

원료 및 건조에너지 절감을 위한 경질탄산칼슘의 백판지 공정 적용성 평가

이지영 · 김영훈¹ · 이세란¹ · 김철환 · 성용주^{2*} · 임기백 · 김선영 · 김준식 · 박종혜
접수일(2013년 11월 15일), 수정일(2013년 12월 11일), 채택일(2013년 12월 12일)

Effect of Precipitated Calcium Carbonate on Paper Properties and Drying Energy Reduction of Duplex-board

Ji-Young Lee, Young-Hun Kim¹, Se-Ran Lee¹, Chul-Hwan Kim, Yong Joo Sung^{2*},
Gi-Baek Lim, Sun-Young Kim, Jun-Sik Kim and Jong-Hea Park

Received November 15, 2013; Received in revised form December 11, 2013; Accepted December 12, 2013

ABSTRACT

In this study, we investigated the applicability of PCC(precipitated calcium carbonate) as a raw material for the manufacture of duplex-board. Papers were made with white-ledger stock collected from the actual duplex-board mill and PCC in a laboratory, and paper properties including bulk, ash content, tensile strength, burst strength, brightness and opacity were measured. The effect of PCC on the drying energy of duplex-board was also determined by measuring the moisture content of wet web and calculating drying energy reduction.

PCC increased bulk and ISO brightness significantly, which means PCC can decrease the use of virgin pulp and recycled fibers. PCC decreased the moisture content of wet web, which means PCC can decrease drying energy consumption. However, paper strength decreased as addition levels of PCC addition increased. Therefore, the addition level of PCC must be determined considering the reduction of paper strengths.

Keywords: Duplex-board, PCC, recycled fibers, bulk, drying energy reduction

• 경상대학교 환경재료과학과/농업생명과학연구원(Dept. of Environmental Materials Science/IALS, Gyeongsang National Univ., Jinju, 660-701, Korea)

1. 깨끗한나라(주)

2. 충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과 (Dept. of Biobased Materials, College of Agriculture and Life Science, Chungnam Natl. Univ., Daejeon, Republic of Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: yosung17@cnu.ac.kr

1. 서론

제지산업은 대표적인 장치산업이기 때문에 생산설비가 제품생산에 가장 중요한 역할을 하지만 최종제품의 품질을 결정하는데 원료의 역할도 매우 중요하다. 최근 해외 천연자원의 공급과 수요가 균형을 맞추지 못하고 있기 때문에 제지산업의 원료와 에너지원인 펄프 섬유와 석유의 가격 안정성이 저하되고 있다. 이들의 안정성 저하는 해외의존도가 높은 제지산업의 경쟁력 약화와 직결되어 있기 때문에 원재료비와 건조에너지 비용 절감 방안 도출을 통해 국내 제지산업의 경쟁력 강화가 필요한 것으로 판단된다. 최근 원가경쟁력 강화를 위해 펄프와 건조에너지의 사용량을 절감하려는 노력이 경주되고 있다. 인쇄용지 생산공정에서는 천연펄프의 사용량을 절감하는 방안으로 충전제 함량을 상향시키려는 연구가 진행되고 있고 동시에 생산현장에서는 충전제 투입량을 상향시키고 있다.¹⁻³⁾ 또한 산업용지 생산공정에서는 유기충전제 적용과 습지필의 건조도 향상을 통해 생산원가를 절감하기 위해 노력하고 있다.^{4,5)}

백판지는 천연펄프와 재생펄프로 제조된 여러 층의 종이로 합지된 형태로 제조되는데 표면은 천연펄프와 피그먼트 코팅층으로 구성되어 있고 나머지 층들은 주로 재생펄프로 구성된다.⁶⁾ 그런데 백판지는 인쇄용지와는 달리 충전제를 사용하고 있지 않는다. 충전제는 종이의 광학적 특성, 지합, 인쇄적성, 치수안정성, 외관을 향상시켜 줄 뿐만 아니라 원가절감과 동시에 건조에너지를 낮추는데 효과적이라고 보고되고 있다.⁷⁻⁹⁾ 충전제로는 중질탄산칼슘(GCC), 경질탄산칼슘(PCC),

