한국광물학회지 제 20 권 제 4 호 (2007년 12월)
J. Miner. Soc. Korea, 20(4), 339-349 (December, 2007)

풍촌층 석회석의 제지 산업에서의 응용성 평가

An Assessment of Utilization of the Pungchon Limestone in Paper Industry

이 나 경 (Na Kyong Lee) · 노 진 환 (Jin Hwan Noh)*

강원대학교 지질학과
(Department of Geology, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

요약 : 다양한 광석 유형을 이루는 풍촌층 석회석에 대해서 제지 산업용 충전재로서의 적용가능성을 검토하기 위해 전기영동광산란 분광광도계와 주사전자현미경을 사용하여 석회석 미분체의 입도 및 형상을 비롯한 제반 광물 특성을 조사하였다. 또한 습식 제지 공정에서의 적용성과 효율성을 검증하기 위해 미분체의 현탁액 상에서 제타전위를 측정하고 응집 특성을 평가하였다. 풍촌층 석회석의 미분체는 원광의 광물 특성에 규제되어 광석 유형별로 서로 다른 형상 성향을 보이고 이에 따라 미세 입도 분포, 제타전위 그리고 응집 특성도 다르게 나타난다. 또한 실험적으로 제작된 초지 상에서 측정된 백색도, 명도, 불투명도 및 인장강도도 석회석의 광석 유형에 따라 역시 현격한 차이를 보인다. 이는 기본적으로는 석회석 미분체의 백색도, 입도, 굴절률과 같은 광학적 성질과 분체의 형상 특성이 복합적으로 작용한 결과에 기인한 것으로 여겨진다. 이 연구 결과에 의하면, 제지 용도로의 활용 면에서 풍촌층 석회석의 모든 광석 유형들은 충분히 적용될 수 있을 것으로 여겨진다. 특히 명도와 백색도면에서 높은 수치를 나타내는 거정질 방해석형 광석이 전반적으로 제지 용도로 유리한 입장에 있는 것으로 판단된다. 또한 미정질 방해석형 광석은 불규칙한 입자의 형상으로 인해 특히 인장강도 면에서 좋은 품질 조건을 갖춘 것으로 평가된다.

주요어 : 풍촌층 석회석, 미분체, 충전재, 제타전위, 응집특성, 백색도, 제지산업, 형상

ABSTRACT : For various types of the Pungchon limestone, diverse mineral characters of the limestone including their size and morphology are investigated by using of ELS and SEM to examine the possibility of application as fillers to paper industry. Also, the measurement of zeta potential and the evaluation of coagulation properties in calcite suspension was made for fine powders of the limestone to examine the applicability and efficiency in wet-papermaking process. Fine powder of the Pungchon limestone, largely controlled by original mineral characters of ore in mineralogical aspects, exhibits somewhat different trend in particle morphology according to ore types, and thereby, the size distribution, zeta potential and coagulation properties also become different. The examined whiteness, brightness, opacity and sheet strength in hand sheet also show remarkable differences according to ore types. These are seemed to be basically due to the results of combined effects of whiteness, size distribution, refractive index, and morphology of the limestone powder on the properties of hand sheet. Considering the investigated results, all types of the Pungchon limestone appear to be sufficiently applicable to

*교신저자: jhnoh@kangwon.ac.kr

paper industry. Especially, the mega-crystalline calcite type is evaluated to be overall suitable for the purpose of paper industry due to the higher values in whiteness and brightness. In addition the fine powder of micro-crystalline calcite type is assessed particularly to have a good quality in sheet strength by virtue of irregular particle shape.

Key words : Pungchon limestone, fine powder, filler, zeta potential, coagulation property, whiteness, paper industry, morphology

서 언

제지 산업에서 석회석은 주로 종이 표면을 피복하는 도공재(coating pigment)로써 쓰이거나 종이의 주성분인 펄프 이외에 통상 20~30 % 정도로 첨가되는 충전재(filler)로 사용된다 (Gill *et al.*, 1990). 제지 공정에서 석회석 미분체가 충전재로 사용되면, 종이의 표면 평활성(smoothness), 불투명도(opacity), 백색도(whiteness), 인쇄 적성(printability) 등의 기능 증대를 꾀할 수 있을 뿐만 아니라 종이의 산성화 억제, 내구성 증대 및 제조 원가를 낮추는 부수적 효과도 가져다주는 것으로 알려져 있다(Patton, 1973, Roberts, 1991; Scott, 1996). 일반적으로 제지 공정에서 석회석 충전재의 주요 품질 기준으로는 입자의 크기, 분포, 형상, 비표면적, 백색도, 굴절률, 비중, 불투명도, 제타전위 등이 알려져 있으며, 특히 이 중에서도 입자의 색도, 크기, 형상 및 분포 등이 중요하게 다루어진다 (Harben, 2004).

그 동안 제지 공정에서 사용되는 충전재에 대한 연구는 주로 제지공학 또는 분체공학 전공자들에 의해서 주도되어 왔다. 따라서 석회석 미분체의 광물학적 특성을 고려한 연구는 이루어지지 않고, 주로 분체의 입도와 연관된 사안들만이 다루어져 온 실정이다. 이는 광물학적으로 석회석이 방해석이라는 비교적 단순한 광물조성으로 주로 구성되기 때문에 상대적으로 관심이 적었기 때문으로 보인다. 또한 분체 공학 분야에서도 입자의 크기가 작을수록 높은 가격이 결정되기 때문에 분쇄 메카니즘의 변화에 따른 미립자의 제조에 연구가 더욱 집중되어 이루어져 왔다. 뿐만 아니라 이 분야는 학문적으로도 각기 다르기 때문에 지식과 정보의 교류가 활발하게 이루어지지 못해 충전재로서의 석회석에 대한 연구가 간과되어 온 것으로 여겨진다.

