

실리카계 물질에 의한 산화철 입자의 표면개질

류 병 환 · 이 정 민 · 고 재 천

한국화학연구소

(1997년 7월 7일 접수, 1997년 8월 12일 채택)

Surface Modification of Iron Oxide Particle by Silica-contained Materials

Beyong-Hwan Ryu, Jung-Min Lee, and Jae-Cheon Koh

Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-600, Korea

(Received July 7, 1997, Accepted August 12, 1997)

요약 : 본 실험에서는 물유리를 사용하여 산세척액에 의하여 제조된 산화철 입자의 표면개질에 대하여 연구하였다. 사용한 물유리의 SiO_2 와 Na_2O 의 몰비($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)는 1, 2, 3.5이었다. 첨가되는 실리카의 양과 pH에 따라 산화철 혼탁액의 분산성을 입자의 표면하전과 침강속도에 의하여 평가하였다. 그리고, 중성 영역에서 산화철 입자의 분산안정성을 유지할 수 있는 표면개질제(실리카)의 양을 도출하였으며, 물유리에 의한 산화철 입자의 표면개질을 습식 볼밀링에 의하여 슬러리 상태에서 실시하였다. 그 결과, 표면처리한 산화철 혼탁액의 분산 안정성은 실리카의 양과 pH에 상호 의존하였다. 미처리한 산화철은 등전점인 pH 8에서 분산안정성을 잃고 있었으나, 산화철에 대하여 약 0.8wt%의 실리카로 표면처리한 산화철은 pH 5 이상 중성영역에서 분산안정성을 나타내었으며, 음이온성 계면활성제를 0.2wt% 이상 첨가에 의해 분산안정성이 더욱 증가되었다.

Abstract : The surface modification of iron oxide particle produced from steel-pickled acid by sodium silicates as silica-contained materials was studied. The molar ratio of SiO_2 to Na_2O of sodium silicate was 1, 2, 3.5, respectively. The dispersion stability of iron oxide suspension as functions of amount of silica and pH was evaluated by surface charge and sedimentation velocity of iron oxide particle. Then, the amount of sodium silicate was determined to provide a dispersion stability of iron oxide particle above pH 7. Finally, the surface modification of iron oxide particle with sodium silicate as silica-contained materials was done by wet ball milling. In the results of study, the dispersion stability of silica modified iron oxide particle was largely depended on amount of silica and pH together. The untreated iron oxide was unstable at pH 8, i.e. isoelectric point, but, the surface modified iron oxide particle with 0.8wt% silica was stable above pH 5. The dispersion stability was enhanced with 0.2wt% of anionic polyelectrolyte.

1. 서 론

현재 국내에서 생산되는 원료용 산화철은 대부분 철강공정의 냉연제품 제조시 발생하는 산세 폐액을 고온에서 하소하여 제조되고 있다[1]. 국내 산화철의 생산량은 연간 약 5만톤을 넘어서고 있으며, 이 중 약 1000톤 정도가 도료 및 암료용으로 사용되고 있다. 한편, 도료는 대부분 유기용매계에서 제조되고 있으나, 자원절약이나 지구환경의 보호 관점에서 수성도료가 크게 주목받고 있다. 도료의 제조에 있어서 입자의 분산은 중요한 문제이고, 분산의 정도는 도막의 외관이나 도장 작업성, 도료의 저장 안정성 등에 큰 영향을 준다[2-3]. 산세 폐액으로부터 제조한 산화철의 품질향상 또는 고부가가치화의 방법으로서 수성 도료의 원료로 사용하기 위해서는 산화철의 분산성

향상이 가장 큰 과제로 제기된다. 그러나, 산세 폐액으로부터 제조한 산화철은 일정량의 산을 포함하고 있으므로 중성 부근의 혼탁액 제조시 강산을 나타낸다는 문제점이 제기되고 있다. 본 실험에서는 중성 부근에서 산화철의 분산성 향상을 위하여 중화와 함께 입자의 표면개질을 실시함으로써, 중성 영역을 포함한 넓은 pH 영역에서 분산성이 양호한 산화철 입자를 제조하고자 한다.

산화철 입자의 분산안정성은 표면개질제의 종류, 표면개질제의 양, 그리고, 분산액의 pH에 의하여 큰 영향을 받는다. 표면개질제는 분산시키고자 하는 pH 영역에서 양하전 혹은 음하전의 절대치가 큰 물질을 선택하는 것이 좋고, 또한 넓은 pH 범위에서 하전의 절대치가 크면 더욱 좋다. 이런 관점에서 등전점이 약 pH 2~pH 3으로 보고되어 있는 실리카[4]가 적절한

것으로 보인다. 그 이유는 등전점보다 높은 pH 영역에서는 모두 음전하를 갖는 물질로서 넓은 pH 범위에 걸쳐 산화철 입자의 표면을 높은 음하전을 갖게 할 수 있을 것으로 기대되기 때문이다. 산화철 혼탁액의 분산안정성을 증대시키기 위하여 크게 2가지 방법이 제시 가능하다. 이중 한가지 방법은 산화철에 대한 표면개질제 성분의 첨가량을 증가하는 방법이다. 그러나, 이 방법은 표면개질제 성분의 증가에 의한 무기물 성분의 함량이 증가하는 단점이 있다. 다른 방법은 본 연구에서와 같이 적정량의 표면개질제와 함께 소량의 계면활성제를 동시에 첨가하여 산화철 입자의 표면하전양을 더욱 증대시키는 방법이다. 이 방법의 장점은 산화철 입자의 수세 분산을 시도하고자 할 경우 첨가한 계면활성제의 친수기에 의하여 혼탁액 중 입자의 분산이 상당히 빠르고 균일하게 진행한다는 점이다[2-3].

