

탄산염 광물의 진공 소성 조건으로 회수한 이산화탄소의 탄산화 반응에 관한 연구

황대주*[†] · 최영훈** · 정성대** · 유영환* · 최형원*

*한국석회석신소재연구소, 첨단소재팀
27003 충청북도 단양군 매포읍 우덕길 18-1
**대성 MDI, 신소재기술연구소
28644 강원도 영월군 한반도면 강원남로 3330-56
***엠투, 기술연구소
50936 경상남도 김해시 김해대로 2596번길 83
(2026년 4월 3일 접수, 2026년 5월 20일 채택)

A Study on the Carbonation Reaction of Carbon Dioxide Recovered by Vacuum Calcination Conditions of Carbonate Minerals

Dae Ju Hwang*[†], Young Hoon Choi**, Seong Dae Jeong***, Young Hwan Yu* and Hyung Won Choi*

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

**Advanced Materials Research center, DaeSeong MDI, 330-56, Gangwonnam-ro, Hanbando-myeon, Yeongwol-gun, Gangwon-do, 28644, Korea

***Technology Research center, M2 Inc, 83, Gimhae-daero 2596 beon-gil, Gimhae-si, Gyeongsangnam-do, 50936, Korea
(Received 3 April 2026; Accepted 20 May 2026)

요 약

탄산염 광물인 1)석회석의 탈탄산화 반응을 통하여 탈탄산화 반응에 방출하는 CO₂ 가스를 진공 조건인 아스피레이터(aspirator)으로 보다 간단한 공정으로 CO₂ 가스를 회수하여 직접 탄산화 반응을 통한 탄산칼슘을 합성하기 위해 실시하였다. 석회석의 경우, 진공 소성의 조건으로 약 650℃일 때 CO₂ 가스 0.03% vol 측정, 950℃ 일 때 최대 CO₂ 가스 53.48% vol 측정 되었다. 그리고 진공 소성과 동시에 직접 탄산화 반응 시, CaO 1~3 wt% : CO₂ 1 wt%의 비율로 합성 시, CaCO₃ 68.3~100 wt%와 미반응 Ca(OH)₂ 11.7~31.7 wt%로 석회석의 경우, 500 g 진공 소성 시 218 g의 탈탄산화 반응 CO₂ 가스 발생으로 직접 탄산화 반응을 유도할 때의 CaO 1 wt% : CO₂ 1 wt% 비율이 최적 조건임을 알 수 있었다. 탄산염 광물인 2)백운석의 경우, 진공 소성의 조건으로 약 480℃일 때 CO₂ 가스 0.03% vol 측정, 850℃ 일 때 최대 CO₂ 가스 63.77% vol 측정 되었다. 그리고 진공 소성과 동시에 직접 탄산화 반응 시, CaO 1~3 wt% : CO₂ 1 wt%의 비율로 합성 시, CaCO₃ 85.9~100 wt%의 결정상 구조와 미반응 Ca(OH)₂ 2~14.1 wt%로 백운석의 경우, 500 g 진공 소성 시 238 g의 탈탄산화 반응 CO₂ 가스 발생으로 직접 탄산화 반응을 유도할 때의 CaO 2 wt% : CO₂ 1 wt% 비율이 최적 조건임을 알 수 있었다.

Abstract – This was carried out to synthesize calcium carbonate through a direct carbonation reaction by recovering the CO₂ gas released during the de-carbonation reaction of 1) limestone, a carbonate mineral, using a vacuum aspirator in a simpler process. In the case of limestone, under vacuum calcination conditions, CO₂ gas was measured at 0.03% vol at approximately 650℃ and a maximum CO₂ gas of 53.48% vol at 950℃. In addition, when synthesizing with a ratio of CaO 1~3 wt% : CO₂ 1 wt% during vacuum calcination and direct carbonation reaction, CaCO₃ 68.3~100 wt% and unreacted Ca(OH)₂ 11.7~31.7 wt% were produced. In the case of limestone, 218g of CO₂ gas was generated during vacuum calcination of 500g, indicating that the ratio of CaO 1 wt% : CO₂ 1 wt% is the optimal condition for inducing a direct carbonation reaction. In the case of 2) dolomite, a carbonate mineral, CO₂ gas was measured at 0.03% vol at approximately 480℃ under vacuum calcination conditions, and a maximum CO₂ gas of 63.77% vol was measured at 850℃. And when synthesizing with a ratio of CaO 1 to 3 wt% : CO₂ 1 wt% during vacuum calcination and direct

[†]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.

carbonation reaction, it was found that the optimal condition is a ratio of CaO 2 wt% : CO₂ 1 wt% when inducing a direct carbonation reaction with 238 g of CO₂ gas generated during vacuum calcination of 500 g, with a crystalline phase structure of CaCO₃ 85.9 to 100 wt% and unreacted Ca(OH)₂ 2 to 14.1 wt%.

Key words: Limestone, Dolomite, Microwave heating, De-carbonation, Carbonation, Mg crown

1. 서 론

국내 탄산염 광물은 석회석, 백운석으로 주로 강원도, 충북 북부 권에 분포하고 있다[1]. 석회석은 CaO(Calcium oxide) 56 wt%, CO₂ 44 wt%의 화학 조성을 이루어진 광물을 의미한다. 석회석의 품위는 CaO의 함량 기준을 56~55 wt%을 고품위(high grade), 54~53 wt%을 중품위(middle grade), 52 wt%이하를 저품위(low grade)라고 한다. 품위가 낮을수록 불순물(impurity)인 Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, SiO₂ 등이 포함하고 있으며, CO₂는 유기 화합물이기 때문에 1,000℃에서 열분해(=thermal decomposition), calcination(소성), de-carbonation(탈탄산화)) 반응을 통하여 CO₂는 대기로 방출하여 CaO를 제조하기 때문에 일반적으로 CaO의 함량으로 품위를 나눈다. 소성용 원석은 CaO 56~53 wt% 품위의 기준으로 크기는 50 mm를 shaft kiln으로 소성하여 CaO(calcium oxide, 생석회)를 제조하며, 무연탄을 연료로 1,000℃의 열분해 온도로 유지한다[2].

백운석 또한, CaO 30.4 wt%, MgO 21.7 wt%, CO₂ 47.9 wt%의 화학 조성을 이루어진 광물을 의미한다. 품위는 CaO 30.4 wt%, MgO 21.7 wt% 기준으로 한다. 석회석과 동일하게 품위가 낮을수록 불순물(impurity)인 Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, SiO₂ 등이 포함하고 있으며, CO₂는 유기 화합물이기 때문에 1,000℃에서 열분해 반응을 통하여 CO₂는 대기로 방출하여 CaO·MgO를 제조한다. 백운석의 경우, 복탄산염 광물로 MgCO₃는 780℃, CaCO₃ 850℃의 열분해 과정을 통해 CO₂ 가스를 방출한다. 석회석과 동일하게 shaft kiln을 통하여 CaO·MgO(soft burning dolomite, 경소백운석)를 제조한다[2].

탄산염광물(석회석, 백운석)을 소성하기 위한 소성로(kilns)의 종류는 토중로(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) 등이다. 토중로는 국내 대부분의 생석회(CaO), 경소백운석(CaO·MgO) 제조업체에서 사용 중이며, 소성로 중 가장 역사가 길고 일반적인 형태이다. 연료는 무연탄, 코크스로 석회석, 백운석과 연료를 혼합 또는 교대 투입하며, 소성 시간은 약 24 시간 정도이며, 시설투자비가 저렴하다. 제조된 생석회, 경소백운석은 주로 제강/제철의 탈황/탈인 제거용으로 사용된다. 포스코는 제강/제철의 품질을 높이고, 생산량을 높이기 위해 1970 년부터 시작하여 현재까지 회전식 소성로의 설계 및 운전 특성 등의 기술을 보유하고 있다. 각각의 소성로에서 사용되는 원석 크기는 50~100 mm, 탈탄산화 반응 과정의 CO₂ 가스 방출로 인해 1~5%의 수축률을 갖는다. 각각의 석회 소성로는 고체연료, 액체연료, 기체연료를 사용하여 열원으로 사용한다. 회전식 소성로(rotary kiln)의 경우, 액체 연료인 벙커시유, 기체 연료는 LNG, LPG 등을 이용하여 소성한다. 석회 소성로는 원석의 투입 조건(solid fuel + stone)에 열/소성대/냉각대의 4단계의 조작 단계로 이루어지며, 각각의 단계의 최적화 조건에 따라서 생석회(CaO), 경소백운석(CaO·MgO)을 제조한다[2].

석회석의 경우, 석회석을 소성하여 CaO로 제강-제철용으로 주로 판매하고 있으며, 수화 반응(hydration)을 통하여 Ca(OH)₂는 식품

첨가용(순도 99.9%), 폐수 정화 처리용으로 판매한다. 경질탄산칼슘(일반적으로 탄산칼슘)은 CaO + H₂O + CO₂ gas의 탄산화(carbonation) 반응으로 합성한다[3]. 석회석을 소성하기 위해 가연성 연료의 열원을 대체하여 전기를 열원으로 연구하고 있으며, 전기의 열원인 경우 전기로와 마이크로웨이브 가열로를 이용하여 석회석을 소성하고 있다. 전기로 950℃에서 450분으로 유지에 소성을 99%이지만, 마이크로웨이브 가열로(microwave furnace, 마이크로웨이브 소성로(microwave kiln)는 950℃, 60분으로 유지하여도 소성을 99%로 에너지 소비 효율이 7배 높다[4-8].

백운석의 경우도 석회석과 동일하게 소성 메커니즘을 갖고 있으며, 백운석은 소성하여 CaO·MgO를 제조하여 주로 제강-제철용으로 판매하고 있다. 백운석은 CaO·MgO 화합물로 구성되어 석회석에 비해 낮은 소재로 고부가가치 소재로 활용하기 위해서는 Ca와 Mg를 강산성 양이온 레진 반응 및 이온 반응을 통하여 고순도 Ca 화합물과 Mg 화합물로 제조가 가능하다[9-10].

또한 제조한 경소백운석의 소재 활용은 비철금속인 마그네슘을 들 수 있다. 백운석을 소성하여 경소백운석(soft burning dolomite, CaO·MgO, Mg 16%)을 제조하고 이를 규소열환원 반응시켜서 금속 마그네슘 결정 덩어리(magnesium crystal cluster, magnesium crown)를 제조한다. 백운석을 소성하여 제조한 경소백운석을 이용하여 Mg crown를 제조하는 일련의 공정을 피죤 공정(pidgeon process)이라 하며, 열환원법 중 규소열환원법(silicothermic reduction method)에 속한다[11]. Mg crown를 용해하여 불순물을 처리하면 Mg 순도가 99.8~99.95%인 순 마그네슘(pure magnesium, Mg ingots)을 얻을 수 있다[11-15]. 백운석을 소성 후 경소백운석의 50 mm 피를 100 메쉬(mesh)로 분쇄한 후, 환원제인 FeSi 60 메쉬(mesh)와 촉매인 CaF₂를 혼합하고 성형(단광, briquetting)하여 시료를 1,230℃에서 규소열환원 반응시켜 Mg crown를 제조한다[11]. 그러나 외부 가열 방식인 일반 소성로(rotary kiln, shaft kiln)와 규소열환원로(silicothermic reduction furnace)는 가연성 물질의 연소 반응에 의한 가열 방식으로 시료 내부까지 열전달이 되기 위해서는 유지 시간이 8 시간 내외로 에너지 소비가 많다[11-15]. 즉, 진공으로 인하여 피가열물에 대한 열전달 속도가 낮아 규소열환원 반응이 늦어져서 마그네슘 제조에 필요한 시간이 8 시간 내외가 필요하며 열전달 효율도 낮다. 이러한 열전달 효율을 높이기 위해 반응기 내부에 연소 반응열을 직접 도입시켜서 구조적으로 효율을 높여 제조 시간을 단축시키는 방법들이 있다[5-10]. 이러한 방법을 구체적으로 설명하면 반응기(retort) 내에 복사 판(radiation plate) 또는 복사 망(radiation mesh)을 설치하여 반응기 연소 반응열을 반응기 내로 직접 도입하여 가열하는 내부 가열 방식을 채택하였다. 내부 가열 방법으로 최대 환원 시간을 2~3 시간으로 단축하여 Mg crown의 생산성을 향상시켰다. Mg crown 생산량 증대 시 문제점으로는 교대 충전하는 성형물(경소백운석 : FeSi) 중 경소백운석의 함유 성분 중 Na₂O + K₂O는 Mg crown 응축 성장 시 탈거 응축 슬리브(Removable condensing sleeve)에 혼재하여 연소 현상이 발생한다. 이러한 연소 현상을 해결하기 위해 응축부에 (MgCl₂와 Na₂O + K₂O)를 반응시

