

폐비닐 재활용을 위한 재생원료 분석 및 배합비율에 따른 특성 평가

안낙균* · 이찬기* · 김정환** · 박필환** · 김승환** · §윤진호*

*고등기술연구원 융합소재연구센터, **(주)대한실업

Analysis of Recycled Raw Materials and Evaluation of Characteristics by Mixing Ratio for Recycling of Waste Vinyl

Nak-Kyoon Ahn*, Chan gi Lee*, Jung-Hwan Kim**, Pil Hwan Park**,
Seung-Hwan Kim** and §Jin-Ho Yoon*

*Materials Science and Chemical Engineering Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin, 17180, Korea

**Daehansilup, Gyeongbuk, 42697, Korea

요 약

생활계에서 발생하는 폐비닐은 토사, 금속, 유리 등의 이물질로 인해 고형연료(SRF, Solid Refuse Fuel)로 사용되었지만 최근 환경문제에 의해 고형연료의 사용량이 감소하고 있어 재활용이 필요한 실정이다. 본 연구에서는 폐비닐 재활용을 위해 우선 생활계 폐비닐로 생산된 복합 재생원료와 영농폐비닐로 생산된 PE 단일 재생원료에 대해 분석을 진행하였다. 원료 분석 결과, 폐비닐은 주로 폴리에틸렌으로 이루어져 있고 복합 재생원료는 약 2%의 회분이 잔존하고 있으며 PE 단일 재생원료의 경우는 회분이 없는 것을 확인하였다. 또한 두 재생원료의 배합비율에 따른 인장강도를 측정하고 열처리 온도 200 °C, 압착 압력 30 MPa, 배합비율 3:7 (복합:PE 단일) 조건에서 인장강도가 최대 약 16 MPa임을 확인하였다. 굽힘강도는 열처리 온도 200 °C, 압착 압력 30 MPa, 배합비율 3:7 (복합:PE 단일) 조건에서 최대 약 39 MPa임을 확인하였다. 따라서 재생원료들의 배합비율에 따른 강도 특성 변화를 확인함으로써 폐비닐의 재활용 가능성을 제시하고자 하였다.

주제어 : 폐비닐 재활용, 복합 재생원료, PE 단일 재생원료, 인장강도, 굽힘강도

Abstract

Waste vinyl generated from household waste has been used as a solid refuse fuel (SRF) due to the presence of impurities such as soil, metal, and glass; however, the amount of SRF used has been decreasing owing to recent environmental problems, thereby necessitating the need for recycling. In this study, the mixed recycled raw material produced from household waste vinyl and polyethylene (PE) single recycled raw material produced from agricultural waste vinyl were examined. Raw material analysis revealed that waste vinyl was mainly composed of polyethylene, and approximately 2% of ash remained in the mixed recycled raw material, whereas no ash was found in the PE single recycled raw material. In addition, the analysis of tensile strength according to the mixing ratio of the two recycled raw materials revealed that the highest tensile strength was approximately 16 MPa under the heat treatment temperature of 200 °C, compression pressure of 30 MPa, and a mixing ratio of

· Received : November 9, 2020 · Revised : January 28, 2021 · Accepted : February 4, 2021

§ Corresponding Author : Jin-Ho Yoon (E-mail : yjh6373@iae.re.kr)

Materials Science and Chemical Engineering Center, Institute for Advanced Engineering, 175-28, 51beon-gil, Goan-ro, Baegammyeon, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17180, 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.

3:7 (mixed:PE single). In addition, the highest bending strength was approximately 39 MPa under the heat treatment temperature of 200 °C, compression pressure of 30 MPa, and a mixing ratio of 3:7 (mixed:PE single). Therefore, the possibility of recycling waste vinyl was suggested by investigating the change in strength characteristics according to the mixing ratio of the recycled raw materials.