본 실험에서는 산성 산화철의 중화 및 실리카계 물질에 의한 산화철 입자의 표면개질을 조사하기 위하여 알칼리 성분과 실리카 성분을 동시에 함유하고 있는 물질을 선정하였으며, 또한, SiO_2 와 Na_2O 의 몰비($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)가 1, 2, 3.5인 물질을 선정하였다. SiO_2 와 Na_2O 의 몰비 변화에 따라 첨가되는 실리카계 물질의 양과 분산 안정영역의 확인, 그리고 분산의 기구에 대하여 알아 보았다. 또한, 각각의 첨가제와 첨가량에 따른 산화철 입자의 분산안정성은 pH 영역에 따른 침강속도의 기울기 변화와 입자의 표면하전을 측정하여 확인하였으며, 중성영역에서 산화철 입자의 분산안정성을 유지할 수 있는 표면개질제의 적절한 양을 도출하였다. 또한, 산화철 입자의 표면개질을 대량 처리할 수 있는 방법을 고려하여, 습식 볼밀링에 의하여 슬러리 상태에서 산화철 입자를 실리카 물질로 표면개질시켜 중성영역에서도 분산성이 양호한 산화철을 제조하고자 하였다. 산화철 입자를 적정량의 실리카로 표면개질하기 위하여 슬러리의 농도를 적절히 선정하고, 실리카계 물질을 일정양 첨가하여 볼밀링을 하였으며, 분산 안정성을 더욱 증대시키기 위하여 음이온성 계면활성제를 첨가하였다. 표면개질 처리한 산화철의 분산성 평가를 위하여 pH 3부터 pH 5 사이의 영역에서 침강속도의 기울기 변화와 산화철 입자의 표면하전을 측정하였다. 이상의 실험결과로 습식 볼밀링 방법과 실리카계 물질에 의한 산화철 입자의 표면개질의 가능성을 확인하였다.

2. 실험방법

2.1. 실리카계 물질에 의한 산화철 입자의 표면개질

2.1.1. 시료

(1) 적색 산화철 : 산화철에 포함된 H^+ 양을 일정하게 유지하기 위하여 120°C에서 밤샘 건조하였고, 사용한 산화철의 성분은 ICP발광분광법(Induced Coupled Plasma method)에 의하여 분석하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

Table 1. Composition of Iron Oxide

ingredient	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	Al_2O_3	MnO	Ni	Cu	Cr	S
wt%	99.65	0.04	0.003	0.03	0.06	0.16	0.009	0.007	0.014	0.01

(ignition loss ; 0.017)

(2) 표면개질제로서는 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 1, 2, 3.5인 물유리(Junsei Chemical Co., Japan)를 사용하였다.

예 ; Sodium Silicate Solution(SiO_2 ; 28.04%, Na_2O ; 8.25%, 몰비; 3.5)

(3) 산화철 혼탁액의 pH 조절을 위하여 0.001~0.1몰의 NaOH 용액 및 HCl 용액을 사용하였다.

2.1.2. 실험방법

(1) 5 wt% 농도의 산화철 혼탁액에 필요량의 표면개질제를 첨가하여 교반하면서 10분간 비동시킨 후 상온까지 냉각시키고, 비등에 의하여 증발된 분산매(증류수)를 보충한 후, 5분 교반 5분 정지하여 pH를 측정하였다.

(2) 약 25cm의 침전시험관에 각 시료의 혼탁액을 넣고, 초음파 분산기에서 약 10분 동안 분산시키고 정지한 후, 침강시간에 따라 침강영역의 높이를 측정하였다. 본 실험에서는 Fig. 1과 같이 혼탁액의 침강속도를 침강시간에 대한 침강높이의 백분율의 비율을 $\tan \alpha [\%/\text{h}]$ 로 나타내었다. 시료의 분산안정성은 약 270시간에서 약 670시간의 범위에서 침강속도를 관찰하여 각도 α 로 나타내었다. 여기서, α 는 0도와 90도의 사이의 값이며, α 가 90도에 가까울수록 분산안정성이 불안정하고 0도에 가까울수록 분산안정성이 우수한 혼탁액임을 나타낸다.

(3) 침강실험을 실시한 시료의 Zeta Potential을 측정하였다. Zeta Potential 측정은 Mobility Meter Mark II(Pulp & Chem. Lab Co., U.S.A)를 사용하였다. 각 시료는 침강실험을 실시하였던 5 wt% 산화철 혼탁액을 약 100배 희석한 후 가능한 본래의 pH로 조절하여 입자의 Mobility를 측정하였다. Zeta Potential은 Smoluckowski식을 사용하여 계산하였다[5].

$$\xi = 4\pi u \eta / \epsilon$$

단, ξ : Zeta Potential [mV]

u : Mobility(하전입자의 이동도)

η : 점도

ϵ : 물의 유전율(Dielectric constant)

2.2. 습식 볼밀링에 의한 산화철 입자의 표면개질

2.2.1. 시료

산화철을 약 5 vol% 혼탁액으로 분산시킨 후 수비 분급하였다. 즉 혼탁액을 분산시킨 후 약 1시간 동안 방치하여 큰 입자를 침강시키고 대칸테이션(decantation)방법으로 큰 입자를 분리 제거하였다. 이를 3회 반복하고 여과, 건조하여 작은 입자

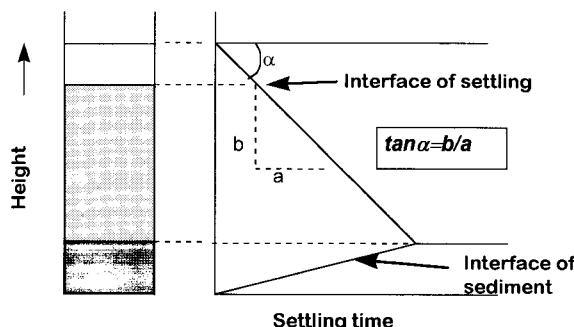


Fig. 1. Scheme of settling.

