

해설



페인트 산업에서의 광물활용

이 석 훈

한국기초과학지원연구원 중앙분석기기부 전자현미경팀

페인트 산업에서 광물은 안료의 원료물질로 이용되어 왔으며, 유기안료와 구별하여 무기안료로 분류된다. 철산화물, 망간산화물과 같이 천연 광물 자체를 분쇄하여 그대로 또는 이들을 가공 및 처리한 것들과 금속화합물을 이용하여 합성물로 제조한 것들이 있다. 고대 동굴벽화나 도자기 유약 등에서 보는바와 같이, 천연광물 안료는 인류의 문화가 시작되면서부터 이용되기 시작했다. 최근 들어 안료의 활용분야가 다양해지면서 많은 유기안료가 개발되어 활용되고 있지만, 내광성, 내열성, 내화학적 등이 크다. 종류에 따라 색조의 선명도가 높으며 상대적으로 가격이 저렴하여 광물안료의 이용은 계속 증가되어 왔으며, 유기안료로의 대체가 어려운 고유한 영역을 구축해왔다. 그러나 지난 10년에 걸쳐 무기안료

산업은 변해왔다.

어떤 안료는 건강과 환경문제로 인해 시장에서 철수되어 왔고, 다른 종류의 안료들은 시장을 확대해 가고 있다. 카드뮴 안료는 1995년에 젤 코팅산업에서 제외되었으며, 대부분의 유럽 코팅산업체는 납-크롬 안료를 시장에서 배제하는 방향으로 움직이고 있다. 반면에 신세대 안료인 히토류 안료, 혼합 금속산화물과 운모성 안료의 시장은 점차 커지고 있다.

페인트 산업에서 광물안료는 백색의 착색용 이외에 색조를 얹게 하거나 은폐력을 향상시키는 백색안료, 무지개 색을 포함한 모든 영역의 색조를 생성하는 착색안료, 그리고 전색제, 증량제, 혼합제 등으로 활용하여 페인트의 특성을 향상시키는 체질안료로 구분된다(표1).

표 1. 광물안료의 종류와 특성.

분 류	광물 종류	특 성	용 도
백색안료	산화티탄, 산화아연, 연백, 리토폰(lithopone)	백색, 내약품성, 내광성, 내열성, 굴절률, 착색력	착색, 색조조절, 은폐력 향상, 피복력 조절
착색안료	산화철, 산화망간, 저어콘, 지르코니아, 산화크롬, 크롬산염, 산화카드뮴, 감청, 히토류 산화물, 혼합금속 산화물	다양한 색상, 내열성, 내화학적, 내마모성	착색, 은폐
체질안료	장석, 네펠린, 운모질 철산화물, 캐올린광물, 몬모릴로나이트, 운모류, 활석, 초미립자 실리카, 황산바륨, 수화알루미나, 방해석, 백운석	백색, 투명성, 내열성, 내화학적, 내광성, 내마모성	색조조절, 충전제, 희석제, 증량제, 보강제, 품질개선제

산화티탄 안료

산화티탄 안료는 백색안료 중에서 가장 굴절률이 높고 입도가 미세하여 백색도, 은폐력, 착색력 등이 가장 크고, 내산성, 내알카리성, 내광성 및 내열성 등이 커 백색안료의 대부분을 점하며 그 용도도 다양하다.

원료물질: 원료 광물은 화학적으로 정제하는 것이 필요하기 때문에 티타늄 광물의 생산업자와 파생업자들 사이에는 판매조건에서 차이를 보인다. 호주에서 생산되는 95/96% TiO_2 금홍석은 화학적 처리를 통해 무적의 백색안료로 만들어지며, 백색안료는 원래 광물이 함유하고 있던 것 보다 낮은 TiO_2 함량을 갖는다. 화학적 정제 노력은 불순물 제거뿐만 아니라 코팅제로서 안료의 특성을 증대시키기 위한 추가 화합물에도 관심이 주어진다.

산화티탄은 20세기초부터 안료로 사용되기 시작했다. 제조법에는 낮은 TiO_2 함량의 원료물질을 이용하는 황산염공정법과 고품위의 원료물질을 이용하는 염화공정법이 있다. 전자는 1910년대 'TAMCO' 사의 'Rossi'가 티탄철석($FeTiO_3$)을 사용하여 산화티탄 제조에 성공한 이후 현재까지 많은 공장에서 이용되고 있다. 보다 고급기술이 필요한 후자는 1950년대 듀퐁사에서 개발하여 미국지역과 최근 설립되는 공장에서 활용되고 있다. 산화티탄 안료제조에는 티탄철석, 천연 및 합성 금홍석(rutile) 그리고 슬래그(slag)를 원료물질로 이용한다.