Key words : waste vinyl recycling, mixed recycled raw material, PE single recycled raw material, tensile strength, flexural strength

1. 서 론

우리 생활에 가장 일반적으로 쓰이는 자원인 비닐과 플라스틱은 우수한 편리성으로 활용도가 높아 일회용 용기, 필름, 섬유 등 넓은 분야에서 사용되어지고 있다. 그러나 사용 후 폐기되는 비닐과 플라스틱의 회수율은 약 25%이며, 이 외에는 소각이나 매립 등의 방법으로 처리되고 있어 환경문제를 야기하고 있다. 폐비닐을 포함한 폐플라스틱을 처리하는데 환경오염을 야기하는 이유는 매립을 할 경우 부피가 커서 매립용적을 많이 차지할 뿐만 아니라 분해되는데 30년 이상의 긴 시간이 소요되는 것과 소각 시 유독가스를 대량 배출하기 때문이다¹⁾. 또한 중국이 2018년부터 플라스틱과 비닐 등의 폐기물 수입을 금지²⁾하면서 전 세계 폐기물이 국내로 몰리고 있어 폐비닐과 폐플라스틱에 대한 재활용 연구³⁻⁶⁾가 요구되고 있다.

기본적으로 사용되는 비닐의 종류에는 LDPE (Low Density Polyethylene), HDPE (High Density Polyethylene) 등이 있으며 주로 폴리에틸렌(Polyethylene)계의 수지가 사용되기 때문에 상용성이 높아 재활용 가능성이 큰 것으로 알려져 있다⁷⁾. 그러나 사용 후 폐기되는 비닐에는 다양한 이물질이 혼입되어 있기 때문에 복합 폐비닐 재생원료의 물성 향상을 위해서는 이물질을 제거하기 위한 전처리 공정⁷⁻⁹⁾이 필수적이다.

폐비닐의 전처리 공정은 물을 사용하는 습식방법과 물을 사용하지 않는 건식방법이 있으며 습식방법의 경우 폐비닐을 깨끗하게 세척할 수 있다는 장점이 있지만 많은 양의 폐수가 발생하고 폐수 처리 장치가 필요하다는 단점이 있다¹⁰⁾. 반면 건식방법의 경우 물을 사용하지 않기 때문에 폐수 처리 장치가 필요 없어 비교적 경제적인 장점이 있지만 이물질을 완벽하게 제거하지 못한 다는 단점이 있다⁸⁾.

현재 한국환경공단에서는 8개의 처리시설에서 습식방

법에 의한 영농폐비닐을 처리하고 있으며 1차 세척 후 폐비닐 세척 압축품과 2차 세척 후 플러프 형태로 재활용되어지고 있다. 영농폐비닐의 경우 주로 단일 폴리에틸렌 재질로 이루어져 있어 이물질을 제거할 경우 고품질의 PE 재생원료로 제조하여 재활용이 가능하지만 생활계에서 버려지는 폐비닐의 경우 기본적인 폴리에틸렌 외에 여러 가지 합성수지와 토사, 유리, 금속과 같은 비연소 물질로 인하여 폴리에틸렌 품질이 낮아 주로 건식방법에 의한 전처리 후 고형연료(SRF, Solid Refuse Fuel)로 생산되어 화력발전소에서 사용되었다. 하지만 최근 환경문제로 인한 정부의 규제가 심해짐에 따라 고형연료의 사용량이 점차 감소하여 복합 폐비닐 재생원료의 재활용에 대한 연구가 필요한 실정이다.

Kim, K. K. 등과 Kim, Y. C.은 아스팔트 혼합물에 폐비닐을 첨가하여 아스팔트 포장재료의 품질 특성을 향상 가능성에 대한 연구^{11,12)}를 진행하였으며, 또한 Kim, Y. C.도 농촌 비닐하우스 등에서 발생하는 폐비닐을 골재로 사용하는 것에 대한 연구¹³⁾를 진행하였다.

