Korean Chem. Eng. Res., 57(6), 812-825 (2019)
https://doi.org/10.9713/kcer.2019.57.6.812
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

강산성 양이온 교환수지를 통한 백운석으로부터 $CaCO_3$ 및 $MgO/Mg(OH)_2$ 합성에 관한 연구

황대주† · 유영환

(재)한국석회석신소연구소 연구개발부
27003 충북 단양군 매포읍 우덕길 18-1
(2019년 7월 1일 접수, 2019년 9월 18일 수정본 접수, 2019년 9월 19일 채택)

A Study on Synthesis of $CaCO_3$ & $MgO/Mg(OH)_2$ from Dolomite Using the Strong Acidic Cation Exchange Resin

Dae Ju Hwang† and Young Hwan Yu

Korea Institute of Limestone and Advanced Materials, 18-1, Udeok-gil, Maepo-eup, Danyang-gun, Chungcheongbuk-do, 27003, Korea
(Received 1 July 2019; Received in revised form 18 September 2019; accepted 19 September 2019)

요 약

국내에서 채광되는 백운석(dolomite, $CaMg(CO_3)_2$)을 회분식 형태의 마이크로웨이브 소성로(950 ºC/60 min)에 의해 소성하여 경소백운석(CaO·MgO)을 제조하였다. 국내에서 산출된 두 개의 백운석 시료를 대상으로 경소백운석(CaO·MgO) 제조 후 수화 특성을 규명한 결과 반응성이 다름을 규명하였다. 경소백운석(CaO·MgO)의 수화 특성의 반응성을 이용하여 강산성 양이온 교환수지와 반응 시켜서 MgO를 분리하는 조건을 실시하였다. 분리 실험 조건은 경소백운석(CaO·MgO)과 R-SO_3H (1:12 mass %)로 칼슘이온 흡착(Ca-(R-$SO_3)_2$)하여 MgO를 분리하였다. 분리 후 MgO의 함량은 94 mass % 이상으로 분리되었다. 분리된 MgO를 950 ºC, 60 min 동안 열처리 후 MgO의 순도는 96 mass %로 나타났다. 그리고 칼슘 이온이 흡착된 강산성 양이온 교환수지(Ca-(R-$SO_3)_2$)와 NaOH, CO_2 gas 반응에 의해서 98 mass %의 $CaCO_3$를 합성하였다.

Abstract – Two dolomite samples mined from the different mines were calcined using a batch-type microwave kiln (950 ºC/60 min) to produce CaO·MgO. The hydration of the CaO·MgO samples shows different reactivity. MgO was separated by reacting with a strong acid cation exchange resin using the reactivity of the hydration properties of light dolomite (CaO·MgO). Calcium (Ca-(R-$SO_3)_2$) was separated from the prepared CaO·MgO by the cation exchange resin (CaO·MgO : R-SO_3H = 1:12 mass %). High purity MgO (higher than 94 mass %) with unburned $CaCO_3$ (1~2 mass %) was obtained by the separation process. The separated MgO was heated at 950℃ for 60 minutes to afford high purity MgO with MgO content higher than 96%. And High-grade $CaCO_3$ was prepared from the reaction with calcium adsorbed resin (Ca-(R-$SO_3)_2$) and NaOH, CO_2 gas.

Key words: Dolomite, Strong acidic cation exchange resin, Hydration, Calcium carbonate, Magnesium hydroxide

1. 서 론

탄산염광물(Carbonate mineral)은 방해석(calcite), 석회석(limestone), 백운석(dolomite)으로 분류된다. 탄산염광물 중 백운석은 이론적 화학 조성은 CaO 30.4 mass %, MgO 21.7 mass %, CO_2 47.9 mass %이다. 소성용으로 쓰이는 원석은 1~3 mass %의 불순물로, SiO_2, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3 등을 함유한다[1-4]. 백운석 원석의 함유 5대 주성분(Al_2O_3, MgO, SiO_2, CaO, Fe_2O_3)을 제외한 것을 loss of ignition (LOI)으로 일반적으로 < 1 mass %이며, 소성 할 수 있는 원석이다. LOI 또는 impurity로 표시 할 수 있으며, 그 성분들은 F, Na_2O, P_2O_5, SO_3, Cl, K_2O, MnO, TiO_2, V_2O_5, Cr_2O_3, NiO, CuO, ZnO, SeO_2, Rb_2O, SrO, ZrO_2, Nb_2O_5, BaO, PbO, U_3O_8, Y_2O_3 등이다. 이들의 성분에 의해서 소성에 미치는 영향은 그 함유량이 매우 적기 때문에 < 1 mass % 이하이면 소성하여 경소백운석(CaO·MgO)로 제조 할 수 있다. 그러나 소성로의 기능 및 경소백운석(CaO·MgO)의 품질에 장애가 나타나게 되는 원석의 불순물의 한계는 SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3가 4~5 mass % 이내, Na_2O + K_2O가 0.1~0.2 mass %

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hdj1057@kilam.re.kr
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.

이내이다[1-4].

탄산염광물을 소성하기 위한 lime shaft kilns의 종류는 normal shaft kiln, double inclined kiln, multi-chamber kiln, annular shaft kiln, rotary kiln, mixed-feed shaft kiln 등 이다. 각각의 lime shaft kiln에서 원석 크기의 범위는 200~10 mm의 원석을 소성하며, 소성된 원석의 크기는 탄산염광물의 열분해 후 CO_2의 방출로 인한 소성도에 따라서 1~5%의 수축률을 갖는다. 각각의 lime shaft kiln은 고체연료, 액체연료, 기체연료를 사용하여 열원으로 사용한다. 일반적으로 고체연료는 코크스, 무연탄이며, 액체 연료는 벙커시유, 기체 연료는 LNG, LPG 등을 이용한다. Lime shaft kiln는 원석의 투입 조건(solid fuel + stone)/예열/소성대/냉각대의 4단계의 조작 단계로 이루어지며, 각각의 단계의 최적화 조건에 따라서 경소백운석(CaO·MgO)를 제조한다[5].

탄산염광물을 소성하여 경소백운석(CaO·MgO)를 제조하기 위한 lime shaft kiln은 화석연료의 사용으로 인한 환경오염 유발과, 장치의 운용 비용의 증가와, 소성로에 장입되는 광물 입자의 크기에 대한 소성의 어려움 등의 문제점이 많아, 최근에는 소성 열원으로 화석연료가 아닌 마이크로파를 이용한 소성 연구가 활발하게 이루어지고 있다[9-19]. 마이크로파 소성로는 마이크로파를 조사하여 발열체의 자기 발열에 의해 피소성체를 소성하는 방식으로 소성 열원으로 화석연료의 연소 과정을 필요로 하지 않아 친환경적이면서 경제적이라는 점에서 최근 그 활용이 주목되고 있다. 그러나 마이크로웨이브 소성로의 문제점인 국부 가열과 열폭주(thermal-runaway)의 현상을 해결해야 한다[6-15].

$CaCO_3$를 합성하는 방법으로는 carbonation process (CaO-H_2O-CO_2 system), Soda process ($CaCl_2$-Na_2CO_3 or $Ca(OH)_2$-Na_2 CO_3 system)으로 $CaCO_3$를 합성한다. 일반적으로 탄산염 광물을 이용하여 $CaCO_3$를 합성하는 공정은 carbonation process로 반응 메커니즘이 수용액 상태에서 CaO의 해리와 CO_2 기체의 용해도에 따라서 $CaCO_3$를 합성하며, 기타 다른 부산물에 의한 환경 오염이 없어서 이용한다. Carbonation process는 침전 형성시 용액에서의 여러 반응 조건 즉, 용액의 조성, pH, 온도, 첨가제 종류 등의 영향에 의해서 석출되는 형상과 입자 크기를 제어 한다[16,17].

강산성 양이온 이온 교환수지의 분자 구조는 망상(그물)구조로 물리적으로 강하며, 화학적으로 안정하여 유기용매에 불용성이다. 그리고 반응속도 및 재생효율이 중간이며, 내산화성이 양호하다. 강산성 양이온교환수지는 경수연화, 순수제조 등 일반수처리와 라이신정제, 당액정제, 약액정제, Amino산 분리정제 등 특수정제 및 각종 화학반응의 촉매, 유기용매의 탈수 등에서 가장 널리 사용된다. 강산성 양이온 이온 교환수지는 경수 연화 및 순수 제조 등의 일반 수처리용으로 Ca^{2+}, Mg^{2+}이온 등을 제거하여 물의 경수연화 및 순수 제조용에 적합한 이온 교환수지이다[18].

백운석을 구성하는 주요성분인 Ca^{2+} 이온과 Mg^{2+} 이온을 분리하여, 기능성 소재로서 고도 이용한다면 자원의 유용이용으로서 의의가 있다. 그러나 Ca와 Mg가 동일한 알카리 토금속에 속하고, 화학적 성질이 유사하기 때문에 양자를 효율적으로 분리하는 것은 어렵다. 백운석으로부터 Ca와 Mg을 분리하는 연구는 비교적 오래전부터 행하여져왔으며, Mochida 등은 소성 백운석의 회석화와 중탄산화에 의한 방법과 류산(유황)용액처리에 의한 방법[19], Kasai는 황산, 염산 또는 염화칼슘을 이용한 석고와 수산화마그네슘을 제조하는 방법[20], Nishikawa는 소성 백운석을 Sucrose 수용액에 처리하여 CaO와 MgO로 분리하는 방법을 보고하고 있다[21]. 그리고, 강산성 양이온 교환수지를 이용하여 저품위 석회석으로부터 $CaCO_3$ 합성 연구에 대한 Hwang 등은 저품위 석회석을 마이크로웨이브 소성로를 이용하여 CaO를 제조 한 후 CaO의 수화 반응이 빠르게 진행되는 CaO의 물리화학적 특성을 이용하여 강산상 양이온 교환수지(R-SO_3H)의 교환기와 Ca^{2+} 이온과 OH^- 중 Ca^{2+}를 흡착하는 메카니즘을 이용하여 저품위 석회석을 활용하여 탄산칼슘($CaCO_3$)을 합성하는 보고가 있다[22,25].

본 연구에서는 백운석을 회분식 마이크로웨이브 소성로에 의해서 경소백운석(CaO·MgO)을 제조하여 수화 반응의 반응성을 실시하였다. 제조된 경소백운석(CaO·MgO)과 강산성 양이온 교환수지의 칼슘 이온 흡착 반응을 통하여 경소백운석(CaO·MgO) 화합물의 분리 반응을 시도하였다. MgO와 강산성 양이온 교환수지를 습식 체질한 후 얻어진 MgO를 대상으로 순도를 분석하였다. 그리고 강산성 양이온 교환수지에 흡착된 칼슘 이온은 carbonation process을 통하여 탄산칼슘을 합성하였다. 본 연구는 마이크로웨이브 소성로를 이용함으로써 고반응성 경소백운석을 제조 할 수 있어, 경소백운석의 수화 반응에 별도의 공정이 필요 없다. 그리고 공정은 첫 번째 소성 단계, 두 번째 수화 반응에 의한 강산성 양이온 교환 수지의 칼슘 이온 흡착 단계, 세 번째 흡착 후 MgO, $Mg(OH)_2$ 제조 단계, 네 번째 흡착 후 강산성 양이온 교환수지에 의한 $CaCO_3$ 합성이다. 이 공정을 통하여 백운석으로부터 Ca 화합물 및 Mg 화합물로 제조 할 수 있는 장점이 있다.

