

고충전지 제조를 위한 하이브리드 탄산칼슘 충전제의 개발 (I) - 하이브리드 탄산칼슘의 제조 및 이용 -

정재권 · 서영범[†]

접수일(2015년 7월 15일), 수정일(2015년 8월 20일), 채택일(2015년 8월 22일)

Development of Hybrid Calcium Carbonate for High Loading Paper (I) - Manufacture and Application of Hybrid Calcium Carbonate -

Jae Kwon Jung and Yung Bum Seo[†]

Received July 15, 2015; Received in revised form August 20, 2015; Accepted August 22, 2015

ABSTRACT

Needs for high ash loading in printing paper increase as green house gas (GHG) emission regulation becomes more stricter and pressure of lowering paper production cost increases. To meet the needs, a new type of filler was developed. The mixture of ground calcium carbonate (GCC) and calcium oxide was pre-flocculated with polyelectrolyte and further treated with carbon dioxide to form new calcium carbonate between GCCs. The final products were called as hybrid calcium carbonate (HCC), and its properties were compared to the GCC and the pre-flocculated GCC. Results showed increase in tensile, smoothness, opacity, and bulk for HCC.

Keywords: Calcium carbonate, high loaded paper, hybrid calcium carbonate, pre-flocculation, mechanical properties

• 충남대학교 환경소재공학과(Dept. of Bio-based Materials, Chungnam National University, Yousung-Gu, Gung-Dong, Daejun, Republic of Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: ybseo@cnu.ac.kr

1. 서론

인쇄용지에 더 많은 양의 회분을 넣기 위해 제지산업에서는 많은 노력을 기울이고 있다. 회분으로서는 최근에는 탄산칼슘이 대부분이며, 어떻게 하면 탄산칼슘을 품질의 저하없이 인쇄용지에 많이 넣을지에 관한 연구가 진행되고 있다. 그 이유는 탄산칼슘의 가격이 화학펄프 가격에 비해 현저히 낮으며, 건조에너지가 훨씬 적어서 적은 에너지로 동일한 양의 종이를 생산할 수 있기 때문이다.¹⁻³⁾ 또한 최근의 탄소배출량에 대한 규제가 점점 더 가속화되어서 에너지는 에너지 가격 자체도 중요하지만 탄소배출량을 억제하는 면에서도 그 사용량의 감소가 절실한 형편이다. 이러한 문제들을 일시에 해결할 수 있는 것이 바로 고충전지의 개발이 될 수 있다.

인쇄용지로서 고충전지를 제조하는데 있어서 다양한 기술들이 제공되고 있다. 그 가운데 비교적 성공적인 것으로서 4가지를 들 수 있다. 즉 미세분에 탄산칼슘을 이온성폴리머를 이용하여 결합시켜서 종이를 제조하는 방식이 있으며, 이 방식은 불투명도의 저하없이 종이의 강도를 증진시키므로 회분의 함량을 높이는 방식으로 사용되었다. Fig. 1에는 미세분에 탄산칼슘을 붙이는 방식을 보이고 있다.⁴⁾

충전제 자체에 고분자를 결합시켜 종이 제조에 사용하는 다양한 연구가 이루어져 왔다. 이러한 경우 종이의 강도가 높아지며 충전제의 보류도가 높아지는 것으로 나타났다.⁵⁻⁷⁾ 강도가 높아지는 기작으로는 충전제의 크기가 커지고, 고분자들에 의한 내부 결합강도가 높아지는 현상을 제시한 바 있다.⁷⁾

다른 방식으로는 탄산칼슘을 선웅집(pre-flocculation) 시켜서 종이에 적용하는 방식이 그것이다. 이 방식은 각각의 탄산칼슘 입자들이 섬유간의 결합을 방해하는 것을 억제하고, 탄산칼슘입자들을 일정한 크기의 덩어리로 만들어 종이에 적용하는 방식이다.⁸⁻¹²⁾ 이러한 경우 섬유간의 결합이 상당히 보호되므로 종이의 강도가 높아질 수 있다. 하지만 각각의 탄산칼슘 입자들이 가시광선을 산란시키는 능력을 저해시키므로 불투명도를 떨어뜨

리며, 종이의 밀도를 증대시켜 벌크와 힘강성을 떨어뜨리는 단점이 있다. 이러한 점을 보완할 때에 고충전지의 제조에 유용하게 사용될 수 있다. 다음 Fig. 2는 선웅집의 형태를 그리고 있다.

