



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2013년02월13일  
 (11) 등록번호 10-1232634  
 (24) 등록일자 2013년02월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 D21H 17/63 (2006.01) D21H 17/02 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-0106758  
 (22) 출원일자 2012년09월25일  
 심사청구일자 2012년10월15일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US20120205064 A1  
 KR1020100032545 A  
 KR1020120014573 A  
 JP03161638 U

(73) 특허권자  
**한국지질자원연구원**  
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)  
 (72) 발명자  
**안지환**  
 대전광역시 유성구 장대동 장대푸르지오 106동 901호  
**서주범**  
 대전광역시 유성구 과학로 124  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**박명식**

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 신주철

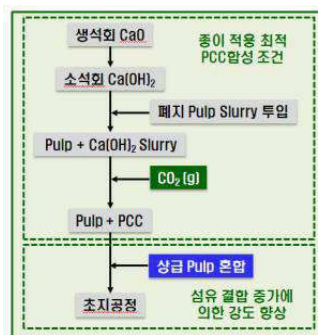
(54) 발명의 명칭 **골판지 고지 In-situ PCC 혼합 펄프와 신문지 고지 첨가에 따른 품질향상 방법**

**(57) 요약**

국내 폐지 발생량의 대부분을 차지하는 골판지 고지(OCC)의 경우 유사한 품질의 제품을 생산하는데 재활용하고 있기 때문에 품질을 향상시키려는 노력은 거의 전무하다고 할 수 있다. 본 발명에서는 발생량이 줄어들면서 가격이 상승하고 있는 신문지 고지(ONP) 대체재로서 골판지고지(OCC)의 품질을 향상시키는 방법을 제공하기 위해서, 본 발명에서는 충전제를 펄프 슬러리에 직접 투입하는 기존공정에 비해 간소하며 높은 보류율과 이에 따른 높은 광학적 성질 향상이 가능한 펄프 슬러리 내에서 침강성 탄산칼슘(PCC)을 합성하는 In-situ PCC 합성 방식을 개발하였고, 이를 국내에서 가장 많은 비율을 차지하면서 가격이 저렴한 골판지 고지(OCC)펄프에 적용시킨 후 신문지 고지(ONP)와 혼합하여 골판지 고지(OCC)펄프의 품질을 향상시켜 가격이 점차 상승하고 있는 신문지 고지(ONP) 대체원료로써 개발하였다.

본 발명은 우리나라 폐지 발생량의 대부분을 차지하는 골판지 고지(OCC)를 신문지 고지(ONP)고지와 혼합하여 in-Situ 방식을 적용한 경우 골판지 고지(OCC) 자체 특성에 비해 광학적 특성이 크게 향상되었고, 50:50의 혼합비율로도 기존 신문지 고지(ONP)와 유사한 백색도를 나타내었다. 골판지 고지(ONP) 기준 in-Situ 적용시 약 0.5km 수준으로 열단장이 감소한 것에 비해 약 2배 이상 개선되었다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**이종규**

대전광역시 유성구 가정동 KIT교수아파트 13동 20  
4호

**남성영**

경기도 김포시 장기동 고창마을 신영지웰아파트  
104동 1203호

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**

골판지 고지(OCC) 펄프를 in-situ 방식으로 침강성 탄산칼슘(PCC)을 적용한 후 신문지 고지(ONP) 펄프와 혼합하는, 골판지 고지 In-Situ 침강성 탄산칼슘(PCC) 혼합 펄프와 신문지 고지 첨가에 따른 품질향상 방법.

**청구항 2**

골판지 고지(OCC) 펄프와 신문지 고지(ONP) 펄프를 혼합한 후 In-situ 방식으로 침강성 탄산칼슘(PCC)을 적용하는, 골판지 고지 및 신문지 고지 혼합펄프에 In-situ 침강성 탄산칼슘(PCC)을 적용함에 따른 품질향상 방법.

