

전분을 이용한 폐인조대리석의 재활용 기술에 관한 연구

유건상

안동대학교 응용화학과

(접수 2018. 9. 5; 게재확정 2018. 9. 25)

Study on Recycling Technology of Waste Artificial Marble using Starch

Keon Sang Ryoo

Department of Applied Chemistry, Andong National University, Korea. E-mail: ksr@andong.ac.kr

(Received September 5, 2018; Accepted September 25, 2018)

요 약. 일반적으로 열분해가 폐인조대리석을 재활용하기 위해 적용되어 왔다. 그러나 기존의 열처리 장치는 폐인조대리석 내부로의 비교적 낮은 열전달 효율을 갖는다. 첨가하여 이 장치는 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate; PMMA)의 부분적 탄화 과정에서 불필요한 가스를 과도하게 생성하고 극히 고온에서의 가열로 인해 인화 위험성이 높다. 본 연구는 위의 문제점을 극복 하고자 폐인조대리석에 전분 용액을 첨가한 후 성형 상태에서의 열처리 공정을 제시한다. 실험 결과, 이 방법은 폐인조대리석의 열분해가 비교적 350 °C의 낮은 온도에서도 상당히 향상 되었음을 보였다. 이외에도 메틸메타 크릴레이트(methyl methacrylate; MMA) 및 α -알루미나(α -Al₂O₃) 회수에 필요한 안전성 확보 및 에너지를 절감하는 효과를 보였다.

주제어: 폐인조대리석, 열분해, 열전달, 폴리메틸 메타크릴레이트, 알루미나

ABSTRACT. The pyrolysis has been universally applied to recycle the waste artificial marble. However, the existing heat treatment equipment has relatively low heat transfer efficiency into the inner part of the waste artificial marble. Besides, it leads to unnecessary excessive gas during the partial carbonization of the polymethyl methacrylate (PMMA) and raises the risk of fire due to heat at an extremely high temperature. This study suggests the process of pyrolysis at the formation state after adding the starch to waste artificial marble to overcome above-mentioned problems. As the result of experiments, this method showed that the pyrolysis of waste artificial marble was greatly improved at comparatively low temperature condition of 350 °C. Moreover, it also manifested the effect on securing the stability and energy savings necessary for the recovery of methyl methacrylate (MMA) and α -alumina (α -Al₂O₃).

Key words: Waste artificial marble, Pyrolysis, Heat transfer, PMMA, α -alumina

서 론

최근 인조대리석의 수요 급증으로 인해 국내의 경우 수십만 톤 이상이 제일모직, LG 화학, 한화 석유화학 등의 대기업에서 해마다 생산되고 있으며, 이에 따른 폐인조대리석의 발생이 상승하고 있음에도 불구하고 이를 효과적으로 재생할 수 있는 기술개발이 더 이상 진척되지 못하고 있다. 인조대리석은 제조과정에서 표면을 연마하고 절단하는 단계에서 대략 20% 가량(연 3만톤 정도)이 분말 형태로 발생되고 있지만 대부분 소각되거나 매립되고 있다.¹ 현재 폐인조대리석 분말을 열분해 하여 재생하는 다수의 기술이 도입되어 활용되고는 있으나, 대량 처리기술과 경제적 효율성이 고려된 분해 기술개발이 없고 특히, 에너지 비용절감과 자원재활용 및 환경적 측면이 고려된 기술이 전무한 실정이다.^{2,3} 이외 관련기술로는 폐인조대리석을

물이나 유기용매에 주입하여 180~370 °C 정도의 온도와 압력을 가하여 임계상태에서 열경화성수지를 용해시키고 유기물을 분리 회수하는 방법이 있으나, 높은 압력을 견뎌야 하므로 고가의 설비를 갖추어야 하며 회수된 MMA와 무기충전제의 순도가 떨어지는 것 뿐만 아니라 경제적 효율성이 낮은 단점이 있다.

일반적으로 폐인조대리석 분말 중의 PMMA 수지는 대략 350 °C 부근의 온도에서 모노모인 MMA로 분해된다. 그러나 이러한 온도에서는 인조대리석 내부로의 열전달 효율이 상당히 낮아 실제적으로는 대략 800~1,000 °C의 고온에서 가동시킴에 따라 인화성 가스에 의한 화재가 일어날 위험성과 부분적으로 PMMA 합성수지가 탄화되어 회수율이 급격히 낮아지는 문제점들을 보이고 있다.⁴⁻⁷ 따라서 폐인조대리석에 포함되어져 있는 PMMA 합성수지로부터 MMA를 안전하게 재생산함은 물론 고가의 Al₂O₃를

생산할 수 있는 새로운 기술이 필요하다.