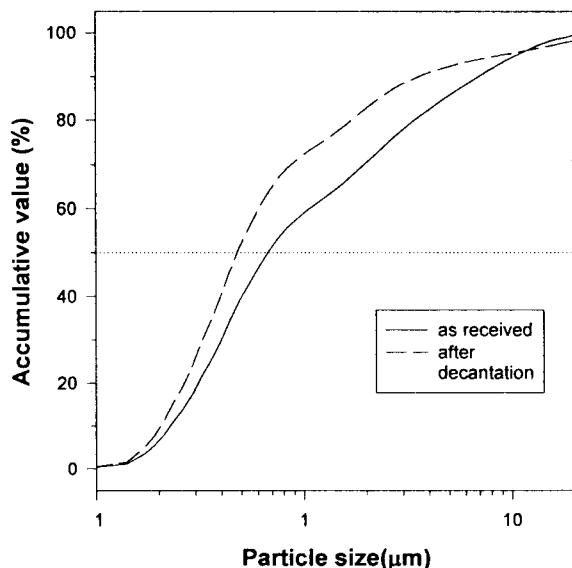


Fig. 2. The particle size distribution of raw material as received and after decantation.

의 산화철을 얻었다. 이때 분리한 산화철의 입도분포를 Fig. 2에 나타내었다. 산화철 원료로부터 수비분급하면 큰 입자들이 제거되어 평균입자경(D_{p50})은 0.67μm에서 0.48μm로 작아지고 있음을 볼 수 있었다.

2.2.2. 실험방법

(1) 수비 분급한 산화철의 혼탁액을 5~10 vol% 농도로 제조하여 30분 밀링하였고, 산화철 혼탁액의 부피는 250ml로 하였다.

(2) SiO₂/Na₂O 몰비가 3.5인 물유리를 산화철에 대하여 실리카성분이 약 0.8 wt% 되도록 첨가하고, 약 30분 밀링하면서 실리카 성분에 의한 산화철 입자의 표면개질을 처리하였다.

(3) 실리카 성분에 의해 표면개질된 산화철 입자의 분산안정성을 더욱 증대시키기 위하여 음이온성 계면활성제로서 polyacrylic ammonium salt(PAN, 한국산노프코사제, 5468CF)를 산화철에 대하여 0~2.0 wt% 첨가하고, 약 30분간 추가로 밀링하였다. 시료는 100°C에서 밤샘 건조 후, 유발에서 분쇄하여 침강시료로 하였다.

(4) 볼밀링은 polyethylene 재질의 1ℓ 용기에 직경 5mm의 알루미나볼을 1/2ℓ, 슬리리양을 1/4ℓ 충전하여 실시하였으며, 볼밀의 회전속도는 95 rpm으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산화철 입자의 표면개질 효과

본 실험에 사용한 산화철 입자에 함유된 H⁻의 양은 0.1 N NaOH 용액을 이용하여 적정한 결과 3.4×10⁻³ M이었다. 산화철 입자의 중화 및 표면개질을 위하여, 5 wt% 산화철 혼탁액에 SiO₂/Na₂O의 몰비가 1, 2, 3.5인 실리카계 물질과 NaOH를 첨가하고 비동 후 상온에서 산화철 혼탁액의 pH 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 첨가제의 SiO₂/Na₂O 몰비에 관계없이 첨가 양이 증가함에 따라 산화철 입자에 함유된 H⁻ 양인 3.4×10⁻³ M

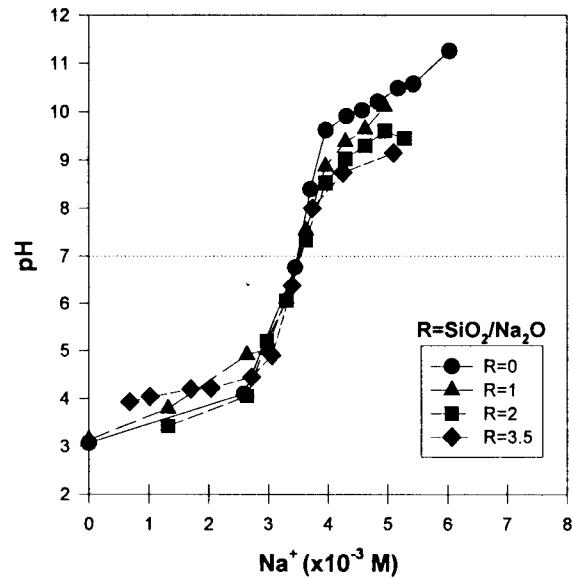


Fig. 3. Amount of Na⁺ vs. pH of iron oxide suspension.