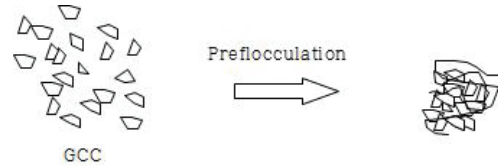


Fig. 2. Pre-flocculation process of GCC.

또 한 가지는 섬유 또는 셀룰로오스피브릴에 탄산칼슘을 형성시켜 사용하는 방법이다.¹³⁻¹⁷⁾ 이 중에서 핀란드에서 개발된 superfill 충전제의 경우 우수한 품질을 나타내고 있다.¹⁵⁾ 이것은 미세분에 in-situ 방식에 의해 탄산칼슘을 이산화탄소와 칼슘화합물을 약 섭씨 50도 이상에서 합성시켜 붙이고, 나중에 유리된 탄산칼슘을 제거한 후에 사용하는 방식이다. 이 경우 강도가 높고, 회분보류도가 높으며, 평활도도 우수한 종이 가 형성된다. Fig. 3은 이 방식에 대한 방식을 보이고 있다.¹³⁾

이들은 모두 제각기 장점들이 있고, 고충전지를 만들 수 있는 가능성들이 있다. 이러한 기술들이 서로 잘 융합되어 인쇄용지에 있어서 50% 이상의 회분을 만들 수 있는 기술로서는 발전되기를 바라고 있다. 그리하여 종이의 건조에너지를 획기적으로 줄이고, 값비싼 목재섬유의 사용량을 줄임으로서 세계적인 경쟁력이 있는 제지회사들이 탄생되기를 바라고 있다.

본 연구에서는 새로운 방식으로 탄산칼슘을 제조하여 고충전지에 적합한 탄산칼슘을 만들고자 하였다. 즉, 탄산칼슘의 선웅집의 원리를 그대로 이용하고, 선웅집의 경우에 발생하는 불투명도 저하와 밀도증가를 극복하기 위해 hybrid calcium carbonate(HCC)를 개발하였다.¹⁸⁾ 즉 HCC는 그 제조방법에 있어서, GCC와 칼슘화합물의 혼합물에 이온성폴리머를 이용하여 선웅집체를 만든 후, 다시 이산화탄소를 넣어넣음으로서 GCC 사이에 탄산칼슘을 형성시켜, GCC만을 이용하여 제조한 선웅집



Fig. 1. Attachment of calcium carbonate on fines.

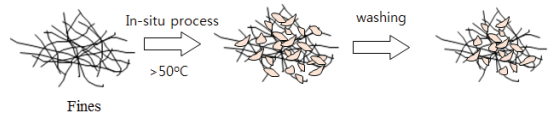


Fig. 3. Superfill process.

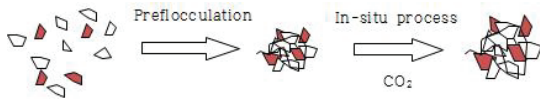


Fig. 4. Process of HCC preparation.

체보다 단단하고 안정된 응집체를 만드는 것이다. Fig. 4는 HCC 제조 과정을 보이고 있다. 본 연구에서 개발된 HCC의 특성을 GCC와 PCC(precipitated calcium carbonate)와 비교하였다. 즉, GCC와 PCC를 수초지에 단순 첨가하는 경우와 GCC만을 선응집처리한 경우, GCC와 PCC의 혼합물을 선응집처리한 경우들과 상호 비교하여 HCC 기술의 이용 가능성을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

GCC(ground calcium carbonate)로는 직경 2.0~2.8 μm 로서 국내 탄산칼슘 공급회사인 Korea Omya Co. 사로부터 분양받아 사용하였다. 또한 PCC(precipitated calcium carbonate)는 평균 입도가 1.4 μm 로서 현재 H 제지회사가 제품에 사용하고 있는 것을 분양받아 사용하였다. 이들의 보류 혹은 선응집 처리를 위해서는 양이온성 PAM(분자량 500~700만, 전하밀도 +5 meq./g, CIBA Chemical)을 지료 전건증량에 대해 0.1% 사용하였다.