Yeom, W. S. 등은 폐비닐 골재를 적용한 콘크리트에 대해 열 특성 관련한 연구¹⁴⁾를 진행하였으며 기존 콘크리트에 적당한 폐비닐 골재를 혼합할 경우 구조물의 단열이나 동상방지효과가 있을 것으로 발표하였다.

Chung, S. H. 등은 재활용 선별장에서 회수한 폐비닐을 250 °C로 가열하여 재생원료로 생산한 후 기존의 플라스틱 원료인 HDPE, PP, PVC과 혼합하여 최적의 탈염온도와 폐비닐 재생용품의 필요 인장강도를 제시하였다¹⁵⁾.

본 연구에서는 복합 재생원료와 PE 단일 재생원료에 대한 기본적인 분석을 통해 두 재생원료를 배합하기 위한 적합한 조건을 파악하였다. 그리고 두 재생원료를 배합했을 때 나타나는 기계적 특성을 확인하여 플라스틱 원료에 대한 재활용 가능성을 알아보려고 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원료

본 연구에서 사용한 재생원료는 2가지로 첫 번째는 생활계 폐비닐을 원료로 하여 1차 파쇄(100~200 mm), 비중 선별, 2차 파쇄(50~100 mm), 풍력 선별의 전처리 공정과 용융, 냉각&컷팅의 공정을 통해 제조된 복합 재생원료이며 약 5~10 mm 크기의 동전 모양이다. 두 번째는 영농폐비닐을 원료로 하여 파쇄(100~200 mm), 세척의 전처리 공정과 용융, 건조 공정에 의해 제조된 PE 단일 재생원료이며 약 3~5 mm 크기의 원기둥 모양이다. 각 재생원료들의 제조 공정도와 회수된 재생원료의 사진을 아래 Fig. 1 과 Fig. 2에 나타내었다.

2.2. 분석 방법

복합 폐비닐 재생원료와 PE 단일 재생원료의 성분을 비교 분석하기 위하여 FT-IR (Nicolet iS50, Thermo)을 사용하였고 OMNIC을 이용하여 peak 매칭을 진행하였다.

또한 실험에서 사용된 재생원료들의 열적 특성을 분석하기 위하여 TG-DTA (DTG-60M, SHIMADZU)를 이용하였으며 승온 속도 10 °C/min, 최대 온도 800 °C, 일관 분위기의 조건에서 분석을 진행하였다.

강도 측정을 위한 재생원료들 배합은 일정한 배합비율에 따라 도가니에 혼합하여 넣고 일정한 온도에서 1시간 동안 가열하면서 10분 간격으로 두 재생원료가 혼합되도록 물리적으로 교반하였다. 가열 및 교반이 끝난 혼합 재생원료는 규격에 맞춰 제작된 금형 틀에 넣고 일정 압