부근에서 모두 중화되었다. 이는 첨가된 표면개질제의 대부분이 산화철에 함유된 산성분(H⁻)과 반응하고 혼탁액 내에 실리카 성분을 전부 방출하고 있음을 시사한다. 표면개질제의 첨가양이 증가함에 따라 산화철 혼탁액의 pH는 알칼리 영역으로 진행됨을 볼 수 있다. 또한, 표면개질제를 첨가할 때 실리카계 물질의 SiO₂/Na₂O 몰비에 따라 혼입되는 sodium silicate의 양과 pH의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 혼입되는 sodium silicate의 함량은 SiO₂와 Na₂O로 환산하여 관찰하였으며, SiO₂/Na₂O의 몰비가 증가함에 따라 산화철 혼탁액이 중성이 되는 시점을 기준으로 약 0.42%, 0.64%, 0.95%로 sodium silicate의 양이 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이는 실리카계 물질 중 SiO₂/Na₂O 몰비가 클수록 실리카 성분의 양이 상대적으로 많아져 중화시 혼입되는 sodium silicate의 양이 증가한 것을 알 수 있다. 이상의 결과로부터, 실리카계 물질의 SiO₂/Na₂O 몰비의 변화에 따라 산성 산화철을 중화할 때 sodium silicate의 혼입 양 변화를 보면, 산성 산화철의 중화의 관점에서 산화철 입자에 sodium silicate의 혼입을 줄이기 위해서는 SiO₂/Na₂O 몰비가 적은 것이 좋을 것으로 보이고, 또한, 산화철 입자의 표면개질을 고려하여 실리카 성분의 양을 증가시키고자 할 경우에는 SiO₂/Na₂O 몰비가 클수록 유리한 것을 알 수 있다.

한편, 표면개질제를 첨가하면서 산화철 혼탁액의 pH 범위에 따른 표면개질 효과를 조사해 보았다. 실리카계 물질을 SiO₂/Na₂O의 몰비별로 첨가하고 Fig. 1과 같이 침강시험관의 높이 변화를 관찰하여 산화철 입자의 분산안정성을 확인하였다. 먼저, NaOH 및 HCl 용액에 의한 pH 변화에 따라 산화철 혼탁액의 분산안정성을 조사하기 위하여 측정한 침강속도의 기울기 변화를 Fig. 5에 나타내었다. pH 3~pH 4 및 약 pH 10 이상의 산화철 혼탁액은 침강속도의 기울기는 10도 미만으로 안정한 상태임을 관찰할 수 있었다. 그러나, pH 7~pH 9.6 범위의 산화철 혼탁액은 침강시간 10분 이내에 바로 침강하여 침강속도의 기울기는 90도에 가까워 불안정한 혼탁액임을 보였다. Fig. 6에서와 같이 산화철 입자만의 표면하전 특성을 보면, 표

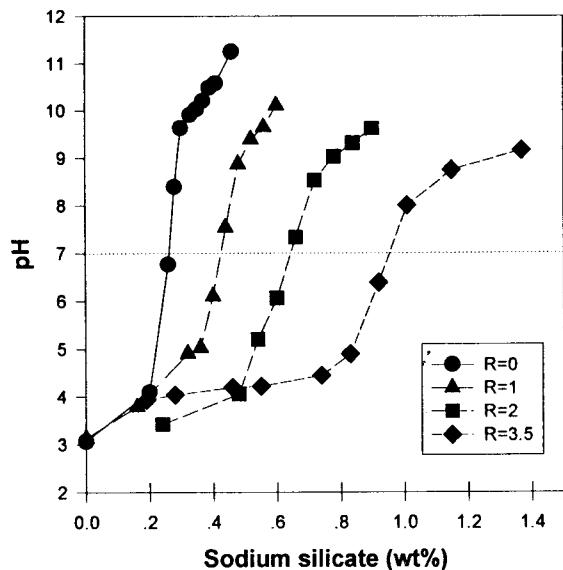


Fig. 4. Amount of sodium silicate on iron oxide vs. pH.

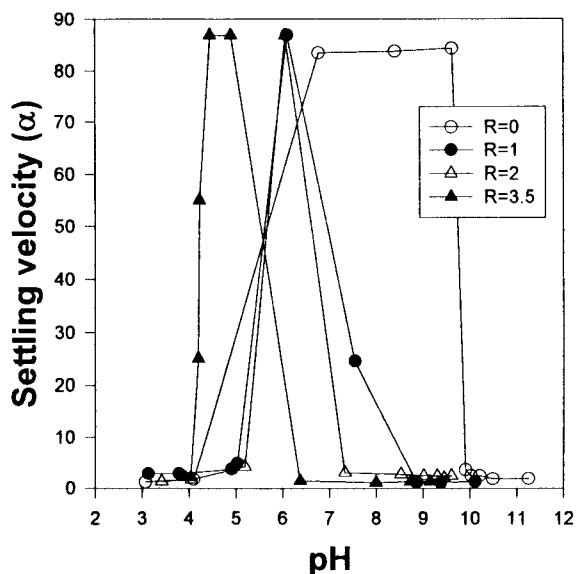


Fig. 5. Setting velocity of iron oxide suspension vs. pH and silica content.

면하전이 “0”으로 되는 등전점(isoelectric point)은 약 pH 8로 나타났다. 일반적으로 적색 산화철의 등전점은 pH 8~pH 9로 보고되어 있다[4]. 이 부근에서 입자들은 입자간의 Van der Waals 인력만 작용하고 반발력이 작용하지 않아, 인력에 의해 응집체를 형성하여 침강하게 된다. 이는 보고된 산화철 입자의 등전점과 본 실험의 분산안정성이 결여된 현탁액의 분산성 결과와 잘 일치하였다. 또한, 등전점 이하의 pH 영역에서는 양하전을 나타내며, 등전점 이상의 pH 영역에서는 음하전을 나타냄을 알 수 있다. 일반적으로 입자의 분산안정성에 필요한 입자의 하전은 절대값으로 약 25 mV 이상이 요구되고 있다[4]. 그러나, 중성부근에서는 분산안정성을 나타내기에는 부족한 약 15 mV의 양하전을 나타내고 있으므로, 산화철입자 단독으로는

