, 첫 번째는 리튬광물분야로 광상으로부터 채광하여 고품위 정광을 만들기 위해 물리적으로 정제하는 것이고, 두 번째는 리튬 화합물과 금속 산업으로 이전의 고품위 스포듀민 정광을 리튬 탄산염을 만드는 것이다. 여기에서는 유리산업에서 이용되는 리튬광물과 그 응용성에 관해서 설명하고자 한다.

원료 물질

중요한 함리튬광물로는 스포듀민(Li₂O 8.1%), 페달라이트(Li₂O 5.71%), 레피돌라이트(Li₂O 6.43%), 앰블리고나이트(amblygonite: Li₂O 10.1%), 유크립타이트(eucrytite: Li₂O 13.7%) 등이 있지만, 전자의 3개 광물이 유리 산업에 가장 일반적으로 사용되는 것이며, 후자의 두 광물은 매장량이 적어 유리산업에서 그 활용도는 비교적 낮으며, 리튬탄산염 합성에 이용된다.

스포듀민(Spodumene) : 리튬-알루미늄 규산염광물이며, 보통 Na, Fe, Ca 또는 Mn를 함유한다. 화학식은 Li₂O · Al₂O₃ · 4SiO₂로 이론적인 산화리튬의 함량은 8.1%이지만(Teisen and Wright, 1997), 평균함량은 공급원료에 따라 1~7.6%로 다양하다. 스포듀민은 일반적으로 페그마타이트 맥에 수반되어, 석영, 장석, 운모, 전기석, 베릴, 석류석, 레피돌라이트 등 부성분 광물들과 함께 산출한다. 가장 큰 광상 중의 하나가 미국 캘리포니아주 킹산에서 탐사되었는데, 페그마타이트의 일부가 15% 이상의 스포듀민을 함유하고 있으며, 그 규모는 6~30m의 폭으로 800m까지 연장되어 있어 스포듀민의 총 매장량이 1백만 톤으로 추정된다. 함유된 스포듀민의 평균 산화리튬 함량은 6.5%이며, 철의 함

량은 0.18~0.5%로 다양하다.

다른 광상이 호주 그린부쉬에서 개발되었는데, 스포듀민은 거대한 페그마타이트에서 석영/실리카 및 다른 미량 불순물과 함께 산출한다. 미량 불순물로는 Na장석, K장석과 전기석을 포함한다. 고품위(약 4%의 Li₂O) 스포듀민의 총 매장량은 6백만 톤으로 그왈리아의 스포듀민 생산품(리튬탄산염 공장과 유리품위 스포듀민을 위한 예비량 포함)에 필요한 현재 및 미래 수요량을 공급할 수 있다(Kingsnorth, 1988). 또한 이 양은 15-20년 동안 모든 형태로서의 리튬에 대한 서구 세계 현재 총 수요량을 공급할 수 있다. 광석은 2:1 이하의 광석비율로 농집되어 있으며, 광석은 전통적인 드릴과 블라스트(blast) 기술에 의해 채광되어 현재 연간 80,000톤이 생산되고 있다. 불순물인 전기석은 1100℃ 이하에서 용제(유리 용해로에서 stones과 같은 문제를 발생시키지 않음)로 작용하는 보론-철-알루미늄 규산염광물이다. 유리품위 스포듀민에서 나타날 수 있는 작은 검은색 반점들이 전기석으로, 이들은 생산품의 약 1-2%를 차지하며, 14.4%의 Fe₂O₃ 함량을 포함한다. 스포듀민 정광의 생산에서 전기석은 습식 고강도 자기분리기로 제거된다.

표 1. 유리제조에 이용되는 리튬광물의 화학조성.

	스포듀민 정광	유리품위 스포듀민	표준 페달라이트	용기유리 페달라이트
SiO ₂	63.96	75.91	77.25	60.00
Al ₂ O ₃	26.50	17.88	16.50	16.07
Fe ₂ O ₃	0.07	0.12	0.04	0.04
MgO	0.04	-	0.04	-
CaO	0.20	-	0.11	-
K ₂ O	0.10	0.17	0.26	2.75
Na ₂ O	0.15	0.09	0.70	2.35
Li ₂ O	7.30	5.01	0.42	2.00

생산되는 스포듀민정광 및 유리품위 스포듀민의 화학적 조성을 표 1에 나타냈다.

