

시멘트 原料로서 廢·副産資源의 活用

崔相紇, 朴容浣, 池政植, 吳熙鉀
漢陽大學校 無機材料工學科
(1978년 9월 11일 접수)

Utilization of Waste and Industrial Byproducts as a Raw Material in the Manufacture of Portland Cement

Sang-Heul Choi, Yon-Wan Park, Chung-Sik Ji, Hea-Kap Oh
Dept. of Ceramic Engin. Hanyang Univ.
(Received Sept. 11, 1978)

ABSTRACT

The utilization of waste and industrial byproduct materials, such as blast furnace slag, shales, poor coal and anthracite briquet ash, were investigated as a source of calcareous or argillaceous material in the manufacture of Portland cement.

As a slag is similar to cement in chemical component and contains about 40~50% of CaO, its utilization in cement manufacture should be suitable. The burnability was increased and the heat of clinker formation was decreased by using slag. Some consideration should be taken in the use of large quantity because of sticking in suspension preheater kiln.

Suitable quantities of colliery shales and poor coal should be useable in cement manufacture as a argillaceous materials and also its combustible materials should be utilized in cement manufacture.

Anthracite briquet ash is also usable as a argillaceous source and it gives good burnability.

1. 序 言

現代의 産業은 有限의 地球資源에 크게 依存하고 있으며 이 資源은 工業原料 및 에너지源으로 大量 消費되고 있다. 多資源 多에너지 消費型 産業인 시멘트 産業도 물론 이 범주에 드러간다.

한편 産業의 急成長과 人間生活活動에서 오는 많은 工業副産物, 廢棄物은 날로 增加一路에 있다.

따라서 從來까지 經濟的 및 技術的 側面에서 使用價値가 거의 없다고 버려두고 있던 廢·副産資源을 시멘트原料로 利用할수 있다면 이는 資源 및 自然環境保護, 廢·副産資源의 活用과 廢棄物公害豫防, 및 에너지節減등 一石 三鳥의 効果라 하겠다.

廢·副産資源의 再利用과 處理技術은 最近 많이 研究되고 있다¹⁻⁴⁾. 시멘트 産業에서도 廢·副産資源의 利用例를 先行研究者들에 依하여 찾아볼수있다. 슬래그

나 프다이엣쉬등을 混合한 混合시멘트는 이미 많이 研究되었으며⁵⁻⁸⁾ 만들어지고 있다, 副産石膏의 利用 및 特殊시멘트의 製造⁹⁻¹⁰⁾, 副産物로부터 만드러진 시멘트¹²⁾, 슬래그의 原料로의 利用과 에너지 節減檢討¹³⁾, 頁岩類의 利用¹⁴⁻¹⁵⁾, 보일러 飛散灰의 利用¹⁶⁾, 왕겨를 利用한 耐酸시멘트의 生産¹⁷⁾등, 그외는 多량하며 都市 쓰레기中의 可燃物의 利用¹⁸⁾도 檢討되었다.

本研究에서는 우리나라에서의 活用可能性 檢討를 目標로 未活用 天然資源으로 頁岩類와 低質炭, 工場 副産廢棄物로 슬래그, 都市廢棄物로 煉炭재등에 對하여 그 化學的 鑛物學的 有用成分의 利用과 에너지節減의 觀點에서 檢討하고, 이들을 포트랜드 시멘트原料로 使用하였을 경우의 클린커의 熟成性, 合成된 클린커로부터 만드러진 시멘트에 對한 水和反應을 檢討하였다.

2. 實 驗

2-1. 原料

出發物으로서의 原料는 시멘트의 主原料인 石灰石 및 粘土와 廢·副産資源으로서 슬래그, 頁岩類, 低質炭, 및 煉炭제 등으로 하였다.

이들 原料는 化學分析, 熱分析, 粉末X線回折分析 등에 依하여 그 化學組成, 鑛物組成 및 熱的性質을 檢討하였다. 熱分析은 Shimadzu 製 DT-2B 型은(昇溫速度 10°C/min), X線回折分析은 Shimadzu 製 VD-1 型(Cu K α , Ni filter)를 使用하였다.

