(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년11월29일
(11) 등록번호 10-0997254
(24) 등록일자 2010년11월23일

(51) Int. Cl.
D21C 5/02 (2006.01) *D21H 23/00* (2006.01)
D21H 17/01 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0091477
(22) 출원일자 2008년09월18일
심사청구일자 2008년09월18일
(65) 공개번호 10-2010-0032545
(43) 공개일자 2010년03월26일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090031848 A*
WO2008000308 A1
KR1020060080172 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
대전 유성구 가정동 30번지
(72) 발명자
안지환
서울 강남구 대치동 동부센트레빌 아파트 107-203
조계홍
서울 관악구 봉천9동 벽산아파트 105-702
류미영
경기도 성남시 분당구 야탑동 목련마을아파트 107동 903호
(74) 대리인
최병길

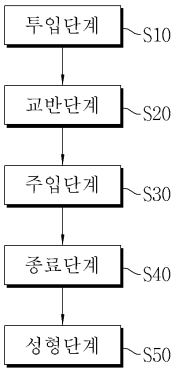
전체 청구항 수 : 총 1 항 심사관 : 배여울

(54) In-situ 프로세스를 통한 재활용 제지 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 In-situ 프로세스를 통한 재활용 제지 제조방법에 관한 것으로서, 이는 제지 제조 시 사용되는 충전제를 In-situ 방식으로 합성하여 제조공정의 에너지 효용성을 높이고 재생 용지의 물성을 향상시켜 에너지 절감과 동시에 폐자원의 재활용성을 증대시키기 위한 것이다. 이를 위해 본 발명은, 해리된 탈묵펄프 슬러리를 반응조에 투입하는 투입단계(S10)와; 상기 투입단계(S10) 다음으로 $Ca(OH)_2$를 상기 반응조에 넣어 상기 탈묵펄프 슬러리와 교반하는 교반단계(S20)와; 상기 교반단계(S20)를 거쳐 상기 탈묵펄프 슬러리의 pH가 12 이상이 된 다음으로 CO_2 가스를 주입하는 주입단계(S30)와; 상기 주입단계(S30)를 거쳐 상기 탈묵펄프 슬러리의 pH가 7 이하가 된 다음으로 반응을 종료하는 종료단계(S40)와; 상기 종료단계(S40) 후 상기 탈묵펄프 슬러리를 수초지기에 넣어 종이로 성형하는 성형단계(S50);로 구성되는 것을 특징으로 하여, 재활용 제지의 제조와 이를 위한 충전제 합성을 동시에 수행할 수 있도록 한다.

대 표 도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

상온에서 해리된 전건 중량비 3% 농도의 탈묵펄프 슬러리를 반응조에 투입하는 투입단계(S10)와;

상기 투입단계(S10) 다음으로 전건 중량비 7.4% $Ca(OH)_2$를 상기 반응조에 넣어 상기 탈묵펄프 슬러리와 교반하는 교반단계(S20)와;

상기 교반단계(S20)를 거쳐 상기 탈묵펄프 슬러리의 pH가 12 이상이 된 다음으로 CO_2 가스를 주입하는 주입단계(S30)와;

상기 주입단계(S30)를 거쳐 상기 탈묵펄프 슬러리의 pH가 7 이하가 된 다음으로 반응을 종료하는 종료단계(S40)와;

상기 종료단계(S40) 후 상기 탈묵펄프 슬러리를 수초지기에 넣어 종이로 성형하는 성형단계(S50);로 구성되되,

상기 주입단계(S30)에서 CO_2 가스의 주입속도는 50cc/min인 것을 특징으로 하는 In-situ 프로세스를 통한 재활용 제지 제조방법

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 In-situ 프로세스를 사용한 재활용 제지 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 제지 제조시 사용되는 충전제를 In-situ 방식으로 합성하여 재활용 제지의 제조와 이를 위한 충전제 합성을 동시에 수행할 수 있도록 하는 In-situ 프로세스를 통한 재활용 제지 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 에너지, 자원 절약을 위한 활동은 개인, 기업, 국가, 그리고 전 세계적 차원에서 지속적으로 이루어져야 될 과제인데, 그 중에서 용수 및 천연 목재 등의 자원과 에너지를 다량 소비하는 제지 산업에서는 폐지의 재활용과 용수의 절감을 통한 자원 절약과 신 공정의 개발을 통한 에너지의 절약이 제지 산업이 추구해야 할 과제로 주목 받고 있으며 적절한 충전제 사용을 통한 재활용 제지의 물성 향상 기술 개발은 국내 및 국제적으로 매우 중요한 연구 분야로 각광받고 있다. 특히, 폐지의 재활용은 천연 펄프용 목재의 사용 절감을 통한 임산 보호로 자원의 절약과 온실가스 배출 억제 효과를 얻을 수 있다. 일반적인 폐지 1톤 재활용 시 나무 20그루를 보호할 수 있으며 종이 및 슬러리 건조에 드는 에너지 약 1550 Btu, 100 kg의 폐기물 감소와 50 kg의 이산화탄소 배출 감소 효과를 낸다. 국내 모 기업의 폐지 재활용양은 연간50만 톤에 이르며 이는 한 업체의 폐지 재활용으로 1년에 약 1천만 그루의 나무와 2.32×1011 Btu/year의 절약 효과가 있으며 135×105 ton/year의 폐기물과 680만 ton/year의 이산화탄소 배출 감소 효과가 있음을 의미한다. 즉, 폐지의 재활용은 에너지와 천연 임산 자원의 절약 효과뿐 아니라 폐기물과 이산화탄소 배출을 억제하는 친환경적 측면 효과가 매우 높은 산업이

