



## 제지용 원료광물의 제조공정 및 품질기준

김 정 윤 · 조 성 백

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

제지용 원료광물들은 대부분 백색을 띠는 것으로 안료 구분 체계에 있어서 체질 안료 혹은 분체 안료라는 용어로 구분되는 경우가 많다. 이는 대부분의 안료가 그 색깔이 주요 특성임에 반해 제지용 원료광물들은 그 입도가 주요 특성으로 고려되고 있기 때문이다. 그래서 제지용 원료광물의 제조공정은 해당 광물의 입도에 따라 좌우되는 경우가 많다. 결국 가장 중요한 제조공정은 파쇄 및 분쇄의 입도 감소 공정과 분급 공정이다. 여기에 필요에 따라 원료광물의 정제 공정 및 각종 표면 특성 조절 공정이 추가로 병용된다. 그리고 품질 기준에 있어서도 입도(또는 비표면적)가 가장 중요한 기준이 되며, 이외에 입형, 백색도, 불투명도, 산성도(pH), 비중 등이 포함된다.

### 파쇄 · 분쇄 및 분급 공정

분체의 입도나 입형은 사용되는 파분쇄 장비의 특성에 따라 각각 다르게 나타난다. 일반적으로 이용되는 분쇄 장비들은 볼밀, 로드밀, 진동밀, 해머밀, 에어제트(air jet)밀 등이 있으며, 용도 및 요구되는 특성에 따라 단독 혹은 조합되어 이용된다. 입도 및 입형의 기준은 광물 및 용도에 따라서 다르며, 이에 따라 적절한 처리 방법을

통해 제지용 원료광물들이 생산되고 있다.

최근에는 불균질한 원광의 특성을 이용하여 필요한 광물만을 선택적으로 파분쇄하는 '선택적 파분쇄' 개념(그림 1)이 도입되어 파분쇄와 동시에 어느 정도의 정제 효과를 얻어내기도 한다. 예를 들어, 강도가 강한 광물(석영 등)과 강도가 약한 광물(점토, 활석 등)이 혼재되어 있는 원광을 처리하고자 할 때, 과거에는 일정한 입도까지 모든 광물을 파분쇄한 뒤에 비중, 표면 특성 등을 이용하여 불순물을 제거하고 원하는 광물을 회수하였으나, 선택적 파분쇄를 이용하면 강도가 약한 광물은 부서지고 강도가 강한 광물은 거의 부서지지 않는 파분쇄 조건을 부여함으로써 두 가지의 물질을 분급 공정을 통해서 어느 정도까지 분리해낼 수가 있게 된다.

분급 공정에 있어서는 제지용으로 사용되는 광물은 입도가 수십 $\mu\text{m}$  이하이기 때문에 대부분 사이클론 및 백필터(bag filter)가 이용된다.