2-2. 클린커합성

가). 原料調合

出發物質인 各原料를 微粉碎하여 F.M=2.0 S.M=2.16 I.M=1.5 가 되도록 石灰石과 粘土에 슬래그(9~25%), 頁岩(3~12%), 低質炭(3~12%), 煉炭제(3~9%)를 各各 配合하였다. 이에 不足되는 少量의 SiO₂ Fe₂O₃分은 化工藥品을 使用하였다. 또 슬래그와 頁岩을 混用하여 配合하기도 하였다.

나). 原料調合物的 熱分析

各 調合物에 對하여 加熱時의 熱特性을 보기 위하여

熱分析을 하였다.

다). 클린커합성

各 調合原料에 水分을 약간 加하여 ϕ 10mm 內外로 成球하고 乾燥한 다음 1,000°C에서 30分間 煨燒하고 1,350°C, 1,400°C, 및 1,450°C로 調節되어있는 電氣爐에서 各各 10分, 20分, 및 30分間 燒成하여 클린커를 얻었다.

2-3. 클린커의 分析

合成된 클린커는 化學分析과 反射顯微鏡觀察 및 粉末X線回折分析으로 그 化學組成과 鑛物組成은 分析하였다. 또 f-CaO 를 測定하여 燒成能과 反應性을 檢討하였다.

2-4. 시멘트의 水和反應

가). 水和熱測定

클린커에 石膏를 3%加하여 시멘트를 만들고 W/C=0.5, 20°C에서 水和시켜 水和熱은 測定하였다. 水和熱測定¹⁹⁾은 傳導型熱量計를 使用하였다.

나). 水和 및 水和生成物檢討

만드러진 시멘트는 W/C=0.5 로, 20 \pm 1°C RH=85%의 恒溫恒濕室에서 水和시켰으며, 水和生成物은 熱分析과 粉末X線回折分析으로 檢討하였다.

Table 1. Chemical Composition and Proximate Analysis of Raw Materials.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	S	alkali	lg loss	Mossit	Ash	V.M.	F.C
B.F. slag (1)	32.5	19.8	0.7	40.5	5.5	1.2						
B.F. slag (2)	34.4	16.2	0.4	41.1	6.3	0.2						
Shale	53.93	18.97	10.20	0.95	2.64		2.14	4.86				
Colliery shale	53.63	23.25	6.98	0.09	1.47		1.45	10.07	0.4	89.5	7.0	4.1
Sandy shale	57.63	24.70	5.03	0.36	1.19		1.09	9.93	0.2	89.2	7.6	3.0
Poor coal	39.57	25.56	4.69	0.51	0.51		0.09	23.30	1.8	71.3	7.0	19.7
Anthracite ash	54.43	33.30	5.10	0.29	0.87		1.93	4.05				
Lime stone	3.9	1.2	0.5	51.3	1.2		0.33	42.3				
Clay	65.60	13.00	4.12	1.56	0.98			5.79				

3. 實驗結果 및 考察

3-1. 廢·副産資源의 物性

出發物質로 使用한 石灰石과 粘土 및 廢·副産資源인 슬래그, 頁岩類, 低質炭, 煉炭제의 化學組成은 표 1과 같으며 X線回折圖는 그림 1에 熱分析圖는 그림 2에 表示하였다.

高爐슬래그는 그 組成이 一定치 않고 相當한 폭이 있으나 一般的으로 石灰石含有量이 많고 그 成分이 시멘트 成分과 類似하다. 또 이미 高溫處理를 받고 있으며 反應性도 良好할것이 期待된다. 本 研究에 使用한 徐冷된 슬래그는 大部分 結晶으로 되어 있으며 主要

構成鑛物은 melilite (C₂AS와 C₂MS₂의 固溶體)이고 이 以外에 pseudowallastonite 등으로 存在한다. 化學組成으로부터 鑛物組成을 計算하면 C₂As 47~53%, C₂MS₂ 27~31% CS 18~24%이다. 水冷슬래그의 경우 大部分이 유리質로 되어있으며 一部分이 結晶質이다. 이것을 加熱하면 850°C 부근에서 結晶化되면서 發熱反應을 한다.

