

國產 Kaolin 鑛物에 隨伴된 鐵化合物의 種類 및 存在狀態 究明에 關한 研究

朴 金 喆 崔 錫 珍* 朴 鏞 甲

漢陽大學校 工科大學 窯業工學科

*全南大學校 工科大學 窯業工學科

(1974年 5月 22日 接受)

A Study on Iron Compounds Accompanied in Korean Kaolin Minerals

Keum-Churl Park, Suk-Chin Choi* and Yong-Kap Park

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University

*Department of Ceramic Engineering, Chonnam Univeristy

ABSTRACT

This study was carried out to investigate the species of iron compounds in kaolin mineral and the bonding relation between the major kaolin and its subordinate iron compound existing as incidental mineral in common clay by means of chemical composition, X-ray diffraction, thermal differential and thermo gravimetric analysis for the application of clays in the field of ceramic raw material. The domestic clay are produced abundantly in many places, but San-Cheong kaolin, Chu-An clay, and Yeong-Am clay were selected as samples in this experiment because of their frequent utilization in porcelain industry.

Two kinds of samples with low and high iron content are picked up respectively from the place of production and elutriated under two micron size to determine the properties and concentration of iron compound more accurately. The iron compounds existing in sedimentary clay are generally found with the shapes of very fine particles or colloidal substance of low crystalline grade.

Therefore, hydrothermal treatment in autoclave was conducted considering the existence of low crystalline grade of iron compounds known as an amorphous state in X-ray diffraction pattern furthermore, de-iron treatment of hydrothermal compound was done in order to identify the related iron compound before and after hydrothermal reaction and iron compound which is one of the samples was synthesized for the determination of their compounds state in more detail. The obtained results in this study are as follows:

In San-Cheong kaolin, Chu-An clay and Yeong-Am clay

- 1) It is proved that species accompanying iron compound is α -FeOOH form
- 2) Iron compound is composed of very fine particles or colloidal substance.
- 3) The iron substance encircles the fine parts of clay minerals under 2 micron and acts as cementizing agent.

I. 序 論

堆積性 粘土鐵物에는 多小間에 鐵化合物이 隨伴되며 이 鐵化合物의 存在狀態에 對한 識見은 粘土鐵物의 研究에는 勿論 含鐵粘土의 脫鐵操作, 粘土를 原料로 使用한 窯業製品의 工程管理上 매우 重要한 問題이다.

그러나 堆積粘土에 隨伴된 鐵化合物은 微細한 粒子나 colloid質 物質로서 粘土鐵物의 被覆物 또는 cementizing agent로서 役割하는 것으로 알려져 있다.⁽¹⁻⁷⁾ 따라서 粘土中의 鐵化合物은 X線의으로도 無定形인 것도 있을 것이며 白色도가 높은 粘土에는 그 含量이 적으므로 充分히 characterize하기가 困難한 點이 많다.

本 研究은 窯業原料로 使用되는 國產粘土鐵物에 隨伴된 鐵化合物의 種類와 그 存在狀態를 X線回折, 示差熱分析(DTA) 및 加熱重量變化(TGA), 化學分析等으로 調査한 것이다.

II. 實驗 方法

II-1. 原 料

本 實驗에서 使用된 試料은 京畿道 仁川市 朱安洞産 朱安粘土, 全南 靈岩郡 新北面産 靈岩白土, 慶南 川淸郡 丹城面産 山窩코령토 이다.

이 粘土들은 白色도가 높은 部分, 鐵分の 污染이 甚한 赤色 部分이 있으므로 測定裝置의 測定限界와 正確度를 考慮하여 同 鐵物에서 各各 鐵分含量이 많은것의 적은것 두 種類를 取하였다.

II-2. 出發試料

白色도가 높은 各 礦床試料(A)은 다같이 鐵分含量이 Fe₂O₃로서 5% 未滿이며 X線回折分析으로 鐵化合物의 確認이 困難하므로 鐵分含量이 많은 試料(B)를 本 實驗의 主 試料로 하되 堆積粘土에 隨伴된 鐵化合物은 微細한 粒子나 低結晶度의 colloid狀 物質로 存在하는 수가 많다고 하므로 鐵化合物의 存在狀態確認과 濃縮을 目的으로 다음과 같이 調整하여 出發試料로 하였다

原土는 가법계 부들거 opening이 4.760mm인 계로 가름하여 內徑 29cm, 깊이 30cm인 유리槽內에 넣은 다음 5%의 ammonia水를 原土 부들의 100배량이 되게 加하여 解膠시키고 有効徑이 2 μ 인 粒子가 沈降하는 時間을 stokes式에서 求하여 그 時間에 上層液을 U字管으로 빨아 냈다. 槽外로 빨아낸 懸濁液은 黃酸의 濃도가 0.01N이 되게 黃酸을 注加하여 凝膠시키고 水洗하면서 吸引濾過後 乾燥, 粉碎를 거쳐 opening이 0.297mm인 표준체를 通過시켰다.

II-3. 水熱 處理

粘土鐵物에 隨伴된 鐵化合物이 微粒이고 低結晶度의 colloid狀 物質이라면 X線의으로 無定形인 것이 있을 것이므로 2 μ 이하의 水鐵物을 水熱處理하고 鐵化合物의 安定化 및 結晶化를 試圖하였다.

이때 水熱은 試料을 Pt-crucible에 10g씩 넣고 쿠잉을 달은後 autoclave에서 다음과 같은 溫度-飽和蒸氣壓下에서 24時間 行하였다.

