(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월30일
(11) 등록번호 10-1290604
(24) 등록일자 2013년07월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 11/06 (2006.01) *D21H 17/66* (2006.01)
D21H 21/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0079872
(22) 출원일자 2011년08월10일
심사청구일자 2011년08월10일
(65) 공개번호 10-2013-0017454
(43) 공개일자 2013년02월20일
(56) 선행기술조사문헌
J. of Korean Inst. of Resources Recycling, Vol.19, No.3, p.62-70 (2010)*
KR1020110091025 A
JP4375842 B2
KR1020040087050 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
(72) 발명자
안지환
서울특별시 영등포구 여의나루로 121, 서울아파트 2동 201호 (여의도동)
유광석
대전광역시 유성구 어은로 57, 121동 405호 (어은동, 한빛아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박명식, 채희각

전체 청구항 수 : 총 1 항 심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 **석회석 원석을 이용한 침강성탄산칼슘(ＰＣＣ)의 합성 및 폐지 적용을 통한 광학적 특성 향상 방법**

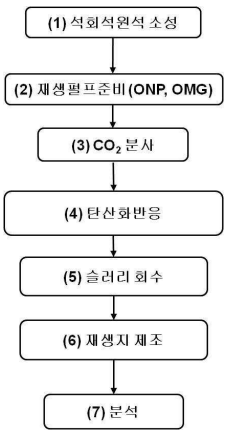
(57) 요 약

본 발명은 석회석 원석으로부터 고품질의 침강성탄산칼슘을 제조하는 방법 및 그 입도분포와 형상을 제어하는 기술을 제공하는 것으로 본 발명은 또한 제지슬러지 소각 비산재와 석회석 원석을 소성시키고 고지 펄프 슬러리와 In-situ 방식으로 합성하여 향상과 더불어 낮은 잔존잉크 농도 등 광학적 특성을 향상시키는 것이다.

합성 원료로써 석회석 원석을 사용하였는데, 석회석 원석을 소성하게 되면 석회석의 $CaCO_3$ 성분이 탈탄산이 일어나면서 CaO가 생성된다. 석회석의 적정 소성 온도는 1000℃이며 그 이상으로 소성 시 CaO 응집체가 크게 형성되면서 반응할 수 있는 비표면적이 작아지고 활성도가 감소하는 등의 악영향이 생기게 된다. 이에 따라 본 발명에서는 석회석 원석을 1000℃ 로 소성한 이후 생성된 CaO성분을 이용하여 In-situ 방식에 적용하고 탄산화 반응을 통해 고지펄프에 PCC를 합성함으로써 석회석 원석을 이용한 침강성탄산칼슘(PCC)의 합성 및 폐지적용을 통한 광학적 특성을 향상하는 방법을 제공한다.

본 발명의 제지 슬러지 및 석회석 원석을 사용하여 폐지펄프와 In-situ 합성을 실시한 결과 시료와 관계없이 모든 소성조건에서 GR 인쇄용지 규격의 백색도 수치를 상위하는 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 폐기물과 자원의 효율적인 활용을 통해 폐지펄프의 품질 또한 향상시켜 신문지 등의 저급지를 인쇄용지 등의 상질지로 품질을 높일 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

이종규

대전광역시 유성구 가정로 266, KIT교수 아파트 12동 304호 (가정동)

임미희

부산광역시 남구 용호로 165-2 (용호동)

남성영

경기도 김포시 김포한강2로 168, 고창마을 신영지엘 104동 1203호 (장기동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NP2010-044
부처명	지식경제부
연구사업명	에너지자원기술개발사업
연구과제명	친환경 제지용 탄산칼슘 충진제 개발 기술
주관기관	한국지질자원연구원
연구기간	2010.10.01 ~ 2013.09.30

특허청구의 범위

청구항 1

(1) 석회석 원석을 1000℃에서 소성하여 입도크기 2~3㎛인 CaO 및 소각재 혼합물을 생성하는 단계;

(2) 탈묵공정을 거친 신문지 고지(ONP) 또는 잡지 고지(OMG)를 사용하는 재생펄프 준비 단계;

(3) 상기 (1)단계에서 생성된 CaO 및 소각재 혼합물을 수화시킨후, (2)단계에서 제조된 재생펄프를 함께 In-situ 반응기에 투입하고, In-situ 반응기 내부에 CO_2 를 분사하는 단계;

