

무기성 순환자원의 수소 활성화 및 이산화탄소 분해

*고재철 · 전제열 · 박준석 · 박영구[†]

*한국산업기술대학교 청정공정&소재연구소
강원대학교 환경방재공학과
(2009년 10월 12일 접수 ; 2009년 12월 21일 채택)

Hydrogen Activation and Carbon Dioxide Decomposition Using An Inorganic Recycling Resource

*Jae-Churl Ko · Jae-Youl Jeon · Joon-Seok Park · Young-Koo Park[†]

*Research Center for Clean Technology, Korea Polytechnic University,
Siheung 429-793, Korea
Dept. of Env. Disaster Prevention Eng., Kangwon National University,
Samcheok 245-711, Korea

(Received October 12, 2009 ; Accepted December 21, 2009)

Abstract : This research was conducted to estimate the characteristics of carbon dioxide decomposition using an inorganic sludge. The inorganic sludge was composed of high amount (66.8%) of Fe_2O_3 . Hydrogen could be reduced with 0.247, 0.433, 0.644, and 0.749 at 350, 400, 450, and 500°C, respectively. The carbon dioxide decomposition rates at 250, 300, 350, 400, 450, and 500°C were 32, 52, 35, 62, 75, and 84%, respectively. High temperature led to high reduction of hydrogen and better decomposition of carbon dioxide. The specific surface area of the sludge after hydrogen reduction was higher than that after carbon dioxide decomposition. The specific surface area of the sludge was more decreased with increasing of temperature.

Keywords : hydrogen reduction, carbon dioxide decomposition, inorganic sludge, Fe_2O_3

1. 서론

현대 사회의 급격한 산업화로 인하여 대기 중에 온실가스가 지속적으로 축적되어 지구 평균기온을 증가시키고 있으며, 이러한 지구온난화 현상은 현재의 인류가 직면한 가장 시급한 환경 문제로 대두되고 있는 실정이다. CO_2 ,

CH_4 , N_2O , CFCs 등 대기 중으로 배출되는 온실가스 중 전체 배출량의 55%를 차지하는 이산화탄소는 약 375 ppmv로 지난 100년간 약 35%가 증가한 것으로 나타나고 있으며, 매년 약 0.4% 이상의 가파른 상승을 보이고 있는 것으로 나타나 지구온난화의 주범으로 지목되고 있다[1-4].

이에 따라 지구온난화 문제를 해결하기 위하여 여러 국가들의 움직임으로 1992년 6월 브라

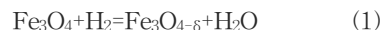
[†]주저자 (e-mail : ygpark@kangwon.ac.kr)

질에서 개최된 UN 환경개발회의에서 “기후변화협약”이 체결되었으며, 1997년 12월 제3차 당사국 총회에서 교토의정서가 채택됨으로써 1차 이행기간인 2008년부터 2012년까지 1990년 대비 평균 5.2%의 온실가스 감축에 결의하였다. 우리나라의 경우 개도국으로 분류되어 1차 공약기간에는 제약을 받고 있지 않지만, 2013년부터 시작되는 2차 공약기간 중에는 OECD(Organization for Economic Cooperation and Development) 회원국이면서, 이산화탄소 배출량이 세계 9위인 우리나라도 온실가스 배출 의무 부담국으로의 지정이 확실시되고 있어 이에 대한 대책마련이 시급한 상황이다[5, 6].

