creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학박사 학위논문

초임계 유체를 이용한 인조대리석 미분의 재활용에 관한 연구

Recycling of artificial marble powder using supercritical fluids

2021 년 2 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

홍기영

초임계 유체를 이용한 인조대리석 미분의 재활용에 관한 연구

Recycling of artificial marble powder

using supercritical fluids

지도 교수 이 윤 우

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함

2021 년 2 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

홍기영

홍기영의 공학박사 학위논문을 인준함

2021 년 2 월

위 원 장	김 도 희	(인)
부위원장	이 윤 우	(인)
위 원	이 원 보	(인)
위 원	김 학 용	(인)
위 원	이 홍 식	(인)

초 록

초임계 유체를 이용한 인조대리석 미분의 재활용에 관한 연구

서울대학교 대학원

공과대학 화학생물공학부

홍기영

폐 인조대리석 미분 (AMP; artificial marble powder) 은 아크릴 수지인 PMMA(Poly (methyl methacrylate)) 와 수산화 알루미늄 (ATH; aluminum trihydroxide) 으로 이루어진 유/무기물 복합체로 인조대리석 제조 공정 중에 투입량의 15 wt. % ~ 20 wt. % 가 폐기물로 발생된다. 현재는 이를 효율적으로 재활용 할 수 있는 방법이 없고, 열분해 공정을 이용하여 생성되거나 회수되는 물질들의 쓰임새가 제한적이다. 또한 열분해 공정을 이용한 재활용은 높은 온도를 요구하고 생성물의 낮은 품질로 인해 경제적 손실을 야기하여 현재는 이를 통한 재활용보다는 분쇄 및 소성에 의한 처리가 주를 이뤄 환경 문제로 대두되고 있다. 이 연구에서는

기존 공정의 한계점을 극복하고 새로운 재활용에 관한 대안을 제시하고 초임계 유체를 이용하여 인조대리석 미분의 재활용하는 연구를 진행하였다.

열분해 공정을 이용한 인조대리석의 재활용에서는 기존 PMMA의 열분해와는 달리, 단열 충진제로 들어가는 수산화 알루미늄 ($Al(OH)_3$) 이 고온에서 보헤마이트 (AlOOH) 를 거쳐 알루미나 (Al_2O_3)로 변환되면서 탈수 반응을 일으킨다. 이때 생성된 물과 해중합된 MMA (methyl methacrylate) 단량체는 가수 분해 반응에 의해 MAA (methacrylic acid)와 메탄올을 생성하게 되고 이로 인해 MMA 의 회수율이 떨어뜨린다. 또한 수산화 알루미늄의 단열 특성과 생성되는 물이 필요 공정 온도를 증가시켜 높은 공정 온도와 긴 반응시간을 요구하게 된다.

이러한 결과는 초임계 수를 이용한 실험에서도 같은 양상을 보였다. 이 연구에서는 MMA 의 수율을 높이기 위해 초임계 메탄올을 용매로 선택함으로써 에스테르화 반응을 촉진시켜 MMA가 MAA로 가수 분해되는 반응을 억제시킴과 동시에 초임계 메탄올로 PMMA를 해중합하는 반응을 유도하였다. 또한 열분해 공정에 비해 낮은 공정 온도와 반응 시간으로 MMA 회수에 성공하였으며, 충진제인 수산화 알루미늄의 변환을 억제하거나 단일 물질화 하면서 재활용의 가능성을 제시하였다.

주요어 : 초임계 유체, 고분자, 재활용, PMMA, 인조대리석
학 번 : 2013-30991

목 차

1. 서 론 1

2. 배경 이론 5

2.1. 초임계 유체 5
2.1.1. 초임계 유체의 특성 5
2.1.2. 대표적 초임계 유체 9
2.1.2.1. 초임계 수 11
2.1.2.2. 초임계 메탄올 15
2.2. 인조대리석 16

3. 선행 연구 검토 21

3.1. 고분자의 재활용 21
3.2. PMMA 23
3.3. 열분해를 이용한 PMMA 의 재활용 25
3.4. PMMA 계 인조대리석 미분의 재활용 28

4. 실험 및 분석 35

4.1. 원료 35
4.2. 실험 장치 38
4.3. 실험 방법 40
4.4. 분석 43
4.4.1. 가스 크로마토그래피 (GC; Gas Chromatograph) 43
4.4.2. 푸리에 변환 적외분광법
(FT-IR; Fourier transform infrared spectroscopy) 44
4.4.3. X선 회절 (XRD; X-ray diffraction) 44

4.4.4. 열중량 분석기 (TGA; Thermogravimetric analysis) 44

5. 결과 및 고찰 46

5.1. 원료 조성 46
5.2. 용매의 선택 51
5.3. 초임계 메탄올 실험 결과 55
5.3.1 액상 분석 결과 55
5.3.1.1. GC-FID 55
5.3.1.2. GC-MS 63
5.3.2. 고상 분석 결과 72
5.3.2.1. FT-IR 결과 72
5.3.2.2. XRD 결과 78
5.3.2.3. TGA 결과 87

6. 결론 및 향후 과제 95

참고 문헌 98

부록 108

그림 목차

그림 2-1 상평형도.....7

그림 2-2 초임계 유체의 특성.....8

그림 2-3 물의 유전율 상수 (dielectric constant) 13

그림 2-4 물의 이온곱 상수 (K_w).....14

그림 2-5 인조대리석의 제조과정과 폐 인조대리석 재활용 방법.....20

그림 3-1 PMMA 분해 매커니즘.....27

그림 3-2 반응온도에 따른 생성물의 변화 [30].....33

그림 3-3 유동층 반응기를 이용한 AMP 열분해 실험에서
공정 조건 별 MMA 수율 [30] 34

그림 4-1 제공된 인조대리석 내 수산화 알루미늄의 SEM 사진.....37

그림 4-2 용융 염조와 고압 배치 반응기.....39

그림 4-3 실험 및 분석 방법 모식도.....42

그림 5-1 ATH, PMMA, AMP 의 열적 특성 47

그림 5-2 주사 전자 현미경으로 관측한 인조대리석.....50

그림 5-3 (a) MMA의 가수 분해 반응 MAA 의 에스테르화 반응
(b) 억제된 MMA 가수 분해 반응.....54

그림 5-4 반응 조건에 따른 MMA 수율.....57

그림 5-5 액상 내에서의 MMA의 피크 면적 분율.....59

그림 5-6 반응시간 20 분 일 때 온도 변화에 따른 최상위 5개 생성물

의 피크 면적 함량 변화.....66

그림 5-7 MMA의 2차 반응으로 인해 생성되는 대표적인 화합물과 화학 구조 68

그림 5-8 반응 조건에 따른 2차 생성물과 MMA의 선택도.....71

그림 5-9 원시료, PMMA 와 ATH 의 분광학적 분석 결과.....73

그림 5-10 반응시간 5 분일 때 FT-IR 결과.....75

그림 5-11 반응시간 10 분일 때 FT-IR 결과 76

그림 5-12 반응시간 20 분일 때 FT-IR 결과 77

그림 5-13 초임계 수를 이용한 각 온도별 XRD 결과.....80

그림 5-14 반응온도 673 K, 각 시간에서의 초임계 수 XRD 결과 ..81

그림 5-15 반응온도 5 분, 각 온도에서의 초임계 메탄올 XRD 결과84

그림 5-16 반응온도 10 분, 각 온도에서의 초임계 메탄올 XRD 결과 85

그림 5-17 반응온도 20 분, 각 온도에서의 초임계 메탄올 XRD 결과 86

그림 5-18 반응시간 5 분일 때 각 온도 별 TGA 결과 92

그림 5-19 반응시간 10 분일 때 각 온도 별 TGA 결과 93

그림 5-20 반응시간 20 분일 때 각 온도 별 TGA 결과 94

1. 서 론

전세계적으로 환경 오염이 꾸준히 사회 문제로 대두되면서, 가격 경쟁력이 우수하고 기타 물성이 우수한 플라스틱의 처리 방안에 대한 연구가 지속되고 있다. 산업화가 진행됨에 따라 그 수요는 폭발적으로 증가되고 있으며 생분해나 자가분해 등의 어려운 플라스틱 특성상 사용량 증가와 성능 개선은 환경 오염과 직결되고 있기 때문이다. 플라스틱의 무분별한 소비를 지양하기 위해 이를 재활용하거나 공급을 제한하는 여러 가지 환경 규제들이 제안되고 있으나, 실질적으로 재활용되는 부분은 제한적이다. 현재 세계적으로 생산되고 있는 플라스틱의 생산량은 2010 년 기준으로 2.1 억 톤이었으며 꾸준히 증가하는 추세를 띄고 있다 [1]. 이처럼 플라스틱이 큰 환경문제의 주범으로 대두되면서 이의 재활용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 폐 플라스틱의 재활용에 대한 연구들은 여러가지 방법으로 연구되어 왔으나, 폐용 플라스틱들은 회수, 분리, 세정 등의 이유로 화학적 재활용이 어렵다는 단점이 있고, 특히 열경화성 고분자나 첨가 고분자의 경우는 열만으로는 원료화 하기 어려워 산업적으로 재활용 되는 분야는 많지 않다. 현재 발생하는 폐 플라스틱의 경우 매립 (landfill) 이나 소성 (incineration) 등 외에는 별다른 재활용 방법이 없어 이들의 방법을 처리된다. 또한 이러한 폐용 (disuse) 에 의한 폐기물

외에도 플라스틱이나 그를 이용한 생산물을 만들 때 생성되는 부산물이나 제조 공정 폐기물들이 발생한다. 예를 들면 인조대리석 제조 공정 중에 발생하는 폐 인조대리석 미분이 그러하다. 인조대리석은 후 가공 공정 중에 15 wt. % ~ 20 wt. % 의 미분 형태의 인조대리석이 발생하는데 현재 이를 재활용하는 데에는 한계가 있고, 이는 큰 경제적 손실과 환경 파괴를 초래하고 있다. 이 연구에서는 초임계 유체를 이용하여 제조 공정 중에 발생된 실제 폐 인조대리석 미분의 재활용에 대한 연구에 초점을 두려고 한다.

인조대리석에 사용되는 PMMA 는 대표적인 열가소성 고분자로 열에 의한 해중합으로 쉽게 재활용되는 특성을 가지고 있다. 이 때의 해중합 반응은 'Unzip reaction'이라 불리우며 말단기에서부터 단량체가 일정하게 이탈하는 반응의 형태를 띄며 대략적으로 493 K ~ 532 K 에서 높은 수율로 얻어진다 [2–5]. Manring et al. 은 PMMA 가 완전히 분해되는 온도는 573 K 라고 보고했고, 593 K 이상에서는 라디칼 생성에 의해 무작위 결합 절단이 일어난다고 보고 했다 [6–8]. 또한 PMMA 의 해중합이 603 K 에서 673 K 에서 유리하며, 그 이상의 온도에서는 무작위 절단에 의해 다른 유기물을 생성한다는 연구들이 보고되었다 [5,9,10].

현재 PMMA 의 재활용을 위한 열분해 연구는 몇몇 연구자에 의해 성공적으로 수행되었다. 또한 재활용된 PMMA 를 이용하여 재-

중합하여 사용되는 연구 또한 수행되어 왔다 [11,12]. 특히 Kaminsky 그룹은 유동층 반응기와 용융 염조를 이용한 회분식 반응기 실험으로 MMA 를 회수하는데 성공하였다 [13–15]. 이 그룹은 PMMA 의 열적 재활용 방법에서 573 K 이상에서 성공적으로 수행되었다고 보고하였다. 그들은 유동층 반응기를 이용하여 723 K 에서 최적화에 성공하여 99 % 이상의 높은 수율의 MMA 를 회수하는데 성공하였다. G. Lopez et al. 그룹은 유동층 반응기 외에도 conical spouted bed reactor 를 이용한 연구도 진행되었으며, 이 때의 수행 온도는 673 K ~ 823 K 였으며, MMA 회수에 가장 효과적인 온도는 673 K 라 언급했다 [16].

최근 수십년 동안, 초임계 유체는 독특한 성질에 의해 고분자의 재활용에 유망한 방법으로 주목 받아 왔다. 초임계 유체의 높은 열 확산성은 고분자 격자내 열 전달의 효율을 증진시킨다 [17,18]. 그러므로 초임계 유체를 이용한 고분자의 재활용은 낮은 공정 온도나 짧은 공정 시간 등의 완화된 조건을 기대해볼 수 있다. 많은 연구자들은 선행 연구에서 초임계 수와 초임계 메탄올은 이러한 고분자들에 적합한 용매라 보고 되어 왔다 [1,17,19–23]. 폐 인조대리석 미분의 재활용에 대해서 여러 가지 방법으로 시도되어 왔지만 그 들의 한계점을 극복하고 개선된 공정을 제안하고자, 이 연구에서는 초임계 유체를 이용한 방법을 제안한다. 먼저 PMMA 의 해중합에 적합한 용매를 선정하는 연구가 선행되었고, 그 후 초임계

메탄올을 통해 MAA 의 생성을 억제함과 동시에 반응 중 무기물의 변화를 최소화하는 방향으로 연구를 진행하고자 한다.

2.배경 이론

2.1. 초임계 유체

2.1.1. 초임계 유체의 특성

초임계유체 (supercritical fluids) 란 임계점 이상의 온도와 압력 하에 있는 비응축성 유체로서, 물질 고유의 특성에 의해 결정되는 물질의 상 상태 중의 하나로, 독특한 성질을 나타낸다. 그림 2-1 에 나타난 바와 같이 물질은 온도와 압력에 따라 기체, 액체, 고체의 3 가지 상으로 존재한다. 일반적으로 액체와 고체는 서로 뭉치려는 응집력이 세고, 기체는 분자들이 흩어지려는 확산성이 크다. 이러한 상태에서 온도가 증가하면 분자들은 흩어지려는 성향이 증가하고 압력이 증가하면 뭉치려는 성향이 강해지는데 이러한 온도와 압력이 함께 증가할 경우 임계점 (critical point) 이라 일컬어지는 일정 지점을 지나면 액체와 기체의 중간적 성질을 띄는 네 번째 상을 이룬다. 이러한 상을 초임계 상이라고 하며 이때의 유체를 초임계 유체라 한다. 그림 2-2 에서와 같이 초임계 유체는 액체에 가까운 큰 밀도, 기체에 가까운 낮은 점도와 높은 확산계수, 매우 낮은 표면 장력 등의 우수한 물성을 동시에 가지고 있다. 초임계 유체는 밀도를 이상기체에 가까운 희박 상태에서부터 액체 밀도에 가까운 고밀도 상태까지 연속적으로 변화시킬 수 있기 때문에 용해도, 점도, 확산 계수, 열전도도 등을

조절할 수 있는 제어성을 가진다. 결론적으로 초임계 유체는 점도가 낮아 확산성을 갖으면서 밀도와 열전도도가 높아 물질과 열을 잘 전달하는 성질을 갖게 된다 [18]. 모든 물질에서는 초임계 상태가 존재하지만, 산업적으로나 학술적으로 가장 많이 사용되고 응용되는 물질은 제한적으로 대표적인 물질로는 물과 이산화탄소, 메탄올 등을 들 수 있다.

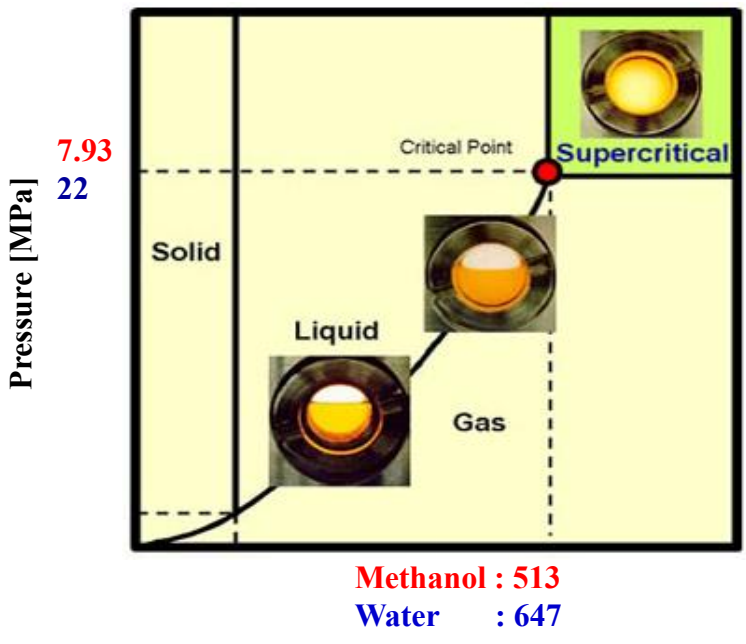

Pressure [MPa]
7.93
22
Critical Point
Supercritical
Solid
Liquid
Gas
Methanol : 513
Water : 647
Temperature [K]

그림 2-1 상평형도

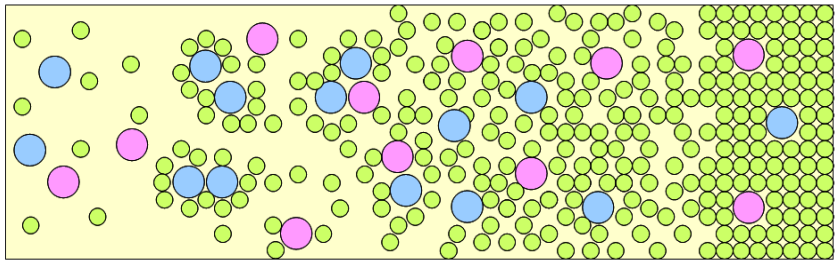


그림 2-2 초임계 유체의 특성

2.1.2. 대표적 초임계 유체

모든 물질은 임계점이 존재하여 이론적으로는 모든 물질이 초임계 상으로 존재하여야 하지만, 그 과정에서 열화되어 변성되기 때문에 모든 물질이 초임계 유체로써 사용되지는 못한다. 연구나 산업 분야에서 많은 연구 및 사용되는 대표적인 초임계 유체들과 그들의 임계 특성은 표 2-1 과 같다. 이들 물질들은 상대적으로 독성이 낮고 환경 친화적이라는 특징들을 가지고 있어 기존에 유기 용매들의 대체 물질로 사용되고 있다.

표 2-1. 대표적인 초임계 유체의 임계점

	Tc (K)	Pc (MPa)
이산화탄소	304	7.4
물	647	22
메탄올	513	8.1
에탄올	517	6.4

2.1.2.1. 초임계 수

물은 주변에서 쉽게 구하기 쉬운 물질로 기존에 알려진 바와 같이 인체에 무해하고 잘 타지 않으며 이온성 물질과 극성 물질들을 잘 녹이는 능력으로 가장 널리 사용되고 있는 물질 중 하나이다. 반대로 탄화수소와 같은 비극성 물질에 대한 용해도는 매우 낮은 편으로 이런 물질들의 용매로는 부적합하다. 이러한 물이 초임계 상태가 되면 몇 가지 독특한 성질을 가지게 되는데 대표적인 것이 유전율 상수 (dielectric constant) 와 이온곱 상수 (ion product constant)이다. 임계점 근처에서 물성이 크게 변하는 것은 분자간에 존재하던 강력한 수소 결합이 임계점에서 크게 약화되어 변칙적인 물성의 변화를 일으키게 되는 것이다 [24]. 초임계 상태의 물 (Tc = 647 K, Pc = 22 MPa) 은 수소 결합이 약해지면서 그림 2-1 에서 처럼 유전체 상수 (dielectric constant) 가 상온 · 상압의 물에 비해 크게 떨어져서 비극성 용매의 특징을 가지게 된다. 이 같은 이유로 분자 간 결합이 약해지면서 기존에 용해력을 갖던 무기 염은 용해하지 못하는 반면, 벤젠과 같은 유기화합물과 산소, 수소 등과 같은 기체를 완전히 녹이는 등 탄화수소 화합물들에 대한 용해력이 생기며 또한 촉매 역할을 하게 된다. 또, 초임계 수가 반응 용매로서 뛰어난 특성을 나타내는 또 하나의 이유로서 이온곱 상수 (ionic product constant) 가 증가하는 것을 들 수 있다. 그림 2-3 는 온도에 대한 물의 이온곱상수를 나타낸

것이다. 상온 · 상압 하의 물의 이온곱상수는 1 × 10-14 $[mol/L]^2$ 인데 압력이 34.5 MPa 의 조건 하에서는 573 K 에서 극대의 값을 가지고 이 때의 이온곱상수는 1 × 10-11 $[mol/L]^2$ 정도까지 증가하는 것을 알 수 있다. 이 때문에 초임계 수에서의 이온 반응 속도가 상대적으로 감소하게 되고, 이러한 경우 아임계 이러한 이온 농도의 증가에 의해 이온 반응 (가수분해 반응)을 제어할 수 있는 용매로써 역할을 기대할 수 있다. 한층 더 온도를 상승시켰을 경우는 이온곱 상수가 감소하지만 이것은 밀도가 낮아지는 이유로부터 기인된 것이기 때문에 반대로 이 영역에서는 라디칼 반응 (radical reaction) 이 지배적이 된다. 그러한 경우에는 초임계 수와 같은 고밀도의 불활성 물질의 존재로 인하여 라디칼 반응에 대한 반응 경로나 생성물 분포의 제어 역시 가능할 것으로 기대할 수 있다. 따라서 온도, 압력을 적당히 조작하는 것으로써 미세입자의 제조나 난분해성 물질의 분해 반응, 합성 반응, 라디칼 반응, 이온 반응의 제어가 가능해진다.

