



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년06월11일  
(11) 등록번호 10-1271605  
(24) 등록일자 2013년05월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
D21C 5/02 (2006.01) D21H 17/63 (2006.01)  
D21H 21/14 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-0079871  
(22) 출원일자 2011년08월10일  
심사청구일자 2011년08월10일  
(65) 공개번호 10-2013-0017453  
(43) 공개일자 2013년02월20일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2000178024 A\*  
KR1020100032545 A\*  
US5759258 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 (어은  
동, 한빛아파트)  
(74) 대리인  
채희각, 박명식

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 제지 슬러지 소각 비산재를 사용한 침강성탄산칼슘(PCC)의 합성 및 폐지 적용을 통한 광학적 특성 향상 방법

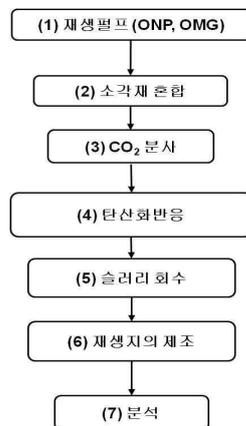
(57) 요약

본 발명은 제지슬러지 소각재를 사용하여 고충전 PCC 합성기술인 In-situ방식으로 PCC와 폐지를 동시에 합성함으로써 폐지의 광학적 특성을 향상하는 방법에 관한 것이다.

(1) 재생펄프 준비단계, (2) 소각재 혼합단계, (3) CO<sub>2</sub> 분사단계, (4) 탄산화 반응단계, (5) 슬러리 회수 단계, (6) 재생지의 제조 단계를 거쳐 제지 슬러지 소각 비산재를 사용한 침강성탄산칼슘(PCC)과 폐지를 합성하는 재생지의 광학적 특성 향상 방법으로서,

제지 제조시 사용되는 충전제를 In-situ 방식으로 합성함으로써 에너지 효율성을 높이고 재생 용지의 물성을 향상시켜 에너지 절감과 동시에 폐자원의 재활용성을 증대시킬 수 있는 In-Situ 프로세스를 통하여 PCC와 폐지를 동시에 합성함으로써 폐지의 광학적 활성을 강화하는 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**이종규**

대전광역시 유성구 가정로 266, KIT교수 아파트 1  
2동 304호 (가정동)

**임미희**

부산광역시 남구 용호로 165-2 (용호동)

**남성영**

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

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**

(1) 재생펄프 준비단계, (2) CaO의 함량이 4~10.8%인 소각재 혼합단계, (3) CO<sub>2</sub> 분사단계, (4) 탄산화 반응단계, (5) 슬러리 회수 단계, (6) 재생지 제조 단계를 거쳐 제지 슬러리 소각 비산재를 사용한 침강성탄산칼슘(PCC)과 폐지를 합성하는 재생지의 광학적 특성 향상 방법

**청구항 2**

제1항에 있어서, 소각재는 750℃, 800℃, 950℃, 1000℃의 4단계를 거쳐 소성하는 것을 특징으로 하는 제지 슬러리 소각 비산재를 사용한 침강성탄산칼슘(PCC)과 폐지를 합성하는 재생지의 광학적 특성 향상 방법

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

청구항 제 1항 또는 제 2항의 방법으로 제조된 백색도와 오염도가 개선된 재생지

**명세서**

**기술분야**

[0001] 제지슬러지 소각재를 사용하여 고충전 PCC 합성기술인 In-situ방식으로 PCC와 폐지를 동시에 합성함으로써 폐지의 광학적 특성을 향상하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 폐지 재활용을 통해 산림자원보호, 지구온난화방지, 에너지사용량절감 등의 긍정적인 효과를 얻을 수 있지만, 동시에 종이의 품질에 영향을 미치는 백색도나 유효잔존잉크농도(effective residual ink concentration; ERIC)과 같은 광학적 특성과 인장강도나 인열강도와 같은 기계적 특성이 저하하는 문제점도 필연적으로 발생하게 된다.

[0003] 국내에서 발생하는 폐지의 종류는 종류에 따라 골판지고지(old corrugated cardboard; OCC), 백상지 고지(white ledger; WL), 잡지고지(old magazine; OMG), 신문고지(old newspaper; ONP)로 나눌 수 있는데, 이 중 신문지 고지의 경우 발생량이 상대적으로 많음에도 불구하고 대부분 신문지나 박스속지 등 저급용지로만 재활용되고 있어 신문고지의 품질향상을 통한 효율적인 재활용 방안이 필요한 현실이다.

