

폐 PVC 재활용 기술

이 재 흥 · 원 중 찬 · 이 윤 환 · 최 길 영

1. 서 론

폴리염화비닐수지(이하 PVC)는 저렴한 가격, 우수한 물리/화학적 특성과 캘린더링, 압출, 사출 등에서의 우수한 가공 특성 때문에 건축재에서 생활용품에 이르기까지 폭 넓은 용도로 사용되는 대표적인 범용 플라스틱이다. PVC는 사용량이 전세계 약 2,700만 톤/년, 국내 84만 톤/년 정도로 대단히 많으나 재활용(recycling)은 폴리에틸렌 또

는 폴리에스터와 비교하여 볼 때 미미한 실정이다.¹ PVC 수요의 특징은 다른 범용 고분자에 비해 파이프, 창틀 등 내구 년한이 긴 제품이 많으며 건축재의 경우 평균 수명이 약 34년 정도로 1960년대에 사용된 PVC 제품들이 지금 폐기물로 나오기 시작하고 있으며 2005년에는 전세계적으로 약 300만톤 정도의 PVC 폐기물이 발생할 것으로 예상되고 있다.²

PVC는 열안정성이 낮아 가공 시에 황변 현상이



이재흥
 1980 서울대학교 공업화학과 (학사)
 1982 한국과학기술원 화학공학과 (석사)
 1986 한국과학기술원 화학공학과 (박사)
 1990~1991 영국 UMIST 연구원
 1986~현재 한국화학연구원 화학소재연구부 선임/책임 연구원



이윤환
 1993 경희대학교 화학과 (학사)
 1996 포항공과대학교 화학과 (석사)
 1996~2001 삼성종합화학 연구소 전임연구원
 2002~현재 한국화학연구원 화학소재연구부 연구원



원중찬
 1986 서울대학교 화학교육과 (학사)
 1994 서울대학교 과학교육과 (석사)
 1999 Claude Bernard Lyon 1 대학교 고분자재료과 (박사)
 1986~현재 한국화학연구원 화학소재 연구부 선임연구원



최길영
 1975 서울대학교 응용화학과 (학사)
 1977 한국과학기술원 화학과 (석사)
 1983 한국과학기술원 화학과 (박사)
 1975~1980 제일합성 기술연구소
 1983~현재 한국화학연구원 선임/책임연구원 신소재평가센터장

PVC Recycling Technology

한국화학연구원 화학소재연구부 (Jae Heung Lee, Jong Chan Won, Yoon Hwan Lee, and Kil-Yeong Choi, Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-600, Korea)

심하고 분해에 따른 물성 저하가 쉽게 일어나며 염소가스 등이 발생하여 가공기기를 부식시키는 큰 단점을 갖고 있다. 따라서 안정제, 가소제, 가공조제 등 다양한 첨가제를 이용하여 PVC의 이러한 단점을 개선하고 있으며 안정제는 납, 카드뮴 등 유해한 중금속 화합물인 경우가 많으므로 폐 PVC를 매립 또는 소각으로 처리할 경우 이러한 첨가제가 누출 또는 기화되어 환경에 많은 해를 끼치게 된다. 또한 PVC는 소각 시 염화수소가 발생하고 맹독성 발암 물질인 다이옥신이 발생할지도 모른다는 우려 때문에 소비자들로부터 환경 유해 물질로 의심받고 있으며 따라서 사용기간이 짧은 소비재 부분에서는 PVC를 대체하는 연구개발이 활발히 이루어지고 있다. 본 글에서는 폐 PVC 재활용 시의 구체적인 문제점과 이와 관련한 국내외 연구개발 현황 및 전망에 대하여 고찰하고자 한다.

2. PVC의 수급 현황

2.1 국내 현황

PVC 국내 수요는 IMF 위기로 경기가 위축되어 1998년 약 55만톤 수준이었으나 그 후 경기 회복에 따라 점진적으로 증가하여 **표 1**과 같이 2001년 84만톤 정도로 IMF 위기 이전의 수준으로 회복되었다. 현재 국내에서는 LG화학, 한화석유화학이 각각 73만 톤/년, 50만 톤/년의 생산 능력을 갖고 있으며 약 40만톤을 수출하고 있다.¹

2.2 국외 현황

표 1. 국내 PVC 수급 현황

(단위:천톤)

		1997년	1998년	1999년	2000년	2001년
공급	생산	1,080	1,089	1,157	1,203	1,210
	수입	36	15	26	26	30
계		1,116	1,104	1,183	1,229	1,240
수요	국내	861	554	798	820	839
	수출	255	550	384	409	401
	계	1,116	1,104	1,182	1,229	1,240

표 2. 세계 PVC 수급 현황 및 전망

(단위:만톤)

	1998년	1999년	2000년	2001년	2002년	2003년
생산	2,412	2,477	2,590	2,736	2,878	3,021
수요	2,391	2,489	2,590	2,735	2,878	3,024
수요증가율		4.1%	4.1%	5.6%	5.2%	5.1%

표 2에서와 같이 1997년 아시아 금융위기 이후 점진적인 수요 회복을 보이고 있으며 2000년은 전년대비 4.1%의 수요 성장을 하였고 2001~2004년까지 연평균 약 5%의 수요 성장을 예측하고 있다. 이에 따라 세계 PVC 수요는 1998년 2,391만톤에서 2001년 2,735만톤으로 연평균 약 4.8% 성장하였고 2003년 3,024만톤으로 약 5%의 꾸준한 성장을 예상하고 있다. 국민 1인당 사용량은 북미지역은 16 kg/인, 중국 2 kg/인, 인도 1 kg/인을 나타내고 있으며 한국은 12 kg/인이다. 이와 같이 중국, 인도 등은 선진국 수준에 도달할 때까지는 지속적으로 높은 수요 성장이 예상된다.¹

2001년 세계 PVC 수요업체의 업종별 사용 현황을 살펴보면 경질 PVC와 연질 PVC의 비율은 각각 61%와 28%이다. **그림 1**과 같이 경질 PVC 중에서도 Pipe & Fitting 분야의 사용이 가장 많아 전체 수요의 약 38%에 달하는 1,033만톤을 사용하고 있다. 2001~2004년까지 연평균 업종별 수요 성장을 살펴보면 역시 Pipe & Fitting의 성장률이 7%로서 가장 높고 다음으로 전선용(전체 수요에 7%)이 4.9%로 높다.

