



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월13일
 (11) 등록번호 10-1232635
 (24) 등록일자 2013년02월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 D21H 17/01 (2006.01) D21H 17/63 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0106972
 (22) 출원일자 2012년09월26일
 심사청구일자 2012년10월16일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2000178024 A
 US5232678 A
 US5695733 A
 KR1020100007871 A

(73) 특허권자
 한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (72) 발명자
 안지환
 서울특별시 영등포구 여의나루로 121 서울아파트
 2동 201호 (여의도동)
 서주범
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 박명식, 채희각

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 신주철

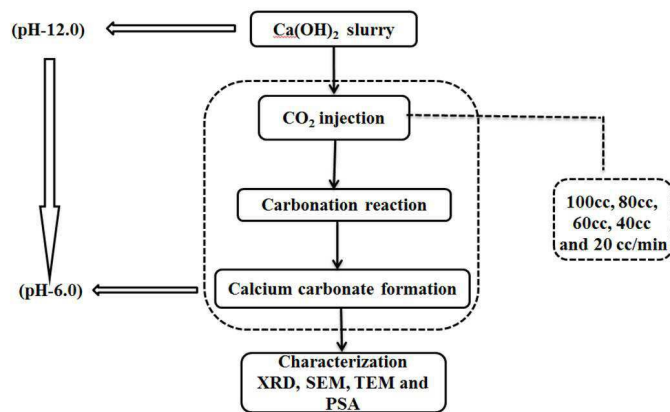
(54) 발명의 명칭 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘을 사용한 신문지 고지의 품질향상방법

(57) 요약

침강성 탄산칼슘(Precipitated calcium carbonate; PCC)은 현재 제지산업에서 중요한 충전제로 사용되고 있으며, 이는 종이의 광학적 성질 향상뿐만 아니라, 펄프 증량제로써의 원가절감, 건조효율 향상 등으로 인한 에너지 절약 측면에서 점차 사용량이 증가하고 있는 추세에 있는바, 본 발명에서는 침강성 탄산칼슘(PCC)에 속하면서 우수한 품질을 나타내는 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘(scalenohedral calcite)를 합성하는 것을 목적으로 하였으며, 본 발명은 온도와 이산화탄소 유량이 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘의 평균 입자크기, 침전물, 그리고 결정의 형태에 막대한 영향을 주는 것을 밝혀내고 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘을 사용한 신문지 고지의 품질향상방법을 제공하며,

본 발명은 우리나라 폐지 발생량의 큰 비중을 차지하는 신문지 고지(ONP)의 충전제로서 신문지 고지의 품질을 향상시키는 최적 조건을 개선할 수 있을뿐만 아니라, 충전제, 코팅제 및 폐수를 흡수하는 재료로써 효과가 탁월한 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘을 사용한 신문지 고지의 품질향상방법을 제공하는 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

테네팔리 트리베니

대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)

남성영

경기도 김포시 김포한강2로 168 고창마을신영지웰
아파트 104동 1203호 (장기동)

안영준

서울특별시 노원구 덕릉로 459-18 미도아파트 103
동 1108호 (상계동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NP2010-044

부처명 지식경제부

연구사업명 에너지자원기술개발사업

연구과제명 친환경 제지용 탄산칼슘 충전제 개발 기술

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2010.10.01 ~ 2013.09.30

특허청구의 범위

청구항 1

수산화칼슘 및 신문지 고지 펄프를 포함한 슬러리와 고순도 물을 반응기에 넣고 교반하여 분산시키며, 30~50℃의 온도로 열을 가하고, 확산 온도에 도달했을 때, 70~90ml/min의 속도로 CO²를 반응기에 주입하면서, 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘의 침전 또는 생성 비율을 확인하기 위해서 pH12.0에서 pH6.0이 되는 과정을 거쳐 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘이 합성된 신문지 고지를 제조하는 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘을 사용한 신문지 고지의 품질향상방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 고 순도 물의 전기저항은 16~20 MΩ인 것을 특징으로 하는 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘을 사용한 신문지 고지의 품질향상방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 교반속도는 300~500rpm 인 것을 특징으로 하는 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘을 사용한 신문지 고지의 품질향상방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 합성된 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘의 입자의 크기가 5~6μm 인 것을 특징으로 하는 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘을 사용한 신문지 고지의 품질향상방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 합성된 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘을 사용한 신문지 고지의 밝기가 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘을 사용하지 않은 신문지 고지의 밝기에 비하여 20%p ~ 34%p 향상된 것을 특징으로 하는 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘을 사용한 신문지 고지의 품질향상방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘을 사용한 신문지 고지의 품질향상 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종이의 수요가 꾸준히 증가함에 따라 신문지 고지(Old newspaper) 및 골판지 고지(Old corrugated container) 등 저급 폐지 재활용에 대한 중요성이 지속적으로 증가하고 있다. 현재 국내에서는 다양한 종류의 고지가 발생되지만 골판지 고지(약 65%), 신문지 고지(21.5%)가 거의 대부분을 이루고 있다. 골판지고지의 경우 국내에서 발생하는 것을 대부분 재활용하여 사용하고 있으며 그에 따라 가격도 매우 저렴하다는 장점이 있다. 하지만 신문지고지의 경우 국내 발생량이 점차 감소하면서 수입 의존도도 높아져 가격이 상승하고 있기 때문에 신문지 고지를 대체하기 위한 골판지 고지의 품질향상 연구가 필요하다.

[0003] 신문지 고지의 품질향상을 위한 연구의 중요한 분야로서 광물충전제를 사용하는 기술개발이 각광을 받게되었다. 대부분 광물 충전제는 섬유보다 더 싸고, 충전제는 제조하는 비용을 절약할 수 있고 경제적인 절차를 개선할 수

있어서 제지 안에 넣을 수 있다. 요즘에는 충전제는 다음과 같은 기능을 향상시키기 위해 종이 안에 포함할 수 있다. i) 종이를 만드는데 비용을 줄일 수 있다. ii) 제조에서 요구하는 종이의 정확한 조성을 수정할 수 있다. iii) 출력단계 경우에는 표면적 특성을 개선할 수 있다. iv) 밝기, 불투명함, 백색도 등을 개선할 수 있다. v) 색깔을 개선할 수 있다. vi) 치수안정성을 증가할 수 있다. vii) 특별한 종이 질을 생산하기 위해 도움을 준다.