라 할 수 있다.

[0003] 상기된 바와 같은 점을 고려하여 재활용 제지의 활용을 통한 에너지, 자원 절약의 노력이 국제적으로 활발히 진행되고 있는데, 1993년 미국 에너지 환경부처에서 발표한 NICE^3(The National Industrial Competitiveness through Energy, Environment, and Economics) 과제는 재생 펄프의 재활용과 충전제의 로딩기술 개발에 초점을 맞추어 환경과 에너지를 고려한 사업으로 유명하다. 제지의 재활용을 가능하게 하기 위한 계면 활성제의 개발과 충전제의 개발, 재생 제지 해리과정과 무기 충전제의 적용과정을 통합하고자 하는 노력이 계속 되고 있다. 특히, 무기 충전제의 적용 공정을 펄프 해리 공정과 단일화하는 기술은 무기 충전제의 합성에 따른 건조 및 분쇄에 소요되는 에너지 절약을 통해 전체 공정의 약 40%에 해당하는 에너지 절감을 실현할 수 있다. 스페인의 경우 폐지 재활용률을 56%까지 끌어 올리려는 노력을 하고 있으며, 이를 통해 생산단가의 최대 30% 절약과 약 15%의 에너지 절약을 기대하고 있고 각종 폐기물과 대기 오염 물질의 배출 억제 효과를 추구하고 있다.

[0004] 도 1과 같은 일반적인 제지 충전용 PCC(Precipitated Calcium Carbonate)의 합성과 종이 제조 공정에서는 원료 석회석 물질의 소성과 수화 과정을 거쳐 생산되는 소석회에 이산화탄소를 불어넣어 만드는 PCC가 여과와 건조 과정을 거치며 심하게 응집됨에 따라 제지용 충전제로 사용하기 위해 합성 후 분쇄과정을 거쳐야 하며 이 과정에서 많은 에너지를 소요하게 된다. 상기된 바와 같이 분쇄를 거친 PCC 충전제는 펄프 슬러리에 적용할 때 그 분산성을 위해 고농도의 슬러리로 만들어 준 후 펄프와의 고른 배합을 위해 고속으로 mixing해야 한다.

[0005] 한편으로 펄프 슬러리 내에서 PCC 충전제를 합성하는 In-situ method의 경우 분말의 합성 이후 분쇄 및 슬러리 제조 과정을 모두 생략할 수 있으며, 펄프 슬러리 내에서의 교반과정이 전혀 필요 없어 실제 산업 공정에서 많은 양의 에너지를 절약할 수 있음을 도 2를 통해 알 수 있다. 도 2에서 보여지는 것과 같이 분말 합성과 종이 제조 공정을 일체화시킨 In-situ method는 분말 합성과정 대부분의 생략으로 인해 기존 공정의 반 이상을 생략할 수 있을 뿐 아니라 충전제의 분산과 관련된 공정을 생략할 수 있어 에너지 효율을 극대화시킬 수 있다.

[0006] 그런데 국내의 제지 산업의 경우를 살펴보면, 생산된 종이의 약 75%가 폐지로 회수되고 있으나 재활용 제지로의 전환 기술이 미비하여 판지나 신문 용지와 같은 저급 용지로 회수된 폐지가 사용되고 있어 회수량에 비해 산업상 활용성이 매우 떨어지고 있으며, 재생 펄프의 재활용 제지 제조 공정에 소요되는 생산 비용과 에너지가 매우 커 경제적 타산이 맞지 않는 문제점이 있는 바, 회수된 고지의 재활용 제지로의 제조 기술개발이 시급하며 재활용 제지의 물성향상을 위한 첨가제의 개발과 에너지 효율을 높일 수 있는 공정 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 본 발명은 상기한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 제지 제조시 사용되는 충전제를 In-situ 방식으로 합성함으로써 에너지 효용성을 높이고 재생 용지의 물성을 향상시켜 에너지 절감과 동시에 폐자원의 재활용성을 증대시킬 수 있는 In-situ 프로세스를 통한 재활용 제지 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 상온에서 해리된 탈묵펄프 슬러리를 반응조에 투입하는 투입단계와; 상기 투입단계 다음으로 $Ca(OH)_2$를 상기 반응조에 넣어 상기 탈묵펄프 슬러리와 교반하는 교반단계와; 상기 교반단계를 거쳐 상기 탈묵펄프 슬러리의 pH가 12 이상이 된 다음으로 CO_2 가스를 주입하는 주입단계와; 상기 주입단계를 거쳐 상기 탈묵펄프 슬러리의 pH가 7 이하가 된 다음으로 반응을 종료하는 종료단계와; 상기

종료단계 후 상기 탈묵펄프 슬러리를 수초지기에 넣어 종이로 성형하는 성형단계;로 구성되는 것을 특징으로 한다.