지역별로 볼 때 **표 3**과 같이 서유럽, 북아메리카

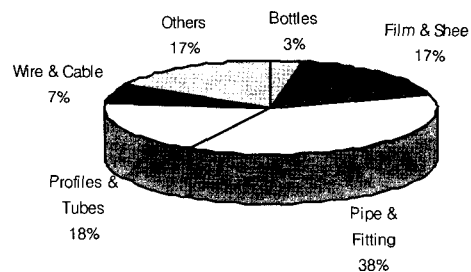


그림 1. 2001년 세계 PVC 업종별 수요 구성.

표 3. 국외 지역별 2000년 PVC 소비량

(단위:천톤)

제품	서유럽	북아메리카	일본
Bottles	165	156	50
Film & Sheet	1,113	458	285
Injection	143	310	
Pipe & Tubing	1,715	6,280	621
Window	1,292	566	134
Fabrics	217	436	151
Flooring	305	1,225	68
Siding		2,136	67
Wire & Cable	472	670	185
Others	395	1,963	118
Export		390	746
계	5,817	14,590	2,425

일본 모두 Pipe & Fitting에서의 PVC 사용이 가장 많으며, 서유럽의 경우 창틀, 필름/쉬트, 북아메리카의 경우는 건축용 판재(siding), 바닥재 등이 그리고 일본의 경우는 필름/쉬트 분야의 사용량이 각각 많은 비율을 차지하고 있다. 즉 PVC는 내구년한이 긴 pipe, 창틀, 주택용 판재 등의 수요가 많으며 내구년한이 짧아 폐기물이 많이 발생하는 병, 필름 등의 용도는 다른 범용수지에 비해 적은 편이다.^{3,4}

3. PVC 처리 및 재활용의 문제점

폐 PVC는 플라스틱 제품 중에서 재활용기술이 어려워 재활용률이 낮은 편에 속하며 소각이나 매립 시에도 많은 문제점을 야기하고 있다. 그 원인으로서는 첫째, 재가공 시 열적으로 매우 불안정하며, 둘째, PVC 이외의 다른 성분들이 혼합된 혼합물 형태의 제품들이 많으며, 셋째, 식별이 어렵고, 넷째, 소각 시 환경 문제를 유발하는 등의 문제점을 들 수 있다.⁵

3.1 매립, 소각 시 환경적 문제

PVC와 같이 염소를 포함한 물질들의 경우 소각 시 인체 유해 물질인 다이옥신이 발생할 수 있다고 의심받고 있다. 즉, PVC는 도시계 폐기물 중에서 다이옥신의 가장 큰 발생원이라고 여겨지고 있으며 PVC 폐기물 소각 시 다이옥신만이 발생하는 것이 아니라 염화비닐 단량체, PCB, 클로로벤젠, 벤젠, 톨루엔, 자이렌, 나프탈렌과 같은 방향족 발암 물질을 포함하여 최소 75종의 염소 부산물들을 발생하는 것으로 알려져 있다. 또한 폐 PVC는 소각할 경우 분해억제를 위해 첨가된 납, 카드뮴 등의 중금속 안정제와 환경호르몬으로 의심받고 있는 프탈레이트 류의 가소제 같은 유해한 성분들도 배출된다. 특히 중금속들이 안정제로서 다량 처방되기 때문에 PVC는 도시계 폐기물 중에서 납, 카드뮴을 가장 많이 발생하는 것으로 알려졌다.²

PVC 폐기물 처리 방법의 하나로 매립 방식을 적용하는 경우도 있는데 매립지 절대 부족과 넘바현상 때문에 매립지 선정도 어려울 뿐더러 PVC는 환경에 유해한 많은 첨가제, 가소제들을 포함하고 있어 폐기물 매립 시 유해 첨가제들이 누출되어 토양 또는 지하수를 오염시킬 수 있다. 또한, PVC, PP, PE와 같은 플라스틱 제품들은 매립하더라도 분해

되기 어렵다. 자주 발생하는 매립물 화재 또한 PVC 폐기물의 연소로 인해 환경상에 악영향을 끼치게 된다. 어떤 경우는 폐기물의 부피를 줄이거나 PVC 전선제품에서 구리와 같은 스크랩 금속 회수를 위해 일부러 매립지 화재를 일으키는 경우도 있는데 이때 발생하는 연기 속에는 다이옥신, 방향족 탄화수소, 알데하이드와 같은 유해한 불완전 연소 물질들이 포함되게 된다.

