

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C09C 3/00

(11) 공개번호 특1998-702964
(43) 공개일자 1998년09월05일

(21) 출원번호	특1997-706372		
(22) 출원일자	1997년09월11일		
번역문제출일자	1997년09월11일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 96/003547	(87) 국제공개번호	WO 96/028517
(86) 국제출원출원일자	1996년03월14일	(87) 국제공개일자	1996년09월19일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 EA EURASIAN특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기스스탄 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 아이슬란드 일본 케냐 키르기스스탄 북한 대한민국 카자흐스탄 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽골 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르		
(30) 우선권주장	8/404,680 1995년03월15일 미국(US)		
(71) 출원인	미네랄즈테크놀로지스인코포레이티드 마빈 제이. 파웰 미국 10174-1901, 뉴욕주, 뉴욕 렉싱턴 애비뉴 405		
(72) 발명자	소하라, 죠셉, 앤드류 미국 18017 펜실베니아 베들레헴 데롱 아베뉴 3346 영, 트루디, 다이앤 미국 18064 펜실베니아 나자렛 파일타운 로드 255		
(74) 대리인	김수진, 윤의섭		

심사청구 : 없음

(54) 종이 탈잉크 플랜트의 잔류물로부터 무기 충전제를 재생하는 방법

요약

폐지의 탈잉크과정에서 생성되는 폐기물에 함유되는 무기안료의 회수방법. 탈잉크 잔류물은 산소-함유 대기에서 모든 유기 탄화수소를 산화시키기에 충분한 온도로 가열된다. 생성되는 열, 물과 이산화탄소가 공정에서 재사용된다. 연소는 화학반응을 일으켜 탈잉크 잔류물에 포함된 안료를 새로운, 안정한 무기물 형태로 전환시킨다. 연소의 애쉬는 주로 겔레나이트($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), 아노타이트 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), 및 페롭스카이트(CaTiO_3) 혼합물이다. 혼합 무기물을 함유하는 애쉬는 수산화칼슘 슬러리를 통해 이산화탄소가 발포되는 반응기에 가해져서 탄산칼슘(PCC) 침전으로 생성된다. 애쉬중의 무기물이 칼슘의 결정 구조의 일부로 포함하고 있기 때문에, 탄산칼슘은 침전되어 애쉬 상에서 성장하게 될 것이다. 이로 인해 애쉬 핵을 포함하는 재생 탄산칼슘 안료가 생겨나게 된다. 재생 탄산칼슘 안료의 성질은 원 탄산칼슘과 유사하다.

명세서

기술분야

본 발명은 탈잉크(deinking) 공정의 일부로 종이로부터 제거되는 무기 안료충전제의 가공 및 재사용에 관한 것이다. 그러한 충전제는 일반적으로 혼합된 안료(점토, 탄산칼슘, 산화티탄, 등), 물, 셀룰로즈 섬유, 잉크, 토너, 접착제 등으로 구성되는 복잡한 폐기물의 혼합물의 일부이다. 일반적으로, 이러한 폐기물은 태워지거나 매립된다. 본 발명은 이들 무기충전제를 석회(Ca(OH)_2) 밀크를 이산화탄소 가스와 반응시켜 침전된 탄산칼슘(PCC)을 제조하는 방법에 있어서 기재 및 원료로 사용하기에 적합하도록 만드는 방법에 관한 것이다.

배경기술

폐지의 재생은 일반적으로 탈잉크 플랜트의 목적에 적합한 방법으로 수행될 수 있는 일련의 단계를 통해, 사용가능한 펄프 섬유를 종이의 다른 성분, 예를 들어 무기충전제, 인쇄잉크, 레이저 토너 입자, 및 접착제, 로부터 분리하는 것을 포함한다. 특정 회수 공정에 관계없이, 두 종류의 물질이 항상 제조된다: (1) 종이의 제조에 원료로 재사용하기 위해 종이공장에 판매가능한, 소위 2차 섬유로 분리워지는 펄프섬유 및 탈잉크 공정의 일부로 제거되는 성분의 혼합물로 구성되는 복합 폐기물. 이 복합 폐기물을 탈잉크 잔류물(DIR)이라 부른다.

