



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0140505
(43) 공개일자 2016년12월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 11/00 (2006.01) B09B 3/00 (2006.01)
C01F 11/02 (2006.01) C01F 11/18 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01F 11/00 (2013.01)
B09B 3/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-0065846
(22) 출원일자 2016년05월27일
심사청구일자 2016년05월27일
- (30) 우선권주장
1020150075336 2015년05월28일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
- (72) 발명자
신상모
대전광역시 유성구 노은동로 111 열매마을10단지
아파트 1003동 206호
- 박정호
대전광역시 유성구 노은서로 130-12 (노은동)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
이은철, 김중호

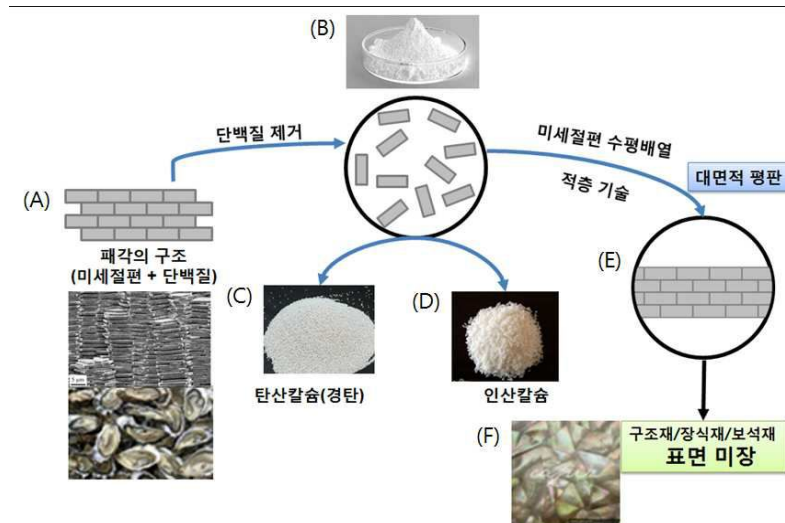
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 패각으로부터 미세절편을 제조하는 방법과, 패각 미세절편을 이용해 제조한 소재

(57) 요약

본 발명은 패각으로부터 미세절편 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 제조 방법은 패각의 분쇄물에 염기성 용액을 처리하여 패각의 미세절편을 분리하는 단계와, 상기 용액에서 침전물 형태의 미세절편을 제조하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01F 11/02 (2013.01)

C01F 11/18 (2013.01)

(72) 발명자

김동민

대전광역시 유성구 어은로 57 (어은동,
한빛아파트) 138동 1008호

이연승

대전광역시 서구 만년로 25 (만년동, 강변아파트)
103동 701호

명세서

청구범위

청구항 1

폐각으로부터 미세절편 분말을 제조하는 방법에 있어서,

- (1) 폐각의 분쇄물에 염기성 용액을 처리하여 폐각의 미세절편을 분리하는 단계와,
- (2) 상기 용액에서 침전물 형태의 미세절편을 제조하는 단계를 포함하는 폐각 미세절편 분말의 제조 방법

청구항 2

폐각으로부터 미세절편 분말을 제조하는 방법에 있어서,

- (1) 폐각 분쇄물에 산성 용액을 처리하여 칼슘 이온과 이산화탄소를 분리하고, 이산화탄소를 포집하는 단계와,
- (2) 상기 칼슘 이온이 분리된 용액에 염기성 용액을 처리하여 pH를 높이는 단계와,
- (3) 상기 pH가 높아진 용액에 상기 포집된 이산화탄소를 투입하여 탄산칼슘을 재결정 시키는 단계와,
- (4) 상기 용액으로부터 침전물을 분리하는 단계를 포함하는 폐각 미세절편 분말의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 염기성 용액 처리 또는 산성 용액 처리의 이전에, 상기 폐각의 외부에 부착된 오물질을 제거하고 상기 폐각을 분쇄하는 전처리 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폐각 미세절편 분말의 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 염기성 용액 처리 또는 산성 용액 처리 단계는 열팽창 수축을 이용하는 방법, 초음파를 사용하여 진동을 부여하는 방법, 자외선을 조사하여 내부 연결 단백질의 분해를 촉진하는 방법 중 하나 이상의 방법을 더 사용하는 것을 특징으로 하는 폐각 미세절편 분말의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 염기성 용액은 수산화나트륨 수용액인 것을 특징으로 하는 폐각 미세절편 분말의 제조 방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 산성 용액은 염산이고,

상기 염기성 용액은 수산화나트륨 수용액인 것을 특징으로 하는 패각 미세절편 분말의 제조 방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 칼슘 이온 분리 단계는 pH 2 미만에서 수행되는 것을 특징으로 하는 패각 미세절편 분말의 제조 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항의 방법으로 제조한 탄산칼슘 분말.

청구항 9

패각 미세절편으로 평판을 제조하는 방법에 있어서,

- (1) 패각의 미세절편을 기판(substrate)에 정렬하는 단계와,
- (2) 상기 정렬된 미세절편을 상기 기판(substrate)에 고정하는 단계를 포함하는 패각 미세절편 평판의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 정렬 단계 이전에 상기 기판(substrate)의 표면에 친수 소수성 또는 대전을 시켜 전하를 부여하거나, 에칭을 하여 요철을 부여함으로써 상기 표면에 상기 미세 절편의 정렬이 잘 되게 하는 것을 특징으로 하는 패각 미세절편 평판의 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 정렬 단계는 유체의 흐름에 따라 상기 미세절편이 상기 기판에 정렬되도록 하는 방법, 3D 프린팅 방법을 이용하여 정렬하는 방법, 브릭(brick) 교차적층 방법, 롤투롤 시트(roll-to-roll sheet) 연속공정 방법 중 하나 이상의 방법을 사용하는 것을 특징으로 하는 패각 미세절편 평판의 제조 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 고정 단계는 접착물질을 도포하거나 스프레이하여 상기 미세절편을 상기 기판에 고정하는 방법, 광학적으로 상기 기판의 일 면과 상기 미세절편을 함께 경화하는 방법 중 하나 이상의 방법을 사용하는 것을 특징으로 하는 패각 미세절편 평판의 제조 방법.

청구항 13

기판(substrate)과,

상기 기판에 패각 미세절편이 정렬되어 고정된 패각 미세절편 층을

포함하는 패각 미세절편 평판.

