



제지공정에서 발생하는 슬러지의 열분해 특성

고재철, 김승호*, 박영구*, 전제열*, 김진호**, 박준석*†

한국산업기술대학교 청정공정&소재연구소, 강원대학교 환경방재공학과*, 강원대학교 공동실험실습관**
(2009년 3월 11일 접수, 2009년 3월 22일 채택)

Pyrolysis Characteristics of Sludge Discharged from Paper Mill Process

Jae-Churl Ko, Seung-Ho Kim*, Young-Koo Park*, Jea-Yeoul Jeon*, Jin-Ho Kim**, Joon-Seok Park*†

Research Center for Clean Technology, Korea Polytechnic University, Dept. of Env. Disaster Prevention Eng., Kangwon National University*, Center for Research Facilities, Kangwon National University**

ABSTRACT

This research was conducted to evaluate pyrolysis characteristics of the sludge discharged from paper mill process with sintering temperature. The sludge was composed of 70.72% of moisture, 9.52% of volatile solids, and 19.76% of ash, respectively. The sludge contained high 66.40% of Fe_2O_3 and CaO (15.80%), Al_2O_3 (9.42%), and SO_3 (3.75%) components, and minor SiO_2 , Na_2O , and Cr_2O_3 were also contained in it. The other components except Fe_2O_3 and Cr_2O_3 were slightly decreased with increase of sintering temperature. Specific surface area of the sludge before sintering was $130m^2/g$ and ones after sintering at $400^\circ C$ and $700^\circ C$ were $114m^2/g$ and $33m^2/g$ respectively. Specific surface area of sludge was decreased with increase of sintering temperature. From the result of TG-DTA, it was shown that weight of the sludge was decreased by moisture and organic loss until $600^\circ C$ and decreased by volatilization of metal components and additional combustion of carbon until $800^\circ C$.

Keywords : Paper mill sludge, Pyrolysis, Sintering temperature, Specific surface area

초 록

본 연구는 제지공정에서 발생하는 슬러지의 소성온도에 따른 열분해 특성을 파악하기 위하여 실시되었다. 제지슬러지의 수분, 가연분 및 회분 함량은 각각 70.72%, 9.52%, 19.76%로 나타났다. 제지슬러지에는 Fe_2O_3 가 66.40%로 가장 많이 함유되어 있었으며, CaO (15.80%), Al_2O_3 (9.42%), SO_3 (3.75%) 와 그 밖

*Corresponding author : wan5155@kangwon.ac.kr

에 SiO₂, Na₂O, Cr₂O₃ 등도 미량 함유되어 있었다. 소성 전 보다 소성 후 그리고 소성온도가 증가함에 따라 Fe₂O₃와 Cr₂O₃를 제외한 다른 원소들의 상대적 함유량은 약간씩 감소하였다. 소성 전 제지슬러지의 비표면적은 130m²/g이었으며, 400℃와 700℃에서 소성한 슬러지의 비표면적은 각각 114m²/g와 33m²/g으로 소성온도가 높아짐에 따라서 비표면적 값이 감소하였다. 열중량 분석 결과 600℃까지는 결합수와 유기물 분해에 의한 중량 감소가 나타났으며, 800℃이후에는 금속들의 휘발 및 미연탄소분 연소에 의한 중량감소가 나타났다.

핵심용어 : 제지슬러지, 열분해, 소성온도, 비표면적

1. 서론

고도 경제성장에 따른 대량 소비화와 인구의 도시집중에 의한 주거의 과밀화는 자원과 에너지 소비를 급격히 증가시켜 왔으며, 그에 따라 폐기물 배출량도 지속적으로 증가되고 있다^{1,2)}. 최근 정부에서는 다양한 형태의 산업폐기물에 대해 재활용 가능성을 평가하고 있으며, 그들 중 많은 종류의 폐기물들이 재활용 가능한 자원으로 인정되고 있다. 특히 슬러지류는 환경규제 기준의 강화와 국민 의식 수준의 향상으로 그 양이 나날이 증가하고 있는 실정이다^{3,4)}.

