

## 고령토로부터 군청안료 제조

### Process Development for Production of Ultramarine Blue from Kaolin

최 영 윤(Young-Yoon Choi) · 이 후 인(Hooin Lee) · 김 병 수(Byung-Su Kim),  
김 상 배(Sang-Bae Kim)\*

한국지질자원연구원, 광물자원연구본부  
(Korea Inst. of Geoscience and Mineral Resources, Gwahang-no 92, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea)

**요약:** 본 연구는 고령토, 유황, 소다회, 규석 그리고 송진을 원료로 군청안료 제조기술 개발을 위하여 환원소성 방법 및 조건, 산화 조건 규명을 위하여 2 kg/회 규모의 회분식 실험을 수행하였다. 환원 소성 및 산화 공정에서 분말 형태로 소성할 경우 열전도율이 낮아 규모가 커짐에 따라 반응물 내·외부 온도차가 커져 소성 시간이 길어지고 반응 생성물이 불균일한 결과를 보였다. 군청의 색상은 원료 중의 성상, 소성 조건에 대단히 민감하며 동일한 원료에 대해서도 재현성이 낮았다. 환원 소성 시 승온율은 군청 생성에 매우 중요한 인자이며 분말 소성 시 소성 규모에 따라 값이 달라진다. 본 연구에서 사용한 3 ℓ 용량일 경우 승온율 0.6°C/min., 반응온도 850°C 그리고 반응시간은 4시간 이상이 필요하였다. 녹색군청의 산화 공정에서 필요한 공기 양은 녹색군청 kg당 500~550 ℓ 이고 적정한 반응온도는 500~550°C에서 청색(-b\*) 값이 가장 높았다.

**주요어:** 군청안료, 고령토, 환원소성, 산화소성, 소다공정

**ABSTRACT:** In present study, an alternative process for manufacturing ultra marine blue by using kaolin, sulfur, sodium carbonate, silica, and rosin was investigated. From the experiments, it was found in the reductive calcination process that the temperature variation with the bed height of input materials is relatively high due to the inadequate thermal conductivity of them. It was also found that the color of the ultramarine blue manufactured is sensitive for the shape of the input materials and the calcinations conditions, and specially the heating rate is very important to form ultramarine. For manufacturing green ultramarine by using sulfur, sodium carbonate, silicon, and pine resin, an optimum condition was investigated to be the heating rate region below 0.6°C/min, the reaction temperature of 850°C and the reaction time of 4 hr. At the oxidative calcination process to manufacture ultra marine blue from green ultramarine, the optimum flow rate of air is 500~550 ℓ/kg (green ultramarine) and the reaction temperature is 500~550°C.

**Key words:** Ultramarine blue, kaolin, reductive calcination, oxidative calcination, soda process

\*교신저자: sbkim@kigam.re.kr

## 서 론

인간이 군청안료(Ultramarine)를 사용한 예는 6~7세기 중앙아시아의 고분이나 석굴에서도 찾아볼 수 있을 만큼 오래 되었으며 여기에 사용된 군청은 자연에 존재하는 청금석(Lapis lazuli)을 분쇄한 것이다.

청금석으로부터 군청만을 추출해서 질이 좋은 군청을 상업적으로 생산하기 시작한 것은 중세 유럽에서 성당이나 기타 고급 미술품의 물감 원료로 사용되면서부터이다.

천연 군청안료는 가격이 고가이고, 색상도 일정하지 못하여 합성군청 제조에 관심이 기울이기 시작하였다. 최초의 합성군청은 Guimet과 Desorms에 의하여 제법이 발명되었으며, 오늘날에는 소다법에 의하여 아주 균일하고 질 좋은 군청이 제조되어 군청 수요의 대부분이 합성 군청에 의하여 충당되어지고 있다(Plesters, 1966).

군청의 구조는 sodalite와 마찬가지로 Aluminosilicate의 망상구조에 염소 원자 대신 산화가가 다른 몇 개의 유황이 Polysulfide 형태로 존재하며 청색도 이 유황들의 공명에 기인하는 것으로 알려져 있다(Landman and Waal, 2001).

군청은 합성이나 천연 모두 Alumino-silicate 골격에 유황과 나트륨을 함유하고 화학식은  $Na_{8-10}Al_6Si_6O_{24}S_{2-4}$ 로 대략 표시될 수 있으나 화학적으로 상당히 복잡하고 생성 지역이나 제조되는 조건에 따라 서로 다른 이성체들이 존재하므로 정확한 분자량은 존재하지 않는다.

군청의 구조는 제올라이트와 비슷한 3차원 망상 구조이고 이들의 결정격자는 한쪽면이 9.12 Å 인 체입방 격자라고 제안했다(Leschewski, 1935).