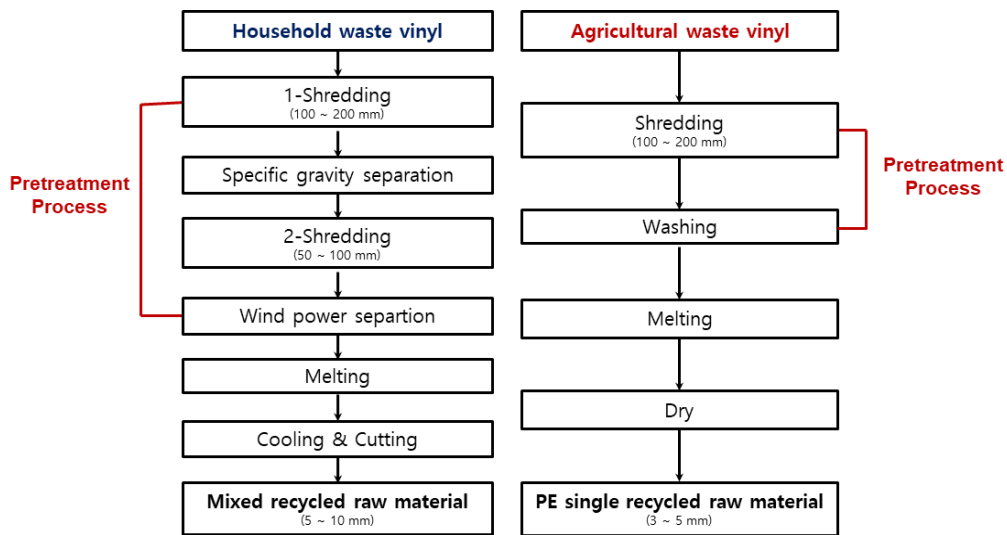


Fig. 1. Waste vinyl pretreatment and recycled raw material manufacturing process.

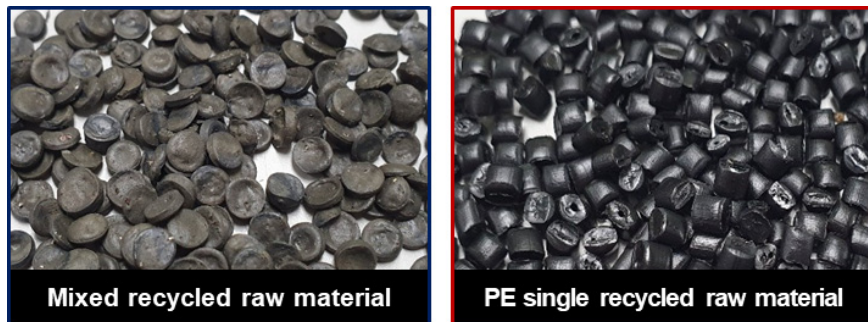


Fig. 2. Pictures of recovered recycled raw materials.

력을 가하여 압착 성형하였다. 이 때 사용된 금형 틀은 약 150 °C로 예열하여 가열된 재생원료가 급냉 되는 것을 예방하고자 하였다. 그 이유는 가열된 재생원료가 금형 틀과 맞닿으면서 급냉 될 경우 급냉된 부분과 급냉 되지 않은 부분이 제대로 결합되지 않고 결합이 생겨 강도가 감소될 수 있기 때문이다.

재생원료들의 강도분석은 인장강도와 굽힘강도를 측정하였으며 인장강도 측정은 인장시험기(DTU-900MHN, DAEKYUNG TECH&TESTERS)를 사용하였고 굽힘강도 측정은 만능재료시험기(MTS Sintech 30/G, USA)를 사용하였다. 인장강도 시험에 사용된 시편은 ASTM D638 4호 규격에 맞춰 제작하였으며 굽힘강도의 시편은 50 × 10 × 4 mm 크기로 제작하였고 3점 굽힘 시험법으로 진행하였다. 인장시험 속도는 0.5 mm/min, 그립 간 거리는 60 mm였으며, 굽힘시험 속도는 2 mm/min, 지지대간 거리는 40 mm로 설정하여 측정을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 재생원료의 원료 분석

재생원료가 함유하고 있는 성분들을 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 실시하였다(Fig. 3). FT-IR 분석 결과 복합 재생원료와 PE 단일 재생원료의 공통적으로 나타나는 peak가 확인되었으며 PE 단일 재생원료는 대부분의 PE peak와 매칭률이 97% 이상 나타난 반면 복합 재생원료는 PE peak와 매칭률이 93%로 비교적 낮고 이물질에 의해 여러 peak들이 나타난 것으로 판단된다.

또한 재생원료들의 열에 대한 중량 변화와 가열 혼합을 진행하기 위한 온도는 TG-DTA 결과를 확인하고 설정하였다(Fig. 4). 복합 재생원료의 경우 약 100°C에서 10%의 중량감소가 나타나는 것을 확인할 수 있으며 재생원료 냉각&컷팅 과정에서 함유된 수분일 것으로 판단된다. 300 °C에서 점차 중량이 감소하기 시작하여 370 °C 이후 급격하게 중량 감소가 나타나는 것을 확인하였다. DTA 결과에 발열반응이 나타나는 것으로 보아 연소가 시작되었고 이후 열분해가 진행되어 최종적으로 약 2%의 회분이 남는 것으로 판단된다.

