



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

B32B 13/02 (2006.01)  
B32B 13/00 (2006.01)  
C01D 5/00 (2006.01)  
B27N 3/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0125872  
(43) 공개일자 2006년12월06일

(21) 출원번호 10-2006-7017375

(22) 출원일자 2006년08월28일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년08월28일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/004795

(87) 국제공개번호 WO 2005/072948

국제출원일자 2005년01월18일

국제공개일자 2005년08월11일

(30) 우선권주장 10/767,624 2004년01월28일 미국(US)

(71) 출원인 유니타이트 스테이츠 집섬 컴파니  
미국 일리노이 60606-4678 시카고 사우스 프랭클린 스트리트 125

(72) 발명자 밀러 데이빗 폴  
미국, 일리노이 60046, 린든허스트, 리전트 코트 400  
요식 조셉 에이.  
미국, 일리노이 60618, 시카고, 노오쓰 링컨 4355

(74) 대리인 특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 석고 / 섬유 보드의 개선된 제조공정

(57) 요약

합성 석고/셀룰로직 섬유 제품을 제조하기 위한 석고/셀룰로직 섬유 슬러리를 하소하는 향상된 공정은 상기 하소 공정을 행하는데 필요한 시간을 감소하고, 상기 하소 공정이 행해지는 온도를 감소하며 또는 상기 하소 공정 동안 형성된 침상 칼슘 설페이트 알파 헤미하이드레이트 결정의 종횡비를 증가시키기 위해 가열 단계 전에 상기 석고/셀룰로직 섬유 슬러리에 선택된 결정 개질제를 첨가하는데 있다. 유용한 결정 개질제는 알루미늄 설페이트(aluminum sulfate), 알루미늄 클로라이드(aluminum chloride), 클로린(chlorine), 징크 설페이트(zinc sulfate), 아이론 (III) 설페이트(iron (III) sulfate), 알루미늄 설페이트 헥사데카하이드레이트(aluminum sulfate hexadecahydrate), 아이론 (II) 설페이트 헵타하이드레이트(iron (II) sulfate heptahydrate), 아이론 (III) 설페이트 펜타하이드레이트(iron (III) sulfate pentahydrate), 징크 설페이트 헵타하이드레이트(zinc sulfate heptahydrate), 카파 설페이트 펜타하이드레이트(copper sulfate pentahydrate), 카파 클로라이드 디하이드레이트(copper chloride dehydrate), 망간 설페이트 모노하이드레이트(manganese sulfate monohydrate) 및 트리소듐 포스페이트(trisodium phosphate)를 포함한다.

특허청구의 범위

### 청구항 1.

물, 석고 및 셀룰로직 섬유(cellulosic fiber)를 혼합하여 묽은 슬러리(dilute slurry)를 형성하는 단계;

상기 슬러리를 가압하에서 가열하여 침상 칼슘 설페이트 알파 헤미하이드레이트 결정(acicular calcium sulfate alpha hemihydrate crystals)을 형성하는 단계;

상기 가열된 슬러리(hot slurry)를 실질적으로 탈수하고 상기 헤미하이드레이트가 본래 상태인(back) 석고로 재수화하기 전에 합성제품을 형성하도록 상기 탈수된 슬러리를 성형(shaping)하는 단계를 포함하고,

상기 묽은 슬러리에 결정 개질제(crystal modifier)를 첨가하고, 환산 온도(reduced temperature)에서 및/또는 환산 시간(reduced time)동안 상기 슬러리를 가열하여 침상 칼슘 설페이트 알파 헤미하이드레이트 결정을 형성하는 것을 포함하는 합성제품(composite product)의 향상된 제조공정.

### 청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 결정 개질제는 알루미늄 클로라이드(aluminum chloride), 클로린(chlorine), 징크 설페이트(zinc sulfate), 아이론 (III) 설페이트(iron (III) sulfate), 알루미늄 설페이트 헥사데카하이드레이트(aluminum sulfate hexadecahydrate), 아이론 (II) 설페이트 헵타하이드레이트(iron (II) sulfate heptahydrate), 아이론 (III) 설페이트 펜타하이드레이트(iron (III) sulfate pentahydrate), 징크 설페이트 헵타하이드레이트(zinc sulfate heptahydrate), 카파 설페이트 펜타하이드레이트(copper sulfate pentahydrate), 카파 클로라이드 디하이드레이트(copper chloride dehydrate), 망간 설페이트 모노하이드레이트(manganese sulfate monohydrate) 및 트리소듐 포스페이트(trisodium phosphate)의 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 향상된 제조공정.

### 청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 결정 개질제의 함량은 상기 석고의 중량에 대하여 중량%로, 약 0.05~약 5%인 것을 특징으로 하는 향상된 제조공정.

### 청구항 4.

제 3항에 있어서, 상기 결정 개질제의 함량은 상기 석고의 중량에 대하여 중량%로, 약 0.1~약 1%인 것을 특징으로 하는 향상된 제조공정.

### 청구항 5.

물, 석고 및 셀룰로직 섬유를 혼합하여 묽은 슬러리를 형성하는 단계;

상기 슬러리를 가압하에서 가열하여, 침상 칼슘 설페이트 알파 헤미하이드레이트 결정을 형성하는 단계;

상기 가열된 슬러리를 실질적으로 탈수하고 상기 헤미하이드레이트가 본래 상태인 석고로 재수화하기 전에 합성제품을 형성하도록 상기 탈수된 슬러리를 성형하는 단계를 포함하고,

상기 묽은 슬러리에 결정 개질제를 첨가하고, 상기 결정 개질제는 알루미늄 클로라이드(aluminum chloride), 클로린(chlorine), 징크 설페이트(zinc sulfate), 아이론 (III) 설페이트(iron (III) sulfate), 아이론 (II) 설페이트 헵타하이드레이트(iron (II) sulfate heptahydrate), 아이론 (III) 설페이트 펜타하이드레이트(iron (III) sulfate pentahydrate), 징크 설페이트 헵타하이드레이트(zinc sulfate heptahydrate), 카파 설페이트 펜타하이드레이트(copper sulfate pentahydrate),

카파 클로라이드 디하이드레이트(copper chloride dehydrate), 망간 설페이트 모노하이드레이트(manganese sulfate monohydrate) 및 트리소듐 포스페이트(trisodium phosphate)의 그룹으로부터 선택되어 상기 헤미하이드레이트 결정의 종횡비(aspect ratio)를 증가시키는 것을 포함하는 합성제품의 향상된 제조공정.

#### 청구항 6.

제 5항에 있어서, 상기 헤미하이드레이트 결정의 종횡비가 적어도 5:1로 증가하는 것을 특징으로 하는 향상된 제조공정.

#### 청구항 7.

제 5항에 있어서, 상기 결정 개질제의 함량은 상기 석고의 중량에 대하여 중량%로, 약 0.05~약 5%인 것을 특징으로 하는 향상된 제조공정.

#### 청구항 8.

제 6항에 있어서, 상기 결정 개질제의 함량은 상기 석고의 중량에 대하여 중량%로, 약 0.1~약 1%인 것을 특징으로 하는 향상된 제조공정.