군청의 색상은 구조와는 관계가 없고 Aluminium Silicate가 이루는 망상 구조의 마이너스 하전, 즉  $Al^{3+}$ 가  $Si^{4+}$ 로 치환되는 정도에 따라 변하는데 이에 따라 색상의 차이를 나타낸다는 것이다(Jaeger, 1929).

군청의 색원은 Alumino-silicate 격자 사이에 Polysulphide 형태로 존재하는 유황에 기인하며 이 같은 사실은 격자 구조 변화 없이 화학 반응에 의하여 유황을 제거하면 색상도 사라져 버리는 사실로부터 잘 알 수 있다(Robin J.H. Clark, 1983).

군청의 화학적 특성은 내알카리성, 내후성, 내열성 등은 좋으나 내산성이 없어 묽은 산에도  $H_2S$ 를 발생하며 분해한다. 특히 천연 군청에 비하여 합성

군청은 산에 조금 더 약한 특성이 있다. 그러므로 내산성을 요하는 분야에는 군청 표면에  $SiO_2$ 나 Siloxane 등을 피복시켜 내산성이 높은 군청이 사용된다(F. Kirk and Donald F. Othmer, 1978).

군청안료는 생성 조건이나 원료에 따라 다양한 이성질체가 존재하고 생성 메카니즘 또한 복잡하여 현재까지도 불명확한 부분이 많다. 환원 소성 공정에서는  $Na_2CO_3$ 의 환원 반응, 알루미늄·실리카 망상 구조의 골격 형성과 유황의 고착 등 매우 복잡한 화학 반응이 일어난다. 휘발성을 가진 유황 및 송진이 반응에 참여하기 위하여 적당한 반응 조건 즉, 반응 온도와 반응물 조성을 일정 시간 유지해 줘야 한다. 이런 환경을 유지하기 위해서는 반응 규모가 바뀌면 승온율이나 원료 조성도 바뀌어야 한다. 군청의 광학적 특성은 굴절율이 1.50~1.54로 비교적 낮은 값을 갖으며 색상은 깊은 청색을 나타내고 투명하여 오일에서는 더 깊은 청색을 나타낸다.

천연 군청의 입자 크기는 보통 30  $\mu m$  정도이고 입자가 불규칙한 반면 합성군청은 분쇄 공정에서 마모되어 입자가 둥글고 크기도 0.1~5  $\mu m$  정도로 작다. 군청 입자의 크기가 작아지면 군청의 착색력(Tinting strength)은 높아지는 반면 깊은 청색에서 밝은 청색으로 바뀐다(F. Kirk and Donald F. Othmer, 1978).

고령토, 유황, 소다회, 실리카 및 송진을 원료로 하여 제조하는 군청 안료의 생성 메카니즘을 간단히 소개하면(유연태 외, 1998), 혼합원료를 공기가 차단된 로에서 서서히 가열하면 260°C 부근에서 유황과  $Na_2CO_3$ 가 반응하여 황화나트륨(Sodium sulfide)이 생성된다. 온도를 상승시키면 450°C 전후에 고령토의 결정수가 탈리되어 무수 고령토가 생성되며, 무수 고령토와 황화나트륨이 반응하여  $NaAlSiO_3$ 와 유화수소( $H_2S$ )가 생성된다.  $NaAlSiO_4$ 는 740°C 이상에서 서서히 녹색 덩어리를 형성하는데 이를 중간 물질인 녹색 군청( $Na_7Al_6Si_6O_{24}S_m$ )이라 칭한다. 녹색군청을 적당한 조건에서 산화시키면 공기 중에서 안정한 청색의 군청이 생성된다. 합성 군청안료는 환원 및 산화 공정에 따라 색상 및 제조원가에 상당한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 보다 안정된 군청안료의 제조조건 확립을 위하여 환원소성 및 산화공정에 대하여 실험하였다. 산화공정의 주요 변수는 승온율, 소성온도 및 온도구간별 승온율 등이었으며, 산화

**Table 1.** Chemical analysis of raw materials (wt%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
고령토	44.50	39.79	0.95	0.86	tr	tr	0.07	0.10
규 석	99.70	0.11	0.057	0.032	0.042	0.014	0.035	0.003

공정에서의 주요 변수는 산소분압, 유량 및 산화 시간 등이었다.

