(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0101018
(43) 공개일자 2019년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01D 3/06 (2006.01) *B28B 3/02* (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) *C04B 33/20* (2006.01)
C04B 41/00 (2006.01) *C04B 41/45* (2006.01)
C04B 41/50 (2006.01) *C04B 41/87* (2006.01)
E04F 15/022 (2006.01) *C02F 101/20* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01D 3/06 (2013.01)
B28B 3/025 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0020894
(22) 출원일자 2018년02월22일
심사청구일자 2018년02월22일

(71) 출원인
대구가톨릭대학교산학협력단
경상북도 경산시 하양읍 하양로 13-13
(72) 발명자
한윤수
대구광역시 수성구 지범로17길 85, 101동 1607호 (지산동,지산 화성 파크드림)
(74) 대리인
박미숙

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **금속산화물층을 갖는 유해 중금속 흡착기능의 염전타일 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 염전바닥재로 사용되는 염전타일 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 해수에 포함된 유해 중금속을 흡착시켜 해수로부터 제거할 수 있는 표면에 금속산화물층을 형성하고 있는 염전타일 및 그 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 금속산화물표면층을 갖는 염전타일은 해수 중의 중금속을 흡착시키는 기능과 동시에 해수 중의 유해 유기불순물을 분해시키는 광촉매 기능을 동시에 가지고 있어서 유해 중금속과 유기불순물을 포함하지 않는 친환경 소금의 제조가 가능한 효과가 있다.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류
C02F 1/288 (2013.01)
C04B 33/20 (2013.01)
C04B 41/0072 (2013.01)
C04B 41/4539 (2013.01)
C04B 41/5041 (2013.01)
C04B 41/5049 (2013.01)
C04B 41/87 (2013.01)
E04F 15/022 (2013.01)
C02F 2101/20 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2016R1A2B1015037
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 이공분야기초연구사업-중견연구자지원사업
연구과제명 전자-정공 재결합 방지를 통한 페로브스카이트 태양전지의 효율향상
기 여 율 1/1
주관기관 대구가톨릭대학교 산학협력단
연구기간 2017.06.01 ~ 2018.03.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속산화물 표면층을 갖는 염전용 타일에 있어서,

상기 금속산화물 표면층은 30 내지 98중량%의 금속산화물 분말, 1 내지 40중량%의 바인더, 10 내지 60중량%의 분산매질로 이루어진 표면코팅 혼합물로 형성되며, 상기 금속산화물 분말은 도펀트 함유 혹은 미함유 TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, Al_2O_3, MnO_2, CeO_2, MgO, SnO_2, V_2O_3, WO_3로부터 단독 혹은 복수로 선택되는 것을 특징으로 하는 금속산화물표면층을 갖는 염전 타일.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 표면코팅 혼합물은 발포제를 추가적으로 포함할 수 있으며, 상기 발포제로는 p,p'-옥시비스(벤젠술포닐히드라지드) [p,p'-oxybis(benzenesulfonyl hydrazide)], 벤젠술포닐 히드라지드(benzenesulfonyl hydrazide), 아조비스포름아마이드(azobisformamide), 아조다이카본아마이드(azodicarbon amide), 디나이트로소펜타메틸렌테트라민[dinitroso pentamethylenetetra mine], p-톨루엔술포닐 히드라지드(p-toluenesulfonyl hydrazide), p-톨루엔술포닐 세미카바자이드(p-toluene sulfonyl semicarbazide)와 같은 유기계 발포제, $CFCl_3$, CF_2Cl_2, ClF_2C-$CFCl_2$, HF_2CCl와 같은 chloroflruorocarbon 계 발포제, 중탄산나트륨(sodium bicarbonate: $NaHCO_3$), 중탄산암모늄(NH_4HCO_3), 탄산암모늄($(NH_4)_2CO_3$), 아질산암모늄(NH_4NO_2), 붕소화수소나트륨 ($NaBH_4$), $Ca(N_3)_2$(아지드 화합물)로 구성되는 무기계 발포제로부터 단독 혹은 복수로 선택되는 것을 특징으로 하는 금속산화물표면층을 갖는 염전 타일.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 표면코팅 혼합물은 분산제를 추가적으로 포함할 수 있으며, 상기 분산제로는 지방산 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 지방산 솔비탄에스테르, 지방산 디에탄올아민, 알킬모노글리세릴에테르와 같은 비이온 계면활성제, 지방산 나트륨, 모노알킬 황산염, 알킬폴리옥시에틸렌 황산염, 알킬벤젠술폰산염, 모노알킬인산염, 알킬-2-설폭시에톡시아세트아마이드소듐염, 소듐라우레스설페이트, 데실-2-설폭시에톡시아세트아마이드소듐염, 미리스틸-2-설폭시에톡시아세트아마이드소듐염, 팔미틸-2-설폭시에톡시아세트아마이드소듐염, 스테아릴-2-설폭시에톡시아세트아마이드소듐염과 같은 음이온 계면활성제, 디알킬디메틸암모늄염, 알킬벤질메틸암모늄염과 같은 양이온 계면활성제, 알킬설포베타인, 알킬카르복시베타인과 같은 양성 계면활성제로부터 단독 혹은 복수로 선택되는 것을 특징으로 하는 금속산화물 표면층을 갖는 염전타일.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 표면코팅 혼합물은 소포제를 추가적으로 포함할 수 있으며, 상기 소포제로는 미네랄 오일계 소포제, 실리콘계 소포제, 폴리머형 소포제로부터 단독 혹은 복수로 선택되는 것을 특징으로 하는 금속산화물 표면층을 갖는 염전타일.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 바인더는 아크릴계 수지, 비닐계 수지, 올레핀계 수지, 불소계 수지, 실리콘계 수지, 페놀수지, 멜라민 수지, 요소 수지, 폴리아마이드계 수지, 폴리에스테르계 수지, 알키드 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리우레탄계 수지, 에폭시 수지와 같은 유기계 바인더, 시멘트, 석고, 진흙, 점토(clay), 실리카, 규산 나트륨, 규산 알루미늄, 규산 칼슘, frit glass 등과 같은 무기계 바인더로부터 단독 혹은 복수로 선택되는 것을 특징으로 하는 금속산화물 표면층을 갖는 염전타일.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 분산매질은 물(water), 에탄올(ethanol), 이소프로필알콜(isopropyl alcohol), 메탄올(methanol), 아세톤(acetone), 헥사놀(hexanol), 프로판올(propanol), 부틸알콜(butylalcohol), 터셔리부틸알콜(tertiary butylalcohol), 아세트로니트릴(acetronitrile), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 메틸에틸케톤(methylethylketone), 포름아마이드(formamide), N-메틸포름아마이드(N-methylformamide), N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 아세트아마이드(acetamide), N-메틸아세트아마이드(N-methylacetamide), N,N-디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide), N-메틸프로피온아마이드(N-methylpropionamide), 피롤리돈(2-pyrrolidone), N-메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone), 메틸설폭사이드(methyl sulfoxide), 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide), 설포레인(sulfolane), 디페닐설폰(diphenyl sulfone), 트리하이드로퓨란, 메틸에틸케톤, 에틸에테르, 디메틸에테르, 디클로로메탄, 사염화메탄, 클로로포름, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등으로부터 단독 혹은 복수로 선택되는 것을 특징으로 하는 금속산화물표면층을 갖는 염전타일.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 도펀트는 Zr, N, Pt, B, C, F, Al, Ga, In으로부터 단독 혹은 복수로 선택되는 것을 특징으로 하는 금속산화물표면층을 갖는 염전타일.