#### 청구항 9.

물, 석고, 셀룰로직 섬유 및 백반(alum)을 혼합하여 묽은 슬러리를 형성하는 단계;

상기 슬러리를 가압하에서 가열하여, 침상 칼슘 설페이트 알과 헤미하이드레이트 결정을 형성하는 단계;

상기 가열된 슬러리를 실질적으로 탈수하고 상기 헤미하이드레이트가 본래 상태인 석고로 재수화하기 전에 합성제품을 형성하도록 상기 탈수된 슬러리를 성형하는 단계를 포함하고,

상기 침상 칼슘 설페이트 알과 헤미하이드레이트 결정의 종횡비를 관찰(monitors)하고,

상기 관찰한 상기 결정의 종횡비가 제1 선택 값보다 낮게 나타날 경우, 상기 종횡비를 상기 제1 선택 값 이상으로 증가시키기에 충분하도록 상기 슬러리를 형성하기 위해 사용되는 백반의 함량을 증가시키고; 그리고

상기 관찰한 상기 결정의 종횡비가 제2 선택 값보다 높게 나타날 경우, 상기 종횡비를 상기 제2 선택 값 이하로 감소시키기에 충분하도록 상기 슬러리를 형성하기 위해 사용되는 백반의 함량을 감소시키는 것을 포함하는 합성제품의 향상된 제조공정.

#### 청구항 10.

제 9항에 있어서, 상기 제1 선택 값은 적어도 5:1인 것을 특징으로 하는 향상된 제조공정.

#### 청구항 11.

제 9항에 있어서, 상기 제1 선택 값은 적어도 10:1인 것을 특징으로 하는 향상된 제조공정.

#### 청구항 12.

제 9항에 있어서, 상기 제2 선택 값은 적어도 50:1인 것을 특징으로 하는 향상된 제조공정.

### 청구항 13.

물, 백반, 석고 및 셀룰로직 섬유를 혼합하여 묽은 슬러리를 형성하는 단계;

상기 슬러리를 가압하에서 가열하여, 침상 칼슘 설페이트 알파 헤미하이드레이트 결정을 형성하는 단계;

실질적으로 상기 가열된 슬러리를 탈수하고 상기 헤미하이드레이트가 본래 상태인 석고로 재수화하기 전에 합성제품을 형성하도록 상기 탈수된 슬러리를 성형하는 단계를 포함하고,

상기 침상 칼슘 설페이트 알파 헤미하이드레이트 결정의 중형비를 관찰하고 상기 결정의 중형비가 적어도 약 5:1 및 약 50:1 이하로 유지하기에 충분하도록 상기 슬러리를 형성하기 위해 사용되는 백반의 함량을 조절하는 것을 포함하는 합성 제품의 향상된 제조공정.

### 청구항 14.

제 16항에 있어서, 상기 백반의 함량은 상기 결정의 중형비가 적어도 약 10:1 및 약 50:1 이하로 유지하기 위해 조절되는 것을 특징으로 하는 향상된 제조공정.

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 합성 석고/셀룰로직 섬유 재료의 개선된 제조공정에 관한 것이다. 상기 공정은 일반적으로 물, 석고 및 셀룰로직 섬유(cellulosic fiber)를 혼합하여 묽은 슬러리(dilute slurry)를 형성하는 단계; 상기 묽은 슬러리를 가압하에서 가열하여 침상 칼슘 설페이트 알파 헤미하이드레이트 결정(acicular calcium sulfate alpha hemihydrate crystals)을 형성하는 단계를 포함한다. 침상 칼슘 설페이트 알파 헤미하이드레이트 결정을 포함하는 상기 가열된 슬러리는, 탈수된 후 바람직하게는 종이 제조장치와 유사한 장치를 이용하여, 필터 케이크(filter cake)를 형성하며, 슬러리가 냉각되어 헤미하이드레이트가 석고로 재수화하기에 충분할 정도로 되기 전에, 상기 필터 케이크는 소망 형상의 보드로 가압된다. 그 가압된 보드는 헤미하이드레이트가 석고로 재수화하도록 냉각되고 상기 재수화된 보드는 건조되어 치수적으로 안정하고, 강하며 유용한 보드 제품을 형성한다.

본 발명은 가열 단계 전에 석고/셀룰로직 섬유 슬러리에 선택된 결정 개질제(crystal modifier)를 첨가한다. 석고/셀룰로직 섬유 슬러리에 비교적 소량의 선택된 결정 개질제를 첨가하는 것은 하소 공정(calcination process)을 행하는데 필요한 시간을 감소하고, 하소 공정이 행해지는 온도를 감소하며 또는 하소 공정 동안 형성된 침상 칼슘 설페이트 알파 헤미하이드레이트 결정의 중형비를 증가하기 위해 이용될 수 있는 것으로 알려져 있다. 본 발명의 개선된 공정은 가열 단계에 의해 형성된 침상 칼슘 설페이트 알파 헤미하이드레이트 결정의 중형비를 관찰(monitors)하고 상기 결정의 중형비를 제어하며 선택된 범위 내로 상기 결정의 중형비를 유지하기 위해 상기 슬러리 내 결정 개질제의 함량을 조절(adjusting)하는 것을 추가로 포함한다.

### 배경기술

석고(칼슘 설페이트 디하이드레이트) 특히 석고 벽보드(wallboard)의 어떤 성질은 산업 및 건축 제품을 만드는 용도로써 매우 인기 있다. 석고는 풍부하고, 일반적으로 저가의 원료이며 탈수 및 재수화 공정을 거쳐 유용한 형태로 주조, 몰드되거나 다른 방법으로 성형된다. 또한 석고는 불연성이고 습기에 노출되는 경우에도 비교적 치수적으로 안정하다. 그러나, 석고는 취약(brittle)하고, 비교적 낮은 장력과 굽힘강도를 갖는 결정질 재료이기 때문에 그 용도는 전형적으로 비-구조적, 비-하중 베어링 및 비-충격 흡수 용도(application)로 제한된다.

예컨대 석고보드(plasterboard) 또는 석고벽(drywall)으로도 알려진 석고 벽보드는 다층(multi-ply)의 페이퍼 커버 시트 사이에 끼워진 채수화된 석고 코어를 포함하여 구성하고, 주로 내부 벽과 천장 용으로 이용된다. 석고보드의 석고 코어가 갖고 있는 성질인 취약성(brittleness)과 낮은 네일(nail) 및 스크류(screw) 때문에, 종래의 석고벽 자체로는 무거운 부가 하중 또는 상당한 흡수 충격을 지지할 수 없다.

따라서, 석고 플라스터(gypsum plasters) 및 건축 제품의 강도와 내충격성을 유지하면서 장력, 굽힘, 네일 및 스크류를 향상하기 위한 방법이 오랫동안 요구되어져 왔으며, 여전히 심각하게 고려되고 있다.

건축 제품으로도 널리 이용되고 있으며, 쉽게 이용가능하고 가격도 적당한(affordable) 다른 재료로는, 특히 우드(wood) 및 종이섬유(paper fibers)의 형태인 리그노셀룰로직(lignocellulosic) 재료가 있다. 예컨대, 목재(lumber), 파티클보드(particleboard), 섬유보드(fiberboard), 방향출판자(oriented strand board, OSB), 합판(plywood) 및 하드보드(고밀도 섬유보드)는 건축 산업용으로 이용되는 가공된 리그노셀룰로직 재료 제품의 일부 형태들이다. 이러한 재료들은 석고보다 좋은 장력과 굽힘 강도를 갖는다. 반면, 그것들은 일반적으로 비용면에서 고가이고, 취약한 내화성을 가지며 습기에 노출되면 종종 팽창(swelling) 또는 휨(wrapping)에 민감하다. 그러므로, 셀룰로직 재료로 제조된 건축 제품들의 이러한 이용-제한 성질(use-limiting properties)을 향상하기 위한 알맞은 방법들이 소망된다.