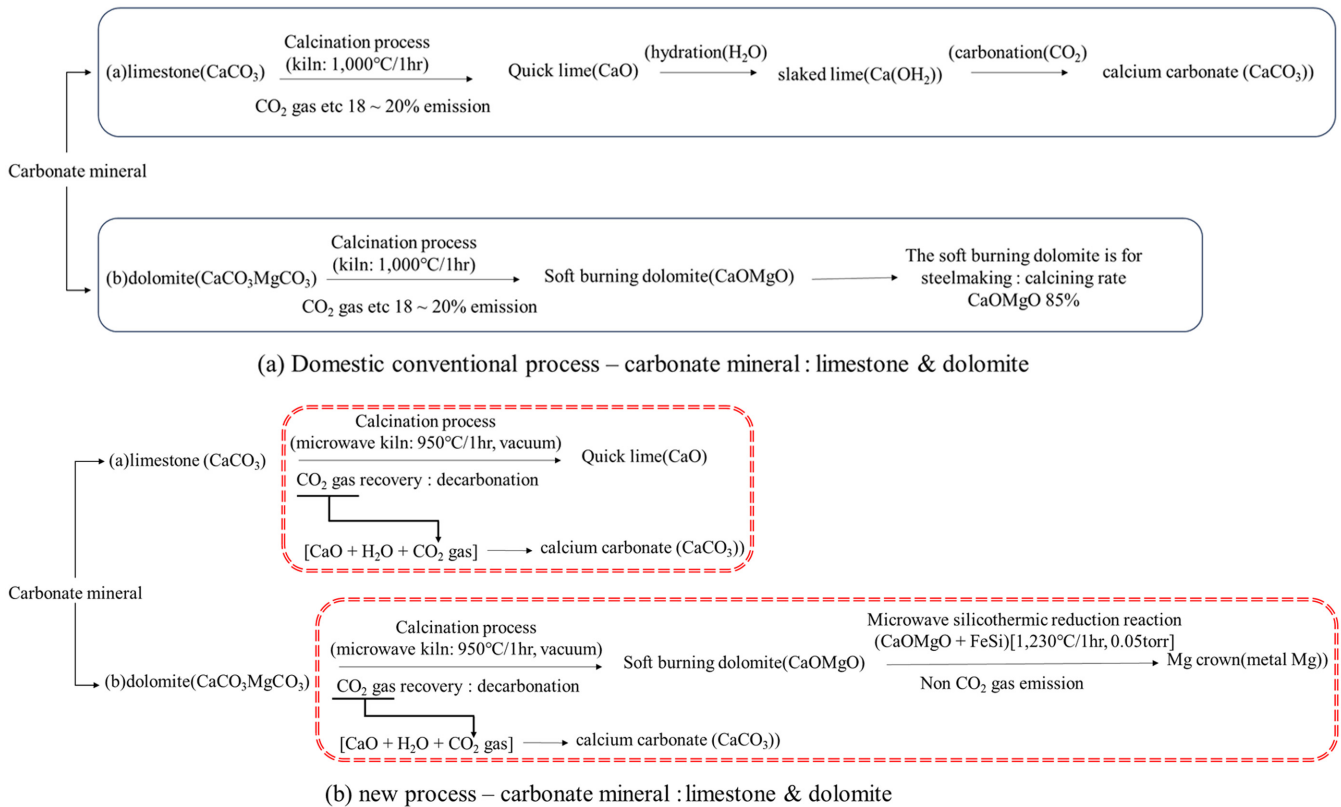


Fig. 1. Scheme of (a) domestic conventional process – carbonate mineral : limestone & dolomite, (b) new process – carbonate mineral : limestone & dolomite.

켜 Mg crown을 유도하고 있다[16-20,21-30]. 중국에서는 Mg crown의 제조 시간 및 수율 향상을 위해 백운석 미분과 FeSi의 혼합 시에 물유리(water glass, 규산나트륨(sodium silicate))를 바인더로 혼합/성형하여 가열로에 펠렛으로 넣고 아르곤 가스 분위기의 $1,000^\circ\text{C}$ 서 소성하여 냉각시키지 않고 바로 고온의 펠렛을 규소열환 원로에 투입하는 공정을 채택하여 Mg crown의 제조 시간을 단축 시켜 수율을 향상시키는 공정을 적용하고 있다[31]. 소성 조건 ($1,000^\circ\text{C}$), 환원 조건($1,230^\circ\text{C}$)의 열원으로 무연탄을 이용하여 CO_2 , SO_x , NO_x 등 연소 배가스를 방출하여 대기 환경 오염을 야기시킨다[32-34]. 화석 연료에 의한 연소 반응열을 대신하여 최근에 친환경 인 마이크로웨이브 내부 가열 방식을 사용한 백운석 및 석회석의 소성에 대한 연구가 진행되고 있다[35]. 이는 SiC , Si_3N_4 , $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 의 소재로 된 발열 소재에 마이크로웨이브를 조사하여 가열하는 방식이다. 마이크로웨이브 가열로를 사용한 백운석의 소성 공정으로 고반응성의 경소백운석을 제조할 수 있으며, 기존의 연소 반응열에 의한 규소열환원로를 대신 할 수 있어 보다 친환경적이면서 고효율로 제조할 수 있다[35].

탄산염 광물인 석회석, 백운석의 경우, 소성로에서 CO_2 배가스를 18% 내외로 방출한다. 본 연구는 1) 석회석의 경우, 일반적으로 소성 후 CaO , 수화 반응을 통해 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 CO_2 가스를 별도로 공급하는 탄산화 반응으로 탄산칼슘을 제조한다. 이에 본 연구는 석회석의 진공 소성으로 탈탄산화 반응에 의해서 발생한 CO_2 가스를 진공 조건인 아스피레이터(aspirator)의 벤츨리 효과에 의한 별도의 교반과 CO_2 가스 공급 없이 석회석의 CO_2 가스를 직접 탄산화 반응 원료로 하여 탄산칼슘의 합성을 시도하였다. 이를 위해 수직형

마이크로웨이브 소성로와 진공 조건으로 시도하였다. 석회석의 탈탄산화 반응에 발생한 CO_2 가스는 진공-소성 조건으로 석회석의 탈탄산화 반응에 발생한 CO_2 가스를 동시에 측정하였다. 즉 수직형 마이크로웨이브 소성로의 진공 소성 조건으로 소성과 동시에 탄산칼슘 합성 여부를 시도하여 분석하였다. 2) 백운석의 경우, 석회석과 동일하게 소성과정에서 발생하는 CO_2 가스를 진공 소성 조건으로 회수하여 아스피레이터의 벤츨리 효과에 의한 CO_2 가스 투입과 동시에 아스레이커의 수압을 발생 시키는 수조에 미리 CaO 의 현탁액을 넣고, 소성 온도인 950°C 의 승온과 유지로 탄산화 반응을 유도하였으며, CO_2 가스 측정은 진공 라인에 연결된 CO_2 농도 측정기를 이용하여 CO_2 가스 농도 측정과 탄산화 반응의 pH, 진공압 변화, 승온 온도를 실시간 측정하였다[36]. 그리고 친환경 소성인 마이크로웨이브 소성로를 통한 제조한 고소성을 경소백운석을 수직형 마이크로웨이브 규소열환원로를 이용하여 마그네슘 크라운을 제조하였다. 기존의 수평형 마이크로웨이브 규소열환원로와 동일한 마그네슘 크라운의 제조 유무를 확인하였다[35].

2. 실험

2-1. 재료 및 특성

조경용 골재 등으로 저부가가치 소재 활용되는 20 mm 크기의 석회석, 백운석(Daeseong MDI Co., Korea)을 본 연구의 출발 물질(raw material)로 사용하였다.

석회석, 백운석의 CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 의 함량을 분석하기 위해 X-선 형광분석기(ZSX Primus II, Rigaku, Japan)를 이

용하여 분석하였다.

석회석, 백운석의 소성 후 제조한 CaO, CaO·MgO와 진공 소성으로 합성한 탄산칼슘 및 경소백운석을 이용함 규소열환원 반응으로 제조한 Mg crown은 X-선 회절 분석기(D/MAX2500V/PC, Rigaku, Japan, maximum power 18 kW, voltage 60 kV, current 300 mA, and Cu/K-alpha radiation ($\lambda = 1.54059\text{\AA}$))를 이용하여 결정상을 분석하였다. X-선 회절 분석에서 결정상 정량 분석은 XRD method ICDD(International Centre for Diffraction Data) 카드를 이용하여

리트벨트법(Rietveld method)으로 분석하였다.

CaO, CaO·MgO과 진공 소성으로 합성한 탄산칼슘의 형태를 관찰하기 위하여 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM, S-4300, HITACHI, Japan)을 이용하였다.

소성 후 CaO·MgO(경소백운석)은 규소열환원 반응을 이용하여 Mg crown을 제조하기 위해 원료인 경소백운석을 Jaw crusher(BB 300, Retsch, Germany)로 1 mm 이하로 분쇄하고 체 진동기(Sieve shaker, Ro-top sieve shaker(213-203, 피케이랩, Korea))를 이용하

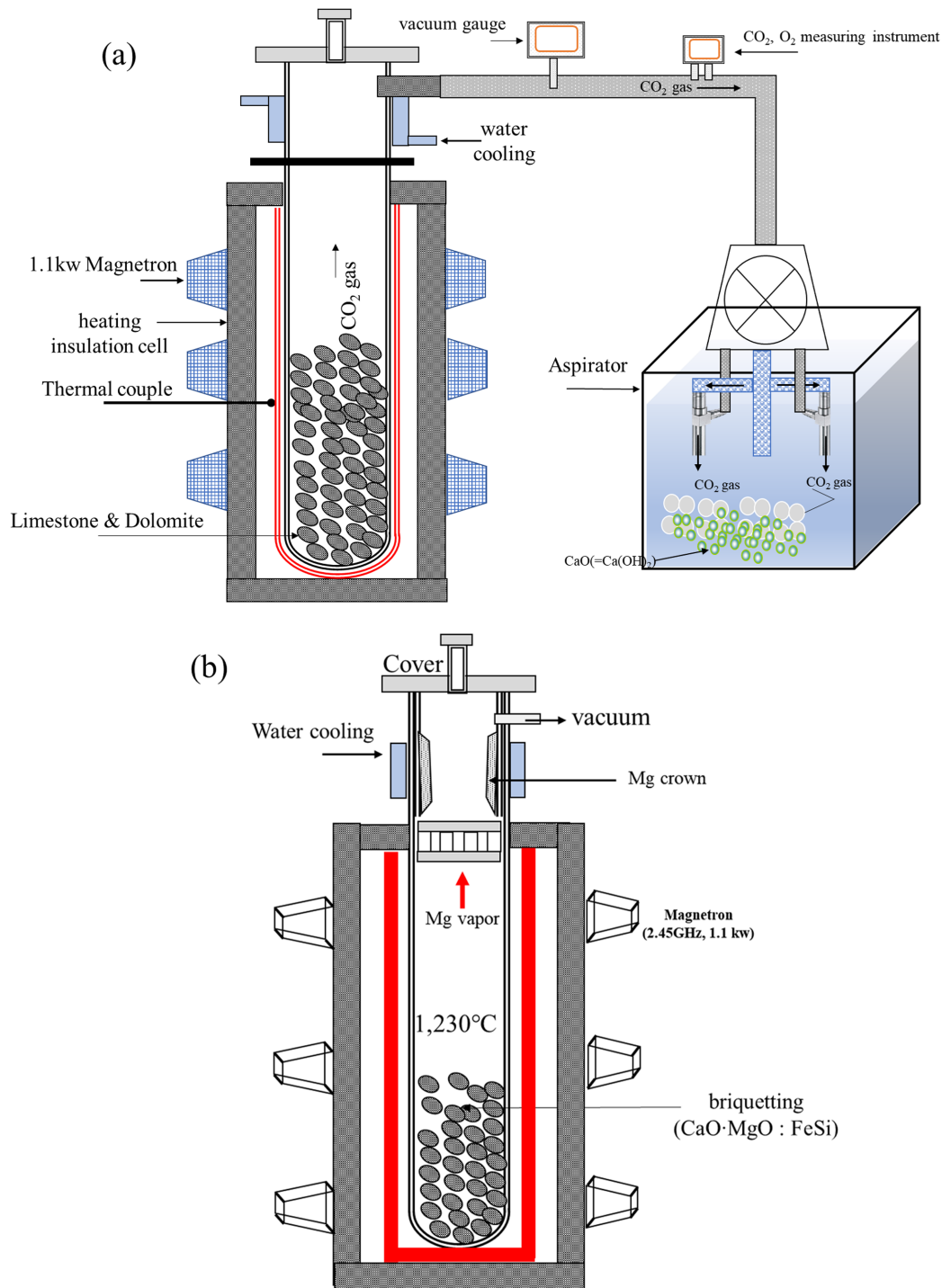


Fig. 2. Scheme of experimental process with (a) microwave furnace – carbonation process(aspirator), (b) microwave silicothermic reduction furnace.