### 제지용 광물의 정제

제지용으로 이용되는 대부분의 비금속 광물들은 산화철, 석영 등의 불순물을 함유하고 있다. 이러한 불순물들은 원료의 백색도를 저하

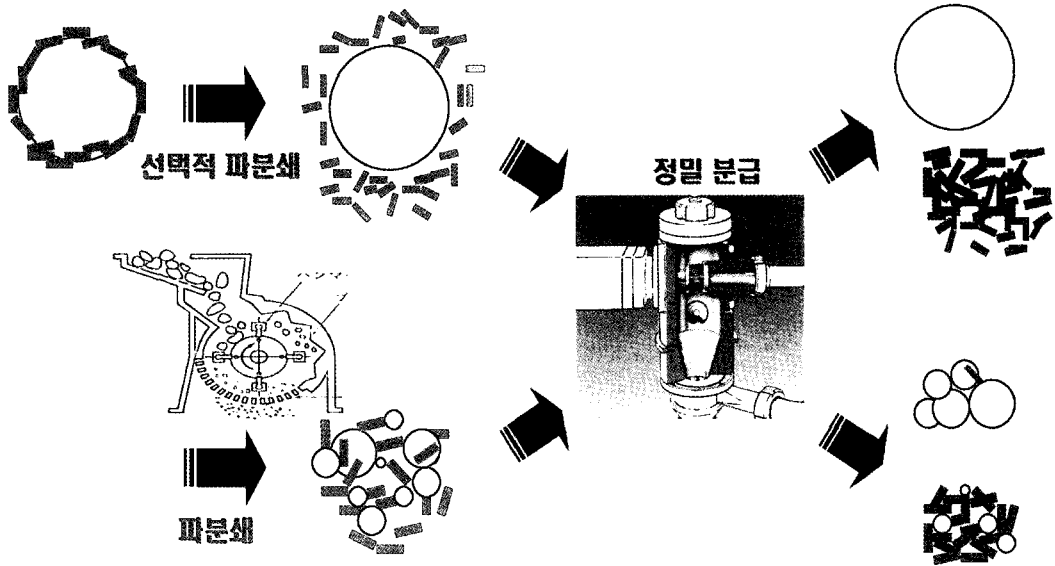


그림 1. 선택적 파분쇄의 개념도 (해머 밀 및 사이클론).

시키거나, 제지 작업 시 마모율을 증가시키고 스크래치를 발생시킨다. 따라서 대부분의 제품 제조에 있어서 불순물 함량을 제한하고 있는데, 이러한 불순물들은 일반적으로 광물의 물리, 화학적 특성을 이용하여 제거된다. 가장 일반적으로 쓰이는 정제 공정은 부유 선별로서 입자의 화학적 표면특성(친수성 혹은 소수성)을 이용한 방법이다. 이 경우, 제거하고자 하는 혹은 회수하고자 하는 입자의 표면 특성을 적절한 시약을 사용하여 변화시킴으로써 선택적으로 분리할 수 있다. 부유 선별 이외에도 산을 이용한 금속 불순물 처리법이 이용되는데, 이는 금속성 성분이 산에서 침출되는 원리를 이용한 것이다. 또 백색도를 향상시키기 위해서는 산화표백법 혹은 환원표백법이 이용된다.

### 분산 및 표면 특성의 조절

입자의 분산은 제지용 원료에 있어서 매우 중

요한 인자이다. 이는 제지 공정 전반의 작업 효율에 영향을 주게 된다. 분산에 영향을 주는 요인은 입자의 크기, 형상, 표면적, 비중, 탄성, 전하 및 화학적 성질 등이 있다. 분산에서 특히 중요한 것은 매체 내에서 입자를 습윤(wetting)시키고 이를 유지하는 것이다. 이러한 작업은 주로 입자의 표면 처리 및 기계적 분산 공정에 의해 이루어진다.

입자의 표면 처리는 그 종류 및 용도에 따라서 다양한 시약 및 공정이 이용된다. 그러나 대부분이 안료 제작사의 기업 비밀에 속해 자세한 사항은 알려져 있지 않으며, 특허 및 문헌 등에 나타난 내용을 일부 정리하여 보면 다음과 같은 네 가지 정도의 표면 처리 기법들이 이용되고 있다.

- 1) Coating : 계면활성제, 고분자, 무기물질, 안료 유도체 등에 의한 흡착 및 피복 처리
- 2) Topochemical : 안료 입자 표면의 관능기와 화학반응, 자유 라디칼(free radical)과의 융합 반응
- 3) Mechanochemical : 분쇄에 의한 신생 표

점도	충격	복합 (hybrid)	전단
초고점도			2-roll mill
고점도			3-roll mill
중점도			High speed stone mill High speed disc mill
저점도			Sand mill Attritor, Vibration mill Kinetic dispersion mill
초저점도			Jet mill

그림 2. 분산기의 종류 (서태수 외, 2001).

면의 활성점과의 화학반응 또는 흡착

- 4) Capsule화 : 계면중합법, in-situ 중합법, 액중경화피복법, 각종 상간분리법 등

대부분의 표면 개질 처리에 있어 치밀하고 균일한 표면개질 상태를 얻기 위해서는 표면개질 재료로써 입자 표면과 강한 친화력을 나타내는 화학구조를 갖는 화합물을 선택하는 것이 중요하다.