2005년 전국 하·폐수슬러지 발생량은 18,501톤/일이며, 이 중 하수슬러지가 7,052톤/일(38%), 폐수슬러지가 11,449톤/일(62%)을 차지하고 있다. 하수슬러지는 하수종말처리시설의 신·증설 등으로 1999년부터 2005년까지 6년 동안 약 159%가 증가하는 등 발생량 증가속도가 빠르며, 앞으로도 계속 증가할 것으로 예상되고 있다. 폐수슬러지는 섬유, 피혁 등 고농도 폐수배출 업종의 폐쇄 및 해외이전 등으로 증가 추세가 둔화되고 있는 실정이나, 하수슬러지보다 훨씬 많은 발생량을 보이고 있다. 이러한 하수 및 폐수슬러지의 2005년도 처리현황을 살펴보면, 해양투기가 9,693톤/일(53%)로 가장 많고, 재활용이 5,673톤/일(31%), 소각이 2,452톤/일(13%), 매립이 535톤/일(3%)을 차지하고 있다. 즉, 하·폐수종말처리시설에서 발생하는 슬러지는 대부분 해양투기 되고 있는 실정이다⁵⁾.

이는 환경부의 폐기물관리법에 의해 2003년 7월부터 유기성 슬러지의 직매립을 원칙적으로 금

지하고 소각이나 시멘트원료 등 재활용과 해양배출 방식으로 슬러지 처리를 유도하였기 때문이다. 그러나 슬러지의 높은 함수율 및 유기물 함량 그리고 중금속 등 슬러지 자체의 특성으로 인하여 재활용에 한계가 있기 때문에 각 지방자치단체는 육상처리에 비해 상대적으로 저렴한 해양투기 처분방식을 선호하게 되었으며, 그 결과 2005년에는 해양투기가 증가하였다⁶⁻⁸⁾.

그러나 국제적으로 폐기물 투기로 인한 해양오염을 방지하기 위하여 협약된 1972년 런던협약(London Convention 1972)에 의한 1996 의정서가 2006년 3월 24일에 정식 발효됨에 따라서 해양수산부에서는 국제 협약을 준수하고 해양투기 지역의 오염을 방지하기 위하여 해양오염방지법 시행규칙을 개정하였으며, 환경부에서도 슬러지의 해양투기를 2011년까지 전면 금지하기로 하였다^{9,10)}.

한편, 제지공정 중 발생하는 오염물질의 일부는 폐수로서 유출되므로 여기에 응집침전제를 가해 현탁물질을 침전 분리하여 방류하고 있다. 이 침전 과정에서 제지슬러지가 대량 발생되고 있으며, 그 처리 및 활용이 큰 문제가 되고 있다. 제지공장에서 발생하는 폐기물은 국내 제지회사 중 25개 업체 38개 공장을 기준으로 2001년 1,756천톤, 2002년 1,768천톤이었으며, 이 중 탈수슬러지가 2001년 71.2%인 1,250천톤, 2002년 72.4%인 1,280천톤을 차지하였다^{11,12)}.

제지슬러지는 종이의 제조과정에서 사용된 무기 성분(활석, 백토)등을 함유하는 슬러지로 배출 된다⁴⁾. 현재 제지슬러지의 처리방법으로는 생슬러지 또는 소각 후 소각재를 안정화 방법에 의해 고품화

하거나 약품처리 후 매립하고 있다. 재활용으로서 는 연료, 비료 및 단열성건재 원료 등으로 사용되고 있으나, 제지슬러지에 함유된 무기성분을 이용하여 기능성 소재로의 활용은 거의 없는 상태이다. 제지슬러지를 기능성 소재로 활용하기 어려운 이유는 제지슬러지 성분이 펄프나 공장조건에 따라 다르고 함수량이 많을 뿐 아니라, 단섬유와 무기물질이 견고하게 결합되어 있어 분리하기 어렵기 때문이다^{5,6)}.

지금까지 제지슬러지에 관한 연구는 제지슬러지 조각재의 재활용에 관하여 일부 이루어져 왔으며,^{11,13-15)} 연소 특성에 관한 연구가 일부 있을 뿐¹⁶⁾ 재활용을 위한 소성온도에 따른 열분해 특성에 관한 연구는 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 현재 대두되고 있는 사업장폐기물 중 제지공정에서 발생하는 슬러지의 소성온도에 따른 열분해 특성을 파악하여 재활용을 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

본 실험에 사용된 제지슬러지는 국내 A제지 공장에서 발생하는 탈수슬러지를 채취하여 바람이 통하는 실내에서 풍건한 후 로드밀을 이용하여 미분쇄하였다. 분쇄된 슬러지를 100 μ m 이하로 체거름한 후 건조기를 이용하여 105 \pm 5 $^{\circ}$ C에서 건조하였으며, 이 건조된 슬러지를 PS(paper sludge)라고 명명하였다. 또한 건조된 제지슬러지를 전기로를 사용하여 400, 700 $^{\circ}$ C에서 3시간 동안 소성하였으며, 각각 PS4와 PS7로 명명하였다.