노진환과 이나경(2007)은 최근에 풍촌층 석회석의 광석 유형에 따라 미분체의 특성과 형상이 크게 달라지고, 이는 원광의 결정도, 벽개 발달 상황 및 조직적 특성에 규제되는 것으로 보고하였다. 이에 따라 이 논문에서 필자들은 이 같은 풍촌층 석회석 미분체의 특성과 형상 등의 차이가 제지 공정에서 어떠한 효과와 품질상의 차이를 유발하는지를 평가하고자 한다.

연구 방법

이 연구에 사용된 풍촌층 석회석은 기본적으로 노진환 외(2004)에 의해서 제안된 분류체계(미정질 방해석형, 미정질 대리암형, 조립질 대리암형 및 거정질 방해석형)에 따라 10개소의 광산에서 채취된 것이다. 현장에서 대표적으로 채취된 각 광석 표품들의 원광 및 광물 특성을 파악하기 위해서 편광현미경 관찰, X-선회절(XRD) 및 X-선형광(XRF) 분석을 시행하였다. 또한 석회석의 품위를 유용광물 성분인 방해석의 함량을 기준으로 산정하기 위해서 영국지질조사소에서 제안된 국제적 표준방식인 소위 'rock chip method (Harrison, 1992)'를 적용하였다.

선정된 석회석의 분쇄 실험은 노진환과 이나경(2007)에 의해서 이루어진 실험 과정과 동일한 방법과 조건에서 이루어졌다. 즉, 파쇄 과정의 효율성을 기하기 위해 흔히 사용되는 조크러셔(jaw crusher), 콘크러셔(cone crusher) 및 펄버라이저(perverlizer)를 순차적으로 적용하는 조분쇄 과정을 거쳤고, 볼밀(ball mill)을 사용하여 최종적으로 미분쇄시키는 실험 방식을 취하였다.

분쇄된 석회석 미분체의 입도분석, 분체의 형상 관찰, 형상비(aspect ratio)의 측정은 노진환

과 이나경(2007)의 연구에서와 동일한 방식으로 입도분석기, 편광현미경 및 주사전자현미경을 사용하여 시행하였다. 또한 석회석 미분체의 비표면적, 흡유량, 백색도 및 pH와 같은 응용광물학적 품질 특성들도 마찬가지로 노진환과 이나경(2007)이 적용했던 동일한 방식으로 측정되었다.

일반적인 입도분석기의 한계를 벗어나는 미세 입도 분포를 보다 정확하게 측정하기 위해서 전기영동 광산란 분광광도계(ELS: Electrophoretic Light Scattering Spectrophotometer)를 사용하였다. 이 입도 분석은 633 nm 파장 조건을 갖는 레이저빔으로 3 nm～5 μm의 측정 범위에서 시행되었다. 또한 동일한 분석 체계하에서 물에 현탁시킨 석회석 미분체의 분산 정도를 알아보기 위해 측정법과 조건을 달리하여 입자의 표면전하를 나타내는 지표인 제타전위(ζ-potential)도 측정하였다.

제지 공정에서 풍촌층 석회석 미분체의 충전재로서의 적용성과 광석 유형별 품질상의 차이를 검토하기 위해서, 석회석 미분체를 20%씩 펄프와 혼합하는 방식으로 초지를 제작하였다. 제작된 초지 시료들에 대해서 제지 공정에서 일반적으로 적용되는 국제표준방식(TAPPI: Technical Association of Pulp and Paper Industry)으로 그 품질을 평가하였다. 여기서 적용된 제지 품질상의 주요 물성과 그 측정 기준은 다음과 같다: 불투명도(opacity, T425 om-96), 명도(brightness, T425 om-98), 백색도(whiteness, T5600 pm-96) 및 인장강도(sheet strength, T1009 om-92).

풍촌층 석회석의 유형과 그 품위 및 품질 특성

백색 내지 담회색을 띠는 풍촌층 고품위 석회석은 주로 방해석으로 구성된 순수한 조성을 보이고 결정도 및 조직의 차이에 따라 4 가지 유형으로 구분된다(노진환 외, 2004). 풍촌층 석회석의 일반적인 유형인 미정질 방해석형 광석(MI, Micro-crystalline calcite type)은 세립질의 입상 방해석으로 이루어지며, 평균 결정의 크기가 0.1～0.4 mm 범위를 갖는다. 주로 유백색을 띠는 미정질 대리암형 석회석(MM, Microcrystalline marble type)은 상대적으로 큰 결정을 갖는 방해석과 그 입간을 채우는 작은 방해석 결정으로 인해 이원적인 입도 분포와 봉합상 조직을 보이며 치밀하고 견고한 물성이 특징적이다. 조립질 대리암형(CM, Coarse-crystalline marble type)석회석은 대리암화된 조직이 잘 관찰되며 대부분 타형의 결정들이 매우 불규칙하게 접하고 있어 단단한 물성을 나타낸다. 자형 내지 반자형의 방해석으로 이루어지는 거정질 방해석형 석회석(ME, Mega-crystalline calcite type)은 보통 수 cm 크기의 큰 결정들로 구성되며, 결정 내에서 쌍정과 벽개의 발달이 현저하다고 보고된 바 있다(노진환과 이나경, 2007).

석회석의 품위 기준인 방해석의 함량은 미정질 방해석형 광석 97.54～98.82 wt%, 미정질 대리암형 광석 98.96 wt%, 조립질 대리암형 광석 97.28 wt% 그리고 거정질 방해석형 광석의 경우 97.45～98.83 wt%에 달하는 것으로 분석되었다. 주요 불순물로는 석영과 일라이트가 대부분을 이루는 것으로 알려져 있다(노진환과 이나경, 2007). 석회석 품위 평가의 보완적 광물특성 사항인 CaO의 함량은 약 53 wt% 이상의 비교적 높은 수준을 나타내지만 유형별로는 큰 차이를 보이지 않는다(표 1).