기계적 분산의 경우에는 매체 내에 분산 혹은 응집되어 있는 입자들을 분쇄 장비를 활용하여 적절한 전단력, 충격력을 부여함으로써 분산 상태를 유지시켜주는 기술이다. 기계적 분산에 있어서 강력한 분산기를 사용하는 것은 중요하지만 아무리 강력한 분산기를 사용한다고 해도 입자와 유체 간의 젖음성(wetting)이 나쁘면 분산이 제대로 이루어지지 않거나 차후 재응집이 일어나게 되므로, 기계적 분산 공정 이전에 적절한 표면 개질 처리가 이루어져야 효율적인 분산이 가능하다. 또한 점도 특성 및 입자 특성에 따라서 효율적인 분산 메커니즘이 다르기 때문에 조건에 적합한 분산기를 선택하는 것 역시 매우 중요하다.

그림 2는 일반적인 안료의 기계적 분산을 위해 이용되는 장비들을 분류한 표이다. 일반적으로 유체 내에서 작용하는 힘은 전단, 충격, 그리고 이 두 메커니즘의 복합(hybrid) 형태로 나타나

는데, 점도에 따라 효율적인 분산 메커니즘이 다를 수 있다. 그러므로 이러한 여러 가지 변수들을 고려하여 최적의 분산기와 운전 조건을 찾아야 한다.

## 제지용 원료광물의 제조 공정 및 품질 기준

### 중질탄산칼슘 (GCC)

#### 제조 공정

천연 탄산칼슘의 제조 방법에는 건식 분쇄법 및 습식 분쇄법이 있다. 우리나라에서는 주로 방해석을 원료로 건식 또는 습식으로 분쇄, 분급하여 생산하고 있다.

제품은 입자경이 수  $\mu\text{m}$ 에서 10 $\mu\text{m}$ 인 것이 주류이며 대부분 비용 절감을 목적으로 하는 증량제로 사용되고 있다. 그림 3과 그림 4는 GCC를 생산하는 건식 및 습식 분쇄 제조 공정도를 나타낸 그림이다.