티탄철석은 안료산업에서 가장 오래된 원료물질로, 광물학적인 다양성으로 인해 상업적으로 사용되는 티탄철석 원료의 TiO_2 함량은 44~60%로 다양하다. 노르웨이에서 생산되는 낮은 농도 범위의 티탄철석은 풍화되지 않은 신선한 광상에서 산출되며, 중사 광상의 변질 티탄철석은 다른 티탄산화물이 부가되어 상대적으로 농

도가 높다. TiO_2 가 54% 이상인 티탄철석은 호주서부, 스리랑카, 플로리다에 있는 광산의 전형적인 양상이지만, 60% 이상인 광산도 호주서부와 플로리다에서 발견된다. TiO_2 의 농도가 낮은 티탄철석은 황산염공정법 안료 또는 슬래그 제조에, 중간범위의 티탄철석은 황산염공정법 공장이나 합성 금홍석 제조에 이용된다. 호주 서부의 'Eneabba'와 미국 플로리다에서 발견되는 높은 TiO_2 함량의 티탄철석은 염화공정법 안료 제조에 이용된다.

금홍석은 TiO_2 의 농도가 95~96%인 천연광물로 또는 티탄철석으로부터 제조된 92~95%의 합성물로 고품위의 공급원료를 필요로 하는 염화공정법 안료 제조에 이용된다. 보다 높은 품위의 공급원료는 염소의 소비를 최소화시키고, 높은 수준의 불순물을 허용하지 않는 가동상의 어려움을 피할 수 있게 해준다.

티탄철석과 금홍석의 중간 범위인 슬래그는 75~85% TiO_2 의 농도범위를 나타내며, 보다 높은 품위의 슬래그는 황산염공정법 또는 염화공정법 안료제조에 이용된다. 고품위 슬래그는 일부 슬래그에 Ca 및 Mg과 같은 불순물이 존재할지라도 염화공정 공장에서 이용될 수 있다. 염화공정법은 고온처리과정에서 액체 염화물을 형성하며, 부가적인 정화단계와 용탈 단계를 필요로 한다. 황산염공정법에서도 티탄철석 자체보다는 슬래그와 티탄철석의 혼합물이 이용되고 있지만, 슬래그 자체를 이용하려는 방향으로 가고있다. 이것은 전반적으로 공장설비를 증대시켰으며, 비용절감과 원하지 않는 철황산염 생성물의 제거와 함께 단순한 처리과정을 제공한다.

티탄철석과 슬래그는 각각 황산염공정법에 필요한 공급원료의 약 50%씩 공급되고 있다. 염화공정법 공장에선 천연 및 합성 금홍석이 염화공정에 필요한 공급원료의 약 42%를, 고급 슬

레그가 약 37%, 높은 농도의 변질 티탄철석은 류코신(leucoxene)과 혼합되어 약 21% 공급되고 있다. 천연 금홍석 매장량의 현저한 고갈로 산화티탄 안료산업은 보다 양질의 공급원료를 기대할 수 있는 염화공정법의 비중을 증대시키는 방향으로 진행 중이며, 최근 들어 티탄철석을 슬래그나 합성 금홍석으로 품위를 높이기 위한 설비를 증대시키도록 유도하고 있다.

공급: 산화티탄 안료 시장은 대부분의 제조업체가 현존하는 공장을 증설하면서 확대되고 있다. 이러한 결과는 생산능력이 1988년 2.96M톤이던 것이 1991년 말 3.58M톤의 생산능력을 확보했으며, 생산되는 전량이 이용되고 있고, 매년 2.3%의 성장을 계속하고 있다. 그러나 최근 황산염공정 및 염소공정 처리에 따른 환경규제로 인해 생산이 제한되어 산화티탄의 가격에 대한 증가압력이 계속되고 있다. 세계시장의 가격은 파운드당 1.90-2.25 US\$이다. 1987년 세계 산화티탄의 총 시장규모는 2.77M톤이며, 용도는 코팅제(57%), 종이(15%), 플라스틱(17%), 기타(11%)이다.

1988년 기준으로 TiO₂ 안료의 세계 4대 대형 생산업체는 'Du Pont' (605,000톤), 'Tioxide' (485,000톤), 'SCM' (357,000톤), 'NL' (318,000톤)로 세계 총 생산량의 61%를 차지하고 있으며, 10만 톤 이상을 생산하는 4대 주요 업체로는 'Kemira', 'Bayer', 'Ishihara' 및 'Thann'로 이들 업체의 연간 생산 합이 609,000톤(21%)으로 그 뒤를 있고, 그 외 10만 톤 미만의 군소 업체들에 의해 273,000톤(9%)이 생산되고 있다.