스포듀민은 오랫동안(1920년 이후) 수많은 유리에서 유리품질 개선제로 사용되어 왔으며, 현재 유리산업의 리튬 원료물질로 가장 많이 이용되고 있는데, 스포듀민은 그 자체로서 리티아와 알루미늄의 효과적인 유리 배치 원료로 설정되어 이용된다.

스포듀민은 982℃ 또는 그 이상으로 가열되면 현저한 부피증가와 함께 베타 또는 고 스포듀민으로 변환된다. 이 조건 하에서 비중은 3.2에서 2.4로 변화되며, 이러한 변환은 비가역적이다. 다양한 저 용융 조합 중의 하나인 스포듀민은 유약을 부드럽게 하고, 밝게 만드는 이상적 광물이다. 또한 0.4%의 Li_2O 를 함유한 분쇄 코팅 소결 유리에서 착화범위를 낮추는데 이용된다.

페탈라이트(Petalite) : 페탈라이트는 리튬-알루미늄 규산염광물로 화학식은 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ 이며, 이론적으로 5.7%의 산화리튬을 함유할 수 있지만(Teisen and Wright, 1997), 평균함량은 공급되는 원료에 따라 낮아진다. 페탈라이트는 유리조성에 있어 산화리튬의 주요 원료광물이며, 특히 Na, K 및 알칼리토금속 원소들이 배제되어야 할 경우 더 중요하다.

페탈라이트는 흥미로운 열화학적 거동을 보이는데, 1093℃ 또는 그 이상으로 가열되면 고용체 내에서 베타 스포듀민과 비정질 실리카로 비가역 결정학적 변환이 일어난다. 이 결정 상은 0에 가까운 열 팽창계수(45×10^{-7} 에 이르기까지 직선상으로 변화)를 가지며, 극한 열 충격 저항성을 가진 저 팽창 세라믹과 유리 제조의 기초가 된다.

페탈라이트는 소결유리 조성의 이상적인 Li_2O 원료이다. 그러나 첨가량은 소결유리의 알루미늄 허용 함량에 제한을 받는다. 그러한 조성은 페탈라이트에서 공급되는 알루미늄의 함량은

0.45%로 0.1%의 산화리튬만이 이용될 수 있다. 페탈라이트의 리튬/알루미늄 비와 다른 알칼리 원소의 낮은 농도는 유리, 도자기 에나멜과 유약에 리티아 첨가를 이상적으로 적절하게 만든다. 다음은 표준 페탈라이트의 전형적인 화학적 특성이다:

다른 고 알칼리 품위의 페탈라이트는 용기유리 제조를 위해 생산된다. 이 상품은 기본적으로 페탈라이트, 미사장석, 알바이트의 혼합물이며, 전형적인 화학조성은 장식 치환으로서 총 7.1%의 알칼리를 포함한다. 이 제품을 용기유리 배치 혼합물에 첨가함으로써 용융온도의 감소를 유도하며, 용해로의 효율성을 증가시키고, 점성을 감소시켜 생산성을 높이고, 생산비용을 감소시킨다. 용기유리용 페탈라이트의 전형적인 화학조성을 표준 페탈라이트와 함께 표 1에 표시하였다.

페탈라이트의 용해도는 대부분의 장식질 세라믹 용제 보다 낮다. 75%의 페탈라이트와 점토광물을 포함한 세라믹 덩어리는 만족스러운 주조물이 만들어졌다. 덩어리의 교질화 경향은 페탈라이트가 많은 덩어리에서 분명해지며, 수 일 동안의 저장 후에도 만족스러운 유동성을 보인다.

페탈라이트는 유약과 덩어리 용도에서 325mesh에서 최대 1%로 분쇄되어야하고, 유리와 내화물용으로는 20mesh에서 0.2%, 30mesh에서 최대 1% 범위 내로 분쇄되어야하며, 10×40mesh 크기는 내화물 소분용으로 이용된다.

레피돌라이트(Lepidolite) : 리튬 운모광물로 불소와 물을 함유한 칼슘-리튬-알루미늄 규산염 광물이며, 소량의 Fe, Mn과 Na를 포함하고, 일부 변종에는 Rb과 Cs을 함유하기도 한다. 화학식은 $(\text{Li},\text{K})_2\text{O} \cdot \text{AlSi}_3\text{O}_9(\text{F},\text{OH})_2$ 로 이론적인 산화리튬의 함량은 6.43%이지만, 실제 함량은 광상에 따라 2~6%로 다양하다.

