



## 中性 抄紙(製紙)와 炭酸칼슘

Alcaline Paper-making and Calcium Carbonate

秦 秀 雄\*

Jin, Soo-Woong

### 1. 序 言

過去 製紙工業은 充填劑나 코-팅劑로 값싸며 얻어질수 있는 天然礦物質인 滑石, 高嶺土, 蠟石, 白亞(Chalk)等を 주로 使用 하여왔다.

그러나 종이로 인한 公害問題와 종이의 高級化가 要求 되면서 先進諸國은 中性抄紙 製造法을 研究開發, 現今에 이르러서는 거의 中性抄紙 生産이 普遍化 되어가는 趨勢에 있다.

日本の 境遇 歐洲諸國과 마찬가지로 製紙工場의 廢水 規制가 嚴格하여 廢水處理 費用을 낮추고 廢水 再活用 可能한 中性抄紙 工程으로 거의 轉換을 끝낸 狀態에 있다.

특히 日本은 沈降性炭酸칼슘 製造技術이 發達, 一般的으로 輕質炭酸칼슘이라 불려지는 P-CC(Precipitated Calcium Carbonate)가 量産 되기 때문에 高級 中性抄紙 分野는 世界第一이라 할 수 있다.

即, 종이 製造 工程에서는 勿論 종이를 廢棄處分할때 燒却시키거나 埋立하더라도 公害發生 要因을 可能한한 抑制 시킬 수 있고, 紙質의 高級化, 종이 裁斷時 plastic wire 磨耗防止等 많은 利點이 있기 때문에 製紙工程에서 炭酸칼슘을 充填劑로 採擇하는 重要 要因이 되고 있다.

中性抄紙는 一名 알카리抄紙라고도 하는데 이는 中性 sizing劑 또는 定着劑로 Cation(陽이

온)系 푸리마나 澱粉을 使用, 抄紙 工程中 用水나 原料가 PH-7 以上인 狀態에서 종이를 만들기 때문에 붙여진 이름이다.

以外 size劑, rosin 이나 定着劑인 硫酸반토는 共히 酸性인데 炭酸칼슘은 알카리性 임으로 製紙工程중 함께 使用하면 中和되어 中性抄紙가 됨으로 中性抄紙 또는 알카리抄紙라 부르게 되었다고 思料된다.

다시말하면 不變性 礦物微粒+유산반토+Rosin으로 이어지는 酸性抄紙法에서 이제는 알카리性炭酸칼슘+硫酸반토+Rosin으로 이어지는 中性抄紙法으로 全世界 製紙 業界가 變遷되고 있음을 注目하여 볼 때 앞으로 炭酸칼슘 需要增加는 明苦觀火한 趨勢가 될 것으로 確信된다.

### 2. 中性抄紙의 長點

中性抄紙는 酸性抄紙에 比하여 다음과 같은 長點이 있다.

- 가) 製紙設備의 腐蝕이 酸性抄紙 製造 設備에 比하여 덜된다.
- 나) 中性抄紙 生産工程에서 使用되는 工業用水中 諸ion濃도가 減少되어 廢水(白水)의 回收, 再活用率이 높으며 廢水量 減少로 인한 公害 防止對策, 原價節減 效果가 크다.

\* 地下資源開發技術士, 大韓鑛業協同組合 理事長, (株) 韓資엔지니어링(代表理事)