**청구항 3**

제 1항에 있어서, 골판지 고지(OCC) 펄프와 신문지 고지(ONP) 펄프의 비율은 50:50인 것을 특징으로 하는, 골판지 고지 In-Situ 침강성 탄산칼슘(PCC) 혼합 펄프와 신문지 고지 첨가에 따른 품질향상 방법.

**청구항 4**

제 2항에 있어서, 골판지 고지(OCC) 펄프와 신문지 고지(ONP) 펄프의 비율은 50:50인 것을 특징으로 하는, 골판지 고지 및 신문지 고지 혼합펄프에 In-situ 침강성 탄산칼슘(PCC)을 적용함에 따른 품질향상 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 골판지고지(OCC : Old corrugated container)등 저급 폐지를 재활용하여 신문지고지(ONP: Old newspaper)를 대체하는 골판지 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. 일반적으로 골판지 고지는 모든 종류의 고지 중 가장 품질이 낮은 것으로써 펄프 내 다량의 이물질이 혼입되어 있기 때문에 품질을 향상시켜 재활용하기에는 상당히 어렵다는 단점이 있다. 하지만 골판지 고지는 국내에서 가장 발생량이 많을뿐더러 가격도 저렴하기 때문에 이 골판지 고지를 신문지 고지 대체용으로써 품질을 향상시킬 수 있다면 제지산업에 다양한 장점을 가져다 줄 것으로 판단된다. 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 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0003] 국내 폐지 발생량의 대부분을 차지하는 골판지 고지(OCC)의 경우 유사한 품질의 제품을 생산하는데 재활용하고 있기 때문에 품질을 향상시키려는 노력은 거의 전무하다고 할 수 있다. 본 발명에서는 발생량이 줄어들면서 가격이 상승하고 있는 신문지 고지(ONP) 대체체로서 골판지고지(OCC)의 품질을 향상시키는 방법을 제공한다.

**과제의 해결 수단**

[0004] 본 발명에서는 충전제를 펄프 슬러리에 직접 투입하는 기존공정에 비해 간소하며 높은 보류율과 이에 따른 높은 광학적 성질 향상이 가능한 펄프 슬러리 내에서 침강성 탄산칼슘(PCC)을 합성하는 In-situ PCC 합성 방식을 개발하였고, 이를 국내에서 가장 많은 비율을 차지하면서 가격이 저렴한 골판지 고지(OCC)펄프에 적용시킨 후 신문지 고지(ONP)와 혼합하여 골판지 고지(OCC)펄프의 품질을 향상시켜 가격이 점차 상승하고 있는 신문지 고지(ONP) 대체원료로서 개발하였다.

**발명의 효과**

[0005] 본 발명은 우리나라 폐지 발생량의 대부분을 차지하는 골판지 고지(OCC)를 신문지 고지(ONP)고지와 혼합하여 in-Situ 방식을 적용한 경우 골판지 고지(OCC) 자체 특성에 비해 광학적 특성이 크게 향상되었고, 50:50의 혼합 비율로도 기존 신문지 고지(ONP)와 유사한 백색도를 나타내었다. 골판지 고지(ONP) 기준 in-Situ 적용시 약 0.5km 수준으로 열단장이 감소한 것에 비해 약 2배 이상 개선되었다.

**도면의 간단한 설명**

- [0006] 도 1. 침강형 탄산칼슘(PCC) 합성후 펄프간 혼합방법 흐름도
- 도 2. 펄프간 혼합후 침강형 탄산칼슘(PCC) 합성방법 흐름도
- 도 3. in-situ 반응기의 개략도
- 도 4. 혼합비율에 따른 수초지의 기계적 특성 평가
- 도 5. 혼합비율에 따른 수초지의 백색도 측정결과
- 도 6. 혼합비율에 따른 수초지의 ERIC 측정결과
- 도 7. SEM을 이용한 (OCC + ONP) 방식 표면 사진
- 도 8. 도 7의 확대사진

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0007] 본 발명의 발명자들은 국내 폐지의 대부분을 차지하는 골판지 고지(OCC)의 품질을 향상시킴으로서 신문지 고지(ONP)를 대체하는 방법으로서, 골판지 고지(OCC)와 신문지 고지(ONP) 펄프에 In-Situ 방식으로 침강성 탄산칼슘(PCC)을 적용하는 방법을 도출하고, 골판지 고지 In-Situ PCC 혼합 펄프와 신문지 고지 첨가에 따른 품질향상 방법을 제공한다.