3.2 열적 불안정성

PVC는 머리-머리 구조, 주사슬 내 3차 염소 결합, 이중 결합에 인접한 염소 원소들과 같은 구조적인 결합으로 인해 열적으로 매우 불안정하다. 따라서, PVC는 주의해서 가공해야 하며 가공 시 발생할 수 있는 염화수소를 제거할 수 있는 열 안정제가 첨가되어야 한다. 대부분 열 안정제는 가공 초기에 첨가되어지므로 폐 PVC는 신 PVC보다 열 안정성이 훨씬 낮아 물성 감소 및 황변 현상을 유발함으로써 상품의 가치를 저하시키는 요인이 되므로 대개 재가공 시 적합한 열 안정제 혼합 및 타플라스틱과의 컴파운드를 통해 물성 감소를 최소화하여야 한다. 그러나, 폐 PVC는 일반적으로 신 PVC 입자 본래의 다공질 구조를 잃고 융합되어 있기 때문에 액상 안정제 또는 가소제로 다시 안정화시키고자 할 때는 여러 문제점들이 생겨날 수 있다.⁶

3.3 혼합 또는 복합 형태 제품

전선 또는 통신선 피복재, PVC가 피복된 dash-board, 주택 지붕막 등과 같은 많은 PVC 제품들은 다른 고분자와 혼합되어 있는 경우가 있다. 따라서 이들의 재가공을 위해 충분한 순도를 갖는 PVC를 회수하기 위해서는 저온 분쇄, hydrocyc-lone, gravity table, 분류기, 여과기 같은 정교한 분리 시설이 필요하다. 또한 국내에서 폐기물로 많이 발생하고 있는 가교 PE 소재가 혼합된 PVC 전선 피복, PE와 PVC 필름이 라미네이션 되어 있는 농업용 필름 제품들은 분리가 용이하지 않다. 혼합물 형태 제품 뿐만 아니라 PVC는 또한 여러가지 첨가제를 포함하고 있다. 특히 연질 PVC는 유연성과 기능성을 나타내기 위해 프탈레이트, 아디페이트와 같은 여러 종류의 가소제를 포함하고 있다.

3.4 식별의 어려움

국내에서는 많이 사용되지 않지만 외국에서 많이 사용되는 PVC 병들은 투명 또는 불투명, 광택성 또는 무광택성의 다양한 형태 및 용량의 제품들이

있어 PET 음료병 또는 HDPE 우유병들과 구별하기가 쉽지 않다. 또한 글리콜 변성 PET (PETG), 폴리카보네이트, K-Resin (styrene butadiene copolymer) 등과 같은 투명한 플라스틱 병 제품들은 PVC 제품과 매우 유사하게 보인다. 따라서, 이들의 재활용 분리 공정이 까다롭고, 비용이 많이 들기 때문에 재활용이 어렵다.

3.5 규제 및 식별 방안

폐 PVC는 다른 고분자 제품과 혼합 폐기물로 수거된 후 분리가 어려울 경우 다른 고분자의 재활용도 어렵게 하므로 혼용 사용을 가능한한 억제하고 있다. 즉 PET병의 라벨에 수축 PVC 필름이나 PE/PVC로 된 농업용 라미네이션 필름 등의 사용을 억제하고 있다. 또한 PVC 용기의 식별을 용이하게 하기 위해 **그림 2**에 나타난 것처럼 “V”와 “3”이란 표시를 사용하고 있다. 독일, 덴마크 등 유럽을 중심으로 병이나 일회용품 등에 PVC 사용을 규제하는 국가가 늘어나고 있다.

4. 기술 및 연구개발 현황

폐 플라스틱의 재활용 기술은 단순히 재가공에 의한 기계적 (또는 소재) 재활용 (mechanical or material recycling)과 화학원료나 연료로 사용하는 화학적 재활용 (chemical recycling)의 두 가지 방식으로 크게 나눌 수 있다.

기계적 재활용 방식은 이미 수 십년 동안 플라스틱 업계에서 일반적으로 적용해 왔던 방식으로 폐플라스틱을 플라스틱 펠렛으로 변환시키고 이 펠렛은 다시 사출, 압출, 압축성형 등의 가공 공정을 통해 새로운 제품으로 만드는 방법이다.

화학적 재활용 방식은 열, 첨가제, 촉매 등을 이용하여 고체 폐 플라스틱을 중합 공정 또는 다른 석유화학 공정이나 연료에 적합한 저분자 화합물질로 변환시키는 플라스틱 재활용 공정 방식이다. 이 방식은 크래킹, 가스화, 수소첨가, 열분해 등의 과

정을 통해 진행된다. 이 방식은 현재 세계적으로 몇 개의 상업적 규모의 공장이 운영되고 있으며 이 기술에 대한 연구 또한 꾸준히 진행되고 있다.

4.1 PVC의 기계적 재활용

폐 플라스틱의 기계적 재활용은 수집 → 재질 선별 → 분쇄/이물질 제거 → 세척/이물질 제거/건조 → 재생 원료 → 재생 제품 생산의 단계를 거쳐 제품화된다. 이 때 재질 선별 단계에서 순도를 높이는 것이 폐 플라스틱의 기계적 재활용은 물론 화학적 재활용에서도 중요하다. 특히 PVC는 열 안정성이 매우 낮기 때문에 가공 시 또는 연소 시 HCl 이 발생하여 PET 같은 다른 수지를 분해시키거나 설비를 부식시키므로 재활용에 장애물로 알려져 있으며 다른 폐 플라스틱을 기계적 재활용 또는 RDF (refuse derived fuel) 재활용을 쉽게 하기 위해서는 선별에 의해 PVC를 분리해 내는 공정이 중요하다.

또한 PVC 자체를 단독으로 재활용하기 위해서는 안정제 등의 추가 투입이 필요하며 다른 수지와 혼합물 형태로 재활용하기 위해서는 특수 상용화제의 투입이 요구된다.

4.1.1 연구 동향

폐 PVC 또는 혼합 PVC의 재활용에 관련하여 최근의 연구사례를 소개한다.