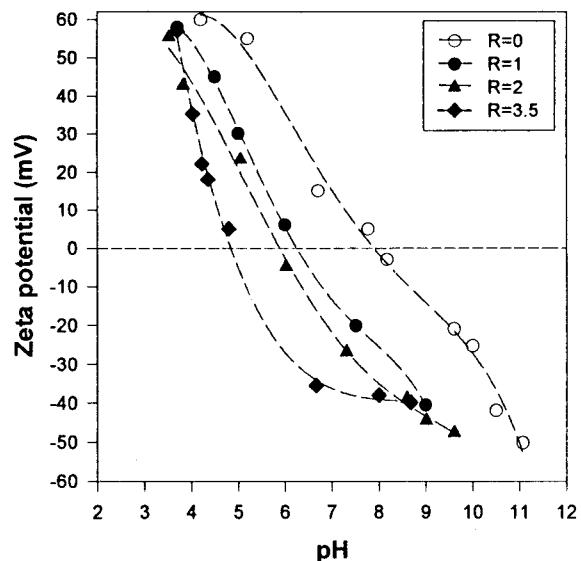
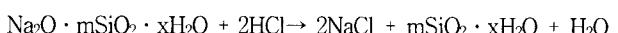


Fig. 6. Zeta potential of iron oxide untreated or treated with silica as presented in Figs. 5 and 6.

중성 영역에서 입자의 표면하전이 충분하지 않기 때문에 분산안정성이 결여되어 있어 수제에서 도료의 제조 등 분산조작에 어려움이 따른다. 본 연구에서는 산화철 입자 표면에 실리카 성분의 표면개질제로 수식하여 중성 영역에서도 분산성이 양호한 산화철 입자를 제조하고자 하였다.

산화철 입자에 첨가한 실리카계 물질의 산성분과의 반응식을 보면 다음과 같다.



이상의 반응식과 같이, 실리카계 물질로서 물유리는 산화철이 가지고 있는 산성분과 반응하여 실리카(Silic acid) 수화물과 같은 실리카 성분(이하 실리카라고 칭함)을 형성하고, 형성된 실리카 성분은 현탁액의 산화철 입자표면을 수식하여 산화철 입자의 분산거동을 크게 바꾸어 놓을 것으로 기대된다. Fig. 5는 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비(R)가 1, 2, 3.5인 물유리를 첨가하였을 때, 각 pH에서의 침강속도를 변화를 관찰한 결과이다. 이들 모두는 분산이 양호한 영역이 산성측 영역과 알칼리측 영역으로 나누어져 있고, 그 사이에 분산안정성이 불안정한 영역이 존재하고 있음을 볼 수 있다. $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 1인 물유리를 첨가한 산화철 현탁액의 침강실험 결과를 보면, pH 5 이하 또는 pH 8.8 이상의 범위에서는 약 670시간의 실험 종료시간까지 산화철 입자가 분산되어 있는 안정한 상태를 나타내어 침강속도의 기울기는 5도 미만을 나타내고 있지만, pH 7.5에서는 침강 초기에만 분산상태를 유지하고 192시간에 도달하면 침강높이가 약 90% 정도 낮아지는 다소 불안정한 상태를 보였으며, 이때, 침강속도의 기울기는 약 25도이었다. 그리고, pH 6.1에서는 10분 이내에 입자가 모두 침강하여 침강속도의 기울기는 90도에 가까워 불안정한 상태를 보였다. $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 2인 물유리를 첨가한 산화철 현탁액은 pH 5 이하 또는 pH 7.3 이상에서 안정한 분산상태를 유지하였으나, 약 pH 6 (pH 5~pH 7.3)에서는 10분 이내에 입자들이 전부

침강해 버리는 불안정한 혼탁액임을 보였다. 한편 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 3.5인 물유리를 첨가한 산화철 혼탁액은 pH 4.0 이하 또는 pH 6.4 이상에서 안정한 분산상태를 나타내었고, pH 4.2~pH 4.9에서는 입자들이 전부 침강해버리는 불안정한 분산상태를 나타내었다. 결국, 실리카계 물질의 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비 변화에 따라 첨가되는 실리카의 양과 혼탁액의 pH가 동시에 변화하여 산화철 혼탁액의 분산거동은 크게 달라진 것을 알 수 있었다.

이상의 결과를 실리카계 물질에 따른 산화철에 대한 실리카 첨가양과 혼탁액의 분산안정성을 종합하여 Fig. 7에 나타내었다. 첨가한 실리카계 물질은 Fig. 3의 결과 거의 반응한 것으로 확인되어 몰비가 각기 다른 실리카계 물질은 같은 실리카 원으로 간주할 수 있어, 산화철입자의 분산안정성은 pH 및 첨가양에 크게 의존하고 있음을 볼 수 있다. 결국, 산화철 입자의 혼탁액은 분산이 불안정영역이 pH 6.8~pH 9.6이었으나, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 1, 2, 3.5인 실리카계 물질을 첨가하여 실리카의 양은 약 0.2 wt%, 약 0.4 wt%, 약 0.6 wt%일 때, 분산상태의 불안정한 영역이 각각 pH 5~pH 8.8, pH 5.2~pH 7.3, pH 4.2~4.9으로 나타났다. 따라서, 첨가된 실리카의 양이 증가함에 따라 산화철 혼탁액의 불안정한 영역이 산성영역으로 이동하고 있음을 볼 수 있다. 이 때 표면개질제를 첨가한 산화철 혼탁액내의 산화철 입자의 이동도를 pH 변화에 따라 측정하여 산화철 입자의 표면하전(zeta potential)을 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과, 산화철만의 등전점은 약 pH 8이었으나, 몰비가 다른 실리카계 물질에 의해 실리카 양이 약 0.2 wt%, 약 0.4 wt%, 약 0.6 wt% 첨가될 때 산화철의 등전점은 약 pH 6.3, pH 5.8, pH 5.0로 나타나고 있어 침강실험의 결과와 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다. 일반적으로 실리카의 등전점은 pH 2~pH 3으로 등전점 이상에서는 실리카 표면은 음하전을 가지고 있다. 산화철 입자의 표면하전은 등전점인 pH 8 이하에서는 양하전을 가지고 있으므로 첨가된 실리카의 음하전과 정전기