청구항 8

기재타일을 제조하는 단계;

상기 기재타일 상부에 금속산화물 분말, 바인더, 분산매질로 이루어진 표면코팅 혼합물을 코팅하여 막을 형성하는 코팅단계;

상기 코팅막에 열을 가하여 금속산화물을 융착시키는 열처리단계로 구성되되,

상기 금속산화물 분말이 도펀트 함유 혹은 미함유 TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, Al_2O_3, MnO_2, CeO_2, MgO, SnO_2, V_2O_3, WO_3로부터 단독 혹은 복수로 선택되는 것을 특징으로 하는 금속산화물표면층을 갖는 염전타일의 제조방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 기재타일은

기재타일용 원료를 혼합(mixing)하는 조합단계;

상기 혼합된 원료를 밀링(milling)시켜 미세입자로 분리하는 분쇄단계;

상기 분쇄된 혼합물을 열풍으로 건조시켜 일정한 형태와 크기의 과립을 제조하는 조립(granulation) 단계;

상기 과립형태의 분말을 일정한 형틀에 넣은 후 열과 압력을 가해 원하는 성형체를 제조하는 성형단계를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 금속산화물표면층을 갖는 염전타일의 제조방법.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 표면코팅 혼합물은 발포제를 추가적으로 포함할 수 있으며, 상기 발포제로는 p,p'-옥시비스(벤젠술포닐히드라지드) [p,p'-oxybis(benzenesulfonyl hydrazide)], 벤젠술포닐 히드라지드(benzenesulfonyl hydrazide), 아조비스포름아마이드(azobisformamide), 아조다이카본아마이드(azodicarbon amide), 디나이트로소펜타메틸렌테트라민[dinitroso pentamethylenetetra mine], p-톨루엔술포닐 히드라지드(p-toluenesulfonylhydrazide), p-톨루엔술포닐 세미카바자이드(p-toluene sulfonylsemicarbazide)와 같은 유기계 발포제, $CFCl_3$, CF_2Cl_2, ClF_2C-$CFCl_2$, HF_2CCl와 같은 chlorofluorocarbon계 발포제, 중탄산나트륨(sodium bicarbonate: $NaHCO_3$), 중탄산암모늄(NH_4HCO_3), 탄산암모늄($(NH_4)_2CO_3$), 아질산암모늄(NH_4NO_2), 붕소화수소나트륨 ($NaBH_4$), $Ca(N_3)_2$(아지드 화합물)와 같은 무기계 발포제 등으로부터 단독 혹은 복수로 선택되어 지는 것을 특징으로 하는 금속산화물표면층을 갖는 염전타일의 제조방법.

