

고지의 효과적인 활용을 위한 in-situ 탄산칼슘 부착 방식의 연구 (1)

– 탄산칼슘의 부착 효과 증대를 위한 고분자 전처리 –

서영범[†] · 이민우 · 이영호 · 정재권

접수일(2014년 9월 12일), 수정일(2014년 10월 2일), 채택일(2014년 10월 3일)

Application of In-situ CaCO₃ Formation Method for Better Utilization of Recycled Fibers (1)

– Enhancing Attachment of CaCO₃ to Fibers by Polymer
Pre-Treatment –

Yung Bum Seo[†], Min Woo Lee, Young Ho Lee and Jae Kwon Jung

Received September 12, 2014; Received in revised form October 2, 2014; Accepted October 3, 2014

ABSTRACT

In-situ CaCO₃ formation on recycled wood pulp was studied to improve optical property and filler attachment to the fiber furnish in papermaking. We tried to attach calcium oxide (CaO) to the recycled fibers, old newspaper (ONP) in this case, by using selected polymers before in-situ CaCO₃ formation reaction on fibers, and then, CO₂ was injected to the furnish until all the CaO on fiber surfaces was consumed. It was found that the attachment of newly formed CaCO₃ to recycled fibers became stronger by attaching CaO to the fibers before in-situ CaCO₃ formation reaction. It was expected that the polymers used for the attachment of calcium source to the fiber furnishes helped to keep the newly formed CaCO₃ strongly attached to the fiber surface as well as to retain the impurities associated with calcium source and recycled fibers, if any. In-situ CaCO₃ formation gave higher brightness and much less ERIC value in ONP sheet than the case when the equivalent amount of GCC was added to the furnish.

Keywords: Retention, polymer, in-situ CaCO₃ formation, ONP, CaCO₃ attachment

• 충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과 (Department of Biobased Materials, College of Agriculture and Life Science, Chungnam National University, Gung-Dong, Yousung-Gu, Daejeon, 305-764, Korea)

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

1. 서론

현재 세계는 이산화탄소에 의한 지구온난화로 인해 해수면이 점점 상승하고 있으며, 이상기후를 나타내는 등 많은 문제를 겪고 있다. 이는 온실가스인 이산화탄소 배출량 증가와 관련이 깊으며, 그 발생량은 매년 꾸준히 증가하고 있다. 이러한 이유로 인해 전 세계적으로 이산화탄소 저감의 필요성이 대두되고 있으며 탄소 배출저감, 대체에너지 개발 등을 통하여 국가별로 이산화탄소 발생을 감축하려는 노력을 지속하고 있다. 한국에서도 국가적으로 저탄소 녹색성장이라는 비전을 내세우고 대부분의 산업을 에너지 저감형 산업으로 전환을 하고 있다. 또 태양열발전, 풍력발전, 바이오연료 등 온실가스 배출이 없는 신재생에너지와 관련된 연구가 진행되고 있으며, 자원의 재활용을 통한 재활용 소재에 대해서도 많은 연구가 진행되고 있는데, 이는 재활용 소재를 이용하는 것이 에너지 저감에 유리하기 때문이다.^{1,2)}

에너지 다소비 산업이자 목재를 사용하는 대표적인 산업군인 제지산업에서도 친환경적인 기술과 에너지 저감을 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 종이의 주원료인 목재섬유를 얻기 위해 나무를 벌채하는 것 보다는 쓰고 폐기된 고지를 재사용함으로써 펄프제조 공정을 거쳐 종이 원료 생산에 사용되는 에너지 저감 노력이 중요시 되고 있다. 만약 고지 1톤을 재활용하면 30년생 나무 20그루를 벌채하지 않아도 되는데, 이 때 펄프를 생산하기 위해 사용되는 에너지와 다른 부대비용까지 생각하면 그 이상의 효과를 거둘 수도 있다.^{3,4)} 고지의 재활용에 있어서 문제점은 고지가 천연펄프(virgin pulp)에 비해 광학적, 강도적 성질이 현저히 낮고, 초지시 탈수속도가 매우 느리며, sticky 등과 같은 점착성이 물질들의 존재로 초지 공정에 문제를 일으키게 되기 때문이다.⁵⁻⁷⁾ 신문고지인 ONP(old newspaper)를 사용함에 있어서는, 이러한 재생용지의 단점을 개선하기 위해 탈묵과 표백을 실시하게 된다. 신문고지의 백색도를 높이기 위해 표백 후 세척공정을 실시하는 경우, 수율을 약 40% 정도 감소시켜 백색도와 ERIC 값을 크게 개선시킨 결과가 보고된 바 있다.^{8,9)} 이러한 결과는 ONP의 광학적 성질을 저해하는 요인이 대부분 미세분에 존재한다는 점을 보여주고 있었다. 반면 표백을 실