[0009] 또한 상기 투입단계에서 탈묵펄프 슬러리의 농도는 전건 중량비 3%이고, 상기 주입단계에서 CO_2 가스의 주입속도는 50cc/min이며, 상기 교반단계에서 투입된 전건 중량비의 7.4% $Ca(OH)_2$는 상기 종료단계(S40)에서 전건 중량비의 10% PCC(Precipitated Calcium Carbonate)를 생성하는 것을 특징으로 한다.

효 과

[0010] 상술된 바와 같이, 본 발명에 따른 In-situ 프로세스를 통한 재활용 제지 제조방법은 반응조 내에 탈묵펄프 슬러리 및 PCC 합성을 위한 $Ca(OH)_2$를 투입하여 이를 용해시킨 다음으로 CO_2 가스를 주입시켜 침강성 탄산칼슘(PCC) 충전제를 In-situ 방식으로 합성함에 따라 재생 용지의 물성 및 이의 제조시 사용되는 에너지 효용성을 향상시킬 수 있도록 한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 도면을 참조로 하여 본 발명에 따른 In-situ 프로세스를 통한 재활용 제지 제조방법을 설명하기로 한다.

[0012] 도 3은 본 발명에 따른 In-situ 프로세스를 통한 재활용 제지 제조방법을 도시한 흐름도이다.

[0013] 본 발명에 따른 In-situ 프로세스를 통한 재활용 제지 제조방법은 상온에서 전건 중량비가 3% 농도로 해리된 탈묵펄프 슬러리를 반응조에 투입하는 투입단계(S10)와, 상기 투입단계(S10) 다음으로 $Ca(OH)_2$를 상기 반응조에 넣어 400rpm의 속도로 상기 탈묵펄프 슬러리와 교반하는 교반단계(S20)와, 상기 교반단계(S20)를 거쳐 상기 탈묵펄프 슬러리의 pH가 12 이상이 된 다음으로 CO_2 가스를 50cc/min 속도로 주입하는 주입단계(S30)와, 상기 주입단계(S30)를 거쳐 상기 탈묵펄프 슬러리의 pH가 7 이하가 된 다음으로 반응을 종료하는 종료단계(S40)와, 상기 종료단계(S40) 후 상기 탈묵펄프 슬러리를 수초지기에 넣어 종이로 성형하는 성형단계(S50)로 구성된다.

[0014] 본 발명에 따른 In-situ 프로세스를 통한 재활용 제지 제조방법에서 사용된 재생 펄프는 탈묵펄프(Deinking Pulp; DIP)를 사용하였으며, 이 탈묵펄프는 폐지의 잉크와 점성물질 및 각종 이물질을 제거하고 표백한 펄프로서 천연 펄프에 비해 강도와 백색도가 낮아 판지나 신문용지 등에 활용되고 있다. 충전제로는 안정상인 칼사이트 PCC를 하기와 같은 탄산화 반응을 통해 합성하였다.

[0015]

[0016] $Ca(OH)_2 + CO_2 \Rightarrow CaCo_3 + H_2O$

[0017] 상기된 바와 같이 탄산화 반응을 통해 합성된 PCC는 이차상이 거의 없는 단일 상의 칼사이트로 합성되었으며 그 칼사이트는 입자 크기가 100나노미터 이하의 미세 분말로 합성되었다. 칼사이트 PCC 적용 실험의 비교자료로 국내 상용 중질 탄산칼슘(GCC)을 구입하여 그 PCC와 충전성 비교실험을 시행하였다.

[0018] **-실험 방법**

[0019] 탈묵펄프의 전건 중량비를 3%로 하여 펄프 슬러리를 조성한 후(여기서 전건 중량비란 건조된 탈묵펄프와 물의 혼합 중량비를 100%로 기준하였을 경우에 건조된 탈묵펄프의 중량비를 의미함) 전건 중량비의 10%,

20%, 30%에 해당하는 칼사이트 PCC 충전제를 첨가하였다. 각각의 PCC 충전제를 슬러리에 첨가하여 충분히 교반시킨 후 초지하였다. 최종 평량을 80 g/m^{2}로 유지되도록 초지하였으며 원형 sheet machine을 사용하였다. 수초된 습지는 충분히 탈수 한 후 드럼 식 건조기를 통해 압착 건조하였다.