지금까지 이산화탄소 제어를 위해 연구되어 온 방법은 이산화탄소 포집법, 흡수법, 흡착법, 막분리법, 그리고 분해법 등으로 대별할 수 있다. 이 중 이산화탄소 포집법의 경우 이산화탄소 회수 비용이 전체 처리비용의 약 75~85%를 차지하고 있어 경제적인 공정개발이 필요한 상태이며, 흡수법의 경우 흡수제의 재생시 에너지 소비가 크고 장치의 규모가 크며, 흡수제가 부식되는 등의 문제점을 가지고 있다[7-8]. 흡착법과 막분리법의 경우 장치는 비교적 간단하지만 대용량 처리에는 용이하지 않은 단점을 가지고 있다[9]. 이에 반하여 이산화탄소 분해법은 마그네타이트 등을 이용한 산화환원 반응을 통하여 이산화탄소 및 NO_x, SO_x 등의 산소원자를 포함하는 유해물질의 분해가 가능하다. 또한 이산화탄소 분해 후 마그네타이트를 수소와 반응을 시킬 시에는 메탄, 메탄올, 에탄, 에탄올 등의 유용한 생성물을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다[10-12]. Tamaura와 Tahata(1990)는 스피넬 구조를 갖는 산소결합 상태의 마그네타이트가 약 300℃의 낮은 온도에서도 고효율의 이산화탄소 분해기능을 갖는다고 보고하였다[13]. 이후 많은 연구가 이루어져 현재는 거의 100%에 가까운 이산화탄소 분해효율을 갖는 우수한 촉매기능 물질들이 개발되고 있다.

스피넬 구조 페라이트와 수소가스를 반응시키면 페라이트 격자내 산소가 수소와 반응하여 식(1)과 같이 산소결합형 페라이트가 된다. 산소결합형 페라이트와 CO₂ 가스가 반응하게 되면 식(2)와 같이 산소결합형 페라이트는 산화되면서 CO₂ 가스를 분해시킨다. 여기서 δ는 산소결합 정도를 나타내는 비화학양론

(non-stoichiometry)을 나타낸다[14].



국제적 해양오염방지를 위하여 런던협약(London Convention) 96의정서가 발효됨에 따라 국토해양부는 해양오염방지법 시행규칙을 개정하여 2011년까지 해양투기를 전면 금지하기로 하였다[15]. 한편, 제지공정 중에 발생하는 오염물질의 일부는 폐수로 유출되므로 여기에 응집침전제를 가해 현탁 물질을 침전 분리하여 방류하고 있다. 이 침전 과정에서 다량의 제지슬러지가 발생되고 있으며, 그 처리 및 재활용 등이 큰 문제가 되고 있다. 제지공장에서 발생하는 폐기물은 국내 제지회사 중 25개 업체 38개 공장을 기준으로 2001년 1,756천 톤, 2002년 1,768천 톤이었으며, 이 중 탈수슬러지는 2001년 71.2%인 1,250천 톤, 2002년 72.4%인 1,280천 톤을 차지하였다[16, 17].

펜톤산화는 유기물을 분해하기 위하여 오래 전부터 사용되어 왔으며, 제지공장에서 발생되는 폐수 중에 함유된 유기물을 산화시키기 위하여 펜톤산화 공정을 적용하고 있다. 이 과정에서 발생하는 펜톤산화 슬러지에는 다량의 산화철(Fe₂O₃)이 함유되어 있다[18]. 이 등(2002)과 신 등(2003)은 산화철(Fe₂O₃)을 이용한 이산화탄소 분해 연구를 수행한 바 있다[14, 19]. 따라서 본 연구에서는 산화철(Fe₂O₃) 성분을 다량 함유하고 있는 제지공장에서 발생하는 펜톤산화 슬러지를 이용하여 이산화탄소 분해 특성을 평가하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 물성분석

본 연구에 사용한 실험재료는 펜톤산화 처리 후 발생된 무기성 슬러지(Inorganic Sludge)이며, 탈수케이크 상태의 시료를 열풍건조기에서 105℃에서 24시간 건조 후 마노막자사발을 이용하여 미세한 분말상태로 제조한 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

무기성 슬러지의 수소 환원 및 이산화탄소분해 특성을 살펴보기 위해서 결정구조는 XRD(Rigaku, D/Max-2200, Japan, 40KV,

30mA, CuK α target)로, 화학성분은 XRF(Rigaku, ZSX100E, Japan, 40KV, 30mA, Rh target)로 분석하였다. 입자의 비표면적은 자동흡착장치(Autosorb-1c, Quanta Chrome, USA)에 시료 일정량을 셀에 넣고 50 micron/min으로 헬륨(He)을 주입하여 100°C에서 1시간 동안 전처리한 후 BET식(Brnnaver · Emmett · Teller식)을 이용하여 구하였다. 시료의 열중량 변화는 TG-DTA(Thermo Gravimetry Differential Thermal Analysis, STA409PC Luxx, Netzsch, germany)를 사용하여 분석하였다.