레피돌라이트는 일차적으로 유리에서 알루미늄

높의 이상적인 저 용융 자원이다. 붕소규산염광물에서 이 광물은 열팽창 계수를 낮춘다. 이쇄성 (brittleness)이 감소함에 따라 인성(toughness)은 증가되며, 불투명성을 감소시키고 표면을 강화시키는 경향성은 레피돌라이트에 기인한다. 레피돌라이트는 혼합물에 있어 Li₂O의 함량이 0.1~0.4%에 상당하는 알루미늄 함량을 허용하는 코팅용 소결 유리뿐만 아니라 분체에 있어서도 장점을 활용할 수 있는 곳에 이용된다.

레피돌라이트의 저용융 용제 조합은 가끔 장식이나 네펠린 점장암을 대신할 수 있으며, 결과론적으로 표면의 밝기와 유동성을 증가시킨다. 또한 같은 Al₂O₃/SiO₂의 몰비를 유지하도록 레피돌라이트와 규석을 조합하여 첨가하면, 산화리튬의 용제 기능을 얻을 수 있고, 더불어 유약에 있어 산화물의 원자가 변화 없이 다양한 R₂O와 RO 조성을 만들 수 있다. 이러한 조합을 통해 유동성의 감소는 거의 일어나지 않으며, 광택은 증가된다.

리튬 탄산염(Lithium Carbonate) : 리튬탄산염의 기술적인 품위는 Li₂O₃로 최소 99% 또는 Li₂O로 40.4%이다. 입자 크기의 범위는 granular(-4 +60mesh), 결정(-20 +325mesh), fines(-325mesh)이다. 표준포장 기준은 50lb, 2kg 종이가방이다.

역사적으로 특수리튬화학제품에 대한 주요 공급원료는 고품위 스포듀민 광체를 리튬탄산염으로 전환한 것이다. 대부분의 리튬탄산염은 북미 및 남미지역에서 살라(salars: 소금광상)로부터 공급된다. 이들 살라는 리튬탄산염 생산의 보다 저렴한 자원으로 고려되어 왔다. 중국에서 소금광산은 오랫동안 개발을 위해 조사중이다. 광물 분야에서 리튬탄산염은 극히 일부 제조회사에서 공급된다.

광석의 정제

리튬 광석은 일반적으로 다른 광물을 수반하기

때문에 산화리튬의 함량이 낮다. 따라서 광석의 품위를 증가시키기 위해 정제과정을 거치는데, 기본적으로 4단계로 나눈다. 즉, 파쇄(필요시 수작업으로 선별), 비중분리, 건조제분 그리고 스포듀민 부유선광으로 정제과정에 대한 공정도를 그림 2에 나타냈다.

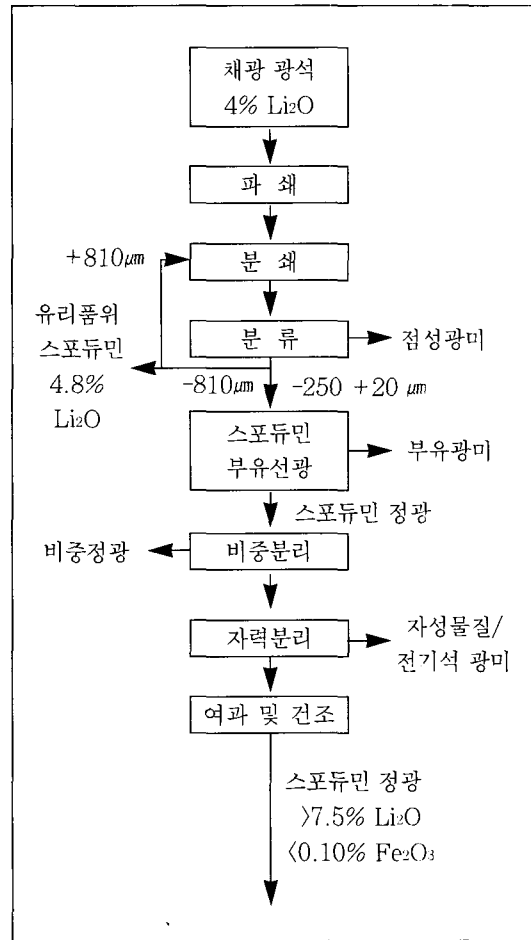


그림 2. 스포듀민 정광 및 유리품위 스포듀민의 생산과정 공정도.