석회석의 주요 품질 사항인 원광의 결정입도 분포를 영상분석시스템으로 분석한 결과, 광석의 유형에 따라 결정입도와 분포 양상에서 차이를 나타낸다. 미정질 방해석형 석회석은 단순형의 분포를 갖고, 미정질 대리암형 광석은 입간을 채우는 작은 방해석 결정들에 의해서 이원적인 분포를 나타낸다. 조립질 대리암형 석회석은 폭이 넓고 불규칙한 양상으로 이중형 내지 복합형의 분포를 보인다. 거정질 방해석형 광석은 절단면에서 목측하여 그 입도를 측정한 결과 대개 1～4 cm의 범위를 갖는다(그림 1). 벽개의 발달은 단위 결정당 빈도수로 나타낼 수 있으며, 거정질 방해석형 석회석이 11～14로 가장 큰 값으로 측정되었다. 쌍정 폭의 수치 측정으로 알 수 있는 쌍정의 발달은 거정질 방해석형 광석(36～73 μm)이 크고 미정질 대리암형 광석(11 μm)이 가장 작다(표 1).

전술한 바와 같이 동일한 분쇄 과정을 거쳐서 얻어진 각 미분체의 평균 입경은 미정질 대리암형 광석(4.96 μm), 거정질 방해석형 광석(5.17～5.27 μm), 미정질 방해석형 광석(5.42～5.61 μm), 조립질 대리암형 광석(5.97 μm)의 수치를 나타낸다. 광석유형별로 보면 미정질 대리

Table 1. Mineralogical characteristics of high-Ca limestones (source from Noh and Lee, 2007)

Ore type	Mine name	Ore color	Carbonate composition (wt%)		Chemical composition	Crystal Size (mm)	Cleavage		Impurities	Elongation ratio	Crystal shape
			calcite	dolomite	CaO (wt%)		Interval (μm)	Frequency (N/mm^2)			
MI	Chungmoo	very light gray	98.49	0.29	55.4	0.05-0.28	4.8-14.5 (9.6)	2	illite	1.82	subhedral to anhedral
	Kyeongdong	very light gray	98.82	0.30	55.4	0.10-0.42	12.5-44.3 (24.1)	6	illite	1.84	euhedral to anhedral, rhombohedral
	Daedong	light gray	98.39	0.69	55.5	0.10-0.38	11.6-31.8 (21.2)	5	quartz	1.90	subhedral to anhedral
	Sungsin	very light gray	97.81	1.23	53.7	0.03-0.25	9.6-28.1 (18.3)	3	Illite, quartz	1.74	subhedral to anhedral
	Daesung ockdong	very light gray	97.54	1.11	55.2	0.02-0.31	8.7-26.1 (16.4)	4	quartz	1.79	subhedral to anhedral
CM	Nammyeong	whitish to light gray	97.28	2.61	53.8	2.0-10.0	40.5-112.8 (65.6)	10	illite, quartz	1.93	anhedral
MM	Taeyeong	yellowish gray	98.96	0.81	55.5	0.01-0.35	11.6-29.9 (19.3)	5	quartz	1.72	anhedral
ME	Seongwoo	medium light gray	97.45	1.47	55.0	5-40	26.1-146.5 (80.1)	11	quartz	2.12	euhedral to subhedral, rhombohedral
	Daechang	light gray	98.83	0.75	54.1	8-30	16.4-178.3 (122.4)	14	quartz	2.34	euhedral to subhedral, rhombohedral
	Dongsin	very light gray	98.00	0.27	54.9	2-15	32.8-118.6 (68.4)	12	illite, quartz	2.05	euhedral, rhombohedral

MI: Micro-crystalline calcite type, ME: Mega-crystalline calcite type, CM: Coarse-crystalline marble type, MM: Micro-crystalline marble type.

암형 광석의 평균 입경이 가장 작고 조립질 대리암형 석회석은 상대적으로 다른 유형의 광석에 비해 큰 값을 보여, 조립질 대리암형 석회석이 광석 유형들 중에서 분체 효율성이 가장 낮은 것으로 나타났다. 분포 양상에서는 조립질 대리암형 광석의 입도 분포가 넓고 미정질 대리암형 광석은 미립자가 더 많이 형성되어 약간 치우친 양상을 보이는 것이 특징이다(표 2).

석회석 분체의 형상은 그 유형별로 상당한 차이를 나타낸다. 즉, 미정질 및 대리암형 광석의 분쇄 산물은 쇄설면의 형태가 불규칙하고 불평탄한 양상을 보인다. 이에 비해 거정질 방해석형 광석은 외곽의 형태가 현저하게 평탄하며 각상의 단면을 나타내는 것이 특징이다(그림 2). 석회석의 경우에 있어서 입자의 길이(length):두께(thickness)의 비로 정의되는 형상비(Hohenberger, 2002)와 길이:폭의 값으로 정해지는 신장비(elongation ratio)로 분체의 형상을 보다 정량화 할 수 있는데, 이는 주로 광석의 유형별 결정도에 따라 서로 다른 양상을 보인다. 미정질 방해석형과 조립질 대리암형 광석들의 형상비는 서로 유사한 값을 보이지만, 이들은 거정질 방해석형과 조립질 대리암형 광석에 비해서는 상대적으로 작은 값을 갖는 것이 특징이다. 신장비에서는 미정질 방해석형과 미정질 대리암형 석회석이 상대적으로 작고 좁은 분포를 나타내며 거정질 방해석형 광석이 상대적으로 결정편들의 폭이 넓고 입자의 크기가 큰 수치를 보인다(표 2).

석회석이 충전재 용도로 사용될 때 중요한 품질 기준이 되는 흡유량(oil absorption), 비표면적(specific surface area) 및 백색도(whiteness) 등에 대해서도 전술한 바와 같은 석회석 표준 측정법으로 측정하였다(표 2). 흡유량과 비표면

Table 2. Powder characteristics of high-Ca limestone powder

Properties \ Ore type	MI					ME			CM	MM
	Dae-dong	Kyeong-dong	Sung-sin	Chung-moo	Dae-sung	Dae-chang	Dong-sin	Seong-woo	Nam-myeong	Tae-yeong
mean particle size (d_{50}, μm)	5.32	5.59	5.32	5.61	5.46	5.17	5.26	5.27	5.97	4.96
surface area (m^2/g)	2.83	3.26	2.75	2.94	2.87	3.30	3.26	2.96	2.97	3.14
oil absorption (mL/100g)	19	20	19	18	18	21	20	19	20	20
elongation ratio	1.57	1.60	1.62	1.49	1.59	1.77	1.78	1.72	1.66	1.58
aspect ratio	2.1	2.1	1.9	2.0	1.9	2.3	2.1	2.2	2.0	1.8
pH	9.88	9.82	9.78	9.89	9.72	9.85	9.91	9.86	9.77	9.87
whiteness	93	95	94	94	93	95	94	94	94	96

MI: Micro-crystalline calcite type, ME: Mega-crystalline calcite type, CM: Coarse-crystalline marble type, MM: Micro-crystalline marble type.