2.2. 수소 환원 및 이산화탄소 분해반응

수소 환원 및 이산화탄소 분해를 위한 실험 장치는 Fig. 1과 같이 구성하였다. 105°C에서 24시간 건조된 무기성 슬러지 2 g을 내경 1.5 cm, 길이가 6 cm인 스테인레스 강 원통형 반응기에 충전시킨 후 원통형 전기로에 장착하였다. 반응기에 수소를 300 mL/min으로 3시간 동안 주입하고 충분한 수소 환원을 실시하였으며, 온도는 250°C에서 500°C까지 50°C씩 증가시켰다. 수소 환원 상태는 Fig. 1의 water trap에 생기는 응축수의 유무로 확인하였다.

이산화탄소 분해 실험은 수소의 유입을 차단하고 진공펌프를 이용하여 반응기 내부압력을

0 psi로 유지시킨 상태에서 이산화탄소를 14.7 psi정도가 될 때까지 반응기에 주입하였다. 이산화탄소 분해율은 이산화탄소가 분해됨에 따라 반응기 내부 압력이 강하되는 것으로 확인하였으며, 반응기 내부의 압력이 일정하게 유지되어 이산화탄소 분해가 종료될 때 까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 무기성 슬러지의 물리화학적 특성

무기성 슬러지의 결정구조를 살펴보기 위해서 X-선 회절(XRD) 분석을 실시하였으며, JCPDS 카드와 powder diffraction file (Alphabetical Indexes Inorganic Phase Sets 1-45)로 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. XRD 결과를 JCPDS카드와 비교한 결과 무기성 슬러지는 Fe₂O₃가 주피크를 형성하고 있음을 확인할 수 있었다.

무기성 슬러지의 화학성분을 살펴보기 위해서 XRF분석을 수행하였다(Table 1). 무기성 슬러지는 XRD 분석에서 주피크를 확인한 바와 같이 XRF 분석결과에서도 Fe₂O₃가 66.40%로 매우 높게 나타났는데, 이는 제지폐수 처리공정 중 펜톤산화 공정에 의하여 산화철(Fe₂O₃)이 다

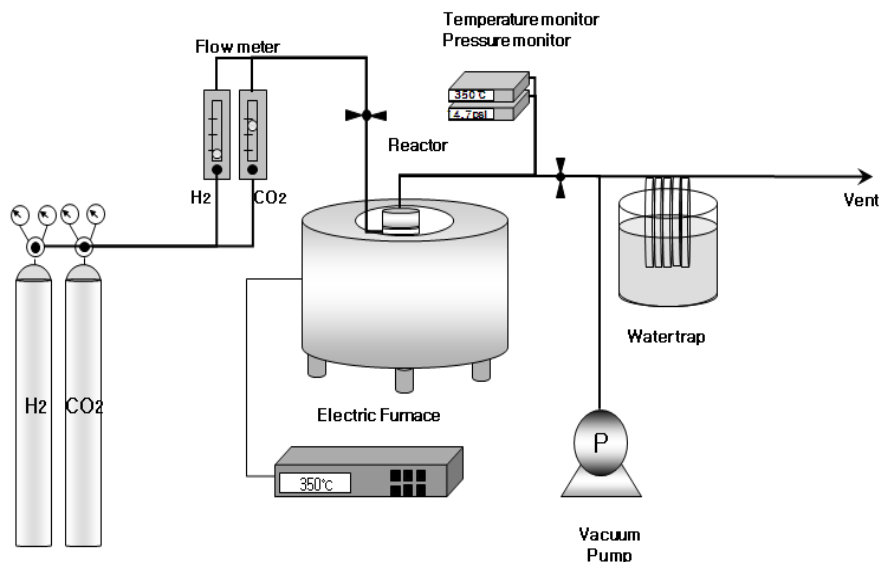


Fig. 1. Experimental apparatus for CO₂ decomposition.