2.2 실험방법

수초지 제작에 있어서 대조구로서 GCC와 PCC를 총 펄프의 회분함량이 30%, 40%를 첨가하여 사용하였다. 그리고 충전물에 선응집 기술을 적용하기 위해 GCC만을 혹은 GCC와 PCC 혼합물을 각각 농도 10%로 하여 반응기에 투입하여 선응집을 시켰다. 탄산칼슘 투입 후 탄산칼슘 함량 대비 0.04%의 음이온성고분자(Perform SP7200, -3.0~-5.0 meq/g, 분자량 50만, Hercules, USA)를 첨가하고 반응기에 장착된 교반기를 이용하여 2000 rpm으로 약 1분간 교반하였고, 다시 탄산칼슘 함량 대비 0.03%의 상기 양이온성 PAM을 첨가하고 2000 rpm으로 약 1분간 교반한 다음 이를 충전제로 이용하였다. 이러한 선응집 처리를 위한 이온성 폴리머의 첨가량은 본 실험 전에 수초지 실험에 의해 수초지의 인장강

도, 불투명도 및 평활도 측정에 의해 가장 우수한 것으로 결정되었다.

2.3 HCC의 제조

HCC는 GCC와 산화칼슘의 혼합물을 선응집체로 만든 후, 이산화탄소를 처리하여 혼합물의 pH가 안정적으로 7.0에 이르도록 처리하였다. 이때 GCC 사이에 탄산칼슘이 형성되는데, 현재로서는 이들이 이온성 폴리머들이 제공하는 GCC 간의 결합력보다는 더 강한 결합력을 제공하는 것으로 판단하고 있으며, 이러한 특성이 종이의 벌크를 높이는 성질을 만들 가능성이 있을 것이다. 하지만 높은 압력 하에서는 HCC가 어느 정도 찌그러지므로, 종이의 평활도 형성에 문제점이 적을 것으로 판단되었다. 특징으로서 HCC는 와류에 의한 크기 변화가 선응집체에 비해서 매우 적으며, 항상 안정적인 크기를 유지하고 있었다(Fig. 5). Fig. 5에서 이들의 직경은 Flow-CAM[®] dynamic imaging particle analyzer(Benchtop B3 Series, Fluid Imaging Technologies, USA)을 사용하여 측정하였으며, 고분자의 크기 측정에 있어서 레이저회절법이 volume moment mean(D[4,3])을 측정하므로 본 연구에서도 volume moment mean의 결과를 비교하였다.¹⁹⁾ HCC는 제조한 후에 따로 저장하였다가 필요한 때에 꺼내 쓰더라도 문제가 없을 것으로 판단되었다. 두 가지의 HCC를 제조하였는데 GCC:in-situ CaCO₃가 각각 50:50, 30:70이 되도록 만들었으며, GCC:CaO의 비율은 각각 50:28과 30:39 비율로 혼합하여 이산화탄소에 반응시켰다.

산화칼슘은 섭씨 20~50도의 물속에서 수산화칼슘으로 극히 적은 양이 수화하는데, GCC와 선응집된 상태에서는 대부분 고체 상태이며, 그러한 상태에서 조금씩 해리되고, 해리된 수산화칼슘은 이산화탄소와 만나 바로 탄산칼슘으로 변하여 주위의 GCC에 붙게 되는 것으로 판단되고 있다.

2.4 수초지의 제작

수초지는 Tappi(T205 sp-95) 방법에 의해 제조하였으며, 80 g/m²의 평량으로 조절하였고, 회분함량이 각각 30%와 40%가 되도록 수초지를 제조하였다. 목재섬유는 침엽수(mixture of Hemlock, Douglas fir, and Cedar, Canada) 20%와 활엽수(mixture of Aspen and Poplar, Canada) 80%를 혼합하여 여수도 500 mL

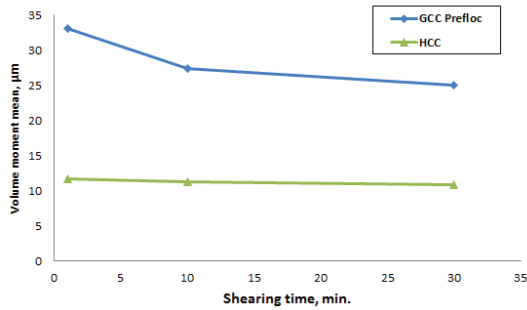


Fig. 5. Effect of shearing on the diameters of HCC and pre-flocculated GCC (In Britt jar at 10% consistency, 2,000 rpm, and 300 mL, GCC:CaO=30:39).

