

배기가스로 제조한 PCC를 이용한 친환경 도공지 제조

신길재¹ · 원종명 · 이용규[†]

접수일(2013년 11월 28일), 수정일(2013년 12월 11일), 채택일(2013년 12월 13일)

Production of Environment-Friendly Coated Paper with PCC Manufactured with Emission Gas

Gil Jae Shin¹, Jong Myoung Won and Yong Kyu Lee[†]

Received November 28, 2013; Received in revised form December 11, 2013; Accepted December 13, 2013

ABSTRACT

Effects of blending of PCC manufactured with emission gas occurred at mill on the characteristics of coating color, optical and printing properties of coated paper were investigated in order to evaluate the possibility of its use as a raw material for producing environmentally friendly coated paper. Low shear viscosity and water retention value of ground PCC 1($d_{50} = 6.303 \mu\text{m}$) were higher than those of ground PCC 2($d_{50} = 3.149 \mu\text{m}$). Ink set properties of ground PCC 1 and ground PCC 2 were inferior to that of PCC 3. Thus, the reducing of particle size was required in order to overcome the inferior ink set properties. Ground PCC 1 had a similar properties to clay, and it showed the possibility that ground PCC 1 could be used to produce matte grade coated papers. However, it was required to improve the stability (particle shape, particle size, and compatibility with chemicals used in coating color formulation) in the case of blending with GCC in order to keep the qualities of coated paper

Keywords: PCC, ground PCC, emission gas, GCC, optical properties, gloss, ink set

1. 서론

2011년 RISI 발표자료에 의하면 우리나라 지류생산량은 11,480천 M/T로 세계 6위이며 국민 1인당 지류 소비량이 170 kg으로 13위에 해당하고 있으며, 고

용 2만 5천명, 생산액 10 조원에 이르는 주요 기간산업으로 석유화학, 철강 등과 함께 대표적인 에너지 다소비 산업이다. 제지 산업은 2008년 현재 연간 2,165천 TOE의 에너지를 사용하고 있는 에너지 다소비 업종으로 에너지 절감 노력이 절실히 필요한 상황이다. 즉, 제

• 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과 (Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest & Environmental Science, Kangwon National University, Chuncheon, 200-701, Korea)

1 (주)포스코켄텍 기술연구소(경북 포항시 남구 신항로 110)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: yklee@kangwon.ac.kr

지산업이 에너지 절감기술들을 연구 개발하고, 적용함으로써 큰 온실가스 감축 효과를 기대할 수 있는 업종임을 의미하기도 한다.

향후 국내 지류생산량은 2020년 1,300만 톤으로 매년 약 0.9% 정도 성장할 것으로 예상된다. 이 가운데 인쇄용지와 산업용지의 생산이 증가할 것으로 예상된다. 인쇄필기용지의 경우에는 저 원가의 저 품질 또는 고품질의 친환경 상품의 수요가 모두 증가한다는 양극화 현상을 나타낼 것이다. 이러한 변화와 환경에 따라서 국내 제지업체에서는 품질개선 및 원가절감에 대한 요구가 어느 때보다도 고조되고 있는 상황이다. 또한 1992년 체결된 기후변화협약(United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC)에 의해 세계 여러 국가는 온실가스의 주범인 이산화탄소의 감축을 이행할 의무를 가지게 되었으나 의무만으로는 구속력이 부족함을 인식하고 1997년 온실 가스 감축 목표를 설정한 교토의정서(Kyoto Protocol)를 채택하면서 실질적으로 법적 구속력이 있는 이산화탄소 배출량 감축을 실시하고 있다.