량 검출되었기 때문에 사료된다. 박 (2005)과 한 등(2004)은 펜톤산화 공정에 의해 과산화수소와 2가철이 반응하여 OH라디칼을 생성시키고, 유기물과 OH라디칼이 반응하여 물과 R-라디칼이 발생하고 철(Fe)성분이 슬러지로 침전한다고 하였다[20, 21]. 이러한 이유로 인하여 본 실험에 사용된 무기성 슬러지에도 Fe₂O₃가 다량 함유되어 있는 것으로 판단된다. 또한 본 무기성 슬러지에는 CaO이 15.80%, Al₂O₃ 9.45%, SO₃ 3.75%로 비교적 높게 나타났으며, MnO(0.46%), Cr₂O₃(0.25%), NiO(0.17%) 등의 전이금속류도 검출되었다. 신 등(2003)과 Kato 등(1994)은 페라이트를 이용한 CO₂분해 반응은 Zn²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Cr²⁺등의 2가 금속의 종류에 따라 산화-환원 거동이 달라지게 된다고 하였다[19, 22].

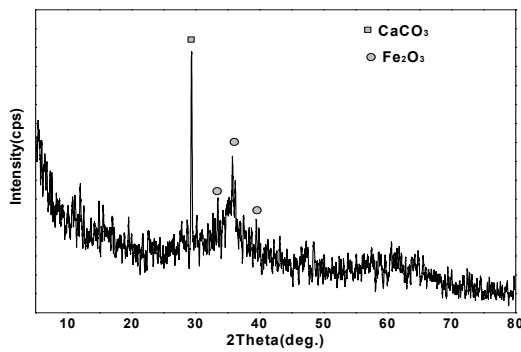


Fig. 2. X-ray powder diffraction pattern of the inorganic sludge used in this research.

3.2. 수소 환원

Fig. 3은 온도변화에 따른 수소 환원 후의 X-선 분말회절도이며, JCPDS 카드와 비교한 결과 α-Fe₂O₃과 α-Fe 등의 피크를 확인 할 수 있었다. 무기성 슬러지의 XRD 및 XRF 분석

결과 Fe₂O₃가 주피크를 형성하였으나(Fig. 2와 Table 1 참조), 수소 환원 후에는 α-Fe가 주피크를 형성(Fig. 3)하는 것으로 보아 이는 수소 환원에 의한 것으로 판단된다. 류 (2000)는 Fe₃O₄를 수소로 환원하면 Fe²⁺이온과 산소가 결합하여 α-Fe₂O₃와 α-Fe로 전이가 일어나 산소 결합(δ)이 생성된다고 하였다[23].

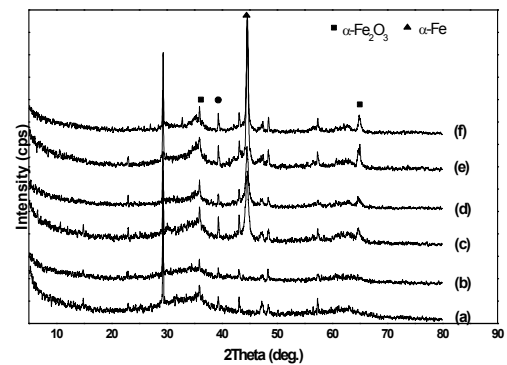


Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of the inorganic sludge after hydrogen reduction at various temperatures (250°C (a), 300°C (b), 350°C (c), 400°C (d), 450°C (e), and 500°C (f)).