CSF에 이르도록 Valley beater로 고해하여 사용하였다. 샘플의 종류를 Table 1에 나타내었다.

샘플 종이의 밀도와 벌크(T410 om-98, T411 om-97), 열단장(T494 om-96), 탈수속도(T221 cm-99), 평활도(T479 cm-99), 백색도(T452 om-98), 불투명도(T425 om-96), 회분(TAPPI 413 om-93)은 표준방법에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

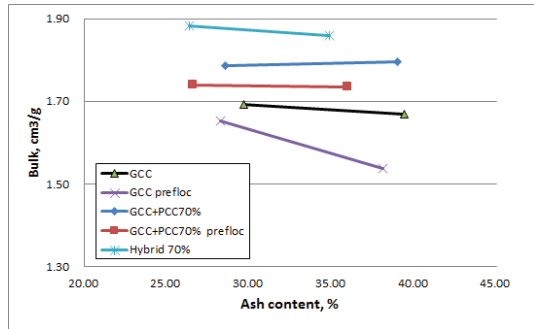
회분함량의 변화에 따른 수초지들의 벌크, 열단장, 평활도, 불투명도, 내절도들을 측정하였다. 먼저 in-situ CaCO₃를 50%와 70% 형성시킨 지료들의 수초지를 나누어서 비교하였다. Fig. 6은 벌크를 비교하고 있다. Table 1의 'L'과 'H'는 회분함량 목표이며 그래프들의 x 축에 모두 반영이 되어있으므로 나타내지 아니하였다.

벌크에 있어서 HCC가 가장 높은 값을 나타냈으며, GCC 선응집의 경우가 가장 낮게 나타났다. 이는 HCC와 GCC 선응집이 가장 크게 차이가 나는 부분이며, HCC의 가장 우수한 특징이라고 할 수 있다. PCC가 포함된 경우에는 벌크가 GCC만으로 제조된 것들보다 높았다. 이러한 경우 가장 먼저 평활도를 비교해 보는 것이 필요하다고 판단되었다. HCC의 직경이 크고, 찌그러지지 않는다면 벌크와 열단장은 높아지지만 평활도는 분명히 낮아질 것이기 때문이었다. In-situ CaCO₃ 50%의 그림에서 GCC와 PCC를 혼합하여 선응집을 시킨 경우

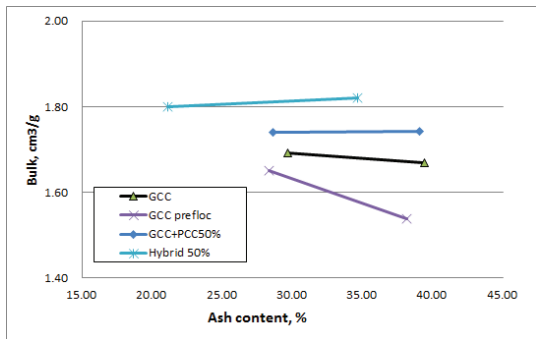
Table 1. Handsheet samples prepared

Sample ID	Wood fiber	GCC	PCC	CaCO ₃ from CaO	Description
GCC L*	70%	30%			Cationic PAM retention
GCC H*	60%	40%			Cationic PAM retention
GCC prefloc L	70%	30%			Pre-flocculation
GCC prefloc H	60%	40%			Pre-flocculation
GCC+PCC50% L	70%	15%	15%		Cationic PAM retention
GCC+PCC50% H	60%	20%	20%		Cationic PAM retention
GCC+PCC70% L	70%	9%	21%		Cationic PAM retention
GCC+PCC70% H	60%	12%	28%		Cationic PAM retention
GCC+PCC50% prefloc L	70%	15%	15%		Pre-flocculation
GCC+PCC50% prefloc H	60%	20%	20%		Pre-flocculation
GCC+PCC70% prefloc L	70%	9%	21%		Pre-flocculation
GCC+PCC70% prefloc L	60%	12%	28%		Pre-flocculation
Hybrid 50% L	70%	15%		15%	In-situ formation
Hybrid 50% H	60%	20%		20%	In-situ formation
Hybrid 70% L	70%	9%		21%	In-situ formation
Hybrid 70% H	60%	12%		28%	In-situ formation

*: L: ash target 30%, H: ash target 40%.