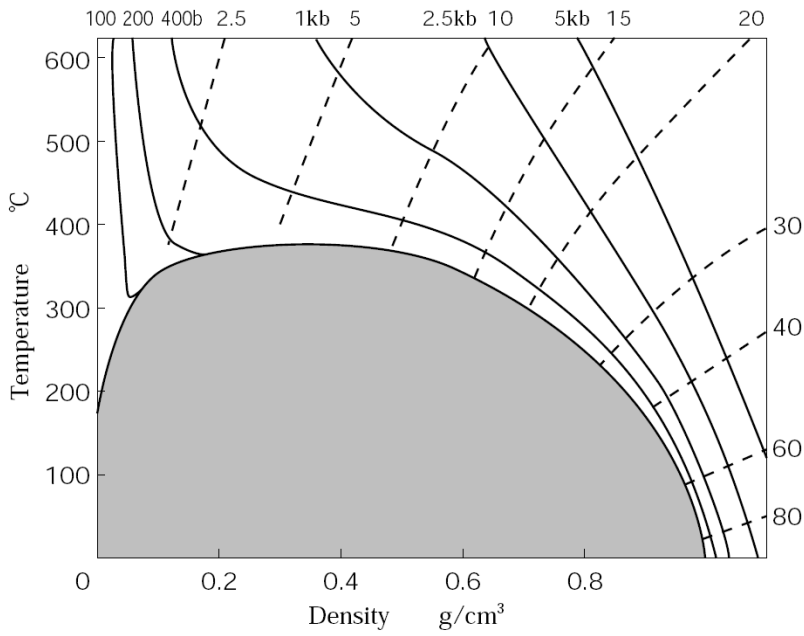


그림 2-3 물의 유전율 상수 (dielectric constant)

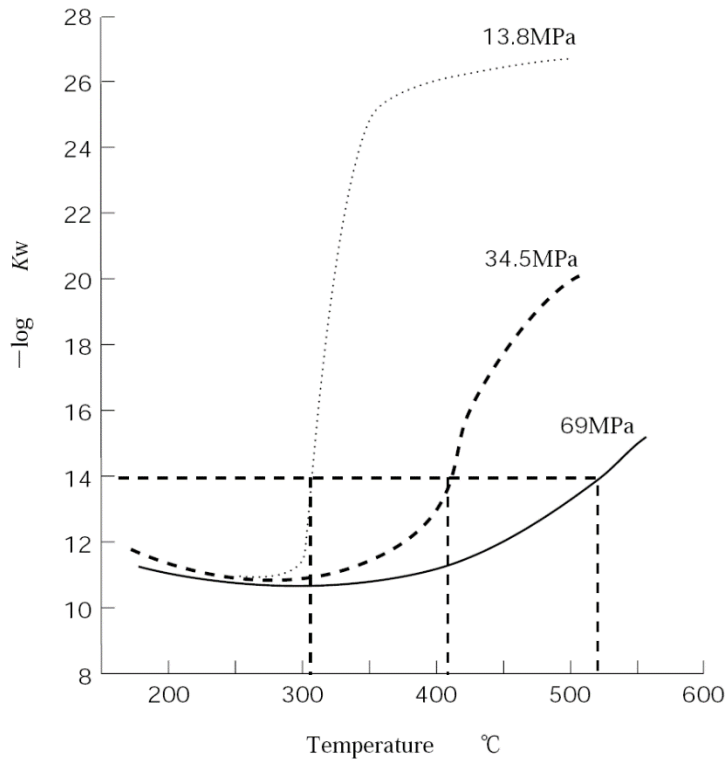


그림 2-4 물의 이온곱 상수 (K_w)

2.1.2.2. 초임계 메탄올

초임계 메탄올 경우도 초임계 수와 마찬가지로 수소결합 때문에 임계 온도 및 임계 압력이 높은 것이 특징이다. 또 상온-상압에서는 네트워크 구조를 형성하지만, 고온이 되면서 네트워크는 변형되거나 절단되기 때문에 유전율이나 이온곱 등의 특성이 크게 변한다.

이러한 물성의 변화는 무기물 유기물의 용해도에도 영향을 미치게 된다. 초임계 메탄올은 전반적으로 반응이 고속이며, 또 활성화 에너지가 높은 분해 반응이 촉진되어, 열분해, 산화 분해, 용매와의 반응인 메타놀리시스 (methanolysis) 가 이루어지는 것으로 알려져 있다. 이렇듯 초임계 메탄올은 다른 용매에 비해 가격이 저렴하고 반응성이 우수하여 반응 원료나 용매로 여러 방면에서 이용되고 있다. 임계 온도와 임계 압력이 물에 비해 온화하고 여러 화학 반응에서 초임계수와 유사한 역할을 한다 [20,25]. 하지만 초임계 상태에서 강력한 산화력을 가져 반응기의 부식을 초래하는 초임계 수와 달리 초임계 메탄올은 환원력을 갖는다는 경우도 있다고 보고되었다.

2.2. 인조대리석

건축용 석재 중 천연대리석은 석회암과 백운석 등이 재결정으로 사용되는 대리석과 석영과 장석을 주성분으로 하는 화강석으로 구분된다. 천연석은 강도가 우수하고 특징적인 질감 때문에 건축이나 주방 자재로써 사용되지만 충격과 부식에 약하고 오염이 쉽고 무거우며 그 양이 제한적이고 값이 비싸다는 단점이 있다 [26]. 이 같은 단점을 보완하고자 천연석 질감을 가진 인조대리석의 생산과 수요가 증가하고 있다. 상업용, 주거용 건축재 등으로 널리 사용되는 인조대리석은 높은 화학내구성과 충격 부식 등에 강하다는 장점으로 천연대리석과 함께 인테리어 벽체나 주방 식탁 세면대 등의 상판으로 사용되고 있다. 이들의 생산량은 국내에서만 연간 16,000 톤 이상 제조되고 있으며 지속적으로 증가하고 있다. 인조대리석의 종류는 크게 유기계 인조대리석과 무기계 인조대리석으로 분류되며, 무기계 인조대리석은 콘크리트, 시멘트와 같은 무기물로만 구성이 된 물질을 말한다.

유기계 인조대리석은 유/무기물 복합체로 조성 및 첨가제의 조절로 대리석 특유의 질감과 문양 등을 구현할 수 있고 무게가 가벼워 생산과 수요가 크게 증가하고 있다. 또한, 열에 강하고 내구성이 좋으며 우수한 가공성, 열처리를 이용한 곡면 가공, 무 공극의

표면으로 오염원 차단 등의 장점을 갖고 있으며 최근에는 고급 내장재 등으로 널리 사용되며 가치와 영역을 키워가고 있다. 유기계 인조대리석은 MMA 가 원료로 들어가는 아크릴계 인조대리석과 불포화 폴리 에스터 (Unsaturated Poly Ester, UPE) 계열의 인조대리석으로 구분된다. 아크릴 계열은 충진제 60 % ~ 70 % 정도와 MMA 이 혼합된 것이고, UPE 계열은 불포화 폴리 에스터와 90 % 이상의 충진제가 혼합되어 제작된다. 하지만 UPE 계열은 열에 약하고 내구성이 취약하며 가공 시 이음선 처리가 어려워 자연스러운 질감 구현이 어렵다. UPE 계는 UPE 계 대리석 외에도 E-stone quartz (Radianz) 나 E-stone marble 등이 있다.

유기계 인조대리석 중에서도 가장 대표적인 것은 아크릴계 고분자를 이용한 인조 대리석이고, 그 중에서도 메틸 메타크릴레이트 고분자와 수산화 알루미늄의 복합체로 만들어지는 조합이 가장 대표적이다. 아크릴계 인조대리석은 천연대리석의 좋은 대체제로 각광받고 있는데, 그 이유는 다음과 같다. PMMA 는 훌륭한 투명성을 갖고, 내후성이 우수하고, 변색 저항이 강하며 표면 강도가 강한 고분자이기 때문에 인조대리석 재료로의 이용이 유리하다. 또한 충전제로 사용되는 수산화 알루미늄은 탁월한 열 안정성과 난연성 그리고 단열 역할을 갖는다. 게다가 PMMA 와 수산화 알루미늄 두 물질은 굴절률이 갖아 여러가지 패턴을 통해 심미성을 부여하기에 적합하다. 최근에는

PMMA 의 가교를 통해 인조대리석의 열 안정성도 크게 증가시켜 사용 수명을 늘리고 적용, 사용 범위를 늘려가며 고부가가치화 하고 있다. 이렇게 생산된 MMA 계 인조대리석은 가공이 쉽고 설치가 용이하여 주방 상판, 욕실, 벽체, 카운터, 선박 인테리어 등 다양한 분야에 적용되고 있다.

그림 2-5 에서는 인조대리석의 제조과정과 폐 인조대리석 미분의 생성 그리고 재활용 방법에 대해서 간략하게 표현되었다. 충진재로 사용되는 수산화 알루미늄과 MMA 이며 제품 내 비율은 무기물이 약 65 % ~ 70 %, MMA 가 30 % ~ 35 % 가량이다. 먼저 중합 전의 MMA 와 점도 조절을 위해 초기에 투입되는 PMMA 가 슬러리 형태의 pre-polymer 가 만들어진다. 이 때 중합체 PMMA 는 약 20 % 가량 함께 투입된다. 이는 수산화 알루미늄과 MMA 가 혼합물 상태에서 MMA 의 중합 반응에 의해 밀도가 2.42 g/cm3 로 상대적으로 높은 무기물의 침강을 방지하고 혼합물의 균일한 분포를 위하여 PMMA 를 섞어 점도를 높이는 데 그 목적이 있다. 또한 본격적인 캐스팅 공정 전에 여러 가지 첨가제 및 가교제, 개시제, 염료와 안료 등이 들어가며 인조대리석 패턴 칩과 충진제가 들어간다. 이 때 투입되는 패턴 칩은 기본적으로 인조대리석과 조성은 비슷하지만 높은 가교도와 다양한 염료로 심미성을 위해 투입된다. 준비된 물질들은 캐스팅 공정을 통해 인조대리석 형태로 제조된다. 그 후 후처리 공정에서는 절단, 제단,

광택 작업 등을 통해 두께 조절이 시행되는데, 이는 국제 규격을 맞춰 상품으로 완성되기 위한 필수 공정이다. 이는 MMA 의 중합 과정에서는 수축에 의한 뒤틀림이나 곡면 생성, 부피 변화로 인해 생성품은 평탄화 작업 등이 필요하기 때문이다. 이렇게 완성된 인조대리석은 사용면과 배면의 광택과 제단 작업을 거친 후, 완제품으로 제조되는데, 이 때 발생하는 폐 인조대리석 가루가 약 15 wt % ~ 20 wt % 를 차지하게 된다. 현재는 이러한 두께 가공에 따른 인조대리석 미분이나 측면 절삭에 따른 스크랩 등에 대한 재활용이 원활히 이뤄지지 않고 있으며, MMA 원재료의 가격이 꾸준히 상승하고 있어서, 환경적인 측면과 경제적인 측면 모두에서 재활용이 시급한 실정이다.

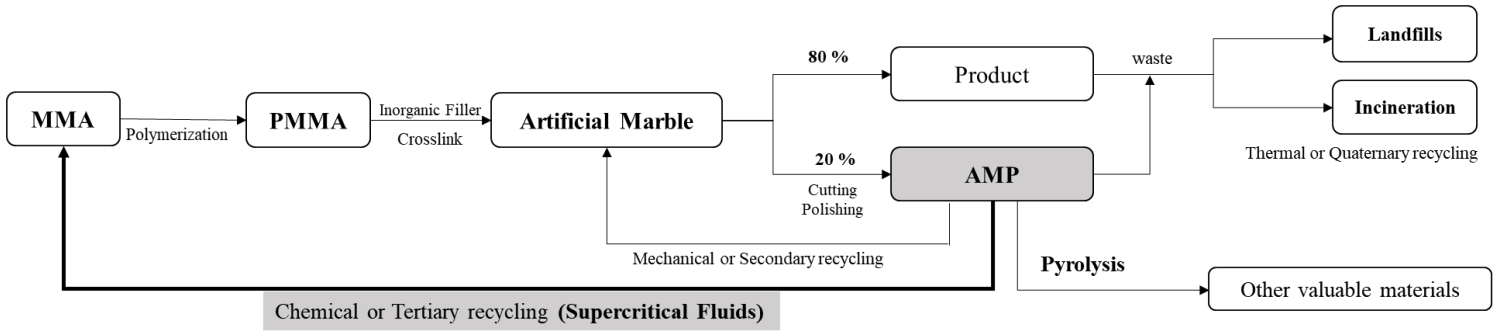


그림 2-5 인조대리석의 제조과정과 폐 인조대리석 재활용 방법

3.선행 연구 검토

3.1. 고분자의 재활용

전세계적으로 환경 오염이 꾸준히 증가하는 요즘, 값 싸고 좋은 물성을 대표하는 플라스틱은 그 편의가 제공하는 만큼 환경 문제로 돌아오고 있다. 특히 산업화가 진행됨에 따라 그 수요는 폭발적으로 증가되고 있으며 그 구조 및 물성의 개선 및 증가는 결국 환경 오염에 직결되고 있다. 세계적으로 무방비하게 생산, 사용되는 플라스틱의 무분별한 소비를 지양하기 위해 이를 재활용하거나 공급을 제한하는 여러 가지 환경 규제들이 제안되고 있으나, 실질적으로 재활용되거나 하는 곳은 제한적이다. 현재 세계적으로 생산되고 있는 플라스틱의 생산량은 2010 년 기준으로 21 억 톤이었으며 꾸준히 증가하고 있다 [1].

플라스틱의 재활용 기술은 여러가지로 분류되며 대표적으로 물질 재활용, 열적 재활용, 화학적 재활용으로 분류하는 것이 대표적이다. 물질 재활용은 플라스틱 재료 자체로 재활용하는 방법으로 별다른 처리없이 분쇄, 세척 등의 물리적인 처리만으로 재활용하는 방법을 의미한다. 열적 재활용은 열에 의한 소각으로 연료 및 에너지로 사용하는 방법이다. 마지막으로 화학적 재활용은 열분해, 가용매분해,

수소첨가 분해, 가스화, 초임계 분해와 같은 화학반응을 통해 고분자의 단량체를 얻거나 다른 화합물로의 재활용을 뜻한다.

플라스틱은 열적 특성에 의해 열가소성 고분자와 열경화성 고분자로 분류된다. 열가소성 고분자는 열처리 만으로 유동성을 갖거나 해중합되어 재활용에 용이하지만, 열적 안정성이 크게 증가하는 열경화성 고분자는 재활용에 어렵다.

최근 폐 플라스틱의 환경오염이 심각해지면서, 플라스틱 재활용의 중요성 때문에 이에 관련된 연구들이 진행되고 있으며, 초임계 유체를 이용한 재활용과 열분해 장치를 이용한 재활용 등으로 다양한 고분자들을 이용하여 활발히 연구되고 있다.

3.2. PMMA

메틸 메타크릴레이트 고분자 (PMMA; poly (methyl methacrylate)) 는 MMA 단량체를 주 원료로 하는 아크릴 수지로서 투명성, 내후성, 착생성 등이 우수하여 산업에서 자동차의 후미등이나 계기판, 전기 전자의 부품소재, 선글라스 및 건축자재 등으로 널리 사용되는 고분자 소재이다. 특히 고도의 투명성을 갖는 장점을 갖는데, 가시광선 영역의 92 % 이상을 투과하며 모든 고분자 중에서 가장 우수한 투명성을 띈다. 또한 탁월한 내후성을 갖으며, 표면 경도가 90 (로크웰 M) 으로 높아 스크레치에 강한 장점을 갖는다. 이외에도 내화학성이나 가공성을 갖는 범용 고분자이다. 하지만 상대적으로 내열성이나 내충격성은 다른 물성에 비해 약한 편이며 건축자재로 사용될 때는 열적 특성을 부여하기 위해 가교되거나 충진제와 함께 사용된다. PMMA 의 주요한 물성으로는 1.19g/cm^3 의 밀도를 갖고 650 ~ 730 kg/cm^3 의 인장강도를 갖고 인장신장률은 약 3 % 정도이다. 또한 인장탄성률도 30,00 kg/cm^3 을 갖는다. 광 투과율은 약 1.49 %이고 열변형 온도는 85 ℃이다.

이러한 PMMA 는 MMA 의 중합으로부터 제조된다. 중합법으로는 에멀전 중합 (emulsion polymerization), 용액 중합 (solution polymerization), 현탁 중합 (suspension polymerization), 벌크 중합 (bulk polymerization)

등의 방법이 있으며, 이 중 범용적인 중합법은 현탁 중합법으로 중합된다.

3.3. 열분해를 이용한 PMMA 의 재활용

열분해 반응에 의한 고분자 재활용은 주로 올레핀, 방향족, 지방족 화합물 같은 탄화수소 화합물로 분해된다. 주로 우수한 열 및 물질 전달 특성을 가진 유동층 반응기로 분해되지만, 폴리 에틸렌이나 폴리 프로필렌 등의 폴리올레핀의 경우에는 단량체로 회수되는 수율이 최대 60 % 를 넘지 않는다. 고온 열분해를 이용한 폴리에틸렌, 폴리에스터, 폴리우레탄 등과 같은 플라스틱의 재활용은 기체 성분이 약 50 % 내외를 차지하며 주요 성분은 메탄, 에텐, 에탄 그리고 일산화탄소와 이산화탄소이다. 액체 성분은 벤젠, 톨루엔, 자일렌 그리고 다른 방향족화합물 등이 있다. 하지만 목표하는 물질에 대한 수율이 낮기 때문에 열분해가 효율적이지 않다 [15].

PMMA 는 다른 플라스틱과는 다르게 열분해로 단량체인 MMA 로 쉽게 화학적 재활용이 가능한 플라스틱 중 하나이다. PMMA 는 일정 온도 이상을 가열하면 그림 3-1 의 메커니즘을 통해 해중합이 일어난다. 열분해 반응기로는 주로 용융 염조 (Molten salt bath) 를 이용한 고온 배치 반응기와 유동층 반응기 (fluidized bed reactor), 원뿔형 분출 반응기 (conical spouted bed reactor) 등을 이용하여 연구가 수행되었다. $KCl/MgCl_2$ 로 구성된 용융 염조를 이용하여 823 K ~ 973 K 에서 진행된

연구에 의하면 생성된 MMA 의 수율이 유동층에서의 수율에 비해 현저히 낮았으며 이는 높은 공정 온도 때문으로 판단된다. 유동층 반응기를 이용해서는 이보다 좋은 수율로 단량체가 회수 되었다. W. Kaminsky 와 J. Franck 는 이같은 조건으로 약 98 % 의 MMA 를 회수했다 [15]. 이산화규소와 화강암와 PMMA 의 복합체를 이용한 열분해 실험에서는 MMA 회수율은 최대 96 wt % 였고 753 K 이상의 공정 온도에서는 기상의 분율이 증가하고 MMA 수율이 감소하였다 [13]. D.S. Achilias 는 723 K 에서 PMMA 를 해중합하여 98.3 wt %의 MMA 를 회수하였고 이를 다시 재중합하는 연구를 진행하였으며, 이를 통해 PMMA 신재와의 물성 비교를 통해 재중합을 통한 재활용 연구 결과를 보였다 [9].