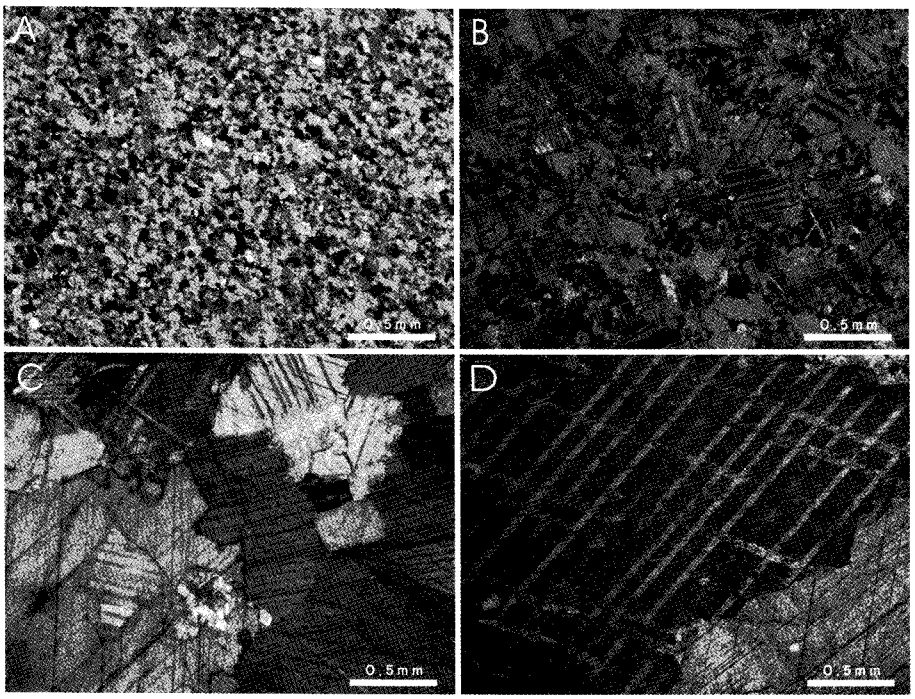

Fig. 1. Photomicrographs of the Pungchon limestone showing the various crystallinity and texture (crossed nicols). A. equigranular texture found in the Micro-crystalline calcite type. B. Micro-crystalline marble type ore showing an inter-granular crystallization by minute calcites. C. Coarse-crystalline marble type ore showing the interlocking of calcite crystals. D. A large calcite crystal common found in the Mega-crystalline calcite type.

적은 유형별로 큰 차이는 아니지만, 거정질 방해석형 광석이 상대적으로 높은 값을 갖는 것으로 나타난다. 백색도는 미정질 방해석형 광석과 조립질 대리암형 광석이 상대적으로 낮은 백색도를 보이며 거정질 방해석형 광석과 미정질 대리암형 광석이 상대적으로 높은 수치를 보인다.

Table 3. Results of zeta potential measurements for the calcite particles

Ore type	MI					ME			CM	MM
	Kyeong-dong	Dae-dong	Chung-moo	Dae-sung	Sung-sin	Dae-chang	Seong-woo	Dong-sin	Nam-myeong	Tae-yeong
ζ-potential (mV)	-15.36	-13.36	-12.22	-12.33	-11.51	-10.32	-6.9	-10.16	-8.89	-4.74

MI: Micro-crystalline calcite type, ME: Mega-crystalline calcite type, CM: Coarse-crystalline marble type, MM: Micro-crystalline marble type.

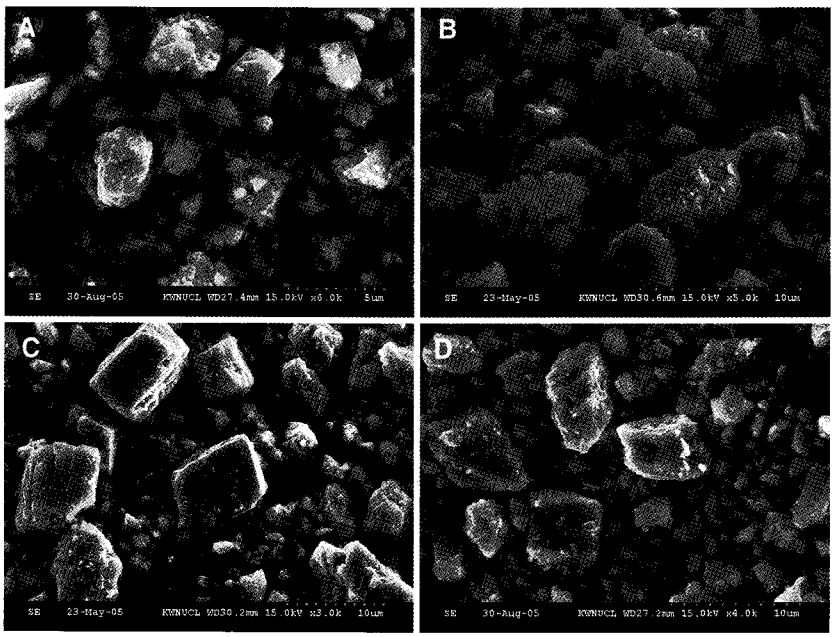

Fig. 2. SEM image showing the morphology of fine calcite particles. A, B. Micro-crystalline calcite type, C, D. Mega-crystalline calcite type.

