

酸化鐵의 最新 動向

†孫 晉 君

浦項産業科學研究院

Recent Trend of Iron Oxide

†Jin-Gun Sohn

Research Institute of Industrial Science & Technology

Hyoja Namgu Pohang Kyungbuk Korea

1. 서 론

올 2002년 3월 20-22일, 미국 노스캐롤라이나주 롤리시에서 인터텍(Intertech Co.) 주관으로 “안료 및 화학 응용 산화철(Iron Oxides for Colorant & Chemical Applications) 주제로 세미나가 개최되었다. 참석자는 미국, 영국, 캐나다, 멕시코, 영국, 일본, 스페인, 인도, 핀란드, 중국, 콜롬비아, 네델란드, 체코에서 99명이 참석하였으며, 우리나라에서는 예년과 달리 참가하지 않았다. 인터텍에서 주최하는 산화철 국제심포지움은 매년 장소를 변경하며 열리는데, 우리 나라에서는 포항산업과학연구원, EG(주)등에서 몇 번 참가한 적이 있는 산화철 관련하여서는 중요한 국제 심포지움이다. 본 기술보고에서는 금번 개최된 산화철국제 심포지움을 근간으로 산화철의 최신 동향을 보고하고자 한다.

2. 최신 기술 동향

2.1. 천연 및 합성 산화철 안료의 국제시장

2000년 전세계 안료 시장은 규모가 6백만톤 이며, 이중 산화철 17%, 산화 티탄 67%, 흑색 카본 8%, 기타 7% 이다. 산화철의 경우 전세계 시장 규모는 18억불이며, 유럽이 42%로 가장 크며, 북미 30%, 남미 5%, 아시아 15% 인데, 아시아지역에서는 일본 5%, 기타 아시아지역 10%로 구성되어 있다. 2000년도에 산화철 안료는 총 912,000톤이 사용되었으며, 이중 천연산화철 29%, 합성 산화철 71%로 구성 되어있다. 용도는 건축

재료 50%, 코팅 28%, 플라스틱, 고무, 종이, 유리 등 6%, 기타 16% 이다. 각 용도에 대한 천연산화철과 합성산화철의 사용 비율은 Table 1 과 같다. 합성산화철이 천연산화철보다 광범위하게 사용되며, 천연산화철의 90%가 건축, 페인트 및 코팅원료로 사용된다.

전세계적으로 빌딩 건축이 활발하여 건축용으로 사용량이 증가하고 있다. 또한 페인트, 코팅, 플라스틱 용으로 연간 3-4% 사용량이 증가하고 있다. 전세계 지역별 안료 산화철생산량을 보면, 유럽이 전세계 생산량의 절반 정도를 생산하며, 유럽 생산량 중 70%를 독일이 생산하여 결국 전세계 생산량의 31%를 독일이 생산하고 있다. 전세계 지역별 안료 산화철 생산비율은 Table 2와 같다.

전세계적으로 산화철안료의 소비가 증가하여도 생산은 서유럽, 미국 일본 및 중국으로 집중되어있다. 세계적으로 대표적인 산화철안료 생산회사는 BAYER, ELEMMENTIS, ROCKWOOD이며, 위의 3사가 전세계 50%이상의 산화철을 생산하고 있다. 바이엘은 독일회사

Table 1. 산화철용도별 사용비율 단위(%)

종 류	건축재료	페인트, 코팅	플라스틱, 고무등	기타
합성산화철 (646천톤)	51	22	7	7
천연산화철 (267천톤)	48	42	3	7

Table 2. 전세계 지역별 안료산화철 생산비율 단위(%)

서유럽	일본	미국	중국	기타
42	25	19	12	2

† 2002년 7월 28일 접수, 2002년 8월 28일 수리

† E-mail: jgsohn@rist.re.kr

로 브라질, 중국, 독일에 공장 있으며, 에레멘티스는 영국 회사로 중국, 미국, 영국에 공장이 있다. 록우드 회사는 미국회사로 중국, 독일, 이태리, 미국에 공장이 있다.