#### 품질 기준 및 용도

표 1은 시판되는 GCC의 일반적인 물성을 나

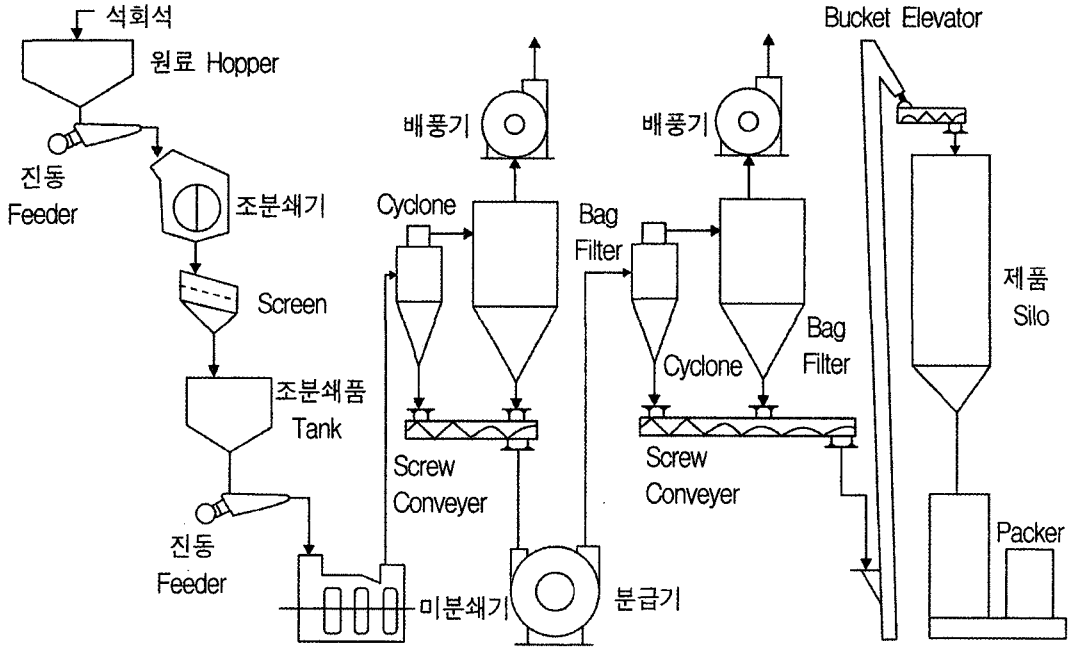


그림 3. GCC 건식 분쇄 제조 공정도 (서태수 외, 2001).

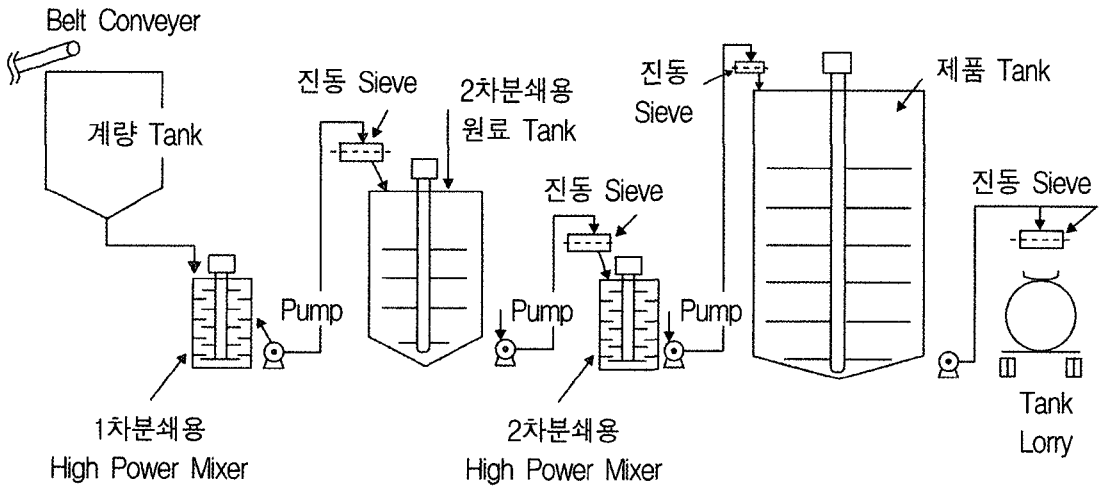


그림 4. GCC 습식 분쇄 제조 공정도 (서태수 외, 2001).

타낸 것이다. GCC의 품질 분류에는 주로 비표면적이 이용되는데, BET 법보다 측정이 간단한 공기투과법에 의해 측정된 비표면적이 통용된

다. 비표면적  $1.8\text{m}^2/\text{g}$  이상의 미립품은 주로 도공지용 안료로써 사용되며,  $1.2\text{m}^2/\text{g}$  전후의 보통품은 대부분 증량제로 이용된다.

표 1. 천연 탄산칼슘(GCC)의 일반적 물성 (서태수 외, 2001)

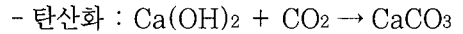
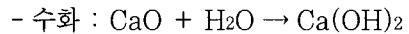
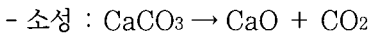
항 목		중질탄산칼슘 (GCC)			
		건식분쇄품			습식분쇄품
		조립품	보통품	미립품	
비표면적 (m <sup>2</sup> /g)	공기투과법	0.5	1.2	2.0	2.8
	BET법	1.5	3.4	6.0	13.0
평균입도 (μm)		14.0	4.2	2.2	1.0
겉보기 비중 (g/ml)		0.76	0.44	0.31	-
아마인유 흡유량 (ml/100g)		18.0	22.0	26.0	-
350mesh 체 잔분 (%)		1.0	0.01	0.01	0.01
pH		9.4	9.4	9.4	9.0
백색도 (%)		95	95	95	94

**경질 탄산칼슘 (PCC)**

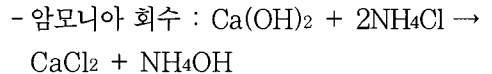
제조 공정

합성 탄산칼슘 혹은 침강성 탄산칼슘, 일명 PCC는 최근 제지 산업에서 각광받고 있는 안료로서 주로 미국 등에서 많이 활용되고 있다. PCC의 제조 방법은 다음과 같이 4가지 정도로 분류된다(Buxbaum, 1993).