우리나라의 경우 현재 개발도상국으로 분류되어 있으므로 교토의정서에 따른 온실가스 감축 의무를 이행하고 있지는 않으나 1990년대 이산화탄소 배출량 세계 9위, 이산화탄소 배출 증가율 세계 1위라는 점으로 보아 향후 선진국으로부터 이산화탄소 배출 규제를 요구받는 것은 피할 수 없는 사실로 판단된다. 기후변화 협약 및 교토의정서는 화석연료의 사용량을 줄이거나 이산화탄소의 배출량 감축을 요구하고 있기 때문에 철저한 대응 없이는 산업 활동의 위축과 GDP 감소를 야기할 가능성이 높다. 게다가 교토의정서에는 이산화탄소 배출권 (Emission credit)을 마치 상품처럼 사고 팔 수 있는 체제가 도입되었기 때문에 이산화탄소 배출은 환경 문제를 넘어서 경제 문제로 치닫고 있다. 이와 관련하여 국내 제지 관련 학계에서 이산화탄소 배출 감소를 위한 노력의 일환으로 충전제 함량을 증가시키기 위한 다양한 시도가 이루어지고 있다.¹⁻⁶⁾ 또한 보다 적극적인 방법의 일환으로 특히 이산화탄소 포집 및 저장 기술(CCS, Carbon dioxide Capture and Storage)에 주목할 필요성이 있다. 효율적이고 비용이 저렴한 이산화탄소 분리 기술의 개발은 제지, 철강, 석유, 발전 산업 등의 고에너지 소비산업의 활발하고 친환경적인 경제 활동과 함께 나아가 우리나라의 이산화탄소 감축 이행

에 대한 대응책으로 발전할 수 있을 것이다. 이러한 노력의 일환으로 배기가스를 이용한 제지용 PCC 제조에 대한 시도가 이루어지고 있다.⁷⁻⁸⁾

이러한 환경 친화적인 노력과 더불어 광택도 개선 등 도공지의 특성을 조절하기 위한 수단으로 PCC의 다양한 적용이 시도되고 있다.⁹⁻¹³⁾ 이러한 과정에서 PCC의 입자 크기,¹⁴⁾ 모양,¹⁵⁾ 종이 특성과 톱도공층 구조의 관계¹⁶⁾ 및 도공층 구조의 설계를 통한 광학적 성질 개선 등¹⁷⁾ 다양한 시도가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 친환경, 고품질 인쇄용지 제조와 우리나라의 이산화탄소 감축 이행에 대한 대응책으로 발전시킬 수 있는 기초 연구를 하기 위하여 산업단지 공장 내에서 발생하는 CO₂ 가스를 재사용하여 생산된 PCC와 시중에서 시판되고 있는 PCC를 사용하여 도공액의 물성 및 도공지의 품질을 평가하였다. 또한 공장에서 발생된 CO₂ 가스를 재사용하여 생산된 PCC가 일부 탄소배출권 문제를 해결할 수 있으며 저탄소 상품으로 친환경적인 도공지의 제작 가능성 및 도공지 물성 개선 가능성 여부를 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에 사용된 원지는 국내 H사에서 분양 받은 평량 75 g/m², 두께 100 μm의 백상지를 사용하였다. 도공안료 중 무기안료로는 산업단지 공장 내에서 발생하는 CO₂ 가스를 사용하여 생산된 2종류의 PCC와 시중에서 시판되고 있는 PCC(1000S, 백광소재, 평균 입자경 0.5 μm), 2종의 GCC(Setacarb-K, Hydrocarb 60, Omya) 및 1종의 clay(Hydragloss, Engelhard사, 미국)를 사용하였다. 공장에서 발생된 CO₂ 가스를 사용하여 생산된 PCC 중 3회 분쇄품을 ground PPC 1, 4회 분쇄품을 ground PCC 2, 시판품을 PCC 3으로 칭하였다. Ground PPC 1 및 ground PCC 2의 전자현미경 사진을 Photo 1과 2에 나타내었다. 바인더는 SB라텍스(KSL-253, 금호석유화학)를 사용하였고, 유동성 개량제(WR-330N, 우진산업), 분산제(WY-117, 정원화학), 윤활제(PRO WET 400G, 우진산업) 및 내수화제(LUB REX-55, 우진산업)를 사용하였다.