모든 광석 파쇄는 환원공장에서 수행되며, 조밀한 회선 선별기를 갖춘 전용 파쇄기로 실시된다. 이 과정에서 어떤 특수한 광물을 생산하기 위해 제한된 수작업 선별 설비들이 이용되기도

한다. 파쇄된 광석은 부유선광 단계를 거쳐 일단 스포듀민 정광을 생산하고, 중액분리 단계로 보내져 비중에 따른 선별이 이루어진다. 분리되는 매질의 조절은 Kent 통제 시스템을 통한 온라인 핵 밀도 검출기를 경유한다. 현재 매질 혼합은 95% 분말 페로실리콘과 5% 자철석(자철석은 점성도 조절에 도움이 됨)으로 구성된다 (McCracken and Haigh, 1995b).

그린부쉬 스포듀민 광상의 광석품위는 4.01%로 50%의 스포듀민에 49%의 석영과 1% 기타 광물(알바이트, 미사장석, 전기석)로 구성되어 있다. 1차 정제로 얻어진 유리품위 스포듀민의 Li_2O 의 함량은 4.8%로 향상되었는데, 구성광물은 60%의 스포듀민과 40%의 석영과 여타 다른 광물들로 이루어져 있다. 최종 정제된 스포듀민 정광의 Li_2O 의 함량은 7.6%로 95%의 스포듀민과 5%의 석영+기타 미량광물로 구성되어 있었다.

유리품위 스포듀민

특성 : 유리품위 스포듀민은 다음과 같은 사양이 보장된다 - Li_2O 4.8%(최소); Fe_2O_3 0.2%(최대). 유리품위 스포듀민의 전형적인 화학분석 결과는 표 1과 같다.

유리품위 스포듀민은 크기가 $820\mu m$ 이하, $105\mu m$ 95%(최소) 범위를 유지해야하며, 유동성 물질이 없어야 한다. 이 물질은 습기 함량이 0.1%이며, 다른 건조과정 없이 유리 용해로에 직접 첨가될 수 있다. 유리품위 스포듀민의 물질 처리 특성은 유리산업에서 소모되는 다른 원료물질과 유사하다.

첨가에 따른 경제적 정의 : 유리품위 스포듀민은 전형적으로 5% Li_2O 를 함유하고 있는데, 이것은 유리배치에 2%의 광물을 첨가해야 0.1%

Li_2O 의 농도를 얻을 수 있음을 의미한다. 유리의 공급가격에는 유리원료 물질의 비용 + 에너지 비용에 첨가되는 유리품위 스포듀민으로 인한 비용증가가 초래됨으로, 증가하는 원료물질 비용을 보상하기 위해선 증가한 비용만큼 에너지 비용에서 절감되어야 한다. 많은 노력으로 인해 에너지비용 절감을 통해 증가된 원료비용 보상이 충분히 이루어질 뿐만 아니라 아래와 같은 추가적인 경제이익을 도모할 수 있다 (Kingsnorth, 1988).

- 증가된 생산성 (8-15%)
- 감소된 불량률 (0-3%)
- 기포가 거의 없거나 보다 좋은 열 충격 저항성으로 인한 유리품질의 향상
- 유리품위 스포듀민의 알칼리 함량(몰비를 기준으로 Na 100kg/t과 동일)
- 유리품위 스포듀민의 알루미늄 함량 (유리품위 스포듀민 톤당 알루미늄 170kg)

전형적인 개발 방향 : 유리제조에서 리티아의 첨가로 얻을 수 있었던 확실한 성공은 0.13% Li_2O 에서 10%의 생산성 증가를 가져온 것이다. 초기 개발방향은 몰비를 기준으로 Na 대신 리티아를 첨가하였으나(0.1% Li_2O 는 0.2% Na_2O 와 동일함), 보다 최근에는 무게기준 치환 또는 생산성을 최대화하기 위한 점성 조절체로서 스포듀민의 활용과 용융점을 감소시키기 위한 용제로서의 응용에 기초를 두고 개발이 진행된다.

주요 생산업체

리튬광물의 생산업체는 4대 주요업체가 있으며, 이들이 생산하는 유용한 리튬광물에서의 전형적인 Li_2O 의 농도를 표 2에, 생산능력과 판매량을 표 3에 나타냈다.

호주 서부에 위치한 '그왈리아(Gwalia

Consolidated)'는 세계 최대 스포듀민 생산업체로서 고품위 스포듀민 정광, 양질의 스포듀민 정광, 유리품위 스포듀민 그리고 세라믹품위 스포듀민을 생산 공급하고 있다(Tamlin, 2001). 생산능력은 150,000톤(LCE:리튬탄산염으로 평가 22,500톤)으로 리튬광물의 현재 총수요를 감당할 수 있으나, 2001년 판매량은 80,000톤으로 전체 수요물량의 50%를 공급하고 있다.