[0004] 제지산업공정에서 필연적으로 발생하는 제지 슬러지는 최근 종이 사용량 증가로 인한 제지산업의 발달과 함께 그 발생량 역시 급격히 증가하고 있다.

[0005] 현재 제지 슬러지는 대부분 소각, 매립, 해양투기 등의 방법으로 처리하고 있고 있는데, 특히 소각 후 발생하는 부산물인 소각재는 2차 오염물질로 취급하여 대부분 매립하고 있는 실정이다. 이에 대해 제지 슬러지 소각재의 친환경적이고 경제적인 재활용 기술개발의 필요성이 강조되고 있다.

[0006] 한편, 제지산업에서 충전제로 침강성탄산칼슘(precipitated calcium carbonate; PCC)을 사용하는 것은 종이의 광학적 성질 향상뿐만 아니라 원가절감, 에너지절약 등과 같은 여러가지 경제적 이점을 보이는 것으로 알려져 있다.

[0007] 지금까지는 석회석을 원료로 PCC생산이 이루어졌지만 석회석 원석 대신 제지슬러지 소각재를 사용하여 PCC를 합성하고 또 이를 폐지생산에 적용한다면 제지슬러지 소각재의 효율적인 활용과 더불어 폐지의 백색도 향상에

좋은 영향을 미칠 수 있을 것이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명은 상기한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 제지 제조시 사용되는 충전제를 In-situ 방식으로 합성함으로써 에너지 효율성을 높이고 재생 용지의 물성을 향상시켜 에너지 절감과 동시에 폐자원의 재활용성을 증대시킬 수 있는 In-Situ 프로세스를 통하여 PCC와 폐지를 동시에 합성함으로써 폐지의 광학적 활성을 강하하는 방법을 제공한다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 침강성 탄산칼슘의 소성온도를 750℃, 800℃, 950℃, 1000℃의 4단계를 거쳐 소성한 후, In-Situ 방식으로 고지 펄프에 PCC를 합성하며, In-Situ 합성시 고지 펄프 슬러리의 농도는 3%로 고정하고, 각 소성단계에서 소성 슬러리 조각체를 동일한 양으로 투입하여 합성하며, pH가 중성에 이르면 반응을 종결시킴으로써, PCC 입자를 펄프 표면에 증착시킴으로써 고지에 잔존하는 잉크입자를 가리고 빛에 대한 산란효과를 높임으로써 백색도 및 ERIC 수치를 향상시킨다.

**발명의 효과**

[0010] 고충전 PCC 합성기술인 In-situ방식으로 PCC와 폐지를 동시에 합성함으로써 재생 용지의 물성 및 이의 제조시 사용되는 에너지의 효율성을 향상시킬 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0011] 도 1. In-situ 프로세스
- 도 2. In-situ방식의 모식도
- 도 3. 제지 슬러지의 주요 결정상(XRD)
- 도 4. 펄프 표면의 PCC 입형 사진 (SEM)
- 도 5. 백색도 및 ERIC 측정결과 (ONP)
- 도 6. 백색도 및 ERIC 측정결과 (OMG)

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0012] 본 발명에 사용되는 In-situ 프로세스를 도 1를 참조하면서 설명한다.
- [0013] (1) 재생펄프(ONP, OMG)의 준비
- [0014] 본 발명의 펄프 원료로써 신문지 고지(Old newspaper pulp, ONP)와 잡지 고지(Old magazine pulp, OMG)를 재생 펄프로서 사용할 수 있으며, 본 발명의 신문지고지 펄프와 잡지고지 펄프는 탈묵공정을 거친 것으로써 제지 슬러지의 화학 조성을 X-ray Fluorescence(XRF)를 통해 분석한 결과 제지 슬러리 조각 비산재의 CaO함량은 46.12 wt%로 나타나 주성분이 칼슘(Ca)이라는 것을 알 수 있다.