청구항 11

청구항 8에 있어서,

상기 표면코팅 혼합물은 분산제를 추가적으로 포함할 수 있으며, 상기 분산제로는 지방산폴리옥시에틸렌알킬에테르, 지방산 솔비탄에스테르, 지방산 디에탄올아민, 알킬모노글리세릴에테르와 같은 비이온 계면활성제, 지방산 나트륨, 모노알킬 황산염, 알킬폴리옥시에틸렌 황산염, 알킬벤젠술폰산염, 모노알킬인산염, 알킬-2-설폭시에톡시아세트아마이드소듐염, 소듐라우레스설페이트, 데실-2-설폭시에톡시아세트아마이드소듐염, 미리스틸-2-설폭시에톡시아세트아마이드소듐염, 팔미틸-2-설폭시에톡시아세트아마이드소듐염, 스테아릴-2-설폭시에톡시아세트아마이드소듐염과 같은 음이온 계면활성제, 디알킬디메틸암모늄염, 알킬벤질메틸암모늄염과 같은 양이온 계면활성제, 알킬설포베타인, 알킬카르복시베타인과 같은 양성 계면활성제로부터 단독 혹은 복수로 선택되는 것을 특징으로 하는 금속산화물표면층을 갖는 염전타일의 제조방법.

청구항 12

청구항 8에 있어서,

상기 표면코팅 혼합물은 소포제를 추가적으로 포함할 수 있으며, 상기 소포제로는 미네랄 오일계 소포제, 실리콘계 소포제, 폴리머형 소포제로부터 단독 혹은 복수로 선택되는 것을 특징으로 하는 금속산화물표면층을 갖는 염전타일의 제조방법.

청구항 13

청구항 8에 있어서,

상기 도펀트는 Zr, N, Pt, B, C, F, Al, Ga, In으로부터 단독 혹은 복수로 선택되는 것을 특징으로 하는 금속산화물표면층을 갖는 염전타일의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 염전바닥재로 사용되는 염전타일 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 해수에 포함된 유해 중금속을 흡착시켜 해수로부터 제거할 수 있는 표면에 금속산화물층을 형성하고 있는 염전타일 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 바닷물을 염전에 가두어 햇볕과 바람으로 건조시켜 만든 소금이 천일염이다. 바닷물을 염전에 가둬 놓으면 먼저 바닷물 표면에 얇은 소금막이 형성된 뒤 조금씩 커지면서 소금결정이 만들어진다. 이 결정이 점점 무거워지면서 아래로 가라앉고 여기에 소금의 결정이 더 달라붙어 소금이 만들어지는데 이러한 소금은 굵은 소금이며, 물아래로 가라앉기 전에 얇게 형성된 소금막만 따로 걷어내 따로 건조하면 결정이 작은 소금이 만들어 진다.

[0003] 천일염의 제조시 염전 바닥재로서 장판(壯版), 토판(土版) 및 세라믹타일이 주로 이용되고 있다. 한국에서 생산되는 천일염은 장판을 이용하여 제조된 장판염이 약 95%, 토판을 이용하여 제조된 토판염이 수%, 타일을 이용한 타일염이 수%를 차지하고 있다. 그러나, 토판의 경우 흙을 롤러 등으로 빈번하게 다져서 결정지를 굳은 상태로 유지해야 하는 단점이 있으며, 장판의 경우 합성수지 [poly(vinyl chloride)]로 제조되어 소금을 채취할 때 밀대에 의해 장판이 쉽게 찢어지거나, 노화되어 가소제 등의 용출 등과 같은 문제점이 있다. 따라서 최근에는 토판과 장판이 세라믹타일로 교체되고 있다.

[0004] 소금의 원료가 되는 바닷물에는 원소 주기율표상의 대부분 원소들이 존재하며, 96.5%가 순수한 물이고 그 나머지는 약 30종류의 주요 원소로 구성되어 있다. 이들 구성원소 중에서 인체에 유해한 중금속 즉, 철(Fe), 구리(Cu), 코발트(Co), 망간(Mn) 등과 같은 전이금속 (transitional metal)과 수은(Hg), 납(Pb), 주석(Sn), 셀렌(Se), 비소(As) 등과 같은 준금속류(metalloids)를 포함하고 있다. 상기 전이금속류는 종류에 따라 생물에 필수원소이나 과량으로 흡수 또는 섭취하면 독성이 된다. 또한, 상기 준금속류는 생물체의 구성성분 및 대사과정에서 종에 따라 극 미량이 필요하기도 하나 대부분의 경우 필요하지 않을 뿐만 아니라, 저농도에서도 생물에 해를 미치고, 농도가 높으면 치사할 가능성도 있다. 특히 수은, 구리, 카드뮴, 납 같은 금속류는 다른 금속류에 비하여 독성이 더욱 심하다. 이와 같이 해수에는 인체에 유해한 중금속을 포함하고 있으며, 소금 제조과정에서 이들 중금속을 제거하는 공정이 없으므로 중금속이 포함된 소금을 생산하고 있는 문제점이 있다. 비록 미량이지만 중금속이 포함된 소금의 경우 인간이 섭취할 경우 인체에 누적되어 여러 가지 질병의 원인이 될 수 있는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 특허 등록 제10-1590437호 "통기성 염전타일의 제조방법 및 그 제품"

