» 총 설 «

페플라스틱의 부유선별 및 기능성 소재로의 활용 연구동향

§한요셉* · 김리나* · 홍혜진** · 박인수** · 김동균*** · 김윤호*** · 전호석* · 장한권**

*한국지질자원연구원 광물자원연구본부 자원회수연구센터, **한국지질자원연구원 광물자원연구본부 자원활용연구센터,
***한국화학연구원 고기능 고분자 연구센터

Research Trends in Flotation of Waste-plastics and Its Use as Functional Materials

§Yosep Han*, Rina Kim*, Hye-Jin Hong**, In-Su Park**, Dong-Gyun Kim***, Yun Ho Kim***,
Ho-Seok Jeon* and Hankwon Chang**

*Resource Recovery Research Center, Mineral Resources Division,
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM)

**Resource Utilization Research Center, Mineral Resources Division,
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM)

***Advanced Functional Polymers Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT)

요 약

최근 미세플라스틱의 발생 측면에서 페플라스틱의 친환경적 처리에 대한 관심이 증대하고 있다. 이에, 페플라스틱의 재활용이 폐기물 간소화, 이산화탄소 배출 감소 및 부가가치 제품 재생산의 이점을 제공하기 때문에 매우 중요하다고 할 수 있다. 특히, 친환경적인 페플라스틱의 재활용을 위해서는 물리적 선별방법을 통해야 하며, 그 중에서도 페플라스틱내의 재질별 분리가 가능한 부유선별이 물질재활용 측면에서 매우 효과적인 분리방법으로 잘 알려져 있다. 따라서, 본 총설에서는 혼합 페플라스틱의 효과적인 재질 분리를 하기 위한 부유선별의 연구 동향을 조사하였다. 추가적으로 보고된 연구결과들을 통하여 플라스틱의 원재료인 폴리머로부터 기능성 신소재로서의 활용에 대한 접근방법을 요약 정리하였다.

주제어 : 페플라스틱, 표면특성, 부유선별, 오일 흡착제

Abstract

In recent years, there is an increasing interest in environmental friendly treatment of waste-plastics in terms of the generation of microplastics. Accordingly, the recycling of waste-plastics is very important because it provides advantages of volume reduction, mitigation of carbon dioxide emission, and reproduction of value-added products. In particular, in order to recycle the eco-friendly waste-plastics, it is necessary to use a physical separation methods, and among them, flotation separation, which can separate material (i.e., polymer component) in waste-plastics is well known as a very effective separation method in terms of material recycle. Therefore, in this review, the research trend of flotation separation for effective separation of mixture waste-plastics was investigated. In addition, through the reported research results, approaches to use as new functional materials from polymers, which are raw materials for waste-plastics, are summarized.

Key words : Waste-plastics, surface characterization, flotation separation, oil sorbents

· Received : November 24, 2020 · Revised : December 11, 2020 · Accepted : December 18, 2020

§ Corresponding Author : Yosep Han (E-mail : yosep@kigam.re.kr)

Resource Recovery Research Center, Mineral Resources Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 124 Gwahang-no, Yuseong-gu, Daejeon 34132, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

플라스틱은 가볍고 저렴하며 기능성이 뛰어나 생산량과 소비량이 많으며 특히 최근들어 생산량이 전세계적으로 급격히 증가하고 있다. 보고된 바에 따르면 플라스틱 생산량은 1950년 200만 톤에서 2015년 4억 7,000만 톤으로 크게 증가한 것을 알 수 있다. 더불어 전세계 플라스틱 총 소비량은 매년 평균 5-6% 증가하고 있으며, 2015년에는 2억 9,750만 톤에 이를 것으로 보고되었다¹⁾. 이 결과를 토대로, 지난 65년간 플라스틱 누적 생산량은 약 83억 톤이었으며, 폐플라스틱으로 발생량은 49억 톤인 것으로 확인되었다. 이러한 통계학적 결과에 따르면 플라스틱의 총 누적 생산량은 2050년 기준으로 320억 톤이며, 플라스틱의 폐기량은 120억 톤이 될 것으로 예측하고 있다²⁾. 잘 알려진대로 버려지거나 방치되는 폐플라스틱은 자연에서 잘게 부서지거나 마모되어 5 mm 미만의 크기를 가지는 미세플라스틱으로 환경 방출되어 생태계 교란물질로서 인간에 악영향을 미칠 수 있다^{2,4)}.

플라스틱 폐기물(i.e., 폐플라스틱)은 심각한 환경 문제를 야기할 뿐만 아니라 인간에 직간접적인 악영향을 미치는 유해물질이므로 폐플라스틱 처리에 대한 여러 가지 방법이 시행되고 있다. 폐플라스틱의 처리는 대부분 매립되거나 도시 고형 폐기물로 소각처리 되고 있다^{4,5)}. 매립 방법은 폐플라스틱이 분해되는 데 매우 오랜 시간이 걸리기 때문에 많은 토지가 필요하며, 점점 폐플라스틱의 발생량은 증가하고 부지가 줄어들고 있기 때문에 현실적으로 제한적인 방법이다. 폐플라스틱 소각처리는 빠른 시간에 중량 및 부피감소 등의 장점이 있지만 소각에 의한 HCl 가스와 염소가 포함된 다이옥신, 납과 카드뮴이 포함된 바닥재 및 비산재 등 유해한 배출물이 다량 발생한다는 문제점이 있다^{5,6)}.