(4) 상기 (3)단계에서 In-situ 반응기에 CO_2를 분사함으로써 CaO 및 소각재 혼합물에 함유된 칼슘성분이 탄산화 반응을 통해 재생펄프 슬러리 내에서 입자크기 0.1㎛ 내외의 침강성 탄산칼슘(PCC)이 합성되는 탄산화 반응 단계;

(5) 상기 (4)단계에서 In-situ 반응기에서 침강성 탄산칼슘(PCC)이 합성된 재생펄프 슬러리 회수 단계;

(6) 재생지 제조 단계에서 상기 (1) 내지 (5) 단계를 거쳐 백색도 85% 이상, 잔존잉크농도가 30ppm 수준인 재생지를 제조하는 단계;

를 거치는 석회석 원석을 이용한 침강성탄산칼슘(PCC)의 합성 및 폐지 적용을 통한 광학적 특성 향상 방법

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 석회석 원석을 소성하여 In-situ 방식에 사용하는 것을 특징으로 하는 석회석 원석을 이용한 침강성탄산칼슘(PCC)의 합성 및 폐지 적용을 통한 광학적 특성 향상 방법

배 경 기 술

[0002] 우리나라의 석회석 매장량은 약 354억 톤으로 비교적 풍부한 편이고 주로 조선계 대석회암통에 부존하며, 그 부존지역은 강원도와 충북지역에 많이 편재하나 CaO 함량이 54% 이상인 고품위 석회석의 매장량은 빈약한 편이다.

[0003] 석회석을 이용한 고부가가치 상품에는 침강성탄산칼슘, 중질탄산칼슘, 생석회, 소석회 등이 있다. 이중 중질탄산칼슘은 제조 공정이 간단하고 제조비용 또한 저렴하지만 품질이 원석의 품위나 분쇄 기술에 절대적으로 의존되기 때문에 고품위 석회석 매장량이 빈약한 우리나라에서는 고급의 중질탄산칼슘을 제조하는데 어려움이 많다.

[0004] 또한 고품위의 원석으로 제조한 중질탄산칼슘일지라도 그 입도분포와 형상은 제어가 곤란하기 때문에 입도분포와 형상을 중요시하는 용도에는 사용하기 어려운 문제점이 있다.

[0005] 한편 침강성탄산칼슘은 화학적 반응을 통해 제조되기 때문에 입도 및 형상제어가 용이하여 서로 다른 입도나 형상을 갖는 여러 종류의 제품들이 생산되고 있으며, 대표적인 것으로는 능면체형 탄산칼슘, 교질 탄산칼슘, 방추형 탄산칼슘, 침상형 탄산칼슘 등이 있다.

[0006] 탄산칼슘은 그 물리화학적 특성이나 경제성에 따라 용도가 결정되며, 품질을 주로 입도, 입도의 균일성, 결정형상. 백색도, 순도(산 불용분의 농도) 등에 의해 결정된다.

[0007] 중질탄산칼슘은 고무, 플라스틱, 도료, 제지용 충전제 등 30여 가지 용도에, 침강성탄산칼슘은 고무용, 플라스

틱, 의약, 제지용 코팅제 등 주로 값이 비싼 제품에 사용되어졌다.

[0008] 그러나 산업의 발달은 재료의 용도와 품질 요건을 다양화하고, 고급화시키는 추세이고 탄산칼슘의 경우도 고급인 침강성탄산칼슘 수요가 더욱 증가하는 추세에 있으며 그 수입량 또한 증가하고 있다.

[0009] 특히 제지산업에서 침강성탄산칼슘은 입자의 형상 및 크기의 제어가 뛰어나기 때문에 종이의 백색도, 불투명도, 잉크 수리성, 광택 등을 향상시켜 중질탄산칼슘을 대체하고 있는 추세이다.

