

# 신문용지 및 인쇄용지 슬러지의 무기성분 및 수용성 이온 분석

윤수영 · 김운정 · 김미선 · 김문성<sup>1</sup> · 박종문 · 신수정<sup>†</sup>  
접수일(2014년 4월 8일), 수정일(2014년 4월 21일), 채택일(2014년 4월 23일)

## The Analysis of Inorganic Compounds and Water Solubles Ions in Paper Mill Sludges from NewsPaper and Printed Paper

Su Young Yoon, Un-Jung Kim, Mi-Seon Kim, Mun-Sung Kim<sup>1</sup>, Jong-Moon Park and  
Soo-Jeong Shin<sup>†</sup>

Received April 7, 2014; Received in revised form April 21, 2014; Accepted April 23, 2014

### ABSTRACT

To apply paper mill sludges to soil as fertilizer, paper mill sludges were investigated to predict suitability and maleficence for soil. Newspaper and Printed Paper sludge were analyzed by IC (Ion Chromatography) and ICP-OES (Induced Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer). As a results, harmful materials in two types of sludges were below standard by notified Ministry of Environment (ME). Also ionic substances causing the water pollution in sludges were less than the standard value by notified ME. Thus sludges from newspaper and printed paper is presumed that there are no water pollution and soil contamination.

**Keywords** : Paper mill sludge, Utilization, Newspaper and Printed Paper

## 1. 서론

제지 슬러지(paper mill sludge)는 공정 중 발생하는 유기물과 무기물의 혼합 산업 폐기물로서 연간 약 160만 톤이 발생된다.<sup>1)</sup> 이로 인해 제지산업은 폐기물 발생

량이 많은 업종으로 분류되며 처리 비용도 점차 증가하여 제지산업에서 처리비용에 증가의 원인이 되고 있다.

슬러지의 화학적 조성은 공정, 지종 및 종이의 등급, 사용된 원질(폐지 또는 천연펄프)에 따라 다르기 때문에 단순히 정의하기 어렵다. 제지에 필요한 펄프를 생

• 충북대학교 목재종이과학과 (Department of Wood and Paper Science, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea)  
1 대한제지 (주) (Daehan paper CO, 131-1 Ssangchong Kanwoe, Chongwon, Chungbuk, 363-952, Korea)  
<sup>†</sup> 교신 저자 (corresponding author): E-mail: soojshin@cbnu.ac.kr

산하는 공정은 크게 기계펄프화 공정과 화학펄프화 공정으로 나눌 수 있으며, 각각의 공정에 따라 서로 다른 조성을 갖는 슬러지가 발생된다. 현재 국내 제지회사에서는 천연펄프 보다는 폐지를 이용해서 다양한 지종을 생산하고 있다. 폐지로 사용되는 종류에는 혼합폐지(인쇄용지, 포장지 등), 신문지 폐지 (Old News Paper, ONP), 골판지 폐지 (Old Corrugated Containers, OCC) 등이 있으며 이러한 폐지의 종류에 따라 성상이 다른 슬러지가 만들어 진다. 일반적으로 인쇄용지의 경우 천연펄프를 이용하고 신문용지는 값싼 혼합폐지를 사용한다. 이러한 폐지를 다시 사용하기 위해서는 폐지 내에 있는 섬유로부터 잉크를 분리하고 다양한 불순물을 제거하는 탈묵 및 정선의 공정을 거쳐한다.