PMMA 에 가교 결합이 다량 존재하는 경우 부산물로 여러 탄소화합물이 발생하는 것을 확인하였다. Godiya et al. 의 연구 결과에 따르면, PMMA 분해 메커니즘 중 발생하는 2,3-butanedione 물질에 의해 냄새가 발생한다고 보고하였다 [27]. 또한, PMMA 를 열분해 한 뒤 생성된 MMA 를 이용해 재중합하여 만든 PMMA 의 물성을 비교하는 선행 연구도 있다 [12,28]. 이처럼 PMMA 의 열분해 연구는 다양하며 공통적으로는 열분해 온도 673 K ~ 823 K 에서 MMA 의 최대 회수율을 보였다.

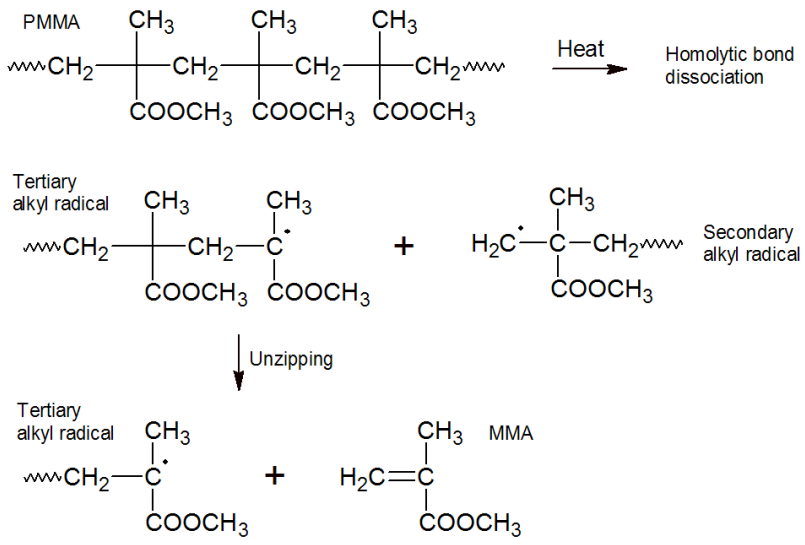


그림 3-1 PMMA 분해 매커니즘

3.4. PMMA 계 인조대리석 미분의 재활용

인조대리석의 재활용은 PMMA 의 열분해와 양상이 조금 다르다. 종전 연구를 통해 밝혀진 바와 같이 PMMA 는 약 523 K ~ 623 K 에서 열에 의해 쉽게 단량체화 되고 수율 99 % 이상 상회하며 상당히 높다 [15]. 또한 화학적 재활용된 MMA 의 재-중합으로 재활용된 연구 또한 진행되었다. 하지만 인조대리석에는 그 양상이 조금 다르다. 인조대리석에 사용되는 PMMA 는 제품의 열적 안정성과 물성 강화를 가교되고, 각종 첨가물들이 들어가는데 이러한 것들이 재활용에 어려움을 겪게 만들기 때문이다. 또한 대표적인 충진제로 들어가는 수산화 알루미늄의 단열 물성 때문에 열 전달 효율을 떨어뜨린다.

인조대리석에서 PMMA 는 열적 특성의 개선을 위해 가교되어 열경화성이 된다. 또한 알루미늄계 무기물은 단열 물질로의 역할을 하게 된다 [13,29]. 이러한 결과로 수산화 알루미늄이 존재하는 인조대리석의 재활용에서는 기존의 PMMA 열분해 공정보다 더 높은 온도와 긴 반응시간을 필요로 하게 된다. 현재 인조대리석에 범용적으로 사용되는 무기물은 기브사이트로 수산화 알루미늄의 형태를 갖는다. 열분해 과정에서 수산화 알루미늄은 673 K 에서 873 K 사이의 온도에서 보헤마이트를 거쳐 알루미나로 변환되면서 탈수

반응을 일으킨다. 이 때 생성된 물은 해중합되어 생성된 MMA 와 가수 분해 반응을 일으키고 MAA 와 메탄올을 생성하게 되는데, 이는 MMA 의 회수율에 영향을 미치게 된다 [13,30].

G. Grause et al. 은 유동층 반응기를 이용하여 인조대리석에서 MMA 를 회수하는 연구를 진행한 바 있다. 그림 3-2 은 TIC 를 통한 생성물의 조건에 따른 변화를 보여주었다. 하지만 이는 실제 반응에 사용된 유동층 반응기의 결과가 아니기 때문에 단순 비교는 불가능하였으며 경향을 보여주는데 사용되었다. 그래프 로부터 반응온도가 올라갈수록 MAA 과 메탄올의 양이 증가했고 MMA 의 양은 감소하는 경향을 보였다. 또한 다량의 물과 메탄올이 발생하였다. 이는 MMA 의 가수 분해 반응과 수산화 알루미늄의 탈수 반응 때문이었다. 그림 3-3 에서 보는 바와 같이 유동층 반응기를 이용하여 열분해를 진행하였을 때 MMA 의 수율을 높이기 위해 반응온도를 723 K 에서 673 K 로 낮추었고, 투입 속도를 낮추는 등의 공정 조건을 변화로 MMA 의 수율을 최대화하였다. 이 연구에서 Grause 는 액상 내의 MMA 의 분율로 부터 수율을 계산하였는데, 이 때의 분율과 수율은 각각 58 % 에서 86 %, 41 % 에서 80 % 였다. [30].

Ryoo 는 전분을 이용한 폐 인조대리석의 재활용에 대한 연구에서 인조대리석 내 열 전달이 매우 낮다고 보고하면서 전분이 상대적으로 열 전달 속도를 높혀 이를 극복할 수 있고 이를 통해 열분해 공정 온도를 낮출 수 있다고 발표했다. [31]. 이 외에도 Kim et al. 은 열분해 처리된 인조대리석에는 PMMA 고분자가 잔존해 무기물의 품질을 저하시킨다고 언급했다. 이를 줄이기 위해 1000 K 이상의 더 높은 공정 온도가 요구되었으며, 얻어진 생성물은 잔존했던 PMMA 의 열화에 의해 검은색을 띄어 품질이 저하된다고 보고 했다. [32].

이렇게 열분해를 이용하여 MMA 를 회수하거나 무기물을 회수하는 연구 외에도 시멘트의 접착제나 Filler 로 재활용되는 연구도 진행되었다 [33,34]. 하지만 현재로는 인조대리석을 열분해를 이용하여 MMA 회수하였을 때, 발생하는 냄새로 인해 원료로의 재사용 불가하다. 이는 가교 PMMA 분해 메커니즘 중 발생하는 2,3-butanedione 물질에 의해 냄새가 발생하는 것으로 판단된다 [27]. 또한 인조대리석을 제조할 때 라디칼 생성제로 들어가는 Dodecyl mercaptan 에 의한 생성물이나 2,3-butanedione 등의 물질에 의한 냄새때문에 열분해 및 응축 공정에 의해 생성된 MMA 는 현재 인조대리석 원료로의 재이용은 불가능하고 시멘트 충진제 및 접착제 등으로 활용되고 있다.

이렇게 열분해를 이용하여 인조대리석을 재활용하는 연구들에서는 기존 PMMA 의 열분해에 비해 공정 온도가 높고, 수산화 알루미늄의 탈수 반응의 영향으로 MMA 가 가수 분해되어 MMA 를 생성하여 수율이 낮아지고, 수산화 알루미늄이 알루미나로 전환되며, 이때 잔존한 PMMA 로부터 발생하는 품질 저하 등의 여러 가지 문제들이 발견되었다. 이 실험에서는 이러한 부분들을 해결하고 재활용이 용이하게 하고자 연구 목표를 잡게 되었다.

인조대리석을 구성하는 주 원료는 PMMA 와 ATH 이다. 이 둘의 조성은 제조시 3:7 정도의 무게비로 투입된다. 2020 년을 기준으로 MMA 단량체의 공급 가격은 1700~1800 won/kg 이며, 2018 년에는 약 2700 won/k 에 공급된 바 있다.. MMA 의 가격은 원유의 가격 등에 의해 가격의 변동성을 갖지만 대체적으로 무기물에 비해 높은 가격대를 형성하고 있다.

반면, ATH 는 550 ~ 600 won/kg 의 가격대를 형성하고 있다. 단위 당 가격은 MMA 비해 저렴하지만, 인조대리석의 65 wt % 이상이 무기물로 구성되어 있기 때문에 무기물의 재활용 또한 매우 중요하다. 더욱이 기존의 열분해 공정을 이용한 인조대리석의 재활용 연구에서는 무기물의 재활용에 대한 연구가 활발히 진행되지 않았고, 잔존해있는 PMMA 에 의해 추가적인 공정을 필요로 했다. 또한 탄화에 의해 그

물성이 저하되는 등의 결과를 통해 재활용에 적합하지 않았다. 기존의 한계점을 초임계 유체를 이용하여 극복한다면 무기물의 재활용 가치는 더욱 증가할 것이다.

이처럼 인조대리석의 생산량이 매우 크고 꾸준히 증가하는 추세에 있다. 두 물질의 가격과 조성을 고려한다면 ATH 와 PMMA 모두 재활용의 가치가 있고 이를 재활용 한다면 경제적, 환경적 측면에서 큰 효과를 얻을 것이다.

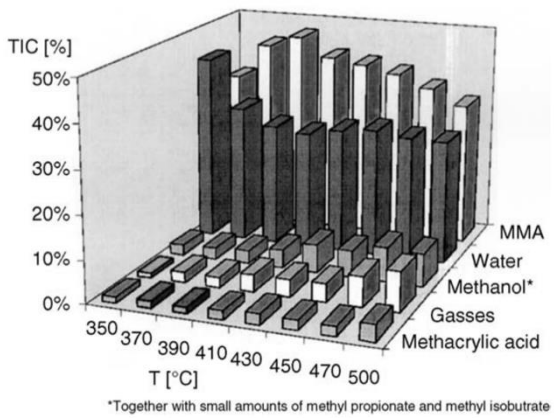


그림 3-2 반응온도에 따른 생성물의 변화 [30]

Composition of the product fractions of the pyrolysis of aluminium hydroxide filled PMMA in wt%

Products (wt%)	Run				
	1	2	3	4	5
Organic products	31	31	33	18	32
Organic and water rests on inorganic	7.5	7.6	7.6	7.3	6.0
Inorganic solids	41	43	44	50	42
Water	20	18	15	26	20
Sum	100	100	100	100	100
MMA yield	53	69	75	58	80
Reaction Temperature	450 ℃	450 ℃	**400 ℃**	450 ℃	**400 ℃**

그림 3-3 유동층 반응기를 이용한 AMP 열분해 반응 실험에서 공정 조건 별 MMA 수율 [30]

4. 실험 및 분석

4.1. 원료

이 연구에서는 실제 인조대리석 제조 공정 중에 발생하는 폐 인조대리석 미분 (Waste artificial marble powder; AMP) 를 이용하여 실험을 진행하였다. 인조대리석 미분은 롯데 케미칼 (Lotte Chemical, Korea) 에서 제공받았다. 일반적으로 인조대리석 제조 공정에서 발생하는 분진은 인조대리석 표면 가공 시 발생하는 분진으로써 아크릴계 고분자 30 % ~ 35 %, 알루미늄계 무기물 65 % ~ 70 %로 구성되어 있고, 알루미늄계 무기물은 기브사이트 (Gibbsite) 로부터 만들어졌으며 입도가 40 μm 와 80 μm 크기의 수산화 알루미늄으로 만들어졌다. 샘플의 입도는 약 1~40 μm 정도였다. 이 연구에서는 200 여 종의 인조대리석에서 발생한 고체상의 미분들의 혼합물을 제공받아 실험이 진행되었다.

폐 인조대리석 분진(AMP)은 유기물/무기물 복합체가 사용되었다. 무기물은 수산화알루미늄 (Aluminum trihydroxide; ATH, $Al(OH)_3$) 로 구성되어 있었다. 유기물은 폴리 메틸 메타크릴레이트 (PMMA; poly methyl methacrylate)와 각종 개시제, 가교제, 첨가제, 라디칼 생성제,

염료와 안료 등으로 이루어져 있었다. 반응 용매로는 물 (HPLC 급, 삼전 화학, 한국) 과 메탄올 (99.9 %, 삼전 화학, 한국) 이 사용되었다. 회수 용매는 MC (Dimethylchloride, 99.9 %, 삼전 화학, 한국) 가 사용되었다. 가스 크로마토그래피 분석에서 내부 스탠다드에는 메틸 메타크릴레이트 (MMA; Methyl methacrylate, 99 %, 반응 억제제 MEHQ 포함, 시그마 알드리치, 미국) 와 메타크릴산 (MAA; Methacrlic acid 99 %, 반응 억제제 MEHQ 포함, 시그마 알드리치, 미국) 이 사용되었다.

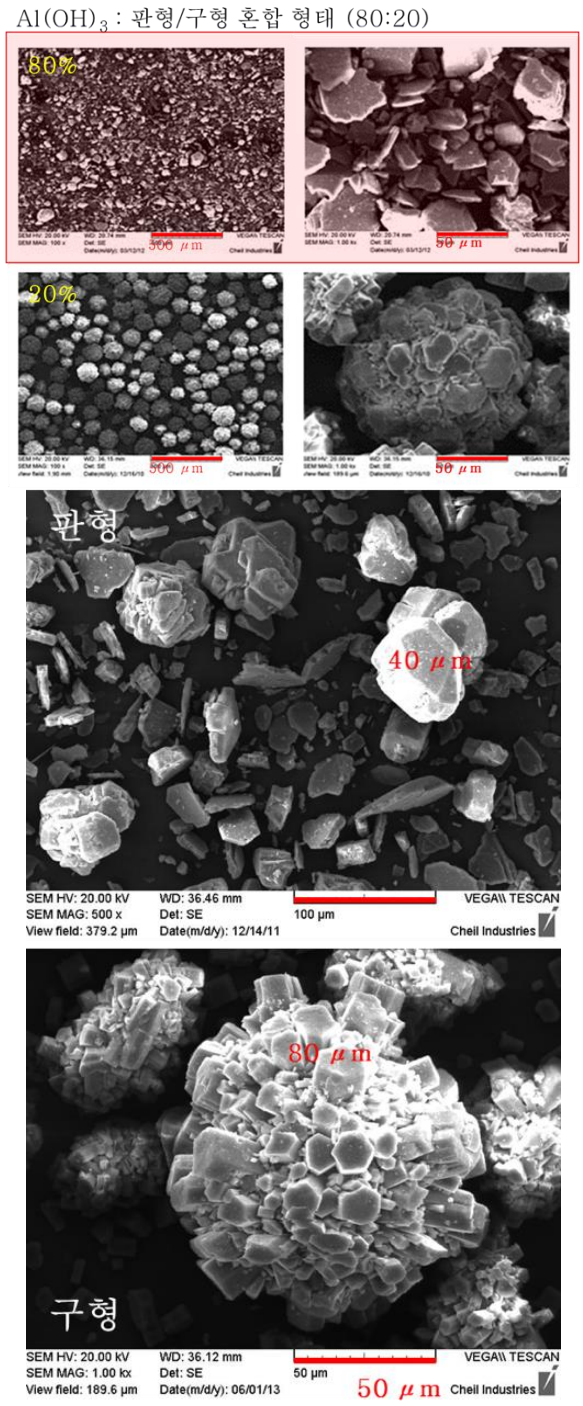


그림 4-1 제공된 인조대리석 내 수산화 알루미늄의 SEM 사진

4.2. 실험 장치

이 연구는 고온, 고압용으로 제작된 배치 반응기와 용융 염조로 진행되었다. 반응기의 부피는 46 ml 였으며 SUS 316 grade 로 제작되었다. 열원으로 사용된 용융 염조는 KNO_3, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ 로 제조 되었고, 그 비율은 7:45:48 로 조성되었다. 본 조성은 반응온도 523 K ~ 703 K 의 범위를 수행하기 위한 조성이었다.

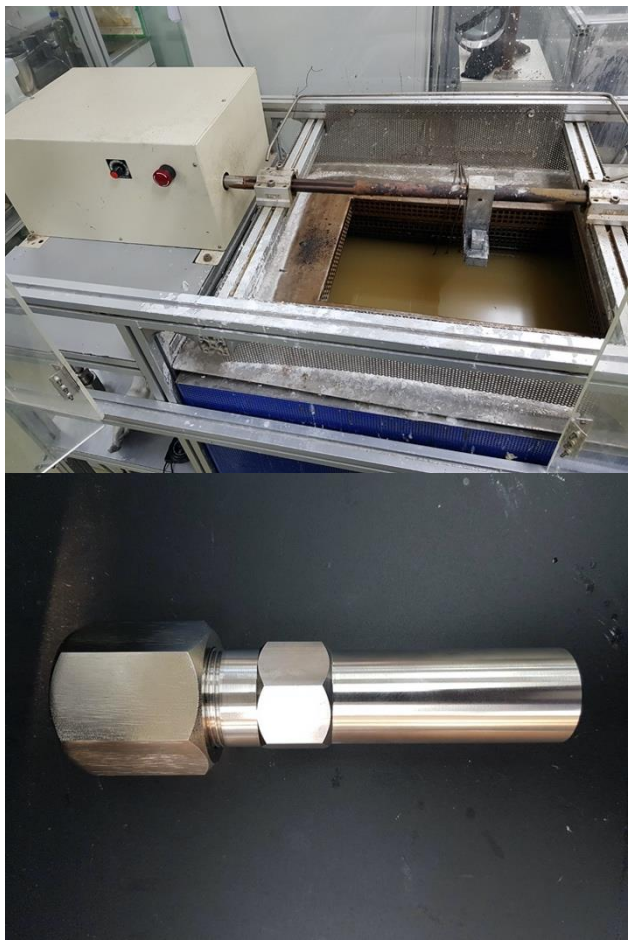


그림 4-2 용융 염조와 고압 배치 반응기

4.3. 실험 방법

5 g 의 폐 인조대리석 미분과 10 g 의 용매를 고압 회분식 반응기에 투입한다. 이 실험은 523 K, 573 K, 623 K, 633 K, 653 K, 673 K 의 온도에서 진행되었다. 용매로 사용된 메탄올과 물의 투입양은 NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database 에서 실험 조건의 온도와 반응기 내의 밀도에 의해 투입되었다. 이 때의 가정은 반응기 내에서 무기물의 부피는 변하지 않고, 유기물은 초임계 상으로 부피에 영향을 주지 않는다고 가정하였다. 용매와 샘플이 담겨 잘 잠긴 반응기는 각 온도로 설정 되어 있는 용융 염조에서 실험이 진행되었으며 왕복 교반기에 의해 교반되었다. 반응시간은 승온 시간이 포함된 채 측정되었다. 이 때의 승온 시간은 종전 실험의 결과로부터 2 분으로 예상하였다 [21].

반응 후 반응기는 미리 준비 되어있던 냉각수로 즉시 급속 냉각되었고 약 10 분 이상 흐르는 물로 냉각되었다. 냉각 과정이 끝난 후 MC 를 이용하여 생성물을 회수하였다. 회수된 생성물은 3 회에 걸친 볼텍싱과 원심 분리 과정을 거친 후 액상과 고상의 생성물로 분리되었다. 분리된 샘플은 각각 액상은 가스 크로마토그래피, 검출기

FID 와 MS 로 분석되었고 고상은 XRD, FT-IR 그리고 TGA 로 분석되었다.

