

열분해에 의한 폐인조대리석으로부터 산화알루미늄 회수에 관한 연구

김복련 · 김창우 · 서양곤[†] · 이용순*

경상대학교 공과대학 생명화학공학과

경남 진주시 진주대로 501

*(주)알앤이

경남 창원시 창곡동 77-7

(2011년 10월 18일 접수, 2011년 12월 12일 채택)

A Study on Recovery of Aluminum Oxide from Artificial Marble Waste by Pyrolysis

Bok Roen Kim, Chang Woo Kim, Yang Gon Seo[†] and Young Soon Lee*

Department of Chemical and Biological Engineering, Gyeongsang National University,

501 Jinju-daero, Jinju, Gyeongnam 660-701, Korea

*R and E Ltd., 77-7 Changgok-dong, Changwon, Gyeongnam 641-390, Korea

(Received 18 October 2011; accepted 12 December 2011)

요 약

인조대리석은 천연대리석에 비해 우수한 외형, 높은 마감도, 고른 빛깔, 압력과 마모에 대한 우수한 저항성, 부식과 풍화에 대한 우수한 저항성 등의 장점을 가지고 있다. 그래서 인조대리석은 주방용 조리대, 욕실 세면대, 가구, 안내 데스크 등에 다양하게 사용되고 있다. 그러나 인조대리석을 자르고 마감하는 과정에서 많은 양의 폐기물들이 스크랩 또는 분진의 형태로 발생한다. 고급스런 인테리어 재료의 수요의 증가에 따라 인조대리석으로부터의 폐기물은 증가하고 있다. 폐인조대리석은 분쇄, 열분해, 증류공정 등을 통하여 전자재료, 세라믹 등의 원료가 되는 산화알루미늄 및 인조대리석의 원료가 되는 MMA로 재생이 가능하다. 폐인조대리석의 특성을 TGA/DSC 및 원소분석을 통해 그 특성을 분석하였다. 폐인조대리석을 분쇄 및 열분해하여 원 산화알루미늄을 얻었다. 본 연구에서는 원 산화알루미늄을 회수하는 공정의 최적화를 위해 Box-Behnken 실험계획법을 사용하였다. 원 산화알루미늄의 특성치는 색도 분석, 원소 분석 그리고 표면적 등에 의하여 평가하였다.

Abstract – Compared with the natural marble, the artificial marble has the advantages of excellent appearance, high degree of finish, even color, fine pressure and wear resistance, bear erosion and weathering, etc. It can be widely used in kitchen countertops, bath vanity tops, table tops, furniture, reception desks, etc. However, large amounts of artificial marble waste such as scraps or dust have been generated from sawing and polishing processes in artificial marble industry. Waste from artificial marble industry is increasing according to demand magnification of luxurious interior material. Artificial marble wastes can be recycled as aluminum oxide used as raw materials in electronic materials, ceramics production, etc., and methyl methacrylate(MMA) which become a raw material of artificial marble by pulverization, pyrolysis and distillation processes. The characteristics of artificial marble wastes was analyzed by using TGA/DSC and element analysis. Crude aluminum oxide was obtained from artificial marble waste by pulverization and thermal decomposition under nitrogen atmosphere. In this work, Box-Behnken design was used to optimize the pyrolysis process. The characteristics of crude aluminum oxide was evaluated by chromaticity analysis, element analysis, and surface area.

Key words: Artificial Marble, Recycle, Aluminum Oxide, Methyl Methacrylate, Pyrolysis, Box-Behnken Experimental Design

1. 서 론

아름답고 고급스럽지만 충격에 약하고 변색·부식되기 쉬운 천연대리석을 대신하는 인조대리석은 건축물의 내장재와 주방용 가구 및

욕실 세면대, 은행과 상가의 안내데스크와 상업시설 등의 인테리어 자재로 폭넓게 사용된다. 고급스런 인테리어재료의 수요증가에 의해 인조대리석의 생산량은 지속적으로 증가하고 있다. 2010년 총 생산량은 약 16만톤으로 2006년에 비해 28.3% 증가했다. 2011년 1월 인조대리석 내수량은 8,189톤으로 지난해 12월보다 136톤 증가했다. 수출량도 949톤 증가해 2006년 이후 동월 중 가장 높은 수치를 기록했다[1,2]. 인조대리석은 건축재료로 사용하기 위해 광택처리 공정

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ygseo@gnu.ac.kr

*이 논문은 한국에너지기술연구원 조순행 박사의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

및 제단을 하는 과정에서 생산량 중 약 15~20% 정도가 분진 및 스크랩 등의 폐기물로 발생된다. 2010년 한해에 발생한 폐인조대리석만 하여도 적게는 16,000톤에서 많게는 24,000톤의 산업폐기물이 발생되어 원자재 비용과 폐인조대리석의 처분비용으로 생산업체의 경제적 부담이 적지 않다[3].

폐인조대리석을 새로운 원료 또는 자원으로서의 재생을 통한 재활용은 기존에 매립하거나 소각하던 폐인조대리석의 처리방법에 비해 친환경적 처리 및 수입대체 효과 등이 있어 열분해 기술의 개발과 상업화는 매우 중요하다 할 수 있다[2,4]. 최근 고분자의 성형가공 온도범위가 안정적이기 때문에 난연제 전체의 30%를 차지하고 있는 수산화알루미늄[5,6]과 MMA의 가격이 급격하게 상승하는 초고유가 시대에는 인조 대리석을 이용해 완제품을 만드는 업체들은 원자재가 부담이 가중되는 상황이라 이 같은 기술이 더 필요하다. 최근 폐인조대리석을 이용하여 시멘트의 첨가제 또는 몰타르(mortar)로써 재활용하고자 하는 연구가 보고되었다[7-9].

