

소성온도에 따른 제지공정 슬러지의 중금속 용출특성 연구

고재철 · 김승호* · 박영구* · 전제열* · 박준석*†

한국산업기술대학교 청정공정&소재연구소, 강원대학교 환경방재공학과*
(2009년 1월 2일 접수 ; 2009년 3월 15일 채택)

Heavy Metal Leaching Characteristics of Sludge from Paper Mill Process with Sintering Temperature

Jae-Churl Ko · Seung-Ho Kim* · Young-Koo Park* · Jea-Yeoul Jeon* · Joon-Seok 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 January 2, 2009 ; Accepted March 15, 2009)

Abstract : This research was performed to evaluate heavy metal leaching characteristics of the sludge from paper mill process with sintering temperature. Heavy metal leaching of the sludge was characterized with Korean Leaching Test and Toxicity Characteristic Leaching Procedure. The test sludge was composed of 70.72% of moisture, 9.5% of volatile solids and 9.76% of fixed solids. As a result of XRF analysis, Fe was the highest inorganic element in approximately 83%, which implies the recycling possibility of the sludge in reuse of Fenton chemicals and artificial lightweight aggregate. Leaching of heavy metals from sintered sludge was lower than the dry ones. However, there was no significant difference in leaching characteristics between the sludges sintered at 350°C and 650°C. Zn and Fe were leached more greatly in TCLP and KLT methods respectively.

Keywords : paper mill sludge, heavy metal leaching characteristics, sintering temperature

1. 서론

오늘날 지구는 산업의 발달과 더불어 환경오염이라는 커다란 문제가 날로 심각해져 가고 있으며 그 영향과 특징 또한 복잡하고 다변화적인 성향을 띠고 있다. 특히, 도시의 발전으로 인한 인구밀집과 산업화의 발달에 의해 폐기물의 발생은 그 다양성과 양에 있어 문명발전의

속도에 비례하여 매우 빠른 속도로 증가하고 있으며, 이들 폐기물의 적정처리는 사회적인 문제로 대두되고 있다[1-3]. 또한 대도시의 인구 밀집에 의해 환경에 대한 관심이 고조되어 폐수처리 방류수기준이 더욱 강화됨에 따라 폐수처리 공정에서 발생하는 슬러지의 양도 매년 급증하고 있는 실정이다. 2005년 전국 하·폐수 슬러지 발생량은 18,501톤/일이며, 이 중 하수 슬러지가 7,052톤/일(38%), 폐수슬러지가 11,449톤/일(62%)을 차지하고 있다[4].

†주저자 (e-mail : wan5155@kangwon.ac.kr)

2003년 7월부터 유기성 슬러지류의 직매립이 금지되어 해양투기의 양이 증가하여 왔으나, 런던협약 96의정서에 의하여 국제적인 규제가 강화되고, 비준안이 2006년 3월에 통과됨에 따라 우리나라에서도 해양배출에 대한 규제를 하지 않을 수 없게 되었다[5-7]. 해양수산부에서는 배출량이 계속적으로 증가해 온 슬러지류에 대한 규제를 중점적으로 검토하여 2005년 5월 22일에 해양오염방지법 시행규칙을 개정하여 규제항목을 대폭 증가시켰으며, 이에 따라 2011년도에는 슬러지류 대부분이 해양배출이 불가능하게 될 것으로 예상된다[7].

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 1,768천톤으로 나타났으며, 이 중 탈수 슬러지가 2001년 71.2%인 1,250천톤, 2002년 72.4%인 1,280천톤이 발생하였다[8,9].