본 연구는 옥수수 전분을 활용하여 페인조대리석 분말을 5~10 mm 내외인 펠렛(pellet)으로 성형하여 열분해 시키는 기술로서, 성형된 펠렛을 가열하여 먼저 MMA를 회수하고 이 후 펠렛을 소성시켜 Al_2O_3 를 회수하는 방법을 개발하는 것이다. 이를 위해 우선적으로 페인조대리석 분말의 PMMA와 $Al(OH)_3$ 의 함량 및 물리적, 화학적, 열적 특성을 조사한 후, 전분 용액을 페인조대리석 분말에 첨가 시켜 펠렛화한 후 이 펠렛의 무게 비의 변화에 따른 열전달 효과와 반응온도 및 반응시간 등에 따른 열분해 효율성과 수득율을 탐구하였다.

실험 방법

페인조대리석의 성분

페인조대리석에는 $Al(OH)_3$ 와 PMMA가 균질하게 혼합되어 있으나 각각의 성분을 정확히 측정할 수 있는 분석법은 알려져 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 열분석 결과를 이용하여 화학반응에 따른 물질수지로 $Al(OH)_3$ 와 PMMA의 함량을 산출하였다.

페인조대리석의 물리적, 화학적, 열적 특성 분석

본 연구에서 사용 한 시료는 L사에서 발생하는 분말상태의 페인조대리석을 사용하였다. 시료의 입자크기 분포와 비중은 입자크기 분석기(PSA, Malvern, Mastersizer 2000)와 비중 측정기(ALFA MIRAGE, MD300S)를 이용하여 측정하였다. 온도 변화에 따른 시료의 열분해 특성은 열무게-시차열분석기(TG-DTA, Rigaku, TG-1280)를 사용하여 평가하였다. TG-DTA의 분석은 공기 분위기(50 mL/min)하에서 승온 속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 시행하였다. 시료의 화학적 구조 특성은 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku, Ultima IV)를 이용하여 조사하였다. XRD는 $20\sim 60^\circ$ 까지 step: 0.05° , scan speed: $33^\circ/\text{min}$, 35 kV, 20 mA로 측정하였으며, Cu Target의 발생 X-선을 사용하였다. 전분으로 코팅 된 페인조대리석 펠렛의 열분해 시 방출되는 기름 중의 MMA성분은 가스 크로마토그래프(GC, Agilent, 6890N)를 이용하여 분석하였다.

전분을 이용한 페인조대리석의 펠렛 제조

전분($C_6H_{12}O_6$)_n은 탄소, 수소, 산소로 이루어진 탄수화물에 다수의 α -글루코스 분자가 글리코시드(glycoside) 결합에 의해 중합된 천연고분자이다. 전분은 접착력이 강하고 친환경적이므로 탄화 과정에서의 유해 오염원을 발생하지 않으며 가격이 매우 저렴하다.

전분 용액을 제조하기 위하여 전분 10~50%까지 다양

한 용액을 제조하였다. 실험방법으로는 전분 30 g을 물 70 g에 첨가하여 30% 전분 용액을 만들어 100°C 에서 교반하면서 10분간 반응시켰다. 이 후 전분 용액을 페인조대리석 70~160 g에 각각 첨가시켜 혼합하여 펠릿 제조 기구를 이용하여 성형화 하였다. 시료명은 ASW로 표기하고 페인조대리석(A) : 전분(S) : 물(W)의 비율을 무게비로 나타내었다. 시료명 ASW 7-3-7은 페인조대리석 : 전분 : 물의 무게 비율이 7 : 3 : 7을 의미한다.

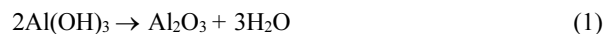
펠렛의 열분해

석영관 중앙에 펠렛을 걸보기 부피로 약 50% 채운 후 양쪽을 유리섬유로 막고, 이 석영관을 전기로에 장착하여 200°C , 250°C , 300°C , 350°C 로 30분간 반응시켰다. 펠렛의 반응 초기와 후의 무게 차이를 측정하였고, 반응온도에 따른 회분과 휘발분을 비교 분석하였다.

결과 및 고찰

페인조대리석의 성분

$Al(OH)_3$ 은 (1)식에서 보는 바와 같이 열분해 하여 수분이 방출되면서 Al_2O_3 로 변화하는 특성을 가지고 있다. 따라서 열처리 후 생성된 Al_2O_3 의 양으로 열처리 전의 $Al(OH)_3$ 의 함량을 측정하였다.

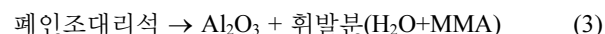


PMMA[($C_5O_2H_8$)_n]는 탄소, 산소, 수소로만 이루어진 고분자 물질로서 $200\sim 600^\circ\text{C}$ 구간에서 (2)식에서 보는 것처럼 MMA로 분해된다. PMMA는 열분해 시 대부분 휘발되므로 응축시켜 그 함량을 계산하였다.



