제지슬러지 소각재를 활용한 토양 표면 경화형 멀칭소재 개발

김동성 · 성용주[†] · 조흥열¹

접수일(2014년 8월 16일), 수정일(2014년 8월 22일), 채택일(2014년 8월 25일)

Development of Soil Surface Hardening Mulching System by Using Paper Mill Sludge Ash

Dong Sung Kim, Yong Joo Sung[†] and Heung-Yeol Cho¹

Received August 16, 2014; Received in revised form August 22, 2014; Accepted August 25, 2014

ABSTRACT

The disposal of the paper mill sludge and the paper mill sludge ash become more important issue, because the environment regulation becomes more strict. In this study, the new mulching system was developed by using the paper sludge ash. The soil surface hardening mechanism for mulching with paper sludge ash, red clay and coal ash was evaluated. Since the CaO in the paper sludge ash provided the harden structure with water, the surface hardening mulching structure could cover the field surface and prevent the germination of weeds. More than 50 w.t.% of red clay and 10 w.t.% of paper sludge ash were required to create the solid soil surface structure for mulching. The field test with the new soil surface hardening mulching system for three months showed the generation of weeds could successfully be inhibited by the system.

Keywords: Paper sludge, paper sludge ash, mulching, red clay, CaO

1. 서 론

국내 제지산업은 전체 국가경제규모의 성장과 함께 생산과 소비에서 꾸준히 성장을 이어오고 있는 추세이

다. 2013년을 기준으로 종이, 판지를 포함한 국내 총 제지 생산량은 1천 1백만톤 이상이고 이중 8백만톤 가량은 국내에서 소비되며 3백만톤 이상이 수출되고 있는 실정이다.¹⁾ 실제 국내에서 발생되는 폐지 8백 5십만톤

• 충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과 (Dept. of Biobased Materials, College of Agriculture and Life Science, Chungnam Natl. Univ., Daejeon, Republic of Korea)

1 (주) 리빙에그로(Living Agro Corp., Daejeon, Republic of Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: yosung17@cnu.ac.kr

이상을 원료로 자원화하여 종이 및 판지를 제조하고 있는 제지산업은 국가기반 산업으로서 국가경제 및 환경 부분에 미치는 영향이 매우 크다고 할 수 있다. 현재 국내 제지산업은 중국 및 동남아국가 등 신흥개발국의 제지공정 신규 투자 및 생산증대로 인한 경쟁심화와 에너지 및 환경관련 규제 강화 등 국내외의 여러 가지 난제들을 해결해야하는 어려운 상황에 직면해있다. 특히 제지슬러지의 처리는 2006년 런던 산업폐기물의 해양투기 금지협약에 따라, 2012년 폐기물의 해양투기가 전면적으로 금지²⁾됨에 따라 제지산업에서 필수적으로 발생하는 슬러지 처리³⁾는 매우 시급하고 중요한 이슈가 되고 있다.

이러한 제지슬러지는 유래된 공정의 종류별로 그 성분이나 발생량이 다르게 구성되고 있는데 대체로 신문지, 화장지, 인쇄용지의 경우 제품생산량 당 슬러지 발생량은 각각 평균 69 kg/ton, 382 kg/ton, 165 kg/ton 정도인 것으로 가늠된 바 있다.⁴⁾ 이러한 제지슬러지는 대체로 종이제조 공정 중의 섬유와 무기충전물 등으로 이루어져 있는데 실제 국내 백상지 제조공정에서 발생하는 슬러지를 분석한 결과 고형분 중 무기물이 60%, 유기물이 35%, 기타물질이 약 5% 정도 차지하는 것으로 보고된 바 있다.⁵⁾

제지슬러지는 수분의 함유량이 높기 때문에 유기물에 의한 부패 방지 및 매립시 토양오염이 일어나는 것을 방지하기 위하여 대체로 소각 등의 열처리 방법⁶⁾을 적용하고 있다. 이렇게 소각된 제지 슬러지 소각재는 콘크리트 혼화재로 적용되거나,⁷⁾ 퇴비로의 활용,^{8,9)} 원예용 상토,^{10,11)} 연료로의 활용¹²⁾ 등 다양한 분야에서 활용방안이 제시된 바 있다. 본 연구에서는 이러한 다양한 용도로의 활용 가능성을 가지고 있는 제지슬러지 소각재의 고도 활용을 알아보기 위한 방안으로서 친환경적 식물재배를 위한 농업용 멀칭소재로서의 가능성을 알아보았다.