폐플라스틱 처리를 위한 여러 가지 대체 방법이 보고되었으며, 가장 많이 보고된 방법은 열분해 그리고 에너지 회수를 위한 소각이다^{4,7)}. 열분해 공정은 운영을 위해 높은 에너지 소비가 필요하고 폐플라스틱의 열분해과정에서 높은 발열량을 가짐에도 불구하고 대기 중으로 오염물질이 방출되는 문제점이 있다. 또한, 에너지 회수를 위한 소각은 주변 환경으로 배출하기 전에 위험한 오염물질을 제거하기 위하여 복잡한 장치가 함께 설비되어야 한다. 따라서, 상기와 관련된 이유로부터 폐플라스틱을 처리하

기 위해서는 청정 기술을 이용하여 환경적 영향을 최소화 하는 것이 중요한 이슈가 되었다. 그럼에도 불구하고 폐플라스틱의 산업 활용 중에서는 열분해를 통한 에너지 회수 분야가 유리한 접근 방식 중에 하나이다⁷⁾.

플라스틱 재료의 중요한 특징은 물리화학적 특성에 심각한 변화없이 녹여서 재가공 할 수 있다는 것이다. 따라서 폐플라스틱이 잠재적인 유용한 자원으로서 폐플라스틱의 폐기처리에 대한 인식의 변화가 일어나고 있는 실정이다. 플라스틱 재활용은 경제적, 사회적 및 환경적 이유로 인하여 점점 더 많은 관심을 받고 있다^{8,9)}. 특히, 플라스틱 재활용에서 플라스틱 재질별간의 분리는 매우 중요하다. 왜냐하면 플라스틱간의 화학 구조로 때문에 재활용 공정을 위해서 서로 다른 유형의 플라스틱이 혼합될 경우에 최종 재활용 플라스틱 제품에 영향을 미치기 때문이다. 예를 들면, PET는 PVC 가공 온도에서 용융되지 않은 상태로 남아 있고 PET의 PVC 오염은 제품의 변색을 유발한다¹⁰⁾. 폴리머-폴리머 비호환성, 변색 및 분해로부터 물리적 특성의 감소로 인해 혼합 플라스틱의 가격은 순수한 플라스틱 제품에 비해 상대적으로 떨어진다. 이와 관련하여 선택적 분리는 플라스틱 재활용 산업에서 가장 약한 부분이라고 할 수 있으며, 따라서 플라스틱 재활용은 플라스틱을 서로 분리하는데 어려움이 있기 때문에 제한적이다.

플라스틱 선별을 위한 여러 가지의 방법이 개발되었으며, 예를 들면 수선(hand-picking), 마찰대전 정전기 선별(tribo-electrostatic separation), 비중 선별(gravity separation), 부유선별(floatation) 그리고 선택적 용해선별(selective dissolution)이 있다¹¹⁻¹³⁾. 수선은 노동 집약적이고, 효율성이 낮으며 작업 조건이 열악하다. 마찰대전 정전기 선별 및 비중 선별의 경우에는 플라스틱의 유사한 특성으로 인하여 적용하는데에 제한이 있다. 선택적 용해의 경우 대체로 독성 유기 용매를 사용함에 있어 높은 비용이 발생함에 따라 값싸고 안전한 적절한 방법이 필요하다. 이와 달리, 부유선별은 입자의 표면과 기포의 표면으로 선택적 부착을 통하여 분리하는 방법으로 입자, 즉 폐플라스틱 입자의 선택적 분리 가능하다는 측면에서 유망한 대안이며, 게다가 값싼 운전비용 및 높은 효율성과 같은 이점이 보고되었다^{1,14,15)}.

폐플라스틱의 재활용은 폐기물 간소화, 이산화탄소 배출 감소 및 부가가치 제품 재생산의 이점을 제공하기 때문에 매우 중요하다고 할 수 있다. 또한, 폐플라스틱의 재활

용은 유익하고 부가가치가 높은 재사용도 매우 중요하지만 저비용 접근 방식으로 폐기물 제거 관점에서도 중요하다고 판단된다. 이에, 효과적인 페플라스틱의 재활용을 유도하기 위해서는 우수한 페플라스틱간의 선택적 선별 기술이 중요하며, 최근 많이 보고된 페플라스틱으로 기능성 소재(흡착제)로의 활용 기술 또한 중요할 것으로 판단된다. 따라서, 본 총설은 페플라스틱의 물리적 선별을 위한 부유선별 기술 동향 및 페플라스틱의 흡착제로서 활용하여 보고된 연구사례로부터 향후 페플라스틱의 일반적인 재활용이 아닌 고부가가치 개념이 더해진 업사이클로서의 기술 향상에 기여하고자 작성되었다.

2. 본 론

2.1. 페플라스틱의 부유선별을 위한 플라스틱 입자의 표면특성

플라스틱 표면의 소수성은 화학조성, 가소제, 중합도, 결정도, 표면구조 등과 관련된 있으며, 전기화학적 특성에 따라 달라진다. 이러한 특성의 차이는 플라스틱 표면의 소수성에 영향을 미치며, 또한 플라스틱의 첨가제는 PVC 플라스틱의 표면 특성과 부유성에 영향을 미치는 것으로 보고되었다¹⁵⁻¹⁷⁾. 따라서, 페플라스틱의 선택적 부유선별에 대한 근본적인 연구의 관점에서는 플라스틱의 특성과 첨가제의 역할 또는 영향을 자세히 검토해야 한다. 광물 부유선별과 달리 플라스틱 부유선별을 수행함에 있어 제조업체를 통하여 첨가제 정보를 쉽게 얻을 수 있으며, 이는 플라스틱 부유선별에 기본적인 정보를 제공하여 연구수행에 도움이 될 것이다. 그러나, 플라스틱 재활용하기 위한 기계적 처리 또는 다른 재료와의 접촉으로 인하여 플라스틱 표면 특성이 변화될 수 있다. 게다가, 세척, 분쇄 또는 표면처리를 포함하여 일반적으로 선택적 부유선별 전에 사용되는 필수 단계로 인하여 플라스틱 표면 특성을 변화시키게 된다.