펜톤산화는 유기물을 분해하기 위하여 오래전부터 사용되어 왔으며, 매립지 침출수[10,11], 유기산 세정약품[12], 난분해성 유기물질[13]을 완전 산화하여 중간 생성물질인 아세트산 등 유기산 생성과정을 거쳐 이산화탄소와 물 등의

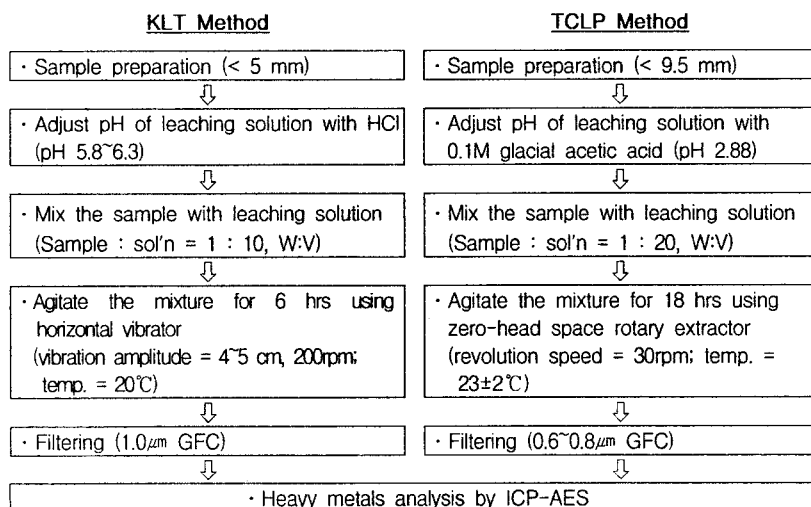
최종 산물로 전환시키는 공정이다. 제지공장에서 발생하는 폐수 중에 함유된 유기물을 산화시키기 위하여 펜톤산화 공정을 적용하고 있으며, 이 과정에서 발생하는 펜톤처리 공정슬러지에는 다량의 철(Fe)분이 함유되어 있다. 따라서 본 연구에서는 제지공정에서 펜톤처리 후 배출되는 공정슬러지를 열처리한 후 한국폐기물공정시험방법(KLT, Korean Leaching Test)과 TCLP법(Toxicity Characteristic Leaching Procedure)을 이용하여 중금속 용출 특성을 평가하였으며, 제지슬러지의 재활용을 위한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서는 경기도 A 제지공장에서 펜톤처리 후 발생하는 슬러지를 필터프레스(filter pressing)한 후 나오는 슬러지 케이크를 채취하여 시료로 사용하였다. 이 시료를 건조기에서 105±5℃로 건조시킨 후 로드밀을 사용하여 분쇄한 후 100µm이하로 체거름하였고, 전기로에서 각각 350℃와 650℃에서 소성한 후 테시케이더에 보관하여 용출시험에 사용하였다.

2.2. 실험방법



Scheme 1. KLT and TCLP methods for heavy metals analysis.

펜톤처리 후 발생하는 탈수 슬러지 케이크(이하 '제지슬러지')의 유·무기물 함량을 알아보기 위하여 세 가지 성분 분석을 실시하였으며, 무기물의 화학적 성분 분석을 위해 XRF(X-ray Fluorescence Spectrometer, ZSX100e, Rigaku, Japan) 분석을 실시하였다. 중금속 용출특성은 Scheme 1과 같이 한국폐기물공정시험방법(KLT, Korean Leaching Test)과 TCLP법(Toxicity Characteristic Leaching Procedure)에 따라 전처리한 후 비교분석하였다.

KLT법은 정제수에 염산을 넣어 pH 5.8~6.3으로 조절한 용매를 사용하여 시료 : 용매 = 1 : 10(W:V)으로 혼합한 후 수평진탕기를 사용하여 상온, 상압하에서 200회/분으로 6시간 동안 용출하였다. TCLP법은 정제수에 초산(glacial acetic acid)을 넣어 pH 2.88로 조절한 용매로 시료 : 용매 = 1 : 20(W:V)으로 혼합하여 뚜껑이 달린 테프론 용기에 상부 공간(headspace)이 없도록 채운 후 회전진탕기(Zero-Headspace Extractor)를 사용하여 온도 23±2°C에서 30±2회/분으로 18시간 동안 용출하였다.

용출한 용액의 중금속 농도는 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer, Vista-PRO, Varian, Australia)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 3성분 분석

Fig. 1에 나타난 바와 같이 본 제지슬러지는 수분이 70.72%, 휘발성고형물(VS)은 9.52%, 그리고 고정고형물(FS)이 19.76%로 나타났다.