폐 PVC 혼합 플라스틱을 분리하는 방법으로는 여러 방법이 있으나 분리에는 분체적 성질, 밀도, 크기, 형상, 자기/전기적 성질, 열적, 화학적 성질 등의 물성의 차를 이용하고 있다. 현재 (1) 습식 비중 선별, (2) 건식 비중 선별, (3) 전자 및 정전 분리, (4) XRF 분별 등이 검토되고 있으나 현재까지는 파쇄된 혼합 플라스틱으로부터 PVC를 분별하는 방법은 확립되어 있지 않다.⁵

그림 3은 폐 PVC병 샘플 자체와 일정량의 안정제가 추가 첨가된 샘플들에 대해 혼합시간에 따른 토크의 변화를 나타낸 것이다.⁷ 일반적으로 PVC는 용융혼합 동안에 염화수소 생성과 C-Cl 결합들의 분해가 일어나 젤화가 되기 때문에 점도와 이에 따

재활용 가능					재활용 불가능	
PETE	HDPE	LDPE	PP	PS	V	Other

그림 2. 폐플라스틱의 식별 기호.

른 토크가 상승하게 되며 안정제를 첨가하면 겔화가 지연됨을 알 수 있다. 이 때 일정 온도에서 토크가 상승할 때의 시간을 DTST (dynamic thermal stability time)라 정의하는데 표 4에서와 같이 DTST는 가공 조건 즉, 온도와 교반 속도가 증가함에 따라 감소한다. 즉, 겔화가 빨리 진행됨을 알 수 있다.

이때, 적정량의 열안정제를 첨가하면 표 5에서와 같이 재활용 공정 후에도 기계적, 유변학적 물성을 유지할 수 있다.

PP, HDPE, PVC, PS 등은 도시계 또는 산업계에서 가장 일반적인 플라스틱 폐기물로서 그들이 혼합물 형태로 있을 경우 분리가 어려워 블렌드 형태로 재활용하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다. 고분자 블렌드에서는 조성분 사이의 상분리를 억제하여 물성을 향상시키는 것이 중요하다. 특히 PVC

는 PE, PP, PS 등의 플라스틱과 상용성이 나쁘기 때문에 상분리를 억제해주는 저렴한 상용화제의 선정이 혼합 폐 PVC의 재활용에서 매우 중요하다.

그림 4는 HDPE/PP/PVC 3상 블렌드의 경우 CPE (chlorinated polyethylene), EPR (ethylene-propylene rubber) 및 이들의 1/1 (w/w) 혼합물을 상용화제로 사용하여 물성 영향을 평가한 결과이다. 8 그림 4에서와 같이 CPE, EPR, CPE/EPR의 1/1 혼합물을 첨가함으로써 인장강도는 약간 감소하나 충격강도는 증가한다. 특히 EPR 첨가 시 가장 크게 충격강도가 상승함을 알 수 있다.

PE는 폐 플라스틱 중에서 가장 많이 수거되는 수지이며, 전선피복이나 농업용 필름과 같은 경우 PVC와 혼합된 형태의 폐플라스틱 제품으로 있어 분리가 용이하지 않으므로 각각 분리하여 재활용하는 것보다는 혼합되어 있는 상태에서 새로운 재생

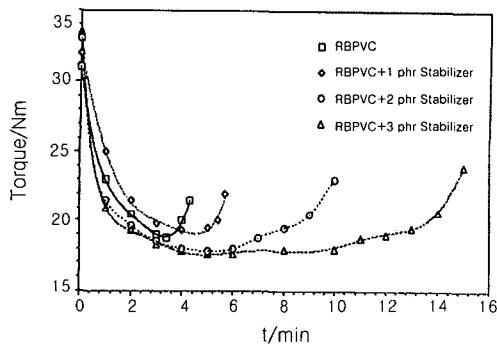


그림 3. 폐PVC병 샘플 자체와 일정량의 안정제가 첨가된 샘플들에 대해 melting 시간에 따른 토크의 변화.

표 4. 폐 PVC 병 샘플에 대해 가공조건에 따른 DTST의 변화

Temperature (°C)	(단위:sec)		
	n = 20 rpm	n = 50 rpm	n = 100 rpm
180	765	405	205
200	436	250	119
220	180	130	68

표 5. 안정제 함량과 온도변화에 따른 폐 PVC 병 샘플의 기계적 물성

안정제함량 (phr)	T=180 °C			T=220 °C		
	신율 (%)	인장강도 (MPa)	모듈러스 (MPa)	신율 (%)	인장강도 (MPa)	모듈러스 (MPa)
0	10	51	925	9	50	880
1	12	53	940	11	52	895
2	14	54	955	13	53	905

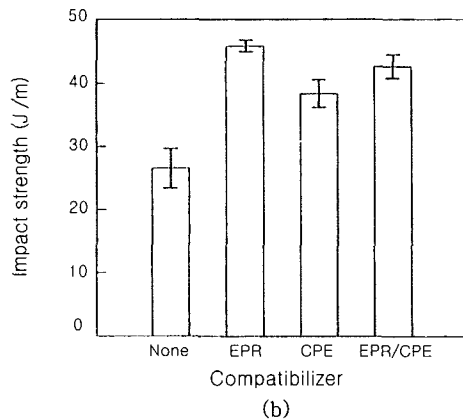
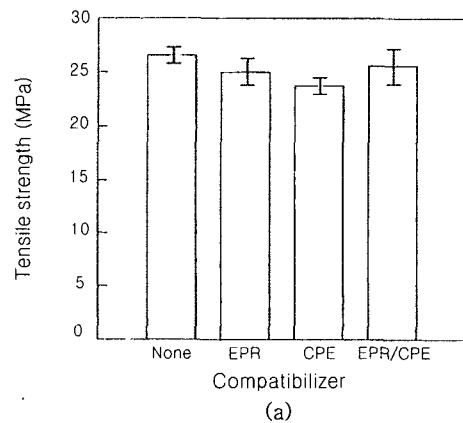


그림 4. 다른 상용화제를 적용한 HDPE/PP/PVC(8/1/1) 3상 블렌드의 기계적 물성 변화. (a) 인장 강도, (b) 충격 강도.