(특허문헌 0002) 대한민국 특허 등록 제10-1785892호 "무독성 염전용 단열타일 및 이의 제조방법"

(특허문헌 0003) 대한민국 특허 등록 제10-1635440호 "메탈실리콘이 함유된 염전타일용 유약 및 그를 이용한 염전타일의 제조방법"

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) 신라연외, 한국도자학 연구 , Vol.12 No.2, 127-141(2016)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 염전용 타일에 있어서 해수에 포함된 유해 중금속을 흡착시켜 해수로부터 제거할 수 있도록 표면에 금속산화물층을 형성하고 있는 염전타일 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 목적은

[0010] 금속산화물 표면층을 갖는 염전용 타일에 있어서,

[0011] 상기 금속산화물 표면층은 30 내지 98중량%의 금속산화물 분말, 1 내지 40중량%의 바인더, 10 내지 60중량%의 분산매질로 이루어진 표면코팅 혼합물로 형성되며, 상기 금속산화물 분말은 도펀트 함유 혹은 미함유 TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, Al_2O_3, MnO_2, CeO_2, MgO, SnO_2, V_2O_3, WO_3로부터 단독 혹은 복수로 선택되는 것을 특징으로 하는 금속산화물표면층을 갖는 염전 타일을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은 상기의 금속산화물표면층을 갖는 염전타일의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 표면코팅 혼합물을 이용하여 기재타일 표면에 형성된 금속산화물층은 해수 중의 중금속을 흡착할 수 있는 기능을 가지고 있어서 유해 중금속을 포함하지 않는 소금의 생산이 가능하다.

[0016] 또한, 상기 금속산화물층은 태양광에 포함된 자외선 혹은 가시광선에 의해 여기 된 전자를 생성시키고 이는 해수에 포함된 유기불순물과 반응하여 분해시킴으로써 유기불순물을 포함하지 않는 소금의 제조가 가능하다.

[0017] 이와 같이 본 발명의 금속산화물표면층을 갖는 염전타일은 해수 중의 중금속을 흡착시키는 기능과 동시에 해수 중의 유해 유기불순물을 분해시키는 광촉매 기능을 동시에 가지고 있어서 유해 중금속과 유기불순물을 포함하지 않는 친환경 소금의 제조가 가능한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 금속산화물 표면층을 갖는 염전타일의 제조공정에 있어 기재타일 제조 후 금속산화물표면층을 형성하는 공정을 나타내는 흐름도이고,

도 2는 본 발명의 금속산화물표면층을 갖는 염전타일의 제조공정에 있어 기재타일과 금속산화물표면층을 동시에 열처리하는 과정을 나타내는 흐름도이고,

도 3은 실시예 1에 의한 금속산화물표면층을 갖는 염전타일이 중금속인 납(Pb)의 흡착특성 분석(XPS) 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명의 금속산화물표면층을 갖는 염전타일의 구성요소 및 제조 단계를 도 1 또는 도 2를 통하여 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[0021] **<염전 바닥재용 기재 타일제조>**

[0022] 염전 바닥재용 기재타일은 종래기술을 활용하면 용이하게 제조할 수 있다. 일반적인 기재타일의 제조공정은 조합공정, 분쇄공정, 조립(granulation)공정, 성형공정 및 소결공정으로 나눌 수 있다. 상기 조합공정은 잘 정제된 원료를 물과 같은 분산매질에 바인더, 윤활제(혹은 계면활성제) 등을 정해진 시간 동안 혼합(mixing)하는 공정이다. 상기 기재타일을 제조하기 위한 원료로는 황토, 도석, 장석, 석회석, 점토, 시멘트, 규사, 산청토, 고령토, 백토, 활석, 맥반석, 유리, 모래, 갯벌, 흑연, 석탄 등이 단독 혹은 복수로 이용될 수 있으며, 이들 원료와 바인더 및 첨가제를 분산매질(물 혹은 유기용매)과 혼합하여 슬러리 (slurry) 혹은 페이스트 (paste) 상태의 혼합물을 제조한다. 상기 분쇄공정은 혼합된 원료를 볼밀(ball mill) 장비를 이용하여 원료를 분산 및 미립자(submicron~micron size)로 분쇄하는 공정이다. 상기 조립(granulation) 공정은 분쇄공정을 거친 슬러리 상태의 혼합물을 열풍으로 순간 건조 시켜 일정한 형태와 크기의 구형 분말을 제조하는 공정이다. 주로 분무건조 방식(spray dryer)이 이용되며, 형성된 과립상태의 분말은 평균 입자크기가 60~80㎛이다. 성형공정은 상기 구형분말을 일정한 형틀에 넣은 후 열과 압력을 가해 원하는 성형체(green body 혹은 green tile)를 만드는 공정으로서, 분말성형(Dry Press), 정수압 성형(CIP), 주입성형(Slip Casting), 압출성형(Extrusion), 사출성형(Injection Molding), Hot Isostatic Press (Gas Pressing Sintering) 등의 방법이 가능하다. 소결공정은 상기 성형체를 고온(700~1500℃)의 소성로에서 열처리하는 공정이다. 성형체를 고온으로 가열 혹은 열처리에 의해 입

자들 사이에 존재하는 기공을 제거하는 치밀화와 입자들의 용융 및 입자성장이 이루어진다. 한편 상기 성형공정과 소결공정 사이에 성형체 표면에 유약을 바르는 시유공정이 추가적으로 포함되기도 한다.