시하고 세척을 실시하지 않는 경우에는 백색도 향상 효과가 미미했다.^{8,9)} 고지펄프에 칼슘화합물을 섞고 추가적인 화학반응에 의해 탄산칼슘을 생성시켜 부착시키는 탄산칼슘 in-situ precipitation(이하 in-situ 탄산칼슘 형성방식) 경우, 수율의 감소 없이, 높은 백색도를 나타냈지만, 물리적 성질에 있어서는 회분함량에 의해 강도 특성이 저하하는 특성을 나타내었다.⁸⁻¹¹⁾ 하지만 강도적 특성의 저하를 강도증진제의 첨가로 보완하게 되면 in-situ 탄산칼슘 형성방식이 백색도를 현저히 높이고, 수율을 높이므로 매우 유용한 기술이 될 수 있을 것이다.

본 연구에서는 ONP의 광학적 성질개선과 보류향상을 위해 ONP에 in-situ 탄산칼슘형성 방식을 사용하였다. 특히 ONP에 새로 형성된 탄산칼슘이 강하게 달라붙도록 하여, 초지시 보류향상제의 도움이 없이도 탄산칼슘의 높은 보류율을 형성하도록 시도하였다. 즉 고분자 첨가제를 사용하여 산화칼슘과 ONP 지료를 결합시킨 후에, 이산화탄소를 주입하여 탄산칼슘의 형성을 유도함으로써 탄산칼슘이 ONP 섬유지료 위에서 결합력을 가지고 형성되도록 하였다. 이 때 ONP 내에 내재한 기존의 회분도 새로운 탄산칼슘 형성 시에 지료의 표면에 함께 붙을 수 있을 가능성이 있다. 즉, 고분자 처리를 실시 할 때에 실제적으로는 산화칼슘과 기존의 회분들이 섞여서 함께 ONP 섬유들에 붙게 될 것이며, 회분과 산화칼슘의 혼합체 상태에서 새로운 탄산칼슘이 형성되므로, 이들이 서로 엉겨 붙을 가능성은 충분하다고 판단하였다. 또한 이러한 경우 ONP의 백색도 증대와 더불어 종이에 나타나는 유색 이물질의 감소도 예상되었다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서는 국내 H사에서 탈묵과 정선공정을 거친 ONP를 분양받아 사용하였다. 사용된 ONP 지료의 특성을 Table 1에 나타냈다. In-situ 탄산칼슘형성 방식에 사용한 산화칼슘은 일본 Showa사의 산화칼슘 분말을 사용하였으며, 산화칼슘 보류에 사용한 고분자는 보류향상제인 양이온성 PAM(분자량 500-700만, 전하밀도 +5 meq./g, CIBA Chemical)과 micropolymer

Table 1. The ONP furnish used and its handsheet properties

ONP furnish property		Handsheet property			
Length weighted fiber length* (mm)	Ash (%)	ISO Brightness (%)	ERIC value (ppm)	Ash (%)	Cationic PAM (0.1%)
0.855	23.7	52.7	448.1	7.60	×
		49.7	668.7	18.0	○

*L&W Fiber Tester (Lorentzer & Wettre, Kista, Sweden)

(분자량 50만, 전하밀도 -3-5 meq./g, Ashland 사)를 사용하였다. Table 1에서 수초지를 만들 때에도 상기 양이온성 PAM을 지료에 대해 0.1% 사용하였다. 비교용으로 사용된 GCC는 평균입도가 2.0-2.8 μm 이며 국내 탄산칼슘 공급회사인 O사로부터 분양받아 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 ONP 탄산칼슘 in-situ 방식

ONP와 산화칼슘을 in-situ 반응기에 투입한 후 이산화탄소를 주입하기 전 교반기를 이용하여 충분히 교반을 하였으며, 펄프와 수산화칼슘 수용액이 고르게 분산되도록 하였다. 이 때 펄프지료의 pH는 13.0 이었으며, CO₂에 의한 탄산화반응이 온도에 영향을 받기 때문에 30℃에서 고정시켜 반응을 시작하였다.⁴⁾ 산화칼슘을 지료에 미리 붙이는 경우에는 micropolymer를 사용하여 산화칼슘을 충분히 음이온화 시킨 후, ONP 지료에 섞어서 양이온성 PAM을 사용하여 지료에 결합시켰다. 다음으로, 순도 99%의 CO₂를 지속적으로 주입하여 pH가 중성으로 내려와 그대로 유지하기 시작할 때에 반응을 종결시켰다. 자세한 합성조건은 Table 2에 나타냈다. ONP 전체에 in-situ 탄산칼슘형성 방식에 의해 탄산칼슘을 생성시키는 방식을 ‘in-situ 탄산칼슘형성 방식’으로 명명하였다.