여 100 메쉬(mesh) (140 μm)로 분급하여 환원제인 FeSi와 혼합하였다. 환원제인 FeSi(75% Si, 중국)는 35~50 mm 크기를 분쇄하여 60 메쉬(mesh) (221 μm) 통과분을 사용하였다[35].

수직형 마이크로웨이브 소성로의 진공 소성과 동시에 탄산칼슘을 합성하기 위해 수직형 마이크로웨이브 소성로에 석회석 500 g 넣고, 950°C, 1시간, 아스피레이터(진공 속도 19 리/분)으로 탈탄산화 반응을 시켜 CaO 282 g을 10회 실시하여 탄산화 반응의 원료인 CaO를 제조하였다. 미리 Ca(OH)₂ 현탁액을 제조하기 위해 아스피레이터의 수조 10리터에 CaO 넣고 약 30분간 별도의 교반 반응없이 수화시켰다.

2-2. 수직형 마이크로웨이브 소성로의 진공 소성

수직형 마이크로웨이브 소성로의 진공 소성 공정은 Fig. 2(a)와 같다. 소성 과정의 탈탄산화 반응으로 발생한 CO₂ 가스를 강제 배출시키기 위해 아스피레이터(model : EYELA A-1000S, 진공 속도 19 리터/분)의 벤츨리 효과에 의해서 진공압 형성과 CO₂ 가스를 강제 회수하여 CO₂ 가스를 아스피레이터의 수조 Ca(OH)₂ 현탁액과 반응 시켜 탄산칼슘을 합성하였다. 합성한 탄산칼슘은 고액 분리 후 12시간 건조하여 XRD, SEM 분석을 하였다. 진공 라인에 설치한 CO₂ 농도 측정기는 model : HMOT 500, 0~100% vol로 노트북과 연결되어 실시간 CO₂ 가스 농도를 측정하였다. 또한 아스피레이터의 수조에 다용도 수질 측정기(model : HI98194)를 이용하여 실시간 측정된 data를 노트북에 연결하여 pH를 측정하였다. 또한 아스피레이터의 벤츨리 효과에 의해서 형성하는 진공압의 변화를 알아보기 위해 진공 라인의 진공 게이지를 노트북과 연결하여 실시간 측정하였다.

Fig. 2(a), Fig. 3(a)의 소성로에 석회석 20 mm, 500 g 투입 후 950°C, 1시간 동안 진공 조건으로 소성하였다. 석회석의 경우, 소성 후 CaO 282 g이 얻어졌으며, 질량 감소는 218 g으로 이는 탈탄산화 반응에 의해서 방출한 CO₂ 가스이다[3-8]. 질량 감소인 218 g을 CO₂ 가스를 기준 1 wt%으로 탄산화 반응의 CO₂ 가스 원료로 이용하였다. 2.1의 마지막 단락에 서술한 바와 같이 진공 소성만 하여 제조한 CaO를 이용하여 아스피레이터의 10리터 수조에 넣고, 각각 CaO 1 wt%(218 g), 2 wt%(436 g), 3 wt%(654 g) 넣고 진공 소성하여 탄산칼슘을 합성하여 XRD, SEM 분석하였다.

Fig. 2(b), Fig. 3(a)와 같이 백운석도 석회석과 동일하게 20 mm, 500 g 투입 후 950°C, 1시간 동안 진공 조건으로 소성하였다. 백운석의 경우, 소성 후 CaO-MgO 262 g이 얻어졌으며, 질량 감소는 238 g으로 이는 탈탄산화 반응에 의해서 방출한 CO₂ 가스이다[9-10]. 질량 감소인 238 g을 CO₂ 가스를 기준 1 wt%으로 탄산화 반응의 CO₂ 가스 원료로 이용하였다. 2.1의 마지막 단락에 서술한 바와 같이 진공 소성만 하여 제조한 CaO를 이용하여 아스피레이터의 10리터 수조에 넣고, 각각 CaO 1 wt%(238 g), 2 wt%(476 g), 3 wt%(714 g) 넣고 진공 소성하여 탄산칼슘을 합성하여 XRD, SEM 분석하였다.

Fig. 3의 (a) 수직형 마이크로웨이브 소성로(microwave kiln, M2(주), Korea)는 회분식이며, 950°C, 60분 동안 운전하여 CaO, CaO-MgO를 제조하여 XRD, SEM 분석을 하였다. 마이크로웨이브 가열로의 주요 사양은 발열체(heating elements)로서 SiC(1,500 ml, purity 99%, t = 5 mm)(최고온도: 1,400°C) 재질의 실린더(cylinder)를 사용하였으며, 마이크로파 발생장치는 마그네트론(magnetron)(LG electronics Co., ltd, 2M 246(2.45 GHz, 1.1 kw, air cooling type),

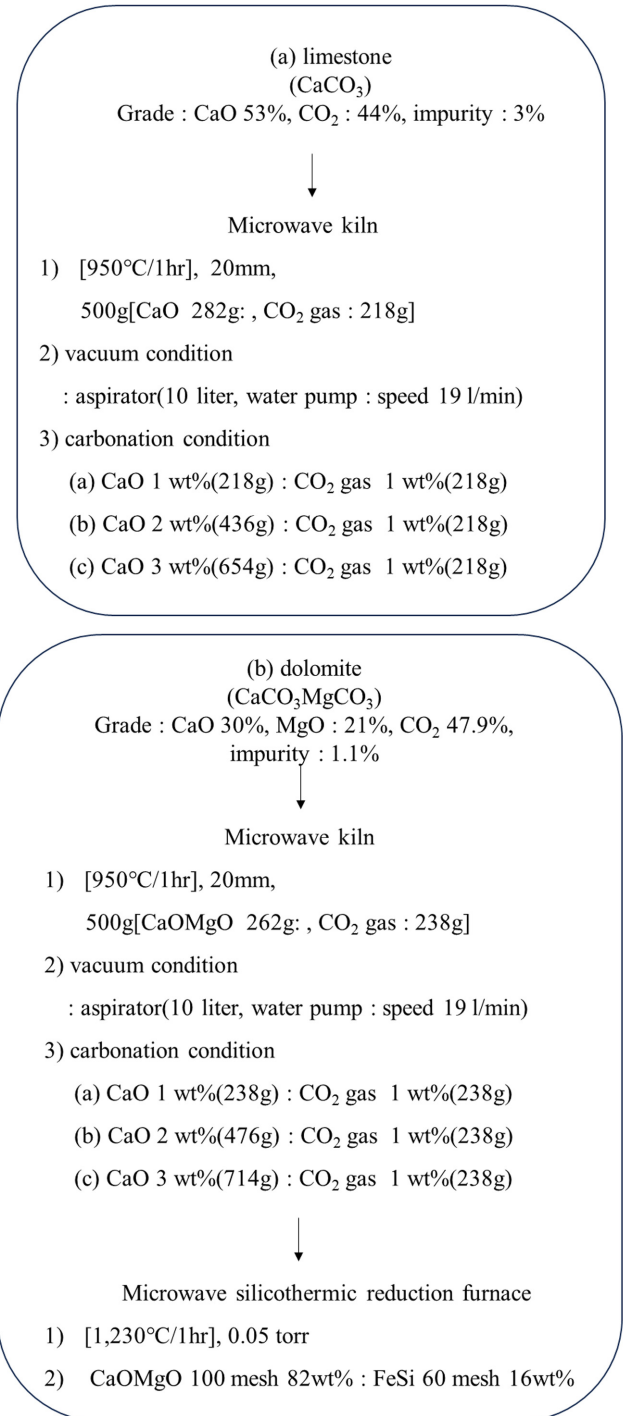


Fig. 3. Scheme of experimental process - (a) limestone, (b) dolomite.

Korea) 8개이며, 단열재(heat insulation)는 Al₂O₃ 재질의 단열 보드(t = 50 mm)이고, PLC(programmable logic controller) 프로그램을 이용하여 마이크로웨이브 소성로를 운전하였다. 마이크로웨이브 소성로의 발열체는 도가니이면서, 그 자체가 발열하여 시료를 가열하는 내부 가열 방식이다[3-10].

2-3. 수직형 마이크로웨이브 규소열환원로의 Mg crown 제조

수직형 마이크로웨이브 소성로의 진공 소성 조건(Fig. 2(a))에 의해서 얻어진 경소백운석을 100 메쉬(mesh)로 분쇄하였다. 규소열

환원 반응의 환원제인 페로실리콘(FeSi) 1.5 kg을 60 메쉬(mesh)로 분쇄하여 150℃에서 12 시간 동안 열풍 건조하였다. 경소백운석의 CaO는 수분과 급격하게 반응하여 수산화물($\text{Ca}(\text{OH})_2$)이 되기 때문에, 성형 후 규소열환원 반응에서 승온 시 수증기를 발생시키고 경소백운석에 함유된 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 와 반응하여 Mg crown 응축 성장시 혼재되어 연소 현상이 발생하기 때문에 충분히 건조하여 사용하였다[35]. 성형(단광, briquetting) 작업을 위해 유압식 성형기(model : JCB250T, oil compress : max : 350 Kg/cm^2 , operating : 100~200 Kg/cm^2 , power : 0.4 kw, 단상, 220V)를 이용하여 경소백운석(100 mesh)와 페로실리콘(60 mesh)을 82 : 16 wt%로 혼합하여 타원형 45 × 25 mm 타원형 크기를 만들었다.

Fig. 3(b)의 마이크로웨이브 규소열환원로(microwave silicothermic reduction furnace)(M2(주), Korea)의 구조는 수직 형태로, 마이크로웨이브 챔버 상부에 마그네트론(magnetron, 2.45 GHz, 1.1 kw, 공냉식, LG electronics Co., Ltd, Korea) 14개가 설치되어 마이크로웨이브를 조사한다. 발열체로는 Si_3N_4 -SiC를 사용하였으며(형태: 도가니, 3,000 ml 용량, 두께 : 7 mm, 최고 온도 : 1,400℃), 발열체 내부에 있는 반응기(retort)는 STS 310 소재(2,500 ml, 두께 5 mm)이며, 발열체 외부에는 알루미늄 단열재(Al_2O_3 board, 두께: 50 mm)로 단열하였다. 방열부는 마이크로웨이브 챔버 상부에 연결되어 발생하는 마그네슘 증기가 응축, 성장하는 부분이며, 냉각 방식은 수냉식 형태이다. 진공 라인에 진공 펌프(유압식, model : MVP 24, 0.005~0.5 torr, 진공 속도 20 m^3/hr)와 연결시켜 진공을 유지하였다. 45 × 25 mm 타원형 크기의 시료를 준비하여, Fig. 2(b)의 마이크로웨

이브 규소열환원로(microwave silicothermic reduction furnace)에 시료 500 g를 넣고, 1,230℃, 60분, 5×10^{-2} torr 조건하에 규소열환원 반응시켜서 Mg crown을 제조하였다. 제조한 경소백운석을 규소열환원 반응으로 제조한 Mg crown은 이론 수율이 80 g 대비 76.5 g로 95.6%가 얻어졌다. 얻어진 Mg crown을 XRD 분석 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 석회석과 백운석의 분석

본 연구에서는 조경용 운석으로 판매되는 국내 석회석, 백운석(DaeSeong MDI Co., Ltd) (20 mm 크기)인 미소성 원석을 이용하였다. 석회석, 백운석의 CaO, MgO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 을 분석하기 위해 XRF 분석을 실시하였다. Table 1에 (a) 석회석의 무기성분(CaO, MgO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2)으로는 CaO 53.36 wt%, MgO 0.2 wt%, SiO_2 2.33 wt%, Al_2O_3 0.01 wt%, Fe_2O_3 0.1 wt%로 분석되었다. XRF 분석 결과, 사용된 석회석의 품위는 중품위이다[1,3-8].