석고 및 셀룰로직 섬유, 특히 우드 섬유(wood fibers)의 이로운 성질들을 결합하기 위한 종래의 시도들은 매우 제한적으로 성공을 이루었다. 석고 플라스터 및/또는 석고보드 코어(plasterboard core)에 셀룰로직 섬유(또는 그것을 이용한 다른 섬유들)를 첨가하기 위한 시도들은 이전에는 섬유와 석고 사이에 어느 적당한 결합을 달성할 수 없었기 때문에 일반적으로 거의 또는 전혀 강도 향상을 확보하지 못했다. 미국 특허 제4,328,178호; 제4,239,716호; 제4,392,896호 및 제4,645,548호는 최근 예들을 기재하고 여기서 우드 섬유 또는 다른 천연 섬유가 스투코(stucco, calcium sulfate hemihydrate) 슬러리로 혼합되어 채수화된 석고 보드 또는 이와 유사한 것들을 위한 강화제(reinforcers)를 제공한다.

미국 특허 제4,734,163호는 가공되지 않은(raw) 또는 하소되지 않은(uncalcined) 석고를 미세하게 갈고 5-10%의 종이 펄프와 혼합하여 적시는 공정을 제시한다. 매쉬(mash)는 부분적으로 탈수되고, 케이크로 형성되며 물/고체 비율이 0.4 미만일 때까지 압력 롤(pressure rolls)에 의해 추가로 탈수된다. 케이크(cake)는 그린 보드(green boards)로 잘리고, 정돈되어지고 잘려진 후, 그것은 2중의 강판(double steel plates) 사이로 적층되어 오토클레이브(autoclave)로 주입된다. 오토클레이브 내 온도를 약 140°C까지 상승시켜 석고가 칼슘 설페이트 알파 헤미하이드레이트로 된다. 후속하는 보드의 점증 냉각(incremental cooling) 동안, 상기 헤미하이드레이트는 본래 상태인 디하이드레이트(석고)로 채수화되고 무결성(integrity) 보드가 얻어진다. 상기 보드는 건조된 후 필수요소로 마무리된다.

다양한 섬유재료의 묽은 수성 분산(dilute aqueous dispersion)을 수분 펠팅(felting) 공정은 다양한 유형의 종이 및 보드 제품을 제조하는 통상의 잘 알려진 제조공정이다. 이러한 공정에서, 섬유, 바인더(binder) 및 다른 성분들의 수성 분산은, 탈수를 위해, 바람직하거나 필수요소로, 포드리니아(Fourdrinier) 또는 올리버(Oliver) 매트 형성기계의 것과 같은, 이동하는 다공성의 지지선 상으로 흐른다. 이러한 분산은 중력에 의해 처음으로 탈수될 수 있고 이후 진공 흡입 방법에 의해 탈수된다; 상기 습윤 매트는 롤과 지지선 사이에서 특정 두께로 가압된 다음 추가적으로 수분을 제거한다. 상기 가압된 매트는 가열 대류(heated convection) 또는 가압된 에어 드라이 오븐(forced air drying ovens)으로 건조된 후, 상기 건조된 재료는 소망하는 치수로 잘려진다.

Baig의 미국 특허 제5,320,677호는 석고 및 리그노셀룰로직 섬유와 같이, 보강재료의 셀룰로직 파티클로 만들어진 합성 재료를 기재하고, 이하에서는 때때로 석고/우드 섬유 보드로 일컬어진다. 상기 합성 재료는 석고 및 우드 섬유와 같이, 강한 재료의 셀룰로직 파티클을 혼합하여 묽은 수성 슬러리로 제조된다. 상기 슬러리는 오토클레이브에서, 바람직하게는 가압하에서, 가열되어 석고가 칼슘 설페이트 알파 헤미하이드레이트로 변환된다. 상기 가열되고(hot), 변환된 슬러리는 제지 공정에서 이용되는 유형의 연속 펠팅 컨베이어 상에서 헤드박스(headbox)를 통해 배출되고(discharged), 여기서 상기 슬러리는 탈수되어 헤미하이드레이트가 본래 상태인 석고로 채수화되기 전에 가능한 많은 비결합된 수분을 제거한다. 상기 얻어진 채수화된 재료는 분리된 셀룰로직 파티클과 물리적으로 서로 겹쳐있는 석고 결정을 포함하는 균질의 매스(mass)이다. 상기 얻어진 매트는 가열 대류 또는 가압된 에어 드라이 오븐에서 건조된 후 상기 건조된 보드는 소망하는 치수로 잘려진다.

높은 중형비를 갖는 결정이 고강도를 갖는 합성 제품을 제조하기 때문에 최고의 합성 제품을 제조하기 위해서는 상당히 높은 중형비를 갖는 침상 결정의 칼슘 설페이트 알파 헤미하이드레이트를 형성하는 것이 중요하다. 반면, 결정이 매우 높은 중형비를 갖는다면, 필터 케이크는 효과적으로 탈수되기 곤란할 것이다. 더욱이, 어떤 불순물들은 짧고 뭉툭한 결정이 제조되는 하소 공정을 일으키는 원인이 되고 이 결정은 강도가 낮은 GWF 보드를 제조하므로 유기 성분과 같은, 불순물들이

석고/섬유 슬러리 내로 들어온다면 문제들이 발생할 수 있다. 높은 중횡비를 갖는 결정일수록 짧고 뭉툭한 결정에 비하여 보다 작은 지름과 보다 큰 표면적을 가지며 높은 중횡비를 갖는 결정일수록 보다 많은 양의 유착점(adhesion points)을 제공하는 것으로 알려져 있다. 상기 짧고 뭉툭한 결정이 보다 높은 장력 및 굽힘강도를 가질 수 있는 반면, 그들은 높은 중횡비를 갖는 결정으로 제조된 보드 제품 보다 약한 보드 제품을 제조한다.

따라서, 본 발명의 일 목적은 칼슘 셀페이트 알파 헤미하이드레이트 결정이 형성되는 조건하에서 시간을 감소하고 및/또는 온도를 낮추기 위하여 선택된 결정 개질제를 이용하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 선택된 타겟 범위 내 중횡비를 갖는 칼슘 셀페이트 알파 헤미하이드레이트 결정을 포함하는 슬러리를 제조하기 위하여 결정 개질제를 사용하는 것이다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명의 제조공정은 일반적으로 물, 석고 및 셀룰로직 섬유를 혼합하여 묽은 슬러리를 형성하는 단계; 상기 묽은 슬러리를 가압하에서 가열하여, 상기 석고를 하소하여 침상 칼슘 셀페이트 알파 헤미하이드레이트 결정을 형성하는 단계를 포함한다. 본 발명은 침상 칼슘 셀페이트 알파 헤미하이드레이트 결정이 형성되는 고온, 고압의 하소 공정을 개선하기 위하여 상기 석고/셀룰로직 섬유 슬러리에 비교적 소량의 선택된 결정 개질제를 첨가하는 것을 포함한다. 예컨대, 선택된 결정 개질제는 하소 공정을 실행하는데 필요한 시간을 감소하고(reduce the time), 또는 상기 하소 공정이 행해지는 온도를 감소하거나(reduce the temperature) 상기 하소 공정 동안 형성된 침상 칼슘 셀페이트 알파 헤미하이드레이트 결정의 중횡비를 조정하기 위해 이용될 수 있다. 하소 온도 및/또는 하소 시간의 감소는 공정을 행하기 위해 요구되는 에너지의 감소를 초래하므로 중요한 이점이 된다.