[0008] In-situ 방식의 침강성 탄산칼슘(PCC) 적용은 종이의 기계적 성질이 감소하는 것을 감안하더라도 종이의 광학적 특성 향상 측면에서 아주 효율적인 침강성 탄산칼슘(PCC) 투입 공정임을 본 발명에서 도출하였으며, in-situ 처리한 펄프를 상급 펄프와 혼합하여 사용함으로써 광학적 특성 향상효과와 동시에 기계적 성질을 개선시키는 방안을 도출하였다.

[0009] 본 발명에 따른 펄프 간 혼합 방식을 적용하기 위해서는 2가지 방법을 도출하였다. 첫째로는 광학적 특성을 향상시키고자 하는 저급 펄프에 in-situ 방식으로 침강형 탄산칼슘(PCC)을 적용한 후 상급펄프와 혼합시키는 방법과 둘째로는 혼합하고자 하는 펄프를 혼합한 후 in-situ 방식으로 침강형 탄산칼슘(PCC)을 적용하는 방법을 도출하였다.

[0010] 상기와 같은 이론적으로는 두 가지 방식에서 충전제의 투입량이 같지 않기 때문에 상호 비교하기 어려운 부분이 있지만 두 방식 각각에 따라 종이의 광학적 특성이나 기계적 성질에 어떠한 변화가 생기지는지를 연구하여 본 발명을 완성하게 되었다.

[0011] 도 1은 상기 이론중 첫번째 방법으로서 광학적 특성을 향상시키고자 하는 저급 펄프에 in-situ 방식으로 침강형 탄산칼슘(PCC)을 적용한 후 상급펄프와 혼합시키는 방법을 도시한 것이다.

[0012] 도 1의 공정도에서 알 수 있는 바와 같이 in-Situ 공정에서 생석회는 수화되어 소석회를 제조하며 제조된 소석회에 폐지 펄프 슬러리를 투입하고 CO2 가스를 불어넣어 저급펄프에 침강형 탄산칼슘(PCC)을 적용한 후 상급펄프를 혼합하는 방법을 나타내고 있다.