청구항 14

패각 미세절편으로 대상 물체의 표면을 미장하는 방법에 있어서,

- (1) 패각 미세절편을 대상 물체의 표면에 정렬하는 단계와,
- (2) 상기 정렬된 미세절편을 상기 대상 물체의 표면에 고정하는 단계를 포함하는 패각 미세절편을 이용한 표면 미장 방법.

청구항 15

패각 미세절편으로 경탄 분말을 제조하는 방법에 있어서,

- (1) 패각 미세절편의 분말을 산성 액체에 용해하여 칼슘 이온 용액을 제조하는 단계와,
- (2) 상기 제조된 칼슘 이온 용액에 염기성 액체를 추가하고, 이산화탄소를 상기 용액에 주입하여 탄산칼슘의 결정을 석출하는 단계를 포함하는 경탄 분말의 제조 방법.

청구항 16

패각 미세절편으로 인산칼슘 분말을 제조하는 방법에 있어서,

- (1) 패각 미세절편의 분말을 인산 이온 용액에 투입하여 침전물을 형성하는 단계와,
- (2) 상기 침전물을 세척 및 건조하여 인산칼슘 분말을 얻는 단계를 포함하는 인산칼슘 분말의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 침전물 형성 단계의 인산 이온 용액은 파이로인산염(pyrophosphate) 용액인 것을 특징으로 하는 인산칼슘 분말의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 패각을 구성하는 미세절편을 제조하는 방법과, 패각 미세절편을 이용하여 제조한 평판, 탄산칼슘 경탄 분말, 인산칼슘 분말 및 이들의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄산칼슘 분말은 제지, 페인트, 플라스틱, 고무, 의료 등 매우 다양한 산업에서 사용된다. 특히 제지산업에서 많이 사용되는데, 생산된 제지 무게의 30%나 탄산칼슘 분말이 차지한다. 세계적으로 1억 톤 정도가 생산되며, 시장규모는 거의 100조원에 달한다. 이 중 중국에서 약 50%인 0.5억 톤이 생산된다. 매년 수억 톤이 채굴되기 때문에, 한국의 경우 양질의 석회석은 고갈되어 많은 양이 중국, 월남 등지에서 수입되고 있다.

[0003] 탄산칼슘 분말은 현재 두 가지 방법으로 생산된다. 중탄이라 불리는 탄산칼슘은, 대부분 석회석을 채광 후

선광, 분쇄, 선별 과정을 거쳐서 만들어진다. 석회석은 수억년 전 바다 밑에 가라앉은 조개, 산호, 갑각류 등의 뼈가 지반의 융기, 고온, 고압을 거치며 생성되었으며, 석회석의 평균 순도는 50% 정도이다. 이런 이유로 중탄은 순도가 낮으며, 불순물이 많은 단점이 있다.

[0004] 중탄에 비해 경탄이라는 고순도 탄산칼슘 분말은 다음 과정을 통해 제조된다. 먼저 채광된 양질의 석회석을 고온(~1000℃ 이상)에서 소성하여 생석회를 만든다. 이 과정에서 이산화탄소가 다량 방출되는데, 총원자량이 100인데 이산화탄소가 그 중 44의 원자량을 갖기 때문에 거의 절반의 중량이 대기로 방출된다. 만들어진 생석회를 물과 섞으면, 수산화칼슘(Ca(OH)_2)이 된다. 여기에 다시 다량의 이산화탄소를 투입하면 순도가 높은 탄산칼슘이 석출되며, 이를 경탄이라고 부른다.

[0005] 이렇게 중탄과 경탄 분말을 제조하는 과정에서 연간 수억 톤의 석회석이 채광되기 때문에, 언젠가는 양질의 석회석이 고갈될 것이다. 그리고 이러한 과정에서 광산시설, 선광분쇄 시설의 비용은 물론이고, 대량 운송에 의한 운송비용도 많이 들게 된다. 추가로, 채광으로 인한 환경 훼손, 분진 발생, 분진으로 인한 폐암 등 호흡기질환의 발생, 폐광 지역의 환경 오염, 수천만 톤에 달하는 대량의 온실가스 발생 등의 간접 비용 부담도 인류가 치러야 할 대가이다. 주된 생산국인 중국도 환경문제 해결을 국가적 중요과제로 삼고 있으며, 인건비도 또한 점점 오르고 있기 때문에, 현재는 싼 가격이지만 향후 탄산칼슘의 가격은 오를 수 밖에 없는 상황이다.

[0006] 현재 탄산칼슘 제품은 자체의 한계도 존재하는데, 중탄의 경우 분쇄해서 분말을 생산하는 과정에서, 수 μm 이하로는 만들기가 어려우며, 경탄의 경우는 중탄보다 순도가 높고, 입도도 작지만, 역시 1 μm 이하로 만들기는 어렵다. 경탄의 경우는 특히, 대량의 이산화탄소 투입이 필요하기 때문에, 공장을 발전소 등 이산화탄소가 다량 발생하는 현장 근처에 지어야 하는 상황이다.

[0007] 탄산칼슘 외에도 인산칼슘 분말의 경우, 치과/정형외과에서 사용되는 소재로서, 현재는 자가 골 이식을 하거나, 사체에서 뼈를 추출하여 분쇄하여 분말을 만드는 방법으로 해결하고 있다. 자가 골 이식은 채취 양에 한계가 있으며, 사체 골 분말을 이용하는 것은 면역거부 반응이나 세균 감염 등의 우려가 있다. 한국에서는 사체에서 골 분말을 채취하는 것이 금지되고 있다. 하지만 노인인구가 급증하고, 골다공증 환자가 많아지면서 뼈 분말에 대한 수요가 증가하고 있는 상황이다.

[0008] 한편, 패각은 조개류의 껍데기를 지칭하며, 연체동물에서 연체를 싸서 보호하는 무기질의 분비형성물이다. 그 구성성분은 무기염류 95%(대부분이 탄산칼슘으로 인산칼슘 1~2%, 탄산마그네슘 0.5% 이하)와 단백질성의 콘키올린(conchiolin)으로, 가장 바깥부분은 얇은 각피층으로 덮여 있고 다음에 각질층이 있으며 가장 안쪽 부분, 즉 외투의 막 표면에 접하여 각하층이 있다. 외투막 끝에 있는 비후부가 각피층을, 그 안쪽부분이 각질층을 분비하고 각하층은 외투막의 모든 표면에서 만들어진다. 이러한 패각은 미세분말 형태로 호분이나 체산제, 태운 조개재 형태로 도료, 매염제, 비료 등으로 이용되고, 또한 조개세공의 재료로도 여러 종류의 패각이 이용되고 있다.

