

해설

GCC 와 PCC

이 나 경 · 노 진 환

강원대학교 지질학과

탄산칼슘(CaCO_3)의 성분을 갖는 중질탄산칼슘(GCC, ground calcium carbonate)와 칭강성탄산칼슘(PCC, precipitated calcium carbonate)는 아마도 세계에서 가장 많은 분야에 응용되고 있는 광물제품일 것이다. GCC와 PCC는 동일한 화학성분을 갖지만 CaCO_3 를 이용하는 산업 분야에서는 서로 다른 역할과 특성을 갖는다. 서로 경쟁 관계에 있는 GCC와 PCC중에 어떤 것이 우위인가에 대해서는 여전히 논란이 많다. 그러나 대부분의 경우에는 상호 보완적으로 사용되고 있다.

GCC와 PCC의 사용 분야를 보면, 제지용으로 약 55% 그리고 비제지용으로 약 45%가 쓰인다. 비제지용의 분야로는 페인트, 플라스틱, 고무 시장이 주를 이룬다. 본 고에서는 이처럼 다양한 분야에서 응용되는 GCC와 PCC에 대해 소개하고자 한다.

중질탄산칼슘

GCC는 보통 순수한 조성을 갖는 백악(chalk), 이회암(marl), 조개껍데기(shell) 등을 비롯한 석회암이나 대리암이 분쇄된 325 mesh 이하($40\mu\text{m}$) 크기의 입자를 의미한다. 채광된 광석은 그림 1과 같이 'screening', 분쇄, 분급의 과정을 거친다. 초

기 공정에 투입된 원광은 조크라샤(jaw crusher), 콘크라샤(cone crusher)등에 의해 파쇄 과정을 거친 후, 볼 밀(ball mill), 진동밀(vibration mill), 로드밀(rod mill), 롤러밀(roller mill), 제트밀(jet mill) 등에 의해 분쇄되어 미분체가 형성된다(chang et al, 2002). 이러한 공정을 거친 미분체를 화학적 제조 과정을 통해 형성된 PCC에 대비되는 용어로 GCC라고 부른다.

GCC는 주로 충전제로 사용되고 있다. 이전에는 원료의 비용을 절감하기 위해서 충체가 사용이 되었다. 그러나 관련 산업의 발달과 더불어 최종 제품의 물성(색, 강도, 불투명도, 전기적 성질, 열전도도)을 향상시키는 효과로 인해 더 이상 값싼 대체물이 아니라 '기능성 충전재(functional filler)'로 그 영역이 확대되고 있다. 충전제로 쓰일 때는 방해석(CaCO_3) 자체의 함유도는 물론 결정도, 색도, 입자의 크기, 입도분포, 형상, 체표면적, 유변학적 성질, 흡수율 등이 품질기준으로 제시된다(Power, 1985). 또한 광학적 특성(색, 밝기, 반사도 등), 입자의 크기와 분포, 입자의 형태와 체표면적, 유변학적 성질, 기름, 잉크 및 안료에 대한 흡수성, 화학적 안정성, 비중과 밀도, 강도, 가격 등의 사항이 고려되고 있다(Wilson, 2004).