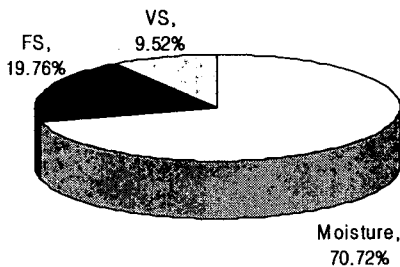


Fig. 1. Korean proximate analysis of paper mill sludge.

슬러지는 상수, 공업용수, 산업용폐수, 하수 및 분뇨, 축산폐수 등의 수처리 공정에서 발생하는 고체상 산물이며, 이중 유기물(VS, volatile solids) 함량 40%를 경계로 40% 이상을 유기성 슬러지, 40% 미만은 무기성 슬러지로 구분하는데[6], 현행 직매립금지 조치는 유기물함량 40%이상인 유기성 슬러지에 대하여 적용하고 있다. 슬러지는 수분함량 85% 이하로 탈수·건조한 후에는 관리형 매립시설에 매립이 가능하다. 그러나 시설용량 10,000 m³/일 이상의 하·폐수종말처리시설과 700 m³/일 이상의 폐수배출시설, 축산폐수·분뇨처리시설에서 발생하는 슬러지는 바로 매립할 수 없다. 다만, 매립가스를 회수하여 재이용하는 시설이 설치된 매립시설의 경우에는 500톤/일 미만까지는 수분함량 75% 이하로 처리하여 매립할 수 있다[8]. 본 실험에 사용된 제지슬러지는 수분함량이 약 71%이고, 유기물 함량이 약 10%로 양호한 상태이어서 매립처리가 가능할 수도 있지만 우리나라의 환경정책에 따라 매립은 점점 줄어들어가고 재활용을 촉진하고 있기 때문에 적절한 재활용 방안으로 자원화를 모색할 필요가 있을 것으로 판단된다.

수분을 제외한 건조고형물중 유기물함량은 32.52%이며, 무기물함량은 67.48%로 무기물이 상대적으로 많았다. 이에 따라 무기물이 다량 존재하므로 벽돌과 같은 형태의 고형화도 가능할 것으로 판단된다. 김 등(1995)은 석탄회 경량골재 제조시 건조 제지슬러지를 첨가함으로써 치밀질의 비용용 각피층과 발포성의 용융 내부층으로 구성을 갖는 석탄회 경량골재를 제조할 수 있다고 하였다[14].

3.2. X-선 형광분석(XRF)

Table 1은 소성하지 않은 105°C 건조 제지슬러지의 무기물 구성성분을 나타낸 것으로, 철(Fe)은 전체 무기성분의 약 83%를 차지하고 있으며, 칼슘(Ca)이 약 8%, 알루미늄(Al)이 약 4%, 그리고 황(S)이 약 2% 정도로 나타났다. 이 밖에 Cr, Mg, Cu 등 미량의 금속들로 구성되어 있다. 이처럼 제지슬러지에 철(Fe)성분이 다량 함유되어 있는 것은 폐수처리 과정에서 펜톤산화 공정을 거쳤기 때문으로 판단된다. 일반적으로 펜톤산화 공정에서는 과산화수소가 Fe²⁺와 반응하여 OH라디칼을 생성시킨 후 이 OH라디칼이 유기물과 반응하여 물과 R-라디칼

Table 1. Chemical Composition of the Paper Mill Sludge by XRF Analysis

Element	Fe	Ca	Al	S	F	P	Si	Mn
Results (%)	82.6	8.11	3.68	1.56	0.66	0.49	0.40	0.39
Element	Cr	Na	Mg	Ni	La	Cu	etc.	-
Results (%)	0.39	0.30	0.30	0.22	0.16	0.13	0.61	-

이 발생되며, 이 과정에서 유기물이 분해된다 [15].

