

제지슬러지를 이용한 상토 및 육묘 포트의 개발을 위한  
물리·화학적 분석  
Physico-Chemical Analysis of Paper Sludge for Developing  
Bed Soil and Seedling-Pot

김경윤<sup>1)</sup> · 김철환<sup>1)</sup> · 이영민<sup>1)</sup> · 신태기<sup>1)</sup> · 박종열<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>경상대학교 임산공학과

## 1. 서 론

제지슬러지는 제지 회사의 폐수 처리장을 거친 후 대량으로 발생하는 유기성 산업폐기물 중의 하나로 연간 발생량이 150만톤 이상이며 매립 및 소각 등의 처리 시에 최소 650억원 이상의 비용이 소요되며 매년 증가 추세에 있다. 이와 같은 막대한 환경비용의 증가는 제지 상품의 제조원가를 상승시키는 원인이 되며 제지산업의 성장에 지장을 초래할 수 있다. 따라서 제지슬러지는 환경보호 차원에서뿐만 아니라 폐기물의 재자원화를 통한 에너지 자원의 유효 이용이란 관점에서 꼭 필요하다고 생각된다. 본 연구에서는 제지 슬러지를 경제적 및 환경친화적으로 재활용하기 위하여 인공 상토 및 육묘 포트에 제조하기 위한 기초 원료로 사용하고자 하였다. 상토 및 생분해성 육묘 포트에 사용되는 기초 원료로써의 적합성을 분석하기 위하여 상이한 지종을 생산하는 제지회사에서 발생하는 슬러지를 수집하여 이들 슬러지의 물리·화학적 분석을 하였다. 이를 통해 식물 생육에 필요한 필수 영양성분의 존재 유무, 유해 중금속의 함유 여부 등을 분석하여 상토 및 생분해성 육묘 포트 제조를 위한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 실험재료

시료는 생산 지종이 각기 다른 제지 회사의 폐수처리장에 발생하는 탈수 케익(dewatered cake) 형태 슬러지 더미에서 다양한 지점을 선정하여 골고루 채취하였다.

슬러지는 Table 1과 같이 상이한 지종을 생산하는 세 곳의 공장에서 수집하였다.

**Table 1. Sludge-collected mill**

Mill type	Sample type
Wood-free paper mill	A
Newsprint mill	B
Tissue mill	C

상질지 및 고급 아트를 생산하는 회사의 시료를 A, TMP 및 탈묵 재생펄프를 사용하며 신문용지 전문적으로 생산하는 회사의 시료를 B, 그리고 카톤 고지를 사용하며 화장지를 생산하는 회사의 시료를 C로 명명하여 실험을 슬러지의 물리·화학적 특성을 분석하였다. 채취된 시료는 부패 방지 및 보관을 위하여 그늘에서 깨끗한 비닐 위에 얇게 펴서 대기 중의 이물질이 혼입되지 않도록 각별히 유의하여 서서히 건조시켰다.

## 2.2 제지 슬러지의 물리·화학적 분석

제지슬러지의 현미경적 구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(JSM-6400, JEOL)을 이용하였으며, 제지슬러지를 구성하는 성분들의 결정 패턴의 차이를 알아보기 위하여 X선 회절분석법(X-ray diffraction analysis)을 이용하였다. 회사별 제지슬러지의 입도 분석(Particle size distribution)은 Pipette법을 이용하여 온도에 따른 하강시간이 지난 후 25 mL를 Pipette으로 취하여 0.02 mm(20  $\mu$ m)와 0.002mm(2  $\mu$ m) 입자의 함량을 알아보았으며, 입자밀도(specific gravity, particle density)는 Mass-flask를 이용하여 제지슬러지 입자에 의해 대체되는 물의 부피로 제지슬러지의 무게를 나누어서 계산하였다. 제지슬러지의 pH는 시료와 물의 비율을 1:5로 하여 pH-미터(Istek 735p)로 측정하였으며, 전질소(Total Nitrogen content)는 Kjeldahl법을 이용하였으며 회분함량(Ash content)은 Tappi T-211에 의거하여 525 $\pm$ 25 $^{\circ}$ C에서 3-4시간 처리하였다. 유기물 등에 포함되어 있는 C, H, N, S는 연소법에 의한 원소분석기(CHNS-932, Leco)를 이용하였다. 식물체에 있어야 할 필수영양소 및 다량영양소를 함유량과 비필수적이며 토양을 오염시킬 수 있는 중금속의 함량을 알아보기 위하여 Wonder Blender (WB-08,