충전제의 응용 분야는 분쇄된 GCC의 입자 크기에 따라서 구분되기도 한다. 입자가 클 때에는 시멘트, 카펫, 아스팔트 등에 사용되고 입도

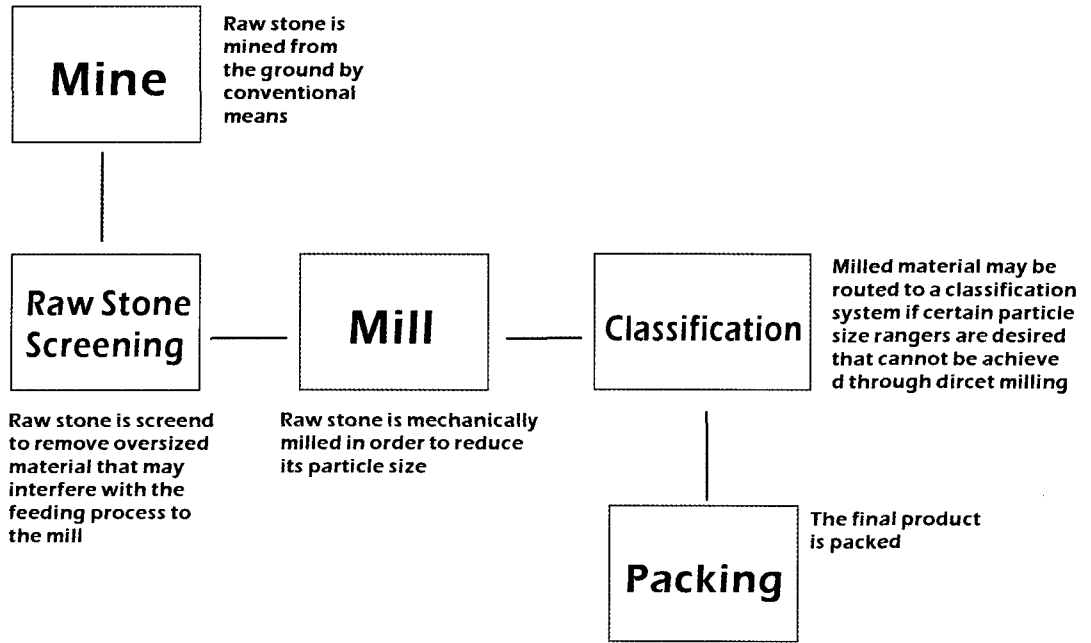


그림 1. GCC의 제조 과정을 나타낸 모식도 (Source: Huber Engineered Materials).

표 1. 입자 크기에 따른 용도별 충전제.

	Mean (μm)	Top (μm)	Use
Bulk			
Coarse	22-40	420	joint cement, carpet backing, asphalt roofing
Medium	12-22	100	caulk, putty, sealants, rubber
Fine			
Fine	3-10	44	paper, paint, plastics, rubber
Ultrafine	0.7-2	10	paper, paint, plastic

가 미립화될수록 부가가치가 높은 용도인 소위 '3P' 라고 일컬어지는 제지(Paper), 페인트(Paint), 플라스틱(Plastic) 산업에서 쓰인다 (표 1, Harben, 1999).

세계적인 GCC의 생산은 2005년 통계치로 약 6천 만톤에 달하며 주요 생산지를 대륙별로 보면 유럽 40%, 북아메리카와 중앙아메리카 32%, 아시아와 오세아니아가 24%로 그 뒤를 잇는다

(그림 2). 유럽의 주요 생산국은 영국, 덴마크, 그리스, 터키 등이고 북아메리카에서는 미국의 'Perth', 캐나다 'Ontario'가 주 생산지이다. 아시아에서는 우리나라를 비롯한 중국, 일본 등이 있다. 세계적으로 GCC 산업을 선도하고 있는 회사들은 'Omya Inc', 'Imerys', 'J.M. Huber Corp', 'Speciality Minerals Inc, SA' 사 'Reverte, Provencale' 사 등이 있다.

GCC 와 PCC

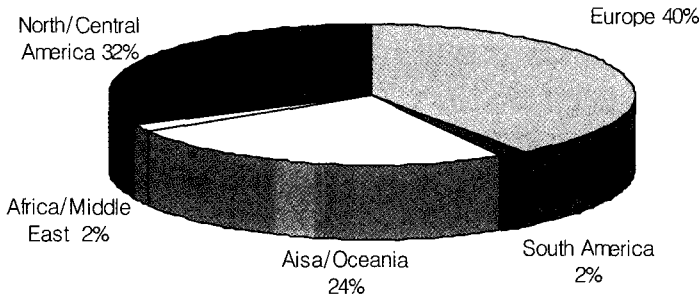
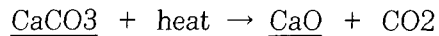


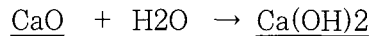
그림 2. 2005년 세계적인 GCC 생산비율 (전체 57.4 mt).