Table 2. In-situ CaCO₃ formation conditions

Pulp consistency	1.5%
Total pulp slurry volume	2 L
Calcium oxide weight	25 wt% of O.D. weight of pulp
CO ₂ gas flow rate	0.5 L/min
Temperature	30℃
Stirrer RPM	350

2.2.2 GCC를 이용한 비교 샘플의 제조

ONP 지료 자체의 초기 회분함량은 23.7% 이었으며, 여기에 산화칼슘을 첨가하고 in-situ 탄산칼슘 형성 반응을 진행시켰다. In-situ 탄산칼슘형성 반응은 지료의 pH가 7.0에 도달했을 때 반응을 종료하였으며, 이때까지의 반응시간은 30분, 회분함량은 65.8% 이었으며, 새로 생성된 탄산칼슘의 양은 42.1%로 계산되었다. 본 연구에서는 반응이 완료된 ONP 지료의 초기 회분함량을 65.8%로 정하였고, Britt jar를 이용하여 섬유와 회분간의 결합력 비교 실험을 위해 새로 형성된 탄산칼슘의 양 만큼 GCC를 첨가하는 경우, 초기 회분함량이 65.8%가 되도록 GCC를 ONP에 첨가하였다.

또한 in-situ 탄산칼슘형성 방식으로 만들어진 ONP의 물리적, 광학적 특성을 비교하기 위해, ONP 지료에 GCC를 무게비로 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6으로 혼합하여 양이온성 PAM을 넣고, 수초지를 제조하였다. 수초지의 평량은 80 g/m²로 조정하였다.

2.2.3 ONP와 탄산칼슘의 부착정도 측정방법

고지펄프인 ONP에 in-situ 탄산칼슘형성 방식을 적용하여 형성된 탄산칼슘이 섬유표면에 얼마나 견고히 붙어있는가에 대한 측정은 매우 중요하다. 본 실험에서는 DDJ(dynamic drainage jar)를 이용한 미세분의 보류도 평가(Tappi standard T 261)를 변형시켜 아래 설명된 방법과 같이 시행하였다.

이 시험은 in-situ 탄산칼슘형성 방식을 적용한 지료와 일반보류시스템(ONP 지료에 GCC와 보류향상제를 투입하여 보류시키는 일반적인 보류시스템)을 적용한 지료를 상호 비교하는 방식으로 진행하였다. Fig. 1에서와 같이, 지료와 GCC가 혼합된 지료를 0.5% 농도로 맞추어 DDJ에 500 mL가 되도록 함께 투입하고 교반속도를 1,200 rpm으로 하여 30초 동안 교반하였

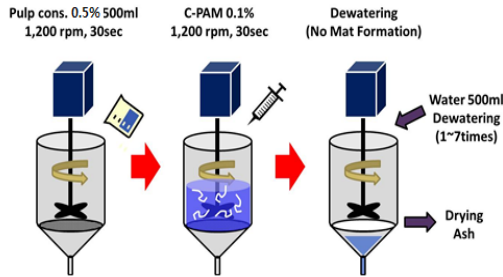


Fig. 1. Retention measurement using dynamic drainage jar (DDJ).

다. 이 때 투입되는 탄산칼슘의 양은 in-situ 탄산칼슘 형성 방식을 적용한 지료에 형성된 탄산칼슘의 양과 동일하게 하였다. 30초 교반 후 보류향상제를 투입하지 않은 경우에는 그대로 탈수시키고, 보류향상제를 투입한 경우에는 보류향상제 투입 후 30초 더 교반 후 탈수시켰다. 탈수 시 와이어 상에 매트가 형성되면 섬유에 달라붙지 않은 탄산칼슘도 매트 위에 얹힐 수 있기 때문에 더 이상 탈수가 이루어지지 않을 때까지 교반을 멈추지 않은 채로 탈수를 진행하였다(no mat formation method). 탈수가 완료되어 최종 와이어 상에 남은 지료의 건조중량과 회분 함량을 통해 탄산칼슘의 보류도를 산출하였다. 본 실험에서는 Piliarius¹²⁾의 연구에서처럼 상기 방식을 반복적으로 실시하여 1차 DDJ를 통과시킨 후 탄산칼슘의 보류도를 측정하고, 다시 물을 500 mL 까지 채워서 같은 조건에서 DDJ를 반복적으로 통과시켜 3차, 5차, 7차 DDJ 통과 시의 탄산칼슘 보류도