2.2. 중국의 산화철 산업

중국산화철협회(China National Iron Oxide Industrial Association)는 인민행정부산하로 협회 회원은 생산자, 판매자, 연구자로 구성되어있다. 중국산화철 생산회사가 50개 넘게 가입하고 있어, 생산자의 78%가 가입한 상태이다. 2001년도에 각종 안료를 30 만톤 생산하였는데, 이중 산화철은 82.2% 이다. 매년 회원에 대한 기술세미나를 실시하며, 수시로 강습회를 개최하고 있다. 중국의 산화철산업은 풍부한 천연자원과 에너지, 값싼 노동력으로 급성장 하여 세계적인 산화철 생산국이 되었다. 2001년도에 40만톤이 넘는 생산능력을 보유하고 있으며, 354,000톤의 산화철을 생산하였다. 5개의 대규모 생산회사에서 전체량의 46%를 생산하였다. 중국에는 크게 국내자본에 의해 설립된 산화철회사와 최신의 생산설비를 갖춘 외국투자회사로 대별되는데, 자국내 에서 외국회사의 최신설비에 의해 생산된 산화철과의 경쟁으로 전반적으로 산화철의 품질이 크게 향상되었다.

중국의 산화철안료 생산회사는 주로 자국내 에서 개발한 2가지 종류의 습식공정을 사용하여 산화철안료를 생산 중에 있다. 자체 개발한 생산공정은 황화물 합성 산화공정과 질산, 황산염사용 공정이다. 질산, 황산염 사용공정은 상하이 산화철회사에서 개발한 공정이다. 주 원료는 산업 폐기물인 철 조각과 폐 황산염이다. 폐기 물을 사용하여 산화철을 제조하므로, 정부와 사회로부

Table 3. 중국 산화철 생산량 단위(만톤)

종류	1997	1998	1999	2000	2001
적색	16.1	15.5	17.0	18.20	18
황색	4.85	6.0	10.5	12.20	10
흑색	1.05	1.5	2.5	3.10	3.0
자성재료	3.0	3.8	4.0	5.0	4.5
기타	0.6	1.0	1.0	1.10	1.0
합계	25.6	27.8	35	39.6	36.5

터 각광을 받고 있다. 질산, 황산염공정으로 산화철을 생산하여, 산화철의 입자가 작고, 색상과 은폐력이 강하며, 안정성이 높고, 생산원가가 낮다. 중국에는 산화철 공장으로부터 산화철을 구입하여 가공판매하는 회사도 많이 있다. 지난 5년간 중국에서 산화철생산 현황은 Table 3 과 같으며, 산화철용도 현황은 Table 4 와 같다.

중국에서 산화철 주요수출 국가로는 미국이 연간 50,000톤, 스페인 12,000톤, 영국 12,000톤, 홍콩 9,700톤, 독일 9,000톤, 일본 7,800톤이다. 지역별 수출실적은 Table 5 와 같다.

중국내에는 시장의 잠재력과 값싼 자원으로 외국회사들이 대거 진출하여 있다. 바이엘회사는 1995년 상하이 코팅회사와 합작하여 바이엘-상하이안료회사를 자본금 12 백만달러에 2만톤 생산규모 회사를 설립하였다. 한편, 록우드 회사는 1994년 제지양휴양 산화철 안료회사와 합작하여 제지양 징과 화학회사를 3.7백만달러 자본금으로 15,500톤 생산규모 회사를 설립하였다. 엘레멘티스 회사는 광동화학회사와 1996년 합작하여 2.4백만달러의 자본

Table 4. 산화철 용도 현황

단위(만톤)

용도	1997	1998	1999	2000	2001
건축	2.6	2.8	4.4	4.9	5
표면처리	4.1	4.5	6.1	6.2	6
자성재료	3.0	3.8	4.0	5.0	4.5
고무, 플라스틱	0.6	0.6	0.9	1.1	1.0
담배	0.3	0.32	0.5	0.45	0.4
기타	0.25	0.28	0.6	0.55	0.35
합계	10.85	12.30	16.50	18.20	17.25

