



기능성 고령토 가공처리 기술 및 응용

채 수 천 · 장 영 남 · 배 인 국

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

불의 발견과 흙으로부터 생활도구를 만든 것이 인류가 수행한 최초의 물질 특화공정 즉 광물 가공처리 공정이라 할 수 있다. 이같이 물질에 대한 특성을 파악하고, 이를 이용하려는 시도는 오늘날의 비약적인 산업발전의 초석이 되었다.

흙, 엄밀하게는 광물자원의 확보와 이용은 국가발전의 근간인 동시에 국력신장의 열쇠이다. 현재 산업계에는 다양한 종류의 광물들이 단순한 재료로써 그리고 이들의 특성에 대한 재조명을 통하여 첨단산업에 적용되고 있다. 특히 광물자원 중 고령토는 단순한 도기로서의 이용은 물론 기능성 광물로써 가장 각광받고 있는 물질이다. 따라서 본고에서는 'Industrial Minerals(2006년 10월)'에 기고된 내용(Wilson, 2006)을 토대로 산업광물로서의 고령토와 이들에 대한 특성변환 기술, 즉, 가공기술에 대하여 기술코자 한다.

고령토의 특성 및 용도

고령토의 특성

고령토(kaolin)란 술어는 알루미늄 규산염(aluminosilicates) 광물인 카올리나이트가 지배적인 점토광물의 한 그룹을 통칭한다. 고령토

는 화강암과 같은 장식질이 풍부한 암석에서 찾아지는 알루미늄 규산염 광물이 풍화 또는 열수 작용에 의해 변질되어 형성된다. 이 같은 과정을 고령토화 작용(kaolinization)이라 한다. 고령토화 작용을 받은 화강암은 정제공정 후, 주구성 광물인 카올리나이트와 더불어 화강암의 기원에 따라 소량의 운모, 장석, 석영, 유기물질 또는 금속 광물 등으로 구성된다. 고령토는 회고 부드러운 가소성 점토광물로, 주로 미립의 판상(platy) 입자로 구성된다. 고령토는 비교적 넓은 범위의 pH 하에서도 화학적으로 불활성인 유일한 산업 광물이다. 필름의 코팅 및 충전 등의 응용처에서 안료 또는 증량제(extender)로써 사용 시 탁월한 피복효과를 나타낸다. 부가적으로 고령토는 부드럽고 내마모성(non-abrasiveness)이며, 열과 전기에 대한 낮은 전도도를 가지고 있다.¹⁾

고령토의 주요 생산 지역으로는 미국의 조지아 및 남캘리포니아주, 영국의 콘월지역 및 브라질의 아마존 분지 등이 있으며, 그밖에, 호주, 아르헨티나, 체코, 중국, 프랑스, 독일, 인도네시아, 이란, 멕시코, 한국, 스페인, 터키 및 우크라이나 등이 있다. 이들로부터 생산되고 있는 고령토의 양은 약 3천 9백만 톤/년에 달하며, 이들의 용도는 매우 다양하다. 특히 이들 중 제지용, 내화제 용 및 세라믹용이 차지하는 비율은 총 생산량을

표 1. 고령토 총생산량 대비 용도별 사용량(Murray, 2002).

Paper filling and coating	45%
Refractories	16%
Ceramics	15%
Fiberglass	6%
Cement	6%
Rubber and plastic	5%
Paint	3%
Catalyst	2%
Others	2%

기준으로 각각 45 %, 16 % 및 15 %로 거의 76 %에 달한다(Murray, 2002: 표 1).

고령토의 용도

고령토는 물리적인 특성이 다양한데, 이를 근간으로 최종용도가 결정된다. 특별히 상업적으로 관심의 대상이 되는 것은 결정도인데, 이는 백색도(brightness)¹⁾, 백감도(whiteness)²⁾, 불투명도(opacity)³⁾, 광택(glossy), 필름의 강도 그리고 점도 등에 영향을 미친다.

고령토는 백감도와 가소성의 정도에 따라 충전재(filler), 증량제, 세라믹 물질 그리고 안료 등과 같은 다양한 용도로 사용될 수 있으며, 내화재, 촉매, 시멘트 및 섬유유리 산업의 중요한 원료이다.

제지용: 제지산업에 있어 고령토는 충전재용과 피복용으로 사용된다. 고령토의 백감도, 불투명도, 넓은 표면적 및 우수한 내마모성 등의 특징 때문에 제지산업에 있어 이상적인 원료물질로 간주되고 있다. 고령토는 나무펄프의 양을

감소시키며, 종이의 광학적 특성과 인쇄 특성을 향상시킨다. 종이 표면을 피복 시, 고령토의 백감도는 종이의 백색도와 불투명도를 향상시키는 반면 개개의 고령토 입자들의 크기와 모양은 잡지, 팜플릿, 아트지, 만화책 및 박스 등 다양한 종류의 종이에서 요구되는 광택 및 인쇄된 종이의 품질 등을 좌우하는 요인이다.

세라믹용: 고령토는 1000℃이상의 온도로 가열시 물라이트 및 비정질화되며 백색 도자기, 예를 들어 식기, 위생도기 그리고 벽과 마루의 타일 등으로 사용된다. 또한 이러한 제품들을 성형할 때 강도와 가소성을 향상시키며 가열공정에 있어 열가소성 변형 정도를 낮추는 역할을 한다. 식기에 있어, 강도 및 가소성과 더불어 높은 온도로 가열시 백감도를 유지시키는 것이 중요한데, 고령토는 색깔을 나타낼 수 있는 철 및 티탄 등과 같은 원소들의 함량이 낮기 때문에 가능하다. 위생도기는 주물(석고나 수지주형 속에 넣어 가압하여)로 만들어진다. 고령토는 유동학적 특성을 가지고 있으므로 주물공정시 유체처럼 주형 속에 흘러 넣을 수 있으며, 공정이 끝난 후에도 쉽게 탈착시킬 수 있다. 주형조각

1) 종이의 흰빛에 의한 밝기

2) 흰색의 정도, 눈으로 희게 느끼는 정도

3) 광선이 종이에 투과되지 않는 정도. 뒷면에 인쇄된 문자나 그림이 비쳐지는 정도

은 비교적 무겁기는 하지만 고령토는 그 무게를 감당할 정도이며, 성형된 제품을 로에 넣기 전에 모양이 변형되지 않는 장점을 가지고 있다.

충전재용: 고령토를 안료로 사용 시, 백색도와 점도에 따라 충전재용과 코팅용 점토로 구분된다. 고령토의 주요 특성인 백감도 때문에 충전재나 안료로써 매우 적절하다. 부가적으로 넓은 범위의 pH에서 불활성이란 점과 우수한 내마모성, 낮은 열 및 전기 전도도를 갖고 있으며, 백색도와 불투명도 등의 특성을 가지고 있다.

페인트용: 합수 또는 하소된 상태에서, 고령토는 페인트의 광학적, 기계적 그리고 유동학적 특성을 개량시킬 수 있다. 하소된 고령토는 불투명도, 백감도 및 강도를 증가시킬 수 있는 매끄러운(satin) 페인트와 무광택(matt) 페인트 등에 널리 사용된다. 고령토는 특히 TiO₂ 안료를 부분적으로 대체할 수 있을 정도로 유용하다.

고무용: 고무에 있어, 고령토는 강도, 내마모성 및 강도를 증가시킨다. 특히 하소된 고령토는 실란(silane)⁴⁾에 의한 화학적 표면 처리 유무와는 무관하게 다양한 응용처에서 높은 열가소성을 갖는 엘라스토머(elastomer)⁵⁾와 고압선의 고무절연체 등 폭넓게 사용되고 있다.