탈크(talc) 등과 같은 무기물질들이 사용되고 있는데 특히 경질탄산칼슘은 백색도가 높고 종이의 벌크(bulk)와 불투명도 향상에 효과적이라고 보고되고 있다.^{10,11)} 따라서 경질탄산칼슘이 백판지의 표면아래층 지료에 투입된다면 천연펄프 혹은 재생펄프를 대체하는 효과를 통해 원가절감을 기대할 수 있고 표면아래층의 백색도나 불투명도가 향상되기 때문에 백판지의 표면에 사용되는 천연펄프의 사용량을 저감시킬 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 백판지 생산공정에서 충전제 적용에 따른 효과와 적정한 투입수준에 대한 조사를 진행하였다. 이를 위해 실제 백판지 표이면층의 지료에 경질탄산칼슘을 투입하여 제조한 수초지의 물성변화를 파악하였고 충전제 투입에 따른 건조에너지 절감 가능성에 대해 조사를 진행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서 사용한 경질탄산칼슘의 기본물성과 형태는 Table 1과 Fig. 1에 나타내었으며, H사에서 공급받아 3.7% 농도로 희석하여 사용하였다. 재생펄프로는 K사에서 공급받은 화이트레저 지료를 사용하였는데 여수도는 340 mL CSF, 회분함량은 22% 수준을 나타냈다. 무기충전제와 미세분을 수초지에 보류시키기 위해 C사에서 분양받은 양이온성 PAM(Percol 63)을 사용하였다. 건조에너지 평가를 위해 내열성 양면테이프(VHB, 3M, USA)와 알루미늄 접시(Drying Pans,

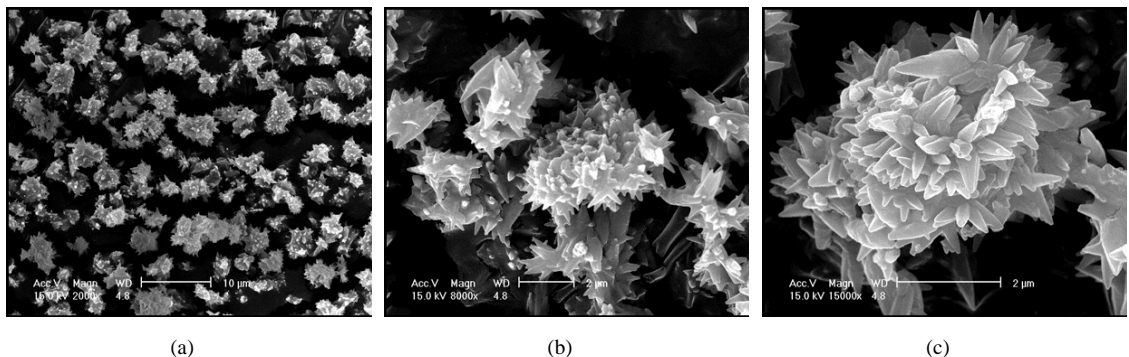


Fig. 1. Scanning electron micrographs of PCC 2000× (a), 8000× (b) and 15000× (c).

Table 1. Physical properties of PCC

PCC type	Average particle size	Zeta-potential	Specific surface area
Scalenohedral	3.4 μm	+ 13.1 mV	4.5 m ² /g

Eagle, USA)를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 자료조성 및 수초지 제조방법

화이트레저로 조성된 K사 자료를 0.5% 농도로 희석하여 사용하였으며, 평량 100±4 g/m²의 수초지를 제작하였다. 표이면층 자료에 경질탄산칼슘을 전건섬유 대비 2, 3, 4, 5% 투입한 후 600 rpm 조건으로 1분간 교분을 실시하고 보류제인 양이온성 PAM을 전건섬유 대비 0.1% 투입하였다. 보류제를 투입하고 600 rpm 조건으로 1분간 교반을 실시한 후 수초지를 제조하였다. 제조된 수초지는 3.5 kg/cm²에서 5분간 압착한 후 실험실용 실린더 건조기로 120℃조건에서 건조시켰다.

2.2.2 수초지의 물리·광학적 특성 측정 방법

수초지를 23℃, 50% RH에서 조습처리한 후 실험실용 캘린더로 소프트 롤, 0.15×100 kN 압력으로 캘린더링 처리 후 TAPPI Test Methods에 의거하여 평량, 두께, 벌크, 회분을 측정하였으며, 인장압축강도 시험기 (Tensile&Compression Tester, FRANK-PTI, Germany)와 파열강도 시험기(Mullen type bursting Tester, Daeil Machinery, Korea)를 사용하여 인장강도와 파열강도를 각각 측정하였으며, 분광광도계(Elepho spectrophotometer, L&W, Sweden)를 사용하여 백색도와 불투명도를 측정하였다.