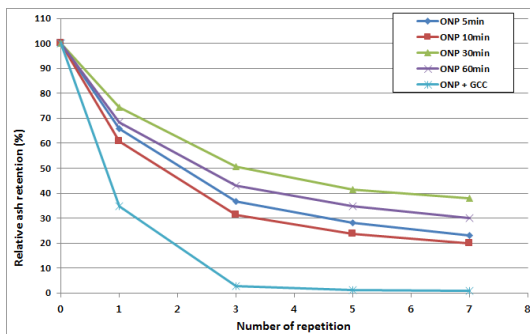


Fig. 2. Relative ash retention % without cationic PAM addition after repetitive Britt jar tests (ONP 5 min., ONP 10 min., ONP 30 min., ONP 60 min.: in-situ CaCO₃ formation method).

를 측정하였다.

2.2.4 수초지 제조 및 물리적, 광학적 특성 평가

ONP 지료 및 종이 내의 회분보류 정도를 확인하기 위해 회분측정(Tappi standard T 211)을 실시하였다. 수초지는 KS M ISO 187에 따라 23±1 °C, 상대습도 50±2%로 조절된 항온·항습실에서 24시간 이상 조습 처리 후 ISO 1924에 따른 인장강도(MICRO350, Testometric)를 측정하였다. 또한 ISO 2470에 따른 백색도(COLOR TOUCH 2, Technidyne), 불투명도(ISO 2471), ERIC value(ISO 22754)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 In-situ 탄산칼슘 형성의 반응 시간에 따른 부착강도 변화

본 연구의 실험조건에서 in-situ 반응은 30분 만에 완료되었으며, 반응 초기와 반응이 종료 후 지속적으로 강한 와류를 형성할 때, 지료와 회분의 결합상태를 분석해 필요가 있었다. 실제 in-situ 탄산칼슘형성 방식을 제지공장에 적용할 때에는, 많은 양의 ONP 지료에 in-situ 탄산칼슘형성 방식을 적용해야 하기 때문에 반응이 충분히 종결되지 못하고 사용되는 경우도 있을 수 있으며, 반응이 종결된 후에도 지속적으로 와류를 형성하여, 지료가 잘 분산된 상태를 유지할 필요가 있다. 따라서 본 실험에서는 CO₂침가에 의한 반응개시 후 5

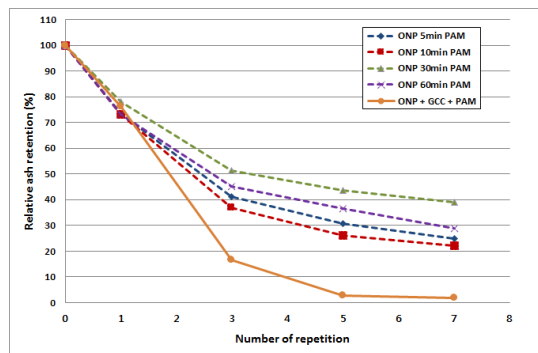


Fig. 3. Relative ash retention % with cationic PAM addition after repetitive Britt jar tests (ONP 5 min., ONP 10 min., ONP 30 min., ONP 60 min.: in-situ CaCO₃ formation method).

분, 10분, 30분, 60분 후의 상태를 측정하였다. Fig. 2은 in-situ 탄산칼슘형성 방식의 경우, 보류항상제인 양이온성 PAM을 넣지 않은 상태에서 Britt jar 시험을 실시한 것이고, Fig. 3는 in-situ 탄산칼슘형성 방식의 경우에도 양이온성 PAM을 지료의 건조중량 대비 0.1%를 첨가하여 Britt jar에 매트 형성을 한 후의 회분 변화 %를 나타낸 것이다. ONP에 GCC를 첨가한 경우에는 초기 지료의 회분 함량이 65.7%가 되도록 GCC를 첨가한 것이다.