[0010]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 석회석 원석으로부터 고품질의 침강성탄산칼슘을 제조하는 방법 및 그 입도분포와 형상을 제어하는 기술을 제공한다. 또한 본 발명은 석회석 원석을 고지 펄프 슬러리와 합성하여 백색도의 향상과 더불어 낮은 잔존잉크 농도 등 광학적 특성을 향상시키는데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 합성 원료로써 석회석 원석을 사용하였는데, 석회석 원석을 소성하게 되면 석회석의 $CaCO_3$ 성분이 탈탄산이 일어나면서 CaO가 생성된다. 석회석의 적정 소성 온도는 1000℃이며 그 이상으로 소성 시 CaO 응집체가 크게 형성되면서 반응할 수 있는 비표면적이 작아지고 활성도가 감소하는 등의 악영향이 생기게 된다. 이에 따라 본 발명에서는 석회석 원석을 1000℃ 로 소성한 이후 생성된 CaO성분을 이용하여 In-situ 방식에 적용하고 탄산화 반응을 통해 고지펄프에 PCC를 합성함으로써 석회석 원석을 이용한 침강성탄산칼슘(PCC)의 합성 및 폐지적용을 통한 광학적 특성을 향상하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 석회석 원석으로부터 고품질의 침강성탄산칼슘을 제조하는 방법 및 그 입도분포와 형상을 제어하는 기술을 제공하며, 석회석 원석을 사용하여 폐지펄프와 In-situ 합성을 실시함으로써 시료와 관계없이 모든 소성조건에서 인쇄용지 규격의 백색도 수치를 상위하는 결과를 얻을 수 있으며, 따라서 폐기물과 자원의 효율적인 활용을 통해 폐지펄프의 품질 또한 향상시켜 신문지 등의 저급지를 인쇄용지 등의 상질지로 품질을 높일 수 있는 결과를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1. In-situ 프로세스

도 2. In-situ 방식의 모식도

도 3. 석회석 원석 소성후 주요 결정상 분석 (XRD)

도 4. 소각재 입자와 소성한 석회석 원석 입도 분석 (PSA)

도 5. 소성처리 전후의 석회석 원석 입도 분포 (SEM)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명에 사용되는 In-situ 프로세스를 도 1을 참조하면서 설명한다.

[0016] (1) 석회석 원석 소성단계

[0017] 본 발명의 석회석 원석 샘플은 충북 단양지역의 석회석 샘플을 사용하였고, 샘플 석회석 원석의 화학 조성을 X-ray Fluorescence(XRF)를 통해 분석하였는데 분석결과 아래 표 1과 같이 석회석 원석의 CaO 함량은 55.72 wt%

로 나타나 칼슘(Ca)이 주성분으로 이루어져 있다는 것을 알 수 있었다.

표 1

[0018] 석회석 원석의 화학적 조성 분석 (단위 : wt%)

	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	TiO_2	LOI
Lime	0.04	55.72	0.15	0.02	0.25	0.01	<0.01	0.01	0.18	0.01	43.8

[0019] 석회석 원석을 소성하게 되면 석회석의 $CaCO_3$ 성분이 탈탄산이 일어나면서 CaO가 생성된다. 석회석의 적정 소성 온도는 1000℃이며 그 이상으로 소성 시 CaO 응집체가 크게 형성되면서 반응할 수 있는 비표면적이 작아지고 활성도가 감소하는 등의 악영향이 생기게 된다. 따라서 본 연구에서 적용한 석회석 원석은 1000℃ 로 소성한 이후 생성된 CaO성분을 이용하여 In-situ 방식에 적용하고 탄산화 반응을 통해 고지펄프에 PCC를 합성하였다.

[0020] (2) 재생펄프(ONP, OMG) 준비 단계

[0021] 본 발명의 펄프 원료로써 신문지 고지(Old newspaper pulp, ONP)와 잡지 고지(Old magazine pulp, OMG)를 재생펄프로서 사용할 수 있으며, 본 발명의 신문지고지 펄프와 잡지고지 펄프는 탈묵공정을 거친 것을 사용한다.

[0022] (3) CO_2의 분사 및 (4) 탄산화 반응 단계

[0023] 석회석 원석의 소성한 이후 생성된 CaO 성분 및 소각재 혼합물에 함유된 칼슘은 수산화칼슘과 같은 염의 형태로 녹아 있는데 여기에 이산화탄소를 불러 넣음으로써 탄산화 반응을 통해 PCC가 합성된다. CO_2 가스는 99.9%의 고순도 가스를 사용하여 효율적으로 주입하기 위해서 본 발명에 사용되는 In-situ 반응기 내부 하단에 CO_2 bubbler를 설치하여 CO_2를 주입하였다.

[0024] (5) 슬러리 회수 및 (6) 재생지 제조 단계

[0025] 고지펄프와 PCC는 도 2과 같은 반응기에서 진행되며, pH를 연속적으로 측정하여 pH가 중성에 이르면 반응이 종결된 것으로 보고 펄프 슬러리를 채취하였다. 재생지의 제품으로서 TAPPI 표준 원형 수초지 등으로 제작할 수 있다.