백운석의 이론 화학 조성은 CaO 30.4 wt%, MgO 21.7 wt%, CO_2 47.9 wt%이다. Table 1의 결과를 비교하면 순도가 높은 것을 알 수 있다. 백운석의 무기성분(CaO, MgO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 등)으로는 CaO 29.9 wt%, MgO 21.55 wt%, SiO_2 0.11 wt%, Al_2O_3 0.38 wt%, Fe_2O_3 0.12 wt%로 분석되었다[9-10,35].

Fig. 4의 XRD 분석 결과, (a)는 calcite(CaCO_3) 결정상 구조로 확인되었으며, SiO_2 의 quartz 결정상 구조로 분석되었으며, Table 1의 SiO_2 2.33 wt%에 의한 것으로 보인다. Fig. 4(b)는 dolomite

Table 1. XRF analysis of limestone & dolomite (DS MDI).

Sample	Component(wt%)					Theoretical chemical composition CO_2
	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	SiO_2	
(a) limestone	0.01	53.36	0.1	0.2	2.33	44
(b) dolomite	0.38	29.94	0.12	21.55	0.11	47.9

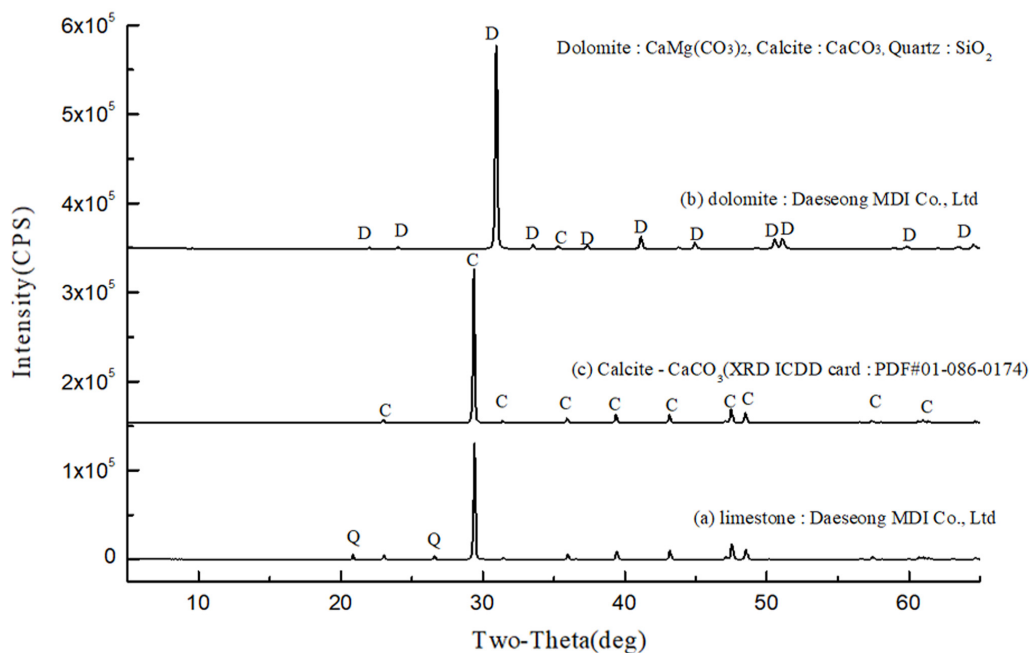


Fig. 4. XRD patterns of (a) limestone (Daeseong MDI Co., Ltd), (b) dolomite (Daeseong MDI Co., Ltd), (c) Calcite – CaCO_3 (XRD ICDD card : PDF#01-086-0174).

($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)의 결정상 구조와 calcite(CaCO_3) 결정상 구조로 나타났으며, (c)는 XRD ICDD card의 calcite의 결정상 구조의 peak로 석회석과 백운석의 결정성 구조를 구분하기 위해 나타났었다.

3-2. 석회석과 백운석 진공 소성의 진공압 및 CO_2 가스 농도

Fig. 1(a), (b)는 기존의 공정과 본 연구의 진공 소성 조건을 비교하기 위해 도식적으로 표한 것이다. 그리고 Fig. 2의 (a)는 석회석과 백운석의 수직형 마이크로웨이브 소성로의 진공 소성을 통하여 탄산염 광물인 석회석과 백운석의 탈탄산화 반응에 의해서 발생한 CO_2 가스를 직접 탄산화 반응의 원료로 이용함으로써 기존 shaft kiln에 의해서 대기로 방출하는 CO_2 가스를 본 연구는 직접 탄산화 반응에 이용하는 것을 일목요연(一目了然)하게 표현하기 위해 도식화하였다. 또한 Fig. 2(b)는 Fig. 1(a)의 저 소성 $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 이 제강 제철용으로 활용 되는 것을 Fig. 1(b)와 같이 진공 소성 후 얻어진 고소성 $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 가 비철금속인 마그네슘 제조에 이용 할 수 있는 수직형 마이크로웨이브 규소열환원로 구조 그림이다.

Fig. 1(a)은 일반적인 소성과정에 의해서 소성 후 석회석은 CaO , 수화 반응을 거쳐 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 탄산화 반응을 통하여 CaCO_3 를 합성한다[3-8]. Fig. 1(a)은 일반적인 소성과정에 의해서 백운석은 $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 로 제조하며, 주로 제강 제철용으로만 활용되고, 소성 과정에서 미분말 $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 가 발생하는데 일명 고토 비료(苦土肥料)로 활용되고 있다. 백운석은 석회석에 비해 소재 가치가 낮다. 소재 가치를 높이기 위해서는 Ca and Mg 분리 반응하기 위해 우선 고 반응성 $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 의 수화 반응에 기초하여 염 첨가 반응 및 강산성 양이온 교환 수지에 의해 분리가 가능하다[9,10] 또한 고 반응성 $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 의 제조는 비철금속인 마그네슘 제조 공정에 필연적이다[35]. 일반적인 shaft kiln에서는 소성율이 85%로 낮은 수화 반응에 기인하여 Ca and Mg 분리 반응이 쉽지 않다.

Fig. 2(a), (b)은 본 연구의 공정으로 석회석, 백운석을 수직형 마이크로웨이브 소성로의 진공 소성 조건에 의해서 탈탄산화 반응으로 발생한 CO_2 가스를 진공 조건인 아스피레이터의 벤츨리 효과에 의해서 강제 회수하여 아스피레이터의 수조의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 현탁액과 반응하여 탄산칼슘 합성이 가능하며, 동시에 소성 후 CaO , $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 가 제조된다.

Fig. 5(a)는 석회석, (b)는 백운석을 Fig. 2(a)의 수직형 마이크로웨이브 소성로의 진공 소성 조건으로 석회석 500 g, 백운석 500 g을 넣고, 950°C 승온과 유지 시 탈탄산화 반응으로 발생한 CO_2 가스를 강제 회수하기 위해 진공 조건인 아스피레이터로 배출하여 CO_2 농도를 측정과 진공압 변화 그래프이다. Fig. 5(a) 석회석은 950°C 승온 시 약 650°C (승온 시작 후 27분)일 때 탈탄산화 반응이 시작하여 CO_2 가스 농도가 0.03% vol이 측정되었으며, 이와 동시에 진공압 변화는 700°C (승온 시작 후 약 28분)일 때 시작되었다. 950°C 도달 후 약 1분 후 탈탄산화 반응에 의한 CO_2 가스 농도는 최대 53.48% vol로 측정 후 탈탄산화 반응에 의한 CO_2 가스 농도는 감소하였다. 이와 동시에 진공압은 950°C 도달 후 약 4분 경에 최소 308 mm Hg 측정 후 점진적으로 상승하여 탈탄산화 반응에 의한 CO_2 가스 농도가 감소하는 경향과 일치하였다(식 1). Fig. 5(a) 석회석의 소성율은 $\{[(\text{소성 전 무게}) - (\text{소성 후 무게})]/\text{소성 전 무게}\}/0.44\}$ 으로 99%이다.

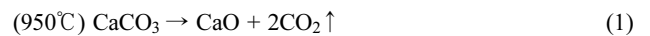


Fig. 5(b) 백운석은 950°C 승온 시 약 480°C (승온 시작 후 21분)일 때 탈탄산화 반응이 일어나 CO_2 가스 농도가 0.03% vol이 측정되었으며, 이와 동시에 진공압이 감소하기 시작하였다. 이는 식 (2)와 같이 백운석 내에 MgCO_3 가 탈탄산화 반응이 일어나는 것으로 식 (1)와 Fig. 5(a)의 진공압 및 CO_2 가스 농도와 차이가 있다. 승온 시

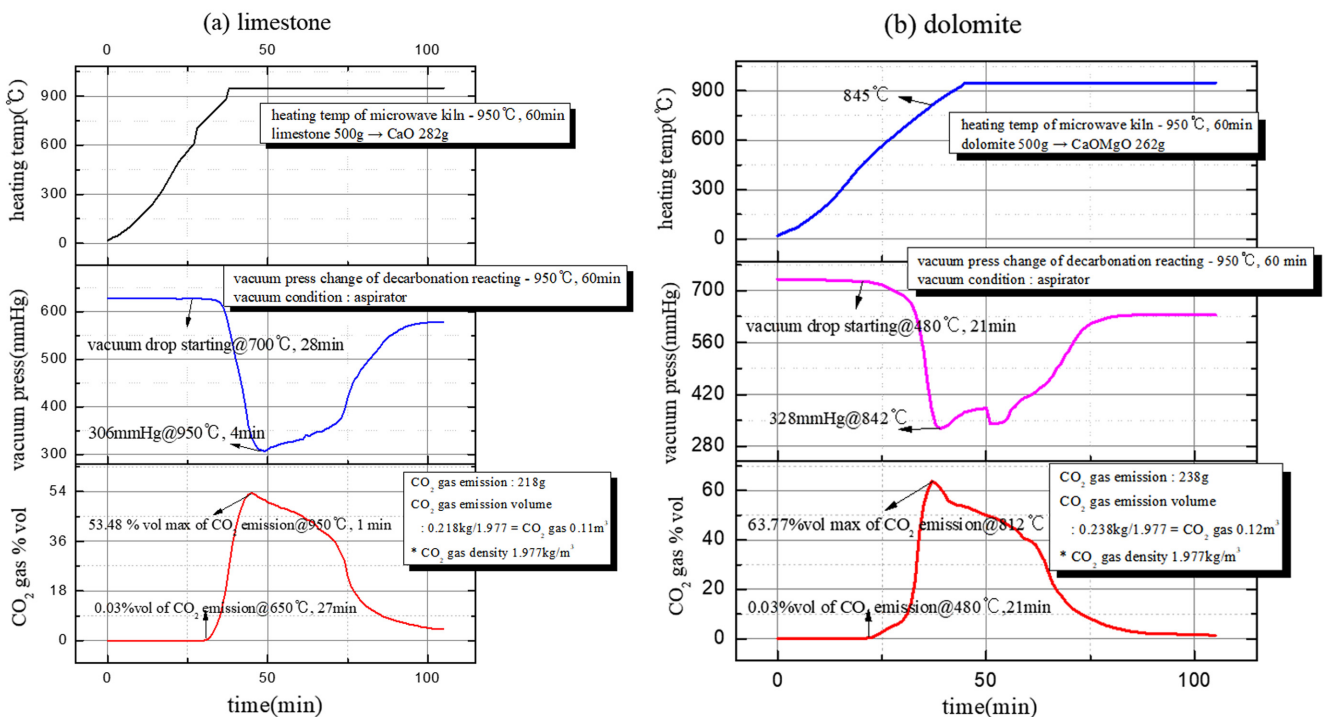


Fig. 5. Temperature, vacuum press and CO_2 gas % vol profiles of (a) limestone, (b) dolomite by microwave furnace (950°C , 60 min, vacuum condition (aspirator)).