[0009] 패각은 미세절편(microplate)이 정렬된 구조를 가지며, 이로 인해 우수한 물성이 규명된 천연 소재이다. 인간이 만든 어떤 재료구조물보다 무게와 두께 대비 강도가 3000배나 강하다고 알려져 있다. 하지만 패각 미세절편의 구조를 연구하는 시도는, 패각 그 자체를 활용한 것이 아닌 생체 물성의 모사 연구를 통해서만 진행되어 왔으며, 세계적으로 많은 국가에서 패각의 구조를 모사하여 방탄/장갑/경량 고강도 소재를 개발하려 하였으나 모두 실패한 바 있다. 실패 이유는 패각처럼 미세절편을 만들어 지그재그로 적층하지 못하였기 때문이다.

[0010] 한편, 최근 해안 연안에 매립 산적되어 버려진 패각이 수질오염을 비롯한 심각한 환경오염을 유발하고 있다. 패각은 천연 소재로서 활용 가치가 매우 큰 물질임에도 불구하고 패각 그 자체를 이용한 다양한 소재의 개발이 적극적으로 이루어지지 않고 있어서, 패각은 여전히 환경오염의 주범이 되고 있는 실정이다.

[0011] 정리하면, 현재 석회석을 채굴하여 탄산칼슘을 제조하는 방식은 채광 및 분쇄 과정 등에서 발생하는 분진으로 인한 대기오염, 폐암 등 질병을 유발할 수 있고, 대량 운송으로 인한 운송비용 및 차량이동으로 인한 이산화탄소 발생이 문제되므로 새로운 대체자원의 개발이 필요한 상황이다.

[0012] 또한, 석회석을 고온 소성하는 과정에서 수천만 톤에 달하는 온실가스인 이산화탄소가 발생하고, 석회석 고온 소성에 필요한 연료비, 전기비용이 필요하며, 이를 위한 연료를 태우는 과정에서도 이산화탄소가 발생하여 지구적 환경문제가 된다.

[0013] 앞으로 수 μm 이하의 탄산칼슘 분말에 대한 수요가, 자동차, 고급 페인트, 의료 산업 분야 등에서 더욱 증가할 것이므로 새로운 자원 원천의 발굴이 필요하다 또한, 인산칼슘 뼈 분말의 경우 공급량 자체에 한계가 있고, 면역거부 반응 및 세균감염 등의 우려도 있는 상황이다.

[0014] 위에서 기술한 여러 문제들을 한꺼번에 해결하기 위한 대책이 필요한 상황이며, 대체자원으로서 대부분이 탄산칼슘으로 이루어져 있으며 자원의 양이 풍부한 폐각은 주요 관심 대상이 되고 있다. 하지만, 폐각의 미세절편 구조로부터 탄산칼슘을 효과적으로 분리하는 단계부터 만족스러운 연구 성과가 없으며, 대량생산 성공 사례도 없는 상황이다.

[0015] 관련 종래기술로는, 대한민국 등록특허 제10-0221156호(폐각 입자를 이용한 건축물 내외장용 장식 마감재 제조 방법)가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명은 폐각으로부터 탄산칼슘의 미세절편을 제조하는 것을 일 목적으로 한다.

[0017] 또한, 본 발명은 폐각으로부터 제조한 미세절편을 적층하여 우수한 기계적 성능을 갖는 평판을 제조하는 것을 다른 목적으로 한다.

[0018] 또한, 본 발명은 폐각으로부터 제조한 미세절편을 이용하여 타일이나 벽지 등의 표면을 가공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

[0019] 또한, 본 발명은 폐각으로부터 경탄 분말을 얻는 것을 또 다른 목적으로 한다.

[0020] 또한, 본 발명은 폐각으로부터 높은 순도의 인산칼슘 분말을 얻는 것을 또 다른 목적으로 한다.

[0021]

과제의 해결 수단

[0022] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면은 폐각으로부터 미세절편 분말을 제조하는 방법에 있어서, (1) 폐각의 분쇄물에 염기성 용액을 처리하여 폐각의 미세절편을 분리하는 단계와, (2) 상기 용액에서 침전물 형태의 미세절편을 제조하는 단계를 포함한다.

[0023] 또한 본 발명의 다른 측면은 폐각으로부터 미세절편 분말을 제조하는 방법에 있어서, (1) 폐각 분쇄물에 산성 용액을 처리하여 칼슘 이온과 이산화탄소를 분리하고, 이산화탄소를 포집하는 단계와, (2) 상기 칼슘 이온이 분리된 용액에 염기성 용액을 처리하여 pH를 높이는 단계와, (3) 상기 pH가 높아진 용액에 상기 포집된 이산화탄소를 투입하여 탄산칼슘을 재결정 시키는 단계와, (4) 상기 용액으로부터 침전물을 분리하는 단계를 포함한다.

[0024] 바람직하게는, 상기 염기성 용액 처리 또는 산성 용액 처리의 이전에, 상기 폐각의 외부에 부착된 오물질을 제거하고 상기 폐각을 분쇄하는 전처리 단계를 더 포함한다. 또한, 상기 염기성 용액 처리 또는 산성 용액 처리 단계는 열팽창 수축을 이용하는 방법, 초음파를 사용하여 진동을 부여하는 방법, 자외선을 조사하여 내부 연결 단백질의 분해를 촉진하는 방법 중 하나 이상의 방법을 더 사용한다. 또한, 상기 산성 용액은 염산이고, 상기 염기성 용액은 수산화나트륨 수용액이다. 또한, 상기 칼슘 이온 분리 단계는 pH 2 미만에서 수행된다.

[0025] 본 발명의 또 다른 측면은 전술한 방법으로 제조한 탄산칼슘 분말이다.

[0026] 본 발명의 또 다른 측면은 폐각 미세절편으로 평판을 제조하는 방법에 있어서, (1) 폐각의 미세절편을 기관(substrate)에 정렬하는 단계와, (2) 상기 정렬된 미세절편을 상기 기관(substrate)에 고정하는 단계를 포함한다.