기술과 환경: 우수한 기술력과 함께 TiO₂ 안료의 발전과 성장은 납을 이용한 백색안료의 퇴조를 유도했던 무독성에 일부 그 원인이 있었다. 그러나 성장과정의 많은 부분에서 환경적인 고려사항은 산업에 있어 주요한 요인이 되어왔으

며, 특히 황산염공정은 많은 양의 희석 황산을 폐기해야하는 문제를 제공해왔다. 이 문제는 1950년대 'Du Pont' 사에 의해 기술적으로 매우 어렵지만 친환경적인 염화공정법을 개발하여 1959년 미국에 최초의 염화공정 공장을 설립하게 했다. 그 이후 미국에선 새로운 황산염공정 공장이 설립되지 않았으며, 다른 국가에서도 오래된 황산염공정 공장의 대체시에 염화공정 공장을 설립해오고 있다. 기존의 황산염공정 공장에서는 티탄철석 대신 함량이 높은 슬래그를 원료물질로 사용하여 폐기되는 황산의 양을 감소시키며, 폐기되는 황산을 회수해서 재 사용하는 방법을 개발하여 이용하고 있다.

자연산 산화철

페인트 산업에서 주로 착색제로 사용되는 철산화물은 자연에서 다양한 색상으로 발견되며, 배합에 따라 그 색상 범위는 보다 넓어질 수 있다. 예전엔 명확하게 정의되지는 않았지만 자연산 철산화물을 오키(ochres, 황토), 엄버(umbers), 시에나토(siennas) 그리고 적색산화철로 구분하였지만, 오늘날에는 상업적인 목적으로 색상에 따라 황색, 갈색, 적색, 흑색의 4개 영역으로 구분한다(표2).

표 2. 자연산 철산화물의 분류.

황 색	적 색	갈 색	흑 색
오키	적철석	엄버	자철석
시에나토	능철석 *	리모나이트 *	슬레이트
리모나이트	황철석 *	능철석 *	
침철석		침철석 *	
레피도크로사이트			

* 소절체

자연산 산화철의 주요 생산국은 인도, 미국, 스페인, 칠레, 키프로스, 그리고 오스트리아 등이며, 세계 총 생산량은 450,000톤이다. 그러나 통계에는 종종 보크사이트 처리 시 발생하는 적색 머드와 페라이트(ferrite) 생산시, 중간 생성물과 같은 비안료성 산화물과 철광석을 포함하고 있어 정확한 생산량을 평가하기는 어렵다.

황색 산화철: 적색 및 황색 오키의 가장 중요한 생산국은 인도로 연간 285,000톤의 오키를 생산한다. 철산화물 광산을 개발하는 작은 규모의 회사가 수십 개 있으며, 광석을 분쇄하거나 초미세 분말화 하는 회사들이 함께 있다. 자연산 산화물의 주요 회사는 'Selective Minechem & Color Industries'로 구자라의 'Vapi' (Hindustan Mineral Products Co. Pvt Ltd.)와 봄베이의 'Panvel' (Industrial Minerals & Chemicals Co Pvt Ltd.)에 분쇄 및 초미분쇄 공장이 있다. 'Tiffins Barytes Asbestos & Painted Ltd.'사는 광산을 채광하고있으며, 카나타카 주의 'Bellary'에 12,000톤 규모의 처리 공장이 있다. 미국에는 현재 천연 철산화물을 생산하는 회사가 8개 있으며, 이들 중 가장 큰 회사는 'New Riverside Ocher Company'사로 35,000톤의 오키를 생산할 수 있으며, 건조와 배합과정을 거쳐 대부분 건설회사에 팔린다.

갈색 산화철: 천연 갈색 철산화물의 주요 근원물질은 옴버이다. 미국에서 소량 생산되기는 하지만 키프로스가 옴버 및 소결 옴버의 세계 주요 생산국이다. 그러나 부분적으로 매장량의 감소 때문이긴 하지만 키프로스로에서의 옴버 생산은 지난 15년간 급감해 왔다.

적색 산화철: 고품위의 자연산 적색 철산화물의 주요 생산국은 스페인이며, 이곳에서 생산되는 철산화물은 입자가 미세하고 용해물질이 적어 초벌철용 페인트에 주로 이용된다. 미국, 호주, 남아프리카 그리고 페르시아만에서도 생산

되고 있다. 스페인에서 적색 철산화물의 주요 생산업체는 'Promindsa'사로 티에가 공장에서 초미세 분말 적색산화물 20,000톤을, 비즈카야의 소프에타에 있는 공장에서 철탄산염, 황색 오키 및 흑색 철산화물 안료 16,500톤을 생산한다.

자연산 철산화물의 시장: 자연산 철산화물은 코팅, 착색, 콘크리트 제조, 건설용 재료, 몰타르, 벽돌과 타일을 포함한 여러 산업에서 값싼 안료로 이용된다. 자연산 철산화물 안료를 가장 많이 소비하는 곳은 건설업으로 건설 및 포장용 착색 콘크리트 제조에 이용된다. 그러나 최근 중국산 합성 철산화물의 수입으로 인해 경쟁력이 약해졌다. 인도는 1997년 세계 자연산 철산화물 생산량의 약 65%를 생산했으며, 천연 철산화물의 국제시장을 주도하고 있다. 또한 이용 가능한 다른 생산물보다 더 어두운 색을 띄고 있어 경쟁적으로 가격이 올라가고 있으며, 인도산 천연 원료산화물의 현재 가격은 FOB 인도가격으로 톤 당 12-45\$이다. 옴버의 주요 시장은 현재 페인트와 나무 착색제 용도이며, 입자 크기가 20mm 및 그 이하인 옴버는 광택 에나멜 코팅용으로 적당하다. 자연산 옴버와 시에나토는 착색의 용도로 합성 화합물로 재현될 수 없는 독특한 색상 특성을 가진다.