기술을 개발하여 재활용하는 방안이 보다 경제적이거나, 일반적으로 이들 성분사이의 상용성이 매우 나빠 재가공 시 물성, 가공성이 떨어져 재활용에 큰 제약이 되고 있다. 따라서, PVC/PE 블렌드의 경우 비상용성을 극복하고 물성을 향상시키는 연구가 진행되어 왔다. 기계적, 물리적 물성을 향상시키기 위해 상용화제를 첨가하여 재가공하게 되는데 여러 가지 상용화제, 예를 들면, CPE,⁹ ethylene-propylene-diene rubber (EPDM),^{10,11} styrene-butadiene-styrene terpolymer (SBS),¹⁰ natural rubber (NR),¹⁰ ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA),^{12,13} ionomer¹³ 등을 사용하여 상용성을 향상시키는 결과가 보고되어 있으며 또한 dicumyl peroxide와 같은 가교제를 사용하여 계면에서의 가교 결합에 의한 계면 결합을 증대시키는 연구도 진행되어 왔다.¹⁴⁻¹⁶ **그림 5**는 폐 PVC/PE (50/50) 블렌드에 대해 여러 가지 상용화제가 첨가되었을 때 기계적 물성에 대한 영향을 인장강도에 의해 알아본 것으로 상용화제로서 EVA1 (VA:25 wt%), EEA (ethylene ethylacrylate copolymer), EEA-MMA (ethylene ethylacrylate-graft-methylmethacrylate copolymer)가 사용되었을 때 단순 블렌드에 비해 약 2배 정도의 인장 강도가 증가한 것을 나타내었다.¹⁷ **그림 6**은 여러 가지 상용화제 첨가에 따른 파단면의 모폴로지를 관찰한 결과를 나타냈다. 연속적이면서 길쭉한 도메인을 갖고 있는 동일 조성의 단순 블렌드에 비해 EVA를 첨가한 경우는 도메인의 크기가 작아지면서 상용성의 증가를 나타내었으나 카르복실산을 갖는 EAA (ethylene acrylic acid copolymer)를 첨가한 경우는 상대적으로 상용성의 증가가 작음을 알 수 있다.

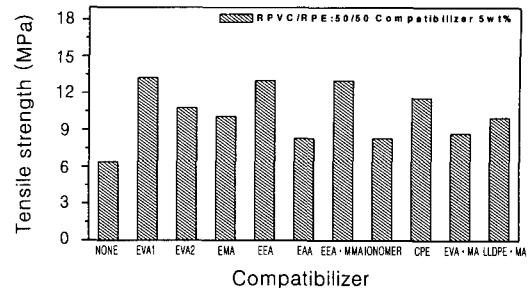


그림 5. 폐 PVC/PE 블렌드에서 여러 상용화제의 사용에 따른 인장강도의 변화.

4.1.2 업계 동향

최근 유럽 PVC 산업계의 경우 파이프, 피팅 (fitting), 창틀의 재활용을 목표로 “요람에서 무덤까지 (cradle-to-grave)” 책임을 진다는 자발적 협정 체결 (voluntary commitment)을 추진한 바 있으며 그 협정은 European Council of Vinyl Manufacture (ECVM)를 포함한 플라스틱계의 대표적인 협회들에 의해 합의되었다. 이를 통해 관련 업체들은 2005년까지 수거된 PVC 제품의 50% 정도를 기계적 재활용할 수 있도록 계획하고 있다.

PVC의 재활용을 위한 분리 공정의 몇 가지 사례를 소개하면 다음과 같다. Solvay Plastics사는 2001년 2월 **그림 7**과 같이 전선 절연체와 다른 스크랩 소재들로부터 PVC의 재활용을 가능하게 해주며 환경적으로 유익한 Vinyloop®라 불리는 기계적 재활용 공정을 개발하였으며 향후 이태리 Ferrara에 공장을 설립한다고 발표하였다.¹⁸ 공정은 먼저 10 cm 길이로 전선을 잘게 자르는 과정과 closed loop 공정 즉, MEK (methyl ethyl ketone) 과 또 다른 공용매의 혼합물에서의 용해 과정을 거

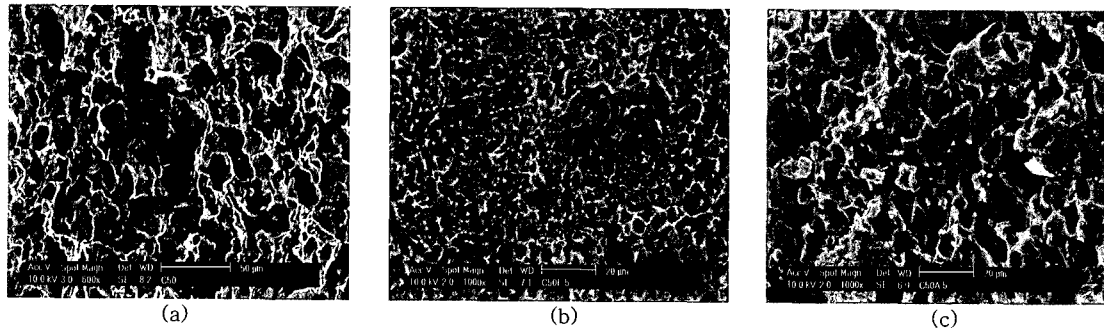


그림 6. 폐 PVC/PE 단순 블렌드 및 상용화제를 첨가한 블렌드의 SEM 사진. (a) 폐 PVC/폐 PE (50/50), (b) 폐 PVC/폐 PE/EVA (47.5/47.5/5), (c) 폐 PVC/폐 PE/EAA (47.5/47.5/5).

