

염 첨가 반응($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)을 이용하여 백운석으로부터 Ca 화합물과 Mg 화합물 합성에 관한 연구

황대주*[†] · 유영환* · 조계홍* · 이종대**

*(재)한국석회석신소재연구소, 첨단소재팀
27003 충북 단양군 매포읍 우덕길 18-1
**충북대학교, 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1

(2021년 2월 8일 접수, 2021년 3월 10일 수정본 접수, 2021년 3월 17일 채택)

A Study on Synthesis of Ca and Mg Compounds from Dolomite with Salt Additional React ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)

Dae Ju Hwang*[†], Young Hwan Yu*, Kye Hong Cho* and Jong Dae Lee**

*Advanced Materials Team, Korea Institute of Limestone and Advanced Materials, 18-1, Udeok-gil, Maepo-up, Danyang-gun, Chungcheongbuk-do, 27003, Korea

**Department Chemical Engineering of Chungbuk National University, Chungdae-ro 1, Seowon-Gu, Cheongju, Chungcheongbuk-do, 28644, Korea

(Received 8 February 2021; Received in revised from 10 March 2021; Accepted 17 March 2021)

요 약

백운석을 칼슘/마그네슘 화합물 소재로 활용하기 위해 마이크로웨이브 소성로(950 °C, 60 min)을 이용하여 소성하여 고반응성 경소백운석($CaO \cdot MgO$)을 제조하였다. Hydration test(ASTM C 110) 기준에 따라 실험을 실시하였으며 수화 반응성 결과, 중 반응성(max 74.1 °C, 5 min)으로 분석 되었다. 경소백운석의 수화 반응에 기초하여 경소백운석과 염($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) (a) 1:1, (b) 1:1.5, (c) 1:2 wt%로 실험을 진행하였다. 염 첨가 비율이 증가 할수록 경소백운석의 MgO가 $Mg(OH)_2$ 로 증가되는 것을 X-선 회절 분석 결과 확인하였다. 분리 반응 후 칼슘은 $CaCl_2$ 용액 상태로 80 °C, 24 시간 동안 교반시켜 흰색 결정체인 $CaCl_2$ 가 제조 되었다. XRD 분석 결과, $CaCl_2 \cdot (H_2O)_x$ (calcium chloride hydrate)로 경소백운석과 염 첨가 반응에 의한 CaO는 $CaCl_2$ 로 분리 되는 것을 확인하였다. 그리고 $CaCl_2$ 용액에 NaOH 첨가 반응으로 순도 99 wt%의 $Ca(OH)_2$ 합성하였으며, 합성된 $Ca(OH)_2$ 를 열처리 과정을 통하여 CaO를 제조하였다. 탄산칼슘을 제조하기 위해 $CaCl_2$ 용액에 Na_2CO_3 첨가 반응으로 $CaCO_3$ 를 합성하였으며, 형상은 큐빅(cubic) 형태로 순도 99 wt%로 분석 되었다.

Abstract – In order to utilize dolomite as a calcium/magnesium compound material, it was prepared highly reactive calcined dolomite($CaO \cdot MgO$) using a microwave kiln (950 °C, 60 min). The experiment was performed according to the standard of the hydration test (ASTM C 110) and hydration reactivity was analyzed as medium reactivity (max 74.1 °C, 5 min). Experiments were performed with calcined dolomite and salt ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) (a) 1:1, (b) 1:1.5, and (c) 1:2 wt% based on the hydration reaction of calcined dolomite. The result of X-ray diffraction analysis confirmed that MgO of calcined dolomite increased to $Mg(OH)_2$ as the salt addition ratio increased. After the separating reaction, calcium was stirred at 80 °C, 24 hr that produced $CaCl_2$ of white crystal. XRD results, it was confirmed calcium chloride hydrate ($CaCl_2 \cdot (H_2O)_x$) and CaO of calcined dolomite and salt additional reaction was separated into $CaCl_2$. And it was synthesized with $Ca(OH)_2$ 99 wt% by NaOH adding reaction to the $CaCl_2$ solution, and the synthesized $Ca(OH)_2$ was manufactured CaO through the heat treatment process. In order to prepare calcium carbonate, $CaCO_3$ was synthesized by adding Na_2CO_3 to $CaCl_2$ solution, and the shape was analyzed in cubic form with a purity of 99 wt%.

Key words: Dolomite, Calcination, Hydration, Ion exchange reaction, Magnesium hydroxide

[†]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.

1. 서 론

탄산염광물(Carbonate mineral)은 방해석(calcite), 석회석(limestone), 백운석(dolomite)으로 분류된다. 백운석은 이론적 화학 조성은 CaO 30.4 wt%, MgO 21.7 wt%, CO₂ 47.9 wt%이다. 소성용으로 쓰이는 원석은 1~3 wt%의 불순물로, SiO₂, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃ 등을 함유한다[1-4]. 석회석 및 백운석 원석의 함유 5대 주성분(Al₂O₃, MgO, SiO₂, CaO, Fe₂O₃)을 제외한 것을 loss of ignition (LOI)으로 일반적으로 < 1 wt%이며, 소성 할 수 있는 원석이다. LOI 또는 impurity로 표시 할 수 있으며, 그 성분들은 F, Na₂O, P₂O₅, SO₃, Cl, K₂O, MnO, TiO₂, V₂O₅, Cr₂O₃, NiO, CuO, ZnO, SeO₂, Rb₂O, SrO, ZrO₂, Nb₂O₅, BaO, PbO, U₃O₈, Y₂O₃ 등이다. 이들의 성분에 의해서 소성에 미치는 영향은 그 함유량이 매우 적기 때문에 < 1 wt% 이하이면 소성하여 경소백운석(CaO-MgO)로 제조 할 수 있다. 그러나 소성로의 기능 및 경소백운석의 품질에 장애가 나타나게 되는 원석의 불순물은 SiO₂, Al₂O₃, 및 Fe₂O₃ 이며, 불순물 총 무게 분율이 4~5 wt% 이내, Na₂O, K₂O는 0.1~0.2 wt% 이내로 제한하고 있다[1-4].

탄산염광물을 소성하기 위한 석회 소성로(lime kilns)의 종류는 토종로(normal shaft kiln), 이중 입식 소성로(double inclined kiln), 멀티-챔버 소성로(multi-chamber kiln), 회전식 소성로(rotary kiln), 혼합-공급 입식 소성로(mixed-feed shaft kiln) 등 이다. 토종로는 국내 대부분의 생석회/경소백운석 제조업체에서 사용 중이며, 소성로 중 가장 역사가 길고 일반적인 형태이다. 사용되는 연료는 무연탄, 코크스로 석회석/백운석과 연료를 혼합 또는 교대 충전 하며, 소성 시간은 약 24 시간 정도이며 시설투자비가 저렴하다. 제조된 경소백운석은 주로 제강/제철의 탈황/탈인 제거용으로 사용된다. 포스코는 제강/제철의 품질을 높이고, 생산량을 높이기 위해 1970년부터 시작하여 현재까지 회전식 소성로의 설계 및 운전 특성의 기술을 보유 하고 있다. 각각의 석회 소성로에서 사용되는 원석 크기는 200~10 mm이며, 탈탄산화 반응 과정의 CO₂ 가스 방출로 인해 1~5%의 수축률을 갖는다. 각각의 석회 소성로는 고체연료, 액체연료, 기체연료를 사용하여 열원으로 사용한다. 일반적으로 고체연료는 코크스, 무연탄이며, 액체 연료는 병커시유, 기체 연료는 LNG, LPG 등을 이용한다. 석회 소성로는 원석의 투입 조건(solid fuel + stone)에 열/소성대/생각대의 4단계의 조작 단계로 이루어지며, 각각의 단계의 최적화 조건에 따라서 생석회(CaO), 경소백운석을 제조한다[5].

석회 소성로는 화석연료의 사용으로 인한 환경오염 유발(CO₂, NO_x, SO_x), 장치의 운용비용의 증가, 소성로에 장입되는 광물 입자의 크기에 대한 소성의 어려움 등의 문제점이 많다. 최근에는 소성 열원으로 화석연료가 아닌 마이크로파를 이용한 소성 연구가 활발하게 이루어지고 있다[6-15]. 마이크로파 소성로는 마이크로파를 조사하여 발열체의 자기 발열에 의해 피소성체를 소성하는 방식으로 소성 열원으로 화석연료의 연소 과정을 필요로 하지 않아 친환경적이면서 경제적이란 점에서 최근 그 활용이 주목되고 있다[6-15].