頁岩類는 그 化學組成이 主로 SiO₂와 Al₂O₃로서 粘土質原料와 類似하며 炭質인 경우는 可燃成分의 利用도 可能하다. 鑛物組成은 主로 粘土鑛物과 石英등으로 되어있으며, 炭質의 경우 약간의 可燃成分을 갖고있어 450~840°C에서 燃燒 發熱하며 550°C를 前後하여 粘

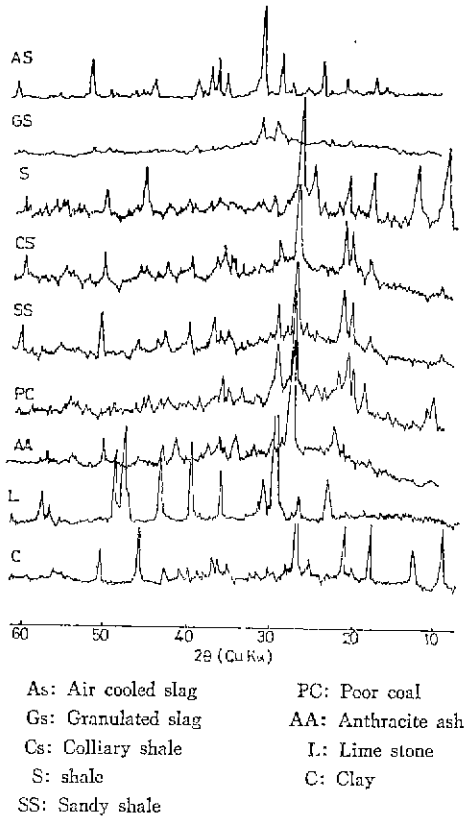


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of raw materials

土鑛物에 의한 吸熱을 보이고 있다.

炭鐵地帶에서 廢棄되고있는 發熱量이 極히 적은 低質炭도 化學成分이 SiO_2 와 Al_2O_3 가 主로서, 粘土質原料와 類似하며, 可燃成分의 利用이 可能하다. 特히 NSP Kiln 등에서 原料規範圍 燃料의 一部로 混用할 수 있다. 鑛物組成은 亦是 粘土鑛物과 石英등으로 되어 있으며 $550^{\circ}C$ 를 前後하여 粘土鑛物에 의한 吸熱을 보이고 있다.

生活活動廢棄物인 煉炭제도 原料炭의 產地, 等級 및 煉炭生産條件과 使用時의 燃燒程度에 따라 그 成分에 差異가 있긴 하겠으나 主成分은 SiO_2 와 Al_2O_3 로서 粘土類와 類似하며 一次 燒成된 것이기 때문에 클린커 燒結에 도움이 되고 末燃燒分의 處理에도 문제가 없다. 鑛物組成은 粘土質과 石英을 主로하고 약간의 유리質을 갖고 있고 加熱하면 $450\sim 700^{\circ}C$ 에서 末燃燒物에 의한 發熱을 보인다.

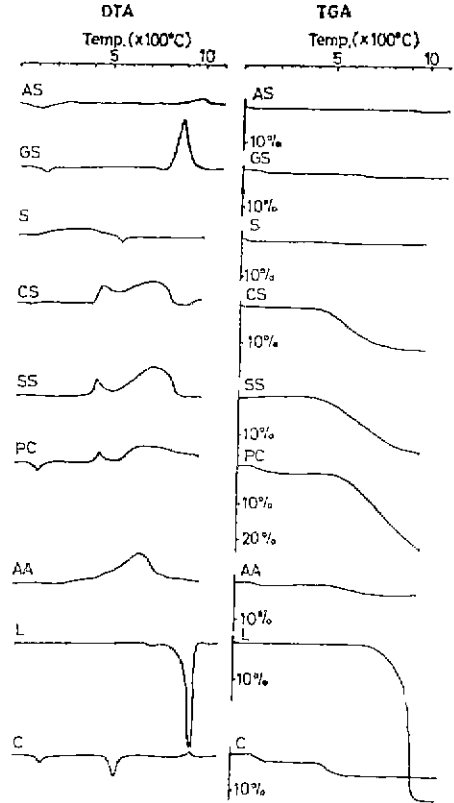


Fig. 2 Thermograms of raw materials

3-2. 原料調合物的 加熱

포틀랜드 시멘트 클린커의 生成反應은²⁰⁾ 原料가 加熱됨에 따라 附着水分의 蒸發, 粘土의 脫水와 分解, 石灰石의 分解, 分裂된 粘土와 石灰 사이의 固相反應에 依하여 C_2S , C_3A , C_4AF 등의 生成, 融液의 生成과 그 融液存在下에서 CaO 및 일부 C_2S 등의 融解와 相互擴散, C_3S 가 生成되어, $1,450^{\circ}C$ 에서 反應은 거의 完結된다.