칭강성탄산칼슘

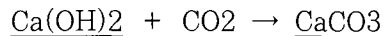
PCC는 주로 탄산가스 화합법(carbonation process), 수산화칼슘과 탄산소다의 반응(lime soda process), 탄산칼슘과 탄산소다 용액으로 만드는 방법의 세 가지의 과정을 통해 만들어진다. 이 중에서도 가장 일반적인 방법은 탄산화법이다. 이는 석회석을 소성시킨 후 생석회를 수화시켜 소위 석회유(milk of lime)로 만든 후 탄산가스와 반응시켜 PCC를 생성시킨다. 이때 석회유의 농도, 순도, 반응 온도, 탄산가스의 농도 등이 PCC의 특성을 규제하는 주요 요인으로 알려져 있다. 탄산화법에 의한 PCC의 생성 과정은 다음과 같다(Raythatha, 2003).



limestone quicklime



quicklime slaked lime



slaked lime precipitated calcium carbonate (PCC)

세계적인 PCC의 생산량은 연간 약 7 백만 톤에 달하며 거의 대부분이 충전제로 사용되고 있다. 주요 소비 분야는 종이, 플라스틱(특히 PVC), 페인트, 접착제, 고무, 의약품, 방수제(sealant) 등이다(그림 3). 가장 많은 응용되고 있는 제지 산업에서는 알카리 제조법과 더불어 PCC가 급속도로 발전하고 있다. 2000년도를 기점으로 전 세계에 PCC를 생산하는 공장들이

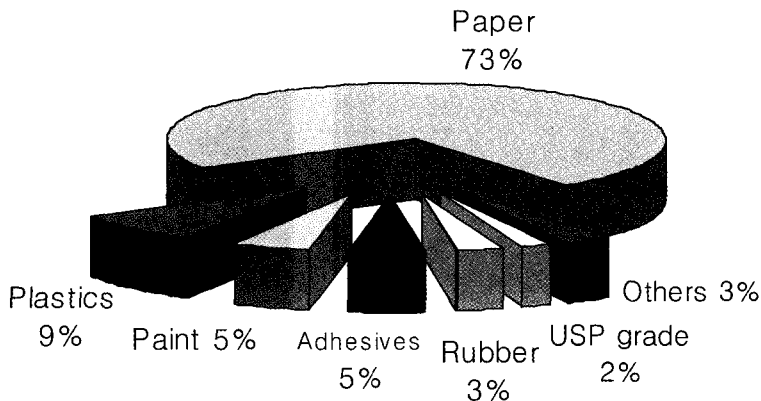


그림 3. PCC의 세계적인 주요 소비 분야 (Source: Roskill estimates, 2000).

80개 정도 증설되었으며, 이 중 주요 시장인 미국에 설립된 곳만 약 50개 이다.

PCC 산업은 'Mineral Technologies Inc(MTI)', 'Huber Engineered Materials', 'Omya', 'Imery' 사가 우위를 점하고 있다. Omya는 가장 큰 GCC의 생산회사이지만 최근 들어 PCC의 확보를 위해서도 노력하고 있다 (Lines, 2006).

GCC와 PCC의 응용 분야

제지 산업

1980년대에 들어 제지 산업에서 주요 충전제로 사용되던 카울린이나 활석의 가격이 상승하면서 이를 대체할 수 있는 탄산염 광물에 관심이 집중되었다. 제지 산업에서는 충전용(filling) 및 도공용(coating)으로 GCC와 PCC가 각각 약 48%, 7~10% 사용되고 있다. PCC는 GCC에 비해 상대적으로 적은 양이 사용되고 있으나 1980년대 이전까지 거의 사용되지 않았던 점을 고려한다면 이는 주목할 만한 수칙이다. 탄산염

광물들의 수요 증대로 제지업자들은 생산 방법을 광학적 특성과 인쇄적성을 증가시키는 알칼리 제조법(alkaline production method)으로의 변환했다(Keegan, 1999).

제지 산업에서 탄산칼슘은 충전제나 도공용 안료로 종이의 기질에 사용되어 명도, 백색도, 불투명도, 광택, 평탄도(smoothness) 등을 향상시키는 역할을 한다. 일반적으로 PCC는 충전제의 용도인 비도공 상질지(uncoated wood free paper) 시장에서 주로 쓰이고, GCC는 점착력이 좋고(흐름성이 좋아서 종이에 쉽게 코팅됨) 상대적으로 딱딱하며 비용면에서도 경제적이기 때문에 종이의 코팅에 이용된다. PCC는 황산의 판지와 혼합되어 재생지로 사용되기도 하는데, 이 경우에만 종이의 코팅에 이용되기 때문에 GCC와 비교하면 한계점을 갖는다. 그러나 PCC는 초지의 형태를 유지하는데 있어 문제가 있을 뿐만 아니라 단단하지 않다. 이러한 단점 때문에 궁극적으로 제지업자들은 종이의 질을 향상시키기 위하여 광물을 적절히 혼합하여 사용하기 시작했다. GCC와 PCC도 이처럼 함께 사용되며, 카울린 등과 같은 다른 광물들과도 상호보완적인 관계를 유지한다. 예를 들어 탄산염 광물이 명도를 증가