[0020] 탈묵 펄프 슬러리 내에서 탄산화 반응을 통해 PCC를 직접 합성하는 In-situ 공정은 전건 중량비의 10% PCC가 합성되도록 하였다. 상온에서 충분히 해리된 3% 농도의 재생펄프 슬러리에 전건 중량비의 7.4% 수산화칼슘을 첨가하여 pH 12이상이 되도록 용해시킨 후 50 cc/min의 유속으로 CO_2 gas를 불어 넣었다. 분자량 계산에 의해 7.4%의 수산화칼슘이 탄산화반응 후 10%의 PCC로 합성됨을 가정하였다. 탈묵펄프 슬러리의 pH가 7이하로 낮아져 탄산화 반응이 종료 된 후 위와 동일한 방법으로 수초하였다.

[0021]

[0022] **-광학적 · 기계적 물성 분석**

[0023] 재활용 제지의 광학적 특성을 백색도와 불투명도를 통해 확인하였으며, 기계적 특성 분석을 위해 인장강도와 내절도를 측정하였다. 모든 물성 측정은 1일간 20°C, 상대습도 50%의 항온항습조에 휴지시킨 후 물성을 측정하였다. 각 물성결과는 동일 조건하에서 수초된 종이 5장을 분석하여 평균 내었다.

[0024]

[0025] In-situ공정에서의 PCC 합성 여부를 확인하기 위해 X-ray 회절 분석을 수행하였다. Cu target의 Kα선을 활용하였으며 회절선에 약한 종이의 특성을 고려하여 분당 5도의 빠른 속도로 분석하였다. 재활용 제지 내의 PCC 충전정도를 확인하기 위해 Scanning Electron Microscopy를 활용하였으며 전자 beam에 약한 제지 특성으로 인해 Au 코팅을 하였다.

[0026] **-실험 결과**

[0027] **(1) 중질 탄산칼슘(GCC)과 PCC의 재활용 제지 내 충전 거동**

[0028] 국내 시판되는 GCC는 분말의 입도별로 구분되어 있으며 본 실험에서는 평균 분말 크기가 약 10마이크로미터 수준인 GCC를 선택하여 탈묵펄프 내 충전 거동을 확인하였다. 도 4에서 GCC와 PCC의 충전 거동을 비교해 볼 수 있다. PCC에 비해 입도가 큰 GCC 의 경우 성긴 재생 펄프 내에 충전되기 쉬울 것으로 예상되었으나 10마이크로 정도의 응집체는 펄프 내에 충전되기에 너무 큼을 도 4a에서 확인 할 수 있다. PCC 분말도 실제 분말의 크기는 100나노 이하이나 넓은 비표면적으로 인해 응집체 형태로 존재하며 도 4b에서 볼 수 있듯이 분산 과정을 거친다 하여도 고르게 펄프 섬유 사이에 고르게 분포되지는 않음을 알 수 있다. 그러나 종이에 쓰여지는 충전제로는 GCC보다는 PCC가 충전효과가 좋았다. 또한 백색도의 경우 불순물이 존재하는 GCC의 경우 재활용 종이의 광학적 특성을 향상시켜주는데 한계가 있어 충전제로의 활용이 어려움을 알 수 있다.

[0029] **(2) PCC 충전제를 통한 재활용 제지의 광학 특성 향상**

[0030] 신문 폐지로부터 회수된 탈묵펄프는 세척과정을 거쳤지만 그 백색도가 매우 낮다. 표 1 에서 원료 펄프만으로 제조 된 종이와 두 가지 PCC 충전제를 적용하여 만든 종이, 그리고 본 실험에서 새로이 도입한 In-situ 공정을 통한 PCC 충전 종이의 백색도와 불투명도를 나타내었다.

[0031] 표 1: 재활용 종이 5장의 백색도 및 불투명도 평균값

[0032]

	백색도	불투명도
탈묵펄프 (DIP)	59.54	98.62
DIP + 10% calcite	61.6	98.7
DIP + 20% calcite	61.58	98.65
DIP + 30% calcite	61.02	98.98
In-situ method	64.17	99.22

[0033] 탈묵펄프는 신문 등의 고지로부터 회수된 폐지를 세척하여 얻어진 것으로 그 백색도가 매우 낮은 것을 볼 수 있다. 일반적인 충전제의 적용으로 백색도의 증강을 나타내는 것처럼 본 실험에서도 PCC 충전제의 적용으

로 백색도가 약간 증가하였다. 나노 크기의 칼사이트 PCC 충전제가 본 발명에 따라 제조된 제지의 백색도 및 불투명도를 증가시킨다는 것을 표 1을 통해 알 수 있다. 충전제의 적용량을 늘려 전건 중량비의 20%, 30%로 하여 재활용 종이를 만들었으나 충전량의 증강은 광학적 특성을 향상시키는데 큰 효과가 없음을 확인하였고 또한 입형의 변화로 인한 광학적 물성 변화가 전혀 없었다. 이것은 이미 합성된 무기 충전 분말은 소수성의 분말 표면과 그로 인한 응집으로 인해 펄프 내에 분산 및 충전되는데 한계가 있음을 의미하며 이로 인해, 제지의 광학적 물성을 보완하는데 온전한 역할을 할 수 없음을 알 수 있다.