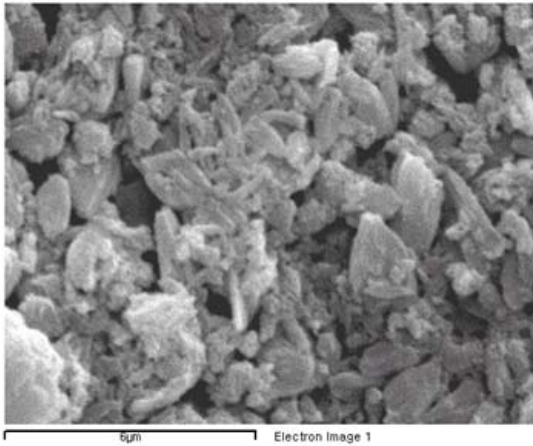


Photo. 1. SEM micrograph of ground PCC 1.

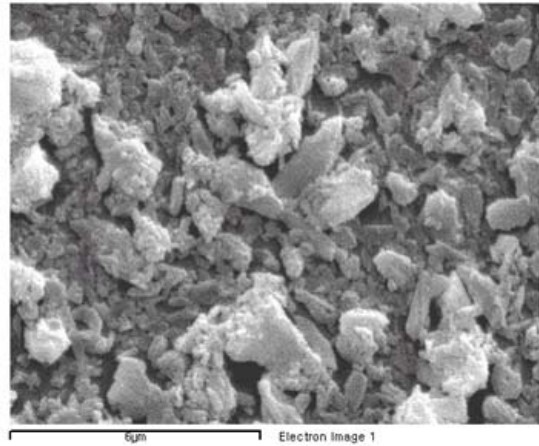


Photo. 2. SEM micrograph of ground PCC 2.

2.2 PCC 제조과정

PCC는 다음과 같은 제조과정을 통하여 제조하였다.

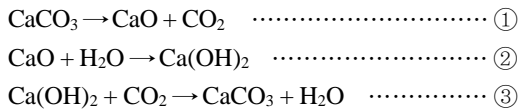


Fig. 1은 경질탄산칼슘(PCC) 제조공정을 보여주고 있다. 신규공정에서 나타내는 바와 같이 공장 내에서 발생하는 CO₂ 가스를 사용하여 PCC를 제조하였다.

2.3 실험방법

2.3.1 도공액의 제조 및 물성 측정

Top 코팅 및 pre 코팅용 도공액의 고형분 농도는 각각 60%로 제조하였다. Top 코팅액은 Table 1의 배합비로 제조하였고, pre 코팅액은 GCC(Hydrocab-60) 100 pph, latex 12 pph, 기타 첨가제는 top 코팅액과 동일하게 배합하여 제조하였다. 도공액의 점도는 60 rpm에서 no. 4 spindle로 저전단 점도계(DV-11 Viscometer, Brookfield, U.S.A.)를 사용하여 측정하였고, 보수성

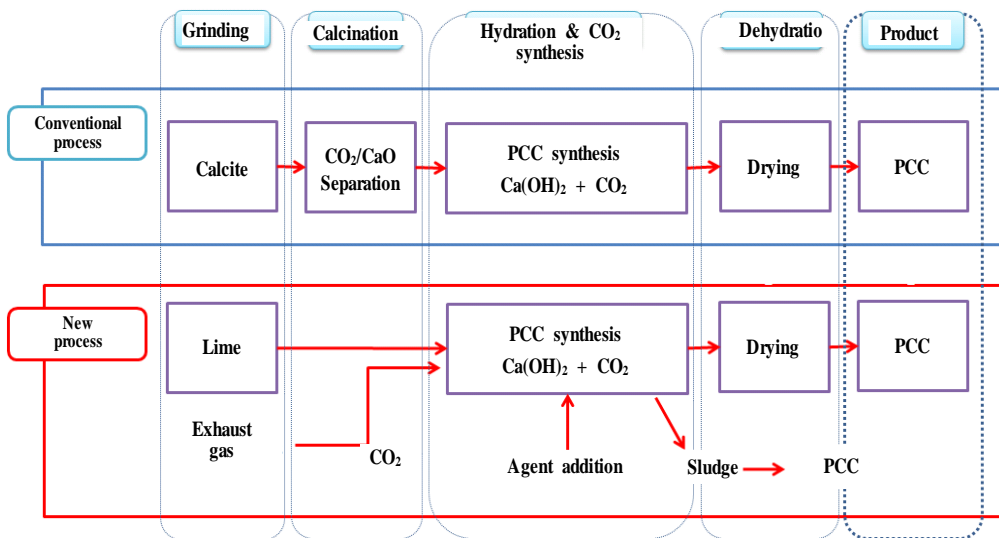


Fig. 1. Conventional and new PCC manufacturing processes.