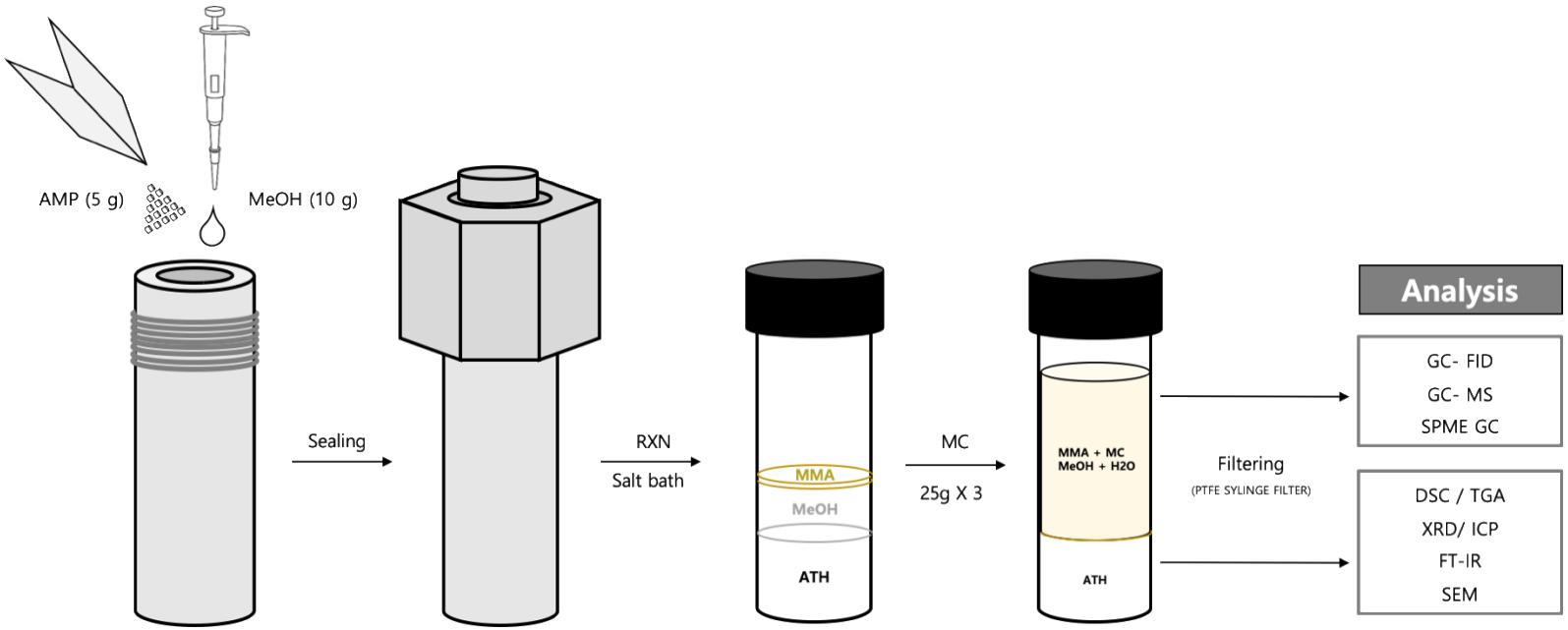


그림 4-3 실험 및 분석 방법 모식도

4.4. 분석

4.4.1. 가스 크로마토그래피 (GC; Gas Chromatograph)

액상 생성물의 정량적인 분석과 정성적인 분석을 위해 GC-FID 분석과 GC-MS 분석이 수행되었다. 분석 샘플은 도입부에서 가스화 되어 개별의 성분들로 분리된 후 GC 컬럼에 주입되었다. 분리된 성분들은 Splitter 를 통해 GC-FID 와 GC-MS 로 나뉘어 투입되었다. 질량 분석기로 측정되어 얻은 질량 스펙트럼을 표준 데이터 베이스와 비교하여 성분을 확인하였다. 분석은 Thermo Fisher scientific 社 (미국)의 ISQ LT 모델의 Single quadrupole mass spectrometer 가 장착된 가스 크로마토그래피 모델 Trace 1310 로 수행되었다. 컬럼은 DB-5MS (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm, Agilent technologies, USA) 가 사용되었다. 초기 inlet 과 검출기의 온도는 573 K 으로 설정되었고 오븐의 온도는 313 K. 부터 493 K 까지 분당 7 K 의 속도로 승온되었고, 1 분의 대기 시간을 거친 후 다시 분당 15 K 의 속도로 573 K 까지 승온되면서 분석되었다. Split 비율은 5 로 설정되었다. 분석에 사용된 솔루션에서 물은 황화나트륨 (Na_2S) 으로 제거되었다. 용액은 MMA 와 MC 으로 만든 표준품으로 정량 분석되었고, 정성적인 분석은 데이터베이스를 통해 비교되었다.

4.4.2. 푸리에 변환 적외분광법 (FT-IR; Fourier transform infrared spectroscopy)

Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR, PerkinElmer 社 Frontier, USA) 분석은 attenuated total reflection (ATR) 모드로 진행되었다. 분석은 초임계 반응 이 후 잔존 PMMA 의 경향을 확인하고, 유기 물질의 작용기 변화를 확인하기 위해 진행되었다. 각각의 측정방법은 2 cm^{-1} 의 해상도로 100 회 진행되었고 스캔 범위는 3800 cm^{-1} 에서 700 cm^{-1} 이었다.

4.4.3. X선 회절 (XRD; X-ray diffraction)

아임계 및 초임계 수와 초임계 메탄올 반응 전 / 후의 시료의 변화를 확인하기 위해 XRD X-ray diffraction (XRD, D MAX-2500H, RIGACU 社, 일본) 분석이 진행되었다. 분석은 Cu 방사선으로 수행되었으며 200 mA 와 50 kV 로 진행되었다. 측정 각도는 10 ° 에서 90 ° 로 스캔 속도는 10 ° /min 였다. 측정 후 XRD 패턴은 JCPDS 데이터 베이스에 의해 비교되었다.

4.4.4. 열중량 분석기 (TGA; Thermogravimetric analysis)

AMP 의 열적 분해 거동을 확인하기 위해 TGA 분석이 실행되었다. 분석에 사용된 장비는 Discovery Thermo Gravimetric Analyzer (TA

Instruments 社, 미국) 였으며 질소 분위기에서 분당 10 K 으로 승온 되었으며 313 K 부터 873 K 까지 분석되었다.

5. 결과 및 고찰

5.1. 원료 조성

실험에 사용된 폐 인조대리석 미분 (AMP) 는 유기물과 무기물 성분으로 구성되어 있었으며 제조 공정 중에 발생되었다. 이러한 AMP 의 대략적인 비율을 확인하기 위해 TGA 분석이 진행되었다.

순수 PMMA 의 열적 분해는 593 K 에서 시작되며 703 K 완전 분해되고 잔여량이 없었다. 최대 분해 속도는 670 K 에서 이루어졌다. 수산화 알루미늄 (ATH) 의 질량 변화는 493 K 에서 시작되었고 화학 흡착되어 있던 물의 탈수와 수산화 알루미늄이 보헤마이트를 거쳐 알루미나로 변환되면서 생기는 탈수에 의한 질량 변화로 생성되었다. 수산화 알루미늄 원료의 무게 변화는 초기에서부터 603 K 온도까지 약 28 % 정도로 나타났고 이는 수산화 알루미늄이 보헤마이트로 변환되면서 1 몰의 물을 생성하면서 나타나는 결과이다. 온도가 더 증가하여 873 K 에 도달하면서 보헤마이트는 점진적으로 알루미나로 변환된다. 이 때 분석에 사용된 수산화 알루미늄 샘플에는 PMMA 가 존재하지 않았다. 수산화 알루미늄의 화학적 변환에 대한 식은 다음을 따른다.

$$(1) \qquad Al(OH)_3 \rightarrow AlOOH + H_2O$$

$$(2) \qquad AlOOH \rightarrow \frac{1}{2} Al_2O_3 + \frac{1}{2} H_2O$$

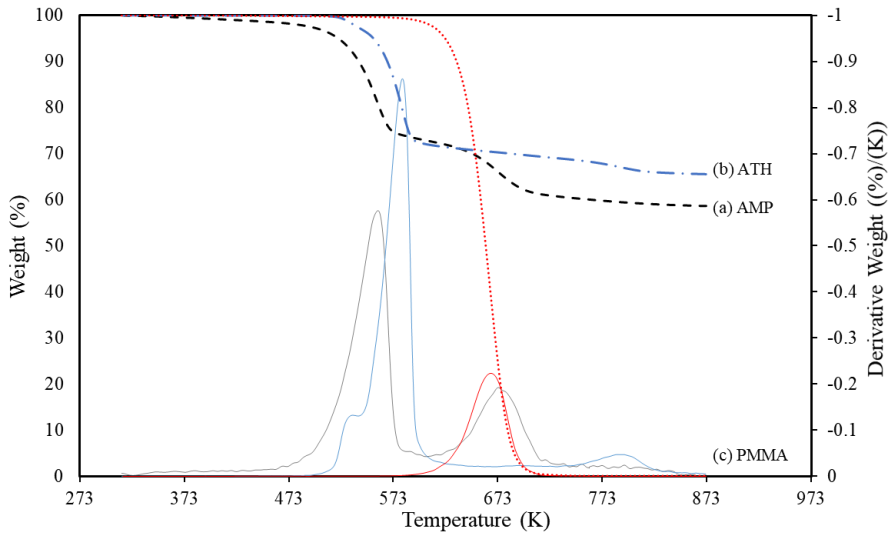


그림 5-1 ATH, PMMA, AMP 의 열적 특성

다음 그림 5-1 에서 TGA 곡선을 기반으로 ATH 와 PMMA 그리고 AMP 의 열적 거동을 확인해 볼 수 있다. ATH 를 100 g 이라 가정하였을 때, 약 1.8 g 의 화학 흡착된 물을 함유하고 있고, 보헤마이트로 변환되었을 때의 무게는 75.5 g 이였으며, 최종 생성물인 알루미나일 때의 무게는 64.2 g 이였다. 이 때 생성된 물의 양은 구조로부터 생성된 34 g 과 화학 흡착에서 생성된 물 1.8 g 의 합이었다.

AMP 의 경우, 온도가 올라갈 때 무게 변화는 4 가지 단계로 이루어진 것으로 판단된다. 초기 무게 감소는 화학적 흡착된 물에 의한 것으로 판단되고 2 번째 단계는 수산화 알루미늄이 알루미나로 변환되면서 탈수 반응에 의해 기인된다. 세번째 무게 변화는 PMMA 고분자가 열분해 되면서 생성되었다. 마지막으로 네번째 단계에서는 보헤마이트가 알루미나로 변환되면서 무게 변화가 관측되었다. 다음 네 단계의 결과는 TGA 그래프로부터 확인할 수 있었다. 이 때 원시료에서의 PMMA 의 함량을 계산 할 수 있었고, 화학양론적으로 계산된 유기물의 함량은 10.2 % 였으며 이를 토대로 PMMA 의 양을 추론할 수 있었다. 인조대리석 제조시 투입되는 원재료의 구성비는 유기물이 20 ~ 30 % 정도지만, 실제로 제공된 인조대리석의 미분의 유기물 함량은 이보다 낮은 약 10 % 였다.

그림 5-2 에서는 주사 전자 현미경 (SEM, Scanning electron microscope)으로 관측된 원시료의 사진이다. 샘플의 크기는 2 μm ~ 10 μm 이하로 구성되어 있었다. 이는 원시료에 투입되는 ATH 는 그림 5-2 에서 볼 수 있듯 주로 40 μm 였으며 구형 입자는 80 μm 으로 구성되어 있었다. 이는 제공된 폐 인조대리석 미분은 인조대리석 생산 과정에서 후 가공 공정 중에 마찰과 분쇄로 인해 입자가 작아진 것으로 판단한다.

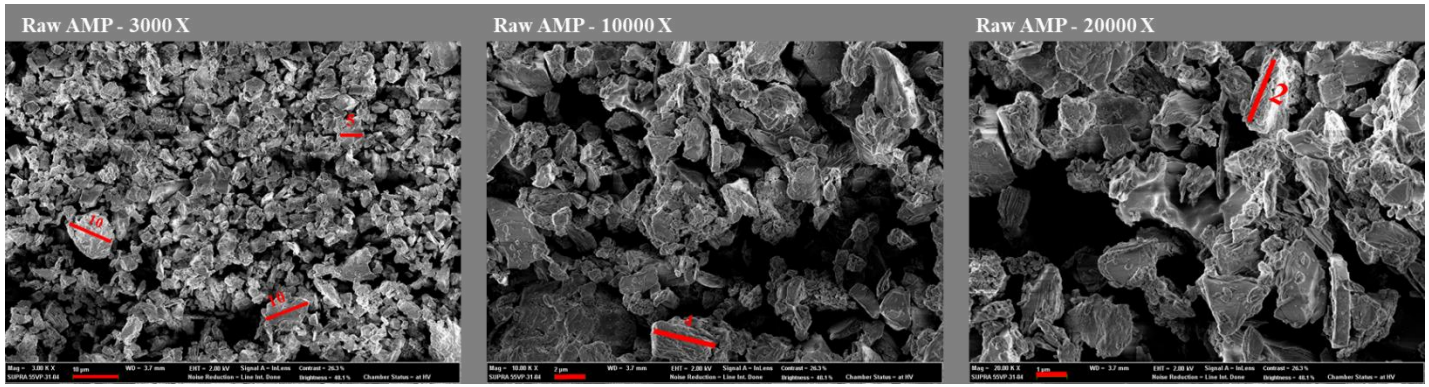


그림 5-2 주사 전자 현미경으로 관측한 인조대리석

5.2. 용매의 선택

폐인조대리석의 재활용을 위한 실험이 초임계 물과 초임계 메탄올을 용매로 진행되었다. 초임계 수와 초임계 메탄올은 PMMA 고분자와 단열 물질인 ATH 로 구성되어 있는 AMP 복합체 가루에 열 전달이 증진시키기 위한 반응 용매로 적합하였다. 또한 두 용매 모두 기존의 문헌을 통해 고분자의 열화 반응이나 분해 반응에 대표적으로 사용되는 용매였으며 이 실험에도 적합하다고 판단하였다. [19-23,35–38] 이러한 용매의 사용은 종전 연구 결과를 통해 인조대리석의 열분해 연구에서 수산화 알루미늄이 인조대리석 내에 존재할 때 열분해 효율을 떨어뜨리고, 공정 온도를 증가시킨다는 연구 결과와 생성된 MMA 의 수율을 떨어뜨린다는 결과를 개선하기 위함이었다 [30].
또한, 실험 후 생성물에서 물은 MMA 와 끓는 점이 거의 같아 증류에 의해 분류하기 어려워 추가적인 분리 공정이 필요하나, 메탄올은 MMA 와 끓는점 차에 의해 분리가 용이하다는 점에서 강점을 갖는다.

먼저 초임계 수를 이용한 인조대리석 미분의 실험 결과는 부록에서 확인할 수 있다. 초임계 수 실험 결과에서 523 K 에서 PMMA 의 해중합 전화율이 상당히 낮았다. 생성물 MMA 최고 수율은 673 K 와 5 분일 때로 나타났다. 하지만 반응온도가 증가하거나 반응시간이 진행될수록 MMA 는 MAA (메타 크릴산, Methacrylic acid) 로 변환되었다. 먼저 523

K 에서는 MMA 와 MAA 모두 매우 적은 양이 발견되었고 MMA 에 비해 MAA 의 증가세는 그리 크지 않았다. 하지만 623 K 에서 5 분 이후로는 MMA 보다 MAA 의 양이 많아졌다. MMA 는 반응 온도 623 K, 반응 시간 10 분 이후 그 양이 천천히 감소하는 추세를 보였다. 하지만 MAA 는 반응 시간이 증가할수록 꾸준히 증가하는 경향을 보였다. 이는 PMMA 가 해중합되어 생성된 MMA 단량체가 용매인 물과 가수분해를 일으켜 MAA 와 메탄올 생성하는 series reaction 이 일어났기 때문이다. 이러한 경향은 반응 시간 673 K 에서도 나타났다. 623 K 에서 MMA 는 반응 시간 5 분이 후 꾸준히 감소하였고 반응 시간 30 분에서는 대부분 분해된 것을 확인할 수 있었다. 하지만 MMA 의 경우 반응시간 10 분까지 그 양이 증가하였고, 30 분까지 천천히 감소하지만 그 농도를 유지하였다. 723 K 에서는 MMA 와 MAA 모두 반응 시간 5 분 이후로 감소하는 경향을 보였다. 이는 열에 의한 열화 반응에 의해 감소하는 것으로 판단된다.

다음 그림 5-3 에서 MMA 가 가수분해 반응에 의해서 MAA 로 변환되는 가역 반응을 확인할 수 있다. 이 실험에서 AMP 와 초임계수는 PMMA 의 해중합에 의해 생성된 MMA 와 수산화 알루미늄이 보헤마이트로 변환되면서 물을 생성하게 된다. 두 생성물은 서로 반응하여 MAA 와 메탄올을 생성하게 된다. 이러한 조건들에 의해 초임계 수를 이용한 실험에서는 MAA 의 수율이 증진되는 방향으로

반응이 진행되게 된다. 이러한 결과는 열분해를 이용한 AMP 의 재활용 연구에서도 같은 양상으로 보고되었다. 초임계 수가 용매로 진행되었을 때의 XRD 패턴 결과는 그림 5-13 과 5-14 에서 확인할 수 있는데, 수산화 알루미늄은 모든 실험 조건에서 보헤마이트로 변환된 것을 확인할 수 있었다.

다음으로 초임계 메탄올로 반응이 진행되었을 때는 메탄올을 과량으로 넣어줌으로써 MMA 의 가수분해 반응을 비가역화하여 MMA 의 수율을 증진시키고자 하였다. 그림 5-3 은 억제된 MMA 의 가수분해 반응에 의해 MAA 생성을 억제하는 화학 반응식이다. 후속 토론에서는 초임계 메탄올을 용매로 한 실험 결과에 집중하여 기술하겠다.

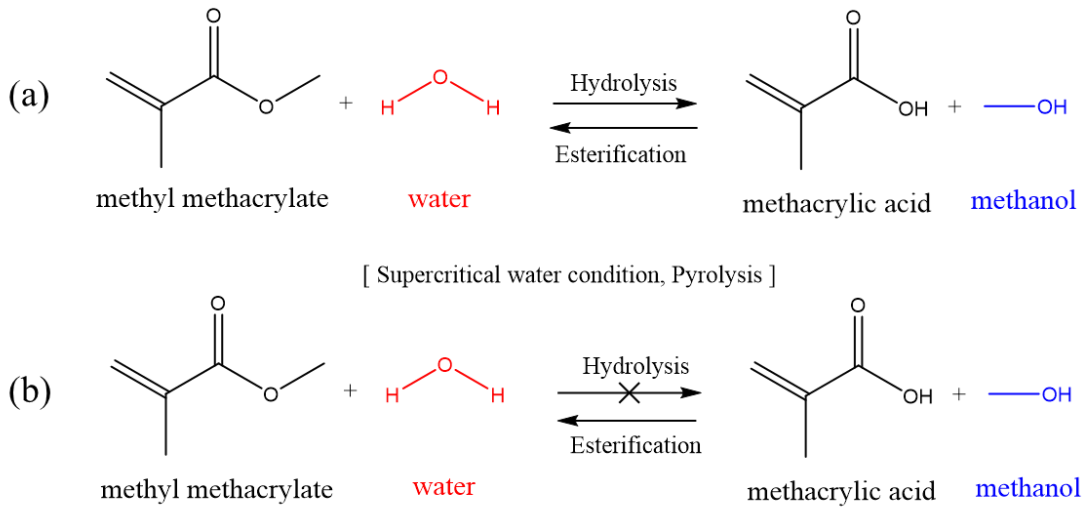


그림 5-3 (a) MMA의 가수 분해 반응 MAA 의 에스테르화 반응 (b) 억제된 MMA 가수 분해 반응

5.3. 초임계 메탄올 실험 결과

5.3.1 액상 분석 결과

5.3.1.1. GC-FID

GC-FID 를 통해 초임계 메탄올을 이용하여 실험이 진행된 액상 생성물을 분석하였다. 이 분석을 통한 정량적 분석을 통해 MMA 의 수율이 계산되었다. 다음은 그 계산 근거이다. AMP 내의 총 유기물의 함량은 TGA 분석을 통해 10.2 % 로 밝혀졌으며, 이는 모두 PMMA 라고 가정하였다. 이는 PMMA 외에 인조대리석 내에 포함되는 개시제, 염료, 안료, 가교제 등의 함량이 PMMA 에 비해 현저히 적기 때문에 계산에서 무시할 만한 값이었다. 다음의 가정으로부터 MMA 의 수율을 정의하면 다음과 같이 표현된다.

$$(3)\ \text{MMA yield (wt \%)} = \frac{\text{Generated MMA weight}}{\text{Total weight of PMMA in AMP}}$$

MMA 의 수율은 총 생성될 수 있는 PMMA 의 양과 생성된 MMA 의 양으로 계산되었다. 이 때 생성된 MMA 의 양은 외부 표준 물질과의 정량을 통해 얻어진 용액의 농도로부터 계산되었다. 여기서, 용액의 총 합은 회수에 쓰인 용매 MC 와 반응 용매로 사용된 메탄올 그리고

반응 후에 생성된 액상 내 유기물의 총합이었다. 이 용액에는 전화율에 따라 0 에서 최대 0.5 g 의 MMA 가 존재할 수 있고, ATH 의 변환에 의해 생성되는 물의 양이 0 ~ 최대 1.5 g 존재할 수 있다. 이 양은 PMMA 전화율이나 ATH 전화율에 의해 유변한 값이나 그 양이 크지 않아 계산에서 제외되었다.