2.2.3 건조에너지 평가 방법

2.2.1의 수초지 제조방법에서 동일한 방법으로 제조되고 압착까지 진행된 습지필을 이용하여 전건상태에 도달할 때까지 증발되는 수분측정기(MB-35, CAS, Korea)를 사용하여 110℃ 조건에서 측정하였다.¹²⁾ 건조에너지 감소율(Drying energy reduction)은 경질탄산칼슘이 투입되지 않은 습지필의 수분함량과 경질탄산칼슘을 포함하는 습지필의 수분함량을 이용하여 Eq. 1에 의하여 계산하도록 하였다. 상세 실험방법은 Fig. 2에 도시하였다.

$$\text{Drying energy reduction, \%} = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100$$

(where, M₀: moisture content of handsheet without PCC, M₁: moisture content of handsheet containing PCC)

[1]



Fig. 2. Flow diagram of the measurements of physical properties and drying energy reduction of duplex-board.

3. 결과 및 고찰

3.1 경질탄산칼슘 투입에 따른 수초지의 물리·광학적 특성 평가

경질탄산칼슘의 투입에 따른 수초지의 회분함량을 Fig. 3에 나타냈다. 경질탄산칼슘의 투입량이 증가함에 따라 회분함량이 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 보류제에 의해 경질탄산칼슘이 수초지에 보류됨을 나타내는 것으로 판단된다. 경질탄산칼슘 함량에 따른 수초지의 벌크, 회분함량, 열단장, 파열강도를 Figs. 4-6에 도시하였다. 수초지의 벌크는 경질탄산칼슘 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타냈는데 경질탄산칼슘 함량이 0.6% 수준에서는 미투입 대비 약 0.98%, 1.1% 수준에서 약 1.28%, 2.8% 수준에서 약 1.84%의 벌크 상승률을 나타냈다. 경질탄산칼슘 함량에 따른 강도적 특성을 살펴보면 경질탄산칼슘의 함량

이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 열단장은 미투입 대비하여 경질탄산칼슘의 함량 0.6% 수준에서 약 2.72%, 1.1% 수준에서 약 5.01%, 2.8% 수준에서 약 12.85%의 감소를 보였다. 이것으로 보아 경질탄산칼슘의 함량이 2.8% 수준에서 열단장의 감소폭이 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 파열지수의 경우에도 경질탄산칼슘 함량이 증가할수록 직선적으로 감소하고 있음을 볼 수 있었다. Gess는 경질탄산칼슘이 종이의 벌크향상에는 매우 효과적이거나 종이 강도저하는 피할 수 없는 것으로 보고하였는데¹³⁾ 경질탄산칼슘의 함량이 증가함에 따라 종이의 섬유간의 결합을 감소시킴으로써 종이의 벌크는 향상시키나 강도적 특성은 저하시키게 되는 것으로 판단된다.¹⁴⁾

경질탄산칼슘 함량에 따른 종이의 백색도와 불투명도를 Figs. 7-8에 도시하였다. 표이면층의 자료로 제조된 판지는 다른 표백 펄프에 비해 상대적으로 낮은 백색도를 나타내지만 2.8%의 경질탄산칼슘이 종이에 잔류하면 백색도를 약 1% 향상시킬 수 있는 것으로 나타났다. 백색도의 상승은 백판지의 경우 표면층에 사용되는 천연펄프나 코팅층의 사용량을 저감시킬 수 있는 것이기 때문에 긍정적인 효과로 볼 수 있다. 불투명도는 수초지의 평량이 100 g/m² 수준이기 때문에 무침가에서도 99% 이상의 불투명도를 나타냈다. 그런데 경질탄산칼슘의 함량이 증가하면서 미세하나마 불투명도는 증가하는 경향을 보여주었다.

경질탄산칼슘에 의한 판지의 물성변화로 볼 때 경질탄산칼슘 함량이 1% 수준으로 사용한다면 벌크 상승으로 인한 재생펄프의 사용량을 절감시킬 수 있고 표이

면층의 백색도 상승에 의한 표면층 원료 절감을 기대할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 경질탄산칼슘의 함량이 그 이상으로 증가하게 되면 강도저하를 완화시키기 위한 노력이 추가되어야 할 것으로 생각된다.