DIR의 양은 폐지의 질과 회수공정의 형태에 따라 달라진다. 일반적으로, 건조중량을 기준으로, DIR의 분획은 탈잉크 전의 원래 폐지 중량의 15 내지 40중량%이다. DIR은 젖은 상태로 제조되므로, 탈잉크 공정을 떠나기 전에 처리 및 수송비용을 절감하기 위해 가능한 많은 물이 제거된다. 일반적으로, 폐기물은 약 50% 고체로 압축된다. 따라서, 100톤의 폐지가 가공되면 30 내지 80톤의, 그 가운데 절반이 물인, DIR이 생성된다. 1996년 말까지, 북아메리카의 탈잉크 플랜트는 350만 톤 이상의 폐지를 회수할 것이고, 100만톤 이상의 젖은 잔류물을 생성할 것이다.

종이 밀(mill)의 면에 작동하고 밀과 통합된(integrated) 탈잉크 플랜트에서, 종종 DIR이 밀의 보일러에서 연료 성분 때문에 타는 경우가 있으나, 물의 함량이 높기 때문에, DIR은 저급의 비효율적인 연료이다. 비-통합(non-integrated)된 탈잉크 플랜트에서, 대부분의 일반적인 잔류물은 매립된다. 매립은 비용과 환경 두가지 면에서 모두 바람직하지 못하다. 따라서, 무기충전제 및/또는 잔류 혼합물에 포함되는 다른 성분들을 재사용함으로써 탈잉크 플랜트에서 생성되는 폐기물의 양을 줄여야 할 필요성이 있었다.

여러 등급의 종이가 종이 제조과정 중에 포함되게 되는 기능적인 무기안료, 예를 들어 카올린 점토, 탄산칼슘, 산화티탄, 실리케이트 등, 을 함유한다. 무기안료를 제품이나 종이 제조공정에 재사용할 수 있도록 폐기물의 유기물 부분으로부터 무기안료를 분리하는 실질적인 방법이 없었다.

종이제조시 또는 회수 폐지로부터의 폐기물은 소각되어 왔고, 소각 잔류물은 매립되거나 일반적으로 건축용으로 사용되는 응집물을 제조하는데 사용되었다. 이러한 잔류 재(ash)는 일반적으로 원래 DIR 무게의 15-20%를 차지한다.

미국 특허 제 4, 932, 336 호에는 회수 전에 젖은 종이로부터 분리된 주로 플라스틱으로 구성된 잔류물 및 주로 셀룰로스로 구성된 젖은 탈수된 고체 수집 제품이 기재되어 있다. 수집 제품은 건조되어 잔류물의 물 함량은 제품 무게의 25중량% 이하로 되고 연속적으로 적층되어 연속적으로 진행하는 층을 형성한다. 잔류물 층은 제품층에 침적되어 연속적으로 진행하는 이단 베드를 형성하고, 가스를 함유하는 공기로 이단 베드를 밀어서 블로잉(blowing)하는 것에 의해 연소된다. 이 과정에서, 제품 및 잔류물이 파괴되고, 연소가스가 생성되고 슬래그가 회수된다. 이 공정에서 생성되는 플라이 애쉬(fly ash)는 대기로 방출되는 것을 방지하기 위해 슬래그에 부가될 수 있고, 슬래그는 매립되거나 구조물로 사용될 수 있다. 연소가스로부터 발생하는 열은 열원, 특히 증기 생성을 위해 사용될 수 있다.

미국 특허 제 5, 018, 459 호에는 종이, 카드보드 및 관련물질의 제조에서 폐기물로 생성되는 종이 펄프 슬러지의 회수를 위한 방법 및 장치가 개시되어 있다. 종이 펄프 슬러지는 800-3500°F에서 연속적으로 회전로에 공급된다. 온도가 2400°F로 유지된다면 소각과정에서 형성된 다이옥신과 같은 유해물질은 붕괴된다. 혼합촉매, 일반적으로 카제인 또는 종이 펄프 슬러지와 함께 타게 된다. 주로 탄산염으로 구성되는 생성 소각물은 아스팔트, 아스팔트 포장재 및 밀봉재, 세라믹, 콘크리트, 시멘트 파이프, 점토 파이프, 건축용 블록, 및 벽돌 제조시 무기 충전제 결합제로 또는 오일 흡착제로 사용될 수 있다. 미국 특허 제 5, 054, 406 호에서는 종이 펄프 슬러지 소각 생성물의 15-25중량%를 점토와 혼합하여 방수물질로 매립지를 덮거나 밀봉하는데 사용한다.

미국 특허 제 4,769, 149 호는 폐기물의 박테리아 소화후 소각시키는 것으로 구성되는 폐기물과 잔류물로부터의 에너지 회수를 위한 방법이 기재되어 있다. 여기에서 박테리아 소화시 생성되는 메탄 가스는 로의 열원으로 사용된다. 연소과정에서 방출되는 열은 필요한 산업용으로 사용될 수 있다.