플라스틱용: 고령토는 플라스틱 제품의 표면을 매끄럽게 하고 화학적인 물질에 대하여 안정성과 내구성을 증가시키며, 섬유 보강 무늬를 감추고 그리고 폴리머 혼합과 성형 시, 수축 및 크래킹(cracking)⁶⁾ 등을 감소시킨다. 또한 기계적, 전기적 및 열적 성질을 개량하는데 사용되는 능

력을 가진 유동학적 변조제(modifier) 및 기능성 충전재로 사용된다. 고령토의 주요 응용처는 전기적 성질을 개량한 PVC 케이블이다. 또 다른 중요한 응용처로는 신형 필름이 있으며, 이는 개구체(anti-blocking)⁷⁾ 또는 적외선 흡수 특성을 부여한 것이다. 화학적으로 처리된 하소된 고령토는 열가소성에 근거한 자동차 부품의 대량생산 시 사용되는 주요 첨가제의 하나이다.

내화제용: 내화제는 고령토 등과 같은 광물과 화합물이 결합된 천연물질로부터 생산되는데, 이는 고온에서도 구조를 유지하며, 단순한 것부터 정교한 물질, 예를 들어 벽난로의 블록 라이닝으로부터 우주 왕복선의 열차단재 등으로 사용된다. 산업적으로 고령토는 모든 종류의 반응기, 쇠물목(ladle)⁸⁾, 증류기, 로 등의 보일러와로의 안감으로 사용된다.

섬유유리용: 많은 응용처 중 강화제로써 사용되는 섬유유리는 대량생산 시 고령토를 사용한다. 고령토는 물질과 혼합된 섬유를 강화시키는데 사용된다. 또한 강화 플라스틱을 요하는 물질에서 섬유의 혼합상태를 개선하는데 사용된다. 예를 들어, 자동차, 보우트 해상용품, 스포츠용품, 오락용품, 비행기 및 항공우주용품, 회로기관의 대량생산, 섬유유리 절연체, 섬유유리 에어필터, 섬유유리 탱크 및 파이프, 침식 방지제용 섬유유리 제품, 섬유유리 제조 물질 등이 이에 해당된다.

화장품 및 의약품용: 영국약전에 의거한 경량 고령토(British Pharmacopoeia Light Kaolin: BPLK)와 중량 고령토(Heavy

4) 규소의 수소화물의 총칭.

5) 상온 부근에서 고무처럼 고탄성을 나타내는 고분자물질의 총칭.

6) 도료가 오래되어 갈라지는 현상

7) plastic film 등을 제조 시 두개의 film 접합면이 서로 닿아 두 개가 서로 달라붙는 것을 방지하는 첨가제를 말함.

8) 고로(高爐)·용광로에서 제철을 할 때, 노 밑의 쇠물이 모이는 곳에 녹아서 피어 있는 것을 출선구(出銑口)로 흘러 내보낸 후 이를 받는 용기

Kaolin)는 각각 영국 약전 및 유럽약전에 따라 대량생산되고 있다. BPLK는 의학 및 수의학에서 사용되는 의약품에서 사용되는데, 예를 들어 소화제 및 습포제의 성분으로 사용된다. 또한 해수요법(Thalasso therapy: 목욕 및 피부관리) 및 화장품 등과 같은 일상적인 몸관리 상품의 첨가제로써 사용된다. 부가적으로 BPKL은 많은 식이요법 상품, 김스, 파우더 그리고 일부 폐질환에 대한 특수 처방전 등에서도 사용된다.

고령토의 채광, 정제 및 회수 기술

고령토의 추출은 고압 살수장치를 이용한 전통적인 수압식 채광에 의해 수행되어 왔다. 화강암을 쪼개거나, 시추하거나 또는 발파함으로써 회수율을 증가시킨다. 최근 들어, 건식채광법이 'Dartmoor Granite' 등 일부 지역에 적용되어 선택적인 추출과 생산량을 증가시킬 수 있었다. 고령토화 된 화강암은 추출된 후 1차 스크린을 통하여 선별된다. 선별된 고령토는 고압 살수장치를 사용하여 보다 미세한 물질로 선별된다. 석영, 비변질된 장석과 운모 등을 함유하고 있는 조립질의 폐기물로부터 미세한 카올리나이트 입자들의 분리를 위하여 일련의 습식 정제기술을 이용한다. 초미립 부유법(ultrafine floatation)이 조립질의 카올리나이트를 회수하는데 사용된다(British Geological Survey, 2006).

1970년 경에는 채광 동안에 노출된 광석을 효율적으로 사용하고, 고령토의 백색도 향상 및 특정 용도로 사용 가능한 입도 조절 기술 개발이 무엇보다 중요한 과제였다. 이들 기술로는 혼합(blending), 미분화(find grinding), 환원표백

(chemical reductive bleaching), 부유선별 및 선택적 응집 등이 있으며, 철분을 함유하고 있는 불순물은 초전도 자석(superconducting magnet: British Geological Survey, 2006)을 그리고 유기물 제거를 위한 오존 표백기술이 사용되었다. 이러한 기술의 개발은 이전에는 무용지물이었던 회색의 고령토를 사용하는 계기가 되었다. 또한 개량된 선택적 응집기술이 1990년대에 도입되어 고령토 공정을 보다 효율적으로 향상시켰으며, 'Imerys Georgia'사가 보유하고 있는 고령토 자원의 활용 수명을 보다 증가시켰다. 가장 최근의 고령토 공정기술은 입자의 형태를 선택하거나 변화시키는 분야에서 이루어졌다. 이것은 천연의 판상 입자모양을 가진 고령토를 사용하는 것으로 제지에 있어 불완전한 면을 보완하여, 코팅능력을 배가시켜 인쇄의 질을 향상시키는 결과를 야기하였다.

가장 큰 독립적인 생산회사이자 영국의 몇 안 되는 고령토 광산의 하나인 'Cornwall'의 'Goonvean'사는 전통적인 하이드로사이클론(hydrocyclone: 그림 1)⁹⁾을 사용하여 고령토를 정제하여 왔으며, 샌드밀(sand grinding) 및 하이드로사이클론을 사용하여 액상의 폐기물(waste stream)에 존재하는 일정 크기를 초과한 고령토를 회수하였다. 이러한 단계에서는 하이드로사이클론 언더플로우(underflow)로부터의 정제 공정을 통해 얻은 생산물은 샌드밀을 사용하여 분쇄함으로써, 미세분말과 조립질 물질로 분리된다. 미세분말은 얇은 판으로 쪼개지는 성질을 가진 고령토가 증가된 반면, 조립질인 경우에는 쓸모없는 모래와 운모로써 방출된다. 이 같은 공정이 수세월동안 사용되어 오기는 하였으나, 그 방법은 개량될 많은 가능성을

9) 하이드로사이클론은 원심력을 이용한 분리장치로 구조가 단순하여 제작 및 조장이 용이하며, 외부 동력만으로 연속처리가 가능하다.