PE 단일 재생원료의 경우 함유된 수분은 나타나지 않았으며 복합 재생원료와 유사하게 300 °C에서 중량 감소가 나타나고 400 °C 이상에서 급격한 중량 감소가 나타나

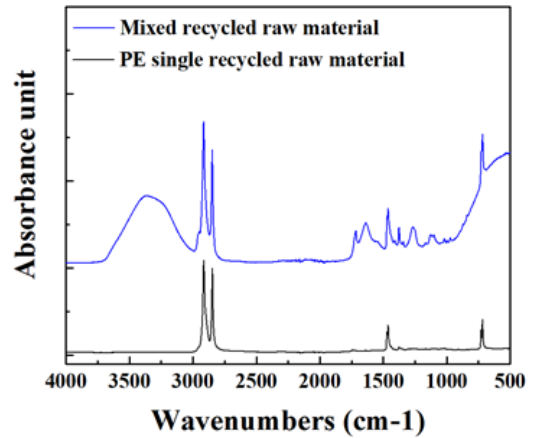
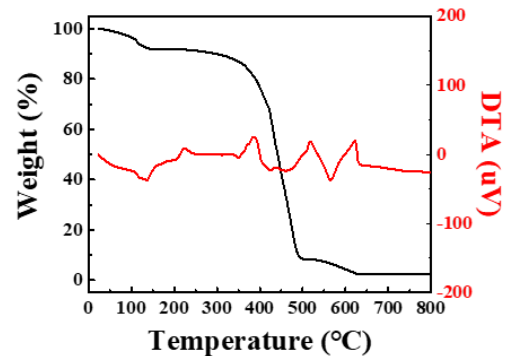
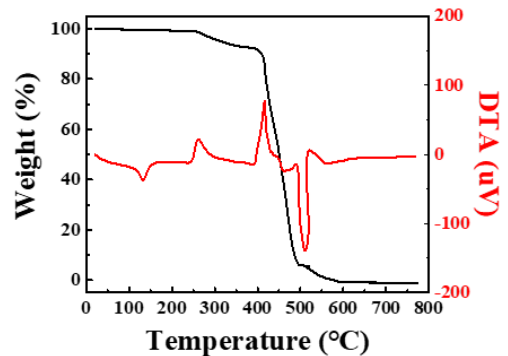


Fig. 3. FT-IR analysis results of waste vinyl recycled materials.



(a) Mixed recycled raw material



(b) PE single recycled raw material

Fig. 4. TG-DTA analysis results of each waste vinyl recycled raw material.

는 것을 확인하였다. 600 °C 이상에서는 완전 연소되어 남은 회분이 존재하지 않았고 복합 재생원료에 비해 이물질(고분자 합성수지 외에 비연소 물질)이 적게 함유되어

있어 비교적 고품질의 PE 재생원료임을 확인하였다.

또한 열 중량 변화 외에 고분자 물질에서 DTA 분석 시 필수적으로 나타나는 유리전이온도는 유리 상태(glassy state)에서 고무와 같은(rubbery state) 상태로 변화하는 온도를 말하며 두 원료 모두 유리전이 온도가 약 150 °C에서 나타나는 것을 확인하였다. 따라서 인장강도와 굽힘강도를 측정하기 위하여 시편을 제작할 경우 가공하기 쉽고 열분해가 일어나지 않는 150~200 °C 부근이 가장 적합할 것으로 판단하였다.