유럽 특허 출원 제 0 604 095 호는 종이 밀 유출물에서 발견되는 물질과 같은 입자성 폐기물의 묽은 수성 현탁액을 처리하는 방법을 개시하고 있다. 카올린 점토는 전형적인 폐기물로 예시되어 있다. 공정은 알칼리토금속 탄산염, 예를 들어 탄산칼슘, 을 입자성 물질의 수성 현탁액에 침전시켜 공정 출발시에 나타나는 입자성 물질이 알칼리토금속 탄산염 침전물에 포집되도록 하는 것으로 구성된다. 유럽 특허 출원 제 0 604 095 호의 도 1은 침전된 탄산칼슘 입자의 응집체에 포집된 고히도 입자의 주사 현미경 사진이 나타나 있다. 생성된 탄산칼슘 응집체와 포집된 점토 입자는 종이 충전제 또는 안료로 사용될 수 있다.

그러나, 여전히 매립물보다 유용한 제품을 생성하는 방법으로 DIR을 회수할 필요성은 있다. 본 발명은 이 문제에 대한 해결책을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 폐지가 탈잉크되어 2차 펄프 섬유로 가공될 때 생성되는 잔류물로부터 무기안료를 회수 및 재사용하는 방법을 제공한다. 이 방법은 탈잉크 잔류물은 산소-함유 대기에서 모든 유기 탄화수소를 산화시켜 물과 이산화탄소로 변화시키고 폐지에 존재하는 불연소 무기 안료를 애쉬로 남기기에 충분한 온도로 가열하는 것으로 구성된다. 본 발명에서, 연소로부터 생성된 애쉬는 산화칼슘 및 물과 혼합되어 수산화칼슘과 애쉬의 슬러리를 형성한다. 이산화탄소를 함유하는 가스는 여과되고 냉각되어 혼합물에 불어넣어지고, 탄산칼슘 침전으로서 애쉬 입자의 표면을 완전히 덮어 기재로서 작용하여 침전과 성장이 일어나는 핵위치를 제공한다. PCC 표면 아래의 애쉬는 소위 원 PCC에 의해 나타나는 광학적 및 물리학적 성질에 영향이 거의 없거나 전혀 없으므로 생성된 회수 PCC는 PCC가 제품 품질에 역효과를 나타내지 않거나 거의 나타내지 않아야 하는 대부분의 공정 및 제품에 원재료 PCC를 대신해서 사용될 수 있다. 연소에 의해 생성된 열, 물 및 이산화탄소는 필요하다면, 일반적인 방법에 의해 회수되어 재사용될 수 있다. 본 발명의 방법으로, 일반적인 탈잉크 플랜트에서의 폐기물이 현저히 감소되었다.

도면의 간단한 설명

도 1 은 본 발명의 방법에 의한 공정의 플로우 차아트이다.

실시예

본 발명의 바람직한 예를 도 1에 도시하였다. 탈잉크 잔류물은 산소-함유 대기에서 충분히 높은 온도, 일반적으로 800-1200°C, 로 가열되어 모든 유기 탄화수소는 산화되고, 완전히 그리고 효율적으로 소각된다. 이 연소의 주 생성물은 열, 이산화탄소, 물 및 애쉬(ash)이다. 필요하다면, 애쉬는 분쇄된 후, 과량의 물을 석회(CaO)와 혼합하는 것으로 생성되는 수산화칼슘(Ca(OH)₂)의 수성 슬러리와 혼합되어 수성 슬러리로 제조된다. 수산화칼슘 슬러리는 석회 밀크, 소화된 석회 또는 간단히 소화물이라고도 한다. 이산화탄소를 함유하는 가스는 슬러리에 불어 넣어지고, 수산화칼슘과 이산화탄소의 반응으로 PCC를 형성한다. 온도, 가스 농도, 부가 속도, 소화 농도 등의 반응 인자는 바람직한 PCC 결정의 크기 및 형태가 얻어지도록 조절된다. 본 발명에서 PCC는 침전되어 소화물에 존재하는 애쉬의 표면에서 성장한다. 바람직하게, 가열 과정에서 연소 생성물은 회수되어 물은 슬러리를 형성하는데 사용되고, 이산화탄소는 PCC를 침전시키는데 사용되며, 열은 소각전에 DIR을 건조시키는데 사용된다. 반응 종료시에, 애쉬 표면은 PCC로 피복되어 비슷한 크기의 원료 PCC와 동일한 광학 및 물리학적 성질을 갖는 조성물 입자를 형성한다.