인조대리석의 주성분은 poly methyl methacrylate(PMMA, $[-CH_2C(CH_3)CO_2CH_3-]_n$), 수산화알루미늄과 기타 첨가제로 구성되어 있다. 이 폐인조대리석은 열분해 처리에 의해 폐기물 중 PMMA는 methyl methacrylate(MMA, $CH_2=C(CH_3)CO_2CH_3$)로 약 70% 그리고 수산화알루미늄은 산화알루미늄으로 95% 재생이 가능할 것으로 예상된다. 폐인조대리석은 분쇄, 열분해, 하소 공정을 거쳐 전자재료, 촉매 지지체, 의료 세라믹, 내화물 등의 원료가 되는 산화알루미늄으로 재생이 되고, 분해공정에서 발생하는 기상의 생성물은 냉각, 유수 분리 및 증류공정을 거쳐 인조대리석의 원료가 되는 MMA로 재생이 된다. 산화알루미늄 재생공정에서 수산화알루미늄 분해시 일부 PMMA가 알루미늄에 잔존하여 탄화됨으로써 자원손실과 산화알루미늄의 품질저하의 원인이 되고 있다. 본 연구에서는 폐인조대리석을 일차적으로 분쇄하고 열분해하여 원(crude) 산화알루미늄을 얻는 공정을 최적화하기 위하여 Box-Behnken 실험계획법[10]을 이용하였다. 폐인조대리석의 특성을 TGA/DSC, 원소분석 등을 통해 분석하였고, 폐인조대리석을 열분해하여 추출된 산화알루미늄의 특성을 평가하기 위해 색도 분석, 원소분석, 표면적 등을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 실험계획

Box-Behnken 방법은 표면반응법(Response surface methodology)의 일종으로 주요 변수에 대한 최적화를 위한 실험계획법으로 생물공정의 최적화, 재료 합성 공정의 최적화 등에 자주 사용이 되어 왔다[11]. 본 연구에서는 Table 1에서 보여 주는 바와 같이 실험 인자로 폐인조대리석을 열분해하는 공정에서 중요한 인자 3개의 변수 즉, 승온 속도, 열분해 온도, 그리고 열분해 시간에 대해 각각 3수준으로 Box-Behnken 실험계획법을 이용하여 모두 15번의 실험으로 실시하였다. 얻어진 실험 데이터의 다항 상관관계 분석(multiple regression analysis)은 Box-Behnken법에서 제시된 방법에 따라 본 연구에서 개발된

Table 1. Experimental coded level

Factor	Level		
	-1	0	+1
x ₁ , heating rate (°C/min)	2	5	10
x ₂ , pyrolysis temperature (°C)	400	500	600
x ₃ , pyrolysis time (min)	60	90	120

FORTTRAN 프로그램을 이용하여 수행하였다. *F*-test는 2차 다항식의 통계적 유의성을 평가하기 위해 사용하였다.

2-2. 사용재료

본 실험에 사용된 폐인조대리석은 국내 J회사에서 생산 과정 중 발생된 파쇄품을 사용하였다. 파쇄품은 파쇄기를 이용하여 파쇄하여 약 2 mm의 크기의 입자를 선별하였고, 이 시료를 열분해하여 원 산화알루미늄을 얻었다. 또한 인조대리석 가공 중에 발생하는 분진을 수집하여 파쇄품과 특성을 비교하였다. 폐인조대리석 및 추출된 산화알루미늄은 60 °C에서 24시간 진공 건조하여 특성분석을 하였다.

2-3. 산화알루미늄 추출 실험

폐인조대리석으로부터 산화알루미늄을 추출하기 위한 열분해는 전기가열로를 이용하였으며, 내경 50 mm, 길이 1,000 mm인 알루미늄 나(99.8%) 재질의 관을 사용하여 제작되었다. 가열로는 1,300 °C까지 프로그램 가열이 가능하고, 가열로 중앙 및 좌·우측에 k-type 열전대를 설치하여 온도를 측정하였는데 가열로의 좌·우측에서는 대기 상태의 열손실로 발생하는 온도차이가 있어 중앙과는 약간의 차이가 있었다.

시료 용기에 폐인조대리석을 약 8 g을 정확히 칭량하여 가열관 중앙에 넣고 열분해를 실시하였으며 열분해공정 중 가열로 내 환원분위기를 유지하기 위하여 50 ml/min의 질소를 주입하면서 열분해 실험을 수행하였다. 열분해는 2~10 °C/min의 속도로 400 °C~600 °C까지 승온하여 60~120분간 유지하였다. 열분해 후 생성된 원 산화알루미늄의 무게를 측정하였다.

Fig. 1에는 열분해 공정의 온도 변화를 나타내었다. 열분해된 원 산화알루미늄의 특성분석을 위해 색도차계(CR-400, Konica Minolta Choma Meter) 및 원소분석기(EA1110, CE Instruments)에 의해 색도와 원소분석을 하였고, 비표면적은 비표면적 측정기(ASAP 2010, Micromeritics)에 의해 흡착 기체를 질소를 사용하여 액체질소 온도 조건인 77°K에서 흡착이 이루어지며, Brunauer-Emmett-Teller (BET) 식에 의하여 표면적을 구하였고, 미세세공 및 세공분포를 측정하였다. 원 산화알루미늄의 색도는 색차계를 이용하여 5회 반복하여 ΔL^* , Δa^* , Δb^* 값을 측정하여 식 (1)에 의하여 ΔE_{ab}^* 값을 구하여 평균값을 적용하였다.