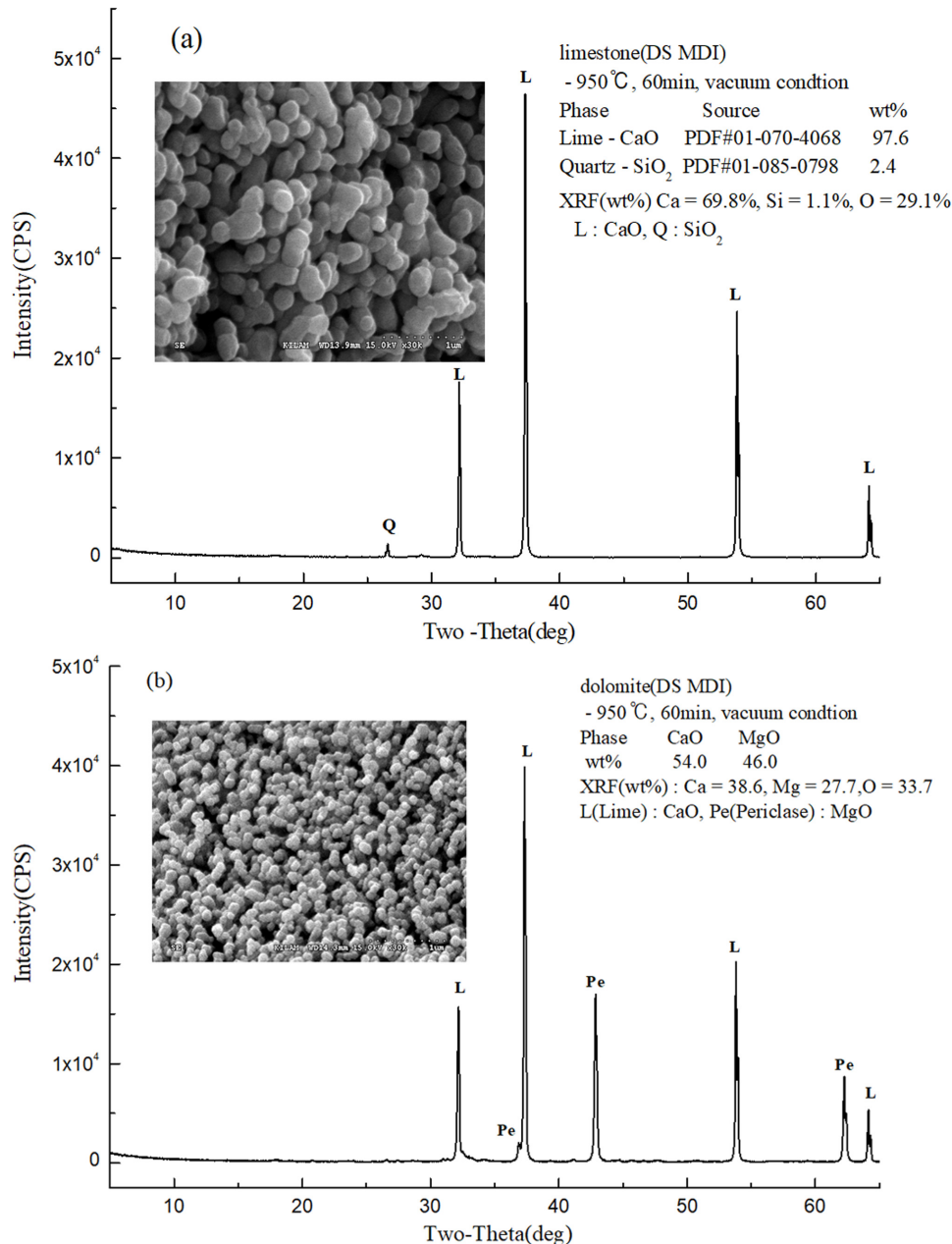


Fig. 6. XRD patterns and SEM analysis of (a) limestone and (b) dolomite - microwave furnace (950°C, 60 min, vacuum condition (aspirator)).

840°C 일 때 CO₂ 가스 농도 최대 63.77% vol이 측정 후 점진적으로 감소하였으며, 이는 탈탄산화 반응이 완결되어 가는 것을 의미하며, 진공압도 최소 328 mm Hg 측정 후 점진적으로 증가하였다. 이는 식 (3)와 같이 백운석 내에 CaCO₃가 탈탄산화 반응이 일어나고 850°C 이후 백운석 20 mm 크기 내부까지 탈탄산화 반응이 이루어 지는 것을 확인하였다. Fig. 5(b) 백운석의 소성율은 $\{[(\text{소성 전 무게}) - (\text{소성 후 무게})]/\text{소성 전 무게}\}/0.479\}$ 으로 99.3%이다.

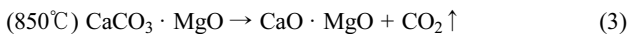


Fig. 6(a)는 Fig. 2(a)의 수직형 마이크로웨이브 소성로의 진공 소성 조건으로 석회석 500 g을 950°C, 1시간 동안 아스피레이터를 이용하여 탈탄산화 반응을 하여 CaO를 제조 후 XRD, SEM 분석한

자료이다. XRD 분석 결과, CaO 97.6%, SiO₂ 2.4%로 미 반응 석회석(CaCO₃)의 peak는 나타나지 않는 것으로 보아 탈탄산화 반응이 잘 이루어진 것을 알 수 있었다. SEM 이미지를 보면 CaO 소결 입자로 나타났다. Hwang[3-8]의 대기압 소성 조건인 마이크로웨이브 소성로의 CaO 분석 결과와 동일한 경향을 보였다.

Fig. 6(b)는 Fig. 2(a)의 수직형 마이크로웨이브 소성로의 진공 소성 조건으로 백운석 500 g을 950°C, 1시간 동안 아스피레이터를 이용하여 탈탄산화 반응을 하여 CaO-MgO를 제조 후 XRD, SEM 분석한 자료이다. XRD 분석 결과, CaO 54%, MgO 46%로 미 반응 백운석(CaCO₃MgCO₃)의 peak는 나타나지 않는 것으로 보아 탈탄산화 반응이 잘 이루어진 것을 알 수 있었다. SEM 이미지를 보면 CaO 소결 입자로 나타났다. Hwang[9,10]의 대기압 소성 조건인 마이크로웨이브 소성로의 CaO-MgO 분석 결과와 동일한 경향을 보였다.

3-3. 석회석과 백운석의 진공 소성에 의한 탄산칼슘 합성

Fig. 7은 Fig. 2(a)의 수직형 마이크로웨이브 소성로의 진공 소성 조건으로 아스피레이터의 수조에 Fig. 3(a)의 carbonation process와 같이, Fig. 2(a)의 석회석 500 g, 950℃, 1시간, 진공에 의해서 발생한 CO₂ 가스의 218 g을 1 wt% 기준으로, Fig. 3(a)의 (a) CaO 1 wt% (218 g), (b) CaO 2 wt% (436 g), (c) CaO 3 wt%(654 g)을 아스피레이터의 수조에 각각 실험 전에 수화 시켜 Ca(OH)₂ 현탁액을 만들어 놓고 실험을 진행하였다. Fig. 7(a)는 CaO와 CO₂ 가스 1 : 1 wt%의 비율로 진공 소성 - 탄산화 반응을 동시에 진행하면서 측정 한, 승온 온도, pH, 진공압 변화 그래프이며, CaO(=Ca(OH)₂) → 탄산칼슘(CaCO₃) 합성 전환이 이루어지는 pH 변화는 승온 후 약 42분 경과, 승온 온도 950℃ 도달 일 때 pH 12 → 7으로 탄산칼슘이 합성 되는 것을 확인[3,5,6,8]의 carbonation reaction과 동일한 pH 변화가 일어났으며, 진공압도 pH 변화 시점과 동일하게 나타났다. 이는 Fig. 5(a)의 진공 소성 중의 탈탄산화 반응에 의한 발생한 CO₂ 가스 % vol의 측정값과 동일한 경향으로 석회석의 탈탄산화 반응의 시작과 종료 CO₂ 가스 % vol과 같이 carbonation process가 일어나는 것을 확인 할 수 있다. Fig. 7(b)는 CaO와 CO₂ 가스 2 : 1 wt%의 비율로 진공 소성 - 탄산화 반응을 동시에 진행하면서 측정 한, 승온 온도, pH, 진공압 변화 그래프이며, CaO(=Ca(OH)₂) → 탄산칼슘(CaCO₃) 합성 전환이 이루어지는 pH 변화는 950℃ 유지, 40분 경에 pH가 12에서 11으로 변화하였다. 이는 Fig. 7(a)의 pH의 변화와 다른 것은 CaO 함량이 증가에 따른 것으로 보인다. Fig. 7(c)는 CaO와 CO₂ 가스 3 : 1 wt%의 비율로 진공 소성 - 탄산화 반응을 동시에 진행하면서 측정 한, 승온 온도, pH, 진공압 변화 그래프이며, pH의 변화가 없다가, 950℃ 유지, 40분에 급격하게 pH 11로 변화로 이는 CaO 함량 증가에 의한 현탁액의 Ca(OH)₂와 CO₂ 가스의 탄산칼슘 합성 반응이 늦게 일어나는 것을 확인 하였다.

Fig. 8은 Fig. 2(a)의 수직형 마이크로웨이브 소성로의 진공 소성

조건으로 아스피레이터의 수조에 Fig. 3(b)의 carbonation process와 같이, Fig. 2(a)의 백운석 500 g, 950℃, 1시간, 진공에 의해서 발생한 CO₂ 가스의 238 g을 1 wt% 기준으로, Fig. 3(b)의 (a) CaO 1 wt% (238 g), (b) CaO 2 wt% (476 g), (c) CaO 3 wt%(714 g)을 아스피레이터의 수조에 각각 실험 전에 수화 시켜 Ca(OH)₂ 현탁액을 만들어 놓고 실험을 진행하였다. Fig. 8(a)는 CaO와 CO₂ 가스 1 : 1 wt%의 비율로 진공 소성 - 탄산화 반응을 동시에 진행하면서 측정 한, 승온 온도, pH, 진공압 변화 그래프이며, CaO(=Ca(OH)₂) → 탄산칼슘(CaCO₃) 합성 전환이 이루어지는 pH 변화는 승온 후 약 42분 경과, 승온 온도 950℃ 도달 일 때 pH 12 → 7으로 탄산칼슘이 합성 되는 것을 확인[3,5,6,8]의 carbonation reaction과 동일한 pH 변화가 일어났으며, 진공압 변화는 pH 변화 시점보다 빨리 진행되는 것은 MgCO₃의 탈탄산화 반응이 먼저 일어나고, 그 이후 CaCO₃가 일어나기 때문에 진공압 최소가 pH 7보다 약 4분 빨리 나타났으며, Fig. 7(a)와 진공 소성 - 탄산화 반응의 승온, pH, 진공압 변화와 동일하게 나타났다. 이는 Fig. 5(b)의 진공 소성 중의 탈탄산화 반응에 의한 발생한 CO₂ 가스 % vol의 측정값과 동일한 경향으로 백운석의 탈탄산화 반응의 시작과 종료 CO₂ 가스 % vol과 같이 carbonation process가 일어나는 것을 확인 할 수 있다[9,10]. Fig. 8(b) CaO와 CO₂ 가스 2 : 1 wt%의 비율로 진공 소성 - 탄산화 반응을 동시에 진행하면서 측정 한, 승온 온도, pH, 진공압 변화 그래프이며, CaO(=Ca(OH)₂) → 탄산칼슘(CaCO₃) 합성 전환이 이루어지는 pH 변화는 950℃ 유지, 40분 경에 pH가 12에서 11으로 변화하였다. 이는 Fig. 8(a)의 pH의 변화와 다른 것은 CaO 함량이 증가에 따른 것으로 보인다. Fig. 8(c)는 CaO와 CO₂ 가스 3 : 1 wt%의 비율로 진공 소성 - 탄산화 반응을 동시에 진행하면서 측정 한, 승온 온도, pH, 진공압 변화 그래프이며, pH의 변화가 없다가, 950℃ 유지, 40분에 급격하게 pH 11로 변화로 이는 CaO 함량 증가에 의한 현탁액의 Ca(OH)₂와 CO₂ 가스의 탄산칼슘 합성 반응이 늦게