2. 실 험

2-1. 재료 및 특성

본 연구의 원료인 백운석은 대성, 삼보광산의 원석을 이용하였다. 소성된 경소백운석(CaO·MgO)과 합성된 $CaCO_3$ 그리고 MgO, Mg $(OH)_2$ 등은 X-Ray 회절분석기(X-Ray Diffraction System (model : D/MAX2500V/PC, Rigaku, Japan), Max power : 18 kW, Voltage : 60 kV, Current : 300 mA, Cu/K-alpha)를 이용하여 결정 형태 및 정량분석을 실시하였다. 그리고 X-ray 형광분석기(X-Ray Fluorescence (model: ZSX Primus II, Rigaku, Japan))을 이용하여 소성된 경소백운석과 합성된 $CaCO_3$ 그리고 MgO, $Mg(OH)_2$의 무기성분(CaO, SiO_2, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3 등)을 분석하였다.

또한 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, model : S-4300, HITACHI, Japan)을 이용하여 합성된 $CaCO_3$ 그리고 MgO/$Mg(OH)_2$의 표면을 분석하였다.

2-2. 회분식 마이크로웨이브 소성로에 의한 백운석의 소성 및 수화

회분식 마이크로웨이브 소성로(Ulimeng Co., ltd, korea, UL-1000)을 이용하여 백운석을 소성하였다. 소성은 950 ºC, 60 min 동안 유지하여 소성하였다(heating rate 19 ºC/min, 원석 크기 25 mm, 시료량 500 g)[1-3].

소성된 경소백운석(CaO·MgO)의 수화 조건는 hydration condition (ASTM C 110)의 규격에 준하여 실시하였다. ASTM C 110 시험규격은 다음과 같다. (1) CaO·MgO : H_2O(120 : 400 g, 40 ºC(경소백운석(CaO·MgO) 입자 크기는 3 mm이하), (2) Vessel (Dewar)에 교반기 및 온도계(0~100 ºC 범위, 읽기 정밀도 0.1 ºC)를 setting, (3) Vessel에 증류수를 준비, (4) 교반(400 ± 50 rpm)하면서 시료를 넣

고 온도를 15초 간격으로 측정한다[25].

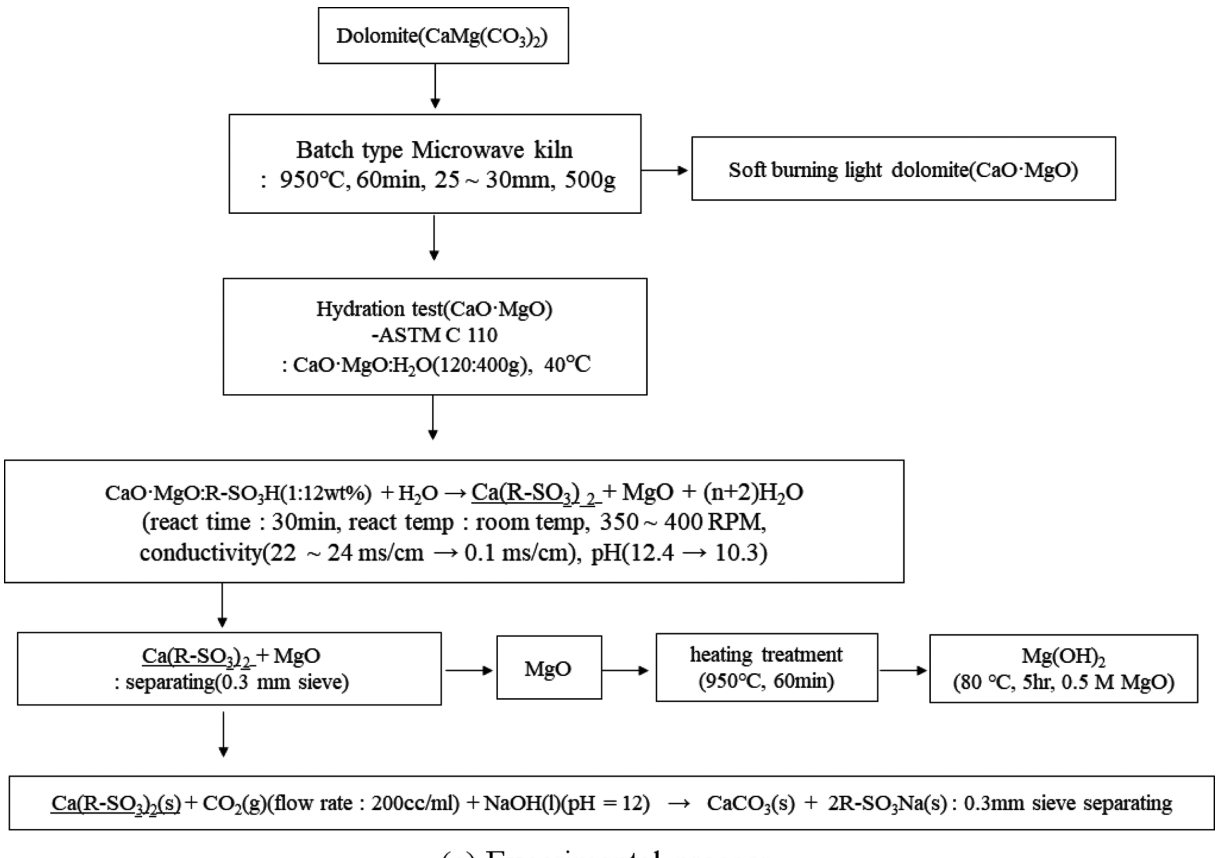
2-3. 강산성 양이온 이온 교환수지에 의한 백운석의 Ca^{2+} 흡착 후 $CaCO_3$ 합성, $MgO/Mg(OH)_2$ 제조

본 연구에 사용된 강산성 양이온 교환수지는 Trilite SCR-B를 이용하였으며, 물성은 Table 1과 같다. 백운석로부터 칼슘 이온을 분리하기 위하여, Fig. 1의 실험 공정과 같이, 경소백운석과 강산성 양이온 교환수지의 질량비(1:12 mass %)로, 전기전도도가 초기에 24 mS/cm에서 0.1 mS/cm로 변화 될 때까지 반응 시켰으며, pH는 12.4에서 10까지 변화하였고, 반응 시간은 30 min이였다. 경소백운석(CaO·MgO)은 28 mesh (577 μm)로 분쇄하여 사용하였다.

그리고, 칼슘이온이 흡착 된 강산성 양이온 교환수지와 MgO를 0.3 mm 체로 분리하였으며, 교환수지로부터 분리된 MgO는 회분식 마이크로웨이브 소성로로 950 ºC, 60분 동안 열처리하여 수분 및 불순물 등을 제거하였다. 열처리된 MgO를 80 ºC, 5 hr 동안 반응시켜 $Mg(OH)_2$를 제조하였다.

Table 1. Characteristics and kinds of strongly acidic cation exchange resin (SCR series)

Type	Gel type			
Grade	Trilite-SCR04	Trilite-SCR-B	Trilite-SCR10	Trilite-SCR12
Matrix	Polystyrene + DVB(divinylbenzene)			
Functional group	$-SO_3$-(sulfonate)			
Ionic form	Na^+			
Specific gravity	1.16	1.29	1.32	1.37
Shipping weight (g/l)	780	82	845	855
Moisture retention	57-67	43-50	35-45	32-42
Total capacity (eq/l)	1.2↑	2.0↑	2.0↑	2.1↑
Effective size (mm)	0.4↑	0.4↑	0.4↑	0.4↑
Uniformity coefficient	1.6↓	1.6↓	1.6↓	1.6↓
Particle size (mm)	0.3-1.2 (on 1,180 μm < 5%, through 300 μm < 1%)			
Operating Temp (°C)	120↓	120↓	120↓	120↓
Maximum swelling ($Na^+ \rightarrow H^+$) (%)	8.0	8.0	7.5	6.0
Operaing pH range	0-14	0-14	0-14	0-14
DVB (%)	4	8	10	12



(a) Experimental process

Fig. 1. Scheme of (a) Experimental process.

칼슘이온이 흡착된 교환수지($Ca(R\text{-}SO_3)_2(s)$)를 반응기에 넣고, NaOH (1 M)을 이용하여 pH를 12로 맞춘 후, CO_2 기체를 200 ml/min 속도로 주입하여 $CaCO_3$를 합성하였다. 교환수지와 $CaCO_3$를 0.3 mm 체를 이용하여 습식 체질 방법으로 0.3 mm 체에 교환수지를 넣고 좌우로 흔들어 주면서 spray로 증류수를 분사하면서 $CaCO_3$를 분리하여 건조하였으며, 반응 된 교환수지는 $R\text{-}SO_3^-Na^+$형임으로 H형으로 치환하기 위하여 HCl를 이용하여 $R\text{-}SO_3^-H^+$으로 치환하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 회분식 마이크로웨이브 소성로에 의한 백운석의 소성 및 수화

백운석의 결정 상태를 알아보기 위하여 XRD 분석을 실시하였다 (Fig. 2). Fig. 2의 XRD 분석 결과에 따르면, (a), (b)는 $CaCO_3$·$MgCO_3$의 복탄산염으로 분석 되었으며, (c)는 calcite - $CaCO_3$ (XRD ICDD card : PDF#01-086-0174)으로 (a), (b)와 구분이 된다. 백운석(dolomite)의 이론적 화학 조성은 CaO 30.4 mass %, MgO 21.7 mass %, CO_2 47.9 mass %이다. Table 2의 XRF 성분 분석 결과, (a)는 CaO 29.914 mass %, MgO 21.512 mass %, (b)는 CaO 29.831 mass %, MgO 21.412 mass %로 높은 순도로 분석 되었다.

회분식 마이크로웨이브 소성로을 이용하여 백운석을 25~35 mm, 500 g을 소성하였다. 소성은 950 ºC, 60 min 동안 유지하여 소성하였다(heating rate 19 ºC/min). Fig. 3의 XRD 분석 결과에 따르면, (a)는 CaO 54 mass %, MgO 46 mass %, (b)는 CaO 57.3 mass %, MgO 42.7 mass %로 회분식 마이크로웨이브 소성로에 의한 탈탄산화 반응이 잘 이루어졌다. 백운석의 $MgCO_3$는 800 ºC 부근에서 열분해 되고, $CaCO_3$는 950 ºC 부근에서 열분해 된다. Fig. 4의 SEM images 결과에 따르면, (a)는 소결성 입자인 경소백운석(CaO·MgO)로 균일한 크기로 분석 되었으며, (b)는 불규칙한 소결성 입자인 경소백운석(CaO·MgO)로 분석 되었다. Table 3의 XRF 분석 결과에 따르면, (a) CaO 49.1 mass %, MgO 49.5 mass %, (b)는 CaO 54.6 mass %, MgO 43.8 mass %로 Fig. 3의 CaO, MgO 함량의 차이는 XRD와 XRF의 기기분석에서 오는 것으로 XRD는 main peak의 결정성으로 분석을 하며 미량의 성분은 검출하지 못하는 반면, XRF는 무기물의 산화물 형태로 분석하지만, 유기물은 검출하지 못하기 때문에 기기 분석에서 오는 것이다[1-4].