[0026] (7) 분석 단계

[0027] 석회석 원석은 1000℃로 소성을 실시하였으며 석회석 원석의 소성에 따른 영향을 분석하기 위해 X선 회절 분석(X-ray diffraction; XRD)을 이용한 석회석의 화학적 조성 분석, 입도분석기(particle size analyzer; PSA)를 이용한 입도 분석, 또한 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)을 이용하여 표면 특성을 분석하였다.

[0028] 이하 본 발명에 의하여 도출된 석회석 원석을 이용한 침강성탄산칼슘(PCC)의 합성 및 폐지 적용을 통한 광학적 특성 향상 방법에 따른 바람직한 실시예를 살펴본다. 본 발명의 실시범위는 아래 실시예에 의하여 국한되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명에서 기재하고 있는 실시범위를 그대로 포함한다.

실 시 예 1

[0029] (1) In-situ 방식으로 석회석 원석 및 고지 펄프에서 제조된 PCC를 고지펄프에 합성하는 방법

[0030] 본 발명은 PCC 충전제를 합성하기 위한 공정으로 In-situ 방식을 적용한다. 본 발명의 PCC는 석회석 원석 및 고

지 펄프로 부터 제조된다. 침강성 탄산칼슘(Precipitated calcium carbonate, PCC) 합성 원료로써 석회석 원석을 사용하였는데 석회석 원석 샘플은 충북 단양지역의 석회석을 제공받아 사용하였다. 제공받은 석회석 원석은 다른 샘플과 혼합되지 않도록 포장하여 보관하였다. 석회석 원석의 화학 조성을 X-ray Fluorescence(XRF)를 통해 분석하였는데 분석결과 석회석 원석의 CaO 함량은 표 1과 같이 55.72 wt%로 나타나 칼슘(Ca)이 주성분으로 이루어져 있다는 것을 알 수 있었다.

[0031] 본 발명에서는 펄프 원료로써 신문지 고지(Old newspaper pulp, ONP)와 잡지 고지(Old magazine pulp, OMG)를 사용하였는데 이들 펄프는 국내 H사에서 제공받아 사용하였다. 제공받은 신문지고지 펄프와 잡지고기 펄프는 탈묵공정을 거친 것으로써 보관 시 함수율의 변화 및 부패를 막기 위해 밀봉 후 냉장 보관하였다.

[0032] 본 발명에서 도출된 PCC 최적 합성조건을 적용하여 제지슬러지 소각 비산재와 석회석 원석을 신문지 고지 펄프에 적용하였는데 본 연구에서 도출된 최적 PCC 합성 조건을 아래 표 2에 나타내었다.

표 2

[0033] 최적 PCC 합성조건

	Cubic type (0.1~0.9㎛)
Water	2000㎖
Calcium Oxide	100g
CO2 gas flow rate	1L/min
Temperature	15℃
Rpm	600rpm

[0034] 본 연구에서 PCC 충전제를 합성하기 위한 공정으로 In-situ 방식을 사용하였는데, 이는 탄산칼슘을 충전제로 사용할 경우 석회석을 소성 및 수화시키고 탄산화반응을 거쳐 생성된 PCC입자를 여과하여 건조시키고 이를 다시 작은 입도로 분쇄한 후 PCC슬러리를 제조하는 방식이다. 상당히 복잡하고도 번거로운 작업을 통해 투입하게 되지만 In-situ 방식의 PCC 합성은 펄프 슬러리 내에서 직접 침강성 탄산칼슘을 합성함으로써 기존 공정 대비 대부분의 공정을 생략하여 에너지 효율을 극대화 할 수 있는 기술이다.

[0035] 이와 같이 본 발명에서 사용된 In-situ방식의 모식도를 도 2에 나타내었다. 반응기의 용량은 4L이며, 자체적으로 시작품을 제작하여 사용하였다. 반응기 내 펄프 및 PCC 합성 원료의 효율적인 교반을 위해 3개의 날로 구성된 교반봉을 제작하여 사용하였고 탄산화 반응 시 나타나는 pH의 변화를 측정하기 위해 pH meter를 설치하였으며, CO_2 가스는 99.9%의 고순도 가스를 사용하여 효율적으로 주입하기 위해서 반응기 내부 하단에 CO_2 bubbler를 설치하여 CO_2를 주입하였다.