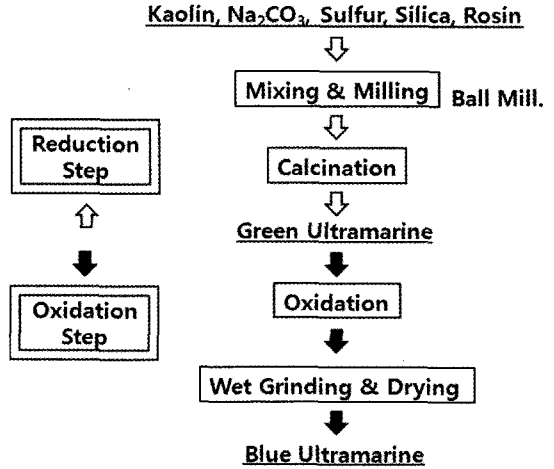
시료 및 실험방법

시료

고령토 및 규석은 균청 안료의 골격을 형성하는 물질로 알칼리 토류족 원소 및 철분의 함량은 최종 균청 품질에 영향을 준다. 표 1은 실험에 사용한 고령토 및 규석의 주요 화학 성분들의 분석치를 나타낸 것이다. 고령토는 인도네시아의 ALTER ABADI 사 제품이고 규석은 SIGMA S-300이라는 상품명으로 국내에서 시판되는 제품으로 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제외한 불순물의 함량이 매우 낮고, 특히 철분과 알칼리토류 원소의 함이 0.1 wt% 이하인 것을 원료로 사용하였다. 고령토나 규석은 다른 원소에 비하여 혼합 및 분쇄 과정에서 입도축소 효과가 크지 않기 때문에 원료의 입도는 환원 소성 과정에 큰 영향을 준다. 시료로 사용한 고령토와 규석의 입자 크기는 3~5 μm의 평균 입경을 갖는 것을 알 수 있었다. XRD 조사 결과 고령토는 덩카이트이었으며, 규석은 석영임을 알 수 있었다. 원료 중 고령토, 규석은 110°C, 24시간 이상 건조시킨 후 시료로 사용하였다.

유황은 시중에서 판매되는 것으로 유황 함량이 99.5 wt% 이상이고 분말 상의 것을 전처리 없이 원료로 사용하였다. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 역시 국내에서 시판되는 공업용 등급을 사용하였다. 송진은 금속 캔에 포장되어 있는 덩어리 형태의 것을 파쇄하여 막자 사발을 이용하여 -12 mesh 정도로 분쇄하여 사용하였다.

원료 분말들을 저울에 무게를 달아 kaolin 30 wt%, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 30 wt%, S 30 wt%, SiO<sub>2</sub> 6 wt%, 송진 4 wt%의 비율로 2 kg의 배합 시료를 용량이 5리터이고 Grinding media로 직경 20~30 mm인 자재 볼이 약 6 kg 들어있는 jar-mill에 넣고 1 시간 동안 굴대 위에서 300 rpm으로 회전시켜 혼합 및 분쇄하였다. 분쇄가 끝나면 볼과 시료를 분리하여



**Fig. 1.** Flow diagram of the experiments.

환원 소성 시료로 사용하였다.

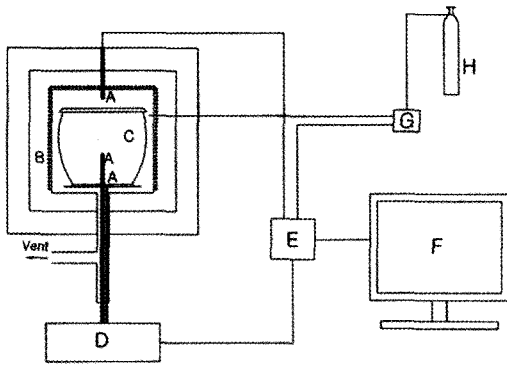
실험방법

그림 1은 본 연구의 실험 순서를 나타낸 것이다. 환원소성은 균청안료를 생산하는데 있어서 가장 중요한 공정으로 균청 색상이 좌우되고 생산 원가 중 상당 부분을 차지하는 에너지 소비와 시간을 차지한다.

앞에서 언급한 바와 같이 환원 소성 공정에서는 균청 골격 형성과 휘발성이 있는 유황의 고착이 일어나야 하므로 승온율이 매우 중요하다. 균청의 대량 생산을 위한 제조시설의 Scale-up 시 각 부분의 승온율을 유지해야 하므로 물질의 이동이 없고 분말 상태로 도가니에서 소성하는 기존 공정에서는 도가니의 형태나 크기에 따른 소성 조건의 확립이 필요하다.

이런 문제를 해결하기 위한 방법으로 본 연구에서는 소성 방법 및 소성로 설계를 위하여 기존의 도가니 법에 따른 분말소성으로 승온율 및 반응 온도를 변수로 기초 실험을 수행하였다.

그림 2은 분말 형태의 혼합시료를 환원소성하기 위한 실험장치의 개략 도를 나타낸 것이다. 실



**Fig. 2.** Experimental Apparatus for Reductive Calcination (A : Thermocouples, B : Heating Element, C : Sample port, D : Electric Balance, E : PLC, F : Computer G : MFC, H : N<sub>2</sub> Cylinder).

