



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0131935
(43) 공개일자 2017년12월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B29B 17/02 (2006.01) B09B 3/00 (2006.01)
B29B 17/00 (2006.01) B29K 27/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B29B 17/02 (2013.01)
B09B 3/0083 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0062771

(22) 출원일자 2016년05월23일

심사청구일자 2016년05월23일

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자

이병규

울산광역시 남구 문수로335번길 27, 102동 1604호
(옥동, 롯데인벤스로알아파트)

멜렘페터 쉬나이베세

울산대학교 공과대학 건설환경공학

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

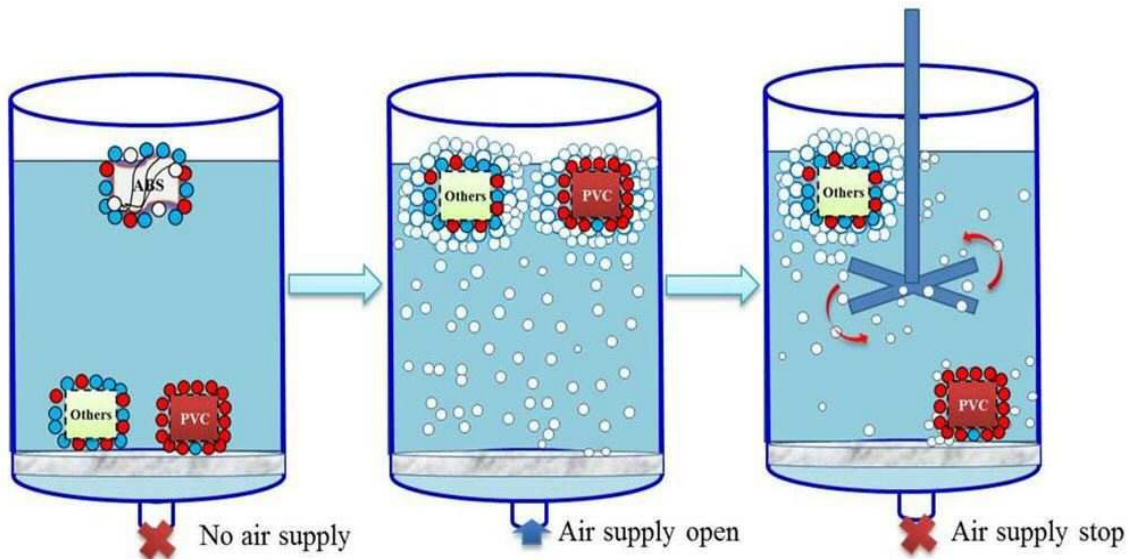
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 할로겐 함유 플라스틱의 분리방법

(57) 요약

본 발명은 플라스틱 폐기물 내에 존재하는 할로겐 함유 플라스틱을 분리하는 방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 할로겐 함유 플라스틱의 분리방법은 할로겐 함유 플라스틱의 겉보기 밀도와 젖음성을 조절하여 플라스틱 폐기물 내에 존재하는 할로겐 함유 플라스틱을 선택적으로 분리할 수 있으므로 플라스틱 폐기물을 친환경적으로 재활용할 수 있는 이점이 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

B29B 2017/001 (2013.01)

B29B 2017/0203 (2013.01)

B29K 2027/06 (2013.01)

Y02W 30/622 (2015.05)

(72) 발명자

응우옌 티 탄 쪽

울산대학교 공과대학 건설환경공학

이치현

울산광역시 남구 야음로 24, 305동 1202호(야음동,
야음동부아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015018753

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기본연구지원사업

연구과제명 폐자동차/폐전자제품 파쇄잔재물에 포함되어 있는 염소계/브롬계 플라스틱의 분리와
중금속 부동화 기술 개발(2)

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

플라스틱 폐기물과 탄소 화합물을 포함하는 혼합물을 열처리하는 단계; 및
열처리된 혼합물을 물에 투입하여 혼합물 내 할로겐 함유 플라스틱을 분리하는 단계를 포함하는 할로겐 함유 플라스틱의 분리방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
혼합물은 플라스틱 폐기물의 표면을 탄소 화합물이 코팅한 형태인 것을 특징으로 하는 분리방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
탄소 화합물은 흑연, 카본블랙 및 활성탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 분리방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
열처리 온도는 50℃ 내지 200℃인 분리방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
열처리 시간은 30초 내지 200초인 것을 특징으로 하는 분리방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
열처리된 혼합물을 물에 투입하여 할로겐 함유 플라스틱을 분리하는 단계는,
열처리된 혼합물을 물에 투입하여 플라스틱간 겉보기 밀도차에 의해 할로겐 함유 플라스틱을 1차 분리하는 단계; 및
할로겐 함유 플라스틱을 1차 분리하고 남은 잔류물에 기체를 주입하여 할로겐 함유 플라스틱을 2차 분리하는 단계를 포함하는 분리방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
1차 분리하는 단계는, 겉보기 밀도가 1 g/cm³ 이하인 할로겐 함유 플라스틱을 분리하는 것을 특징으로 하는 분리

방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

2차 분리하는 단계는 잔류물에 기체를 주입한 후 교반하는 것을 특징으로 하는 분리방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

교반 속도는 5 rpm 내지 300 rpm인 분리방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

2차 분리하는 단계는, 잔류물 부피가 1500 cm³ 내지 2000 cm³인 경우 기체 주입 속도가 0.1 L/m 내지 5 L/m인 분리방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

할로겐 함유 플라스틱은, 염소 및 브롬 중 어느 하나 이상을 포함하는 플라스틱인 분리방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

할로겐 함유 플라스틱은, 폴리비닐클로라이드(PVC) 및 브롬 함유 첨가제를 포함하는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS)인 것을 특징으로 하는 분리방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 플라스틱 폐기물에 존재하는 할로겐 함유 플라스틱을 분리하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 플라스틱은 산업화와 경제성장으로 나무, 금속, 기타물질을 대체하는 매우 우수하고 유용한 물질로서 산업화와 경제성장으로 생활 및 산업 전반에 걸쳐 다양하게 사용되고 있다. 그러나 다 사용하고 버려지는 폐플라스틱은 일부 성분 및 첨가제로 인해 소각이나 매립 시, 처리설비를 훼손하거나 다이옥신 및 유독가스 등을 배출해 환경 오염의 거시적 원인이 되고 있다.