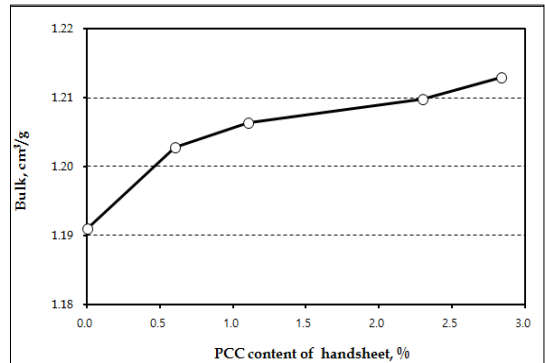


Fig. 4. Bulk as a function of PCC content.

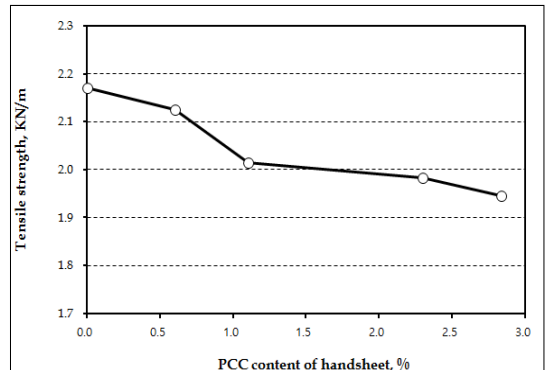


Fig. 5. Tensile strength as a function of PCC content.

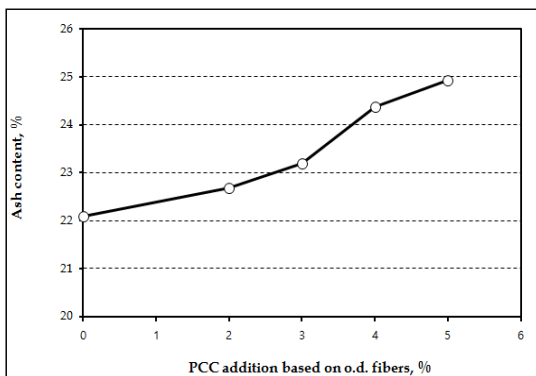


Fig. 3. Ash content of handsheet as a function of PCC addition.

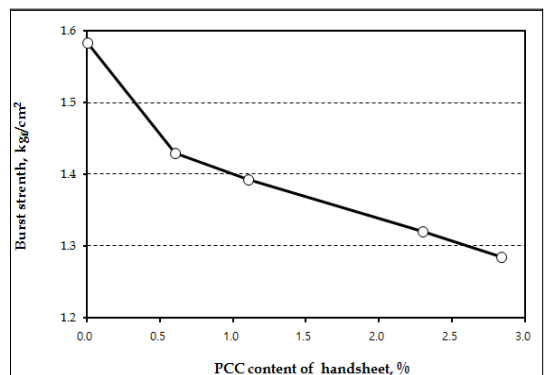


Fig. 6. Burst strength as a function of PCC content.

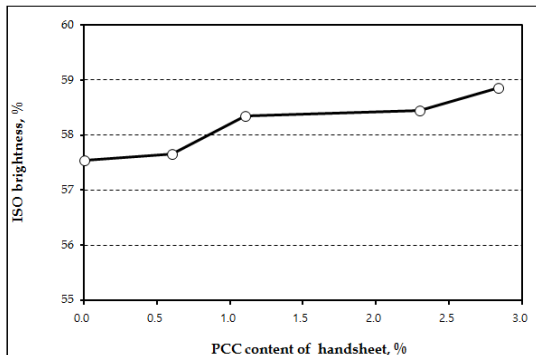


Fig. 7. ISO brightness as a function of PCC content.

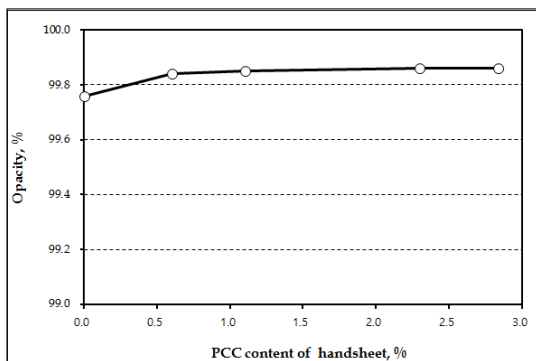


Fig. 8. Opacity as a function of PCC content.