[0004] 일반적으로 침강성 탄산칼슘(PCC : Precipitated calcium carbonate)의 72%가 인쇄 또는 쓰기 종이를 위한 충전제로서 첨가되며, 이는 빛의 확산을 증가함으로써 종이의 불투명함, 밝기, 평활도, 쓰기에 적합하도록 하고, 촉감 그리고 인쇄적성을 증대시킬 수 있다.

[0005] 종이의 광학적, 기계적인 특성은 입자크기와 분배, 입자모양에 영향을 받는다. 입자모양은 중요한 요인이다.

[0006] 본 발명자들은 입자모양을 결정하는 중요 요인인 침전된 탄산칼슘의 입자모양은 반응조건을 통해서 조절할 수 있다는 것을 확인하고 본 발명을 도출하게 되었다. 또한 카울린 및 활석과 같이 존재하는 종이 충전제에서 새롭게 나아간 기능적인 충전제로써 사용할 수 있는 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘(Scalenohedral calcite PCC)은 별개의 입자 또는 장미모양 또는 별 모양의 형태로 정리된 개개의 결정의 무리를 수집할 수 있으므로 중요한 충전제로서 기능할 수 있다는 것을 도출하여 본 발명에 이르게 되었다. 스칼레노헤드럴 종의 탄산칼슘의 이러한 형태는 종이의 불투명함을 증가시키고 빛을 효율적으로 분산시키기 때문에 종이 충전제로 큰 효과가 있다는 것을 본 발명의 발명자들은 밝혀 내었다. 또한 본 발명의 발명자들은 큰 크기의 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘(scalenohedral calcite) 입자는 충전된 종이에서 대용량으로 증가한다는 점도 밝혀 내었다. 또한 본 발명의 발명자들은 롬보헤드럴(rhombohedral)과 프리스머틱(prismatic) 형태는 종이코팅 적용과 고분자 기반에 강도개선제로써 유용하다는 점도 밝혀 내었고, 충전제 종이 내에서 큰 프리스머틱(prismatic) 형태는 종이 기계에서 배수를 개선시키고 대용량으로 생성물을 제공하는데 유용하다는 점도 밝혀내었다. 본 발명에 의하여 유색의 크기 적용, 큰 프리스머틱 침강성 탄산칼슘(prismatic PCC)을 적용했을 때 종이 표면에 더 낮은 윤 또는 윤기를 나타내게 할 수 있다는 점도 밝혀 내었다. 특히 본 발명의 발명자들은 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘(scalenohedral calcite PCC)를 성공적으로 합성하였고 로딩(loading)과 In-situ 과정으로써 다른 무게비율을 가진 재활용된 신문지 고지(Old News Paper : ONP) 펄프를 위한 충전제로써 적용하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 침강성 탄산칼슘(Precipitated calcium carbonate; PCC)은 현재 제지산업에서 중요한 충전제로 사용되고 있으며, 이는 종이의 광학적 성질 향상뿐만 아니라, 펄프 증량제로써의 원가절감, 건조효율 향상 등으로 인한 에너지 절약 측면에서 점차 사용량이 증가하고 있는 추세에 있는바, 본 발명에서는 침강성 탄산칼슘(PCC)에 속하면서 우수한 품질을 나타내는 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘(scalenohedral calcite)을 사용한 신문지 고지의 품질향상방법을 목적으로 하였다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 합성반응의 온도와 이산화탄소 유량이 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘의 평균 입자크기, 침전물, 그리고 결정의 형태에 막대한 영향을 주는 것을 밝혀내고 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘을 결정을 합성하고 합성된 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘을 사용한 신문지 고지의 품질향상방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명은 우리나라 폐지 발생량의 큰 비중을 차지하는 신문지 고지(ONP)의 충전제로서 신문지 고지의 품질을 향상시키는 최적 조건을 개선할 수 있을뿐만 아니라, 충전제, 코팅제 및 폐수를 흡수하는 재료로써 효과가 탁월한 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘을 합성하고, 합성된 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘을 사용하여 신문지 고지의 품질을 향상시킬 수 있다.

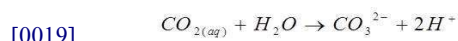
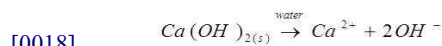
도면의 간단한 설명

- [0010] 도 1. 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘의 탄산화 과정에 대한 계통도
- 도 2. 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘의 형태에서 다른 온도의 영향

- 도 3. 다른 온도에서 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘의 XRD 분석
- 도 4. 다른 온도에 의하여 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘의 입자크기의 영향
- 도 5. 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘의 형태에서 수산화칼슘 농도의 영향
- 도 6. 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘의 형태에서 수산화칼슘의 농도
- 도 7. 다른 수산화칼슘 농도에서 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘의 입자크기
- 도 8. 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘의 형태에서 이산화탄소 유량의 영향
- 도 9. 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘의 형태에서 이산화탄소 유량에 대한 영향을 XRD로 분석한 그래프
10. 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘의 형태에서 이산화탄소 유량에 대한 영향을 XRD로 분석한 그래프
11. 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘을 종이에 적용한 사진