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 인조대리석의 XRD, 원소 분석 및 열중량 분석

Fig. 2에 폐인조대리석과 그의 주 원료인 PMMA 및 수산화알루미늄의 XRD를 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 인조대리석의

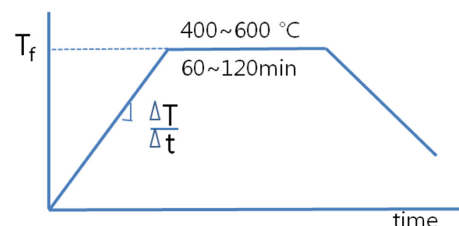


Fig. 1. Bake temperature curve.

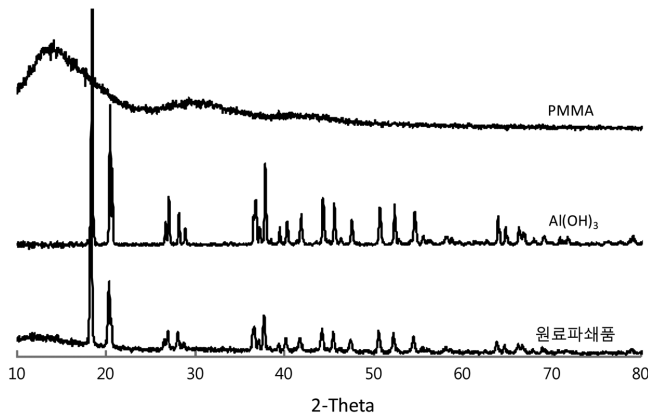


Fig. 2. XRD of PMMA, aluminum hydroxide and artificial marble waste.

Table 2. Ultimate analysis of artificial marble waste

Sample	Carbon	Hydrogen	H/C
Pulverization	26.62	6.08	0.23
Dust	25.77	6.37	0.25
PMMA	59.45	9.14	0.15

XRD는 PMMA와 수산화알루미늄의 특성을 모두 나타내고 있음을 알 수 있다.

Table 2는 사용한 폐인조대리석 파쇄품의 원소분석을 나타낸 것이다. 성분분석 결과 폐인조대리석의 파쇄품과 분진은 매우 유사한 값을 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 폐인조대리석에는 약 26~27%의 탄소를 함유하고 있고, 탄소와 수소의 비(H/C)는 0.23~0.25이었다. 인조대리석의 원료인 PMMA는 약 60%의 탄소를 함유하고 있고, H/C는 0.15이었다. PMMA는 $C_5H_8O_2$ 의 구조에 분자량이 100.12에 해당하고, 이론적인 H/C는 0.134에 해당한다. PMMA의 경우 원소분석에 의한 H/C는 0.15로 이론적인 값에 거의 접근하고 있음을 알 수 있다. 그러나 인조대리석의 파쇄품과 분진에는 PMMA뿐만 아니라 일부 첨가제가 들어 있고 수산화알루미늄 분해 시 수분이 발생함으로 PMMA의 이론치 보다 높은 H/C를 보였다. 따라서 폐인조대리석의 H/C는 인조대리석 제조에 사용된 수산화알루미늄에 기인하는 것으로 생각되며, 폐인조대리석에서 수산화알루미늄이 차지하는 비율은 60~70%에 해당한다.

Fig. 3과 4에 폐인조대리석의 파쇄품 및 분진에 대한 열분석 결과를 도시하였다. 두 시료는 분해 온도 및 분해 형태가 매우 비슷하였다. TGA/DSC의 분해형태 및 분해온도 그리고 원소분석의 결과가 매우 비슷하므로 파쇄품과 분진 모두 동일한 공정에 의해 재생이 가능할 것으로 생각된다. 비교를 위해 인조대리석의 원료인 PMMA와 수산화알루미늄의 TGA/DSC를 Fig. 5와 6에 나타내었다. Fig. 3과 4에서 보는 바와 같이 1,000 °C까지 5 °C/min의 승온 속도로 승온한 결과, 약 60%의 무게감소가 일어났다. 열분해는 크게 3단계 과정을 통하여 분해하였다. 각 구간 별로 보면 100~250 °C까지는 수분에 의한 무게 감소이고, 250~300 °C 영역에서 분해반응은 주로 수산화알루미늄의 탈수반응에 기인하는 것이고, 그 이후 400 °C까지는 PMMA가 분해되면서 발열피크가 나타남을 알 수 있다. 400~550 °C까지는 일부 유기화합물의 피치에 의한 분해와 수산화알루미늄의 분해(Fig. 6 참조)에 의한 것이며, 약 600 °C에서 폐인조대리석에 존재하는 분해 가능한 물질의 분해가 거의 끝났으며, 나머지는 40%의 대부분은

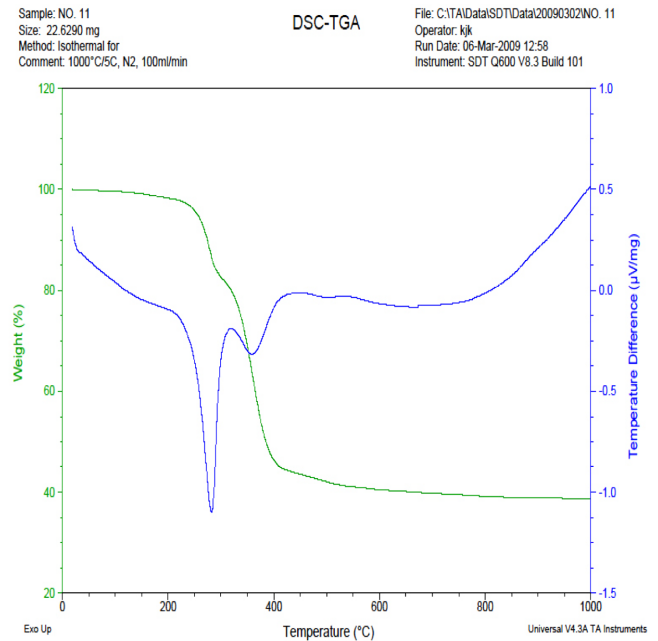


Fig. 3. TGA curve of artificial marble waste (heating rate: 5 °C/min).