석회석을 소성하여 CaO를 이용하여 CaCO₃를 합성하는 방법으로는 탄산화 공정(CaO-H₂O-CO₂ system), 소다 공정(CaCl₂-Na₂CO₃ or Ca(OH)₂-Na₂CO₃ system)로 CaCO₃를 합성한다[16,17]. 일반적으로 탄산염 광물을 이용하여 CaCO₃를 합성하는 공정은 탄산화 공정으로 반응 메커니즘이 수용액 상태에서 CaO의 해리와 CO₂ 기체

의 용해도에 따라서 CaCO₃를 합성하며, 기타 다른 부산물에 의한 환경오염이 없어서 이용한다. 탄산화 공정은 침전 형성 시 용액에서의 여러 반응 조건 즉, 용액의 조성, pH, 온도, 첨가제 종류 등의 영향에 의해서 석출되는 형상과 입자 크기를 제어 한다[16,17]. 백운석의 경우, 복탄산염 광물(Ca·Mg(CO₃)₂)로 소성하여 경소백운석 제조하여 제강/제철용으로 저가가치소재로 활용 되고 있다. 고부가가치 소재로 활용하기 위해서는 경소백운석의 Ca과 Mg을 분리하여 Ca 화합물 및 Mg 화합물로 제조 되어야 소재로서 가치가 있다. 그러나 Ca와 Mg가 동일한 알칼리 토금속에 속하고, 화학적 성질이 유사하기 때문에 양자를 효율적으로 분리하는 것은 어렵다. 백운석으로부터 Ca와 Mg을 분리하는 연구는 비교적 오래전부터 연구되고 있다. Mochida 등은 소성 백운석의 회석화와 중탄산화에 의한 방법과 유황(류산)용액처리에 의한 방법[18], Kasai는 황산, 염산 또는 염화칼슘을 이용한 석고와 수산화마그네슘을 제조하는 방법[19], Nishikawa는 소성 백운석을 Sucrose 수용액에 처리하여 CaO와 MgO로 분리하는 방법을 보고하고 있다[20]. 또한 Lee 등은 백운석과 NH₄Cl의 반응을 통하여 반응 온도 450 °C, 반응시간 30 min, 무게 비(NH₄Cl/dolomite) 8.0, N₂ 유량 30 cm³/min, dolomite 평균 입경 69 μm에서 마그네슘 추출 85.48%, 칼슘 추출율 99.63%로 연구동향이 있다[27]. 그리고 경소백운석의 수화 반응으로 칼슘 이온이 강산성 양이온 교환수지에 흡착하여 칼슘이온을 분리하여 MgO, Mg(OH)₂ 그리고 CaCO₃를 합성 연구에 대한 보고가 있다[18,26]. brine(해수, MgCl₂)으로부터 NaOH 등을 첨가하여 해수마그네슘인 Mg(OH)₂를 제조하여 해수마그네시아(MgO)를 제조 하는 공정이 있다[28,29].

본 연구는 백운석을 출발 물질로 하여 회분식 마이크로웨이브 소성로를 이용하여 950 °C, 60 min 동안 탈탄산화 반응을 거쳐 경소백운석을 제조하였다. 수화 반응성은 경소백운석의 물과의 반응에 의한 수화 온도이다. Hydration test (ASTM C 110)에 따라 고반응성(최고온도, 3 min), 중반응성(최고 온도, 3~6 min), 저반응성(최고 온도, 6 min 이상)으로 나누어 이용되는 기준이다. 이에 따라 제조된 경소백운석의 수화 반응 온도 실험을 진행하였다. 제조된 경소백운석에 salt(MgCl₂·6H₂O) 첨가 비율에 따라 분리 반응 실험을 진행하였다. 분리 반응 후 Mg(OH)₂, MgO를 분석하였다. 그리고 salt (MgCl₂·6H₂O) 첨가 반응 후 여과액인 CaCl₂ 용액을 80 °C에서 가열 교반시켜 증발/건조하여 고체상인 CaCl₂ 제조하였다. 염 첨가 반응 후 분리된 CaO는 CaCl₂ 용액 형태이다. CaCl₂ 용액을 이용하여 NaOH 첨가 반응으로 Ca(OH)₂를 합성하였다. 그리고 CaCl₂ 용액에 Na₂CO₃ 첨가 반응으로 CaCO₃를 합성하였다. 이 분리 공정은 비교적 간단하며, 부산물을 이용하여 할 수 있는 장점이 있다. 그리고 환경오염 부하가 적으며, 수화 반응을 이용하기 때문에 물 소비가 많으나 물 순환 시스템을 이용하면 재사용이 가능하다. 고액 분리 시간 및 Mg(OH)₂의 탈수 cake 상태에서 세척이 필요하기 때문에 제조 시간이 길으나 다단 공정으로 할 경우 제조 시간을 줄일 수 있다.

2. 실 험

2-1. 재료 및 특성

본 연구에 사용된 백운석은 100 mm(대성 MDI(주)) 원석을 jaw crusher를 이용하여 30 mm로 분쇄하여 소성하였다. 경소백운석의 salt 첨가 반응에 사용된 MgCl₂·6H₂O는 이스라엘산으로 순도 47%

plate 형태를 이용하였다. 경소백운석의 salt 첨가 반응 후 여과액인 CaCl₂ 용액으로부터 수산화칼슘(Ca(OH)₂)을 제조하기 위해 NaOH (sigma-aldrich, 99%, chemical grade)를 이용하였다. 그리고 탄산칼슘(CaCO₃)을 제조하기 위해 Na₂CO₃ (sigma-aldrich, 99%, chemical grade)을 이용하여 합성하였다.

X-선 회절 분석기(model: D/MAX2500V/PC, Rigaku, Japan)를 이용하여 dolomite, Mg(OH)₂, MgO, Ca(OH)₂, CaO, CaCO₃의 결정상 분석하였다. 결정상 분석은 XRD method ICDD (International Centre for Diffraction Data) card를 이용하는 리트벨트법(rietveld method)을 적용하였는데, 대상 시료의 구조모델을 가정하여 회절 profile 강도를 계산하여 실제 pattern 전체와 비교하여 결정의 양을 구하는 방법이다. X-선 형광 분광기(model: ZSX Primus II, Rigaku, Japan)를 이용하여 무기성분(CaO, SiO₂, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃ 등)을 분석하였다. 전계방사형 주사 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, model: S-4300, HITACHI, Japan)을 이용하여 Mg(OH)₂, MgO, CaO, Ca(OH)₂ and CaCO₃의 형상을 분석하였다.

2-2. 회분식 마이크로웨이브를 이용한 백운석의 소성 및 수화

백운석 30 mm 크기를 소성하기 위해 Fig. 1과 같이 회분식 마이크로웨이브 소성로(M2(주))를 이용하여 950 °C, 60min동안 탈탄산화 반응하여 경소백운석을 제조하였다. Fig. 1은 회분식 마이크로웨이브 소성로의 도식적인 그림이다. Microwave kiln의 주요 구성으로, Fig. 1의 (a)는 고온 온도계, (b) 프로그램 제어기로 microwave on/off 스위치, 온도 및 시간 제어 등을 할 수 있고, (c)는 마그네트론 1.1 kw로 microwave 발생 장치, (d)는 단열 셀(t = 50 mm, Al₂O₃), (e)는 발열소재(실린더 2 리터, SiC 99%)이다. 발열소재(heating elements)는 SiC(purity 99%, t = 5 mm, max temp : 1,400 °C)의 cylinder를 사용하였으며, 마이크로파 발생장치인 마그네트론(magnetron)은 (LG electronics Co., ltd, korea, Model : 2M246 (2.45GHz, 1.1 kw, air cooling type)), 조작은 PCL 프로그램으로 batch type microwave kiln을 제작하였다[1~4,25,26]. 단열재(heat insulation)는 Al₂O₃의

insulation boards (t = 50 mm)를 이용하여 300W×300D×300H mm의 크기로, 중앙에 위치하도록 조정 후 승온 시켰다. 제조된 경소백운석의 결정상을 XRD 정량 분석을 실시하였으며, 무기 성분들은 XRF로 분석하였다.

소성된 경소백운석은 hydration condition (slaking reaction)을 통한 반응성을 위하여, hydration condition (ASTM C 110)의 규격에 준하여 실시하였다. ASTM C 110 시험규격은 다음과 같다. (1) 경소백운석 : H₂O(120 : 400 g, 40 °C(경소백운석 입자 크기는 3 mm 이하)), (2) Vessel(Dewar)에 교반기 및 온도계(0~100 °C 범위, 읽기 정밀도 0.1 °C)를 고정하고, (3) Vessel에 증류수를 준비, (4) 교반(400 ± 50 rpm)하면서 시료를 넣고 온도를 15초 간격으로 측정한다. 경소백운석의 수화 반응 후 80 °C, 24 시간 건조 후 XRD 분석하여 수화생성물을 확인하였다.

2-3. Salt(MgCl₂·6H₂O) 첨가 반응에 의한 백운석으로부터 Mg(OH)₂, MgO 그리고 CaCl₂, Ca(OH)₂, CaO, CaCO₃ 합성

경소백운석으로부터 CaO와 MgO를 분리하기 위해 MgCl₂·6H₂O 첨가 반응을 Fig. 2와 같이 실험을 진행하였다. 1 step 실험 공정으로, 경소백운석과 MgCl₂·6H₂O를 (a) 1 : 1 wt%(200g : 200g), (b) 1 : 1.5 wt%(200g : 300g), (c) 1 : 2 wt%(200g : 400g) 비율로, 2 리터 baker에 증류수 1 리터를 넣은 후 MgCl₂·6H₂O를 넣고 완전 용해될 때까지 교반 후 경소백운석 넣고, 1,000 rpm에서 60 min 동안 교반 하였다. 반응 온도는 경소백운석의 자체 수화 반응 온도로 초기 10 min 후 42 °C까지 상승하였으며, 반응이 종료 시까지 약 5 °C 내외로 온도가 떨어졌다. 반응 종료 후 고액 분리를 위해 lab scale filter press(대한필터(주))를 이용하여 고액 분리를 하였다. 고체인 Mg(OH)₂는 40% 내외의 탈수 cake 상태로 CaCl₂ 용액을 세척하기 위해 2 회 세척하였다. 세척된 Mg(OH)₂를 80 °C, 24 시간 동안 건조하여 분석하였다. 1 step 실험 공정의 화학 반응은 식 (2)과 같다. 2 step 실험 공정((c) 1 : 2 wt%)으로 제조된 Mg(OH)₂를 마이크로웨이브 소성로를 이용하여 Mg(OH)₂를 열처리(600, 800,