Fig. 2와 Fig. 3을 비교하면, GCC 첨가의 경우 양이온성 PAM의 효과는 3회의 Britt jar 시험을 전후하여 그 효과가 사라지는 것을 알 수 있었다. 또 30분간 in-situ 탄산칼슘을 형성한 경우 3회에 걸친 Britt jar 통과 시 50%의 초기 회분이 PAM의 첨가유무와 상관없이 그대로 유지되었다(Figs. 2와 3). PAM을 첨가하지 않은 GCC 첨가 지료의 경우는 사실상 1차 Britt jar 통과 시에 대부분의 회분이 유실된 결과를 보였다. GCC에 PAM을 첨가한 결과는 1차 보류에서 우수한 보류효과를 냈지만(약 75%), 다시 반복하여 Britt jar를 통과하는 경우 PAM의 효과가 나타나지 않았다. In-situ 탄산칼슘 형성의 경우 대부분 5회 이상의 Britt jar를 통과한 후에도 초기 대비 20-50%의 회분이 유지되었으며, 이들은 대부분 새로 형성된 탄산칼슘인 것으로 사료된다. 왜냐하면, GCC를 첨가한 경우 PAM을 사용하여도 3회 Britt jar 통과 후에는 Britt jar에 형성된 매트에는 회분이 모두 제거되었기 때문에(Figs. 2와 3), 이후에 존재하는 회분이라면 ONP 섬유에 붙어있는 새로 형성된 탄산칼슘일 수밖에 없기 때문이다.

다른 한 편으로, in-situ 탄산칼슘이 형성된 경우들을 비교해보면, 이들 가운데도 서로 다른 보류 효과들을 볼 수 있었으며, 사실상 반응이 완료된 30분에서 회분 함량이 가장 높게 나타났다. 이는 반응이 완료되기 전에는 탄산칼슘들의 부착 효과가 떨어지며, 반응이 완료된 후에는 섬유에 부착된 회분들이 강한 와류에 의해 섬유로부터 떨어지는 일밖에 남지 않았음을 나타낸다. 이러한 현상을 고려할 때, 제지공정에 적용할 경우 가능한 한 반응이 균일하게 일어난 상태에서 사용해야 하며, 반응이 완결된 지료는 가능한 한 빨리 공정에 투입해야 할 것으로 판단된다.

Fig. 4는 초기에 산화칼슘에 음이온성 폴리머를 사용하고, 다시 양이온성 PAM을 사용하여 산화칼슘과

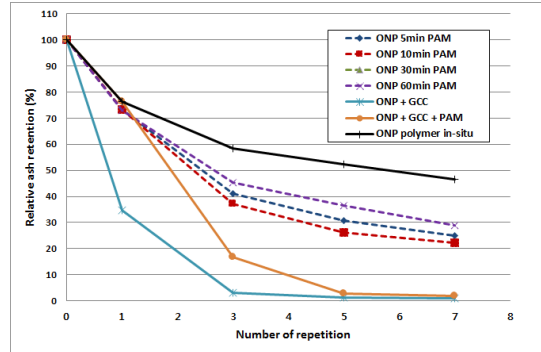
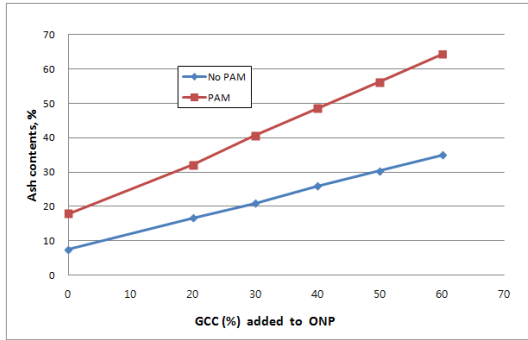


Fig. 4. Ash retention % (initially 100%) with cationic PAM addition after Britt jar tests (ONP 5 min., ONP 10 min., ONP 30 min., ONP 60 min.: in-situ CaCO_3 formation method. ONP polymer in-situ: attachment of CaO on ONP furnish and in-situ CaCO_3 formation).

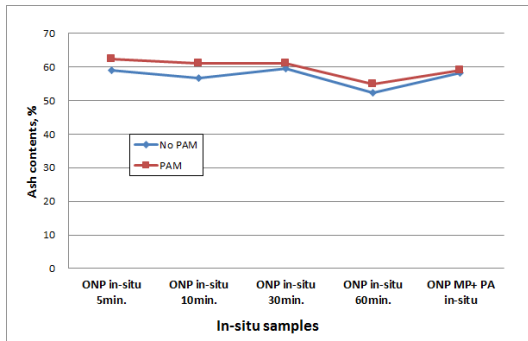
ONP 지료를 결합시킨 지료에 이산화탄소를 주입하여 반응시킨 결과이다. ONP에 GCC를 첨가하고 보류항상제인 PAM에 의해 이들과 섬유를 결합하는 경우, 3회의 Britt jar 시험을 통해 기존의 회분과 GCC가 모두 완전히 제거되었으나, Fig. 4에서 보면 산화칼슘과 ONP 지료를 폴리머로 결합시킨 상태에서 반응시킨 경우 가장 우수한 결합 상태를 나타냈으며, 실제 보류율에서 30분간 반응시킨 경우보다 약 10% 더 높은 보류율을 나타냈다.