[0027] 바람직하게는, 상기 정렬 단계 이전에 상기 기관(substrate)의 표면에 친수 소수성 또는 대전을 시켜 전하를 부여하거나, 에칭을 하여 요철을 부여함으로써 상기 표면에 상기 미세 절편의 정렬이 잘 되게 한다. 또한, 상기 정렬 단계는 유체의 흐름에 따라 상기 미세절편이 상기 기관에 정렬되도록 하는 방법, 3D 프린팅 방법을 이용하여 정렬하는 방법, 브릭(brick) 교차적층 방법, 롤투롤 시트(roll-to-roll sheet) 연속공정 방법 중 하나 이상의 방법을 사용한다. 또한, 상기 고정 단계는 접착물질을 도포하거나 스프레이하여 상기 미세절편을 상기 기관에 고정하는 방법, 광학적으로 상기 기관의 일 면과 상기 미세절편을 함께 경화하는 방법 중 하나 이상의 방법을 사용한다.

[0028] 본 발명의 또 다른 측면은 기관(substrate)과, 상기 기관에 폐각 미세절편이 정렬되어 고정된 폐각 미세절편 층

을 포함하는 패각 미세절편 평판이다.

- [0029] 본 발명의 또 다른 측면은 패각 미세절편으로 대상 물체의 표면을 미장하는 방법에 있어서, (1) 패각 미세절편을 대상 물체의 표면에 정렬하는 단계와, (2) 상기 정렬된 미세절편을 상기 대상 물체의 표면에 고정하는 단계를 포함한다.
- [0030] 본 발명의 또 다른 측면은 패각 미세절편으로 경탄 분말을 제조하는 방법에 있어서, (1) 패각 미세절편의 분말을 산성 액체에 용해하여 칼슘 이온 용액을 제조하는 단계와, (2) 상기 제조된 칼슘 이온 용액에 염기성 액체를 추가하고, 이산화탄소를 상기 용액에 주입하여 탄산칼슘의 결정을 석출하는 단계를 포함한다.
- [0031] 본 발명의 또 다른 측면은 패각 미세절편으로 인산칼슘 분말을 제조하는 방법에 있어서, (1) 패각 미세절편의 분말을 인산 이온 용액에 투입하여 침전물을 형성하는 단계와, (2) 상기 침전물을 세척 및 건조하여 인산칼슘 분말을 얻는 단계를 포함한다.
- [0032] 바람직하게는, 상기 침전물 형성 단계의 인산 이온 용액은 파이로인산염(pyrophosphate) 용액이다.

발명의 효과

- [0033] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 패각으로부터 탄산칼슘 미세절편의 분말을 제공할 수 있다.
- [0034] 또한 패각 미세절편이 균일하게 정렬된 구조를 갖는 평판을 제공할 수 있다. 또한, 패각 미세절편은 구조재, 장식재, 보석재 등 다양한 분야에서 활용될 수 있다. 또한, 패각 미세절편을 이용하여 표면이 다양한 색깔을 갖는 진주 등을 제조할 수 있다.
- [0035] 또한, 패각으로부터 고순도 경탄 분말을 얻어 자동차, 제지 등의 산업에서 이용할 수 있다.
- [0036] 또한, 패각으로부터 인산칼슘 분말을 얻어 의료 소재로 이용할 수 있다.
- [0037] 또한, 해안 연안의 폐 패각을 활용함으로써, 버려진 패각으로 인한 환경오염을 방지할 수 있고, 폐기물을 재활용하는 효과가 있으며, 새로운 탄산칼슘 자원으로 활용하여 석회석 채굴로 인한 환경오염을 줄일 수 있다.