Table 5. 산화철 수출실적

단위(톤)

지역	유럽	북미	남미	동남아시아	서아시아	오세아니아	아프리카
합계	55,233	53,926	1,269	34,744	6,960	3,157	13,648

금으로 2만톤 생산규모의 회사를 설립하였다. 그외에 홍콩 어드밴스회사가 대주주인 케세이회사는 중국내 다수의 회사와 합작하여 여러 산화철안료회사를 설립하였다.

현재 중국내 산화철회사는 사회문제인 고용을 창출하고, 환경공해물질인 폐기물을 원료로 하여 산화철을 생산하고, 수출을 하는 등 사회에 기여하는바가 커서 국가로부터 전폭적인 지원을 받고 있다. 이와같은 여건하에서 중국산화철산업은 매년 12%의 성장을 기대하고 있으며, 2005년에는 50 만톤의 산화철을 생산할 것으로 예상하고 있다.

2.3. 나노 산화철 동향

산화철은 60년 넘게 고체 로켓연료에서 연소속도 제어촉매로 사용되어 왔다. 전형적인 고체 로켓연료 구성 비율은 Table 6 과 같다.

대형 로켓은 이륙을 위해 수톤의 산화철을 연소촉매로 사용한다. 우주 로켓은 고연소 속도가 필요하지는 않는다. 물론 군사용의 경우는 고연소 속도가 필요하다. 가장 좋은 산화철촉매의 조건은 작은입자로 큰 표면적을 보유하는 것이다. 그러나 상업적으로 생산되는 산화철은 안료나 자성재료용으로 입자가 촉매용으로 사용하기에는 너무 크다. 촉매용의 경우는 입자가 3 nm이하가 되어야 한다. 미국에서는 마치회사(MACH I Inc.)에서 1990년에 제조특허를 내고, 수톤의 생산설비를 세워 초입자 산화철을 생산하고 있다. 제조법은 고온 산화 분위기하에서 기상 철함유물을 불활성 운반기체로 장입하여 제조한다. 제조한 입자는 여과하여 집진기에 포집한다. 입자는 10-300 m²/g의 분포를 갖는다. 상업적 상품의 입자는 보통 250 m²/g이며, 밀도는 0.05 g/l 정도이다. 각 입자는 600개의 철원자에 900개의 산소원자를 갖고 있다. 각 입자는 너무 작아서 중력 보다는 반데르 발스 반발력이 더 커서, 입자가 분산되기 쉽다.

나노산화철의 제조방법에는 앞에서 언급한 기상제조법외에 졸겔법, 기계화학법, 마이크로웨이브 플라즈마법등이 있다. 제조법에서 문제가 되는 것은 저 비용 과 표준형 나노 크기 산화철의 제조조건 이다. 일반적으로 나노 산화철의 가격은 입자 크기에 따라 다른데 상업적으로 파운드당 175불 이상으로 입자가 작아 질수록 가

격이 기하급수적으로 비싸진다. 현재 알려진 나노 산화철의 용도는 고체로켓 연료의 촉매, 자동차 에어백의 촉매, 화장품의 색상재료와 자외선 차단제, 화학 촉매, 안료, 색상 및 자외선 차단용 코팅제, 바이오 기술에서 자성재료, 연소제 등이다.

2.4. 목재코팅용 투명산화철안료

산화철은 적색안료로서 긴 역사를 가지고 있는데 최근에는 산화철의 입자를 작게 하여 투명하면서, 자외선 차단도 되는 산화철이 개발되었다. 투명산화철의 용도는 Table 7 과 같다.

투명산화철은 여러 용도로 사용되는데, 특히 목재의 색상과 보호를 위해 많은 양이 사용된다, 특히 최근에는 자연미가 유행하여 나무마루, 벽, 가구등에 많이 사용되고 있다.