- [0013] 도 2는 상기 이론중 두번째 방법으로 혼합하고자 하는 펄프를 혼합한 후 in-situ 방식으로 침강형 탄산칼슘(PCC)을 적용하는 방법을 도시한 것이다.
- [0014] 도 2의 공정도에서 알 수 있는 바와 같이 in-Situ 공정에서 생석회는 수화되어 소석회를 제조하며 제조된 소석회에 혼합하고자 하는 펄프를 혼합하고, CO2 가스를 불어넣어 혼합펄프에 침강형 탄산칼슘(PCC)을 적용하는 방법을 나타내고 있다.
- [0015] 도 3은 본 발명에 적용되는 in-situ 반응기의 개략도를 도시한 것이다. 이 반응기 내에서 펄프에 침강성 탄산칼슘(PCC)을 합성하는 탄산화 반응이 진행된다. in-situ 반응기내에 투입하고 여기에 생석회(CaO)를 투입한 후 99%의 고순도 이산화탄소 가스를 침강성 탄산칼슘(PCC) 생성조건에 맞추어 투입해 주면 반응기내에서 칼슘이온과 이산화탄소가 만나는 탄산화반응이 진행된다. 탄산화 반응이 시작되면 반응기 내 생성되었던 염기성물질인 Ca(OH)2가 CO2와 만나면서 CaCO3가 생성되고 이와 같은 과정을 통해 시간이 지남에 따라 반응기내 슬러리의 pH는 점차 중성으로 떨어지게 된다. pH가 6~7로 떨어지면 반응기내 모든 Ca(OH)2 물질이 모두 CaCO3로 생성된 것으로 판단하고 반응을 종결시킨다. 반응이 종료된 펄프 슬러리는 모두 펄프 슬러리 보관용 밀폐 용기에 담아 수초지를 제작하는데 사용한다.
- [0016] 도 4 내지 도 6은 골판지 고지(OCC)와 신문지 고지(ONP)의 혼합 비율에 따른 종이 품질 특성 평가를 나타낸 결과이다. 도 4 내지 도 6은 골판지 고지(OCC)와 신문지 고지(ONP)를 각각의 혼합 비율로 혼합하고 In-situ 방식으로 침강성 탄산칼슘(PCC)을 적용함에 따른 종이의 물성 특성 변화를 나타낸 것이다.
- [0017] 도 4에서는 먼저 혼합 후 in-situ 공정을 거친 혼합 펄프의 열단장 분석 결과 골판지 고지(OCC) 펄프 자체의 경우 약 2.3km를 나타내었고, 신문지 고지(ONP)의 경우 약 3.28km를 나타내면서 골판지 고지(OCC)에 비해 신문지 고지(ONP)의 기계적 특성이 약간 우수하다는 것을 알 수 있다. 일반적인 in-situ 침강성 탄산칼슘(PCC) 투입 방식을 골판지 고지(OCC), 신문지 고지(ONP) 각각의 펄프에 적용하게 되면 골판지 고지(OCC)의 경우 1.15km, 신문지 고지(ONP)의 경우 0.63km를 나타내어 종이의 기계적 특성이 크게 감소한다. 하지만 펄프 간 혼합 후 in-situ 방식을 적용한 결과 섬유 자체 강도가 우수한 골판지 고지(OCC) 펄프가 함께 혼합되면서 모든 혼합 조건에서 1km이상의 열단장을 나타내어 침강성 탄산칼슘(PCC) 합성에 따른 강도 저하를 최소화 할 수 있었다.
- [0018] 도 5에서는 폐지의 품질을 높이는데 있어서 가장 중요하게 고려되는 백색도의 경우 펄프 간 혼합 후 침강성 탄산칼슘(PCC) 합성 조건을 적용했을 때 모든 조건에서 혼합 펄프의 백색도가 크게 향상된다는 것을 알 수 있고, 골판지 고지(ONP)의 혼합 비율이 높아질수록 백색도는 점점 증가하지만 50:50 혼합 조건(골판지 고지(OCC)로 신문지 고지(ONP)를 50% 대체한 경우) 적용 시 기존의 신문지 고지(ONP)와 유사한 백색도를 나타내어 기존 신문지 고지(ONP) 수준으로 광학적 특성을 크게 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 또한 신문지 고지(ONP)를 25% 대체한 경우에는 60%가 넘는 백색도 수치를 나타내면서 골판지 고지(OCC)를 혼합하고도 신문지 고지(ONP) 자체의 백색도를 훨씬 상회하는 결과를 얻을 수 있었다.
- [0019] 도 6에서는 백색도와 더불어 폐지 재활용 시 중요하게 고려되는 광학적 특성 중 하나인 ERIC(유효잔류잉크농도) 측정 결과 모든 혼합 조건에서 약 130ppm 내외의 잔류잉크농도를 나타내면서 기존 골판지 고지(OCC)나 신문지 고지(ONP)에 비해 품질이 더욱 향상됨을 알 수 있었다.
- [0020] 도 7 및 도 8은 전자현미경 사진(SEM)을 이용한 In-Situ ONP 표면 촬영 사진으로서 도 8은 확대 촬영 사진이다.
- [0021] 골판지 고지(OCC) 펄프와 신문지 고지(ONP) 펄프를 혼합한 후 in-situ 방식에 적용했을 때 수초지 내 생성된 침강성 탄산칼슘(PCC) 입자를 주사 현미경 이미지를 통해 관찰해 보았다. 도 7과 도 8을 보면 핵생성된 침강성 탄산칼슘(PCC) 입자가 펄프 표면에 고르게 분포하면서 합성되어 있는 것을 확인할 수 있고 좀 더 확대한 이미지에서 침강성 탄산칼슘(PCC) 입자들이 단순히 펄프 표면에 부착되어 있는 것이 아니라 펄프 섬유의 피브릴과 결합되어 있는 것을 알 수 있다. 이를 통해 In-situ 침강성 탄산칼슘(PCC) 합성 방식 적용 시 섬유 표면에 생성된 침강성 탄산칼슘(PCC) 입자의 광산란 역할 등을 통해 종이의 백색도가 향상되었고, 섬유 표면에 존재하는 미분화된 잉크입자를 커버함으로써 잔류잉크농도가 감소하는 등의 광학적 특성이 향상되었다는 것을 알 수 있다.