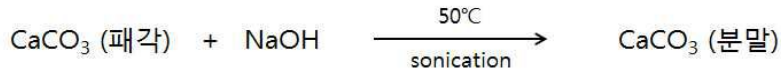
도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 패각으로부터 미세절편을 제조하고, 이를 통해 평판, 탄산칼슘 경탄 분말, 인산칼슘 분말을 제조하는 흐름도이다.
- 도 2는 탄산칼슘의 결정 종류 및 구조도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에서 패각에 염기성 용액을 처리하여 탄산칼슘 분말로 만드는 과정을 설명하는 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 다른 실시예에서 패각에 산성 용액을 처리한 후에 이산화탄소를 포집하고 염기성 용액을 처리하여 탄산칼슘 분말로 만드는 과정을 설명하는 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에서 제조한 패각 미세절편 탄산칼슘 분말과 비교 대상 분말의 EDX 스펙트럼이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에서 제조한 패각 미세절편 탄산칼슘 분말의 입자 크기 및 형태의 사진이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예에서 제조한 패각 미세절편 탄산칼슘 분말의 흡광도(백색도)를 석회석으로부터 제조한 분말의 흡광도와 비교한 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 다른 실시예에서 패각 미세절편 탄산칼슘 분말을 이용하여 대면적 평판을 제조하는 장치의 개념도이다.
- 도 9는 본 발명의 다른 실시예에서 제조한 인산칼슘 분말의 크기 및 형태 사진이다.
- 도 10은 본 발명의 다른 실시예에서 제조한 인산칼슘 분말의 EDX 그래프(A)와, 제조된 인산칼슘 분말이 Monetite 결정 구조라는 것을 XRD 분석으로 확인한 그래프(B)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다.
- [0040] 본 명세서에서 패각은 패각류의 껍데기를 지칭하는 말로, 상기 패각류는 이매패강에 속하는 연체동물을 총칭한다. 대표적인 패각류에는 굴, 대합, 바지락, 피패각, 전복 등이 있다. 본 실시예에서 연안에 버려진 폐 패각을 활용할 수 있다.
- [0041] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 패각으로부터 미세절편을 제조하고, 이를 통해 평판, 탄산칼슘 경탄 분말, 인산칼슘 분말을 제조하는 흐름도이다.
- [0042] 본 실시예는 폐 패각(도 1의 (A))을 염기성 용액으로 처리하여 단백질을 포함한 유기물 층을 제거하여 패각을 구성하는 미세절편을 분말 형태로 제조하고(도 1의 (B)), 균일한 정렬구조를 갖도록 적층하여 우수한 기계적 성능을 갖는 대면적 평판을 제조한다(도 1의 (E)). 또한 본 실시예는 상기 제조한 미세절편으로 대상 물체의 표면을 다양한 색깔로 미장하는 방법을 제공하며(도 1의 (F)), 상기 제조한 미세절편을 이용하여 탄산칼슘(경탄) 미세절편 분말을 제조하는 방법을 제공하고(도 1의 (C)), 인산칼슘 분말을 제조하는 방법을 제공한다(도 1의 (D)).
- [0043] 석회석은 수억년 전의 패각이다. 석회석을 분쇄하는 대신에 패각을 사용하여 중탄 분말을 만드는 방법이 있다. 이를 채택하기 위해, 첫 단계로 패각으로부터 미세절편을 제조한다. 많은 학자들이 연구한 결과에 의하면, 패각은 도 1의 (A)에 도시된 바와 같이 마이크로미터 크기의 미세한 절편들이 벽돌처럼 적층된 구조이다. 이러한 미세절편을 패각에서 제조하면, 미세절편 자체가 균일한 입도와 고순도(98% 이상으로 알려짐)의 탄산칼슘 분말이 될 수 있다. 벽돌의 모르타르처럼 미세절편 사이에 있는 내부 연결 단백질 및 유기물질에 의해 미세절편들이 서로 결합되어 있기 때문에, 이 단백질을 제거하거나, 단백질의 결합력 이상의 에너지를 가하면, 나머지 미세절편을 그대로 제조할 수 있는 것이다.
- [0044] 패각에서 제조된 탄산칼슘은 최종적으로 결정 형태로 석출되는데, 탄산칼슘의 결정은 도 2에 도시되어 있는 것처럼 calcite 혹은 aragonite의 구조를 가진다.
- [0045] 기존의 연구에서 패각으로부터 탄산칼슘 분말을 제조하는 방법은 i) 패각을 미분쇄하거나, ii) 패각에 산성용액을 처리하여 염화칼슘 또는 수산화칼슘을 제조한 후, 고열에서 이산화탄소를 주입하여 탄산칼슘을 석출시키는 과정을 거친다.
- [0046] 본 실시예에서는 폐 패각의 외부 오물질을 먼저 제거한 후, 폐 패각에 외력을 가하여 적당한 크기(cm 단위 이상)로 분쇄한다(조분쇄). 폐 패각의 외부물질을 제거하는 단계는 자연 방치하여 바람, 빛, 동물, 벌레, 박테리아 등이 제거할 수 있고, 또는 알칼리가 포함된 액을 사용하여 강제 제거할 수 있는데, 이 중에서 하나 또는 복수의 방법을 채택할 수 있다. 실시예에서는 수 일간 자연 방치하여 외부 오물을 제거하고, 물로 세척한다.
- [0047] 또한, 패각으로부터 제조한 미세절편을 타일이나 벽지 등의 표면에 배열하여 자재 장식 효과를 얻을 수 있다(도 1의 (F) 참조). 미세절편 층의 배열과 적층 두께를 조절함으로써 반사되는 빛의 색상을 선택할 수 있고, 이로 인해 다양한 색깔을 얻을 수 있다. 진주는 우유빛 색과 검은 색이 주로 존재하는데, 이러한 방법으로 진주 표면에 코팅을 하면 다양한 색깔의 진주를 만들 수 있다.
- [0048] 또한, 패각으로부터 탄산칼슘 경탄 분말을 제조할 수 있다(도 1의 (C) 참조). 기존 경탄 분말을 제조하는 방법과 같이 생석회를 물과 반응시켜 수산화칼슘을 얻는 대신에, 패각 또는 패각으로부터 재결정된 분말을 그대로 경탄 분말로 사용할 수 있다.
- [0049] 도 3은 본 발명의 일 실시예에서 패각에 염기성 용액을 처리하여 탄산칼슘 분말로 만드는 과정을 설명하는 도면이다.
- [0050] 화학식 1에서와 같이 패각에 수산화나트륨 수용액을 처리하고, 50℃에서 초음파 처리를 하며 4시간 동안 반응시켜서 탄산칼슘을 분말 형태로 얻는다. 이러한 반응은 수산화 이온이 내부 결합 단백질의 펩타이드 결합을 분해하여 이뤄지며(Hydrolysis of peptide bond), 탄산염의 이산화탄소 형태로의 소실도 억제할 수 있다. 이 용액에서 탄산칼슘 미세절편은 침전되고 오염물질 및 분해된 유기물질을 포함하는 용액이 제거되면 미세절편이 제조된다. 초음파 처리의 빈도나 시간을 늘릴 경우 더 작은 크기의 미세분말로 제조되며, 반응 시간 및 온도, 초음파 등의 처리 조건을 변화시켜 입자의 크기를 조절할 수 있다.

[0051] [화학식 1]



[0052]

[0053] 도 4는 본 발명의 다른 실시예에서 탄산칼슘 재결정을 통해 침강성 탄산칼슘(경탄)을 제조하는 과정을 설명한다.

[0054]

조분쇄된 폐 패각의 분쇄물을 물에 넣은 상태에서, 산성 용액인 염산(4M 농도)을 가해 pH를 2 이하로 조절한다. 그 결과 칼슘 이온(Ca^{2+})이 분리되고, 이산화탄소가 기체로 분리되는데 이 기체를 염기성 용액인 6M의 수산화나트륨 용액에 통과시키면 탄산염 형태로 염기성 용액에 포집된다. 칼슘 이온이 있는 산성 용액에 6M의 수산화나트륨 용액을 처리하여 pH를 다시 높인다. 불순물 고체를 제거하면, 결과적으로 용액층에 칼슘 이온이 남게 되고, 6M의 수산화나트륨 용액에 포집된 탄산 이온과 결합시켜 탄산칼슘 결정을 만든다. 미반응 용액을 제거하고 필터를 하면 탄산칼슘 분말을 얻게 된다. 이 과정을 통해 패각으로부터 이산화탄소 소실 및 재취입의 분리된 공정을 거치지 않고 경탄을 제조할 수 있다.

[0055]

상기 미세분말 제조방법 및 탄산칼슘 재결정법은 열팽창 수축을 이용하여 패각 단백질과 미세절편 간의 접착력을 저하시켜 분리하는 방법, 초음파를 사용하여 진동을 주어 미세절편을 분리하는 방법, 자외선을 조사하여 패각 단백질의 분해를 촉진시키는 방법 등 다른 방법을 같이 사용할 수 있으며 하나 또는 복수의 방법을 채택할 수 있다.