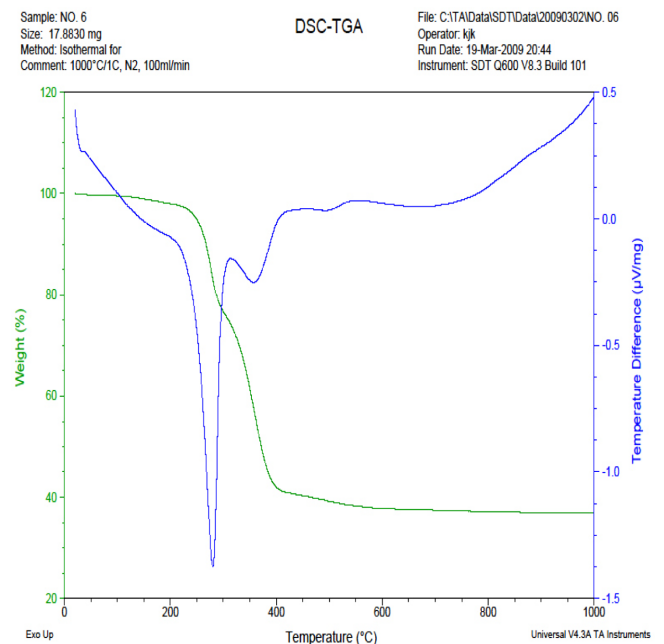


Fig. 4. TGA curve of artificial marble dust (heating rate: 5 °C/min).

산화알루미늄이며 일부 유기물의 분해에 의한 char 또는 산화알루미늄에 코킹되어 있는 상태의 유기물 등의 형태로 존재할 것으로 생각된다. 따라서 TGA/DSC 분석결과 폐인조대리석으로부터 약 40%의 산화알루미늄을 회수 할 수 있을 것으로 파악되었다. 그러나 알루미늄은 재생공정 중의 가열에 의해 변형 또는 휘발이 일어나지 않으므로 재생공정 중의 손실을 최소화 한다면 폐인조대리석에 존재하는 95%이상이 알루미늄을 재생할 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 PMMA는 240 °C에서 열분해가 시작되어 400 °C까지 분해가 진행되었고, 약 400 °C까지 승온하는 동안 99% 이상이 분해되었다. 일반적으로 PMMA에 적당한 열을 가하면 radical 반응으로서 고분자의 구조체에서 모노머 단위가 일정하게 이

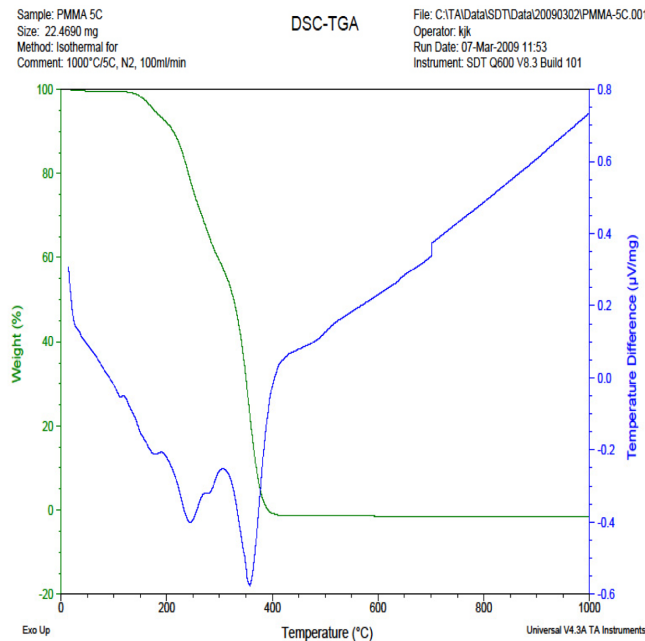


Fig. 5. TGA curve of PMMA (heating rate: 5 °C/min).

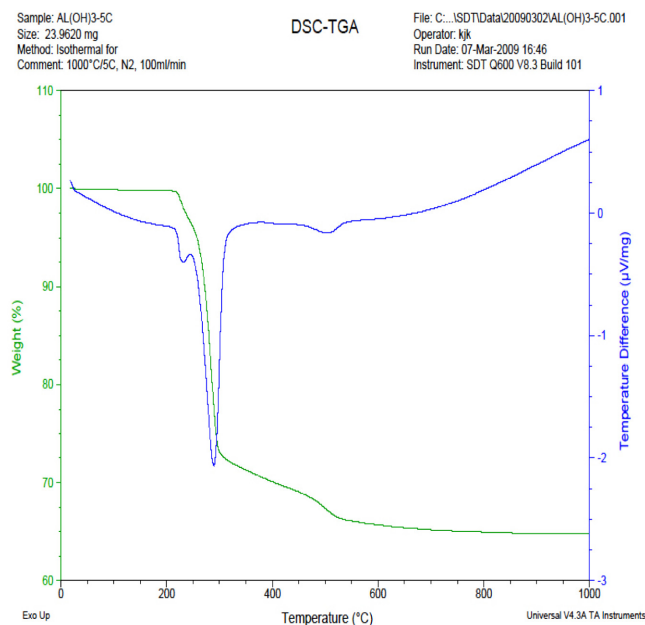


Fig. 6. TGA curve of aluminum hydroxide (heating rate: 5 °C/min).