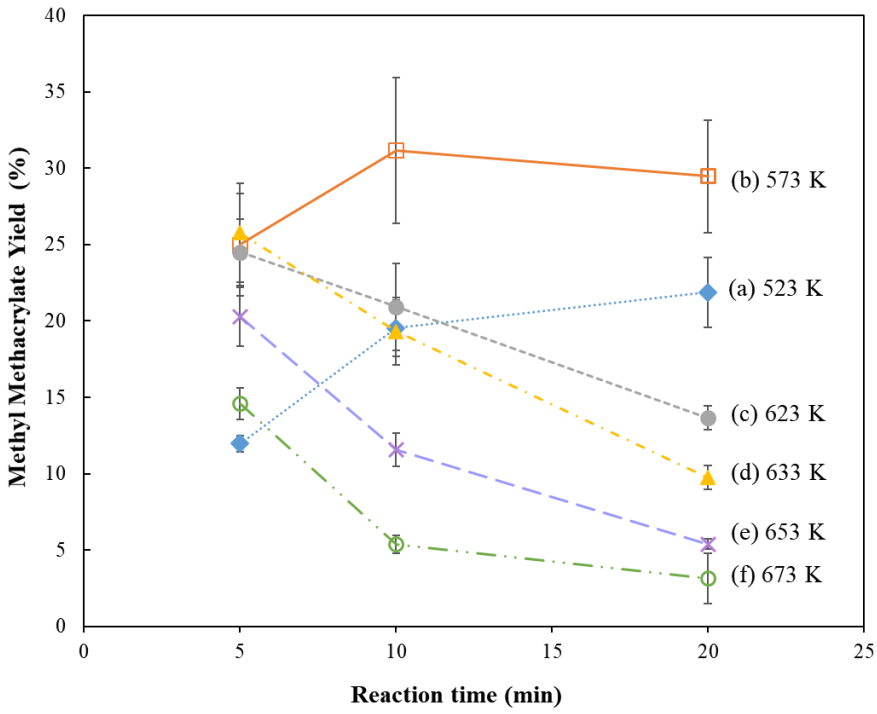


그림 5-4 반응 조건에 따른 MMA 수율

그림 5-4 는 각각의 실험 조건에서의 MMA 의 수율이다. 523 K 에서는 반응시간이 증가할수록 수율이 천천히 증가하지만 최대점을 찍지 않았다. 이는 반응시간 20 분 내에서 원활한 PMMA 의 해중합이 진행되지 않았음을 의미한다. 하지만 573 K 에서는 초기 5 분이 후까지 MMA 의 수율이 증가하다가 10 분에서 최고 수율을 기록하고 천천히 감소하기 시작한다. 523 K 와 573 K 에서는 MMA 의 생성에 유리했으며 이는 수율이 증가하였지만 그 후 수율은 다시 감사하는 경향을 보인다. 이는 생성된 MMA 가 다른 물질로 전환되거나 열에 의해 열화되는 것으로 판단된다. 623 K 와 633 K 에서는 반응시간 5 분 이후부터 꾸준히 수율이 감소하는 것을 확인하였다. 또한 653 K 이상의 높은 온도에서 MMA 의 분해는 더욱 빨랐으며 이는 MMA 의 생성 속도보다 MMA 분해 속도가 확연히 큰 것을 확인할 수 있었다.

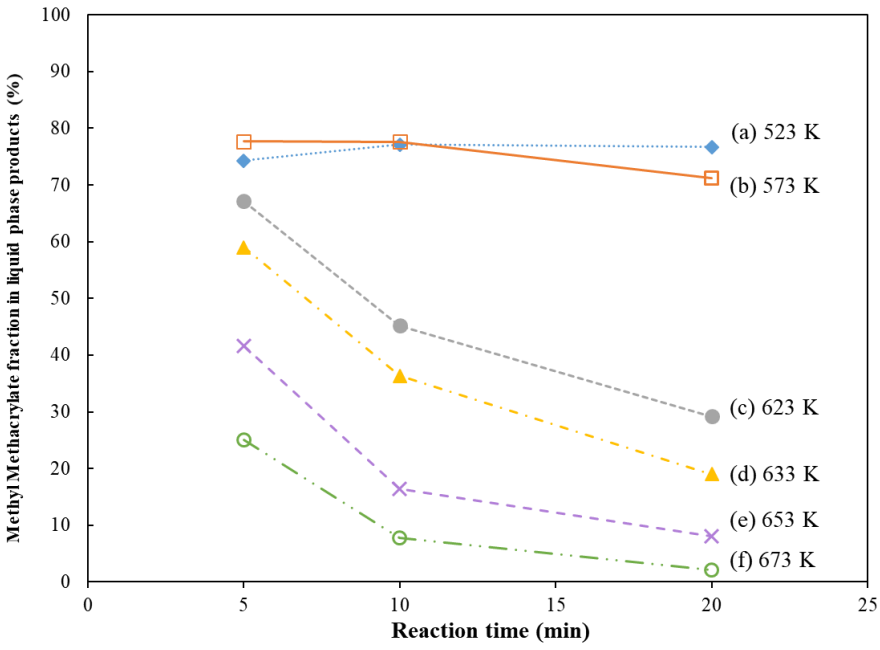


그림 5-5 액상 내에서의 MMA의 피크 면적 분율

그림 5-5 에서는 액상 내에서의 MMA 의 피크 면적 분율 (용매 제외)을 확인할 수 있다. 이 실험에서는 열분해와는 달리 회수된 액상에 용매로 사용된 메탄올이 포함되어 있었고, 또한 실험 후 모든 회수 과정에서 MC 가 사용되었다. 그래서 AMP 에서 생성된 유기 물질 중 MMA 의 정확한 분율을 확인하기 위해 용매 피크는 제거되었다. 따라서 액상 생성물 중의 MMA 피크 면적 분율은 다음과 같이 정의된다.

$$(4)\quad \text{MMA fraction in liquid phase (wt \%)} = \frac{\text{MMA peak area}}{\text{Total peak area} - \text{solvent peak}} \times 100$$

이 때의 MMA 피크 면적 분율은 MMA 피크 면적을 총 생성물 면적으로 나눈 값으로 계산되었다. 이 때 총 생성물의 면적 값은 전체 피크 면적 값에서 용매 면적 값을 제거한 값으로 지정하였다.

MMA 분율은 523 K 와 573 K 에서 가장 높은 값을 나타내었다. 두 온도에서 MMA 의 분율은 약 74 % ~ 78 % 정도를 상회하였다. 하지만 523 K 에서는 액상 생성물 내에서의 MMA 함량이 높았지만 PMMA 해중합 전화율이 현저히 낮아 수율은 573 K 에 비해 낮게 측정되었으며 이 때의 수율은 10 % ~ 20 % 내외였다. 이는 523 K 는 AMP 내에서의 PMMA 를 해중합 시키기에는 충분하지 않은 조건으로

판단된다. 하지만 낮은 전화율에도 불구하고, 높은 MMA 분율은 해중합에 의해 생성된 MMA 가 다른 물질로의 화학 반응을 일으키지 않았음을 의미한다. 523 K 와 573 K 에서는 반응시간이 진행되어도 급격한 MMA 분율의 변화는 나타나지 않았다. 하지만 623 K 나 그 이상의 온도에서는 반응시간이 증가함에 따라 MMA 의 분율은 급격히 감소하기 시작하고 이는 MMA 의 회수 관점에서 바람직하지 않았다.

이 연구에서 액상 내의 MMA 의 분율은 다른 열분해를 이용한 실험에서 보고 되었던 값 (77 % ~ 86 % [30], 85 % [39], 64 % ~ 80 % [40]), 보다 비슷하거나 조금 낮았다. 하지만 초임계 유체를 이용하여 진행된 연구에서는 열분해에 비해 반응온도가 100 K 이상 낮았으며, 반응시간도 현저히 짧았다. 이는 비슷한 결과를 훨씬 완화된 조건으로 수행할 수 있는 결과였다. Grause et al. 는 열분해를 이용한 실험에서 약 2 % 에서 5 % 정도의 메탄올이 액상 내에 존재한다고 보고했다. 하지만 본 연구에서는 메탄올이 반응 용매로 사용되었기 때문에 MMA 분율을 정의할 때에는 제외되었다. 그러므로 직접적으로 양 실험 간의 수치를 비교할 수는 없지만 그 값이 크지 않아 경향에는 변화가 없을 것으로 예상한다.

GC－FID 결과를 기반으로 계산된 최고 수율 조건은 온도 573 K 에서 10 분간 반응이 진행되었을 때였으며, 이 때의 수율은 약 31 % 정도였다. 반응시간과 반응온도가 길어질수록 PMMA 의 해중합이 더 진행되더라도 MMA 의 분율은 점차 줄어들었다. 이는 생성된 MMA 가 다른 화합물로의 화학 반응을 일으키거나 분해되는 것으로 판단되었고, 이를 확인하기 위해 GC－MS 분석을 수행하였다.

5.3.1.2. GC-MS

표 5-1 은 GC – MS 로 분석된 16 개의 상위 생성물을 나타내었다. 초임계 반응 후의 주된 생성물은 MMA 와 메틸 에스터계 화합물들로 구성되어 있었다. 이 때, 초임계 수와 열분해에서 가수 분해로 인해 생성되었던 메타크릴 산 (MAA) 은 발견되지 않았다. 이 외에도 인조대리석의 제조 공정 중에 첨가되는 각종 가교제 및 첨가제 등으로부터 기인된 물질들도 발견되었다. MS 분석 결과 발견된 Fatty acid methyl ester (FAMEs) 는 제조 공정 중 첨가된 개시제로부터 생성되었다. 또한 Dodecyl methyl sulfide 는 라디칼 생성제로부터 기인된 것으로 판단된다. 분석 결과를 토대로 최고 수율 조건 (573 K, 10 분) 에서의 상위 5 개 물질은 다음과 같다. methyl methacrylate (77.62 %), methyl butyrolactone (3.44 %), hexadecanoic acid, methyl ester (2.45 %), propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester (2.27 %) and propanoic acid, 3-methoxy-2-methyl-, methyl ester (1.79 %)

표 5-1 GC-MS로 분석된 16개의 상위 생성물

No.	Retention time	Materials
1	6.14	Propanoic acid, 2−methyl−, methyl ester (**D**)
2	6.49	Methyl Methacrylate (**A**)
3	7.46	Butanoic acid, 2−methyl−, methyl ester
4	9.25	Propanoic acid, 3−methoxy−2−methyl−, methyl ester
5	10.31	2−Cyclopenten−1−one,3,4−dimethyl−
6	10.56	Methyl Butyrolactone (**B**)
7	10.31	3−Hexenoic acid, 2−methyl, methyl ester
8	10.91	Pentanoic acid, 2−methyl−, methyl ester (**C**)
9	11.99	tert−Butyl isobutyl ether
10	14.54	Pentanedioic acid, 2,4−dimethyl−, dimethyl ester
11	18.13	Dimethyl phthalate
12	19.8	Propanoic acid, 2−methyl−, 1−(1,1−dimethylethyl)−2−methyl−1,3−propanediyl ester
13	20.38	Dodecyl methyl sulfide
14	23.32	Hexadecanoic acid, methyl ester
15	24.86	8,11−Octadecadienoic acid, methyl ester
16	25.08	Octadecanoic acid, methyl ester (Methyl Srearate)

그림 5-6 에서는 온도 조건에 따른 주요 생성물의 경향을 확인할 수 있다. 각 물질들의 함량은 상위 50 개 물질의 총 합에 비례한 분율로 계산되었다. 523 K 에서 573 K 까지는 PMMA 의 해중합이 주요한 구간임을 알 수 있다. 이 때의 주요 생성물은 MMA 였으며 다른 생성물은 수 퍼센트 이내로 미미했다. 이러한 결과는 PMMA 의 해중합에 의해 생성된 모노머로 인한 것이다. PMMA 는 열에 의해 생성된 라디칼에 의해 말단기가 일정하게 이탈되는 'Unzip reaction' 이 일어나고, 이로 인해 MMA 로 전환된다 [2,6,7].

이렇게 unzip 반응이 유리한 구간에서는 MMA 의 생성 반응이 다른 화학 반응에 비해 현저히 빠르고, 낮은 온도로 인해 다른 생성물로의 전환이 억제되어 MMA 의 분율이 높게 된다. 일반적으로 이러한 PMMA 의 unzip 반응에 적합한 온도는 573 K 로 알려져 있으나, 열분해를 이용한 인조대리석의 재활용 실험에서는 673 K 에서 723 K 가 필요하다고 보고 되어왔다 [30]. 초임계 유체를 이용한 이번 실험에서는 MMA 회수에 적합한 온도는 523 K 에서 573 K 사이였다. 하지만 낮은 온도로 인해 PMMA 의 전화율이 충분히 이뤄지지 않아 낮은 수율을 기록하였으며, 이는 개선되어야 할 점이다.

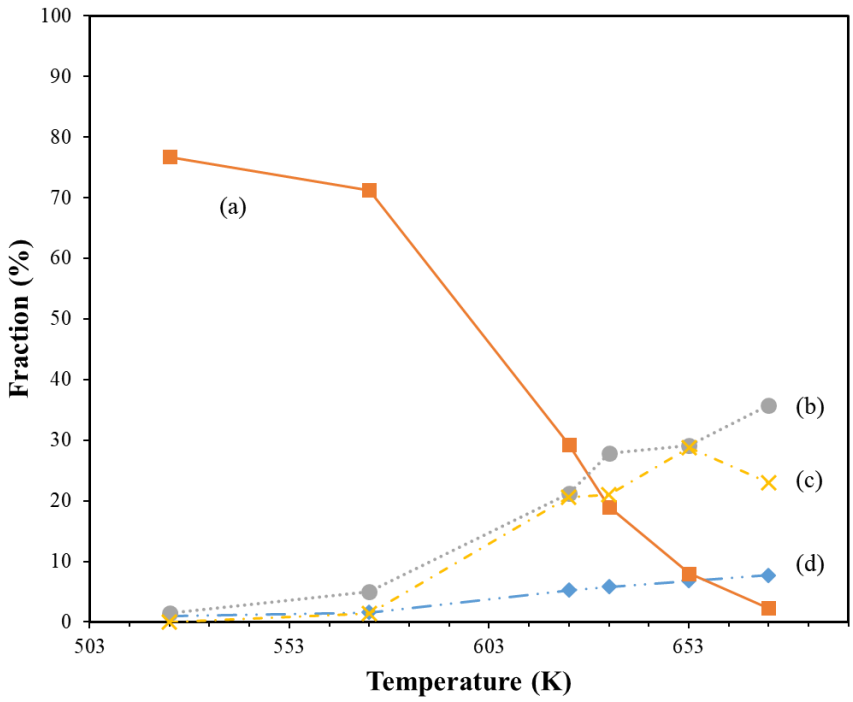


그림 5-6 반응시간 20 분 일 때 온도 변화에 따른
최상위 5개 생성물의 피크 넓이 변화

573 K 이상에서는 라디칼 생성이 활성화 될수록, 말단기의 이탈 반응 외의 다른 반응들도 촉진되기 시작한다. PMMA 의 해중합에 의한 MMA 생성 외에도 다른 화학 반응에 의한 생성물들이 생성되었고, 열에 의해 분해되는 경향도 보였다. 573 K 이 후의 구간에서의 주요 생성물은 MMA 와 그 유래 물질과 메틸 에스터계 화합물들이었다. 623 K 온도 이상에서는 random homolytic scission 에 의해 메톡시카보닐 라디칼 (methoxycarbonyl radical) 들이 생성되기 시작했다 [6]. 또한 methyl carbonyl radical 이 생성된 후 라디칼에 의한 불균형 (disproportionation) 반응이나 재조합 (recombination) 반응에 의해 메틸 에스터계 유도체들이 생성된다 [6–8]. 그리고 해중합에 의해 생성된 MMA 모노머는 다른 화학물질로 변환되는 2 차 반응이 생겨났다 [30,39–41]. 이 구간에서의 주요 생성물들은 이전 연구들에서 보고되었던 생성물과 결과와 일치했다.

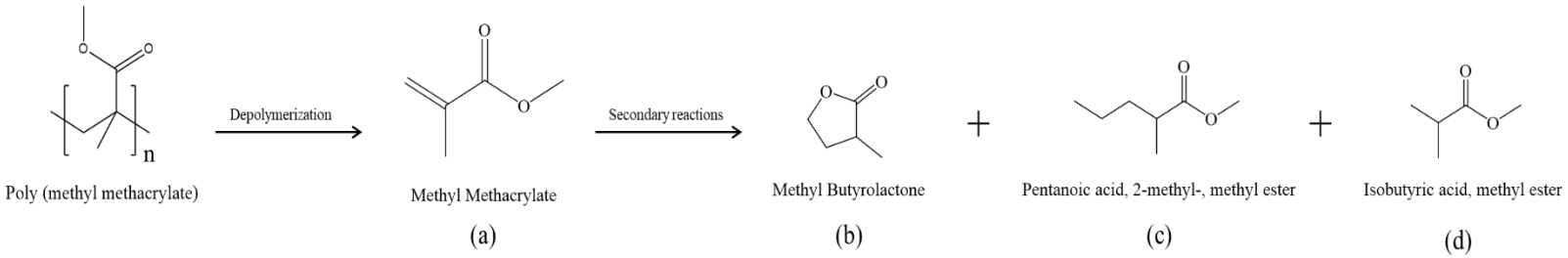


그림 5-7 MMA의 2차 반응으로 인해 생성되는 대표적인 화합물과 구조

그림 5-7 에서는 MMA 의 2 차 반응으로 인해 생성되는 대표적인 화합물과 구조에 대해서 나타내었다. (b) Methyl butyrolactone 은 MMA 의 폐환 반응에 의해서 생성되는 화합물로 반응이 진행될수록 꾸준히 증가한다. (c) Pentanoic acid, 2-methyl-, methyl ester 의 양은 반응시간이 증가할수록 증가하였지만, 653 K, 20 분 이상에서는 감소하기 시작하는데 이는 열에 의해 분해되기 시작하거나 다른 물질로 변환되기 시작하는 중간물 (intermediate) 형태였다. (d) Isobutyric acid, methyl ester 는 623 K 이상에서 생성되는 2 차 라디칼에 의한 불균형 반응에 의해 생성되는 화합물이었다 [7].