Hydration condition (slaking 반응)은 ASTM C 110의 규격에 준하여 실시하였으며, 경소백운석(CaO·MgO)과 H_2O의 반응열에서 구하는 경소백운석(CaO·MgO)의 수화 반응성 시험이다. 회분식 마이크로웨이브 소성로에서 소성 된 경소백운석(CaO·MgO)를 이용하였다.

$$CaO{\cdot}MgO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2{\cdot}Mg(OH)_2 \quad (1)$$

식 (1)은 slaking 반응으로 소성된 경소백운석(CaO·MgO)을 Dewar 플라스크를 이용한 ASTM C 110에 준하여 시험하였다. 30초 후의

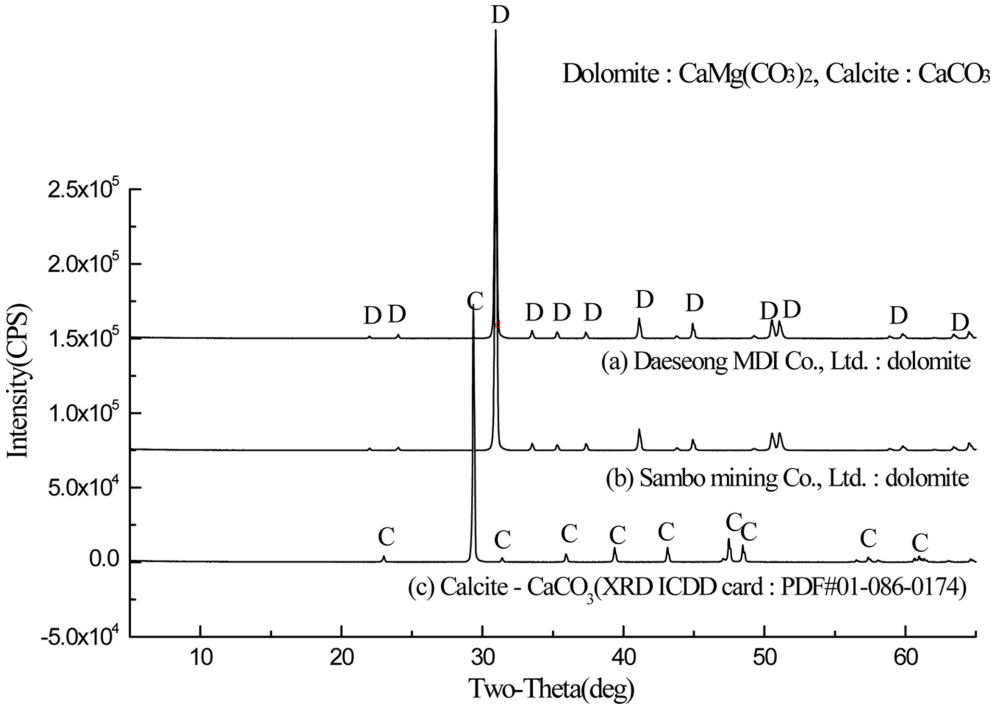


Fig. 2. XRD patterns of dolomite – (a) Daeseong MDI Co., Ltd, (b) Sambo mining Co., Ltd, (c) Calcite – $CaCO_3$(XRD ICDD card : PDF#01-086-0174).

Table 2. XRF analysis of dolomite - (a) DS, (b) SB

Sample	Component (mass %)						
	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_2	MgO	SiO_2	Theoretical chemical composition CO_2	Impurity
(a) DS	0.325	29.914	0.118	21.521	0.214	47.9	0.008
(b) SB	0.345	29.831	0.167	21.412	0.334	47.9	0.011

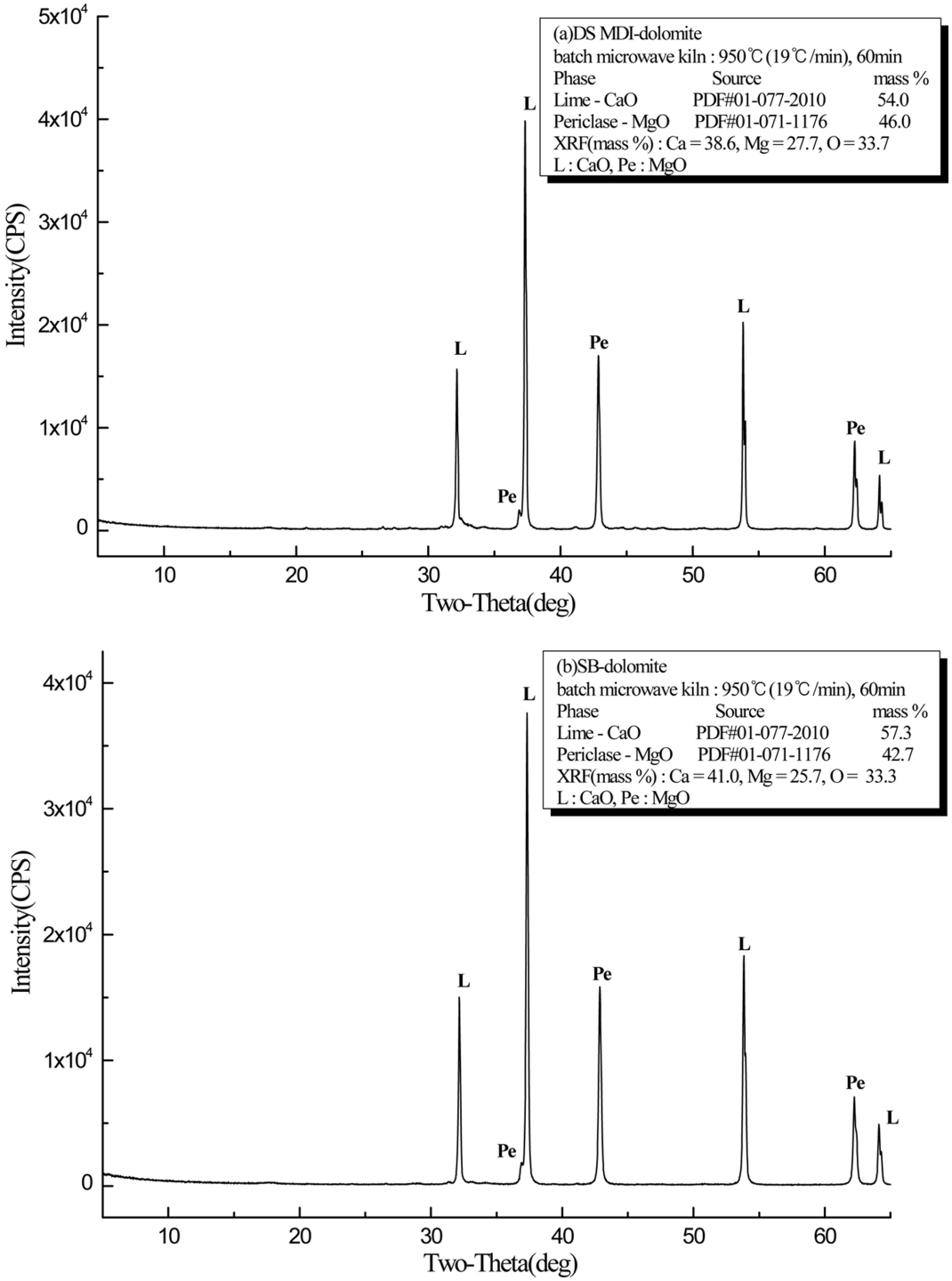


Fig. 3. XRD patterns of the calcined dolomite samples at microwave kiln (950 ºC, 60 min).

온도 상승은 시료 중 소성된 부분의 반응성에 대한 척도가 되며, 소성물 전체에 대한 총 수화 시간은 산물 전체의 반응성을 나타낸다. 온도 상승의 최대값은 소성물 중 경소백운석(CaO·MgO)량에 따라 다르다. 이와 같은 여러 가지 수화값은 어떤 공정의 수화 계통에서 예기되는 경소백운석(CaO·MgO)의 반응상태를 지시해 준다. ASTM C 110에서는 경소백운석(CaO·MgO)의 반응성을 고, 중, 저으로 표시하며, 반응의 완결 시간이 10min 이내이면 고, 10~20 min이면 중 그리고 20 min 이상이면 저으로 평가한다. AWWA (American Water Work Association)의 기준에 따르면, 상승 온도가 40 ºC에 도달 되는 온도를 기준으로 수화 속도를 표시하며, 수화 온도가 3 min 내에 최대 온도에 도달하면, 반응성이 가장 큰 경소백운석(CaO·MgO)로, 3~6 min 이면 반응성은 중간, 6 min 이상이면 반응성이 가장 낮은 것으로 평가한다. 경소백운석(CaO·MgO)은 CaO와 다르게 수화 온도를 40 ºC로 초기 수화를 빨리 반응시키기 위한 온도이며, 이는 CaO에 비해 MgO의 수화 거동 반응이 늦기 때문에 초기 수화 온도를 40 ºC로 고정하여 실시한다. 또한 물과 경소백운석의 비율도 다르다.

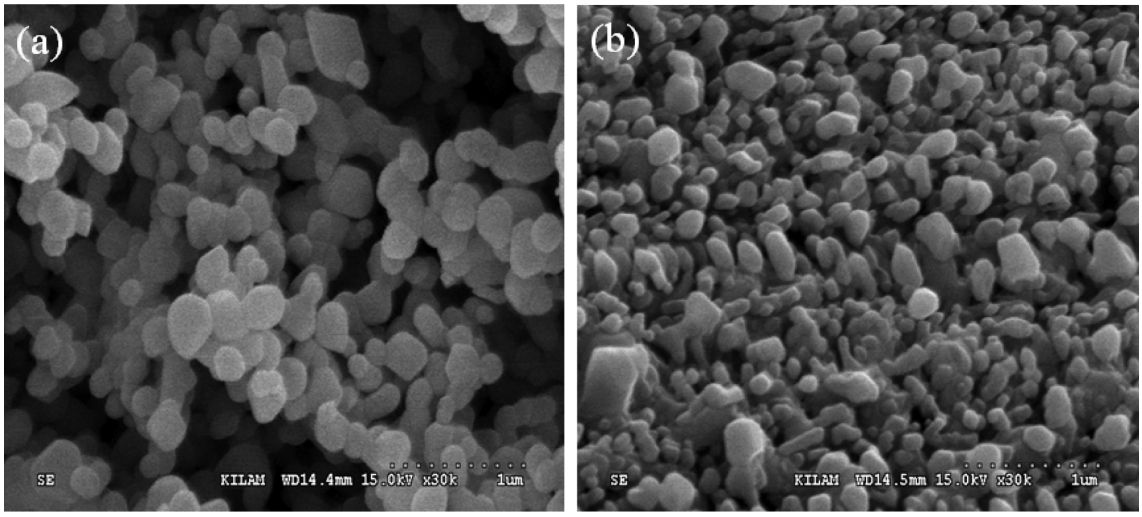


Fig. 4. SEM images of the calcined dolomite samples at microwave kiln (950 °C, 60 min).