**표 1**

[0015] 제지 슬러리 조각 비산재의 화학적 조성

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	LOI
Ash	9.22	46.12	1.27	0.17	4.05	0.03	0.26	0.67	11.13	0.56	18.3

- [0016] (2) 소각재 혼합
- [0017] 제지 슬러지 소각재의 경우 최초 소성 온도를 750℃, 800℃, 950℃, 1000℃ 의 4단계를 거쳐 소성하며, 고지 펄프 슬러리 농도를 3%로 고정하고 4단계의 온도 조건별로 각각 소성한 제지 슬러리 소각재를 동일한 양이 되도록 고지 펄프와 혼합한다.
- [0018] (3) CO<sub>2</sub> 분사 및 (4) 탄산화 반응
- [0019] 소각재 혼합물에 함유된 칼슘은 수산화칼슘과 같은 염의 형태로 녹아 있는데 여기에 이산화탄소를 불려 넣음으로써 탄산화 반응을 통해 PCC가 합성되며 PCC는 이차상이 거의 없는 단일 상의 칼사이트로 합성되었으며, 그 칼사이트는 입자 크기가 100나노미터 이하의 미세 분말로 합성되었다.
- [0020] (5) 슬러리 회수 및 (6) 재생지의 제조
- [0021] 고지펄프와 PCC는 도 3과 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.
- [0022] (7) 분석
- [0023] 제지슬러지 소각비산재의 소성온도에 따른 변화를 살펴보기 위해서 각 소성온도 단계별로 X선 회절 분석(X-ray diffraction ; XRD)을 이용한 소각재의 화학성 조성 분석, 입도분석기(aprticle size analyzer : PSA)를 이용한 입도 분석, 주사전자현미경(scanning electron microscope : SEM)을 이용하여 표면 특성을 분석할 수 있으며, 본 발명에 의하여 합성된 제지 슬러지 소각 비산재를 사용한 침강성탄산칼슘(PCC)를 폐지에 적용한 재생지의 경우 펄프의 표면에 아주 치밀하게 충전되며, PCC 입자의 펄프 표면 증착을 통해 신문고지에 잔존하는 잉크 입자를 가리고 빛에 대한 산란효과를 높임으로써 백색도와 ERIC 수치를 개선함으로써 광학적 특성을 크게 향상시킬 수 있는 방법을 제공한다.
- [0024] 이하 본 발명에 의하여 도출된 제지 슬러지 소각 비산재를 사용한 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.

**실시예 1**

- [0025] (1) In-situ 방식으로 고지펄프에 PCC를 합성하는 방법
- [0026] 본 발명은 PCC 충전제를 합성하기 위한 공정으로 In-situ 방식을 적용한다. In-situ 방식은 일반적으로 탄산칼슘을 충전제로 사용하는 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 기술이라 할 수 있다.
- [0027] 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<sub>2</sub> 가스는 99.9%의 고순도 가스를 사용하여 효율적으로 주입하기 위해서 반응기 내부 하단에 CO<sub>2</sub> bubbler를 설치하여 CO<sub>2</sub>를 주입하였다.
- [0028] 침강성 탄산칼슘 합성 원료로써 제지 슬러지 소각재를 사용하였는데 제지 공정 상에서 발생하는 부산물인 제지 슬러지는 초지 시 백수 내에 잔존하게 되는 미세섬유나 충전제, 그 외 기타 불순물들로 이루어져 있다. 대부분의 제지 공정에서 종이에 여러 특성을 부여하기 위해 충전제를 다량으로 투입함에 따라 제지 슬러지 소각재의 성분 중에는 다량의 Ca 성분이 존재하게 된다. 위의 표 1 에서도 나타냈듯이 제지 슬러지 소각재 내의 CaO 함량은 약 46.12%로써 주성분이 Ca 성분이라는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 제지 슬러지 소각재 또한 석회석과

마찬가지로 소성 공정을 통해 PCC합성에 필요한 Ca 성분을 제외한 나머지 성분이나 물질들을 제거한다면 분명 종이 제조 시 중요하게 사용되고 있는 침강성 탄산칼슘으로 재활용될 수 있을 것이다.

[0029] 제지 슬러지 조각재의 경우 최초 소성 온도를 750℃로 설정하였고 이후 800℃, 950℃, 1000℃ 의 4가지 단계로 나누어 소성한 이후에 In-situ 방식으로 고지펄프에 PCC를 합성하고 그 영향에 대해 분석해보았다.

[0030] In-situ 합성 시 고지 펄프 슬러리의 농도는 3%로 고정하고 위의 네 단계 온도에서 각각 소성한 제지 슬러지 조각재를 동일한 양으로 투입하여 합성을 실시하였다.

[0031] pH가 중성에 이르면 반응이 종결된 것으로 보고 펄프 슬러리를 채취하였고 TAPPI 표준 원형 수초기를 이용하여 평량 60g/m<sup>2</sup>로 수초지를 제작하였다. 본 실험의 실험공정을 도 1에 간략히 나타내었고 사용되어진 반응기의 모식도를 도 2에 나타내었다.