본 발명의 다른 예에서, DIR의 연소에 의해 생긴 애쉬는 건조, 소화되지 않은 석회(CaO)에 부가된다. 과량의 물이 혼합물에 부가되어 애쉬와 수산화칼슘의 슬러리를 형성하고, 그 후에 상기한 바와 같이 탄산염화 반응이 진행된다.

본 발명의 세 번째 예에서, 잔류물의 연소는 석회석이 석회로 변하는 하소과정의 일부로 행해진다. 이것은 석회석의 하소에 필요한 온도가 DIR의 효과적인 연소에 필요한 온도와 비슷하기 때문이다. 젓은 DIR 및 석회석은 하소 생성물 중의 애쉬와 석회의 분획이 하소와 탄산염화를 위해 보정되도록 각각 조절된 상대량으로 함께 석회로에 공급된다.

DIR의 탄화수소 분획의 연소에 의해 생성되고 일반적으로 파이프를 통해 방출되는 열과 이산화탄소는 순환되거나 회수되어 일반적인 공정의 전후에 사용될 수 있다. 열은, 예를 들어, 로로 재순환되어 연소 전에 필요한 잔류물의 건조에 사용될 수 있다. 잔류물의 탄화수소 분획으로서 생성된 이산화탄소는 수산화칼슘의 PCC로의 탄산염화에 사용될 수 있다.

애쉬가 침전된 탄산칼슘으로 피복되거나 도금된다는 것은 예기치 못한 사실이었다. 본 발명에서는, DIR의 연소로부터 생성된 애쉬가 단순한 하소가 아닌 보다 복잡한 화학반응에 의해 형성되는 것이기 때문에 이것이 가능하다. 예를 들어, 카올린 점토(H₂Al₂Si₂O₈·H₂O) 또는 탄산칼슘이 로에서 고온으로 가열될 때, 하소된 광물 상(phase)이 생성된다; 즉 하소된 점토 또는 산화 칼슘. 본 발명에서, 혼합된 무기안료는 고온에서 반응하여 새로운, 안정한 광물 상(phase)를 형성한다. 탄산칼슘, 카올린 점토 및 이산화티탄이 여러 가지 비율로 혼합되어 800-1200°C, 일반적으로 1000°C로 가열되면, 몇 페롭스카이트(CaTiO₃)와 겔레나이트(Ca₂Al₂Si₂O₇), 및/또는 아노타이트(CaAl₂Si₂O₈)를 포함하는, 둘, 셋 또는 그 이상의 상이 여러 가지 비율로 생성된다. 형성되는 각 상의 상대량은 원료 혼합물에 존재하는 각 광물의 양과 연소온도에 의존하게 된다. 이들 새로운 상은 애쉬의 표면에 도금되거나 침전되는 탄산칼슘의 직접적인 침전을 위한 핵 위치를 제공하게 된.

이들 광물 상이 비하소된 안료, 즉 칼슘, 알루미늄, 실리콘, 및 산소를 보충하는 동일한 원소를 포함한다는 것은 용이하게 알 수 있다. 고온 연소가 이들 물질들이 반응하여 열역학적으로 안정한 광물 상으로 재배열하게 하는 것으로 여겨진다. 겔레나이트, 아노타이트 및 페롭스카이트 결정 격자 속의 칼슘 원자의 존재는 탄산칼슘이 핵을 이루고 성장할 때 기재로 적합한 이들 물질의 표면을 제공한다. 탄산칼슘 침전물은 직접적으로 애쉬 입자의 표면에 침전하고 애쉬에 결합하는 PCC의 층으로 입자를 완전히 피복 또는 도금하게 된다. 본 발명의 이러한 과정은 애쉬 입자 주위에 부착하는 PCC 입자를 형성하는 것에 의해 애쉬를 단순히 포집하는 것이 아니라 탄산 칼슘을 직접 애쉬 표면에 침전시켜 내부는 광물 애쉬로 외부는 PCC로 구성된 복합입자를 형성하는 것이다. 애쉬는 종자(seed)로 작용하고 탄산칼슘 침전을 위한 핵 위치를 제공한다. 일반적으로, 내부 애쉬 부분은 입자의 최대 약 50중량%까지 차지할 수 있다. 일반적인 입자에서, 애쉬 부분은 5 내지 30중량%, 바람직하게는 10 내지 25중량%이다. 물론, 최대한의 애쉬를 회수할 수 있도록 최대량의 애쉬를 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 점에서, 애쉬 : 탄산칼슘이 50: 50인 것이 최적의 조성이다.