[0004] 특히 할로겐을 함유하는 폐플라스틱의 경우 소각 유화 재생 등 모든 분야에서 플라스틱 재활용을 어렵게 만드는 주요 요인을 꼽힌다. 구체적으로, 환경 측면에서 할로겐 함유 플라스틱은 소각 시 유독가스나 다이옥신 등이 발생되는 문제가 있다. 또한, 할로겐 함유 플라스틱이 다른 플라스틱과 혼합된 경우 혼합된 다른 플라스틱의 재생이 어려우므로 경제적, 환경적 측면에서 할로겐 함유 플라스틱을 분리하는 기술의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2008-0078135호
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-0835995호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 이러한 문제를 해결하기 위하여,
[0008] 본 발명의 목적은, 플라스틱 폐기물에 존재하는 할로겐 함유 플라스틱을 선택적으로 분리하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 일실시예에서,
[0011] 플라스틱 폐기물과 탄소 화합물을 포함하는 혼합물을 열처리하는 단계; 및
[0012] 열처리된 혼합물을 물에 혼합하여 혼합물 내 할로겐 함유 플라스틱을 분리하는 단계를 포함하는 할로겐 함유 플라스틱의 분리방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명에 따른 할로겐 함유 플라스틱의 분리방법은 할로겐 함유 플라스틱의 겉보기 밀도와 젖음성을 조절하여 플라스틱 폐기물 내에 존재하는 할로겐 함유 플라스틱을 부유법으로 선택적 분리할 수 있으므로 플라스틱 폐기물을 친환경적으로 재활용할 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 탄소 화합물 코팅 및 열처리 후 할로겐 함유 플라스틱의 물성 변화를 나타낸 이미지이다.
도 2는 할로겐 함유 플라스틱의 열처리 전후 표면 거칠기 변화를 도시한 이미지이다.
도 3은 열처리 전·후 각 플라스틱의 표면을 원자간력현미경(atomic force microscope, AFM) 분석한 이미지이다.
도 4는 본 발명에 따른 할로겐 함유 플라스틱 분리방법의 원리를 간략하게 나타낸 이미지이다.
도 5는 열처리 시간에 따른 각 플라스틱의 부유율을 도시한 그래프이다.
도 6은 열처리 전·후, 각 플라스틱의 겉보기 밀도를 도시한 그래프이다.
도 7은 열 처리 시간에 따른 각 플라스틱의 접촉각을 도시한 그래프이다.
도 8은 열처리 전·후 X선 광전자 분광 분석 시 각 플라스틱 표면의 친수성 관능기를 나타내는 피크의 면적 비율을 도시한 그래프이다.
도 9는 할로겐 함유 플라스틱의 2차 분리 시 교반 속도에 따른 각 플라스틱의 회수율 및 회수된 폴리비닐클로라이드(PVC)의 순도를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명에서 "밀도"란 물질의 질량을 부피로 나눈 값, 즉 단위 부피당 질량을 의미하고, 단위는 g/ml , g/cm^3 등을 사용할 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명에서 "겉보기 밀도"란 물질을 일정 조건 하에서 용기에 충전하고 그 점유하는 체적을 측정하여 구한 값으로서 단위 체적당 질량을 의미한다. "부피 밀도"라고도 하며, 단위는 g/ml , g/cm^3 등을 사용할 수 있다.
- [0019] 이와 더불어, 본 발명에서 "부선제"란 반응기 내에 가스를 주입하여 형성된 기포를 미세화하여 기포수를 증가시키는 물질을 나타낸다.
- [0021] 본 발명은 플라스틱 폐기물에 존재하는 할로겐 함유 플라스틱을 분리하는 방법에 관한 것이다.
- [0022] 플라스틱은 산업화와 경제성장으로 나무, 금속, 기타물질을 대체하는 매우 우수하고 유용한 물질로서 산업화와 경제성장으로 생활 및 산업 전반에 걸쳐 다양하게 사용되고 있으나 다 사용하고 버려지는 폐플라스틱, 그 중에서도 할로겐을 함유하는 플라스틱 폐기물은 소각 유화 재생 등 모든 분야에서 플라스틱 재활용을 어렵게 하므로 경제적, 환경적 측면에서 할로겐 함유 플라스틱을 분리하는 기술의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.
- [0023] 이에, 본 발명은 할로겐 함유 플라스틱의 겉보기 밀도 및 젖음성을 조절하여 플라스틱 폐기물에서 분리하는 방법을 제공한다.
- [0024] 본 발명에 따른 할로겐 함유 플라스틱의 분리방법은 할로겐 함유 플라스틱의 겉보기 밀도와 젖음성을 조절하여 플라스틱 폐기물 내에 존재하는 할로겐 함유 플라스틱을 부유법(flotation)으로 선택적 분리할 수 있으므로 플라스틱 폐기물을 친환경적으로 재활용할 수 있는 이점이 있다.
- [0026] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0028] 본 발명은 일실시예에서
- [0029] 플라스틱 폐기물과 탄소 화합물을 포함하는 혼합물을 열처리하는 단계; 및
- [0030] 열처리된 혼합물을 물에 혼합하여 혼합물 내 할로겐 함유 플라스틱을 분리하는 단계를 포함하는 할로겐 함유 플라스틱의 분리방법을 제공한다.
- [0031] 본 발명에 따른 할로겐 함유 플라스틱의 분리방법은 플라스틱 폐기물과 탄소 화합물을 포함하는 화합물을 열처리한 후, 액체 내에서의 밀도 차를 이용하여 물질을 분리하는 부유법을 이용하여 열처리된 플라스틱 폐기물로부터 할로겐 함유 플라스틱만을 선택적으로 분리할 수 있다. 여기서, "부유법"이란 할로겐 함유 플라스틱만을 액체, 즉 물의 표면에 띄우거나 가라앉혀 분리하는 방법으로, 구체적으로는 수용액에 플라스틱 폐기물을 투입한 후 플라스틱 폐기물 내 플라스틱 간의 겉보기 밀도 차이를 이용하여 할로겐 함유 플라스틱만을 분리하거나, 수용액 내에 기포를 형성하고 형성된 기포에 할로겐을 함유하지 않는 플라스틱을 부착시켜 기포의 부력에 의해 표면에 포말로서 떠오르게 하여 분리하는 방법을 말한다.
- [0032] 본 발명은 부유법을 이용하여 플라스틱 폐기물로부터 할로겐 함유 플라스틱을 분리하기 전에 플라스틱 폐기물과 탄소 화합물을 포함하는 혼합물의 열처리를 통하여 플라스틱 폐기물에 각 플라스틱의 겉보기 밀도 및 젖음성을 변성시킴으로써 할로겐 함유 플라스틱을 선택적으로 분리할 수 있다.
- [0034] 이를 위해, 본 발명에 따른 할로겐 함유 플라스틱의 분리방법은 플라스틱 폐기물과 탄소 화합물을 포함하는 혼합물을 열처리하는 단계를 포함한다.
- [0035] 상기 단계는 할로겐 함유 플라스틱을 분리하기 위한 전처리 단계로서 도 1에 나타난 바와 같이 탄소 화합물과 혼합된 플라스틱 폐기물의 열처리를 수행하여 플라스틱 폐기물에 포함된 할로겐 함유 플라스틱의 겉보기 밀도와 젖음성을 변성시키는 단계이다. 구체적으로 할로겐을 함유하는 플라스틱은 표면에 탄소와 할로겐의 결합(예컨대, C-Cl 결합)이 존재하여 친수성을 띠는데, 이러한 표면에 열을 가하면 친수성을 내는 탄소와 할로