알루미늄 셀페이트, 징크 셀페이트, 아이론 셀페이트, 카파 셀페이트, 또는 망간 셀페이트와 같은 금속 셀페이트염은 하소율을 증가시켜 요구 체류 시간을 낮추거나 및/또는 하소가 발생하는 최소 온도를 낮추기 위해 이용될 수 있는 것으로 알려져 있다. 알루미늄 클로라이드, (솔디움 히포클로라이드의 형태인)클로린, 카파 클로라이드 디하이드레이트, 또는 트리솔디움 포스페이트와 같은 다른 결정 개질제들도 역시 하소율을 증가시켜 요구 체류 시간을 낮추거나 및/또는 하소가 발생하는 최소 온도를 낮추기 위해 이용될 수 있다. 알루미늄 셀페이트, 알루미늄 클로라이드 및 클로린은 소망하는 형상으로 결정 형태를 변화시키기 위한 결정 개질제로서 작용한다.

가압하에서 석고 및 우드(또는 다른 셀룰로직) 섬유로 이루어진 묽은 슬러리를 가열하여 형성된 침상 칼슘 셀페이트 알파 헤미하이드레이트 결정은 일반적으로 예컨대, 10:1 이상의 상당히 높은 중횡비를 갖는다. 이러한 칼슘 셀페이트 알파 헤미하이드레이트 결정을 갖도록 형성된 합성 구조는 비교적 높은 강도 특성을 갖는다. 다양한 소스(sources)으로부터 상기 슬러리 내로 들어올 수 있는, 유기 성분과 같은 불순물들은, 짧고 뭉툭한 결정을 제조하는 하소 공정의 원인이 될 수 있으며 이것은 비교적 강도가 낮은 제품을 제조한다.

동일한 결정 개질제는 하소 공정동안 형성된 침상 칼슘 셀페이트 알파 헤미하이드레이트 결정의 중횡비를 증가시키기 위하여 이용될 수 있는 것으로 알려져 있다. 더욱이 결정 개질제는 선택된 범위로 결정의 중횡비를 제어하기 위해 이용될 수 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 실시예에서, 본 발명은 하소 공정에 의해 형성된 침상 칼슘 셀페이트 알파 헤미하이드레이트 결정의 중횡비를 연속적으로 관찰(monitors)하고 결정의 중횡비를 제어하여 선택된 범위 내에서 결정의 중횡비를 유지하기 위해 슬러리 내 결정 개질제의 함량을 조절하는 것을 포함한다. 하소 공정 동안 형성된 침상 칼슘 셀페이트 알파 헤미하이드레이트 결정의 중횡비를 선택된 범위로 제어하기 위하여 결정 개질제로서 백반[ $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ ]을 이용하는 것이 바람직하다.

이러한 개질제의 추가적인 이점은 딱딱한 석고 형태로 형성된 합성물의 재수화 공정에 이로운 효과를 미치는 것이다. 전형적으로, 촉진제(accelerators)가 포밍 머신의 헤드박스에서 칼슘 셀페이트 헤미하이드레이트 섬유로 이루어진 핫 슬러리에 첨가된다. 알루미늄 셀페이트는 재수화율을 향상시키는 경향이 있는 이러한 첨가제(additives) 중 하나이다. 상기 알루미늄 셀페이트는 탈수 단계 전에 헤드박스 슬러리에 용액으로 첨가되므로 어떤 알루미늄 셀페이트는 재수화 단계 전에 매트로부터 제거될 수 있다. 리액터에 앞서 첨가된 알루미늄 셀페이트는 형성된 합성물의 재수화율을 향상시키는 경향도 있는 것으로 알려져 있다. 알루미늄 하이드레이트가 재수화율을 향상시키는 효과는 헤미하이드레이트 결정과 결합하기 때문이며, 이후 최종 합성물에서 상기 헤미하이드레이트 결정이 석고로 변화하면 이것은 적절한 때에 결합이 풀어지는 것으로 주장된다.

### 실시예

본 발명의 제조공정은 일반적으로 물, 석고, 셀룰로직 섬유 및 결정 개질제를 혼합하여 묽은 슬러리를 형성하는 단계; 상기 묽은 슬러리를 가압하에서 가열하여 상기 석고를 하소하고 침상 칼슘 설페이트 알파 헤미하이드레이트 결정을 형성하는 단계를 포함한다. 기본 공정은 비하소(uncalcined) 석고, 셀룰로직 파티클 및 물을 혼합하여 묽은 수성 슬러리를 형성하는 단계로 시작한다. 상기 석고의 소스(source)는 원석(raw ore) 또는 배기-가스-탈류(flue-gas-desulphurization)의 부산물 또는 인산(phosphoric-acid) 공정으로부터 얻어질 수 있다. 상기 석고는 비교적 고순도, 즉, 바람직하게는 적어도 약 92-96%이며, 예컨대 92-96% 마이너스 100 메쉬 이하의 극미세입자(finely ground)로 이루어질 수 있다. 보다 큰 파티클은 변환시간을 늘일 수 있다. 상기 석고는 드라이 파우더(dry power)로서 또는 수성 슬러리에 의해 제공될 수 있다.

셀룰로직 섬유의 소스(source)는 폐지, 우드 펄프, 우드 플레이크 및/또는 다른 플랜트 섬유일 수 있다. 상기 섬유는 다공성(porous), 공동(hollow), 쪼개진(split) 및/또는 거친 표면(rough surfaced)을 가지므로 섬유의 물리적 형상은 용해된 칼슘 설페이트의 침투를 수용하는 접근하기 쉬운 틈(interstices) 또는 세공(voids)을 제공한다. 예컨대, 우드 펄프와 같은 어느 소스(source)의 경우에는, 클럼프(clumps)를 쪼개고, 너무 크거나 너무 작은 재료를 분리하기 위한 전처리를 필요로 하며, 어떤 경우에는, 헤미-셀룰로오스, 아세트산 등과 같이 석고의 하소에 나쁜 영향을 미칠 수 있는 재료 및/또는 오염물을 저지하기 위하여 강도를 미리 확보하는 전처리를 필요로 할 수 있다.

미세한 석고 및 셀룰로직 섬유는 우드 섬유가 중량%로 약 0.5-30%의 비율로서 함께 혼합된다. 충분한 물이 첨가되어, 고체가 중량%로 5-15%의 농도를 갖는 슬러리를 형성하는 것이 효과적인 공정 및 처리를 위해 바람직하지만, 고체가 중량%로 약 5-30%의 농도를 갖는 슬러리로 형성된다.

상기 슬러리는 CSTR(Continuously Stirred Tank Reactor) 시스템을 통해 연속적으로 펌프된다. 이 때, 결정화(crystalliation)를 촉진하거나 늦추고 또는 하소 온도를 낮추기 위해 상기 슬러리에 결정 개질제를 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 CSTR 시스템 내로 증기가 주입되어 약 212°F(100°C)에서 약 350°F(177°C) 사이로 용기의 내부 온도 및 자가 압력을 만든다. 대략적으로 최소온도가 되는 상기 낮은 온도에서 상기 칼슘 설페이트 디하이드레이트는 헤미하이드레이트 상태로 천천히 하소하고 대략적으로 최대온도가 되는 상기 높은 온도는 일부의 칼슘 설페이트 헤미하이드레이트가 안하이드리트(anhydrite)로 변화되는 리스크없이 헤미하이드레이트를 하소하기 위한 온도이다. 하소 공정이 약 285°F(140°C)-305°F(152°C)의 온도에서 12-25분 동안 행해지면, 가장 좋은 보드 제품이 제조되는 것으로 알려져 있지만, 바람직하게는 약 290°F(143°C)-300°F(149°C)의 온도에서 약 15분동안 하소가 행해지는 것이다.