대부분의 플라스틱 제품에서 발생하는 다양한 페플라스틱 입자는 광석보다 상대적으로 큰 크기로 방출되며, 밀도가 낮기 때문에 부유할 수 있는 상대적으로 최대 입자크기의 분포는 광석보다 플라스틱이 발달되어 있다. 이에, 부상할 수 있는 플라스틱의 입자크기는 일반적으로 광석 입자크기보다 1-2배 더 크며, 주로 부유선별에 적용되는 광석의 입자크기 분포는 대략 30-1000 μm 이고 기포

Fig. 1. Bubble-particle aggregates in (a) ores flotation and (b) plastics flotation¹⁸⁾.

의 직경은 최대 1.5 mm이지만 플라스틱 입자크기는 일반적으로 수 밀리미터이다^{1,18)}. Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 광석 부유선별과 플라스틱 부유선별에서 입자-기포간의 응집체의 구성을 나타내었으며, 광석과 플라스틱간의 응집체가 다른 구성으로 형성될 것이다.

단일 기포는 광석 부상에 있어 여러 개의 고체 입자(광석입자)를 운반할 수 있다. 그러나, 수많은 기포가 플라스틱 부상에서 하나의 입자에 부착되고 여러 플라스틱 입자가 기포를 통해 함께 모여있는 응집체가 관찰된다¹⁸⁾. 기포 입자 응집체는 평균 비중이 부유 매체의 밀도보다 낮을 때 부유한다. 기포 입자 응집체의 평균 밀도를 결정하는 요소는 기포의 크기 분포, 기포로 덮인 입자 표면의 비율, 입자의 밀도 및 크기 및 비표면적이다. 기포-입자 응집체의 이론적 밀도는 아래와 같다¹⁸⁾.

$$\rho_a = \frac{\rho_p V_p}{V_p + n V_b} \quad (1)$$

여기서, ρ_a 는 기포-입자 응집체의 밀도, ρ_p 와 V_p 는 각각 플라스틱 입자의 밀도와 부피, V_b 는 기포의 부피 그리고 n 은 부착된 기포의 개수이다.

입자의 비표면적은 모양에 따라 다르기 때문에 플라스틱 입자의 부유성은 입자 모양과 관련이 있으며, 입방체, 플레이트 및 판상과 같은 다른 모양을 가진 플라스틱 입자가 다른 기포-입자 응집체밀도를 가지는 것으로 보고되었다¹⁹⁾. 식 (1)에 따르면 직경과 밀도가 큰 플라스틱 입자는 작은 입자보다 부유하기가 더 어렵다는 것을 알 수 있다^{18,20)}. 입자 크기를 줄이면 입자의 비표면적이 증가하므로 부유선별에 필요한 기포 범위는 입자 크기에 따라 감소한다. 선택성은 입자 크기가 1 mm 미만으로 크게 감소하였으며²¹⁾, 50 μm 보다 작은 플라스틱 입자가 사용된 억제제의 종류

Fig. 2. Base process involves in plastic flotation method³¹⁾.

와 양에 관계없이 선택적으로 부유하는 것으로 보고하였다²¹⁾. 따라서, 적절한 입자 크기 범위는 실험실 규모에서 2.0-6.0 mm 일 수 있으며 특정 적합한 입자 크기 범위는 부유선별 장치에 따라 달라지는 것으로 유의해야 하며, 잘 알려진대로 부유선별 장치는 Denver 부유선별기(e.g., 상용화된 가장 유명한 실험실 규모 부유선별장비) 및 컬럼 부유선별기로서 현장적용 이전에 벤치 규모로 사용하는 장비이다.

또한 플라스틱의 표면 거칠기는 친수성과 관련이 있으며 입자 크기가 크기 때문에 고려해야 한다. 표면 거칠기가 감소함에 따라 표면 친수성이 증가 할 수 있다고 보고 되었으며²²⁾, 알칼리 농도가 매우 낮은 희석 알칼리 용액은 표면 오염을 청소하기 때문에 거칠기를 약간 줄일 수 있지만 알칼리 처리 및 오존 처리와 같은 표면 개질은 플라스틱의 거칠기를 증가시키는 것으로 나타났다²³⁾. 따라서, 부유선별을 하기 위하여 폐플라스틱의 전처리 수행함에 있어 세척과정에서 사용되는 시약 또한 매우 중요하게 확인해야 할 것이다.

2.2. 폐플라스틱 부유선별 기술 개요 및 연구동향

부유선별은 다른 플라스틱 폴리머를 식별하는 데 사용되는 또 다른 폴리머 분리 기술이며, 1978년에 임계 표면 장력에 따라 거품 부양에 의해 플라스틱 회수가 가능하다는 것을 처음으로 보고되었다²⁴⁾. 다른 많은 분리 기술을 사용할 수 있지만 부유선별이 가장 간단하고 저렴한 방법 중 하나이며, 일부 연구자들은 유사한 밀도를 가진 다른 포장 플라스틱에서 소비 후 PET (polyethylene terephthalate)

를 분리하기 위해 부유선별에 적용하였으며, 부유선별 기술을 통하여 PVC, PET, POM 분리에 사용하였다^{25,26)}. 이 기술을 사용하여 95-100 %의 PVC 또는 PET를 분리할 수 있었다고 보고하였으며²⁷⁾, 모든 플라스틱/폴리머 재료의 소수성 특성으로 인해 입자에 기포가 존재하면 입자가 떠다니기 때문에 부유선별이 약간 어려워진다. 그러나 일반 유형의 플라스틱 분리는 가능하지만 LDPE와 HDPE는 부유선별로 분리하는데 한계가 있으며²⁸⁾, 거품 부양에 의한 플라스틱 분리에 대한 많은 실험 작업을 수행했지만 MSW (municipal solid waste)에 대한 실험은 대규모로 보고되지 않았다²⁹⁾. 이 실험에서는 습윤제와 기포제는 플라스틱 회수에 필요하였으며, 습윤제로는 calcium lignin sultanate 그리고 기포제는 송유(pine oil)와 MIBC (methyl isobutyl carbinol)를 사용하였다. 모든 부유선별 기술은 광물 처리 공학에서 중요하고 효율적인 분리 방법을 발견했으며 게다가 혼합 플라스틱 분리에도 유용하다고 할 수 있다³⁰⁾. Fig. 2는 플라스틱 분리를 위한 보고된 부유선별 공정도를 나타내었다.