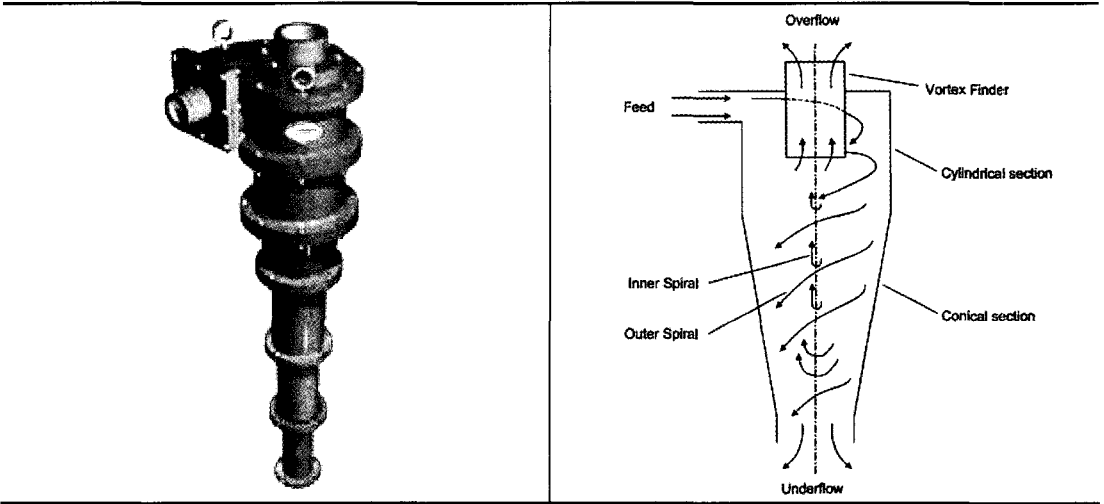


그림 1. 하이드로사이클론 및 모식도.

가지고 있다. 왜냐하면, 그 공정은 대다수의 실리카와 운모를 제거하기는 하지만, 판매 가능한 조립질 고령토 및 고령토 더미 또한 폐기물류에 존재하기 때문이다. 실제로 St 'Austell' 지역 (가끔 Cornish Alps로 불리는)에 존재하는 6천만 톤의 적재된 폐기물 중 약 2천만 톤 내지 2천 5백만 톤이 실제로 가치있는 미회수 고령토인 것으로 평가되어 왔다.

이 같은 미회수 고령토의 비율을 감소시키기 위

해 'Goonvean' 사는 'Hicom International' 사와 함께 'Hicom mill' (그림 2)을 사용하여 미회수 고령토의 회수방법, 적층(stack)을 이루고 있는 고령토로부터 판상의 고령토화를 통한 생산성 향상 및 고령토의 고기능성 부어를 위한 판상도(platiness)의 향상에 대하여 면밀히 공조 연구하여 왔다. 'Hicom mill'은 독특한 분쇄작용을 가지고 있는데, 이는 수직축을 기준으로 약간 기울어져 있는 고속의 분쇄 챔버를 가지고 있다.이

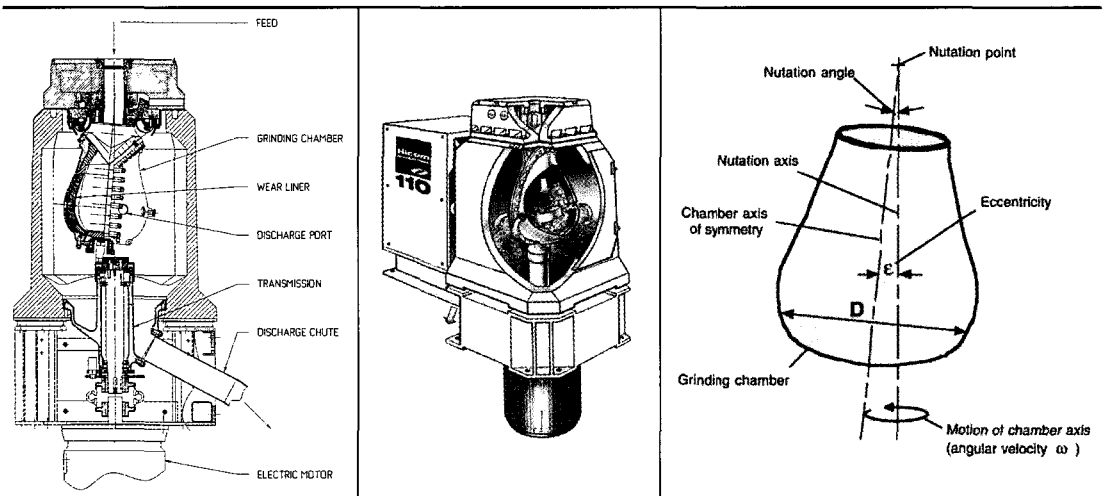


그림 2. Hicom mill의 형태.

장치는 물질을 기계적으로 유도된 가속장에서 빠르게 구르게 하는데, 단위 부피당 매우 빠른 힘이 가해져서 파괴속도가 매우 크다는 점이 특징이다 (Industrial Minerals, 2006).

'Hicom mill'은 판상으로 쪼개질 수 있는 고령토 더미 뿐만 아니라 고령토의 판상도를 향상시켜, 폐기물류로 소실되는 물질의 양을 감소시킬 수 있음을 보여주었다. 'Hicom mill'과 샌드밀로 처리된 고령토에 대한 투사전자현미경

(TEM) 분석결과, 'Hicom mill'로 처리된 상품이 샌드밀로부터 생산된 것보다 더욱 높은 형상비(AR: aspect ratio)를 보였는데(그림 3), 이는 고령토의 고객 특히 경량의 제지 생산자에 있어 중요한 특성이다. 또한 'Hicom mill'로 처리된 고령토가 보다 얇은 경향(그림 4)을 보인다는 점에서 샌드밀로 처리된 고령토보다 우수한 엽열(葉裂: delamination)¹⁰⁾공정이 이루어졌음을 지시하고 있다.

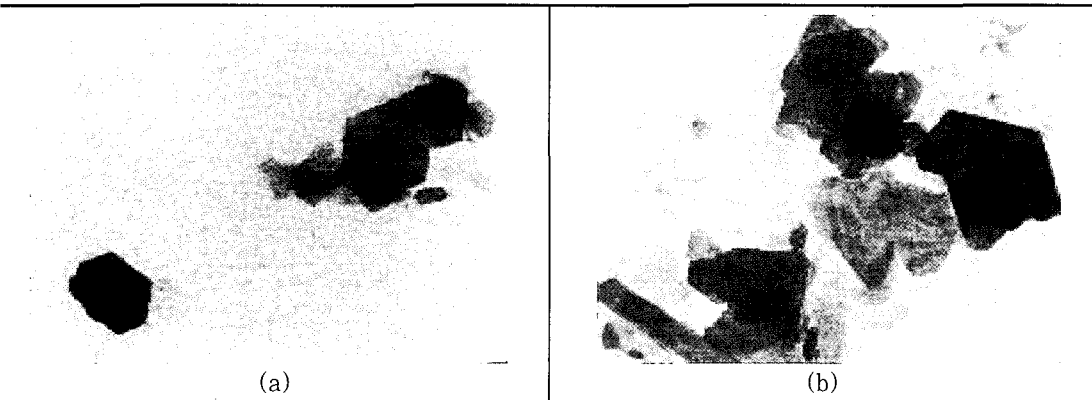


그림 3. 'Hicom mill'과 샌드밀로 처리된 카올리나이트에 대한 투사전자현미경 사진. 카올리나이트의 형태는 주로 두꺼운 능면체 및 육면체였다. Hicom mill로 처리된 카올리나이트(a)는 샌드밀로 처리된 것(b)보다 얇아 전자의 경우가 엽열(葉裂) 공정이 우수하였음을 지시한다.