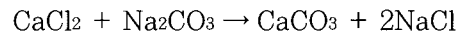
1) 석회석-탄산가스 반응법



2) 염화칼슘-소오다회 반응법



- 암모니아 소오다법에 의한 알칼리 제조시의 부산물 염화칼슘을 이용하는 방법 :



3) 석회유-소오다회 반응법

- 염화칼슘-소오다회 반응법에서 염화칼슘 대신 석회유를 사용

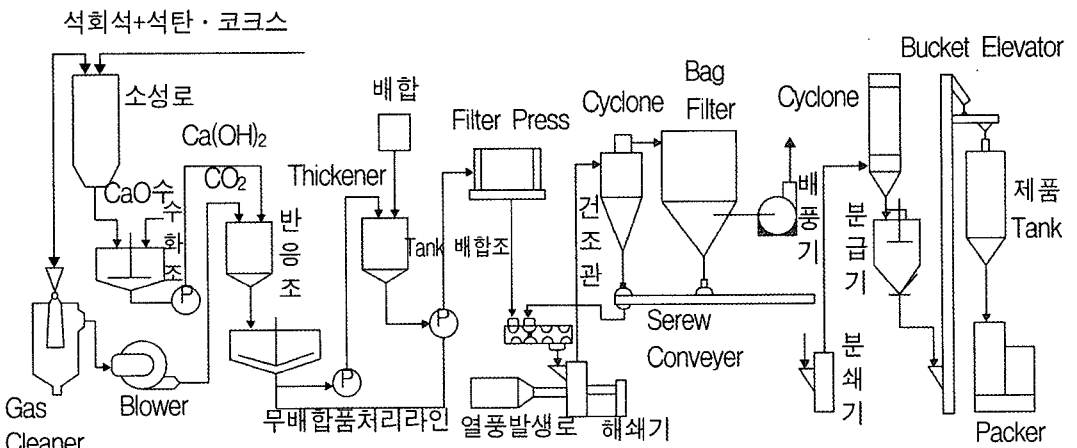
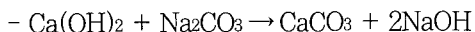


그림 5. PCC 회분식 반응 제조 공정 (Buxbaum, 1993).



4) 염화칼슘-석회유-소오다회 반응법

- 염화칼슘-소오다회 반응법과 석회유-소오다회 반응법의 병용 개량법으로 염화암모늄을 첨가한다.

우리나라에서는 치밀질 석회석을 원료와 혼합 소성하여 생석회로 만든 다음 물과 반응시켜 석회유(lime milk)를 제조하고, 여기에 혼합 소성 시 발생하는 탄산가스를 반응시키는 석회유-탄산가스 반응법을 이용해 주로 PCC를 생산하고 있다.

그림 5는 회분식 반응법에 의한 침강성 탄산칼슘의 제조공정을 나타낸 것이다. 회분식 반응법 외에 연속식 반응공정을 이용하면 회분식 반응법에서는 제조가 힘들었던 0.08~1 $\mu\text{m}$ 의 입방체형 입자의 제조가 가능하다.

품질 기준 및 용도

제지용 PCC는 크게 초지용과 도공지용이 있다.

초지용으로는 투기도, 불투명도, 백색도를 요구하는 라이스지(rice paper)용 탄산칼슘이 대표적이며, 이 경우 BET 비표면적이 약 4~6 $\text{m}^2/\text{g}$ 인 방추형 PCC가 사용된다. 또한 비표면적이 8~9 $\text{m}^2/\text{g}$ 인 방추형 PCC는 백색도와 불투명도를 높이기 위해 전표용지 등의 박엽지에 대량 사용된다. 표 2에 대표적인 제지용 PCC의 특성을 나타내었다.