[0034] 본 실험에서 새로이 시도된 In-situ method로 만들어진 재활용 종이는 가장 낮은 충전율을 적용하였음에도 그 백색도가 크게 증가할 뿐 아니라 불투명도가 증가하는 것을 알 수 있다. 표 1에서 보여지는 것처럼 탈묵펄프의 해리 과정 중 탄산화 반응을 통해 PCC 충전제를 합성하는 공정으로 만들어진 종이는 원료 탈묵펄프보다 훨씬 높은 백색도를 나타내어 5장 평균값이 64.17였고, 충전제를 넣어준 다른 6개의 시편보다 월등히 높은 값을 나타내었다. 이것은 에너지 소비량을 줄여주는 In-situ공정이 최종 종이 제품의 광학적 물성향상에도 크게 유리함을 의미하며, 제지 산업의 신 공정 제시를 통해 자원과 에너지 효율이 높은 산업으로의 전환이 가능함을 의미한다.

[0035] **(3) 재활용 제지 내 충전제의 분산 및 충전거동**

[0036] SEM을 활용한 재활용 제지의 미세구조 결과를 도 5에 제시하였다. PCC충전제 종류에 따른 백색도 차이가 거의 없었지만 제지내 충전에 의한 미세구조에는 차이가 있었다. 특히 충전제 입형에 따른 충전 정도 차이가 있었다. 도 5a에서 칼사이트 PCC에 따른 충전 경향을 나타내었다. 100나노 이하의 미세 분말로 구성된 능면형 칼사이트 PCC는 넓은 비표면적으로 인해 응집이 심하며 이미 응집 된 충전제는 펄프 슬러리 내에서의 분산이 어렵다. 따라서 도 5a에서의 칼사이트 PCC 응집체는 손상이 심한 재생 펄프 내에 고르게 충전되기 어렵다. 기 합성된 PCC 충전제와 달리 In-situ로 합성된 충전제의 경우 충전율이 매우 높음을 도 5b에서 확인할 수 있다. 탄산화 반응을 펄프 슬러리에서 유도하는 In-situ공정은 PCC 핵생성과 성장 모두가 재활용 제지 제조 공정 중에 일어나며, 반응 중의 펄프 섬유는 핵생성 에너지를 낮춰주는 면(nucleation site)을 제공한다. 따라서, 도 5b에 보여지는 것과 같이 펄프 표면에 촘촘하게 PCC가 합성되어 있고 충전 정도가 기 합성된 PCC 충전제보다 훨씬 큰 것을 확인 할 수 있다.

[0037] 일반적인 충전제를 종이에 적용하는 과정에서 소수성의 충전제 표면과 펄프 섬유와의 결합력을 보완하기 위해 Pam이라 불리는 점성의 보유제를 첨가한다. 그러나 본 실험에서는 보유제의 영향력을 제외한 순수 충전제의 충전 거동을 확인하여 기존 충전제의 충전 효과 및 거동과 새로 제안하는 공정으로 인한 충전제의 충전 거동을 비교하였다. 에너지 효율을 극대화 시키는 In-situ method는 CO_2의 사용을 통한 환경문제의 해결책을 제시할 뿐 아니라 합성되는 PCC 충전제의 충전율을 높여 재활용 제지의 산업 경쟁력을 높여줄 가능성을 제시하였다. 또한 무기 충전제 합성에 필요한 공정을 생략할 수 있고 이로 인한 분산성 향상, 펄프 표면 핵생성을 통한 제지 공정중의 충진제 손실 최소화 등 에너지 절약을 위한 매우 효과적인 공정이었음을 확인하였다.

[0038] **(4) In-situ method로 합성된 PCC 충전제**

[0039] 충전용 PCC 합성 공정을 생략하여 탈묵펄프 슬러리 내에서 탄산화 반응을 유도하는 In-situ method로 만들어진 재활용 종이의 XRD 상 분석 결과를 도 6에 나타내었다.

[0040] 충전제를 적용하지 않은 순수 탈묵펄프로 수초된 경우 폐펄프 처리 공정에서 이전 충전제의 완전한 제거가 이루어지지 않아 미량의 칼사이트 PCC 충전제가 존재함을 볼 수 있다. 그리고 In-situ method를 활용하여 재활용 종이를 합성 한 후 분석한 XRD 결과에서 새로 생성된 칼사이트 PCC의 회절선을 확인 할 수 있다. 최종 합성량을 전건 중량비의 10%에 맞추어 합성을 하였음에도 회절선의 강도가 펄프 섬유로 인한 20 ~ 25도 부근의 완만한 회절선과 거의 유사하였다. 이것을 통해 In-situ method로 칼사이트 PCC 충전제가 재활용 제지 내에 다량 합성될 뿐 아니라 수초 과정 중에서 손실되는 양이 극히 적음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 제시한 In-

situ method는 충전제 합성에 의한 에너지 소비와 수초과정 중의 충전제 손실을 최소화하는 효과적인 공정임을 알 수 있다.