水熱溫度	130°C	190°C	260°C
飽和蒸氣壓	2.7atms	12.6atms	48atms

II-4. 脫鐵處理

X線回折圖, 示差熱分析, 加熱重量變化 曲線上에 나타난 鐵化合物의 特性이 粘土에 隨伴된 鐵化合物의 存在에 基因한다는 것을 確認하기 爲하여서는 脫鐵後의 鐵化合物의 特性消滅 與否를 確認할 必要가 있다고 認料의이 水熱處理를 行한 粘土를 脫鐵處理하였다.

이때 脫鐵方法은 構造를 損傷시키지 않고 充分된을 추출하는 方法인 Jackson⁽⁸⁾法을 썼다. 卽

a) 試料 0.5g을 50ml遠心分離管에 넣고 0.3M 구연산나트륨 溶液 40ml와 1M 重碳酸나트륨溶液 1ml를 加한다.

b) Water bath 中에서 80°C로 維持

c) Hydrosulfate 粉末 0.2g을 加해 잘저어준후 80°C에서 15分間 維持 하면서 때때로 激烈히 저어준다.

d) 遠心分離를 行하여 上澄液은 取해 除去한 후 구연산나트륨溶液으로 數回 洗淨하고 다시 ethanol로 洗淨하여 乾燥한다.

II-5. α -FeOOH와 γ -FeOOH合成 試驗

含鐵分이 많은 試料(B)와 그 水熱物 및 脫鐵物의 X線回折, 示差熱分析, 加熱重量變化 曲線의 結果로 鐵化合物의 種類로는 α -FeOOH의 特性만이 確認 되었으나 γ -FeOOH의 存在도 豫想되므로⁽⁹⁾ 이들의 再確認을 爲하여 本實驗에서는 α -FeOOH와 γ -FeOOH를 合成하고 그들과 그들의 同量 混合物의 X線回折分析, 示差熱分析 및 加熱重量變化를 調査하여 比較 檢計 하였다. 이때 合成物의 調製方法⁽¹⁰⁾은 各各 다음과 같다.

(1) α -FeOOH 合成

黃酸鐵(III)을 約 5% 水溶液(30°C)이 되게 充分히 攪拌하면서 加하여 沈澱을 시키며 NaOH溶液을 沈澱後의 母液의 pH가 12~13이 될때까지 加한다. 이를 濾過乾燥한 後 140°C에서 30分間 水熱處理하고 SO₄²⁻ ion이 없을때 까지 水洗 濾過하여 105°C에서 3時間

乾燥한다.

(2) γ -FeOOH 合成

鹽化鐵(II) ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 60g을 1.5l의 물에溶解하고 이 액을 濾過한 다음 濾液에 hexamethylene tetramine 溶液(84g/30ml H_2O)을 加한다. 靑綠色의 水酸化鐵(II)의 沈澱이 生成되던 이 액을 잘 攪拌한 後 濃鹽酸 40ml와 亞窒酸나트륨 溶液(21g/300ml H_2O)을 加하여 60°C에서 加熱한다. 이 때 酸化窒素가 發生하는 酸化反應이 進行되므로 메테르 液을 잘 지어준 後 3時間 放置한다. 上澄液을 數回 傾斜水洗後 다시 吸引 濾過하면서 水洗을 繼續하고 60°C에서 3時間 乾燥한다.

II-6 X線回折, 示差熱分析 및 加熱重量變化 操作 條件

(1) X線回折分析

白色도가 높은 粘土(A)란은 $\text{Cu K}\alpha$ 의 特性波長을 쓰

고 餘他的 試料은 $\text{Fe K}\alpha$ 의 特性波長을 使用하였으며⁽¹¹⁾ 이때 操作條件은 다음과 같다.

30Kx-15mA, Time Const: I full scale speed: 100 0c/s Scintillation detector: 0.7Kv.

(2) 示差熱分析

Heating rate: 10°C/min, Pt-PtRh 複熱傳對

Standard sample: α -Alumina, Range 50

(3) 加熱重量變化

Heating rate: 10°C/min. Range 100.

III. 實驗結果 및 考察

本 研究에서 原料로 使用된 朱安粘土와 靈岩白土, 山淸 Kaolin의 鐵分含量이 各各 다른 두 種類中 試料의 化學組成은 表-1과 같으며 白色도가 높고 鐵分含量이 적은 各 粘土의 $\text{Cu K}\alpha$ 에 依한 X線回折圖는 圖-1과 같다.

Table 1 Chemical Composition of Raw Materials.

Chemical Comp. (%)	lg loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
Samples						
Chu-An (A)*	4.57	75.12	16.61	1.21	0.48	1.15
Chu-An (B)*	5.45	67.26	14.20	9.82	0.21	0.25
Yeong-Am (A)	4.21	71.02	16.80	0.73	1.32	0.42
Yeong-Am (B)	5.47	70.26	18.20	6.52	0.40	0.45
San-Cheong (A)	11.44	45.28	33.08	2.52	5.86	1.11
San-Cheong (B)	14.78	45.38	33.24	5.43	Tr	0.54

* (A) low iron content

* (B) high iron content

表-1에서 보던 白色도가 높고 鐵分含量이 적은 各 鐵床産 粘土(A)의 化學組成은 Fe_2O_3 로서의 鐵分含量이 2.5% 未滿이다. 따라서 이 鐵분이 粘土礦物에 隨伴된 鐵化合物로 알려진 赤鐵礦(Fe_2O_3), 黃鐵礦(FeS_2), 針鐵礦($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 鱗鐵礦($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 菱鐵礦(FeCO_3), 黃酸第一鐵($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 磁鐵礦(Fe_3O_4), 無水珪酸과 結合한 酸化鐵($\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) 또는 Alumina와 結合한 酸化鐵($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), 磷酸第二鐵($\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), 遊離酸化第一鐵(FeO) 中의 어떠한 形態에 緣由된 것이라 할지라도 鐵化合物의 組成은 5% 未滿이므로 X線回折分析으로 確實하게 判斷하기는 困難할 것 같다.