고령토 (Kaolin)

제조 공정

고령토 분체의 제조 방법 역시 건식 방법과 습식 방법이 있다. 건식법은 대량 처리가 가능하고 공정이 비교적 간단하나, 불순물 제거가 어렵고 분급 정도가 나쁘기 때문에 주로 저급품에 이용되고 있다. 이에 반해 습식법은 불순물 제거가 용이하고 분급이 잘 이루어져서 미립 산물을 쉽게 얻을 수 있고 화학처리가 용이하기 때문에 고급품 제조에 많이 이용된다.

표 2. 제지용 PCC의 특성 (박진구와 안지환, 2004)

특 성 등 급	BET 비표 면적 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	† 평균입도 ( $\mu\text{m}$ )	최대공극 크기 (R, $\mu\text{m}$ )	흡유량 ( $\text{ml}/100\text{g}$ )	bulk 밀도 ( $\text{g}/\text{ml}$ )	‡ 백색도 (%)	pH
Brilliant 15	11.5	0.20	0.28	43.5	0.17	96	9.6
Brilliant-S15	11.5	0.20	-	-	-	96	9.9
Unibur-70	13.0	0.17	0.60	55.0	0.18	95	10.5
PZ	15.5	0.14	0.92	47.0	0.23	93	9.6
PX	24.0	0.10	-	-	-	94	8.2
PY	20.0	0.12	-	-	-	93	11.0
Tunex-E	7.0	0.33	1.30	42.0	0.30	93	9.6
PC	5.0	0.46	1.50	40.0	0.22	94	9.8
PCX	4.0	0.58	-	-	-	94	8.2
PCX-850	8.5	0.27	-	-	-	96	7.5
PK	7.5	0.31	1.40	47.0	0.20	93	9.8

† 평균입도 : BET 비표면적으로부터 재계산된 수치

‡ 백색도 : Hunter %

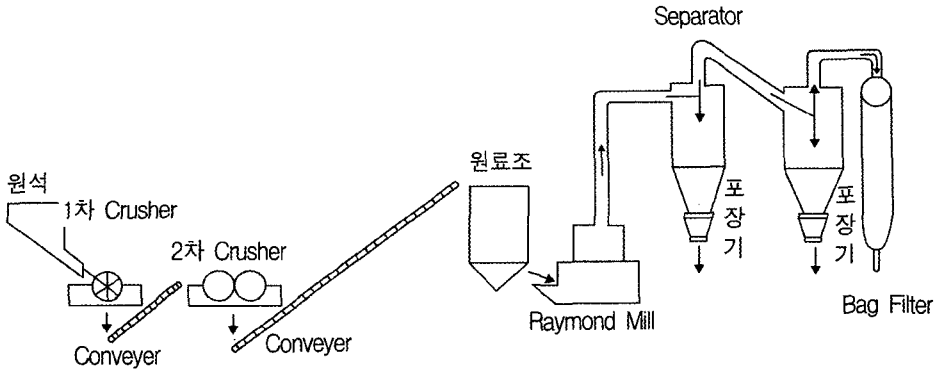


그림 6. 고령토 분체의 건식 제조 공정 (Buxbaum, 1993).

건식법은 그림 6에 나타난 바와 같이 원광을 조분쇄기를 이용하여 10~25mm로 조분쇄한 후 레이몬드밀(Raymond mill) 등의 분쇄기를 이용하여 미분쇄 및 건식 분급하여 제품을 생산하게 된다.

습식법은 그림 7과 같이 원광을 조분쇄 후 플레

이트 밀(Plate mill)에서 분산제와 함께 습식 분쇄하는 공정이다. 분급은 수비 조작에 의해 이루어지나 다른 선광기(separator)나 사이클론(cyclone) 등도 병용된다. 습식 공정이기 때문에 습식 불순물 제거 공정이 병행하여 운용되는 경우가 많으며 이때는 일반적으로 부유선광법이 이용된다.