**실시예 1**

- [0022] 본 발명의 실시예를 적용하기 위한 재료로는 탈묵 공정을 거친 펄프로써 신문지 고지(Old newspaper pulp; ONP)와 골판지 고지(Old corrugated container; OCC)를 국내의 H제지회사에서 제공받아 사용하였으며, 이들 펄프 자체의 성질을 아래 표 1에 나타내었다. 충전제로 적용하기 위한 침강성 탄산칼슘(PCC) 합성을 위해 소석회

(Calcium oxide, Showa, assey 98%, Japan)를 사용하였으며 99.9%의 고순도 CO<sub>2</sub> 가스를 효율적으로 주입하기 위해 Glass bubbler를 이용하였다.

표 1

펄프종류	백색도(%)	ERIC(ppm)	열단장(km)	Ash(%)
골판지 고지(OCC)	35.59	406	2.3	8.65
신문지 고지(ONP)	56.79	292.1	3.28	6.37

아래 표 2는 본원 발명의 골판지 고지의 품질향상 방법으로 도출된 상기 두가지 방법을 적용한 물성 측정 결과를 나타낸 도표이다. 저급 펄프 슬러리는 골판지 고지(OCC)를 적용하였고, 상급펄프는 신문지 고지(ONP)를 적용하였으며, 서로 혼합하고자 하는 펄프는 골판지 고지(OCC)와 신문지 고지(ONP)를 적용하고 물성을 측정하였다.

표 2

제조공정 조건	백색도(%)	ERIC(ppm)	열단장(km)	Ash(%)
OCC	35.59	406	2.3	8.65
OCC In-situ + ONP (5:5 혼합)	52.3	213.9	1.4	23.17
(ONP + OCC) In-situ (5:5 혼합)	57.09	138	1.1	38.02
ONP	56.79	292.1	3.28	6.37

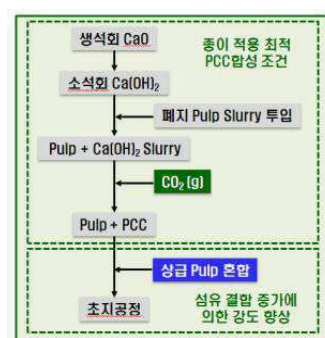
표 2에서 분석결과 각각의 혼합 방식이 서로 다른 애쉬(ash)함량(충전제 보유량)을 나타내었지만 골판지 고지(OCC) + 신문지 고지(ONP) in-situ 혼합 방식을 적용한 경우 높은 애쉬(ash) 함량으로 인해 광학적 특성은 훨씬 우수한 결과를 나타내었고, 일반적으로 애쉬(ash) 함량이 높을 경우 발생하게 되는 기계적 특성 또한 골판지 고지(OCC) in-situ + 신문지 고지(ONP) 혼합 방식과 큰 차이를 보이지 않는다는 것을 알 수 있다. 이를 통해 신문지 고지(ONP) 대체용으로써 골판지 고지(OCC)를 효율적으로 적용하기 위해서는 골판지 고지(OCC) 펄프와 신문지 고지(ONP) 펄프를 혼합하고 혼합한 펄프에 대해 in-situ 방식으로 침강성 탄산칼슘(PCC)을 적용하는 방안이 가장 적합하다고 할 수 있다. 따라서 본 발명에서는 골판지 고지(OCC) + 신문지 고지(ONP) 혼합 후 in-situ 침강성 탄산칼슘(PCC) 합성 방식을 적용하였고, 골판지 고지(OCC)와 신문지 고지(ONP)의 혼합비율을 25:75, 50:50, 75:25로 각각 설정하여 가격은 저렴하지만 품질이 낮은 골판지 고지(OCC)펄프로 발생량이 감소하면서 가격이 점차 상승하고 있는 신문지 고지(ONP)펄프를 얼마나 대체할 수 있다는 것을 알 수 있다.