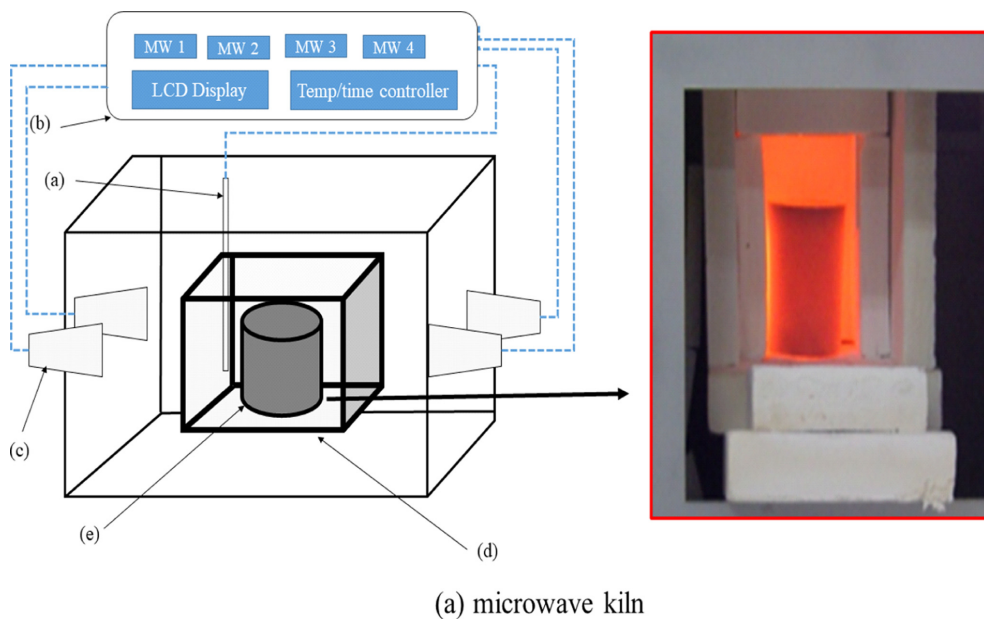


Fig. 1. Scheme of (a) microwave kiln - (a) thermal couple, (b) Program controller (temp/time/microwave on/off), (c) magnetron (1.1 kw), (d) heat insulation cell (t = 50 mm, Al₂O₃), (e) heating element (cylinder(2 liter), SiC 99%).

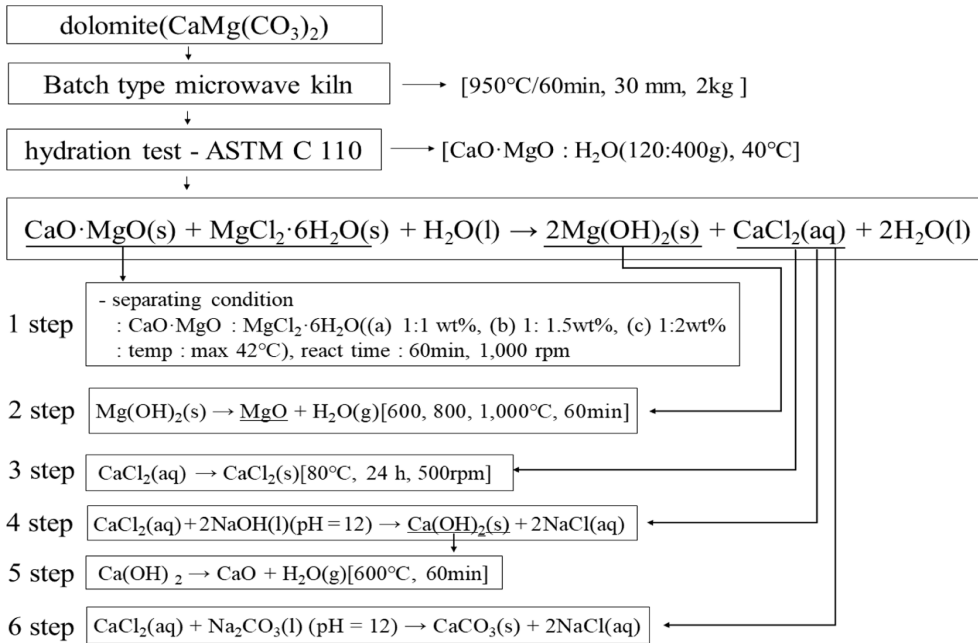


Fig. 2. Scheme of experimental process for CaO·MgO separating of (a) salt(MgCl₂·6H₂O) additional reaction.

1,000 °C/60 min)를 실시하여 MgO를 제조하였다. 이를 XRD, XRF, SEM 분석하여 소결 특성을 확인하였다. 2 step 실험 공정의 화학 반응은 식 (3)과 같다. 3 step 실험 공정((c) 1 : 2 wt%)으로 제조된 CaCl₂ 용액은 경소백운석으로부터 분리된 칼슘 이온이다. CaCl₂ 용액 상태로 Glass micro-fiber filters(Whatman, CAT No.1822-047)를 이용하여 불순물을 제거하기 위해 여과하였다. CaCl₂ 용액으로부터 CaCl₂ 고체를 제조하기 위해 hot plate를 이용하여 80 °C에서 24 시간 동안 농축, 증발, 건조 과정을 통하여 CaCl₂의 흰색의 결정체가 생성되었으며, 이 결정상을 XRD 분석을 실시하였다. 3 step 실험 공정의 화학 반응은 식 (7)과 같다. 4 step 실험 공정으로, 고액 분리된 CaCl₂ 용액에 NaOH 1M을 10 ml/min 투입하여 pH 12가 될 때 종료하였다. 합성된 Ca(OH)₂를 2 회 세척하여 건조하여 분석하였다. 4 step 실험 공정의 화학 반응은 식 (4)과 같다. 5 step 실험 공정으로, 합성된 Ca(OH)₂를 열처리(600 °C, 60 min)하여 CaO를 제조하였으며 소결 특성을 분석하였다. 5 step 실험 공정의 화학 반응은 식 (5)과 같다. 6 step 실험 공정으로, CaCl₂ 용액에 Na₂CO₃ 1M을 10 ml/min 투입하여 pH 12가 될 때 반응을 종료하였으며, CaCl₂ 용액으로부터 합성된 CaCO₃을 세척 후 건조하여 분석하였다. 6 step 실험 공정의 화학 반응은 식 (6)과 같다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 회분식 마이크로웨이브 소성로에 의한 백운석의 소성 및 수화 백운석(dolomite)의 결정 상태를 알아보기 위하여 XRD 분석을 실시하였다. Fig. 3의 XRD 분석 결과에 따르면, (a)은 복탄산염

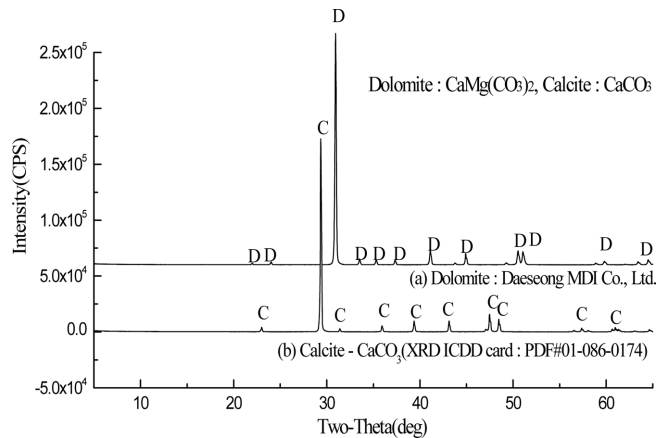


Fig. 3. XRD patterns of (a) Dolomite - DS MDI Co., Ltd, (b) Calcite - CaCO₃(XRD ICDD card : PDF#01-086-0174).

(Ca·Mg(CO₃)₂)으로 분석 되었으며, (b)는 calcite - CaCO₃(XRD ICDD card : PDF#01-086-0174)으로 (a), (b)와 구분이 된다. 백운석의 이론적 화학 조성은 CaO 30.4 wt%, MgO 21.7 wt%, CO₂ 47.9 wt%이다. Table 1의 XRF 무기 성분 분석 결과, (a)는 CaO 30.0 wt%, MgO 21.5 wt%, SiO₂ 0.2 wt%, Al₂O₃ 0.3 wt%, Fe₂O₃ 0.1 wt%로 비교적 높은 순도로 분석되었다.

회분식 마이크로웨이브 소성로를 이용하여 백운석을 30 mm, 2 kg을 소성하였다. 소성은 950 °C, 60 min 동안 유지하여 소성하였다(Fig. 1). Fig. 4(a)의 XRD 분석 결과에 따르면, CaO 54 wt%, MgO 46 wt%로

Table 1. XRF analysis of (a) dolomite - DS

Sample	Component (wt%)					Theoretical chemical composition CO ₂
	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₂	MgO	SiO ₂	
(a) dolomite - DS	0.3	30.0	0.1	21.5	0.2	47.9

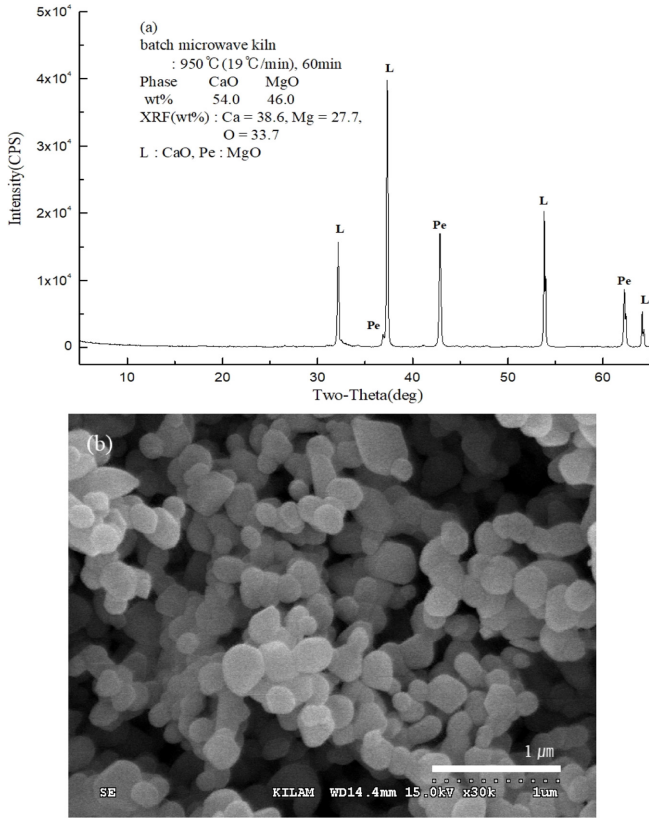


Fig. 4. (a) XRD patterns and (b) SEM images of the calcined dolomite samples at microwave kiln (950 °C, 60 min), DS.