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

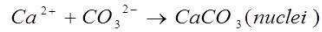
- [0011] 제지공정의 충전제로서 사용되는 탄산칼슘은 지구상에서 풍부한 자원이다. 이것은 칼사이트(calcite), 아라고나이트(aragonite), 바테라이트(vaterite)와 같은 다형체로써 세 가지 종류로 나타난다. 이 세 가지 중에, 칼사이트(calcite)는 열역학적으로 안정하고 룬모헤드럴(rhombohedral) 또는 큐빅(cubic)($a = b = 4.99 \text{ \AA}$ 그리고 $c = 17.06 \text{ \AA}$, {104}면(face), 스칼레노헤드럴(scalenohedral) 또는 로세트(rosette)({21-1}면(face)) 그리고 콜로이드(colloidal)로 다양한 형태들로 합성되었다.
- [0012] 탄산칼슘의 두 번째 형태인 아라고나이트(aragonite)는 준 안정상태이고 이것은 침상형태(needle like) 또는 수염(whisker)모양을 나타내며,
- [0013] 탄산칼슘의 세 번째 형태인 바테라이트(vaterite)는 아라고나이트(aragonite)와 칼사이트(calcite)와 함께 동질 삼상을 나타냈고 400°C이하에서는 준안정상태를 나타냈다.
- [0014] 이상과 같은 탄산칼슘은 몇 가지 방법에 의해서 합성할 수 있으며, 탄산칼슘은 충전제, 코팅제 그리고 폐수를 흡수하는 재료로써 중요한 역할을 맡고 있는 것은 널리 알려져 있으나, 본 발명은 그중에서 칼사이트(calcite) 특히, 스칼레노헤드럴 칼사이트(scalenohedral calcite)가 탄산칼슘의 다양한 형태 중 수초지의 최적조건을 개선할 수 있다는 것을 밝혀 내도 본 발명을 도출하게 되었다.
- [0015] 스칼레노헤드럴 종의 칼사이트는 수산화칼슘 및 신문지 고지 펄프를 포함한 슬러리와 16~20 MΩ에 대해 전기저항을 가진 고순도 물을 반응기에 넣고 300~500rpm의 속도로 교반하여 분산시키며, 분산중 적당한 난방장치를 사용하여 30~50°C의 온도로 열을 가한다. 확산 온도에 도달했을 때, 70~90ml/min의 속도로 CO2를 반응기에 주입하면서, 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘의 침전 또는 생성 비율을 확인하기 위해서 pH를 측정하며, 본 발명에서는 pH 12.0~6.0이 되는 과정을 거쳐 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘을 합성하고, 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘이 합성된 신문지 고지를 제조하고 향상된 품질을 시험하였다.
- [0016] 도 1은 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘의 탄산화 과정에 대한 계통도를 나타내며, 도 1에 기재된 바와 같이 반응의 초기단계의 pH는 12.0을 그리고 최종 탄산칼슘의 형성단계에서의 pH는 6.0을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0017] 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘의 탄산화 과정에서 수산화칼슘의 수용액 탄산화법은 수산화칼슘의 소멸이 동시다발적으로 일어나는 발열 과정을 나타내고 수분을 함유한 이산화탄소의 해리를 나타낸다.



[0020]
$$S_I = \frac{(Ca^{2+})(CO_3^{2-})}{K_{sp}} > 1$$

[0021] 이 과정은 (Ca^{2+}) 와 (CO_3^{2-}) 가 수용액에서 칼슘과 탄산의 활성도를 나타내는 칼사이트 (calcite)에 대한 용액의

빠른 과포화(S_1)를 제시하고, K_{sp} 는 칼사이트(calcite)에 대한 열역학적 용해도 생성을 나타낸다.



[0023] 마지막으로, 결정성장은 칼사이트(calcite)와 용액이 평형상태에 도달했을 때 자연스럽게 발생한다.

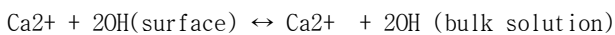
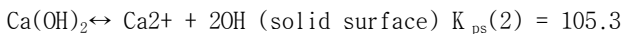


[0025] 탄산화과정이 되는 동안, 아라고나이트(aragonite)와 바테라이트(vaterite) 같이 탄산칼슘의 준안정상태의 결정형태는 X-ray diffraction spectra에 의해서 식별할 수 없었다.

[0026] 본 발명에서는 스칼레노헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘의 합성에 있어서 온도영향을 분석하기 위하여, 액체와 기체 상태를 더 자세하게 규명하였다. 과포화에서 온도영향은 복잡하다. 한 측면에서, 온도가 증가하면 스칼레노헤드럴 칼사이트(scalenohedral calcite)의 형태에 부정적으로 영향을 미치지만 낮은 온도에서는 긍정적으로 영향을 미치며 탄산칼슘의 침전을 예상케 했다. 본 발명에서는 25°C, 35°C, 45°C, 55°C 그리고 65°C와 같은 다른 온도에서 스칼레노헤드럴 칼사이트(scalenohedral calcite)를 합성한 결과, 최적온도는 평균 입자크기의 길이가 5.5µm이며, 바람직한 범위는 5~6µm 범위이고 온도는 45°C이며, 바람직한 범위는 30~50°C 이었다. 도 2는 각각 다른 온도에서 스칼레노헤드럴 칼사이트(scalenohedral calcite) 형태를 나타내고, 도 3은 스칼레노헤드럴 칼사이트(scalenohedral calcite)의 XRD분석을 나타내며 그리고 도 4는 스칼레노헤드럴 칼사이트(scalenohedral calcite)의 누적 입자크기를 제시한 것이다.

[0027] 본 발명의 스칼레노헤드럴 칼사이트(scalenohedral calcite)의 합성방법에서 수산화칼슘의 농도의 영향은 다음과 같다.

[0028] 수산화칼슘은 수용액(하기 첫번째 방정식에서 $K_{ps}(2)$ 는 298K에서 수산화칼슘 용해도적)에서 약간 녹는다. 용해 과정은 두 가지 과정을 통해서 진행되는 것을 나타내고 있다: 첫 번째, 수산화칼슘은 화학적으로 표면(하기 첫번째 방정식)에 용해되고 그리고 Ca^{2+} 이온은 표면(하기 두번째 방정식)으로부터 분산된다. 수산화칼슘을 용해하는 교반효율의 함수로는 화학적이거나 조절된 확산으로 제시할 수 있다.



[0031] 도 5는 스칼레노헤드럴 칼사이트(scalenohedral calcite)의 형태와 입자크기에서 수산화칼슘 농도로써 초기 재료의 영향에 대해 나타낸 것이다. 이 조건에서 본 발명은 수산화칼슘 농도가 수산화칼슘의 다른 농도 0.01mole/L ~ 0.2mole/L까지 스칼레노헤드럴 칼사이트(scalenohedral calcite)에 어떻게 영향을 미치는지 연구한 결과 0.2mole/L에서는 최적의 수산화칼슘 농도이고 스칼레노헤드럴 칼사이트(scalenohedral calcite)를 위해 더 안정적이라는 사실을 밝혀 내었다. 이 농도의 입자크기는 5µm(도 6)이상이다. 도 7은 명백히 모든 농도에서 순수한 스칼레노헤드럴 칼사이트(scalenohedral calcite) 형태를 나타낸다.