그림 5-8 에서는 반응의 진행에 따른 MMA 선택도 변화를 나타내었다. 이 때의 선택도는 다음과 같이 정의된다.

$$\check{S}_{D/U} = \frac{A}{B+C+D} \left[\frac{mol}{mol}\right] \quad (5)$$

(이 때, A: Methyl methacrylate, B: Methyl buthyrolactone C: Pentanoic acid, 2-methyl-, methyl ester D: Propanoic acid, 2-methly, methyl ester)

선택도를 계산할 때 사용된 몰 수는 가스 크로마토그래피 peak 면적과 각 물질의 분자량으로 계산되었다. 523 K 에서는 높은 선택도에도 불구하고 PMMA 의 해중합 전화율이 낮았기 때문에 MMA 의 수율은 적었다. 초임계 메탄올을 이용한 AMP 의 재활용

실험에서 MMA 의 회수에 가장 적합한 온도는 623 K 였으며, 반응시간 10 분일 때 가장 높은 수율과 선택도를 기록했다. 623 K 이상의 온도에서는 MMA 의 회수에는 적합하지 않았다. 하지만 높은 온도에서 진행되었을 때에는 MMA 나 다른 유기 화합물의 분해에 유리한 조건임을 확인하였다. 이를 통해 AMP 내의 유기물의 제거 관점에서는 높은 온도가 적합하다는 결과를 얻었다.

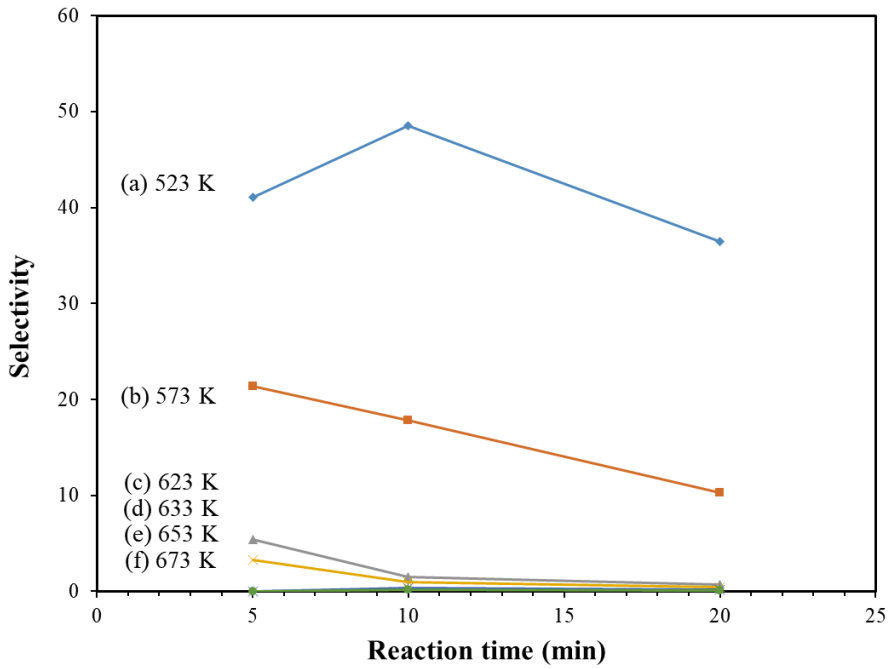


그림 5-8 반응 조건에 따른 2차 생성물과 MMA의 선택도

5.3.2. 고상 분석 결과

5.3.2.1. FT-IR 결과

분광학적인 분석으로 초임계 반응 후 고상에 남아있는 PMMA 의 경향을 파악하기 위해 FT-IR 분석이 수행되었다. 먼저, 원시료와 PMMA, ATH 의 분석을 통해 그 스펙트럼들의 경향을 먼저 확인한 결과가 그림 5-9 에서 나타냈다. 먼저 PMMA 의 대표적인 4 개의 피크 파장은 다음과 같다. 2935 cm^{-1} 에서 2984 cm^{-1} 에서의 피크는 C-H stretching 에 의한 파장이다. 1439 cm^{-1} 은 CH_2 와 CH_3 stretching 에 의해 나타나며, 1146 cm^{-1} 에서 1192 cm^{-1} 는 C-O stretching 에 의해, 1739 cm^{-1} 는 C=O stretching 에 의한 피크들이다 [38]. 이 실험에서 PMMA 의 잔존 경향을 파악하기 위해서는 무기물의 FT-IR 피크와 간섭이 가장 적고, 강한 피크 강도를 나타내는 카보닐 스트레칭 (carbonyl stretching, C=O) 을 이용하였다.

무기물의 변화 또한 FT-IR 결과로 그 변화를 파악할 수 있다. 수산화 알루미늄의 대표적인 피크는 대략적으로 2500 cm^{-1} 에서 3500 cm^{-1}, 1000 cm^{-1}, 그리고 700 cm^{-1} 에서 나타난다. 보헤마이트는 2500 cm^{-1} 에서 3500 cm^{-1} 그리고 1000 cm^{-1} 이하에서 확인된다 [42].

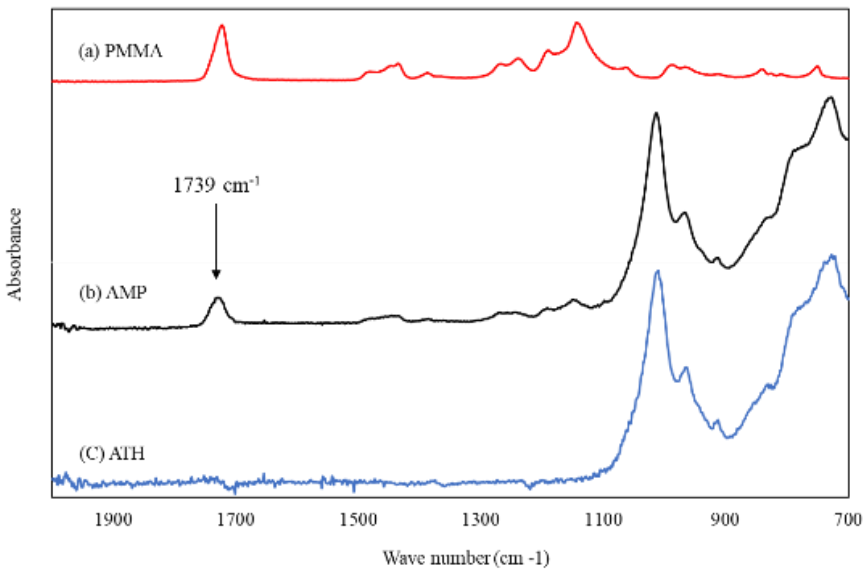


그림 5-9 AMP, ATH 와 PMMA 의 분광학적 분석 결과

그림 5-10, 5-11, 5-12 에서는 각 반응시간과 반응온도에 따른 FT-IR 결과를 보여준다. 본 그래프에서는 반응시간과 온도가 증가할수록 PMMA 의 양이 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 반응시간이 5 분일 때 반응온도가 증가할수록 PMMA 의 잔존량이 증가하는 것을 확인할 수 있지만, 완전히 제거되지 않고 남아있다. 이는 PMMA 의 해중합 및 분해가 충분히 이뤄지기에는 반응시간이 부족했고 완전 분해되지 않았음을 의미한다. 하지만 반응시간 10 분부터는 AMP 내의 PMMA 의 양이 현저히 감소하기 시작하고 653 K 이상에서는 완전히 분해되는 것을 확인할 수 있다. AMP 의 재활용에서 무기물의 재활용을 목적으로 하는 경우 잔존해 있는 PMMA 는 열효율을 떨어뜨리고 char 등을 발생시키 색을 검게 만드는 등의 단점으로 작용하기 때문에 모두 제거되는 과정이 필수적이다. 이러한 경우 653 K 이상의 온도가 이상적일 것이다. 하지만 유기물의 회수 관점에서는 앞서 분석된 가스 크로마토그래피를 이용한 정성 분석에서 이러한 조건들은 다른 유기물로의 변환을 일으키거나 열에 의해 열화 되었기 때문에 적합하지 않았다. MMA 의 효과적인 회수를 위해서는 523 K 에서 573 K 의 낮은 온도 조건에서의 실험이 적합하다는 결론을 얻을 수 있다.

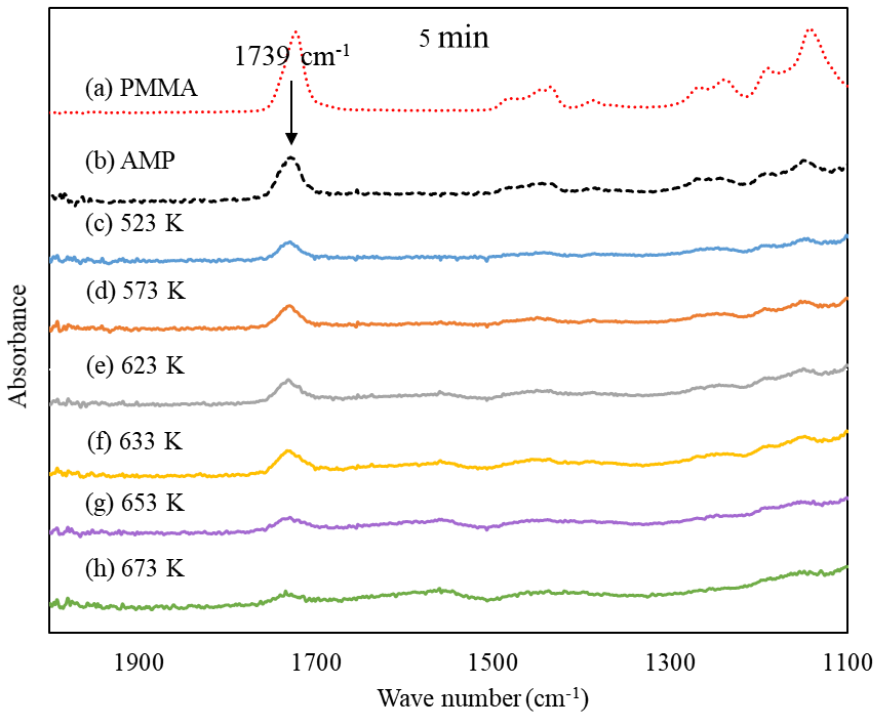


그림 5-10 반응시간 5 분일 때 FT-IR 결과

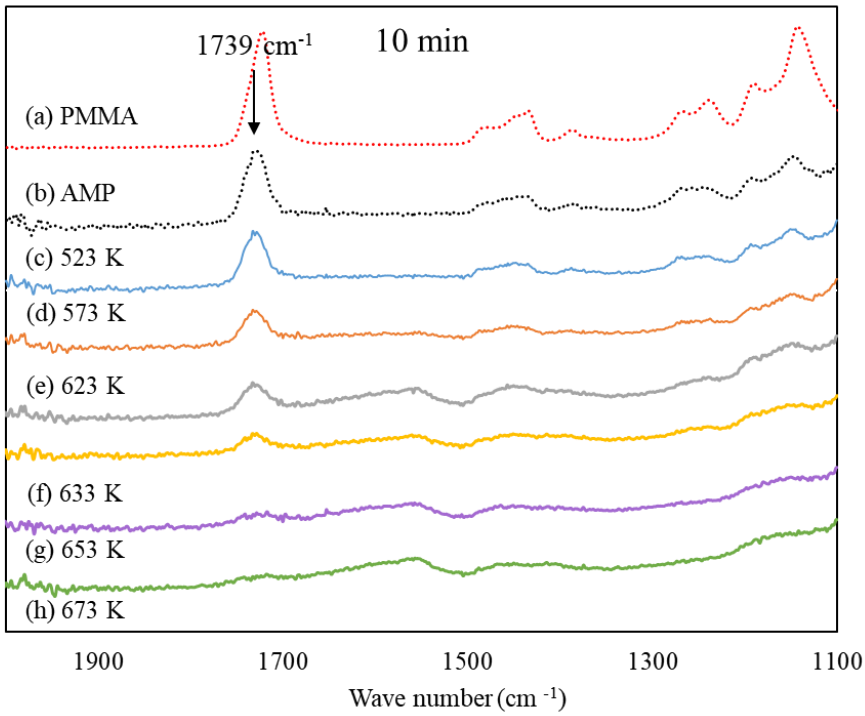


그림 5-11 반응시간 10 분일 때 FT-IR 결과

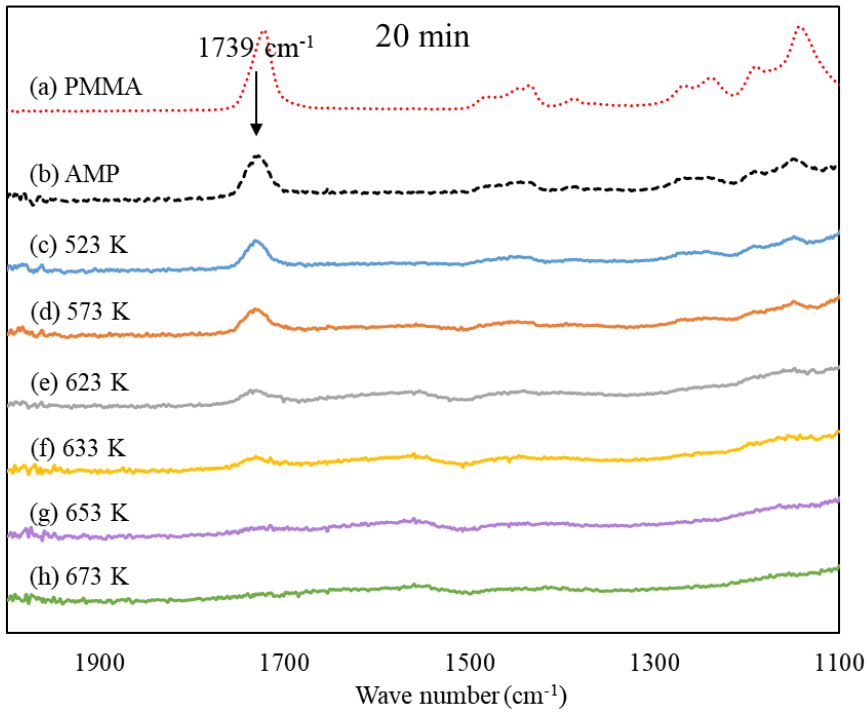


그림 5-12 반응시간 20 분일 때 FT-IR 결과

5.3.2.2. XRD 결과

FT-IR 결과로부터 개략적인 무기물의 변화는 확인할 수 있지만, 좀 더 정확한 변화를 관찰하기 위해 XRD 분석이 진행되었다. 수산화 알루미늄 ($Al(OH)_3$) 은 고온에서 보헤마이트 (AlOOH) 로 변환되었다가 알루미나 (Al_2O_3) 로 변환되면서 탈수 반응이 진행된다 (식 (1), (2) 참조) AMP 의 열분해에서는 공정 온도가 723 K 보다 높고 반응시간 또한 4 시간 이상으로 매우 길었다. 이 때 무기물의 변화를 살펴보면 수산화 알루미늄은 고온에 의해 알루미나로 변환된다. 하지만 초임계 유체를 이용한 공정에서는 반응온도가 열분해에 비해 낮게 진행되었고 반응시간 또한 짧았다.

초임계 수를 이용했을 경우는 그림 5-13, 5-14 에서 확인할 수 있듯, 524 K 이상 673 K 의 모든 반응온도, 반응시간 조건에서 보헤마이트로 변환되었음을 확인할 수 있다. 이 같은 결과는 아-, 초임계 조건의 물은 수산화 알루미늄을 보헤마이트로 변환시킨다는 연구결과와 알루미나와 초임계 수는 보헤마이트를 생성시킨다는 각각의 연구 결과들과 부합되는 결과였다 [43]. 또한 만약 초임계 수를 이용하여 Al_2O_3 얻기 위해서는 683 K 이상의 온도에서 30 MPa 이상의 압력을 주면 급격하게 얻을 수 있다 [44]. 이러한 조건들은 AMP 에서 단일

물질의 무기물을 얻어내는데 유리하며, 가혹한 조건에서 PMMA 의 잔존 또한 없어서 무기물의 회수 관점에서 유리하다는 결론을 얻을 수 있다.

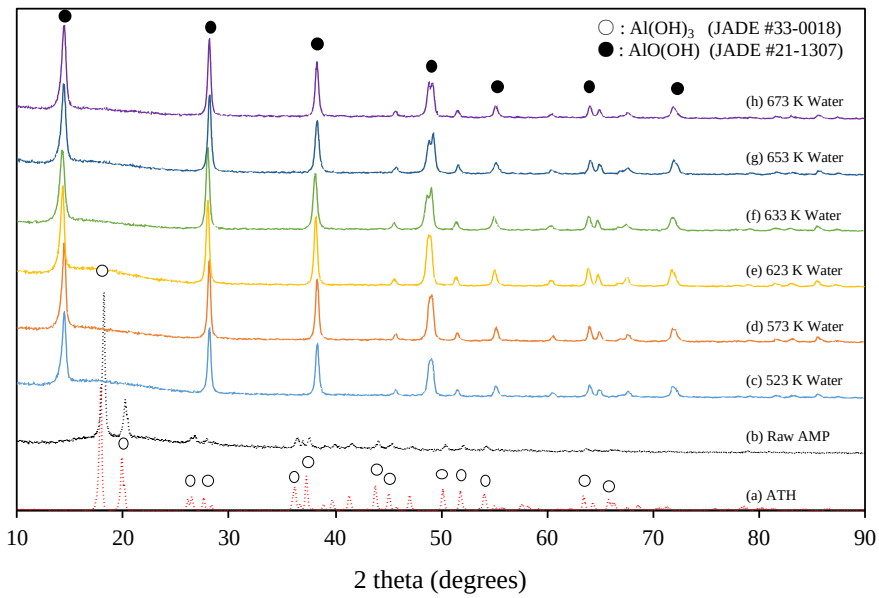


그림 5-13 초임계 수를 이용한 각 반응온도별 XRD 결과 (반응시간 5 분)

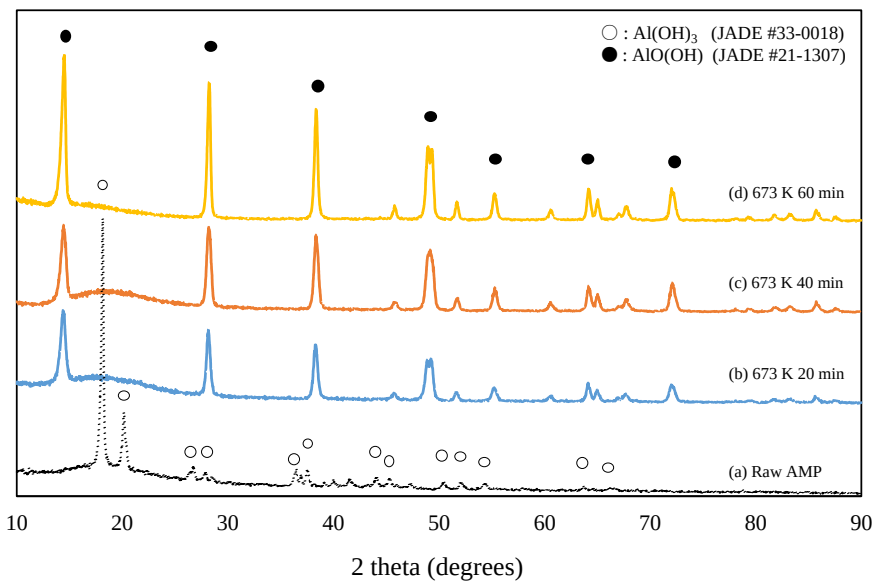


그림 5-14 반응온도 673 K, 각 반응시간에서의 초임계 수 XRD 결과

초임계 메탄올의 경우 탈수화 반응 속도가 초임계 수에 비해 느린 경향을 보였지만, 반응이 보헤마이트에서 종결되었던 초임계 수와는 달리 복합 반응 (series reaction) 에 의해 알루미나로 전환이 일어났고 혼재 되어있는 양상을 보였다. 그림 5-15 은 각 반응온도에서 5 분 동안 일어난 수산화 알루미늄의 변화를 확인할 수 있다. 원시료와 비교해 볼 때 573 K 부터 633 K 까지는 반응온도가 높아질수록 수산화 알루미늄이 점진적으로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 보헤마이트로의 전환을 의미하며 653 K 에 이르렀을 때는 수산화 알루미늄은 대부분 없어지고 보헤마이트로 변환된 것을 확인할 수 있다. 하지만 초임계 수에서의 결과와는 다르게 반응온도 673 K, 반응시간 5 분일 때는 보헤마이트 외에 알루미나의 형상을 보이기 시작한다. 그림 5-16 과 그림 5-17 은 각각 반응시간 10 분과 20 분일 때의 XRD 결과 그래프이다. 반응온도 523 K, 반응시간 20 분의 경우 적은 양의 보헤마이트 피크가 관측되었지만, 대부분 수산화 알루미늄의 형상을 유지하고 있었다. 573 K 에서는 10 분과 20 분에서 천천히 보헤마이트로의 전환이 발견되기 시작한다. 반응온도 623 K 반응시간 5 분 실험 결과에서는 대부분의 수산화 알루미늄은 유지되고 있었다. 하지만, 반응시간 10 분과 20 분에서는 이전 반응시간 5 분과는 다르게 633 K 이상에서 수산화 알루미늄의 패턴은 관측되지

않았다. 두 반응시간 모두 633 K 부터 보헤마이트와 알루미나가 생성되었고, 반응온도가 증가할수록 알루미나의 함량이 증가하는 양상을 보였다. 최고 수율 조건으로 MMA 의 회수에 적합한 조건이였던 573 K 온도 조건에서는 수산화 알루미늄이 유지되었고, 소량의 보헤마이트가 생성되었다. 이는 물 생성을 최소화하기에 좋은 조건이었다.