[0024] **<기재타일 표면에의 금속산화물층 형성>**

[0025] 상기 기재타일 표면층에 금속산화물층을 형성하기 위해서는 먼저 표면코팅 혼합물을 제조하고, 이를 상기 기재타일 표면에 코팅(코팅공정) 한 후 열처리(열처리공정)하면, 기재 타일 상부에 금속산화물 표면층을 갖는 염전타일의 제조가 가능하다.

[0026] 상기 표면코팅 혼합물은 30~98중량%의 금속산화물 분말과 1~40중량%의 바인더(binder) 및 10~60중량%의 분산매질을 기본 조성으로 한다. 분산매질에 금속산화물 분말과 바인더를 가한 후 혼합 및 밀링 처리하여 금속산화물 분말을 미세하게 분산시켜 표면코팅 혼합물을 제조할 수 있다. 상기 금속산화물로는 TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, Al_2O_3, MnO_2, CeO_2, MgO, SnO_2, V_2O_3, WO_3 등을 예로 들 수 있으며, 이들은 (1) 용이하게 다공성으로 제조할 수 있으면서, (2) 중금속을 효과적으로 흡착시킬 수 있으며, 또한 (3) 자외선을 흡수하여 유기물을 분해할 수 있는 광촉매 기능을 가지는 특징이 있다. 한편, 상기 금속산화물은 도핑(doping)된 형태로 사용할 수 있으며, 도핑을 위해 필요한 도펀트(dopant)는 Zr, N, Pt, B, C, F, Al, Ga, In Si, Ge 등으로부터 단독 혹은 복수로 선택될 수 있다. 질소가 도핑된 TiO_2(N-doped TiO_2)를 예로 든다면, 도펀트인 질소(N)의 전구체로서 triethyl amine 혹은 hexadecyl trimethyl ammonium을 TiO_2 제조과정에 첨가하여 합성반응을 진행시키면 질소가 도핑된 TiO_2(N-doped TiO_2)를 제조할 수 있다. 이와 같이 도핑된 금속산화물은 가시광을 흡수할 수 있는 능력이 있으므로 가시광에 의해 광촉매 기능이 발현된다는 특징이 있다. 상기 표면코팅 혼합물 중 금속산화물 분말은 30~98중량%가 적절하다. 금속산화물의 분말의 함량이 30% 미만일 경우 표면층의 공극이 과다하여 금속산화물의 함량이 적어서 중금속 흡착 및 불순 유기물 분해효과가 감소하는 문제가 있으며, 98중량% 초과인 경우는 기재타일 표면에 코팅된 코팅막이 외부충격, 접촉 등에 의해 쉽게 변형되는 문제가 있다.

[0027] 상기 바인더는 유기계 바인더일 수도 있으며, 무기계 바인더일 수도 있다. 상기 유기계 바인더로는 아크릴계 수지, 비닐계 수지, 올레핀계 수지, 불소계 수지, 실리콘계 수지, 페놀수지, 멜라민 수지, 요소 수지, 폴리아마이드계 수지, 폴리에스테르계 수지, 알키드 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리우레탄계 수지, 에폭시 수지, 셀룰로오스계 고분자 등과 같은 고분자물질을 예로 들 수 있다. 상기 무기계 바인더로는 시멘트, 석고, 진흙, 점토(clay), 실리카, 규산나트륨, 규산알루미늄, 규산칼슘, frit glass 등을 예로 들 수 있다. 상기 표면코팅 혼합물 중 바인더는 1~40중량%가 적절하며, 1중량%미만일 경우 기재타일 표면에 코팅된 코팅막이 외부충격, 접촉 등에 의해 쉽게 변형되는 문제가 있으며, 40중량% 초과인 경우는 표면층의 공극이 과다하여 금속산화물의 함량이 적어서 중금속 흡착 및 불순 유기물 분해효과가 감소하는 문제가 있다.

[0028] 상기 분산매질은 상기 금속산화물을 분산시키는 매질의 역할을 수행하며, 바인더가 유기계 고분자화합물인 경우는 고분자를 용해시키는 용매의 기능도 포함된다. 이러한 분산매질은 물(water), 에탄올(ethanol), 이소프로필알콜(isopropyl alcohol), 메탄올(methanol), 아세톤(acetone), 헥사놀(hexanol), 프로판올(propanol), 부틸알콜(butylalcohol), 터셔리부틸알콜(tertiary butylalcohol), 아세트로니트릴(acetronitrile), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 메틸에틸케톤(methylethylketone), 포름아마이드(formamide), N-메틸포름아마이드(N-methylformamide), N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 아세트아마이드(acetamide), N-메틸아세트아마이드(N-methylacetamide), N,N-디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide), N-메틸프로피온아마이드(N-methylpropionamide), 피롤리돈(2-pyrrolidone), N-메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone), 메틸설폭사이드(methyl sulfoxide), 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide), 설포레인(sulfolane), 디페닐설폰(diphenyl sulfone), 트리하이드로퓨란, 메틸에틸케톤, 에틸에테르, 디메틸에테르, 디클로로메탄, 사염화메탄, 클로로포름, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등을 단독 혹은 복수로 사용될 수 있으며, 본 발명이 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0030] 상기 표면코팅 혼합물 중 분산매질은 10~60중량%가 적절하다. 분산매질의 함량이 10중량% 미만일 경우 표면코팅 혼합물의 혼합성이 저조하여 불균일한 금속산화물 표면층이 형성되는 문제가 있으며, 60중량% 초과인 경우 표면코팅 혼합물의 점도가 낮아 취급이 어렵고 최종 형성된 표면층의 두께가 감소하고 공극이 과다하여 금속산화물의 함량이 적어서 중금속 흡착 및 불순 유기물 분해효과가 감소하는 문제가 있다.