험장치는 시료의 가열과 분위기 조성을 위한 로체와 소성 중 시료의 무게 및 온도의 변화를 관찰할 수 있는 계측부, 그리고 반응온도, 반응가스의 조절 및 기록을 위한 제어부로 구성되어 있다.

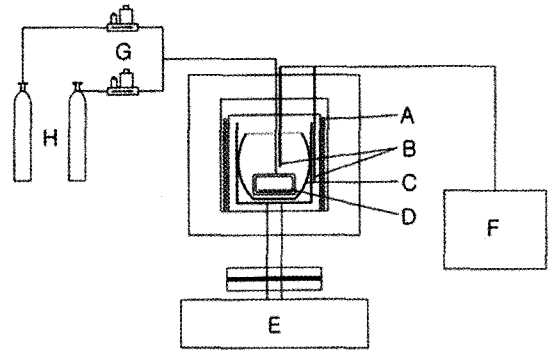
실험 변수 조절 및 기록을 위한 software는 미국 Intellution사의 FIX MMI를 사용하였고, PLC (Programmable Logic Controller)는 Texas Instrument사의 TI 525를 사용하였다. 하소 용기는 용적이 3000 ml인 자재 도가니를 사용하였다.

온도 측정은 고온에서 유황에 견딜 수 있도록 알루미늄나 보호관이 부착된 R-type 열전대를 사용하였다. 노내 온도 측정을 위하여 노 천장과 도가니 하부 2곳에 열전대를 설치하였고, 시료 도가니 내부에 1~2개의 열전대를 설치하여 시료 내부의 온도를 측정하였다.

무게 변화를 측정하기 위하여 디지털 전자저울을 이용하였고 저울의 정밀도는 0.1 g이며 측정된 값은 RS-232C port를 통하여 PLC로 보내진다.

발열체로는 SiC를 사용하였고 사방 측면과 천장에 노출 식으로 설치되어 있다. 노내 반응 분위기를 불활성으로 유지하기 위하여 N<sub>2</sub>를 사용하였다.

환원소성 실험방법은 미리 승온율, 반응온도, 시간, 가스 유량 등을 프로그램한 후 노를 상부로 밀려 올려 혼합 시료 2 kg 정도를 도가니에 담아 뚜껑을 닫아 받침대 위에 올려놓고 노를 내린 후 프로그램을 가동하여 실험을 수행하였다. 실험 변수로는 승온율, 소성온도 및 온도구간별 승온율 변화를 바꾸어 실험하였으며 가스 유량은 4 l/min.로 고정하였다.



**Fig. 3.** Experimental Apparatus for Oxidation of Green Ultramarine (A : Heating Element, B : Thermocouples, C : Sample port, D : Air Nozzle, E : Geared Moter, F : Temp. Controller G : MFC, H : N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> Cylinders).

녹색 균청을 산화시키기 위하여 녹색 덩어리를 해쇄한 후 균일하게 교반 시키면서 산화시켰다. 녹색균청의 해쇄는 글로브 박스(glove box) 내 N<sub>2</sub> 분위기에서 수행하였으며 막자 사발을 이용하여 분쇄하여 1 mm 이하의 것을 비닐 시료 봉투에 담았다가 산화 시료로 사용하였다.

그림 3는 분말 형태의 녹색균청을 산화시키는 장치를 개략적으로 나타낸 것이다.

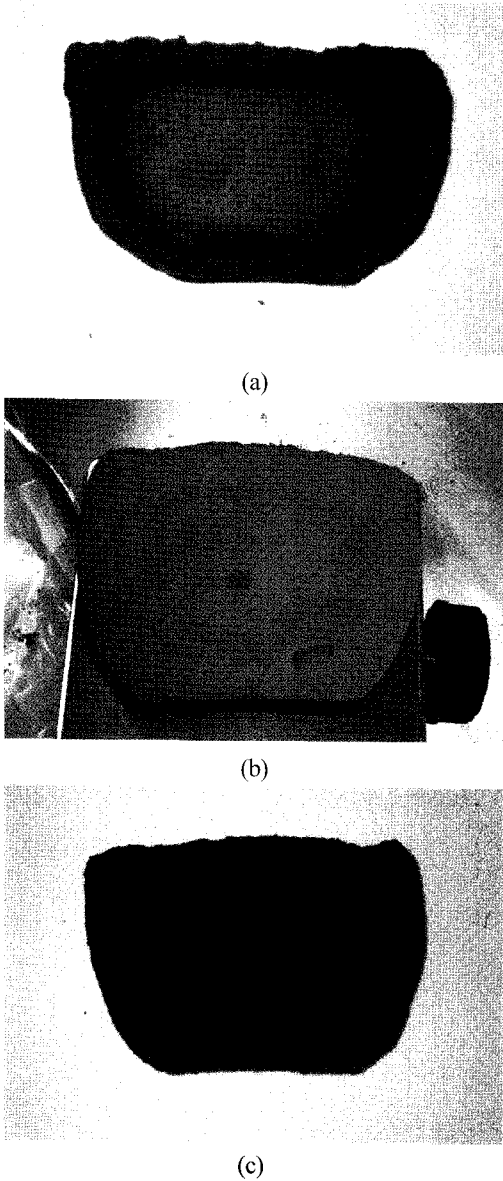
교반 축을 통하여 산소분압 및 유량을 조절하면서 반응가스를 주입하였으며, 내부는 기초 실험에서 사용하였던 3 l 용량의 자재 도가니를 사용하였고 외부는 내열강으로 된 통을 설치하여 통 전체를 기어 모터에 연결하여 회전 시켰다.