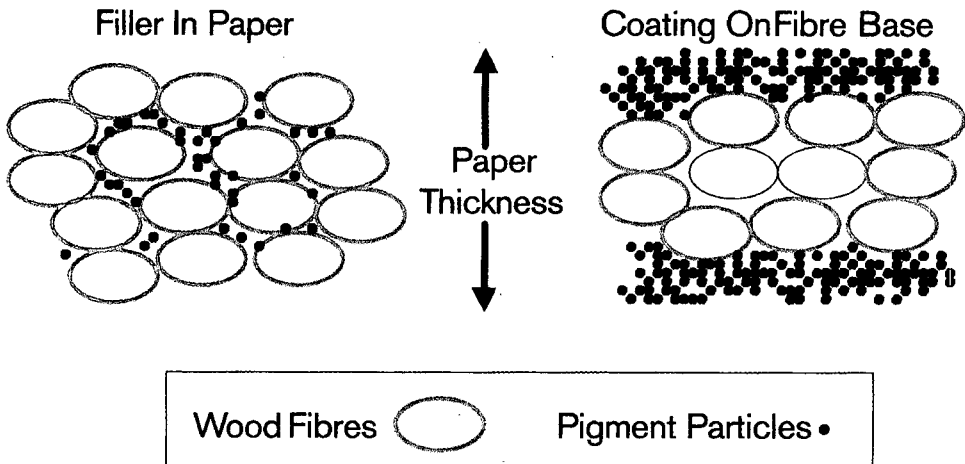


그림 4. 종이 단면에서의 충전제와 코팅 안료로서의 CaCO₃를 보여주는 모식도.

시키는 반면에 인쇄적성에서 문제가 된다. 이 때 카올린을 혼합하게 되면, 종이의 광택이나 인쇄적성이 향상된다.

또한 카올린과 혼합된 일부 GCC는 종이의 코팅에서 마감제로 사용되기도 한다. 산업광물 컨설팅 전문가인 Wilson에 따르면, 중국의 경우 마감재로써 GCC 70 %, 카올린 30 %를 섞어서 사용하며, 유럽은 GCC 80 %, 카올린 20 %의 비율로 사용하고 있다고 한다. 반면에 북아메리카는 GCC 60 %, 카올린 40 %를 사용하고 있다. 오늘날 GCC와 카올린의 혼합 사용은 점점 발전하고 있다. 또한 최근에는 코팅 안료로써 침상의 PCC 40 %, 능면체의 GCC 40 %, 카올린 20 %를 섞어서 사용한다. 밝기의 증가에 있어서는 경제적인 이점으로 인해 GCC나 PCC를 사용하고 있으며 이와 더불어 'Titanium Dioxide(TiO₂)', 소성된 점토광물 등이 안료로써 함께 쓰이고 있다 (Taylor, 2006).

제지 산업에서 PCC

PCC는 화학적인 처리 과정을 거쳐 생성된 합성물이다. 따라서 합성과정에서 주요 변수들을 잘 조절한다면 입자의 분포범위, 물리적인 특성들을 원하는대로 얻을 수 있다. 예를 들어 높은 순도와 밝기를 얻고자 한다면 좁은 입도 분포 범위를 갖으며 Top size(D(90), 누적분포상 90 %가 되는 입자의 지름)가 작은 균일한 아주 작은 크기의 입자를 만들면 된다. 또한 편삼각면체, 주상, 정육면체, 능면체, 침상에 이르기까지 넓은 범위를 갖는 입자의 형상을 만들어 낼 수 있다. 예를 들어 편삼각면체의 결정형의 경우는 높은 표면적과 흡유율을 갖는다. PCC에서 이러한 공정상의 조작은 물리적인 특성을 다양하게 만들고 이는 최종 제품의 물성에 영향을 주기 때문에 중요하게 취급되고 있다(Ionide, 2000). 특별한 품질요건이 요구되는 경우에는 이러한 PCC의

특성이 장점으로 작용한다.