2.2 실험 방법

제지슬러지의 유·무기물의 함량을 파악하기 위하여 폐기물공정시험방법에 따라 삼성분을 분석하였다. 발열량은 발열량측정기(Parr6100 Calorimeter, Parr, USA)를 이용하여 측정하였으며, 원소분석기(Flash EA1112, Thermofinnigan, Italy)를 이용하여 원소분석을 실시하였다.

PS와 PS4, PS7 시료의 화학적 조성은 XRF

(ZSX100e, Rigaku, Japan)를 이용하여 분석하였으며, 입자의 결정구조는 XRD(D/Max-2200, Rigaku, Japan)로 측정하였다. 입자의 비표면적은 자동흡착장치(Autosorb-1c, Quanta Chrome, USA)에 시료 일정량을 기기에 부착된 셀에 넣고 50 micron/min으로 헬륨(He)을 주입하여, 100 $^{\circ}$ C에서 1hr 동안 시료전처리를 실시하고 BET식(Brnnaver·Emmett·Teller식)을 사용하여 구하였다. BET식은 Langmuir식을 다분자층 흡착에 확장한 것으로서, 다공성 물질에서의 흡착평형을 잘 나타내기 때문에 널리 이용된다. 이 흡착등온선은 흡착되는 분자와 흡착체 사이에 선택성이 없는 물리흡착에 적용될 수 있고, 흡착등온선으로부터 단분자층 흡착량을 쉽게 결정할 수 있어, 흡착제나 촉매의 표면적을 구하는데 널리 이용되고 있으며, BET식은 다음과 같다.

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{vmc} + \frac{c-1}{vmc} \left(\frac{P}{P_0} \right) \dots \dots \dots (1)$$

BET 흡착등온선 가정이 성립하는 흡착체에서 P/P₀에 대하여 P/v(P₀-P)를 그리면 기울기가 (c-1)/vmc, 절편이 1/vmc인 직선이 얻어지게 되며, 기울기와 절편을 더한 값의 역수가 바로 단분자층 흡착량인 vm이다¹⁷⁾.

입자의 미세구조는 SEM(JSM-6300, JEOL, Japan)을 사용하여 측정하였으며, 열적 중량변화는 N₂ 분위기에서 승온율을 10 $^{\circ}$ C/min로 1,300 $^{\circ}$ C까지 온도변화를 주어 TG-DTA(STA409PC Luss, Netzsch, Germany)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 삼성분 및 발열량

제지슬러지는 수분이 70.72%, 가연분 9.52% 그리고 회분이 19.76%로 나타났다((Table 1)). 수분을 제외한 건조고형물중 유기물함량은 32.52%이며, 무기물함량은 67.48%로 무기물이 상대적으로 많은 것으로 조사되었다. 본 제지슬러지는 무기물이 다량 존재하므로 이 등(2000)¹³⁾과 권 등(2004)³⁾이 연구한 바와 같이 벽돌과 같은 형태의 고형화도 가능할 것으로 판단된다. 김 등(1995)은

석탄회 경량골재 제조시에 건조 제지슬러지를 첨가함으로써 치밀질의 비용용 각피층과 발포성의 용융 내부층으로 구성을 갖는 석탄회 경량골재를 제조 할 수 있다고 보고하였다¹⁴⁾.

발열량측정기로 분석한 제지슬러지의 건조 고위 발열량은 2,791kcal/kg이었으며, 이 등(2002)의 2,365kcal/kg와 유사하였다¹⁸⁾. 원소분석 결과를 Dulong식에 적용하여 구한 건조 고위발열량은 1,327kcal/kg으로 실측발열량의 약 50% 수준으로 낮게 나타났다. 제지슬러지 발열량은 일반적인 하수슬러지의 약 2,000kcal/kg 보다는 높았고 폐수 처리슬러지 약 2,000~4,000kcal/kg 보다는 발열량이 낮았는데 이는 삼성분 분석에서 볼 수 있듯이 무기물의 함량이 많기 때문인 것으로 판단된다¹⁹⁾.