상기 슬러리가 충분한 시간동안 이러한 조건하에서 가열될 때, 칼슘 설페이트 디하이드레이트 분자는 용해되어 칼슘 설페이트 헤미하이드레이트 분자로 된다. 상기 하소 온도에서 디하이드레이트와 헤미하이드레이트의 용해도가 다르므로, 상기 헤미하이드레이트는 알파 형태로 재결정화된다. 상기 석고가 칼슘 설페이트 헤미하이드레이트로 변화됨에 따라 상기 용액은 포화상태에 도달하며, 헤미하이드레이트는 핵생성(nucleate)을 시작하고 핵생성 사이트에서 결정을 형성한다. 셀룰로직 섬유 파티클을 부유상태(suspension)로 유지하고 재결정 사이트 주위에 용질을 프레쉬하게 유지하기 위하여 연속적 교반(agitation)에 의해 첨가된 용액은 적셔지고 셀룰로직 섬유 내 오픈 세공으로 스며들며, 상기 세공 내부, 위, 주위 그리고 셀룰로직 섬유의 벽을 따라 결정을 형성할 것이다.

상기 칼슘 설페이트 디하이드레이트가 헤미하이드레이트로 변화가 완료된 이후, 상기 가열되고(hot), 변환된 슬러리는 제지공정에서 이용되는 유형의 연속 펠팅 컨베이어 상에서 헤드박스(headbox)를 통해 배출되고, 여기서 상기 슬러리는 탈수되어 헤미하이드레이트가 본래 상태인 석고로 재수화되기 전에 가능한 많은 비결합된 수분을 제거한다. 상기 슬러리 수분의 90% 만큼 탈수 장치에 의해 제거되어, 필터케이크는 중량%로 약 35% 수분을 갖는다. 상기 제거된 수분은 재활용되어 추가적인 석고/셀룰로직 섬유 슬러리를 만드는 것이 바람직하다. 탈수 단계 이후, 상기 필터 케이크는 재수화할 수 있는 칼슘 설페이트 헤미하이드레이트 결정과 서로 겹쳐있는 셀룰로직 섬유를 포함하여 구성되고, 각각의 합성 섬유 또는 노들(nodules)로 분쇄되며, 성형, 구조, 또는 고밀도로 압축될 수 있다. 합성 보드 제품은 필터 케이크를 성형하고, 칼슘 설페이트 헤미하이드레이트 결정을 석고로 재수화하며, 얻어진 보드를 건조하여 형성된다.

본 발명은 침상 칼슘 설페이트 알파 헤미하이드레이트 결정이 형성되는 고온, 고압의 하소 공정을 개선하기 위해 석고/셀룰로직 섬유 슬러리에 비교적 소량의 선택된 결정 개질제를 첨가하는 것을 포함한다. 예컨대, 선택된 결정 개질제는 하소 공정을 행하는데 필요한 시간을 감소하고, 또는 하소 공정이 행해지는 온도를 감소하거나 하소 공정 동안 형성된 침상 칼슘 설페이트 알파 헤미하이드레이트 결정의 중형비를 조절하기 위해 이용될 수 있다. 하소 온도 및/또는 하소 시간의 감소는 공정을 행하기 위해 요구되는 에너지의 감소를 초래하므로 중요한 이점이 된다. 또한, 어떤 결정 개질제는 하소 온도 및/또는 하소 시간을 줄이고 우수한 중형비를 갖는 칼슘 설페이트 헤미하이드레이트 결정을 제조하기 위해 이용될 수 있는 것으로 알려져 있다.

알루미늄 설페이트, 징크 설페이트, 아이론 설페이트, 카파 설페이트, 또는 망간 설페이트와 같은 금속 설페이트염은 하소율을 증가시켜 요구 체류 시간을 낮추거나 및/또는 하소가 발생하는 최소 온도를 낮추기 위해 이용될 수 있는 것으로 알려져 있다. 알루미늄 클로라이드, (솔리움 히포클로라이드의 형태인)클로린, 카파 클로라이드 디하이드레이트, 또는 트리솔리움 포스페이트와 같은 다른 결정 개질제들도 역시 하소율을 증가시켜 요구 체류 시간을 낮추거나 및/또는 하소가 발생하는 최소 온도를 낮추기 위해 이용될 수 있다.

칼슘 설페이트 헤미하이드레이트가 핵생성을 시작하면, 결정이 핵생성 사이트에서 형성되기 시작한다. 이러한 공정에 의해 형성된 침상 결정은 하나의 크기로, 주로 섬유 단부에 핵생성 사이트에서 성장하는 경향이 있다. 상기 헤미하이드레이트는 포화용액으로부터 침전되어 직경둘레보다 존재하는 결정의 단부(end)에서 보다 빠르게 결정화되는 경향이 있으며, 이에 의하여 높은 중형비를 갖는, 선형 결정이 형성된다. 선형 형태로 결정화 공정이 진행됨에 따라 헤미하이드레이트 결정의 중형비는 증가한다. 어떤 불순물들은 성장하는 헤미하이드레이트 결정의 단부상에 침전되는 것으로 알려져 있으며, 이것은 선형 결정의 성장을 방해하고 결정의 직경에 비하여 결정의 단부에 성장을 감소시킨다. 따라서 상기 불순물들은 짧고 뭉툭한 결정의 형성을 야기한다.

석고 및 셀룰로직 섬유의 묽은 슬러리를 가압하에서 가열함에 의해 형성된 침상 결정은 바람직하게는 매우 높은 중형비를 가지며, 고강도를 갖는 합성 구조를 제조하기 위해 이용될 수 있다. 일반적으로, 합성 제품의 인장 강도는 침상 섬유의 중형비가 증가함에 따라 증가한다. 반면, 침상 결정의 중형비가 너무 높으면, 예컨대, 약 40 보다 큰 중형비를 갖는 "프랭클린(Franklin)" 섬유일 때, 얻어진 필터 케이크 또는 매트는 탈수가 더욱 더 어려워지고 얻어진 합성 제품의 강도를 감소시키는 제조문제를 야기한다. 일반적으로, 칼슘 설페이트 알파 헤미하이드레이트 결정은 적어도 약 5에서 약 50 이하 사이의 중형비를 가질 수 있고 약 10-20 사이의 중형비를 갖는 것이 바람직하다.

상술한 바와 같이, 석고/섬유 슬러리 내 다양한 소스로부터의 불순물은 짧고 뭉툭한 결정을 제조하는 하소 공정을 야기하고 이것은 비교적 낮은 강도를 갖는 제품을 제조한다. 더욱이, 상기 짧고 뭉툭한 결정은 탈수 공정동안, 포드리니아(Fourdrinier) 또는 올리버(Oliver) 매트 포밍 머신의 것과 같이, 다공성의 지지선(foraminous support wire)을 지나는 경향을 갖는다.

석고/섬유 슬러리를 형성하는데 이용되는 물은 때때로 유기 재료와 같은, 불순물을 포함하고, 이것은 하소 공정에서 짧고, 뭉툭한 칼슘 설페이트 알파 헤미하이드레이트 결정을 형성하는 것으로 알려져있다. 그 소스에 따라, 석고는 탄산염(carbonates) 또는 유기 재료와 같은, 뭉툭한 결정을 형성하는 경향이 있는 성분을 포함할 수 있다. 또한 그 소스에 따라, 셀룰로직 섬유는 우드 섬유로부터 수지와 같은 다양한 유기 불순물, 또는 폐지 또는 골판지로부터 다양한 유형의 오염물을 포함할 수 있으며 이것은 침상 결정의 형성을 방해한다.