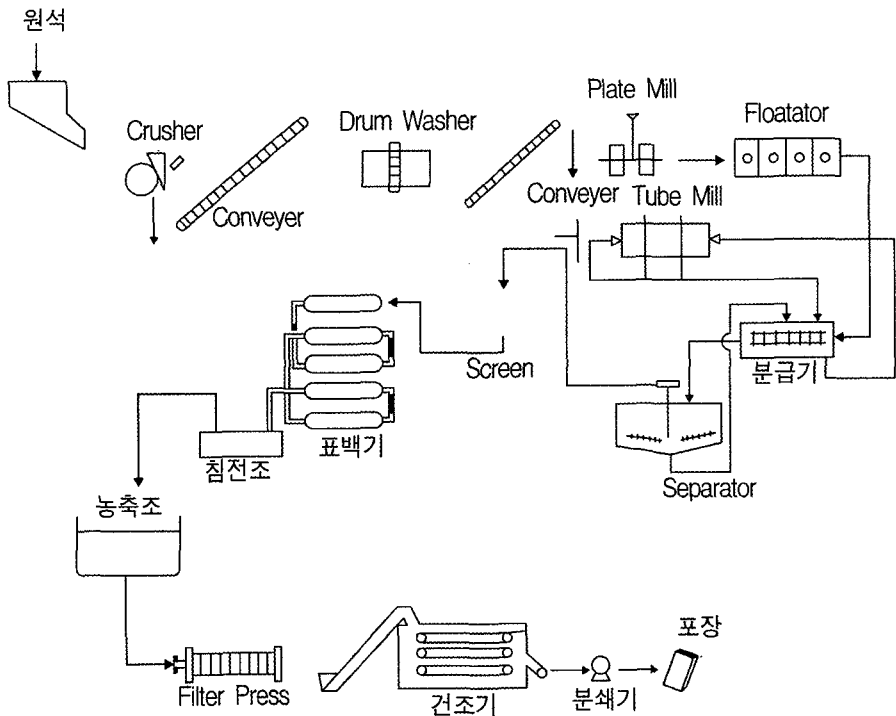


그림 7. 고령토 분체의 습식 제조 공정 (서태수 외, 2001).

표 3. 고령토 분체의 일반물성(Buxbaum, 1993)

항 목 \ 제 품	조립품	보통품	미립품(A)	미립품(B)	소성 점토
입도 ( $<2\mu\text{m}$ %)	27	65	82	92	65
평균입도 ( $\mu\text{m}$ )	4.5	1.2	0.75	0.5	1.2
44 $\mu\text{m}$ 체 잔분 (%)	0.15	0.15	0.01 이하	0.01 이하	0.30
흡유량 (ml/100g)	34	34	37	41	47
백색도 (%)	81	83	86	87	91
pH	4.6	4.6	4.6	7.0	5.6
수분함량 (%)	1.0				0.5 이하
비중	2.6				2.6
굴절율	1.56				1.62

품질 기준 및 용도

제지 산업에서 고령토는 일반적으로 입도  $2\mu\text{m}$  이하, 흡유율 80% 이상인 미립품을 도공지용 안료로 활용하고 있다. 개략적인 고령토 분체의 일반 물성은 표 3과 같다.

활석 (Talc)

제조 공정

일반적으로 활석 분체는 건식분쇄에 의해 제조되고 있는데 원광의 특성에 따라 적절한 조분쇄, 미분쇄 공정과 공기분급 공정을 거쳐 제품화가 이루어진다.

최근에는 활석 초미분체를 얻기 위하여 1차 분쇄 제품을 충격분쇄기 혹은 제트밀 등을 이용

하여 2차분쇄하는 공정이 널리 이용되고 있다.

품질기준 및 용도

표 4는 시판되고 있는 활석 미분체의 일반물성을 나타낸 것이다. 제지용으로는 주로 미립품이 이용되고 있다.