박(2005)은 염색폐수 처리공정에서 발생하는 무기슬러지에 함유되어 있는 철분을 회수하고 회수된 철분을 펜톤 촉매로 재사용하기 위한 연구를 수행하였다[16]. 펜톤처리 슬러지의 산처리 후 용해된 철분은 2가 및 3가가 모두 함유되어 있었으며, 슬러지에 황산을 가하여 pH를 2로 하면 초기 슬러지 속에 함유된 총 철분의 약 96% 정도가 용해될 수 있다고 하였다. 용해된 철을 펜톤시약으로 재사용하기 위한 환원 반응에서 황산을 가하여 pH를 1.82로 유지하면서 철을 주입하여 반응시킨 결과 초기 시료 속의 3가철 이온이 대부분 2가철로 환원되었으며, 환원철을 산화촉매로 사용하여 염색폐수에 대하여 펜톤처리하여 74% 정도의 CODcr 제거율을 얻을 수 있었다. 또한 구 등(2000)은 펜톤처리 공정에서 발생하는 슬러지를 응집제 및 펜톤산화 촉매제로 전처리 없이 재이용하는 방안을 도입하여 과다하게 소요되는 약품 비용을 절감하고 펜톤산화 공정에서 발생하는 과량의 슬러지 처리 문제를 해결할 수 있다고 하였다[17].

이 등(2000)은 제지슬러지를 내부열원 및 발포제로 이용하는 석탄회 경량골재 제조시 10%의 제지슬러지 첨가만으로도 치밀질의 비용음 각피층과 발포성의 용음 내부층으로 구성되고 밀도가 1.0~1.5 g/cm³ 범위를 갖는 석탄회 경량골재를 제조할 수 있다고 하였다[18].

본 실험에 사용된 제지슬러지는 철 성분이 다량 함유되어 있는 것으로 확인되었으며, 위에서 언급한 바와 같이 많은 기술들이 연구되고 있어 충분한 재활용 가능성이 있을 것으로 사료된다.

3.3. 중금속 용출특성

제지슬러지를 온도에 따라 각각 350℃와 650℃에서 소성한 후 중금속 용출특성을 평가하

였다. 먼저 한국폐기물용출시험방법(KLT)에 의한 중금속용출 실험결과를 Table 2와 Fig. 2에 나타내었다. S-105는 제지슬러지를 105±5℃에서 단순 건조한 시료이며, S-350과 S-650은 각각 350℃와 650℃에서 소성한 시료이다. 용출시험 결과 제지슬러지를 건조하거나 소성한 모든 시료에서 Pb, Cd, As, 그리고 Hg은 검출되지 않았다. 단순 건조만 실시한 S-105에서 구리(Cu)는 2.21 mg/L로 용출되어 폐기물관리법에 의한 지정폐기물 판정 기준치(1.0 mg/L) 보다 약 1.21 mg/L 높게 나타났지만, S-350과 S-650에서는 각각 0.03 mg/L, 0.01 mg/L로 기준치 이내로 낮게 나타났다. 크롬(Cr)의 경우에도 농도는 S-105에서 1.92 mg/L로 지정폐기물 판정 기준치보다 약 0.42 mg/L 더 높게 나타났지만, S-350과 S-650에서는 각각 0.69 mg/L와 0.10 mg/L로 기준치 이내로 나타났다. 제지슬러지 원시료에서 가장 높은 농도를 보였던 철(Fe)은 S-105에서 21.82 mg/L로 과량 용출되었지만, S-350에서는 0.03 mg/L, S-650에서는 0.01 mg/L로 용출량이 현저하게 감소되었다. 이러한 결과는 소성온도가 높아짐에 따라서 중금속들이 산소와 결합하여 산화물의 형태를 갖추거나 고온 소성에서 휘발되어 용출되는 중금속의 양이 감소하였기 때문으로 판단된다.