적으로 결합하여 산화철 표면에 실리카 입자가 코팅되어 산화철 입자의 하전이 전체적 합으로서 나타나게 되고 양자의 하전의 합이 영을 나타나게 되는 점이 산화철 입자에 실리카가 코팅될 때의 등전점이 된다. 이 때 산화철 입자는 등전점 이하 산성 영역으로 갈수록 표면하전의 값이 증가하여 pH 4일 때 약 60 mV를 나타내고 있다. 따라서, pH 4까지 분산매의 pH 이 낮아질수록 산화철 입자에 실리카가 코팅될 때 등전점이 되기 위한 실리카의 양이 약 0.2 wt%에서 약 0.6 wt%로 증가함을 알 수 있었다. 한편, 산화철 입자에 실리카가 코팅될 때 등전점이 되는 실리카의 양보다 그 이상 첨가될 경우 산화철 입자의 표면하전은 음하전을 가지게 되며, 실리카의 양을 더 첨가하면 산화철 입자의 표면하전은 더욱 큰 음하전을 나타내게 되어 결국, 침강실험의 결과(Fig. 7)에서 알칼리 측의 분산안정성을 나타내게 된다. 이 때, 알칼리 측의 분산안정성의 영역은 산화철만은 약 pH 10 이상이었고, 첨가된 실리카의 양이 약 0.24 wt%, 약 0.44 wt%, 0.72 wt%일 때, 분산상태의 영역이 각각 pH 9.4, pH 8.5, pH 6.4 이상으로 나타났다. 따라서, 중성영역에서 분산안정성을 유지하기 위하여 실리카의 양을 0.74 wt% 이상 충분히 첨가할 필요가 있으므로, 본 실험에서는 다음 장의 볼밀링에 의한 산화철 입자의 표면개질을 위하여 출발점을 산화철에 대하여 약 0.8 wt%의 실리카를 첨가한 시료를 선택하였다.

3.2. 습식 볼밀링에 의한 산화철 입자의 표면개질

먼저, 볼밀에 의한 산화철 표면개질을 위하여 볼매체의 재질검토를 하면 다음과 같다. 산화철을 분산시킬 때는 산화철 입자와 표면전하 특성(등전점; pH 8~pH 9)[4]과 같은 것이 이상적이고 실리카를 코팅할 때는 실리카와 표면전하 특성(등전점; pH 2~pH 3)과 같은 것이 바람직한 것으로 사료된다. 이것은 Zeta전위가 같은 형태의 볼재질을 사용하게 되면 볼밀링시 마모되어 나오는 미량의 불순물이 산화철 입자와 같은 표면전하 특성을 가지게 되므로 분산안정성이 미치는 저해요소가 줄어들 것으로 사료되기 때문이다. 본 실험에서는 산화철 입자의 분산조작 및 실리카코팅의 2단계 조작을 모두 만족시키기 어려우므로, 산화철과 전하특성 곡선이 유사한 알루미나(등전점: pH 8~pH 9)[4]를 볼매체로 사용하고, 실리카코팅 조작시 밀링시간을 30분으로 제한하여 이 단계에서의 불순물 혼입을 최소화하고자 하였다.

5 vol% 산화철 혼탁액을 약 30분간 볼밀링한 후 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 3.5인 물유리를 산화철에 대하여 실리카 성분이 약 0.8 wt%가 되도록 첨가하여 약 30분간 추가 밀링하였다. 그 결과, pH 3~pH 4 범위에서 산화철 혼탁액의 침강속도의 기울기는 Fig. 8과 같이 약 84~87도를 나타내었으며, 이는 혼탁액의 방치시간 10분 이내에 모두 침강하여 분산안정성이 결여되었다. 그러나, pH 5인 경우 침강속도의 기울기가 약 12도를 나타내고 있으며, 이는 혼탁액의 방치시간 30시간에는 약 95% 이상, 130시간에는 약 70% 이상 침강높이를 유지하여 산화철 혼탁액의 분산안정성이 나타나고 있었다. Fig. 9에 순수산화철 입자와 실리카 성분을 약 0.8 wt% 첨가하여 볼밀링하여 제조한 산화철 입자의 표면하전 결과를 나타내었다. 산화철 자체만의 등전점은 약 pH 8로 나타났으나, 실리카 성분이 약 0.8

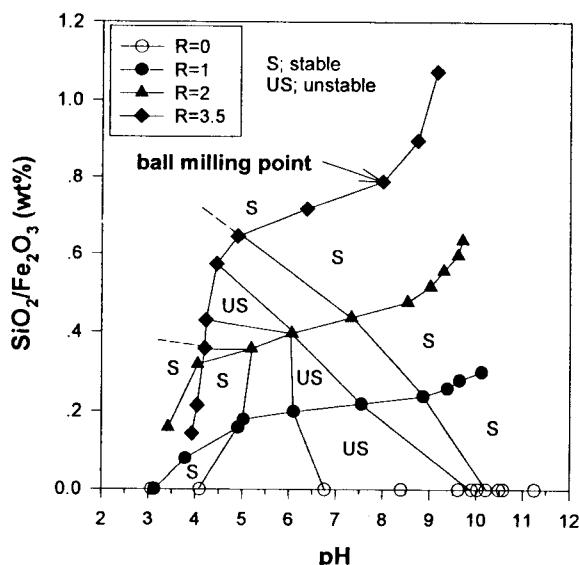


Fig. 7. Dependence of suspension stability on pH and silica content.