623 K 이상의 온도에서는 무기물의 변환이 급격히 이루어졌으며 알루미나와 보헤마이트가 혼재된 양상을 보였다. 일반적으로, 수산화 알루미늄과 보헤마이트는 알루미나에 비해 작은 표면적을 갖고 흡착 사이트가 적기 때문에 이로 인한 유기물 흡착은 더 적을 것으로 판단된다.

XRD 분석을 통해 초임계 수와 초임계 메탄올에 의해 생성된 무기물을 예측해 보았지만, 무정형 무기물의 경우 XRD 패턴만으로는 판단이 어려워 정량에는 어려움을 겪었다. 이 같은 한계점을 극복하기 위해 TGA 와 복합적인 분석이 시도되었다.

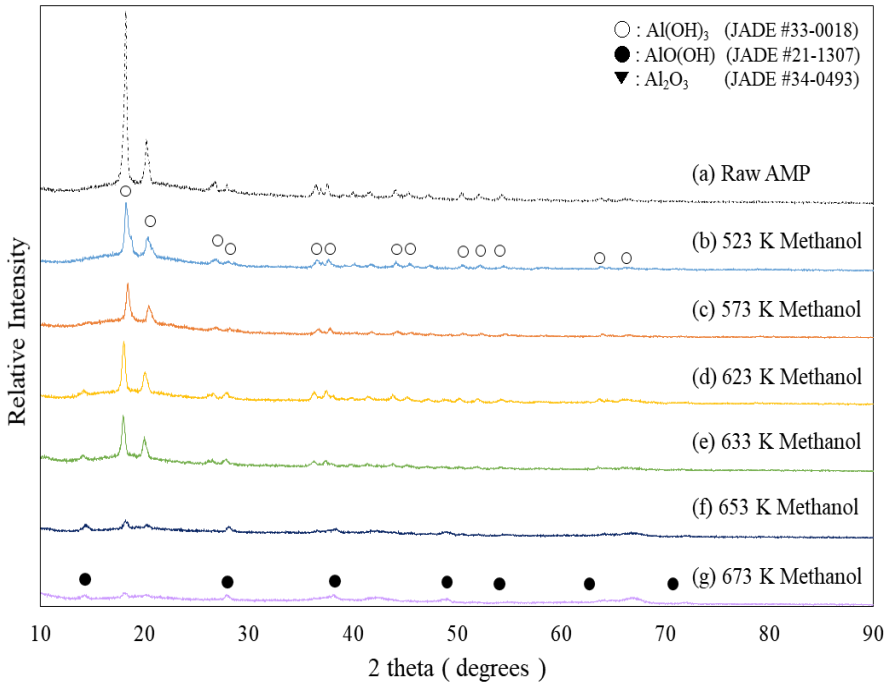


그림 5-15 반응온도 5 분, 각 온도에서의 초임계 메탄올 XRD 결과

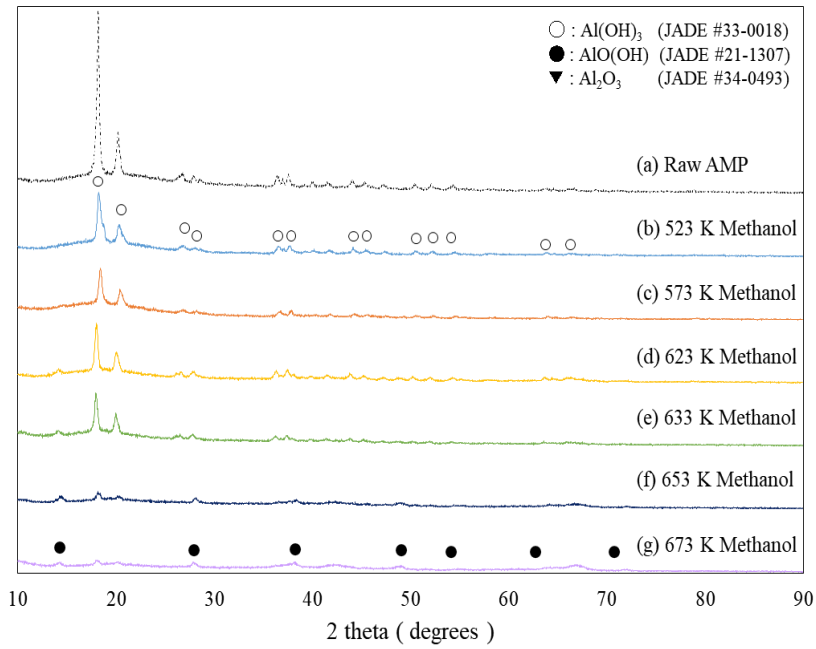


그림 5-16 반응온도 10 분, 각 온도에서의 초임계 메탄올 XRD 결과

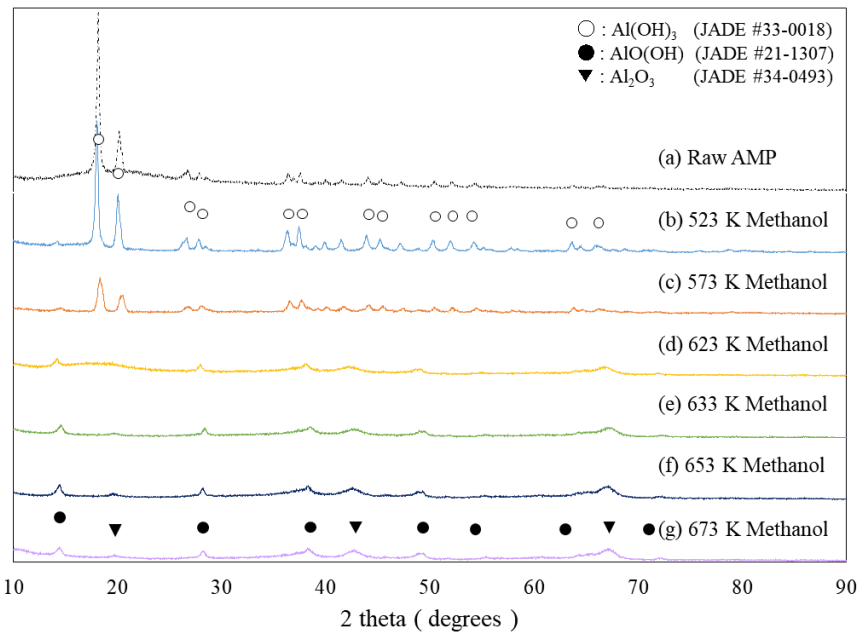


그림 5-17 반응온도 20 분, 각 온도에서의 초임계 메탄올 XRD 결과

5.3.2.3. TGA 결과

TGA 분석이 PMMA 해중합과 무기물의 변화에 따른 무게 변화를 관측하기 위해 수행되었다. (1) 식의 반응에서 수산화 알루미늄은 493 K 부터 603 K 사이에서 보헤마이트로 변환된다 [45]. 그 후 생성된 보헤마이트는 (2) 번 식에 의해 473 K 에서 793 K 에서 변환된다 [46]. 이 때 PMMA 는 약 593 K 에서 703 K 에서 열분해 된다. 이 때 보헤마이트가 알루미나로 변환되는 최대 분해 속도 온도와 PMMA 의 최대 분해 속도 온도는 각각 663 K 와 671 K 로 매우 비슷하게 나타난다.

그림 5-18 의 그래프에서 확인할 수 있듯이 반응시간 5 분에서 반응온도에 따른 수산화 알루미늄의 변환은 DTG 곡선으로 가늠 할 수 있다. 먼저 반응온도 523 K 와 573 K 같은 경우 473 K 에서 573 K 구간에서 무게 변화가 급격하고 크게 일어나는데 이 때의 무게 변화는 수산화 알루미늄이 보헤마이트로 변환되면서 생성되는 물에 의해 발생하는 무게 변화이다. 이는 이 때의 반응온도에서는 수산화 알루미늄이 보헤마이트로 변환되지 않았음을 의미하며 수산화 알루미늄의 형태를 잘 보존하고 있었음을 의미한다. 반응온도 623 K 의 경우 이전 두 온도에 비해 무게 변화가 줄어드는데 이는 이미

초임계 반응 중에 무기물의 전환에 의해 물이 생성되었음을 의미한다. 하지만 세 온도 조건 모두 653 K 부근에서 PMMA 의 열분해에 의해 나타나는 무게 변화가 관측되는데, 이는 무기물의 변화에 비해 고분자의 전화율은 낮았음을 시사한다. 이를 통해 반응시간 5 분에서는 PMMA 가 충분히 해중합 되지 않았다는 결론을 이끌어 낼 수 있다. 하지만 반응온도 673 K 에서의 실험 결과는 다른 온도와는 조금 다른 양상을 보인다. 이 때는 보헤마이트로의 변환으로 인한 무게 변화도 적었고, PMMA 의 최대 분해 속도 구간인 663 K 근처에서 큰 변화를 보이지 않는다. 이는 PMMA 의 열분해가 상당수 진행됐음을 파악할 수 있다. 보헤마이트는 알루미나로 변환될 때 급격히 무게가 변하지 않고 광범위한 영역에서 줄어드는 경향을 보이는데, 초임계 반응 후의 무게 변화가 이와 비슷한 양상을 보이기 때문에 673 K 에서는 PMMA 는 대부분 열분해 되었다고 판단할 수 있다.

그림 5-19 와 그림 5-20 은 각각 반응온도 별로 반응시간 10 분과 20 분일 때의 무게 변화를 TGA 를 통해 분석한 결과이다. 반응시간 10 분 일 때의 양상은 반응시간이 5 분일 때와 조금 다르다. 반응온도가 523 K 대와 573 K 분에서는 수산화 알루미늄의 변화에 의한 무게 변화는 여전히 존재하지만, 623 K 부터는 그 때의 무게

변화가 관측되지 않는다. 이는 무기물이 더이상 수산화 알루미늄으로 존재하지 않음을 의미한다. 또한 623 K 와 673 K 에서는 PMMA 의 피크가 급격히 나타나지 않고 완만한 곡선을 그리는데 이는 보헤마이트에 의한 것으로 판단되며 대부분의 무게 변화는 보헤마이트에서 알루미나로 변환되면서 생기는 무게 변화일 것으로 판단된다. 화학 양론식에 의한 보헤마이트의 탈수 반응에 의한 무게 변화는 약 15 % 정도인데 623 K 와 673 K 의 TGA 열분해 실험 후 무게 변화 값이 12 % 와 9.76 % 였다. 이는 각 조건에서의 초임계 반응에서 PMMA 의 열분해외에도 보헤마이트가 이미 알루미나로 일정량 변화되었기 때문이다.

반응온도 623 K 와 673 K 에서 반응시간 10 분이 경과하였을 때 대부분의 수산화 알루미늄은 보헤마이트나 알루미나로 변환되었지만, 여전히 PMMA 가 남아있는 경우가 존재했다. 반응이 진행될수록 탈수 반응과 해중합 반응에 의한 무게 변화는 증가했다. 하지만 두 반응의 발생 온도 범위나 최대 분해 속도 온도가 비슷하여 정확히 두 반응의 반응 척도를 도출하는 데는 어려움을 겪었다. 이는 추 후 연구를 통해 밝혀져야 할 부분이다. 반응시간이 5 분일 때 각 실험 온도에서 수산화 알루미늄은 잘 유지되었다, 하지만 반응온도 623 K, 반응시간 10 분 이상의 가혹한 조건에서는 보헤마이트로 변환되었다. 또한 잔존

PMMA 의 양은 초임계 반응이 진행될수록 감소하는 경향을 보였지만 대부분의 고상에는 아직 남아 있었다.

PMMA 의 완전 분해는 반응온도 673 K, 반응시간 20 분에서 관측되었다. 또한 이 때 얻어진 가루의 색 변화는 관측되지 않았다. 이는 열분해와는 달리 높은 분자량의 방향족 화합물 (High molecular weight aromatic compound) 나 차르 (char) 등이 적게 발생하기 때문이다. 이 조건에서는 PMMA 의 잔존양이 없으므로, 이를 통해 생성된 무기물의 조성을 대략적으로 계산해 볼 수 있다. 화학양론적으로 보헤마이트가 알루미나로 변환될 때 생성되는 물에 의한 무게 감소는 15 % 정도인데, 약 10 % 의 무게 변화만이 일어난 것으로 보아 약 초임계 반응 이후 약 33 % 정도의 알루미나와 67 % 의 보헤마이트로 구성된 무기물을 회수할 수 있다는 결론을 얻었다. 하지만 TGA 에서 PMMA 의 잔존양과 무기물의 변환 정도를 정확하게 파악하기는 어려워 무기물의 정량화에는 한계점을 보였다. 이는 추후 PMMA 의 전화율로부터 계산되어야 할 것이다.

초임계 수와 초임계 메탄올 실험 결과를 종합해 보면, 무기물의 회수 관점에서는 초임계 수는 모두 보헤마이트로 전환되어 단일 물질로의 회수가 가능했다. 이를 통해 초임계 수를 이용해서는 별도의

분리과정없이 보헤마이트로 회수가 가능했으며 이는 재활용의 측면에서 유리하다는 결론을 얻을 수 있다. 보헤마이트는 알루미늄계 촉매의 전구체로 사용되거나 촉매, 흡습제, 코팅제, 화재 지연제 등으로 그 쓰임새가 다양하여 재활용의 가치가 매우 높다. 초임계수를 이용한 급격한 보헤마이트 합성법은 일반적인 SAS (Steam-Assisted Synthesis), SAC (Steam-Assisted Crystallization) 방법 에서 필요로 하는 약 4 ~ 12 시간의 공정 시간을 비해 적은 공정 시간이 필요하므로 많은 측면에서 유리하다.

초임계 메탄올을 용매로 이용했을 때, 무기물은 각 반응 조건에 따라 다른 조성의 수산화 알루미늄, 보헤마이트와 알루미나의 혼합 형태로 회수되었다. 초임계 메탄올의 경우 MMA 의 회수에 유리한 조건에서 수산화 알루미늄의 형태를 유지한 경향을 보였으며, 회수 후 원재료로의 재활용이나 다른 형태의 재활용을 위해서는 에너지적인 측면에서 유리할 수 있지만, 무기물 간의 분리가 어렵기 때문에 초임계 수가 재활용에 더 적합할 것이라는 결론을 도출할 수 있다.

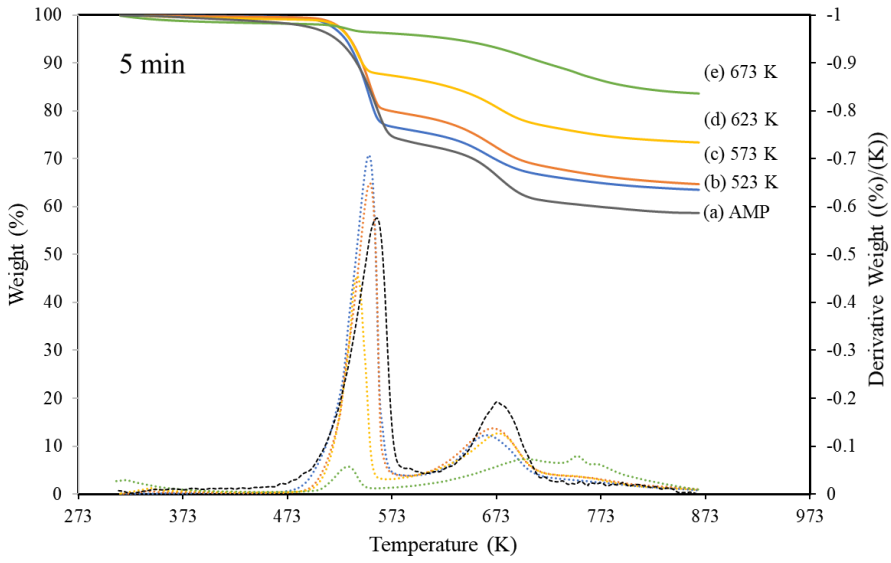


그림 5-18 반응시간 5 분일 때 각 온도 별 TGA 결과

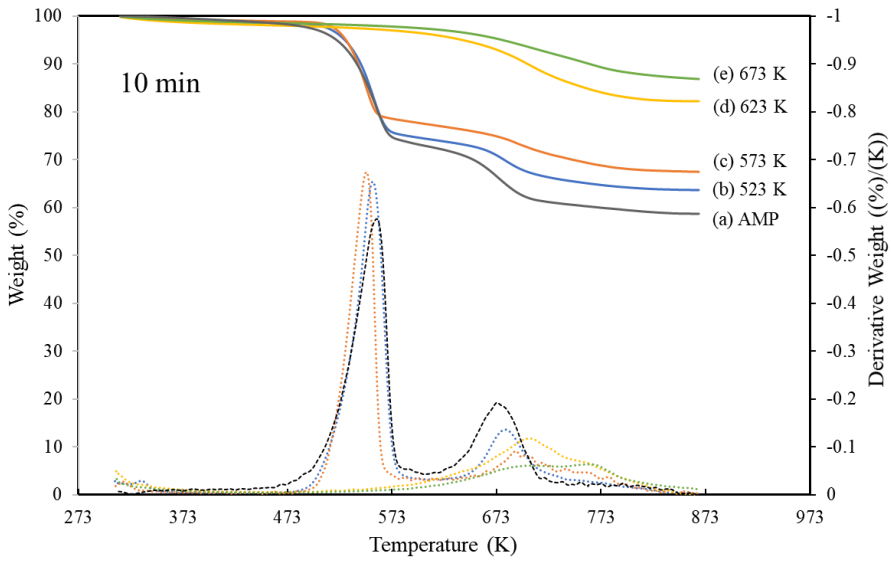


그림 5-19 반응시간 10 분일 때 각 온도 별 TGA 결과

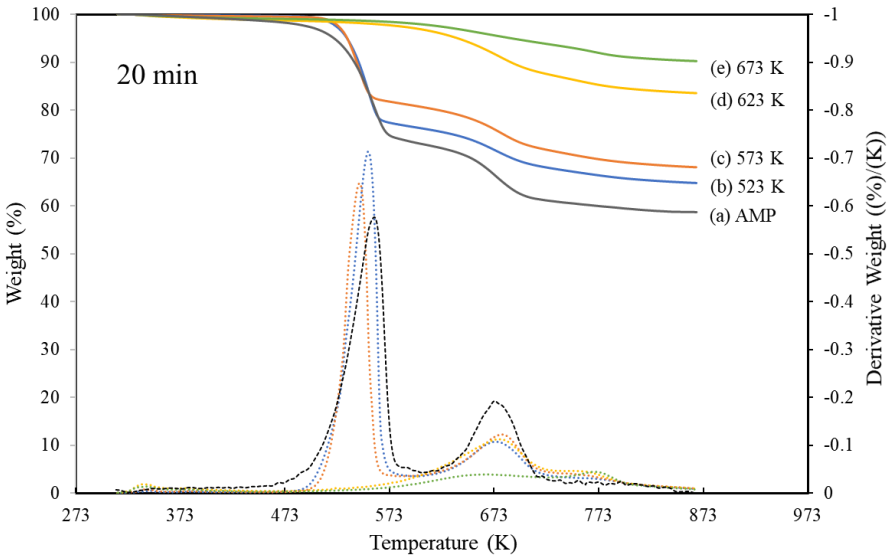


그림 5-20 반응시간 20 분일 때 각 온도 별 TGA 결과

6. 결론 및 향후 과제

초임계 유체를 이용한 폐 인조대리석의 재활용에 대한 연구가 진행되었다. 이 연구에서 고분자 PMMA (poly methyl methacrylate)의 해중합과 무기물 수산화 알루미늄 (ATH; aluminum trihydroxide)의 탈수 반응 (dehydration)이 같은 회분식 반응기 내에서 이루어졌다.