현재 농업은 시설원예를 기반으로 한 고부가가치 농업으로 전환이 급속히 일어나면서 시설원에 등에 필수적인 토양소재인 인공토양 및 상토의 활용도 급격히 늘어나고 있다. 또한 조경과 환경에 대한 관심의 증대로 인해 도시녹화, 옥상녹화 및 도시조경 등 다양한 형태의 인공재배 방식 역시 점차 확산되고 있는 추세이다. 이러한 인공적인 기반위에서의 효율적인 식물의 재배를 위해서는 다양한 잡초의 방제 및 표면토양의 보호

등이 필요하게 되며 이를 위한 제초제 등의 약제 및 자재들의 활용도 점차 늘어나고 있다. 필요성이 더욱 커지고 있다. 이를 위한 대표적인 기술로써 토양표면을 고분자 필름 등으로 덮어서 잡초의 발생을 억제하고 표층토양의 유실을 막으며, 토양 내 수분의 과도한 발산을 조절하는 멀칭 기술을 들 수 있다. 이러한 멀칭기술은 실제 다양한 작물의 재배 시 널리 활용되고 있는데, 최근에는 비닐에서부터 종이에 이르기까지 다양한 멀칭 재료를 개발 사용되고 있다. 현재 경량의 비닐소재를 활용한 멀칭 기술이 일반적으로 사용되고 있는데, 이러한 멀칭기술의 적용을 통한 제초제 등의 농약 살포량을 감소시킬 수 있고 표층에서의 양분 유실을 감소시키며, 잡초 방지를 통한 작물의 활착 및 생산량 증가 효과가 있을 수 있는 것으로 알려져 있다.¹³⁾

비닐 멀칭재는 현재 가장 보편적으로 활용되는 멀칭 방법으로, 값이 싸고 사용하기 쉬운 장점이 있으나 토양의 통기성을 저하시켜 토양이 산성화가 되거나 토양이 잘 마르지 않아 곰팡이의 서식처가 되는 등의 문제를 일으킬 수 있다. 또한 멀칭 후 폐 비닐을 회수할 시 모두 수거하기가 쉽지 않아 농업 환경을 오염시킬 뿐 아니라, 수거 과정에서 여러 가지 이물질들이 포함되어 회수 후 재활용에도 쉽지 않은 단점을 가지고 있다. 이러한 비닐멀칭의 단점을 해결하기 위해 목재섬유 기반의 다양한 멀칭지가 개발되어 소개되었다. 멀칭지의 경우 토양에서 일정시간이 지난 후 자연적으로 분해하여 토양에 녹아들기 때문에 수거 및 폐기가 쉬우며, 다양한 기능성 첨가제 등을 혼합하여 기능성을 부여할 수 있는 장점이 있지만, 상대적으로 비닐 멀칭소재에 비하여 값이 비싸고, 무게로 인한 작업이 어려운 단점 등으로 현재까지 활용사례는 많지 않다.¹⁴⁻¹⁷⁾

따라서 본 연구에서는 농업현장에서의 적용성을 고려하여 재배토양에 직접 멀칭용 무기소재 배합재료를 포함하고 물을 살수함으로써 토양표면에 경화체가 형성되어 멀칭효과를 가져오는 멀칭용 토양 표면 경화 시스템의 개발을 위한 기반물성을 평가하였다. 이를 위해 제지슬러지 소각재의 물리·화학적 특성을 분석하고 다양한 무기소재와의 배합을 통해 실제 토양표면에서의 경화체 형성특성 등을 알아보았다. 이러한 연구결과들을 통해 향후 상대적으로 적용이 간편한 제지슬러지 소각재기반 멀칭용 토양표면 경화시스템의 개발을 위한 기반자료를 확보하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서는 다양한 원료로 백판지를 제조하는 H사의 제지슬러지 소각재를 분양받아 사용하였고, 황토는 국내 S사에서 구매하였으며, 석탄재 시료는 충남 보령화력발전소에서 분양받아 사용하였다.