그림 3 은 各 原料調合物的 示差熱分析例인데, $800\sim 960^{\circ}C$ 사이에 石灰石 分解에 依한 吸熱, $1,300^{\circ}C$ 를 前後하여 클린커 鑛物 生成과 融液生成에 依한 反應을 보여주고 있다.

石灰石과 粘土를 主原料로하여 클린커를 燒成할 경우 石灰石의 熱分解에 많은 에너지를 要한다. 슬래그를 配合한 경우를 보면 슬래그의 量이 많아짐에 따라

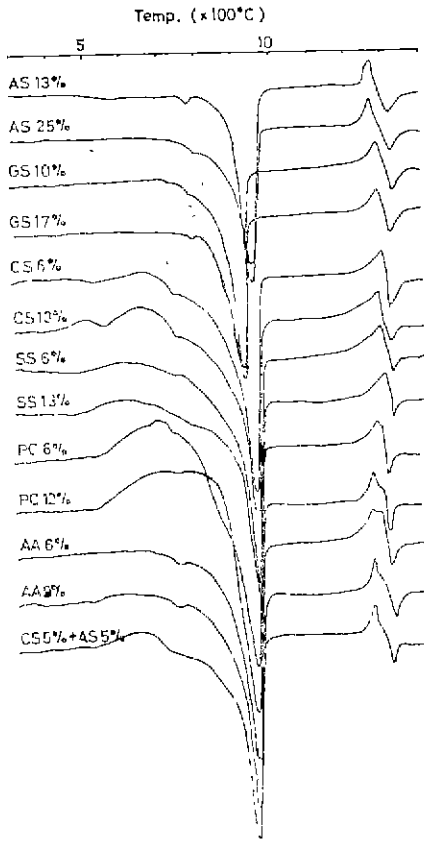


Fig. 3 DTA curves of raw mix

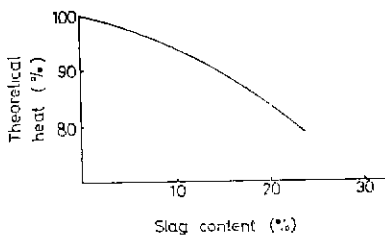


Fig. 4 Slag content vs. theoretical heat of clinker formation

石灰石 分解에 依한 吸熱이 적어짐을 보이고 있다. 슬래그는 CaO 와 SiO₂가 結合한 형태로 이루어져 있으므로 클린커 鑛物 合成도 쉬우며 燒成에 에너지 節減도 期待된다. 클린커 鑛物組成과 各 化合物의 標準生成엔탈피에 依하여 클린커의 理論燒成熱量을 計算하여 보면 그림 4 와 같이 슬래그의 量이 많아짐에 따라 理論燒成熱

量이 減少하고 있다. 다만 슬래그를 使用할경우 粉碎에 要하는 에너지를 減할 必要가 있을것으로 본다. 水冷슬래그를 使用한 경우 分解溫度와 分解時의 吸熱이 적게 나타나 있는데 이는 850°C 에서의 轉移熱에 의한 영향으로 보인다.

頁岩類, 低質炭 및 煉炭제를 使用하였을 경우는 粘土 使用時와 類似하다. 다만 炭質頁岩, 低質炭, 煉炭제 등에 含有되어 있는 可燃成分에 依하여 500~800°C 에서 發熱을 보이며 그 높은 配合量이 많은 수목 크다.

슬래그와 頁岩의 混合配合原料調合物의 경우도 슬래그 및 頁岩配合時와 같은 傾向을 보이고 있다.

3-3. 클린커 燒成能

生成된 클린커는 燒成溫度가 높아짐에 따라 그리고 燒成時間이 길어짐에 따라 f-CaO 는 減少한다. 合成클린커의 f-CaO 測定結果는 그림 5, 廢·副産資源 配合量과 反應時間에 따른 反應率은 그림 6 및 그림 7 과 같다.