제지 슬러지는 소각, 해양투기, 매립 등으로 처리하고 있으며 해양투기에 의한 처리방법이 가장 일반적이다.<sup>1)</sup> 하지만 2003년 폐기물관리법 시행규칙에 의해 제지 슬러지의 해양 투기 및 매립이 축소 또는 금지되었으며 소각 또는 재이용에 초점을 맞추고 있다.<sup>1)</sup> 하지만 제지 슬러지를 소각함에 있어서 높은 수분 함유량 때문에 발열량이 낮아서 보조연료 소비량이 과다하게 소모되고 있으며 해양투기 및 매립에 비해 더 많은 비용이 든다는 단점이 있다.<sup>2)</sup> 현재 제지 슬러지는 다양한 재이용 및 상품화가 이루어지고 있다. 전 세계적으로 제지 슬러지 처리에 대한 방안으로 각종 건축자재,<sup>3)</sup> 퇴비화<sup>4)</sup> 중량제<sup>5)</sup> 등 친환경적인 처리에 대한 연구가 진행 중이다. 국내에서도 다양하게 제지 슬러지를 활용하고 있다. 제지 슬러지를 이용하여 인공 상토 및 육묘포트를 제조하여 식물 생육(토마토, 오이)에 적합한 토양을 만드는데 사용하고 있다.<sup>6)</sup> 또한 제지 슬러지를 몰딩 제품이나 건축자재의 원료와 혼합하여 시멘트 제품이나 제지 슬러지 기반의 파티클보드를 만드는데 재활용되기도 한다.<sup>7,8)</sup> 제지 슬러지에 일부 포함되어 있는 탄수화물을 이용하여 동시당화 발효시켜 바이오에탄올을 생산하는데 활용되기도 하고<sup>9)</sup> levulinic acid 등 다양한 유용물질을 만들기도 한다.<sup>10)</sup>

본 연구에서는 신문용지와 인쇄용지의 탈묵 후 발생하는 슬러지를 토양 개량제 및 퇴비로서 토양에 적용하였을 때의 유해성 및 적합성을 파악하고자 하였다. 두 종류의 슬러지의 무기성분 분석과 수용성 이온 분석을 통해서 슬러지를 토양에 사용하였을 경우 토양 내 중금속 오염이나 수질오염 가능성을 추정 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

충북 청원의 D사에서 신문용지나 인쇄용지의 탈묵 후 발생하는 슬러지를 공급받아 본 실험에 사용하였다. 신문용지와 인쇄용지의 슬러지를 각각 건조하여 전건상태의 시료를 본 실험에 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 유도결합 플라즈마 분광광도계 ICP-OES (Induced Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer) 분석

슬러지 내 무기성분의 함량을 측정하기 위해서 유도결합플라즈마를 활용하여 분석을 실시하였다. 슬러지 분말 3.0 g을 질산 30.0 mL과 과산화수소 2.0 mL 혼합용액에 180℃, 2시간 동안 산 분해 후 정량여과지를 이용하여 여과액을 모은 후 적절히 희석하여 각각의 무기성분을 ICP-OES (OPTIMA 7300DV, Perkin Elmer, USA)로 분석하였다.

#### 2.2.2 이온 크로마토그래피에 의한 수용성 양이온과 음이온의 분석

슬러지 내 수용성 양이온과 음이온을 분석하기 위해서 증류수 100 mL에 슬러지 분말 10.0 g을 넣고 10일 동안 침지시켜 수용성 성분을 용해시킨 후 정량여과지를 이용해 여과하였다. 여과액을 따로 모아서 이온 크로마토그래피(IC, Ion Chromatography) 분석을 실시하였다. 분석 기기로는 Dinoex ICS 3000(Dionex, USA)를 사용하였으며 양이온과 음이온을 각각 분석하였다. 양이온은 Ionpac CS12A(Dionex, USA) 컬럼과 CSRS URTRA(Dionex, USA) 검출기를 사용하였으며 20 mM methanesulfonic acid 이동상을 흘려 30℃, 15분 동안 분석하였다. 음이온 분석에는 Ionpac AS20(Dionex, USA) 컬럼과 ASRS URTRA II(Dionex, USA) 검출기를 사용하였으며 이동상을 처음 8분간 14 mM KOH 사용하다가 그 후 30 mM 농도를 사용하여 25분간 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 슬러지 내 무기성분 분석