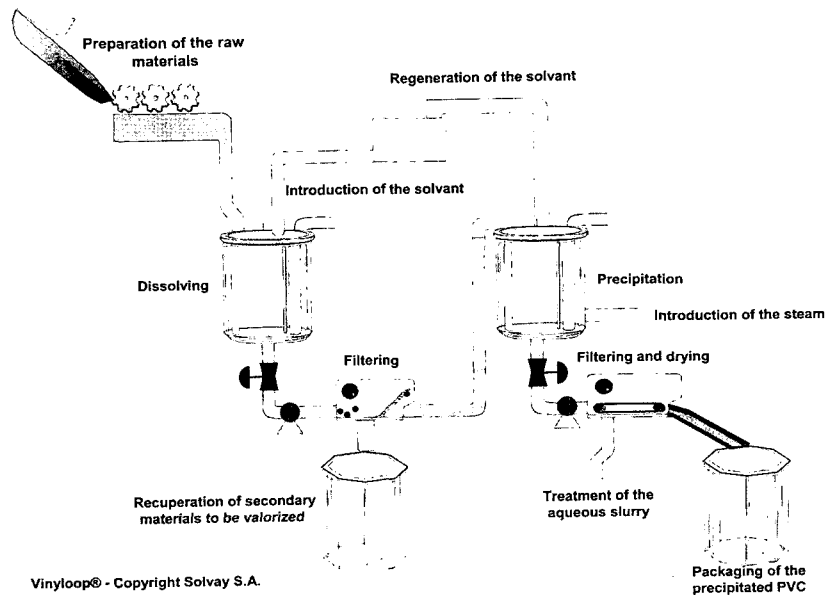


그림 7. Vinyloop® PVC 분리 공정 (Solway Plastics).

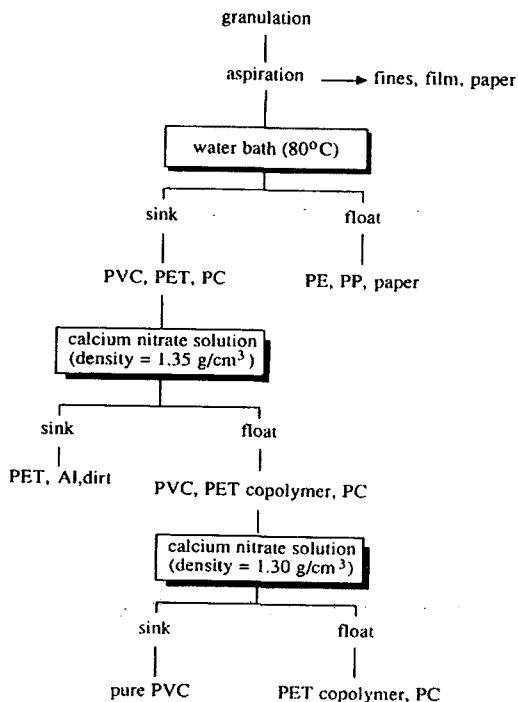


그림 8. PVC 병의 재활용을 위한 Geon사 분리 공정.

친다. 그 후 혼합물은 구리, 폴리에틸렌, 고무들을 제거하기 위해 여과되고 남아 있는 슬러리는 증기를 이용하여 침전되며 MEK 혼합물은 재생된다.

이 때, 슬러리의 PVC 성분은 침전, 건조를 통해 평균 크기 350 μm 의 PVC 입자를 형성한다.

프랑스 Geon사는 PVC 병들 속에 여러 오염 물들을 제거하기 위해 그림 8과 같이 질산 칼슘 (calcium nitrate) 수용액을 포함한 density bath를 이용하여 정제하는 공정을 개발하였다.⁵

독일 Hoechst사는 그림 9와 같이 밀도가 다른 용액과 hydrocyclones의 결합 구조 장치를 이용하여 연질 PVC 필름을 재활용하는 기술을 개발하였다.⁵

4.2 화학적 재활용

독일 Wacker Chemie 사에서는 폐 플라스틱으로부터 PVC를 분리하여 HCl을 직접적으로 회수하는 공정 (그림 10)을 개발하여 이 공정을 통하여 HCl 이외에 slag와 중금속 안정제를 회수하였다. 또한 Iserlohn & Hamburg사 (독일)는 closed-loop salt cycle 공정 (그림 11)을 통하여 외부로부터 ethylene을 공급하여 회수된 HCl과의 반응을 통해 PVC를 생산하는 공정을 개발하였다.⁵

유사 공정 사례로 독일 Linde 사는 주로 실리콘으로 되어 있는 1,400~1,500 $^{\circ}\text{C}$ bath 속에서 폐 PVC를 소각시켜 염화수소, 이산화탄소, 수소 가스를 회수하여 다시 이용하는 feedstock recycling 공정 기술을 개발하였다.¹⁹