탈잉크 잔류물이 폐기물일 때 조성물의 구조는 다양할 것이다. 즉, 필요하다면, 적당량의 점토, 이산화티탄, 탄산칼슘 또는 다른 적당한 물질을 소각전에 폐기물에 부가하여 연소시 적합한 광물상을 형성하도록 할 수 있다.

본 발명의 재생 PCC에서 발견될 수 있는 겔레나이트, 아노타이트 및 페롭스카이트의 양은 상기 공정을 통한 물질손실의 수집 및 분석에 의해 계산될 수 있는 것보다 적을 것이다. 설명할 수 없는 손실이 일어난다면, 그것은 이들 광물 상의 일부 또는 전부가 반응동안 PCC로 전환되기 때문일 것이다. 이것은 수산화칼슘 수성 슬러리의 상대적으로 높은 pH 때문이거나 또는 탄산염화 과정중에 나타나는 다른 조건들 때문이다.

본 발명의 재생 PCC는 단독으로 또는 소위 원료 PCC와 혼합되어 원료 PCC가 통상 사용되는 대부분의 용도에 사용될 수 있다. PCC는 일반적으로 고급 기능성 무기 안료가 요구되는 인쇄급 및 필기급 종이 제조에 사용되고 재생 PCC는 단독 또는 원료 PCC와 함께 이러한 대부분의 용도에 사용될 수 있다. 일반적으로, PCC의 양은 혼합물의 1 내지 50%이다. 재생 PCC는 또한 원료 PCC가 현재 사용되는 페인트나 중합체 충전용으로도 사용될 수 있다. 원료 PCC를 대신하는 다른 용도로도 재생 PCC는 적합함이 밝혀졌다. 실시예는 재생 PCC의 품질을 나타내고 있으며, 당업자는 재생 PCC가 적합한 용도를 용이하게 결정할 수 있

다. 필요하거나 바람직하다면, 재생 PCC와 원료 PCC는 기능적 첨가제로서 조작처리면에서 호환가능하므로 함께 사용할수 있다.

재생 PCC와 원료 PCC의 표면적은 흡수 가스로 질소를 쓰고 BET 이론을 이용하는 Micromeritics Flowcarb 2300을 사용하여 얻는다. 입자크기는 분산제로 0.1% 카복실화된 다가 전해질 (Daxad 30)을 사용하고, 3%에서 생성물의 수성 분산액상에서 Micromeritics Sedigraph Model 5100을 사용하는 침강 기술로 측정하였다. 건조 명도는 Hunter Labscan을 사용하여 측정하였다.

중류수중의 pH 7에서 400 캐나다 표준 프리니스(Canadian Standard Freeness : CSF)로 고해된 75% 표백 경질나무 및 25% 표백 연질나무 크래프트 펄프로부터 60g/m² 종이의 핸드시트를 포맥스 시트형(型)(Noble and Wood type, Adirondack Machine Corporation 제조)으로 제조하였다. 합성 사이징제(알킬 케텐 이합체)를 펄프 1톤당 5lbs에 해당하는 0.25% 수준으로 펄프에 가했다. 충전제를 펄프에 가해 목적하는 충전제 부하수준을 얻었다. 보존제(고밀도 양이온성 폴리아크릴아미드)를 펄프 1톤당 1lbs에 해당하는 0.05% 수준으로 펄프에 가했다. 펄프를 시험 최소한 24시간 전에 23℃에서 상대습도 50%로 조절하였다.

TAPPI 명도는 TAPPI 시험 방법 T452-om92에 따라 측정하였다. TAPPI 불투명도는 TAPPI 시험 방법 T452-om91에 따라 측정하였다. 공극성은 Parker Print-Surf 상에서 측정하였다. 스코트 결합은 TAPPI 시험 방법 UM 403에 따라 측정하였다. 파열 길이는 TAPPI 시험 방법 T494-om88에 따라 측정하였다.

사이징은 헤르쿨레스 사이징 시험(HST)로 핸드시트를 통한 액체의 투과성을 측정하였다. HST는 본 발명에서 종이의 사이징 정도를 시험하는 방법이다. 시험은 헤르쿨레스 사이징 시험기 모델 KA 또는 KC로 행하였고, 시험방법은 TAPPI 방법 T530 PM -89를 사용하였다.