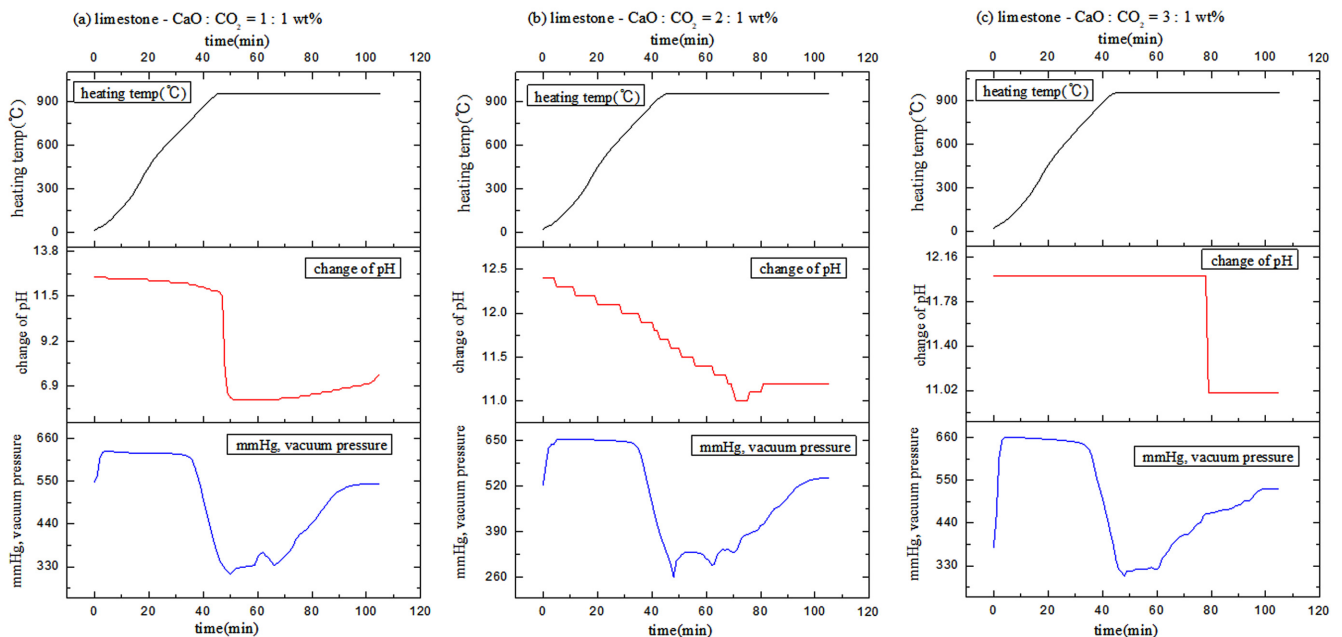


Fig. 7. Temperature, vacuum press and CO₂ gas % vol profiles of (a) CaO 1 wt% : CO₂ 1 wt%, (b) CaO 2 wt% : CO₂ 1 wt%, (c) CaO 3 wt% : CO₂ 1 wt% by calcination process and carbonation process : microwave furnace(limestone, 950℃, 60 min, vacuum condition (aspirator : (a), (b), (c) - CaO + H₂O)).

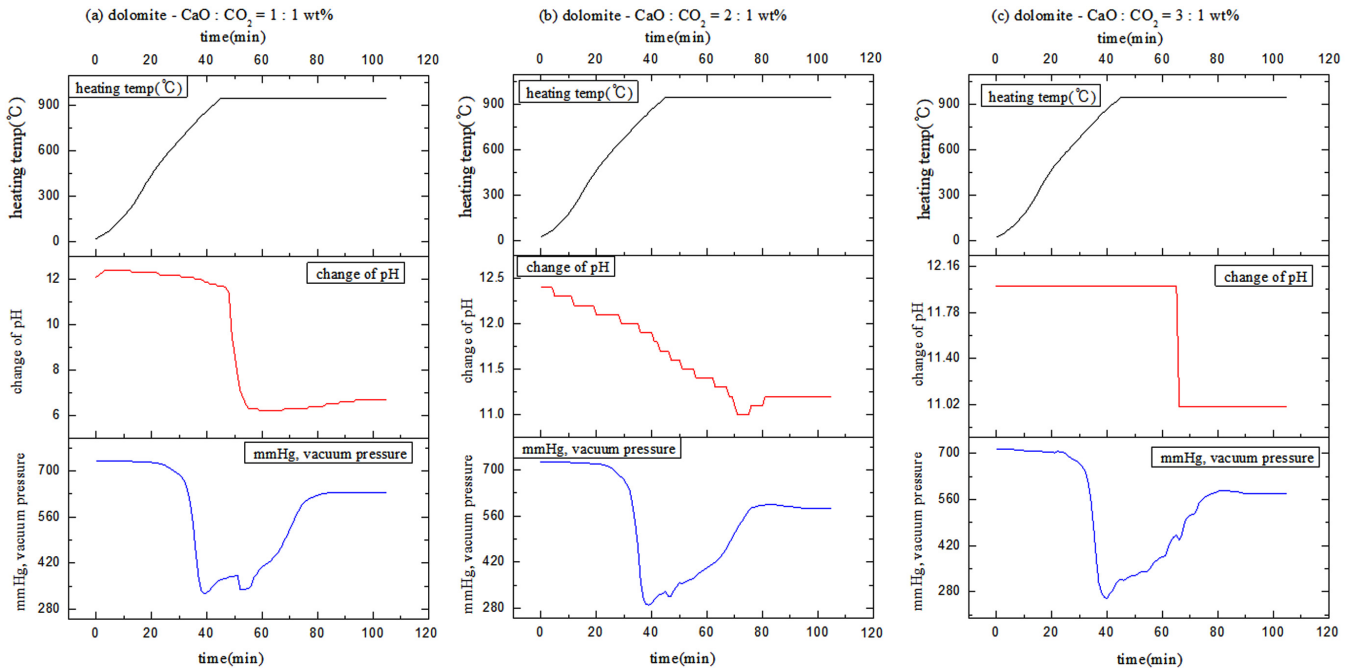


Fig. 8. Temperature, vacuum press and CO₂ gas % vol profiles of (a) CaO 1 wt% : CO₂ 1 wt%, (b) CaO 2 wt% : CO₂ 1 wt%, (c) CaO 3 wt% : CO₂ 1 wt% by calcination process and carbonation process : microwave furnace(dolomite, 950°C, 60 min, vacuum condition (aspirator : (a), (b), (c) - CaO + H₂O)).

일어나는 것을 확인하였다.

Fig. 9(a), (b), (c)의 XRD, SEM 분석은 Fig. 2(a), Fig. 3(a)의 carbonation process와 같이, Fig. 2(a)의 석회석 500 g, 950°C, 1시간, 진공에 의해서 발생한 CO₂ 가스의 218 g을 1 wt% 기준으로, 실험 공정 Fig. 3(a)의 (a) CaO 1 wt% (218 g), (b) CaO 2 wt% (436 g), (c) CaO 3 wt% (654 g)을 아스피레이터의 수조에 각각 실험 전에 수화시켜 Ca(OH)₂ 현탁액을 만들어 놓고 실험을 진행하여 합성한 탄산칼슘(CaCO₃)이다. Fig. 9(a)의 XRD 분석 결과, Calcite (CaCO₃)의 결정상 구조 88.8 wt%, Aragonite(CaCO₃)의 결정상 구조 11.2 wt%로 확인 되었으며, 이는 석회석의 탈탄산화 반응의 CO₂ 가스 1 wt%와 CaO 1 wt%가 탄산칼슘 100% 전환 되었다는 것을 확인 할 수 있으며, SEM 이미지 분석 결과, 방추형으로 나타났다. Fig. 9(b)의 XRD 분석 결과, Calcite(CaCO₃)의 결정상 구조 66.8 wt%, Aragonite(CaCO₃)의 결정상 구조 21.5 wt%, Calcium hydroxide-Ca(OH)₂ 11.7 wt%로 약 10%가 탄산화 반응이 일어나지 않는 것으로 현탁액의 Ca(OH)₂의 농도 증가에 기인 하는 것으로 판단된다[3,5,6,8]. SEM 이미지 결과, 방추형으로 확인 되었다. Fig. 9(c)의 XRD 분석 결과, Calcite(CaCO₃)의 결정상 구조 47.6 wt%, Aragonite(CaCO₃)의 결정상 구조 20.7 wt%, Calcium hydroxide-Ca(OH)₂ 31.7 wt%로 약 30%가 탄산화 반응이 일어나지 않는 것으로 현탁액의 Ca(OH)₂의 농도 증가에 기인 하는 것으로 판단된다[3,5,6,8]. SEM 이미지 결과, 방추형의 CaCO₃와 무정형인 Ca(OH)₂가 확인 되었다.

Fig. 10(a), (b), (c)의 XRD, SEM 분석은 Fig. 2(a), Fig. 3(b)의 carbonation process와 같이, Fig. 2(a)의 백운석 500 g, 950°C, 1시간, 진공에 의해서 발생한 CO₂ 가스의 238 g을 1 wt% 기준으로, Fig. 3(b)의 (a) CaO 1 wt% (238 g), (b) CaO 2 wt% (476 g), (c) CaO 3 wt%(714 g)을 아스피레이터의 수조에 각각 실험 전에 수화시켜 Ca(OH)₂ 현탁액을 만들어 놓고 실험을 진행하여 합성한 탄산칼슘

(CaCO₃)이다. Fig. 10(a)의 XRD 분석 결과, Calcite(CaCO₃)의 결정상 구조 100 wt% 확인 되었으며, 이는 백운석의 탈탄산화 반응의 CO₂ 가스 1 wt%와 CaO 1 wt%가 탄산칼슘 100% 전환 되었다는 것을 확인 할 수 있으며, SEM 이미지 분석 결과, 방추형으로 나타났다. Fig. 10(b)의 XRD 분석 결과, Calcite(CaCO₃)의 결정상 구조 72.8 wt%, Aragonite(CaCO₃)의 결정상 구조 25.2 wt%, Calcium hydroxide-Ca(OH)₂ 2.0 wt%로 약 2%가 탄산화 반응이 일어나지 않는 것으로 Fig. 9(b)의 Ca(OH)₂ 11 wt% 함량과 비교 되는데, 이는 백운석의 복탄산염인의 CO₂ 47.9%에 기인하는 것으로 보이며, MgCO₃의 탈탄산화 반응 온도 450°C(CO₂ 가스 0.03% vol), CaCO₃의 탈탄산화 반응 온도 812°C(CO₂ 가스 63.7% vol)에 기인하는 것으로 보인다. SEM 이미지 결과, 방추형으로 확인되었다. Fig. 10(c)의 XRD 분석 결과, Calcite(CaCO₃)의 결정상 구조 71.5 wt%, Aragonite (CaCO₃)의 결정상 구조 14.7 wt%, Calcium hydroxide-Ca(OH)₂ 14.1 wt%로 약 14%가 탄산화 반응이 일어나지 않는 것으로 현탁액의 Ca(OH)₂의 농도 증가에 기인 하는 것으로 판단되며, fig. 9 (c)의 XRD 분석 결과의 Ca(OH)₂ 31.7 wt%와 비교 되는데, 이는 백운석의 CO₂ 함량 47.9 wt%와 탈탄산화 반응의 온도(MgCO₃, CaCO₃의 CO₂ 가스 농도)에 기인하는 것으로 Fig. 5(a), (b)의 CO₂ 가스 농도 측정값으로 확인 할 수 있다. SEM 이미지 결과, 방추형의 CaCO₃으로 분석 되었지만, Ca(OH)₂는 SEM 이미지에 확연하게 나오지는 않았다.

