

## 하수슬러지 슬래그를 이용한 다공성 세라믹스 흡음재료 제조

신대용<sup>†</sup> · 한상목\*

강원대학교 석재복합 신소재제품 연구센터

\*강원대학교 신소재공학과

(2003년 2월 24일 접수; 2003년 3월 18일 승인)

### Preparation of Porous Ceramics Sound Absorbent Material Using Sewage Sludge Slag

Dae Yong Shin<sup>†</sup> and Sang Mok Han\*

Research Center for Advanced Mineral Aggregate Composite Products, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

\*Department of Advanced Materials Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

(Received February 24, 2003; Accepted March 18, 2003)

#### 초 록

다공질 세라믹스 흡음재료의 흡음특성과 물리·기계적 특성에 미치는 하수슬러지 슬래그 첨가량과 입경 효과에 대하여 조사하였다. 시편의 물리·기계적 특성은 슬래그 입경과 관계 없이 소성온도가 증가하고 슬래그 함량이 감소함에 따라 증가하였으며, 슬래그의 함량이 일정한 시편은 물유리 첨가량이 증가하고 슬래그 입경이 감소함에 따라 증가하였다. 1~3 mm 크기의 슬래그를 약 77~89 wt% 함유하고 1,050°C에서 2시간 소성한 시편의 부피비중은 1.48~1.71, 압축강도 85~163 kgf/cm<sup>2</sup>을 나타내었으며, 1~3 mm의 슬래그를 이용한 시편은 저주파영역, 슬래그 입경이 1 mm이하인 시편은 고주파영역의 흡음특성이 향상되었으며, 시편의 두께가 증가함에 따라 저주파영역의 흡음특성이 향상되었다.

#### ABSTRACT

The effects of content and particle size of sewage sludge slag on the sound absorption was investigated and the physical·mechanical properties of porous ceramics for sound absorbent material was studied. The physical·mechanical properties of specimens have depended on sintering temperature and slag content without particle size effect of slag. As water glass content increase and particle size of slag decrease at the same slag content, physical·mechanical properties of them have been improved. The bulk density and compressive strength of specimens with the batch composition of 77~89 wt% of slag content and particles with 1~3 mm, and sintered at 1,050°C for 2 h were 1.48~1.71 and 86~163 kgf/cm<sup>2</sup>, respectively. The specimens with 1~3 mm and <1 mm of particles size showed good sound absorption property at low frequency and high frequency region. With increasing thickness of specimens, sound absorption properties at low frequency region were increased.

**Key words :** Porous ceramics sound absorbent material, Sewage sludge slag, Physical·Mechanical property, Sound absorption property

#### 1. 서 론

기초시설 확충계획에 따라 전국에 하수처리장이 건설되면 2,011년에 약 126만톤의 탈수슬러지가 발생될 것으로 예상된다.<sup>1)</sup> 하수슬러지는 주로 육상매립 및 해양투기에 의하여 처리되고 있으나, 매립지 확보의 어려움과 각종 환경규제 등으로 인하여 처리가 점차 곤란하여 효율적인 하수슬러지의 처리 및 재활용 방안이 요구되고 있다.<sup>2)</sup> 최근에 들어와 주목받고 있는 처리방안 중 하나는

건조슬러지를 소각하여 열에너지를 회수한 후, 부산물로 발생하는 소각재와 슬래그를 이용하여 건축·건설자재를 제조하는 것이다.<sup>3)</sup> 이와 같이 하수슬러지 처리 및 재활용에 관한 연구가 일본을 비롯한 선진국에서 활발히 진행되고 있으나, 국내의 경우 하수슬러지의 처리방안 및 소각시 발생하는 소각재와 슬래그의 재활용에 관한 연구는 미진한 실정이다. 국내에서도 앞으로 소각처리가 적용될 것으로 예상되어 소각재와 슬래그의 처리 및 재활용에 관한 체계적인 연구가 필요하나, 토양개량재나 인공경량골재료의 활용 외에는 전무하다.<sup>4)</sup>