Table 2. XRF analysis of calcination condition (950 °C, 60 min(19 °C/min)) by batch microwave kiln for dolomite - (a) DS.

Sample	Component (wt%)				
	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SiO ₂
(a) DS	0.8	49.1	0.5	49.5	0.1

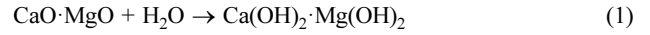
회분식 마이크로웨이브 소성로에 의한 탈탄산화 반응이 잘 이루어졌다. 백운석의 MgCO₃은 800 °C 부근에서 열분해 되고, CaCO₃은 950 °C 부근에서 열분해 된다[30-32]. Fig. 4(b)의 SEM images 결과에 따르면, (a)은 소결성 입자인 경소백운석으로 균일한 크기로 분석 되었다. Table 2의 XRF 분석 결과에 따르면, CaO 49.1 wt%, MgO 49.5 wt%, SiO₂ 0.1 wt%, Al₂O₃ 0.8 wt%, Fe₂O₃ 0.5 wt%로 Fig. 3(a)의 CaO, MgO 함량의 차이는 XRD와 XRF의 기기분석에서 오는 것으로 XRD는 main peak의 결정성으로 분석을 하며 미량의 성분은 검출하지 못하는 반면, XRF는 무기물의 산화물 형태로 미량의 성분이 검출되기 때문이다[1-3].

Table 3. 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

	Δt _{0.5} (°C) ^①	Δt _{1.0} (°C) ^②	Δt _{3.0} (°C) ^③	Δt _{6.0} (°C) ^④	Δt _{10.0} (°C) ^⑤	Max temp (°C)/time (min)
(a) DS	5.4	19.1	36	37.1	36.8	74.1/5.00

- ① Δt_{0.5}(°C) = (temperature in 0.5 minutes) - 40(a)
- ② Δt_{1.0}(°C) = (temperature in 1.0 minutes) - 40(a)
- ③ Δt_{3.0}(°C) = (temperature in 3.0 minutes) - 40(a)
- ④ Δt_{6.0}(°C) = (temperature in 3.0 minutes) - 40(a)
- ⑤ Δt_{10.0}(°C) = (temperature in 10.0 minutes) - 40(a)

Hydration condition(slaking 반응)은 ASTM C 110의 규격에 준하여 실시하였으며, 경소백운석과 H₂O의 반응열에서 구하는 경소백운석의 수화 반응성 시험이다.



식 (1)은 slaking 반응으로 소성된 경소백운석을 Dewar 플라스크를 이용한 ASTM C 110에 준하여 시험하였다. 30 초 후의 온도 상승은 시료 중 소성된 부분의 반응성에 대한 척도가 되며, 소성물 전체에 대한 총 수화 시간은 산물 전체의 반응성을 나타낸다. 온도 상승의 최댓값은 소성물 중 경소백운석 량에 따라 다르다. 이와 같은 여러 가지 수화 값은 어떤 공정의 수화 계통에서 예기되는 경소백운석의 반응상태를 지시해 준다. ASTM C 110에서는 경소백운석의 반응성을 고, 중, 저로 표시하며, 반응의 완결 시간이 10 min이 내이면 고, 10~20 min이면 중 그리고 20 min 이상이면 저로 평가한다. AWWA (American Water Work Association)의 기준에 따르면, 상승 온도가 40 °C에 도달 되는 온도를 기준으로 수화 속도를 표시하며, 수화 온도가 3 min내에 최대 온도에 도달하면, 반응성이 가장 큰 경소백운석로, 3~6 min이면 반응성은 중간, 6 min이상이면 반응성이 가장 낮은 것으로 평가한다. 경소백운석은 CaO와 다르게 수화 온도를 40 °C로 초기 수화를 빨리 반응시키기 위한 온도이며, 이는 CaO에 비해 MgO의 수화 거동 반응이 늦기 때문에 초기 수화 온도를 40 °C로 고정하여 실시한다. 또한 물과 경소백운석의 비율도 다르다. 다른 조건은 동일하다. 그리고 경소백운석을 수화 반응 조건(ASTM C 110)에 따라 실시하여 수화 반응열을 시간에 따라 온도 상승을 Fig. 5와 Table 3에 나타내었다. Fig. 5와 Table 3의 Δt의 결과를 보면, (a)은 중 반응성으로 나타났다. 이는 CaO가 먼저 수화되고, MgO가 CaO의 수화열에 의해서 나중에 수화하여 이러한 반응성의 차이를 보여준다[26].

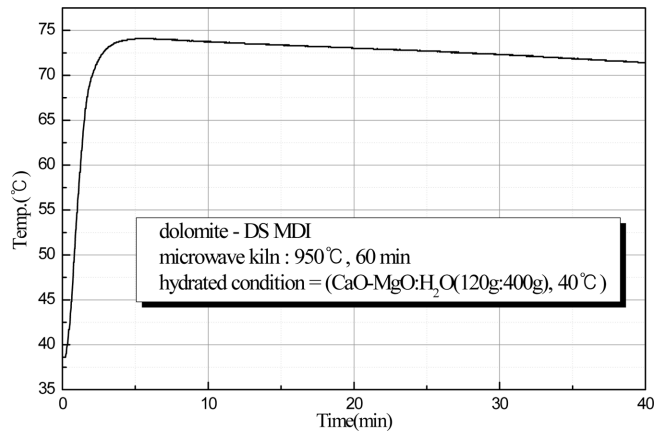


Fig. 5. Temperature profiles of the slaking reaction samples by hydration conditions (ASTM C 110).

Fig. 6(a)은 백운석 시료 2 kg을 각각 SiC 도가니에 넣고 마이크로웨이브 소성로에서 950 °C, 60 min 동안 소성하여 제조된 경소백운석을 수화 반응 조건(ASTM C 110)에 따라 수화시킨 후 건조하여 수화 경소백운석의 XRD 분석이다. Fig. 6(a)의 XRD 결과에 따르면, (a)은 Ca(OH)₂ 55.9 wt%, CaCO₃ 1.2 wt%, Mg(OH)₂ 38.6 wt%, MgO 6.9 wt%로 수화 반응 조건의 수화 반응 중에서 물속에 존재하는 HCO₃²⁻ion과 반응 되어 CaCO₃가 미량 합성 되었다. 그리고 Fig. 5와 Table 3의 수화 반응성과 일치하는 것으로 확인 하였다. 제조된 경소백운석을 수화 반응 조건(ASTM C 110)에 따라 수화 반응시킨 후 건조하여 수화 경소백운석의 XRF 성분 분석 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4의 XRF 결과에 따르면, (a)은 MgO (=Mg(OH)₂) 36.5 wt%, CaO(=Ca(OH)₂) 61.5 wt%, Al₂O₃ 0.3 wt%, SiO₂ 0.8 wt%, Fe₂O₃ 0.3 wt%, impurity 0.6 wt%로 나타났다. Fig. 6(b)은 백운석을 950 °C, 60 min 동안 소성하여 경소백운석을 제조한 후, 수화 반응 조건(ASTM C 110)에 따라 수화 반응을 시킨 후 여과 필터링하여 건조하여 분쇄 후 표면을 관찰한 SEM images이다. Fig. 6(b)의 SEM images의 결과를 보면, 일반적으로 불규칙한 형태의 무정형으로 나타났다[26].

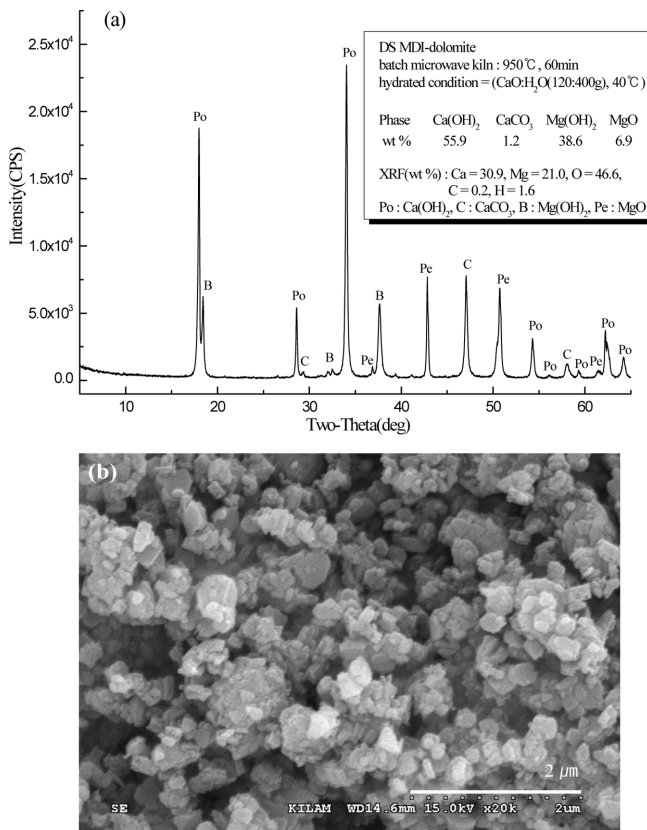


Fig. 6. (a) XRD patterns and (b) SEM images of Ca(OH)₂·Mg(OH)₂ by hydration condition (ASTM C 110).