Fig. 1은 페인조대리석을 열분석기를 이용하여 1200°C 까지 분석한 결과이다. 600°C 까지의 감소된 질량으로 $Al(OH)_3$ 로부터 분해된 수분과 PMMA가 열분해 되어 휘발된 함량을 계산한 결과, 대략 65.66%의 질량 감소가 나타났다. 이와 같은 수치는 $Al(OH)_3$ 로부터 분해된 수분의 무게와 PMMA 전체가 완전히 분해되어 휘발된 무게의 합과 같다.

결과적으로 열분석기의 분석 결과와 (3)식과 같은 화학반응의 물질 수지를 통하여 페인조대리석의 $Al(OH)_3$ 와 PMMA 무게 비는 52.51%과 47.49%이었다.



페인조대리석 분말의 입자크기 분포와 비중

페인조대리석 분말 시료의 입자크기 분포를 알아보기

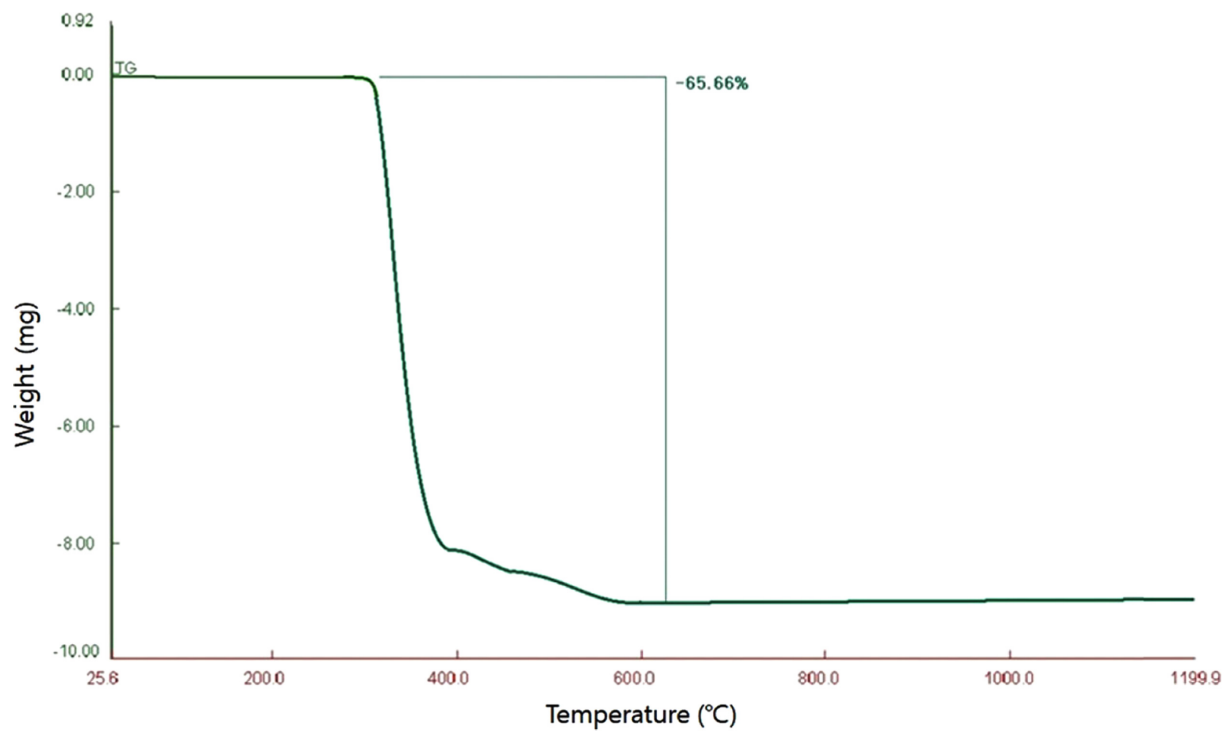


Figure 1. Thermal behavior of waste artificial marble in the variation of temperature with TG-DTA.