플라스틱 산업

약 100여 개가 넘는 플라스틱 산업에서 탄산칼슘은 충전제나 안료로 사용된다. 충전제로 사용하면 원가 절감, 밀도 증가, 강도 증대, 최종 제품의 표면 경도 증가, 분산성의 증대, 신축성 향상 등의 효과를 얻을 수 있다. 주로 'polyvinyl chloride (PVC)', 'polypropylene (PP)', 'polyethylene (PE)', 'polyamide (PA)' 등의 플라스틱 제품 등에 쓰이고 있다. 플라스틱의 제조에 사용되어 물성을 조절하는 기능성 충전제로 사용되는 경우는 특히 입자의 형상, 입도분포 특히, 평균 직경(d₅₀ %), Top cut (d₉₈ %), 미분체의 양과 비표면적 등이 중요한 품질 기준이 되고 있다. 형상비(aspect ratio)로 표현되는 입자의 형상은 길이(length)와 두께(thickness)의 비를 의미하는데, 플라스틱 산업에 응용될 때 높은 형상비를 갖는 입자들이 경우 신장력, 강도 등을 향상시킬 수 있다고 알려져 있다(Willis, 2003).

플라스틱에 사용되는 GCC 충전제는 보통 입자의 크기에 따라 'Coarse grade', 'Medium grade', 'Fine grade', 'Ultra fine grade'의 네 가지로 구분되어 사용된다. 입자의 크기가 작아질수록 밝기, 가격 등이 증가하는 것을 볼 수 있다(표 2).

종이에 사용되는 충전제의 경우 입자 크기가 작은 'Fine grade', 'Ultra-fine grade' 이 사용되는 반면 플라스틱의 부문에서는 입자 크기 전반에 걸쳐 사용되거나 'Medium grade' 까지도 쓰일 수 있다. 주요 품질 기준으로는 체표면적, 흡유율, 입자 형상, 입자분포, 밝기, 분산성 등이 제시된다. GCC는 입자의 크기가 작은 경우는 수지와 의 반응에서 분산성이 떨어지는 단점이 있기 때문에 지방산이나 스테아르산으로 표면을 처리하여 기능을 향상시키기도 한다(Harben, 2004).

PCC는 작은 입자 크기와 특별히 원하는 형상을

표 2. 플라스틱 산업에 이용되는 석회석의 품질 규격, 가격 및 응용분야.

Grade	Processing Method	Brightness (GE)	Mean Particle size (μm)	Top size (μm)	FOB Price (US\$/tonne)	Applications				
						Paper	Plastics	Paint	Rubber	Adhesives & Sealants
Ultrafine	wet	94-96	<1	5	\$250-300	✓	✓	✓		
ground	wet/dry	93-96	2	10	\$180-250	✓	✓	✓		
Fine ground	wet/dry	88-95	3-10	15-35	\$100-140	✓	✓	✓	✓	✓
Medium ground	dry	86-93	12-22	50-100	\$50-70		✓	✓	✓	✓
Coarse ground	dry	85-90	27	200	\$40-50		✓	✓		

Source: Dickson, Harben and Lines, 2001

얻을 수 있다는 장점으로 인해 플라스틱산업에서 사용이 증가하고 있다. 특히 0.1 μm 이하의 나노 PCC의 경우는 'PVC plastisol', 'polysulphide', 우레탄, 실리콘과 같은 부문에서 점성도를 조절하기도 한다(Lines, 2006). 초미립의 PCC는 충격에 대한 저항을 강화시키고 특별한 용도로 사용되며 표면 마감제로서 쓰이기도 한다. 0.35-0.07 μm의 입자 크기를 갖는 코팅된 PCC는 PVC에 쓰일 경우에 아크릴 'modifier'의 사용을 줄일 뿐만 아니라 표면의 매끄럽고 윤기나게 한다. 또한 'lithographic and screen ink'의 유변학적 성질을 조절하고, 'litho and gravure ink'를 채우는 연마제의 함량을 낮추기 위해서 코팅되거나 또는 코팅이 안된 나노 PCC가 사용된다.