- 다) 炭酸칼슘을 多量 充填劑로 混合使用함으로써 濕地 乾燥用 蒸氣가 節約됨으로 얻어지는 省-에너지 效果가 크다.
- 라) 炭酸칼슘 配合量을 어느 程度 늘려도 紙力이 떨어지지 않으므로 Pulp增量에서 얻어지는 原價節減 效果가 크다.
- 마) 炭酸칼슘이 製紙用水와 結合할때 일어나는 發熱現狀은 結果的으로 水溫上昇에 도움을 주어 省-에너지 效果가 있다.
- 바) 코-팅紙의 境遇 一般的으로 印刷塗料中에도 10~30%의 炭酸칼슘이 配合되어 있어 相互 同質性을 維持, 氣泡發生等 拒否 反應이 없고 炭酸칼슘 配合으로 塗料의 流動性을 좋게 하고, 高濃度化가 可能하여 잉크의 着色性을 높여 준다.
- 사) 우리나라의 境遇 거의 全量을 輸入에 依存하는 高價의 滑石, 精製高嶺土等を 大部分 國產 可能한 炭酸칼슘으로 代替할수 있다.

表 1 各種 製紙用 充填劑의 價格表.(1995. 1. 現在)

充填劑 種類	國內價格 (원/kg)	備考
高嶺土	400~500	美 國
精製粘土(白土)	1,000~1,500	美 國
滑石粉	200~300	中 國
	150~180	濠 洲
重質炭酸칼슘(國產)	200~250	
輕質炭酸칼슘(輸入)	300~400	
膠質炭酸칼슘(輸入)	400~600	
二酸化티탄(TiO <sub>2</sub> )	2,000~3,000	輸 入 品

- 아) 炭酸칼슘을 使用함으로써 白色度, 不透明性이 높아 印刷適性이 좋으며 特히 Ink를 잘 吸收한다.
- 자) 各種 染料에 對한 拒否 反應이 적어 No-carbon紙, 感熱紙, Ink-Jet紙等 情報 關聯 用紙와 印畫用紙等 製造에 炭酸

칼슘이 適格이다.

- 차) 高價인 中性 Size劑를 使用하지 않아도 中性抄紙가 可能함으로 製造原價 節減 效果가 크다.

上述한 長點外 우리가 解決 하여야 될 點도 있음을 明記하면 다음과 같다.

- 1) Europe產 Chalk系 充填劑와 對等한 水準을 維持 하려면 可能한한 沈降性炭酸칼슘을 만들어 使用하거나 極微細 重質炭酸칼슘으로 粉體하여야 되기 때문에 石灰石 原鑛石 選擇에 注意하지 않으면 안된다.
- 2) 中性抄紙 Maker의 炭酸칼슘 選擇 性向을 事전에 充分히 把握하여 粒度, 粒子模樣等을 決定할 必要가 있다.
- 3) 抄紙機에 炭酸칼슘을 多量 使用함으로써 Wet-parts나 마무리 乾燥部分等に 더러워짐을 操心하여야 한다.

以上 炭酸칼슘을 使用한 中性抄紙에 있어 長短點을 살펴보면 製造工程에서도 越等한 長點이 돌보이지만 酸性紙에 比하여 炭酸칼슘을 使用한 中性抄紙는 그 保存性에 있어 比較가 않된다는 점이다.

또한 製品價, 品質對策, 工場 廢水 對策等を 考慮할때 炭酸칼슘의 役割은 中性抄紙에 있어 他 充填劑에 比較 優位에 있음을 알 수 있다.

### 3. 中性抄紙用 炭酸칼슘

中性抄紙에 있어서 原價節減 效果와 品質向上 問題等은 前述한 바와 같으며 炭酸칼슘 製法上 重質炭酸칼슘과 沈降性炭酸칼슘(一名 輕質炭酸칼슘)으로 區分한다.

製紙用 重質炭酸칼슘은 Calcite나 Aragonite를 1-20미크론으로 微分體하여 使用하는데 粒子的 結晶 模樣이 不規則한 것이 힘이나 第一 값싸게 얻어 질수 있다는 長點이 있다.