합성 철산화물

오늘날 사용되는 철산화물 안료의 대부분은 합성에 의한 것이다. 자연산 철산화물 안료를 포함한 최종 철산화물 안료의 세계 총 생산량은 700,000~750,000톤으로 평가되며, 이 중 합성 철산화물과 자연산 철산화물 사이의 비는 대략 70:30 정도이다. 합성 철산화물은 가장 큰 안료시장을 점하고 있으며, 전 세계 유색안료 생

산량의 약 60%를 점유한다. 이 안료는 콘크리트 지붕, 포장벽돌, 섬유질 시멘트, 역청, 몰타르 및 바탕칠과 같은 구조물질의 광범위한 치장을 착색시키기 위해 사용된다. 합성 철산화물의 생산에는 몇 가지 방법이 이용된다. 가장 일반적인 방법은 철염(iron salts)의 열분해법이며, 이외에 침전법(Penniman-Zoph process)과 철에 의한 유기화합물의 환원법이 있다.

공급: 오늘날 전세계 합성 철산화물 안료의 생산은 'Bayer', 'Laporte Pigments' 및 'Elementis' 사에 의해 주도되고 있다. 비록 지난 10년 동안 많은 기업들이 이들에 의해 인수합병 되었지만, 여전히 소규모의 제조업체들이 남아 시장점유율을 개선시키고 있다. 중국의 중소 제조업체들의 공동 총 생산량은 100,000톤 규모로 세계 시장의 상당한 부분을 잠식하고 있다.

'Bayer AG' 사: 세계에서 가장 큰 제조업체인 독일의 'Bayer AG'는 미국과 브라질 공장을 합하여 전 세계 생산량의 절반인 320,000~350,000톤을 생산한다. 최근 베이어는 특수한 색과 고객용 포장의 빠른 공급을 위해 펜실바니아에 있는 새로운 안료배합 및 포장 공장에 250만 US\$를 투자하였다. 또한 2000만 US\$를 투자하여 중국에 'Shanghai Coating Corp.'사와 합작으로 'Bayer Shanghai Pigments'라는 벤체기업을 설립하여, 20,000톤 규모의 합성철산화물 배합 및 분쇄공장을 가동하였다. 1998년 영국의 철산화물 분배업자인 'W. Hawley & Sons'사를 인수하였다.

'Laporte Pigments' 사: '라포르테안료'사는 세계에서 두 번째 큰 합성철산화물 안료 생산업체로 유럽과 미국에 생산공장을 가동하고 있다. 중국 후양동 푸양에 안료를 생산하기 위한 연합 벤처 공장을 설립했다. 또한 최근 매릴랜드 'Beltsville'에 새로운 생산설비를 완성했으며,

특허권을 등록한 입상의 안료 제조시스템을 성공적으로 건설하였다. 영국 더비셔에 위치한 자회사 'GPV Ltd.'는 'Viaton Pigments'를 인수하여 안료 배합공장을 가동하고 있다.

'Elementis' 사: '엘리멘티스'는 지난 10년 동안 인수합병을 통해 세 번째 큰 제조업체로서의 위치를 공고히 해왔으며, 오늘날 미국, 캐나다, 멕시코, 중국, 영국 그리고 프랑스에 제조공장을 두고 있다. 1998년 이 회사는 영국과 미국에 있는 공장을 개선하고자 1600만 파운드를 투자했지만, 1999년 'Deanshanger' 공장을 폐쇄하였다. 영국에서의 모든 생산은 북동부에 위치한 버틀리 공장에 집중될 것이며, 본사는 노르담톤으로 이전될 것이다. 지난 3년간 엘리멘티스는 일리노이스의 'East St Louis'와 펜실바니아의 이스톤에 있는 공장에 확대 온라인을 설치했으며, 전세계 총 생산량은 60,000톤이다.

합성 철산화물의 시장: 안료의 채색력이나 착색력은 콘크리트, 시멘트 또는 모르타르를 착색하는 가장 중요한 성질 중의 하나로, 안료의 순도와 입자 크기-입자가 작을수록 채색력은 강해짐에 좌우된다. 콘크리트 생산품에서 안료의 적재 수준은 시멘트 내용물의 1~10%가 일반적이나, 안료의 침투력 또는 채색 깊이와 착색력에 따라 달라진다.

