

중금속(Cr⁺⁶) 사용하지 않은 무독성 블랙안료의 개발

도영웅*, 하진욱*

*순천향대학교 화학공학·환경공학과

e-mail: chejwh@sch.ac.kr

The Development of Non-toxic Black Pigments Unused Cr(VI)

Young-Woong Do*, Jin-Wook Ha*

*Dept. of Chemical & Environmental Eng., Soonchunhyang University

요 약

본 연구에서는 중금속 크롬(Cr⁺⁶)이 포함된 흑색안료(Copper Chromite Black)를 공침공정을 이용하여 무독성의 Fe 화합물로 대체한 환경친화적인 블랙(흑색)안료를 개발하였다.

안료제조를 위하여 인체에 무해한 화합물(MnCO₃, Fe(OH)₃, CuO)을 원료로 사용하였으며, 가스소성, Ring-Mill에 의한 습식분쇄 그리고 건조과정을 통하여 흑색안료를 제조하였다.

안료의 평가는 제품의 품질을 결정하는 색상과 착색력을 최우선으로 선정하여 색차계로 고찰하였다.

연구결과, 공침공정으로 제조한 원료를 950°C에서 12시간 동안 가스소성을 한 후 건조와 분쇄공정(습식)을 거쳐 흑색안료를 제조하였을 때, 최적의 색 선명도, 착색력 및 입도(1 μ m 이하)를 가진 것으로 나타났다.

1. 서론

최근 전 세계적으로 환경오염의 심각성은 한 지역이 아니라 우리 주변에 좋지 않은 영향을 미치며 생명까지 위협하고 있다. 이에 따라 선진국에서는 환경관련 산업이 대두되고 있으며, 유해중금속이 포함된 도로용 안료의 사용으로 인한 환경오염의 심각성이 부각되고 있다.

다양한 중금속 가운데서도 특히 독성이 강한 카드뮴(Cd), 크롬(Cr⁺⁶), 납(Pb), 수은(Ag), 비소(As) 등의 특정유해물질은 잔류성이 매우 강하여 어떤 형태로든 환경에 유입되면 여러 형태로 토양이나 해양을 오염시키게 되고, 먹이사슬의 마지막 단계인 사람에게 유입되어, 인체에 급성 또는 만성중독을 일으킨다. 이러한 이유로 환경부에서는 2008년부터 환경규제 법규를 강화하여 인체에 중독성이 강한 카드뮴(Cd), 크롬(Cr⁺⁶), 납(Pb), 수은(Ag), 비소(As) 등을 포함한 8대 중금속이 포함된 안료의 사용을 법적으로 규제하고 있다.

점차 강화되는 환경규제에 대처하기 위하여 향후 국내 도로시장에서도 무독성 안료의 대체 수요가 급속히 증가하리라 예상되나, 도로업계에서는 많은 안

료를 수입에 의존하고 있으며 수입한 고가의 저독성 안료 대체로 인한 건자재의 가격이 상승되는 문제점이 대두되고 있어 저가의 친환경·무독성 안료의 개발과 이를 통한 다양한 색상 안료의 안정적 공급이 절실히 필요하다.

따라서 환경법규에 규제된 8대 중금속이 포함되지 않은 친환경 제품으로 현재 국내 안료에서 다량으로 사용하고 있는 크롬(Cr)이 포함된 흑색안료(Copper Chromite Black)를 Fe 화합물로 대체한 환경친화적 무독성 흑색안료의 제조 및 특성연구를 진행하였다.

2. 실험

2.1 흑색안료 개발

2.1.1 출발원료

환경법규에 규제된 8대 중금속 특히 크롬(Cr)이 포함되지 않은 흑색안료를 합성하기 위하여 기본 원료는 인체에 무해한 MnO₂, Fe₂O₃, Fe(OH)₃, CuO를 사용하였다.