Table 1. Top coating color formulations(Unit : part)

| | Control | Ground PCC 1 | | | | Ground PCC 2 | | | PCC 3 | | | Clay | | |
|--------------------|---------|--------------|----|----|----|--------------|----|----|-------|----|------|------|----|--|
| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | M | |
| GCC | 100 | 90 | 75 | 50 | 90 | 75 | 50 | 90 | 75 | 50 | 90 | 75 | 50 | |
| Ground PCC 1 | - | 10 | 25 | 50 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| Ground PCC 2 | - | - | - | - | 10 | 25 | 50 | - | - | - | - | - | - | |
| PCC 3 | - | - | - | - | - | - | - | 10 | 25 | 50 | - | - | - | |
| Clay | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 10 | 25 | 50 | |
| Latex | 10 | | | | | | | | | | | | | |
| Dispersant | - | | | | | | | | | | 0.02 | | | |
| NaOH | - | | | | | | | | | | 0.12 | | | |
| Rheology modifiers | 0.10 | | | | | | | | | | | | | |
| Lubricant | 0.50 | | | | | | | | | | | | | |
| Insolubilizer | 0.30 | | | | | | | | | | | | | |
| TSC | 60 % | | | | | | | | | | | | | |

은 보수성 측정기(Water retention meter, AA-GWR, Kaltec Scientific Inc, U.S.A.)를 사용하여 측정하였다. 보수성 측정치는 탈수량을 나타낸 것으로 값이 낮은 것일수록 보수성이 우수한 것을 나타낸다.

2.3.2 도공지 제작

도공지는 실험실용 반자동 코터(K-control coater, RK Print Coat Instrument Ltd, U.K)를 사용하여 제작하였다. Pre-coating 도공량을 편면 8±1 g/m²으로 하여 도공 후, 105℃의 열풍 건조기(YJ-8600D, Yujin Electronics, Korea)에서 20초간 건조하였다. 제조된 도공지를 다시 편면 10±1 g/m²으로 top-coating 하였다. 그 후, 슈퍼 캘린더(Supercalender, Beloit Corporation, U.S.A.)를 사용하여 온도 70℃, 압력 250 psi에서 도공면이 steel면으로 향하게 한 후 2회 통과시켰다.

2.3.3 도공지 물성 및 인쇄적성 평가

Top-coating까지 처리한 도공지의 거칠음도(PPS, L&W, Sweden), 광택도(Gloss meter, Model T480A, Technidyne Corp, U.S.A.), 백색도, 백감도 그리고 불투명도(Elrepho 3300, Datacolor, International, U.S.A.) 값을 측정하였다. 도공지의 인쇄광택, 표면강도(dry-pick, wet-pick strength), 잉크세트성 및 잉크농도는 RI(RI- II, KRK, Japan) 인쇄적성시험기로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 도공액의 물성

도공액의 저전단 점도를 측정한 결과 Fig. 2에서 보는 바와 같이 3종의 PCC 및 클레이의 첨가량이 증가됨에 따라 저전단 점도가 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 ground PCC 1과 ground PCC 2는 PCC 3에 비하여 현저히 낮은 저전단 점도 특성을 나타내었는데, 이것은 PCC 3가 ground PCC 1 이나 ground PCC 2 보다 입자경이 작고 입자경 분포가 좁기 때문인 것으로

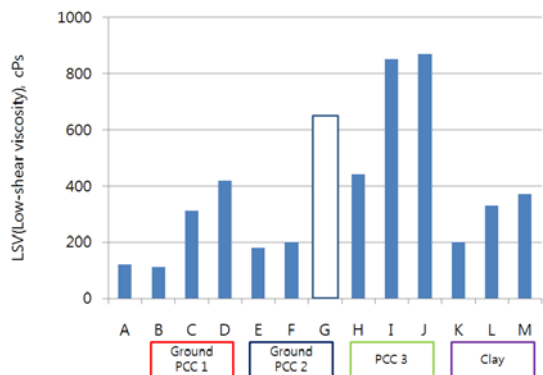


Fig. 2. Effect of pigment blending on the low-shear viscosity of coating color(LSV of Formula G could not be measured because of color shocking).