2.2 입자구조 및 성분평가

소각재의 입자 형태 및 표면성분을 전자주사현미경(SEM-EDAX, Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL, JSM-7000F)을 이용하여 평가하였다. 이때 적용배율은 $\times 100 \sim \times 500,000$, 분해능은 1.2 nm(30 kV), 가속전압은 0.5~30 kV의 조건으로 분석하였다.

2.3 토양 표면 경화체 제조

토양멀칭 효과를 알아보기 위하여 무기경화체를 제조하고 그 특성을 평가하여 보았다. 이때 적용된 무기소재는 제지슬러지 소각재, 황토, 석탄재 등을 각각 배합하여 경화체를 형성시켰는데, 제지 슬러지 소각재의 경우 Ca, Si 성분이 포함되어 있어 물과 반응하여 포졸란 반응이 유도될 수 있으며, 이를 통해 C-S-H(calcium silicate hydrate) 수화물을 형성하게 되면서 경화가 발생될 것으로 판단되었다.¹⁸⁾ 이러한 효과를 최적화하기 위해 각각 시료별 중량비율을 달리한 후 소량의 물을 첨가하여 무기경화체의 포졸란 반응을 유도하였고, 특히, 토양표면을 경화시켜 멀칭재로서의 활용 가능성을 살펴보고자 하였다.

2.4 표면경화 및 멀칭효과 관찰

무기경화체에 의한 표면경화와 이에 따른 실제 잡초방제 및 멀칭효과를 알아보기 위하여 일반 발작물 재배노지를 확보하여 멀칭실험을 실시하였다. 노지에 중량비율을 황토 : 제지슬러지 : 석탄재(Bottom ash) = 8 : 1 : 1의 비율로 배합 및 일정량 표면에 도포한 후, 토양표면이 충분히 수분을 함유할 정도로 관수하여 표면에서의 경화를 유도하였다. 이후 3개월간 방치하여 잡초의 발생 정도 등을 비교 평가하였다.

2.5 구조체의 부스러짐성 평가

토양표면에서의 바람이나 강우에 의한 표층의 손실 등을 최소화하는 것은 멀칭재로서의 주요한 기능이라고 할 수 있다. 본 연구에서는 토양표면에 형성된 구조체의 배합별 경화 정도에 따른 부스러짐성을 평가하였다. 이를 위해 직경 5 cm의 원통형 틀에서 총 무게 10 g으로 무기원료를 배합하고 여기에 물 10 mL를 살수 후 진조하여 경화체를 형성하였다. 형성된 경화체를 10 mesh 강철망 위에서 30 초간 진동을 주어 부스러짐 발생을 유도하였고, 이때 경화체에서 떨어져나온 분말들이 망으로 빠져나간 후 망 위에 잔류하는 경화체의 무게를 측정하여 부스러짐성을 비교 평가 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 제지슬러지 소각재 구조 및 조성

제지슬러지 소각재의 경우 제지슬러지가 다양한 물질로 구성되어 있고, 또한 소각온도 및 소각후 처리방법 등 다양한 요인들이 작용하기 때문에 구성입자들의 형태가 불균일하며 다양한 구조적 특성을 가지고 있는 것을 볼 수 있었다(Fig. 1).

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 제지슬러지 소각재의 EDAX 분석 결과 다양한 금속이온들이 발견되지만 주로 Ca 산화물과 Si 산화물로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 제지공정에서 충전제 및 코팅안료로 주로 활용되는 탄산칼슘이 슬러지 속에 포함되어 소각됨에 따라 Ca 산화물이 존재하는 것으로 보이고 탄산칼슘의 연소에 따라 생석회(CaO) 성분으로 소각재에 존재하는 것으로 판단되었다.