산화 실험 방법은 다음과 같다. 앞에서 준비된 시료 600 g을 반응기에 넣고 반응기를 회전시키면서 산화용 가스를 주입하였다. 5~20분 정도의 시간이 흐르면 서서히 온도가 올라가고 반응기 내부의 온도가 60°C에 이르면 급격히 로내 온도가 상승한다. 반응변수로는 유량, 산화시간 및 산소 분압이다.

## 결과 및 고찰

### 환원소성

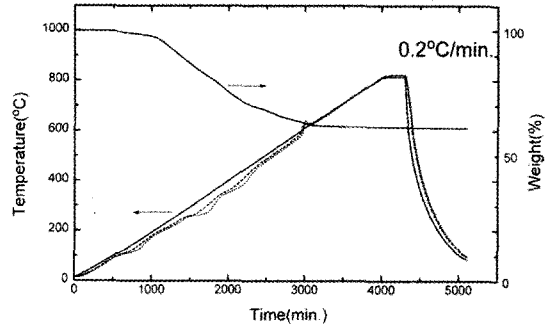
환원 소성이 끝난 시료 중 균청 생성이 잘된 시료의 경우는 부드러운 녹색 덩어리로 발화성이 매우 강하여 공기 중의 산소나 수분에 의하여 산화되어 청색으로 변한다. 이 녹색 덩어리는 화학적



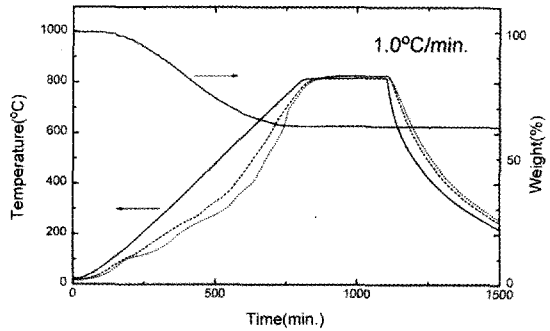
**Fig. 4.** Cross Section of Ultramarine at Various Heating Rate (a) 1.0°C/min., (b) 0.6°C/min., (c) 0.2°C/min.

으로 매우 불안정하고 물에 탈색되기 때문에 안료로 사용은 불가능하고 500°C에서 산화시켜, 청색 균청으로 제조하는 중간물질이다.

환원 소성 시 가장 중요한 변수인 승온율의 범위는 0.2~1.0°C/min.에서 0.2°C 간격으로 수행하였다. 그림 4는 승온율 0.2, 0.6, 1.0°C/min.이고 소성온도 및 소성 시간이 각각 860°C, 4 hr.인 조



**Fig. 5.** TG & Temperature Variation Curves according to the Position at 0.2°C/min., 860°C.



**Fig. 6.** TG & Temperature Variation Curves according to the Position at 1.0°C/min., 860°C.

건에서 제조한 녹색균청의 단면의 사진이다. 0.8°C/min.와 1.0°C/min.의 시료의 경우 중앙 부근에 적색의 미 반응 부분이 생기는 것을 볼 수 있었다.

본 연구 이전에 수행한 실험(황선국 외, 1996)에서, 즉 시료량이 300 ml일 때는 1.0°C/min.에서도 균일한 녹색균청을 얻을 수 있었으나 시료 양이 3 l로 규모를 확대한 본 실험의 경우에는 승온율이 0.6°C/min. 이하에서만 균일한 녹색균청을 얻을 수 있었다. 이것은 소성 규모가 달라지므로 인하여 내부 승온율은 매우 달라지기 때문으로 사료된다.