분산 건조법에 의해 생산되는 입상 철산화물 등급은 현재 구조물 산업에 적합한 것으로 확인되고 있다. 입자의 크기는 직경이 0.2-0.4mm로 통상적으로 공급되는 안료분말이 마이크론 또는 그 이하 크기와 비교된다. 입상의 장점은 먼지가 묻지 않고, 다루기가 용이하며, 저장 및 계량이 용이하다는 것이다. 고체상의 함량을 늘리고 안정도를 개선한 액상안료 또는 슬러리 또한 취급이 용이하도록 발전되어왔다. 이것들은 또한 안료의 성능을 향상시키기 위해 화학적 첨가제와 결합된다. 제조업자들은 또한 표면 코팅

기술과 중금속의 함량을 감소시킴으로써 증가하는 생산특성에 주시하고 있다. 합성철산화물 안료의 중국제조업자들은 질이나 일관성 문제에 보다 관대한 저가의 유럽 구조물 시장에서 상당한 궤도에 올라섰다. 중국산 합성철산화물 안료의 가격은 톤당 550~650 US\$로 고품질의 미국산 안료가 톤당 1600 US\$인 것과 비교된다.

철산화물 용도의 다른 주요 영역은 페인트, 장식용 및 구조물, 자동차 최종코팅, 코일과 분말코팅 그리고 산업용 구조물의 최종코팅 등이다. 페인트 부문 내에서 자연산 및 합성 철산화물 안료는 일차적으로 밀칠, 초벌칠 등에 이용된다. 자동차용 최종코팅은 높은 분산도와 착색력을 확보하기 위해 마이크로 크기의 합성 안료를 사용하는 것이 더 유용하다. 플라스틱 산업은 높은 착색력을 가진 안료에 대한 필요성 때문에 일차적으로 합성철산화물을 이용한다. 철산화물의 열에 대한 안정한 형태는 대부분의 플라스틱 용도로 개발되어 왔다. 플라스틱 산업은 중금속의 소비 감소로 인해 철산화물 안료 시장의 성장분야로 간주된다. 철산화물 안료는 또한 높은 온도 저항력 때문에 에나멜, 플라스틱, 세라믹, 종이 화장품 및 유리의 착색제로 사용된다. 철산화물은 구리 및 코발트와 같은 다른 금속성 착색제에 의해 발생되었던 색조를 수정하는데도 종종 이용된다.

산화망간

비록 이용 분야별로 망간의 다른 성질을 필요로 하지만, 망간은 벽돌, 타일, 세라믹과 유리의 유색안료로 이용된다. 즉, 벽돌과 타일 제조업에서 망간분말은 흑색안료로 이용되며, 유리산업에선 화합물의 화학적 성질이 중요하다. 벽돌과 타일산업이 가장 큰 산화망간 안료 시장으로 망

간이산화물(MnO₂)은 흑색, 갈색과 회색 범위의 지붕 타일을 착색 및 채색시키는데 이용된다. 전형적으로 안료로 이용되는 망간 등급은 MnO₂ 함량이 65-80%의 범위이지만, 함량보다는 착색력에 따른 등급으로 대부분 판매된다. 이것은 철산화물과 마찬가지로 착색력은 주로 입자 크기에 좌우되기 때문이다.

생산: 망간산화물은 채광된 광석뿐만 아니라 전기분해와 화학적 방법에 의해 생산된다. 비록 전해질 망간이산화물(EMD)로부터 생성된 망간탄산염이 유리 및 세라믹 산업에 이용될지라도, 이용되는 안료 등급의 망간은 대부분 분쇄된 망간광석이다. 호주에서 망간이산화물의 주요 생산업체는 'Groote Eylandt Mining Co Pty Ltd(BHP)' 사로 약 2백만 톤의 생산능력을 가지며, 이중 20,000톤이 벽돌 착색용으로 생산된다. 미국과 일본에는 비금속 분야 응용을 위해 망간화합물을 판매하는 회사가 각각 3개씩 있다. 인도는 5-10,000톤의 망간이산화물을 생산하며 착색제와 화학제품으로 이용된다.

저어콘과 지르코니아 안료

저어콘 색상은 타일산업에서 매우 중요하며, 타일 유약에 이용되는 모든 유색 안료의 50~60%를 차지한다. 시장을 선도하는 3색상은 바나듐 저어콘 청색, 프라서디움 황색과 철 저어콘 산호색이다. 3색 모두가 1380℃의 고온에서 안정하고, 높은 명도와 색도를 가지기 때문이다. 이들 3가지의 안료를 서로 혼합하여 보다 넓은 범위의 색상을 만들 수 있다.

지르코니아 안료의 응용분야는 벽과 바닥용 타일, 위생용기, 다양한 범위의 유리제품, 플라스틱, 페인트, 그리고 인쇄용 잉크 등을 포함한다. 지르코니아 안료의 고온 안정성과 납, 크롬 및

카드뮴 안료에 대한 환경 법률의 규제로 인해 지르코니아 안료에 대한 시장이 세계적으로, 특히 중동아시아에서 성장하고 있다. 유럽에서 저어콘 안료의 색상에 대한 수요는 유약 타일의 생산과 비례하여 성장해 오고 있다.