고무 산업

고무공업에서 사용되는 충전제는 신축성, 탄성, 마모 저항, 인장강도, 경도 등의 고무의 물성을 향상시키기 위해 사용된다. 고무 내에서는 탄산칼슘은 분산 가능한 범위 내에서 크기가 작을수록 표면적이 증가되고 고무 분자와 더 잘 반응하여 친화성이 증대된다고 알려져 있다. 일부 보

강효과를 증가시키기 위해서는 형상비가 큰 입자가 요구되기도 하지만, 보통의 충전제로 사용될 때는 구형이 더 적합하다(Larry, 2001). 고무의 충전제로 GCC가 많이 사용되었으나, PCC가 입자의 크기가 더 미세하고 입도 분포의 폭이 좁은 특징을 갖기 때문에 인장강도, 내마모성, 인열강도를 증가시킨다고 한다. 이에 따라 최근에는 PCC의 사용도 늘고 추세이다.

페인트 산업

페인트 산업에서 탄산칼슘은 보통 도료로써 광학적, 유동적 성질을 향상시키기 위해서 사용된다. 페인트에서는 밝기, 은폐력, 색, 흡유율, 입자분포, 마모도 등이 영향을 미치는 주요 품질 기준으로 있으며 특히, 좁은 입자의 분포, 낮은 흡유율, 낮은 마모도 등이 중요하게 다루어진다. GCC의 경우 미분체를 형성하기 때문에 표면에너지의 증가에 의해 응집되는 경향이 있다. 입자가 응집될 경우 광학적 특성들이 저해되기 때문에 문제가 되었으나 최근에는 입자의 코팅에 의해 분산성이 뛰어난 일부 제품이 개발되어 이 부분이 개선되었다. 안료로서는 산화티

탄(TiO₂)과 함께 사용되어 원가절감과 산란현상을 극대화 시켜 은폐력을 증대시키는 것으로 알려져 있다(Harben, 2004).

2.5 μm인 것으로 알려져 있다(채수천, 2005).

시장 전망

기타

조립질 GCC는 상대적으로 낮은 가격으로 유리, 동물용 먹이(Ca의 공급), 농업 분야(pH 조절용), 건설 재료(바닥파일, 널빤지 지붕, cast polymer, 치장벽토(stucco), 콘크리트, 벽돌과 관련된 제품들 등) 및 수질 개선용 등의 용도로 사용된다(Taylor, 2004). 또한 제약부문에서 고순도의 PCC와 저가의 GCC는 다양한 기능성 물질로 알려져 있다. 정제 및 캡슐의 희석제로 분산 정제(dispersible tablet)에 있어 완충작용 및 용해작용에 도움을 주며, 제산제 및 Ca의 보급원 등으로 사용된다. 제산제인 경우는 고순도 (>99 %)의 탄산칼슘이 요구되고 여기에 사용되는 탄산칼슘 입자들의 평균 직경은 대략 2-

북아메리카, 유럽, 아시아의 2006년 GCC 주요 시장을 보면, 유럽의 경우, 제지가 61 %로 가장 많은 부분을 차지한다(그림 5). 플라스틱 15 %, 페인트 8 %, 카펫 5 % 그리고 기타로 고무, 실란트 접착제 등이 16 %에 달한다. 이에 비해 아시아는 제지, 페인트, 플라스틱 시장에서 규모가 증가하고 있다. 2006년 10월 아틀란타에서 열린 SME(The Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc.) 회의에서 산업광물 컨설팅 전문가인 Ian Wilson은 “동아시아는 2014년까지 유럽의 GCC 생산을 떠맡아야 할 것”이라고 말해, 아시아에서 GCC 시장은 그 규모가 더욱 증대될 것으로 기대된다.