[0032] (2) 분석방법 및 결과

[0033] 제지실험에 앞서 제지슬러지 조각비산재의 소성온도에 따른 변화를 살펴보기 위해 750℃, 800℃, 950℃, 1000℃에서 각각 소성한 후 X선 회절 분석(X-ray diffraction; XRD)을 이용한 조각재의 화학적 조성 분석, 입도분석기 (particle size analyzer; PSA)를 이용한 입도 분석, 또한 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)을 이용하여 표면 특성을 분석하였다. PCC를 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.

[0034] 750℃, 800℃, 950℃, 1000℃의 온도별로 소성된 제지 슬러지의 주요 결정상을 XRD를 사용하여 분석하고 그 결과를 도 3에 나타내었다. 분석결과 제지 슬러지 조각재 원료의 주요 결정상은 대부분 CaCO<sub>3</sub>로 이루어져 있으며 소량의 CaO가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 소성온도에 따른 시료의 결정상을 분석한 결과 최초 소성온도인 750℃에서부터 CaCO<sub>3</sub>가 탈탄산되면서 CaO의 생성이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 최소소성온도인 750℃보다 낮은 영역에서 결정상의 변이가 일어나 이와 같은 결과를 나타낸다고 판단된다.

[0035] XRD 정량분석을 통해 시료 내 광물상을 정량적으로 분석한 결과, 최초 제공받은 조각재 원시료의 경우 4%의 CaO가 존재하였지만 이를 750℃로 소성한 경우 약 10.8%로 그 양이 점차 증가하였고 최종적으로 1000℃로 소성 시 15.8%로 나타나 조각 온도가 증가함에 따라 CaCO<sub>3</sub>가 탈탄산되면서 시료 내 CaO광물상의 양이 증가하는 것을 특징적으로 확인할 수 있었다.

[0036] 온도별로 소성된 제지 슬러지 조각재 입자의 크기 및 형태를 구체적으로 알아보고 제지 슬러지 조각재를 In-situ 방식으로 펄프와 합성한 경우 펄프의 표면에 생성된 PCC가 어떠한 입형을 나타내는지를 알아보기 위해 SEM을 통해 관찰해 보았다. 도 4에 나타낸 SEM 사진을 보면 제지슬러지 조각재의 경우 소성온도와는 관계없이 모든 시료에서 유사한 입도분포를 보이고 있음을 알 수 있다. 반면에 제지슬러지 조각비산재를 신문고지 펄프와 합성한 경우 소성 온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 점차 커지는 것을 알 수 있으며 펄프 섬유 표면에 PCC 입자가 아주 치밀하게 충전되어 있는 것을 확인할 수 있다. PCC입자의 펄프 표면 증착을 통해 신문고지에 잔존하는 잉크입자를 가리고 빛에 대한 산란효과를 높임으로써 백색도 및 ERIC수치에 상당히 긍정적인 영향을 줄 수 있을 것으로 사료된다.

[0037] (3) 광학적 특성 분석

[0038] (3-1) 신문지고지(Old newspaper pulp, ONP)

[0039] 신문지 고지를 재활용한 재생지는 백색도가 낮아지게 되는데, 이는 탈묵공정에서 대부분의 잉크 입자가 효율적으로 제거되지 못하고 남아있기 때문에 발생한다. 도 5에 나타난 바와 같이 ONP 펄프 자체의 백색도는 55.96%이지만 제지 슬러지 소각재의 소성 온도가 증가함에 따라 신문고지의 백색도가 점차 증가하여 최종적으로 1000℃로 소성한 슬러지 적용 시 73.5%의 높은 수치를 나타낸다. 이는 제지 슬러지 소각재의 소성 온도가 증가함에 따라 소각재 안에 포함되어 있는 CaCO<sub>3</sub> 입자들이 CaO로 전환되어지는 비율이 증가했기 때문이라 판단된다. 실제로 XRD 정량분석을 통해 시료 내 광물상의 양을 분석한 결과, 최초 제공받은 소각재 원시료의 경우 4%의 CaO가 존재하였지만 이를 750℃로 소성한 경우 약 10.8%로 그 양이 점차 증가하였고 최종적으로 1000℃로 소성 시 15.8%로 나타나 소각 온도가 증가함에 따라 시료 내 CaO의 양이 증가하고 이것이 PCC 생성 비를 높여 고지의 백색도를 증가하게 해준다는 것을 알 수 있다.