교통수단과 산업기계로부터 발생하는 소음을 제거하기 위하여 다공질재료, 성형흡음판 및 타공처리된 판재 등의 흡음재료가 이용되고 있다.<sup>5-7)</sup> 이들 흡음재료 중, 압면, 유

<sup>†</sup>Corresponding author : Dae Yong Shin

E-mail : shinmater@hanmail.net

Tel : +82-33-250-6261 Fax : +82-33-250-6260

리슴 및 연질섬유판 등은 넓은 주파수영역에 걸쳐 흡음 특성이 양호하나, 흡음재료의 보호를 위하여 사용하는 금속판에 의한 소리반사 및 내구성이 문제된다.<sup>5)</sup> 세라믹스를 이용한 흡음재료는 금속판에 의한 보호가 필요 없고 내구성이 우수하여 다공질 세라믹스 흡음재료 제조 및 흡음특성에 관한 연구가 진행되고 있다. 하수슬러지 슬래그를 이용하여 제조한 세라믹스 다공체는 기공 내에 침입한 음파가 주위 벽과 마찰에 의해 음에너지가 열에너지로 소비되어 흡음재료로서의 응용이 기대되며,<sup>7)</sup> 그 외에 투수성 및 수질정화 등 환경부하 기능을 갖춘 기능성 세라믹스로도 응용이 가능하다.

본 연구에서는 하수슬러지 소각시 발생하는 부산물인 슬래그를 이용하여 다공질 세라믹스 흡음재료를 제조하고 슬래그의 첨가량과 입경에 따른 물리·기계적 및 흡음특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

시편을 제조하기 위한 주원료로 C시 하수종말처리장에서 발생하는 건조슬러지를 1,200°C에서 2시간 열처리한 후, 수중에서 급랭시켜 제조한 하수슬러지 슬래그를 이용하였다. 슬래그 입자간의 결합과 시편의 강도를 증진시키기 위하여 점토를 사용하였으며, 시편의 성형성과 기공특성을 향상시키기 위하여 물유리(덕산화학, 3호)와 국내 J사에서 생산공정 중 부산물로 발생하는 폐이스트 분말을 첨가하였다. 하수슬러지 소각재, 슬래그 및 점토의 화학성분을 Table 1에 표시하였다.

슬래그에 점토, 물유리 및 폐이스트 분말을 Table 2와 같이 혼합한 후, 일축유압프레스를 이용하여 슬래그 입자의 파괴가 발생하지 않도록 50 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 지름 100 mm, 두께 10~50 mm의 시편을 성형하여 5°C/min의 승온속도로 1,000~1,100°C에서 2시간 소성하여 시편을 제조하였다.

출발원료의 화학성분, 입도 및 열분석은 XRF(Philips, PW 140, Holland), 입도분석기(Shimazu, SA-CP3, Japan), TG-DTA(Shimadzu, TA-50, Japan)를 이용하여 분석하였다. 시편의 결정상과 미세구조는 XRD(Rigaku, D/MAX 2500, Japan)와 SEM(JEOL, JSM-5800, Japan)을 이용하여 분석하였다. 시편의 부피비중과 기공률은 KS L 3114, 압축강도는 KS L 1610을 이용하여 측정하였다. 시편의 중금속

**Table 2.** Composition of Starting Materials for Preparation of Specimens [g/(wt%)]

Specimen	Comp.	Slag	Clay	Water glass	Waste Yeast Powder
1		95/(88.8)	5/(4.7)	5/(4.7)	2/(1.9)
2		95/(84.8)	5/(4.5)	10/(8.9)	2/(1.8)
3		95/(81.2)	5/(4.3)	15/(12.8)	2/(1.7)
4		90/(84.1)	10/(9.3)	5/(4.7)	2/(1.9)
5		90/(80.4)	10/(8.9)	10/(8.9)	2/(1.8)
6		90/(76.9)	10/(8.6)	15/(12.8)	2/(1.7)
7		85/(79.4)	15/(14.0)	5/(4.7)	2/(1.9)
8		85/(75.9)	15/(13.4)	10/(8.9)	2/(1.8)
9		85/(72.7)	15/(12.8)	15/(12.8)	2/(1.7)
10		80/(74.8)	20/(18.6)	5/(4.7)	2/(1.9)
11		80/(71.4)	20/(17.9)	10/(8.9)	2/(1.8)
12		80/(68.4)	20/(17.1)	15/(12.8)	2/(1.7)