3.2 In-situ 탄산칼슘 형성의 경우와 GCC 경우와 광학적 성질의 비교

Fig. 5(a)의 GCC 첨가의 경우, Fig. 5(b)의 in-situ 탄산칼슘 형성의 경우, 지료에 보류항상제인 PAM을 넣었을 때와 넣지 않은 경우, 수초지의 회분 양을 보이고 있다. 두 그림을 비교해 보면 in-situ 탄산칼슘형성의 경우 보류항상제인 PAM의 유무와 상관없이 회분의 보류에 차이가 없음을 나타내고 있다. 반면에 GCC 첨가의 경우 PAM의 유무에 따라 회분의 보류에 큰 차이를 보이고 있다. 이는 in-situ 탄산칼슘형성의 경우 대부분의 회분이 섬유에 붙어 있으므로 섬유가 보류되기만 하면 회분도 같이 보류되는 것으로 판단할 수 있다(Fig. 5(b)). 반면에 단순히 GCC를 ONP에 첨가한 경우 회분과 섬유가 분리되어있으며, 보류항상제가 없는 경우 GCC를 포함한 회분들이 초지시 빠져나가게 되며, 보



(a) GCC addition case

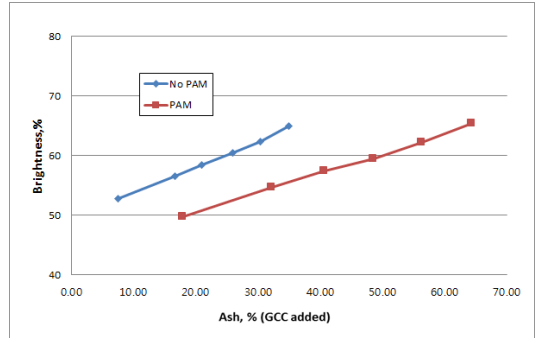


(b) In-situ CaCO₃ formation case

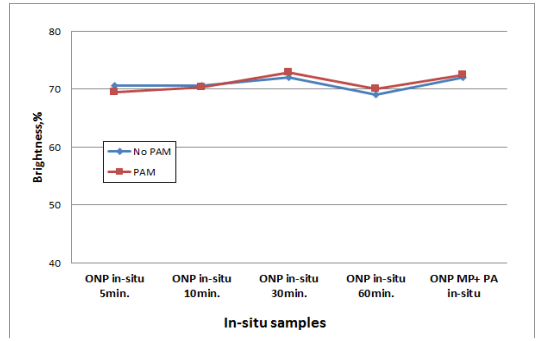
Fig. 5. Ash content % of the handsheets (ONP 5 min., ONP 10 min., ONP 30 min., ONP 60 min.: in-situ CaCO₃ formation method. ONP polymer in-situ: attachment of CaO on ONP furnish and in-situ CaCO₃ formation).

류향상제를 사용하는 경우 섬유와 함께 보류됨을 알 수 있었다(Fig. 5(a)). 따라서 in-situ 탄산칼슘 형성의 경우는 새로 형성되는 탄산칼슘과 기존의 회분이 새로운 탄산칼슘의 형성과정에서 ONP 섬유에 결합되는 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 6(a)와 Fig. 6(b)는 GCC 첨가와 in-situ 탄산칼슘 형성의 경우에 따른 백색도 비교 결과이다. Fig. 6(a)에서는 ONP에 GCC를 첨가한 치료에 보류향상제인 PAM을 첨가하면, GCC 첨가에 의한 백색도 증가보다는 색을 지닌 미세한 크기의 유색 협잡물들이 많이 보류됨으로 인해 백색도는 오히려 보류향상제를 사용하지 않은 경우보다 낮아지는 현상을 나타냈다. 하지만 Fig. 6(b)에서와 같이 in-situ 탄산칼슘 형성방식은 보류향상제인 PAM에 의해 작은 미세물질들이 보류되어도 백색도의 변화가 미미한 것을 볼 수 있었다. 이는 in-situ 탄산칼슘 형성 시 작은 유색 협잡물들의 주위에