圖-1을 보던 鐵分含量이 적은 朱安粘土(A)는 α -quartz, halloysite, orthoclase, muscovite의 特性 peak가 뚜렷하게 나타나며 靈岩白土(A)는 α -quartz, halloysite, orthoclase 또 山淸 kaolin은 anorthite, halloy-

site, α -quartz의 特性 peak만이 明確하다.

III-1. 鐵化合物의 種類

鐵含量이 많은 原試料 粘土(B)와 이를 水飛로 調整한 2 μ 以下の 試料, 그 水熱物 및 脫鐵物의 $\text{FeK}\alpha$ 에 依한 X線回折圖, 示差熱分析, 加熱重量變化 曲線은 各各 圖2~4와 같다.

이 結果로부터 各 粘土에 隨伴된 鐵化合物의 種類는 다음과 같이 解釋된다.

III-1-1. 朱安粘土

朱安粘土中 鐵含量이 많은 試料(B), 試料(B)의 水飛物, 水飛物의 各各 130°C-24hrs, 190°C-24hrs, 260°C-24hrs에서의 水熱物, 130°C-24hrs로 水熱處理後의 脫鐵物 等의 X線回折圖는 圖-2a와 같고 示差熱分析 曲線은 圖-2b, 加熱重量變化는 圖-2c와 같다.

表-1에서 보던 같은 鐵床에서 採取된 白色도가 높고 鐵分含量이 적은 朱安粘土(A)는 鐵분이 1.2wt%이

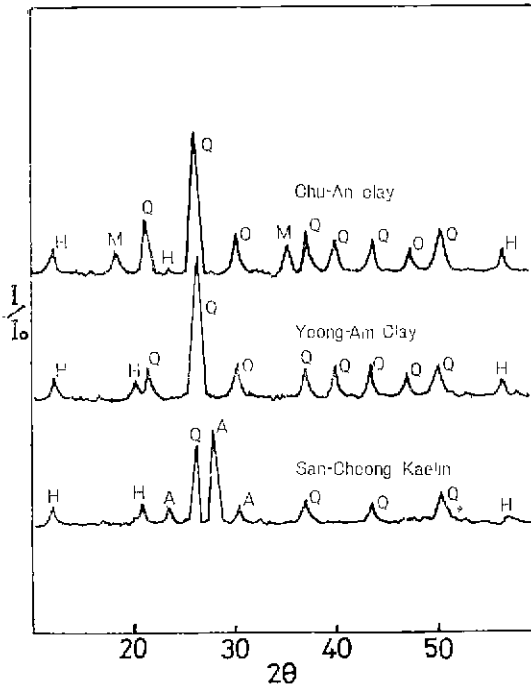


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of samples

나 鐵含量이 많은 朱安粘土(B)는 Fe_2O_3 로 9.8wt%에 該當한 鐵分을 含有하고 있으므로 鐵化合物의 種類는 그가 結晶質인 限 X線回折로 究明될 것 같다.

뿐만 아니라 含鐵量이 많은 朱安粘土(B)를 2 μ 以下로 水飛한 것은 表-2에서 Fe_2O_3 로서 13.13wt%의 鐵分을 含有하므로 더욱 正確한 鐵化合物의 種類가 判斷될 것 같다.

이 事實은 圖-2a에서 朱安粘土(B)와 그의 水飛物의 X線回折圖가 立證하고 있다. 朱安粘土(B)는 $FeK\alpha$ 의 特性波長에서 d(面間隔)값이 4.21, 2.69, 2.44Å에 該當한 特性 peak를 나타내고 있으며 이는 α - $FeOOH$ 의 存在를 立證하고 있다.

그리고 鐵分含量이 보다 많은 朱安粘土(B)의 水飛物은 上記 d값의 回折強度가 더욱 크게 나타나고 있다.

그러나 粘土에 隨伴된 鐵化合物에는 低結晶度의 colloid狀 物質로 存在할 可能性도 있다. 이와같은 鐵化合物의 種類를 究明하기 爲하여 水飛物의 水熱處理에 따른 X線回折圖의 變化를 보면 圖-2a에서 190°C-24hrs 까지는 水熱溫度가 높아감에 따라 α - $FeOOH$ 의 peak는 조금씩 sharp하게 나타나고 있으나 α - $FeOH$ 以外的 鐵化合物의 存在는 X線回折分析으로는 確證할수 없으며 水熱後 脫鐵處理를 行한 試料은 α - FeO

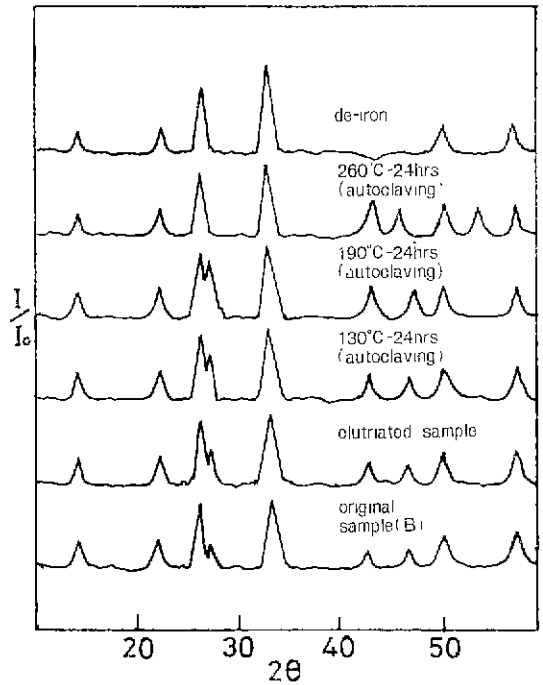


Fig. 2a X-ray diffraction patterns of Chu-An clay.