산화크롬

크롬산화물 녹색 안료는 올리브녹색을 띄며 안정도가 현저하게 높아, 특별히 고품위 녹색 페인트를 필요로 하는 페인트와 코팅산업, 특히 철강건설(코일 코팅), 건물외관 코팅(이멀션 페인트), 자동차용 페인트 등에 있어 중요하다. 값비싼 코발트 녹색을 제외하면 크롬산화물이 유일한 녹색 안료이며, 대리석과 시멘트에 기초한 건축물에 필요한 높은 색 안정도를 보인다. 착색제 이외에 은폐력(隱蔽力), 내광성, 내알카리성이 강하고 값이 매우 저렴하여 널리 이용되고 있다.

크롬산화물 안료의 주요 생산업체로는 독일과 남아프리카에 있는 'Bayer', 영국과 미국에 있는 'Elementis' 그리고 일본의 'Nihon Denko'이다. 베이어는 'Dow Chemical Co.'사와 함께 남아프리카의 뉴캐슬에 연합 벤처회사를 보유하고 있으며, 크롬 화합물을 생산한다. 생산량의 대부분은 크롬 안료 제조를 위해 미국과 극동지역으로 보내진다.

크롬산염 안료

가장 널리 이용되는 크롬산염 안료는 크롬황색(납 크롬산염과 납 황화크롬산염)이다. 크롬황색은 색상이 선명하고, 은폐력과 채색력이 좋아 페인트, 코팅, 플라스틱산업에 이용되며, 특히 자동차와 산업용 페인트의 생산에서 황색의 중

요한 기초안료가 된다.

크롬산염 안료는 유해하기 때문에 처리 시에 주의가 전제되며, 납 안료를 포함한 겔 코팅제를 다루는 일꾼들에 대한 혈액검사 등 제한이 따른다. 따라서 유럽 코팅 제조업자들은 크롬산염 안료 생산을 배제하고 있으며, 특히 미국의 많은 주에서는 점차 강화되고 있는 환경규제 때문에 생산이 감소되고 있다. 결국 세계적으로 판매율이 점차 떨어짐에 따라 생산량이 감소하고 있는 실정이다. 그러나 납 크롬산염을 대체하는 유기 안료는 비싸고, 선명한 황색과 오렌지 색상을 생성하지 못하는 단점이 있어, 도로 표지와 같은 주요 응용분야에서 크롬황색의 효과는 낮은 비용과 더불어 여전히 경쟁력을 가진다.

카드뮴 안료

무기 안료 중에서 카드뮴 안료는 높은 내구성과 더불어 특별히 선명한 적색과 황색을 나타낸다. 그리노카이트(greenokite)나 카드뮴 혼합물의 자연광산이 있긴 하지만 상업적으로 개발되지는 않으며, 모든 카드뮴 안료는 카드뮴금속, 카드뮴산화물 또는 탄산염으로부터 생산된다. 현재 카드뮴 안료의 생산은 유럽과 미국에서 3000톤 정도이다.

카드뮴 안료는 선명한 색상, 좋은 은폐력 그리고 적당한 착색력 때문에 주로 플라스틱 산업에 이용되며, 소비량의 약 90%가 여기에 이용된다. 그러나 경제적, 생태학적 이유로 시장 점유율이 줄어들고 있다. 고온에서 처리된 플라스틱은 현재 '페릴렌(perylene)', '퀴나크리돈(quinacridone)' 그리고 고품질의 '아조(azo)' 안료 등과 같은 유기안료로 대체되고 있으며 종종 무기안료와 결합해서 색을 만들기도 한다. 그러나 카드뮴 안료는 여전히 최고의 선명한 색상

을 필요로 하는 에나멜, 세라믹 유약 그리고 유리를 착색하는데 있어 대체품이 없다. 선명한 투명 유리는 소량의 카드뮴 적색을 첨가하여 생산할 수 있지만, 어두운 장식용 유리를 생산하기 위해서는 카드뮴산화물 안정제와 함께 10% 카드뮴 적색이 필요하다. 세라믹에서 카드뮴 안료는 벽과 바닥용 타일, 가정용 및 장식용 세라믹 제품을 생산하는데 이용된다.

감청(Ultramarine) 안료

감청(紺靑)은 원래 중세에 유럽으로 수입된 'lapis lazuli'에 대해 주어진 이름이지만, 합성에 의해 생산되고, 적청색, 자색 및 분홍색의 3색으로 상업상 이용할 수 있는 거의 모든 생산품을 말한다. 대부분의 응용에 있어, 감청 안료의 청색은 약 400℃까지, 자색은 250℃까지 그리고 분홍색은 200℃까지 안정하다. 감청은 고품토, 장식, 무수 Na탄산염 및 황과 오일, 피치 또는 석탄과 같은 환원제로부터 만들어진다.

감청 안료는 세척급과 산업급으로 구분되며, 세척급은 낮은 강도와 낮은 순도의 물질인 반면에, 산업급은 강도가 높고 고순도이다.