表 2 各種 充填劑의 Wire磨耗度 比較表

試料別	粒子徑 (6 $\mu$ 以下) (%)	磨耗度(mg)		備考
		Brass Wire (L-60)	Plastic Wire (OSLH-60)	
Talc(A)	2936	112	28	
Talc(B)	30.3	38	4	
TiO <sub>2</sub> (R)	88.0	464	20	
PCC-C(TP)	80.2	84	93	
PCC-C(H)	89.5	116	106	
PCC-A(S)	96.5	38	19	
GL(#100)	47.4	417	39分 破損	
GL(#200)	53.0	287	45分 破損	
GL(#800)	59.9	227	50分 破損	
GL(#1,500)	71.9	154	62分 破損	
GL(#2,000)	75.9	100	75分 破損	

특히 重質炭酸칼슘의 境遇 白色도가 가장 問題가 되고 있는데 國產 重質炭酸칼슘의 境遇 白色도는 92~95%에 이르기 때문에 別途 漂白劑 混合使用이 要求된다.

表 3 各種 充填劑 白色度 比較表

充填劑 種類	白色度(%)	備考
重質炭酸칼슘(國產)	92~95	韓國오미야, 韓
重質炭酸칼슘(輸入品)	95~97	國하이마텍 日
輕質炭酸칼슘(國產)	94~97	本, 佛蘭西
輕質炭酸칼슘(日本)	96~100	
水酸化알루미늄	98~100	濠洲, 日本, 獨
含水硅酸	97~100	逸에서의 輸入
二酸化티탄	98~99	
酸化亞鉛	97~98	
硫酸바라움	95~98	
滑石	90~97	
粘土	80~90	

製紙用 輕質炭酸칼슘은 前述한 바와 같이 沈降性炭酸칼슘(PCC: Precipitated Calcium Carbonate)을 呼稱하는 것으로서 炭酸 Gas反應時 反應 條件을 調節하여 粒子徑과 粒子 形狀을 調

節할수 있기 때문에 製紙에 適切한 條件들을 모두 充足시켜 줄 수 있는 特徵이 있다.

따라서 過去 白色度 向上劑로 많이 使用되던 二酸化티탄을 代替, 充填劑로 쓸수 있고 Coating劑로도 使用할 수 있는 利點이 있다.

특히 Coating紙의 境遇 輕質炭酸칼슘 添加率을 높여 줌으로서 Coating 塗料의 衝動性을 좋게하고 高濃度化가 可能하며 印刷할때 Ink의 乾燥性을 높여 줄 수 있다.

Coating用 顏料로 PCC를 使用하는 境遇에도 많은 長點이 있기 때문에 重質炭酸칼슘에 比較할 수 없는 位置를 차지하고 있다.

#### 4. 美國의 中性抄紙 實例

北美 製紙 産業은 펄프 消費量을 줄일수 있는 알카리製紙工業 技術 開發에 力點을 두고 있다.

即, 中性領域(PH7.5-8.5)에서 合成펄프(天然 펄프+增量劑)는 吸濕性을 줄일수 있는 中性抄紙 技術이 開發되어 PH3.5~4.5의 酸性領域에서 종이를 만들던 酸性製紙 技法을 代身하게되어 環境問題, 紙質高級化, 製紙原價節減效果等を 갖어올수 있게 되었다.

특히 Coating 製紙의 境遇 白色도가 100%에 가까운 漂白된 天然 Pulp나 合成 Pulp로 만들어 지는데 이때 膠質炭酸칼슘이 10~20%程度 絕對的으로 添加 되어야 한다.

一般종이의 境遇 1983年度에 이미 13,500,000톤中 22%, 1989年度에는 14,000,000톤中 34%, 1990年度에는 14,500,000톤中 66%로 中性紙가 繼續 消費 增加 되었으며, 1994年度에는 16,000,000톤中 거의 100%에 접근하는 需要 增加가 되었던 것으로 調查 報告되고 있다.

Coating紙의 境遇도 炭酸칼슘 需要는 繼續 增加되고 있으며 炭酸칼슘을 充填劑나 Coating劑로 使用함으로써 白色度, 透明性, 軟綠色의 白色性, 光澤, 隱蔽性等 때문에 中性抄紙가 1988年度

에 58%, 1989年度에는 74%, 1990年度에는 86%, 1994年度에는 95% 이상을 차지하여 1995年度에는 100%에 肉薄할 展望이다.