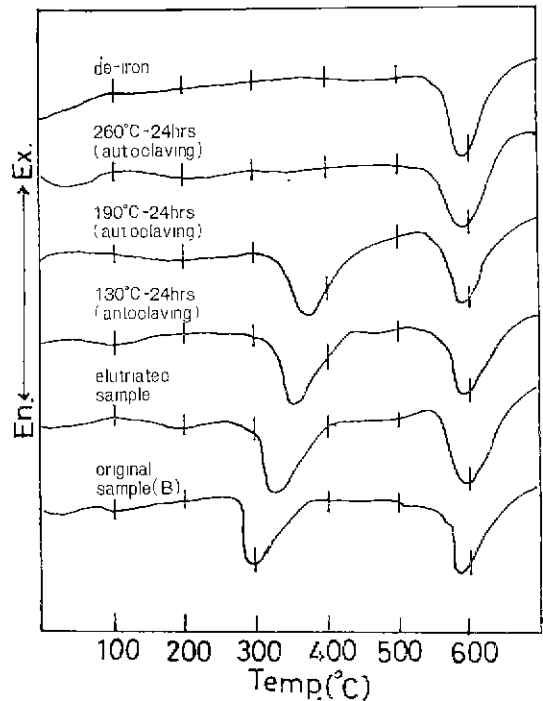


Fig. 2b DTA curves of Chu-An clay.

OH의 peak가 완전히 消失되고 있다.

이러한 결과는 結晶도가 낮은 原粘土中에서 α -FeOOH가 比較的 낮은 結晶도인 狀態에서 水熱處理로 因하여 結晶化가 進行되었음을 말해주고 있다. 圖-2a는 또한 260°C-24hrs로 水熱處理를 行한 것은 FeKa의 特性波長에서 d값 4.21Å, 2.44Å에서 α -FeOOH의 特性 peak가 나타나고 있지 않으며 代身 값 2.69, 2.51, 2.20Å에서 α -Fe₂O₃의 特性 peak를 確認할 수 있다.

이 事實은 α -FeOOH가 高溫安定形인 α -Fe₂O₃로 變化함을 말해주고 있다.

示差熱分析 曲線인 圖-2b를 보면 600°C近方의 halloysite의 脫水에 따른 吸熱 peak以外에 190°C-24hrs까지의 水熱物은 300~400°C에서 α -FeOOH의 特性인 吸熱 peak가 뚜렷이나타나고 있으며 α -FeOOH의 吸熱 peak는 鐵含量的 增加에 따라서 약간 sharp해지고 있으며 水熱溫度가 높아짐에 따라서 吸熱 peak의 位置는 高溫測으로 多少 移動하고 있다.

그리고 脫鐵物과 260°C-24hrs의 水熱物은 600°C 近方의 halloysite의 吸熱 peak外에는 α -FeOOH의 特性 peak를 찾아볼수 없다.

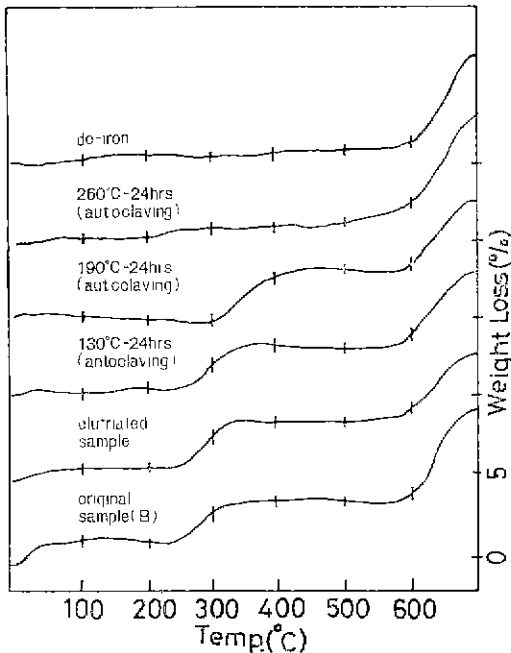


Fig 2c TGA curves of Ona-An clay.

圖-2c의 加熱重量變化 曲線은 示差熱分析 曲線에 나타난 結果를 잘 立證해 주고 있으며 300~400°C에서의 加熱重量減少는 水飛物, 水熱物 順으로 高溫에서 일어나며 水熱後 脫鐵物과 260°C-24hrs로 水熱한 것은 30

0~400°C에서 뚜렷한 重量減少를 보이고 있지 않다.

DTA와 TGA curve의 이와 같은 形態도 粘土中の 鐵化合物 α -FeOOH가 水熱溫度의 上昇에 따라서 처음에는 α -FeOOH形의 結晶化가 促進되나 나중에는 α -FeOOH가 α -Fe₂O₃形으로 變化함을 말해 주고있다. 結果적으로 朱安粘土에 隨伴된 鐵化合物으로는 α -FeOOH가 存在한다고 볼수 있다.

III-1-2. 靈岩白土

鐵分含量이 많은 靈岩白土(B)와 이의 水飛物 그리고 水飛物을 水熱한것, 水熱處理後의 脫鐵物의 X線回折圖는 圖-3a와 같고 示差熱分析 曲線과 加熱重量 變化 曲線은 各各 圖-3b, 圖-3c와 같다.

表 1을 보면 鐵分含量이 많은 靈岩白土(B)는 含鐵量이 Fe₂O₃로써 6.52wt%이며 그 水飛物은 Fe₂O₃로써 9.08wt%이다.