[0031] 본 발명의 표면코팅 혼합물은 금속산화물 분말, 바인더 및 분산매질이 기본조성이지만, 첨가제를 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 첨가제로는 발포제, 분산제, 소포제 등을 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 발포제로는 p,p'-옥시비스(벤젠술포닐히드라지드) [p,p'-oxybis(benzenesulfonyl hydrazide; OBSH), 벤젠술포닐 히드라지드(benzenesulfonyl hydrazide), 아조비스포름아마이드(azobisformamide), 아조다이카본아마이드(azodicarbon amide: ADCA), 디나이트로소펜타메틸렌테트라민[dinitroso pentamethylenetetra mine: DPT], p-톨루엔술포닐 히드라지드(p-toluenesulfonylhydrazide; TSH), p-톨루엔술포닐 세미카바자이드(p-toluene sulfonylsemicarbazide; PTSS)와 같은 유기계 발포제, CFC-11 ($CFCl_3$), CFC-12(CF_2Cl_2), FC-113(ClF_2C-$CFCl_2$), HCFC-22(HF_2CCl)와 같은 chlorofluorocarbon계 발포제, 중탄산나트륨(sodium bicarbonate: $NaHCO_3$), 중탄산암모늄(NH_4HCO_3), 탄산암모늄($(NH_4)_2CO_3$), 아질산암모늄(NH_4NO_2), 붕소화수소나트륨 ($NaBH_4$), $Ca(N_3)_2$(아지드 화합물)와 같은 무기계 발포제를 예로 들 수 있다. 이들 발포제를 포함하는 표면코팅 혼합물은 기재타일 표면에 코팅된 후 열처리 단계에서 발포제의 열분해가 일어나며 CO_2, H_2O, N_2, CO, CO_2, NH_3, NOx, HCHO 등과 같은 기체를 발생시키게 되고, 결국 다공성 구조의 금속산화물층을 형성시킬 수 있다. 이와 같이 다공성 구조의 금속산화물층은 표면적이 넓어서 해수에 포함된 중금속의 흡착속도 및 흡착량을 증가시킬 수 있는 장점이 있다. 또한, 태양광이 금속산화물 표면층의 아래 부분까지 침투할 수 있는 통로를 제공함으로써 광촉매 효과가 향상되며 해수 중에 포함된 불순 유기화합물을 분해시켜 인체에 유해한 성분을 최소화시킬 수 있는 장점이 있다. 이와 같이 발포제의 사용에 의해 다공성 금속산화물 표면층을 형성할 수 있으므로 중금속 제거효율의 향상과 불순유기물을 분해시키는 광촉매작용의 효율을 동시에 향상시킬 수 있는 장점이 있으며, 결국 중금속을 포함하지 않고 불순 유기화합물을 포함하지 않는 친환경 소금의 생산이 가능하다.

[0032] 상기 분산제로는 상기 분산매질에 상기 금속산화물 분말을 골고루 분산시키기 위하여 포함될 수 있으며, 지방산 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 지방산 솔비탄에스테르, 지방산 디에탄올아민, 알킬모노글리세릴에테르와 같은 비이온 계면활성제, 지방산 나트륨, 모노알킬 황산염, 알킬폴리옥시에틸렌 황산염, 알킬벤젠술폰산염, 모노알킬인산염, 알킬-2-설폭시에톡시아세트아마이드소듐염, 소듐라우레스설페이트, 데실-2-설폭시에톡시아세트아마이드소듐염, 미리스틸-2-설폭시에톡시아세트아마이드소듐염, 팔미틸-2-설폭시에톡시아세트아마이드소듐염, 스테아릴-2-설폭시에톡시아세트아마이드소듐염 등과 같은 음이온 계면활성제, 디알킬디메틸암모늄염, 알킬벤질메틸암모늄염 등과 같은 양이온 계면활성제, 알킬설포베타인, 알킬카르복시베타인 등과 같은 양성 계면활성제를 예로 들 수 있지만 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 상기 소포제로는 상기 표면코팅 혼합물에 포함된 기포를 제거하기 위하여 소포제가 포함될 수 있으며, 소포제로는 미네랄 오일계 소포제, 실리콘계 소포제, 폴리머형 소포제 등이 적용될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0034] 본 발명의 표면코팅 혼합물을 기재타일에 코팅하는 방식으로는 닥터 블레이드(doctor blade) 코팅, 나이프(knife) 코팅, 스크린 프린팅(screen printing), 스프레이 (spray) 코팅, 슬릿 다이 (slit die) 코팅, 정전코팅, 바(bar) 코팅, 플렉소그라피(Flexography) 방식, 그라비아 프린팅 방식 등이 가능하다.