Sanplatec corp., Japan)를 이용하여 20초간 분쇄한 시료 0.2 g을 습식분해액( $\text{HNO}_3$ : $\text{H}_2\text{SO}_4$ : $\text{HClO}_4 = 10:1:4$ ) 25 mL로 분해시킨 후 No.2 여과지를 이용하여 잔사를 분리하고 여액은 회석하여 ICP spectrometer(Atomscan25, TJA)로 함유된 원소의 함량을 정량하였고 여지상의 잔사는 후드 내의 열판에서 1차 탄화시킨 후 600°C 전기로에서 2시간정도 태워 조규산(%)을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 제지 슬러지의 육안·광학적 관찰

Fig. 1.은 각각 생산 지종이 상이한 제지회사에서 수집된 제지슬러지의 형상을 육안적 및 광학적으로 관찰한 사진이다. 육안적으로 살펴보면 시료 A는 슬러지 표면에서 붉은색을 띠며 시료 B는 회청색을, 시료 C는 밝은 회백색을 나타내고 있다. 이는 시료 A에서는 산화철 형태인  $\text{Fe}^{3+}$ 가 많이 존재한다는 것을 짐작할 수 있으며 시료 B는 리사이클링 처리시 발생하는 잉크 및 환원형태의  $\text{Fe}^{2+}$ 이 많이 존재함에 따라 회청색을 나타내는 것으로 판단되어진다. 그리고 시료 C는 유기물이 많이 존재하지 않는 슬러지가 철 성분도 부족하여 밝은 계통의 회백색을 나타낸 것으로 판단된다.

제지 슬러지의 내부 단면을 관찰한 주사전자현미경 사진에서는 시료 A가 섬유질을 많이 함유하고 있지 않으며 클레이 혹은 탄산칼슘 등과 같은 안료 입자들이 많이 존재하는 것으로 추정된다. 이는 상질지 및 고급 아트를 제조 할 때 사용되는 충전제 혹은 안료들을 사용하기 때문에 이들이 최종적으로 배출되는 제지슬러지에 다량 함유된 것으로 판단되어진다. 시료 B에서는 시료 A보다는 많은 섬유질들을 볼 수 있으나 섬유 자체가 많이 손상되어있는 것을 알 수 있다. 이는 재생섬유를 많이 사용하는 신문용지 공장에서 발생하는 제지 슬러지이기 때문이다. 시료 C에서는 섬유들의 상태가 가장 양호한 것을 알 수 있으며 무기 안료 입자들보다 섬유들을 많이 있다는 것을 알 수 있다. 이는 화장지 제품을 생산하는 경우에는 천연펄프에 가까운 밀크 카톤 고지를 사용하기 때문이다.