Fig. 3. Effect of pigment blending on the water retention of coating color(WRV of Formula G could not be measured because of color shocking).

판단된다. Fig. 3은 도공액의 보수성 측정 결과를 나타낸 것으로 3종의 PCC 및 클레이 첨가에 의하여 탈수량이 감소되어 GCC보다 보수성이 우수한 것으로 확인되었다.

3.2 도공지의 광학적 성질

도공지의 광학적 성질을 평가하기 위하여 공시 안료를 사용하여 조제된 도공액으로 제조한 도공지의 거칠음도, 백지광택, 백색도 및 불투명도를 측정하였다. GCC의 일부를 PCC 또는 clay로 대체한 결과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 비록 PCC 1 첨가 시 약간 높은 거칠음도가 관찰되기는 했으나 전반적으로 유사한 수준의 거칠음도를 나타내었다. 백지광택은 Fig. 5에서 보는 바와 같이 GCC 대신 clay를 50% 투입했을 경우 다소 높은 값을 나타내었고, PCC 3 투입 시에는 GCC와 유사한 값의 백지광택이 얻어졌다. 그러나 ground PCC 1과



Fig. 4. Effect of pigment blending on the roughness of coated paper.

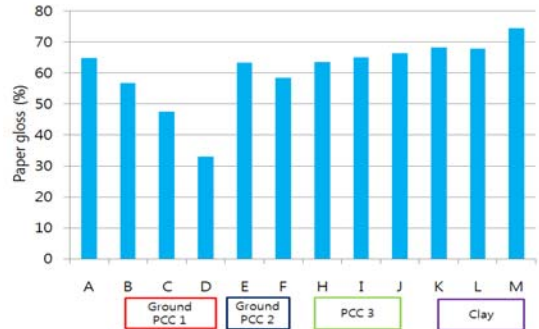


Fig. 5. Effect of pigment blending on paper gloss of coated paper.

ground PCC 2의 경우는 첨가량이 증가할수록 광택이 감소하여 고풍택지용 안료로는 적용이 어려울 것으로 사료된다.

도공지의 백색도는 사용된 안료의 특성에 의하여 결정되는데, Fig. 6에서 보는 바와 같이 ground PCC 1과 ground PCC 2의 첨가는 GCC 단독 사용 시와 유사하거나 높은 수준의 백색도를 나타내어 PCC의 경우에는 고백색도의 도공지 생산을 위한 도공안료로 사용하는데 아무 문제가 없는 것으로 확인되었으나, 클레이의 경우에는 첨가량이 증가할수록 백색도가 크게 저하되어, 사용량에 제한이 따를 것으로 사료된다. 종이의 불투명도는 빛의 산란 정도에 의하여 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 본 연구 결과에 의하면 Fig. 7에서 보는 바와 같이 PCC의 혼합 사용 시에는 종류에 관계없이 모두 GCC 단독 사용 시에 비하여 낮은 불투명도를 나타내었는데 이는 PCC의 고유 특성이라 할 수 있는 작은 입자 크기로 말미암아 GCC와 혼합사용 시 빛의 산란부위를 오히려 감소시키는 결과를 초래하였기

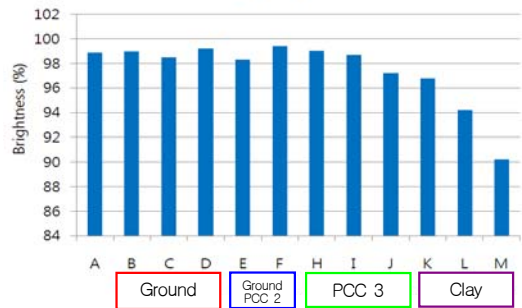


Fig. 6. Effect of pigment blending on the brightness of coated paper.