[0035] 기재타일 표면에 코팅된 표면코팅 혼합물에 열을 가하여 상기 금속산화물 입자를 융착시키는 열처리공정에 의해 금속산화물 표면층이 형성되며, 이때 열처리공정의 온도는 300~1300℃이면 적당하다. 이러한 열처리 과정에서 표면코팅 혼합물에 포함된 유기물(유기바인더, 유기발포제, 유기분산제, 유기소포제 등)들은 기체로 분해되므로 최종 금속산화물 표면층에는 남아 있지 않게 된다. 열처리공정 후 금속산화물 표면층의 두께는 기재타일의 두께에 따라 달라지지만 1㎛ ~ 5cm가 적당하며, 코팅 방법 및 코팅 횟수에 따라 두께를 조절할 수 있다.

[0036] 한편, 본 발명의 표면코팅 혼합물을 이용하여 금속산화물표면층을 갖는 염전타일의 제조 방법으로는 도 1과 같이 먼저 기재타일을 제조[조합공정, 분쇄공정, 조립(granulation)공정, 성형공정, 소결공정]한 후 그 표면에 상기 표면코팅 혼합물을 코팅하는 코팅공정 및 열처리 공정으로 가능하다. 또한, 도 2와 같이 기재 타일 제조공정 중에서 성형공정과 소결공정 사이에 표면코팅 혼합물을 코팅하는 코팅공정을 실시하고, 이를 열처리(소성공정 혹은 열처리공정)하면 금속산화물표면층을 갖는 염전타일의 제조가 가능하다. 이상과 같이 본 발명에 의한 금속산화물표면층을 갖는 염전타일의 제조는 첫째, 기재타일제조 공정(조합공정, 분쇄공정, 조립공정, 성형공정, 소결공정), 표면코팅 혼합물 코팅공정 및 열처리 공정의 순으로 진행하는 방법과, 둘째, 조합공정, 분쇄공정, 조립공정, 성형공정, 표면코팅 혼합물 코팅공정 및 소결공정으로 진행하는 2가지 방법이 가능하다.

[0038] **실시예**

[0039] 이하 본 발명의 금속산화물표면층을 갖는 염전타일 및 이의 제조방법을 실시예를 통하여 구체화하지만, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제시되는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0041] **실시예 1**

[0042] 금속산화물로서 TiO_2 분말 65g을 셀룰로오스 수용액(carboxymethyl cellulose sodium 5g + 물 20g)에 가한 후 밀링장비를 이용하여 혼합하여 표면코팅 혼합물을 제조하였다. 이러한 표면코팅 혼합물을 별도로 제조된 염전타일 표면에 doctor blade 코팅방식으로 코팅한 후 500℃에서 60분간 열처리하여, 유기바인더인 carboxymethyl cellulose sodium를 분해시켜 제거하면서, 금속산화물을 융착시켰다. 이와 같이 제조된 금속산화물표면층을 갖는 염전타일을 50mM 농도의 $Pb(NO_3)_2$ 수용액에 40분간 침적시켜 중금속인 납 이온을 금속산화물 표면에 흡착시켰다. $Pb(NO_3)_2$ 수용액으로부터 염전타일을 제거하고, 잔류 수용액을 atomic absorption spectroscopy로 분석한 결과 금속산화물(TiO_2) 1g당 398mg의 납 이온을 흡착시킴을 확인할 수 있었다.

[0043] 또한 금속산화물표면층을 갖는 염전타일을 $Pb(NO_3)_2$ 수용액에 침적시킬 때 침적시간을 달리하면서 시편을 준비한 후 XPS 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. $Pb(NO_3)_2$ 수용액에 침적시키지 않은 염전타일 표면층에서는 납(Pb)이 검출되지 않았으나, 수용액에 침적 후 납에 의한 피크가 140.02 eV에서 나타났으며, 침적시간이 증가함에 따라 피크의 면적이 증가하였다. 이로서 TiO_2가 중금속인 납을 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

[0045] **실시예 2**

[0046] 상기 실시예 1의 표면코팅 혼합물에 발포제인 탄산암모늄[$(NH_4)_2CO_3$] 4g을 가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건에서 금속산화물표면층을 갖는 염전타일을 제조하였다. 제조된 금속산화물표면층을 갖는 염전타일을 50mM 농도의 $Pb(NO_3)_2$ 수용액에 침적시켜 중금속인 납 이온을 금속산화물 표면에 흡착시켰다. $Pb(NO_3)_2$ 수용액으로부터 염전타일을 제거하고, 잔류 수용액을 atomic absorption spectroscopy로 분석한 결과 금속산화물(TiO_2) 1g당 632mg의 납 이온을 흡착시킴을 확인할 수 있었다. 이로부터 발포제의 존재에 의해 다공성의 금속산화물층이 형성되었으며, 표면적이 증가하여 동일한 시간 동안 중금속인 납의 흡착효율이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