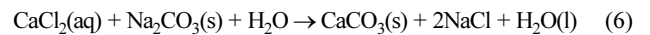
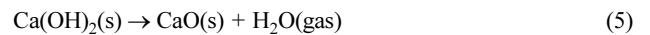
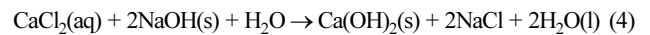
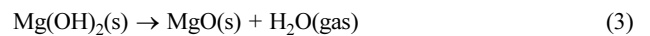
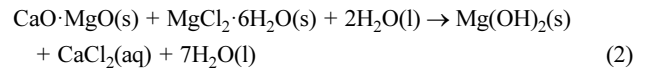
Table 4. XRF analysis of Ca(OH)₂·Mg(OH)₂ by hydration condition(ASTM C 110) - (a) DS

Sample	Component (wt%)					
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Impurity
(a) DS	36.5	0.3	0.8	61.5	0.3	0.6

3-2. Salt((MgCl₂·6H₂O) 첨가 반응에 의한 백운석으로부터 Mg(OH)₂/MgO and CaCl₂, Ca(OH)₂, CaO, CaCO₃ 합성

3-2-1. Mg(OH)₂, MgO 합성

백운석로부터 칼슘 이온과 마그네슘 이온을 분리하는 방법으로는 brine 첨가 반응이다. brine의 종류는 CaCl₂, CaCl₂/MgCl₂, MgCl₂ 이 있다. 백운석을 소성하여 경소백운석을 제조 후 경소백운석의 수화 반응에 기초하여 칼슘 이온과 마그네슘 이온을 분리한다. 수화 반응성이 고반응성으로 제조되기 위해 경소백운석을 soft-burning하게 소성하여야 한다. 아래의 식은 MgCl₂ 첨가 반응으로 분리된 칼슘 이온은 CaCl₂ 용액으로, 이 용액에 NaOH, Na₂CO₃과 반응시키면 Ca(OH)₂, CaCO₃로 합성된다. 그리고 마그네슘 이온은 Mg(OH)₂로 제조되며, 열처리하면 MgO로 제조한다[28,29].



여기서, 분리된 Mg(OH)₂를 열처리 조건에 따라서 light-burned, hard-burned, dead-burned MgO로 제조 할 수 있다(식 3)[24].

Fig. 7은 경소백운석과 MgCl₂·6H₂O를 (a) 1 : 1 wt%(200g : 200g), (b) 1 : 1.5 wt%(200g : 300g), (c) 1 : 2 wt%(200g : 400g)의 혼합 비율로 반응시간은 1시간, 반응 온도 최대 42 °C로 반응 후 세척 2 회를 거쳐서 합성된 Mg(OH)₂의 XRD 및 SEM image 분석 결과이다. Fig. 7(a)의 XRD 분석 결과, Mg(OH)₂ 77.4 wt%, Ca(OH)₂ 16.6 wt%, CaCO₃ 6.0 wt%로 Fig. 6(a)의 수화 반응에서 생성된 Mg(OH)₂ 38.6 wt%에 비해 증가하였으며, Fig. 6(a)의 XRD 분석 결과의 Ca(OH)₂ 55.9 wt%에 비해 감소하였다. Mg(OH)₂로의 전환율은 약 86.6%이었다. Fig. 8(a)의 SEM images 분석 결과, 불규칙한 plate 형태로 분석 되었다. Fig. 7(b)의 XRD 분석 결과, Mg(OH)₂ 95.4 wt%, Ca(OH)₂ 2.0 wt%, CaCO₃ 2.6 wt%로 Fig. 6(a)의 수화 반응에서 생성된 Mg(OH)₂ 38.6 wt%에 비해 증가 되었으며, Ca(OH)₂ 55.9 wt%에 비해 크게 감소하였으며, Mg(OH)₂의 전환율은 약 93.7%로 경소백운석의 CaO와 MgO가 염 첨가 반응에 의한 CaO는 CaCl₂ 용액으로 전환되고, 염의 MgCl₂는 Mg(OH)₂로 전환되어 식 (2)과 같이 화학 반응이 일어났을 의미한다. Fig. 8(b)의 SEM images 분석 결과, (a)에 비해 덜 불규칙적이지만 plate 형태로 존재하는 것으로 확인하였다. Fig. 7(c)의 XRD 분석 결과, Mg(OH)₂ 98.9 wt%, CaCO₃ 1.1 wt%로 Fig. 6(a)의 수화 생성물 Mg(OH)₂ 38.6 wt%에 비해 증가되어 Mg(OH)₂로의 전환율은 약 98.7%로 경소백운석의 CaO와 MgO의 염 첨가 반응에 의한 CaO는 CaCl₂ 용액으로 염의 MgCl₂는 Mg(OH)₂로 (b)의 비에 더 이온 치환되어 Ca(OH)₂ 결정상이 나타나지 않았다. Fig. 7(a), (b), (c) 모두에서 CaCO₃ 결정상이 확인되는 것은 물속의 HCO₃²⁻이온과 경소백운석의

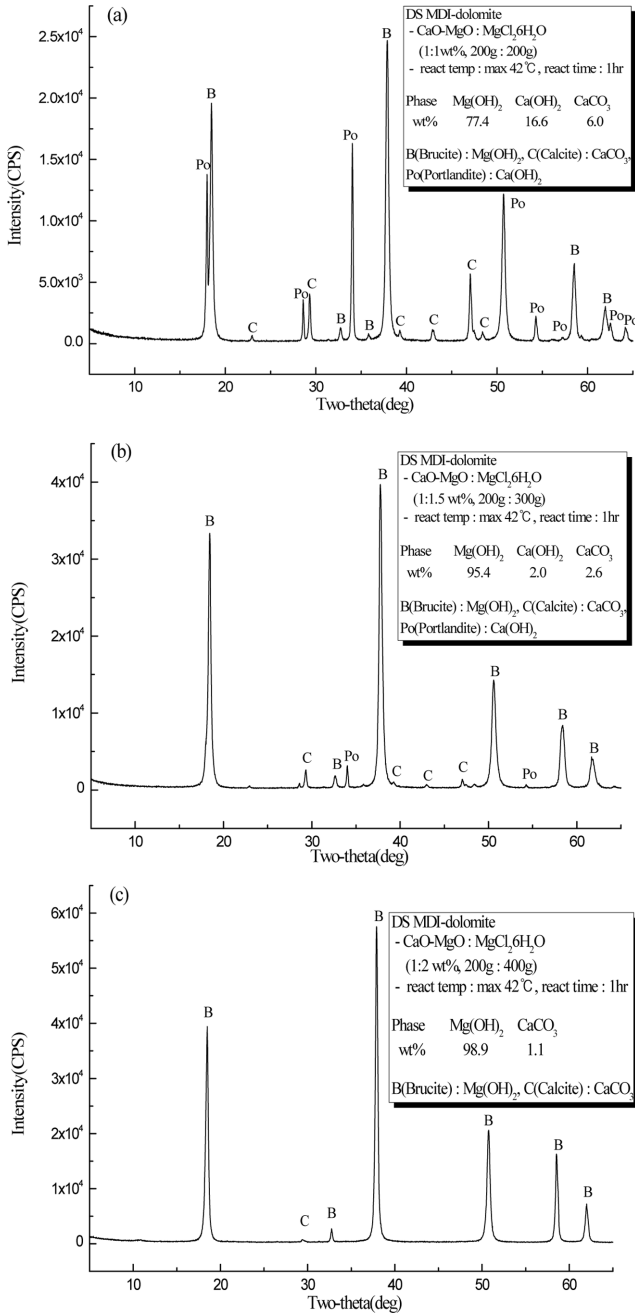


Fig. 7. XRD patterns of separated $Mg(OH)_2$ by $CaO \cdot MgO : MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (a) 1 : 1 wt%, (b) 1 : 1.5 wt%, (c) 1 : 2 wt%, react temp max 42 °C, react time : 1hr).

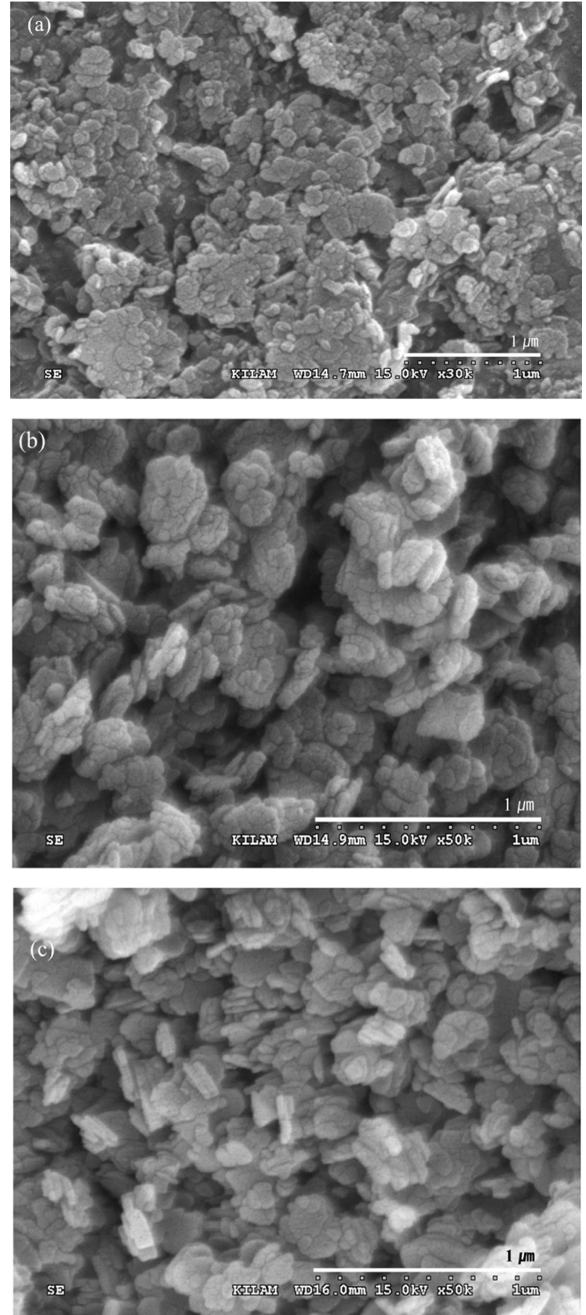


Fig. 8. SEM images of separated $Mg(OH)_2$ by $CaO \cdot MgO : MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (a) 1 : 1 wt%, (b) 1 : 1.5 wt%, (c) 1 : 2 wt%, react temp max 42 °C, react time : 1hr).