석회석 미분체의 미세 입도 및 응집 특성

석회석이 충진 · 충전재로써 응용될 경우에는 석회석 미분체와 원료 물질(펄프, 폴리머 등) 사이의 계면에서의 결합력과 그 원료 내에서 석회석 입자들의 분산 거동이 중요한 사항이다 (Moulin and Roques, 2003). 특히, 제지 공정에 사용될 경우에는 분체의 응집에 의한 물성 저하가 일어날 수 있기 때문에 미세 입자의 동정과 분체 특성 제어를 위한 분산성에 대한 연구가 필수적이다.

국내에서의 제지 산업은 소위 슬러리(slurry) 공정이라는 습식 방식으로 이루어지며 여기에는 평균 입경이 1 μm 전후의 미분체가 사용된다. 석회석 분체의 입도 범위를 최소화하면서 미분체 산물을 형성시키기 위해서는 공업적으로 분쇄 공정 이외에 필수적으로 분급 과정이 적용된다. 이 같은 석회석의 미분체 제품 생산 공정에 대한 기술적 정보는 각 제조사마다 통제되어 있어 실험적으로 일반화시키기 어려운 실정이다. 그렇지만 전술한 바와 같이 대부분의 제지 공정에서 사용되는 석회석 미분체 제품이 1 μm 전후라는 사실에 입각하여 이 연구에서는 습식 입도 분석 과정을 통해서 이 같은 석회석 미분체 성분들의 특성을 검증해 보았다.

습식 하에서의 입도 분석은 전기영동광산란 분광광도계(Electrophoretic Light Scattering Spectrophotometer)를 사용하여 증류수에 분산된

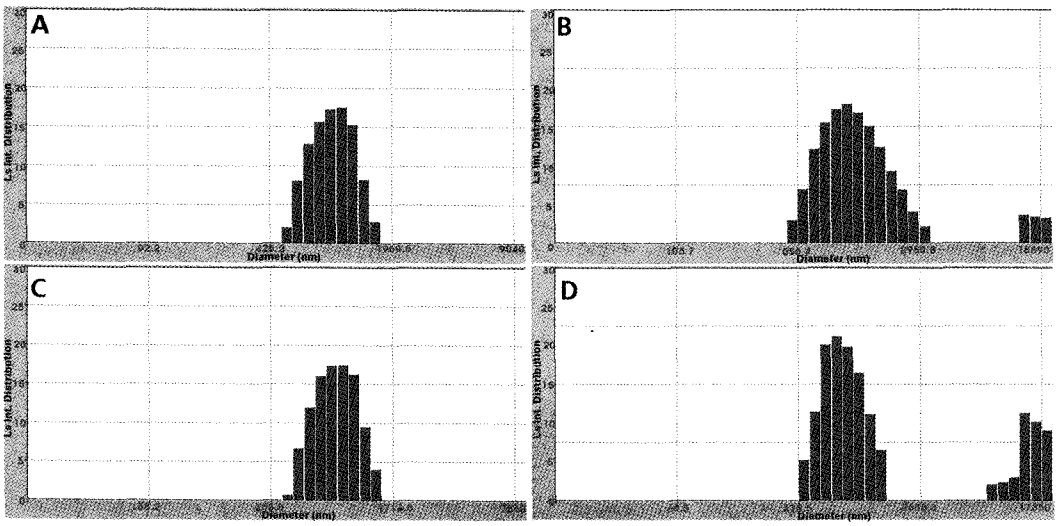

Fig. 3. Particle size distribution of the Pungchon limestone by using of the Electrophoretic Light Scattering Spectrophotometer. A. Micro-crystalline calcite type, B. Micro-crystalline marble type, C. Coarse-crystalline marble type, D. Mega-crystalline calcite type.

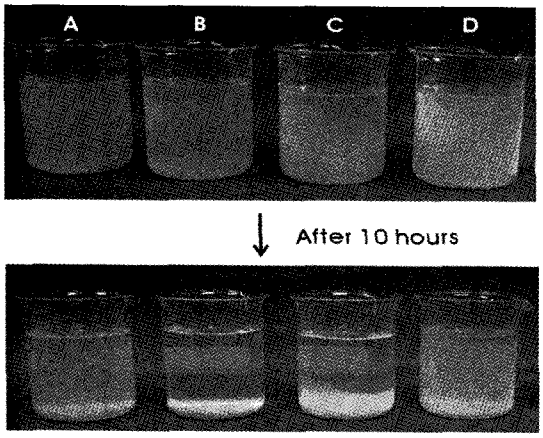

Fig. 4. Photographs showing the coagulation phenomenon of fine particles after 10 hours. A. Micro-crystalline calcite type, B. Micro-crystalline marble type, C. Coarse-crystalline marble type, D. Mega-crystalline calcite type.

석회석 미분체들에 대해서 시행되었다. 이 입도 분석기는 용액에 분산된 입자들의 응집력을 지시하는 제타전위(ζ-potential)도 별도로 측정 가능한 이점이 있다. 제타전위는 콜로이트(colloid)상 미립체의 정전기적 특성 값을 의미하는 것으로, 전하를 띤 미립자가 외부 전기장 하에서 움직일 때의 이동 입자 속도를 측정함으로써 실험적으로 구해진다.

이 같은 방식으로 측정된 풍촌층 석회석의 미세 평균 입도는 광석의 유형에 따라 미정질 방해석형: 1.69 μm, 미정질 대리암형: 2.59~3.11 μm, 조립질 대리암형: 1.43 μm, 거정질 방해석형: 2.98~3.41 μm의 수치를 나타낸다. 거정질 방해석형 및 미정질 대리암형 석회석에서는 응집효과에 의한 이원적인 분포 양상이 나타나고, 미정질 방해석형 유형과 조립질 대리암형 광석은 상대적으로 입도가 크고 단순한 분포 양상을 보인다(그림 3). 석회석의 제타전위 값은 이원적 입도 분포를 보였던 미정질 대리암형 및 거정질 대리암형 광석이 상대적으로 큰 값을 나타내는 것이 특기할 만하다(표 3).