(a) HCC 70% case



(b) HCC 50% case

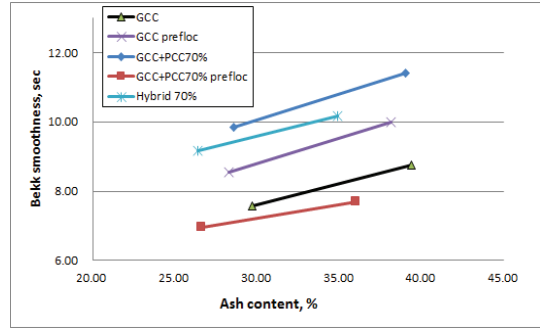
Fig. 6. Bulk comparison for HCC.

가 빠져있는데, 그 이유는 회분함량이 지나치게 낮게 샘플들이 제조되어 제외시켰기 때문이다. Fig. 7은 Bekk smoothness를 수초지의 top side 에서 측정한 값이며, 값이 높을수록 더 평활한 종이라고 할 수 있다.

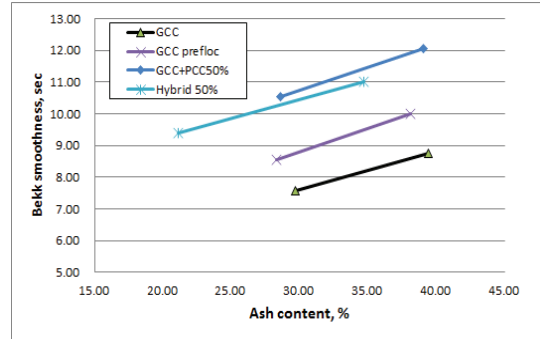
Bekk 평활도에 있어서는 PCC가 70% 포함된 샘플이 가장 높았으며, HCC를 사용한 샘플이 그 다음을 차지하였다. GCC가 사용된 샘플들보다 월등한 평활도를 나타내었다. 따라서 HCC는 단순히 크기가 크고 단단하기 때문에 벌크가 크다고 설명하기는 어렵다. 이들의 열단장을 Fig. 8에서 보이고 있다.

열단장에 있어서 HCC의 경우 동일 회분함량 하에서 가장 높았으며, GCC 선응집이 다음을 차지하였고, PCC가 포함되는 경우 낮아졌다. PCC의 혼합물의 경우 선응집의 효과가 적게 나타나는 것도 볼 수 있었다(Fig. 8.a). 이와 같이 HCC를 사용하는 경우, 강도가 높고 벌크가 크며, 평활도가 우수한 샘플을 제조할 수 있었다. 불투명도를 Fig. 9에서 비교하고 있다.

불투명도는 PCC가 포함된 경우 가장 우수하였고, HCC의 경우 GCC보다는 높지만 PCC가 포함된 경우 보



(a) HCC 70% case

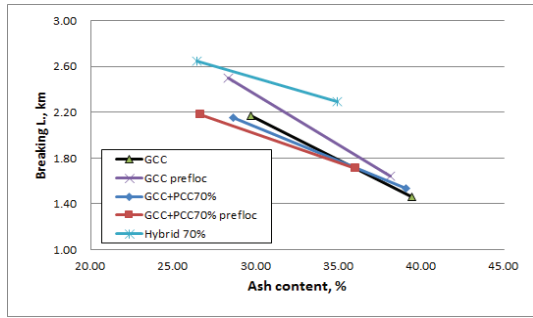


(b) HCC 50% case

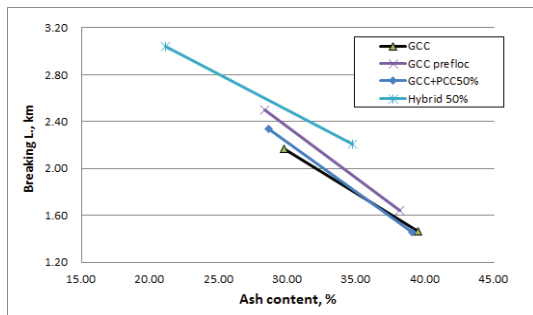
Fig. 7. Bekk smoothness comparison for HCC.