유럽은 세계적인 GCC 생산지로써 그 규모를

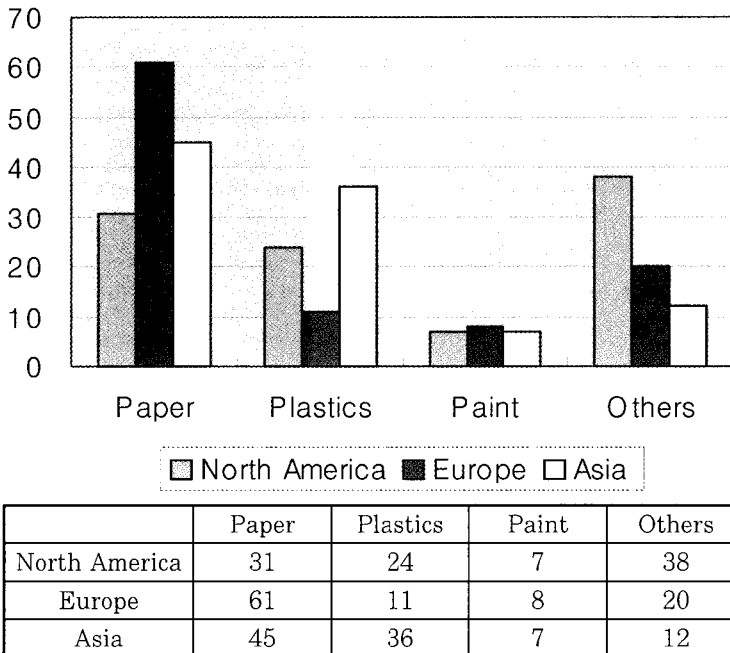


그림 5. 북아메리카, 유럽, 아시아의 GCC 시장 (Source: Ian Wilson, 2006).

앞으로도 유지하게 될 것이다. 그러나 중국과 동아시아 지역이 제지 산업에의 영향력이 커짐에 따라 Wilson의 예상처럼 그 비율은 점차 줄어들 것으로 예상된다.

GCC와 PCC의 가장 큰 시장인 제지 산업에서는 백색도가 크면서 입자의 크기가 작은 광물안료를 요구하고 있다. 이에 따라 앞으로는 낮은 백색도를 가지는 백악과 석회암 대신에 상대적으로 백색도가 큰 대리암으로 전환될 것으로 보인다. 이러한 면에서 터키는 대리암의 주요 산지로 특히 터키 내의 플라스틱과 페인트의 수요 증가와 함께 관련 산업이 급속히 성장할 것으로 보인다. 유럽에 비해 제지 산업이 활성화되지 않은 터키이지만 PVC 파이프를 비롯한 플라스틱 부문에서 큰 시장이 형성되고 있다. 또한 러시아도 새로운 시장으로 부각되고 있으며, 나라 전역에서 공장이 가동 중에 있다.

앞서 GCC와 PCC의 응용 분야에서 언급한 바와 같이 특히, 제지 분야에서 고품질의 GCC와 PCC를 섞어 쓰는 경우가 증가하고 있다. 두 가지 외에도 활석과 카올린 등을 적절한 비율로 혼합하여 제품의 질을 향상시키고자 하는 노력이 계속되고 있다. 이러한 시도는 앞으로도 계속되어 관련 시장이 더욱 팽창될 것으로 예상된다(O' Driscoll, 2007).

참고 문헌

- 채수천, 장영남, 배인국, 2005, 제약용 광물의 응용현황, 광물과 산업 18권 2호, 22-30p.
- Burke, A., 2005, Food & pharma fuel US growth, Industrial Minerals, Jan. 27-37p.
- Chang, L.L.Y., 2002, Industrial mineralogy: Material, Process, and Uses. Prentice Hall, 192-205p.
- Harben, P.W., 1999, Carbonate rock. In: The industrial minerals handybook, 3rd ed., Industrial Minerals Information Ltd, 43-50p.
- Harben, P.W., 2004, Carbonate rocks and their products. In: The industrial minerals handybook, 4th ed., 78-92p.
- Ionide, G, 2000, Paper pigment: Market dynamics & outlook, Industrial Minerals, Jun. 29-41p.
- Keegan, N., 1999, Raw Materials for Pigments. Fillers & Extenders 3rd edition, 57-63.
- Larry R. Evans and J. M. Huber, 2001, Introduction to mineral fillers for rubber, RUBBER WORLD, vol.224, No.1, 18-21p.
- Lines, M., 2006, PCC in for the fill, Industrial Minerals, Jun. 36-41p.
- M, O' Driscoll, 2007 A bright carbonate future, Industrial Minerals, Jan. 24-33p.
- Power, T., 1985, Limestone specification: limiting constraints on the market. Industrial Minerals, October, 65-91p.
- Raythatha, R., 2003, Precipitated calcium carbonate, Functional Fillers and Nanosclae Minerals, 29-40p.
- Taylor, L., 2003, The white stuff: European GCC supply, Jul. 22-31p.
- Taylor, L., 2005, A dose of minerals, Industrial Minerals, Jan. 38-40p.
- Taylor, L., 2006, Perfect paper partners, Industrial Minerals, Otc. 51-54p.
- Willis, M., 2003, Fine tuning plastics, Industrial Minerals, Jul. 38-45p.
- Wilson, I, 2006, Sourcing GCC in south america, Industrial Minerals, Sep. 68-72p.