3.2. 재생원료의 기계적 특성 평가

복합 재생원료들의 기계적 특성을 향상시키기 위하여 PE 단일 재생원료와의 혼합을 실시하였고 일정한 비율로 혼합된 샘플은 인장강도와 굽힘강도 시편으로 제작하였다. 우선 재생원료들의 TG-DTA 분석결과를 바탕으로 샘플 열처리 온도를 조절하여 실험을 진행하였다(Fig. 5). Fig. 4에서 복합 재생원료와 PE 단일 재생원료 모두 300 °C를 초과할 경우 열분해가 시작되는 것으로 확인하였고 약 150 °C의 온도가 유리전이온도임을 감안하였을 때 적당한 열처리 온도는 200 °C와 320 °C일 것으로 판단하였다. 열처리 온도를 유리전이온도보다 높은 200 °C로 설정한 이유는 150 °C에서 열처리를 진행할 경우 강도 시편 가공과 재생원료의 혼합이 어려워 열분해가 일어나지 않는 200 °C로 조절하였다. 또한 강도 시편 제작을 위한 압력은 20 MPa로 하였다.

열처리 온도에 관계없이 PE 단일 재생원료의 배합비율이 증가할수록 인장강도가 증가하는 경향을 나타냈으며

PE 단일 재생원료의 배합비율이 0:10일 때 인장강도가 약 15.4 MPa로 나타났다. 열처리 온도가 200 °C일 때 재생원료의 배합비율에 관계없이 모두 더 높은 인장강도 값을 나타내었으며 평균 2배 정도의 강도가 향상되는 것을 확인하였다.

열처리 온도가 320 °C일 때 최소 4.6 MPa에서 최대 7.3 MPa의 값을 나타내었으며 그 값의 차이가 크지 않음을 확인하였다. 300 °C 이상에서 열처리를 진행할 경우 고분자 간의 결합력을 저하시켜 인장강도가 감소¹⁵⁾하는 것으로 알려져 있기 때문에 페비닐 재생원료의 강도 증가를 위해서는 열분해가 나타나지 않는 300 °C 이하에서 진행되어야 하며 재생원료의 혼합과 가공을 위해서는 적당한 온도 조절이 필요할 것으로 사료된다.

재생원료의 열처리 온도를 200 °C로 고정된 후 강도 시편 제작 시 압축 압력을 20 MPa에서 30 MPa로 증가시켜 두 결과를 비교하였다(Fig. 6). 압축 압력을 증가하였을 때에도 PE 단일 재생원료의 배합비율이 증가할수록 인장강도가 증가하는 경향을 나타내었고 평균 1.4배의 인장 강도가 향상된 것을 확인하였다. 압축 압력 30 MPa 조건에서 배합비율이 3:7일 때 약 16 MPa로 인장강도가 가장 높게 나타났으며 배합비율이 0:10일 때에는 인장강도의 차이가 거의 없어 압축 압력에 영향을 크게 받지 않는 것으로 판단된다.

Chung, S. H. 등¹⁵⁾이 제시한 배수용 홈통(인장강도 8.13 MPa 이상)은 복합 재생원료와 PE 단일 재생원료의 배합비율 7:3 이상에서 인장강도 기준에 부합하며 화물용 파렛트, 전선용 릴(인장강도 10.98 MPa 이상)은 배합비

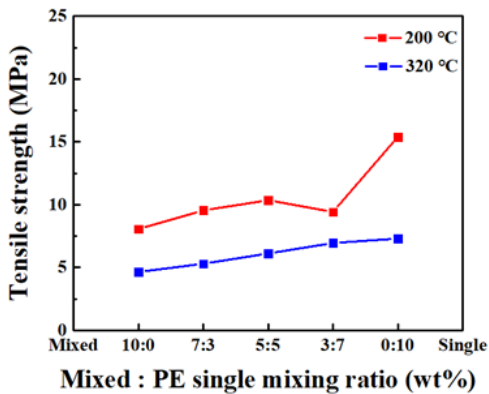


Fig. 5. Tensile strength change by the heat treatment temperature.