3.4. 백운석의 진공 소성으로 얻어진 CaO-MgO의 환원 반응으로 제조한 Mg crown

규소열환원 반응을 이용하여 Mg crown을 제조하기 위해서 Fig. 2(b)의 수직형 마이크로웨이브 규소열환원로를 이용하여 Fig. 2(a)의 수직형 마이크로웨이브 소성로에 의해서 백운석 500 g, 950°C, 1시간

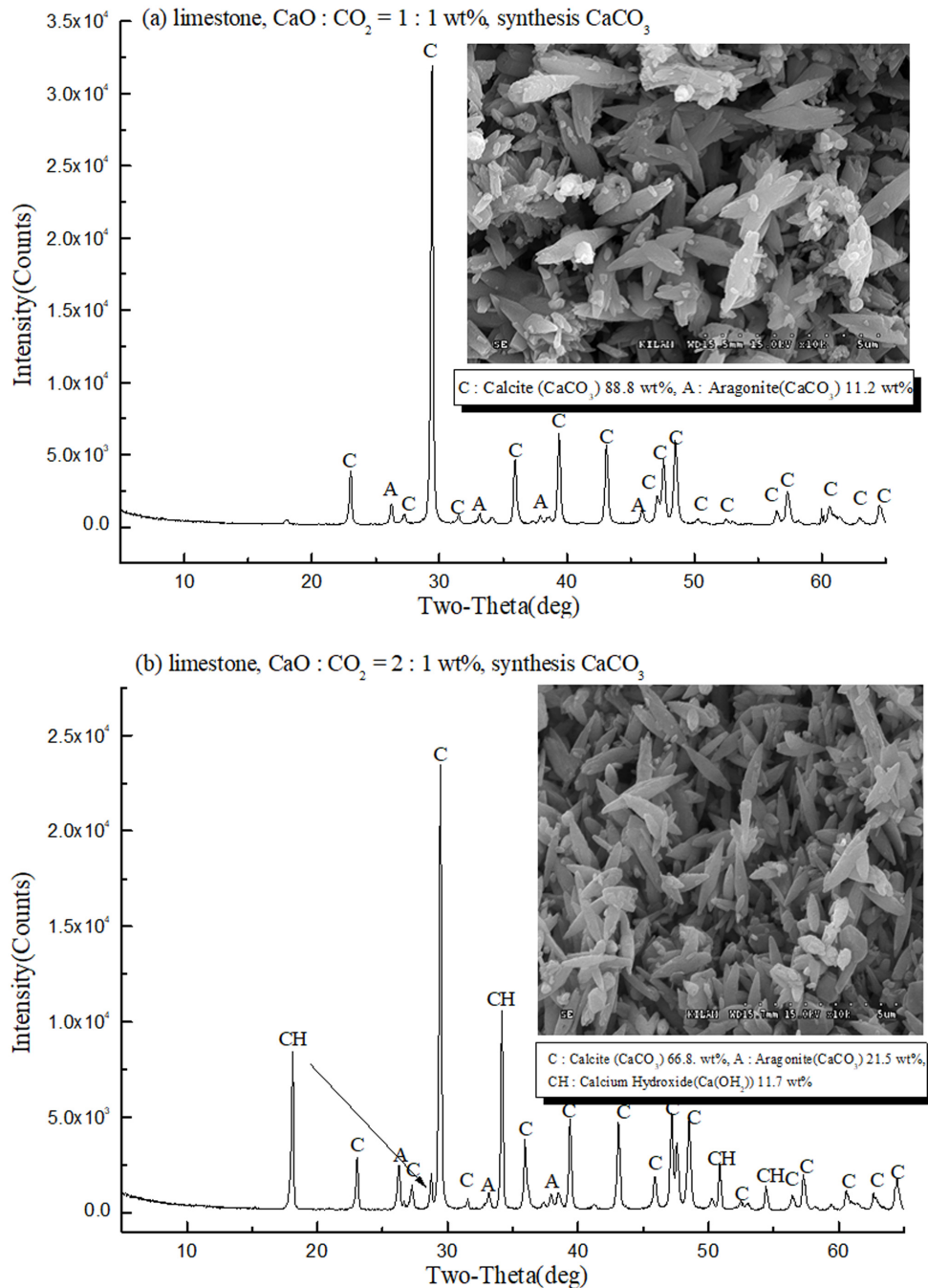


Fig. 9. XRD patterns and SEM analysis of CaCO_3 - (a) CaO 1 wt% : CO_2 1 wt%, (b) CaO 2 wt% : CO_2 1wt%, (c) CaO 3 wt% : CO_2 1wt% by calcination process and carbonation process : microwave furnace (limestone, 950°C , 60 min, vacuum condition (aspirator : (a), (b), (c) - $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$)).

간, 진공(아스피레이터)으로 얻어진 경소백운석($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$)을 준비 하였다. 규소열환원 반응을 위해 경소백운석을 100 메쉬(mesh)로 분쇄하고 분급하였으며, 환원제인 FeSi (75% Si)는 60 메쉬(mesh)로 분쇄하여 분급하였다. 경소백운석 82 wt%와 FeSi 16 wt%를 혼합하였으며, 촉매인 CaF 는 사용하지 않았다[35]. 혼합 시료는 성형(단광, briquetting) 작업을 위해 유압식 성형기(model : JCB250T, oil compress : max : 350 Kg/cm^2 , operating : $100\text{--}200 \text{ Kg/cm}^2$, power : 0.4 kw, 단상, 220V)를 이용하여 경소백운석(100 mesh)와 페로실리콘(60 mesh)을 82 : 16 wt%로 혼합하여 타원형 $45 \times 25 \text{ mm}$ 타

원형 크기를 만들었다.

경소백운석($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$)와 페로실리콘(FeSi)의 규소열환원 반응은 CaO 와 Si 의 반응을 통한 Ca-Si 의 복합물을 형성 후 이 복합물이 MgO 를 환원시키는 반응과 Si 가 직접 MgO 환원에 참여 후 SiO_2 가 CaO 와 반응을 하여 Ca-Si 복합 산화물을 형성하는 반응의 복합-연쇄 반응에 의해서 진행하여 Mg gas를 유출/결정 성장시킨다(식 4-7)[35]. $930\text{--}1,175^\circ\text{C}$ 사이에서 식 4와 같은 반응이 일어나고, CaO 의 해리 반응을 통한 Ca-Si 의 복합물인 CaSi_2 가 생성된다. CaSi_2 는 중간체 화합물(intermediate compound)로 융점이 $1,060^\circ\text{C}$ 이며, Ca_2SiO_4

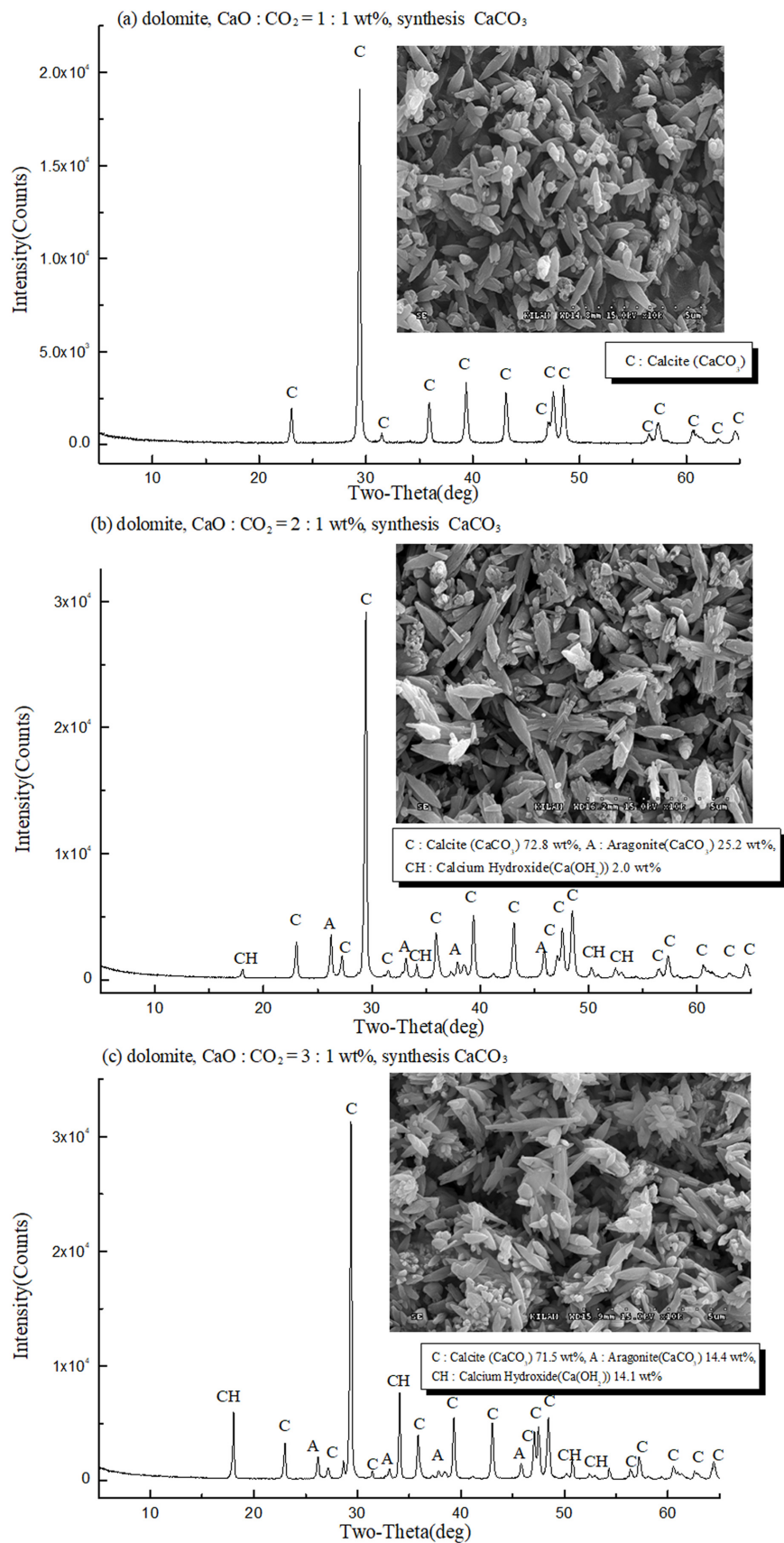


Fig. 10. XRD patterns and SEM analysis of CaCO_3 - (a) CaO 1 wt% : CO_2 1 wt%, (b) CaO 2 wt% : CO_2 1 wt%, (c) CaO 3 wt% : CO_2 1 wt% by calcination process and carbonation process : microwave furnace(dolomite, 950°C , 60 min, vacuum condition (aspirator : (a), (b), (c) - $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$)).

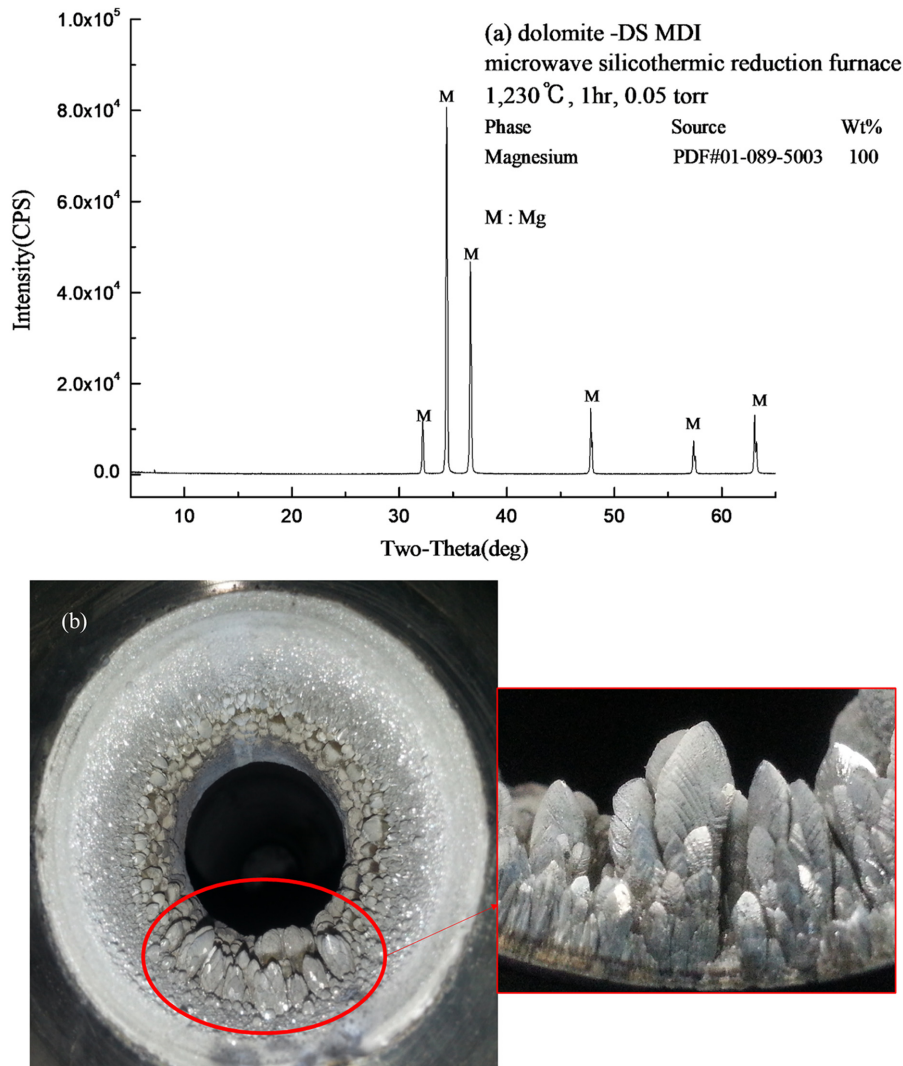


Fig. 11. (a) XRD patterns and (b) photo images of Mg crown using microwave silicothermic reduction furnace (1,230°C, 60 min, 5×10^{-2} torr, CaO·MgO 82 wt% + FeSi 16 wt%, 500 g).

결정상은 1,230°C에서 형성된다.