초임계 수를 이용한 실험에서는 반응이 진행될수록 해중합으로 주 생성물인 MMA (methyl metacrylate monomer)가 생성되었다. 하지만 반응 시간이 가혹해질수록 MMA 의 열화 반응이 진행되어 MMA 가 분해되거나 부 반응인 가수 분해로 인해 MMA 가 MAA (methacrylic acid)와 메탄올을 생성하는 반응이 진행되었다. MAA 의 생성은 초임계 수를 이용한 반응과 기존 열분해를 이용한 반응에서 MMA 의 수율을 낮추는 결과를 초래하였다. 초임계 수를 이용한 실험에서 진행된 모든 반응 조건에서 수산화 알루미늄 ($Al(OH)_3$)은 보헤마이트 (AlOOH)로 변환되었다. 반응이 진행될수록 무기물의 변화는 없었지만, 잔존해있던 PMMA 의 양은 줄어드는 경향을 확인할 수 있었으며, 반응 온도 673 K, 반응 시간 60 분에서는 XRD 상으로 유기물의 함량은 매우 줄어들었다. 이는 보헤마이트 단일 물질로의 회수로 인해 재활용 측면에서 긍정적인 효과를 기대할 수 있다.

초임계 메탄올은 초임계 수에서 MMA 가 가수분해되는 부반응을 억제하고자 용매를 선택하였고 이를 통해 MAA 의 생성을 억제하고자 하였다. 초임계 메탄올을 이용하여 진행된 폐인조대리석 미분의 실험에서도 PMMA 는 용매에 의해 해중합되어 MMA 를 생성하고 수산화 알루미늄의 변환이 진행되었다. 먼저 해중합에 의해 주 생성물인 MMA 는 생성되었지만 반응 조건이 가혹해질수록 분해되거나 2 차 반응에 의해 다른 생성물로 변환되었다. 하지만 MMA 와 수산화 알루미늄의 탈수 반응에 의해 생성된 물의 가수 분해에 의해 생성되는 MAA 는 역반응인 에스테르화 반응의 반응 속도를 높혀 억제하였고, 생성되지 않았다. 이를 통해 초임계 수에 비해 높은 수율로 MMA 의 회수가 가능하였다. 초임계 메탄올 반응에서 생성된 MMA 의 최고 수율 조건은 반응온도 573 K 일때 반응시간 10 분이었으며, 이 때의 수율은 31 % 였다.

무기물의 변화는 초임계 수 결과와는 달리 수산화 알루미늄, 보헤마이트, 알루미나 (alumina; Al_2O_3)가 모두 발견되었지만, 초임계 수에서 보다 변환 반응속도는 느렸다. 하지만 최고 수율 조건인 573 K, 반응시간 10 분에서는 대부분 수산화 알루미늄으로 존재하였고 소량이 보헤마이트로 변하였다. 이러한 무기물의 변화는 초임계 수 결과와는 차이가 있었다.

이 연구에서는 초임계 유체를 이용하는 방법이 폐 인조대리석 미분을 재활용하는 데에 유리하다는 결과를 얻었다. 특히 초임계 메탄올은 기존의 열분해 방법에서 MMA 의 수율을 낮추던 가수 분해 반응을 억제하였고, 반응온도나 반응시간 또한 현저히 완화시켰다. 이로써 초임계 메탄올을 용매로 사용하였을 때 유기물 MMA 의 재활용에 유리하다는 결론을 도출할 수 있었다. 하지만 회분식 반응기의 특성상 복합 반응으로 진행되는 유기물의 변환 때문에 MMA 의 수율은 기대만큼 높지 않았다. 이러한 부분은 연속식 반응기를 이용한 연구가 진행되면서 개선될 수 있을 것이다.

무기물의 재활용 관점에서도 초임계 메탄올은 MMA 의 회수를 위한 조건에서의 무기물의 변화가 원 재료와 차이가 적어서 이를 이용한 재활용이나 재사용에 유리하였다. 또한 초임계 수에서는 523 K 에서부터 673 K 의 모든 온도 조건에서 보헤마이트 형태의 단일 무기물을 얻을 수 있었다. 이 같은 결과를 통해 높은 공정 온도와 반응시간을 이용하면 잔존 PMMA 없이 보헤마이트를 회수할 수 있다.

참고 문헌

[1] M. Goto, Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids, J. Supercrit. Fluids. 47 (2009) 500–507.

[2] H.W. Grassie, N.; Melville, II . The degradation of benzoyl peroxide catalyzed polymethyl methacrylates, R. Soc. 199 (1949) 14–23..

[3] R. Simha, L.A. Wall, P.J. Blatz, Depolymerization as a chain reaction, J. Polym. Sci. 5 (1950) 615–632.

[4] S. Bywater, Thermal degradation of polymethyl methacrylates, J. Phys. Chem. 57 (1953) 879–882.

[5] O. Chiantore, M.P. Luda di Cortemiglia, M. Guaita, Changes of degree of polymerisation in the thermal degradation of poly(methyl methacrylate), Polym. Degrad. Stab. 24 (1989) 113–126.

[6] L.E. Manring, D.Y. Sogah, G.M. Cohen, Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate). 3. Polymer with Head-to-Head Linkages, Macromolecules. 22 (1989) 4652–4654.

[7] L.E. Manring, Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate). 4. Random Side-Group Scission, Macromolecules. 24 (1991) 3304–3309.

[8] L.E. Manring, Thermal Degradation of Saturated Poly(Methyl Methacrylate), Macromolecules. 21 (1988) 528–530.

[9] D.S. Achilias, Chemical recycling of poly(methyl methacrylate) by pyrolysis. Potential use of the liquid fraction as a raw material for the reproduction of the polymer, Eur. Polym. J. 43 (2007) 2564–2575.

[10] T. Kashiwagi, A. Inabi, A. Hamins, Behavior of primary radicals during thermal degradation of poly(methyl methacrylate), Polym. Degrad. Stab. 26 (1989) 161–184.

[11] D.S. Achilias, Chemical Recycling of Polymers . The Case of Poly (methyl methacrylate), Int. Conf. Energy Environ. Syst. 2006 (2006) 271–276.

[12] R.S. Braido, L.E.P. Borges, J.C. Pinto, Chemical recycling of crosslinked poly(methyl methacrylate) and characterization of polymers produced with the recycled monomer, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 132 (2018) 47–55.

[13] W. Kaminsky, C. Eger, Pyrolysis of filled PMMA for monomer recovery, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 58–59 (2001) 781–787.

[14] W. Kaminsky, M. Predel, A. Sadiki, Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed, Polym. Degrad. Stab. 85 (2004) 1045–1050.

[15] W. Kaminsky, J. Franck, Monomer recovery by pyrolysis of poly(methyl methacrylate) (PMMA), J. Anal. Appl. Pyrolysis. 19 (1991) 311–318.

[16] G. Lopez, M. Artetxe, M. Amutio, G. Elordi, R. Aguado, M. Olazar, J. Bilbao, Recycling poly-(methyl methacrylate) by pyrolysis in a conical spouted bed reactor, Chem. Eng. Process. Process Intensif. 49 (2010) 1089–1094.

[17] A.K. Adschiri T, Sato O, Machida K, Saito N, Recovery of terephthalic acid by decomposition of PET in supercritical water, KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU. 23 (1997) 505–511.

[18] S. Watanabe, K. Komura, S. Nagaya, H. Morita, T. Nakamoto, S. Hirai, F. Aida, Development of cross-linked polymer material recycling technology by supercritical water, Proc. 7th Intemational Conf. Prop. Appl. Dielectr. Mater. (2004) 595–598.

[19] M. Goto, H. Koyamoto, A. Kodama, T. Hirose, S. Nagaoka, Depolymerization of polyethylene terephthalate in supercritical methanol, J. Phys. Condens. Matter. 14 (2002) 11427–11430.

[20] H.-S. Lee, J.H. Jeong, G. Hong, H.-K. Cho, B.K. Baek, C.M. Koo, S.M. Hong, J. Kim, Y.-W. Lee, Effect of solvents on de-cross-linking of cross-linked polyethylene under subcritical and supercritical conditions, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 6633−6638.

[21] G. Hong, S.M. Hong, C.M. Koo, B.K. Baek, H.-S. Lee, Y.-W. Lee, A Kinetic Study on the De-Crosslinking and Decomposition of Silane-Cross-Linked Polyethylene in Supercritical Methanol, Ind. Eng. Chem. Res. 54 (2015) 11961−11965.

[22] T. Goto, T. Yamazaki, T. Sugeta, K. Otake, I. Okajima, T. Sako, Recycling of silane cross-linked polyethylene for insulation of cables by supercritical alcohol, (2004) 1218–1221.

[23] H. -S. Lee, J.H. Jeong, H.K. Cho, C.M. Koo, S.M. Hong, H. Kim, Y.-W. Lee, A kinetic study of the decross-linking of cross-linked polyethylene in supercritical methanol, Polym. Degrad. Stab. 93 (2008) 2084–2088.

[24] Y.E. Gorbaty, A.G. Kalinichev, Hydrogen bonding in supercritical water. 1. Experimental results, J. Phys. Chem. 99 (1995) 5336–5340.

[25] B. Veriansyah, J.D. Kim, B.K. Min, Y.H. Shin, Y.W. Lee, J. Kim, Continuous synthesis of surface-modified zinc oxide nanoparticles in supercritical methanol, J. Supercrit. Fluids. 52 (2010) 76–83.

[26] S. Moon, J. Shin, S.H. Cha, Y. Shin, K.J. Lee, Introduction of reversible crosslinker into artificial marbles toward chemical recyclability, J. Ind. Eng. Chem. 31 (2015) 86–90.

[27] C.B. Godiya, S. Gabrielli, S. Materazzi, M.S. Pianesi, N. Stefanini, E. Marcantoni, Depolymerization of waste poly(methyl methacrylate) scraps and purification of depolymerized products, J. Environ. Manage. 231 (2019) 1012–1020.

[28] V. Popescu, C. Vasile, M. Brebu, G.L. Popescu, M. Moldovan, C. Prejmerean, L. Stănuleţ, C. Trişcă-Rusu, I. Cojocaru, The characterization of recycled PMMA, J. Alloys Compd. 483 (2009) 432–436.

[29] A. Laachachi, M. Ferriol, M. Cochez, J.M. Lopez Cuesta, D. Ruch, A comparison of the role of boehmite (AlOOH) and alumina (Al2O3) in the

thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate), Polym. Degrad. Stab. 94 (2009) 1373–1378.

[30] G. Grause, M. Predel, W. Kaminsky, Monomer recovery from aluminium hydroxide high filled poly(methyl methacrylate) in a fluidized bed reactor, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 75 (2006) 236–239.

[31] K.S. Ryoo, Study on Recycling Technology of Waste Artificial Marble using Starch, J. Korean Chem. Soc. 62 (2018) 433–440.

[32] B.R. Kim, C.S. Kim, Y.G. Seo, Y.S. Lee, A Study on Recovery of Aluminum Oxide from Artificial marble Waste by Pyroylsis, Korean Chem. Eng. Res. 50 (2012) 567–573.

[33] E.H. Hwang, T.S. Hwang, Comparison of physical properties of pae polymer-modified mortars from recycled waste artificial marble and waste concrete fine aggregates, J. Ind. Eng. Chem. 13 (2007) 585–591.

[34] E.H. Hwang, Y.S. Ko, J.K. Jeon, 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 (2008) 265–271.

[35] M. Genta, T. Iwaya, M. Sasaki, M. Goto, T. Hirose, Depolymerization mechanism of poly(ethylene terephthalate) in supercritical methanol, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 3894–3900.

[36] T. Goto, T. Yamazaki, T. Sugeta, K. Otake, I. Okajima, T. Sako, Recycling of silane cross-linked polyethylene for insulation of cables by supercritical alcohol, 23 (2004) 1218–1221.

[37] T. Goto, T. Yamazaki, T. Sugeta, K. Otake, I. Okajima, T. Sako, Recycling of silane cross-linked polyethylene for insulation of cables by supercritical alcohol, HITACHI CABLE Rev. 23 (2004) 1218–1221.

[38] G. Hong, S.M. Hong, C.M. Koo, B.K. Baek, H.S. Lee, Y.W. Lee, A Kinetic Study on the De-Crosslinking and Decomposition of Silane-Cross-Linked Polyethylene in Supercritical Methanol, Ind. Eng. Chem. Res. 54 (2015) 11961–11965.

[39] J.-S. Kim, Recovery of monomer MMA from waste PMMA using fluidized bed pyrolysis, 2007.

[40] S. Khangkham, Catalytic degradation of poly(methyl methacrylate) by zeolites and regeneration of used zeolites via ozonation, (2012).

[41] B.S. Kang, S.G. Kim, J.S. Kim, Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) polymers: Kinetics and recovery of monomers using a fluidized bed reactor, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 81 (2008) 7–13.

[42] M.W. Ross, T.C. DeVore, Desorption of nitric acid from boehmite and gibbsite, J. Phys. Chem. A. 112 (2008) 6609–6620.

[43] H.S. Woo, S. Shin, T.J. Youn, Y.W. Lee, Reactive Desorption of Fatty Acid Adsorbed on γ-Alumina Using Supercritical Methanol, Ind. Eng. Chem. Res. 55 (2016) 10420–10426.

[44] T. Noguchi, K. Matsui, N.M. Islam, Y. Hakuta, H. Hayashi, Rapid synthesis of γ-Al2O3 nanoparticles in supercritical water by continuous hydrothermal flow reaction system, J. Supercrit. Fluids. 46 (2008) 129–136.

[45] C.C. Yong, J. Wang, Activation-Derived Alumina Powders, 30 (2001) 1225–1230.

[46] H. Huang, L. Wang, Y. Cai, C. Zhou, Y. Yuan, X. Zhang, H. Wan, G. Guan, Facile fabrication of urchin-like hollow boehmite and alumina microspheres with a hierarchical structure via Triton X-100 assisted hydrothermal synthesis, CrystEngComm. 17 (2015) 1318–1325.

Abstract

Recycling of waste artificial marble powder using supercritical methanol

Giyoung Hong
School of Chemical and Biological Engineering
The Graduate School
Seoul National University

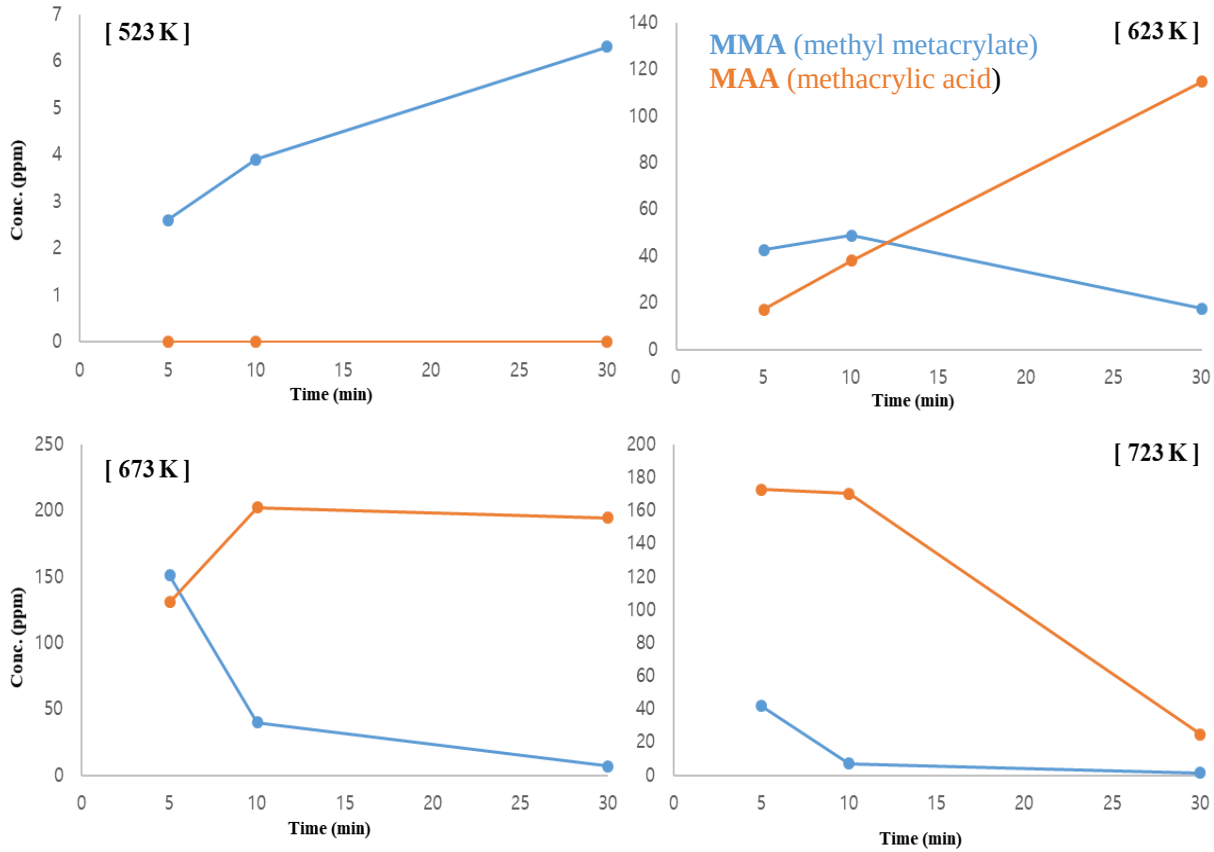
Waste artificial marble powder (AMP), which is a composite material of poly methyl methacrylate (PMMA) and aluminum tri hydroxide (ATH; $Al(OH)_3$) was investigated to be recycled using supercritical fluids. In supercritical fluids, the depolymerization and thermal decomposition of organic materials and the dehydration of inorganic substances occur simultaneously. Higher temperatures for PMMA depolymerization is required due to the ATH in the AMP than PMMA without ATH. Moreover, as $Al(OH)_3$ transforms to alumina (Al_2O_3), water is generated; this influences the yield of methyl methacrylate (MMA). It is found that MMA is produced as

a major product in supercritical methanol, while methacrylic acid (MAA) is the main product in supercritical water. The highest yield was obtained at 573 K, which is a milder condition compared to that of conventional pyrolysis. In supercritical methanol, the hydrolysis of MMA to MAA, which lowers the yield of MMA in supercritical water or pyrolysis, was suppressed due to the excess of methanol. MMA was produced in methanol, but the amount decreased due to further thermal decomposition and/or other chemical reactions. While ATH was converted to boehmite (AlOOH) in supercritical water, the transformation of ATH was minimized in supercritical methanol, which is beneficial for the regeneration of the AMP.

Keywords : Supercritical fluids, Artificial marble, Depolymerization, Recycling, Aluminum trihydroxide, PMMA

Student Number : 2013-30991

부록



부록 그림 1. 초임계 수를 이용한 페인조대리석 실험 결과 (weight ratio 5:1 (Water:AMP))