캐나다 마니토바에 있는 '탄탈리움 채광회사(Tantalum Mining Co.: 탕코, Tanco)'는 고품위 스포듀민 정광, 양질의 스포듀민 정광, 유리품위 스포듀민 그리고 몬테브라사이트(montebrazite: 리튬 인산염 물질)를 생산공급하고 있다. 생산능력은 총 21,000톤(LCE 3,150톤)이며, 연간 15,000톤을 판매한다.

짐바브웨의 '비키타 광물(Bikita Minerals)'은 최대 페달라이트(petalite) 생산회사로 고품위, 용기유리용 및 저 알칼리 페달라이트를 생산하고, 스포듀민도 소량 공급하고 있다. 연간 55,000톤(LCE 6,050톤)의 생산능력을 확보하

여, 최고 49,600톤까지 판매한 바(2000년) 있다. 현재의 수준으로 앞으로 20년간 생산이 가능한 충분한 매장량을 확보하고 있으며, 이 양은 스포듀민 매장량으로 환산하면 200년간의 가치이다.

포르투갈의 '페그마타이트 소시에다드 광물(Sociedad Minera de Pegmatite)'은 레피돌라이트(lepidolite) 생산업체로 주로 정제되지 않은 형태의 리튬광물을 판매하고 있으나, 광체의 정확한 Li₂O의 함량은 알려지지 않고 있다. 총 생산능력은 25,000톤(LCE 1,250톤)이며, 연간 20,000톤 판매하였다.

브라질과 나미비아에서도 약 6,000톤의 생산능력을 확보하고, 연간 6,000톤을 판매하고 있으며, 기타 중국, 북한, 러시아 등에서도 광산이 알려져 있으나 대부분 저 품위 광체로서 현재 고품위 상품을 생산하기에는 경제성이 없거나, 개발투자를 기다리고 있다(Tamlin, 2000).

이러한 생산업체로부터 이용할 수 있는 리튬 생산품의 전형적인 Li₂O의 농도는 표 1에 있다.

표 2. 유용한 리튬광물 품위에서 전형적인 Li₂O의 농도.

	스포츠듀민				페달라이트		
	정광	양질	세라믹품위	유리품위	표준	용기유리	저알칼리
그왈리아	7.6% 0.07%*	7.5% 0.15%	6.5% 0.07%	5.0% 0.08%	7.5%		
탕고	7.3% 0.05%	7.1% 0.07%		6.8% 0.07%			
비키타	7.3% 0.04%				4.3% 0.03%	1.8% 0.05%	4.5% 0.04%
인터메트민					4.1% 0.03%		
페그마타이트	정제하지 않은 레피돌라이트						

* Fe₂O₃ 농도

표 3. 모든 유형의 리튬광물에 대한 생산능력 및 판매량(2001년).

	생산능력 (톤)	생산(LCE) (톤)	판매 (톤)	광석에서 Li ₂ O의 함량
그왈리아, 호주	150,000 (58%)	22,500	80,000 (50%)	4.0%
탕코, 캐나다	21,000 (8%)	3,150	15,000 (9%)	2.6%
비키타, 짐바브웨이	55,000 (22%)	6,050	41,000 (25%)	1.4%
브라질 / 나미비아	6,000 (2%)	900	6,000 (4%)	n.a
페그마타이트, 포르투갈	25,000 (10%)	1,250	20,000 (12%)	n.a
총 합	257,000	33,850	162,000	

유리에서 산화리튬의 특성

Li₂O의 산화물 형태로 알려진 리티아는 과거 30년 동안 특수유리와 세라믹 산업에 이용되어 왔다. 특수유리에서 리튬의 초기응용은 리튬탄산염 형태로 첨가되었다가, 나중에 이 화합물이 스포듀민(spodumene)과 페탈라이트(petalite) 광물로 대체되어 왔다. 이 광물들은 리튬탄산염 광물에 비해 가격이 저렴하고 유리 용융체에서 용해되는 동안 어떤 가스를 방출하지 않아 유리에 기포 형성을 최소화한다. 스포듀민의 첨가를 통해 리튬은 유리제조에 많은 장점을 제공할 수 있다. 리티아는 모든 유리산업의 문제점에 대한 만병통치약은 아니지만, 원료물질 비용과 에너지비용 감소, 생산 효율성 증가로 유리제조의 생산비용을 감소시켜준다.