겐의 결합을 끊어져 소수성으로 변성시킬 수 있다.

- [0036] 이때, 열처리되는 플라스틱 폐기물과 탄소 화합물의 혼합물은 그 형태를 특별히 제한하는 것은 아니나 구체적으로는 반응기에 플라스틱 폐기물과 탄소 화합물을 투입하고 혼합하여 표면에 탄소 화합물이 묻어 코팅된 형태를 가질 수 있다.
- [0037] 또한, 상기 탄소 화합물은 플라스틱의 표면에서 열 처리 시 열 흡수제로 작용하여 탄소와 할로겐의 결합이 쉽게 끊어지게 하는 촉매 역할을 수행할 수 있다. 이러한 탄소 화합물로는 흑연 카본블랙, 활성탄 등을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 활성탄을 사용할 수 있다.
- [0038] 아울러, 플라스틱 폐기물 및 탄소 화합물을 포함하는 혼합물을 열처리하는 온도는 플라스틱 폐기물이 용융되지 않으면서 각 플라스틱의 겉보기 밀도 및 젖음성이 적절히 변성되는 범위라면 특별히 제한되지 않고 적용될 수 있다. 구체적으로, 상기 혼합물의 열처리 온도는 50℃ 내지 300℃일 수 있으며, 보다 구체적으로는 50℃ 내지 250℃, 80℃ 내지 200℃, 100℃ 내지 200℃, 120℃ 내지 180℃, 120℃ 내지 160℃, 140℃ 내지 180℃ 또는 140℃ 내지 160℃일 수 있다.
- [0039] 이와 더불어, 상기 열처리 시간은 30초 내지 200초일 수 있으며, 구체적으로는 30초 내지 150초, 40초 내지 120초, 60초 내지 120초, 70초 내지 120초, 60초 내지 110초, 60초 내지 100초, 70초 내지 110초, 80초 내지 110초 또는 75초 내지 105초일 수 있다. 본 발명은 열처리 시간을 상기 범위로 조절함으로써 플라스틱 폐기물 내에 함유된 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체(ABS)의 부유율을 적절히 제어할 수 있고, 폴리비닐클로라이드(PVC)의 회수율 및 순도를 향상시킬 수 있다.
- [0040] 또한, 상기 단계는 플라스틱 폐기물에 포함된 할로겐 함유 플라스틱의 형태를 변형시킬 수 있다. 하나의 예로서, 상기 단계는 브롬(Br) 함유 첨가제를 포함하는 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체(ABS)의 구조를 비틀어진 형태로 변형시킬 수 있다. 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체(ABS)와 같이 구조가 변형되는 경우, 물질 자체의 밀도는 그대로이나 겉보기 밀도가 1 g/cm³ 이하, 구체적으로는 0.95 g/cm³ 이하, 0.9 g/cm³ 이하 또는 0.85 g/cm³ 이하로 저하되므로 물에서의 부유율이 향상될 수 있다.
- [0041] 나아가, 상기 단계는 할로겐 함유 플라스틱의 표면 거칠기를 변형시킬 수 있다. 구체적으로, 폴리비닐클로라이드(PVC)와 같은 할로겐 함유 플라스틱은 도 2에 나타난 바와 같이 열처리된 이후 표면의 거칠기가 커질 수 있다. 표면 거칠기가 커진 플라스틱은 수중에 형성된 기포에 대한 친화력이 높고, 교반 시 물 분자의 이동이 용이하여 기포의 탈착률이 향상될 수 있다.
- [0043] 또한, 본 발명에 따른 할로겐 함유 플라스틱의 분리방법은, 열처리된 혼합물을 물에 혼합하여 혼합물 내 할로겐 함유 플라스틱을 분리하는 단계를 포함한다.
- [0044] 상기 단계는 열처리된 플라스틱 폐기물로부터 부유법을 이용하여 할로겐 함유 플라스틱을 분리하는 단계로서, 열처리된 혼합물을 물에 투입하여 플라스틱간 겉보기 밀도차에 의해 할로겐 함유 플라스틱을 1차 분리하는 단계; 및 할로겐 함유 플라스틱을 1차 분리하고 남은 잔류물에 기체를 주입하여 할로겐 함유 플라스틱을 2차 분리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0045] 구체적으로, 할로겐 함유 플라스틱을 1차 분리하는 단계는 열처리된 플라스틱 폐기물을 물에 투입하여 열처리에 의해 겉보기 밀도가 1 g/cm³ 이하로 낮아진 플라스틱을 부유시켜 분리하는 단계이다. 하나의 예로서, 상기 단계는 열처리 후 겉보기 밀도가 0.85±0.05 g/cm³로 낮아진 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체(ABS)를 겉보기 밀도가 1 g/cm³을 초과하는 다른 플라스틱들과 1차적으로 분리할 수 있다.
- [0046] 또한, 할로겐 함유 플라스틱을 2차 분리하는 단계는 할로겐 함유 플라스틱을 1차 분리하고 남은 잔류물에 기체를 주입하여 기포를 형성하고 형성된 기포가 플라스틱 표면에 부착되어 부유하면 교반을 통해 할로겐 함유 플라스틱 표면에 부착된 기포를 선택적으로 탈착시킴으로써 할로겐 함유 플라스틱을 선별할 수 있다.
- [0047] 이때, 기포를 형성하기 위하여 주입되는 기체의 주입 속도는 특별히 제한되는 것은 아니나 분리 효율을 고려하여 잔류물 부피가 1500 cm³ 내지 2000 cm³인 경우 기체 주입 속도가 0.1 L/m 내지 5 L/m로 조절될 수 있다. 구체적으로는 잔류물 부피가 1500 cm³ 내지 2000 cm³인 경우 0.1 L/m 내지 2 L/m, 0.1 L/m 내지 1 L/m 또는 0.4 L/m 내지 0.6 L/m로 조절될 수 있다.
- [0048] 아울러, 상기 교반은 10℃ 내지 100℃에서 1분 내지 100분간 수행될 수 있으며, 구체적으로는 20℃ 내지 60℃에