이것은 그림 5와 그림 6의 부위별 온도분포에서 잘 볼 수 있다. 그림 5와 그림 6은 각각 0.2°C/min.와 1.0°C/min.에서 TG와 부위별 온도 변화 곡선인데 실선은 시료 외부 즉 노내 온도를 나타내는 것이고 점선은 시료 내부 중심부 온도를 나타낸다. 시료 중심부 온도는 1.0°C/min. 경우가 0.2°C/min.보다 400°C 이상에서 급격한 상승을 나타내는 것을 볼 수 있다. 즉 1.0°C/min. 경우 400°C 이상에서는 중심부의 온도 상승율이 1.0°C/min.보다 높

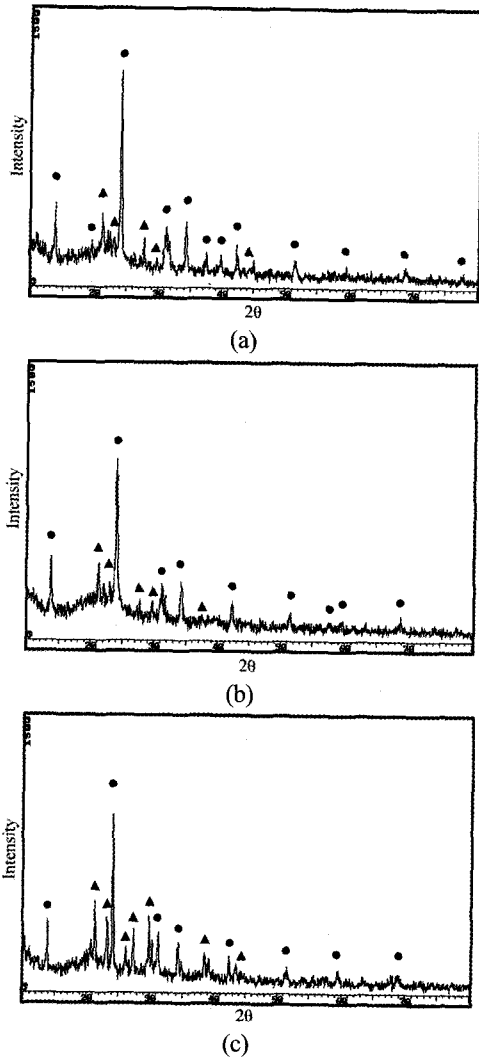


Fig. 7. XRD patterns depending on Heating Rate (a) 0.4°C/min. (b) 0.6°C/min. (c) 0.8°C/min. ● ; Ultramarine Green, ▲ ; NaAlSiO<sub>4</sub>.

다. 그래서 미 반응 부분이 생기는 것이다.

그림 7은 승온율이 서로 다른 경우 중심 부근 시료들의 XRD 조사를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 녹색군청 이외의 미 반응 물질들을 확인할 수 있었다. 분말 소성의 경우 3 l/회 용량일 경우 승온율이 0.6°C 이하에서 비교적 미 반응 물질이 없는 녹색군청을 얻을 수 있었다.

그림 8은 승온율이 0.6°C/min.이고 반응 시간이 4시간일 경우 소성온도가 830°C와 860°C에서 XRD 분석을 실시한 것이다. 시료 양이 작을 경우

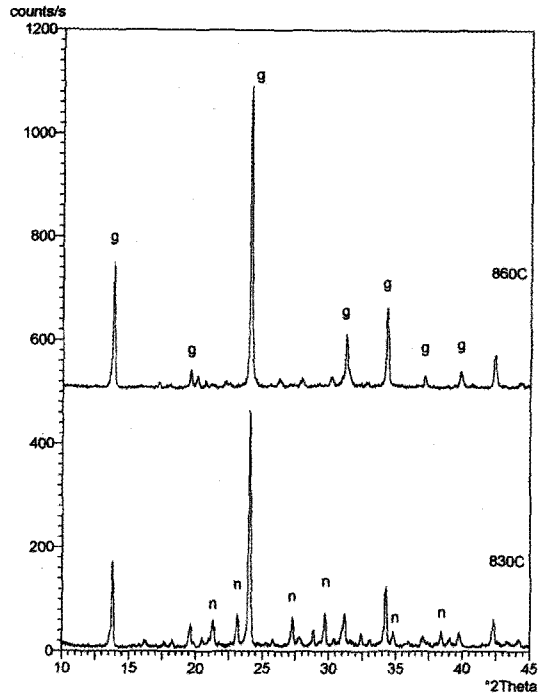


Fig. 8. XRD Patterns of Green Ultramarine Calcined at 830 and 860°C (g : green ultramarine, n : NaAlSiO<sub>4</sub>).

(300 ml 정도)에는 반응시간이 4시간일 경우 830°C에서도 균일한 군청의 제조가 가능하였으나 시료 양이 증가함에 따라 반응 온도도 높아져야 함을 알 수 있었다. 본 소성 실험을 통하여 얻은 반응 온도에 관한 결과는 시료 양이 많아질 경우 850~860°C에서 균일한 녹색군청이 제조됨을 알 수 있었다.