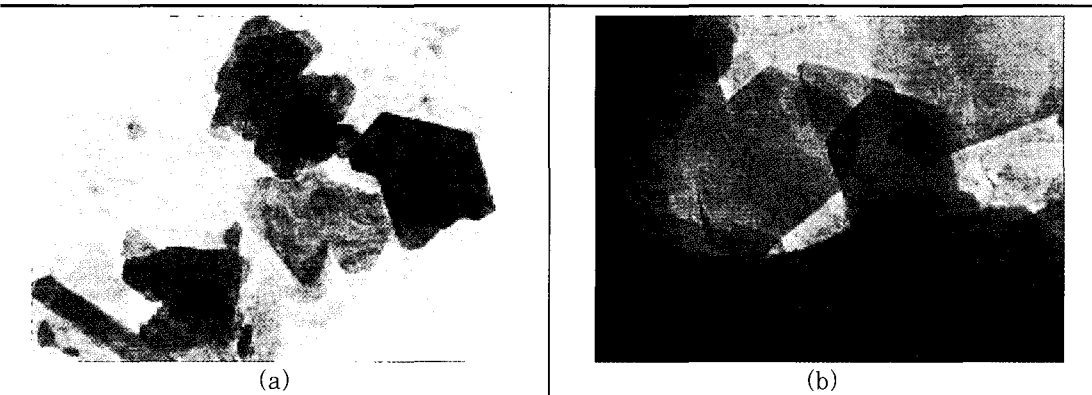


그림 4. 'Hicom mill'과 샌드밀로 처리된 카올리나이트에 대한 투사전자현미경 사진. 양자 모두 적층이 관찰되지만, 'Hicom mill'로 처리된 시료(a)가 샌드밀로 처리된 시료(b)보다 큰 종횡비를 나타내고 있다.

10) 얇은 층으로 갈라지는 현상

제지산업에서의 고령토

앞서 설명하였듯이, 고령토는 제지산업에서 가장 폭넓게 사용되고 있다. 제지산업에서의 고령토의 수요증가는 생산성은 물론 기능성의 향상을 요구하여 왔다. 기능성 고령토(engineered kaolin)란 술어는 오늘날 고령토 생산자들에 의해 흔히 사용되는 용어이다. 이는 제지 및 많은 다양한 용도에서 개선된 성능에 근거하여 새롭고도 다양한 물품을 생산하기 위하여 그들의 모양, 크기, 형상비 및 입도 분포를 변화시킨 점토 입자로 정의된다.

고령토의 세계 총 생산량의 약 50 %가 제지용으로 사용된다는 점에서 제지분야인 충전재 및 코팅용에서 상당한 발전이 되어 왔다는 사실은 그다지 놀라운 일이 아니다. 제지용으로 사용된 생산량의 75 %는 코팅용으로 그리고 25 %는 충전재용으로 사용되고 있다.

고령토를 특성화시키는 방법은 그림 5에서 보여

주듯이 지난 25년 동안 상당한 변화를 겪어 왔다. 1980년대에는 폭과 두께의 함수로써 고령토 입자의 크기를 주로 강조하였다. 1990년대에는 제지의 충전재용 및 코팅제용 등 상이한 사용처에 부합되도록 고령토를 특성화시키기 위하여 형상비(d/t)가 중요한 변수로 평가되었다. 그러나 2000년도로부터 불투명도(opacity)를 증진시킬 수 있는 입도분포(psd: particle size distribution) 곡선의 경사도를 보다 강조하여 왔다.

언급하였듯이, 대규모 고령토 회사들은 물성, 예를 들어 점도와 백색도 등과 같은 성질에 따라 광물의 특성을 바꾸고 있다. 왜냐하면 요즘에는 입자의 모양과 크기를 보다 쉽게 관찰 및 측정할 수 있기 때문에 기능적 성능과 관련지을 수 있다.

기공크기 및 모양 제어는 잉크와의 반응을 조절함으로써 인쇄의 질과 광학적 성질(백색도, 음영, 불투명도 및 광택) 등을 변화시키기 때문에 중요하다. 백색도, 음영 및 불투명도 등과 같은 일부 주요한 광학적 성질은 빛의 흡수 및 산

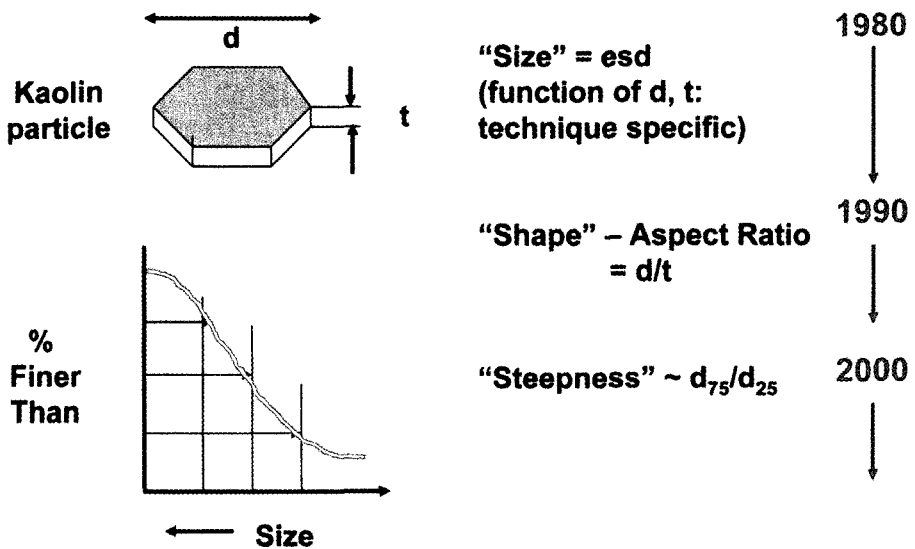


그림 5. 고령토에 대한 특성 평가법의 변화.

란을 통하여 제어된다.

빛은 코팅 시 접착제가 광물을 충전 할 때 형성된 기공의 구조에 의해 산란된다. 수은 기공측정기(Mercury porosimetry)는 제지코팅에 있어 기공 크기가 일반적으로 0.06~0.14 μm (80~140 nm)인 범주에 속한다는 사실과 기공 크기의 증가에 따른 광산란의 증가로 인하여 광학적인 성질의 개량 가능성을 보여주었다.

기공크기를 증대시키는 방법으로는 화학적으로 응집시켜 고령도 구조의 기공을 증대시키는 것과 좁은 입도분포를 가지도록 입도를 조절하는 것이다(입자크기 기능성 안료). 전자의 기술은 고령도 입자들이 광산란을 증가시키기에 적당한 기공크기를 갖는 입자로 뭉치는 작업이다. 입도분포는 오늘날에는 고속 원심분리기를 조절하여 명확히 제어할 수 있기 때문에, 입도의 분리가 명확하게 조절되어 결과적으로 매우 좁은 입도분포를 가진 물질을 얻을 수 있다.

주요 광상 유형

세계에서 3대 고령도 생산국은 미국, 브라질 및 영국이다. 미국과 브라질은 퇴적광상이며 영국은 화강암이 고령도화작용을 받아 생성된 초생(primary) 광상이다. 세계적인 선도적 생산 업체인 'Imerys'는 이들 모든 3개 지역에서 조업하고 있다. 브라질의 'Capim Basin'으로부터 생산되는 코팅용 고령도는 다양한 범위의 입도 및 모양으로 인하여 높은 백색도와 불투명도를 제공한다. 조지아 광체는 북미 제지산업에서 코팅용으로 사용되며, 하소된 점토들은 우수한 불투명 등의 특성 때문에 범세계적으로 사용된다. 영국의 콘월 지역의 고령도는 충전재 및 코팅용으로 사용되는데, 이들 고령도는 유럽의 초광택(supercalendered: SC) 종지와 경량 코팅

(lightweight coated: LWC) 제지 등에서 널리 사용되고 있다. 그러나 'Imerys'는 2007년 말부터 코팅용 점토의 생산을 중단하며, 오직 충전재용에 집중할 예정으로 알려져 있다. 'Caemi'의 아마존 분지(CADAM 및 PPSA)에 있는 다른 광상들은 다양한 성질을 보여주고 있다. CADAM 광상은 매우 좁은 입도분포를 가지고 있으며, 괴상(blocky)의 비교적 높은 백색도를 갖는다.