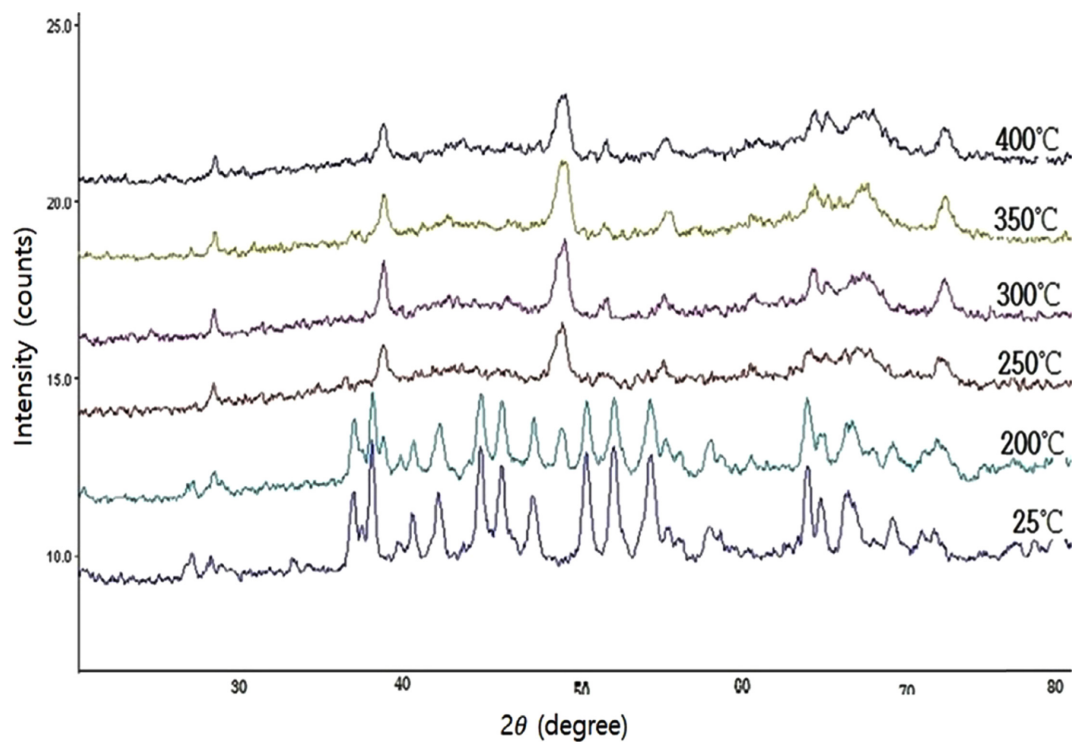


Figure 2. Typical X-ray diffraction spectra of waste artificial marble in the variation of temperature.

위하여 에탄올 1L에 시료를 분산시켜 레이저를 조사하여 산란되는 각도의 변화를 가지고 측정한 결과 50~300 μm

입자가 전체 90% 이상을 차지하였다. 폐인조 대리석의 비중은 5회 측정하여 평균한 결과 2.29를 보였다.

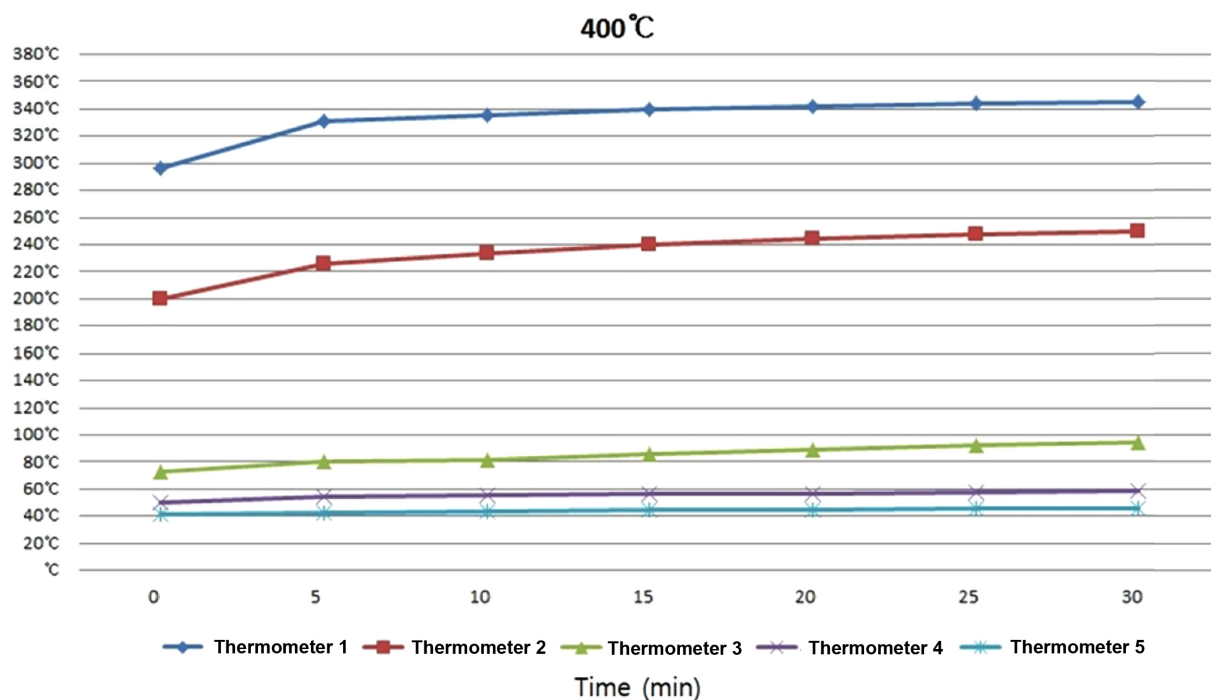


Figure 3. Heat transfer trend of waste artificial marble powder per 10 mm distance from heater pole at 400 °C.

페인조대리석 분말의 화학적 구조 분석

Fig. 2는 온도를 단계별로 열 반응시킨 페인조대리석 분말 시료들을 X-선 회절분석기로 분석한 결과이다. 분석 결과, 25 °C 부터 200 °C까지는 수산화알루미늄[Al(OH)₃]로, 250 °C 이상에서는 보헤마이트 [AlO(OH)]로 나타났다.