24/7 스케줄과 같이 통상적인 제조설비는 종종 연속적인 베이스(basis)로 실행되기 위해 설계되므로, 석고 및 셀룰로직 섬유로부터 포함된(build-up) 불순물은 수분 내 불순물보다 더 큰 문제를 일으킨다. 연속적인 조업에서, 탈수 장치는 하소된 슬러리로 부터 수분을 90%까지 모으고 상기 모아진 수분은 재활용된다. 상기 재활용된 수분은 추가적으로 만들어진 수분과 함께, 석고 및 섬유와 혼합되어, 하소 공정에 공급되는 석고/섬유 슬러리를 만든다. 따라서, 플랜트의 조업은 계속되므로 수분에 의해 시스템내로 들어온 불순물들은 매우 빠르게 포함되지는 않는다. 반면, 석고 또는 셀룰로직 섬유에 의해 공정으로 들어온 어느 수용성 불순물은 수분과 함께 재활용될 것이고 이러한 불순물들은 시간이 지나 시스템에 포함되어 결정 개질제 레벨을 조정하기 위한 요구를 필요로 할 것이다.

하소 공정에서 형성된 결정의 중형비는 직접 또는 간접적으로 관찰(monitor)될 수 있다. 결정의 중형비는 현미경 검사에 의해 오토클레이브 시스템에서 나온 가열된(hot) 슬러리의 샘플로 결정형태를 직접 관찰할 수 있다. 샘플들은 변환비율, 결정 길이, 및 결정 중형비에 따라 특징지어진다.

결정의 중형비는 탈수 공정(de-watering process) 및 재수화 공정을 검사함에 따라 간접적으로 관찰될 수 있다. 높은 중형비를 갖는 보다 큰 비율의 결정은 선(wire) 상에 유지되며, 상기 선을 지나고 비-균일 레이어드된 제품을 만드는 뭉툭한 결정보다 더욱 효과적으로 탈수된다. 또한 높은 중형비를 갖는 결정은 짧고 뭉툭한 결정보다 빠르게 재수화한다.

결정의 중형비는 하소 전에 석고/섬유 슬러리에 소량의 백반( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ )을 첨가하여 제어되는 것이 바람직하다. 석고 및 셀룰로직 섬유의 묽은 슬러리에 첨가된 백반은 일반적으로 보다 높은 중형비를 갖는 칼슘 설페이트 알파 헤미하이드레이트의 침상 결정을 생성하고 그 결과 높은 강도를 갖는 합성 구조를 제조한다.

공정동안 많은 양의 백반을 첨가하는 것은 뭉툭한 결정이 형성되는 문제를 극복하기 위한 효과적인 방법이 아니다. 비용 문제 뿐만 아니라 백반은 하소 단계 및 보드-형성 공정에서 어떤 불필요한 효과를 발생시킬 수 있다. 예컨대, 백반은 석고 원료의 일부에 존재하는 탄산염과 반응하여 보드-형성 공정에서 다루기 어려운 거품을 형성한다. 더욱이, 만약 너무 많은 백반이 첨가되면, 결정의 중형비도 너무 높아질 수 있다. 결정의 중형비가 너무 높으면, 결정들 사이의 공극(pore space)이 점점 작아지고 물의 표면 장력이 증가하며 탈수 단계에서 매트로부터 수분이 빠지는 것을 방해하여 비-균일 보드를 제조한다.

본 발명의 일 실시예는 선택된 범위 내로 제조되어 있는 결정의 중형비를 유지하기 위하여 석고/셀룰로직 섬유 슬러리에 첨가되는 결정 개질제의 레벨을 연속적으로 조절하는 것을 포함한다. 이러한 실시예에서, 침상 칼슘 설페이트 알파 헤미하이드레이트 결정의 중형비는 연속적으로 관찰된다. 관찰한 결정의 중형비가 제1 선택 값보다 낮게 나타날 경우, 중형비를 제1 선택 값 이상으로 증가시키기에 충분하도록 상기 슬러리를 형성하기 위해 이용되는 결정 개질제의 함량을 증가시킨다. 그리고 관찰한 결정의 중형비가 제2 선택 값보다 크게 나타날 경우, 중형비를 제2 선택 값 이하로 감소시키기에 충분하도록 상기 슬러리를 형성하기 위해 이용되는 결정 개질제의 함량을 감소시킨다.

바람직한 형태의 백반은 "페이퍼메이커(papermakers)" 백반으로 잘 알려져 있다. "Papermakers" 백반은 건조 상태에서, 약 48.5%의 알루미늄 설페이트를 포함하는 투명하고, 연두색(light green)에서 밝은 노란색(light yellow)의 수용액이다. 화학식은  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$  이다. 또한 백반은 헤미하이드레이트 결정의 재수화를 촉진하는 경향이 있기 때문에 첨가하는 것이 바람직하다. 전형적으로, 약 0.10%의 백반은 형성된 합성물에서 헤미하이드레이트를 디하이드레이트로 재수화하는데 이용된다. 본 발명에서 결정 개질제로서 사용하기 위하여, 석고/섬유 슬러리(전체 슬러리에 대하여 고체가 약 0.4%) 100 갤런 당 약 1리터의 페이퍼메이커의 백반이 불순물에 의해 야기된 문제들을 극복하기에 충분하다. 최적량은 가장 높은 보드 경도를 제공하기 위한 백반이면 충분하다.

석고 우드 섬유 보드 제품을 준비하기 위한 공정에서, 재수화 공정은 건조 단계가 시작되기 전에 필수적으로 완료되는 것이 중요하다. 미수화된 칼슘 설페이트 헤미하이드레이트를 포함하는 보드는 감소된 강도, 탁한(dusty) 표면 및 열화된 도금밀착성을 갖는 것으로 알려져 있다. 백반은 헤미하이드레이트 결정이 석고로 재수화되는 것을 촉진하므로 결정 개질제로서 이용하는 것이 바람직하다.

석고/셀룰로직 섬유 슬러리에 첨가된 백반은 하소 공정에서 형성된 결정의 중형비를 증가하는 것뿐만 아니라, 하소 공정 동안 보다 짧은 잔류 시간 및/또는 보다 낮은 하소 온도를 제공한다.

또한 솔리움 디클로로-트리아진트리온(dichloro-s-triazinetriane)의 형태인 클로린은 높은 중형비를 갖는 헤미하이드레이트 결정으로 결정 형태를 이루기 위해 리액터 시스템에 첨가될 수 있다. 클로린 5ppm까지의 첨가량은 중형비를 증가시킨다. 또한 클로린 11ppm 이상의 첨가량은 공급된(feed) 슬러리의 침전물을 증가시키는 원인이 되고, 어떤 경우에 이는 손실을 초래할 수 있다.

또한 알루미늄 클로라이드는 리액터에서 높은 중형비를 갖는 헤미하이드레이트 결정의 형성을 촉진하는데 효과적이며, 백반 또는 클로라이드를 단독 첨가하는 것 보다 더욱 효과적이다.

또한 뭉툭한 결정의 문제는 석고 우드 섬유 보드 하소 공정에서, 결정 구조에 영향을 미치는 것으로 나타나는, 아이론 설페이트 및 징크 설페이트와 같은, 미네랄을 첨가함에 의해 극복될 수 있다. 어느 특정 이론에 의해 받아들여지도록 의도하지 않지만, 이러한 결정 개질제는 다음의 효과들을 가질 수 있는 것으로 여겨진다; 칼슘 설페이트 디하이드레이트가 칼슘 설페이트 헤미하이드레이트로 되는 변환비를 증가시키고, 칼슘 설페이트 헤미하이드레이트의 결정핵생성 비를 증가시키며, 및/또는 하소 공정상의 오염물의 영향을 저하하는 효과를 갖는다.