또한 증류수에 일정한 비율로 석회석 미분체를 현탁시킨 후에 시간의 경과에 따른 침전현상을 관찰하여 실질적인 응집 효과도 검증해 보았다. 10시간 경과한 후에 현탁액을 관찰한 결과, 그림 4와 같이 거정질 방해석형 광석과 미정질 대리암형 광석이 다른 유형의 광석에 비해 상대적으로 입자들의 응집 효과와 이에 따른 침전 양상이 시료별로 뚜렷하게 구분된다. 이는 석회석의 습식 슬러리 공정에서 중요한 사안으로 미세 입도 분석과 제타전위 값과 연계시킨 해석과도 부합되는 실험 결과로 여겨진다.

이처럼 습식 상태에서의 석회석 미분체의 입도 분포와 응집 성향은 광석 유형별로 상당한 차이를 보인다. 특히 거정질 방해석형의 경우처

Table. 4. Optical characteristics of paper made of the pulp mixing with 20% calcite fillers determined by using a TAPPI scheme

Ore type & Mine		Brightness	Opacity	Whiteness	Sheet Strength (Nm/g)
MI	Kyeongdong	83.40	80.71	69.48	42.88
	Daedong	82.8	80.73	68.55	41.78
	Chungmoo	83.52	80.47	68.70	42.57
	Sungsin	84.42	80.09	72.66	41.08
	Daesung	85.06	79.81	72.95	41.26
ME	Daechang	85.58	79.83	75.29	40.64
	Seongwoo	85.79	80.23	75.13	37.54
	Dongsin	85.05	79.86	72.55	41.09
CM	Nammyeong	84.82	79.81	72.66	40.90
MM	Taeyeong	85.47	79.43	74.19	39.00
Pulp		83.83	79.51	71.57	52.53

MI: Micro-crystalline calcite type, ME: Mega-crystalline calcite type, CM: Coarse-crystalline marble type, MM: Micro-crystalline marble type.

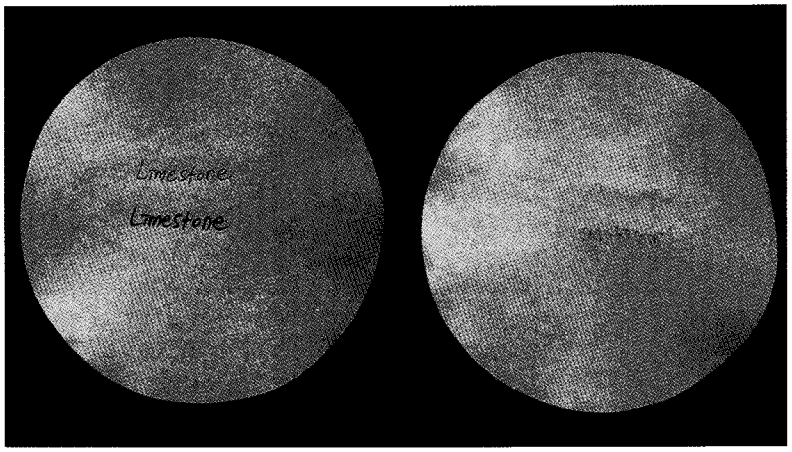

Fig. 5. Paper sheet made by mixing with calcite particle filler A. Front side, B. Rear side.

럼 벽개면에 편향된 입자 형태를 갖는 광석의 분체가 응집 효과 면에서 상대적으로 뚜렷한 성향을 보인다는 점이 주목할 만한 현상이다. 각 분체들의 형상 특징이 비표면적과 제타전위를 규제하기 때문에 결과적으로 응집 특성에 영향을 주어 이 같은 현상을 야기 시키는 것으로 생각되지만, 이에 대한 정확한 원인 해석은 현재로서는 어려운 상황이다.

초지상의 물성 및 품질 특성

석회석 미분체는 제지 공정에서 종이의 제조 원가를 낮추고 종이의 표면평활성, 불투명도, 백색도, 인쇄 적성 등의 기능을 증진시키는 충전재 역할을 한다. 따라서 석회석 미분체를 펄프와 대비하여 그 물성과 품질 특성을 검토하기 위하여 풍촌층 석회석을 사용한 초지를 직접 제작하였다. 풍촌층 석회석을 충전재로 20 % 혼합하여 시험 · 제작한 초지(그림 5)에 대해 제지 물성에 관한 표준 방법인 TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) 방법으로 주요 품질 규격인 명도, 불투명도 및 백색도의 광학적 특성과 인장강도를 측정하였다. 이와 같은 초지 상에서의 특성들은 모두 종이

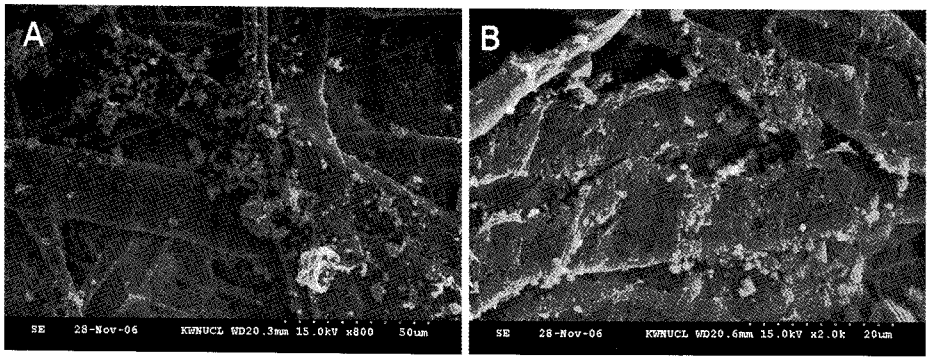

Fig. 6. Scanning electron micrographs showing the mode of filling of calcite powder in hand sheet. A. Micro-crystalline calcite type, B. Micro-crystalline marble type.

의 주 원료인 펄프와 대비되어 그 품질이 평가된다.