다는 낮았다. 불투명도 향상에 있어서는 PCC의 존재가 가장 효과적이었다.

상기 결과를 해석하기 위해서 Fig. 10과 같은 그림을 제시하였다. 즉 HCC는 GCC 선응집체에 비해 강도를 증진시키는 점에서는 유사하지만 GCC 선응집만큼 잘 찌그러지지 않으므로 벌크를 유지하게 된다. 하지만 딱딱한 큰 돌덩어리 탄산칼슘(rigid CaCO₃)에 비해서는 잘 찌그러지므로 평활도를 만들어 낼 수 있는 것으로 판단되었다. 돌덩어리 탄산칼슘도 강도증진에는 작은 크기의 GCC보다 훨씬 우수할 것으로 생각된다. 선응집 GCC의 경우는 완벽하게 찌그러지므로 목재섬유에 의한 형성된 평활도를 따라가는 것으로 짐작되었다.

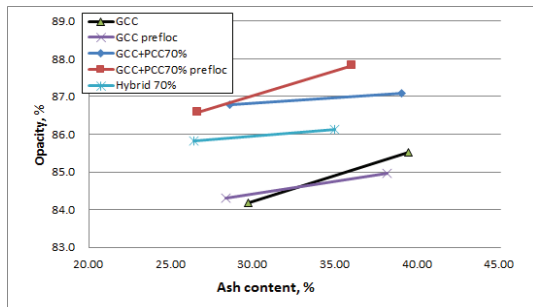


(a) HCC 70% case

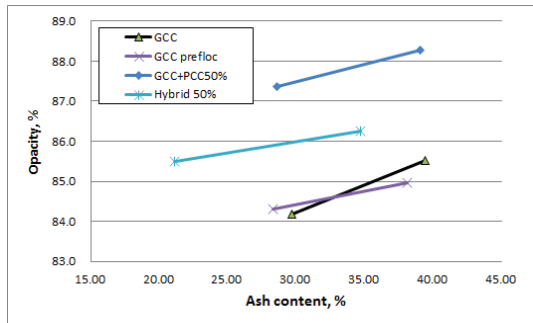


(b) HCC 50% case

Fig. 8. Breaking length comparison for HCC.



(a) HCC 70% case



(b) HCC 50% case

Fig. 9. Opacity comparison for HCC.

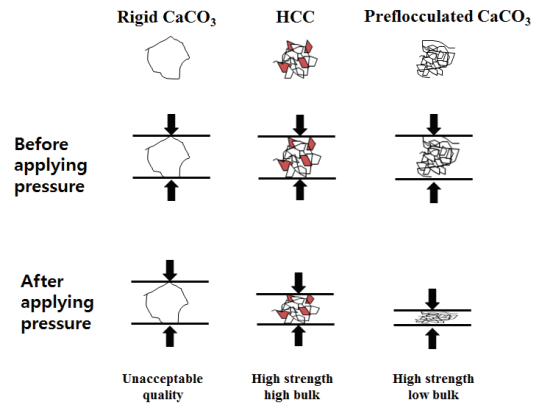


Fig. 10. Effect of hybrid calcium carbonate (HCC) on strength and bulk development.

4. 결론

인쇄용지용 고충전지의 개발에 있어서 강도 저하를 줄이며, 평활도와 벌크를 유지하는 일이 매우 중요하다. 본 연구에서 개발된 HCC(hybrid calcium carbonate)는 이러한 요구 특성들을 충실히 나타내었다. HCC는 GCC와 산화칼슘의 선응집체를 형성한 후에 이산화탄소를 적용하여 GCC 간에 PCC를 형성시켜 만든 것이다. HCC는 동일 회분량에서 GCC 자체나 그 선응집체에 비해 강도가 높고, 벌크가 크며, 평활도가 높은 종이를 만들 수 있었다. 더 나아가 와류 가운데에서도 안정된 크기를 가진 충전제를 제조할 수 있었다. 하지만 HCC 제조공정에 선응집공정과 in-situ CaCO₃ 형성 공정이 추가됨으로 다소 복잡해질 수 있다. 그러나 PCC도 형태를 조절하여 만들어 사용하고 있는 현실을 고려해 볼 때, 또 만들어진 HCC 크기의 변화 방지에 큰 노력을 하지 않아도 되며, 목재섬유를 줄이고 건조에너지를 크게 줄일 수 있다면 충분히 감당할 수 있을 것으로 판단되었다.