모든 금속원소 중 가장 가벼운 원소이며, 알칼리 원소 중 가장 이온반경이 작은 리튬이온은 비정상적으로 높은 정전기장을 가지고 있다. 이러한 특성은 강력한 용제 효과를 나타내며, 점성도를 낮추고, 유리형성 범위를 확장시킨다. 리튬은 용해로의 효율적인 용량(capacities)을 증가시키고, 용융물의 점도를 낮추어 용융온도와 정제에 필요한 시간을 감소시켜, 에너지 소비를 줄이고, 용해로 내화물의 수명을 연장시키며, 유리

생산성을 향상시켜 비용을 감소시킨다(Simson, 1983).

산화리튬은 용해로의 동일한 적재물과 판유리에 대한 용융 온도를 낮추고, 온도의 증가 없이 같은 량의 판유리에 대해 용해로 용량의 효율성을 증가시킨다(McCracken and Haigh 1995a). 또한 증가된 정제율을 통해 유리의 품질을 향상시키고, 유리 표면의 모양을 개선하며, 유리 배치(batch)의 비용을 감소시킨다. 낮은 용융온도로 인해 용해로에서 NO₂의 방출을 감소시키고, 용해로의 수명을 연장시킨다. 내화물의 청소시간과 헹수를 줄여 용융-압축(melt-to-pack) 비를 향상시킨다. 판유리 용해로의 적재물 증가에도 불구하고 NO₂ 방출이 증가되지 않아 방해요소(checks)와 결핵체(tears)가 거의 없는 생산 결과를 얻어 용융-압축 비가 향상된다.

저온에서 단순한 산화리튬 유리의 점성도는 나트륨 또는 칼슘유리에 비해서 높지만, 온도가 증가함에 따라 급격하게 낮아져 1000~1400℃에선 나트륨 및 칼슘유리보다 오히려 낮아져 가장 큰 유동성을 가진다. 이러한 보다 낮은 점성도는 리튬이온이 유리의 고유조직에서 결합력을 약화시키는 역할을 하기 때문이다(Tamlin, 2002).

산화리튬은 인산염 유리와 유사한 유리형성의 범위를 확대시킨다. 일반 유리, 유약과 에나멜에

서 산화리튬은 유리가 결정화되는 것을 막아주어 유리가 형성되는 범위를 확장한다. 다른 알칼리 이온과 결합된 산화리튬은 안정화시키는 이온(납, 알루미늄)이 없는 경우에도 유리형성 영역을 상당한 정도까지 확장하여, 소프트 유리, 저온 에나멜과 유약 제조에 매우 유용하다(Tamlin, 2000).

산화리튬이 다른 알칼리 원소와 일부 또는 전부 치환되면 유리의 열팽창이 낮아져 자기 에나멜, 유약 및 유리제조에 열팽창계수가 감소되고, 굴절률은 증가되며, 내화학성이 향상된다. 산화리튬은 압축유리를 형성하며, 이 유리는 계산에 의한 예상보다 높은 밀도를 가진다. 리튬광물이 용융된 유리는 동질의 결정 형태보다 높은 밀도를 가지며, 이는 유리와 유약의 표면 경도를 상당히 개선시킨다. 리튬이온의 강력한 전계강도(field strength)는 유리를 응축시켜, 단순한 리튬 규산염 유리를 불투명하고, 단단하게 만드는 현저한 경향성을 보인다(Simson, 1983).

다른 알칼리원소와 비교할 때 산화리튬은 표면장력(surface tension)을 증가시킨다. 표면장력의 변화는 산화리튬의 농도뿐만 아니라 용융물의 조성 및 용융온도에 좌우된다.

리튬광물의 응용

유리산업에서 리튬광물은 저 열팽창 유리 세라믹, 저 열팽창 완전 유리질 세라믹, 자기타일, 위생기구, 소결유리, 유약, 흑백 TV 관 및 칼라 TV 조성, 일반유리포장(bulk glass packaging), 고품질 식탁용 유리, 내열 주방기기, 향수병, 제약 유리, 유리섬유 제조에 이용된다.

리튬광물의 용도에서 성장분야 중의 하나가 통유리 포장과 고품질 식탁용 유리 그리고 향수병이다. 이것은 특히 최대 용량에 근접해서 작업을

하는 용해로를 필요로 하는 유럽에서 리튬유리의 수요가 증가했다. 리튬이 용해로 용량을 증가시키기 위해 효과적으로 이용되어왔으며, 1994년을 통해 그 수요가 증가했다는 것은 놀랄 일이 아니다. 더불어 리튬은 용융 온도를 감소시키고, 유리의 품질을 향상시키는데 이용된다. 최근 유럽에선 용해로의 에너지를 재분배하기 위한 첨가제로 리튬 이용의 가능성을 설정했다. 그러므로 고비용 전기 에너지의 이용은 기름이나 가스의 선택으로 감소될 수 있다.