[0041]

[0042] **(5) PCC 충전으로 인한 재활용 종이의 기계적 물성 거동**

[0043] 인장강도 측정 후 제지의 공통적인 물성인 열단장으로 환산하여 각 재활용 종이의 강도를 비교하였다. 열단장이라 함은 종이의 한쪽 끝을 고정하고 다른 끝에 하중을 가했을 때 끊어지는 지점까지의 종이 길이를 km로 환산한 값으로 아래 식으로 구할 수 있다.

[0044] $$A = \frac{T}{B \times W} \times 100 \qquad (1)$$

[0045] A; 열단장(km), T; 인장강도(N), B; 시험편의 폭(mm), W; 평량 (g/m^2)

[0046] 측정된 인장강도, 열단장 환산값과 내절도를 표 2에 나타내었다.

[0047] 종이의 기계적 성질 중 하나인 내절도는 종이를 접었다 폈다 하는 과정을 반복하는 것으로 책이나 보관용지로 사용할 경우 매우 중요한 물성이다. 본 연구에서는 1kg의 추를 달아 종이를 접었다 폈다 반복한 횟수를 측정하였다.

[0048] 표 2: In-situ 방식 및 PCC의 충전에 의해 제작된 재활용 제지의 기계적 속성

[0049]

	인장강도(N)	열단장 (km)	내절도 (횟수)
탈묵펄프 (DIP)	34.54	2.90	18
DIP + 10% calcite	28.76	2.22	13.75
DIP + 20% calcite	29.36	2.23	12.50
DIP + 30% calcite	33.35	2.55	11.50
In-situ method	20.6	1.60	2.25

[0050] 충전제의 적용은 제지의 백색도와 불투명도를 높여주는 반면 제지가 가질 수 있는 각종 기계적인 물성을 열화 시킨다. 이는 펄프 내 존재하는 무기 충전제로 인해 펄프와 펄프 사이, 펄프와 충전제 사이의 불연속적인 결합을 만들어 내기 때문이다. 본 실험에서도 마찬가지로 PCC 충전제의 적용은 제지의 인장강도 감소로 인한 열단장의 감소와 내절도 감소를 보였으며 이로 인해 재활용 종이의 보관용지로서의 지속적인 사용에 한계가 있음이 드러났다.

[0051] In-situ method로 만들어진 종이의 경우 위의 결과들에서 보여지듯이 그 충전도가 매우 높음을 알 수 있다. 이것은 기계적인 물성 열화를 일으키는 주된 원인으로 작용하게 되었고, 인장강도, 열단장, 내절도 등 대표적인 종이의 물성 값이 최소값을 갖게 하였다. 그러나 첨가제로 넣어준 칼사이트 PCC의 경우 충전량을 증가시킴에 따라 기계적인 물성이 증가하여 30% 충전하였을 때 높은 기계적 물성을 확인 할 수 있다. 10%의 충전은 백색도 및 불투명도의 증가와 함께 기계적 물성을 증가시켜 재활용 종이의 보관용지 사용이 가능함을 보였다.

[0052] **-결론**

[0053] 신문 고지 등의 폐지로부터 회수된 펄프인 탈묵펄프는 펄프의 손상뿐 아니라 잉크로 인한 심한 오염으로 인해 인쇄용지로 재사용되기 어렵다. 특히 국내 폐 펄프 처리기술 부재와 재활용 용지로의 전환 기술이 미비하여 타 국가보다 높은 회수율을 갖고 있음에도 그 자원을 활용하지 못하였다. 그러나 본 실험에서 충전제의 In-situ 합성을 통해 제지 공정의 에너지 효용성을 높이고 재생 용지의 물성을 향상시켜 에너지 절감과 동시에 폐자원의 재활용 가능성을 확인 하였다.

[0054]

[0055] 1. 상용 GCC 분말과 실험실에서 합성한 PCC 분말을 탈묵펄프에 충전하여 재활용 종이를 제조하였을 때 GCC의 경우 큰 평균 입도로 인해 재생 펄프 내에 충전되기 어려웠다. PCC의 경우 GCC보다 충전율이 좋았다.