過去 많이 使用되던 二酸化티탄(TiO<sub>2</sub>)은 白色도와 鮮明도에 뛰어나지만 酸性領域을 벗어나지 않고 값도 비싸 最近에는 沈降性酸性칼슘(PCC: Precipitated Calcium Carbonate)으로 代替되고 있다.

PCC는 比表面積이 TiO<sub>2</sub>나 Calcine clay 보다 多少 떨어지나 不透明성이 있고 分散성이 좋으며 白色도가 높아 高品質 종이 製造에 전혀 遜色없음을 證明하여 주고 있어 PCC로 代替하는 Boom이 일고 있다.

表 4 各種 顔料의 分散性 比較表

種 類	分散計數 (cm <sup>2</sup> /gr)	備 考
TiO <sub>2</sub>	4,400~4,500	輕質炭酸칼슘(一般)
Calcine clay	3,200~3,300	
PCC	2,900~3,000	
Chalk(白亞)	1,700~1,800	
粘土	1,500~1,600	高嶺土類

美國의 境遇 物流流通費의 節減을 위하여 製紙工場 附近에 PCC工場을 建設 現地調達이 可能케 함으로서 製紙原價의 節減을 期하고 있음도 注目할만하며 節減效果는 直接生産의 45%까지 原價 切下가 可能하다는 報告도 있다.

即, 美國의 境遇 酸性抄紙에서 中性抄紙로 거의 轉換 完了한 狀態이며 重質炭酸칼슘에서 輕質炭酸칼슘(PCC)으로 炭酸칼슘제조를 轉換, 紙質의 高級化를 期하고 있다.

美國의 有名 製紙會社인 SCM Allied Paper Devision社의 製紙用輕質炭酸칼슘의 品質 要件은 다음과 같다.

또한 輕質炭酸칼슘을 使用함으로서 白色度 向上, 製品의 低密度化, 耐久性向上, 透氣性向上, TiO<sub>2</sub> 代替效果, 로라의 磨耗性 減少, 柔軟性向

表 5 輕質炭酸칼슘의 品質要件

物性(化學成分)	A	B	備 考
CaCO <sub>3</sub>	98.07	98.6	
MgCO <sub>3</sub>	1.0	0.6	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.2	
SiO <sub>2</sub>	0.1	0.4	
水分	0.2	-	
粒子模樣	球狀	沈狀	
粒度(μ)	1.1	1.5×0.4	
比表面積 (m/g)	+8.5	+2.0	
吸油量	60	80-100	
겉보기比重 (g/cm)	0.40	0.43	
比重	2.7	2.8	
屈折率	1.658	1.658	
結晶	Calcite	Calcite or Alagonite	BaSO <sub>4</sub> =100일때
白色度	100.6	98.5	

上, Ink受理性向上, 卷煙紙의 燃燒 節減等의 效果를 갖어오는 것으로 報告되고 있다.

以外 英國, 日本等 先進國들도 美國의 境遇와 거의 같은 條件으로 變貌되고있으며 우리나라도 알카리製紙 쪽으로 旋回하고있는 중이다.

表 6 印刷用紙(Size品 坪量60g/cm<sup>2</sup>)에 있어 充填劑 比較 例

배합재료	高嶺土 20%入 (\$)	炭酸칼슘 25%入 (\$)	備 考
Clay(\$150/t)	30.00	-	
PCC(\$120/t)	-	31.25	
Pulp(\$340/t)	275.00	255.00	
Rosing/Binder	5.00	-	
澱粉	20.00	20.00	
耐水劑	-	7.00	
藥品	5.00	5.00	
合 計	332.00	318.25	
炭酸칼슘으로 얻어지는 利益		+13.75	

## 5. 英國의 境遇

英國의 中性抄紙의 代表的인 工場의 하나는 Wolvercote Paper-Mill, Ltd, Oxford인데 1980年代부터 中性抄紙에 對한 豊富한 技術開發을 完了하고 本格 生産 體制를 갖춘 製紙 會社이다.