3.2 표면 경화체 형성기작

토양의 표면을 경화시키기 위하여 제지슬러지 소각재, 석탄재, 황토 등을 이용하여 구조체를 제조하였다. 제지슬러지 소각재에는 생석회(CaO) 성분이 다량 함유되어 있다. 이러한 생석회는 물의 존재 시 발열반응과 수화반응이 일어나게 되는데 반응기작은 다음과 같다.

Fig. 1. SEM image of paper sludge ash.

Element	Weight (%)	Atomic (%)
C	2.73	4.93
O	46.52	63.17
Na	0.32	0.31
Mg	2.07	1.85
Al	5.39	4.34
Si	9.88	7.64
S	0.34	0.23
Cl	1.69	1.03
Ca	28.57	15.49
Ti	0.39	0.18
Fe	2.10	0.82

Fig. 2. Chemical composition of the paper sludge ash measured with EDAX.

제지슬러지 소각재의 반응에서 발생하는 열로 수분이 감소하여 경화체의 강도를 향상시키는 효과가 발생한다. 이러한 반응을 통해 생성되는 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)의 경우 수분친화력이 우수하여 기존 경화체내의 수분을 흡착수로 유지시키는 역할을 하게 된다.

경화체에 포함되는 황토는 $5\mu\text{m}$ 이하의 미세한 입자들이 10% 가량 포함되어 있고 소성특성을 가지고 있기 때문에 초기 경화체의 구조를 유지하는 역할을 하게 된다. 또한 황토 입자는 일반적으로 입자표면에 음이온을 가지고 있고, 여기에 물 분자나 H^+ , Na^+ , K^+ 등이

부착한 상태가 된다. 이러한 황토입자에 칼슘(Ca^{2+})이온이 제지슬러지 소각재로부터 전이되면 황토표면에 붙어있는 이온인 Na , K , H , Mg 등이 치환되게 되는 이온교환반응이 발생할 수 있다. 일반적으로 이러한 토양 내 이온의 이온교환능력은 아래와 같다.

보통의 경우 칼슘이온(Ca^{2+})이 기존 황토가 가지는 이온들인 Na^+ , H^+ , K^+ 등의 이온보다 친화력이 크기 때문에 이온교환이 발생되고, 특히, 소석회의 양이 일정

량 이상이 되면 수산기(OH)가 증가하게 되어 경화체 내가 알칼리성이 됨에 따라 칼슘이온의 흡착량이 증가된다. 이러한 과정을 통해 서로 반발할 수 있는 경화체 내의 입자들의 응집이 용이하게 되면서 입자들의 단립화가 이루어질 수 있다.

일반적으로 토양의 입자들 중 콜로이드의 존재로 인하여 포졸란 반응이 일어나게 되는데 황토를 구성하고 있는 실리카와 알루미늄은 콜로이드 상태로 석회와 화학적인 결합을 함으로써 규산석회 수화물(C-S-H)계, 알루미늄산화물 수화물(C-A-H)계 등을 형성하는 포졸란 반응을 통해 경화체의 강도를 증가시킬 수 있다. 수화물의 생성 반응을 모식적으로 나타내면 다음의 Fig. 3과 같다.

본 실험에서는 제지슬러지 소각재, 황토 및 석탄재의 배합비를 조정함으로써 복합적인 경화반응을 유도하였다. 이러한 실험을 통해 각각의 배합조건에 따라

Fig. 3. Schematic diagram of the soil surface mulching system.

서 실제 경화가 제대로 이루어지지 않게 되어 부서지는 현상을 나타내거나, 경화가 발생하지만 구조체의 강도가 약해서 쉽게 부스러지는 등의 현상이 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, Fig. 4에서 보여지듯이 제지슬

Fig. 4. Loose structure of the soil surface mulching system depending on the mixing ratio (paper sludge ash: red clay: coal ash = 10: 40: 50, in weight).