탈하는 unzip 반응[12]을 통해 단량체인 MMA로 분해가 일어나며, PMMA의 약 90% 정도까지 MMA를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다[13,14]. PMMA가 unzip 반응에 의해 MMA로 분해되는 메커니즘을 Fig. 7에 나타내었다. 한편 수산화알루미늄은 가열에 의해 수분과 산화알루미늄으로 분해가 된다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 수산화알루미늄은 230 °C에서 분해가 시작되어 300 °C까지 급격하게 분해가 진행되었으며, 그 이후 540 °C까지 분해가 서서히 진행되었다. 수산화알루미늄은 약 800 °C에서 분해가 거의 완료되었다. 이론적으로 수산화알루미늄은 약 35%의 수분과 65%의 산화알루미늄으로 분해가 된다.

열분석 결과에서 보는 바와 같이 PMMA와 수산화알루미늄이 거의 유사한 온도에서 분해가 일어나므로 분해공정의 기상으로 수분과

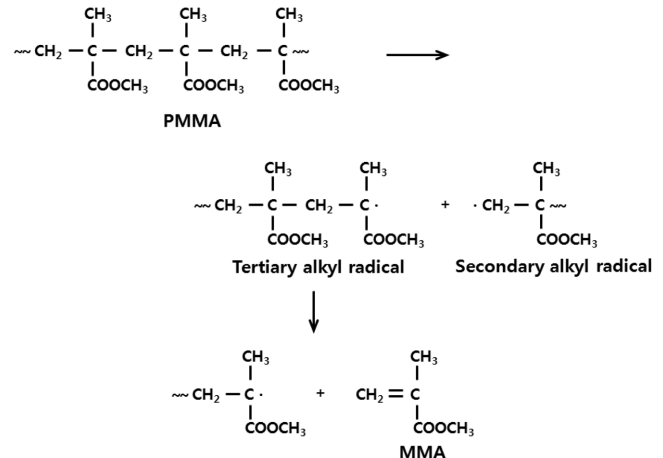


Fig. 7. Decomposition mechanism of PMMA by unzip reaction.

MMA 및 기타 PMMA의 분해물을 얻을 수 있으며, MMA는 증류 등의 기타 분리공정을 통하여 정제된 MMA를 얻을 수 있다. 유기물의 탄화공정은 산소가 부족한 분위기 즉 질소, 아르곤 등의 가스분위기에서 유기질 원료를 약 400~500 °C 정도로 가열하면 탈수·탈산 등의 분해가 일어나서 산소결합이 끊어지며 산소가 물, 일산화탄소, 이산화탄소 등의 형태로 방출되고 휘발분은 거의 제거되는 공정으로 고정탄소와 회분 등이 남게 된다[13,14]. 이 과정에서 분해가 되지 않은 유기물들이 원 산화알루미늄에 잔존하면서 탄화가 일어나서 산화알루미늄의 순도가 낮아질 뿐만 아니라 색도도 좋지 않게 된다. 게다가 분해되지 않고 남아 있는 PMMA는 원료 손실이 되어 회수율이 낮게 되는 원인이 되게 된다.

3-2. 인조대리석 열분해 사진

Fig. 8은 페인조대리석의 파쇄품과 열처리한 후의 사진을 나타내었다. 페인조대리석 파쇄품의 TGA 분석결과, 페인조대리석은 300~600 °C 사이에서 열분해가 일어난다. 그러나 300 °C의 열분해 온도 조건에서는 페인조 대리석의 열분해가 거의 이루어지지 않았으며, 최소 350 °C에서 분해가 진행되었다. 따라서 본 연구에서는 열분해 온도를 400~600 °C로 선정하였고, 열분해 온도가 400 °C에서 600 °C로 증가할수록 인조대리석 분해 생성물은 갈색에서 흑색으로 변하여 탄화가 더욱 진행된다는 것을 알 수 있다.

일반적으로 페인조대리석의 열분해 생성물에서 보다 순수한 산화알루미늄을 회수하기 위해서는 산소가 충분한 상태에서 온도를 900 °C에서 1,000 °C까지 가열하여 산화알루미늄 표면에 남아있는 탄소를 제거하여야 한다. 상업용 산화알루미늄을 흰색 고체이기 때문에 인조대리석으로부터 회수된 인조대리석이 색깔을 가진다는 것은 순도가 낮아질 뿐만 아니라 상품의 가치가 떨어진다는 것을 의미한다. 따라서 높은 온도에서 열분해하는 것은 PMMA의 일부가 분해되어 탄소가 되고 이것을 산화알루미늄의 순도저하 및 색도를 띄게 하는 단점이 있어 낮은 온도에서의 열분해가 유리함을 알 수 있었다.

3-3. Box-Behnken 실험계획에 의한 색도 분석

Box-Behnken 방법은 표면반응법(Response surface methodology)의 일종으로 주요 변수에 대한 최적화를 위한 실험계획법으로 생물공정의 최적화, 재료 합성 공정의 최적화 등에 자주 사용이 되어 왔다.