용출은 환경처고시 폐기물공정시험법에 따라 시료 1g을 증류수 100 ml에 45일간 담지시킨 후, HNO<sub>3</sub>을 첨가한 용액을 ICP/MS(HP-4500 series, USA)를 이용하여 중금속성분을 측정하였다. 흡음율은 지름 100 mm, 두께 10~50 mm 시편을 이용하여 KS F 2814의 관내법에 의한 건축재료의 수직입사 흡음을 측정방법에 의하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

슬래그 분말은 표준체를 이용하여 1~3 mm(69.3%)와 1 mm 이하(23%)로 분급하여 이용하였다. 슬래그 분말은 Table 1과 같이 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 약 82 wt%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 7.60 wt% 함유되어 있다. 점토는 SiO<sub>2</sub> 56.75, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15.05 wt% 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 알칼리성분 등을 함유하며 평균입경이 14.3 μm, 0.5~50 μm의 입도분포를 갖는 미세한 입자로 이루어져 있다. 시편의 제조를 위한 주원료로 슬래그 분말과 점토를 이용한 것은 슬래그 입자가 시편의 기본골격을 이루고 저용점이며 미립자인 점토가 슬래그 입자를 충전시켜 소결성과 기계적 강도를 향상시키기 위함이다.<sup>7,8)</sup>

800°C와 1,200°C에서 2시간 열처리한 하수슬러지 소각재, 슬래그 및 No. 2 시료의 열분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 소각재에는 흡착수의 제거, 하수처리 과정에서 침전제로 투입한 alum(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·16H<sub>2</sub>O)의 열분해 및 소각재의 용융에 의한 흡열피크와 미연탄소의 연소에 의한

**Table 1.** Chemical Composition of Sewage Sludge Ash, Slag, and Clay (wt%)

Sample	Comp.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ig. loss
Ash		49.56	28.77	7.98	4.96	2.12	0.87	0.22	1.02	1.05	1.45	2.00
Slag		52.07	29.98	7.60	4.58	2.18	0.23	0.14	0.52	0.94	1.34	0.42
Clay		56.75	15.05	7.93	2.17	2.41	0.97	0.31	3.39	0.81	0.19	9.60

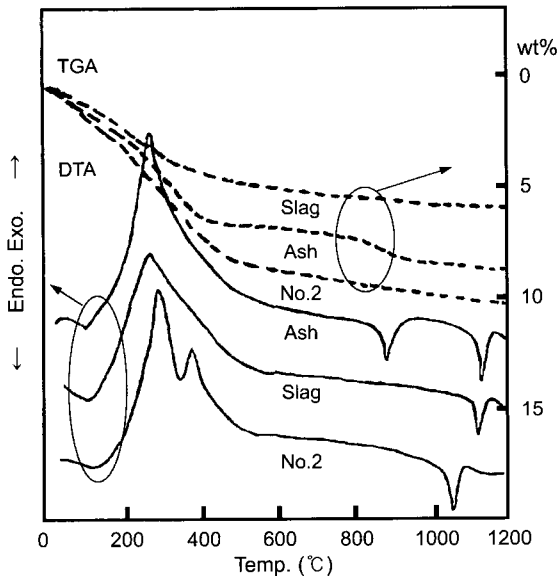


Fig. 1. TG-DTA analysis of ash, slag and No. 2 sample.

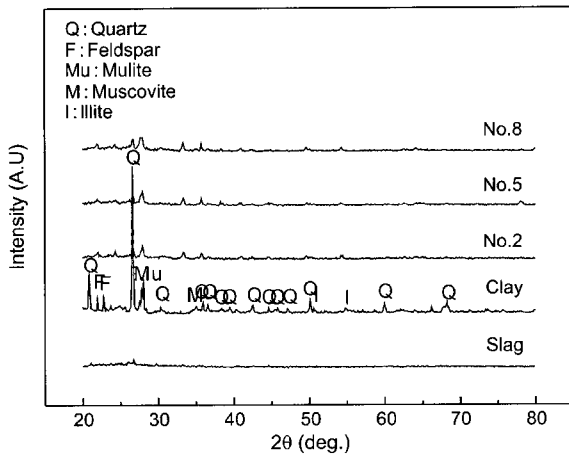


Fig. 2. XRD analysis of No. 2, 5 and 8 specimens sintered at 1,050°C for 2 h.