여러 실행 단계에서 점진적으로 증가하는 보수적인 환경 규제는 굴뚝을 통한 방출과 허용 원료물질, 특히 불소와 납을 제한한다. 이것들은 유리와 유약 조성에 영향을 주고 있다. 조명, 유리섬유, 납 결정 및 유약 제조업자들은 환경비 친화적이지만 효율적인 원소들인 이들 성분을 제거하거나 감소시키는 유리조성을 개발해 오고 있으며, 리튬은 변경된 유리조성의 일부를 형성한다.

유리 세라믹(Glass ceramics): 저열팽창 세라믹과 유리세라믹에서 리튬의 첨가와 베타 스포듀민의 증가는 극한 열 충격 저항성을 가진 유리제품 생산의 기본이다. 이런 물리적 성질을 개발한 생산품은 오븐용 유리세라믹, 고품질 식탁용 유리세라믹과 세라믹 오븐 뚜껑 들이다. 리튬이 기본 조성인 이 시장분야는 GNP가 증가함에 따라 계속 성장하고 있다(Haigh and McCracken, 1997). 유리배치에 스포듀민의 첨가는 용융속도를 증가시키고, 점도를 감소시킨다. 식탁용 유리, 향수병 등 용기유리 제조에는 불량률 감소에 의한 생산단가의 감소와 유리품질의 향상을 위해 스포듀민이 계속 사용된다. 유리섬유 응용에서 스포듀민은 유리 내구성을 향상시키고, 생산성을 증가시키며, 환경 친화적이다.

유리질 세라믹(Vitrified ceramics): 완전 및 반 유리질 세라믹 제조에서 낮은 착화온도, 빠른

냉각속도와 빠른 가마 회전을 위해 리튬이 계속 사용된다. 이 분야와 더불어 리튬은 비유약성 세라믹 벽과 바닥 타일 제조에도 이용된다. 리튬은 고화 과정의 유리질 상에 활성도를 증가시켜 착화시간 및 착화온도를 감소시키고, 생산성을 향상시킨다(Haigh and McCracken, 1997).

리튬광물은 가장 활동적인 용제이며, 전통적인 장식질 용제보다 훨씬 낮은 비정질 온도를 얻는다. 현재 기술과 생산성 증가에 대한 압력과 함께 착화계획은 보다 높은 최고온도와 보다 짧은 숙성 기간과 함께 짧아진다. 이러한 경향과 더불어 전통적인 장식질 용제의 효율성은 감소될 가능성이 있다.

용기 유리(Container glass): 용기유리 제조에 리티아 첨가의 최초 보고는 1968/69에 미국 대처(Thatcher)회사에서 스포듀민 정광의 이용이었다. 리티아가 0.1% 수준에서 주전(forehearth) 온도가 20~25℃만큼 낮추어졌고, 생산성은 17%로 증가될 수 있었다. 두 번째 기록은 1981/82년에 미국 유리용기회사에서 보다 고가인 리튬 탄산염을 이용하는 것이었다. 이러한 시도는 0.12~0.14%의 리티아 수준에서, 17~33℃에서 물받이(bridgewall) 온도 감소가 이루어졌고, 12%까지 생산성이 증가했으며, 압축(pack)이 1~2% 증가했다. 1986년 이후 오버랜드(독일), 스모곤(호주), 베트로팩(스위스), 지그나고(이탈리아) 등에서 0.1~0.4%의 리티아를 첨가하여 최고 50℃까지 용융온도를 감소시켰으며, 8~15%의 생산성을 증가시켰다(Kingsnorth, 1988). 최근에 용기유리제조를 위해 고 알칼리 품위의 페달라이트를 첨가하는데, 페달라이트, 미사장석 및 알바이트를 혼합하여 총 알칼리 함량이 7.1%가 되도록 만든다. 이 상품을 용기유리 배치에 첨가함으로써 용융온도의 감소, 용해로 효율 증가, 점성도 감소를 유도하여 생산성을 확대하고 운영비용을 감소시

킨다.