[0032] 본 발명의 스칼레노헤드럴 칼사이트(scalenohedral calcite)의 합성방법에서 이산화탄소의 유량의 영향은 다음과 같다.

[0033] 탄산칼슘 침전의 추진력은 칼슘과 탄산 이온의 농도의 생성물에 의해서 결정된 과포화이다. 침전은 4단계를 포함한다: (i) 수산화칼슘 용해, (ii) 이산화탄소 상과 물의 상 그리고 탄산이온의 형성 사이에서 물질이동, (iii) 화학반응 (iv) 결정성장의 단계를 거친다. 단계별 구체적인 기술내용은 다음과 같다.

[0034] (i) 수산화칼슘 용해: 수산화칼슘의 용해에 대해서는 상기 수산화칼슘 농도의 영향에서 기재하였다.

[0035] (ii) 이산화탄소 상과 물의 상 그리고 탄산이온의 형성 사이에서 물질이동.

[0036] 이산화탄소는 상대적으로 물에서 다른 비슷한 화합물보다 높게 흡수된다. 이것은 물상을 관통할 수 있는 그것들의 능력을 증가하였을 때, 이산화탄소 분자를 양극화할 수 있는 물 분자의 정전기력으로 설명할 수 있다. 반면에, 이산화탄소 시약은 칼슘이온을 포함하는 상에 들어가는 것이 필요했고, 그러므로 물질이동저항은 또한 조건에서 매우 중요하다. 물을 통해서 관통하기 위한 이산화탄소의 저항은 점성에 대해서 서술할 수 있다. 압축된 이산화탄소는 대기의 이산화탄소보다 더 점성이 있지만 여전히 물보다는 점성이 낮다. 이산화탄소는 수화된 이것은 대부분 부분에서 $CO_2(aq)$ 또는 탄산($H_2CO_3 : CO_2 + H_2O \leftrightarrow CO_2(aq) \text{ (or } H_2CO_3)$ $K_4 = 101.5$ $k_4 = 101.8$)을

형성하기 위하여 흡수된다. 탄산은 $\text{HCO}_3^- (\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O})$ $K_5 = 106.3$ $k_5 = 103.8$ 와 탄산염이온(CO_3^{2-})($\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $K_6 = 1010.3$ Instantaneous)을 나타낸다. 이 변화는 빠르지만 오직 흡수된 이산화탄소의 약 1%는 탄산염이온으로 변화한다. K_4 , K_5 그리고 K_6 는 평형상수이고 k_4 와 k_5 는 298K에서 속도 상수(s⁻¹)이다.

[0037] 탄화과정은 개방용기(open vessel)에서 수행되었고, 본 발명에서는 45℃에서 20mL/min에서 100mL/min와 같은 다른 이산화탄소 가스 유량을 확인했다. 그러나, 정확한 허용치 후에는 유량이 증가했을 때는 도 8에서 나타나고 있는 것처럼 어떤 영향을 나타나지 않았다. 이것은 물에 대해서 이산화탄소 분자의 더 높은 이동성 때문이고 용액을 통과하는 이산화탄소를 도출할 수 있다. 더 낮은 이산화탄소 가스 유량인 20mL/min에서는, 반응하지 않은 수산화칼슘 결정은 박혀있고 다른 탄산 칼슘 다형체인 아르코나이트(aragonite)는 나타나며 그리고 이것은 명백하게 도 9에서 다른 이산화탄소 유량에서 XRD 분석으로부터 관찰되었다. 도 10은 스칼레노헤드럴 칼사이트(scalenohedral calcite)의 형태에서 이산화탄소 유량에 대한 영향을 XRD로 분석한 그래프이다.

[0038] 본 발명에서 합성된 스칼레노헤드럴 칼사이트(scalenohedral calcite)의 결정성장을 살펴본 결과, 입자크기는 주요하게 과포화에 의해서 영향을 미치지만 최종 결정은 또한 첨가제로써 역할을 하는 과도한 종에 의해서 결정된다. 입자형태의 변화는 결정면에서 다른 성장물을 유도함으로써 도달할 수 있게 한다. 결정성장 형태는 상대적으로 가장 느린 성장물을 가진 면에 의해서 제한적이다. 칼사이트(calcite) 결정을 위하여, nonpolar cleavage rhombohedron {1 0 4}는 칼슘과 탄산염이온의 같은 몰의 양을 가지고 있다. {1 0 4}면의 성장률 차를 동등한 과정으로 영향을 미치기 위해서는 Ca²⁺과 CO₃²⁻을 요구하였다. {1 0 4}면의 상대적인 성장률이 생성하기 위해 충분히 높을 때, 스칼레노헤드럴(scalenohedral) 형태를 얻을 수 있다. 중성의 탄산칼슘 착물은 결정/용액의 상호작용에서 형성되었고 그러므로 결정표면에서 Ca²⁺과 CO₃²⁻의 다른 흡수 거동을 참작하였다. CO₃²⁻을 위한 langmuirian adsorption coefficient를 아는 것은 Ca²⁺을 위한 것보다 더 높고, 대용량에서 Ca²⁺의 초과는 Ca²⁺과 CO₃²⁻의 비슷한 흡수를 가질 수 있고 탄산칼슘 형성을 도울 수 있다. 결론적으로, 화학량론적인 Ca²⁺과 CO₃²⁻상태에서 이것은 rhombohedral 모양을 생성하는 것이 가능하지만 비화학량론적인 상태인, Ca²⁺초과, 침전된 calcite의 형태는 보통 스칼레노헤드럴 칼사이트(scalenohedral calcite)이다. 이 과정에서 수행한 실험에서는, 형태론적인 변화는 다양한 이산화탄소 농도와 대용량에서 Ca²⁺과 CO₃²⁻비를 유도하였다.

[0039] 본 발명에 의한 스칼레노헤드럴 중 침강성 탄산칼슘은 신문지 고지의 품질향상시킬 수 있다. 스칼레노헤드럴 중 침강성 탄산칼슘은 종이 안에 포함되어 종이를 만드는 비용을 줄일뿐만 아니라, 제조공정에서 요구하는 정확한 조성을 조정할 수 있고, 출력단계에서는 표면적 특성을 개선할 수 있다.