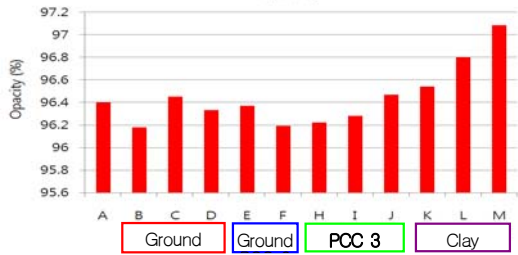


Fig. 7. Effect of pigment blending on the opacity of coated paper.

때문인 것으로 사료된다. 그러나 클레이의 경우는 GCC와 혼합 사용함으로써 벌키한 구조 형성 및 빛의 산란을 증가시키는 효과를 나타내어 도공지의 불투명도 개선을 가져온 것으로 사료된다.

3.3 도공지의 인쇄적성

Fig. 8은 도공지의 잉크 세트성 결과를 보여주고 있다. 잉크 세트성이 빠르면 인쇄광택의 저하가 발생하

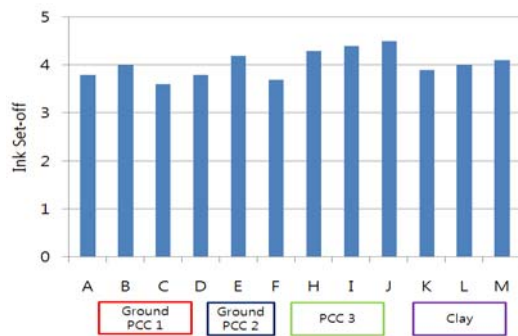


Fig. 8. Ink set-off of coated paper (Tv: 5, Cyan 0.3cc).



Fig. 9. Effect of pigment blending on the dry-pick strength of coated paper.

며 느리면 인쇄 시 뒷문음이 발생한다고 알려져 있다. 실험 결과 잉크셋팅 능력은 PPC 3, ground PCC 2, Clay, ground PCC 1 순으로 나타났다. PCC 3 및 클레이는 첨가량이 증가할수록 잉크 세트성이 우수하게 나타난 반면에 ground PCC 1 및 ground PCC 2는 첨가량이 증가함에 따라 잉크 건조성이 떨어지는 결과를 나타냈다.

도공지의 표면강도는 Fig. 9에서 보는 바와 같이 ground PCC 1과 ground PCC 2가 PCC 3에 비하여 우수하게 나타났다. 이것은 도공액 제조 시 바인더의 첨가량이 일정한 점을 감안하면, ground PCC 1과 ground PCC 2가 PCC 3보다 안료 입자경이 크기 때문에 단위 면적당 바인더의 소비량이 적어 강도 발현에 바인더가 더 기여했기 때문인 것으로 사료된다. Wet-pick 강도 역시 ground PCC 1 및 ground PCC 2가 PCC 3보다 높게 나타났다(Fig. 10).

도공지의 인쇄광택은 여러 안료 배합 조건 중 GCC 단독 사용 시 우수한 결과를 나타내었으며, PCC의 경

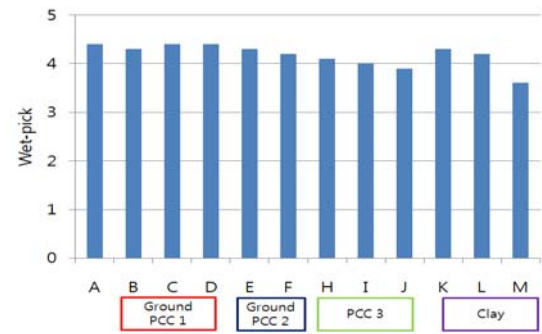


Fig. 10. Effect of pigment blending on the wet-pick strength of coated paper.