[0056] 2. PCC 충전제의 적용으로 재활용 종이의 백색도가 증가하였다. 칼사이트 PCC의 적용을 통해 탈묵펄프만으로 제조된 종이보다 백색도가 증가하는 결과를 얻었다. 그러나 그 충전제의 종류와 충전량은 백색도에 전혀 영향을 미치지 못했다. 본 실험에서 시도한 In-situ 공정을 통해 백색도의 증가를 확인하였다. 충전제의 최소단위였던 10% 충전율을 계산하여 PCC를 합성한 결과 백색도가 크게 향상되었다. 탈묵펄프로 제조된 제지의 백색도를 100으로 하였을 때 In-situ 공정을 통해 제조된 종이의 백색도는 109로 9%정도의 백색도가 향상되어 다른 충전제 효과보다 더 효과적인 방법임을 알수 있었다.

[0057] 3. 백색도의 증가 결과를 통해 In-situ method의 경우 충전률이 크게 증가할 것으로 예상되었고 SEM 분석에 의해 이를 확인하였다. PCC를 슬러리화하여 충전한 경우보다 In-situ 공정으로 PCC를 합성할 때 펄프 표면 핵생성을 유도하여 충전제의 손실을 최소화할 뿐 아니라 표면에 다량 합성되어 백색도를 향상 시켰음을 확인하였다. 또한 본 실험에서 충전제 보유제를 사용하지 않았음에도 많은 양의 충전제가 펄프와 긴밀하게 결합하고 있음을 알 수 있었다. 이것은 종이의 재활용 시 점성 있는 물질을 사용하지 않아 매우 유리할 것으로 예상된다.

[0058]

[0059] 대표적인 장치 산업이며 에너지 다소비 산업인 제지산업에서 폐지의 재활용과 충전제의 In-situ 합성은 소비 에너지를 저감시킬 수 있는 매우 획기적인 시도였다. 충전제의 In-situ 합성은 분말 합성 시 필요한 대부분의 공정이 생략되어 에너지 절감에 매우 유리하며, 이산화탄소의 소모를 통해 온실가스의 절감을 유도하는 친환경적인 산업공정이다. 특히, 펄프 표면에서의 PCC 핵생성을 유도하여 충전제의 손실을 최소화 하여 충전 보유제를 첨가하지 않고도 매우 좋은 충전 결과를 얻을 수 있었다. 이 결과를 통해 재활용 제지 산업의 에너지 절감 방안과 재생 펄프를 활용한 국내 천연 임산 자원의 보존 및 이산화탄소의 산업적 활용이 가능함을 확인할 수 있었다.

도면의 간단한 설명

[0060] 도 1은 PCC 합성 및 제지 제조의 일반적인 과정을 도시한 흐름도.

[0061] 도 2는 In-situ 방식에 따른 제지 제조 과정을 도시한 흐름도.

[0062] 도 3은 본 발명에 따른 In-situ 프로세스를 통한 재활용 제지 제조방법을 도시한 순차도.

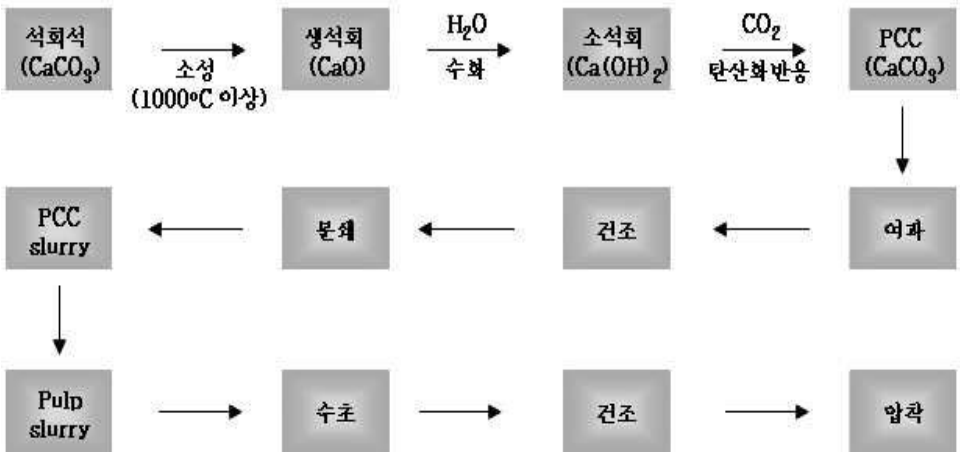
[0063] 도 4는 GCC 및 칼사이트 PCC가 적용된 재활용 제지의 SEM 이미지.

[0064] 도 5는 30% 충전된 칼사이트 PCC와 In-situ 방식을 통한 PCC 충전제 합성에 따른 SEM 이미지.