[0040] 고지의 잉크 오염도를 알아보기 위한 ERIC 측정 결과 ONP 자체의 ERIC값은 265.9ppm으로 상당히 높은 수치를 나타내지만 소각재의 소성온도가 증가함에 따라 더 낮은 값을 나타내 폐지의 오염도가 크게 개선된 것을 확인할 수 있다. 특히 1000℃로 소성한 석회석 원석을 적용한 결과 소각재에 비해서는 낮은 백색도와 높은 ERIC 값을 나타내지만 ONP 자체특성과 비교 시 상당히 향상된 결과를 보이고 있는 것을 알 수 있다.

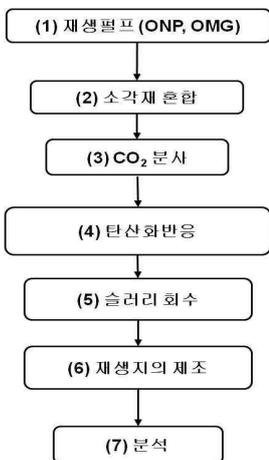
[0041] (3-2) 잡지고지 (Old magazine, OMG)

[0042] 잡지 고지는 도 6에 나타난 바와 같이 백색도나 ERIC 등 종이의 품질 면에서 신문지 고지에 비해 월등하지만 재활용지로써의 상질지를 생산하기에는 품질이 낮다는 면이 있다. 따라서 ONP와 마찬가지로 OMG의 품질 향상을 위한 제지슬러지 소각재 및 석회석 원석을 적용한 결과 OMG 자체의 백색도는 73.63%로 제지 슬러지 소각재를 저온으로 소성한 경우 백색도가 유지되지만 소성온도가 고온으로 증가함에 따라 백색도 또한 증가하고 950℃ 이상의 고온에서 소성할 경우 80%에 근접한 백색도를 얻을 수 있었다.

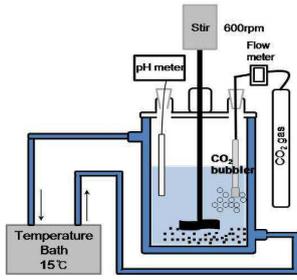
[0043] 고지의 잉크 오염도를 알아보기 위한 ERIC 측정 결과 OMG 자체의 ERIC값은 106.6ppm으로써 제지슬러지를 적용할 경우 백색도와 반비례하면서 순차적으로 낮은 값을 나타내고 1000℃ 소성 시 37.2ppm을 나타내어 잉크 농도가 감소한 것을 확인할 수 있습니다. 한편 1000℃로 소성한 석회석 원석을 적용한 결과 약 85%가 넘는 백색도와 약 31ppm의 ERIC값을 나타내, 석회석 원석 적용 시 아주 우수한 결과를 얻을 수 있었고 이는 GR규격에 부합될 뿐만 아니라 화학펄프를 100%사용한 건식 1종 복사용지 규격에도 부합되는 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

**도면**

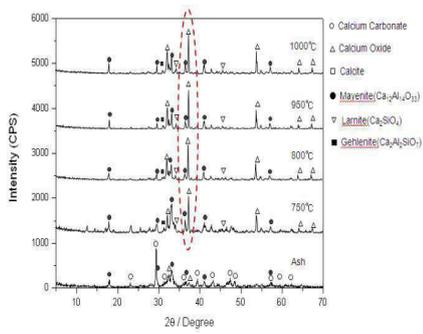
**도면1**



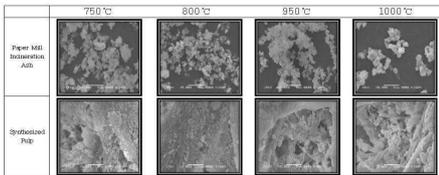
도면2



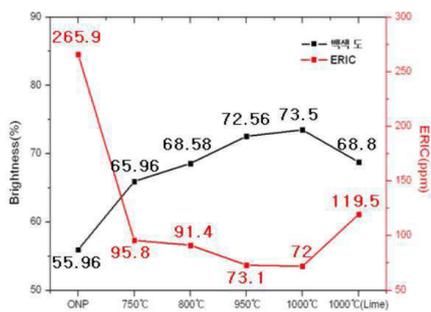
도면3



도면4



도면5



도면6