3.2 X-선 분석(XRF, XRD)

PS와 PS4, PS7의 성분분석 결과 PS에서는 Fe₂O₃가 66.40%로 가장 많이 함유되어 있었으며, CaO 15.80%, Al₂O₃ 9.42%, SO₃ 3.75%의 순으로 나타났다((Table 2)). 그 밖에 SiO₂, Na₂O, Cr₂O₃ 등도 함유되어 있었다. PS4는 Fe₂O₃가 76.00%, CaO 9.47%, Al₂O₃ 7.24%, SO₃ 3.53%

함유되어 있었으며, 그 밖에 SiO₂, Na₂O, Cr₂O₃ 등도 포함되어 있는 것으로 나타났다. PS7역시 Fe₂O₃가 77.80%로 가장 높은 함유량을 보였고 CaO 8.90%, Al₂O₃ 5.58%, SO₃ 3.39%가 포함되어 있었다. 소성온도가 증가함에 따라 Fe₂O₃와 Cr₂O₃를 제외한 다른 원소들의 상대적 함량비가 약간씩 감소하였으며, 이는 소성에 따른 원소들의 휘발에 의한 것으로 사료된다. 한 등(2004)은 펄톤산화 공정에 의해 과산화수소가 2가철과 반응하여 OH라디칼을 생성시킨 후 유기물과 OH라디칼이 반응하여 물과 R라디칼이 발생되고 철(Fe)이 슬러지로 침전한다고 하였으며, 이러한 이유로 인하여 본 제지슬러지에서도 Fe₂O₃가 다량 검출된 것으로 사료된다²⁰⁾.

(Fig. 1)은 X선-회절분석 결과를 나타낸 것으로 PS 시료에서는 CaCO₃가 주 피크를 나타내고 있으며, 그 밖에 Fe₃O₄이 주를 이루었지만 PS4와 PS7에서는 Fe₃O₄가 주 피크를 이루고 있었다. 이는 소성시 CaCO₃가 휘발되어 CO₂가 탈착되었기 때문인 것으로 판단된다. 임 등(1996)은 350~800°C에서 carbon이 carbonate(CO₃²⁻) 형태로 Ca와 결합을 하고 있다가 이 결합이 끊어지면서

[Table 1] Physicochemical and Thermal Characteristics of Paper Mill Sludge

Korean Proximate Analysis (wt %)		Dried Solids (wt %)		Element Composition (wt %)		High Heating Value (kcal/kg)
Moisture	70.72	Organic	32.52	C	10.34	2,791
Volatile Solids	9.52			Inorganic	67.48	
		O	16.84			
Ash	19.76	N	1.80			
		S	Not detected			

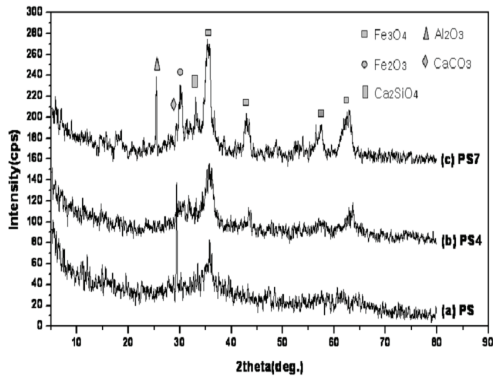
[Table 2] Chemical Component of Paper Mill Sludge by XRF Analysis [Unit : (%)]

Item	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Na ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	etc.
PS	9.42	0.85	3.75	0.39	15.80	0.25	66.40	3.36
PS4	7.24	0.82	3.53	0.36	9.47	0.41	76.00	2.17
PS7	5.58	0.67	3.39	0.25	8.90	0.42	77.80	2.99

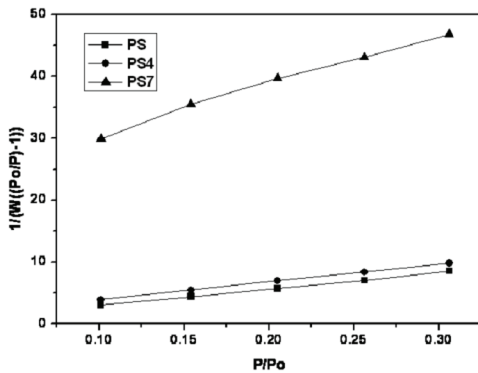
CO₂ 가스로 휘발된다고 하였다²¹⁾.