실험에 사용한 시약은 MnO₂ (영대화학, 일본), Fe₂O₃ (Zhonglong, 중국), Fe(OH)₃ (Dubay, 중국),

[표 1] 사용원료의 입도 특성

시료구분	비표면적 sq.m./gm.	입도 (μm)				
		D(4,3)	D(3,2)	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)
MnCO ₃	1.8532	24.54	3.24	2.92	22.88	48.62
Fe ₂ O ₃	17.9716	0.5	0.33	0.18	0.38	0.96
Fe(OH) ₃	14.7282	1.3	0.41	0.19	0.47	2.79
CuO	5.5834	14.28	1.07	0.3	9.86	36.03

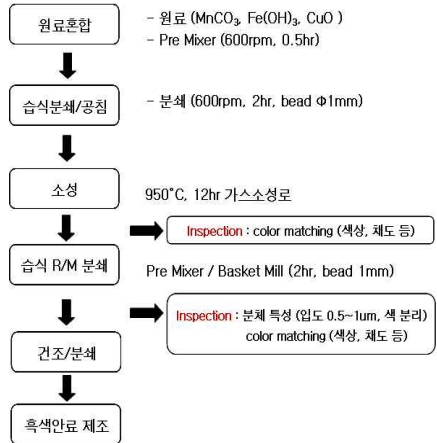
CuO (KP 권풍, 대한민국) 제품이며, 국내 시판되고 있는 시약을 사용하였다.

2.1.2 안료의 합성

이들 원료로부터 Cr이 포함되지 않은 흑색안료의 합성 조건을 연구하기 위하여 흑색안료에 사용되는 원료의 입도 특성과 조성은 [표 1]과 [표 2]에 나타내었다.

흑색안료는 Fe 화합물에 따라 두 가지로 제조하여 실험을 진행하였으며, Mn과 Fe, Cu를 기존의 안료 조성에 따라 혼합한 뒤 사용원료의 입도를 균일하게 하기 위하여 Ring-Mill을 하였다.

또한 안료의 안정한 색상을 얻기 위하여 입도의 크기가 서로 다른 여러 가지 원료를 혼합/분쇄하였다.



[그림 1] 흑색안료 제조공정.

[표 2] 원료의 조성

시료 No.	조성 비율	Mn	Fe	Cu
1	Mn : Fe : Cu	MnCO ₃	Fe ₂ (OH) ₃	CuO
2	2.87 : 1.0 : 2.02		Fe(OH) ₃	

혼합된 원료는 적정온도인 950°C까지 8시간 승온하고 4시간 온도를 유지하여 총 12시간 동안 가스소성로에서 소성하였으며, 냉각은 소성로를 닫은 채 자연냉각을 하였다.

냉각된 원료를 습식 Ring-Mill(주)암스텍 산업, 대한민국)로 분쇄한 후, 2차 건조 및 분쇄공정 후 적정 입도의 흑색안료를 제조하였다.

흑색안료 제조공정은 [그림 1]에 나타내었다.

2.1.3 특성 분석

제조한 안료의 색상과 특성을 분석하기 위하여 색차계(GretagMachbeth Color-Eye 7000A Reference Spectrophotometer, 미국)를 사용하여 국제조명위원회(CIE, Commission Internationale de l'Éclairage) 표색계의 값(ΔL, Δa, Δb)으로 측정하였다.

이 CIE-ΔL, Δa, Δb 표색계서 ΔL은 명도, 백색(ΔL = 100)에서 흑색(ΔL = 0)을 나타내고, Δa는 녹색(-a)에서 적색(+a)을 나타내는 축이며, Δb는 청색(-b)에서 황색(+b)을 나타내는 축을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흑색안료의 제조 및 특성 분석

3.1.1 제조한 안료의 입도분석

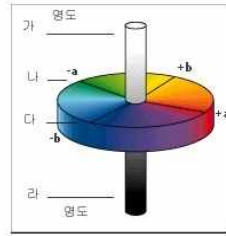
흑색안료는 Fe 화합물에 따라 두 가지로 제조하

여 실험을 진행하였으며, Mn과 Fe, Cu를 기존의 안료 조성에 따라 2.87 : 1 : 2.02의 함량(wt.%)으로 혼합한 뒤 사용원료의 입도를 균일하게 하기 위하여 30분간 1차 Ring-Mill을 하였다.