수소유량 300 mL/min으로 주입시 환원된 촉매들의 수소 환원정도를 조사하기 위하여 열중량 분석을 실시한 결과 500°C에서 무게증가량이 7.55%로 가장 우수한 것으로 나타났다(Fig. 4). 250°C와 300°C의 경우에는 중량증가가 일어나지 않고 감소하였으며, 350°C에서는 2.47%, 400°C에서는 2.33%, 450°C에서는 6.45%로 온도가 상승함에 따라 중량증가 정도가 상승하는 것으로 나타났다. Table 2는 수소 환원에 따른 중량증가를 유 (2002)[24]의 수소 환원정도(δ) 계산식에 의하여 나타낸 것이다. 500°C에서의 수소 환원정도(δ)는 0.749로 가장 높은 값을 나타내었으며, 350°C, 400°C, 450°C에서의 수소 환

Table 1. Chemical Composition of the Inorganic Sludge by XRF Analysis

Compound	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	SO ₃	SiO ₂	MgO	Cl
Result (%)	66.4	15.8	9.45	3.75	0.88	1.60	0.50
Compound	MnO	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃	NiO	La ₂ O ₃	P ₂ O ₅	ZnO
Result (%)	0.46	0.40	0.25	0.17	0.16	0.14	0.04

원정도(δ)는 각각 0.247, 0.433, 0.644를 나타내었다. 이것은 온도 증가에 따른 산소결함 구조가 증가했기 때문으로 판단된다. 안 등(2000)은 스피넬 구조를 갖는 페라이트는 산소결함형으로 되어도 스피넬 구조를 이루고 있으며, 결정 격자내의 산소가 수소와 반응하여 Fe^{3+} 가 Fe^{2+} 로 환원된다고 하였다. 이 과정에서 Fe 양이온의 이온가 변화에 따른 이온반경의 증가와 척력의 증가에 의해 격자상수는 증가하게 되고, 산소결함 정도를 알려주는 δ 값 또한 증가한다[25]. 양과 임 (1998)은 수소 환원정도(δ)가 높아질수록 이산화탄소 분해율이 증가한다고 하였다[26].

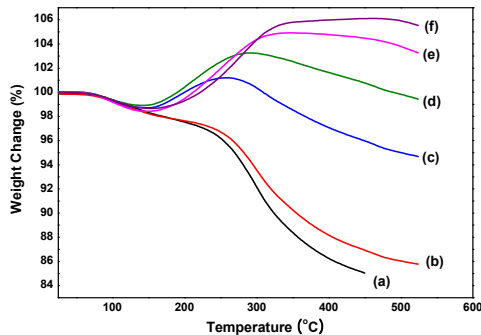


Fig. 4. TGA curves of the reduced inorganic sludge by hydrogen at various temperatures (250°C (a), 300°C (b), 350°C (c), 400°C (d), 450°C (e), and 500°C (f)).

3.3. 이산화탄소 분해

미분말 무기성 슬러지를 반응기에 일정량 넣고 250~500°C 사이에서 3시간 동안 수소 환원을 실시하여 산소결함형으로 제조하였으며, 반응기에 이산화탄소를 주입하고 내부압력변화에 따른 이산화탄소 분해효율을 측정하였다. Fig. 5는 온도 변화에 따른 압력변화를 나타낸 그림이다. 이산화탄소 분해율은 초기 압력(14.7 psi)

