石灰石과 도로마이트의 簡單한 判定法 實驗 (F.C.test)

崔 宇 崙*

目 次

1) 序 言
2) 原 理
3) 基礎實驗
4) 指示藥의 選澤
5) F.C.test 試藥의 調劑法
6) 實用實例와 留意點몇가지
7) 結 言
參考書, ① 石灰誌 81號—63/1.
② Hand-book of Chemistry and Physics
③ 分析化學の進步

1. 序 言

石灰石과 도로마이트는 다 같은 炭酸鹽鑛物로써 熟練된 사람은 兩者를 肉眼으로 區別하고 品位까지도 거의 正確히 推定하나 產出狀態나 外觀이 經驗과 달라질때, 肉眼鑑定法은 언제나 正確하다고는 할수없을것이다. 따라서 그 識別鑑定法이 여러가지 考案되어 發表되었으나 그 操作 및 裝置가 巨創하여지므로 實驗室 또는 試驗所의 設置가 必要하게 되고 簡便과 操作의 容易가 motto인 Field engineer에게는 實用性이 極히 얕은 것이었다.

그러나 여기 紹介하는 F. C. test는 從來法과 比較하여 操作等이 매우 簡便하고 品位도 거의 正確히 判定할 수 있는 方法이다.

F.C. test란 Froth and color test의 略稱으로써 發泡와 發色에 依한 品位判定法이라는 뜻이며 從來부터 應用되든 鹽酸發泡法과 pH指示藥의 發色 또는 變色을 하는 現象을 併用한 方法이다.

2. 原 理

石灰石이나 도로마이트는 모두 鹽酸을 作用시키면 다음과 같이 反應할것이다.

$CaCO_3+2HCl \longrightarrow CaCl_2+CO_2\uparrow+H_2O$ ……①

$(Ca.Mg)CO_3+2HCl \rightarrow (CaMg)Cl_2+CO_2\uparrow+H_2O$ …②

위의 反應速度는 石灰石일때 瞬息間으로써 炭酸 gas의 큰 氣泡를 發生 하면서 溶解하지만, 도로마이트에 있어서는 常温일때 炭酸 gas의 적은 氣泡를 發生하면서 徐徐히 溶解 할것이다.

假令 鹽酸量에 比해서 石灰石 이나 도로마이트가 過剩일때 即, 實際로 鑛石들에는 鹽酸 1~2 방울(滴)을 떠러트리므로 鹽酸의 水素 ion 濃度는 漸次 減少하며 最終 pH는 ①,②式 모두 約 5程度로 될것이다. 勿論理論的으로는 $CaCl_2$나 $MgCl_2$溶液의 pH는 거의 中性이지만 炭酸 gas에서 生成되는 炭酸의 解離現象의 影響을 받으므로 實地 最終 pH는 約 5程度로 된다. 그러나 雙龍產도로마이트의 高品位 鑛石으로 基礎試驗을 한 結果는 pH-5 까지는 보다 완만하나 reaction time과 比例로 繼續 pH濃度도 6.5 程度까지 變化되었다. 그러므로 여기서 適當한 pH 指示藥을 使用하면 鹽酸과의 反應終結을 發色 또는 變色으로 알수 있을것이다.

石灰石과 도로마이트는 鹽酸에 對한 溶解速度에 差異가 있고 이것은 MgO의 含量과 關係가 깊은 것이다.

따라서 鹽酸에 適當한 pH 指示藥을 混合하여 두면 反應의 終結과 同時에 이러나는 發色 또는 變色 現象의 呈示까지의 時間(分)을 測定 하므로써 MgO의 含量을 推定할수 있는것이다.

9. 基礎試驗

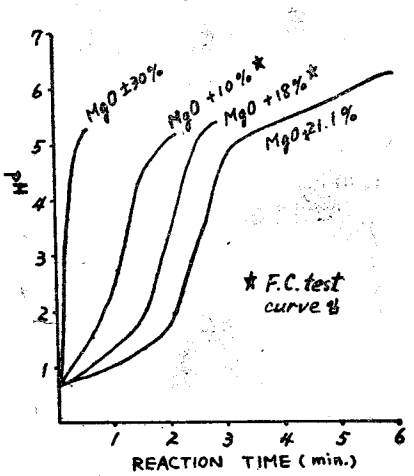
100 mesh sieve를 통과 시킨 Dolomite試料 3 gr를 秤取하여 250 ml beaker에 넣고 증류수 50 ml을 加한다음 2N-HCl 5 ml를 加하고 magnetic stirrer로 stirring해 주면서 每分마다 solution의 pH濃度 測定해본 結果는 다음 "第1表"와 같다.