[0048] **실시예 3**

[0049] 금속산화물로서 ZnO 분말 32g, MgO 분말 25g, 발포제인 $NaHCO_3$ 3g, 분산제로서 naphthalene sulfonatesodium salt 0.5g을 poly(vinyl alcohol) 수용액 [poly(vinyl alcohol) 1g + 물 17g]에 첨가한 후 밀링장비를 이용하여 혼합하여 표면코팅 혼합물을 제조하였다. 이러한 표면코팅 혼합물을 별도로 제조된 염전타일 표면에 spray coating 방식으로 코팅한 후 750℃에서 30분간 열처리하여, 유기바인더인 poly(vinyl alcohol), 분산제를 소성시킴과 동시에 $NaHCO_3$를 발포시켜 기재타일 상부에 다공성 금속산화물 표면층을 형성시켰다. 이와 같이 제조된 금속산화물표면층을 갖는 염전타일을 30mM 농도의 $Cd(NO_3)_2$ 수용액에 1시간 침적시켜 중금속인 카드뮴 이온을 금속산화물 표면에 흡착시켰다. $Cd(NO_3)_2$ 수용액으로부터 염전타일을 제거하고, 잔류 수용액을 atomic absorption spectroscopy로 분석한 결과 금속산화물(ZnO+MgO) 1g당 496mg의 카드뮴 이온을 흡착시킴을 확인할 수 있었다.

[0050] 또한 금속산화물표면층을 갖는 염전타일을 $Cd(NO_3)_2$ 수용액에 침적시킬 때 침적시간을 달리하면서 시편을 준비한 후 XPS 분석을 실시하였으며, 그 결과 $Cd(NO_3)_2$ 수용액에 침적시키지 않는 염전타일 표면층에서는 카드뮴(Cd)이 검출되지 않았으나, 수용액에 침적 후 카드뮴에 의한 피크가 405.1 eV에서 나타났으며, 침적시간이 증가함에 따라 피크의 면적이 증가하였다. 이로서 금속산화물 표면층이 중금속인 카드뮴을 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

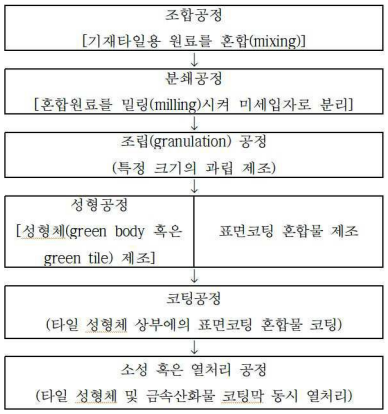
[0052] **실시예 4**

[0053] 금속산화물로서 Fe_2O_3 분말 23g, MnO_2 분말 12g, 발포제인 아조비스포름아마이드(azobisformamide) 1.5g, 소포제로서 신에츠사의 KS-66 0.5g을 poly(methyl methacrylate) 용액 26g(농도 6%, 용매 cellosolve)에 첨가한 후 밀링장비를 이용하여 혼합하여 표면코팅 혼합물을 제조하였다. 이러한 표면코팅 혼합물을 별도로 제조된 염전타일 표면에 knife coating 방식으로 코팅한 후 1000℃에서 30분간 열처리하여, 유기바인더인 poly(methyl methacrylate)를 소성시킴과 동시에 아조비스포름아마이드를 발포시켜 기재타일 상부에 다공성 금속산화물 표면층을 형성시켰다. 이와 같이 제조된 금속산화물표면층을 갖는 염전타일을 60mM 농도의 $Co(NO_3)_2$ 수용액에 1시간 침적시켜 중금속인 코발트 이온을 금속산화물 표면에 흡착시켰다. $CoNO_3)_2$ 수용액으로부터 염전타일을 제거하고, 잔류 수용액을 atomic absorption spectroscopy로 분석한 결과 금속산화물(Fe_2O_3+MnO_2) 1g당 511mg의 코발트 이온을 흡착시킴을 확인할 수 있었다. 또한 금속산화물표면층을 갖는 염전타일을 $Co(NO_3)_2$ 수용액에 침적시킬 때 침적시간을 달리하면서 시편을 준비한 후 XPS 분석을 실시하였으며, 그 결과 $Co(NO_3)_2$ 수용액에 침적시키지 않은 염전타일 표면층에서는 코발트(Co)가 검출되지 않았으나, 수용액에 침적 후 코발트에 의한 피크가 779.7 eV에서 나타났으며, 침적시간이 증가함에 따라 피크의 면적이 증가하였다. 이로서 금속산화물 표면층이 중급속인 코발트를 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

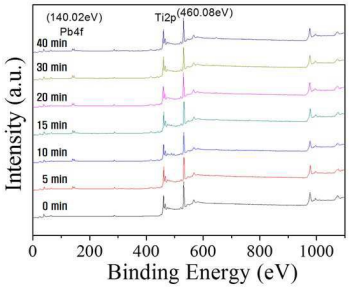
도면

도면1

도면2



도면3


(140.02eV)
Pb4f
Ti2p(460.08eV)
40 min
30 min
20 min
15 min
10 min
5 min
0 min
Intensity (a.u.)
0
200
400
600
800
1000
Binding Energy (eV)