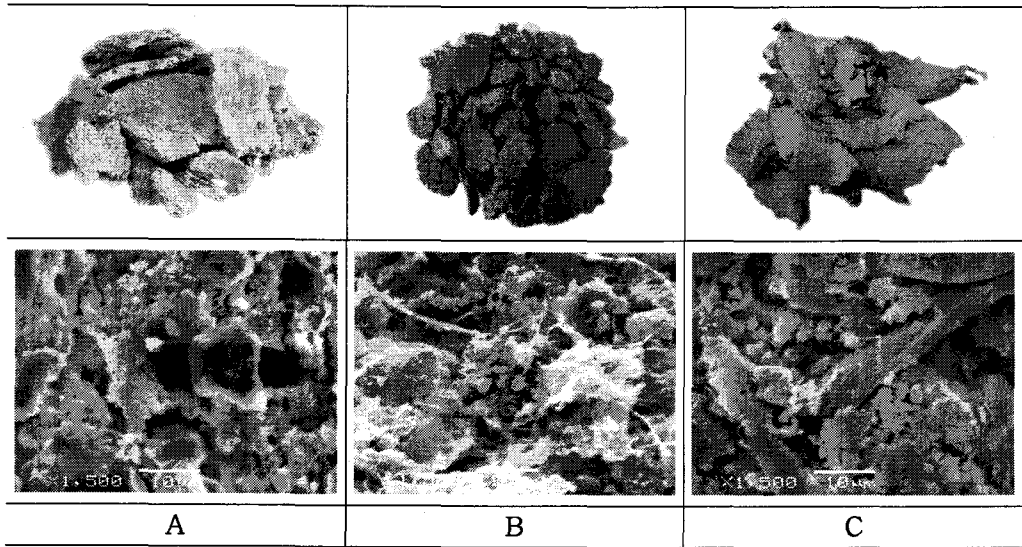


Fig. 1. Paper sludge collected from different paper mills.

### 3.2 제지 슬러지의 XRD, 입도분석 및 입자밀도

제지슬러지의 결정구조를 X선 회절분석기(XRD: D8 DISCOVER with GADDS, Bruker AXS)를 사용하여 분석하였으며, 이때 제지슬러지에 대하여  $10^{\circ}$ - $80^{\circ}$ , 회절각  $2\theta$ 로 하였으며 분석 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 모든 제지 슬러지에서 Fig. 2와 같이 탄산칼슘(C:  $\text{CaCO}_3$ ) 성분을 나타내었다. Fig. 2는 시료 A에 대한 XRD 패턴이며 대부분의 피크가  $\text{CaCO}_3$ 을 나타내었으나  $32.9^{\circ}$ 와  $53.7^{\circ}$ 에서는 방향성을 가지는 결정구조를 이루고 있어 구조성분을 확인하기가 어려웠다.

Fig. 3은 제지 슬러지의 입도 분포를 나타낸 그래프이다. 시료 C가  $2\mu\text{m}$  이하 입자의 함유량이 가장 높았으며 그 다음으로 시료 A, 시료 B 순으로 나타내었다. 따라서  $2\mu\text{m}$  이하 및  $20$ - $2\mu\text{m}$  입자의 함유량이 가장 적은 시료 B는 수분보유능력 및 양분저장능력이 현저하게 떨어질 것으로 판단된다.  $2\mu\text{m}$  이하 입자들은 교질의 특성과 함께 표면전하를 가지기 때문에 수분과 양분을 흡착할 수 있는 능력이 우수하여 이들 입자들은 토양 내에서는 화학적 특성을 결정하는 데 중요한 역할을 한다. 그러나 이들 입자간 공극은 매우 작기 때문에 이들 함유량이 많을 경우에는 수분과 공기의 유통을 느려지게 만들 수 있다.

입자 밀도(particle density)는 유기물을 포함하는 시료의 고형 입자 자체의 밀도를 의미한다. Fig. 4는 제지슬러지의 입자밀도를 나타낸 그래프이다. 시료 A가 가장 높은 밀도를 나타내었으며, 시료 B, 그리고 C 순으로 나타내었다. 입자밀도는 물질의 고유한 특성이지만 철·망간 등과 중금속이 함유되어진 시료의 입자 밀도는 다른 시료에 비하여 상대적으로 높은 수치를 나타내게 된다. 반면에 유기물이 많이 함유되어 있는 토양은 유기물의 낮은 밀도 때문에 입자 밀도의 값이 낮아지게 된다. 따라서 시료 A 및 B는 철과 같은 무기 원소를 다소 많이 함유할 것으로 판단되어지며 시료 C에서는 SEM 사진에서 나타났듯이 유기물 성분인 섬유질을 많이 가지고 있을 것으로 판단된다.