코팅용 고령도

코팅 안료에 사용되는 대다수의 고령도 입자들의 크기는 2 μm 이하이다. 종종 높은 백색도를 가지는 종이를 만들기 위하여 초기피복(precoat) 및 덧칠(topcoat) 등 2개 층으로 코팅되기도 한다. 초기피복은 우수한 피복효과를 보여 주기는 하지만, 상당히 매끄럽다거나 또는 광택을 보이지 않기 때문에, 덧칠을 하는 것이 어려운 문제로 남아있다. 이러한 문제점이 중질 탄산칼슘(Ground calcium carbonate: GCC)가 종종 초기피복에 사용되는 이유이다. 안료의 특성과 어떻게 그들이 코팅물성에 영향을 미치는가를 표 2에서 보여주고 있다.

고령도는 종종 입도분포를 조절하기 위해 가공처리 된다. 예를 들어 1~0.1 μm 의 입자들이 광산란의 증가 즉 종이의 광택을 증가시키는데 있어 가장 큰 영향을 미치기 때문에, 초미립(0.1 μm 이하) 입자들을 제거한다. 이러한 공정은 미립자들에 의해 남겨진 공간들이 물로 채워지기 때문에 고체의 함량이 낮아진다는 단점을 가진다. 그러나 이를 통하여 보다 높은 광산란도를 갖기 때문에 백색도와 불투명도가 우수한 코팅종이를 만들 수 있다. 코팅지에 있어 판상 고령도, 괴상 고령도 및 중질탄산칼슘 등의 장단점을 표 3에서 보여주고 있다.

표 2. 안료의 특성과 관련된 코팅 성질.

Pigment property	Coating properties
Colour	brightness, shade, opacity
Particle size	fibre coverage, gloss
Particle size distribution	brightness, opacity, coater runnability
Particle shape	colour rheology, water retention, fibre coverage, gloss, printing properties

제지의 백색도 및 불투명도와 관련된 고령토와 기능성 고령토의 특성을 표 4에서 비교하였다. 코팅용 고령토에 있어 퇴적 및 초생광상은 판상과 괴상에 따라 상이한 특성을 가지고 있다. 그러나 엽열(葉裂) 공정을 통하여 적층을 이루고 있는 카올리나이트, 즉 괴상의 카올리나이트가 형상비에 따라 판상의 고령토로 변형될 가능성이 있다.

코팅용으로 사용되는 고령토의 크기와 모양의 중요성을 그림 6에 제시하였다. 전형적인 괴상

고령토(AR < 10)로는 대부분의 US Georgia #1 코팅 점토가 포함되는데, 이는 매우 거친 표면을 나타낸다. AR=15인 점토는 판상이기 하지만, 미세한 거친 표면을 나타낸다. 판상의 정도가 가장 우수한 고령토(AR > 30)는 유럽의 코팅용 점토 및 일부 기능성 US Georgia 기능성 점토로 대표되는데, 이는 전형적인 판상의 특성을 가지며, 미세한 매끄러운 표면을 나타낸다.

오늘날 고령토 자체만을 사용하여 덧칠용으로 거의 사용되지 않는 대신, 주로 중질탄산칼슘 또

표 3. 코팅용 안료: 판상 카올린, 괴상 카올린 및 중질탄산칼슘(GCC)의 특성.

Coating pigment	Advantages	Disadvantages
Platy kaolin	good water retention	low solids (67%)
	good fibre coverage	lower brightness
	good opacity	
	good print gloss	
Blocky kaolin	medium water retention	lower brightness
	medium solids (ca. 70%)	
	reasonable rheology	
	good sheet gloss	
Ground calcium carbonate	high solids (78% slurry)	poor water retention
	fluid, high colour solids	poor fibre coverage
	high brightness	low gloss and opacity

표 4. 백색도 및 불투명도에 대한 고령토와 기능성 고령토의 비교.

Coating pigment (magazine paper)	Pigment brightness (ISO)	Paper brightness	Paper opacity
Kaolin	88	70.8	85.2
Engineered kaolin	88	72.8	85.8

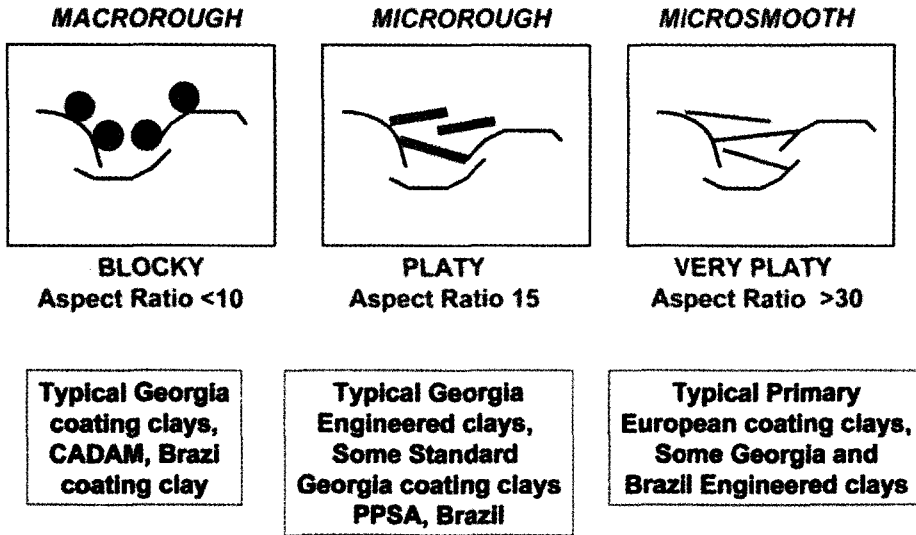


그림 6. 피상/판상 고령토의 중횡비에 따른 코팅상에서의 고령토의 입도 및 모양의 중요성

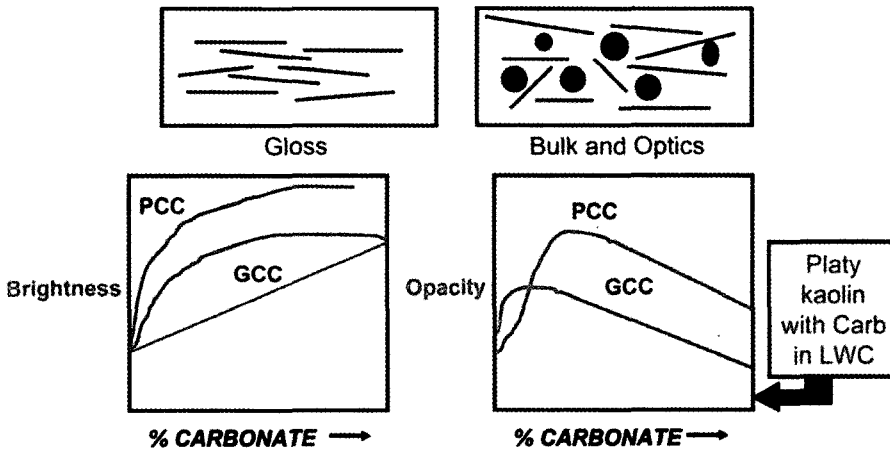


그림 7. 판상과 피상 사이의 상승효과.

는 가끔은 침강성 탄산칼슘 (Precipitated Calcium Carbonate: PCC)과 혼합되어 사용하는 것이 일반적이다. 그림 7에서 피상 중질탄산칼슘(또는 침강성 탄산칼슘)과 판상 고령토의 혼합물이 이상적인데, 그 이유는 중질탄산칼슘 또는 침강성 탄산칼슘이 백색도를 증가(침강성 탄산칼슘과 중질탄산칼슘은 약 93~96 정도의 백색도를 가지고 있음)시키는데 반하여, 고령토는

불투명도를 개선시키기 때문이다. 탄산염 광물과 혼합된 판상 고령토는 종종 경량 코팅지(LWC: lightweight coated paper)에서 사용된다.