3.3 비표면적 및 주사전자현미경(SEM)

제지슬러지의 비표면적을 알아보기 위하여 비표면적 측정 후 흡착등온선을 BET식에 의해 계산하였다. [Fig. 2(a)]는 BET식에 의한 흡착등온선을 나타낸 것이며, [Fig. 2(b)]는 BET식에 의해 계산된 비표면적을 나타낸 것이다. 소성 전 제지슬러지(PS)의 경우 비표면적이 130m²/g이었으며, 400°C와 700°C에서 소성한 PS4와 PS7의 비표면적은 각각 114m²/g와 33m²/g으로 소성온도가 높



[Fig. 1] X-ray diffraction patterns of paper mill sludge.



(a) Adsorption isothermal line

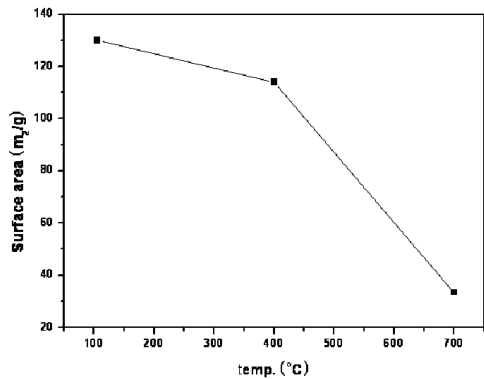
아짐에 따라 비표면적이 감소하였다.

[Fig. 3]은 제지슬러지 소성 전후의 SEM사진을 나타내었으며, 소성 전 PS에서는 독립입자의 모습으로 구형을 띠고 있는데 반하여, 소성 후인 PS4와 PS7에서는 입자들 간에 서로 녹아 붙어있는 모습을 볼 수 있다. 이는 소성시에 입자들의 고온에 따른 소결현상에 의한 것으로 판단된다. 소결이란 분말 입자들이 열적 활성화 과정을 거쳐 하나의 덩어리로 되는 과정을 말한다. 소결의 구동력은 열역학적으로 볼 때 시스템 전체의 표면에너지를 줄이는 것이다. 공극(bulk)에 비해 계면(interface)에는 잉여에너지(excess energy)가 있으므로, 소결 중 표면에너지는 입자들이 치밀화, 조대화되는 과정에서 감소된다²²⁾.

비표면적 측정결과와 SEM 사진을 확인한 결과 소성시의 온도변화에 따라 소결현상이 일어나기 때문에 소성시에 비표면적은 감소하고 SEM 사진에서는 녹아 붙어있는 모습을 볼 수 있었다.

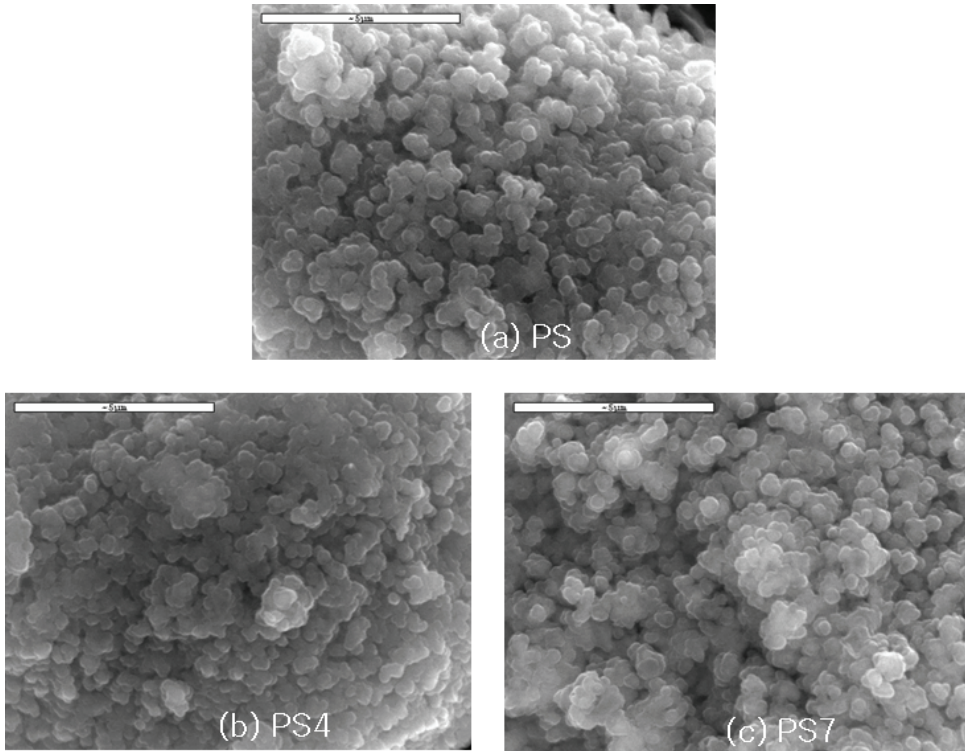
3.4 열중량(TGA)