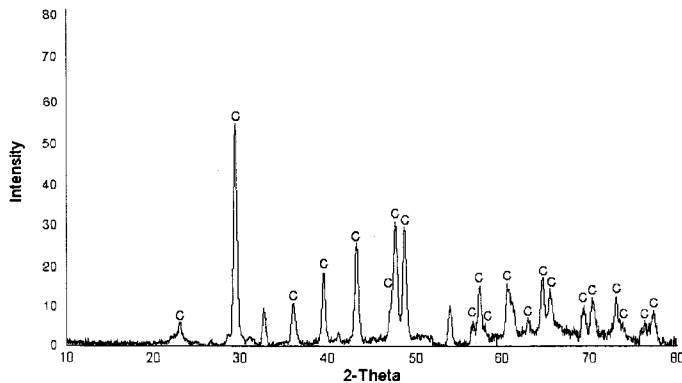


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of paper sludge.

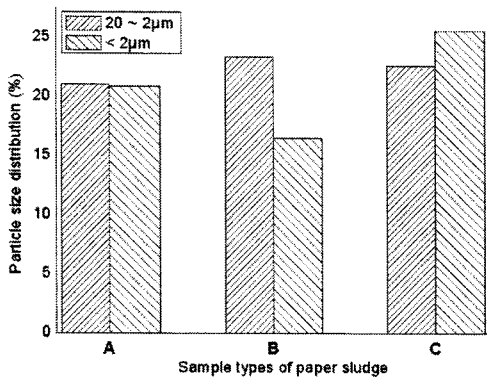


Fig. 3. Particle size distribution of paper sludge.

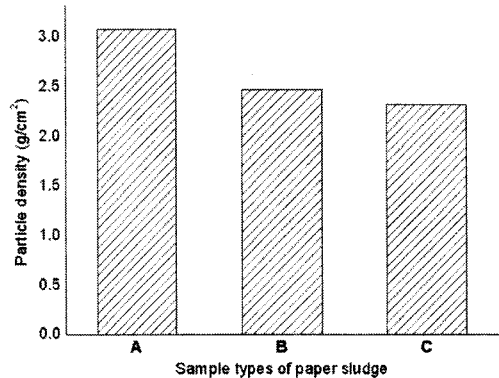


Fig. 4. Particle density of paper sludge.

### 3.3 제지슬러지의 물리·화학적 특성

Table 2.에서는 제지슬러지의 물리·화학적 특성을 나타내었다. 회분함량은 시료 A가 가장 높으며 시료 C가 가장 낮은 것을 알 수 있었다. 이는 Fig. 1과 Fig. 4의 입자 밀도에서 살펴본 바와 같이 시료 C가 가장 많은 섬유들을 가지고 있다는 것을 의미한다.

질소(Nitrogen, N)는 식물의 생장에 가장 많이 요구되는 필수 무기영양소이며 식물의 영양 생식기에 많은 양을 흡수하며 결핍되게 되면 식물의 생장이 지연되고 최종적으로는 잎의 황화현상이 발생하여 괴사하게 된다. 따라서 전질소 함량이 높은 시료 A를 이용하여 육묘포트를 제조하게 된다면 다른 시료들에 비하여 육묘의 영양 생식기에 고른 성장을 유도할 수 있을 것으로 판단된다.

토양 내에 유기물이 가해지면 탄소의 일부는 에너지원으로 사용되어 CO<sub>2</sub>로 배출되고, 일부는 부식을 형성한다. 미생물의 유기물 분해와 관련된 중요한 요인 중 하나가 탄소와 질소의 비율인 탄질률(C/N ratio)이다. 탄질률이 큰 유기물은 탄질률이 작은 유기물보다 분해속도가 훨씬 느리며 탄질률이 20-30 보다 높은 유기물이 토양에 가해지면 유기물의 분해 과정동안에 필요한 질소가 부족하여 질소기아현상(nitrogen starvation)을 나타낸다. 따라서 탄질률이 20보다 낮은 시료 A가 상토 제조에 이용되는 것이 보다 적절하며 유기물의 분해를 촉진할 것으로 판단되며 질소 함량이 낮아 탄질률이 높아진 시료 B 및 C는 질소 성분을 첨가해 주어야 할 필요가 있다.