Table 3. XRF analysis of calcination condition (950 °C, 60 min (19 °C/min)) by batch microwave kiln for dolomite - (a) DS, (b) SB

Sample	Component (mass %)					
	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	SiO_2	Impurity
(a) DS	0.821	49.1	0.516	49.5	0.02	0.043
(b) SB	0.36	54.6	0.342	43.8	0.82	0.078

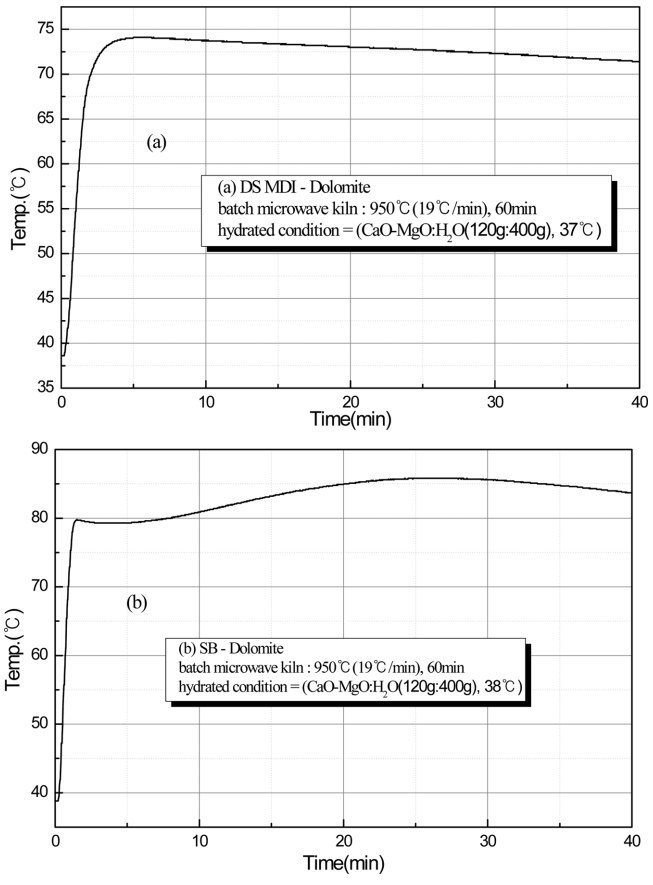


Fig. 5. Temperature profiles of the slaking reaction samples - hydration conditions (ASTM C 110).

다른 조건은 동일하다. 그리고 경소백운석(CaO·MgO)을 수화 반응 조건(ASTM C 110)에 따라 실시하여 수화 반응열을 시간에 따라 온도 상승을 Fig. 5과 Table 4에 나타내었다. Fig. 5와 Table 4의 Δt의 결과를 보면, (a)는 중 반응성, (b)는 저 반응성으로 나타냈다. 이는 CaO가 먼저 수화되고, MgO가 CaO의 수화열에 의해서 나중에 수화하여 이러한 반응성의 차이를 보여준다[25].

Fig. 6은 백운석 시료 500 g을 각각 SiC 도가니에 넣고 마이크로웨이브 소성로에서 950 °C, 60 min 동안 소성하여 제조된 경소백운석(CaO·MgO)을 수화 반응 조건(ASTM C 110)에 따라 수화 시킨 후 건조하여 수화 경소백운석의 XRD 분석이다. Fig. 6의 XRD 결과에 따르면, (a)는 $Ca(OH)_2$ 55.9 mass %, $CaCO_3$ 1.2 mass %, $Mg(OH)_2$ 38.6 mass %, MgO 6.9 mass %, (b)은 $Ca(OH)_2$ 53.6 mass %, $CaCO_3$ 1.5 mass %, $Mg(OH)_2$ 43.7 mass %, MgO 1.2 mass %로 hydration condition의 slaking reaction 반응 중에서 물속에 존재하는 HCO_3^{2-} ion과 반응 되어 $CaCO_3$가 미량 합성 되었다. 그리고 Fig. 5과 Table 4의 수화 반응성과 일치하는 것으로 (a)의 MgO가 (b)에 비해 수화 반응이 늦어서 $Mg(OH)_2$로 전환이 되지 않았다. 제조된 경소백운석(CaO·MgO)을 수화 반응 조건(ASTM C 110)에 따라 수화 반응 시킨 후 건조하여 수화 경소백운석의 XRF 성분 분석 결과를 Table 5에 나타내었다. Table 5의 XRF 결과에 따르면, (a)는 MgO 36.5 mass %, CaO 61.5 mass %, (b)은 MgO 36.6 mass %, CaO 60.4 mass %로 분석 되었다. Fig. 7은 백운석을 950 °C, 60 min 동안 소성하여 경소백운석(CaO·MgO)을 제조 한 후, 수화 반응 조건(ASTM C 110)에 따라 수화 반응을 시킨 후 여과 필터링하여 건조된 수화 경소백운석을 325 mesh 크기로 분쇄하여 표면을 관찰한 SEM images이다. Fig. 7의 SEM images의 결과를 보면, 일반적으로 불규칙한 형태의 무정형으로 나타냈다.

Table 4. The temperature of the slaking reaction minus the temperature of hydration conditions (ASTM C 110) by calcination condition (950 °C, 60 min) for dolomite - (a) DS, (b) SB

	$\Delta t_{0.5}$ (°C)①	$\Delta t_{1.0}$ (°C)②	$\Delta t_{3.0}$ (°C)③	$\Delta t_{6.0}$ (°C)④	$\Delta t_{10.0}$ (°C)⑤	Max temp (°C)/time (min)
(a) DS	5.4	19.1	36	37.1	36.8	74.1/5.00
(b) SB	3.1	34.9	41.3	41.5	42.1	85.8/24.25

① $\Delta t_{0.5}$ (°C) = (temperature in 0.5 minutes) - 37(a), 38(b)
② $\Delta t_{1.0}$ (°C) = (temperature in 1.0 minutes) - 37(a), 38(b)
③ $\Delta t_{3.0}$ (°C) = (temperature in 3.0 minutes) - 37(a), 38(b)
④ $\Delta t_{6.0}$ (°C) = (temperature in 3.0 minutes) - 37(a), 38(b)
⑤ $\Delta t_{10.0}$ (°C) = (temperature in 10.0 minutes) - 37(a), 38(b)

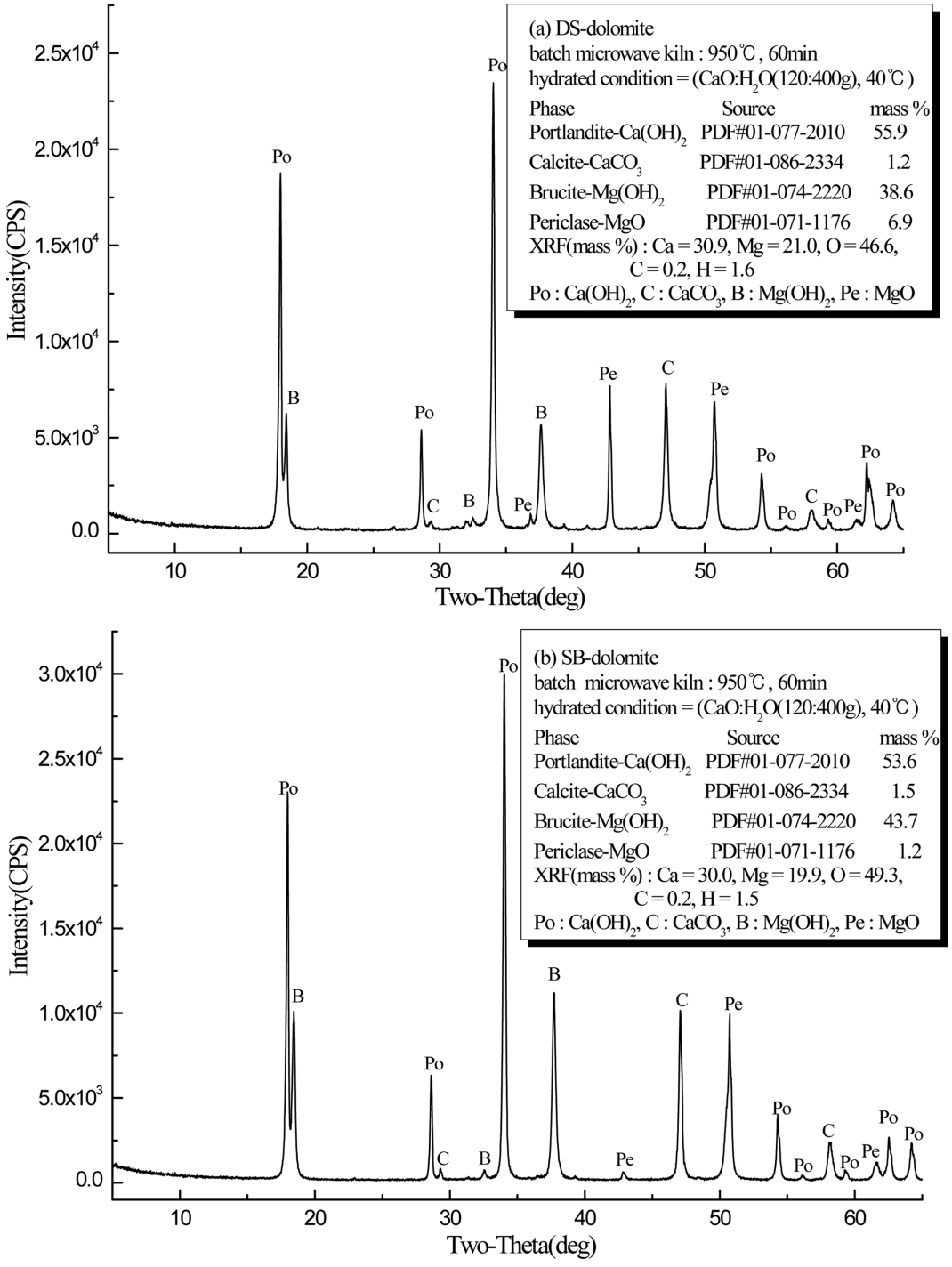


Fig. 6. XRD patterns of $Ca(OH)_2 \cdot Mg(OH)_2$ - hydration condition (ASTM C 110) by calcination condition (950 °C, 60 min) for dolomite - (a) DS, (b) SB.