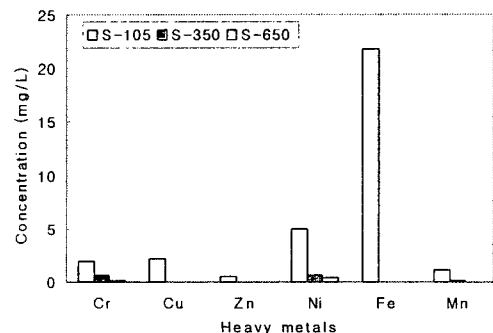


Fig. 2. Heavy metal leaching concentration by KLT method.

Table 2. Heavy Metal Leaching Concentration by KLT Method (Unit : mg/L)

Sample \ Heavy metal	Cr	Pb	Cd	As	Hg	Cu	Zn	Ni	Fe	Mn
S-105	1.917	ND	ND	ND	ND	2.214	0.498	5.007	21.816	1.133
S-350	0.693	ND	ND	ND	ND	0.025	0.008	0.637	0.029	0.164
S-650	0.103	ND	ND	ND	ND	0.010	ND	0.335	0.014	ND
Permission Standard	1.5	3.0	0.3	1.5	0.005	1.0	-	-	-	-

ND : Not Detected

Table 3. Heavy Metal Leaching Concentration by TCLP Method (Unit : mg/L)

Sample \ Heavy metal	Cr	Pb	Cd	As	Hg	Cu	Zn	Ni	Fe	Mn
S-105	0.620	ND	ND	ND	ND	1.227	11.397	4.707	3.190	8.956
S-350	0.506	ND	ND	ND	ND	0.320	8.255	0.709	0.219	8.583
S-650	0.273	ND	ND	ND	ND	0.237	2.590	0.676	0.033	4.970
Permission Standard	5.0	5.0	1	5.0	0.2	-	-	-	-	-

ND : Not Detected

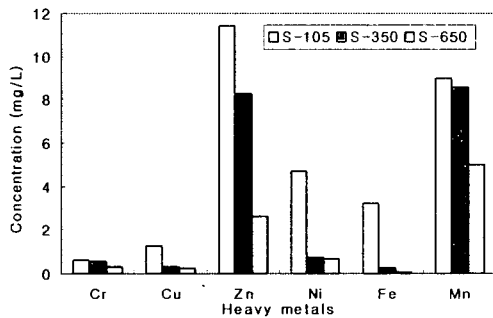


Fig. 3. Heavy metal leaching concentration by TCLP method.

정 등(2008)은 다량의 중금속을 함유하고 있는 염색 및 피혁 슬러지를 350~550℃까지 변화시켜 탄화시킨 후 중금속 용출시험을 한 결과 모든 항목에서 규제기준 이내로 나타났으며, 탄화 온도에 따른 뚜렷한 용출경향은 나타나지 않았다고 하였다[19]. 고온에서 소성한 결과 중금속 용출특성이 현저하게 감소한 것은 본 연구결과와 일치하였다. 그러나 본 연구에서와 달

리 정 등(2008)의 연구에서는 온도에 따른 용출 특성의 차이가 없다고 하였는데 이는 탄화 전 물질에 대한 용출분석이 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다. 본 연구에서도 단순 건조한 시료에서는 높게 용출되었던 중금속이 350℃와 650℃에서는 현격히 감소하였으나 350℃와 650℃에서의 농도차는 크지 않은 것으로 나타났다.

TCLP에 의한 중금속용출 실험결과를 Table 3과 Fig. 3에 나타내었다. KLT에서와 마찬가지로 Pb, Cd, As, Hg 등의 유해중금속은 검출되지 않았으며, 크롬(Cr)의 경우는 S-105에서 0.62 mg/L이 용출되었고, S-350과 S-650에서 각각 0.51 mg/L와 0.27 mg/L로 규제기준치 이내로 용출되었다. 철(Fe)은 S-105에서 3.19 mg/L로 용출되었지만, S-350에서는 0.22 mg/L, S-650에서는 0.03 mg/L로 현저하게 용출량이 감소되는 것이 확인되었다. 아연(Zn)의 경우 KLT에서와 달리 S-105에서 11.40 mg/L, S-350과 S-650에서 각각 8.26 mg/L과 2.6 mg/L로 높게 용출되었으나 소성온도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 망간(Mn)의