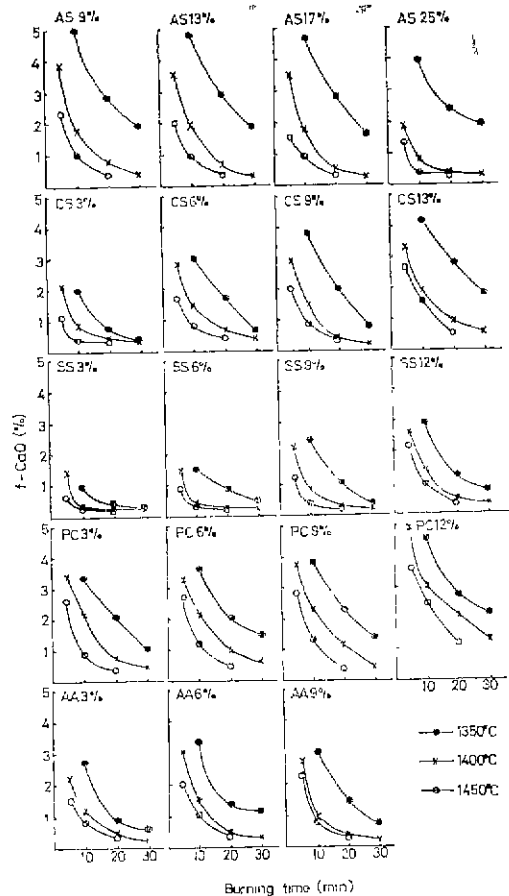


Fig. 5 Content of free lime

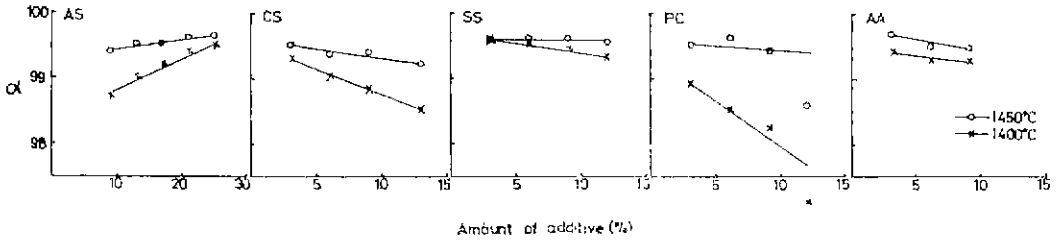


Fig. 6 Reaction ratio vs. various additives (burning time: 20min)

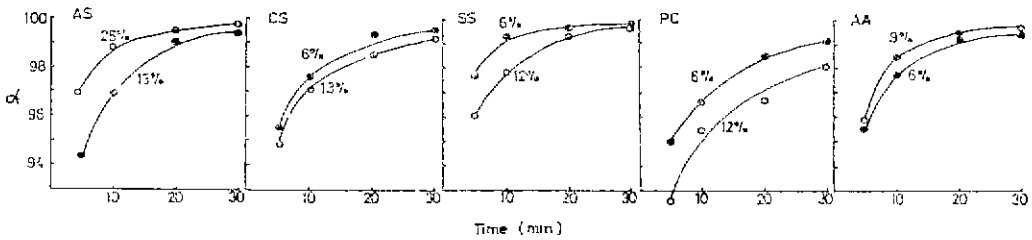


Fig. 7 Reaction ratio vs. burning time (burning temperature: 1,400°C)

슬래그는 配合量이 많아짐에 따라, 또 燒成時間이 길어짐에 따라, 그리고 燒成溫度가 높아짐에 따라 f-CaO 量을 漸次 減少하여 反應率이 높아지고 있다. 그러나 1,350°C 燒成時는 30分 燒成에서도 2%程度의 f-CaO가 남아있으며, 적어도 1,400°C 이상에서 20分以上 燒成 하여야함을 알수 있다.

슬래그의 使用은 燒成能을 若干 向上시키고 있는데 이는 燒成時 比較的 빠른 段階에서 液相이 생기기 쉽고 또 슬래그 自身이 클린커 鑛物組成에 比較的 비슷하기 때문이다.

슬래그는 石灰石節減, 에너지 節減등으로 보아 多量 使用을 試圖해 볼수 하나 SP 킬른의 경우 融着할 우려가 있으며 또한 Al_2O_3/SiO_2 의 比가 높고 클린커 色相을 褐色으로 變化시킬 우려가 있으므로, 成分에 따라 差는 있겠으나 15%程度의 配合이 좋을듯 싶다. 또 슬래그와 粘土質原料를 適當量씩 混合 使用하든가 一部는 轉爐 슬래그를 混用함도 좋겠다.