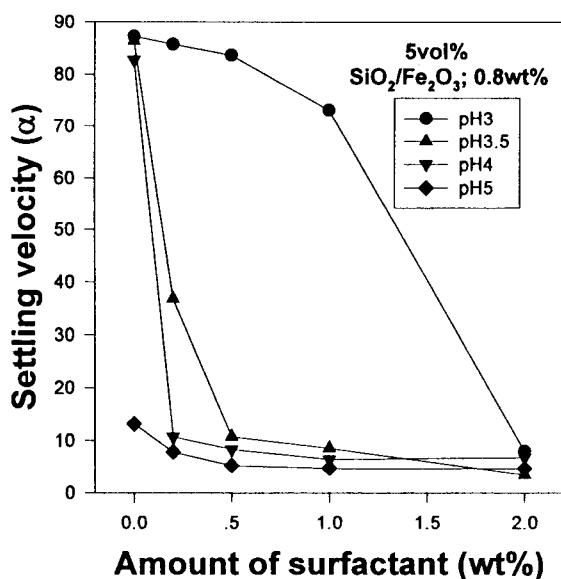


Fig. 8. Setting velocity of silica-modified iron oxidesuspension vs. amount of surfactant.

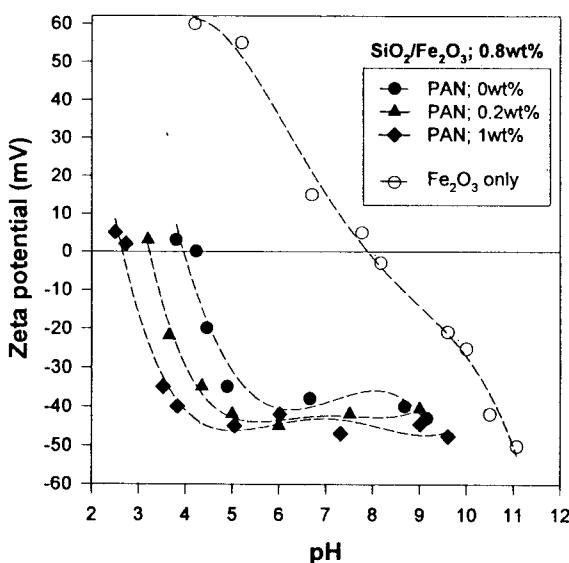


Fig. 9. Zeta potential of silica-modified iron oxide vs. amount of surfactant.

wt% 첨가된 산화철의 경우의 등전점은 약 pH 4.2로 나타나, 양자는 전혀 다른 표면하전 특성을 나타내었다. 산화철만의 표면하전은 pH 8 이하에서는 양하전을 나타내고 있으나, 첨가한 물유리에 의하여 산화철 표면의 하전이 pH 5를 넘는 중성을 포함한 넓은 구간에서 실리카 성분에 의하여 음하전을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 산화철만의 표면하전 특성상 중성영역에서 입자의 분산에 필요한 약 25mV의 표면하전 보다 적은 약 15mV의 하전을 나타내고 있으므로 혼탁액의 분산에 필요한 하전이 충분치 못한 것을 알 수 있다. 그러나, 산화철 입자에 실리카 성분을 약 0.8wt% 이상 첨가하면 pH 5 이상의 중성영역에서 분산안정성이 우수한 산화철을 습식볼밀링에 의하여 제조할 수 있음을 보여주고 있다.

Fig. 8에서와 같이 실리카 성분이 약 0.8wt% 첨가된 산화철 입자는 pH 5이상의 영역에서 분산안정성을 나타내고 있지만, 여기에 소량의 음이온성 계면활성제를 첨가한 경우 첨가량 변화에 대하여 산화철 입자의 분산안정성을 조사하였다. 실리카 성분이 약 0.8wt% 첨가된 산화철 입자에 대하여 음이온성 계면활성제를 0.2~2wt%의 범위로 변화시킬 경우, 음이온성 계면활성제의 양이 증가할수록 산화철 입자의 분산안정성의 영역이 더 낮은 pH 영역에서도 나타나는 경향을 보이고 있다. PAN의 첨가량이 0.2wt%인 경우 pH 4까지, 0.5~1wt%인 경우 pH 3까지 산화철 입자의 분산안정성이 더욱 확대되고 있음을 볼 수 있다. 한편, 음이온성 계면활성제는 산성영역일수록 해리도가 낮아지는 경향을 나타내고 있다. 예를 들면, 폴리아크릴산의 경우 pH 3부터 서서히 해리하여 pH 4에 이르면 약 20%의 해리도를 나타내는 것으로 보고되고 있다[6]. 본 연구에서 산화철입자에 첨가된 PAN이 침강속도에 미치는 영향을 보면, pH 3의 경우, 1wt% 이하에서는 그다지 효과를 나타내지 못하고 있으나, pH 3.5 이상에서는 소량의 첨가에도 침강속도에 크게 영향을 미치고 있는 것이 확인되고 있다. 이들의 표면하전을 나타낸 Fig. 9에서와 같이 실리카 성분이 약 0.8wt% 첨가된 산화철의 등전점은 약 pH 4.5이었으나, 여기에 0.2wt% PAN이 첨가된 경우 등전점은 약 pH 3.5, 1wt% PAN이 첨가된 경우 등전점은 약 pH 3으로 나타나, 점차 산화철 입자의 등전점이 낮은 pH로 이동하고 있음을 볼 수 있다. 또한, PAN 양이 증가함에 따라 분산안정성에 기여하는 산화철 입자의 표면하전이 -25mV를 넘는 영역도 pH 5, pH 4, pH 3.5로 점차 낮아지고 있음을 볼 수 있다. 결국, 음이온성 계면활성제의 카르복실기($\text{R}-\text{COO}^-$)[7]가 산화철 입자에 정전기적으로 흡착되어 산화철 입자의 표면하전을 더욱 절대치의 하전을 크게 수식하여 산화철 입자의 분산안정성을 더욱 증대시키고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 10은 실리카성분을 산화철에 대하여 약 0.8wt%, 음이온성 계면활성제를 0.2wt% 첨가한 산화철에 대하여 습식밀링 시 혼탁액의 농도를 5~10 vol% 까지 변화시켜 제조한 산화철 혼탁액의 분산안정성을 침강속도의 기울기 변화로 관찰한 결과이다. 그 결과를 보면, 산화철 혼탁액의 농도변화에 대한 분산안정성은 pH 3에서는 분산안정성이 모두 결여되어 있고, pH 4 이상에서는 분산안정성이 좋게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 5~10 vol%의 범위의 산화철 혼탁액 농도변화에 대한 분산안정성의 변화는 거의 나타나지 않았다.