따라서 두 試料中에 隨伴된 鐵化合物이 大部分 單一種이고 結晶도가 높은 것이라면 X線回折分析으로 鐵化合物의 種類를 判斷할 수 있을것 같다.

圖-3a에서 原試料 白土(B)는 朱安粘土(B)보다 intensity는 낮으나 FeKa波長에서 α -FeOOH의 特性 peak를 d 값 4.21, 2.69 2.44Å에서 찾아 볼수있다.

이 peak는 水飛物, 130°C-24hrs, 190°C-24hrs의 條件으로 水熱한것 順으로 漸次 sharp해지는 傾向이 있

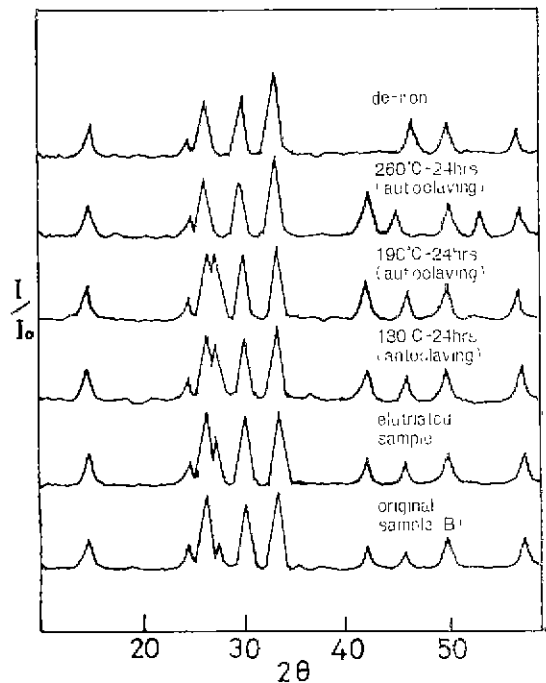


Fig. 3a X-ray diffraction patterns of Yeong-Am clay.

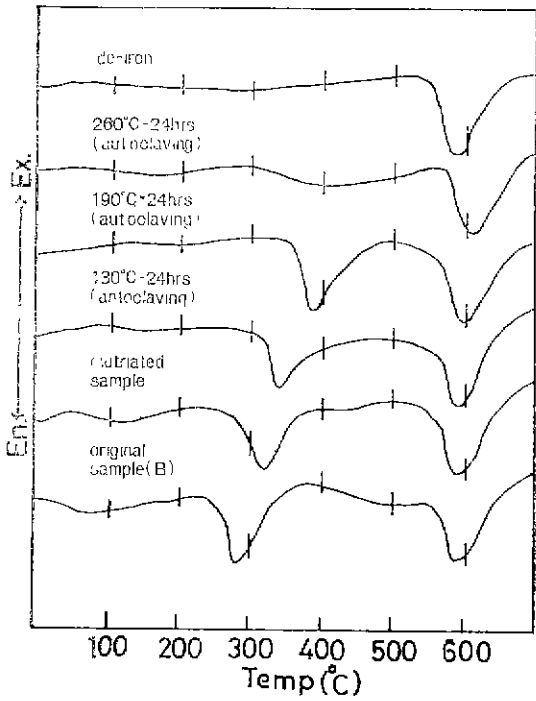


Fig. 3b DTA curves of Yeong-Am clay.

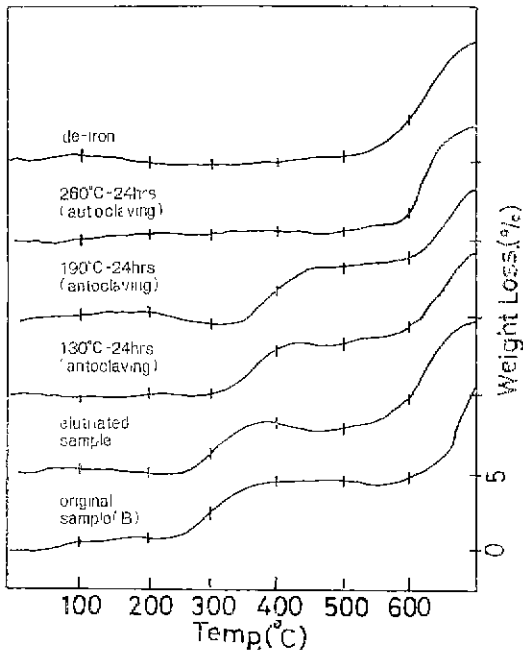


Fig. 3c TGA curves of Yeong-Am clay.

다.

그러나 水熱後 脫鐵物과 260°C-24hrs로 水熱한 것

은 d값 2.69, 2.51, 2.20Å에서 α - Fe_2O_3 의 特性 peak가 나타나고 있다.

示差熱分析曲線 圖 3 b를 보면 600°C 近方에서 hall-oysite의 特性인 吸熱 peak外에 含鐵分이 많은 粘土(B)와 水飛物은 280°C 近方에서 130°C-24hrs 水熱物은 300°C, 190°C-24hrs 水熱物은 370°C近方에서 各各 α - $FeOOH$ 의 吸熱 peak를 나타내고 있으며 水熱後 脫鐵物, 260°C-24hrs 水熱物은 α - $FeOOH$ 가 나타내는 吸熱 peak는 거의 없어지고 있다. 이 粘土의 加熱重量變化曲線 圖 3 c는 α - $FeOOH$ 의 吸熱 peak가 α - $FeOOH$ 의 脫水減量에 關係되고 脫水溫度가 水熱溫度의 上昇으로 높아감을 말해주고 있다.

이와같은 事實들은 凝岩白土에 隨伴된 鐵化合物에도 α - $FeOOH$ 가 存在함을 意味하며 原土의 α - $FeOOH$ 는 低結晶度이고 水熱로 因하여 α - $FeOOH$ 의 安定形을 거쳐 高溫에서는 α - Fe_2O_3 로 變換을 말해 주고 있다.