천연펄프 또는 폐지를 사용하는가에 따라 발생하는 슬러지의 양과 부피가 상당히 차이가 나타난다. 국내 제지산업에서 폐지가 펄프에 비해 상대적으로 저렴하기 때문에 상당량의 폐지를 외국에서 수입하더라도 사용하고 있는 실정이다. 화학펄프화 공정에서 생겨나는 슬러지의 양은 크라프트 펄프와 설파이트 펄프가 각각 58, 102 kg/ton을 발생하는 반면 폐지는 탈묵 후 234 kg/ton의 슬러지를 발생시킨다.<sup>11)</sup> 이렇듯 폐지슬러지가 천연펄프 슬러지에 비해 훨씬 많이 발생된다. 이는 신문지, 티슈, 인쇄용지 만드는 제지 공정에서도 확인 가능하다. 천연펄프 슬러지의 경우 신문용지, 티슈, 인쇄용지가 57, 33, 62 kg/ton 발생하지만 폐지 슬러지의 경우 이 보다 많은 164, 406, 187 kg/ton의 슬러지가 발

생된다.<sup>11)</sup> 펄프 슬러지보다 폐지 슬러지가 많이 발생하기 때문에 이를 활용하는 방안도 더욱 모색되어야 한다.

폐지 슬러지의 활용에서 문제가 될 수 있는 것은 유해성분의 함유 여부이다. 따라서 본 연구에서는 신문용지와 인쇄용지의 탈묵 후 얻은 폐지 슬러지의 유해성분 유무 여부를 확인하고자 ICP-OES 분석을 통해서 유해성분이 슬러지 내 존재하는지 여부를 분석하였다(Table 1). 부속토의 원료로 폐지 슬러지를 사용할 경우 환경부 유해물질로 분류된 비소, 카드뮴, 크롬, 납, 수은은 검출 수준 이하였고 구리는 인쇄용지 재활용 슬러지에서 48.1 ppm 신문용지 슬러지에서 179.0 ppm으로 가등급의 500 ppm이나 나등급의 750 ppm이하로 부속토의 원료기준으로 적합한 것으로 생각된다(Table 4).<sup>12)</sup> 제지

**Table 1. The analysis of inorganic compounds in paper mill sludges from newspaper and printed paper**

(Unit: mg/kg)

|    | Fe   | Ni  | Cu    | Zn   | Cd   | Pb   | Mg   | Ca     | K   |
|----|------|-----|-------|------|------|------|------|--------|-----|
| PP | 8270 | 2.6 | 48.1  | 43.1 | n.d. | n.d. | 6064 | 205038 | 265 |
| NP | 8406 | 3.4 | 179.0 | 66.3 | n.d. | n.d. | 5021 | 161860 | 347 |

\* PP(Printed Paper), NP(Newspaper), n.d. is not detected.

**Table 2. The analysis of cation in paper mill sludge effluent from newspaper and printed paper**

(Unit: ppm)

|    | Na <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> |
|----|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|
| PP | 778.0           | 3.5                          | 63.3           | 44.4             | 1151.0           |
| NP | 386.7           | n.d.                         | 55.3           | 64.6             | 2365.9           |

\* PP(Printed Paper), NP(Newspaper), n.d. is not detected.

**Table 3. The analysis of anion in paper mill sludge effluent from newspaper and printed paper**

(Unit: ppm)

|    | Cl <sup>-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|----|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| PP | 214.6           | 3.4                           | 501.1                         |
| NP | 214.3           | 4.1                           | 611.9                         |

\* PP(Printed Paper), NP(Newspaper), n.d. is not detected.