제작된 초지 상에서 석회석 미분체의 충전 상태를 주사전자현미경으로 관찰한 결과 초지 제작상의 기술적 미숙에 의해서 다소 불균등한 충전 양상을 보였다(그림 6). 이 실험에 사용한 석회석 분체는 실제의 제지 공정에 적용되는 석회석 초미분체보다 다소 조립질인 관계로 제작된 초지의 상태가 다소 불균질할 것으로 여겨진다. 이에 따라 초지 상의 물성 측정은 한 초지 상에서 10군데 이상을 측정해서 평균화하는 방식으로 이루어졌다.

석회석의 명도(brightness)의 값은 미정질 방해석형 광석: 82.80～85.05, 미정질 대리암형 광석: 85.47, 조립질 대리암형 광석: 84.82 그리고 거정질 방해석형 광석: 85.05～85.79의 값을 나타낸다(Table 4). 대체로 거정질 방해석형 광석이 다른 유형의 광석에 비해서 상대적으로 큰 값을 나타낸다. 불투명도(opacity)는 종이에 의하여 투과된 빛의 양에 의하여 결정되며, 인쇄용지, 필기용지 등에서는 매우 중요한 성질이다(한영림과 서영범, 1997). 불투명도는 명도에서와는 반대로 미정질 방해석형 광석에서 값이 가장 크게 나타나고(79.81～80.73), 거정질 방해석형 광석(79.83～80.23)이 중간 조성을 가지며 미정질 대리암형 석회석(79.43)과 조립질 대리암형 광석(79.81)이 가장 작은 값을 보이긴 하지만 그 차이는 미미하다(그림 7).

백색도(whiteness)는 미정질 방해석형 광석: 69.48～72.95, 미정질 대리암형 광석: 74.19 조립질 대리암형 광석: 72.66 그리고 거정질 방해석형 광석: 72.55～75.29의 값으로 측정되었다. 거정질 방해석형 광석이 가장 큰 수치를 나타내는 것이 특징이다. 종이의 인장강도는 가장 기본적인 종이의 물성적 특성으로써 포장지, 종이백, 종이테이프, 인쇄 용지와 같이 직접 인장응력을 받는 종이의 내구성 및 성능을 나타내는 지표가 된다(Scott, 1995). 인장강도(sheet strength)는 미정질 방해석형 광석: 41.08～42.88, 미정질 대리암형 광석: 39.00 조립질 대리암형 광석: 40.90 그리고 거정질 방해석형 광석: 37.54～41.09의 값을 보이며, 미정질 방해석형 광석의 값이 가장 크고 상대적으로 거정질 방해석형 광석이 작게 나타난다(표 4).

초지상에서의 품질 규제 요인 및 응용성 평가

전술한 바와 같이 초지에서 중요한 백색도, 명도, 불투명도 및 인장강도에 있어서 석회석광석 유형에 따라 분명한 차이를 보인다. 분체상의 백색도가 높을 경우에는 초지상에서도 전반적으로 백색도가 높게 나타난다. 이는 초지의 백색도가 기본적으로 광물 분체의 백색도에 의해서 의존됨을 명백히 지시하는 것으로 해석할 수 있다. 특히 분체상에서 상대적으로 낮은 백색도를 보이는 미정질 방해석형 석회석의 경우에서 이 같은 현상을 분명히 인지할 수 있다. 그렇지만 명도는 단순히 분체의 백색도와 연관되는 초지상의 특성이 아닌 것으로 나타나기 때문에 이에 대한 규제 요인을 단적으로 설명하기 어려운 상황이지만, 아마도 백색도, 입도, 굴절률 등과 같은 탄산염 광물 분체의 광학적

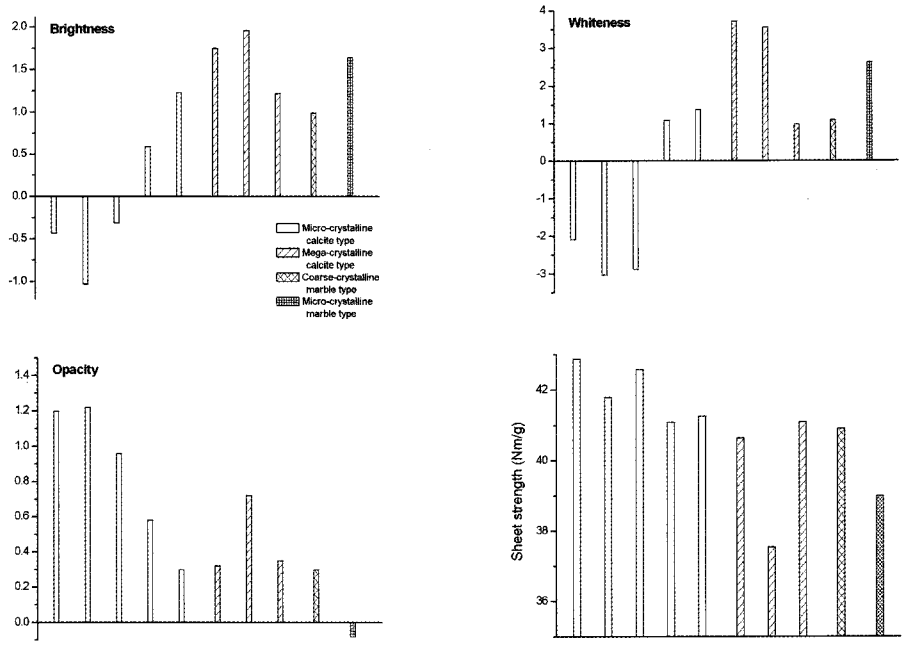

Fig. 7. A comparison of optical properties of paper made by mixing with calcite fillers.

성질이 복합적으로 작용하는 초지상의 특성인 것으로 여겨진다.