새로운 고령토 광상들이 수리남, 중국, 우크라이나 및 호주 등을 포함한 세계 각처에서 발견되고 있다. 코팅용 고령토 시장은 브라질과 미국에 의해 주도될 것인데, 이는 'Imerys' 사가 영국의 콘월로부터 코팅용 점토의 생산을 2007년 말에

중단할 것이라 발표한데 기인된다.

고령토 시장에 새로이 입성코자 하는 벤처회사인 호주 서부에 위치한 'W.A. Kaolin Holdings Pty' 사(WAK)는 'CRA/Rio Tinto' 사에 의해 매우 상세히 평가된 'Perth'로부터 남동쪽으로 180 km에 위치한 'Wickepin' 지역의 광상을 취득하였다. 600공 이상 시추되어 왔으며 2만 미터의 코아를 평가하였다. 작은 공장이 최근에 'Perth'의 남부 지역인 'Kwinana'에 설립되었다. 광상은 고령토화 된 화강암으로 약 50%가 45 μm 이하인 입도를 가진 것으로 평가되었다. 고령토의 기능성 향상을 위한 면밀한 특성연구가 영국, 일본, 미국 연구소에서 수행되었다. 연구결과, 높은 백색도를 보이는 다양한 수준의 코팅용 고령토임을 확인하였다. 이때 사용된 공정은 세립질 및 조립질의 적층을 이루고 있는 카올리나이트를 판상인 물질로 분리시키는 것으로, 사이클론과 원심분리기를 사용한 엽열(葉裂)공정이었다. 그

림 8은 전자현미경 분석을 통해 얻은 최종 산물에 대한 사진이다. WAK사로부터 생산되는 엽열(葉裂)공정을 거친 높은 백색도 및 표준 백색도를 보이는 유망한 고령토 제품을 표 5에 제시하였고, 이들을 최근 널리 사용되고 있는 두 개의 상품인 'Capim Sp' 및 'Hydragloss' 90와 비교하였다.

중국의 제지시장에 있어, 고도의 백색도를 갖는 점토(브라질과 미국으로부터 수입되는)가 덧칠용으로 중질탄산칼슘/고령토=70/30인 비로 혼합되어 사용되고 있다. 세계적으로 선도적인 고령토 생산사인 'Imerys'는 기능성 코팅용 고령토를 3등급으로 나누어 생산하고 있다. 1세대의 기능성 고령토는 좁은 입도분포(입도의 균질성)에 의해 특성화 되었다. 이들 산물들은 지난 수십 년 동안 상업적으로 이용되어 왔으며 그들의 용도와 관련된 특성은 백색도와 광택 및 인쇄 광택 등이다. 2세대 기능성 고령토는 부가적인 특성을 배가시키기 위한 새로운 공정기술을 통

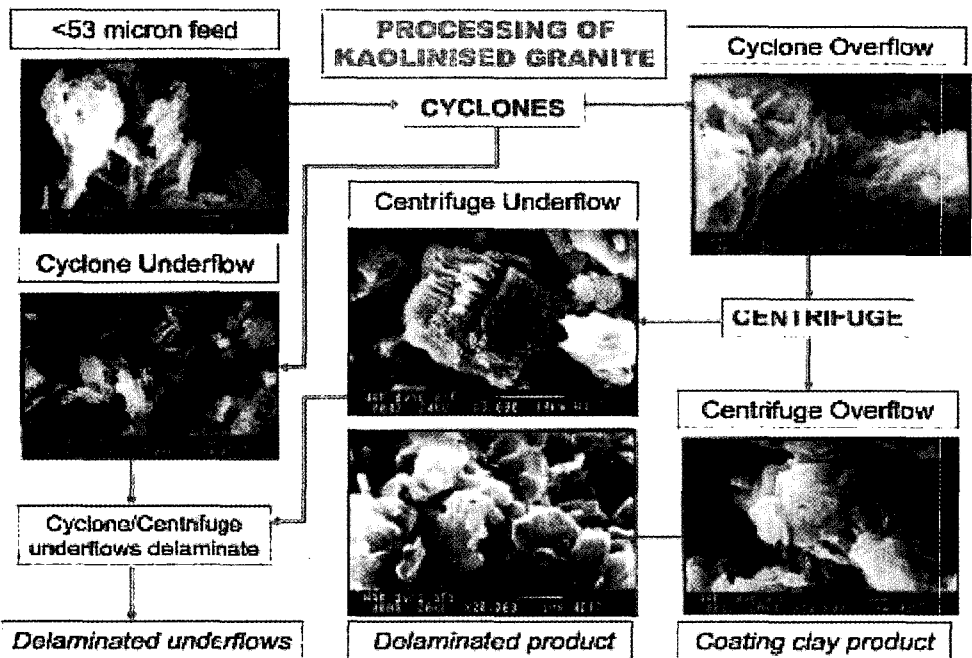


그림 8. 고령토화 된 화강암으로부터 고령토의 가공처리 공정 단계에서의 형상 변화.

표 5. WAK사의 고백색도 및 표준 백색도를 가지는 유망한 엽열(葉裂) 점토.

Type of kaolin	High brightness platy coating clays suitable for blending with GCC			
Country	Australia	Australia	Brazil	USA
Product Name	HBD*	SBD*	Capim SP	Hydragloss 90
Deposit	Wickepin	Wickepin	Capim, Amazon	Georgia
Company	WAK	WAK	Imerys	Huber
% <2 μ	94	94	91	98
% <1 μ	76	81	70	96
% <0.5 μ	41	56	42	88
% <0.25 μ	13	28	19	60
ISO Brightness	90.5	88.4	89.5	88.8
Yellowness	3.3	3.5	4.0	4.2
Aspect Ratio	27	25	25	22

* WAK planned products. HBD-High Brightness Delaminated, SBD. Standard Brightness Delaminated

해 변조되었다. 이들 새로운 생산품은 인쇄능력의 향상과 코팅가격의 절감을 통한 특정 코팅 표면 특성의 향상을 추구한 것이었다. 3세대는 잉크 세트 인쇄 등과 같은 특정한 응용처에서 기능적으로 수행되기 위한 것이었으며, 일반적으로 화학적 변조를 통해 기능성을 확보한 것이었다.

‘Imerys’사에서 개발한 새로운 상품의 하나는 염료의 평평성을 향상시킨 ‘Contour Xtreme’이다. 이것은 잉크가 표면으로 투입되는 것을 조절하는 코팅구조를 가지고 있다. 잉크의 공급이 너무 빠르거나 또는 너무 느리지 않도록 조절하는 것은 잉크의 광택, 인쇄능력 및 왕복시간에 상당한 영향을 미칠 수 있다. ‘Contour Xtreme’은 한번 코팅된 사무용 제지(freesheet)에서의 중요한 광학적 특성을 표출하기 위하여 탄산염 특히 입도가 균일한 탄산염과 혼합됨으로써 높은 시너지 효과를 나타낸다. 많은 양의 탄산염 제제를 사용하였을 때, ‘Contour Xtreme’은 잉크의 공급 속도, 코팅 강도 및 광학적 기능성에 영향을 미쳐 코팅된 제지의 기능성을 향상시킨다.

전통적으로, ‘Georgia’로부터 생산된 모든 코팅용 고령토 제품들은 퇴적기원의 광상으로부터

공급된 고령토를 가공 처리한 것이었다. 그러나 >90 ISO에 이르는 고도의 백색도를 얻기 위하여 상당히 많은 가공처리가 요구된다. 오랜 시간 동안 고령토화 된 화강암이 미국의 fall-line(북부의 기반암과 남부의 퇴적분지 사이의 경계를 표현)의 북쪽에 존재하는 것으로 알려져 왔다.