서 1분 내지 60분, 1분 내지 30분 또는 1분 내지 10분간 수행될 수 있다.

[0049] 이와 더불어, 상기 교반 속도는 형성된 기포와 플라스틱의 젖음성에 따라 탈부착이 쉽게 유도될 수 있도록 5 rpm 내지 300 rpm으로 조절될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 교반 속도는 5 rpm 내지 300 rpm, 5 rpm 내지 200 rpm, 5 rpm 내지 100 rpm, 50 rpm 내지 250 rpm, 50 rpm 내지 150 rpm, 100 rpm 내지 300 rpm, 100 rpm 내지 200 rpm 또는 120 rpm 내지 180 rpm으로 조절될 수 있다.

[0051] 한편, 본 발명에서 분리하고자 하는 할로겐 함유 플라스틱은 할로겐 원소, 예를 들어 플루오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 플라스틱이라면 특별히 제한되지 않고 적용될 수 있으며, 보다 구체적으로는 염소(Cl) 및 브롬(Br) 중 어느 하나 이상을 포함하는 플라스틱일 수 있다. 하나의 예로서, 상기 할로겐 함유 플라스틱은 염소(Cl)를 포함하는 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride, PVC)나 브롬(Br) 함유 첨가제를 포함하는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS)일 수 있다.

[0052] 또한, 상기 할로겐 함유 플라스틱을 포함하는 플라스틱 폐기물은 할로겐 함유 플라스틱 외에 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리스티렌(polystyrene, PS) 등을 포함할 수 있다. 아울러, 폐기물 내에 포함된 각 플라스틱의 형태 및 크기가 특별히 제한되는 것은 아니나 부유법 수행 시 플라스틱의 부유를 쉽게 조절하기 위하여 파쇄된 것일 수 있다.

[0054] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0055] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0057] 실시예 1.

[0058] 평균 크기가 10mm X 10mm X 2mm로 파쇄된 플라스틱 폐기물을 활성탄(2g)이 들어있는 셰이커(shaker)에 투입한 후 15분 동안 혼합하였다. 여기서, 상기 플라스틱 폐기물은 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS), 폴리비닐클로라이드(PVC) 및 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체(ABS)를 각각 포함한다. 그런 다음, 표면에 활성탄이 코팅된 플라스틱 폐기물들을 오븐(KT-1800H, Kitchen-Art Co., LTD., KOREA)의 그릴 플레이트에 옮겨 150±2℃로 100초 동안 열 처리하고, 다시 25±1℃로 냉각시켰다.