자동차 도장의 경우 투명산화철을 알루미늄 조각과 혼합 사용하는 경우, 알루미늄 조각의 특성을 잘 나타낼 수 있어 각광을 받고 있다. 캔 코팅의 경우, 색상과 투명성이 매우 중요한 특성이 된다. 플라스틱에 사용하면, 색상 과 자외선 흡수효과가 있다. 또한 예술적으로 희미한 색상 효과에 사용하는 경우도 있다. 건축에서 목재는 색상, 질감, 형상등이 적합하여 대량 사용되는 중요한 재료인데, 자외선에 의해, 목재의 셀룰로이스 조직이 파괴되는 단점이 있다. 투명산화철은 이런 목재의 단점을 보완할 수 있는 특징이 있다. 표면에 칠하는 경우 목재의 수명을 연장할 수 있으며, 색상이 옅은 목재의 경우는 쉽게 변색이 되는데, 투명산화철을 도포 하면 외형이 질어져 외형이 고급화 된다.

산화철안료는 3종류로 대별할 수 있다. 불투명산화철은 자연산과 합성산화철이 있는데, 입자크기는 0.1-1 um 이며, 적색산화철은 등근 형상이며 황색안료는 침상형이다. 운모형 산화철은 큰 입자에 판형으로 수분침투시 층상간을 투과하지 못하도록 하므로 내부식용 안료

Table 7. 투명산화철의 용도 단위(%)

목재처리용	자동차	캔 코팅	기타
84	10	3	3

Table 6. 고체 로켓연료 비율 단위(%)

고체	암모늄 과염화물	알루미늄	연소촉매 (산화철)	성형제	점결제	교정제	기타
88	70	17	0.1-2.0	2.0	9.0	1.0	0-1.0

로 사용된다. 투명산화철은 100 nm 보다 작은 입자크기를 가지며, 적색이나 황색 입자 모두 침상형으로 침상비가 10:1 정도이다. 입자가 매우 작으므로 표면적이 매우 크며, 입자 뭉침이 발생한다. 투명산화철의 주 용도는 자외선 차단이다. 빛이 안료로 도포된 피막에 닿았을 때, 빛 중 일부는 표면에서 반사된다. 표면이 거칠수록 빛은 더욱 반사된다. 일부 피막에 입사된 빛은 산화철 결정구조에서 3d 전자의 여기에 의해 흡수된다. 산화철의 순도와 결정도가 안료의 흡수특성에 영향을 준다. 일부 빛은 산화철입자와 충돌분산 되어 피막을 통과하지 못한다. 그러나 일부 빛은 산화철과 접촉 없이 피막의 투명부분으로 통과한다.

제조과정에서 침상초기 입자는 서로 뭉치려는 경향이 있다. 초기입자간의 뭉침은 쉽게 분산 시킬 수 있으나 반응후기인 산화철 단계에서는 초기입자와는 달리 분산이 매우 어렵다. 투명산화철에서 입자간의 분산은 투명도를 높이는데 필수적이다.

최근 오존층의 결함문제로, 태양의 자외선이 지구표면에 더 많이 도달하는 것으로 알려져 있는데, 파장이 280-400 nm로 목재와 같은 유기체재료의 수명에 악영향을 미친다. 목재 1평방 미터에 2 g 정도의 투명산화철안료를 도포 하면 효과적으로 자외선을 차단할 수 있다. 목재코팅 방식에 따라 몇 겹을 도포 하여 원하는 수준으로 차단할 수도 있지만, 이 경우 도포두께가 두꺼워지면 색상이 진해지므로 두께가 제한될 수 있다. 실제에 있어, 비록 적은 양일지라도 투명산화철은 자외선을 상당히 차단한다. 물론, 자외선 차단을 위해 유기 자외선 흡수제를 사용할 수도 있으나 흡수기구가 자기회생 방식이므로 시간이 경과하면 효과가 감소한다. 그러나, 산화철의 경우는 전자의 여기에 의해 자외선을 흡수하므로 내후성이 강하여 장기간 효과가 지속된다.