Fig. 5. Formation of the soil surface mulching system with paper sludge ash and red clay.

러지 소각재와 황토의 비가 각각 10% 이하, 40% 이하의 경우에는 경고한 구조체가 형성되지 않고 부스러지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 황토와 제지슬러지 소각재를 각 50%, 10% 이상 배합하는 경우 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 어느 정도의 강성을 가지는 구조체가 형성됨을 확인할 수 있었다.

3.3 표면 경화성 구조체의 부스러짐성 측정

표면 경화성 멀칭소재의 멀칭 기능성은 경화된 표면층이 구조를 유지하는 정도에 따라 크게 영향을 받을 것으로 판단되어 만들어진 경화체의 부스러짐성을 측정하여 보았다. 특히, 경화체의 구조적 강성에 미치는 원료의 배합조건에 대해 알아보고자 다양한 조합으로 경화체를 형성하여 평가하여 보았다. 아래의 Fig. 6에서 나타난 바와 같이 대체로 황토성분이 60% 일 때 경화체의 강성이 높게 나타났고 특히, 제지슬러지 소각재 첨가비율이 황토와 1:6인 경우에서 가장 강한 경화

강도를 나타내는 것을 알 수 있었다.

3.4 노지 적용 실험

토양표면 경화 멀칭재의 효과를 알아보기 위하여 제지 슬러지 소각재와 석탄재, 황토를 무게비로 1 : 1 : 8로 배합하여 실제 발토양 위에 두께 2~3 cm로 고르게 덮은 후에 물을 살포하여 처리하였다. 이후 3개월 후 방치하여 잡초의 발생정도를 비교 평가하였다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 3개월 후 토양표면 경화 멀칭재를 도포하지 않았던 부분에서는 많은 양의 잡초들이 자라났지만 경화 멀칭재가 존재하는 경우에 있어서는 잡초의 발생이 없는 것을 확인할 수 있었다. 이는 경화 멀칭재의 경우 상대적으로 단단하면서 조밀한 표면구조를 가지고 있기 때문에 잡초 종자가 활착하기 어렵게 됨에 따라 잡초의 발생이 억제되는 것으로 판단되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 현재 해양투기금지에 따라 처리기술에 대한 관심이 더욱 높아지고 있는 제지슬러지의 소각 후 소각재 활용도를 제고하기 위한 방안을 알아보았다. 최근 들어 친환경농업 등에 대한 관심이 증대되고 이에 따라 제초제 사용억제 및 작물의 수율증대를 위해 필수적인 멀칭소재로서 기존의 여러 가지 환경적, 기능적 단점을 가지고 있는 비닐멀칭소재를 대체할 수 있는 방안으로 제지슬러지 소각재를 활용한 토양 표면 경화 멀칭시스템을 개발하였다. 이 토양 표면 경화 멀칭시스템의 경우 제지슬러지 소각재에 존재하는 생석회 성분과 황토 규산 등의 소성반응을 통해 토양표면에서

Fig. 6. The changes in the weight of the remain soil structure after vibrating on the 10 mesh wire for 30 sec (All experiments were done with 10 g soil structure).

Fig. 7. The effects of the soil surface mulching system on the generation of weeds.

경화된 구조체를 형성함으로써 잡초 등의 생장을 억제할 수 있는 간단한 방법으로 보여 진다. 적용 시에는 배합된 경화체 분말을 도포한 후 적당량의 물을 살포하면 경화체가 토양위에서 형성되기 시작하게 된다. 실제 밭 토양에 3개월간 적용하였을 경우 잡초의 발생이 억제되는 것을 확인할 수 있었고 경화층의 강도는 제지슬러지 소각재와 황토의 혼합비율을 조정함으로써 조절할 수 있는 것을 알 수 있었다. 향후 작물의 생장영향 평가와 추가적인 기능성 등의 보완이 이루어진다면 현재 광범위하게 적용되는 비닐 멀칭소재를 대체할 수 있는 주요한 멀칭방법으로 활용될 것으로 판단된다.