페인조대리석 분말의 열전도

페인조대리석 분말의 열전도를 측정하기 위해 페인조대리석 분말을 2 L 반응용기에 채우고, 중앙에 히터봉을 장착하였다. 온도센서는 히터봉으로부터 10 mm 간격으로 1개씩 꽂아 5개까지 장착하였다. 히터봉의 온도를 400 °C 에서 5분 간격으로 30분간 페인조대리석 분말을 통하여 열이 전도되는 경향을 알아보았다.

결과적으로 그림에서 나타낸 바와 같이, 페인조대리석 분말의 열전도 효과는 30 mm만 초과하여도 단열이 되어 열의 전도 효율이 현저히 감소하는 경향을 보였다. 초기 5분까지만 열을 주입할 경우 히터봉에서의 열이 페인조대리석 분말을 통하여 열이 전달되는 경향을 보인 후, 5분 이후부터는 열전달이 크게 상승되지 않았다.

열매체로서의 오일

오일(카놀라유)의 열매체로서의 기능을 알아보기 위하여 페인조대리석과 오일을 무게비율로 7:3으로 균일하게 혼합하여 열전도 실험장치를 이용하여 열전도 실험을 수행

하였다.

실험 결과, 히터봉으로부터 1 cm까지는 400 °C의 열이 바로 전도되는 현상을 보였고, 2 cm까지는 약 150 °C까지만 열이 전도되고 더 이상 열전도가 이루어지지 않았다. 초기 10분간은 열전도 온도가 상승하는 경향을 보였으나, 10분 이상부터는 더 이상 큰 열전도 현상이 나타나지 않았다. 이와 같은 현상으로 보아 카놀라유가 페인조대리석 분말 내부에서 열을 이동시킬 수 있는 열매체로서의 역할을 충분히 수행하지 못한다고 판단된다.

전분을 이용한 페인조대리석의 펠릿 제조

페인조대리석 자체는 열분해 시 단열효과가 매우 커서

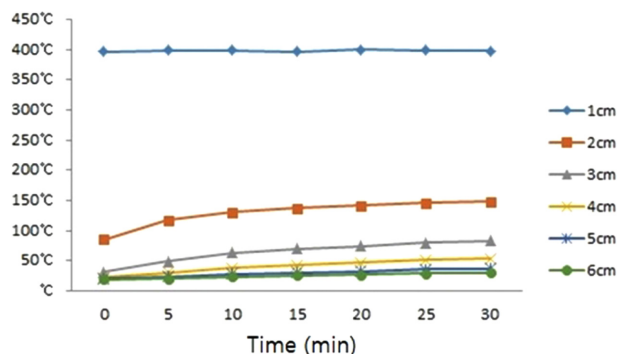


Figure 4. Heat transfer trend of waste artificial marble powder/canola oil mixture (7:3 wt.%).

열처리하기 어렵기 때문에 폐인조대리석을 60~100 메쉬(mesh)로 파쇄하고 옥수수 전분을 첨가시킨 후 펠렛으로 성형화 시켜 열분해 경향을 실시하였다. 전분 용액을 제조하기 위하여 전분 10~50%까지 다양한 용액을 제조하였다. 전분 50%를 초과하는 경우에는 폐인조대리석 재활용의 수익성에 비하여 전분의 소요비용이 높게 나타나므로 재활용에 대한 경제성이 떨어져 본 연구에서는 배제하였다. 전분과 폐인조대리석과의 점성의 정도를 검토한 결과, 30% 이상부터 전분 용액이 폐인조대리석 분말을 강하게 접착시켰기 때문에 본 연구에서는 30% 전분 용액을 활용하여 연구를 수행하였다.

폐인조대리석(70~160 g)과 30%의 전분 용액의 혼합물을 펠렛 제조 기계에 넣어서 펠렛 모양으로 성형화하였다. 각각의 성형물은 100 °C에서 30분간 건조하여 수분을 제거하고, 성형물의 압축 강도를 측정하였다. 압축시험을 위한 시편을 10×10 Φmm로 제작하여 5개를 측정하여 평균값을 산출하였다. 성형물의 압축강도를 측정한 결과, ASW 7-3-7은 500~700 N, ASW 10-3-7은 350~850 N, ASW 13-3-7은 370~600 N, ASW 16-3-7 350~700 N으로 폐인조대리석의 함량이 다소 증가하더라도 압축 강도에는 큰 변화가 없었다. 300 N 이상의 경우, 대용량 용기에 보관시 분쇄되지 않으므로 펠렛화시키기 위한 성형조건으로 가장 적합한 시료는 ASW 13-3-7 이었다. 위 시료의 펠렛 크기는 5~10 mm로 제조(Fig. 5)하여 열풍건조기에서 100 °C에서 30분 동안 건조시킨 후 열분해 시험을 수행하였다.