코팅의 투명도는 안료입자의 분산도에 달려있는데, 초기입자를 분산하는 것은 용이하나, 투명산화철을 분산하는 데는 고에너지 분산공정이 필요하다. 저점도의 경우는 비드밀 이나 불밀, 아트리트 에서 분산 가능하다. 반면, 고농도나 페이스트를 요구하는 경우는 2-3개의 물밀을 연결하여 분산한다. 고속 혼합은 투명산화철안료의 분산에 적합하지 않다. 일반적으로 산화철을 안료농도로 생산하는 경우 분산공정에 에너지와 시간이 많이 소요된다. 작은 입자는 입자 뭉침도가 크며 분산도 쉽지 않다. 투명산화철입자의 표면적은 100-130 m²/g 이며 불투명산화철은 15 m²/g 정도이다. 투명산화철의 비표면적이 크기 때문에 분산시키기 위하여 투입하는 용

액이 산화철표면을 골고루 적시기 위하여는 다량의 용액이 필요하다. 투명산화철은 제조공법에 따라 특성이 다른데, 일례로 산성계 산화철을 수성 수지계에 사용하는 경우 수지가 파괴되고, 석출하는 문제가 발생한다. 색상작업에 따라 색상은 황색부터 주황색, 적색부터 갈색까지 가능하다. 안료입자가 충분히 분산되면 콜로이드 분산으로 매우 안정적이 된다. 큰 안료입자의 경우는 안정화를 위하여 안정개선제를 첨가한다.

투명산화철은 외부에 사용하는 목재의 경우 색상과 자외선 차단에 의한 목재수명연장에 크게 기여하며, 건물내부에 사용하는 경우 값싼 안료로서 자연색상이 오랜 기간 변색하지 않는 장점이 부각된다. 건물내부에 유리를 통해 햇빛이 들어오는 경우 목재에 해로운 A급 자외선은 제거되나, B급 자외선은 통과한다. 비록 B급 자외선이 약하더라도 저속으로 유기고분자결합을 분해하므로, 실내에서도 자외선 차단제가 필요하다.

최근까지 안료 수지로는 유기수지가 사용법이 간편하여 일반적으로 사용되고 있으며, 수성수지의 경우 불쾌한 냄새와 사용이 쉽지 않은 단점으로 사용이 미약하다. 그러나, 최근에는 유기 휘발물질에 대한 대기환경오염문제가 대두되면서 수성수지에 대한 관심이 높아지고 있다. 수성수지에서 극성용매인 경우 안료의 표면전하가 분산과 안정도에 중요한 반면 비극성 용매에서는 입체구조의 안정성이 중요하다. 현재는 수지계를 사용하기 위한 연구개발이 활발히 진행되고 있다.

지금까지 투명산화철안료는 특수용도에 사용되는 것으로 수요가 한정되어 있어 연간 3000톤을 소수의 회사에서 생산하고 있으나, 최근에 아시아 와 호주지역에서 실내에 목재를 사용하는 경우가 급속히 증가하고 있어 향후 전망이 양호할 것으로 기대하고 있다.

참고문헌

1. Raymond Will : "Global markets for natural and synthetic iron oxide pigments" Intertech Conference, Raleigh North Carolina, March 20-22 (2002).
2. Fu Jun Gao : "2001 Chinese Iron Oxide Industry Annual Report" Intertech Conference, Raleigh North Carolina, March 20-22 (2002).
3. Bernard M. Kosowski : "Nano Iron Oxides-Past, Present & Future" Intertech Conference, Raleigh North Carolina, March 20-22 (2002).
4. Peter Wright : "Transparent Iron Oxide Pigments for Wood-Coating Applications" Intertech Conference, Raleigh North Carolina, March 20-22 (2002).