[0040] 본 발명의 스칼레노헤드럴 중 침강성 탄산칼슘과 신문지 고지의 합성은 도 1의 탄산화 과정 전반에 걸쳐 스칼레노헤드럴 중 침강성 탄산칼슘의 합성과 같은 과정에서 합성된다.

[0041] 본 발명의 스칼레노헤드럴 중 침강성 탄산칼슘과 신문지 고지의 합성은 로딩프로세스>Loading Process)와 In-Situ 프로세스를 통하여 합성될 수 있다. 본 발명에서 최적의 프로세스는 아래 실시예를 통하여 도출하였다.

[0042] 본 발명에 의한 스칼레노헤드럴 중 침강성 탄산칼슘이 합성된 신문지 고지의 품질로서 밝기(Brightness %), ERIC(PPM), Breaking length(km), Ash(%) 품질이 향상되는 것으로 나타났다.

[0043] 아래 실시예에서 도출된 것처럼 신문지 고지의 샘플과 비교하여 본 발명의 스칼레노헤드럴 중 침강성 탄산칼슘이 합성된 신문지 고지의 경우 Brihgtness는 20%p ~ 34%p 향상되고, ERIC는 132PPM ~ 196PPM 개선되었으며, Breaking length는 1.4km ~ 2.6km 개선되었고, Ash는 33.8%p ~ 48.22%p 증가하여, 전반적인 특성에 걸쳐 개선되는 효과가 있는 것으로 나타났다.

실시예 1

[0044] 0.2M 수산화칼슘 슬러리(화학적 순도 95%를 가진 Sigma-Aldrich의해서 제공된 상업용 수산화칼슘), 18.2 MΩ에 대해 전기저항을 가진 고순도 물 1L는 유리반응기에 넣었다. 수산화물 입자는 즉시 기계적인 교반(400rpm)에 의해서 분산되었다. 분산은 반응기에 적당한 난방장치를 이용하여 45℃ 열로 가해졌다. 확산 온도가 도달했을 때, 80mL/min CO₂를 반응기에 주입하였다. 침전(또는 생성) 비율을 평가하기 위하여, 본 발명에서는 pH 12.0 ~

6.0까지 확인했다. 소석회 슬러리가 pH 6.0에 도달하였을 때 탄산화 반응은 끝난 것이다. 실험은 또한 다른 온도인 25℃에서 65℃까지 그리고 반응시간은 1시간 ~ 1시간 30분동안 수행하였다. 도 1에서는 스칼로헤드럴 칼사이트(scalenohedral calcite)의 합성을 나타낸다. 추가적으로, semi-batch 시스템은 여과된 수용액에서 pH(MA235 pH/ion analyzer)를 측정하기 위하여 수행되었다. 입자크기를 분석하기 위하여, 현탁액에서 약 20ml를 calcite 침전 후에 샘플을 채취하였다.

[0045] 상기 실시예에 의하여 합성된 스칼로헤드럴 종의 침강성 탄산칼슘을 가지고 상기 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용에서 기재한 다양한 시험을 실시한 결과 온도와 이산화탄소 유량이 평균 입자크기, 침전물, 그리고 탄산칼슘 결정의 형태에 막대한 영향을 주는 것으로 입증하였다. 여기에 나타난 결과는 스칼로헤드럴 칼사이트(scalenohedral calcite) 결정이 최적화된 조건, 제지산업에서 충전제로써 산업에 적용하기 위한 높은 잠재력을 만들기 위하여 탄화과정을 통해 합성하였다.

[0046] 본 발명은 스칼로헤드럴 종 침강성 탄산칼슘과 신문지 고지의 합성은 도 1의 탄산화 과정 전반에 걸쳐 스칼로헤드럴 종 침강성 탄산칼슘의 합성과 같은 과정에서 합성된다.

[0047] 하기 표 1은 In-Situ와 Loading 절차에 의한 본 발명의 스칼로헤드럴 종 침강성 탄산칼슘과 신문지 고지의 합성의 최적의 조성 및 품질향상 결과를 나타낸 것이다.

[0048] 표 1에 기재된 스칼로헤드럴 종 침강성 탄산칼슘과 신문지 고지의 합성 조건은 펄프의 투입량을 조절하여 In-Situ Process 와 Loading Process 를 진행하는 것이며, 펄프의 투입량 8g(0.8w%), 13g(1.3w%), 18g(1.8w%)에 대한 각각의 품질을 측정하였다.

표 1

본 발명의 스칼로헤드럴 종 침강성 탄산칼슘과 신문지 고지의 합성의 최적의 조성 및 품질향상 결과표

No.	Conditions	Brightness %	ERIC (PPM)	Breaking length(km)	Bulk (m3/g)	Ash(%)	Retention Rate(%)
1.	ONP sample	55.85	293.9	2.88	1.94	5.17	
2.	ONP 8g In-situ process	74.8	114.2	0.25	1.67	53.32	72.64
3	ONP 13g In-situ process	72.46	137.9	0.34	1.84	50.84	78.99
4	ONP 18g In-situ process	70.26	161	0.52	1.73	44.58	73.39
5	ONP 8g Loading process	72.46	97.7	0.84	2.08	53.39	72.68
6	ONP 13g Loading process	68.64	125.8	1.1	2	45.32	67.69
7	ONP 18g Loading process	67.11	149.2	1.48	1.84	38.35	63.71

[0049]

[0050] 소석회를 탄산화하여 얻은 침전된 탄산칼슘의 생성, 침강성 탄산칼슘(PCC)은 batch-scale 유리 반응기에서 합성되었다. 탄화과정은 과정조건의 선택된 범위(온도, 이산화탄소 가스 유량, 교반속도, 수산화칼슘 현탁액의 질량농도)에서 나타났고, 다른 특징을 가진 형태(rhombohedral, truncated prismatic, scalenohedral or chain like agglomerates) 칼사이트(calcite) 입자/결정을 생성할 수 있었다. 물리화학적인 과정의 큰 수 때문에, 탄화과정(이산화탄소와 수산화칼슘 용해, 탄산칼슘의 여러 다른 종류들로 이뤄진 그리고 동종의 핵생성)동안에 동시다발적으로 발생하였고, 이것은 침강성 탄산칼슘(PCC) 조성의 정확한 예측을 주기 어렵다. 많은 실험을 하는 것은 요구된 조성의 생성물을 얻기 위하여 필요하다. 그러므로, 실험적인 설계기술을 바탕으로 한 실증적인 접

근은 PCC 형태(탄산칼슘의 특별한 모양)에서 선택한 과정조건에서 영향을 식별하기 위하여 고용되었다.