[0056]

결과로 얻은 탄산칼슘 분말의 EDX 스펙트럼(도 5 참조)을 보면, 'Hanbat A'(염기성 용액 처리하여 제조된 미세절편) 및 'Hanbat B'(산성 용액 처리하여 재결정시킨 탄산칼슘)라고 표시된 패각 미세절편 탄산칼슘 분말이, 칼슘과 탄소 및 산소만으로 잘 분리된 것을 확인할 수 있다. 이는 Aldrich Sigma사의 시약과 비교해도 순도가 떨어지지 않으며, 석회석에서 유래한 중탄(OMYA GCC로 표시됨)과 경탄 분말(OMYA PCC로 표시됨)과 비교하면 불순물이 훨씬 적다는 것을 알 수 있다.

[0057]

탄산칼슘 재결정을 통해 침강성 탄산칼슘(경탄)을 제조하는 다른 실시예는 다음과 같다. 먼저 수소양이온이 포함된 산성이온수 액체에 용해하여 칼슘용액으로 제조한다. 이 과정에서 이산화탄소가 발생하는데 발생하는 이산화탄소를 포집 장비를 이용하여 동시에 포집한다. 이산화탄소 포집 장비를 이용해, 발생한 이산화탄소가 대기중으로 방출되지 않고, 분말제조시스템 내에 폐쇄회로적인 방법으로 다시 사용된다. 패각으로부터 칼슘 이온이 용해된 산성 용액에, 수산화이온이 포함된 염기성 이온수 용액과 앞 단계에서 포집된 이산화탄소를 주입/취입하여, 용액의 하부에 탄산칼슘의 결정을 석출시킨다. 생성된 탄산칼슘의 결정을 세척 및 건조시켜 탄산칼슘 분말을 최종적으로 제조한다. 분말의 입도는 농도와 온도 등을 변화시켜 조절할 수 있다.

[0058]

도 6은 본 발명의 실시예에서 제조한 패각 미세절편 탄산칼슘 분말의 입자 크기 및 형태의 사진이다. (A)는 오미야 탄산칼슘(중탄)이고, (B)는 (A)의 확대도이다. (C)는 본 실시예에 의해 제조된 탄산칼슘이고, (D)는 (C)의 확대도이다. 도 6에 도시된 바와 같이, 본 실시예의 제조 결과로 얻은 탄산칼슘 분말의 입도는 기존 석회석에서 생산된 제품의 입도보다 결정성이 좋고 고른 분포를 보인다.

[0059]

도 7은 본 발명의 실시예에서 제조한 패각 미세절편 탄산칼슘 분말의 흡광도(백색도)를 석회석으로부터 제조한 분말의 흡광도와 비교한 그래프이다.

[0060]

본 실시예의 제조 결과로 얻은 탄산칼슘 분말의 백색도(흡광도)를 석회석으로부터 유래한 분말인 Omya 분말의 백색도(흡광도)와 비교하면, 오히려 백색도가 더 높다는 것이 확인된다.

[0061]

도 8은 본 발명의 다른 실시예에서 패각 미세절편 탄산칼슘 분말을 이용하여 대면적 평판을 제조하는 장치의 개념도이다. 전술한 과정을 통해 얻은 패각 미세절편 분말을 이용하여 미세절편 수평배열 기술과 라미네이션(lamination) 기술을 적용하여 대면적 평판을 제조할 수 있다.

[0062]

먼저 제조된 미세절편 분말을 정렬할 기판을 준비한다. 다음에 준비된 기판 위에 미세절편 분말을 정렬하고, 정렬된 미세절편 분말을 기판에 고정한다. 다음에 정렬 고정된 미세절편 분말층 위에 다시 2번째 층의 미세절편 분말을 정렬하고, 정렬된 2번째 층의 미세절편 분말을 고정하는 과정을 반복하여 원하는 물성이 얻어질 때까지 1개 또는 복수의 층을 적층하는 방법으로 패각 미세절편 평판을 제조한다.

[0063]

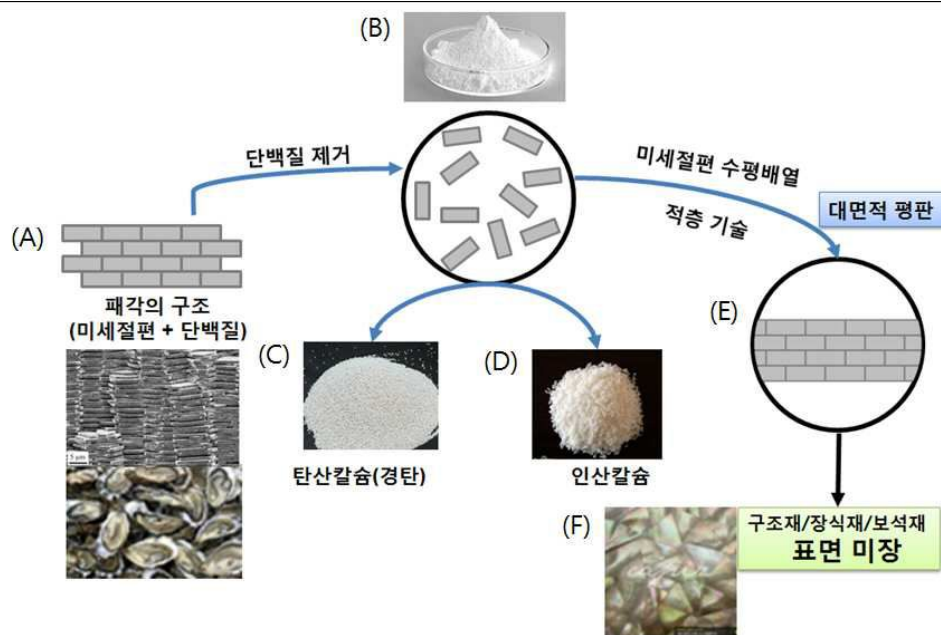
미세절편 분말을 정렬할 기판을 준비하는 것은 기판(substrate)의 종류를 선정하고, 기판의 표면에 전처리를 하

여 정렬이 잘되게 하거나, 고정에 잘되게 하는 것을 포함한다. 이 때, 기관의 표면과 미세절편에 친수 소수성 또는 대전을 시켜 전하를 부여하는 방법으로 전처리를 할 수 있다. 또한 기관의 표면에 에칭 등의 방법으로 요철을 부여하여 미세절편의 정렬이 잘 되게 하는 방법으로 전처리를 할 수도 있다.