Table 5. XRF analysis of $Ca(OH)_2 \cdot Mg(OH)_2$ - hydration condition(ASTM C 110) by calcination condition (950 °C, 60 min) for dolomite - (a) DS, (b) SB

	Component (mass %)					
Sample	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Impurity
(b) SB	36.6	0.595	1.77	60.4	0.376	0.259

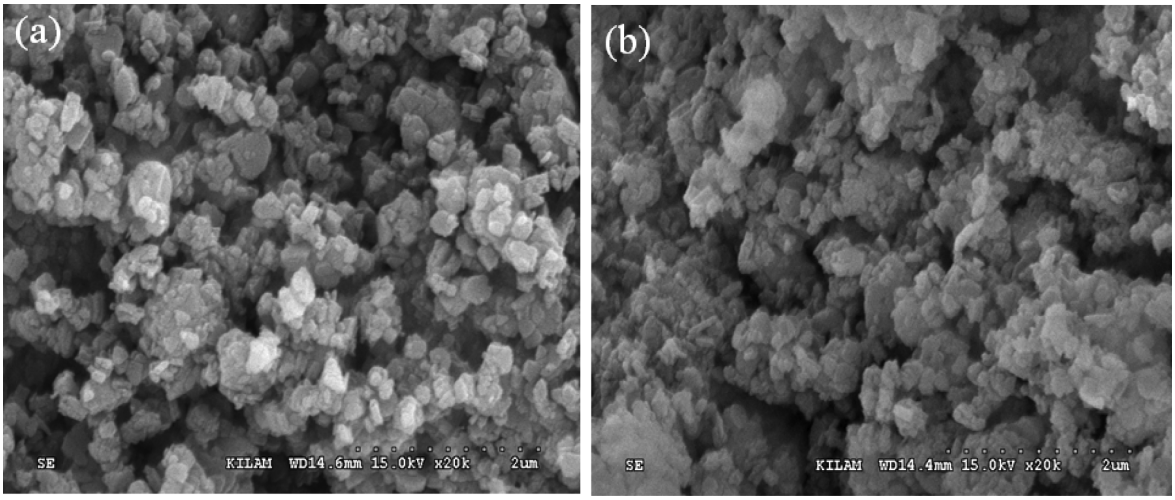


Fig. 7. SEM images of $Ca(OH)_2 \cdot Mg(OH)_2$ - hydration condition (ASTM C 110) by calcination condition (950 °C, 60 min) for dolomite - (a) DS, (b) SB.

3-2. 강산성 양이온 이온 교환수지에 의한 백운석의 Ca^{2+} 흡착 후 $CaCO_3$ 합성, MgO/$Mg(OH)_2$ 제조

백운석을 소성하여 경소백운석(CaO·MgO)을 제조하여, 수화 반응(hydration reaction)에 기초하여 CaO와 H_2O의 반응에 의한 $Ca(OH)_2$ 합성에 기초한다[22,25].

아래 식은 백운석로부터 칼슘 이온 흡착 반응식이다. 백운석은 복탄산염으로 Mg^{2+}를 포함하는 비금속광물로 Ca 이온를 분리하여 Mg 소재로 이용할 수 있는 소재이다. 백운석을 소성하여 경소백운석(CaO·MgO)을 제조 후 강산성 양이온 이온 교환 수지와의 이온 치환 반응으로 Ca^{2+}를 분리한다. 백운석로부터 Ca^{2+} 흡착 후 Ca^{2+} 회수는 식 (2)~(5)와 같다[25].

$$CaO \cdot MgO + nH_2O + 2R\text{-}SO_3H \rightarrow Ca(R\text{-}SO_3)_2 + MgO + (n+2)H_2O \quad (2)$$

$$CaO{:}R\text{-}SO_3H + H_2O \rightarrow Ca(R\text{-}SO_3)_2 + impurity + (n+2)H_2O \quad (3)$$

$$Ca(R\text{-}SO_3)_2(s) + CO_2(g) + NaOH(l) \rightarrow CaCO_3(s) + 2R\text{-}SO_3Na(s) \quad (4)$$

$$2R\text{-}SO_3Na(s) + HCl(l) \rightarrow NaCl(l) + 2R\text{-}SO_3H(s) \quad (5)$$

식 (6), (7)은 분리된 MgO, $Mg(OH)_2$를 제조 하는 식이다.

$$MgO + heating \rightarrow MgO \quad (6)$$

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \quad (7)$$

본 연구에 사용된 강산성 양이온 교환수지는 Trilite SCR-B를 이용하였으며, 물성은 Table 1과 같다. Fig. 1와 같이, 강산성 양이온 교환수지에 칼슘 이온 흡착 후 MgO를 분리하기 위하여, 소성된 경소백운석(CaO·MgO)과 강산성 양이온 교환수지의 질량비(1:12 mass %)로, 전기전도도가 초기에 24 mS/cm에서 0.1 mS/cm로 변화 될 때까지 반응 시켰으며, pH는 12.4에서 10까지 변화하였고, 반응 시간은 30 min이였다.

강산성 양이온 교환수지에 칼슘 이온 흡착된 교환수지(Ca(R-$SO_3)_2$(s))를 반응기에 넣고, NaOH (1 M)을 이용하여 pH를 12로 맞춘 후, CO_2 기체를 200cc/min 주입 속도로 투입하여 $CaCO_3$를 합성 하였다(식 (2)~(4)). 교환수지와 $CaCO_3$를 0.3 mm 체를 이용하여 분리하여 건조하였으며, 반응 완료된 교환수지는 $R\text{-}SO_3^-Na^+$ 형임으로 H형으로 치환하기 위하여 HCl를 이용하여 $R\text{-}SO_3^-H^+$로 치환하였다.

칼슘 이온이 흡착된 교환수지를 0.3 mm 체로 분리한 후 분리된 MgO는 batch microwave kiln로 950 °C, 60 min 동안 열처리하여 기타 불순물 등을 제거하였다. 열처리된 MgO를 80 °C, 5 hr 동안 반응시켜 $Mg(OH)_2$를 제조하였다(식 (6), (7)).

Fig. 8은 두 개의 시료인 경소백운석(CaO·MgO)과 강산성 양이온 교환수지를 반응 시킨 후 칼슘 이온이 흡착된 강산성 양이온 교환수지에 NaOH (1 M)을 이용하여 pH를 12로 맞춘 후, CO_2 기체를 200 ml/min 속도로 주입하여 투입하여 $CaCO_3$를 합성한 후 결정상을 분석한 XRD 분석이다. Fig. 8의 XRD 분석 결과에 따르면, (a), (b) 모두에서 calcite의 $CaCO_3$로 분석 되었다. 실험 2.3의 칼슘 이온이 흡착된 교환수지에 NaOH 및 CO_2 기체를 주입 조건 등에 따라 실시하여 합성된 $CaCO_3$로, Fig. 9에 SEM images를 나타내었다. Fig. 9의 SEM images 분석 결과를 보면, (a), (b) 모두에서 calcite의 polymorphs cubic-shaped $CaCO_3$로 분석 되었다. Table 6은 실험 방법 2.3에 따라 실시하여 합성된 $CaCO_3$의 XRF 성분 분석 결과이다. Table 6의 XRF 분석 결과에 따르면, (a)는 CaO(=$CaCO_3$) 98.8 mass %, (b)는 CaO(=$CaCO_3$) 98.4 mass %로 분석 되었다. 백운석으로 소성하여 경소백운석(CaO·MgO)을 제강/제철용의 내화물 보호용으로 활용되는 것으로 Ca^{2+}/Mg^{2+}를 분리하여 $CaCO_3$로 합성 시에 제지, 플라스틱, 고무 충진재로 활용 될 수 있다. 그러나 경소백운석(CaO·MgO)과 강산성 양이온 이온 교환수지와의 칼슘이온 분리 후 칼슘이온이 흡착된 Ca(R-$SO_3)_2$과 NaOH를 투입하여 pH로 12로 맞춘 후 CO_2 가스를 투입하여 $CaCO_3$를 합성 시에 흡착된 Ca(R-$SO_3)_2$과 NaOH의

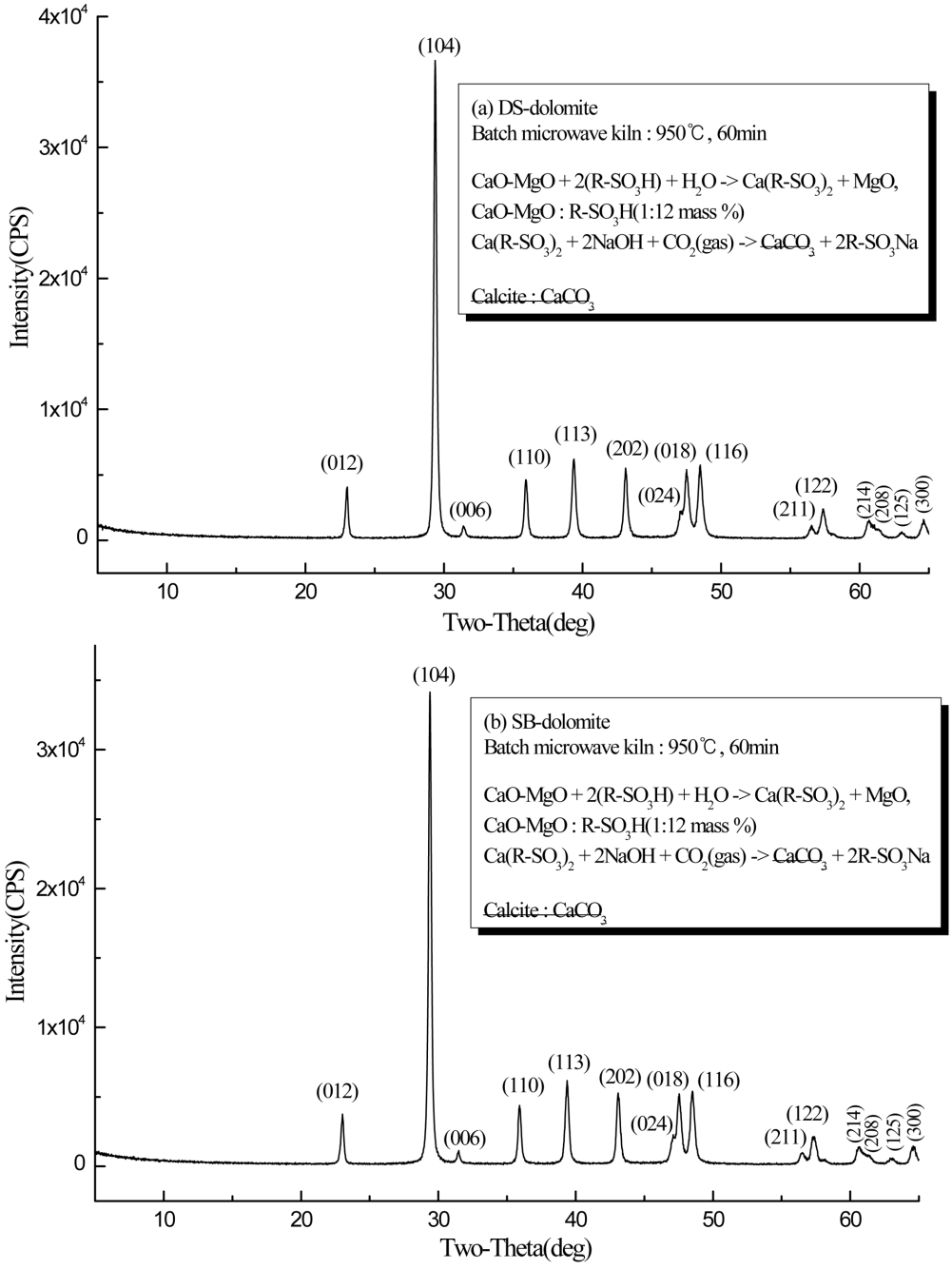


Fig. 8. XRD patterns of recovery-1 ($CaCO_3$) after absorbable resin ($Ca(R\text{-}SO_3)_2$(s)) - CaO·MgO : R-SO_3H (1:12 mass %) - (a) DS, (b) SB.