실시에

하기 실시예는 본발명을 설명하기 위한 것이며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

재생 PCC를 일반 탈잉크 프랜트로부터 얻은 젖은 탈잉크 잔류물의 두 시료로부터 제조하였다. 시료는 약 50중량%의 물을 포함하고 있었다. 시료를 100℃의 오븐에서 건조시키고 각 건조 고체의 조성을 X-선 회절로 분석하였다. 분석결과는 표 1에 나타내었다. 모든 값은 건조 고체의 중량%로 나타내었다.

표 1

I	II	
유기 탄화수소	57-59	50
칼사이트	11-12	30-40
고령토	14-15	10-15
아나타제(TiO ₂)	2-4	2-4
비정질	5	비검출
활석	0.5-1	0.5-1
루타일(TiO ₂)	0.5-1	0.5-1
α-석영	0.5-1	비검출

실시에 1

잔류물 시료 I을 머플(Muffle)로에서 2시간동안 900℃로 소각하였다. 로에서 회수된 애쉬를 햄머 밀을 사용하여 덩어리 진 것을 부수어 X-선 회절을 통해 분석하였다. 분석결과는 표 2에 나타내었다. 모든 값은 전체 애쉬의 중량%로 나타낸 대략적인 범위이다.

표 2

켈레나이트(Ca ₂ Al ₂ SiO ₇)	85-90
아노타이트 (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	5
페롭스카이트(CaTiO ₃)	5-10

수산화칼슘 슬러리를 형성하기 위해, 속도조절이 가능한 교반기가 부착된 4리터 스테인레스 반응기에서 1607.2g의 물을 229.6g의 CaO에 가하여 혼합물을 강하게 교반하였다. 수산화칼슘 슬러리를 60메쉬 채를 통과시켰다. 슬러리에 표 2의 애쉬를 57.4g 가하고 슬러리의 온도를 35.2℃로 조절하였다. 이산화탄소 함유 가스(공기중에 15%)를 이 혼합물에 불어넣어 강하게 교반하였고 반응은 115분만에 pH 8.0에서 종료하였다. 생성물을 325메쉬 채를 통과시켜 거친 가루를 제거하고, 회수된 325메쉬 잔류물을 회수하여 무게를 재었더니 10.661g뿐이었다. 회수된 PCC의 주사전자현미경(SEM) 및 물리적 특정을 수행하였다. 표 2의 광물 애쉬를 PCC로 도금하는 것에 의해 제조된 건조 재생 PCC 제품의 물리적 특성은 표 3에 나타내었다.

표 3

Sediagraph 5100으로 측정한 크기 분포:

5.89 μ m 이하 90%

1.91 μm 이하	50%
1.17 μm 이하	20%
0.79 μm 이하	10%
BET 비표면적	: 8.7 m^2/g

훈터 색 성분

(안료):

L (채도)	95.9
a	0.2
b	1.8

SEM으로 측정된 정형성: 사면체

실시에 I 에서 제조된 재생 PCC의 종이에서의 성능시험을 행하였다. 결과는 표 7에 나타내었으며, 이 결과는 본 발명의 재생 PCC가 원료 PCC와 동일한 방법으로 종이 제조에 유효하게 사용될 수 있다는 것을 보여준다.

재생 PCC와 원료 PCC가 혼합된 핸드시트의 TAPPI 명도는 재생 PCC로 종이의 높은 명도를 얻을 수 있음을 나타낸다. 실시예 I 의 재생 PCC가 혼합된 핸드시트의 TAPPI 명도는 원료 PCC가 혼합된 핸드시트의 약 2% 포인트 이내였다. 따라서 최대 명도가 필요하지 않는한 원료 PCC가 없이 재생 PCC만으로도 사용될 수 있다. 최대 명도가 필요한 경우 또는 종이의 명도 조절이 필요한 경우 원료 PCC와 재생 PCC의 혼합물을 사용하여 해결할 수 있다. 고급 종이에 사용하기 위한 원료 PCC와 재생 PCC의 바람직한 혼합물은 10 내지 50%이다.

원료 PCC와 재생 PCC를 혼합한 핸드시트의 불투명도 차이는 약 1% 포인트였으며, 이것은 이 측정치의 통계학적 정확도 범위 내였다. 따라서, 본 발명의 재생 PCC를 혼합한 종이의 외관은 원료 PCC를 혼합한 종이의 외관과 동일하였다.