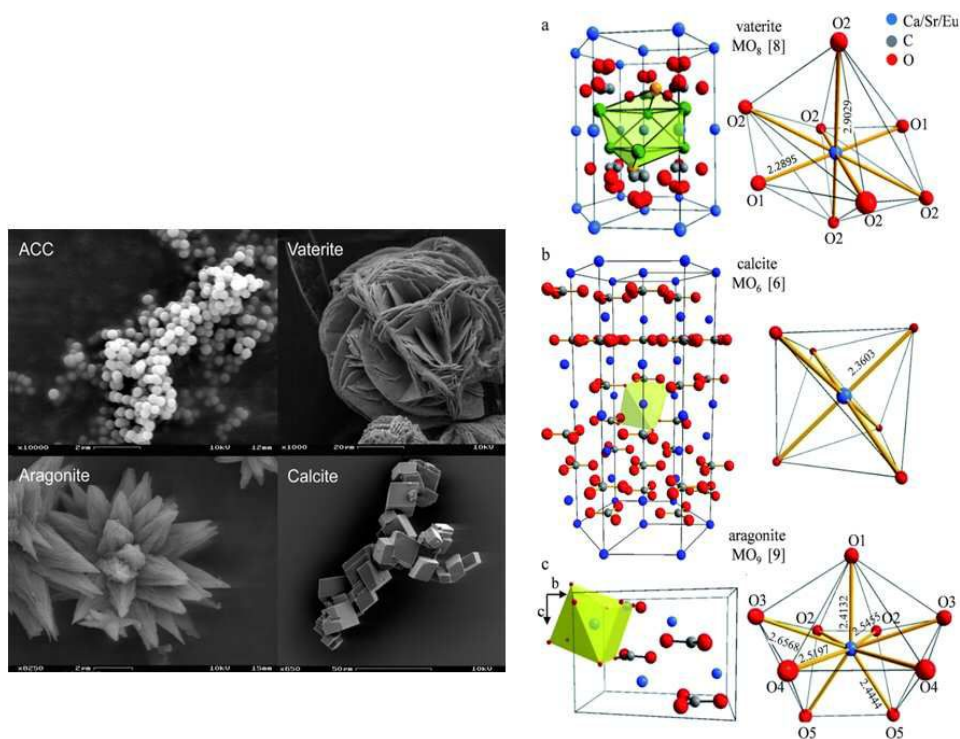
- [0064] 준비된 기관의 위에 미세절편 분말을 정렬하는 것은 유체의 흐름에 따라 미세절편 분말이 정렬되도록 하는 방법, 3D printing 방법을 이용하여 정렬하는 방법, 브릭(brick) 교차적층 기술, 롤투롤 시트(roll to roll sheet) 연속공정 등이 있는데, 이 중에서 하나 또는 복수의 방법을 채택할 수 있다.
- [0065] 구체적인 정렬 과정의 예를 들면, 도 8에 도시된 바와 같이 유체(droplet)에 분말을 포함시켜 기관(substrate) 표면에 방사하여 균일하게 층을 이루도록 할 수 있다.
- [0066] 정렬된 미세절편 분말을 고정하는 것은 옷, 천연 접착제, 인공 접착제 같은 접착물질을 도포하거나 스프레이하여 고정하는 방법, 광학적으로 경화하는 방법 등이 있는데, 이 중에서 하나 또는 복수의 방법을 채택할 수 있다.
- [0067] 미세절편들이 벽돌처럼 적층되어 있는 구조는 외부의 기계적 충격에 의한 파단진행이 지그재그로 진행되면서 충격에너지가 흡수된다. 패각으로부터 제조된 미세절편 분말을 평탄하게 배열하고 평탄한 면들을 적층하면 패각접질처럼 경량이면서 고강도 구조물을 얻을 수 있다.
- [0068] 패각으로부터 인산칼슘 분말을 제조하는 실시예는 다음과 같다. 먼저, 패각 혹은 패각으로부터 제조된 미세절편 분말을 인산 이온 용액(pH 2 미만)에 투입하여 침전물이 형성되게 한다. 이 과정에서 인산 이온 용액의 인산 이온과 패각의 탄산칼슘 성분이 반응하여 인산칼슘을 생성하게 되고, 탄산은 이산화탄소로 기체화되어 제거된다. 침전되어 생성된 인산칼슘의 결정을 세척 및 건조시켜 인산칼슘 분말을 최종적으로 제조한다. 이 과정에서 인산 이온 용액으로 인산 또는 파이로인산염(Pyrophosphate) 용액을 사용할 수 있다.
- [0069] 도 9는 본 발명의 다른 실시예에서 제조한 인산칼슘 분말의 크기 및 형태 사진이다. 도 10은 본 발명의 다른 실시예에서 제조한 인산칼슘 분말의 EDX 그래프(A)와, 제조된 인산칼슘 분말이 Monetite 결정 구조라는 것을 XRD 분석으로 확인한 그래프(B)이다
- [0070] 인산칼슘 분말의 구조는 도 10의 (A)에 도시된 바와 같이, 높은 순도임을 알 수 있고, 도 10의 (B)에 도시된 바와 같이, Monetite 결정 구조의 피크와 동일한 피크를 보이므로 Monetite 결정 구조가 주된 구조임을 알 수 있다.
- [0071] 이상, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하였다. 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