[0059] 그 후, 150cm X 7cm(높이 X 직경)인 유리 반응기에 물(400ml)을 채우고, 플라스틱 표면에 기포가 부착될 수 있게 하는 부선제로서 메틸 이소부틸 카비놀(methyl isobutyl carbonol, MIBC, 0.5ml)을 첨가하였다. 열처리된 플라스틱 폐기물을 27±3℃에서 상기 용액에 투입하고 부유하는 플라스틱 폐기물을 1차 분리하였다. 그런 다음 40±1℃에서 공기 펌프(MP-Σ300, Sibata, Japan)로 15초 동안 0.5 L/분의 속도로 가스 기포를 주입한 후 150±20 rpm의 속도로 2분간 교반하여 부유하는 플라스틱 폐기물을 2차 분리하였다.

[0060] 1차 분리된 플라스틱 폐기물은 형태가 비틀어진 구조로 변형되어 겉보기 밀도가 저감된 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체(ABS)로 확인되었고, 부유하는 플라스틱 폐기물을 2차 분리하고 용액 내에 침전된 상태로 남은 플라스틱 폐기물은 폴리비닐클로라이드(PVC)로 확인되었다[분리효율: ABS=100%, PVC=100% (회수된 ABS 및 PVC 순도: 각각 100% 88.2±0.5%)].

[0062] 실험예 1.

[0063] 할로겐 함유 플라스틱 분리 시 탄소 화합물의 사용 여부에 따른 각 플라스틱의 젖음성 변화를 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0064] 평균 크기가 10mm X 10mm X 2mm로 파쇄된 플라스틱 폐기물을 준비하고, 플라스틱 폐기물에 함유된 각 플라스틱의 접촉각을 측정하였다. 여기서, 상기 플라스틱 폐기물은 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS), 폴리비닐클로라이드(PVC) 및 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체(ABS)를 각각 포함한다. 그 후, 플라스틱 폐기물 중 1/2를 활성탄(1g)이 들어있는 셰이커(shaker)에 투입한 후 15분 동안 혼

합하였다. 그런 다음, 표면에 활성탄이 코팅된 플라스틱 폐기물과 활성탄이 코팅되지 않은 플라스틱 폐기물 각각을 오븐(KT-1800H, Kitchen-Art Co., LTD., KOREA)의 그릴 플레이트에 옮겨 $150\pm2^{\circ}\text{C}$ 로 80초 동안 열 처리하고, 다시 $25\pm1^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시킨 후 이들의 접촉각을 측정하였다. 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	열처리 전	열처리 후	
		활성탄 미코팅	활성탄 코팅
PC	$88.3\pm0.5^{\circ}$	$85.6\pm0.5^{\circ}$	$77.0\pm0.5^{\circ}$
PVC	$86.8\pm0.5^{\circ}$	$90.5\pm0.5^{\circ}$	$97.9\pm0.5^{\circ}$
PMMA	$74.6\pm0.5^{\circ}$	$72.3\pm0.5^{\circ}$	$70.3\pm0.5^{\circ}$
ABS	$78.8\pm0.5^{\circ}$	$82.1\pm0.5^{\circ}$	$77.9\pm0.5^{\circ}$
PS	$80.5\pm0.5^{\circ}$	$70.8\pm0.5^{\circ}$	$69.7\pm0.5^{\circ}$

표 1을 살펴보면 플라스틱 폐기물 내에 존재하는 대부분의 플라스틱들은 열처리가 됨에 따라 표면의 친수성이 증가되어 접촉각이 낮아지는 것으로 확인되었으며, 할로젠 함유 플라스틱 중 폴리비닐클로라이드(PVC)는 표면의 친수성이 감소하여 접촉각이 증가하는 것으로 나타났다. 또한, 이러한 경향은 활성탄이 코팅된 플라스틱 폐기물에서 더 두드러지게 나타났다.

이러한 결과로부터 플라스틱 폐기물의 열처리 시, 폴리비닐클로라이드(PVC) 표면에 존재하는 친수성의 탄소-염소 결합(C-Cl 결합)이 분해되어 친수성에서 소수성으로 변성되고, 이러한 탄소-염소 결합(C-Cl 결합)의 분해는 열 흡수제로 작용 가능한 활성탄이 혼합되는 경우 강하게 나타나는 것을 알 수 있다.

실험예 2.

열처리에 따른 각 플라스틱의 표면 거칠기 변화를 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

평균 크기가 10mm X 10mm X 2mm로 파쇄된 플라스틱 폐기물을 준비하고, 준비된 플라스틱 폐기물을 활성탄(2g)이 들어있는 셰이커(shaker)에 투입한 후 15분 동안 혼합하였다. 여기서, 상기 플라스틱 폐기물은 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS), 폴리비닐클로라이드(PVC) 및 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체(ABS)를 각각 포함한다. 그런 다음, 표면에 활성탄이 코팅된 플라스틱 폐기물에 포함된 각 플라스틱의 표면을 원자간력현미경(atomic force microscopy, AFM) 분석하였다. 그 후, 상기 플라스틱 폐기물을 오븐(KT-1800H, Kitchen-Art Co., LTD., KOREA)의 그릴 플레이트에 옮겨 $150\pm2^{\circ}\text{C}$ 로 100초 동안 열 처리하고 다시 $25\pm1^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시킨 다음, 열처리된 각 플라스틱의 표면을 원자간력현미경(atomic force microscopy, AFM) 분석하였다. 측정된 결과는 도 4에 나타내었다.

도 4를 살펴보면, 플라스틱 폐기물에 포함된 대부분의 플라스틱 표면은 열 처리 후 거칠기가 작아지는 것으로 나타났으나, 할로젠 함유 플라스틱 그 중 폴리비닐클로라이드(PVC)의 경우 표면 거칠기가 증가하는 것으로 확인되었다.

이러한 결과로부터, 탄소화합물과 혼합된 플라스틱 폐기물을 열 처리하는 경우 플라스틱 폐기물에 포함된 할로젠 함유 플라스틱 특히 폴리비닐클로라이드(PVC)의 표면 거칠기가 증가하는 것을 알 수 있다.