이산화티타늄 (Titanium Dioxide)

제조 공정

안료용 이산화티타늄 분체의 제조 방법에는 황산법과 염소법이 있다. 황산법은 티탄철석(ilmenite)이나 티탄 슬래그(titan slag)를 황산으로 증해하여 황산티타닐로 만들고, 이를 열 가수분해하여 산화티탄으로 제조하게 된다. 반

표 4. 시판되는 활석 분체의 일반 물성 (Buxbaum, 1993)

항 목 \ 제 품	조립품	보통품	미립품
입도 ( $<2\mu\text{m}$ %)	10	25	70
흡유량 (ml/100g)	33	40	65
백색도 (%)	92	95	95
비중	2.8	2.8	2.8
pH	9.5	9.5	9.5



표 5. 이산화티타늄 안료의 품질 기준 (김창근, 2000)

형태	굴절율	백색도 (%)	입도 (μm)	2μm 이하 (%)
아나타제 (Anatase)	2.55	98~99	0.2~0.5	100
금홍석 (Rutile)	2.70	97~99	0.2~0.5	100

면, 염소법은 금홍석 (rutile)을 환원제 존재 하에 고온에서 염소화하여 4염화티탄으로 만든 후 이것을 정제하여 산화티탄을 제조하는 공정이다. 염소법은 황산법과 비교하여 4염화티탄의 정제에 의해 순도를 높일 수 있으므로 백색도가 뛰어나고 순간적인 산화분해로 인해 입도 조절이 용이하다. 현재 전 세계적으로 60~70%의 이산화티탄이 황산법으로 생산되고 있으나 미국 등지에서는 주 공정이 염소법으로 옮겨가고 있는 상황이다.

#### 품질기준 및 용도

표 5에 주로 이용되는 이산화티탄 안료의 품질 기준을 제시하였다. 이산화티탄은 특히 백색도와 불투명도가 탁월해서 경량코트지 등의 박지와 장식재의 일종인 HPM(High Pressure Melamine)의 재료로 사용되는 화장판지의 뒤비침을 해결하기 위해 이용된다. 그러나 상당한 고가이기 때문에 사용상에 많은 제한이 따른다.

### 결론

제지용 안료(충전재 포함)로 쓰이는 원료광물에는 탄산칼슘, 고령토, 활석, 이산화티타늄 등이 있는데, 대부분 백색 안료로 사용된다. 이들 제지용 원료광물들에 있어서 가장 중요한 특성은 입도이며, 그 외에 입형, 순도, 백색도, 분산도 등이 있다. 제지용 원료광물들은 예외(PCC 합성)도 있지만 일반적으로 파쇄/분쇄의 입도

감소 공정 및 분급 공정, 정제 공정, 그리고 분산 및 표면 특성 향상을 위한 표면 처리 공정을 거쳐 생산된다. 주요 공정인 파쇄·분쇄 및 분급 공정은 통상 건식 공정과 습식 공정(합성 공정 포함)으로 구분된다. 건식은 공정이 단순하고 대용량 처리가 가능하나 불순물 제거 성능이 낮고, 반면 습식은 습식 공정의 특성 상 건조, 탈수 등의 추가 공정이 필요하기 때문에 공정이 복잡하고 시약의 사용으로 인한 비용 상승 등의 단점이 있으나, 불순물 제거 성능이 뛰어나고 정밀한 품질의 제품을 생산할 수 있다는 장점이 있다. 이 외에 분급, 정제, 분산 및 표면 처리를 위해 원료 및 사용 용도에 따라 다양한 물리적, 화학적 처리 방법들이 이용되고 있다.

### 참고문헌

- 김창근 (2000) 제지산업에서의 무기질 분체의 활용. 제 25회 자원활용·소재 워크샵, 한국자원연구소, 203-216.
- 박진구, 안지환 (2004) 제지용 무기안료 - 침강성 탄산칼슘. 제 29회 자원활용·소재 심포지움, 한국지질자원연구원/한국지구시스템공학회, 203- 220.
- 서태수, 변운섭, 김영순, 박운창, 김동표 (2001) 안료화학, 학술정보.
- Buxbaum, G. (1993) Industrial Inorganic Pigments, VCH Publishing.