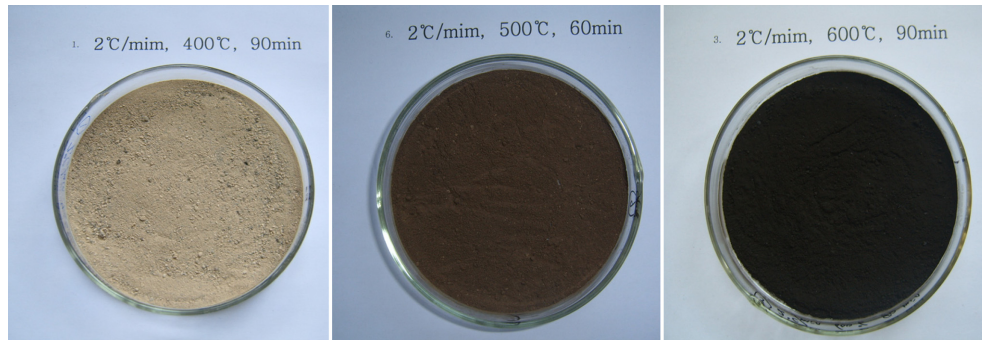


Fig. 8. picture after thermal decomposition (400~600 °C).

Table 3. Box-Behnken experimental design matrix for pyrolysis of artificial marble wastes.

Run	Factor			Response (chromaticity)
	x_1	x_2	x_3	
1	-1	-1	0	26.66
2	+1	-1	0	28.42
3	-1	+1	0	16.30
4	+1	+1	0	16.44
5	0	0	0	17.94
6	-1	0	-1	19.54
7	+1	0	-1	19.05
8	-1	0	+1	18.16
9	+1	0	+1	18.21
10	0	0	0	18.41
11	0	-1	-1	27.52
12	0	+1	-1	16.25
13	0	-1	+1	26.30
14	0	+1	+1	16.26
15	0	0	0	18.08

2³-factorial Box-Behnken법 Table 3에서 보는 바와 같이 중심점에서 3번의 반복실험을 행하며, 총 15번의 실험을 수행한다. 식 (2)에 나타난 바와 같이 2차 다항식의 모든 상호작용 항을 포함하여 예상 반응을 계산하는데 사용하였다.

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k b_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

여기서 \hat{y} 는 반응 변수를 나타내고, b_0 는 절편(interception) 계수, b_i 는 선형 영향의 계수, b_{ij} 는 2차(quadratic) 영향의 계수, b_{ij} 는 상호작용(interaction)의 영향을 각각 나타낸다.

Table 3에 Box-Behnken 실험계획법에 의해 실험 조건과 추출된 산화알루미늄을 색도값, e_{ab}^* 을 나타내었다. 식 (2)의 통계적인 유의성은 F -test에 의하여 확인하였다. Table 4에 2차 다항식에 대한 분산분석(analysis of variance) 표를 나타내었다. Table 4에서 보는 바와 같이 1차 항과 2차 항은 매우 유의한 것으로 나타났으나 상호작용 항은 유의하지 않았다. 즉 열분해 공정에서 승온 속도, 열분해 온도 그리고 열분해 시간은 상호 작용이 없고, 선형적으로 작용하는 것으로 나타났다. 선형 회귀 계수(linear regression coefficient)에 대한 유의성 검정은 t -test에 의해 실시하였으며, Pr 값은 각 계수에 대한 유의성을 검정하는 중요한 값이 된다. 작은 Pr 값은 해당 계수가 더 큰 유의성을 갖는다는 것을 의미한다. Table 5에 각 계수에 대한 가설검

Table 4. Analysis of variance(ANOVA) for the second-order polynomial model

Source	SS	DoF	MS	F	$Pr > F$
Model	282.17	9	31.35	147.74	0.0000
Linear terms	239.90	3	79.97	367.83	0.0000
Second terms	42.27	6	7.04	33.20	0.0007
Quadratic	41.16	3	13.72	64.66	0.0002
Interaction	1.11	3	0.37	1.74	0.2744
Residual	1.06	5	0.21		
Center points	0.12	2	0.06		
Remainder	0.94	3	0.31		
Total	283.23	14			

SS: sum of square, DoF: degree of freedom and MS: mean square. Statistically significant at 95% of confidence level ($Pr < 0.05$)

Table 5. Hypothesis test in linear regression coefficients

Parameter	DoF	Coefficient	Error	t -Value	$Pr > t$
Intercept	1	18.143	0.2660	68.2176	0.0000 **
x_1	1	0.183	0.1629	1.1205	0.3252
x_2	1	-5.456	0.1629	-33.5010	0.0000 **
x_3	1	0.429	0.1629	-2.6325	0.0580 *
$x_1^* x_1$	1	0.485	0.2397	2.0213	0.1133
$x_2^* x_2$	1	3.327	0.2397	13.8781	0.0002 **
$x_3^* x_3$	1	0.112	0.2397	0.4675	0.6645
$x_1^* x_2$	1	-0.405	0.2303	-1.7583	0.1535
$x_1^* x_3$	1	0.135	0.2303	0.5861	0.5893
$x_2^* x_3$	1	0.308	0.2303	1.3350	0.2528

정(hypothesis test)을 나타내었다. Table 5에서 보는 바와 같이 원 산화알루미늄의 색도에 대해 분해온도(x_2)는 매우 유의한 변수이며 2차 항까지 매우 유의한 변수이었고, 열분해 시간(x_3)은 유의한 변수이며 1차 항의 영향을 주는 것으로 나타났다. 한편, 승온 속도(x_1)는 유의하지 않는 변수이며, 역시 상호작용이 없는 것으로 나타났다. 따라서 원 산화알루미늄의 색도는 식 (3)에 의해 예측이 가능하다.

$$\hat{y} = 18.143 - 5.456x_2 - 0.429x_3 + 3.327x_2^2 \quad (3)$$

식 (3)에 의해 계산된 색도 값을 Fig. 9에 Contour으로 나타내었다. 순수한 산화알루미늄의 색도는 44이며, 흑연의 색도는 16이었다. 시중에 판매되는 산화알루미늄이 흰색인 것을 감안할 때 낮은 온도에서의 열분해가 유리하리라 본다. 승온 속도와 열분해 시간보다는 열분해 온도가 원 산화알루미늄의 색도에 영향이 크다는 것을 알 수 있다.