사 사

이 연구는 농업기술실용화재단의 연구개발성과 실용화 지원사업에 의해 지원되었습니다.

Literature Cited

1. 2013 Annual Paper industry Statistics, Korea Paper Association (2014).
2. Lee, K. D., Ryu, T. U., and Park, S. W., Characterization on co-combustion of coal and paper mill sludge, *Journal of Environmental Science International* 22(3):331-339 (2013).
3. Cheong, C. J., and Kim, Y. K., Engineering characteristics of waste plastics mixed with the paper mill sludge ash, *Journal of the Korean Society of Civil Engineers* 24(2B):171-175 (2004).
4. Seo, Y. B., Environmentally friendly use of paper mill sludge, *Journal of Korea TAPPI* 29(2):51-59 (1997).
5. Cho, J. H., Choi, Y. S., and Park, K. H., Studies on the recycling of sludge originated from a copy paper mill by calcination, *Journal of Korea TAPPI* 42(1):1-6 (2010).
6. Ju, S. Y., Yeon, I. J., and Kim, K. Y., The physical-chemical and pozzolanic characteristics for the recycling of incinerated pulp and sewage sludge ashes, *Journal of the Korean Geoenvironmental Society* 4(4):35-43 (2003).
7. Baeg, M. J., Soh, S. Y., Park, H. S., and Soh, Y. S., A study on the carbon fiber reinforced polymer cement concrete using of paper sludge ash, *Journal of the Architectural Institute of Korea* 13(2):603-606 (1993).
8. Lim, H. T., and Chang, K. W., Characteristics of inorganic phosphorus fractions accrued from the application of paper mill sludge compost in naked soil (I), *Journal of the Korea Organic Resources Recycling Association* 8(3):104-111 (2000).
9. Lim, H. T., and Chang, K. W., Influence of paper mill sludge compost to corn (*Zea may L.*) cultivated soil (incase of inorganic phosphorus), *Journal of the Korea Organic Resources Recycling Association* 9(1):99-108 (2001).
10. 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 seedling pots (I) -Physico-chemical analysis of paper sludges-, *Journal of Korea TAPPI* 39(4):61-67 (2007).
11. 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 seedling pots (II) -Manufacture of artificial bed soils by optimum mixing of paper sludges and additives-, *Journal of Korea TAPPI* 39(4):68-75 (2007).
12. Lee, K. D., Ryu, T. U., and Park, S. W., Characterization on co-combustion of coal and paper mill sludge, *Journal of Environmental Science International* 22(3):331-339 (2013).
13. Sung, Y. J., Jung, W. G., and Lee, J. Y., Change in the functional properties of mulching paper by the addition of inorganic materials, *Journal of Korea TAPPI* 45(6):64-71 (2013).
14. Lee, H. L., Ryu, J. Y., Youn, H. J., Jo, S. B., and Park, Y., Development of multi-functional mulch papers and evaluation of their performance I, *Journal of Korea TAPPI* 30(3):38-45 (1998).
15. Lee, H. L., Lee, J. H., and Lee, B. W., Development of multi-functional mulch papers and evaluation of their performance II, *Journal of Korea TAPPI* 32(1):57-64 (2000).
16. Kim, K. J., Kim, H. J., and Eom, T. J., Properties of biodegradable polymer and afforestation seedling mulching mat, *Journal of Korea TAPPI* 42(2):75-81 (2010).
17. Kim, K. J., Kim, H. J., and Eom, T. J., Properties and

biodegradation of polymer for afforestation seedling mulching mat, Journal of Korea TAPPI 41(4):8-14 (2009).

18. Ju, S. Y., Yeon, I. J., Lee, M. H., Park, J. K., and Kim,

K. Y., A study on the reusability of incinerated paper mill sludge ash as cement additive, Korean J. Sanitation 18(2):34-41 (2003).