Table 2. Physico-chemical properties of paper sludge

Sample name	pH (1:5)	Ash (%)	T-N (%)	Element content (%)				C/N ratio
				C	H	N	S	
A	7.80	61.79	1.29	22.21	2.58	1.37	0.16	16.18
B	7.89	52.55	0.45	25.00	3.37	0.50	0.16	50.15
C	8.11	32.99	0.38	25.67	3.58	0.41	0.09	62.47

### 3.4 필수식물영양소 및 중금속 함량

Table 3은 제지슬러지 내에 존재하는 식물체의 필수영양소 함유량을 나타내었다. P와 K는 식물체에 다량으로 필요한 일차 영양소이며 Ca와 Mg는 이차영양소, Fe, Cu, Zn, Mn, Mo 및 B는 미량영양소이다. 각 영양 원소들을 살펴보면 인(phosphorus, P)은

식물의 광합성을 통하여 얻어진 에너지를 저장하고 전달하는 기능을 하며 토양중의 적정농도는 0.2-0.3 mg/kg이 적당하다. 칼륨(Kalium, K)은 식물체의 생리화학적인 기능을 담당하며 최적농도는 20-60 mg/kg 수준이다. 칼슘(Calcium, C)은 식물의 성장과 대사활동에 필수적인 영양원소이며 곡류작물의 경우 0.5% 정도이고 콩과작물의 경우에는 요구도가 1-2%이다. 시료 A는 적정 수준의 P, Ca, Mg 및 Fe 등을 함유하고 있으며 시료 B는 시료 A와 유사한 함량을 가지고 있으나 필수 영양소 P를 함유하지 못하여 인산질 성분을 첨가하여 사용할 필요성이 있으며 시료 C는 미량 존재하는 P, Fe 등을 보완해 줄 필요가 있다. 또한 모든 시료에서 K의 함량이 미흡하므로 역시 보완할 필요가 있다.

**Table 3. Element analysis of paper sludges required for plant nutrition**

Sample	P	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Zn	Mn	Mo	B	Na
	mg/kg										
A	3.96	4.05	298.33	66.82	23.97	ND	0.02	0.12	0.13	0.38	2.22
B	ND	1.58	189.83	18.97	32.59	0.42	0.18	0.05	0.11	ND	2.86
C	0.55	2.12	221.75	22.57	4.60	0.03	0.19	0.04	0.11	0.17	2.58

ND: not detected.

규소(silicon, Si)는 잎이나 줄기의 피층세포에 축적되어 조직의 물리적 강도를 높여 주어 벼, 밀, 보리 등과 같은 수생 화본과 식물의 경우에는 규소가 일부 필수원소로 인정되고 있다. 즉, 벼의 경우 규소가 부족하면 성장이 완료된 앞에서 괴사 및 위조현상이 나타나며 생장을 저해하게 된다. 또한 규소는 잎의 빛 흡수를 향상시켜 광합성 효율이 높아지며 병균의 감염을 방지되고 충해를 경감시킬 수 있다. 따라서 Table 4의 규소 함량이 높은 시료 B와 C를 벼 등의 밀식 재배되는 곡류작물을 위한 육묘포트 제조에 이용한다면 큰 효과를 거둘 수 있을 것으로 판단된다.