頁岩을 配合할경우 配合量의 增加에 따라 f-CaO 量이 增加하여 反應率이 떨어졌는데 그 程度는 砂狀의 경우가 若干 적었다. 配合量은 10%以內가 바람직하다. Smith 등¹⁴⁾은 石膏와 炭質頁岩을 使用하여 1,400°C 燒成으로 클린커를 얻었으며, 三菱시멘트에서는¹⁵⁾ 炭質頁岩을 數% 配合하여 重油와 動力節減의 實績을 내었

다.

低質炭도 Al_2O_3/SiO_2 의 比가 높고 配合量이 많아짐에 따라 f-CaO가 增加하고 反應率이 떨어졌다. 配合量은 10%以下가 바람직하다.

煉炭재도 Al_2O_3/SiO_2 의 比가 높다. 그러나 一次 燒成된 것이며 燒成時 比較的 液相이 생기기 쉬워 燒成能은 比較的 良好하였다. 10%以下 配合時 그 配合量의 增加에 따른 反應率의 큰 變化는 없었다.

3-4. 合成클린커의 特性리제이션

合成클린커는 燒成溫度가 높아지고 燒成時間이 길어짐에 따라 클린커鑛物의 晶出이 뚜렷해 지고 있다.

合成된 클린커中 1,450°C에서 20分間 燒成한것에서 代表性인 것의 그 化學組成과 이로부터 計算한 鑛物組成 및 諸比率를 표 2에, X線回折圖를 그림 8에, 顯微鏡사진을 그림 9에 表示한다.

처음 調合時는 H.M=2.0, S.M=2.16, I.M=1.5를 基準으로 하였으나 合成과정에서 若干의 差를 보였으며, 대체적으로 S.M이 크게, I.M이 작게 되었다. 얻어진 클린커들은 典型的인 포틀랜드 시멘트 클린커로 그 構成鑛物은 alite, belite 및 間隙物質로 이루어졌으며 成分에 若干의 幅을 가지고 있다. 따라서 化學組成과 燒成能을 고려하여 原料條件과 工程에 따라 配合量을 選定하여야 할것이다.

Table 2. Composition and Moduli of Clinker

Clinker No.	Additive	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig. loss	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	f-CaO	H.M	S.M	I.M
1	AS25%	21.7	5.7	3.8	64.2	3.7	0.2	0.1	53	22	9	12	0.3	2.06	2.28	1.50
2	AS13%	22.7	5.8	3.8	63.6	4.1	0.2	0.1	46	29	9	12	0.3	2.00	2.31	1.52
3	CS13%	23.2	5.1	4.1	65.4	1.7	tr	0.2	50	29	7	12	0.4	2.02	2.52	1.24
4	CS 6%	23.8	4.7	3.8	65.4	1.7	0.2	0.4	48	32	6	12	0.5	2.02	2.80	1.23
5	SS12%	23.2	5.2	4.0	65.0	1.7	0.1	0.2	48	30	7	12	0.3	2.00	2.52	1.30
6	SS 6%	22.1	5.7	4.1	65.5	1.8	tr	0.3	54	23	8	12	0.9	2.05	2.25	1.39
7	PC12%	22.8	5.3	4.0	65.7	1.6	tr	0.3	53	25	7	12	0.3	2.05	2.45	1.32
8	PC 6%	21.7	5.4	4.0	66.3	1.6	tr	0.4	63	15	8	12	0.3	2.13	2.30	1.35
9	AA 9%	22.5	5.9	3.9	64.7	1.8	0.1	0.4	47	29	9	12	0.3	2.00	2.29	1.51
10	AA 6%	22.7	5.7	4.0	65.3	1.8	tr	0.2	49	28	8	12	0.3	2.02	2.34	1.42

3-5. 시멘트의 水和反應

水硬化化合物의 水和에 다른 發熱量測定은 發熱量과 水和反應率이 민드지는 比例關係에 있다그는 할수 없으나 水和反應研究에는 重要的 手段이다(19).