초지의 불투명도는 펄프에 대비되어 미정질 방해석형 광석에서 높게 나오고 거정질 방해석형 광석과 조립질 대리암형 광석의 경우는 낮은 값을 나타내는 것으로 보아 분체의 입도 형상과 밀접한 관련이 있을 것으로 여겨진다. 즉 분체 표면의 불평탄성이 크면 광산란 효과에 의해서 투과도가 떨어지게 되기 때문에, 미분체 미정질 방해석형의 경우에서 불투명도가 큰 것으로 해석될 수 있을 것이다. 이에 비해서 각상 내지는 아각상의 형태가 우세한 거정질 방해석형 석회석과 조립질 대리암형 광석의 분체는 상대적으로 빛의 산란 정도가 덜해서 상대적으로 불투명도가 떨어지는 것으로 여겨진다.

한편 인장강도 면에서 미정질 방해석형 광석의 경우 가장 큰 값을 보이고 거정질 방해석형 석회석에서 가장 낮은 값을 나타낸다는 사실은 이 초지상의 특성이 분체의 형상에 주로 의존될 개연성을 강하게 시사한다. 일반적으로 제지산업에서 석회석이 충전재로 사용될 경우에는 완벽한 결정형을 이루는 침강성탄산칼슘(Precipitated Calcium Carbonate)보다 상대적으로 불규칙한 입자 형태를 갖는 중질탄산칼슘(Ground Calcium Carbonate) 제품이 더 높은 인장강도를 갖는다고 알려져 있다(Keegan, 1999). 이 같은 연구 결과는 분체의 형상에 있어서 서로 판이한 미정질 방해석형(불평탄한 입상)의 경우와 거정질 방해석형(각상)의 인장 강도의 차이를 설명하는 근거가 될 수 있을 것이다.

결 론

이 연구를 통해서 밝혀진 연구 내용을 정리하면 다음과 같다.

1) 풍촌층 석회석의 미분체 형상은 원광의 광물 특성에 규제되어 광석 유형별로 분명한 차이를 나타낸다. 이 같은 분체 형상 차이에 의해서 결과적으로 이원적 미세 입도 분포, 제타전위 그리고 궁극적으로는 응집 특성상의 차이가 야기되는 것으로 해석된다. 광석 유형별로는 거정질 방해석형과 미정질 대리암형 광석이 상대적으로 미정질 방해석형 및 조립질 대리암형 광석에 비해서 응집 성향이 강한 것으로 밝혀졌다.

2) 석회석 미분체를 20%씩 혼합하여 제작된

초지 상에서 측정된 백색도, 명도, 불투명도 및 인장강도는 석회석의 광석 유형에 따라 현격한 차이를 보인다. 이는 기본적으로는 석회석 미분체의 백색도, 입도, 굴절률과 같은 광학적 성질과 분체의 형상 특성이 복합적으로 작용한 결과에 기인한 것으로 여겨진다. 명도와 백색도는 거정질 방해석형 광석이 다른 유형의 광석에 비해서 상대적으로 큰 값을 나타낸다. 이에 비해 불투명도와 인장강도에서는 미정질 방해석형 광석이 큰 수치를 보이는 것이 특징이다.

3) 제지 용도로의 활용 면에서 풍촌층 석회석의 모든 광석 유형들은 충분히 적용될 수 있을 것으로 여겨지며, 특히 명도와 백색도면에서 높은 수치를 나타내는 거정질 방해석형 광석이 전반적으로 제지 용도로 유리한 입장에 있는 것으로 판단된다. 그렇지만 상대적으로 수중에서 응집되는 성향이 강해 슬러리 공정상으로는 취급하기에 다소 어려움이 수반될 것으로 여겨진다. 미정질 방해석형 광석은 불규칙한 입자의 형상으로 인해 특히 인장강도 면에서 좋은 품질 조건에 있고 미정질 대리암형 광석도 광석 유형들 중에서 최고 수준을 이루는 것은 아니지만 모든 특성 면에서 대체로 우수한 품질 특성을 보이는 것으로 평가된다.

사 사

이 연구는 2007년도에 이루어진 한국과학재단의 국가지정연구소재은행 사업(산업광물은행)의 일환으로 수행되었다. 이 논문 준비 과정에서 자료 정리를 도와준 강원대학교 광물학연구실의 학생들에게 사의를 표하고자 한다. 또한 이 논문을 심사하고 원고를 교열해주신 유광석 박사와 고상모 박사에게도 감사한다.

참고문헌

노진환, 오성진, 김경진 (2004) 국내산 고품위 석회석의 광물상 및 광물 특성에 대한 응용광물학적 특성에 대한 연구. 한국광물학회지, 17, 339-355.

노진환, 이나경 (2007) 풍촌층 고품위 석회석의 분체특성 및 분쇄 효과에 관한 응용광물학적 연구, 한국지구시스템공학회지, 44, 191-207.

한영림, 서영범 (1997) 탄산칼슘의 성상이 종이물성이 미치는 영향. 한국펄프제지공학회지, 29, 9.

Gill, R.A., Hagemeyer, R.W. and Scott, W.E.. (1990) Introduction to the basics of fillers used in papermaking. Dyes, Fiilers & Pigments Short Course, 1-12.

Harben, P.W. (2004) Carbonate rocks and their products. In: The industrial minerals handybook, 4th ed., 78-92.

Harrison, D.J. (1992) Industrial minerals laboratory manual: Limestone. British geological survey, 39-40.

Hohenberger, W., Holzinger, T. and Bernhart, W. (2002) Mineral aspect ratio. Industrial Minerals, November, 64-69.

Keegan, N. (1999) Raw Materials for Pigments. Fillers & Extenders 3rd edition, 57-63.

Moulin, P. and Roques, H. (2003) Zeta potential measurement of calcium carbonate. Journal of Colloid and Interface Science 261, 115-126.

Patton, T.C. (1973) Pigment Handbook. John Wiley & Sons, New York, 205-214.

Scott, W.E. (1996) Principles of Wet end Chemistry. Tappi Press, Atlanta, 69-76.

Roberts, J.C. (1991) Paper Chemistry. Chapman and Hall, New York, 87-197.

2007년 12월 7일 원고접수, 2007년 12월 21일 게재승인.