(a) GCC addition case



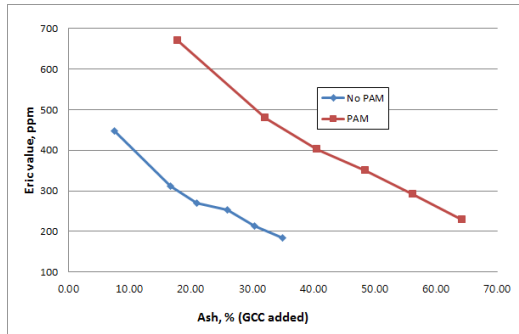
(b) In-situ CaCO₃ formation case

Fig. 6. ISO brightness of the handsheets (ONP 5 min., ONP 10 min., ONP 30 min., ONP 60 min.: in-situ CaCO₃ formation method. ONP polymer in-situ: attachment of CaO on ONP furnish and in-situ CaCO₃ formation).

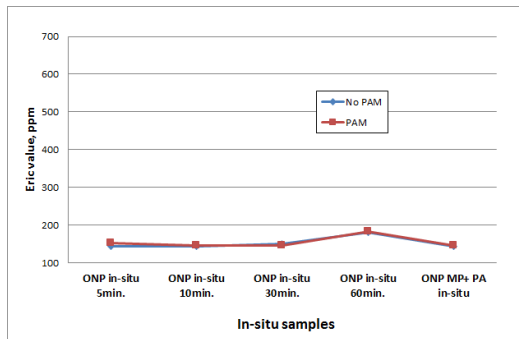
탄산칼슘이 형성되어서 협잡물들의 색을 가려버림으로서 백색도가 개선된 것으로 판단된다.

Fig. 7은 종이에 존재하는 유색 이물질들 함량을 평가하기 위하여 ERIC 값을 측정된 결과이다. GCC를 첨가한 경우 첨가량에 따라 ERIC 값이 낮아지는 경향을 나타냈으며, 이러한 결과는 GCC가 종이에 보류된 함량이 높아짐에 따라 치료량이 줄어들고, 유색 이물질의 함량 또한 상대적으로 낮아진 결과로 판단된다(Fig. 7(a)). 그러나 전반적으로 ERIC 값은 in-situ 탄산칼슘 형성의 경우에 비해 현저히 높음을 알 수 있었다(Fig. 7(b)). 특히 in-situ 탄산칼슘 형성의 경우, PAM 사용의 유무에 상관없이 동일한 값을 보인 것은 유색 이물질들이 대부분 새로 생성되는 탄산칼슘에 의해 가려졌기 때문으로 판단되었으며 이는 백색도의 경우와 동일한 현상으로 볼 수 있었다(Fig. 6(a)와 6(b)).

이와 같은 결과들은 ONP에 in-situ 탄산칼슘형성 방



(a) GCC addition case



(b) In-situ CaCO₃ formation case

Fig. 7. ERIC value of the handsheets (ONP 5 min., ONP 10 min., ONP 30 min., ONP 60 min.: in-situ CaCO₃ formation method. ONP polyme in-situ: attachment of CaO on ONP furnish and in-situ CaCO₃ formation).

식을 적용하게 되면 탄산칼슘이 형성될 때에 ONP 내에 존재하는 이물질들의 표면에 주로 탄산칼슘이 형성되어 그들의 색을 가려주는 역할을 하는 것으로 설명할 수 있다. 따라서 in-situ 탄산칼슘형성 방식은 동일 회분량에서도 백색도가 높고, ERIC 값은 현저히 낮으며 섬유와 회분과 결합 특성도 우수한 결과를 얻을 수 있는 것으로 판단되었다. 또한 ONP와 산화칼슘을 폴리머로 결합시킨 후에 이산화탄소와 반응시키는 경우, 섬유와 새로 생성된 탄산칼슘과의 결합력이 훨씬 우수하게 형성됨을 볼 수 있었다.

3.3 In-situ 탄산칼슘형성 방식의 강도적 성질

In-situ 탄산칼슘형성 방식은 ONP의 강도적 특성을 크게 저하시키는 결과를 나타냈다. 초기 23.7%의 회분량은 in-situ 탄산칼슘형성 방식의 적용에 따라 약 66%로 증대되었고, 이때 평량 80 g/m² 시트의 열단장은 2.3

km에서 0.3 km로 저하 되었다. 실제 공장 적용에서는 회분함량을 66%까지 높일 필요가 없을 것으로 판단되며, 회분함량을 40-50%로 조절하여 적절한 지력증강제와 함께 공장시험에 사용한 결과 상업적으로 문제가 없는 지종을 제조할 수 있었다. 이와 같이 개질된 ONP가 백색도가 높은 고급소재들을 대신할 수 있음을 밝힘으로서 고지의 부가 가치를 높이며, 경제성이 있는 결과를 도출할 수 있었다.