그림10은 合成클린커에 石膏를 3% 加하여 만든 시멘트의 20°C 에서에 水和熱曲線으로 모두 포틀랜드 시멘트의 正常的인 水和反應을 보여고 있다. 卽 水和와 同時에 主로 aluminat 相의 水和에 依한 急激한 發熱을 하고 곧 이어 速度는 低下한다. 이 induction period 를 經過하면 acceleration period 로 轉러가 主構成物의 하나인 alite 의 水和로 反應速度는 增加하고 水和 10 時間을 前後로하여 最大發熱速度에 이르고 그후 다시 速度는 減어 decay period 에 轉러가 水和는 漸次히 繼續된다. 만드러진 시멘트에 따라 水和速度에는 若干의 差가 있으나 이는 클린커 組成과 粉末度등에서 오는 것이다.

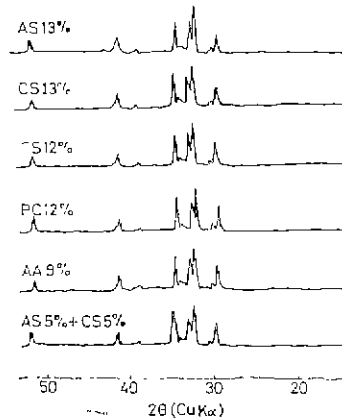


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of clinker (heated at 1,450°C for 20 min)



AS 13%

AA 9%

AS 5% + CS 5%

Fig. 9 Reflected light micrographs of clinker (heated at 1,450°C for 20min)

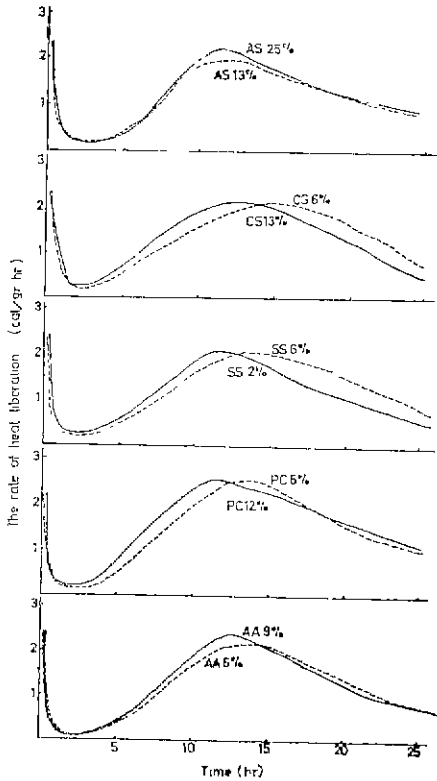


Fig. 10 Heat liberation curves for cement

水和生成物은 칼슘실리케이트 水和物이 大部分이고 그외에 칼슘알루미네이트와 칼슘화다이트水和物 및 石膏의 反應에 의한 칼슘실리알루미네이트水和物로 되어있다.

그림 11은 水和時間에 따른 水和生成物의 X線回折圖 例로 水和에 따라 $Ca(OH)_2$, CSH gel 및 ettringite 등의 生成을 보여주고 있다.

그림 12는 이 水和物의 熱分析圖로서 150°C 물 前後하여 遊離水分에 의한 吸熱, 520°C 에서 $Ca(OH)_2$ 의 分解에 의한 吸熱을 보이며 840°C 前後에서 炭酸化한 水和物의 脫炭酸 및 ettringite에 의한 吸熱을 보이고 있다.

4. 結論

廢·副産資源인 슬래그, 頁岩類, 低質炭 및 煉灰제 등을 포틀랜드 시멘트의 石灰石, 粘土源의 一部로 活用하는 方案을 檢討하였다. 먼저 이들의 化學的 鐵物學的 組成을 分析하여 그 利用可能 有用成分을 檢討하

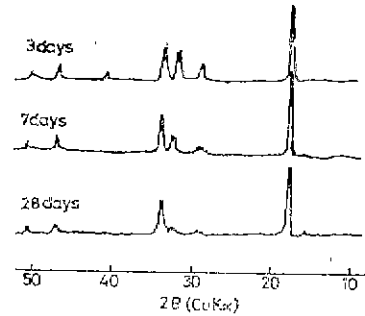


Fig. 11 X-ray diffraction patterns of hydrated cement (AS 13%, heated at 1,450°C for 20min.)

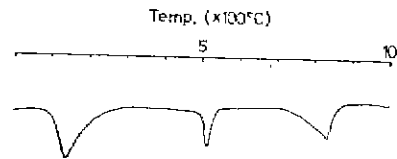


Fig. 12 DTA curve of hydrated cement (AS 13%, heated at 1,450°C for 20min.)