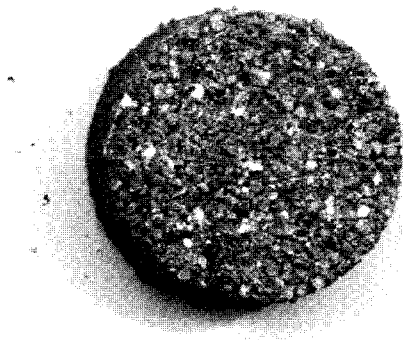


Fig. 3. Appearance of No. 5 specimens sintered at 1,050°C for 2 h.

발열피크 및 약 8.7 wt%의 중량감소가 관찰되었다.<sup>9)</sup> 슬래그는 alum의 열분해 온도보다 높은 1,200°C의 열처리에 의하여 흡착수 및 미연탄소의 제거에 의한 흡열 및 발열 피크와 약 5 wt%의 중량감소를 나타내었다. No. 2의 시료는 흡착수의 제거에 의한 흡열피크 및 유기물과 페이스트 분말의 연소에 의한 발열피크와 약 11 wt%의 중량감소가 관찰되었으며, 1,050°C 부근에서 점토의 용융에 의한 흡열피크가 관찰되었다.<sup>10)</sup>

Table 3. Physical · Mechanical Properties of Specimens with Composition and Sintering Temperature

Specimen	Property	Bulk density	Porosity (%)	Compressive strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	Sintering temp. (°C)
No.1		1.45(1.48)	43.2(40.3)	81(92)	1,000
		1.48(1.50)	41.8(38.2)	85(98)	1,050
		-	-	-	1,100
No.2		1.47(1.53)	41.5(37.3)	83(94)	1,000
		1.49(1.54)	39.6(32.6)	91(101)	1,050
		-	-	-	1,100
No.3		1.55(1.59)	35.5(31.5)	105(113)	1,000
		1.59(1.64)	33.3(30.6)	118(125)	1,050
		-	-	-	1,100
No.4		1.57(1.61)	34.3(30.5)	115(131)	1,000
		1.61(1.66)	31.0(27.5)	132(147)	1,050
		-	-	-	1,100
No.5		1.60(1.63)	31.6(28.4)	133(148)	1,000
		1.61(1.67)	31.2(27.3)	153(167)	1,050
		-	-	-	1,100
No.6		1.66(1.73)	29.4(26.6)	160(172)	1,000
		1.71(1.76)	27.8(24.1)	163(180)	1,050
		-	-	-	1,100
No.7		1.68(1.75)	30.8(26.1)	171(185)	1,000
		1.72(1.79)	28.6(23.4)	175(189)	1,050
		1.43(1.42)	41.2(39.1)	92(101)	1,100
No.8		1.69(1.75)	30.9(24.2)	175(186)	1,000
		1.75(1.82)	29.2(23.2)	189(201)	1,050
		1.46(1.51)	39.2(33.3)	99(111)	1,100
No.9		1.80(1.88)	25.4(21.1)	192(205)	1,000
		1.80(1.91)	25.0(19.3)	193(213)	1,050
		1.51(1.52)	38.3(32.2)	103(121)	1,100
No.10		1.83(1.85)	24.5(18.4)	206(212)	1,000
		1.88(1.93)	21.6(15.9)	213(231)	1,050
		1.61(1.67)	35.2(32.4)	114(125)	1,100
No.11		1.89(1.93)	23.6(17.2)	208(224)	1,000
		1.93(1.98)	21.2(14.6)	229(237)	1,050
		1.67(1.69)	29.3(24.8)	121(131)	1,100
No.12		1.93(1.93)	20.4(14.2)	216(241)	1,000
		2.00(2.02)	18.5(12.1)	238(262)	1,050
		1.71(1.73)	25.2(19.6)	148(162)	1,100