제지 슬러지의 열중량 변화를 알아 보기 위하여 TGA분석을 실시하여 [Fig. 4]에 나타내었다. [Fig. 4]의 (a), (b), (c)에서 100°C에서의 무게 감량은 흡착수에 의한 무게 변화이며, 600°C까지의 무게 감량은 슬러지내의 결정수와 유기물이 빠

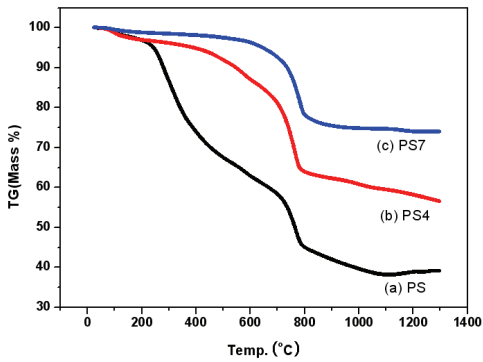


(b) Specific surface area variation

[Fig. 2] Specific surface area variation of paper mill sludge with sintering temperature.



[Fig. 3] SEM photography of paper mill sludge.



[Fig. 4] Thermal analysis of paper mill sludge.

져나오는 것으로 판단된다. 800°C이상에서의 무게 감량은 슬러지내에 잔류하는 CaCO₃가 휘발되어 CO₂가 탈착되기 때문인 것으로 판단된다. 앞에서 언급한 바와 같이 350~800°C에서 carbon은

carbonate(CO₃²⁻) 형태로 Ca와 결합을 하고 있다 가 이 결합이 끊어지면서 CO₂ 가스로 휘발된다. 또한 수산화알루미늄과 같은 금속들이 고온에서 가스 상태로 휘발되고, 연소시 생성된 황화물의 분해로 인해 황성분의 방출과 미연탄소성분의 연소에 따른 반응이 일어난 것을 알 수 있다. 본 연구의 열중량 분석 결과는 주 등(2003)¹⁵⁾과 육 등(2003)¹⁶⁾이 분석한 결과와 유사하였다.

4. 결론

본 연구는 제지공정에서 발생되는 슬러지의 열분해 특성을 파악하여 슬러지 재활용을 위한 기초자료로 활용하고자 하였으며, 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 제지슬러지의 수분함량은 70.72%이었으며, 가연분과 회분은 각각 9.52%와 19.76%로

나타났다. 건조 고형물 중 유기물과 무기물 함량은 각각 32.52%와 67.48%이었다.

2. 제지슬러지에는 Fe_2O_3 가 66.40%로 가장 많이 함유되어 있었으며, CaO (15.80%), Al_2O_3 (9.42%), SO_3 (3.75%)와 그 밖에 SiO_2 , Na_2O , Cr_2O_3 등도 미량 함유되어 있었다. 소성 전 보다 소성 후 그리고 소성온도가 증가함에 따라 Fe_2O_3 와 Cr_2O_3 를 제외한 다른 원소들의 상대적 함량비가 약간씩 감소하고 있는 것은 소성에 따른 원소들의 휘발에 의한 것으로 사료된다.
3. 소성 전 제지슬러지의 비표면적은 $130m^2/g$ 이었으며, $400^\circ C$ 와 $700^\circ C$ 에서 소성한 슬러지의 비표면적은 각각 $114m^2/g$ 와 $33m^2/g$ 으로 소성온도가 높아짐에 따라서 비표면적이 감소하였다. 이는 SEM 측정 결과 소결현상에 의한 것이었음을 확인할 수 있었다.
4. 열중량 분석 결과 $600^\circ C$ 까지는 결합수와 유기물 분해에 의한 중량 감소가 나타났으며, $800^\circ C$ 이후에는 금속들의 휘발 및 미연탄소분 연소에 의한 중량감소가 나타났다.