플라스틱 혼합물에서 부유선별을 통하여 보고된 결과를 Table 1에 나타내었으며, Table 1을 보듯이 많은 습윤제가 사용됨을 알 수 있다. 추가로, 플라스틱 혼합물 조성은 주로 PVC/PET, ABS/PS, PE/PET 그리고 PP/PE 혼합물이며, 다양한 습윤제로 인하여 부유선별을 통하여 분리가 가능한 것으로 확인되었다. 그러나, 2상 성분 혼합 플라스틱이 아닌 다상 성분에서의 혼합 플라스틱에서의 선택적 선별 연구가 매우 필요할 것으로 사료된다.

Table 1. Flotation separation of plastic mixtures

Plastic mixtures	Flotation results		Reagents	Grade (wt%)		Recovery (wt%)		Ref.
	Float	Sink		Float	Sink	Float	Sink	
PS/PET	PS	PET	Tannic acid	94.81	98.54	98.60	94.60	[32]
PC/PET	PC	PET		92.51	95.67	95.83	92.24	
PS/PC	PS	PC		94.58	97.00	97.08	94.44	
PET/PVC	PET	PVC		95.85	98.58	98.63	95.73	
PS/PVC	PS	PVC		95.46	98.83	98.88	95.30	
PC/PVC	PC	PVC		94.97	96.87	96.94	94.86	
PET/PVC	PET	PVC	Lignin sulfonate	98.36	99.24	96.25	98.35	
PS/PVC	PS	PVC		98.12	96.76	96.71	93.71	
PC/PVC	PC	PVC		97.24	98.07	98.09	97.21	
PET/PVC	PET	PVC	Methylcellulose	94.07	96.81	96.72	93.90	
PS/PVC	PS	PVC		93.89	96.73	96.62	93.71	
PC/PVC	PC	PVC		93.04	91.88	91.98	93.13	
PET/PVC	PET	PVC	Triton X-100	91.41	70.17	59.88	94.38	
PS/PVC	PS	PVC		91.04	72.65	64.75	93.63	
PC/PVC	PC	PVC		89.44	69.05	58.25	93.13	
PVC/PET	PVC	PET	Calcium lignosulfonate	100	-	100	-	[33]
PVC/PET	PVC	PET	Calcium lignosulfonate	-	-	98.7	90.6	[34]
PS/ABS	PS	ABS	Calcium lignosulfonate	-	-	99.0	96.3	
PVC/PET	PVC	PET	Calcium lignosulfonate	99.3	98.9	98.9	99.3	[20]
PVC/PET	PVC	PET	Montanol 531	100	100	100	100	[35]
POM/PVC	POM	PVC	Sodium lignin sulfonate	96.0	92.0	95.0	97.0	[36]
POM/PVC	POM	PVC	Sorbitan momolaurate	96.0	90.7	80.0	95.0	
PS/Nylon	PS	Nylon	Sodium silicate	92.5	-	100	-	[37]
D-Nylon/ Z-Nylon	D-Nylon	Z-Nylon	Aeromine 3037	91.7	99.0	99.0	98.5	
PS/ABS-Nylon	PS	ABS-Nylon	Sodium silicate	97.0	-	96.0	-	
ABS/Z-Nylon	ABS	Z-Nylon	Aeromine 3037	86.5	99.4	96.6	89.0	
HDPE/PET	HDPE	PET	Methyl isobutyl carbinol (1000 g/t)	100	-	99.6	-	[38]
PVC/PET	PVC	PET	Tannic acid	96.34	92.25	91.89	96.51	[39]
PET/PVC	PET	PVC	Epoxidized linseed oil (300 mg/L)	99.7	-	57.0	-	[40]
PC/PET	PC	PET	Lignin sulfonate	99.5	79.3	74.0	99.6	[41]
POM/PVC	POM	PVC	Lignin sulfonate	90.8	96.5	96.7	90.2	
PPE/PVC	PPE	PVC	Lignin sulfonate	94.9	97.3	87.4	95.0	
POM/PC	POM	PC	Saponin	88.0	99.7	99.5	86.3	
PPE/PC	PPE	PC	Tannic acid	98.8	87.2	85.5	99.0	
PPE/POM	PPE	POM	Sorbitan	96.2	78.7	73.4	98.0	
PP/PS	PP	PS	Tannic acid	96.1	100	-	-	[42]
PP/ABS	PP	ABS	Sodium lignin sulfonate	98.8	97.8	-	-	
PP/PE	PP	PE	Sodium lignin sulfonate	99.8	97.3	-	-

Fig. 3. (a) A simplified schematic diagram of the flotation separation and separation mechanism for the main factors of flotation and particle-bubble interaction. (b) Energy barrier result profile to calculate the XDLVO theory applied probabilities.