( ) : < 1 mm of particle size of slag

1~3 mm의 슬래그 첨가량을 변화하여 1,050°C에서 2시간 소성한 시편의 XRD 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 슬래그는 비정질이며 점도는 quartz 및 mullite로 이루어져 있다. 1,050°C로 소성한 시편에는 점도에 기인한 quartz 및 mullite상이 관찰되었으나, 슬래그 첨가량이 증가함에 따라 이들의 피크강도가 감소하였다.

1~3 mm의 슬래그 분말을 이용하여 1,050°C에서 소성한 No. 5 시편의 외관을 Fig. 3에 나타내었다. 시편은 일정한 형상과 적갈색을 나타내었으나, 소성온도가 증가함에 따라 시료 중의 알칼리성분과 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 반응으로 생성된 과량의 용액에 의하여 일정 형상의 시편 제조가 불가능하였다.

혼합조성, 슬래그 입경 및 소성온도에 따른 시편의 물리·기계적 특성을 Table 3에 표시하였다. 슬래그 입경과 관계없이 슬래그의 첨가량이 감소하고 소성온도가 1,000°C에서 1,050°C로 증가함에 따라 시편의 부피비중 및 압축강도는 증가하였으나, 기공률은 감소하였다. 슬래그의 첨가량이 같은 시편은 물유리의 첨가량이 증가하고 슬래그의 입경이 감소함에 따라 비슷한 경향을 나타내었다. 1~3 mm의 슬래그를 사용하여 1,050°C에서 2시간 소성한 시편(No. 2, 5 및 8)은 부피비중 1.49~1.75, 압축강도 91~189 kgf/cm<sup>2</sup>이었으며, No. 10, 11 및 12시편은 물유리 첨가량이 증가함에 따라 부피비중 1.88~2.0, 압축강도는 213~238 kgf/cm<sup>2</sup>으로 증가하였다. 이는 물유리의 첨가에 의하여 형성된 용액이 시편 내의 기공을 메꾸어 기공의

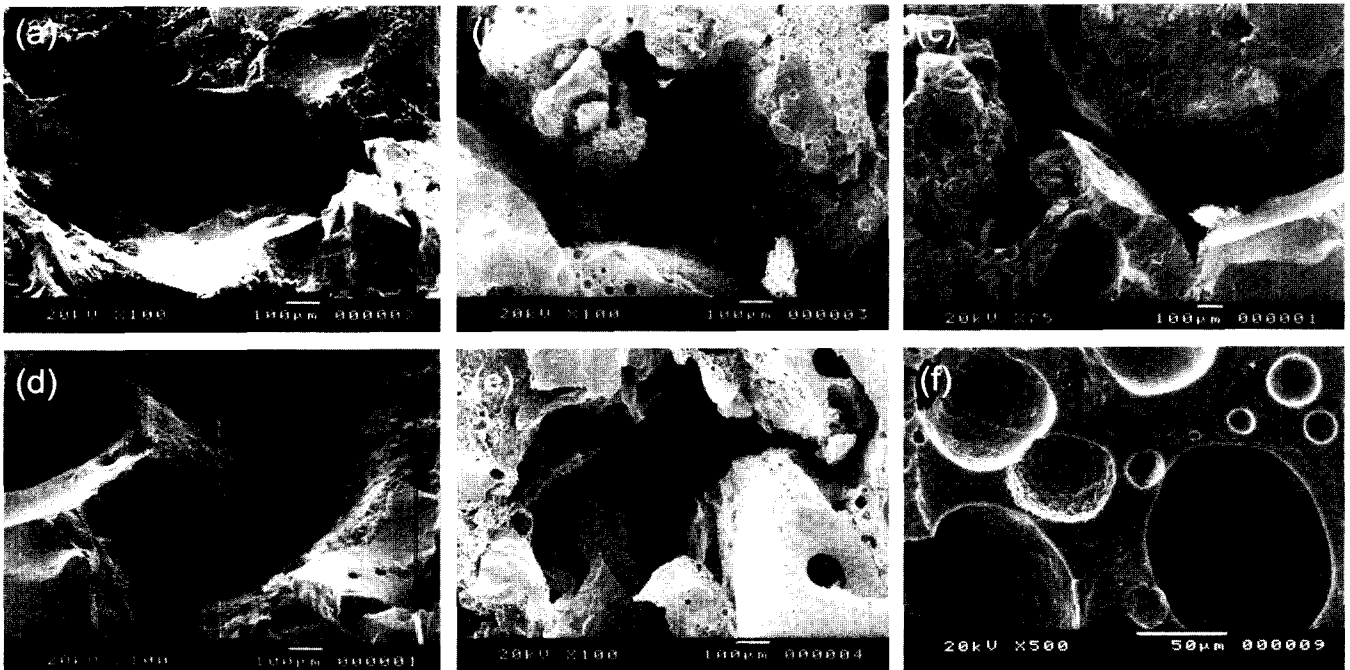
분포와 크기가 감소하고 입자간의 결합력이 증진되었기 때문이다.<sup>11)</sup> 1 mm 이하의 슬래그를 사용한 시편은 1~3 mm의 슬래그를 사용한 시편과 비슷한 물리·기계적 특성을 나타내었다.