Table 6. XRF analysis of recovery-1 ($CaCO_3$) after absorbable resin ($Ca(R\text{-}SO_3)_2$(s)) - CaO·MgO : R-SO_3H (1:12 mass %) - (a) DS, (b) SB

Component (mass %)	(a) DS	(b) SB
MgO	0.573	0.563
Al_2O_3	0.0482	0.125
SiO_2	0.0372	0.0743
CaO(=$CaCO_3$)	98.8	98.4
Fe_2O_3	0.0564	0.309
Impurity	0.4852	0.5287

반응에서 칼슘이온의 해리 속도와 CO_2 gas의 용해 속도와의 차이에서 형상와 입자 크기를 제어하기 어려운 단점을 갖고 있다[22,25].

Fig. 10은 실험 방법 2.3으로 경소백운석과 강산성 양이온 교환수지의 칼슘 이온 흡착 후 습식 0.3 mm 체를 이용하여 교환수지를 분리된 후 MgO를 여과필터링 하여 건조 시킨 후 XRD 분석 결과이다. Fig. 10의 XRD 분석 결과에 따르면, (a)는 MgO 90.5 mass %, $Mg(OH)_2$ 6.9 mass %, $CaCO_3$ 2.6 mass %, (b)는 MgO 81.2 mass %, $Mg(OH)_2$ 16.1 mass %, $CaCO_3$ 2.7 mass %로 분석 되었다. 경소백운석(CaO·MgO)과 강산성 양이온 이온 교환수지의 1:12 mass %로 칼슘이온 분리 후 칼슘이온이 흡착된 $Ca(R\text{-}SO_3)_2$을 0.3 mm 체로 교환수지와 MgO를 분리 후의 XRD 분석 결과이며, 경소백운석(CaO·MgO)과 교환수지의 분리 반응 후 MgO의 일부가 $Mg(OH)_2$로 수화 되었으며, 그리고 분리 과정에서 칼슘이온이 교환수지에 흡착되지 못하고 물속의 미량의 CO_3^{2-}과 반응되어 $CaCO_3$가 합성 되었

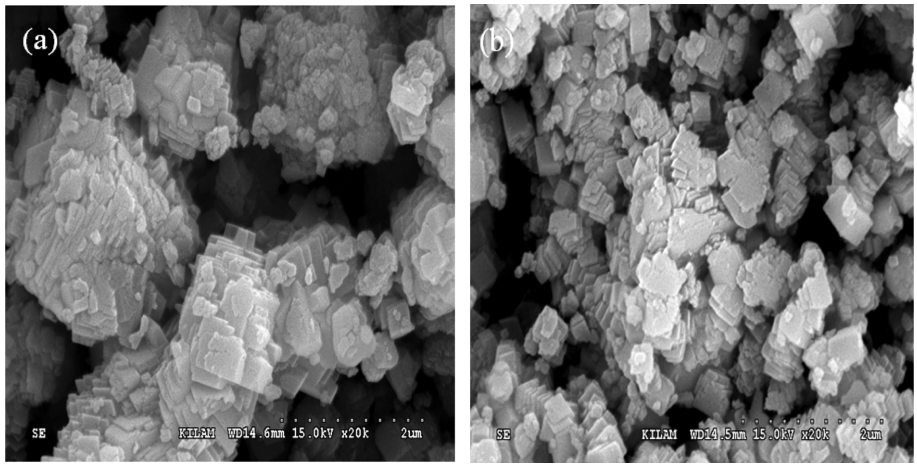


Fig. 9. SEM images of recovery-1 ($CaCO_3$) after absorbable resin ($Ca(R\text{-}SO_3)_2$(s)) - CaO·MgO : R-SO_3H (1:12 mass %) - (a) DS, (b) SB.

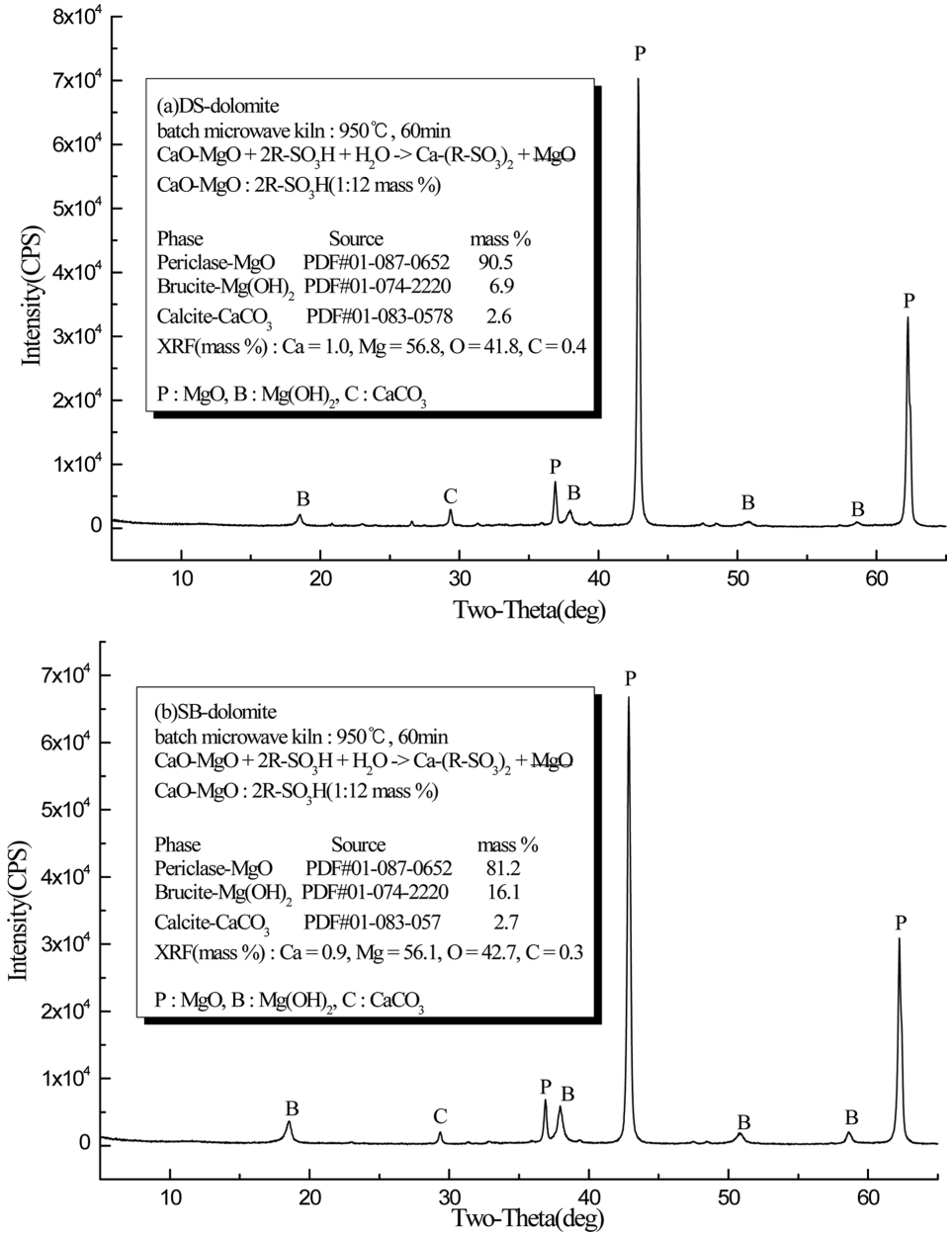


Fig. 10. XRD patterns of separated MgO after absorbable resin ($Ca(R\text{-}SO_3)_2$(s)) - CaO·MgO : R-SO_3H (1:12 mass %) - (a) DS, (b) SB.

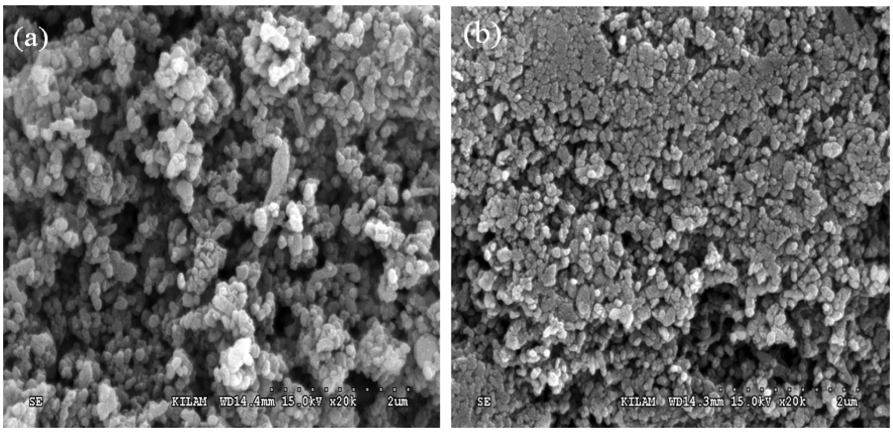


Fig. 11. SEM images of separated MgO after absorbable resin ($Ca(R\text{-}SO_3)_2$(s)) - CaO·MgO : $R\text{-}SO_3H$ (1:12 mass %) - (a) DS, (b) SB.