2.3. 폐플라스틱 부유선별을 위한 전략방안

일반적으로 광물 부유선별은 미립화된 광물 입자가 분산된 용액(i.e., 광액)에서 다량의 기포를 발생시켜 기포 표면에 광물입자를 부착하여 목적 광물 또는 맥석 광물(비목적 광물)을 띄워서 분리하는 공정이다. 이에, 부유선별의 효율은 Fig. 3과 같이 나타낼 수 있다. 먼저, 기포표면에 미립의 입자가 충돌, 부착 그리고 탈착에 의하여 전체적인 부유 선별 분리가 일어나게 되며, 입자와 기포간의 충돌 확률(collision probability), 부착 확률(attachment probability) 그리고 탈착 확률(detachment probability)로써 예측할 수 있게 된다. 따라서, 높은 부유 분리 성능(P)는 높은 충돌 확률(P_c), 높은 부착 확률(P_a) 그리고 낮은 탈착 확률(P_d)에서 얻을 수 있을 수 있다(Fig. 3(a))⁴³⁾. 부유선별의 공정에 따르면 먼저, 입자가 기포와 충돌이 일어나야 하며 충돌된 입자 중에서 기포 표면에 부착되는 것과 미부착되는 것이 발생하게 된다. 그리고 부착된 입자 중에서 탈착에 의하여 떨어지는 입자가 일어나게 될 것이다(Fig. 3(a) 중간).

일반적으로 충돌 확률은 입자크기, 기포크기 그리고 유체 밀도 등에 의하여 결정되며 이는 공정상에서 주요인자들로 구성되어 있다. 그리고 부착 확률의 경우에는 크게 3가지의 힘으로 결정되며 반 데르 발스 힘(van der Waals force), 정전기력(electrostatic force) 그리고 소수력(hydrophobic force)에 의하여 부착 확률이 결정됨으로서 입자의 표면 그리고 기포의 표면에 따라 매우 복잡하게 변화하게 된다(Fig. 3(b)). 마지막으로, 탈착 확률의 경우에는 일반적으로 유체역학적 힘에 의하여 결정되기 때문에 운전 공

Fig. 4. Strategies for flotation separation of plastic mixtures (hydrophobic plastics or highly wettable plastics)⁴⁵⁾.

정에 의하여 변화하게 된다. 결과적으로 미립의 입자 그리고 기포의 표면변화에 대한 부유 분리 선별의 영향인자가 고려될 수 있는 것은 부착 확률이며, van der Waals, 정전기력 그리고 소수력에 의하여 부착 확률 예측을 할 수 있을 것이다. 그러므로, 부착 확률에 대한 평가가 매우 중요할 뿐만 아니라 이러한 미립의 입자와 기포간의 부착 확률은 확장된 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (XDLVO) 이론에 따라 계산할 수 있다^{43,44)}.

여기서, 기포-입자간의 van der Waals 힘은 기포의 Hamaker 상수 0을 의미하게 되므로 결과적으로 척력을 가지게 된다. 그렇다면 플라스틱 입자와 기포간의 접촉은 정전기력 그리고 소수력에 의하여 기포-입자 응집체를 유도해야 한다. 일반적으로 수용액내에서 플라스틱 입자-기포간의 제타전위가 서로 반대 전하를 띄고 절대값 차이가 40 mV 이상 나더라도 플라스틱 표면의 소수성 특성으로 인하여 기포와의 접촉 결정에 가장 큰 영향을 가지게 된다. 따라서, 플라스틱 부유선별 기술의 원리는 선택적으로 플라스틱 표면을 소수성 표면으로서 가지도록 하여 기포

와 접촉하도록 만드는 것이 가장 중요하다.

따라서, 부유선별은 분리해야 할 입자에 기포를 선택적으로 부착하는 것을 기반으로 해야 하므로 입자표면의 젖음성(wettability)에 충분한 차이가 필요하다. Fig. 4에 볼 수 있듯이, 플라스틱 혼합물의 부유분리와 관련하여 기본적으로 두 가지의 전략적 접근 방식으로 요약할 수 있다⁴⁵⁾. 먼저, 소수성 특성이 매우 뛰어난 플라스틱의 경우에는 수용액내에 분산되어 기포와의 접촉이 용이해야 한다. 이에, 선택적 젖음성을 유도하도록 표면 처리를 해야한다. 그리고, 소수성 특성이 낮은 표면을 가지는 플라스틱은 이와 반대로 친수성이기 때문에 표면처리를 통하여 소수성을 유도하여 결과적으로 플라스틱 부유선별 효과를 향상시키도록 할 수 있을 것으로 제안한다.

2.4. 페플라스틱의 기능성 신소재로의 활용 연구동향

앞선 언급에서 플라스틱의 재활용 중에서 플라스틱 재질별 분리가 용이하게 된다면 고부가가치로의 활용이 가능하며, 본문에서는 페플라스틱을 기능성 신소재로서의 활용 연구동향을 정리하였다. 플라스틱-폴리머의 특성에 따라 보고된 기능성 신소재로의 활용에서 대표적인 분야는 오일(oil) 흡수/흡착제(sorbents, 이하 흡착제로 언급)이며, 플라스틱 표면의 소수성 특성을 이용하여 높은 흡착제로서 제작하여 오일 흡착제에 대한 활용을 나타내었다. 또한, 플라스틱-폴리머로서 가장 대표적인 기능성 소재로서 파이버 및 3차원 다공성 구조인 에어로젤, 폼, 스폰지 등에 대한 보고된 결과를 나타내고자 하였다. 먼저, 페플라스틱으로부터 이상적인 오일 흡착제 특성에 대한 표면을 Fig. 5에 나타내었다.