오늘날에는 일부 이들 고령토화된 화강암들이 채광되고, ‘Huber Engineered Materials’사에 의해 가공 처리되어 ‘HuberPrime coating kaolins’란 상품으로 대량생산되고 있는데, 이 상품은 경량 코팅지와 무광택 코팅지 등 다양한 용도로 사용되고 있다. 이들이 사용한 공정방법은 구체적으로 기술된 바는 없지만, 고령토를 엽열(葉裂)공정에 의해 높은 백색도를 갖는 판상의 물질로 변환시키는 공정일 것으로 추론된다. ‘HuberPrime’은 조지아주의 샌더빌레의 공장에서 생산되고 있는데, 1999년 ‘Imerys’로부터 샌더빌레 공장을 매입한 이래로 ‘Huber’사는 이 상품을 공장의 대표적인 상품으로 선정하여 품질 향상에 주력하여 왔다.

오늘날 코팅에서 다중 안료 정책(multi pigment strategy)이 중요하다. 제지업자들이 고령토와

탄산염 중 어느 것을 선택할 것인가는 그리 중요하지 않다. 과거 수 십년 이상 종이의 백색도가 향상되어 왔으며 이러한 품질 개량은 주로 보다 많은 양의 탄산염 광물, 보다 백색도가 우수한 고령토 그리고 형광 발광제(optical brightener)를 사용함으로써 달성되어 왔다.

안료 생산자는 현물가나 또는 저렴한 가격으로 품질(백색도, 음영, 균질성, 인쇄능)을 향상시켜 왔다. 일반적인 코팅 물질로는 광택, 평탄성 그리고 인쇄능 향상용 고령토 광산란 개선용 TiO₂; 광택 및 결합제용 플라스틱 안료 등이 있다. 혼합제제는 최상급 품질의 물질로 만들어져 왔다. 새로운 공정기술은 기능성 안료의 품질을 향상시킬 수 있으며, 생산비를 절감시킬 수 있다. 이러한 경향은 지속될 것이며, 중국시장의 급속한 성장으로 인하여 국지적으로 생산되고 있는 고품질 중질탄산칼슘과 침강성 탄산칼슘을 혼합할 수 있는 높은 백색도 및 엽열(葉裂) 특성을 갖는 고령토가 요구되고 있다.

모든 고령토의 판상체가 판상으로 쪼개지는 것은 아니다. 브라질의 'PPSA'와 같은 일부 퇴적 광상은 다양한 입도분포와 입자형태를 가지고 있다. 퇴적광상에 있어, 일부 입자들이 자

연적으로 퇴적된 상태로 존재하며, 'PPSA'사의 'CENTURY'란 상품은 엽열(葉裂)공정이 필요 없을 정도로 자연적인 판상 특성을 가지고 있다(그림 9).

충전재용 고령토

제지의 전통적인 충전재용 고령토 시장은 지난 10~15년 동안 극적으로 감소되어 왔다. 이는 제지 생산회사들이 알칼린 공정으로 바꾸어, 충전재로서 기존의 고령토 대신 탄산염광물을 사용하고 있기 때문이다. 대부분의 고령토 충전재 시장은 미국의 경우, 침강성 탄산칼슘 그리고 유럽의 경우에는 중질탄산칼슘으로 대체하고 있다. 중국에서 고령토시장이 확장됨으로써, 새로운 초대형 제지공장에서는 초기 피복제로써 중질탄산칼슘과 더불어 충전재로써 침강성 탄산칼슘을 사용하고 있다. 최근의 충전재용 고령토는 판상의 고령토가 요구되는 SC 타입의 종이를 생산하는데 사용되고 있는 추세이다. 이것은 광학적 성질, 평탄성 및 백색도를 근거로 한 새로운 범주의 충전재의 개발을 주도하고 있다.

최근 들어 'Imerys'사는 'Cornwall'산 코팅



그림 9. 'PPSA'사의 'CENTURY' 제품에 대한 전자현미경 사진.

용 점토에 대한 생산을 2007년 말에 중단한다고 발표하였다. 생산 시설들은 연간 60만 톤 수준으로 충전재용 고령토를 생산하는데 주력할 것이며, 주로 SC 타입 종이에 사용되며, 생산된 상당량의 고령토는 튜브 프레스(tube press)를 사용하여 함수율 15% 정도까지 탈수 될 것이다.

지난 20여년동안 'Cornwall'은 고령토의 품질을 향상시키기 위하여 부가적인 공정을 도입하여 왔다. 백색도를 향상시키기 위하여, 초전도성 자석들을 고강도 자성선별기(HIMS)에 장착하였다. 석영과 장석 등 단단한 연마물질을 제거하기 위하여 부유선광, 선택적 침강(selective flocculation) 및 선택적 선광공정을 사용하였다.

1999년 맨체스터 대학의 박사과정의 학생이었던 'Psyrillos'는 체계적인 암석기재학적 연구를 수행하여 고령토가 두 가지 타입의 조직으로 존재함을 관찰하였다. 즉, 5 μm 이하의 직경을 가진 미결정질 고령토(그림 10)로 화강암질 장석의 용해된 공극을 채우고 있는 경우, 그리고 100 μm 이상의 조립질 충식상 집합체(그림 11)로 존재하며

팽창된 운모와 수반되는 조직 등이었다.

충식상 집합체(또는 고령토의 적층)는 운모와 고령토 결정들의 인터그로우스(intergrowth)가 특징적이다. 운모가 팽창된 것은 운모의 벽개를 따라 고령토가 선호적으로 침전된 결과이기는 하지만, 복잡한 화학적 교대작용을 받은 것으로 보인다. 이 같은 구조적 이해는 적층된 고령토를 얇은 판으로 쪼개낼 수 있는 葉裂 공정 개발의 초석이 된다. 'Cornish'¹¹⁾ 고령토는 높은 백색도를 요하는 코팅용 점토시장에서 더 이상 경쟁할 수 없기 때문에, 판상의 충전재용으로 개발되는 것이 적합하다.

화강암을 모암으로 한 광상들에서도 충식상 고령토가 존재하고 있다. 캐나다 'Nova Scotia'의 'Yarmouth'에 부존되어 있는 광상으로부터 채취된 고령토는 매우 심한 충식상 형태를 보여 주고 있다(그림 12).

SC 타입 종이에 있어, 82.0 ISO인 백색도와 5.0인 황색도를 나타내고 있는 고령토는 2 μm 이하에서 50 wt.% 그리고 10 μm 이상에서 약 5 wt.%

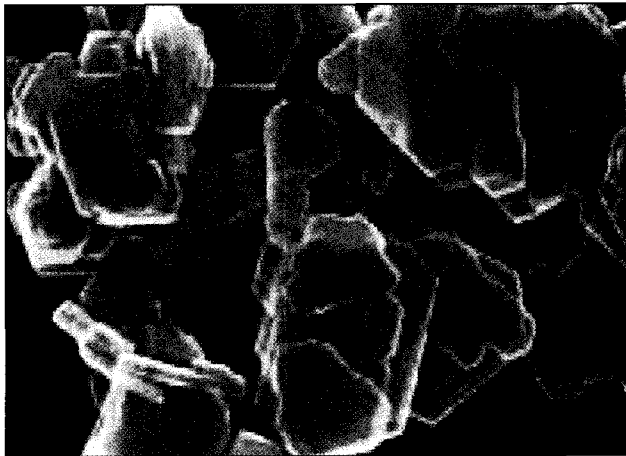


그림 10. 콘월지방으로부터 채취된 미립의 결정질 고령토.