에 대한 체류시간에 따른 압력강하율로 계산하였다. 초기 압력 14.7 psi는 이산화탄소 주입으로 나타난 압력이며, 이산화탄소가 분해되면서 다른 가스가 생성되지 않기 때문에 여기에서 나타난 압력강하는 이산화탄소 분해와 비례관계가 있다. 이산화탄소 분해는 250~500°C 범위의 모든 온도에서 초기 5분 이내에서 급격하게 압력변화를 보였으며, 10분 이후부터는 압력의 변화가 천천히 감소하는 경향을 보여 이산화탄소 분해반응이 초기에 빠르게 이루어짐을 알 수 있었다. 이산화탄소 분해를 약 20분 동안 측정된 결과 250~500°C 범위에서 온도가 증가할수록 이산화탄소 분해율이 증가하여 250°C에서 약 32%, 300°C에서는 약 52%, 350°C에서는 약 35%, 400°C에서는 약 62%, 450°C에서는 약 75%이었으며, 500°C에서는 약 84%정도로 분해효율이 가장 높게 나타났다. 이 등(2001)은 스피넬상 LiMn_2O_4 를 이용하여 이산화탄소 분해를 실시하였으며, 350°C에서 가장 좋은 분해효율을 나타냈다고 하였다[5]. 그러나 본 연구에서는 350°C에서는 약 35%로 분해효율이 가장 낮았는데 이는 무기성 슬러지의 구성 물질들에 의해서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에서 $\alpha\text{-Fe}$ 형태로의 상변화가 이루어졌기 때문으로 판단된다.

Fig. 6은 이산화탄소 분해 후의 X-선 분말회절도이다. 수소 환원 후에 높게 나타났던 $\alpha\text{-Fe}$ 피크가 이산화탄소 주입에 의하여 빈 공간을 채우면서 Fe_2O_3 피크가 주 피크의 형태를 나타내고 있다. 약간의 $\alpha\text{-Fe}$ 피크는 미반응 상태로 존재하고 있는 것으로 판단된다.

Table 3은 온도변화에 따른 수소 환원 및 이산화탄소 분해 후의 비표면적을 측정하여 나타낸 것이다. 수소 환원 후의 비표면적 값이 더 높게 나타났는데 이는 수소 환원으로 산소빈자리가 발생되어 $\text{Fe}_2\text{O}_{3-\delta}$ 만큼의 비표면적이 증가된 것으로 보이며, 이산화탄소 분해 후의 비표면적이 낮은 것은 완전히 분해되어 다시 산소 빈자리가 채워졌기 때문으로 판단된다. 또한, 온도가 높아짐에 따라 입자의 소결(sintering)

Table 2. Reduction Degree (δ) of the Catalyst with Temperature.

Reduction temperature (°C)	250	300	350	400	450	500
Reduction degree (δ)	-	-	0.247	0.433	0.644	0.749

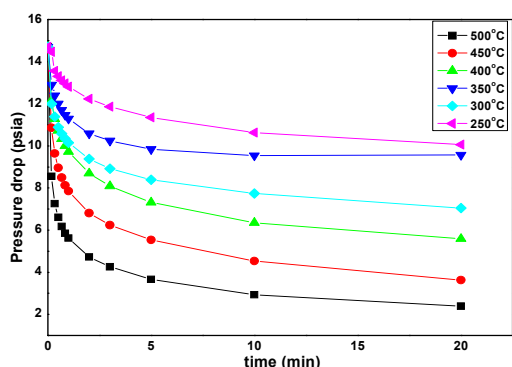


Fig. 5. Decomposition of the inorganic sludge from pressure drop.

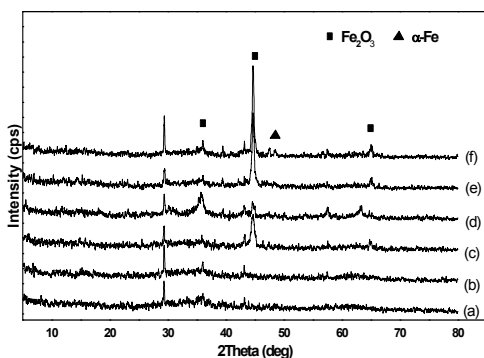


Fig. 6. X-ray powder diffraction patterns of the catalyst after CO_2 decomposition at various temperatures (250°C (a), 300°C (b), 350°C (c), 400°C (d), 450°C (e), and 500°C (f)).