4. 결론

본 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) In-situ 탄산칼슘 형성방식을 ONP에 적용할 경우, ONP 섬유들과 새로 생성되는 탄산칼슘과의 결합되는 여부를 측정하고자 하였다. Britt jar 를 이용하여 실험한 결과, in-situ 탄산칼슘형성 방식은 GCC의 내첨 방식에 비해 반복적인 강한 와류하에서도 보류 향상제의 유무에 상관없이 높은 보류도를 나타냈다. 또한 반복되는 Britt jar 실험에서 GCC와 기존의 회분이 모두 사라진 후에도 in-situ 탄산칼슘형성방식은 20-50%의 높은 회분 보류도를 유지할 수 있었다.
- (2) In-situ 탄산칼슘형성 과정에 있어서, 산화칼슘의 소비가 완료되는 시점(pH 7.0)을 기준으로 가장 높은 섬유와의 결합력을 보였다. 너무 일찍 반응을 완료하거나, 반응 후에도 교반을 계속하는 경우, 회분의 보류가 저하하였다.
- (3) In-situ 탄산칼슘형성 방식을 회분이 66%가 되도록 ONP에 적용한 것과 ONP에 GCC를 동일량 첨가한 것의 광학적인 성질을 비교하여 분석한 결과, 동일 회분량에서 in-situ 탄산칼슘형성 방식의 백색도가 5% 이상 높았으며 또한 현저히 낮은 ERIC 값을 나타냈다. ONP 자체와 비교해서는 20% 정도의 우수한 백색도 특성을 나타냈다.
- (4) In-situ 탄산칼슘형성 방식은 보류향상제의 유무에 상관없이 동일한 백색도와 ERIC 값, 회분량을 나타냈는데, 이는 새로 생성되는 탄산칼슘들이 ONP에 내재된 유색 이물질들은 효과적으로 감싸 백색도를 개선시키고, ONP 섬유에 잘 부착되도록 역할

을 하였기 때문에 판단되었다.

사 사

본 연구는 2014년도 산업통상부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제임니 (No. 2013T100100021).

Literature Cited

1. Ince, P. J., Skog, K. E., and Heath, L. S., Recycling in the big picture-the really big picture, *Resource Recycling* 14(6):41 (1995).
2. Sung, Y. J., Kim, D. S., Um, G. J., Lee, J. W., Kim, S. B., and Park, G. S., Action plans of paper industry correspond to the carbon dioxide emission trading market, *Journal of Korea TAPPI* 44(1):43-51 (2012).
3. Blaney, C. A. and Hossain, S. U., Cleaning up recycled paper, *Chemtech* 27(2):48-51 (1997).
4. Lee, M. W., Quality improvement of recycled pulp by In-situ CaCO₃ formation, Doctor's Thesis, Chungnam National University, Daejeon, Korea (2013).
5. Waterhouse, J. F., Utilization of recycled fibers - Improved utilization of recycled fines, Project F00901 Report, Institute of Paper Science and Technology:2-5 (1994).
6. Hubbe, M. A., Rojas, O. J., and Venditti, W. A., Control of tacky deposits on paper machines - A review, *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 21(2):154-171 (2006).
7. Yamada, H., Outline of the recent studies on pitch and sticky problems and response thereto in neutral paper-making, *Japan Tappi Journal* 43(4):9-26 (1989).
8. Park, D. H., Lee, M. W., Lee, J. K., Ahn, J. W., and Seo, Y. B., Application of in-situ CaCO₃ forming process on recycled fibers for optical property improvement, *Journal of Korea TAPPI* 44(4):8-15 (2012).
9. Park, D. H., Improvement of recycled fiber properties for printing paper by in-situ precipitation of calcium carbonate, Master Thesis, Chungnam University, Daejeon, Korea (2012).
10. Kim, J. J., Ahn, J. W., Lee, M. W., Lee, J. K., and Seo, Y. B., Improving recycled fibers in printing paper by application of an in-situ CaCO₃ formation method 1. Process effects, *Appita J.* 65(4):347-351 (2012).
11. Kim, J. J., Ahn, J. W., Lee, M. W., Lee, J. K., and Seo, Y. B., Improving recycled fibers in printing paper by application of an in-situ CaCO₃ formation method 2. Paper properties, *Appita J.* 66(1):54-58 (2013).
12. Silenius, P., Preparation of filler containing paper-making materials by precipitating calcium carbonate in-situ in the presence of cellulosic materials, Master Thesis, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland (1996).