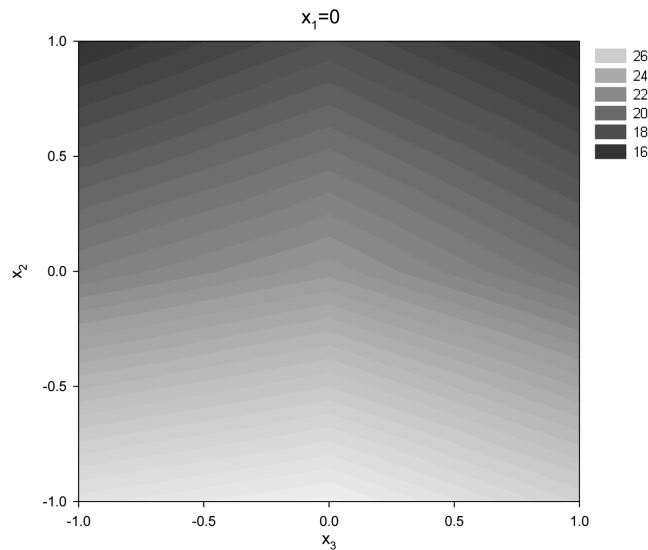


Fig. 9. Contour plot of chromaticity of crude aluminum oxide: the effect of pyrolysis temperature (x_2) and pyrolysis time (x_3).

3-4. 원 산화알루미늄의 원소분석 및 표면적 분석

폐인조대리석의 열분해에 의해 얻어진 원 산화알루미늄에 대한 비 표면적 등의 특성치를 Table 6에 나타내었다. 본 연구의 범위에서는 승온 속도 10 °C/min, 열분해 온도 400 °C, 열분해 시간 90분(Run 2)에서 31.7%의 분해율을 나타낸 것을 제외하고는 50~60%의 분해율을 나타내었다. Run 2에서 분해율이 낮은 것은 비교적 짧은 체류시간과 낮은 열분해 온도에 의해 폐인조대리석의 분해가 거의 진행되지 않은 것으로 생각되며, 열분해 후 생성된 물질도 거의 폐인조대리석과 유사한 모양을 그대로 유지하였다. 같은 낮은 열분해 온도 즉 400 °C 일지라도 승온 속도가 낮고 열분해 시간이 긴 경우, 즉 열분해기에서의 체류시간이 긴 경우에는 약 52%의 분해율을 나타내었다. 한편 승온속도와 열분해 시간에 관계없이 분해 온도가 500 °C일 때 상대적으로 비표면적이 큰 원 산화알루미늄을 얻을 수 있었다. 또한 이 조건에서 상대적으로 높은 H/C 값을 얻었다. 이는 Fig. 5 및 6에서 보듯이 PMMA는 400 °C까지 분해가 진행되는 반면 수산화알루미늄은 약 540 °C까지 분해가 진행되므로 분해온도가 500 °C로 설정하였을 때는 보다 많은 PMMA가 분해되었고,

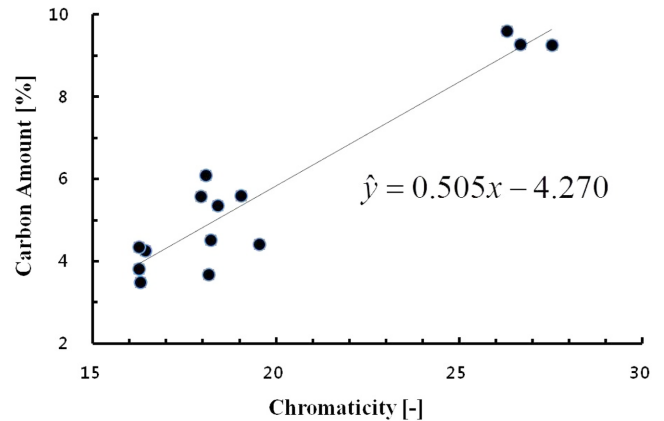


Fig. 10. Relationship of chromaticity and carbon amount of crude aluminum oxide.

Table 7. ANOVA for the linear model of relationship between chromaticity and carbon amount

Source	SS	DoF	MS	F	Pr > F
Regression	54.04	1	54.04	102.44	0.0000
Residual	6.33	12	0.53		
Total	50.37	13			

상대적으로 적은 양의 수산화알루미늄이 분해되었음을 의미한다. 따라서 분석 결과와 분해온도 및 체류 시간 등을 고려하면 승온속도 2 °C/min, 열분해 온도 500 °C, 열분해 시간 60분의 조건이 가장 최적으로 판단된다.