30분간 Ring-Mill한 결과 평균 입도의 크기는 0.52 μ m, 비표면적은 14.3359 sq·m·g·m⁻¹ 혼합원료를 제조할 수 있었다

표 3. 1차 Ring-Mill 후 입도

시료 No.	비표면적 (sq·m·g·m ⁻¹)	입도(μ m)				
		D(4,3)	D(3,2)	D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)
1	14.3359	0.52	0.42	0.24	0.49	0.83
2	14.3789	0.52	0.42	0.24	0.52	0.82
* 증류수 600g와 시료 500g 준비 후 30분간 Ring-Mill 혼합						



가 : L = 100 (White)
 나 : +a(Red), -a(Green)
 다 : +b(Yellow), -b(Blue)
 라 : L = 0 (Black)
 L * a * b 그래프

[그림 2] CIE 표색계.

1,000 $^{\circ}$ C에서 소성한 결과 Fe(OH)₃을 첨가한 시료 2가 시료 1 보다 색차의 ΔE 값이 작은 결과가 나타났다. 또한 시료 2의 경우 ΔL 의 값이 음의 값을 나타내고, 착색력에서 높은 Color Strength 값을 얻어 더 우수한 결과를 얻었다.

3.1.2 소성온도에 따른 색차 분석 I

Cr을 사용한 기존의 흑색안료는 1,100 $^{\circ}$ C에서 소성하여 제조되어 왔으나, 본 연구에서는 Cr을 Fe로 치환하였기 때문에 최적의 소성온도를 결정하기 위하여 1,000 $^{\circ}$ C, 1,100 $^{\circ}$ C, 1,200 $^{\circ}$ C 세 가지 온도로 소성 실험을 진행하였다.

소성을 한 결과 1,100 $^{\circ}$ C와 1,200 $^{\circ}$ C에선 안료가 용융되어 안료에 대한 적용이 불가하였으나, 1000 $^{\circ}$ C에서 소성된 안료의 경우 소성품을 재분쇄하여 안료를 제조한 후 도료적용 시험을 하여 색차 결과를 얻었다.

[표 2]의 원료조성으로 제조한 흑색안료를 1,000 $^{\circ}$ C에서 소성하여 비교 실험하였으며, 원색의 Full shade와 백색원료와 혼합된 색의 Tinting shade의 색차 결과를 [그림 2]에 나타내었다.

ΔL 은 명도값, Δa 와 Δb 는 채도, ΔE 는 명도와 채도의 평균을 나타낸다.

[표 4] 1,000 $^{\circ}$ C에서 소성한 안료의 색차 결과

	STD	ΔL	Δa	Δb	ΔE	Color Strength	Contrast Ratio
Full shade	STD-1	0.111	0.194	0.329	0.398	99.028	99.191
	STD-2	0.028	0.069	0.143	0.161	99.752	99.798
Tinting shade	STD-1	1.823	0.182	0.261	1.85	85.685	93.921
	STD-2	-1.08	0.215	0.329	1.149	108.47	103.849

* ΔL : 명도, Δa 와 Δb : 채도, ΔE : 평균

3.1.3 소성온도에 따른 색차 분석 II

흑색안료 제조시 1,000 $^{\circ}$ C 이상의 온도에서는 용융되기 때문에 1,000 $^{\circ}$ C보다 낮은 온도에서 최적 소성 온도 실험을 진행하였다.

Cr을 대체한 Fe 화합물은 기존안료와 색차값이 적은 Fe(OH)₃로 선정하였고, 소성온도에 따른 원료의 조성은 [표 5]에 나타내었다.