사사

본 연구는 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국 에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 2013T100100021).

Literature Cited

- Baker, C. F. and Nazir, B. A., Practical ways forward to achieving higher filler content papers, Paper 5, Pira International Conference of Use of Minerals in Papermaking, Manchester, U.K., February (1997).
- Dong, C., Song, D., and Patterson, T., Energy saving in papermaking through filler addition, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47:8430–8435 (2008).
- Zhao, Y., Kim, D., and White, D., Developing a new paradigm for linerboard fillers, *Tappi J.* 7(3):3–7 (2008).
- Liimatainen H., Haapala A., and Niinimäki J., Retention of PCC and GCC fillers on chemical pulp fines surfaces, *Tappi J.* 39(9):38–42 (2009).
- Zhao, Y. L., Hu, Z. S., Deng, Y., and Ragauskas, A., Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler, *Tappi J.* 4(2):3–7 (2005).
- Fan, H., Wang, D., Bai, W., and Liu, J., Starch-sodium stearate complex modified PCC filler and its application in papermaking, *BioResources* 7(3):3317–3326 (2012).
- Yoon, S. Y. and Deng, Y. L., Clay-starch composite and their application in papermaking, *Applied Polymer Science* 100:1032–1038 (2006).
- Yoon, S. Y. and Deng, Y. L., Starch-fatty complex modified filler for papermaking, *Tappi J.* 5(9):3–9 (2006).
- Sang, Y. Z., McQuaid, M., and Englezos, P., Pre-flocculation of precipitated calcium carbonate filler by cationic starch for highly filled mechanical grade paper, *BioResources* 7(1):354–373 (2012).
- Chauhan, V. S. and Bhardwaj, N. K., Effect of particle size and pre-flocculation of talc filler on sizing characteristics of paper, *APPITA J.* 66(1):66–72 (2013).
- Seo, D., Im, W. H., Youn, H. J., and Lee, H. L., The effect of process variables for GCC pre-flocculation on floc and handsheet properties, *Nordic Pulp Pap. Res. J.* 27 (2):382–387 (2012).
- Sang, Y. and Xiao, H. J., Clay flocculation improved by cationic poly (vinyl alcohol)/anionic polymer dual-component system, *Colloids Interface Sci.* 326:420–425 (2008).
- Saghavaz, K. M., Resalati, H., and Mehrabi, E., Characterization of cellulose-PCC composite filler synthesized from CMC and BSKP fibrils by hydrolysis of ammonium carbonate, *Powder Technol.* 246:93–97 (2013).
- Subramanian, R., Fordsmand, H., Paltakari, J., and Paulapuro, H., A new composite fine paper with high filler loading and functional cellulosic microfines, *J. Pulp Pap. Sci.* 34(3):146–152 (2008).
- Silenius, P., Improving the combinations of critical properties and process parameters of printing and writing papers and paperboards by new paper-filling methods, Ph.D. Thesis, Helsinki University of Technology, Laboratory of Paper Technology, Reports, Series A 14 (2002).
- Kim, J. J., Ahn, J. W., Lee, M. W., Lee, J. K., and Seo, Y. B., Improving recycled fibres in printing paper by application of an in-situ CaCO_3 formation method, 1. Process effects, *APPITA J.* 65(4):347–351 (2012).
- Kim, J. J., Ahn, J. W., Lee, M. W., Lee, J. K., and Seo, Y. B., Improving recycled fibres in printing paper by application of an in-situ CaCO_3 formation method, 2. Paper properties, *APPITA J.* 66(1):54–58 (2013).
- Seo, Y. B., Chung, J. K., and Lee, Y. H., Korea patent registered No. 10–1510313 (2015).

19. Seo, Y. B., Lee, Y. H., and Chung, J. K., The improvement of recycled newsprint properties by *in-situ* CaCO₃ loading, BioResources 9(4):6254–6266 (2014).