부호의 설명

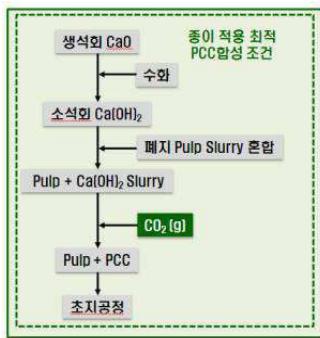
1. CO<sub>2</sub>개스, 2. 유량계, 3. 교반기, 4. pH미터, 5. 온도 조절기

도면

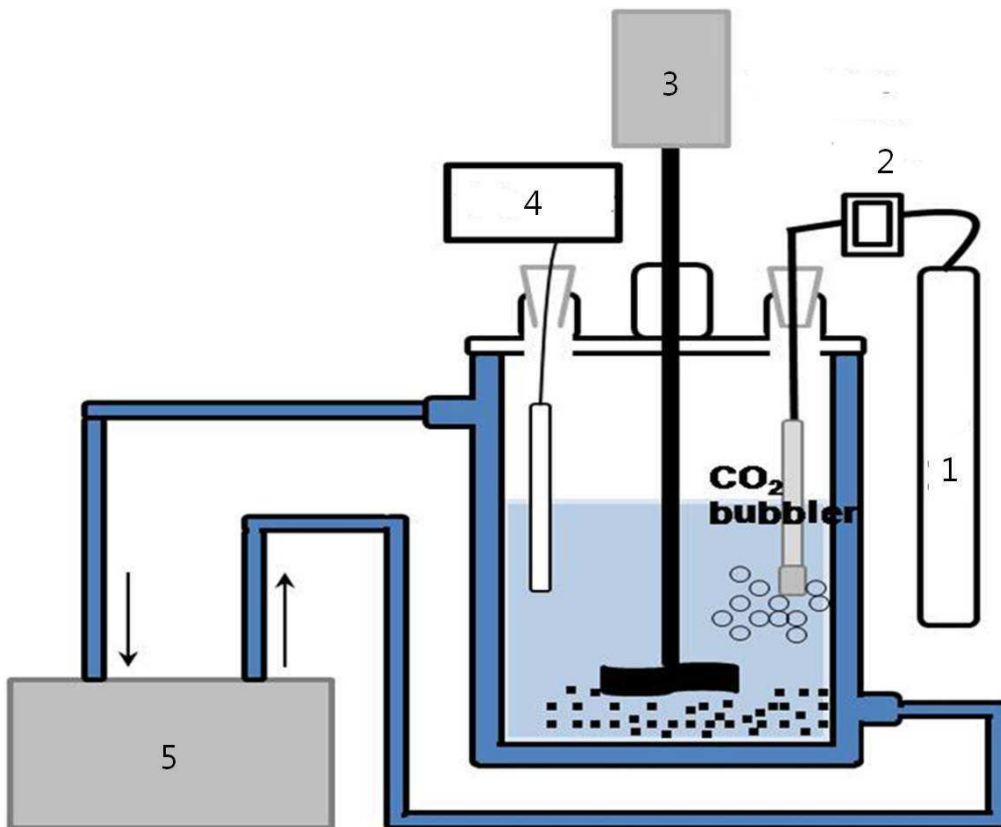
도면1



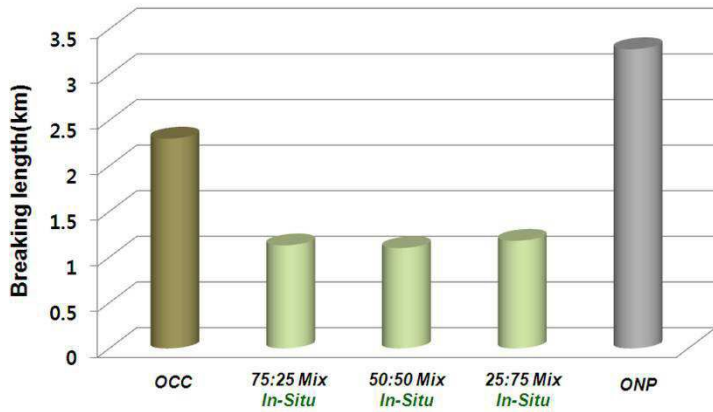