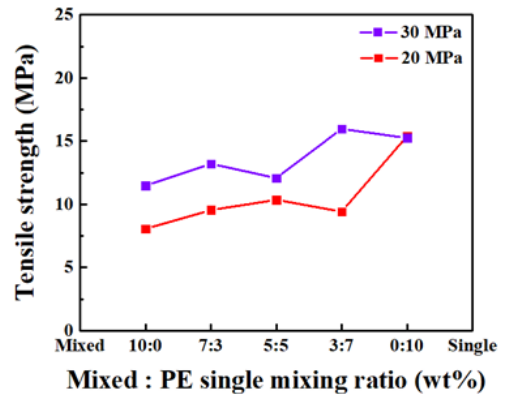


Fig. 6. Tensile strength change by the compression pressure.

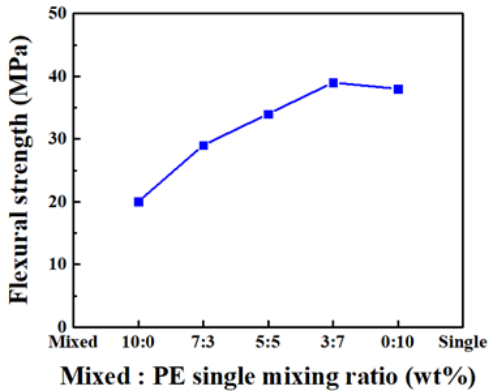


Fig. 7. Flexural strength change by the composite ratio of recycled raw materials.

을 5:5일 때 적용이 가능할 것으로 판단된다. 또한 국가기술품질원에서 제시한 눈뚜렷 보호구 인장강도의 경우 11.75 MPa 이상으로 본 연구 결과의 재생원료를 활용하여 충분히 재활용 가능할 것으로 사료된다.

3점 굽힘 시험은 시편을 2개의 지지대를 이용하여 지지하고 그 중간 지점에 굽힘 모멘트를 가하여 굽힘 강도를 측정하는 방법이다. 굽힘강도 시험도 복합 재생원료와 PE 단일 재생원료와의 배합비율에 따른 강도 평가를 수행하였고 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 굽힘강도도 인장강도와 마찬가지로 PE 단일 재생원료의 배합비율이 높을수록 점차 증가하는 경향을 나타내었으며 배합비율이 3:7일 때 약 39 MPa의 최대 강도를 나타내었고 배합비율이 3:7과 0:10에서는 크게 차이나지 않는 것을 확인하였다.

위의 인장강도 시험과 굽힘강도 시험을 비교하였을 때 복합 재생원료를 100%로 사용할 경우 PE 단일 재생원료를 100%일 때 보다 기계적 특성이 비교적 낮게 나타났으며 이러한 이유는 복합 재생원료에는 PE 외에 이물질이 함유되어 있기 때문일 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 폐비닐 재생원료에 대한 원료 분석과 배합비율에 따른 기계적 특성평가를 진행하였고 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- (1) 복합 재생원료와 PE 단일 재생원료 모두 폴리에틸렌이 주성분이며 복합 재생원료에는 비연소성 물질과

폴리에틸렌 외 고분자 합성수지가 함유되어 있어 PE 단일 재생원료보다 기계적 특성이 낮은 것을 확인하였다.

- (2) 복합 재생원료와 PE 단일 재생원료의 열처리 온도는 열분해가 일어나지 않는 300 °C이하에서 진행되어야 하며 압축 성형 시 압축 압력이 높아질수록 인장강도가 증가하는 경향을 확인하였다.
- (3) 복합 재생원료와 PE 단일 재생원료의 배합비율에 따른 인장강도와 굽힘강도는 PE 단일 재생원료의 비율이 높을수록 증가하는 경향을 확인하였다.