III-1-3. 山淸고령토

山淸고령토中 鐵分이 많은것 (B)의 水飛物을 各溫度條件下에서 處理한 水熱物, 水熱處理後 脫鐵物의 X線回折圖를 圖4a 에 示差熱分析 曲線을 圖4b 에 加熱重量變化를 圖4c 에 各各 圖示하였다.

表-1 을 보면 山淸 kaolin(B)는 試料粘土中 鐵分含量이 가장 적은것에 對하며 Fe_2O_3 로서 水飛前이 5.43wt

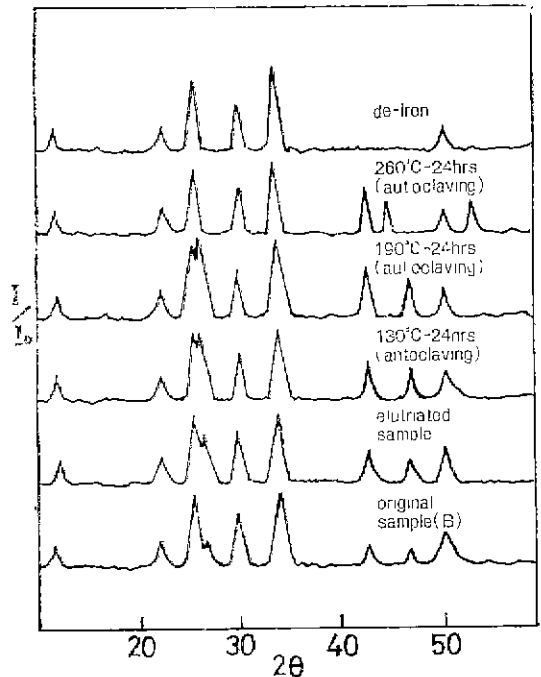


Fig. 4a X-ray diffraction patterns of San-Cheong kaolin.

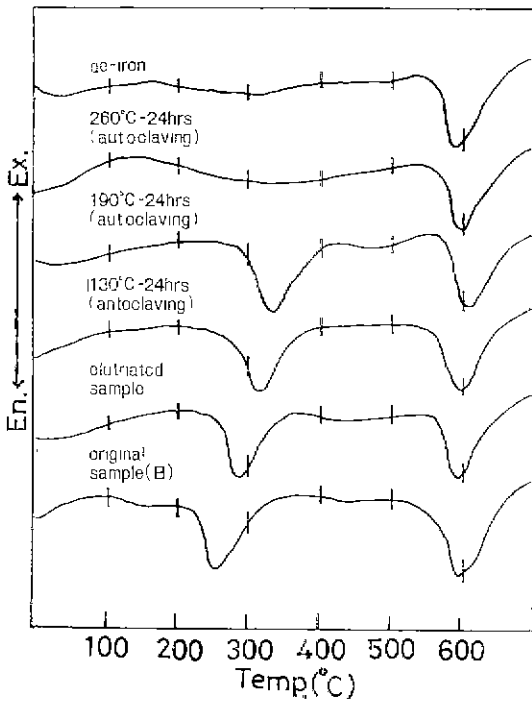


Fig. 4b DTA curves of San-Cheong kaolin.

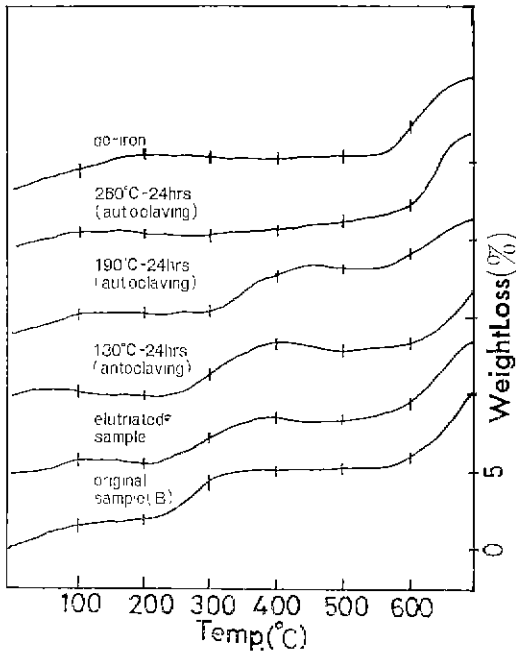


Fig. 4c TGA curves of San-Cheong kaolin.

% 水飛後가 6.65wt%이다. 그러나 이 鐵分이 單一鐵化合物에 緣由된 것이요 또 鐵化合物이 結晶質이라

던 X線回折分析으로 鐵化合物의 種類를 判斷할만하다

圖4-a를 보면 α-FeOOH의 存在를 나타내는 回折線의 強度가 朱安, 靈岩粘土 보다는 弱하나 다른 粘土와 마찬가지로 水熱處理 溫度가 增加함에 따라 peak는 明瞭해지며 圖4 b의 示差熱分析 曲線 역시 原土의 低結晶度로 因해 低溫側에서 나타나던 吸熱 peak가 高溫側에서 나타나고 있으며 260°C-42hrs 水熱處理物은 α-FeOOH가 α-Fe₂O₃로 變하고 있다.

뿐만 아니라 脫鐵物에서는 α-FeOOH의 吸熱 peak를 찾아 볼수 없다.

圖4 c의 加熱重量減少 曲線도 示差熱分析 結果를 잘 뒷받침 해주고 있다.

따라서 山淸 kaolin에 隨伴된 鐵化合物에도 α-FeOOH의 存在를 認定할 수 있다.