경우에도 S-350에서 8.96 mg/L, S-350에서 8.58 mg/L, S-650에서 4.97 mg/L로 소성 후에 용출량이 감소하는 경향을 보이고 있다. 니켈(Ni)은 S-105에서는 4.71 mg/L이었지만, S-350과 S-650에서 각각 0.71 mg/L, 0.68 mg/L로 감소하였다. 이는 KLT 방법에서 살펴본 바와 같이 소성시 중금속들이 산소와 결합하여 산화물로 형성되거나, 고온 소성시 휘발에 의해 중금속의 용출량이 낮아지는 것으로 판단된다.

KLT와 TCLP에서 뚜렷한 차이점을 나타낸 것은 아연과 철의 용출특성이었는데(Table 2와 3 참조), 아연은 TCLP에서 KLT 보다 약 23배 높게 용출되었으며 철은 KLT에서 TCLP 보다 약 7배 높게 용출되었다. 중금속 용출특성은 용출방법, 용출용매의 특성, 용출용매와 시료의 혼합비, 용출시간, 용출용매의 pH 등에 따라 달라진다[20]. 특히 중금속 용출특성은 용출용액의 pH에 가장 큰 영향을 받는데 본 연구에서 KLT는 pH 5.8~6.3으로 조절한 용액을 TCLP는 2.88로 조절한 용액을 용출용매로 사용하였기 때문인 것으로 판단된다.

권 등(1998)은 아연(Zn), 망간(Mn)등은 강산성에서 용출량이 많고, 크롬(Cr), 납(Pb), 구리(Cu)는 약산성에서 용출량이 많았다고 하였다[21].

4. 결론

본 연구는 제지공정에서 펜톤처리 후 배출되는 공정슬러지를 열처리한 후 KLT와 TCLP 방법을 이용하여 중금속 용출 특성을 평가하고 제지슬러지의 재활용을 위한 기초 자료로 활용하고자 하였으며, 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 제지슬러지는 수분이 70.72%, 휘발성고형물(VS)이 9.52%, 그리고 고정고형물(FS)이 9.76%로 나타나 매립처리도 가능한 것으로 판단되었다.
2. 제지슬러지의 무기물 성분은 철(Fe)이 약 83%를 차지하고 있으며, 칼슘(Ca)이 약 8%, 알루미늄(Al)이 약 4%, 그리고 황(S)이 약 2% 정도로 나타나 펜톤 처리시 철축매제로 재사용하거나 석탄회 경량골재 제조 등 재활용 가능성이 충분한 것으로 평가되었다.
3. KLT와 TCLP 방법에 의한 용출특성 분석

결과 제지슬러지의 소성은 소성 전보다 중금속 용출농도를 크게 감소시켰다. 그러나 350℃와 650℃에서의 중금속 용출 농도차는 크지 않은 것으로 나타났다.

4. 아연은 TCLP에서 KLT 보다 약 23배 높게 용출되었으며 철은 KLT에서 TCLP 보다 약 7배 높게 용출되었다.

감사의 글

본 연구는 2008년도 교원연수비 지원에 의하여 수행되었으며, 연구비를 지원해 주신 강원대학교 삼척캠퍼스에 감사드립니다.

참고문헌

1. I. J. Yeon, S. C. Park, B. R. Jo, K. Y. Kim, M. H. Lee, Physico-Chemical Characteristics of Activated Paper Sludge Incineration Fly Ash, *Kor. Soc. Waste Manage.*, **22**(4), 317 (2005).
2. A. Jakob, S. Stuki, Evaporation of Heavy Metals during the Heat Treatment of Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash, *Environ. Sci. & Technol.*, **29**(9), 2429 (1995).
3. B. G. Jung, D. Y. Kim, M. S. Kim, C. H. Kim, Y. S. Ko, N. C. Sung, The Characteristics of Manufactured Artificial Lightweight Aggregate by Various Mixing Ratios and Sintering Temperature with Sewage Sludge Ash, Clay, and Waste Plastic, *Kor. Soc. Waste Manage.*, **25**(2), 154 (2008).
4. T. H. Kim, C. H. Park, S. Y. Kim, The present Status of Standard Sludge Characterization Method, *Clean Technol.*, **13**(2), 87 (2007).
5. J. Y. Ko, C. G. Phae, I. H. Do, J. S. Park, Evaluation of Landfilling Method of Organic Sludge from Mix of Pre-treated Organic Sludge and Municipal Solid Waste, *J. Kor. Soc. Env. Eng.*, **30**(3), 278 (2008).