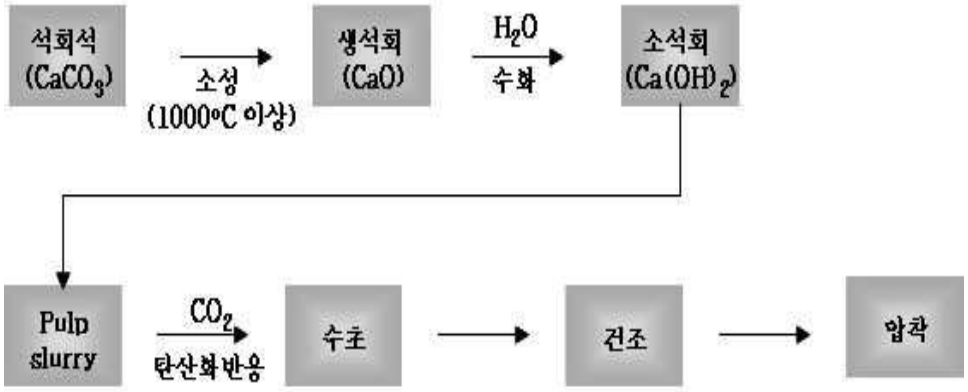
[0065] 도 6은 In-situ 방식에 의해 제조된 탈묵펄프 제지 및 재활용 제지의 XRD 패턴도.

도면

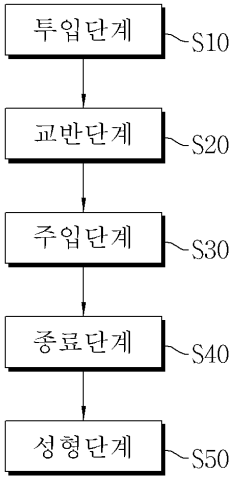
도면1



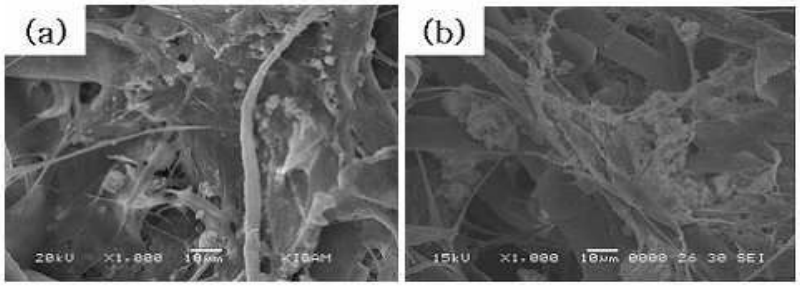
도면2


석회석
($CaCO_3$)
소성
(1000°C 이상)
생석회
(CaO)
H_2O
수화
소석회
($Ca(OH)_2$)
Pulp
slurry
CO_2
탄산화반응
수초
건조
압착

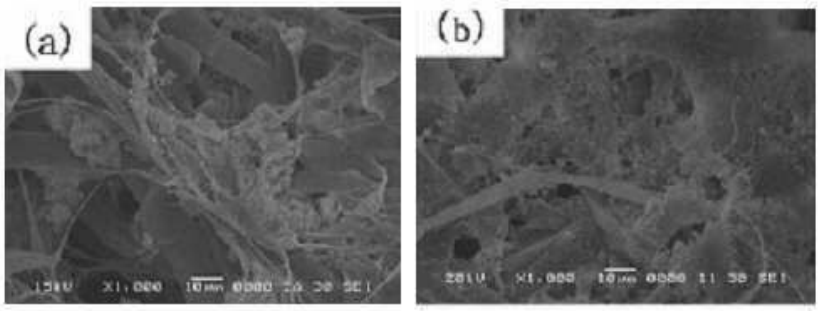
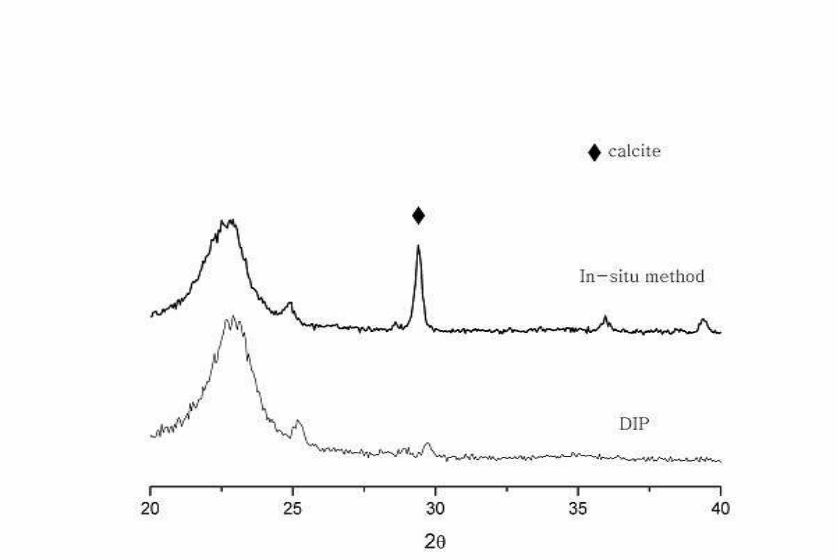
도면3


투입단계
S10
교반단계
S20
주입단계
S30
종료단계
S40
성형단계
S50

도면4


(a)
(b)

도면5



도면6