III-I-4. 合成 α-FeOOH와 γ-FeOOH

朱安, 靈岩, 山淸粘土에 隨伴된 鐵化合物은 X線回折, 示差熱分析, 加熱重量變化 曲線의 特長으로 보아 α-FeOOH임을 確認 한수 있었으나 이를 再 確認 하기 爲하여 合成한 α-FeOOH, γ-FeOOH 그리고 α-, γ-FeOOH의 同量 混合物의 X線回折圖는 圖5 a, 示差熱分析 曲線 및 加熱重量變化 曲線은 各各 圖5 b, 5 c와 같다.

圖5 a에서 α-FeOOH의 X線回折圖는 d 값 4.21, 2.

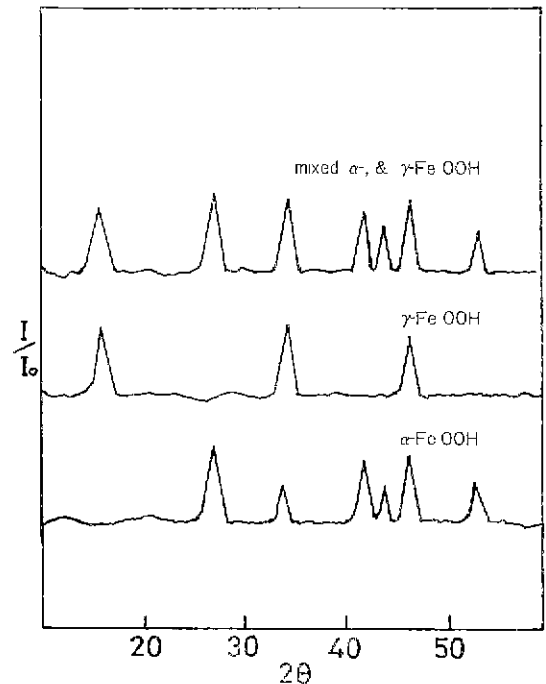


Fig. 5a X-ray diffraction patterns of synthetic α-, & γ-FeOOH and mixed α-, & γ-FeOOH.

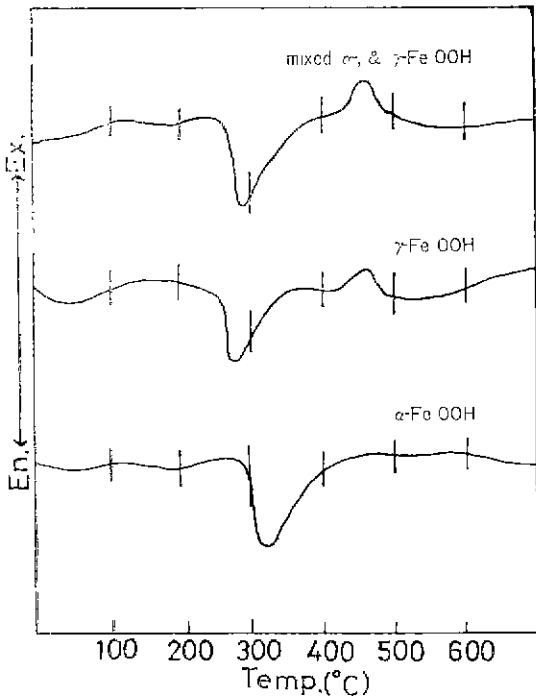


Fig. 5b DTA curves of synthetic α - & γ -FeOOH and mixed α - & γ -FeOOH.

69, 2.44Å에서 큰 特性 peak가 보이며 DTA 曲線은 130°C와 310°C에서 α -FeOOH의 吸熱 peak가 나타나고 TGA曲線에서는 吸熱反應 範圍인 130°C~310°C 사이에서 두 段階의 加熱減量이 뚜렷이 나타나고 있다. 또 γ -FeOOH의 X線回折圖를 보면 面間隔 d 값이 6.26, 3.29, 2.47Å에서 γ -FeOOH의 큰 特性 peak를 確認할 수 있으며 DTA曲線에서는 110°C와 290°C에서 吸熱 peak가 보이며 450°C에서 發熱 peak가 나타나고 있다.

TGA曲線에서는 110°C와 290°C 範圍에서 各各 吸熱 脫水現象이 보인다.

α -FeOOH와 γ -FeOOH 同量混合物의 X線回折圖는 α -FeOOH의 特性 peak와 γ -FeOOH의 特性 peak가 各各 나타나고 있고 DTA와 TGA 曲線上에는 α -와 γ -FeOOH의 吸熱反應이 겹치고 있으나 DTA 曲線上에는 γ -Fe-OOH의 發熱 peak가 나타나 있다.

이 事實들은 朱安粘土, 靈岩白土, 山淸 kaolin에 隨伴된 鐵化合物의 X線回折分析에서 d값 4.21, 2.69, 2.44Å에 該當하는 peak는 α -FeOOH의 存在에 基因한 것으로 解釋하였으며 이는 γ -FeOOH가 d값 6.26, 3.29, 2.47Å에서 特性 peak를 가지며 兩型의 FeOOH가

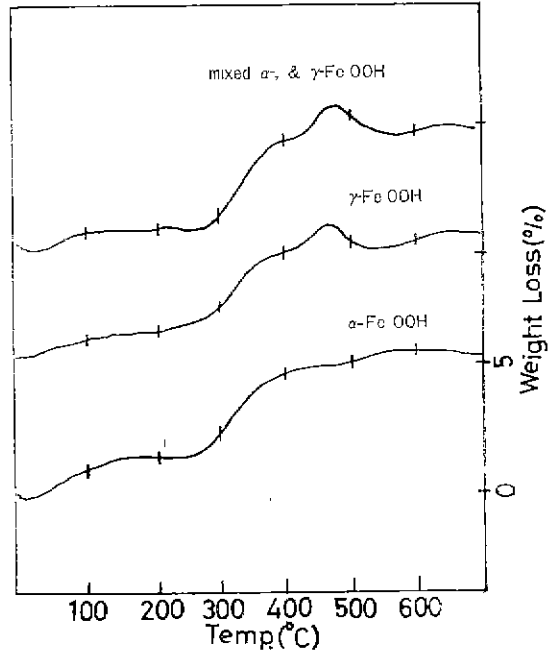


Fig. 5c TGA curves of synthetic α - & γ -FeOOH and mixed α - & γ -FeOOH

混在하여도 그 peak가 干涉하지 않으므로 X線回折分析에는 모순이 없다.