[0036] 침강성 탄산칼슘 합성 원료로써 석회석 원석을 사용하였는데 석회석 원석을 소성하게 되면 석회석의 $CaCO_3$ 성분이 탈탄산이 일어나면서 CaO가 생성된다. 석회석의 적정 소성 온도는 1000℃이며 그 이상으로 소성 시 CaO 응집체가 크게 형성되면서 반응할 수 있는 비표면적이 작아지고 활성도가 감소하는 등의 악영향이 생기게 된다. 따라서 본 연구에서 적용한 석회석 원석은 1000℃ 로 소성한 이후 생성된 CaO성분을 이용하여 In-situ 방식에 적용하고 탄산화 반응을 통해 고지펄프에 PCC를 합성하였다.

[0037] In-situ 합성 시 고지 펄프 슬러리의 농도는 3%로 고정하고 1000℃에서 소성한 석회석 원석을 분쇄 후 투입함으로써 합성을 실시하였다. pH가 중성에 이르면 반응이 종결된 것으로 보고 펄프 슬러리를 채취하였고 TAPPI 표준 원형 수초기를 이용하여 평량 60g/m^2로 수초지를 제작하였다. 본 발명 실시공정을 도 1에 간략히 나타내었고 사용되어진 반응기의 모식도를 도 2 에 나타내었다.

[0038] (2) 분석방법 및 결과

[0039] 석회석 원석은 1000℃로 소성을 실시하였으며 석회석 원석의 소성에 따른 영향을 분석하기 위해 X선 회절 분석

(X-ray diffraction; XRD)을 이용한 석회석의 화학적 조성 분석, 입도분석기(particle size analyzer; PSA)를 이용한 입도 분석, 또한 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)을 이용하여 표면 특성을 분석하였다. 석회석 원석을 충전제로 사용하고 에너지 저감형 충전제 적용 시스템을 사용하여 침강성 탄산칼슘(PCC)를 합성한 재생지의 광학적 특성의 분석은 23℃, 습도 50%의 항온항습 조건에서 24시간동안 조습처리를 거친 후 국제표준기구(ISO)에서 인증한 방법에 따라 백색도(ISO 2470)와 ERIC(ISO 2275)을 측정하여 제지 슬러지의 소성 온도별 적용과 석회석 원석의 적용에 따른 효과를 분석해보았다.

[0040] 석회석 원석 소성 후의 주요 결정상 분석 결과는 도 3에 나타내었다. 석회석 원석을 1000℃로 소성한 결과를 XRD로 분석한 결과 $CaCO_3$로 이루어졌던 석회석 원석이 하소 후 탈탄산되어 모두 CaO광물상으로 변화된 것을 확인할 수 있었다.

[0041] 온도별로 소성된 소각재 입자와 1000℃로 소성한 석회석 원석의 크기를 입도분석기(Particle size analyzer, PSA)로 분석하고 그 결과를 도 4에 나타내었다. 분석 결과 제지 슬러지 소각재의 경우 모든 조건에서 대부분 2~3㎛로 유사한 입도를 가지며 소성 온도에 따라 거의 미미하지만 약간씩 커지는 경향을 보이고 있다. 하지만 석회석 원석의 경우 약 40㎛의 입도로 제지 슬러지 소각재에 비해 큰 사이즈의 입도를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0042] 석회석 원석 분쇄 시와 소성 후, 그리고 탄산화 반응을 통한 펄프와의 In-situ 합성 후 입자의 크기와 형태의 거동을 좀 더 자세히 알아보기 위해 SEM으로 시료를 분석한 결과 석회석 원석 분쇄 시 불균일하고 큰 입도를 나타내지만 소성 처리 후 입도가 감소하며 비교적 균일한 입도 분포를 나타내는 것을 도 5와 같이 알 수 있다. 또한 이를 다시 폐지펄프에 In-situ 합성을 했을 경우 0.1㎛ 내외의 미립자들이 펄프섬유 표면에 아주 고르게 증착되어있는 것을 알 수 있다. 이를 통해 펄프의 광학적 특성 즉 백색도 및 유효잔존잉크농도에 긍정적인 영향을 줄 수 있다는 것을 유추해 볼 수 있다.