6. Y. K. Kim, C. G. Phae, D. S. Ryu, Study on Improving Countermeasures of Organic Sludges Treatment through Regulation & System, *Proc. of the 2006 Spring Conf. of Kor. Soc. Waste Manage.*, 512 (2006).
7. C. S. Shin, Comprehensive Countermeasures for Organic Sludges Treatment, *Proc. of the 2006 Spring Conf. of Kor. Soc. Waste Manage.*, 1 (2006).
8. S. H. Lee, W. K. Bang, C. E. Kim, A Study on the Utilization of Industrial Wastes, *Kor. Soc. Waste Manage.*, 12(3), 253 (1995).
9. Korea Paper Manufacturers' Association, "Trend of Generation and Treatment of Solid Wastes from Paper Industry", (2003)
10. J. C. Won, J. Y. Lee, U. H. An, W. Namkoong, C. H. Yoon, Treatment of Landfill Leachate by Fenton Oxidation Process, *Kor. Soc. Waste Manage.*, 16(3), 314 (1999).
11. M. J. Jo, "Kinetic Analysis of Leachate Treatment Using Fenton's Oxidation", Master Thesis, Korea University (1999).
12. D. H. Kim, K. H. Lee, Treatment of Organic Acid Cleaning Reagent Using Fenton Oxidation, *J. KSWQ*, 14(1), 13 (1998).
13. M. H. Kang, S. H. Kim, Y. G. Park, J. S. Park, Effect of Vegetable Oils Addition on Fenton Treatment of PAHs-contaminated Soil, *J. Kor. Organic Resour. Recycling Assoc.*, 14(1), 160 (2006).
14. H. G. Kim, S. S. Park, A Study on the Physical Characteristics and Heavy Metal Leachability of the Clay-brick Containing the Paper Mill Sludge Ash, *Kor. Soc. Waste Manage.*, 12(2), 189, (1995).
15. K. S. Han, Y. W. Nam, T. U. Park, A Characteristic on the Production of VFAs in Sewage Sludge by Fenton's Oxidation, *Theories & Applications of Chem. Eng.*, 10(2), 1642 (2004).
16. J. L. Park, The Reuse of Inorganic Sludge in Dyeing Wastewater Treatment(I), *J. Kor. Soc. Env. Admin.*, 11(3), 169 (2005).
17. T. W. Koo, S. H. cho, Y. S. Choi, Methodology Development for the Reuse of Sludge Generated from Fenton's Oxidation Process, *J. Kor. Soc. Env. Eng.*, 22(6), 1083 (2000).
18. M. S. Lee, C. K. Na, J. J. Song, A Study on the Manufacturing Process of Lightweight Aggregate from Coal Fly Ash using Paper Mill Sludge as an Inner Heating Source and Bloating Agent, *Kor. Soc. Waste Manage.*, 17(2), 147 (2000).
19. J. Y. Jung, J. Y. Choi, L. Feng, W. Qui, W. S. Shin, Heavy Metal Leaching Characteristics of Sludges from Dyeing and Leather Process with Sintering Temperature, *Proc. of the 2008 Spring Conf. of Kor. Soc. Waste Manage.*, 252 (2008).
20. M. B. Ki, S. J. Lee, J. S. Park, S. P. Yoon, J. H. Lee, B. Y. Cho, "Hazardous Waste Treatment", Shinkwang Publishing Co. (2008).
21. G. H. Kwon, B. R. Cho, Y. D. Suh, Leaching Characteristics of Various Plating Sludges, *J. Kor. Soc. Env. Admin.*, 4(2), 171 (1998).