또, 示差熱分析이나 加熱重量變化 解釋에서 300~400°C에서 脫水에 따른 吸熱反應은 α -와 γ -FeOOH의 共通된 特性이나 γ 型은 450°C에서 發熱을 하므로 發熱 peak가 없는 限 이 溫度範圍의 脫水에 따른 吸熱反應은 α -FeOOH의 特性으로 보아도 無妨 하였다.

그러나 α -FeOOH 以外의 微量으로 存在한 鐵化合物은 本 實驗方法으로는 確認 안되는 것도 있을 것이다.

III-2. 鐵化合物의 存在狀態

鐵分含量이 많은 原試料(B)를 水飛하여 얻은 2 μ 以下の 微粒物의 化學組成은 表-2와 같다.

朱安粘土(B), 山淸코령토(B), 靈岩白土(B)의 水飛

Table 2. Chemical Composition of Elutriated Samples

Samples	Chemical Composition	Ig. loss (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)
Chu-An (B)		7.32	56.70	18.93	13.12	0.28	0.50
Yeong-Am (B)		12.46	58.15	19.72	9.08	0.29	0.30
San-Cheong (B)		15.27	41.76	35.48	6.65	0.23	0.60

前後의 Fe₂O₃ 含量을 表-1과 表-2에서 比較하여 보면 水飛로 얻어진 2 μ 以下の 微粒物中の Fe₂O₃ 含量

은 朱安粘土 25.15wt%, 山淸고령토 18.35wt%, 靈岩白土 6.2wt%의 增加를 보이고 있다. 따라서 本 試料粘土에 隨伴된 鐵化合物은 主로 α -FeOOH 形의 微粒子로 存在함을 알수 있으며 이는 또한 粘土中에 微細한 粒子나 colloid 物質로서 比表面이 큰 粘土의 微粒部에 被覆되었거나 cementizing agent로 役割하고 있음을 말해주고 있다.

IV. 結 論

朱安粘土 · 靈岩白土, 山淸고령토에 隨伴된 鐵化合物의 種類와 存在狀態를 X線回折, 示差熱分析 및 加熱重量變化 등으로 究명한 結果 다음과 같은 結論을 얻을 수 있다.

1. 粘土中에 存在하는 鐵化合物의 種類로는 α -FeO-OH(goethite)가 確認되었다.

2. α -FeOOH는 微粒子나 colloid狀 物質로서 微粒粘土粒子和 共存한다.

따라서 이는 粒子表面을 被覆 하거나 cementizing agent로 役割하고 있다고 볼 수 있다.

3. 含鐵分이 적은 朱安粘土(A), 靈岩白土(A), 山淸고령토(A)에 隨伴된 鐵化合物은 그 含量이 적어 X線回折, 示差熱分析, 加熱重量變化로 確認할수 없었으나 同一鑛床에서 採取한 鐵含量이 많은 試料(B)의 特性으로 보아 鐵化合物의 種類로는 α -FeOOH가 存在한다고 推定 할 수 있다.

文 獻

(1) Hong Kun-Huang, Chen Tsen-Tuo, "Certain physico-chemical properties of Pinchen clay and the function of its free iron oxide and organic matter"

Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 23, 270~273 (1951).

(2) Sumner, M.E., "Effect of iron oxides on positive and negative charges in clays and soils" *Clay minerals bulletin*, 5, 218~226 (1963).

(3) Follett, E.A.C., "The retention of amorphous colloidal ferric hydroxide by kaolinites" *J. Soil Sci.*, 16, 334~340 (1965).

(4) Deshpande, T.L., Greenland, D.J., Quirk, J. P., "Changes in Soil properties assoated with the removal of iron and aluminium oxides" *J. Soil Sci.*, 19, 108~121 (1968).

(5) Greenland, D.J., Oades, J.M., Sherwin, T.W., "Electronmicroscope observation of ironoxides in same red soils" *J. Soil Sci.*, 19, 125~126 (1968).

(6) Van Schuylenborgh, J., Arens, P.L., "The electrokinetic behaviour of freshig prepared γ -and α -FeOOH" *Reueit*, 69, 1557~1565 (1950).

(7) 大塚邦夫, "粘土鐵物에 隨伴되는 鐵化合物의 研究" 東工大修士論文 p. 2 (1973).

(8) 日本粘土學會 粘土 handbook "粘土의 試驗方法" p. 572~573, 技報堂(東京) (1962).

(9) 大塚邦夫, "粘土鐵物에 隨伴되는 鐵化合物의 研究" 東工大修士論文 p. 26 (1973).

(10) 信岡應一郎, 河慶利明, "水酸化鐵(III) 沈澱으로부터 α -Fe₂O₃, α -FeOOH의 生成過程의 X線回折, 赤外吸收 spectrum에 依한 研究" 大工試季報 17, 160~168 (1968).

(11) National bureau of standards: "standar X-ray diffraction patterns, NBS Circutar 539 Vol. 1~10.