소결유리(Frits)와 유약(glazes): 리튬은 유약의 열팽창계수 감소와 더불어 점성도 및 용융온도를 감소시킨다. 이것은 또한 최종 유약의 열적 및 화학적 안정도를 향상시킨다(McCracken and Haigh, 1996). 소결유리와 유약 분야에서 리튬광물의 사용은 비용절감의 척도로 확대되고 있다. 전통적으로 리튬탄산염이 최종 유약의 열팽창계수를 감소시키는 것과 더불어 점성도와 용융온도를 낮추기 위해 사용되어 왔지만, 리튬의 단위당 비용 절감을 위해 리튬광물로 리튬탄산염을 대신하고 있다.

흑백 및 칼라 TV 유리관: TV 브라운관에서 리튬광물은 용융온도를 낮추고, 유리형성의 특성을 향상시키며, 유리의 최종표면을 좋게 만든다. 인도와 중국의 경제 성장은 흑백 TV유리 조성의 기본 원소인 리튬광물에 대한 수요를 증가시켜왔다. 칼라 TV 유리에서 리튬은 유리조성의 기본원소는 아니지만 보다 긴 작업 범위와 함께 유리의 특성을 향상시키기 위해 또는 용해로 용량의 효율성을 증가시키기 위해 가끔 첨가된다.

가격 동향

리튬광물이 상대적으로 저렴한 상품임에 따라 운송 및 저장 비용이 공급가격의 상당 부분을 형성하여, 일반적인 평가를 어렵게 한다. 그럼에도 불구하고 리튬광물 산업은 과거 10년 동안 안정한 가격구조를 유지해오고 있으며, 아직은 생산능력보다 훨씬 적어 당분간 가격변동은 심하지 않을 것으로 보인다. 리튬광물의 가격을 리튬탄산염과 비교하여 표 4에 표시하였다. 리튬광물의 수요량은 1988년 80,000톤이던 것이 1994년 128,000톤, 2001년 162,000톤으로 10년 사이에 2배정도 증가했으며, LCE(리튬탄산염



으로 평가)로 환산하여 계산하면 약 3배정도 증가했다. 리튬광물 정광에 대한 새로운 응용분야는 앞으로 몇 년 내에 상당하게 수요를 증가시킬

것이다. 리튬의 수요는 새로운 기술 응용이 완료되면 급격하게 증가할 수 있다.

표 4. 리튬광물과 리튬탄산염의 가격(2001년).

물 질	% Li ₂ O	가 격	Li ₂ O 1kg당 가격
리튬탄산염	40.4	US\$ 2068-2600/톤	US\$ 4.88 - 5.03
스포듀민 정광	6.9-7.5	US\$ 365-395/톤	US\$ 4.84 - 5.27
유리폼위 스포듀민	4.8-5.0	US\$ 215-230/톤	US\$ 4.00 - 4.17
용기 유리용 페달라이트	1.8	US\$ 120-135/톤	US\$ 6.67 - 7.50
페달라이트	4.3	US\$ 180-270/톤	US\$ 4.18-6.28

* 포장종류와 입자 크기에 따라 가격 차이가 남.

참고 문헌

Haigh M. and McCracken D. J. (1997) Increasing demand for lithium minerals, *Glass*, Dec. 463-464

Kingsnorth D. J. (1988) Lithium minerals in glass-New direction, *Industrial Minerals*, Jan. 49-52.

McCracken D. J. and Haigh M. (1995a) Lithium finds its place in the batch, *Glass*, Dec. 482.

McCracken D. J. and Haigh M. (1995b) Lithium Minerals for glassmaking, *Glass*, Dec. 491.

McCracken D. J. and Haigh M. (1996) Growing markets found for lithium minerals, *Glass*, Dec. 523.

McCracken D. J. and Sheth A. (1999) A very efficient flux, *Glass*, Nov. 353-354.

Sheets J. and Rios S.. (1999) Market change encourages lithium carbonate

demand in glass, *Glass*, Nov., 356.

Simson H.E. (1983) Lithium development and expansion, in *Raw material in the glass industry: Part one-major Ingredient*, Pincus, A.G. and Davies D. H. Edi., Ashlee Publishing Co. Inc. 100-112.

Tamlin M. (2000) Glass industry performance affects lithium minerals market, *Glass International*, Jul/Aug., 10-11.

Tamlin M. (2001) Lithium minerals market is in stable mode, *Glass International*, Jul/Aug., 28-29.

Tamlin M. (2002) Progress on the market for lithium minerals, *Glass International*, Jul/Aug., 28-29.

Teisen K.H. and Wright R.D. (1997) Raw material for glass melting, *Society of Glass Technology Sheffield, England*, 34-35.