이 會社에서는 Alum/Rosin 抄紙法을 脫皮, 中性抄紙法으로 轉換 하고서는 다음과 같은 長短點을 發表하고 있다.

- (1) 工場 所在地가 Thames 江邊에 位置, 嚴格한 水質 規制로 節水할 必要性이 있어 中性抄紙化하여 白色 廢水를 97~99%까지 回收 活用함으로써 酸性抄紙時 平均 用水 使用量  $70M^3/Ton$ 에서  $14M^3/Ton$ 으로 줄여 1/5로 減量 效果를 거두었다.
- (2) 酸性抄紙時 發生하던 硫酸반토 使用에서 오는 Al-混合 沈澱物로 오는 Trouble이 없어졌다.
- (3) 酸性抄紙때 빈번히 發生하던 로-라等の 故障等이 없어져 稼動時間損失을 줄일수 있었다.
- (4) 中性抄紙의 境遇 Press Roll에 微細한 纖維類가 附着 Trouble을 誘發하는 境遇가 있었으나 中性 size劑를 開發, 解決 하였다.
- (5) 反面 1次 Retension은 酸性抄紙보다 良好 하나 ion Blance 變化에 敏感하여 最適의 Retension率 把握이 어려운 課題다.
- (6) 中性抄紙에서 Trouble을 일으키는 要因의 하나가 size劑의 正確한 添加가 이루어지 지 않을때가 있는데 이때를 對備 警報器 附着 流量 制御 裝置를 設置 Trouble을 防止할 수 있었음.
- (7) 酸性抄紙때와 中性抄紙의 製造原價를 比較하여 보면 中性抄紙의 境遇 size劑를

含有한 藥品類가 12%에서 13.5%로 增加되는 反面 Plup 配合은 85%에서 82%로 줄었는데 이때 充填劑 配合率이 3%에서 4.4% 늘일수 있기 때문에 比較的 값이싼 炭酸칼슘을 使用 原價節減을 期할 수 있었다.

以上을 綜合하여 보면 PH8의 中性領域에서 操業이 可能하게 되었으며 製紙原價 節減, 廢水 處理等 環境問題 解決, 工場 稼動率 向上, 紙質의 高級化, 省-energy 工場化한 模範 製紙 工場으로 탈바꿈 하게 되었다.

## 6. 結 論

製紙工業의 中性抄紙化는 世界的 趨勢이며 이러한 趨勢는 環境公害 防止, 製紙原價 節減, 종이 品質 向上, 省-energy로 Energy 節約, 抄紙機 安全 對策等 酸性抄紙가 追從할수 없는 많은 利點이 있기 때문이다.

中性抄紙 製造에 있어 Pulp의 充填劑로 中樞的 役割을 하는 炭酸칼슘은 必須 不可缺한 素材로 登場하게 되었으며 炭酸칼슘 製造 技術 向上으로 原價節減을 期하므로 中性抄紙 原價節減에도 많은 寄與가 될 것이다.

우리나라의 境遇 製紙用 充填劑로 滑石, 高嶺土, 粘土類를 全量 輸入에 依存 하여야 하는 現實에 비추어 불때 國內 調達이 可能한 炭酸칼슘으로 代替, 中性抄紙化함으로 얻어지는 直間接的인 利益은 年間 數億\$에 달할 것으로 推定된다.

## 參 考 文 獻

- The 3rd. International Seminar on paper Mill Chemi-stry Sep.2.1981.  
日本 石灰石誌(1985). -日本 石灰石 鑛業協會 刊-  
North American paperMill(1992).