[0051] 얻은 값의 다양한 실험적인 분석은 온도, 수산화칼슘 현탁액의 질량농도 그리고 이산화탄소 가스 유량이 침강성 탄산칼슘(PCC) 형태에 영향을 미치는 것을 나타낸다. 낮은 온도에서, submicrometric PCC를 생성할 수 있고, 반면에 높은 온도에서 온도의 정확한 제한을 한 후에는 scalenohedral calcite의 큰 크기를 나타낼 수 없었다. 교반속도, 그리고 가스 유량은 주어진 실험(과정)조건에서 탄산칼슘 내에 이산화탄소 전환을 맡는 것을 발견하였다. 이 결과는 침전된 탄산칼슘의 물리화화적인 조성에서 액체-기체상의 상호작용 역할을 강조한다.

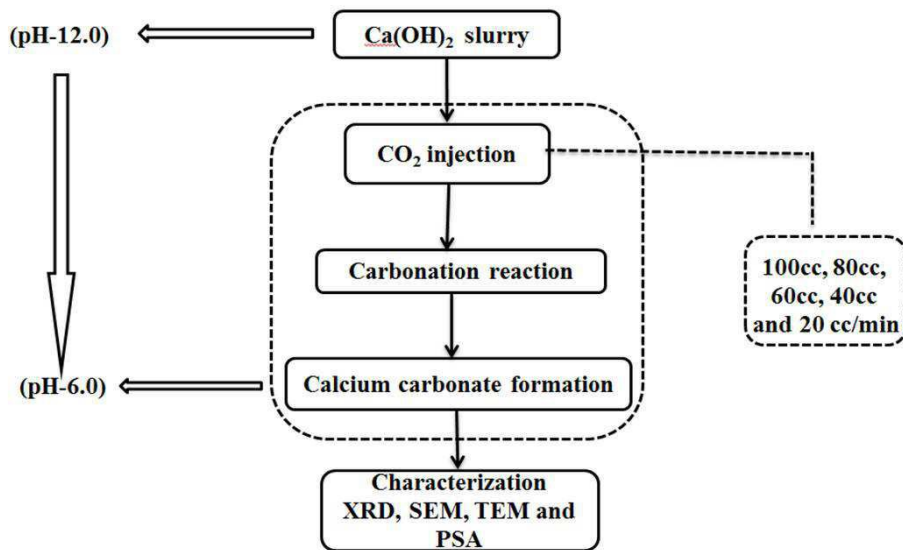
[0052] 이 연구는 온도와 이산화탄소 유량이 평균 입자크기, 침전물, 그리고 탄산칼슘 결정의 형태에 막대한 영향을 주는 것으로 입증하였다. 여기에 나타난 결과는 scalenohedral calcite 결정이 최적화된 조건, 제지산업에서 충전제로써 산업에 적용하기 위한 높은 잠재력을 만들기 위하여 탄화과정을 통해 합성하였다.

부호의 설명

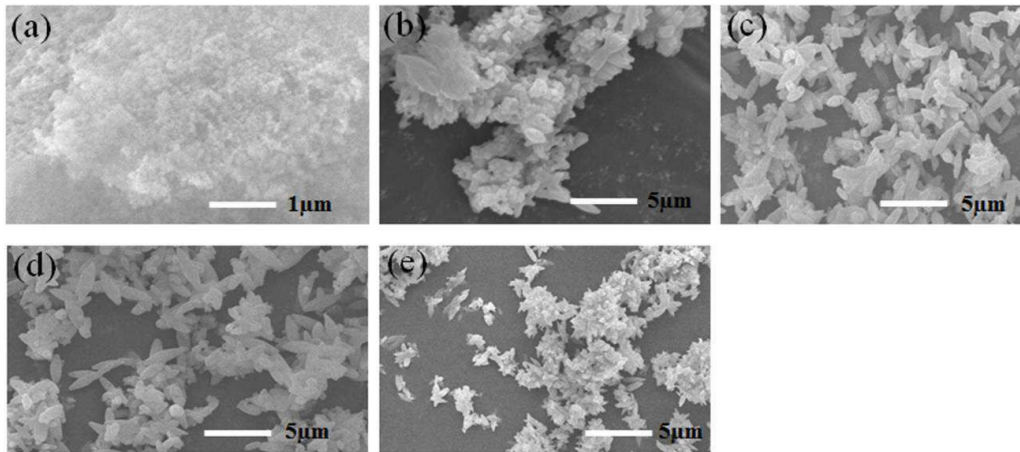
- [0053]
1. 도 2 및 도 3의 (a)25℃, (b)35℃, (c)45℃, (d)55℃, (e)6 5℃
 2. 도 5, 도 6 및 도 7의 (a)0.01M, (b)0.02M, (c)0.03M, (d)0.04M, (e)0.05M, (f)0.1M, (g)0.2M
 3. 도 8, 도 9 및 도 10의 (a) 100mL/min (b) 80mL/min (c) 60mL/min (d) 40mL/min (e)20mL/min
 4. 도 11의 (a) In-Situ Process (b) Loading Process