오일 흡착제 특성에 대하여 다음과 같다. 오일 흡착제로서는 먼저 좋은 상호 용해도 특성을 가져야 하며, 이는 사슬 구조와 관련이 있으며, 오일과 유사한 구조를 가져야 한다. 높은 표면적 또는/그리고 높은 표면대비 두께 비율을 가지는 것이 좋으며, 이 특성은 흡착성능을 최대화를 유도하며, 최종적으로 질량 당 흡착 용량(g/g)의 결과가 향상됩니다. 다공성 구조를 가져야하며, 플라스틱 구조로 기공 그리고 공극이 오일 흡착을 더욱 용이하게 한다. 네트워크구조로의 침투(팽창) 특성으로서 이는 오일이 네트워크 구조로 침투하여 팽창되는 현상을 가짐으로서 흡착제의 부피를 증가시킨다. 마지막으로 낮은 가교성을 가짐으로서 재생 불량 구조의 팽창을 개선하여 흡수 능

Fig. 5. Properties of an ideal oil sorbent made from plastics⁴⁶⁾.

력을 향상시킨다^{47,48)}.

플라스틱 중에서 순수 폴리머 재질을 따로 얻을 수 있게 되면 전기방사를 이용하여 종횡비가 우수하고 표면적이 높은 파이버로의 합성 연구가 보고되었다^{48,49)}. 또한, 폴리머를 템플릿으로 사용하여 무기 나노파이버 제작을 위한 폴리머로서 사용되는 연구 또한 가능할 것으로 판단된다. Fig. 6은 전형적인 전기방사 공정 모식도이며, 방사에 따른 파이버 형성 결과를 나타내었다.

또한, 폴리머 흡착제의 흡착 능력을 높이는 효과적인 전략 중에 하나는 높은 표면적과 기공부피를 갖도록 하기 위해 에어로젤(aerogel), 폼(foam) 또는 스폰지(sponge) 형태로서 3차원 구조로 만드는 것이다. 이 기술을 이용하여 페플라스틱 선별된 재질인 PP로부터 다공성 스폰지를 제작하여 오일 흡착성능을 평가하여 보고되었으며, 이는 Fig. 7에 나타내었다.

Wang et al.⁵³⁾은 열분해가 유도된 상분리 방법에 의하여 합성된 PP 스폰지를 제작하였으며 다양한 오일 흡착성능 평가 결과를 보고하였으며 이는 Fig. 7에 나타내었다. 결과적으로 매우 우수한 흡착 성능을 보고하였으며, 흥미롭게도 오일 흡착(제거) 이후에 세척과 건조과정을 통하여 개발된 PP 스폰지를 재사용 할 수 있음으로서 산업현장에서의 경제적 측면에서의 매우 잠재적인 재료로서 가능성을 언급하였다.

Fig. 6. (a) Schematic of electrospinning process. (b) Schematic and SEM images of fiber bending instabilities by using the electrospinning technique. (c) Schematic diagram illustrating the formation process of porous polystyrene fibers during electrospinning⁵⁰⁻⁵².

Fig. 7. Sorption properties of polypropylene sponge (PP) (a) schematics showing important synthesis steps. (b) The absorption and recycling process of diethyl ether (dyed with oil red) and the recovery of the PP sponge by washing with volatile organic liquid (ethanol) and drying in air. (c) Absorption capacities of the PP sponge toward different organic liquids and oils⁵³.

3. 결 론

플라스틱은 우수한 내식성, 경량화 및 가공성으로 인하여 전 세계적으로 사용량이 급격히 증가하고 있으며, 그에 따라 페플라스틱 발생량 또한 급격히 증가하고 있는 실정이다. 특히, 방치된 또는/그리고 매립된 페플라스틱의 분쇄 및 풍화로 인하여 해양 또는/그리고 강으로 유입되는 5 mm 이하의 미세플라스틱 또한 급격히 발생되고 있다. 이에, 발생된 페플라스틱의 처리를 함에 있어 기존에 사용되는 열분해 및 에너지 회수 소각 등의 환경오염적 측면보다는 친환경적 공법을 통하여 효과적인 처리가 중요하다. 최근에는 플라스틱의 원재료인 폴리머 재질간의 분리도 인하여 자원으로서의 인식이 형성됨에 따라 친환경적이고 효율적으로 혼합 페플라스틱의 재질간 분리 기술이 필요한 실정이다. 친환경적 처리 공정 중인 물리적 선별 기술 중에서 부유선별이 혼합 페플라스틱 재질분리가 매우 효과적인 것으로 보고되어 있다. 현재 보고된 연구 결과에 따르면, 부유선별을 이용한 혼합 페플라스틱의 재질분리는 파분쇄된 입자의 표면특성 조절이 최종적으로 분리효율을 결정하는 것으로 판단된다. 따라서, 실제 혼합페플라스틱의 재질별 분리를 수행함에 따라 표면특성 조절 전략의 설정이 매우 중요할 것이다. 게다가, 플라스틱의 원료인 폴리머를 활용하여 기능성 신소재로서의 보고된 연구 결과를 살펴보면, 결과적으로 플라스틱 표면특성을 최대한 활용한 오일 흡착제에 대한 연구사례가 많았으며, 흡착제로서의 성능 향상을 위한 상호 용해도, 표면적, 기공구조 및 침투(팽창) 특성의 조절기술이 핵심이 될 것으로 정리되었다. 앞으로, 페플라스틱의 다양한 특성 파악과 함께 자원관점으로서 연구를 지속적으로 수행하고, 이를 이용하여 다양한 융복합 부유선별공정을 개발 및 업사이클을 위한 기능성 소재에 대한 연구를 꾸준히 추진한다면 페플라스틱의 문제를 점차 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2019년 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 국가과학기술연구회 창의 융합클러스터(No. CCL-19-27-KIGAM)의 지원을 받아 수행되었으며(NP-2019-016, 19-8701), 또한 한국지질자원연구원 주요사업인 ‘국