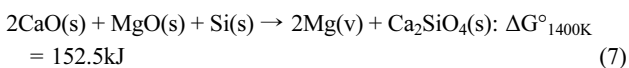
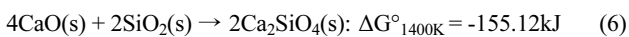
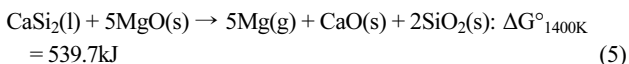
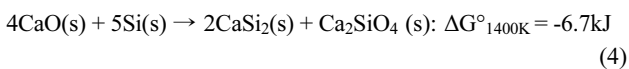


Fig. 11(a)는 Fig. 2(b)의 수직형 마이크로웨이브 규소열환원로(microwave silicothermic reduction furnace)에 혼합/성형한 시료 500 g을 투입하여 1,230°C, 60분, 5×10^{-2} torr 조건으로 규소열환원 반응하여, 얻어진 Mg crown을 XRD 분석한 결과이며, 비철금속인 Mg로 확인되었다. Fig. 11(b)는 Fig. 2(b)의 수직형 마이크로웨이브 규소열환원로의 Mg 슬리브에 응축, 성장한 Mg crown 사진 이미지이며, 전형적인 육방정계로 성장한 사진 이미지이다. Hwang[25]의 수평형 마이크로웨이브 규소열환원로의 시스템과 수직형 마이크로웨이브 규소열환원로의 시스템에 의해서 얻어진 Mg crown 성장

동일함을 확인 할 수 있었으며, 응축 성장한 Mg crown의 수율은 95.6%인 76.5 g이었다.

4. 결 론

본 연구는 국내의 탄산염 광물인 석회석, 백운석을 이용하여 1) 수직형 마이크로웨이브 소성로의 진공 소성 조건인 500 g, 950°C, 1시간, 진공(=아스피레이터)으로 탈탄산화 반응을 통한 CO₂ 가스를 회수하여 직접 탄산화 반응을 실시하여 탄산칼슘 합성을 시도하였다. 직접 탄산화 반응을 실시하기 위해, CaO 원료는 미리 수직형 마이크로웨이브 소성로의 진공 소성 조건만인 석회석 500 g, 950°C, 1시간, 진공(=아스피레이터)으로 탈탄산화 반응시켜 CaO를 준비하였다. 2) 수직형 마이크로웨이브 규소열환원로를 이용하여 백운석의 진공 소성에 의해서 얻어진 CaO·MgO(경소백운석)을 FeSi와 규소열환원 반응 조건인 1,230°C, 1시간, 진공 0.05 torr 조건으로 Mg crown을 생성하였다.

탄산염 광물인 석회석의 탈탄산화 반응을 통하여 탈탄산화 반응에 방출하는 CO₂ 가스를 진공 조건인 아스피레이터(aspirator)으로 보

다 간단한 공정으로 CO₂ 가스를 회수하여 직접 탄산화 반응을 통한 탄산칼슘을 합성하기 위해 실시하였으며, 석회석의 탈탄산화 반응의 CO₂ 가스 농도를 확인 할 수 있었다. 석회석의 경우, 진공 소성의 조건으로 약 650℃일 때 CO₂ 가스 0.03% vol 측정, 950℃일 때 최대 CO₂ 가스 53.48% vol 측정 되었다. 그리고 진공 소성과 동시에 직접 탄산화 반응 시, CaO 1 wt%일 때, calcite(CaCO₃) 88.8 wt% 및 aragonite(CaCO₃) 11.2 wt%의 결정상 구조로 XRD 분석 결과 확인 하였다. CaO 2 wt%일 때는, XRD 분석 결과, calcite(CaCO₃) 66.8 wt% 및 aragonite(CaCO₃) 21.5 wt %의 결정상 구조와 미반응 Ca(OH)₂ 11.7 wt%로 확인 되었으며, CaO 3 wt%일 때는, XRD 분석 결과, calcite(CaCO₃) 47.8 wt% 및 aragonite(CaCO₃) 20.7 wt%의 결정상 구조와 미반응 Ca(OH)₂ 31.7 wt%로 석회석의 경우, 500 g 진공 소성 시 218 g의 탈탄산화 반응 CO₂ 가스 발생으로 직접 탄산화 반응을 유도할 때의 CaO 1 wt% : CO₂ 1 wt% 비율이 최적 조건임을 알 수 있었다.

탄산염 광물인 백운석의 탈탄산화 반응을 통하여 탈탄산화 반응에 방출하는 CO₂ 가스를 진공 조건인 아스피레이터(aspirator)으로 보다 간단한 공정으로 CO₂ 가스를 회수하여 직접 탄산화 반응을 통한 탄산칼슘을 합성하기 위해 실시하였으며, 백운석의 탈탄산화 반응의 CO₂ 가스 농도를 확인 할 수 있었다. 백운석의 경우, 진공 소성의 조건으로 약 480℃일 때 CO₂ 가스 0.03 % vol 측정, 850℃일 때 최대 CO₂ 가스 63.77% vol 측정 되었다. 그리고 진공 소성과 동시에 직접 탄산화 반응 시, CaO 1 wt%일 때, calcite(CaCO₃) 100 wt%의 결정상 구조로 XRD 분석 결과 확인 하였다. CaO 2 wt%일 때는, XRD 분석 결과, calcite(CaCO₃) 72.8 wt% 및 aragonite (CaCO₃) 25.2 wt%의 결정상 구조와 미반응 Ca(OH)₂ 2.0 wt%로 확인 되었으며, CaO 3 wt%일 때는, XRD 분석 결과, calcite(CaCO₃) 71.5 wt% 및 aragonite(CaCO₃) 14.4 wt%의 결정상 구조와 미반응 Ca(OH)₂ 14.1 wt%로 백운석의 경우, 500 g 진공 소성 시 238 g의 탈탄산화 반응 CO₂ 가스 발생으로 직접 탄산화 반응을 유도할 때의 CaO 2 wt% : CO₂ 1wt% 비율이 최적 조건임을 알 수 있었다. 또한, 백운석의 진공 소성으로 얻어진 CaO·MgO(경소백운석)를 이용하여 수직형 마이크로웨이브 규소열환원로의 시스템에서 1,230℃, 1 시간, 진공 0.05 torr 조건 하에서도 Mg crown을 생성 할 수 있었다.

감 사

본 연구는 2023년도 기획재정부 및 한국산업평가관리원(KEIT) 연구비 지원 저탄소공정전환핵심기술개발사업(No. 2050001343, 과제번호 00234480)에 의한 연구입니다.

Reference

1. Baek, H. J., Kim, D. H. and Jeong, Y. S., "Utilizing Waste Rock from Domestic Limestone Mines," *J. KSMER*, **60**(6), 556-565 (2023).
2. Bes, A. M., "Process Simulation of Limestone Calcination in Normal Shaft Kilns," Ottovon- Guericke University Magdeburg, Germany, 2006 (Dr. -Ing. Thesis).
3. Hwang, D. J., Yu, Y. H. and Seok, B. T., "Synthesis of CaCO₃ from Limestone using a Batch-type Microwave Kiln," *J. KSMER*, **50**(4), 451-469(2013).
4. 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).
5. 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).
6. 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).
7. 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).
8. Hwang, D. J., Yu, Y. H. and Baek, C. S., "Preparation of High Purity PCC from Medium- and Low-grade Limestone Using the Strongly Acidic Cation Exchange Resin," *J. Ind. Eng. Chem.*, **30**, 309-321(2015).
9. 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).
10. Hwang, D. J. and Yu, Y. H., "A Study on Synthesis Ca and Mg Compounds from Dolomite with Salt Additional React (MgCl₂·6H₂O)," *Korea Chem. Eng. Res.*, **59**(3), 399-409(2021).
11. Pidgeon, L. M. and King, J. A., "The Vapour Pressure of Magnesium in the Thermal Reduction of MgO by Ferrosilicon," *Trans. Faraday Soc*, **4**, 197-206(1948).
12. Morsi, I. M., El Barawy, K. A. and Morsi, M. B., "Silicothermic Reduction of Dolomite Ore Under Inert Atmosphere," *Canadian Metallurgical Quarterly*, **41**, 15-28(2002).
13. Choi, H., Park, R. L. and Park, D. G., "Design Optimization of Vertical Thermal Reduction System for Magnesium Production : Part(I) Thermal Reduction Region," *Transactions of the KSME A*, **10**, 2502-2507(2010).
14. Choi, H., Park, R. L. and Park, D. G., "Design Optimization of Vertical Thermal Reduction System for Magnesium Production : Part(II) Condensation Region," *Transactions of the KSME A*, **10**, 2727-2732(2010).
15. Zhang, C., Wang, C. and Zhang, S., "Experimental and Numerical Studies on a One-Step Method for the Production of Mg in the Silicothermic Reduction Process," *Ind. Eng. Chem. Res*, **54**, 8883-8892(2015).
16. Choi, H., Park, D. G. and Kim, D. S., KR patent, 10-2011-0050743 (2011).
17. Kim, M. C., Han, G. S. and Choi, G. S., KR patent, 10-2013-0051288 (2013).
18. Choi, H., Park, D. G. and Lee, J. G., KR patent, 10-2013-0075394 (2013).
19. Han, G. S. and Park, D. G., KR patent, 10-2012-0074972(2010).
20. Han, G. S. and Park, D. G., KR patent, 10-2012-0074971(2010).
21. Park, D. G., KR patent, 10-2009-0133310(2009).
22. Park, Y. Y., Hwang, K. S. and Lee, B. K., KR patent, 10-2011-0142242(2011).
23. Eom, H. S., Park, D. G. and Han, G. S., KR patent, 10-2011-0143667 (2011).
24. Park, D. G., Choi, H. and Kim, D. S., KR patent, 10-2011-0145169 (2011).
25. Han, G. S. and Choi, G. S., KR patent 10-2012-0002771(2011).
26. Choi, G. S. and Han, G. S., KR patent 10-2012-0002768(2012).

27. Choi, G. S., Han, G. S. and Kim, M. C., KR patent 10-2012-0002758 (2012).
28. Choi, H., Park, D. G. and Han, S. H., KR patent 10-2011-0143749 (2011).
29. Park, D. G. and Kim, H. S., KR patent 10-2009-0133312(2009).
30. Cho, W. W. and Shi, S. K., KR patent 10-2012-0151285(2012).
31. Gao, F., Nie, Z. and Wang, Z., "Life Cycle Assessment of Primary Magnesium Production Using the Pidgeon Process in China," *Int J Life Cycle Assess*, **14**(5), 480-489(2009).
32. Ramakrishnan, S. and Koltun, P., "Global Warming Impact of the Magnesium Produced in China Using the Pidgeon Process," *Resources, Conserv. Recycl*, **42**, 49-64(2004).
33. Gao, F., Nie, Z. and Wang, Z., "Life Cycle Assessment of Primary Magnesium Production Using the Pidgeon Process in China", *Int. J. Life. Cycle. Assess*, **14**(5), 480-489(2009).
34. Francesco, C., Marco, R. and Sergio, U., "LCA of Magnesium Production: Technological Overview and Worldwide Estimation of Environmental Burdens," *Resources, Conserv. Recycl*, **52**, 1093-1100(2008).
35. Hwang, D. J. and Yu, Y. H., "A Study on the Characteristics of Manufactured Mg Crown on the Calcining Conditions of Dolo-

mite," *Korea Chem. Eng. Res.*, **59**(4), 611-625(2021).

36. Hwang, D. J., Yu, Y. H. and Choi, H. Y., KR patent 10-2790933 (2025).

Authors

Dae-Ju Hwang: Chief Researcher (Ph.D), Team manager, Advanced Materials Team, Korea Institute of Limestone and Advanced Materials, Danyang-gun, Chungcheongbuk-do 27003, Korea; hdj1057@kilam.re.kr

Young-Hoon Choi: Middle Manager, Advanced Materials Research center, DaeSeong MDI, Yeongwol-gun, Gangwon-do (28644), korea; choiyh@dsmd.co.kr

Seong-Dae Jeong: Director of Research center, Technology Research center, M2 Inc, Gimhae-si, Gyeongsangnam-do 50936, Korea; sdjung@emto.co.kr

Young-Hwan Yu: senior researcher Research (Ph.D), Advanced Materials Team, Korea Institute of Limestone and Advanced Materials, Danyang-gun, Chungcheongbuk-do 27003, Korea; yyoung011@kilam.re.kr

Hyung-Won Choi: Research, Advanced Materials Team, Korea Institute of Limestone and Advanced Materials, Danyang-gun, Chungcheongbuk-do 27003, Korea; suwontk@kilam.re.kr