펠렛의 열분해

펠렛의 열분해를 위해 석영관 양쪽에 유리섬유를 장착하고 중앙에 펠렛을 걸보기 부피로 약 50% 채운 후, 석영관을 전기로에 넣고 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C에서 30분간 반응시켰다. Fig. 6은 위의 각각의 온도에서 펠렛의 열분해 후 펠렛의 형상의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는



Figure 5. Manufactured waste artificial marble pellet.

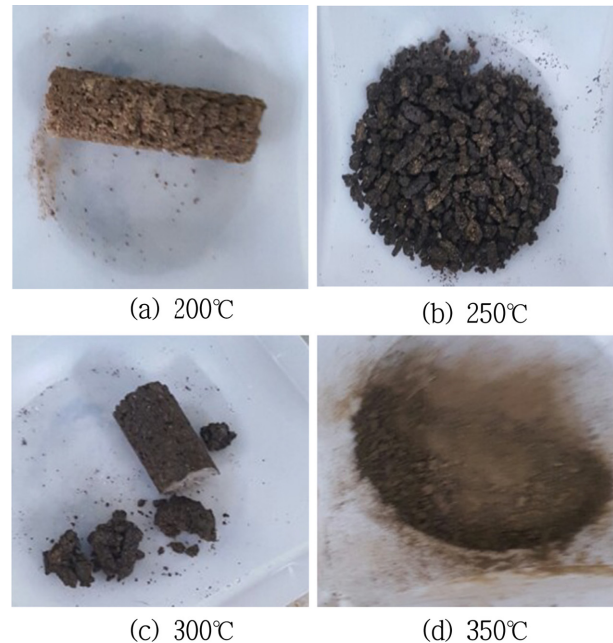


Figure 6. The shapes of waste artificial marble pellet after pyrolysis at different temperatures.

Table 1. The weight ratio of volatile materials and ash for waste artificial marble pellet (ASW 13-3-7) after heat at different reaction temperatures

Temperature (°C)	200	250	300	350
Volatile materials (wt.%)	6.4	24.4	38.1	62.2
Ash (wt.%)	93.6	75.6	61.9	37.8

바와 같이, 펠렛은 350 °C의 온도에서 형상이 완전히 붕괴되었으며, 이와 같은 이유는 $\text{AlO}(\text{OH})$ 만 남겨 놓고 펠렛을 구성하고 있는 수분과 PMMA수지가 모두 배출되었다는 것을 의미한다.

위의 온도에서 펠렛의 가열 전과 후의 회분과 휘발분의 무게를 Table 1에 나타내었다. 실험 결과 온도가 증가함에 따라 휘발분의 무게는 증가하고 회분의 무게는 감소하는 경향을 보였으며, 350 °C의 온도에서 회분 무게 37.8%만 남아 있다는 것은 350 °C의 외부 열원만으로도 폐인조대리석에 포함되어 있는 PMMA 성분이 모두 MMA로 전환되었다는 것을 알 수 있었다.

기존의 폐인조대리석 재생화에서는 폐인조대리석을 분말 그 상태로 적층시켜 열분해 하게 되면 분말 내부로 열의 침투가 용이하지 않을 뿐만 아니라 폐인조대리석 자체에서 발생되는 수분이 쉽게 배출되지 못하여 열을 충분히 공급하지 못하는 문제점이 발생한다. 본 연구 결과와 같이 전분을 이용하여 폐인조대리석 입자 표면을 완전히 코팅시켜서 펠렛 형태로 제작할 경우에는, 펠렛화된 폐인조대리석의 열분해 시 입자들 사이에 열이 쉽게