## 실시예(EXAMPLES)

다음의 실시예들은 본 발명의 범위 내에 있는 몇몇의 코팅된 석고/섬유 보드 제품을 설명할 것이다. 이러한 실시예들은 예시를 위해 나타내어지는 것이고 많은 다른 제품들도 본 발명의 범위 내에 있는 것으로 이해될 것이다. 유사한 제품들은 하기에 설명되어질 것과 다른 양 및 동종의 재료를 이용하여 준비될 수 있는 것으로 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 인지될 것이다.

### 실시예 1

석고/셀룰로직 섬유 슬러리는 하기에서와 같이 준비되었다. 셀룰로직 섬유 펄프는 OCC(old corrugated cardboard) 및 수분으로부터 파일렛 하이드라펄퍼(pilot hydropulper)에서 2.6% 농도로 준비되었다. 섬유 소스내 변화를 최소화하기 위하여 실험을 행하기 위한 충분한 재료가 준비되었다. 페니실베니아 일렉트릭(Pennsylvania Electric)으로부터 얻어진 합성 석고가 이용되었다. 모든 실험은 10%의 고체를 포함하는 섬유를 갖고, 15% 고체를 포함하는 슬러리로 실시되었다.

pH 7.3의 값을 갖는 슬러리는 90 갤론 CSTR(Continuously Stirred Tank Reactor) 시스템으로 통과된다. 295°F(146°C) 온도로 상기 리액터를 통과한 슬러리의 잔류 시간은 약 15분이었다. 하소를 위한 리액터에서 나온 초기 슬러리는 낮은 변화율(25%) 및 짧고 뭉툭한 결정(5:1 미만의 중형비)을 나타내었다. 4 리터의 백반(48% 알루미늄 실레이트 18 하이드레이트)이 100 갤론의 슬러리에 첨가되었고 PM 12:01에 pH의 값이 4.05로 떨어졌다. PM 12:08까지, 변화율은 70%로 증가되었고, PM 12:17에는 90% 그리고 PM 12:34에 모든 변화가 이루어졌다. PM 12:51에, 리액터로 공급된 슬러리는 pH 5.2의 값을 가지고 리액터에서 나온 슬러리는 모든 변화가 이루어진 결정이 10:1 보다 큰 중형비를 가지며 pH 7의 값을 갖는다. 이것은 결정형성 동안 백반이 실제로 결정내로 결합되는 것을 의미한다. 특히, 상기 용액은 용해된 칼슘 실레이트로부터의 실레이트로 포화되어 있으며, 이는 실레이트의 공통이온의 효과보다 알루미늄의 양이온으로 인한 효과가 보다 크다는 것을 의미한다.

라인에서 재수화가 일어난, 표준 촉진제 첨가량을 갖는 패널은 매우 단단해지고, 이것은 알루미늄 실레이트가 어떤 형태로 여전히 존재하여 재수화율을 증가시키는 것을 의미한다(백반은 일반적으로 재수화율을 증가시키기 위해 헤드박스에 첨가된다). 따라서, 이 공정은 결정형성 동안 침상 칼슘 실레이트 헤미하이드레이트 결정내로 백반을 결합하는 방법과, 수분이 슬러리로부터 제거되기 때문에 매트 형성 동안 백반이 최소한의 손실을 가지도록, 형성된 매트내 결정에서의 백반을 유지하는 방법을 제공한다. 페이퍼메이커의 백반(알루미늄 실레이트)이 리액터의 피드 탱크 상류(feed tank upstream)에 첨가될 때 열화된 하소를 향상하는 것으로 알려져 있다. 일반적인 백반의 형태는 48% 고용체이고 상기 공정에서 정변위 펌프(positive displacement pumps)에 의해 쉽게 측정될 수 있다.

실시에 2

석고/셀룰로직 섬유 피드 슬러리는 석고 및 셀룰로직 섬유로서 Modulux 섬유(Pilot Rock, Oregon 설비로부터 더글라스 퍼(Douglas fir), 트루 퍼/스프러스(true fir/spruce) 등과 로지폴 파인(lodgepole pine)을 혼합)로서 Southard TERRA ALBA를 이용하여 10% 섬유를 갖는 8% 고체로 준비되었다. 과립 모양(granular)의 클로린은 하기 표 1에서 보여지는 바와 같이 피드 슬러리에 첨가되었다.

[표 1]

피드 탱크 레벨	타겟 CL <sub>2</sub> PPM	필요량(g)	존재량(g)	첨가량(g)	패널수
250	0	0	0		
200	1	1.134	0	1.134	1
150	2	1.701	0.0850	0.846	2
125					3
100	3	1.701	0.567	1.134	4
75					5
50	4	1.134	0.2835	0.851	6
25				8.456	정지

다음 조성을 갖는 상기 클로린의 소스는 "Eilrich Bros. Pools Ltd. Sani-Spa" 이다.

무수솔리움 디클로로-트리아진트리온 96%

(sodium dichloro-s-triazinetrione anhydrous)

비활성 성분(inert ingredients) 4%

이용가능한 클로린 62%

피드 탱크 및 제품 저장 탱크(holding tank)내 클로린 함량은 ATI "Water-Chex" 열량 스퀴즈 샘플러 방법(calorimetric squeeze sampler method)으로 측정된다.

상기 슬러리는 12 겔론 CSTR(continuous stirred three reactor system)을 통하여 연속 공급량과 혼합된 제품 저장 탱크에 축적된 여분으로 하소되었다. 하소된 슬러리는 규격화된 버킷에 모아진 후 탈수를 위하여 26" 데클(deckle) 박스에 의해 상기 26"내로 수동으로 방출된다.

가열되고 하소된 슬러리로부터 탈수된 테스트 패널이 준비되었고, 슬러리가 냉각되어 헤미하이드레이트가 석고로 재수화하기에 충분할 정도가 되기 전에, 종이 제조 장치와 유사한 장치를 이용하여 필터 케이크를 형성하였으며, 필터 케이크는 소망하는 형상의 보드로 가압된 후 건조되었다.

클로린을 초기첨가한 후(아래 표에서 보여지는) 피드된 슬러리의 pH는 실질적으로 7.5-7.1로 떨어진다. 방출 펌프에서 하소된 슬러리의 pH는 증가하는 것으로 여겨지고 이 후 표 2에서 보여지는 바와 같이 조업(run)동안 감소하는 것으로 여겨진다. 다량의 클로린 첨가는 측정된 2ppm 농도로부터 pH의 값을 감소시키는 것으로 나타났다. 비색(colorimetric) 실험은 11ppm의 상한을 가지므로, 다량 첨가 후 실제 농도는 11ppm을 초과하여 측정될 수 있었고 비색 차트로부터 11ppm은 오렌지색을 나타내므로 측정된 컬러는 오렌지색을 지나 갈색을 나타내었다.

[표 2]

피드 탱크 레벨	타겟 Cl <sub>2</sub> PPM	피드 Cl <sub>2</sub> PPM	방출 Cl <sub>2</sub> (DISCHARGE Cl <sub>2</sub> )	피드된 측정 pH (MEASURED pH FEED)	하소된 측정 pH (MEASURED pH CALCINED)
250	0	0	0	7.52	
225					5.87
200	1		0		6.45
175		0.5	0	7.14	6.77
150	2	0.5	0	7.24	6.79
125		1.2	0	7.13	6.71
100	3		0	7.19	6.85
75		2	0	7.2	6.94
65		2	0	7.29	7.06
50	4				
30		2.4	0	7.14	6.85
20		>11	0		6.6

최종 다량 첨가된 클로린은 교반(agitation)이 제거될 때 피드 슬러리가 고체 및 액체 상태(liquor)의 클리어층 내로 보다 빠르게 안정시키는 역할을 한다.