이상 볼밀링에 의한 산화철 입자의 표면개질 실험에서 5~10 vol% 농도의 산화철 슬리리를 실리카성분에 의한 표면개질에 의해 중성영역 뿐만 아니라 pH 5 이상의 영역에서 산화철 입자의 분산안정성을 향상시킬 수 있고, 소량의 음이온성 계면활성제 첨가에 의해 분산안정성이 더욱 증가됨을 알 수 있었다. 따라서, 볼밀링에 의해 산화철 입자의 표면개질을 실시할 경우 대량으로 처리 가능할 것으로 판단되고, 실리카로 표면개질한 산화철은 중성영역에서 사용할 수계도료용 안료에의 적용에 적합하다고 판단된다.

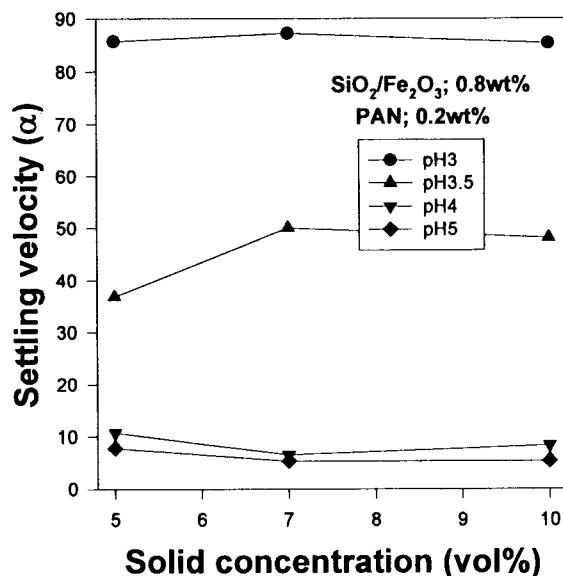


Fig. 10. Setting velocity of silica-modified iron oxide suspension vs. solid concentration.

4. 결 론

1) 실리카 원으로서 물유리의 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 몰비에 관계없이 첨가양이 증가함에 따라 산화철 입자에 함유된 H^+ 양인 $3.4 \times 10^{-3}\text{ M}$ 부근에서 모두 중화되었다. 중화를 기점으로, 불순물의 혼입을 줄이기 위해서는 물유리의 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 몰비가 적은 것을 쓰는 것이 유리하였고, 산화철 혼탁액의 pH를 적게 변화시키면서 실리카 성분의 양을 증가시키고자 할 경우에는 물유리의 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 몰비가 클수록 유리하였다.

2) 산화철 혼탁액의 분산 안정성은 pH와 표면처리한 실리카의 양에 상호 의존하였다. 등전점이 pH 8인 산화철은 중성영역에서 분산안정성을 잃고 있었으나, 산화철에 대하여 약 0.8 wt%의 실리카로 표면처리한 산화철은 pH 5 이상 중성영역에

서 분산안정성을 나타내었으며, 음이온성 계면활성제를 0.2 wt% 이상 첨가함에 의해 분산안정성이 더욱 증가되었다.

3) 볼밀링을 이용하여 산화철 입자의 표면개질을 실시할 경우, 5~10 vol% 농도의 범위에서 실리카성분에 의해 표면개질된 산화철의 분산안정성은 거의 유사하였다. 습식 볼밀링 방법에 의한 대량처리의 가능성 및 실리카계 물질에 의한 산화철 입자의 표면개질의 가능성을 확인하였으며, 실리카 표면처리한 산화철은 중성영역에서 분산안정성을 나타내고 있어 수제도료용 원료에 적합하다고 판단되었다.

감 사

본 연구는 국민은행에서 시행한 중소기업 기술개발 지원사업의 연구결과입니다. 아울러, 본 연구에 연구비를 일부 지원하여 주신 태성화학(사)와 폴리아크릴 암모늄염(5468CF)을 제공하여 주신 한국산노프코(사)에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- 변태봉, 손진군, 백태선, 국내 원료용 산화철의 현황과 전망, 요업기술, 11, 272-279 (1996).
- Toshikatsu Kobayashi, Pigment Dispersion in Water Bone Paints, *J. Japan Soc. Colour Material*, 68, 362-368 (1995).
- T. C. Patton, Paint Flow and Pigment Dispersion, John Wiley & Sons, 166-201(1971).
- James S. Reed, Introduction to Principles of Ceramic Processing, John Wiley & Sons, 132-151(1988).
- Paul C. Hiemenz, Principles of Colloid and Surface Chemistry 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc., 677-735(1986).
- T. A. Ring, Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis, Academic Press, 389-420(1996).
- M. R. Porter, Handbook of Surfactants, Blackie, 55-59 (1991).