내 부존 바나듐(V) 광물자원 선광/제련/활용기술 개발(GP 2020-013, 20-3212-1)’ 과제의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. Wang, C., Wang, H., Fu, J., et al., 2015 : Flotation separation of waste plastics for recycling-A review, *Waste Management*, 41, pp.28-38.
2. Geyer, R., Jambeck, J.R. and Law, K.L., 2017 : Production, use, and fate of all plastics ever made, *Science Advances*, 3(7), pp.1-5.
3. Irfan, T., Khalid, S., Taneez, M., et al., 2020 : Plastic driven pollution in Pakistan: the first evidence of environmental exposure to microplastic in sediments and water of Rawal Lake, *Environmental Science and Pollution Research*, 27, pp.15083-15092.
4. Wang, H., Zhang, Y. and Wang, C., 2019 : Surface modification and selective flotation of waste plastics for effective recycling - a review, *Separation and Purification Technology*, 226(1), pp.75-94.
5. Al-Salem, S.M., Lettieri, P. and Baeyens, J., 2009 : Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review. *Waste Management*, 29, pp.2625-2643.
6. Zhang, D.Q., Tan, S.K. and Gersberg, R.M., 2010 : Municipal solid waste management in China: status, problems and challenges, *Journal of Environmental Management*, 91, pp.1623-1633.
7. Achilias, D.S., Roupakias, C., Megalokonomos, P., et al., 2007 : Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP), *Journal of Hazardous Materials*, 149, pp.536-542.
8. Cho, Y. and Cho, B.G., 2020: Status and future prospects for plastics recycling, *Journal of Korean Institute of Resources Recycling*, 29(4), pp.31-44.
9. Kim, S., Baek, S., Han, Y., et al., 2020 : Current research trends for treatment of microplastics, *Journal of Korean Institute of Resources Recycling*, 29(5), pp.15-27.
10. Hopewell, J., Dvorak, R., Kosior, E., 2009. Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364, pp.2115-2126.
11. Miller, M.E., Kroon, F.J. and Motti, C.A., 2017 : Recovering microplastics from marine samples: A review of current practices, *Marine Pollution Bulletin*, 123(1-2), pp.6-18.
12. Ruggero, F., Gori, R. and Lubello, C., 2020 : Methodologies for microplastics recovery and identification in heterogeneous solid matrices: A Review, *Journal of Polymers and the Environment*, 28, pp.739-748.
13. Nguyen, B., Claveau-Mallet, D., Hernandez, L.M., et al., 2019 : Separation and analysis of microplastics and nano-

- plastics in complex environmental samples, *Accounts of chemical research*, 52(4), pp.858-866.
14. Singh, N., Hui, D., Singh, R., et al., 2007 : Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications, *Composites Part B*, 115, pp.409-422.
 15. Buchan, R. and Yarar, B., 1995 : Recovering plastics for recycling by mineral processing techniques. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 47, pp.52-55.
 16. Erbil, H.Y., Demirel, A.L., Avci, Y., et al., 2003 : Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface. *Science*, 299, pp.1377-1380.
 17. Wang, C., Wang, H., Fu, J., et al., 2014 : Effects of additives on PVC plastics surface and the natural flotability, *Colloids Surface A*, 441, pp.544-548.
 18. Shen, H., Forssberg, E. and Pugh, R., 2001 : Selective flotation separation of plastics by particle control, *Resources, Conservation & Recycling*, 33, pp.37-50.
 19. Fraunholz, N., 1997. *Plastics flotation*. Ph.D. thesis, Delft University of Technology, Eburon P&L, Delft, The Netherlands.
 20. Marques, G.A. and Tenorio, J.A.S., 2000 : Use of froth flotation to separate PVC/PET mixtures, *Waste Management*, 20, pp.265-269.
 21. Stuckrad, B., Lohr, K. and Vogt, V., 1997. Sorting of waste plastic mixtures by flotation. In: *Proceedings of the XX International Mineral Processing Congress*.
 22. Olah, A., Hillborg, H. and Vancso, G.J., 2005 : Hydrophobic recovery of UV/ozone treated poly (dimethylsiloxane): adhesion studies by contact mechanics and mechanism of surface modification, *Applied Surface Science*, 239, pp. 410-423.
 23. Martin, N., Skvarla, J., Sisol, M., 2011. A Possibility of using the flotation process to separate plastics, *Annals of Faculty Engineering Hunedoara*, pp.275-278.
 24. Alter, H., 1978 : Application of the critical surface tension concept to items in our everyday life, *The Journal of Adhesion*, 9, pp.135-140.
 25. Marques, G.A. and Tenorio, J.A.S., 2000 : Use of froth flotation to separate PVC/PET mixtures, *Waste Management*, 20, pp.265-259.
 26. Takoungsakdakun, T. and Pongstabodee S., 2007 : Separation of mixed post-consumer PET-POM-PVC plastic waste using selective flotation, *Separation and Purification Technology*, 54, pp.248-252.
 27. Drelich, J., Payne, T., Kim, J.H. and Miller, J.D., 1998 : Selective froth flotation of PVC from PVC/PET mixtures for the plastics recycling industry, *Polymer Engineering Science*, 38, pp.1378-1386.
 28. Alter, H., 2005 : The recovery of plastics from waste with reference to froth flotation, *Resources, Conservation & Recycling*, 43, pp.119-132.
 29. Shent, H. and Pugh, R.J., 1999 : Forssberg E. A review of plastics waste recycling and the flotation of plastics, *Resources, Conservation & Recycling*, 25, pp.85-109.
 30. Barlaz, M.A. and Haynie, F.H., 1993 : Overcash M.F. Framework for assessment of recycle potential applied to plastics. *Journal of Environmental Engineering*, 119, pp.798-810.
 31. Carvalho, T., Durao, F. and Ferreira, C., 2010 : Separation of packaging plastics by froth flotation in a continuous pilot plant. *Waste Management*, 30, pp.2209-15.
 32. Wang, H., Wang, C.Q., Fu, J.G., et al., 2014 : Flotability and flotation separation of polymer materials modulated by wetting agents, *Waste Management*, 34, pp.309-315.
 33. Saisinchai, S., 2013 : Separation of PVC from PET/PVC mixtures using flotation by calcium lignosulfonate depressant, *Engineering Journal*, 18, pp.45-54.
 34. Pongstabodee, S., Kunachitpimol, N. and Damronglerd, S., 2008 : Combination of threestage sink-float method and selective flotation technique for separation of mixed post-consumer plastic waste, *Waste Management*, 28, pp. 475-483.
 35. Deiringer, G., Edelmann, G. and Rauxloh, B., 1993 : Process for the separation of plastics by flotation. US Patent 5248041.
 36. Singh, B.P., 1998 : Wetting mechanism in the flotation separation of plastics, *Filtration & Separation*, 35, pp.525-527.
 37. Valdez, E.G. and Wilson, W.J., 1979 : Separation of plastics by flotation. US Patent 4167477.
 38. Kangal, M.O., 2010 : Selective flotation technique for separation of PET and HDPE used in drinking water bottles, *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, 31, pp.214-223.
 39. Abbasi, M., Salarirad, M.M. and Ghasemi, I., 2010 : Selective separation of PVC from PET/PVC mixture using flotation by tannic acid depressant, *Iranian Polymer Journal*, 19, pp.483-489.
 40. Burat, F., Guney, A. and Olgac Kangal, M., 2009 : Selective separation of virgin and postconsumer polymers (PET and PVC) by flotation method, *Waste Management*, 29, pp. 1807-1813.
 41. Shibata, J., Matsumoto, S., Yamamoto, H., et al., 1996 : Flotation separation of plastics using selective depressants, *International Journal of Mineral Processing*, 48, pp.127-134.
 42. Izumi, S. and Saitoh, K., 1979 : Method for separating mixture of plastics, US Patent 4132633.
 43. Yoon, R.H. and Ravishankar, S.A., 1994 : Application of Extended DLVO Theory. 3. Effect of Octanol on the Long-Range Hydrophobic Forces between Dodecylamine-Coated Mica Surfaces, *Journal of Colloid Interface Science*, 166, pp.215-224.
 44. Han, Y., Han, S., Kim, B., et al., 2019 : Flotation separation