* 金星產業(株) 開發部

表-1 (MgO 21.1% 일때)

reaction time (分)	1	2	3	4	5	6	水温
pH	1.0	1.7	4.8	5.4	5.8	6.2	24°C

Fig. 1



이 圖表에서 보는 바와 같이 石灰石보다 Doloimte의 鹽酸에 對한 溶解速度가 매우 느린것을 알수 있다. 또한 이 溶解速度는 温度의 函數이므로 石灰石에서는 影響이 거의 있을수없으나 Dolomite에 對하여는 冬節과 夏節의 季節氣温에 따라 若干 差異가 생길것이므로 留意해야 할 것이다.

4. 指示藥의 選澤

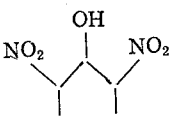
本法에서 使用할수 있는 指示藥의 條件은 本 反應이 中性鹽과 强酸의 反應이나 炭酸의 影響으로 最終 pH가 約 5程度 이므로 pH=5 以下에서 變色하는 指示藥 이어야 하고, 特히 石灰石과 Dolomite 自體의 色은 普通 우리나라의 白色 또는 灰色 或은 淡褐色과 區別되는 色이어야 한다. 이러한 條件의 指示藥을 추려 보면 다음 第2表와 같다.

第2表 pH 指示藥

指示藥	色(酸性)	變色範圍	色(鹽基性)
Thimol-blue	赤	1.2~2.8	黃
2-6Ditro-phenol	無	2.4~4.0	黃
Dimethyl-yellow	赤	2.9~4.0	黃
Brome-phenol-blue	黃	3.0~4.6	青紫
Methyl-orange	赤	3.1~4.4	橙赤
Congo-red.	青	3.0~5.0	赤
Alizarine-S	黃	3.7~5.2	紫
Brome-crezol-green	黃	3.8~5.4	青
Methyl-red.	赤	4.2~6.3	黃

이것들中에서 變色이 單色性이고 比較的 低 pH에서 變色하는 2—6 Dinitro-phenol를 使用하여 本 F.C.test를 實驗키로 한다. 이 指示藥은 變色하였을때 黃色이 되므로 白色 또는 灰色의 石灰石이나 Dolomite에 對하여 比較的 鮮明하므으로 觀察이 容易하다. 勿論 鑛石自體의 色이 淡褐色일때는 指示藥을 變更使用하는 것이 좋으며 例를 들면 Brome-phenol-blue 같은 것이 좋을 것이다.

2-6 Dinitro-phenol, 1名 β-Dinitro-phenol는 左圖와 같은 構造式을 갖는 黃色의 針狀結晶體인바 물에는 거의 녹지 않으나 (難溶) 알콜(Alcohol), 에텔(Äther), Chloroform 等에는 잘 溶解되므로 普通은 2-6 Dinitro-phenol 0.1 gr를 50% Alcohol 100 ml에 溶解시켜 使用한다. 이 指示藥은 pH=2.4 以下에서는 無色이지만 pH=4.0 以上이 되면 黃色을 나타 낸다. 注意할 것은 이 指示藥와 이름이 비슷한(混同하기쉬운) 2-4 Dinitro-phenol이라는 것이 있으나 이것은 變色限界가 5.0(無色)~7.6(黃色)이므로 本法에서는 使用에 適合치 않다.



5. F.C.test 試藥의 調劑

石灰石과 Dolomite의 分解에 使用되는 鹽酸濃度는 4~6 N程度의 容液이 適切하다는것은 旣知의 事實이지만 反應速度가 温度에 依해서 變動되는 關係上 夏節에는 4N 冬季에는 6N 를 使用하는 것이 理想的일 것이다. 2-6 Dinitro-phenol (指示藥)은 그 發色을 明確히 하기 爲하여 0.2gr을 Alcohol 100ml에 溶解하고, 이것을 夏節用은 4N-鹽酸 5에 對하여 1의 比率로써 調劑하고 冬節에는 6N 鹽酸 5에 對하여 1의 比率로 混合 調劑 한다.

또한 試藥의 調劑製造는 一時에 多量을 하는 것보다. 每日 2~3日分式 隨時 混合 製造하는것이 좋으며, 따라서 現地 調査時는 試藥을 混合하지 않고 別途로 持參하여 調査現地에서 調劑하는 것이 理想的일 것이다.

6. 實用例와 留意點 몇가지

野外調査에 있어서 品位를 알고저 하는 鑛石, 露頭를 hammer로써 可及的 新鮮한 面을 만든다. Test面은 될수있는 대로 水平面이 좋으며 面上의 岩粉을 불어서 除去해서 이 面에 F.C.test 試藥을 한 방울 떠러 트린다. 이

대 純度높은 石灰石은 滴下와 同時에 氣泡가 發生하고 瞬息間에 黃色을 나타 내고 30秒 以內에 全面은 黃色으로 되어 버린다.