표 2는 승온율에 따른 부위 별 유황 함량을 분석한 것이다. 승온율이 낮을수록 유황이 비교적 고르게 분포하는 경향이 있는 것을 볼 수 있고, 승온율에 따른 유황의 평균함량은 23~24% 정도로 변화가 없었다.

중심부의 유황 함량은 승온율이 높을수록 낮아지는 경향을 나타내는 것으로 보인다. 유황의 분포는 색상처럼 그렇게 큰 차이는 없는 것으로 보인다.

#### 산화공정

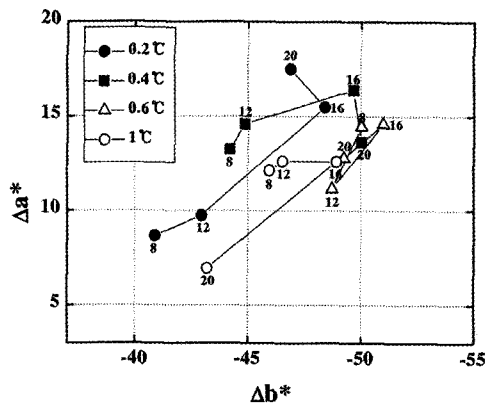
녹색 군청 산화공정에 필요한 이론적인 공기 양을 계산해 보면, 녹색군청 중의 유황 함량이 23%

**Table 2.** Distribution of sulphur content of green ultramarine according to the position of the mass and heating rate

Heating rate (°C/min.)	Position	Sulphur content (wt%)	Heating rate (°C/min.)	Position	Sulphur content (wt%)
0.2	Side	24.59	0.4	side	22.13
	Bottom	27.47		bottom	24.33
	Core	22.94		core	21.28
	Top	23.83		top	22.49
	Mean	23.22		mean	23.17
0.6	Side	21.96	0.8	side	22.86
	Bottom	23.34		bottom	24.40
	Core	19.60		core	20.66
	Top	23.20		top	23.35
	Mean	22.62		mean	24.29
1.0	Side	23.16	1.2	side	22.86
	Bottom	21.70		bottom	24.40
	Core	19.52		core	20.66
	Top	22.83		top	23.35
	Mean	24.26		mean	24.29

이고, 청색 균청 중의 유황 함량을 12% 정도로 생각하면 제거되어야 할 유황은 50 g 정도로 추정할 수 있다. 따라서 공급해 줘야 할 이론 공기량은 300 l 이다.

그림 9은 승온 속도별(0.2~1°C/min) 녹색균청을 500°C에서 150분간 유지하면서 산소유량을 달리하여 산화 실험한 후 Tokyo Densoku사의 C-5220 색차계를 이용하여 표준광원A에서 색도를 측정된 결과이다. 여기서  $\Delta a^*$ 의 값이 양의 값일수록 적색에 가까우며, 음의 값일수록 녹색에 가깝다.  $\Delta b^*$ 의 값은 양의 값일수록 황색에 가까우며, 음의 값이 클수록 청색에 가깝다. 그림 9에서 보는 바와 같이 0.4°C/min 및 0.6°C/min의 하소시료가  $\Delta b^*$ 값이 가장 낮고,  $\Delta a^*$ 의 값은 어느 정도 높게 나타났다. 육안으로 보았을 때도  $\Delta a^*$  값이 높을수록,  $\Delta b^*$  값이 낮을수록 균청안료의 고유 색상이 높게 나타났다. 이는 녹색균청 제조 시 승온율에 따라 황화나트륨의 형성이 달라지기 때문이라 사료된다. 또한 산소 분압이 높을수록  $\Delta b^*$ 의 값은 낮게 나타났는데, 반응에 필요한 산소가 충분히 공급되었기 때문이라 사료된다. 하지만, 입자 표면에는 활발한 반응



**Fig. 9.** Effect of heating rates and oxygen contents on color of ultramarine (Temp. : 500°C, Time : 150 min.).

때문에 녹색균청에 고착되어 있던 황이 산화도중 증발하면서 산소와 결합하여 반응초기에 SO<sub>3</sub>가 다량 형성되어 희게 탈색되는 현상이 나타났다. 실제로 산화반응 시 SO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>를 넣어주었을 때 시료가 희게 탈색되는 현상이 나타났다. 산화시간이 너무

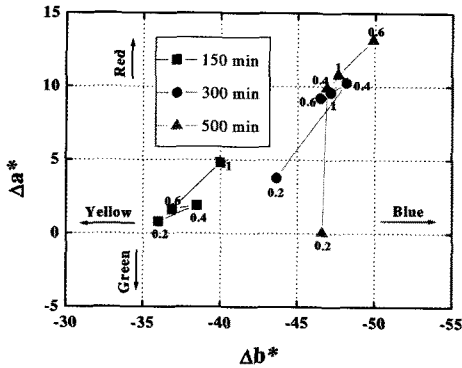


Fig. 10. Effect of heating rates and reaction time on color of ultramarine (Temp. : 500°C, O<sub>2</sub> Content : 8 vol%).