1~3 mm의 슬래그를 사용한 시편의 조성 및 소성온도에 따른 미세구조를 Fig. 4에 나타내었다. 슬래그 첨가량이 감소하고 소성온도가 증가함에 따라 시편 내 기공의 크기와 분포가 감소하여 치밀한 미세조직이 관찰되었다.

1~3 mm의 슬래그를 이용하여 1,050°C로 소성한 No. 2,

**Table 4.** Leached Amount of Heavy Metals from Specimens Sintered at 1,050°C for 2 h with Sewage Sludge Slag Contents (ppb)

Element	Specimen				Standard of extraction
	Slag	No. 2	No. 5	No. 8	
Cr	0.38	0.58	0.27	0.30	500
Mn	10.18	16.86	5.78	3.67	2000
Fe	73.81	231.04	36.55	33.57	2000
Cu	5.65	1.75	1.51	0.90	500
Zn	5.48	8.62	3.74	0.60	1000
As	21.22	21.83	13.71	10.16	100
Cd	0.02	-	0.01	-	20
Pb	0.64	0.93	0.12	0.03	200
Mg	500.68	91.17	110.63	398.86	-
Ni	0.55	0.22	0.25	0.05	-



**Fig. 4.** SEM photographs of No 2 (a), 5 (b), 8 (c), 11 (d) specimens sintered at 1,050°C for 2 h and No. 2 specimen sintered at 1,000 (e), and 1,100°C (f) for 2 h.

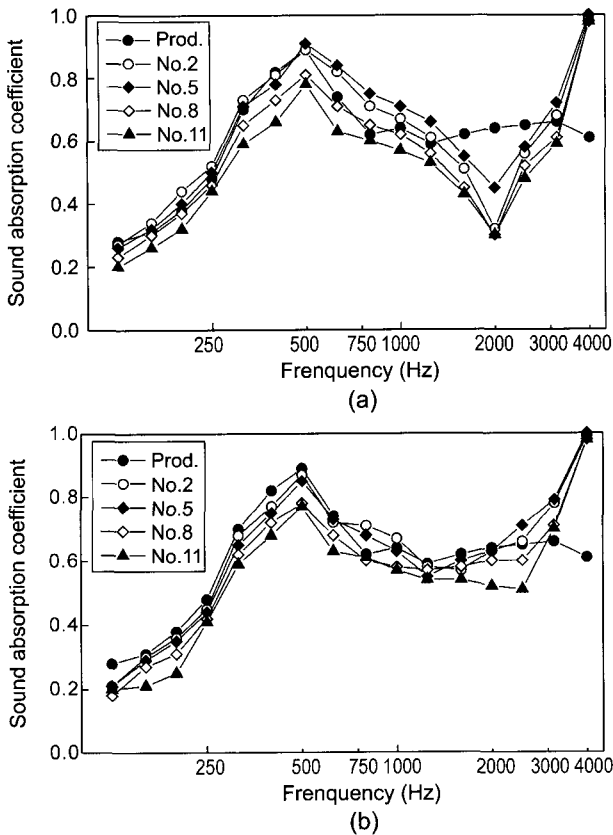


Fig. 5. Sound absorption coefficient of specimens sintered at 1,050°C for 2 h with composition of 1~3 mm (a) and <1 mm (b) in particle size of slag.