다. 이와 같이 강산성 양이온 이온 교환수지에 의한 경소백운석(CaO·MgO)의 Ca^{2+}/Mg^{2+} 분리는 분리 과정에서 미량의 $CaCO_3$가 합성되어 분리된 MgO에 계속하여 함유되어 이를 분리해야 하는 단점을 갖고 있다[25]. Fig. 11의 SEM images 분석 결과에 따르면, (a), (b)에서 균일한 입자 크기의 MgO로 분석 되었으며 형상은 무정형으로 분석 되었다. 실험 방법 2.3의 경소백운석(CaO·MgO)의 칼슘 이온 흡착된 강산성 양이온 교환수지를 0.3 mm 체로 교환수

Table 7. XRF analysis of separated MgO after absorbable resin ($Ca(R\text{-}SO_3)_2$(s)) - CaO·MgO : $R\text{-}SO_3H$ (1:12 mass %) - (a) DS, (b) SB

Component (mass %)	(a) DS	(b) SB
MgO	94.6	94.5
Al_2O_3	0.854	0.467
SiO_2	0.965	0.929
CaO(=$CaCO_3$)	2.68	2.56
Fe_2O_3	0.605	1.02
Impurity	0.296	0.524

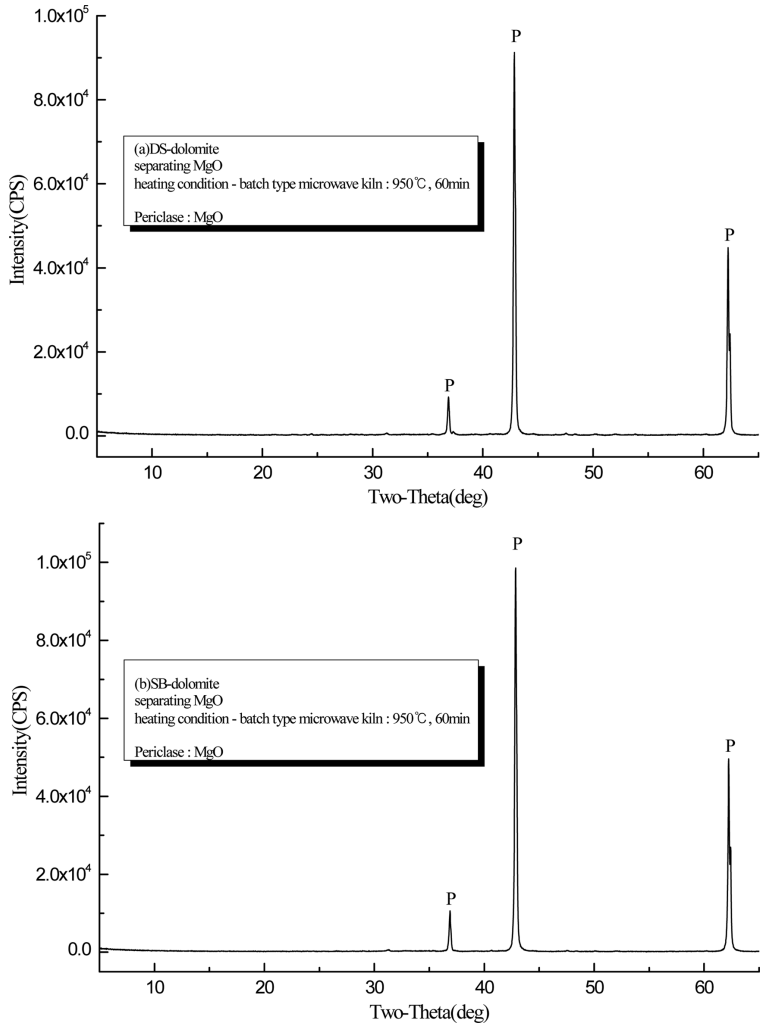


Fig. 12. XRD patterns of MgO - separated MgO (heating : batch type microwave kiln (950 °C, 60 min)), (a) DS, (b) SB.

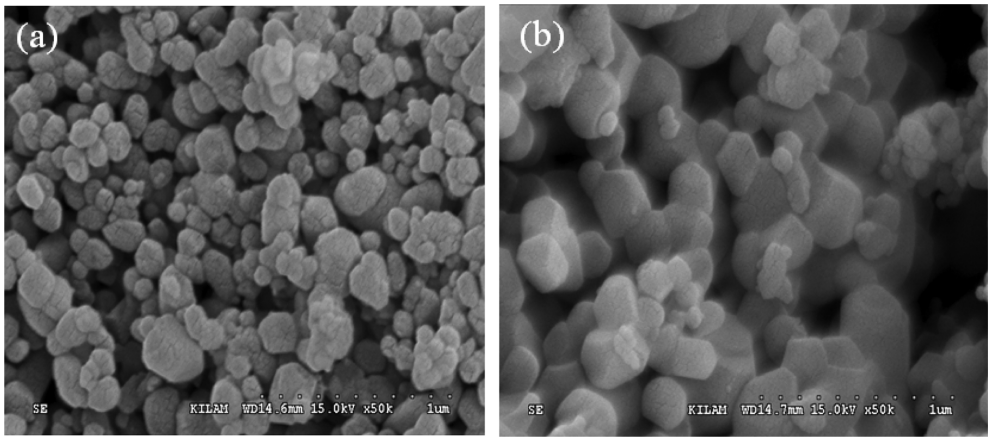


Fig. 13. SEM images of MgO - separated MgO (heating : batch type microwave kiln (950 °C, 60 min)), (a) DS, (b) SB.

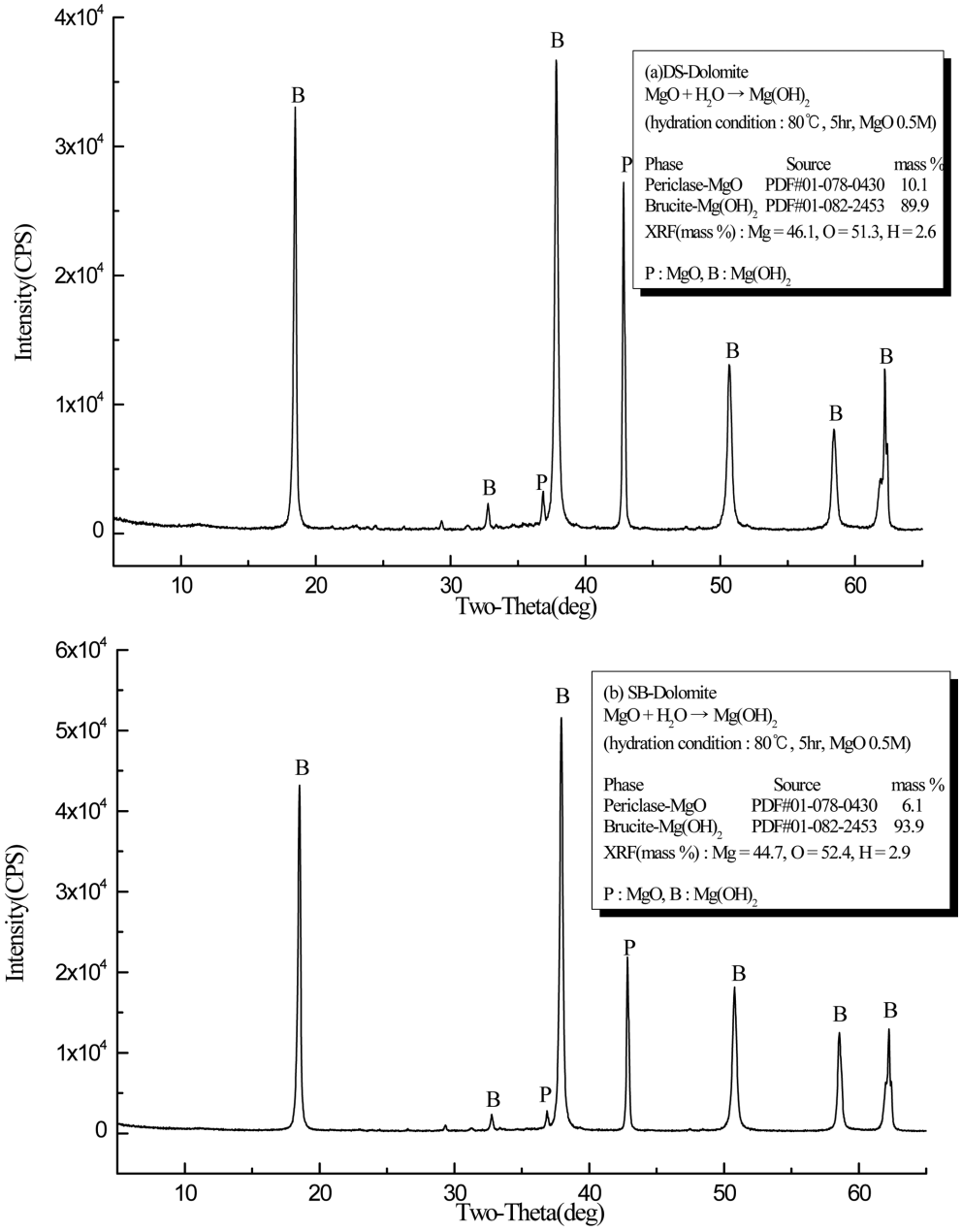


Fig. 14. XRD patterns of $Mg(OH)_2$ - hydration condition (80 °C, 5 hr, MgO : 0.5 M (heating after separated MgO) - (a) DS, (b) SB.

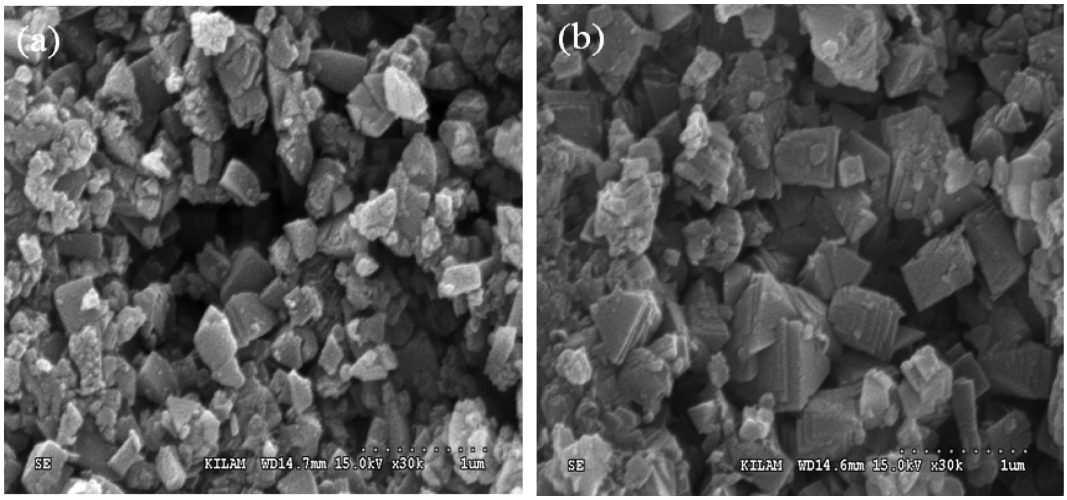


Fig. 15. SEM images of $Mg(OH)_2$ - hydration condition (80 °C, 5 hr, MgO : 0.5 M (heating after separated MgO) - (a) DS, (b) SB.

지와 MgO를 분리하여 XRF 성분 분석 결과를 실시하여 Table 7에 나타내었다. Table 7의 XRF 분석 결과에 따르면, (a)는 MgO 94.6 mass %, CaO(=$CaCO_3$) 2.68 mass %, (b)는 MgO 94.5 mass %, CaO (=$CaCO_3$) 2.56 mass %로 Fig. 10과 동일한 경향(주요 성분)을 보여주고 있다. MgO의 함량의 차이는 XRD, XRF의 기기 분석의 차이에서는 오는 것으로 XRF의 미량 성분인 Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3 성분의 함량에서 오는 것이다[25].