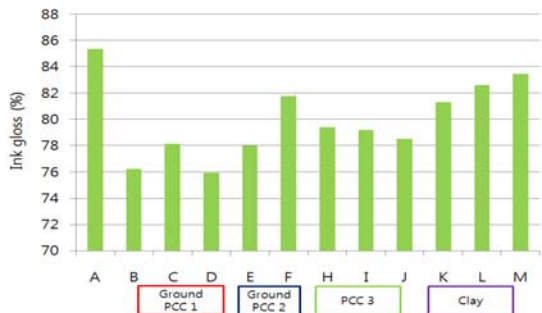


Fig. 11. Effect of pigment blending on the ink-gloss of coated paper.

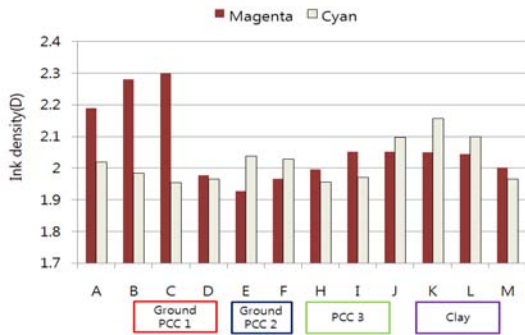


Fig. 12. Effect of pigment blending on the ink-density of coated paper.

우 종류에 관계없이 모두 GCC 및 클레이에 비해 낮은 인쇄광택을 초래하였다(Fig. 11). 한편 잉크 농도는 Fig. 12와 같이 Magenta에서 PCC 1의 경우 가장 높은 값을 나타냈고, Cyan에서는 클레이가 소량 첨가되었을 때 가장 높은 값을 나타냈다. Ground PCC 1 및 클레이는 첨가량이 증가할수록 잉크농도 값이 감소하였으며, ground PCC 2 및 PCC 3는 잉크 농도 값이 유사한 수준을 나타내었고, PCC의 첨가량이 증가할수록 잉크 농도 값이 증가하였다.

4. 결론

본 연구는 공장 내에서 발생하는 CO₂ 가스를 사용하여 제조한 PCC 2종류와 1종의 시판 PCC 및 GCC를 사용하여 조제한 도공액의 물성, 도공지의 광학적 성질 및 인쇄적성에 미치는 영향을 평가하여 탄소배출권 문제의 경감 및 저탄소 친환경적인 도공지의 생산이 가능한지 여부를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Ground PCC 1이 ground PCC 2 안료보다 도공액의 저전단점도가 높고 보수성이 높게 나타났으며, 백지 광택 발현이 불량하였다. 또한 PCC 2보다 잉크 건조성이 느리며 pick 강도는 우수하게 나타났다.
2. PCC 1은 도공액의 보수성이 우수하며, 백지광택이 낮고, 인쇄광택이 높아 SNAP값이 높기 때문에 저광택을 요구하는 매트지 계열의 안료로 적합하다고 사료된다. 반면 안정적인 품질유지 및 제지산업에서

가장 널리 사용되는 GCC와의 혼합 시 안정성에 관한 연구가 더욱 필요하다고 사료된다.

3. Ground PCC 1 및 ground PCC 2는 클레이와 비슷한 특성을 나타내고 있으나, ground PCC 2는 클레이에 비하여 품질과 가격적인 메리트가 없고, ground PCC 1은 클레이와 다른 등급 즉 저광택 등급의 매트지 계열에 적용할 수 있을 것으로 사료된다.
4. Ground PCC 1 및 ground PCC 2는 PCC 3보다 잉크 세트성이 전반적으로 떨어지는데 이것을 극복하기 위해서는 안료의 입자 크기를 작게 제어할 필요가 있다고 사료된다.

연구 결과에 따르면 공장 배기가스를 포집하여 새로운 공정에서 생산된 경질탄산칼슘(PCC)을 사용하면 친환경적이면서도 탄소 배출량을 줄일 수 있는 인쇄용지를 제조할 수 있는 가능성이 확인되기는 했지만, 제지산업에서 활용될 수 있는 제품을 생산하기 위해서는 입자형태, 입자경, 코팅약품과의 쇼킹 등의 안료 자체의 안정성 확보 및 PCC 특성을 활용한 신제품 개발에 관한 연구가 더욱 진행되어야 할 것으로 사료된다.