실험예 3.

할로젠 함유 플라스틱 분리 시 열처리 시간에 따른 할로젠 함유 플라스틱의 분리 효율을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

(1) 플라스틱의 겉보기 밀도 변화

평균 크기가 10mm X 10mm X 2mm로 파쇄된 플라스틱 폐기물을 활성탄(2g)이 들어있는 셰이커(shaker)에 투입한 후 15분 동안 혼합하였다. 이때, 상기 플라스틱 폐기물로는 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS), 폴리비닐클로라이드(PVC) 및 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체(ABS)가 혼합된

것을 사용하였다. 그런 다음, 표면에 활성탄이 코팅된 플라스틱 폐기물의 플라스틱 종류별 겉보기 밀도를 측정하고, 오븐(KT-1800H, Kitchen-Art Co., LTD., KOREA)의 그릴 플레이트에 옮겨 $150\pm 2^{\circ}\text{C}$ 로 0초, 20초, 40초, 60초, 80초, 90초 및 100초로 각각 열 처리하였다. 열 처리된 플라스틱 폐기물을 다시 $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시키고, $150\text{cm} \times 7\text{cm}$ (높이 $\times$ 직경)인 유리 반응기에 물(400mL) 및 메틸 이소부틸 카비놀(MIBC, 0.5mL)을 채운 후, 플라스틱 폐기물을 투입하여 열처리 시간에 따른 플라스틱 종류별 부유율을 평가하였다. 이때, 상기 부유율은 플라스틱의 종류별로 투입량 대비 부유량을 측정하여 도출하였다. 또한, 100초 동안 열 처리된 플라스틱 폐기물을 대상으로 플라스틱 종류별 겉보기 밀도를 측정하였다. 측정된 결과는 하기 도 5 및 6과 표 2에 나타내었다.

표 2

	열 처리 전 겉보기 밀도 [g/cm^3]	분리 후 겉보기 밀도 [g/cm^3]
PC	1.14 ± 0.05	1.14 ± 0.05
PVC	1.43 ± 0.05	1.37 ± 0.05
PMMA	1.19 ± 0.05	1.19 ± 0.05
PS	1.04 ± 0.05	1.05 ± 0.05
ABS	1.05 ± 0.05	0.85 ± 0.05

먼저, 도 5를 참고하면 활성탄이 코팅된 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체(ABS)는 열처리 시간에 따라 부유율이 변하는 것을 알 수 있다. 구체적으로 플라스틱 폐기물에 포함된 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS) 및 폴리비닐클로라이드(PVC)는 열 처리 시간에 상관없이 모두 수용액 내에 가라앉아 있는 것을 확인되었다. 그러나, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체(ABS)는 열처리 시간이 60초를 초과하면 수용액의 수면으로 부유하는 것으로 나타났다. 구체적으로 폴리비닐클로라이드(PVC)의 부유율은 80초, 90초 및 100초로 각각 열처리 한 경우 전체 폴리비닐클로라이드(PVC)의 부피에 대하여 약 60%, 80% 및 100%인 것으로 확인되었다.

또한, 도 6을 참고하면 표면에 활성탄이 코팅된 후 100초간 열 처리한 경우 플라스틱 폐기물에 함유된 대부분의 플라스틱은 겉보기 밀도가 $1 \text{ g}/\text{cm}^3$ 를 초과하는 것으로 나타났다. 그러나, 플라스틱 폐기물에 함유된 플라스틱 중 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체(ABS)는 겉보기 밀도가 $0.85\pm 0.05 \text{ g}/\text{cm}^3$ 로 열 처리 전의 겉보기 밀도와 비교하여 약 19% 감소한 것으로 확인되었다.

이러한 결과로부터 플라스틱 폐기물의 표면을 활성탄과 같은 탄소 화합물로 코팅한 후 60초 이상의 시간 동안 $150\pm 10^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하는 경우 폐기물 내에 존재하는 플라스틱 중 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체(ABS)의 겉보기 밀도를 효과적으로 감소시킬 수 있음을 알 수 있다.

(2) 플라스틱의 젖음성 변화

앞서 활성탄으로 코팅된 후 $150\pm 2^{\circ}\text{C}$ 로 0초, 20초, 40초, 60초, 80초, 90초 및 100초로 각각 열 처리되었던 플라스틱 폐기물로부터 분리된 플라스틱을 대상으로 플라스틱 종류별 열처리 시간에 따른 접촉각을 측정하였다.

또한, 열처리 전의 각 플라스틱과 열처리 후 분리된 플라스틱을 대상으로 X선 광전자 분광 분석을 수행하여 분석된 각 피크의 면적을 통하여 표면에 존재하는 친수성 관능기의 상대적 비율을 분석하였다. 그 결과는 도 7 및 8에 나타내었다.

먼저 도 7을 살펴보면, 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS) 및 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체(ABS)는 활성탄 코팅 후 열 처리 시간이 길어질수록 접촉각이 감소하는 것으로 나타났다. 이에 반해, 폴리비닐클로라이드(PVC)는 활성탄 코팅 후 열처리 시간이 60초 이상 길어질수록 접촉각이 86.8° 에서 97.9° 로 커지는 것을 확인되었다.