3.2 경질탄산칼슘 투입에 따른 수초지의 건조에너지 평가

수초지 제조방법과 동일하게 제조된 습지필을 함수율 측정기에서 110℃의 일정한 열을 가하면서 습지필의 함수율을 측정하였다. 습지필에 열을 가하게 되면 초기에는 표면에 존재하는 물 분자가 열을 받아 급격하게 증발하게 되고 이후 섬유와 결합되어 있는 물 분자가 열에너지를 받아 증발하기 되기 때문에 건조초기에는 증발되는 수분함량이 급속히 증가하게 되고 이후에는 증가폭이 대폭 감소하게 되는 것이다. 따라서 건조에너지는 증발하게 되는 수분함량이 거의 일정해지는 지점의 높이로 비교가 가능하게 되는데 이 부분이 낮을 수록 건조에너지는 감소하게 된다. 이를 고려하여 건조에너지가 감소하는 비율을 건조에너지 감소율로 명명하였고 경질탄산칼슘이 투입되지 않은 습지필의 최종 수분함량과 경질탄산칼슘이 투입된 습지필의 최종 수분함량을 이용하여 계산하였다.

경질탄산칼슘의 함량에 따른 습지필의 최종 수분 함량을 Fig. 9에 나타냈고 최종 수분 함량으로 계산된 건조에너지 감소율을 Fig. 10에 도시하였다. 경질탄산칼슘의 함량이 증가함에 따라 전반적으로 습지필의 최종 함수율은 감소하는 것으로 볼 수 있었고 이를 바탕으로 한 건조에너지 감소율을 살펴보면 약 2.5%의 경질탄산칼슘 함량까지는 완만하게 증가하다가 그 이상에서는 급격히 증가하는 것으로 볼 수 있었다. 선행연구에서도 충전제 함량이 증가하게 되면 건조에너지를 절감할 수 있다고 보고하였는데⁹⁾ 재생펄프를 사용하여 제조된 습지필의 경우에도 경질탄산칼슘의 투입에 따라 건조에너지를 절감할 수 있는 것으로 건조에너지가 감소하게 되면 화석연료나 기타 에너지원을 절약할 수 있을 뿐만 아니라 공정상의 속도증가도 기대할 수 있기 때문에¹⁵⁾ 건조에너지 측면을 고려하면 경질탄산칼슘의 투입은 긍정적인 것으로 판단된다.

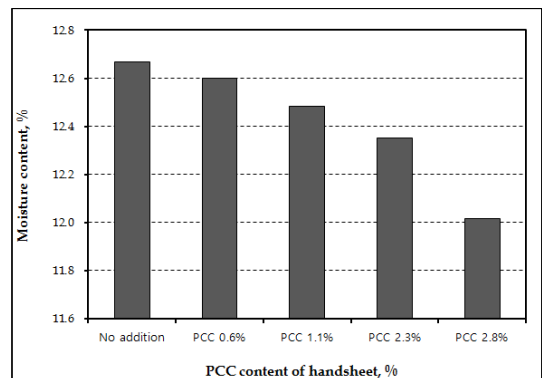


Fig. 9. Moisture content of handsheet as a function of PCC content.

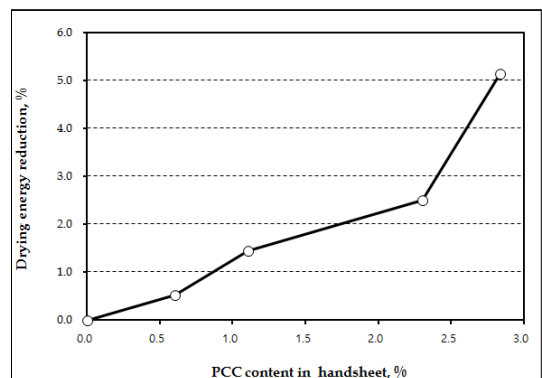


Fig. 10. Drying energy reduction as a function of PCC content.

4. 결론

본 연구에서는 백판지의 표이면층 지료에 경질탄산칼슘을 투입하여 수초지를 제조하였고 수초지의 물리적, 강도적, 광학적 특성변화를 파악하고 건조에너지 감소율을 평가함으로써 백판지용 부원료로서 경질탄산칼슘의 적용 가능성과 적정 투입 수준을 파악하고자 하였다.