Literature Cited

1. Cho, B.-U., Kim, H.-J., and Won, J. M., Production of high loaded paper by dual flow additions of fillers(I)-Effects of filler addition at thick stock on paper properties and papermaking process, Journal of Korea TAPPI 43(4):23-30 (2011).
2. Cho, B.-U., and Won, J. M., Behavior of PCC during loading at high consistency pulp slurry, Journal of Korea TAPPI 43(5):43-38 (2011).
3. Won, J. M., Cho, B.-U., and Lee, Y. K., Effects of PCC loading at thick stock on the paper properties, Journal of Korea TAPPI 44(4):62-68 (2012).
4. Ahn, J. E., Lee, J. G., Lee, H. Y., Youn, H. J., and Lee, H. L., Modification of GCC with poly-DADMAC and PSS with different molecular weights and its effect on the paper properties, Journal of Korea TAPPI 44(5):21-31 (2012).
5. Choi, D.-C., Choi, E.-Y., Won, J. M., and Cho, B.-U., Paper strength improvement by anionic PAM and cationic PAM, Journal of Korea TAPPI 45(6):45-50 (2013).

- onic starch adsorbed PCC, *Journal of Korea TAPPI* 45(1):56-66 (2013).
6. Lee, J. G., Sim, K. J., Lee, H. L., and Youn, H. J., Retention performance of nanocoated GCC with positive charge, *Journal of Korea TAPPI* 45(5):14-22 (2013).
 7. Konnoa, H., Goto, H., Takahashi, K., and Nanri, Y., An innovative process to manufacture calcium carbonate by the causticizing process in a kraft pulp mill, *Proceedings of TAPPI PaperCon '09 Conference*, pp. 1-18 (2009).
 8. Nanri, Y., Kondo, H., Goto, H., and Takahashi, K., A new process to produce high-quality PCC by the causticizing process in a kraft pulp mill, *Tappi J.* 7(5): 19-24 (2008).
 9. Ishley, J. N., and Osterhuber, E. J., A new precipitated calcium carbonate pigment for high gloss coated papers, *Proceedings of TAPPI Coating Conference*, pp. 237-250 (1990).
 10. Engstrom, G., and Rigdahl, M., The use of some PCC grades as coating pigments, *Nordic Pulp and Paper Research J.* 7(2):90-101 (1992).
 11. Zhang, Z. R., Joyce, M. K., Ogden, O., and Kumar, V., Benefits of fine aragonite PCC to GCC in LWC and CFS coating applications, 2004 TAPPI Coating and Graphic Arts Conference, pp 1-19 (2004).
 12. Kröberr, M., Dimmick, A. C., Aarni, E., and Alderfer, G., Maintaining coated paper performance while varying coating color solids with engineered carbonates, *Proceedings of Coating and Graphic Arts Conference*, pp 1-13 (2004).
 13. Jarnstrom, J., Sinervo, L., Toivakka, M., and Peltonen, J., Topography and gloss of precipitated calcium carbonate coating layers on a model substrate, *Tappi J.* 6(5):23-31 (2007).
 14. Dimmick, A. C., Influence of the average particle size of aragonite precipitated calcium carbonate on coated paper properties, *Proceedings of TAPPI Coating Conference*, May 2-5, pp. 1-12 (2003).
 15. Crawshaw, D. B., Kahn-Scheneider, C. H., and Clark, P. C., The influence of pigment particle shape on the performance of paper coating, *Proceedings of TAPPI Coating Conference*, pp.143-164 (1982).
 16. Zhang, Z. R., Wygant, R. W., and Lyons, A. V., A fundamental approach to understand the relationship between top coat structure and paper performance, *Tappi J.* 84(3):48 (2001).
 17. Burri, P., Naydowski, C., Spielmanson, D. C., and Swanson, E. T., From theory to practice-use of classical theory to design a pigment with improved optical properties, *Proceedings of TAPPI Coating Conference*, pp. 203-213 (1996).