Yoshioka group은 그림 12와 같이 PVC 스크랩

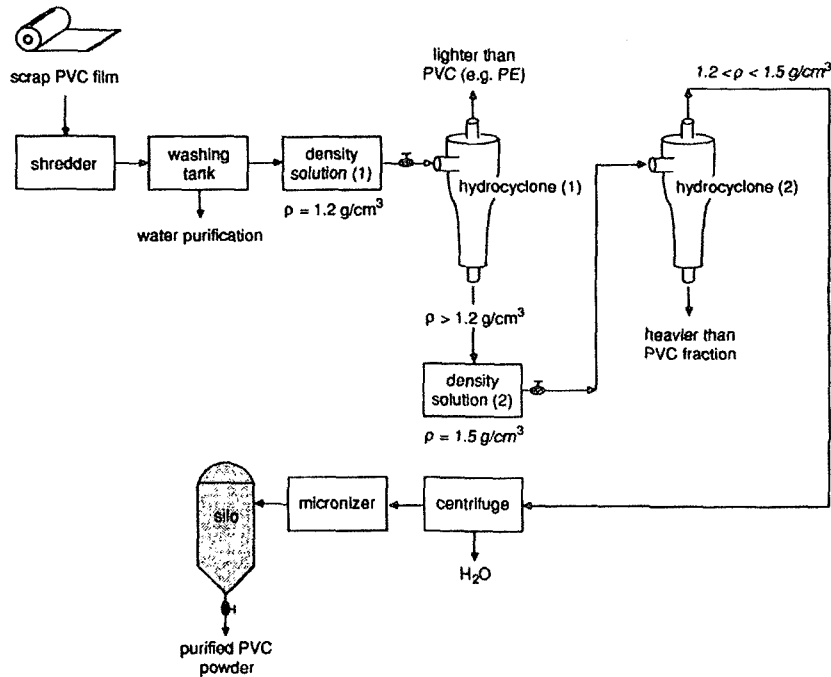


그림 9. Hoechst 사가 개발한 PVC 포장 필름 재활용 분리 공정.

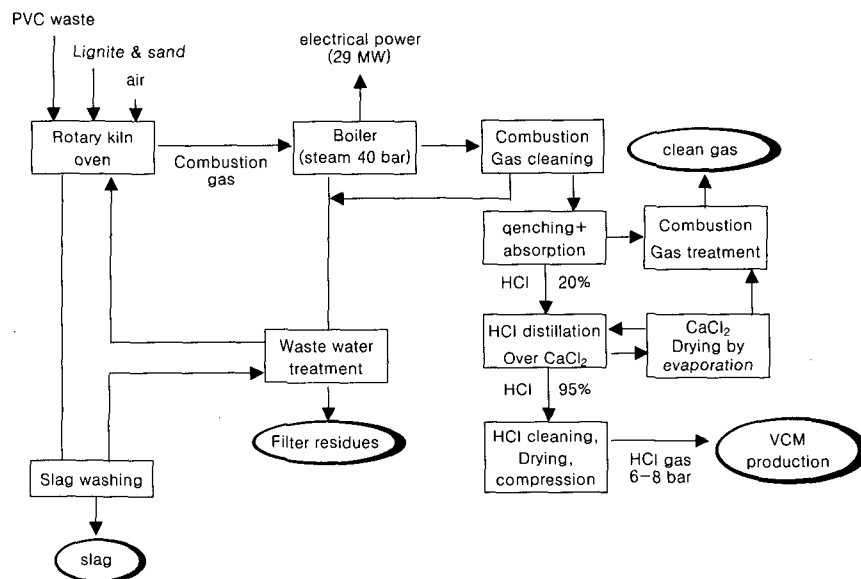


그림 10. 폐 PVC로부터 직접적으로 HCl을 회수하는 공정.

을 150~260 °C 온도와 승압 조건 하에 oxygenated NaOH 속에서 산화시켜 옥살산과 벤젠카르복실산과 이산화탄소를 얻을 수 있었다.²⁰

4.3 국내 폐 PVC 재활용 기술 개발 현황

한편, 국내의 경우 많은 폐 플라스틱 재생업체가

있으나 생활 폐 PVC의 경우 아직도 거의 대부분 소각 및 매립되고 있는 실정이며 스크랩은 재활용이 활발히 이루어지고 있다. 폐 PVC 재활용 용도로는 포장재, 봉재용 완구 속, 파이프, 건물 내부용 또는 도로 바닥재, 전선 피복재 등으로 일부 재생

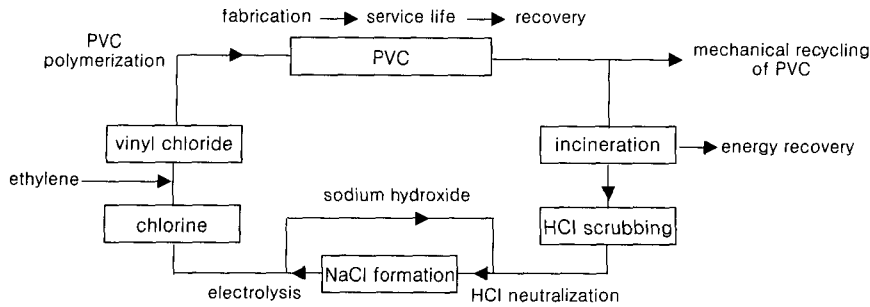


그림 11. Salt Cycle Process (폐 PVC로부터 HCl을 회수하여 NaOH를 이용해 NaCl을 만든 후 이를 전기분해하여 염소 가스를 얻어 ethylene과의 반응에 의해 PVC를 생산).