of quartz from apatite and surface forces in bubble-particle interactions: Role of pH and cationic amine collector contents, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 70, pp.107-115.

45. Fraunholz, N., 2004 : Separation of waste plastics by froth flotation-A review, part I. Minerals Engineering, 17, pp.261-268.
46. Saleem, J., Riaz, M.A. and McKay, G., 2018 : Oil sorbents from plastic wastes and polymers: A review, Journal of Hazardous Materials, 341, pp.424-437.
47. James C. Fletcher, and Harold E. Marsh, Jr., 1977 : Oil and fat absorbing polymers, U.S. Patent No. 4039489.
48. Wu, J., Wang, N., Wang, L., et al., 2012 : Electrospun porous structure fibrous film with high oil adsorption capacity, ACS Applied Materials Interfaces, 4, pp.3207-3212.
49. Han, Y., Rheem, Y., Lee, K.H., et al., 2018 : Synthesis and characterization of orthorhombic-MoO₃ nanofibers with controlled morphology and diameter, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 62, pp.231-238.
50. Li, D. and Xia, Y., 2003 : Fabrication of titania nanofibers by electrospinning, Nano Letters 2003, 3, pp.555-560.
51. Li, D. and Xia, Y., 2004 : Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? Advanced Materials, 16, pp.1151-1170.
52. Lin, J., Ding, B., Yang, J., et al., 2012 : Subtle regulation of the micro- and nanostructures of electrospun polystyrene fibers and their application in oil absorption, Nanoscale, 4, pp.176-182.
53. Wang, G. and Uyama, H., 2016 : Facile synthesis of flexible macroporous polypropylene sponges for separation of oil and water, Scientific Reports, 6, pp.21265-21271.

한 요 셉

- 2013년 한양대학교 자원환경공학과 공학박사
- 2016년 Univ. of California-Riverside, Chem. & Environ. Eng., 박사후연구원
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원 연구본부 선임연구원

김 리 나

- 2016년 서울대학교 에너지시스템 공학부 공학박사
- 2019년 Queen's University, Robert M. Buchan Department of Mining, 박사후연구원
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원 연구본부 선임연구원

홍 혜 진

- 2012년 KAIST 화학공학과 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원 연구본부 선임연구원

박 인 수

- 2007년 서울대학교 화학생물공학부 공학박사
- 2009년 텍사스주립대학교, Materials Science and Engineering Program, 박사후연구원
- 2011년 조지타운대학교 화학과 박사후연구원
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원 연구본부 책임연구원

김 동 군

- 2014년 서울대학교 화학생물공학부 공학박사
- 2015년 Princeton Univ., Chem. & Biological Eng., 박사후연구원
- 현재 한국화학연구원 화학소재 연구본부 선임연구원

김 윤 호

- 2010년 KAIST 생명화학공학과 공학박사
- 2011년 Washington Univ. in St. Louis, Biomedical Eng., 박사후 연구원
- 현재 한국화학연구원 화학소재 연구본부 책임연구원

전 호 석

- 1994년 강원대학교 자원공학과 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원 연구본부 책임연구원
자원회수연구센터 센터장

장 한 권

- 2003년 Hiroshima 대학교 화학공학과 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원 연구본부 책임연구원
자원활용연구센터 센터장