한便 純度가 높은 dolomite는 F.C. 試藥을 떨어 트리면 작은 氣泡가 發生하고 暫時後 (1分以上) 周邊部에 黃色이 나타나기 始作하나 아직 中央部는 起泡作用이 繼續될것이며 試藥이 떨어진 全域이 黃色으로 變하는 것은 3分以上 5分程度 걸릴 것이다. 이 終了 時間은 試藥의 滴下量과도 關係가 있는것을 留意해야 한다. 中間品位의 鑛石은 最初 石灰石의 粗粒氣泡가 發生하다가 漸次로 Dolomite의 잔 氣泡가 發生할것이며 黃色의 發色은 石灰石보다 늦고 全域이 黃色으로 變色하는 時間은 高品位 Dolomite보다 빠르다.

品位의 判定에는, 于先 調査地域의 代表的인 鑛石으로 品位를 이미 實地分析하여 알고 있는 鑛石에 對하여 本 F.C.-test를 施行(實驗)한後 標準發色時間을 알아 두면 된다. 雙龍産 Dolomite의 標準發色時間은 1分~2分 30秒 程度이며, 石灰石은 7~20秒 이었다. 이것은 風化度나, 珪酸 및 粘土成分의 有無, 試驗面의 平滑度, 微粉鑛石의 有無 等에 따라 크게 左右되므로 代表的인 sample에 對하여 여러번 反復實驗하여 두는 것이 必要하다.

그리하여 現場에서 完全히 黃色으로 發色되는 時間을 測定하여 概略의 MgO品位를 推定하는 것이다.

標準發色時間의 實例

(例 1) 文獻에서		(例 2) 雙龍Dolomite	
MgO	發色時間	MgO	發色時間
0.0%	16秒	2.1%	7秒
3.5	28秒	10.5%	A…… 1分00秒 B…… 1分55秒
13.6	1分 00秒		
15.2	1分 12秒	18.0%	1分50秒
17.6	1分 30秒	21.2%	2分20秒
19.0	1分 50秒		
	氣温 16°C	※B=SiO_2 7%up, 氣温20°C	

다음에 本法 適用에 있어서 留意해야할點 몇가지를 列擧하여 參考로 하겠다.

(注意 a) 같은 品位의 Dolomite라도 結晶度, 粒度, 鑛石의 緻密度等에 依하여 溶解速度가 差異진다. 또한 含有 不純物의 性質種類와 量에 따라서 相當히 影響을 받는 다는 것을 잊어서는 않된다.

(注意 b) 試藥의 量에 依하여 完全 黃色化에 要하는 時間에, 相當한 差가 生기므로, 언제나 試藥의 滴下量은 一定하게 하도록 留意한다.

(注意 c) 風化面은 珪酸이나 粘土가 附着되어 있으므로 이것을 完全히 除去해야 한다. 特히 鑛石中에 石英脈이나 方解石의 脈面을 露出 시키지 않았는가 留意해야 한다.

(注意 d) 試藥 滴下面은 될수있는 限 平滑하게 하고 水平으로 唯持하여 試藥의 擴散이 均一하도록 한다.

(注意 e) 鑛石의 Sampling 破碎로 因한 微粉이 附着된것은 表面積의 差에 依하여 溶解時間을 促進시킨 結果가 된다. 試驗하는 面의 鑛石微粉은 잘 除去 하도록 해야 한다.

(注意 f) 上記外에 試藥自體가 鹽酸을 主劑로한 强酸이므로 人體에 닿거나, 衣類等에 닿으면 有害하고 때로는 危險하므로 持參하는 容器및 操作時 掌甲의 着用等 細心한 注意를 要한다.

7. 結　　言

우리나라에서 稼行되는 石灰石이나 Dolomite의 色이 白色~灰色 系統이므로 本法에서 利用한 2-6 Dinitrophenol를 使用하는 것이 適切하며 赤~褐, 黃色 系統은 指示藥의 變更選澤으로 足할것으로 生覺된다.

우리 나라 石灰石 및 Dolomite에 對하여는, 非晶質로 緻密한 鑛石이나 Cherty한 鑛石은 特히 留意해야 하며 品位推定에 있어서 意外의 失手를 招來하게 된다. 參考로 江原道의 寧越郡 雙龍과 三陟郡 三和里의 鑛石이 標準發色時間上으로는 誤差가 顯著하였다는 것을 附記한다.