HST 시험으로 측정된 재생 PCC를 혼합한 핸드시트의 방수성은 동일한 크기의 충전제로 비교했을 때 원료 PCC를 혼합한 종이의 방수성과 대등하였다.

재생 PCC를 혼합한 핸드시트의 강도는 원료 PCC를 혼합한 종이의 방수성과 대등하거나 우수하였다. 그러나, 이 핸드시트의 두께가 원료 PCC를 혼합한 종이보다 약간 두꺼웠다.

마지막으로, 재생 PCC 종이의 공극성은 원료 PCC에 대한것보다 약간 높으나 현저한 결점을 나타낼정도로 높지는 않았다.

실시예 II

탈잉크 잔류물 시료 I 3부를 석회석 4부와 혼합하여 파일롯트 회전로에 넣었다. 길이 1.5m, 직경 16.5cm의 원통형 로를 가스 점화하였다. 로를 1150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 작동하도록 셋팅하였고 정규 연소시간은 45분이었다. 연소 후, 로에서 석회/애쉬혼합물을 수집하여 X-선 회절을 통해 분석하였다. 분석결과는 표 4에 나타내었다. 모든 값은 전체 석회석과 애쉬의 중량%로 나타낸 대략적인 범위이다.

표 4

석회(CaO)	70-80
겔레나이트($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)	10-15
아노타이트 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	7-10
페롭스카이트(CaTiO_3)	1-2
마이크로클린(KAlSi_3O_8)	1-2
α -석영	0.5-1

수산화칼슘과 광물 애쉬의 슬러리를 형성하기 위해, 속도조절이 가능한 교반기가 부착된 4리터 스테인레스 반응기에서 2009g의 물을 287g의 표 4의 물질에 가하여 혼합물을 강하게 교반하였다. 생성 수산화칼슘/광물 애쉬 슬러리를 60메쉬 채를 통과시켜 채로부터 0.05g의 잔류물을 수집하였다. 슬러리의 온도를 35.5 $^{\circ}\text{C}$ 로 조절하였다. 이산화탄소 함유 가스(공기중에 15%)를 이 혼합물에 불어넣어 강하게 교반하였고 반응은 121분만에 pH 8.0에서 종료하였다. 생성물을 325메쉬 채를 통과시켜 거친 가루 및 불순물을 제거하고, 24.7g의 잔류물을 수집하였다. XRD를 사용하여 거친 가루 및 회수된 PCC를 분석하였고 결과는 표 5에 나타내었다. 결과는 각 물질의 중량%로 나타내었다.

표 5

회수된 PCC	325메쉬 잔류물	
칼사이트석회(CaCO_3)	89-94	0.5
포트란다이트($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	0.5	0.5

겔레나이트($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)	4-7	20-25
아노타이트 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	0.5-1	5-10
페롭스카이트(CaTiO_3)	1-2	20-25
α -석영	0.5-1	20-25
마이크로클린(KAlSi_3O_8)	1-2	20-25

표 5의 건조 재생 PCC 제품의 물리적 특성은 표 6에 나타내었다.

표 6

Sediagraph 5100으로 측정된 크기 분포:

2.73 μm 이하	90%
1.39 μm 이하	50%
0.96 μm 이하	20%
0.71 μm 이하	10%

BET 비표면적 : 14.8 m^2/g

훈터 색 성분

(안료):

L (채도)	97.2
a	0.0
b	1.1

SEM으로 측정된 정형성: 사면체

실시에 II에서 제조된 재생 PCC의 종이에서의 성능시험을 행하였다. 결과는 표 7에 나타내었으며, 이 결과는 본 발명의 재생 PCC가 원료 PCC와 동일한 방법으로 종이 제조에 유효하게 사용될 수 있다는 것을 보여준다.

실시에 I과 마찬가지로, 재생 PCC와 원료 PCC가 혼합된 핸드시트의 TAPPI 명도는 재생 PCC로 종이의 높은 명도를 얻을 수 있음을 나타낸다. 그러나, 재생 PCC가 혼합된 핸드시트의 TAPPI 명도는, 약간 더 높은 충전수준이기는 하지만, 원료 PCC가 혼합된 핸드시트와 동일하였다.

마찬가지로, 재생 PCC를 혼합한 핸드시트의 불투명도는 약간 더 높은 충전수준이기는 하지만, 원료 PCC가 혼합된 핸드시트와 동일하였다. 따라서, 본 발명의 재생 PCC를 혼합한 종이의 외관은 원료 PCC를 혼합한 종이의 외관과 동일하였다.