고 이들을 시멘트 原料로 配合하여, 熱分析으로 熱的 性質을 分析하였으며, 클린커를 合成하여 그 燒成能을 比較하였고, 이들로부터 만들어진 시멘트의 水和反應을 檢討하였다.

슬래그는 그 組成이 시멘트成分과 類似하며 클린커 燒成能도 좋고 燒成熱量의 減少도 期待되어 石灰石과 粘土의 一部로 利用 可能하다. 空冷슬래그의 경우 粉碎에너지가 若干 많으며, 또 S.P 킨론에서의 黏着우려가 있어 많은量의 使用은 고려되어야 할 것이며, 適當量의 粘土나 磚爐슬래그의 混用이 바람직스럽다.

炭質頁岩類와 低質炭은 그 組成이 粘土와 類似하며, 粘土代用으로 利用可能하고 또 含有 可燃成分의 利用도 可能하다. 그 量이 많아지면 燒成能이 떨어진다.

煉灰제도 그 組成이 粘土와 비슷하며 反應性도 良好하여 粘土代用으로 利用可能하다.

이들 廢·副産資源으로 포틀랜드 시멘트를 만들 경우 廢·副産資源의 活用法 廢棄物 公害豫防 天然資源 및 自然의 保護, 에너지 節減效果가 있으며, 나아가 세로

은 시멘트의 工程의 開發에도 기여할것으로 기대된다.

본 연구는 1977년도 문교부 연구조성비의 지원에 의하여 이루어진 것으로, 문교부 당국에 심심한 사의를 포함한다.

參考文獻

1. Fifth Mineral Waste Utilization Symposium(Chicago) (1976).
2. W. B. Crandall, "Wastes and Byproducts" Ceramic Engineering and Science Emergin Prierites, Material Science Reserch, 8 Plenum Press. New York and London (1971).
3. U. S. Patent 4,022-630, "Cement Obtained from Refuse" (1977).
4. 工業製品技術開發會編 "資源問題와 리사이클 特集" 세타믹스태미터북, 東京(1975).
5. N. A. Smith, G. J. Osborne, "Slag/Fly Ash Cements" *Cement Technology*, 8, 221 (1977).
6. V. I. Satarin. "Slag Portland cement", 6th International Congress on the Chemistry of Cement(1974).
7. K. Kokubu, J. Yamada, "Fly Ash Cements", 6th International Congress on the Chemistry of Cement(1974).
8. F. Massazza, "Chemistry of Pozzolanic and Additions and Mixed Cements", 6th International Congress on the Chemistry of Coment(1974).
9. 崔相紘 "시멘트 製造原料로서 石膏의 利用"第4回

시멘트 심포지움(서울), 46 (1976).

10. W. Gutt, M. A. Smith, "The Use of Phosphogypsum as a Raw Material in the Manufacture of Portland Cement", *Cement Technology*, 2, 41(1971).
11. MASAN; Versatile New Building Material from Phosphogypsum, *Phosphorus & Potassium*, 85, 44 (1976).
12. W. Gutt. "Manufacture of Canent from Industrial Byproducts." *Chemistry and Industry*, 189 (1971).
13. R. Kondo, M. Daimon, S. Goto, "Fuel Economized Ferrite Cement made from Blast Farnace and Converter Slag", 5th Mineral Waste Utilization Symposium, 329 (1976).
14. M. A. Smith, W. Gutt, "The Use of Colliery Shale as Raw Material and Reductant in the Cement/Sulphuric Acid Process." *Cement Technology*, 4, 3 (1973).
15. 森田昭三 "省에너지의 對策으로서의 未利用 資源의 活用" 시멘트 製造심포지움(日), 3, 36(1974).
16. "보일러 飛散灰의 利用"시멘트 市場情報, 173號(1976).
17. "왕겨를 活用한 耐酸性 시멘트의 生産". 시멘트 市場情報, 170號(1976).
18. R. Ironman. "Refuse Used as Fuel Sources" *Rock Products*, 79 (6), 83 (1976).
19. 崔相紘, "水和熱測定에 依한 시멘트 水和反應 研究"第6회시멘트 심포지움(堤川), 21(1978)
20. 崔相紘, "Portland Cement Clinker 生成反應에 관한 연구"漢陽大 論文集, 3, 379 (1970).