경질탄산칼슘이 투입됨에 따라 수초지의 벌크와 백색도는 증가하였으나 인장강도와 파열강도는 감소하는 것을 볼 수 있었다. 벌크와 백색도의 상승은 재생펄프와 천연펄프의 사용량을 절감시킬 수 있는 긍정적인 효과가 있는 것으로 판단되나 강도의 저하는 피할 수 없기 때문에 강도가 허용되는 수준에서 경질탄산칼슘의 투입량이 결정되어야 할 것으로 판단된다. 습지필의 최종 함수율과 이를 바탕으로 계산된 건조에너지 감소율을 평가한 결과 경질탄산칼슘 함량이 증가함에 따라 건조에너지 감소율을 직선적으로 증가하는 것을 볼 수 있었다.

경질탄산칼슘의 투입에 따른 판지의 물성과 건조에너지를 종합적으로 판단하면 백판지에 경질탄산칼슘이 1% 수준으로 함유되어도 펄프와 에너지 절감을 통한 원가절감을 기대할 수 있을 것으로 판단되고 더 높은 원가절감을 위해 경질탄산칼슘의 함량을 상향시킬 수 있지만 이럴 경우 강도저하를 방지할 수 있는 기술이 추가적으로 적용되어야 할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 (주)깨끗한나라의 지원에 의해 이루어졌음.

Literature Cited

1. Zhao, Y., Hu, Z., Ragauskas, A., and Deng, Y., Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler, TAPPI J. 9(2): 3-7 (2005).
2. Lee, K. H., Lee, H. L., and Youn, H. J., Effects of the size and distribution of preflocculated GCC on the physical properties of paper, 2006 Pan Pacific Conference Proceedings, Vol. 1, pp. 85-90 (2006).
3. Choi, D.-C., Choi, E.-Y., Won, J. M., and Cho, B.-U., Paper strength improvement by anionic PAM and cationic starch adsorbed PCC, Journal of Korea TAPPI 45(1):59-66 (2013).
4. Lee, J. Y., Kim, C. H., Choi, J. S., Kim, B. H., Lim, G. B., and Kim, D. M., Development of new powdered additive and its application for improving the paperboard bulk and reducing drying energy (I) - analysis of chemical and physical properties of brewers grain-, Journal of Korea TAPPI 44(2):58-66 (2012).
5. Ryu, J. Y., and Lim, J. H., Development of novel drainage agent for KOCC(V), 2013 Fall Conference of Korea TAPPI Proceedings, p. 17 (2013).
6. Kiviranta, A., Paperboard grades, Papermaking Science and Technology, Vol. 18, Ch. 2, TAPPI Press, Atlanta, p. 54 (1997).
7. Smook, A. G., Non-fibrous additives to papermaking stock in Handbook for pulp & paper technologists, Ch. 15, Angus Wilde Publications Inc., p. 218 (2002).
8. Krogerus, B., Fillers and pigments in papermaking chemistry, Papermaking Science and Technology, Vol. 4, Ch. 5, TAPPI Press, Atlanta, p. 116 (1997).
9. Shen, J., Song, Z., Qian, X., and Liu, W., Modification of papermaking grade fillers: A brief review, Bioresources 4(3):1190-1209 (2009).
10. Laufmann, M., and Forsblom, M., GCC vs. PCC as the primary filler for uncoated and coated wood-free paper, TAPPI J. 83(5):1-13 (2000).
11. Kim, C. H., Lee, J. Y., Gwak, H. J., Chung, H. K., Back, K. K., Lee, H. J., Kim, S. H., and Kang, H. R., Improvement of paper strength using pretreated precipitated calcium carbonate (PCC), Journal of Korea TAPPI 42(1):41-47 (2010).
12. Jeong, Y. B., Lee, H. L., Youn, H. J., Jeong, K. H., and Ryu, H., Influence of the viscosity of surface sizing starch solutions on surface sizing effect of linerboard, Journal of Korea TAPPI 44(5): 54-62 (2012).
13. Gess, M. J., Precipitated calcium carbonate in retention of fines and fillers during papermaking, Ch. 15, p, TAPPI PRESS (1998).
14. Xu., Y., Chen, X., and Pelton, R., How polymers strengthen filled papers, TAPPI J. 9(11):8-12 (2005).
15. Fairchild, H. G., Increasing the filler content of PCC filled alkaline papers, TAPPI J. 75(8):85-90 (1992).