도면

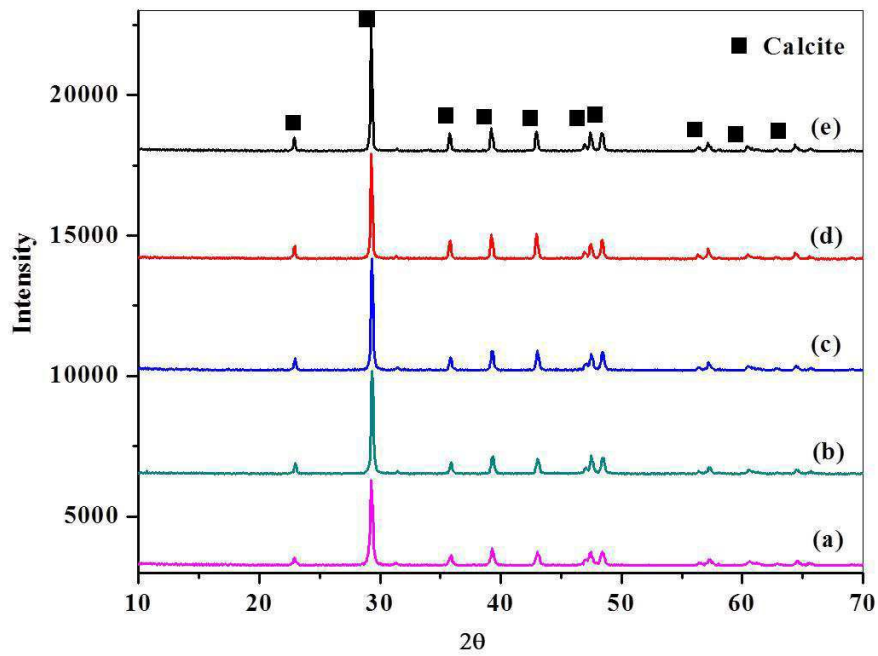
도면1



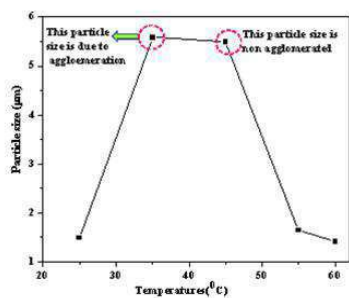
도면2



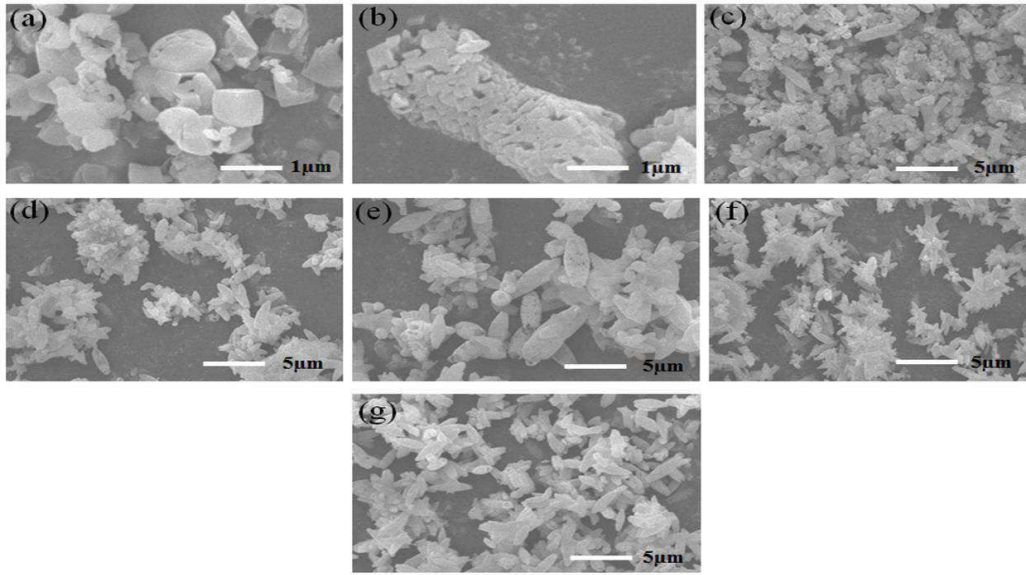
도면3



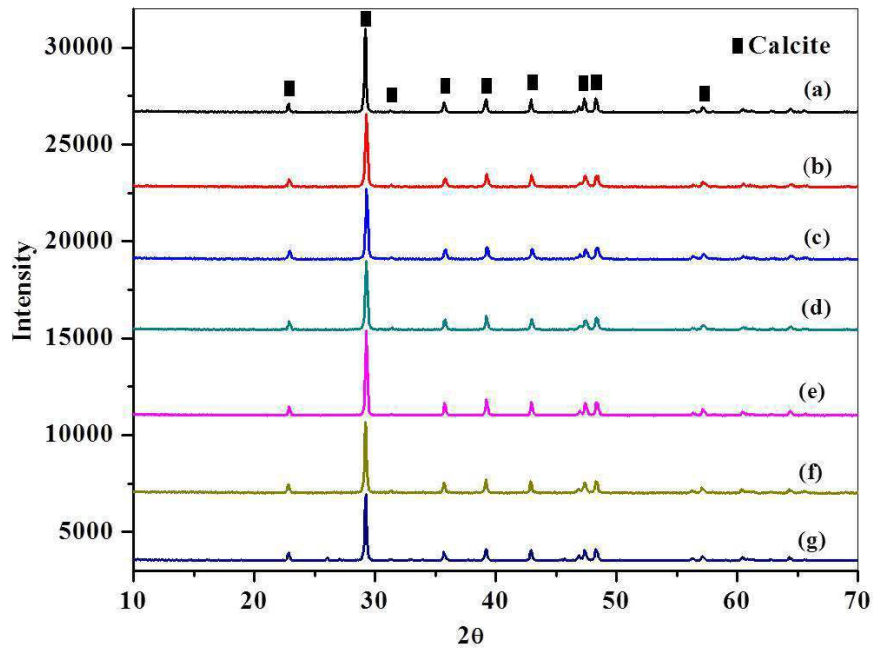
도면4