본 연구 결과는 폐비닐을 재활용하기 위한 기초 데이터로 활용이 가능할 것으로 판단되며 향후에는 복합 재생원료를 플라스틱 원료들과 비교를 통한 재활용 가능성에 대한 연구와 복합 재생원료에 함유된 CI를 제거하는 연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국환경산업기술원의 생활폐기물 재활용 기술개발사업(과제번호: 2019002720002)에 의해 수행되었습니다.

References

1. Kim, K. W., Kim, J. I., Lee, S. J., et al. 2002 : Experimental study for determination of optimum waste vinyl contents in asphalt concrete, J. Korean Soc. Agric. Eng., 44(5), pp.88-95
2. Cho, Y. J., Cho, B. G., 2020 : Status and future prospects for plastics recycling, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 29(4), pp.31-44
3. Jayaraman, K., Halliwell, R., 2009 : Harakeke (phormium tenax) fibre-waste plastics blend composites processed by screwless extrusion, Composites: part B, 40, pp.645-649
4. Horodytska, O., Valdes, F. J., Fullana, A., 2018 : Plastic flexible films waste management – a state of art review, Waste management, 77, pp.413-425
5. Al-Salem, S. M., Lettieri, P., Baeyens, J., 2009 : Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, Waste management, 29, pp.2625-2643
6. Bertin, S., Robin, Jean-J., 2002 : Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends, Eur. Polym. J., 38, pp.2255-2264

7. Kim, R. K., Kang, M., Lee, J. M. et al., 1999 : A study on the recycling of agricultural films by air washing, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 8(3), pp.3-8
8. Lee, H. Y., Kang, J. H., Lee, S. W., et al., 2008 : Development of crusher for waste vinyl pretreatment system, J. Korean Soc. Manuf. Technol. Eng., pp.292-295
9. Seo, S. B., Cho, I. H., Yun, H. P., et al., 2019 : Economic evaluation of a crush-screen hybrid pretreatment process for waste vinyl, Clean Technol., 25(4), pp.289-295
10. Shim, S. H., Kim, W. H., Keel, S. I., et al., 2003 : Saving energy in a recycling process for waste mulching vinyl, KOSE, pp.229-234
11. Kim, K. K., Le, X. F., Jeong, S. H., et al., 2002 : Evaluation of characteristic improvement of waste-polyethylene asphalt concrete, Int. J. Highw. Eng., 4(1), pp.161-170
12. Kim, Y. C., 2017 : Characteristics of asphalt concrete mixed with polyethylene aggregate, Journal of the korean geoenvironmental society, 18(12). pp.5-11
13. Kim, Y. C., 2003 : An experimental study on the waste polyethylene aggregate for construction materials, Journal of the korean geoenvironmental society, 4(4), pp.5-16
14. Yeom, W. S., An, G. H., Liu, J. H., et al., 2014 : Thermal characteristics of cement concrete mixed with wasted vinyl aggregates, Int. J. Highw. Eng., 16(6), pp.79-86
15. Chung, S. H., Na, J. G., Kim, S. G., et al., 2013 : Feedstock recycling technologies using waste vinyls, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 22(4), pp.46-54.

안 낙 균

- 대전대학교 신소재공학과 석사
- 현재 고등기술연구원 융합소재연구센터 연구원
- 당 학회지 제26권 4호 참조

이 찬 기

- 일본 큐슈대 물질이공학과 공학박사
- 현재 고등기술연구원 융합소재연구센터 수석연구원
- 당 학회지 제26권 4호 참조



김 정 환

- 영남대학교 화학공학과 석사
- 현재 (주)대한실업 총무부 상무



박 필 환

- 세종대학교 도시부동산대학원 석사
- 현재 (주)대한실업 연구실장



김 승 환

- 경신고등학교
- 현재 (주)대한실업 총무부 이사

윤 진 호

- 서울시립대학교 신소재공학과 공학박사
- 현재 고등기술연구원 융합소재연구센터 책임연구원
- 당 학회지 제25권 2호 참조