**Table 4. Criteria of compost as raw material<sup>12)</sup>**

(Unit: mg/kg)

| Classification         |                          | Grade        |           |           |
|------------------------|--------------------------|--------------|-----------|-----------|
|                        |                          | 1st Grade    | 2st Grade |           |
| Basis on raw materials | Harmful material content | Arsenic(As)  | below 50  | below 50  |
|                        |                          | Cadmium(Cd)  | below 5   | below 8   |
|                        |                          | Chromium(Cr) | below 300 | below 370 |
|                        |                          | Copper(Cu)   | below 500 | below 750 |
|                        |                          | Lead(Pb)     | below 150 | below 225 |
|                        |                          | Mercury(Hg)  | below 2   | below 3   |

**Table 5. Environmental standard for water quality<sup>13)</sup>**

|                               |                                | (Unit: mg/L)     |                            |                          |
|-------------------------------|--------------------------------|------------------|----------------------------|--------------------------|
|                               | Classification                 | Water for living | Water for agricultural use | Water for industrial use |
| Common pollutant<br>(5 types) | Hydrogen ion concentration(pH) | 5.8 ~ 8.5        | 6.0 ~ 8.5                  | 5.0 ~ 9.0                |
|                               | Chemical oxygen demand (COD)   | Below 6          | Below 8                    | Below 10                 |
|                               | Number of Escherichia coli     | Below 5,000      | -                          | -                        |
|                               | Nitrate nitrogen               | Below 20         | Below 20                   | Below 40                 |
|                               | Chlorine ion                   | Below 250        | Below 250                  | Below 500                |

슬러지 내에 존재하는 무기성분은 주로 칼슘, 철, 마그네슘 등으로 나타났다. 철의 경우 응집제로 사용한 제이염화철 (FeCl<sub>2</sub>)에 의한 것이라고 생각되며 칼슘과 마그네슘은 충전제 및 회분 내 존재하는 무기성분으로 추정된다. 이러한 주 무기성분(칼슘, 철, 마그네슘)은 환경부에서 의거한 유해물질로 나머지 검출된 무기성분의 경우 잉크에서 기인한 것으로 추정된다.

폐지에서 더 많은 Na<sup>+</sup> 이온이 검출되었다. 이러한 결과는 인쇄용지 폐지에서는 알칼리 해리가 용이하지만 신문용지 폐지에서는 혼합폐지의 다량 사용 사용으로 인해 더 많은 양의 알칼리 약품을 사용하였기 때문으로 사료된다. Table 3에서 나온 Cl<sup>-</sup> 이온에 경우 슬러지 탈수에 사용한 응집제인 PAC (Polyaluminium chloride)에서 기인한 것으로 추정된다.

**3.2 슬러지 용출액내 양이온 및 음이온 분석**

슬러지를 활용함에 있어서 슬러지가 수용액 내에서 어떠한 유해성분을 내보내는지 그 여부 또한 중요하다. 슬러지를 수용액에 충분히 침지시킨 후 여과액을 이온 크로마토그래프 기기를 통해서 유해한 이온성분을 분석하였다. 그 결과 수용액 내 몇몇 양이온과 음이온이 검출되었다. 양이온의 경우 나트륨양이온, 암모늄양이온, 칼륨양이온, 마그네슘양이온 및 칼슘양이온이 검출되었으며 음이온의 경우 염소음이온, 질산음이온 및 황산음이온이 검출되었다. 국토교통부에서 정한 수질환경기준에 의거하여 지하수의 경우 일반오염물질 5개와 특정유해물질 10개를 기준으로 두고 있다.<sup>13)</sup> 일반오염물질 중 슬러지 용출액 내에서 발견된 유해물질로는 염소음이온과 질산음이온이 있다. 질산음이온과 염소음이온 각각 생활용수 기준으로 20, 250 ppm 이하를 규제하고 있었다(Table 5). Table 3에서 신문용지 슬러지 용출액 내에서는 질산음이온과 염소음이온이 각각 4.1, 241.3 ppm 이었으며 인쇄용지의 경우 3.4, 214.6 ppm으로 기준치보다 낮았다. 또한 특정유해물질의 경우 수용액 내에는 발견된 물질이 없었기에 지하수 수질환경 기준에 만족하는 수준으로 판단된다. Table 3에서 보면 용출액 내 Na<sup>+</sup> 이온은 해리 공정에서 추가된 알칼리 약품에 의한 것으로 추정되며 신문용지