CaO가 미량 반응되어 나타난 것으로 확인된다[25,26]. Fig. 8(c)의 SEM images 분석 결과, (a), (b)에 덜 불규칙적인 plate 형으로 분석되었다.

Table 5는 Fig. 2의 화학식(식 2)와 같이 경소백운석과 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 첨가 반응에서 합성된 $Mg(OH)_2$ 의 무기 성분 분석(XRF)이다. Table 5의 XRF 성분 결과, (a)는 $MgO(=Mg(OH)_2)$ 71.5 wt%, CaO 27.4 wt%, F 0.2 wt%, Al_2O_3 0.2 wt%, SiO_2 0.4 wt%, SO_3 0.1 wt%, Fe_2O_3 0.2 wt%로 분석되었으며 Table 4의 경소백운석의 수화 반응물의 경우 MgO 36.5 wt%에 비해 증가하였으며, CaO는 61.5 wt%에 비해 감소하였다. Table 5의 (b)는 $MgO(=Mg(OH)_2)$ 89.1 wt%, CaO

9.94 wt%, Al_2O_3 0.2 wt%, SiO_2 0.5 wt%, Fe_2O_3 0.2 wt%로 Table 4의 MgO 함량이 크게 증가되었으며, CaO는 많은 함량이 감소하였고, Table 5의 (a) CaO 함량에 비해도 감소하였다. Table 5의 (c)는 $MgO(=Mg(OH)_2)$ 98.4 wt%, CaO 0.7 wt%, Al_2O_3 0.1 wt%, SiO_2 0.5 wt%, SO_3 0.1 wt%, Fe_2O_3 0.2 wt%로 Table 4의 MgO 함량 및 Table 5의 (a), (b)에 비해 더욱 증가 되었으며, CaO는 0.7 wt%로 감소되어, 경소백운석과 염 첨가 반응의 최적 조건은 1 : 2 wt%이었다.

Fig. 9는 Fig. 2의 2 step 공정으로 분리된 $Mg(OH)_2$ 를 batch microwave kiln로 600, 800, 1,000 °C, 60 min 동안 열처리하여 제조된 MgO 의 XRD이다. XRD 분석 결과, MgO 로 분석 되었다.

Table 5. XRF analysis of separated Mg(OH)_2 by $\text{CaO} \cdot \text{MgO} : \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ((a) 1 : 1 wt%, (b) 1 : 1.5 wt%, (c) 1 : 2 wt%, react temp max 42 °C, react time : 1 hr), DS

Component (wt%)	(a) DS		
	(a) 1 : 1 wt%	(b) 1 : 1.5 wt%	(c) 1 : 2 wt%
F	0.2	0	0
MgO	71.5	89.1	98.4
Al_2O_3	0.2	0.2	0.1
SiO_2	0.4	0.5	0.5
SO_3	0.1	0	0.1
CaO	27.4	9.9	0.7
Fe_2O_3	0.2	0.3	0.2

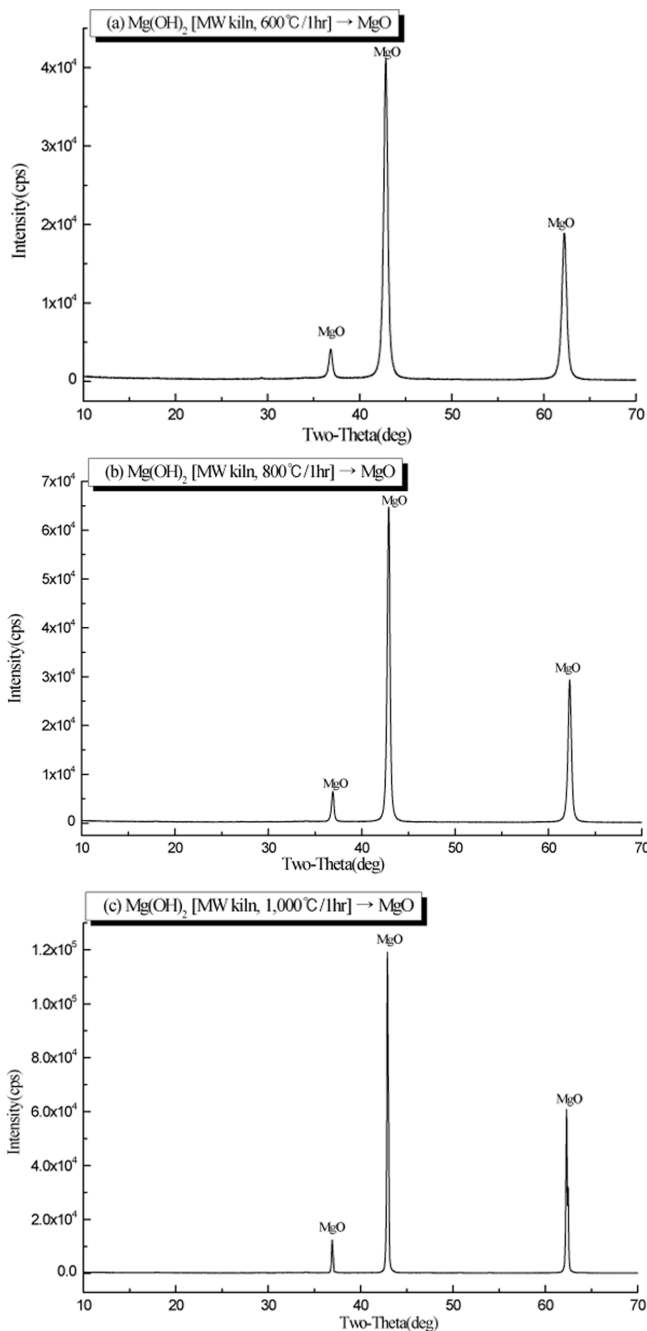


Fig. 9. XRD patterns of MgO by separated Mg(OH)_2 (MW kiln) (a) 600 °C/1hr, (b) 800 °C/1hr, (c) 1,000 °C/1hr).

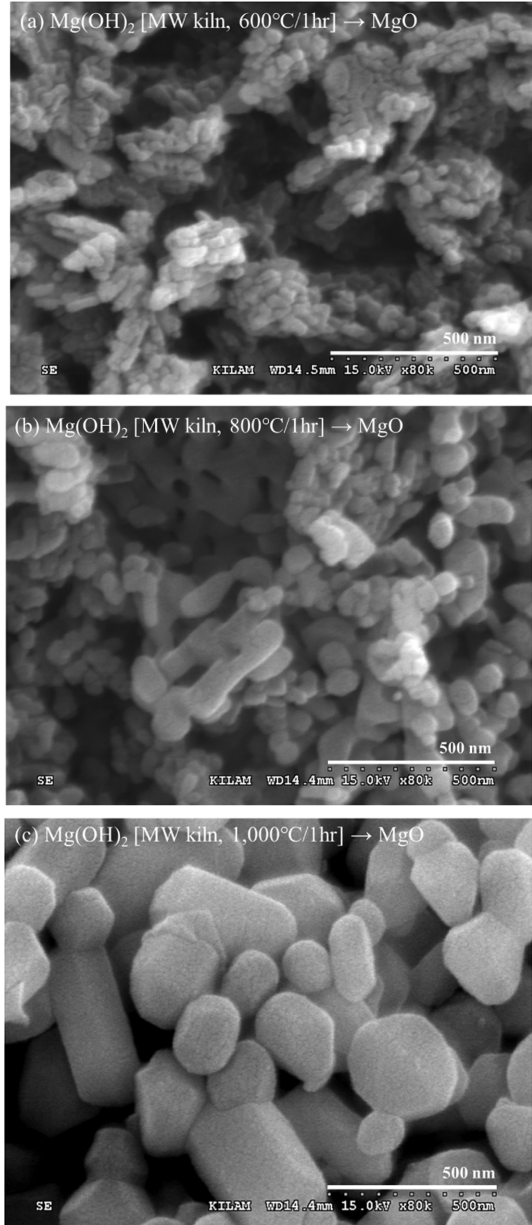


Fig. 10. SEM images of MgO by separated Mg(OH)_2 (MW kiln) (a) 600 °C/1hr, (b) 800 °C/1hr, (c) 1,000 °C/1hr).