감사의 글

본 연구를 위하여 분석에 도움을 주신 강원대학교 삼척캠퍼스 공동실험실습관에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 주소영, 연익준, 김광렬, "제지 및 하수슬러지 소각재의 재활용을 위한 물리화학적 특성 및 포졸란 반응특성", 한국지반환경공학회, 4(4), pp. 35~43 (2003).
2. 정재춘 외 9인, 폐기물처리, 동화기술, pp. 583~591 (1998).
3. 권기홍, 백창용, "도금슬러지를 첨가하여 제작한 벽돌의 재활용 가능성 평가", 환경관리학회지, 10(1), pp. 45~54 (2004).
4. 권기홍, 서유덕, 남창모, 조병락, "고형화방법에 따른 하수슬러지 고화체의 물성 분석", 환경관리학회지, 8(3), pp. 217~222 (2002).
5. 김탁현, 박철환, 김상용, "슬러지 성상평가", Clean Technology, 13(2), pp. 87~98 (2007).
6. 권영택, 윤지훈, 배수한, "토양 개량제로서 하수슬러지와 굴 폐각 혼합처리 지렁이 분변토에 대한 평가" 한국폐기물학회지, 25(2), pp. 161~171 (2008).
7. 마산시환경시설사업소, 시설운영통계자료집 (2006년 하수·분뇨·침출수) (2006).
8. 해양수산부, 친환경적 투기해역 관리를 위한 범정부적 육상폐기물 해양투기 종합대책 (차관 정례브리핑 자료) (2006).
9. 해양경찰청, 시험연구보, 9, p. 248 (2006).
10. 환경부, 하수슬러지관리 종합대책 (2007).
11. 연익준, 박상찬, 조병렬, 김광렬, 이민희, "제지슬러지 소각비산재의 활성화에 따른 물리·화학적 특성", 한국폐기물학회지, 22(4), pp. 317~325 (2005).
12. 한국제지공업연합회, 제지산업 폐기물 발생 및 처리 현황 조사보고서 (2003).
13. 이무성, 나춘기, 송재준, "제지슬러지를 내부열원 및 발포제로 이용한 석탄회 인공경량골재 제조에 관한 연구", 한국폐기물학회지, 17(2), pp. 147~157 (2000).
14. 김환기, 박상숙, "제지폐수 슬러지 소각회를 함유한 점토벽돌의 물리적 특성과 용출에 관한 연구", 한국폐기물학회지, 12(2), pp. 189~198 (1995).
15. 주소영, 연익준, 이민희, 박준규, 김광렬, "시멘트 혼화제로서 제지슬러지 소각재의 재활용 특성", 대한위생학회지, 18(2), pp. 34~41 (2003).
16. 육찬남, 김정수, 한광수, "열중량 반응기를 이용한 제지슬러지의 연소 특성", 대한위생학회지, 18(3), pp. 48~58 (2003).
17. 고재철, " Mn_3O_4 의 합성과 SO_2 분해특성에 관한 연구", 삼척대학교 석사학위논문 pp. 42~44 (2000).
18. 이교우, 이성준, 이승우, 황정호, 정중수, "제지슬러지와 고발열량 산업폐기물의 혼합소각시의 가연 열량한계에 관한 실험", 한국폐기물학회지, 19(7), pp. 837~845 (2002).

19. 국립환경연구원, “유기성폐기물 종합관리기술 구축(I), 유기성폐기물 처리실태 및 특성조사” (2004).
20. 한금석, 남영우, 박태욱, “펜톤 산화에 의한 하수 슬러지로부터 유기산 생성특성”, 화학공학의 이론과 응용, 10(2), pp. 1642~1645 (2004).
21. 임병일, 최세영, 정형진, 오영제, “Citrate법을 이용한 수산화아파타이트 분말합성 및 소결 특성”, 한국세라믹학회지, 33(9), pp. 1003~1011 (1996).
22. 지영아, 강석중, “소결의 기본현상과 이론”, 요업재료의 과학과 기술, 8(3), pp. 290~299 (1993).