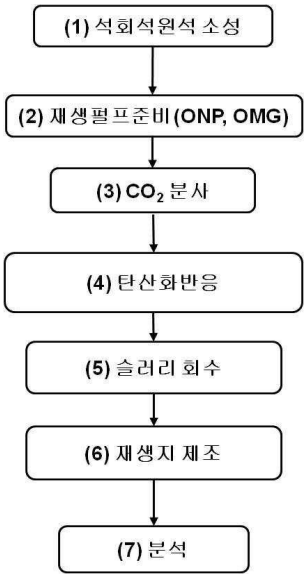
[0043] 이상 본 발명에 의한 석회석 원석의 경우, XRD 동정 결과 1000℃ 소성 시 시료 내 $CaCO_3$ 가 CaO 광물상으로 변화된 것을 확인하였으며 이는 석회석 소성에 따른 탈탄산에 의한 것이다.

[0044] 또한, 석회석 원석을 소성하여 폐지펄프와 합성한 경우 두 가지 펄프에서 10%이상의 백색도 향상과 더불어 유효잔존잉크농도를 저하시킬 수 있었으며 특히 잡지 고지에 적용한 경우 85%가 넘는 아주 우수한 백색도와 더불어 30ppm수준의 낮은 잔존잉크농도를 나타내었다. 이는 SEM을 통해 관찰한 결과와 같이 석회석 원석을 폐지 펄프에 적용했을 때 0.1㎛ 내외의 아주 작은 미립자들이 펄프 표면에 생성됨에 따라 광산란이 증대되어 백색도 및 유효잔존잉크농도에 아주 긍정정인 영향을 주었다고 판단된다.

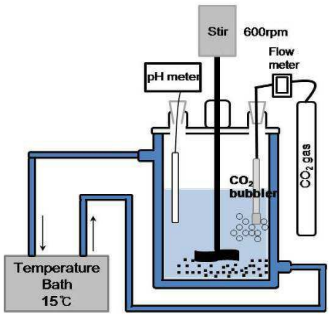
[0045] 종합적으로 제지 슬러지 및 석회석 원석을 사용하여 폐지펄프와 In-situ 합성을 실시한 결과 시료와 관계없이 모든 소성조건에서 GR 인쇄용지 규격의 백색도 수치를 상위하는 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 폐기물과 자원의 효율적인 활용을 통해 폐지펄프의 품질 또한 향상시켜 신문지 등의 저급지를 인쇄용지 등의 상질지로 품질을 높일 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

도면

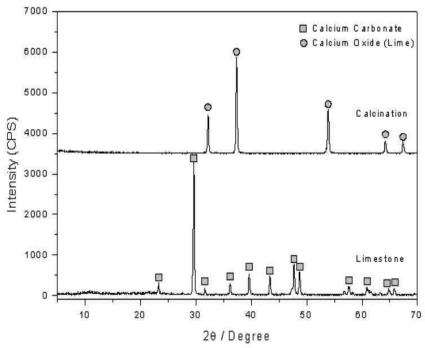
도면1



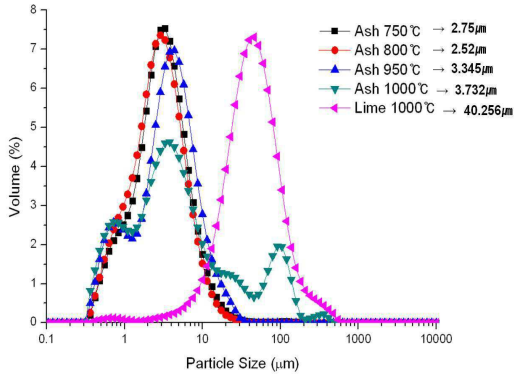
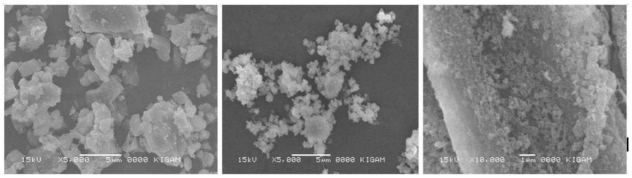
도면2



도면3



도면4


Ash 750℃ → 2.75㎛
Ash 800℃ → 2.52㎛
Ash 950℃ → 3.345㎛
Ash 1000℃ → 3.732㎛
Lime 1000℃ → 40.256㎛
Volume (%)
Particle Size (㎛)

도면5