현상으로 비표면적이 감소하고 있는 것으로 나타났다. 류 (2000)도 수소 환원시의 비표면적이 산소 결함으로 인해 이산화탄소 분해 후의 비표면적 보다 높게 측정되었다고 보고하였다 [23].

4. 결론

본 연구에서는 제지공정에서 발생하는 무기성 슬러지를 이용하여 이산화탄소 분해 특성을 평가하고자 하였으며, 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. X-선 분석결과 펜톤산화 처리된 무기성 슬러지에는 산화철(Fe_2O_3)이 66.40%로 가장 많은 함유량을 보였으며, Ca화합물 15.80%, Al_2O_3 9.45%, SO_3 3.75%가 함유되어 있었고 MnO (0.46%), Cr_2O_3 (0.25%), NiO (0.17%) 등의 전이금속류도 검출되었다.
2. 수소 환원정도(δ)는 온도가 상승할수록 증가하였다. 500°C에서의 수소 환원정도(δ)는 0.749로 가장 높은 값을 나타내었으며, 350°C, 400°C, 450°C에서의 수소 환원정도(δ)는 각각 0.247, 0.433, 0.644를 나타내었다.
3. 이산화탄소 분해율은 250~500°C 범위에서 온도가 증가할수록 증가하였으며, 250, 300, 350, 400, 450, 그리고 500°C에서의 분해효율은 각각 32, 52, 35, 62, 75, 그리고 84%정도를 나타내었다.
4. 수소 환원 후의 비표면적은 산소 결함으로 인해 이산화탄소 분해 후의 비표면적 보다 높게 나타났으며, 온도가 증가함에 따라 입자

Table 3. Specific Surface Area of the Inorganic Sludge after H_2 Reduction and CO_2 Decomposition

Temperature (°C)	Specific Surface Area (m^2/g)	
	After H_2 Reduction	After CO_2 Decomposition
250	118.4	110.4
300	112.0	99.8
350	98.5	85.6
400	78.5	70.8
450	66.2	59.0
500	51.6	50.4

의 소결(sintering) 현상으로 비표면적은 감소하는 경향을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 강원대학교 삼척캠퍼스 교원 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