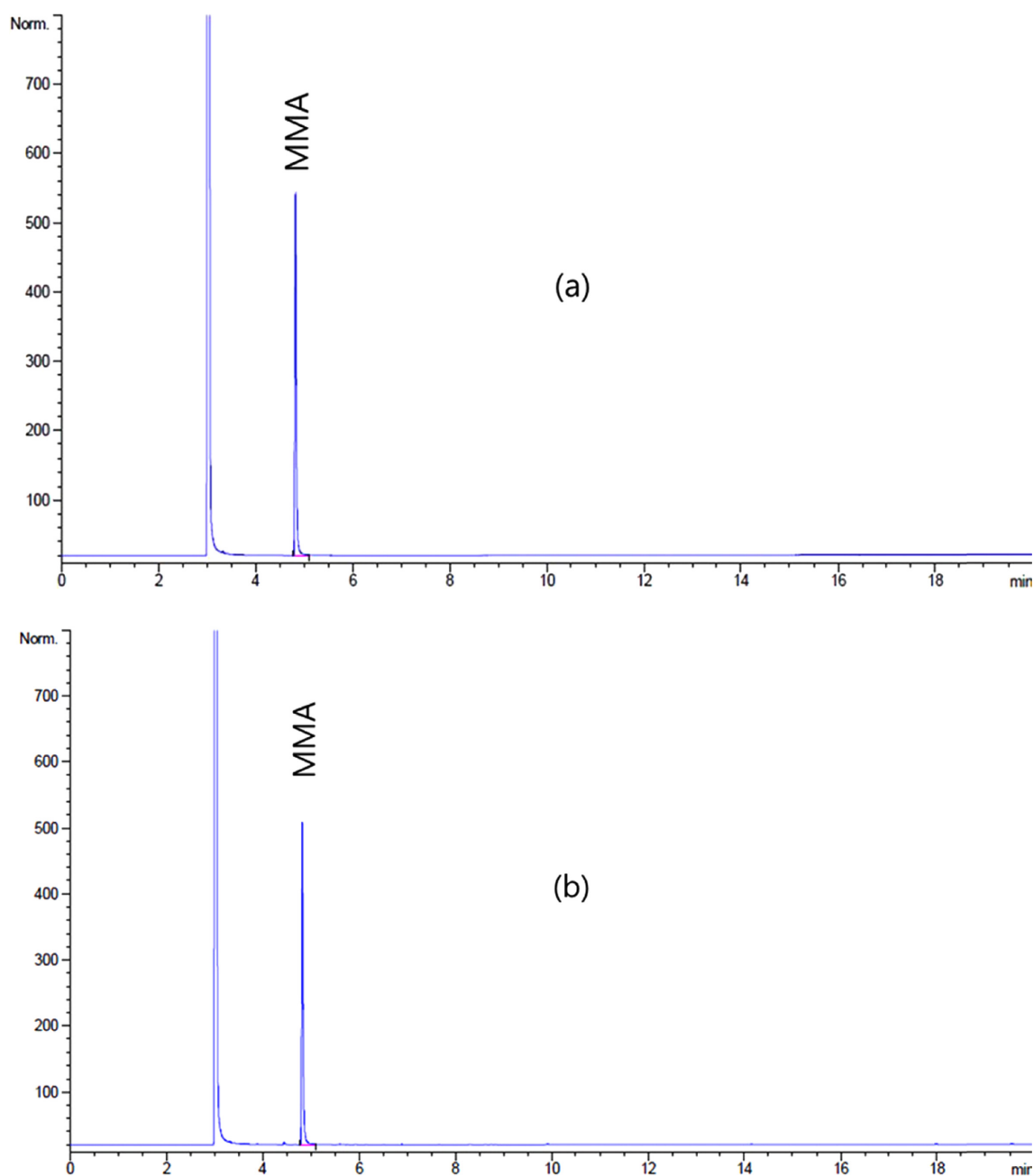


Figure 7. GC chromatogram of MMA; (a) MMA standard and (b) MMA in volatile materials.

공급될 뿐만 아니라 PMMA 또한 용이하게 배출되었다. 전분 코팅을 하지 않은 경우는 실제로 전기로에서 800 °C 이상의 열을 가해야 PMMA가 모두 열분해 되나, 전분을 코팅한 경우는 350 °C의 저온을 가해주어도 코팅된 전분이 자체 발화하여 PMMA를 완전히 분해시킬 수 있었다.

휘발성 물질의 성분 분석

펠렛이 열분해 되면서 배출되는 휘발성 물질이 MMA 가

맞는지 확인하기 위하여 표준물질의 MMA를 가스 크로마토그래피(GC)를 이용하여 비교 분석하였다. 분석결과, Fig. 7에서 보는 바와 같이 표준물질 MMA와 같은 머무름 시간대에서 휘발성 물질로부터 MMA 피크를 관찰 할 수 있었다.