또한, 도 8을 참고하면, X선 광전자 분석 결과 분리된 각 플라스틱 표면에는 친수성을 나타내는 C-O 결합을 갖는 관능기, C-Cl 결합을 갖는 관능기, $\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{O}$ 결합을 갖는 관능기, $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 결합을 갖는 관능기, 및 $\text{C}=\text{N}$ 결합을 갖는 관능기가 존재하는 것으로 확인되었고, 이와 더불어 소수성을 나타내는 C-C 결합을 갖는 관능기 및 C-H 결합을 갖는 관능기도 존재하는 것으로 확인되었다. 여기서, 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 및 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체(ABS)의 경우 표면에서 확인된 관능기 중 친수성 관능기가

차지하는 비율이 열처리 전과 비교하여 증가하는 것으로 나타났다. 그러나, 폴리비닐클로라이드(PVC)의 경우 열처리 전 친수성 관능기의 상대적 비율이 약 $34 \pm 1\%$ 인데 반해 열처리 후 상대적 비율은 $20 \pm 1\%$ 로 약 40% 감소하는 것으로 나타났다.

[0091] 이러한 결과로부터, 플라스틱 폐기물의 표면을 활성탄과 같은 탄소 화합물로 코팅한 후 60초 이상의 시간 동안 $150 \pm 10^\circ\text{C}$ 에서 열처리하는 경우 폐기물 내에 존재하는 할로겐 함유 플라스틱, 특히 폴리비닐클로라이드(PVC)의 젖음성을 효과적으로 변성시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0093] 실험예 4.

[0094] 본 발명에 따라 열처리된 플라스틱 폐기물을 수중에서 분리할 때 교반 속도에 따른 할로겐 함유 플라스틱의 분리 효율을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

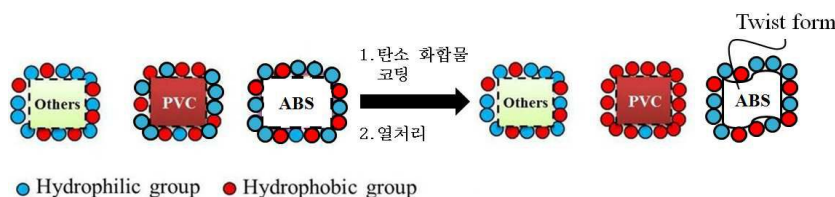
[0095] 150cm X 7cm(높이 X 직경)인 유리 반응기에 물(400ml)을 채우고, 플라스틱 표면에 기포가 부착될 수 있게 하는 부선제로서 메틸 이소부틸 카비놀(MIBC, 0.5ml)을 첨가하였다. $27 \pm 3^\circ\text{C}$ 에서 열처리된 플라스틱 폐기물을 상기 용액에 투입하고 부유하는 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체(ABS)를 1차 분리하였다. 그런 다음 공기 펌프(MP-Σ300, Sibata, Japan)로 15초 동안 0.5 L/분의 속도로 가스 기포를 주입한 후 0 rpm, 50 rpm, 100 rpm, 150 rpm, 200 rpm, 250 rpm 및 300 rpm의 속도로 각각 교반하여 부유하는 플라스틱 폐기물을 2차 분리하였다. 그 후 2차 분리된 플라스틱별 회수율 및 순도를 분석하여 도 9에 나타내었다.

[0096] 도 9를 살펴보면, 물에 투입된 플라스틱 폐기물은 교반 속도에 따라 각 플라스틱이 분리되는 수율 및 순도가 다른 것을 알 수 있다. 구체적으로, 교반 속도가 0 rpm인 경우 폴리비닐클로라이드(PVC) 만이 소량 분리되나, 교반속도가 빨라질수록 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리스티렌(PS) 및 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 순으로 회수율이 증가하여 200 rpm 이상의 속도로 교반하면 상기 3종의 플라스틱의 회수율은 각각 100%, 60% 이상 및 20% 이상인 것으로 나타났다. 그러나, 200 rpm의 속도로 교반이 수행되면 회수되는 플라스틱들의 순도는 감소하여 할로겐을 함유하는 폴리비닐클로라이드(PVC)의 경우 회수율은 100%로 우수하나 순도는 60% 이하로 낮은 것으로 확인되었다.

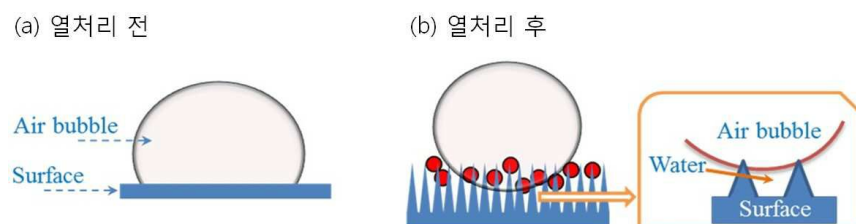
[0097] 이러한 결과로부터, 열처리된 플라스틱 폐기물의 수중 분리 시 교반 속도는 플라스틱의 회수율 및 순도에 영향을 미치며, 150 ± 50 rpm의 속도를 교반을 수행하는 경우, 할로겐 함유 플라스틱, 특히 폴리비닐클로라이드(PVC)를 효율적으로 선별할 수 있음을 알 수 있다.