HST 시험으로 측정된 재생 PCC를 혼합한 핸드시트의 방수성은 동일한 크기의 충전제로 비교했을 때 원료 PCC를 혼합한 종이의 방수성과 대등하였다.

재생 PCC를 와 원료 PCC를 혼합한 핸드시트의 강도는 대조군보다 약간 낮았으며, 이것은 충전 부하의 차이로 인한 것이었다.

마지막으로, 재생 PCC 종이의 공극성은 원료 PCC에 대한것보다 약간 낮았으나 수용 가능한 범위에서 우수하였다.

표 7

안료	재생된 PCC	재생된 PCC	원료 PCC	원료 PCC
실시에 I	실시에 II	2.18 μm	1.23 μm	
충전제%		14.4	17.4	15.8 14.7
불투명도		87.5	88.6	86.8 88.6
명도		84.3	86.2	86.5 86.4
파열길이		2425	1946	2189 2242
헤르쿨레스 사이징		105	1	101 2
스코트 결합		53	46	52 51
공극성		2203	1801	1958 2023

본 발명은 여러 가지 변형이 가능함은 당업자에게 자명한 일이다. 그러한 변형이 본 발명의 사상과 범주에 속하는 한 첨부되는 특허청구범위에 포함될 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

무기 광물질 애쉬인 내부 부분, 및 탄산칼슘인 외부 부분으로 구성되는 복합 입자성 물질.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 탄산칼슘은 무기 광물질 내부 부분의 표면에 침전되는 것을 특징으로 하는 복합 입자성 물질.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 무기 광물질은 폐지의 탈잉크 잔류물의 소각으로부터 얻어진 애쉬인 것을 특징으로 하는 복합 입자성 물질.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 무기 광물질은 겔레나이트, 아노타이트, 페롭스카이트 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 복합 입자성 물질.

청구항 5

제 1 항, 제 2항 또는 제 3항의 복합 입자성 물질; 및 셀룰로즈 섬유로 구성되는 종이.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 종이는 원재료인 침전된 탄산칼슘으로 더 구성되고, 원재료인 침전된 탄산칼슘 : 복합 입자성 물질의 비는 99 : 1 내지 1 : 1인 것을 특징으로 하는 종이.

청구항 7

고온에서 폐지의 탈잉크 잔류물을 소각하여 수산화칼슘 및 애쉬 입자의 슬러리를 형성하고;

슬러리를 탄산염화하여 탄산칼슘을 직접 애쉬 입자상에 침전시키고;

침전된 탄산칼슘 입자를 회수하는 것으로 구성되는 침전된 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 애쉬 입자는 800℃의 온도에서 폐지의 탈잉크 잔류물을 소각하는 것에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 소각전에 칼슘, 알루미늄, 또는 티타늄 화합물 또는 이들의 혼합물중의 하나 이상을 폐지의 탈잉크 잔류물에 추가하는 것으로 더 구성되는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 폐지의 탈잉크 잔류물에 추가되는 것은 탄산칼슘, 산화티탄, 점토 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 7 항, 제 8 항, 제 9 항 또는 제 10 항에 있어서, 수산화 칼슘과 물의 혼합물을 형성하고 애쉬를 혼합물에 추가하여 슬러리를 형성하는 것으로 더 구성되는 방법.

청구항 12

제 7 항, 제 8 항, 제 9 항 또는 제 10 항에 있어서, 애쉬를 석회와 혼합하고, 물을 애쉬와 석회의 혼합물에 추가하여 슬러리를 형성하는 것으로 더 구성되는 방법.

청구항 13

제 7 항, 제 8 항, 제 9 항 또는 제 10 항에 있어서, 폐지의 탈잉크 잔류물을 석회석과 혼합하고, 혼합물을 석회로에서 소각하여 애쉬와 석회 입자를 형성하고, 입자에 물을 가하는 것에 의해 상기 슬러리를 형성하는 것으로 더 구성되는 방법.

청구항 14

제 7 항, 제 8 항, 제 9 항 또는 제 10 항의 방법에 의해 침전된 탄산칼슘 입자를 형성하고 그 입자를 종이에 기능 첨가제로 삽입하는 것으로 구성되는 종이의 제조방법.

청구항 15

제 7 항, 제 8 항, 제 9 항 또는 제 10 항의 방법에 의해 제조된 제품.

도면

도면1