세척급 안료는 중국, 인도, 동유럽 국가들, 그리고 파키스탄에서 생산되지만 총 생산량은 계량하기 어렵다. 고급 산업용 감청 안료의 주요 생산업체는 일본, 스페인, 벨기에, 프랑스, 영국 및 칠레에 있다. 칠레에 있는 'Lapis Pigments SA'사는 산티아고 북쪽 400km 지점의 코쿰보 지역에 위치한 광산에서 감청을 생산한다. 자연산 감청을 생산하기 위해 이름이 알려지지 않은 유럽회사에 의해 제공된 고급기술이 이용된다.

자연산 감청의 입자는 모양이 불규칙하고 모가 난 모양의 입자로 다양한 청색계열의 변환색상을 생성하는데 비해, 합성안료는 규칙적이고 등

근 모양의 입자로 서로 구별된다. 감청 안료는 안정도와 안전성이 높아 페인트, 잉크, 화장품 및 래커 등 착색제로 널리 이용된다.

희토류 안료

희토류 산화물은 저어콘에 기초한 색상의 성분으로서 뿐만 아니라 유리와 세라믹에서 착색제로 이용된다. 과거 안료에 이용된 두 가지 주요 희토류원소는 극소량의 프라서디뮴(Pr)과 세륨(Ce)으로 플라스틱과 세라믹산업에 이용되었다. 오늘날 무기 안료의 새로운 세대는 세륨황화물을 이용하여 적색-오렌지색 범위의 색상을 만들며, 세륨황화물은 플라스틱과 특별히 고온 처리된 플라스틱에서 CdSeS와 PbMoO₃을 대체하고 있다.

Ce 및 Pr에 기초한 희토류 안료의 주요 제조업체는 프랑스 'Rhodia'사와 미국 'Molycorp'사가 있다. 로디아는 희토류 안료의 신세대 생산품을 'Neolor™'이란 상표로 판매하고 있으며, 연간 500톤을 생산하고 있다.

세륨 안료는 350℃까지 안정하기 때문에 공업용 폴리머에 이용될 수 있다. 비록 'Neolor' 안료가 카드뮴이나 다른 중금속에 기초한 다른 무기안료 보다 비싸지만, 실제로 고성능 유기안료 보다는 더 싸다. 세륨 안료의 시장 전망은 밝으며, 색상범위도 밝은 포도주 적색과 새로운 황색 등으로 확장되고 있다.

혼합 금속산화물 안료

혼합금속산화물 안료라는 용어는 안정한 산화물 격자로 결정화되어 있고, 격자 내에 유색 양이온의 유입으로 인해 색상을 띄게되는 안료를

말한다. 생산되는 색은 내열성, 내산성, 내알카리성 및 내후성이 크다. 또한 좋은 분산도를 나타내며, 거의 1000℃까지의 열에 견딘다. 이 안료는 유기안료에 비해 보다 큰 은폐력을 보이며, 유색 코팅을 위한, 납과 크롬산염이 없어야 하는 자동차 상부피복의 기초안료로서 함께 혼합하여 이용된다.

안료로 이용되는 3가지 혼합금속산화물은 금홍석(rutile), 첨정석(spinel) 및 적철석 구조를 하고 있다. 상업적인 혼합 상에는 티타늄 이온이 10~20 몰%인 금홍석 안료가 치환되어 있다. 오늘날 니켈과 크롬 혼합상 안료가 상업적으로 가장 중요하다. 니켈 금홍석 황색안료는 레몬 담황색을 생성하며, 크롬 금홍석 황색안료는 입자의 크기에 따라 담색에서 담황색까지 다양한 색상을 만든다. 색상의 넓은 범위는 마그네슘-알루미늄-첨정석(MgAl₂O₄)의 입방 결정구조 속에 금속 이온을 유입시킴으로써 만들어질 수 있다. 페인트, 플라스틱과 건축물에 이용되는 첨정석 상의 가장 중요한 안료는 코발트 청색, 코발트 녹색, 아연철 갈색과 첨정석 흑색 등이 있다.

장석과 네펠린

다른 광물과 달리 장석과 네펠린은 대부분 유형의 페인트에서 이용된다. 분말코팅 이외에 착색, 유약 및 안료코팅에서의 사용과 함께 내·외장 코팅에서 점진적으로 그 용도가 증가한다. 장석질 광물은 완전무결한 필름 형성과 마모, 화학 침식 및 백화성에 대한 저항력이 크다. 충전제급 장석은 또한 낮은 색조강도를 통해 유색강도를 최대한 성취할 수 있게 한다. 높은 안료 적층시의 낮은 점성, 낮은 전색제의 필요성과 결빙에 대한 강한 저항력 등의 유용한 특성이 있다. 백화 또는 결빙에 대한 페인트의 저항력은 외장재

로 이용될 때 지극히 중요하다. 장시간의 노출 이후에 백악(chalk)을 형성하고 있던 페인트 필름의 기능이 흔히 저하될 수 있다. 네펠린은 백화현상의 시작을 지연시키고, 또한 생성된 백악이 황색화되는 것을 방지한다. 외장용 페인트에 있어 네펠린은 다른 광물에 비해 내산성이 강하여, 탄산염 광물이 산성환경에서 흔히 탈색(탄산염 광물과 산의 반응으로 깎사이트 형성)될 수 있는 곳에서 네펠린 섬장암은 탈색을 방지한다.