5 및 8번 시편의 중금속용출 결과를 Table 4에 표시하였다. 슬래그 첨가량이 증가함에 따라 시편의 중금속용출량이 증가하였으나, 허용기준치<sup>12)</sup>보다 낮은 값으로서 하수슬러지를 이용하여 제조한 세라믹스 흡음재료는 주위 환경에 해가 없음을 알 수 있다.

시판되는 세라믹스 흡음판(Prod.) 및 혼합조성과 슬래그 입경을 변화하여 1,050°C에서 2시간 소성한 시편의 흡음율을 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 슬래그 입경과 관계없이 시편의 부피비중이 감소하고 기공률이 증가함에 따라 흡음율은 향상되었는데, 이는 시편 내에 연속으로 형성된 기공 내에 음파가 침입하여 주위 벽과의 마찰에 의해 음에너지가 열에너지로 소비되었기 때문이다.<sup>5)</sup> 따라서, 시편 내에 형성된 연속 기공이 흡음율 향상의 주요인으로 작용함을 알 수 있다. 1~3 mm의 슬래그 입자를 사용한 시편의 흡음율은 시판 세라믹스 흡음판에 비해 저주파영역에서 양호한 특성을 나타내었다. 그러나, 슬래그 입경이 1 mm 이하인 시편은 1~3 mm의 시편에 비하여 고주파영역의 흡음율이 향상되어 출발원료의 입경에 따라 주파수영역의 흡음특성이 변화하였다.<sup>7)</sup>

1~3 mm의 슬래그를 이용하여 1,050°C에서 2시간 소성

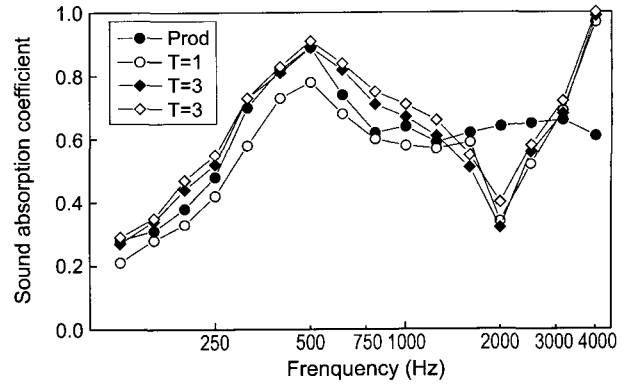


Fig. 6. Sound absorption coefficient of No. 5 specimen sintered at 1,050°C for 2 h with thickness(T).

한 No. 5 시편의 두께 변화에 따른 흡음율 측정결과를 Fig. 6에 나타내었다. 시편의 두께(T)가 1, 3 및 5 cm로 증가함에 따라 저주파영역의 흡음특성이 향상되었다. 시편의 두께가 일정한 경우, 저주파영역의 흡음특성을 향상시키기 위하여 Fig. 5와 같이 입경이 큰 슬래그를 사용하여 기공의 크기를 증가시키는 것이 필요하였다.

본 연구에서 제조한 다공질 세라믹스는 연속기공의 마찰에 의해 음파가 열에너지로 변화하여 우수한 흡음특성을 나타내었으며, 슬래그 입경과 시편의 두께조절에 의하여 광범위한 주파수영역에 사용이 가능하였다. 또한, 금속판에 의한 흡음재료의 보호가 필요 없고 자외선, 비 및 대기오염 등의 환경변화에 대한 내구성이 우수하여 반영구적으로 사용이 가능하며 옥외용 흡음재료로 사용이 가능하였다.