**Table 4. Content of silicon on paper sludge**

	A	B	C
Silicon content (%)	11.21	22.56	21.89

Table 5는 제지슬러지 내에 존재하는 중금속 함량을 나타낸 표이다. Ni, Co, Se, Cd, Hg 및 Pb에서는 중금속이 검출되지 않았으며 As, Cr은 모든 시료에서 미량 검출되었다. 토양환경보전법령(환경부, 2002)의 토양오염 우려기준(As: 6 mg/kg, Cr: 4 mg/kg) 및 토양오염 대책기준(As: 15 mg/kg, Cr: 10 mg/kg)에 비하여 미미한 수준이다.

**Table 5. Concentration of heavy metals contained in paper sludge**

Sample	Ni	Co	Se	Cd	As	Hg	Pb	Cr
	mg/kg							
A	ND	ND	ND	ND	0.38	ND	ND	0.11
B	ND	ND	ND	ND	0.17	ND	ND	0.06
C	ND	ND	ND	ND	0.26	ND	ND	0.04

ND: not detected.

#### 4. 결 론

제지 슬러지를 인공 상토 및 육묘포트로 제조하기 위한 기초 원료로 활용하고자 생산 지층이 다른 제지 회사에서 채취한 제지 슬러지의 물리·화학적 분석을 하였다. SEM 사진에서 시료 A는 고급 아트지에 사용되는 도공용 안료 입자들을 많이 함유하고 있으며 시료 B는 재생 고지 등의 손상된 섬유들을 확인하였으며 시료 C는 많은 량의 천연섬유를 확인 할 수 있었다. 모든 제지슬러지의 XRD 패턴을 살펴본 결과, 모든 제지 슬러지에 CaCO<sub>3</sub> 성분이 분포한다는 것을 확인하였다. 입도 분포는 시료 C가 2 μm이하 입자의 함유량이 가장 높다는 것을 확인하였으며 이는 수분보유능력 및 양분저장능력이 탁월하다는 것을 말한다. 입자 밀도는 시료 A가 가장 높은 밀도를 나타내었으며 이는 다량의 무기 원소를 포함하고 있기 때문이다. 회분 및 전질소 함량은 시료 A가 가장 높았으며 탄질률도 20보다 낮은 시료 A가 보다 나은 것을 알 수 있었다. 필수식물영양소는 시료 A가 보다 적정 수준의 함량을 가졌으나 모든 시료에서 K의 함량이 미흡하였다. 규소 성분은 시료 B, C의 함량이 높았으며 모든 제지슬러지의 중금속 함량은 미검출되거나 우려할 수준은 아니었다.

결론적으로 전질소 함량이 높으며 탄질률이 낮은 시료 A가 인공 상토 및 육묘포트



제조의 사용되는 것이 바람직하며 시료 B, C는 다수의 영양원소 및 질소 함량을 보완한다면 규소 성분이 높기 때문에 벼 등의 밀식 재배되는 곡류작물의 육묘포트로 이용되어도 될 것이다.

## 인용문헌

1. Heo, J. S., K. S. Kim., and H. S. Ha. 1987. Effects of paper sludge application on the chemical properties of paddy soil and growth of paddy rice. Korean J. Environ. Agric. 7(1):34-42.
2. Kwon, K. W., and K. S. Lee. 1993. Effects of paper mill sludge-fertilizer application on the growth performances of tree seedlings. Korean J. Environ, Agric. 12(3):219-229.
3. Parry, D. W., and F. Smithson. 1964. Types of opaline silica deposition in the leaves of British grasses. Ann. Bot. 28:169-185.
4. Lewin, J., and B. E. F. Reimann. 1969. Silicon and plant growth. Annu. Rev. plant Physiol. 20:289-304.
5. Deren, C. W., L. E. Datnoff, G. H. Snyder, and F. G. Martin. 1994. Silicon concentration, disease response, and yield components of rice genotypes grown on flooded organic Histols. Crop Sci. 34:733-737.
6. Saigusa, M., A. Yamamoto, and k. Shibuya. 2000. Agricultural use of porous hydrated calcium silicate. Plant Prod. Sci. 3:51-54.