장석과 네펠린의 광물학적 특성은 충전제나 전색제로 이용될 수 있게 해주며 전색제로서 장석의 경쟁 물질로 외장 페인트에서는 캐올린과 실리카가 있다. 모든 페인트 유형에서 네펠린이 성장할 수 있는 영역은 내마모성을 개선시키고, 특별히 높은 열효율로 인해 분말의 용융 유동을 개선시키는 분말 코팅 분야이다.

생산: 현재 세계 장석의 생산량은 8.7M톤으로 이탈리아, 터키와 미국에서 50% 이상을 생산한다. 반면에 네펠린은 연간 총 생산량이 1.2M톤이며, 이중 캐나다와 노르웨이에서 약 75%를 생산하고 있다.

운모질 철산화물(MIO)

운모질 철산화물은 운모와는 관련이 없는 물질로 명칭이 잘못된 것이다. 즉, '운모질'이란 용어는 두께가 5mm 정도이고 크기가 10~100mm 범위인 개별 박편의 판상 구조를 말한다. 그 모양 때문에 MIO는 코팅에 이용되고, 각 박편들은 기질과 평행하게 배열되며 서로 겹친다. 박편들이 서로 연결되어 층을 이룸으로서 코팅 층으로의 수분침투 및 대기중의 산소와 오염 공격에 대한 방어벽으로 작용하고, 높은 수준의 UV 방사선으로부터 페인트 결합제를 보호한다. 이러한 특징은 MIO를 높은 내열성과 함께 매우 귀

중한 부식 방지용 코팅제로 이용되게 한다. 또한 MIO는 페인트와 기질의 표면, 특히 전기 도금된 기질 사이의 접착력을 개선시키고 내마모성을 증가시킨다.

공 급

운모질 철산화물의 자연광산은 단지 몇 개에 지나지 않으며, 경제성 있는 생산은 오스트리아, 호주, 남아프리카, 스페인과 모로코에 국한된다. 세계 총 생산은 15000톤 정도이다. 오스트리아가 세계 생산과 시장을 선도하고 있으며, 'Kartner Montanindustri Hes. mbH' 사가 세계 소비량의 약 90%를 공급한다. 카트너는 오스트리아 알프스에 있는 광산에서 채광하여, 'MIOX' 라는 상표로 판매하고 있으며, 생산량의 97%가 페인트 산업에 소비된다. 운모질 철산화물외다른 주요 공급자는 호주의 'Imdex' 사로 호주 서부에 있는 광산에서 채광하여 철산화물을 추출하며, 처리능력은 연간 6000톤으로 생산량의 대부분을 자체 안료회사에 공급한다.

시 장

운모질 철산화물에 대한 세계 전체 시장은 약 12000-15000톤이며, 대부분이 내식성 페인트와 구조물 철강제품 보호를 위한 코팅제로 이용된다. 전형적인 응용분야는 다리, 철탑, 근해 석유 시추장치와 다른 해양구조물, 크레인과 산업용 공장 및 저장탱크 등이다.

결 언

페인트 산업에서 광물은 무기안료로서 착색안료와 체질안료로 대표된다. 최근 들어 안료산업에 많이 이용되는 유기안료에 비해 값이 싸고, 페인트의 고유특성인 착색력과 은폐력이 좋으며, 그 외에 내열성, 내화학적 및 내구성이 강해 외장용 밀칠과 덧칠에 이용될 뿐만 아니라 상기한 특성을 살린 특정 목적에 이용되는 등 고유한 영역을 확보하며, 그 활용도에 있어 경쟁력을 보여왔다. 그러나 제품자체 및 생산과정에서 발생하는 유해물질로 인해 환경규제에 제약을 받아 사양되거나 활용이 배제되는 경향이 있어 왔다. 따라서 친환경적인 제품개발, 유해물질의 배출을 최소화 할 수 있는 생산기술 개발, 그리고 다양한 활용분야 개발이 이어진다면 앞으로도 안료산업에서 충분한 경쟁력을 확보할 수 있으며, 시장은 계속 성장할 것이다.

참고 문헌

이병임, 1999, 화장품과 광물, 김수진교수 기념 논문집: 광물과 인간생활, 363-391.

Clarke G., 1988, Titanium dioxide pigment: Expansion worldwide, Industrial Minerals, August, 17-31.

Russell A., 2001, Mineral Based inorganic pigments: Raw materials for pigments, fillers & extenders, Industrial Minerals, 88-94.

Suzuki, F. and Tanaka, M., 1982, Inorganic Pigments (Section I)-Inorganic Pigment of Black and White, 413-428.