Al₂O₃의 확인

폐인조대리석 펠렛을 350 °C에서 열처리한 시료를 X-선

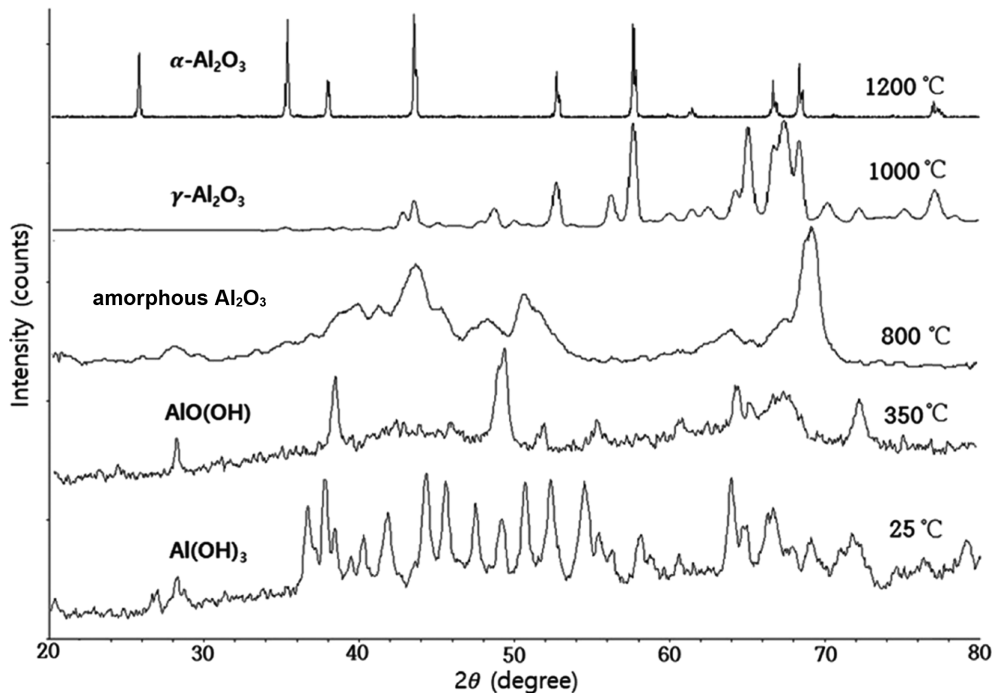


Figure 8. Conversion from $\text{Al}(\text{OH})_3$ to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ according to the variation of temperature.

회절분석기로 측정한 결과, Fig. 8에서 보는 바와 같이 25 °C에서는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 확인 되었다. 그리고 이 시료를 800~1,200 °C에서 1시간 소성하여 X-선 회절분석기로 다시 분석한 결과, 결정성상의 변화가 일어났다. 800 °C에서는 비정질 형태의 Al_2O_3 물질이 만들어졌고, 1,000 °C에서는 γ 구조의 Al_2O_3 결정성이 관찰되었으며, 1,200 °C에서는 α 구조의 Al_2O_3 결정상으로 변화되었음을 확인할 수 있었다. 이와 같이 Al_2O_3 를 산업체에서 단열재의 소재로 사용하기 위해서는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 구조로 결정상이 변화되어야 하므로 최종 분말을 1,200 °C로 소성해야 함을 알 수 있었다.

결론

본 연구에서 사용한 폐인조대리석 분말의 형태는 특정 형태를 갖지 않은 불균일한 모양을 갖추고 있었으며 비중은 2.29, 평균 입자 크기는 50~300 μm 이었다. 폐인조대리석 분말 자체의 열전도 예비 실험결과, 400 °C의 열원에서 10 mm까지는 열이 다소 전달되어지나 20 mm이상 넘어가면 단열이 되어 열전도가 쉽게 발생하지 않았다. 폐인조대리석의 열전도성을 상승시키기 위해 오일을 첨가한 경우, 열전도율은 우수하게 작용하여 MMA 회수는 용이하였으나 오일에 포함되어 있는 Al_2O_3 회수에는 추가적인 에너지가 소요되어 경제성이 많이 떨어진다는 것을 알 수 있었다.

본 연구는 대량 생산성과 경제성을 균형 있게 맞추기 위하여 옥수수 전분을 활용하여 폐인조대리석을 재활용하는 기술을 개발하였다. 폐인조대리석을 60~100 메쉬 크기로 파쇄하고, 파쇄 된 폐인조대리석 분말을 전분 용액과 혼합해 5~10 mm 정도 크기의 펠렛으로 성형하였다. 성형된 펠렛을 350 °C로 가열하여 MMA를 회수하고, MMA가 회수된 펠렛을 소성하여 산업체에서 활용 가능한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 회수하였다. 이와 같은 기술 개발은 폐인조대리석을 비교적 낮은 온도에서도 우수한 열 분해성을 가지도록 개선 하였으며 전반적으로 회수에 필요한 에너지를 절감하면서도 높은 회수율로 경제적인 효과가 탁월하다는 것을 입증하였다.

Acknowledgments. 이 논문은 2018년 환경부 산하 경북 녹색환경지원센터 연구비 지원으로 수행된 결과로, 이에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

- Kim, B. R.; Kim, C. W.; Seo, Y. G.; Lee, Y. S. *Korean Chem. Eng. Res.* **2012**, 50, 567.
- Kaminsky, W.; Eger, C. J. *Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, 58, 781.
- Grause, G.; Predel, M.; Kaminsky, W. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2006**, 75, 236.

4. Lee, K. W.; Shin, D. H. *J. Korean Soc. Waste Manage.* **2003**, *20*, 585.
 5. JNB Industries Co., Ltd. System and Method for Recycling Waste Artificial Marble using Fluidized Bed Rapid Pyrolyzing Technology. Korea Patent 1014246780000, July 23, 2014.
 6. Lee, S. K.; Jeong, E. K. Pyrolysis Processing System of Waste Artificial Marble and Processing Method of Waste Artificial Marble using the Same, Capable of Recycling the Waste Artificial Marble. Korea Patent 1009171050000, September 4, 2009.
 7. R&E Co., Ltd. Recovering Method of Methyl Methacrylate and Alumina from Waste Artificial Marble in which the Impurity is removed. Korea Patent 1008913780000, March 25, 2009.
-