11) 영국 남서부 지방의 Stone을 지칭한 말로서 일반적으로 장석을 말한다. 장석은 화성암의 60% 이상을 차지하는 광물로서 순수한 조성으로 존재하지 않고 일반적으로 알루미나, 규산, 칼륨, 나트륨 등으로 구성되어 있다. 고온(1140~1280℃)에서 녹아 다른 물질의 연화점을 저하시키는 용제 역할을 하는 대표적인 무기재료이다.



그림 11. 콘월지방으로부터 채취된 조립질 충식상 고령토.

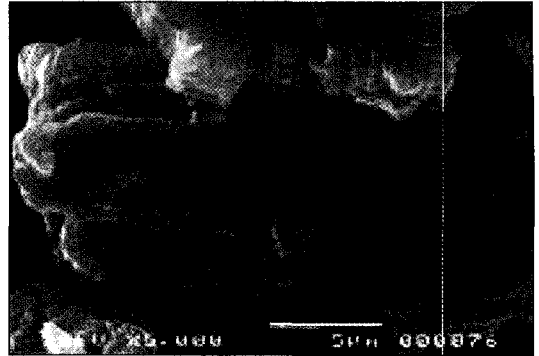


그림 12. 'Nova Scotia' 지방의 'Yarmouth' 고령토 광상으로부터 채취된 카올리나이트 적층.

인 입도분포(PSD: particle size distribution)를 가질때가 적당하다. 중요한 성질은 형상비인데, 이는 일반적으로 약 40~45이다. 실험실에서 충전재용 점토의 시험성능(testing performance)은 초편기(抄片器: handsheet former)¹²⁾ 또는 'Formette Dynamique machine'을 사용하여 수행되고 있다.

SC 타입 종이에서의 고령토의 일반적인 함량은 약 28%이다. A와 B 시료에 대한 6가지 특성인 백색도, 불투명도, 거침도, 다공성, 인쇄 및 뒷비침 현상(print-through)¹³⁾을 측정하고 결과, 시료 A는 백색도를 제외하고는 시료 B보다 더 우수한 성능을 보였다(그림 13). 또한 두 가지 시료 각각의 우수한 기능은 주로 그들의 높은 형상비와 관계가 있다. 시료 A는 잉크의 침투력이 낮고 불투명도가 높기 때문에 결과적으로 보다 낮은 뒷비침 현상을 야기한다.

형상비 (Aspect ratio)

제지산업에서 사용되고 있는 충전재 및 코팅용

안료에 대한 새로운 용도가 개발되고 있다. 따라서 광택과 인쇄 품질 등과 같은 종이의 기능성 조절을 위하여 형상비를 측정하는 것이 중요하다. 현재까지 형상비는 TEM 음영기법에 의해 측정되어 왔다. 이 기법은 입자의 두께가 음영 길이와 비례한다는 점에 기초한 공정이다. 즉 고령토의 미세판들이 얇을수록 그림자가 좁아진다.

'Malvern Instruments' 사에서는 형상비 측정방법을 지속적으로 개발하여 왔다. 최근 들어 몇몇 기술자들은 레이저를 이용한 입도분석기와 비견되는 자동 입도 분석기(sedigraph)를 이용하여 얻은 다양한 곡선들로부터 형상비를 측정할 수 있다고 주장하고 있다.

ECC(현재는 Imerys)는 'Cornwall'의 'St. Austell'의 실험실에서 형상계수(shape factor)를 측정할 수 있는 스톱 홀로우(stop flow)¹⁴⁾ 전도도 측정장비를 개발하였다. 이 방법은 PANACEA (Particle Assessment by Natural Alignment and Conductivity Effect Analysis)라 알려져 있다. 형상계수는 실험실에서 작동 중 측정되기 때문에 공정을 조절하는데 도움을 준다.

12) 다양한 초기조건에 따라 변화되는 제지공정의 보류도, 탈수성 및 제지의 균일성을 실험실적으로 평가 예측하기 위해 고안된 장치

13) 종이 뒷면에 앞면의 인쇄면이 비추어지는 현상

14) 작동 중간에 가동을 멈추는 공정

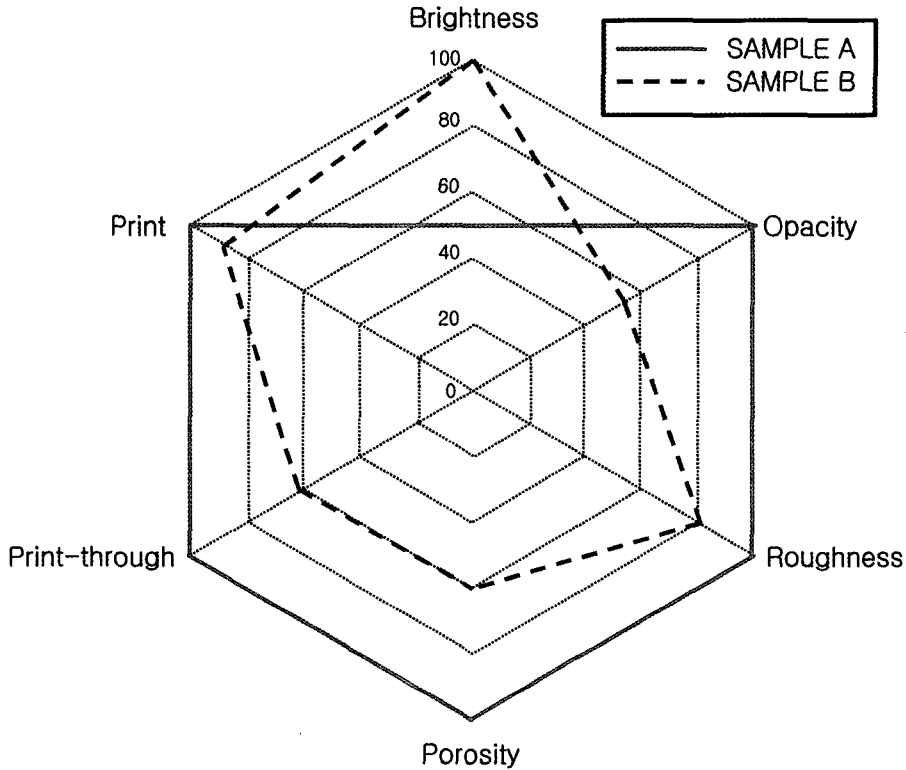


그림 13. 초지(handsheet)에 대하여 측정된 충전재용 종이의 특성 비교.

맺음 말

산업 발전은 인류의 복지를 향상시키는 것은 물론, 새로운 특성을 가진 물질의 개발 및 기존에 개발된 물질에 대한 확보를 요구하고 있다. 따라서 이 같은 추세는 물질에 대한 기능성 향상 기술의 끊임없는 개발과 더불어 자원고갈에 따른 기존의 다양한 종류의 폐기물들이 미래에는 유용한 자원으로써의 가치를 부여받을 수 있다는 가능성을 남겨놓고 있다.

이러한 점에서 산업광물은 과거, 현재 그리고 미래에 있어 인류발전의 귀중한 초석임에 틀림없다.

참고 문헌

- British Geological Survey, 2006, Kaolin. In David Highley, Andrew Bloodworth and Richard Bate (compiled), Mineral Planing Factsheet, Office of the Deputy Prime Minister, 1-7.
- Industrial Minerals, 2006, Kaolin Magic, Industrial Minerals, July, 65-66.
- Murray H. (2002) Industrial Clays Case Study. World Business Council for Sustainable Deveopment, 64, 1-9.
- Wilson, I. (2006) Engineered Kaolin. Industrial Minerals, Oct. 36-42.