Fig. 10에 원 산화알루미늄의 색도와 탄소 함량의 관계를 나타내었다. 원 산화알루미늄의 색도(x)와 탄소함량(y)의 선형관계를 알아 보기 위해서 단순 선형회귀분석을 실시하였으며 분산분석표를 Table 7에 나타내었다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 색도는 탄소의 함량과 매우 유의한 수준($Pr < 0.01$)에서 선형적인 관계를 가짐을 알 수 있고, 식 (4)에 의해 표시될 수 있으며

$$\hat{y} = 0.505x - 4.270 \quad (3)$$

이때 회귀계수(regression coefficient)는 0.895였다.

Table 6. Physical properties of crude aluminum oxide

Run No	Burn-off [%]	BET [m ² /g]	pore volume [cm ³ /g]	pore size [Å]	H/C
1	52.66	47.94	0.0455	38.0021	0.2061
2	31.68	1.88	0.0007	14.4302	0.1871
3	59.72	243.04	0.2683	44.1605	0.3426
4	59.29	243.51	0.2767	45.4485	0.2168
5	57.63	299.89	0.2175	29.0138	0.2752
6	58.76	367.92	0.2530	27.5069	0.3698
7	56.84	313.79	0.2254	28.7259	0.2683
8	58.96	373.89	0.2842	30.4043	0.4344
9	58.57	330.82	0.2591	31.3288	0.3159
10	58.02	297.46	0.2123	28.5457	0.2825
11	51.88	14.72	0.0259	70.3580	0.2062
12	59.43	243.53	0.2605	42.7811	0.2311
13	52.19	22.35	0.0157	28.1054	0.2080
14	59.64	267.47	0.307	45.9109	0.2424
15	57.07	275.41	0.1933	28.0742	0.2307

4. 결 론

인조대리석 제조공정에서 불가피하게 발생하는 폐인조대리석 분진 또는 스크랩 등의 폐기물을 분쇄, 열분해 과정을 거쳐 타일, 내화물, 도자기 등의 원료로 사용 가능한 원 산화알루미늄(Al_2O_3)으로 재생이 가능하였다. 폐인조대리석의 TGA분석결과 열분해 온도구간은 250~450 °C이고, 최대 열분해 속도는 열분해 온도가 약 300 °C일 때 나타났다. 저온에서 열분해한 원 산화알루미늄은 밝은 색깔을 나타내었고, 고온에서 열분해 한 것은 검은 색을 나타내었는데 이것은 탄소성분의 탄화로 의한 것으로 분석된다. 폐인조대리석에서 원 산화알루미늄을 회수하는 공정을 최적화하기 위해 공정 변수로 승온속도, 열분해 온도 그리고 열분해 시간을 선택하였고, Box-Behnken 실험 계획법에 의해 실험을 실시하였다. 원 산화알루미늄의 색도, 탄소와 수소의 비, 비표면적 등을 분석한 결과 승온속도 2 °C/min, 열분해 온도 500 °C, 열분해 시간 60분의 조건이 가장 최적이었다.

참고문헌

1. Ministry of Environment, Generation and Treatment of Waste in Korea in 2006(2007).
2. Hong, S. and Kim, P. J., "International Restrictions and Counterplans of Brominated Flame Retardants," *Prospectives of Industrial Chemistry*, **8**(6), 3-20(2005).
3. Shin, D. H., Nho, N.S., Kim, S. S., Kim, K. H. and Jeon S. G., "A Review on R&D and Commercialization of Oil Recovery from Waste Plastics by Pyrolysis," *J. Korean Ins. Resources Recycling*, **19**(1), 3-12(2010).
4. Jang, D. H., Nam, B. D., Nah, S. K. and Nah, J. W., "Pyrolysis of Waste Marble Powder," Spring conference on The Korean Soci-

- ety of Industrial and Engineering Chemistry, May, Seoul(2007).
5. Kwak, T. S., Lee, B. J., Yang, Y. K., Choi, J. H. and Kim, H. J., "The R&D Trends of Polymer Flame Retardants," *Industrial Chem.*, **8**, 36(2005).
6. Mok, Y. I., "A Review of the Flame Retardation of Flammable Polymers," *Appl. Chem.*, **15**, 211(1977).
7. Hwang, E. H. and Hwang, T. S., "Comparison of Physical Properties of PAE Polymer-Modified Mortars from Recycled Waste Artificial Marble and Waste Concrete Fine Aggregates," *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**(4), 585-591(2007).
8. Hwang, E. H., Ko, Y. S. and Jeon, J. K., "Effect of Polymer Cement Modifiers on Mechanical and Physical Properties of Polymer-Modified Mortar using Recycled Artificial Marble Waste Fine Aggregate," *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 265-271(2008).
9. Aruntas, H. Y., Guru, M., Dayi, M. and Tekin, I., "Utilization of Waste Marble Dust as an Additive in Cement Production," *Mater. Des.*, **31**, 4039-4042(2010).
10. Box, G. B. P. and Behnken, D. W., "Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables," *Technometrics*, **2**(4), 455-475(1960).
11. Kotlar, C. E., Agüero, M. V. and Roura, S. I., "Simultaneous Optimization of Biomass and Protease Biosynthesis by a Local Isolated *Pseudomonas* sp. - Response Surface Optimization using Box-Behnken Design," *Ind. Biotechnol.*, **6**(6), 364-374(2010).
12. Grassie, N., "Structural Information from Degradation Studies," *Pure Appl. Chem.*, **54**(2), 337-349(1982).
13. Kaminsky, W. and Eger, C., "Pyrolysis of Filled PMMA for Monomer Recovery," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **58-59**, 781-787(2001).
14. Grause, G., Predel, M. and Kaminsky, W., "Monomer Recovery from Aluminium Hydroxide High Filled Poly(methyl methacrylate) in a Fluidized Bed Reactor," **75**, 236-239(2006).