피드 슬러리 내 측정된 클로린 함량은 계산된 것보다 낮는데, 이는 어떤 클로린은 공기로 또는 슬러리 내 재료와의 반응을 통해 손실되는 것을 의미한다. 슬러리내 재료와의 반응은 석고 성분을 갖는 설페이트 복합물 또는 일부 우드 성분으로 된 염소화에 의한 것이다. 피드 슬러리 내 측정된 클로린은 클로린을 증가하여 첨가함에 따라 증가하지만, 피드 슬러리에 최종 다량 첨가한 후에도 플래쉬된(flashed) 하소 슬러리 내 존재하는 측정된 클로린 값은 0이다. 측정된 클로린이 0ppm을 나타내는 이유는 1) 상기 클로린은 플래쉬된(flashed) 증기와 함께 가스로서 손실되거나 2) 설페이트와 반응하거나 3) 염소화된 제품을 형성하기 위하여 우드 성분과 반응하기 때문일 것이다. 만약 2) 및 3)의 이유로 모든 클로린이 손실되지 않는다면, 나머지는 아마도 플래쉬된 증기와 함께 손실될 것이다.

클로린이 0ppm, 0.5ppm, 2ppm 및 11ppm을 초과하는 값의 측정 클로린 함량으로 피드탱크에 첨가되기 전 하소된 슬러리의 라이트 현미경 사진을 찍었다. 이에 대응하는 하소된 슬러리 pH 값은 6.4, 6.8, 7.0 및 6.6이다. 가장 길고 미세한 결정은 조업의 마무리에서 보다 높은 농도의 클로린을 포함하는 슬러리로부터 만들어지는 것으로 나타났다. 기계가공 방향과 가로방향 사이의 굽힘 강도, 굽힘 강성(stiffness), 농도, 또는 두께에 대한 통계상 현저한 차이는 없었다.

GWF 공정의 피드 슬러리에 클로린을 첨가하는 것은 굽힘 강도 및 굽힘 강성에 나쁜 영향을 미치지 않는다. 2ppm의 클로린 첨가는 약 중형비를 두배로 하고 80-95%로 변화를 증가시키는 것으로 여겨진다. 또한, 보다 길고, 미세한 결정 형태는 나쁜 영향을 미치지 않으며 강화될 수 있다.

실시에 3-13

셀룰로직 섬유 펄프는 OCC 및 수분으로부터 작은 아디론덱(Adirondack) 하이드라펄퍼(hydrapulper)에서 2.6% 농도로 준비된다. 섬유 소스내 변화를 최소화하기 위하여 실험을 행하기 위한 충분한 재료가 준비되었다. 페니실베니아 일렉트릭(Pennsylvania Electric)으로부터 얻어진 합성 석고가 이용되었다. 모든 실험은 10%의 고체를 포함하는 섬유를 갖고, 15% 고체를 포함하는 슬러리로 실시되었다. 제어 공정은 비교 기준으로 이용하기 위하여 펄프 한 묶음으로 실행되었다.

리액터는 2-궤론 증기 재킷 교반 탱크 반응기(steam jacketed stirred tank reactor)이다. 슬러리는 리액터 내로 주입되고, 리액터는 볼트로 단단히 죄어지면 증기는 재킷(jacket) 내로 주입된다. 리액터 내로 주입된 열전대로 온도가 측정된다. 증기 압력은 가능한 빨리 소망하는 온도에 도달하기 위해 제어되고 이후 소망하는 설정값(setpoint)의 온도 내로 유지된다. 타이머는 소망하는 설정값보다 낮은 5°에서 작동된다. 가능한 오염물을 연구하는 조업을 위한 설정값은 295°F(146°C)이다. 촉진제를 위한, 설정값은 250°F(121°C)부터 270°F(132°C) 범위이다. 온도는 일반적으로 설정값 +/-3°F 내로 유지된다. 설정값에 도달하는 시간은 250°F(121°C)에 도달하기 위한 5분부터 295°F(146°C)에 도달하기 위한 15분까지의 범위이다.

슬러리 샘플은 리액터 바닥에 방출 밸브를 개방하여 얻었다. 복합 샘플은 단일 조업으로부터 얻어질 수 있었고 전형적으로 5,10 및 15분 정도 소요되어 하소 진행을 관찰하였다. 가열된 슬러리는 슬라이드 상에 놓고 현미경으로 정성 분석하였다. 샘플들은 변환율, 결정 길이 및 결정 중형비에 따라 특징지어진다.

전형적으로 몇가지 유형의 결정 형태로 관찰되었다.

- 1) 일반적 형태- 제어 조업으로부터 구별할 수 없음; 5 보다 큰 중형비를 갖고, 결정의 길이들은 혼합적.
- 2) 변화되지 않은 형태- 비하소된 석고 결정이 존재함; 10% 미만 헤미하이드레이트 결정.
- 3) C-베이스 형태- 변화된 결정, 그러나 5 미만의 중형비를 가짐.
- 4) 프랭클린 섬유- 약 40 보다 큰 중형비를 갖는 중간 길이의 결정, 우드 섬유가 존재하지 않는 하소에서 관찰된 것과 유사함; 슬러리는 크림 색상으로 특징지어지고 일반적인 제어 슬러리보다 탈수하기 더욱 어렵다.

염이 석고의 중량%인 로딩 레벨(loading levels)로 일반적으로 1% 미만 첨가되었다. 하소 온도는 240-270°F 범위이다. 복합 샘플들은 변화가 완료되는 시간을 결정하기 위해 사용된다. 솔디움 설페이트 및 마그네슘 클로라이드 헥사하이드레이트는 1% 로딩(loading)에서 효과가 없는 것을 알 수 있다. 다른 결과는 하기 표 3에서 요약되었다.

로딩은 석고 질량에 대한 첨가제의 비율이다. 최우측 열은 주어진 온도에서 90% 변화를 확보하는 대략적인 시간(분)을 나타내었다. 10% 미만의 변화가 일어난 경우는 "no"로 나타내었다. 결정 개질제를 첨가하지 않은 제어 공정인 경우, 280°이하의 온도에서 또는 12분 미만의 시간에서는 소망하는 결정을 확보할 수 없었다.

[표 3]

하소에서 결정 개질제의 효과.

소망하는 결정이 형성되는 최소 공정 조건.

예	결정 개질제	로딩	최소 온도(°F)	최소 시간(분)
3	알루미늄 술페이트 헥사데카하이드레이트	1%	270	12
4	카파 클로라이드 디하이드레이트	1%	270	6
5	아이론(II) 설페이트 헵타하이드레이트	0.3%	260	6
6	아이론(III) 설페이트 펜타하이드레이트	1%	250	6
7		0.67%	260	8
8	트리 솔리움 포스페이트	1%	250	8
9		0.3%	260	8
10	징크 설페이트 헵타하이드레이트	1%	250	4

11		0.3%	260	15
12	징크 설페이트 모노하이드레이트	3.7%	no	no
13		0.15%	260	6

아이론(III) 설페이트, 알루미늄 설페이트 및 징크 설페이트는 다음 사항을 근거로 하여 바람직한 결정 개질제이다.

- 1) 하소를 강화하는데 효과적임
- 2) 저가 및/또는 쉽게 이용가능
- 3) 건강에 해롭지 않음(low health risks)

여기서 나타내고 기재된 본 발명은 단지 예시로서 간주 될 것이다. 본 발명의 사상과 첨가된 청구항의 범위를 벗어나지 않고, 다양한 변화들이 행해질 수 있는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이다.