1. S. K. Wang, Geological Carbon Sequestration: Now and After, *J. Kor. Soc. Ind. and Eng. Chem.*, **12(2)**, 21 (2009).
2. IPCC, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Camb. Univ. Pre, New York (2005).
3. J. Y. Lee, Y. K. Park, J. S. Park, S. H. Kim, J. C. Ko and Y. M. Jo, Ambient Adsorption of CO₂ Using an Inorganic Sorbent, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **24(1)**, 92 (2007).
4. S. K. Jeong, D. H. Kim, I. H. Baek, S. H. Lee, CO₂ Absorption in Ionic Liquids, *Kor. Chem. Eng. Res.*, **46(3)**, 492 (2008).
5. D. S. Lee, B. O Rim, C. H. Yang, P. H. Lee, The Optimum of CO₂ Decomposition Using Spinel Phase LiMn₂O₄, *J. Kor. Cer. Soc.*, **38(10)**, 894 (2001).
6. H. M. Eum, S. C. Kim, Oxy-Combustion Technology for CO₂ Capture, *J. Kor. Soc. Ind. and Eng. Chem.*, **12(1)**, 43 (2009).
7. K. M. Lee, Y. M. Jo, Adsorption Characteristics of Chemically Modified Sorbents for Carbon Dioxide, *J. Kor. Soc. Ind. and Eng. Chem.*, **19(5)**, 533 (2008).
8. Y. W. Park, I. H. Baek, S. D. Park, J. W. Lee, S. J. Park, CO₂ Removal Using MEA(monoethanolamine) Impregnated Mesoporous Materials, *J. Kor. Soc. Ind. and Eng. Chem.*, **45(6)**, 573 (2007).
9. W. J. Jang, Y. I. Yoon, S. D. Park, Y. W. Lee, I. H. Baek, Adsorption of CO₂ Using Mixed Aqueous Solution of N-methyldiethanolamine with Piperazine for Pre-combustion CO₂ Capture, *J. Kor. Soc. Ind. and Eng. Chem.*, **19(6)**, 645 (2008).
10. H. C. Shin, K. D. Jung, S. H. Han, S. C. Choi, Decomposition of H₂O with Ferrite Powders for Hydrogen Generation, *J. Kor. Cer. Soc.*, **37(1)**, 90 (2000).
11. H. C. Shin, J. W. Kim, J. C. Choi, K. D. Jung and S. C. Choi, CO₂ Decomposition with Waste Ferrite, *J. Kor. Cer. Soc.*, **40(2)**, 146 (2003).
12. B. O. Rim, S. H. Kim, Y. G. Park, The Decomposition of Carbon-dioxide and Methanation with Activated Magnetite, *J. Kor. Soc. for Atm. Env.*, **15(2)**, 183 (1999).
13. Y. Tamaura, M. Tahata, Complete Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Using Cation Excess Magnetite, *Nature*, **346**, 255 (1990).
14. B. S. Lee, M. S. Kim, S. C. Choi, J. H. Oh, J. C. Lee, Preparation and Characterization of Ferrite Supported on Porous Ceramic Fiber Composites for CO₂ Decomposition, *J. Kor. Cera. Soc.*, **39(8)**, 801 (2002).
15. J. C. Ko, S. H. Kim, Y. K. Park, J. Y. Jeon, J. H. Kim, J. S. Park, Pyrolysis Characteristics of Sludge Discharged from Paper Mill Process, *J. Kor. Org. Res. Recy. Ass.*, **17(1)**, 80 (2009).
16. S. H. Lee, W. K. Bang, C. E. Kim, A Study on the Utilization of Industrial Stew Wastes Manage, *J. Kor. Soc. Waste Mange.*, **12(3)**, 253 (1995).
17. Korea Paper Manufacturers' Association, Trend of Generation and Treatment of Solid Wastes from Paper Industry (2003).
18. J. C. Ko, S. H. Kim, Y. K. Park, J. Y. Jeon, J. S. Park, Heavy Metal Leaching Characteristics of Sludge from Paper Mill Process with Sintering Temperature, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **26(1)**, 80 (2009).
19. H. C. Sin, J. C. Choi, K. D. Jung, S. C. Choi, Decomposition of Carbon Dioxide

- Using Sr Ferrites with Various Compositions, *J. Kor. Cera Soc.*, **40(2)**, 191 (2003).
20. J. L. Park, The Reuse of Inorganic Sludge in Dyeing Wastewater Treatment (I), *J. Kor. Soc. Env. Eng.*, **11(3)**, 169 (2005).
21. K. S. Han, Y. W. Nam, T. U. Park, A Characteristic on the Reduction of VFAs in Sewage Sludge by Fenton's Oxidation, *Rheories & Applications of Chem, Eng.*, **10(2)**, 1642 (2004).
22. H. Kato, T. Kodama, M. Tsuji, Y. Tmaura, Decomposition of Carbon Dioxide to Carbon by Hydrogen Reduced Ni (II)-bearing Ferrite, *J. Mater. Sci.*, **29**, 5689 (1994).
23. D. S. Rue, A Study on the Decomposition of Carbon Dioxide using Spinel Phase Magnetite, Master Thesis, Hong Ik Univ. (2000).
24. K. P. Yoo, Phase Transitions of LiMn_2O_4 and Fe_3O_4 Catalysts for CO_2 Decomposition, Ph. D. Thesis, Hong Ik Univ. (2002).
25. J. R. Ahn, D. S. Bae, J. S. Kim, CO_2 Decomposition Properties of Ternary Ferrites Synthesized by the Wet Processing, *J. Kor. Cera Soc.*, **37(10)**, 962 (2000).
26. C. M. Yang, B. O. Rim, Kinetics of CO_2 Decomposition over CuO-Magnetite and ZnO-Magnetite Catalysts, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **15(4)**, 79 (1998).