[표 5] 소성온도에 따른 원료의 조성

시료 No.	소성온도($^{\circ}$ C)	Mn	Fe	Cu
3	850	MnCO ₃	Fe(OH) ₃	CuO
4	900			
5	950			
조성 비율		2.87	1.0	2.02

선행 실험과 동일한 방법으로 30분간 Ring-Mill한 결과 평균 입도의 크기는 0.9~1 μ m, 비표면적은 9~10 sq·m·g·m⁻¹ 원료를 제조하였다.

또한 850, 900, 950 $^{\circ}$ C에서 소성한 안료의 원색 Full shade와 백색원료를 일부 혼합한 Tinting shade의 명도, 채도의 값을 [표 6]에 나타내었다.

[표 6] 소성온도에 따른 색차 결과

	소성온도 (°C)	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Full shade	850	0.017	0.096	0.214	0.239
	900	0.034	0.079	0.202	0.226
	950	0.102	0.069	0.189	0.225
Tinting shade	850	0.103	0.125	0.144	0.282
	900	0.722	0.216	0.227	0.721
	950	-2.008	0.291	0.482	2.188

시료 2의 원료 조성으로 950°C에서 소성하였을 때 ΔLab 값의 편차가 기존 흑색안료인 [표 4]에 STD-2의 시료와 가장 유사하였으며, ΔL 값이 가장 낮아 흑색도가 우수하였다.

4. 결론

현재 국내 안료에서 다량으로 사용하고 있는 크롬(Cr)이 포함된 흑색안료 (Copper Chromite Black)를 Fe 화합물로 대체하여 제조하였으며, 제조한 안료의 소성온도와 색차값을 비교하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. Cr을 사용한 기존 흑색안료의 소성온도인 1,100°C를 기준으로 하여 Fe 화합물로 대체한 후, 최적의 소성온도를 결정하기 위하여 1,000°C, 1,100°C, 1,200°C 세 가지 온도로 소성 실험을 진행한 결과 1,100°C와 1,200°C에선 안료가 용융되어 안료에 대한 적용이 불가하였다.

그러나 1,000°C에서는 Fe(OH)₃을 첨가한 시료 2의 색차 ΔE 값이 낮았고, ΔL의 값이 음의 값을 나타내었으며, 착색력에서 높은 Color Strength 값을 얻어 시료 1보다 더 우수한 결과를 얻었다.

2. 1,000°C보다 낮은 850, 900, 950°C에서 최적 소성 온도 실험을 진행한 결과 Cr을 대체한 Fe 화합물은 기존안료와 색차값이 적은 Fe(OH)₃로 선정하였고, Mn : Fe : Cu = 2.87 : 1.0 : 2.02의 함량(wt.%)으로 하여 초기입도가 1μm 미만이고 비표면적은 9~10 sq·m/g·m 950°C에서 12시간 동안 소성하여 흑색안료를 제조하였을 때, ΔLab 값의 편차가 기존의 흑

색안료인 STD-2의 시료와 가장 유사하고, ΔL 값이 가장 낮아 Cr을 Fe(OH)₃로 대체한 우수한 흑색도를 갖는 흑색안료를 제조할 수 있었다.

참고문헌

- [1] 유럽연합(EU) 심의회, “유해물질 사용제한지침 (RoHS), 2003.
- [2] 최은경, 김삼용, 박영환, “염료 및 안료 제품에 대한 EU 환경규제”, 한국섬유공학회, Vol.5, No.3, pp. 150-154, 2001
- [3] 이진희, 남기태, 이항우, 주명중, “올리고머형 음이온성계면활성제 수용액에서 안료의 분산안정성”, 한국유화학학회지, Vol.14, No.1, pp. 109-115, 1997
- [4] 김준호, 이성호, 서만철, 이병하, “CoO가 첨가되지 않은 스피넬계 흑색안료의 합성”, 한국세라믹학회지, Vol.44, No.11, pp. 639-644, 2007
- [5] 서태수, 김동표, 김영순, 박윤창, 변윤섭, “안료화학”, 학술정보, 2001