도면2



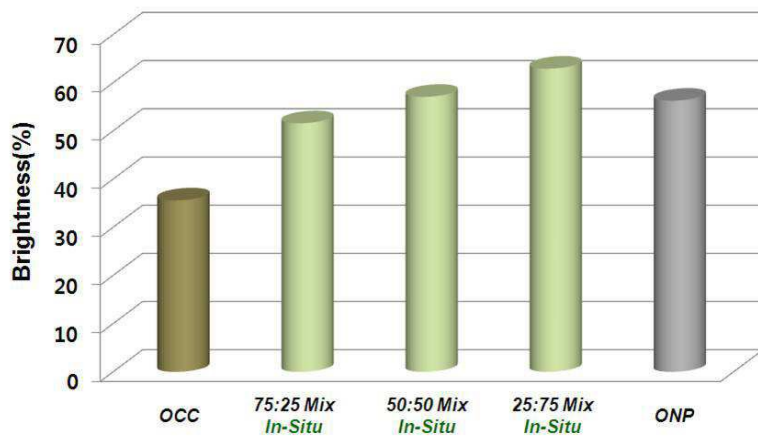
도면3



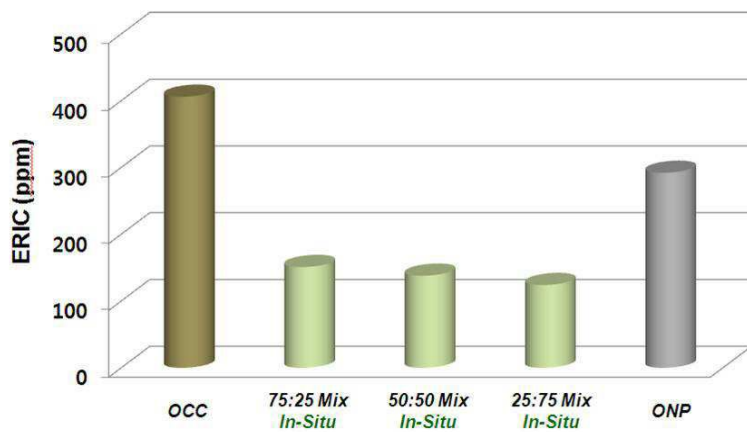
도면4



도면5

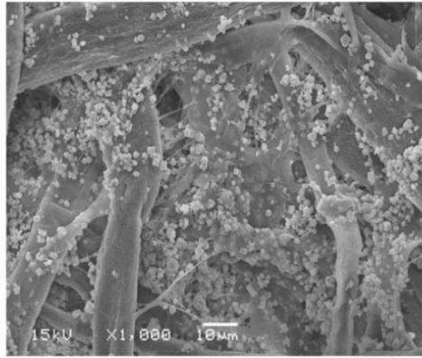


도면6





도면7



도면8