#### 4. 결 론

하수슬러지 슬래그, 점토, 물유리 및 페이스트 분말을 혼합한 후, 1,050°C에서 2시간 소성하여 다공질 세라믹스 흡음재료를 제조하였다. 1~3 mm의 슬래그의 함량이 약 77~89 wt%시편은 부피비중 1.48~1.71, 압축강도 85~163 kgf/cm<sup>2</sup>을 나타내었으며, 소성온도와 물유리 첨가량이 증가함에 따라 부피비중과 압축강도는 증가하였다. 1 mm 이하의 슬래그를 이용한 시편은 1~3 mm의 슬래그를 사용한 시편과 비슷한 경향을 나타내었다. 슬래그의 함량이 증가함에 따라 시편의 중금속용출은 증가하였으나, 매립지 허용기준치보다 낮아 주위 환경에 무해하였다. 시편의 부피비중이 감소하고 기공률이 증가함에 따라 흡음특성이 향상되었으며, 1~3 mm의 슬래그를 사용한 시편은 저주파영역, 1 mm 이하의 슬래그를 이용한 시편은 고주파영역의 흡음특성이 향상되어 시편 내에 형성된 기공과 슬래그의 입경에 의해 흡음특성이 변화하였다. 시편의 두께가 증가함에 따라 저주파영역의 흡음특성이 향상되었다.

### 감사의 글

본 연구는 강원대학교 석재복합 신소재제품 연구센터의 지원에 의하여 수행되었음.

### REFERENCES

1. K. S. Kim, "A Plan of Reduction and Recycling of Sewage Sludge," *J. Environ. Hi-Tech.*, **7** 10-7 (1998).
2. Y. S. Won, C. H. Lee, and S. P. Choi, "Characteristics of Composition and Incineration of Sewage Sludge," *J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc.*, **14** [1] 43-53 (1997).
3. N. Takeuchi, H. Takahashi, and M. Wakamatsu, "Effect of Firing Atmosphere on Extraordinary Expansion of Sintered Brick from Incinerated Ash of Sewage Sludge," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **107** [6] 551-54 (1999).
4. I. M. Park and J. S. Oh, "Lightweight Aggregate Made from Dewatered Sludge of Sewage Treatment Plant," *J. Kor. Solid Waste Eng. Soc.*, **17** [1] 102-10 (2000).
5. J. S. Kim, L. F. Cohn, and K. S. Kim, "A Study on the Effects of Absorptive Treatment for the Highway Noise Barriers," *J. Kor. Soc. for Noise and Vibration Eng.*, **8** [1] 146-56 (1998).
6. J. F. Allard, Y. Champoux, and C. Depollier, "Modelization of Layered Sound Absorption Materials with Transfer Matrices," *J. Acoustic Soc. Am.*, **82** [5] 1792-96 (1987).
7. M. C. Lim, "The Preparation of Sound Absorption Plate for Photocatalytic Property Using Industrial Wastes," *J. Environ. Hi-Tech.*, **9** 89-93 (1998).
8. S. M. Han, D. Y. Shin, and S. K. Kang, "Preparation for Porous Ceramics Using Low Grade Clay," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [6] 575-82 (1998).
9. S. M. Han and D. Y. Shin, "Disposal Techniques of Sewage Sludge(in Kor)," pp. 64-8 in Kangwon Regional Environ. Tech. Development Center Report, Kangwon National University, Chuncheon, 2001.
10. D. Y. Shin, S. M. Han, and S. G. Choi, "Synthesis of Ceramic Support for Immobilization of Microorganisms Using Fly Ash," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [9] 857-62 (2002).
11. S. M. Han, D. Y. Shin, B. G. Yun, and S. K. Kim, "The Study of Durable Solidification of Incinerated Sewage Sludge and Glass Waste," *J. Advanced Mineral aggregate Composites*, **7** 29-38 (2002).
12. D. Y. Shin, K. N. Kim, and S. M. Han, "Sintering Properties of Renewed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics with Particle Size and Addition Amount of Recycling Powder," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [12] 1123-31 (2002).