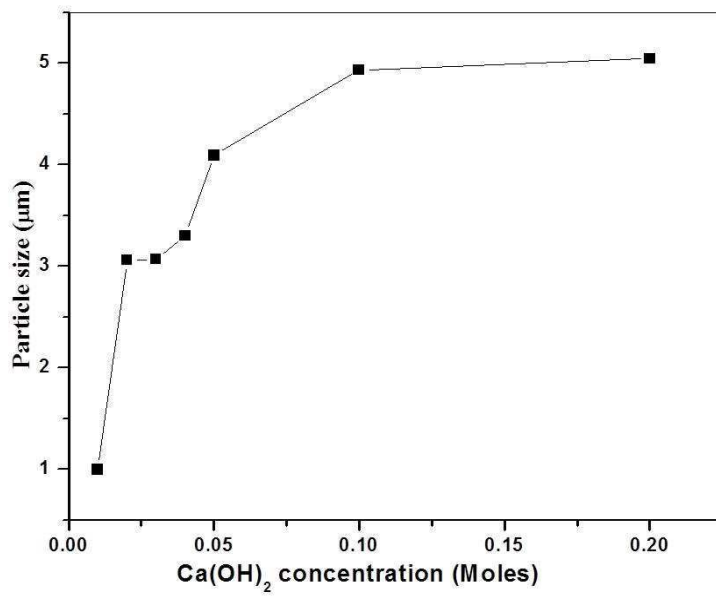
도면5



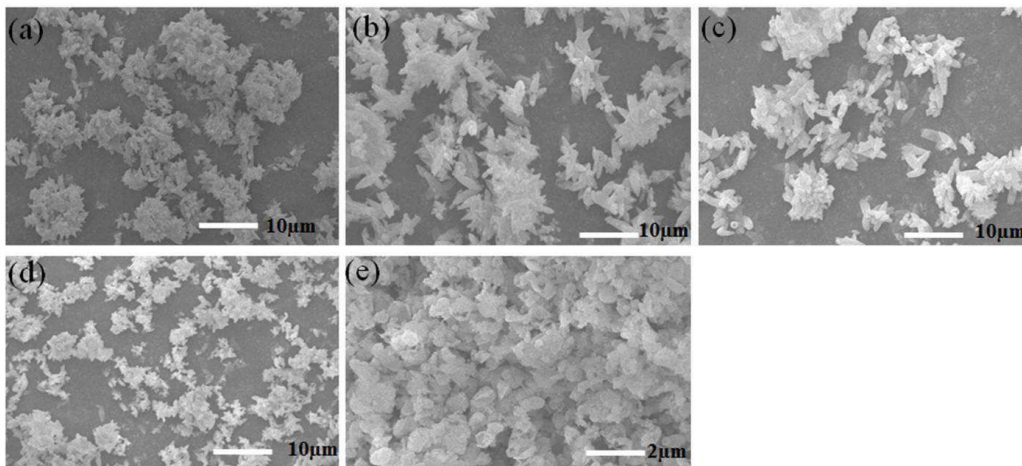
도면6



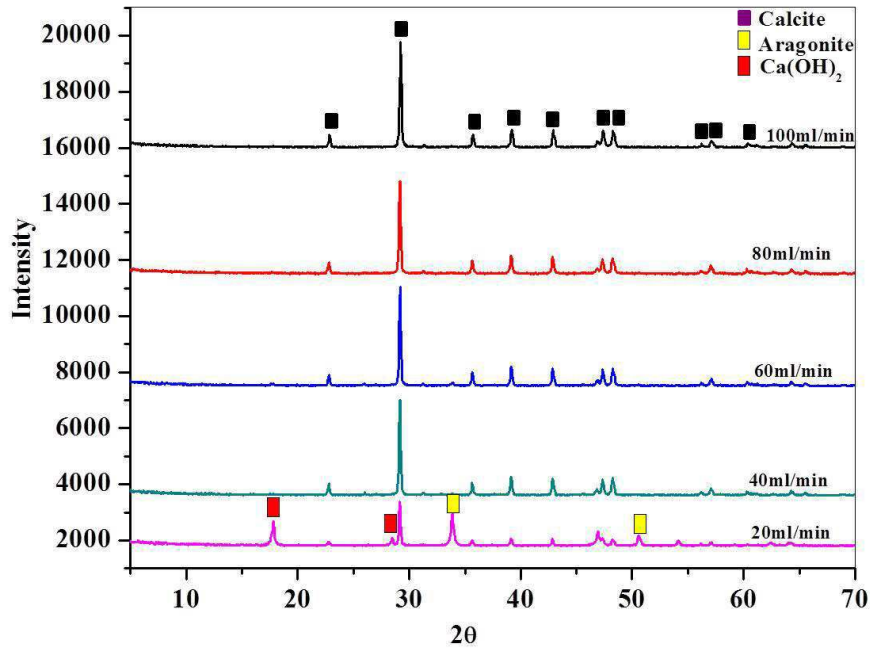
도면7



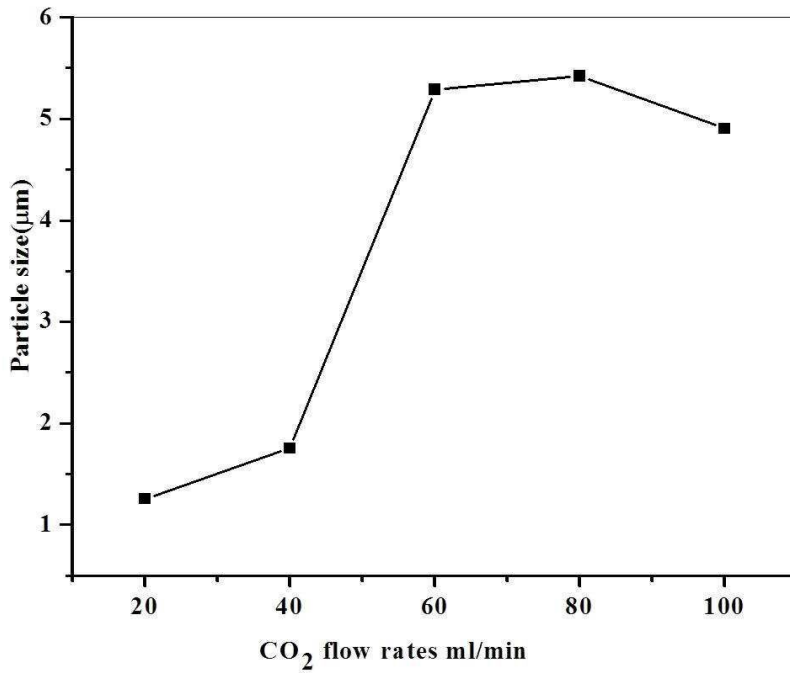
도면8



도면9



도면10



도면11