Fig. 10의 SEM images 분석 결과, (a)는 불규칙한 판형 형태, (b)는 MgO의 소결 입자에 가까운 구형 형태로 불규칙하게 형성되었으며, (c)는 MgO의 소결성 입자로 분석 되었다. Table 6은 Fig. 2의 2 step으로 제조된 MgO의 무기성분 분석 결과이다. XRF 성분 결과, (a)는 600 °C에서 1시간 열처리하여 제조된 MgO이며, MgO 98.2 wt%, CaO 0.7 wt%, Al_2O_3 0.2 wt%, SiO_2 0.3 wt%, Fe_2O_3 0.3 wt%, impurity 0.3 wt%, (b)는 800 °C에서 1시간 열처리하여 제조된 MgO이며, MgO 98.4 wt%, CaO 0.7 wt%, Al_2O_3 0.1 wt%, SiO_2 0.2 wt%, Fe_2O_3 0.3 wt%, impurity 0.3 wt%, (c)는 1,000 °C에서 1시간 열처리하여 제조된 MgO이며 MgO 98.2 wt%, CaO 0.7 wt%, Al_2O_3 0.1 wt%, SiO_2 0.2 wt%, Fe_2O_3 0.3 wt%, impurity 0.5 wt%로 비교적 높은 순도로 분석 되었다[22-24,26,28,29].

Table 6. XRF analysis of MgO by separated Mg(OH)₂(MW kiln (a) 600 °C/1hr, (b) 800 °C/1hr, (c) 1,000 °C/1hr)

Sample	Component (wt%)					
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Impurity
(a) 600 °C/1hr	98.2	0.2	0.3	0.7	0.3	0.3
(b) 800 °C/1hr	98.4	0.1	0.2	0.7	0.3	0.3
(c) 1,000 °C/1hr	98.2	0.1	0.2	0.7	0.3	0.5

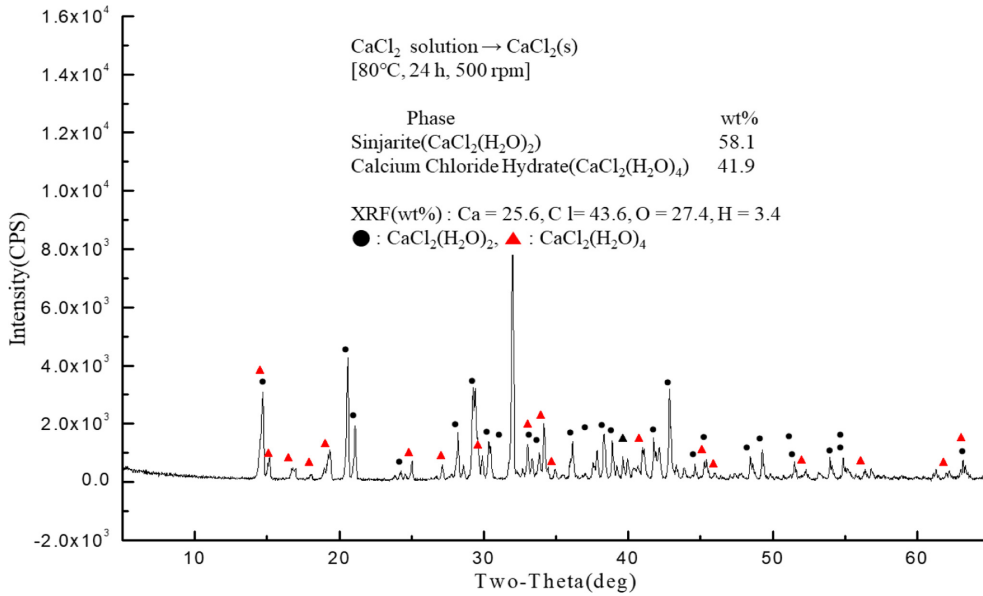


Fig. 11. XRD patterns of CaCl₂(s) by CaCl₂ solution → CaCl₂(s)[80 °C, 24 h, 500 rpm].

3-2-2. CaCl₂, Ca(OH)₂, CaO and CaCO₃ 합성

경소백운석과 MgCl₂·6H₂O의 반응 후 고액 분리 후 여과액은 CaCl₂ 용액 상태이다. 분리 반응 후 칼슘 이온이 CaCl₂ 이온 치환 반응 된지를 알아보기 위해 Fig. 2(a)의 3 step로 80 °C, 24 시간 동안 교반하면서 농축, 증발, 건조 과정을 거쳐 생성된 흰색의 결정체를 XRD 분석을 실시하였다. Fig. 11은 Fig. 2(a)의 3 step으로 생성된 XRD 분석 결과로, CaCl₂(H₂O)₂(sinjarite) 58.1 wt%, CaCl₂(H₂O)₄ (calcium chloride hydrate) 41.9 wt%로 분석 되었으며, 수화물 형태로 나타났다.

경소백운석과 MgCl₂·6H₂O의 분리 반응으로 Fig. 2의 4 step 실험

방법으로, CaCl₂ 용액에 NaOH 1M을 10 ml/min의 속도로 투입하여 pH 12가 될 때까지 교반하면서 Ca(OH)₂를 합성하였다. Fig. 12는 XRD 및 SEM 이미지 분석 결과이다. Fig. 12(a)의 XRD 분석 결과, Ca(OH)₂로 분석 되었으며, (b)는 SEM image 결과로 불규칙한 크기 및 결정성 형태로 분석 되었다. Table 7의 (a)는 합성된 Ca(OH)₂의 무기성분 결과로, MgO 0.1 wt%, CaO(=Ca(OH)₂) 99.8 wt%, Fe₂O₃ 0.1 wt%로 높은 순도로 분석 되었다[25-26].

Fig. 2(a)의 4 step 실험 방법에서 합성된 Ca(OH)₂를 5 step 실험 방법으로 CaO를 제조하였다. Fig. 13은 XRD 및 SEM 분석 결과이다. Fig. 13(a)의 XRD 분석 결과, CaO로 분석 되었으며, Fig. 13(b)의

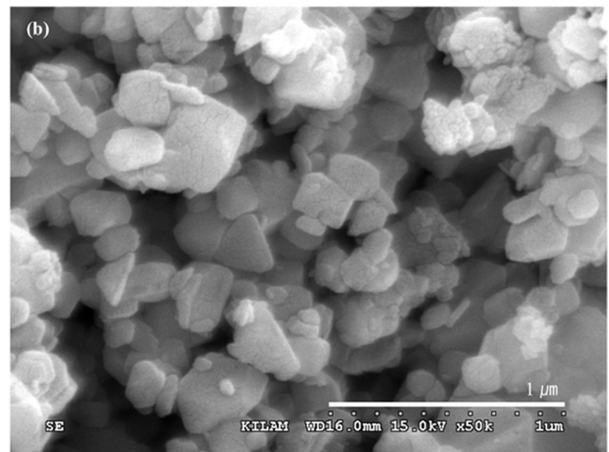
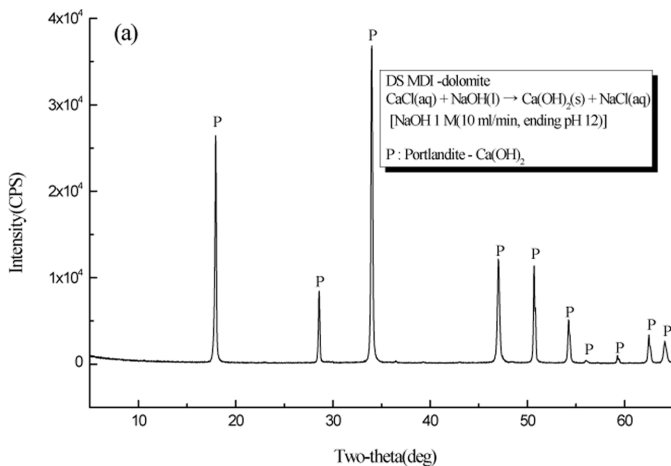


Fig. 12. (a) XRD patterns and (b) SEM images of Ca(OH)₂ by experimental 4 step process.

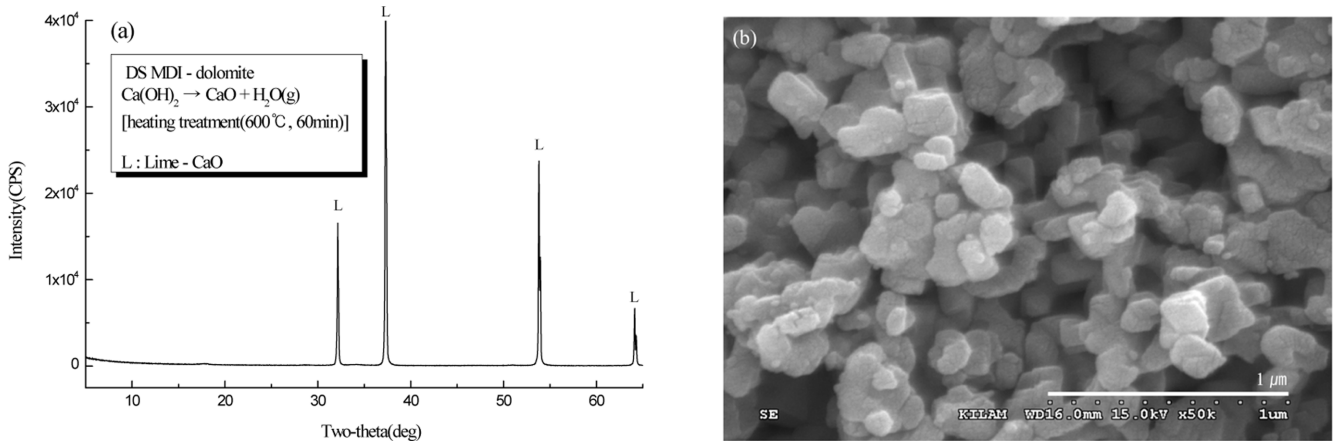


Fig. 13. (a) XRD patterns and (b) SEM images of CaO by experimental 5 step process.