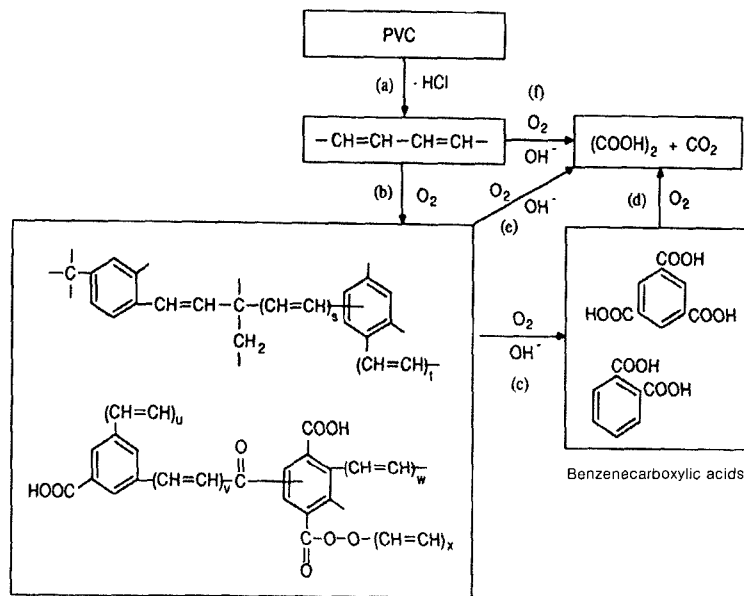


그림 12. 스크랩 PVC의 화학적 재활용.

적용되고 있다. 현재 국내의 PVC 재활용 기술 개발 현황을 살펴보면 2000년부터 시작한 “산업폐기물 재활용 기술 개발 사업” 중의 “폐 PVC 재활용 기술 개발” 과제가 한국화학연구원에서 수행 중이며 동 사업 중에는 폐 PVC를 범용 플라스틱 폐기물에서 분리하는 기술 개발 과제도 생산기술연구원에서 수행 중이다. 국내의 폐 PVC 재활용 제품개발은 대부분 중소기업에서 기계적 재활용으로 이루어지고 있으며 폐 PVC 전선, 바닥재 등을 분쇄하여 쉬트, 바닥재 등으로 재활용되고 있다. 그러나 화학적 재활용 기술에 대한 연구 개발은 아직 이루어지지 않고 있는 실정이다.

5. 결 론

폐 PVC의 재활용은 환경적, 열적 특성, 혼합 폐 플라스틱 분리 등의 문제점으로 인해 효과적 재생이 어려워 많은 재생 기술이 연구되고 있으나 완벽한 방법으로 제시된 기술이 없는 실정이다. 특히 폐 PVC는 다른 플라스틱 폐기물과 혼합되어 재활용될 경우 분해와 장비 부식 문제를 야기하므로 가능한 분리해야 한다. 따라서 폐 PVC를 분리하는 공정이 중요하며 폐 PVC가 쉽게 분리되어 다른 폐 플라스틱의 순도가 높아지면 이들의 재활용율이 훨씬 높아질 수 있다. 폐 PVC 재활용에서는 기계적 재활용 방법이 주로 사용되며 단일 성분일 경우 쉬트, 바닥재 등으로 이용되고 있으며 이때 재가공시

분해를 방지하기 위한 안정제의 선정이 주요 기술이 되며 PE 등 다른 플라스틱과 혼합 사용될 경우 상분리 억제제를 위한 상용화제 선정이 중요하다. 화학적 재활용에서는 탈염소 공정개발이 활발히 연구되고 있다. 현재 국내 폐 PVC 재활용의 경우 기계적 재활용에 국한되고 있으나, 이 방법은 한계가 있어 독일, 미국, 일본 등 선진국과 같이 용매 분리, 화학적 재활용 방식 등 다양한 방법이 개발되어 폐 PVC의 재활용율을 높이는 것은 물론 다른 폐 플라스틱의 재활용을 용이하게 하여야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. S. Lim, *석유화학*, **109**, 11 (2001).
2. *Greenpeace Toxic Site-PVC Industry*, <http://www.greenpeace.org>
3. *Modern Plastics*, 42, Feb. (2002).
4. *Japan Plastics*, **53**, 35 (2002).
5. J. Scheirs, "Polymer Recycling", p.222, John Wiley and Sons, 1998.
6. B. K. Mikofalvy and H. K. Boo, "Technical Aspects of Recycling", in "Emerging Technologies in Plastics Recycling", eds. by G. D. Andrews and P. M. Subramanian, *ACS Symposium Series* 513, Chapter 23, 296 (1992).
7. F. P. La Mantia, *Macromol. Symp.*, **152**, 201 (2000).
8. C. S. Ha, H. D. Park, and W. J. Cho., *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1048 (2000).
9. H. Pexin, X. Weidong, H. Shiqiang, and C. Shiyuan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2535 (1997).
10. A. Ghaffar, C. Sadrmohagegh, and G. Scott, *Eur. Polym. J.*, **17**, 941 (1981).
11. M. Hajian, C. Sadrmohagegh, and G. Scott, *Eur. Polym. J.*, **20**, 135 (1984).
12. P. Bataille, C. Jolicoeur, and H. P. Schriber, *J. Vinyl. Tech.*, **2**(4), 218 (1980).
13. A. Ajji, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 64 (1995).
14. J. Francis and K. E. George, *J. Elast. Plast.*, **24**, 151 (1992).
15. C. E. Locke and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2597 (1973).
16. D. R. Paul, C. E. Locke, and C. E. Vison, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 202 (1973).
17. J. C. Park, J. C. Won, K. Y. Choi, J. H. Lee, and M. K. Kim, *Polymer (Korea)*, **26**, 37 (2002).
18. *Chemweb, News round-up*, 26, Feb. (2001).
19. *Modern Plastics*, **38**, Dec. (2001).
20. T. Yoshioka, S. Yasuda, K. Furukawa, T. Sato, and A. Okuwaki, *Proc. 2nd Int. Symp. East Asian Resources Recycling Technol.*, Seoul, October 14-16, p.100 (1993).