도면

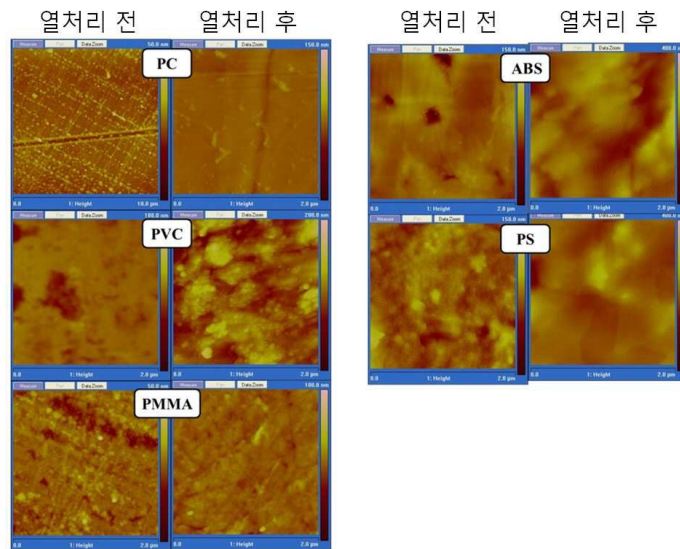
도면1



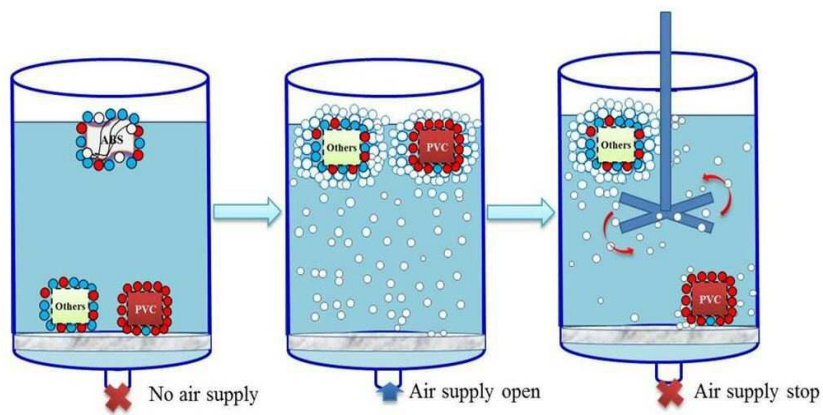
도면2



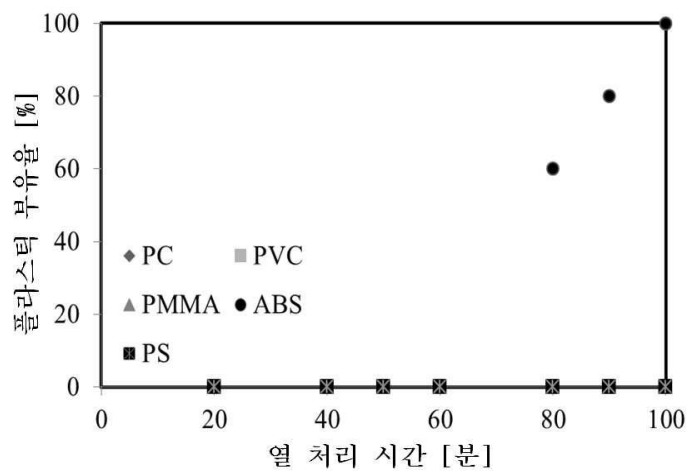
도면3



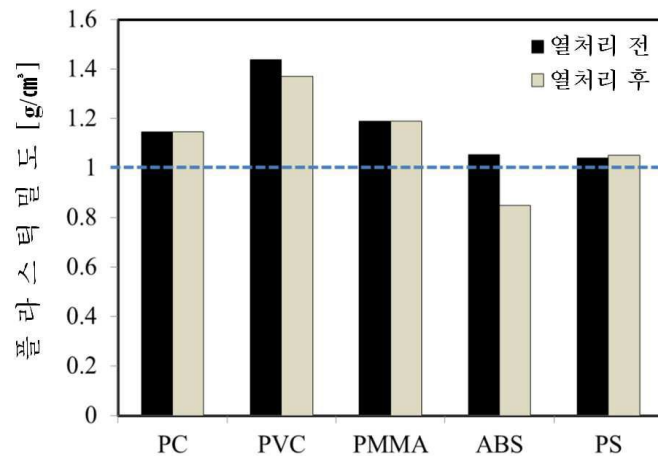
도면4



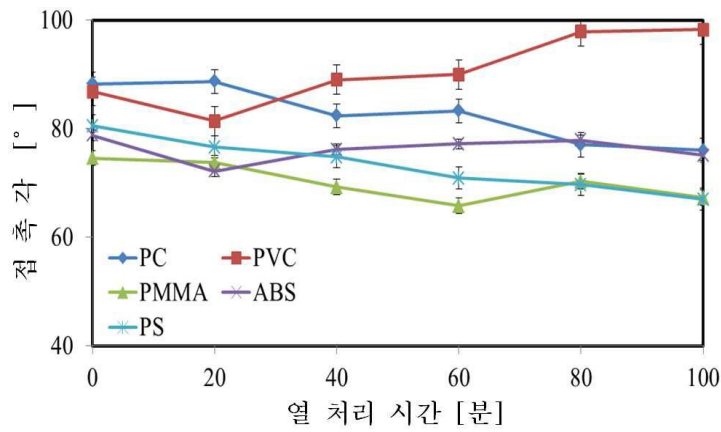
도면5



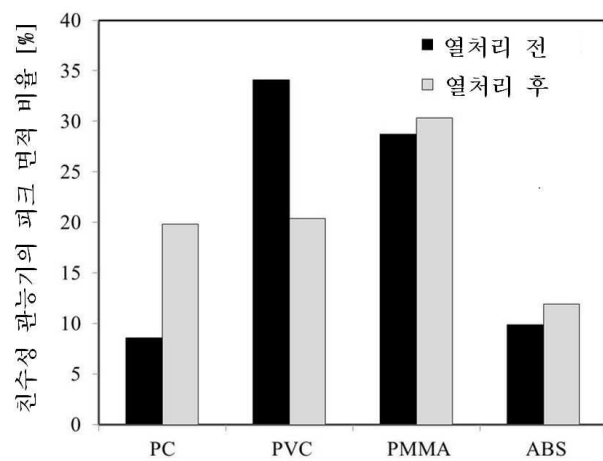
도면6



도면7



도면8



도면9