**4. 결론**

펄프 제지 산업에서 발생하는 산업폐기물인 제지 슬러지를 다양한 분야에서 재활용하기 위해 슬러지 내에 존재하는 유해성분을 분석할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 제지 슬러지 및 슬러지 용출액 내 유해성분을 분석하였다. 그 결과 무기 유해성분 구리, 카드뮴, 납 등은 환경부 부속토 기준에 따른 양 보다 낮았으며, 또한 용출액 내 양이온 및 음이온 물질도 국토교통부가 고시한 기준보다 낮았다. 따라서 제지 슬러지를 토양에 적용하였을 때 토양의 중금속 오염 및 유해성에 영향이 없을 것으로 추정되며 수질오염 가능성 지표에도 직접적으로 영향하지 않을 것으로 판단된다.

**Literature Cited**

1. Kim, G.Y., Kim, C.-H., Sin, T.-G., Jung, H.-G., Lee, Y.-M., Song, D.-B and Huh, M.-R., Utilization of paper sludges for developing bed soils and seeding pots, Journal of Korea TAPPI 39: 61-67 (2007).
2. Lee, G.W., Lee, S.J., Lee, S.-W., Hwang, J.H. and Jung J.S., Co-incineration of paper sludge with high-calorific industrial wastes in the nozzle-grate in-

- cinerator, *Journal of Korea Society of Waste Management* 19(7): 837-845 (2002).
3. Geng, X., Zhang, S.Y. and Deng J., Characteristics of paper mill sludge and its utilization for the manufacture of medium density fiberboard. *Wood and Fiber Science* 39(2): 345-351 (2007).
  4. Aitken, M.N., Evans, B. and Lewis, J.G., Effect of applying paper mill sludge to arable land on soil fertility and crop yields, *Soil Use and Management* 14: 215-222 (1998).
  5. Ahmadi, B. and Al-Khaja, W., Utilization of paper waste sludge in the building construction industry, *Resources, Conservation and Recycling* 32: 105-113 (2001).
  6. Jeong, S-W., Cha, S.-W., Song, D.-B and Huh, M.-R., Growth response of tomato and cucumber plug-seedings grown for the paper-sludge substrates, *Journal of Agriculture & Life Science* 44(6): 9-14 (2010).
  7. Seo, Y.-B. Environmentally friendly use of paper mill sludge, *Journal of Korea TAPPI* 29(2): 51-59 (1997).
  8. Lee, B.G., The manufacturing of composition board using waste sludge discharged from paper manufacturing factory, *Wood Science and Technology* 15(2): 99-104 (1987).
  9. Zhang, J and Lynd, L.R., Ethanol production from paper sludge by simultaneous saccharification and co-fermentation using recombinant xylose-fermenting microorganisms, *Biotechnology and Bioengineering* 107(2): 235-244 (2010).
  10. Galletti, A.M.R., Antonetti, C., Luise, V.D., Licursi, D. and Nasso, N.N.O., Levulinic acid production from waste biomass. *Bioresources* 7(2): 1824-1835 (2012).
  11. Scott, G.M. and Smith, A., Sludge characteristics and disposal alternatives for the pulp and paper industry, *International Environmental Conference Proceedings* 269-279 (1994).
  12. Lee, J.C., Sim, H.H., Oh, C.Y. and Koo, B.Y., The development of environmental cleanup species for vegetation restoration in contaminated area Korea Forest Research Institute(KFRI). pp 55 table 15 (2005).
  13. Ministry of Land, Infrastructure, and Transport, Enforcement ordinance article 2 of article 10 in basic environment law, Environmental standard for water quality, 2012 (Available at [http://www.wamis.go.kr/wke/wke\\_wqbase\\_lst.aspx](http://www.wamis.go.kr/wke/wke_wqbase_lst.aspx)).