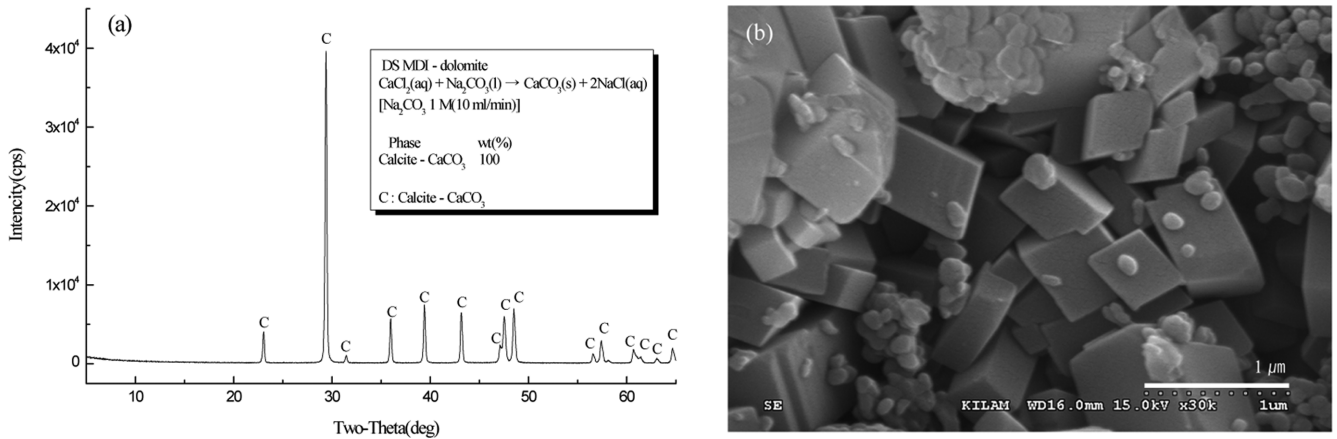


Fig. 14. (a) XRD patterns and (b) SEM images of CaCO₃ by experimental 6 step process.

SEM images 결과, 입자 크기가 불규칙한 CaO 소결 입자를 확인하였다. Table 7(b)은 합성된 Ca(OH)₂를 열처리하여 제조된 CaO의 무기성분 결과로, MgO 0.1 wt%, SO₃ 0.2 wt%, CaO 99.6 wt%, Fe₂O₃ 0.1 wt%로 높은 순도로 분석되었다[4,26].

Fig. 2(a)의 6 step 실험 방법에 의해서 CaCO₃를 합성하였다. Fig. 14(a)의 XRD 결과, calcite 형태의 CaCO₃로, (b)는 cubic 형태의 CaCO₃로 확인되었다. Table 7의 (c)는 합성된 CaCO₃의 XRF 무기성분 결과로, MgO 0.6 wt%, SO₃ 0.3 wt%, CaO 99.1 wt%로 높은 순도로 분석되었다[4,16,17,25,26].

4. 결 론

백운석으로부터 칼슘 이온 및 마그네슘 이온을 분리하기 위해

Table 7. XRF analysis of (a) Ca(OH)₂ from experimental 4 step process, (b) CaO from experimental 5 step process, (c) CaCO₃ form experimental 6 step process

Component (wt%)	(a) Ca(OH) ₂	(b) CaO	(c) CaCO ₃
MgO	0.1	0.1	0.6
SO ₃	0	0.2	0.3
CaO	99.8	99.6	99.1
Fe ₂ O ₃	0.1	0.1	0

salt(MgCl₂·6H₂O) 첨가 반응 실험한 결과 다음과 같이 요약 할 수 있다. (1) 내부 가열 방식인 회분식 마이크로웨이브 소성로를 통하여 백운석을 950 °C, 1 시간 동안 소성하여 경소백운석을 제조하였다. 제조된 경소백운석의 수화 반응성 실험 결과, 중 반응성으로 수화 반응이 6 분 내외로 진행 되는 것을 확인하였다. (2) 경소백운석과 salt(MgCl₂·6H₂O) 첨가 반응에 의해 마그네슘 이온은 Mg 화합물로 칼슘 이온은 Ca 화합물로 하나의 물질에서 두 가지 화합물들로 제조 가능하기 때문에 탄산염광물 중 백운석은 활용 가치가 높다. 분리된 Mg 화합물은 순도 98% Mg(OH)₂, MgO로 제조가 가능하며, 무기 소재로 절연체, 고무 잉크, 페인트, 의약품, 내화물 등으로 활용이 가능하다. Ca 화합물은 CaCl₂, Ca(OH)₂, CaO, CaCO₃로 합성이 가능하였다. Ca(OH)₂의 용도는 식품 첨가제(순도 99% 이상), 건축 내외장제, 피혁 가공, 폐수 처리용, 토질개량제, 소각용 유해가스 제거제(SO₂ 등) 등으로, CaCO₃의 용도는 고무, 플라스틱, 제지, 잉크, 페인트에 사용 할 수 있다. 이 분리 공정은 비교적 간단하며, 부산물을 이용하여 할 수 있는 장점이 있다. 그리고 환경오염 부하가 적고, 수화 반응에 기초하여 물을 많이 사용함으로 물 순환 시스템을 이용하면 제조비용을 줄 일 수 있다. 고액 분리 시간과 Mg(OH)₂의 탈수 cake 상태에서 세척이 필요하기 때문에 제조 시간이 길으나 다단 공정으로 할 경우 제조 시간을 줄일 수 있다.

Reference

- 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).
- Hwang, D. J., Ryu, J. Y. and Park, J. H., "Preparation of CaCO₃ Using Mega-crystalline Calcite in Electrical Furnace and Batch Type Microwave Kiln," *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**(5), 1507-1516(2013).
- 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).
- Hwang, D. J. and Cho, K. H., "Effects of Sodium Dodecyl Benzenesulfonic Acid (SDBS) on the Morphology and the Crystal Phase of CaCO₃," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(9), 1927-1935(2011).
- Bes, A. M., "Process Simulation of Limestone Calcination in Normal Shaft Kilns," Ottovon- Guericke University Magdeburg, Germany, 2006(Dr. -Ing. Thesis).
- Chatterjee, A., Basak, T. and Ayappa, K. G., "Analysis of Microwave Sintering of Ceramics," *J. AIChE*, **44**(10), 2302-2311(1998).
- 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).
- Pawel, K., "A Model of Microwave Heating Effect Accounting for Cavity Radiative Heat Exchange," *Proceedings of the 41st European Microwave Conference*, Manchester, UK, 996-999(2011).
- Clemens, J. and Saltiel, C., "Numerical Modeling of Materials Processing in Microwave Furnaces," *International J. Heat and Mass Transfer*, **39**(8), 1665-1675(1996).
- Brosnan, K. H. and Messing, G. L., "Microwave Sintering of Alumina at 2.45 GHz," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**(8), 1307-1312(2003).
- Zhao, C. and Vleugels, J., "Hybrid Sintering with a Tubular Susceptor in a Cylindrical Single-mode Microwave Furnace," *Acta Mater.*, **48**, 3795-3801(2000).
- Das, S. and Mukhopadhyay, A. K., "Prospects of Microwave Processing: An Overview," *Bull. Mater. Sci.*, **32**(1), 1-13(2009).
- Metaxas, A. C., "Microwave Heating," *Power Engineering Journal*, **5**(5), 237-247(1991).
- Panda, S. S., Singh, V. and Upadhyaya, A., "Sintering Response of Austenitic (316L) and Ferritic (434L) Stainless Steel Consolidated in Conventional and Microwave Furnaces," *Scripta Materialia*, **54**, 2179-2183(2006).
- 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).
- García-Carmona, J. and Gómez-Morales, J., "Morphological Characteristics and Aggregation of Calcite Crystals Obtained by Bubbling CO₂ Through a Ca(OH)₂ Suspension in the Presence of Additives," *Powder Technology*, **130**, 307-315(2003).
- 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).
- <http://www.samyangcorp.com/CO43/Details/28?searchCate=1>.
- 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).
- Kasai, J., "On Calcining Shrinkage and Disolution Rate of Single Crystal of Gypsum," *J. Soc. Inor. Mater. Japan(Gypsum & Lime)*, **63**, 75-79(1968).
- Nishikawa, Y., "A Study Separation of Burning Dolomite in Sucrose Solution," *J. Soc. Inor. Mater. Japan(Gypsum & Lime)*, **92**, 7-14(1968).
- 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).
- Jackson, L. C., Levings, S. P. and Maniocha, M. L., Mintmire., "Magnesium Compounds," In: *Kroschwits, J.I. & Howe-Grant, M., eds., Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical Technology, 3rd ed., Vol. 15, New York, John Wiley & Sons, Inc., 675-722(1995)*.
- 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).
- Hwang, D. J., Yu, Y. H. and Baek, C. S., "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).
- Hwang, D. J. and Yu, Y. H., "A Study on Synthesis of CaCO₃ & MgO/Mg(OH)₂ from Dolomite Using the Strong Acidic Cation Exchange Resin," *Korea Chem. Eng. Res.*, **57**(6), 812-825(2019).
- Lee, G. J., Kim, W. B. and Kin, J. Y., "The Reaction of Dolomite with NH₄Cl," *Korea Chem. Eng. Res.*, **31**(3), 263-271(1993).
- Jeong, K. S. and Park, I. S., KR patent 10-2015-0060672(2015).
- Mun, J. K., Yun, Y. K. and Kwak, M. H., KR patent 10-2011-0141377(2011).
- McIntosh, R. M., Sharp, J. H. and Wilburn, F. W., "The Thermal Decomposition of Dolomite," *Thermochimica Acta*, **165**(2), 281-296(1990).
- Rat'ko, A. I., Ivanets, A. I. and Kulak, A. I., "Thermal Decomposition of Natural Dolomite," *Inorganic Materials*, **47**(12), 1372-1377(2011).
- Wiedemann, H. G. and Bayer, G., "Note on the Thermal Decomposition of Dolomite," *Thermochimica Acta*, **121**, 479-485(1987).