실험 방법 2.3의 경소백운석과 강산성 양이온 교환수지 반응 후 0.3 mm 체로 교환수지와 경소백운석(CaO·MgO)을 분리한 후 마이크로웨이브 소성로을 통하여 MgO 및 기타 수화 반응물을 제거하여 XRD 분석 결과를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12의 XRD 분석 결과에 따르면, (a), (b) 모두에서 $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$의 peak는 사라지고 MgO peak로만 분석 되었다. Fig. 13은 실험 방법 2.3의 경소백운석과 강산성 양이온 교환수지에 의해 분리 된 MgO를 마이크로웨이브 소성로를 통하여 열처리 후 분석한 SEM images이다. Fig. 13의 SEM images 분석 결과에 따르면, (a), (b)에서 구형에 가까운 MgO로 분석 되었다. Table 8의 XRF 성분 분석 결과에 따르면, (a)는 96.32 mass %, (b)는 94.2 mass %로 분석 되었다.

Fig. 14는 실험 방법 2.3의 경소백운석(CaO·MgO)과 강산성 양이온 교환수지를 통하여 분리된 MgO를 마이크로웨이브 소성로를 통하여 MgO의 수화 및 기타 수화 반응물을 제거된 MgO를 이용하여 MgO의 수화 조건인 80 °C, 5 hr 동안 수화 반응을 시킨 후 제조된 $Mg(OH)_2$의 XRD 분석 결과이다. Fig. 14의 XRD 분석 결과에 따르면, (a)는 MgO 10.1 mass %, $Mg(OH)_2$ 89.9 mass %, (b)는 MgO 6.9 mass %, $Mg(OH)_2$ 93.9 mass %로 (b)의 MgO가 (a)에 비

Table 8. XRF analysis of MgO - separated MgO (heating : batch type microwave kiln (950 °C, 60 min)), (a) DS, (b) SB

Component (mass %)	(a) DS	(b) SB
MgO	96.32	94.2
Al_2O_3	0.0635	0.635
SiO_2	0.24	0.987
CaO	2.42	2.65
Fe_2O_3	0.687	0.982
Impurity	0.2695	0.546

해 수화 반응이 빠르게 분석 되었다. Fig. 15는 실험 방법 2.3에 의해서 분리된 MgO를 수화 반응 조건인 80 °C, 5 hr 동안 수화 시켜 제조된 $Mg(OH)_2$의 SEM images이다. Fig. 15의 SEM images 분석 결과에 따르면, (a), (b)에서 불균일한 판형 형태로 분석 되었다. $Mg(OH)_2$의 수화 반응조건에 따라 균일한 판상 육각형을 제조 할 수 있으나 분리된 MgO의 수화 조건에서는 불균일한 판형 형태로 분석 되었다.

4. 결 론

백운석을 원석 크기 25~35 mm, 500 g를 소성하기 위하여 회분식 마이크로웨이브 소성로를 이용하여 950 °C, 60 min 동안 소성하여 경소백운석(CaO·MgO)를 제조하였다. XRF 분석결과, DS는 CaO 49.1 mass %, MgO 49.5 mass %, SB는 CaO 54.6 mass %, MgO 43.8 mass %이다.

소성한 백운석의 수화 특성 분석결과, DS는 중반응성, SB는 저반응성으로 나타났다.

분리 실험 조건은 경소백운석(CaO·MgO) : R-SO_3H (1:12 mass %)으로 칼슘이온이 흡착된 강산성 양이온 교환수지와 MgO를 분리하였다. 분리 후 MgO의 함량은 94 mass %이상으로 분석되었다. 분리된 MgO를 950 °C, 60 min 동안 열처리 후 MgO의 순도는 96 mass %로 나타났다.

그리고 경소백운석과 강산성 양이온 교환수지에 의해서 칼슘 이온 흡착 후 흡착된 강산성 양이온 교환수지로부터 칼슘의 회수 조건에 의해서 98 mass %의 $CaCO_3$를 합성하였다.

본 연구는 마이크로웨이브 소성로를 이용함으로써 고반응성 경소백운석을 제조 할 수 있어, 경소백운석의 수화 반응에 별도의 공정이 필요 없다. 그리고 공정은 첫 번째 소성 단계, 두 번째 수화 반응에 의한 강산성 양이온 교환 수지의 칼슘 이온 흡착 단계, 세 번째 흡착 후 MgO, $Mg(OH)_2$ 제조 단계, 네 번째 흡착 후 강산성 양이온 교환수지에 의한 $CaCO_3$ 합성이다. 그리고 강산성 양이온 교환수지와 경소백운석(CaO·MgO)의 수화 반응 후 습식 체질 공정에서 교환수지와 MgO의 분리가 0.3 mm 체 하나로 하는 것보다(0.5 mm, 25 mesh) 체의 다단으로 습식 체질하여 교환수지와 MgO 분리 공

정 시간을 단축 할 수 있었다. 또한 칼슘이온이 흡착된 교환수지의 $CaCO_3$ 합성 후 교환수지와 $CaCO_3$의 분리도 다단 체를 이용함으로 공정 시간을 단축 하였다. 그리고 강산성 양이온 교환수지의 $CaCO_3$ 합성 후 교환수지는 Na형으로 H형으로 치환 시에 3 M 염산을 사용하는 것이 단점으로 보다 효과적으로 H형으로 치환하는 공정이 필요 할 것으로 판단된다.

감 사

이 논문은 2018년도 충북 단양군 지자체 산업기술혁신사업 연구비 지원에 의하여 (재)한국석회석신소재연구소에서 연구되었음.

References

1. Hwang, D. J., Ryu, J. Y. and Park, J. H., "Calcination of Mega-crystalline Calcite Using Microwave and Electric Furnaces," *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**(6), 1956-1963(2012).
2. Hwang, D. J., Ryu, J. Y. and Park, J. H., "Preparation of $CaCO_3$ Using Mega-crystalline Calcite in Electrical Furnace and Batch Type Microwave Kiln," *J. Ind. Eng. Chem*, **19**(5), 1507-1516(2013).
3. Hwang, D. J., Ryu, J. Y. and Yu, Y. H., "Characteristics of Precipitated Calcium Carbonate by Hydrothermal and Carbonation Processes with Mega-crystalline Calcite Using Rotary Microwave Kiln," *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**(5), 2727-2734(2014).
4. Hwang, D. J. and Cho, K. H., "Effects of Sodium Dodecyl Benzenesulfonic Acid (SDBS) on the Morphology and the Crystal Phase of $CaCO_3$," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(9), 1927-1935(2011).
5. Bes, A. M., "Process Simulation of Limestone Calcination in Normal Shaft Kilns," Ottovon- Guericke University Magdeburg, Germany, 2006 (Dr. -Ing. Thesis).
6. Chatterjee, A., Basak, T. and Ayappa, K. G., "Analysis of Microwave Sintering of Ceramics," *J. AIChE*, **44**(10), 2302-2311(1998).
7. Kenkre, V. M., Skala, L. and Weiser, M. W., "Theory of Microwave Interactions in Ceramic Materials: The Phenomenon of Thermal Runaway," *J. Materials Science*, **26**, 2483-2489(1991).
8. Clemens, J. and Saltiel, C., "Numerical Modeling of Materials Processing in Microwave Furnaces," *International J. Heat and Mass Transfer*, **39**(8), 1665-1675(1996).
9. Clemens, J. and Saltiel, C., "Numerical Modeling of Materials Processing in Microwave Furnaces," *International J. Heat and Mass Transfer.*, **39**(8), 1665-1675(1996).
10. Brosnan, K. H. and Messing, G. L., "Microwave Sintering of Alumina at 2.45 GHz," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**(8), 1307-1312(2003).
11. Zhao, C. and Vleugels, J., "Hybrid Sintering with a Tubular Susceptor in a Cylindrical Single-mode Microwave Furnace," *Acta Mater.*, **48**, 3795-3801(2000).
12. Das, S. and Mukhopadhyay, A. K., "Prospects of Microwave Processing: An Overview," *Bull. Mater. Sci.*, **32**(1), 1-13(2009).
13. Metaxas, A. C., "Microwave Heating," *Power Engineering Journal*, **5**(5), 237-247(1991).
14. Panda, S. S., Singh, V. and Upadhyaya, A., "Sintering Response of Austenitic (316L) and Ferritic (434L) Stainless Steel Consolidated in Conventional and Microwave Furnaces," S*cripta Materialia.* **54**, 2179-2183(2006).
15. Changhong, D., Xianpeng, Z. and Jinsong, Z., "The Synthesis of Ultrafine SiC Powder by the Microwave Heating Technique," *Journal of Materials Science*, **32**, 2469-2472(1997).
16. J. García-Carmona., J. Gómez-Morales, "Morphological Characteristics and Aggregation of Calcite Crystals Obtained by Bubbling CO_2 Through a Ca(OH)$_2$ Suspension in the Presence of Additives," *Powder Technology*, **130**, 307-315(2003).
17. Shin, B. C., "Preparation of Colloidal Calcium Carbonate by Carbonation Process," Ms.-Ing. Thesis, Department of Chemical Engineering Graduate School, Kangwon National University, Korea(2001).
18. http://www.samyangcorp.com/CO43/Details/28?searchCate=1.
19. Mochida, Y., Miyazawa, K. and Tazawa, M., "Changes of Dynamic Properties of Some Kaolin Minerals by Heat-treatment," *J. Soc. Inor. Mater. Japan(Gypsum & Lime)*, **36**, 20-25(1958).
20. Kasai, J., "On Calcing Shringkage and Disolution Rate of Single Crystal of Gypsum," *J. Soc. Inor. Mater. Japan(Gypsum & Lime)*, **63**, 75-79(1968).
21. Nishikawa, Y., "A Study Separation of Burning Dolomite in Sucrose Solution," *J. Soc. Inor. Mater. Japan(Gypsum & Lime)*, **92**, 7-14(1968).
22. Nishino, T., "Separation of Ca and Mg from Dolomite by Ion Exchange Resin, and Basic Studies with High Advanced Usage," *J. Soc. Inor. Mater. Japan(Gypsum & Lime)*, **248**, 3-9(1994).
23. Jackson, L. C., Levings, S. P., Maniocha, L. and Mintmirer, C. A., "Magnesium Compounds," *In: Kroschwits, J. I. & Howe-Grant, M., eds., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 15, New York, John Wily & Sons, Inc.,* 675-722(1995).
24. Lacson, J. G., Cometta, S. and Yoneyama, M., "CEH Product Review : Magnesium Oxide and Other Magnesium Chemicals," *In: Chemical Economics Handbook. Menlo Park, CA, SRI International*, 93-101(2000).
25. Hwang, D. J., Yu, Y. H., Baek, C. S. and Lee, G. M., "Preparation of High Purity PCC from Medium- and Low-grade Limestones Using the Strongly Acidic Cation Exchange Resin," *J. Ind. Eng. Chem*, **30**, 309-321(2015).