길면 유힬이 산화되어 청색이 열어진다. 따라서 산화 공정은 반응가스 공급 방법이나 산소분압, 반응 시간에 매우 민감하고 같은 조건에서 재현성도 부족하여 외국의 실제 상업 생산에서도 배취마다 색상이 달라 조색(Color Matching & Blending) 공정이 필요할 것으로 알려져 있다.

그림 10은 산소 농도를 8%로 유지시키면서 500°C에서 반응시간을 달리하여 산화시킨 후 색도를 측정된 결과이다. 0.2~1°C/min의 녹색균청 모두 산화시간이 증가할수록 Δa\*, Δb\*의 값이 증가함을 볼 수 있다. 특히 150분 동안 산화시킨 시료와 500분 동안 산화시킨 시료의 Δa\*, Δb\*의 값은 현저한 차이가 나타남을 볼 수 있다. 산소농도가 낮기 때문에 그에 따른 산화반응에 필요한 시간이 증가하고 균청안료 특성이 개선되는 것으로 사료된다.

즉 유힬이 낮아 반응시간이 길 때 청색(Δb\*)이 증가됨을 알 수 있다. 이는 다른 논문(유연태, 1997)에서 볼 수 있듯이 녹색 균청에서 청색으로 바뀌는 것이 Two atomic S (S<sub>2</sub>)가 Three atomic S (S<sub>3</sub>)로 바뀌기 위해서는 초반에 유힬의 증기압이 높아야 하기 때문으로 사료된다.

산화 후 세척 전과 후를 비교하면 Δb\*값이 5~10 정도 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 제거되기 때문으로 사료된다.

## 결론

균청안료 생산 기술을 확보하기 위하여 기초실험 및 scale-up실험을 수행하였다. 공정별 결과는 다음과 같다.

- 환원 소성시 승온율은 균청 생성에 매우 중요한 인자이며 물질의 이동이 없는 분말 소성시 소성 규모에 따라 값이 달라진다. 본 연구에서 사용한 3 l 용량일 경우 승온율 0.6 °C/min. 이하, 반응온도 850°C 그리고 반응시간은 4시간 이상이 필요하다.
- 녹색균청의 산화 공정에서 필요한 공기 양은 녹색균청 kg당 500~550 l, 반응온도는 500~550°C가 적절하였다.
- 녹색균청의 산화공정에서 균청의 색상은 산소분압이 높을수록 Δb\*의 값은 낮게 나타났다. 이는 반응에 필요한 산소 분압이 너무 높아 SO<sub>3</sub>가 다량 형성되어 녹색균청의 Na와 반응하여 고착되어 있던 황이 산화도중 증발하면서 산소와 결합하여 회색 탈색되는 결과로 사료된다. 산화반응에서 반응가스 공급 방법이나 산소분압, 반응시간에 매우 민감하고 같은 조건에서 재현성도 부족하였다.

## 사사

본 연구는 한국지질자원연구원 일반사업인 '해외 금속 광물 개발을 위한 활용기술 연구'과제의 일환으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- 유연태, 최영윤, 홍성웅 (1998) 카オリン에서群靑顔料의合成における反應メカニズム, 資源と素材, 114(2), 106-110.
- 황선국 외 (1996) 산업원료용 분말소재 제조 및 응용에 관한 핵심기술 개발, 한국자원연구소, KR-96(T)-6.
- Clark, R.J.H. (1983) Trevor J.Dines and Mohamedelly Kurmoo, Inorg. Chem., 22(19), 2766-2772.
- Jeager, F.M. (1929) Transactions of the Faraday Society (London), 25, 320-345.
- Kirk, F. and Othmer, D.F. (1978) Encyclopedia of Chemical Technology, X, 649.
- Landman, A.A. and de Waal, D. (2001) Orbital symmetry in Sulphur pigmentary chromophores, Crystal Engineering, 4, 159-169.
- Leschewski, K. (1935) Zeitschrift tur Angewandte Chemie 48, 533-536.
- Plesters (1966) Joyce Stud. Conserv., 11(2), 62-75.

접수일(2009년 2월 23일), 수정일(1차 : 2009년 3월 12일), 수정일(2차 : 2009년 3월 17일), 게재확정일(2009년 3월 30일)