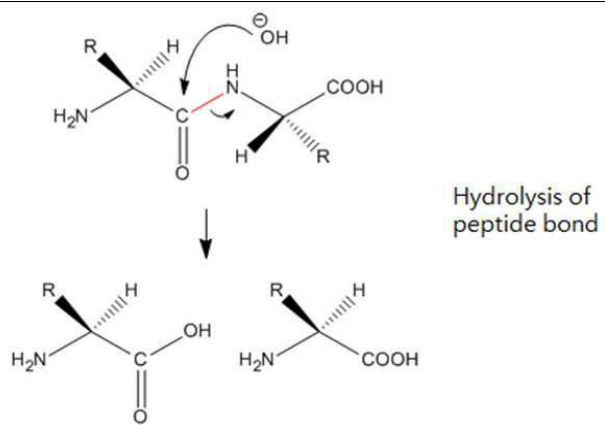
도면1



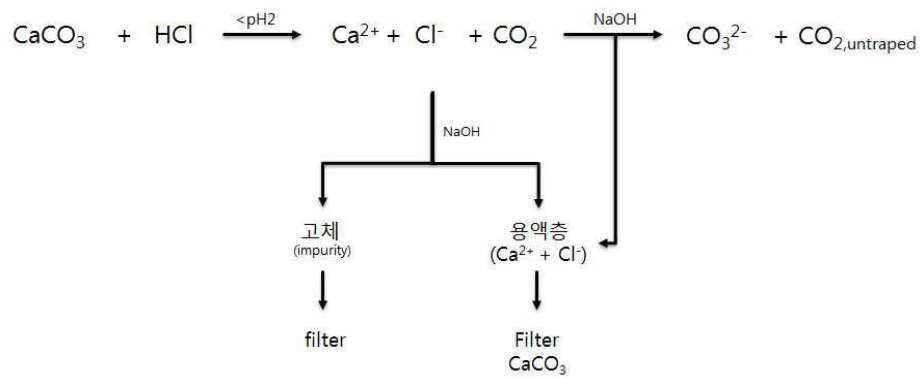
도면2



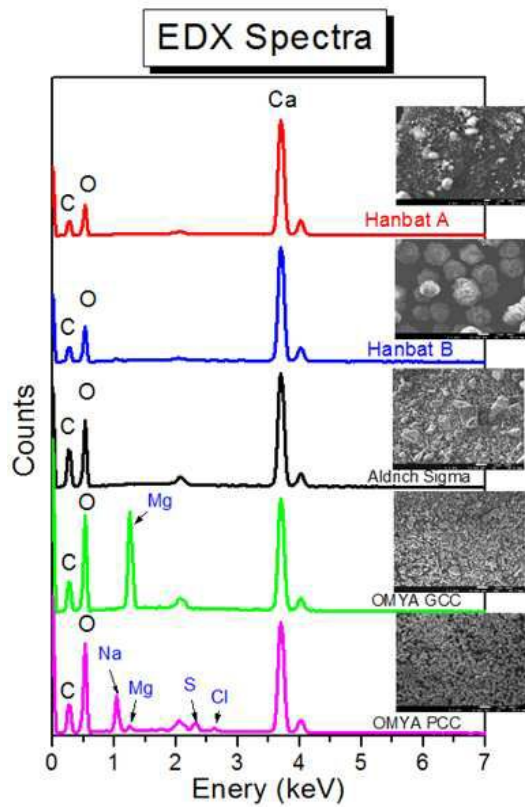
도면3



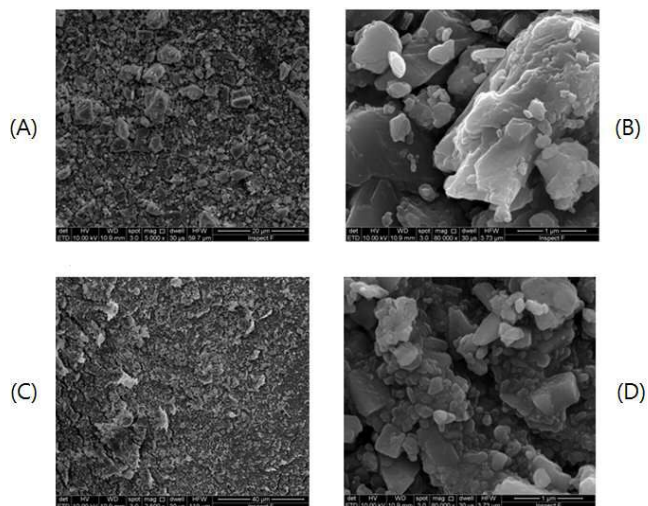
도면4



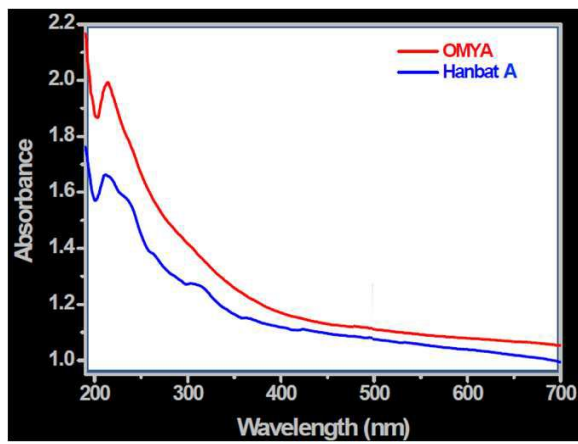
도면5



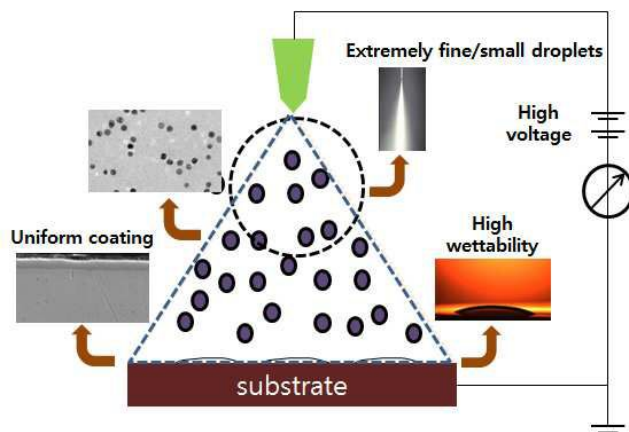
도면6



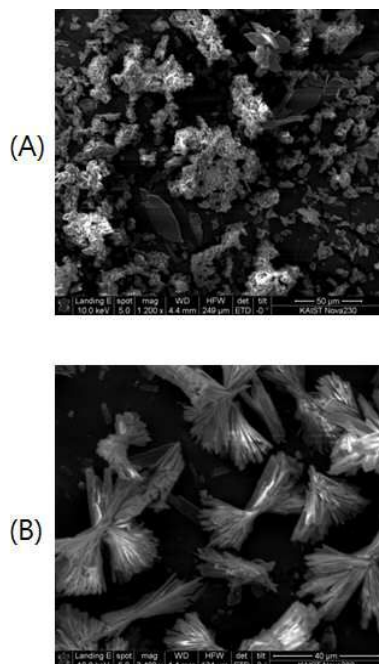
도면7



도면8



도면9



도면10

