

## 화력발전소에서 생성된 크링커에 대한 연구

박현주\* · 남창현\*\* · 윤여찬\*\*\* · 이태원\*\*\*\*

### Studies on the clinker formed in thermal power plants

Hyun Joo Park, Chang Hyun Nam, Yeo Chan Yun and Tae Won Lee

#### ABSTRACT

Analyses for concentration, surface phenomena, and crystal structure were performed to identify the causes of clinker formation in three type of pulverized coal fired boilers. Some clinkers had partially molten surface and more CaO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as compared with fly ash, and the major crystalline phases identified in the clinker were mullite and quartz. Clinkers were formed in high temperature zone of the boiler according to the identification of mullite by XRD. Free SiO<sub>2</sub> in sand combined with K, Na and Ca in limestone served as a fluxing agent to form clinkers in a circulating bed boiler

**Key Words** : Bituminous, Antracite, Clinker, Circulating fluidized bed boiler, Mullite

#### 기 호 설 명

ICP-AES : Inductively Coupled Plasma-  
Atomic Emission Spectroscopy  
SEM : Scanning Electron Microscope

XRD : X-ray Diffractormeter  
FBAC : Fluidized Bed Ash Cooler

#### 1. 서 론

국내 화력발전소에서 연료 연소시 발생하는 크링커는 석탄회 중의 성분들이 보일러 내의 국부와 열현상이나 일부 회의 용점을 낮추어주는 성분을 많이 포함하고 있는 경우 연소 장애물로서 나타난다. 석탄이 보일러에서 연소하는 동안 석탄 속에 있는 광물질이 연소되지 않고 석탄회로 되어 그의 일부 또는 전부가 회용점 보다 높은 온도 영역에서 용융된 상태로 가스흐름을 따라 배출되다가 보일러 튜브의 복사 전열면에 응고, 부착되어 슬래깅을 형성하게 된다. 그리고, 회 성분 중에 알카리 및 휘발성 성분이 휘발하여 연소가스 중의 비산재와 함께 과열기 및 재열기 등의 대류

전열면에 응축, 부착하여 파울링을 형성 하므로써 전열면을 부식시킨다. 또한 연소가스의 흐름과 전열면으로의 열전달을 나쁘게 하여 열효율 저하는 물론 보일러 튜브의 과열로 인한 과열사고를 일으킬 수 있다. 석탄중의 회분은 산성산화물(SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>)과 염기성산화물(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O)로 되어 있으며 이들은 각각의 상태로는 용점이 높지만 산성과 염기성분이 반응하여 생성된 화합물은 용점이 낮아진다. 회분 중 산성산화물량은 20~90%, 염기성 산화물량은 5~80% 범위인데 산성 함량이 높아지면 슬래그 점도와 용점이 상승하고 염기 함량이 높거나 낮아지면 용점은 낮아진다. 염기 함량이 40~50%일 때 회용점은 최소로 된다[1].

국내산 무연탄을 연소하는 미분탄 보일러를 포함한 대부분의 석탄 연소 화력발전소들은 대부분 미분탄 연소방식으로 되어 있는데, 이는 80 $\mu$ m이하로 미세하게 분쇄된 석탄을 공기와 함께 연소실 내부로 분사시켜 연소시키는 방법으로 여러 유, 무연탄 보일러에서 적용되고 있다.

\* 한국전력연구원

† 연락저자, 042-865-5445

\*\* 한국전력연구원

\*\*\* 한국전력연구원

\*\*\*\* 한국전력연구원

이러한 보일러들이 채택하고 있는 연소방식은 직접식과 간접식으로 나누게 되는데, 열량이 높은 유연탄은 직접연소가 가능한데 비하여, 열량이 4,000cal 정도밖에 미치지 못하는 국산 무연탄의 경우 중유 등의 보조연료를 함께 사용하여 연소시키고 있다. 그런데 국내 무연탄 발전소의 경우 국내 연료현황에 따라 여러 가지 탄을 소비해야 하므로 그 품질이 떨어져 회발생량이 많음으로 이를 연소함에 따른 부적절한 연소조건과 동시에 많은 양의 연소회가 원활하게 로내에서 제거되어야 하기 때문에 여전히 로내벽의 매우 단단한 부착성 크링커로 인한 운전중 열교환 효율의 저하 및 보수 인력 소모 등의 문제점을 안고 있다[4]. 따라서 이러한 연소장애물들에 대한 분석을 통해 크링커의 생성원인과 그 성분을 규명해서 최적 연소조건을 도출할 수 있도록 연료비를 조성하는 것은 중요하다.

현재 국내에서 운전중인 화력발전소 중 대표적으로 세 부분으로 나누어 분석을 실시하였다. 우선 국내 최대 규모의 유동상식 보일러에서 발생된 크링커와 수입 유연탄을 연소하는 미분탄 보일러, 국내산 무연탄을 연소하는 미분탄 보일러에서 생성된 크링커로 나누어 각각의 성분과 그 생성 경로 등을 검토해 보았다. 이를 위해 각 크링커에 대한 표면형상분석, 성분분석 및 결정구조 분석 등을 실시하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약, 기구 및 측정기기

우선 표면형상 관찰을 한 후 전처리를 실시하였고, 성분분석을 위한 ICP용 표준용액은 1,000ppm (Perkin Elmer, USA) 용액을 묽혀 사용하였다. 용제로 사용한  $LiBO_2$ 는 Scientifique Claisse Inc.에서 구입한 특급 시약을, 질산은 동우 제품의 반도체 제조용 특급 시약을 사용하였다. 성분 분석 실험에는 폴리프로피렌(PP)재질의 부피플라스크를 사용하였고 유도결합플라스마 원자방출분광계(ICP-AES; Spectro-P, Spectro Co.)로 분석하였다. 결정구조분석은 X-선 회절분석기(XRD; Ultima + 2200, Rigaku)를 사용하였다.

### 2.2 시료전처리 및 실험방법

각각의 발전소에서 생성된 크링커는 우선 성분 분석을 위해 막자 사발을 이용하여  $74\mu m$  이하로 미분쇄한 후 미연성분 제거를 위해  $800^\circ C$  전기로에서 2시간 정도 연소시켰다. 그리고,  $107\pm 2^\circ C$ 로 조절된 건조오븐에서 1시간 이상 건조하여 수분을 완전히 제거하였다. 시료 약 0.3g의 무게를 정확히 측정하여 백금 도가니에 넣고, 용제로써

$LiBO_2$ 를 시료의 3~4배 정도를 가한 다음, 시료와 용제를 잘 혼합하였다. 미리  $1,000^\circ C$ 로 조절된 전기로에 백금 도가니를 넣고, 약 30분간 용융시켰으며 이때 1~2회 정도 백금 도가니를 잘 흔들어 주면 용융이 빨리 진행되어 소요시간을 줄일 수 있다. 용융이 끝나면 증류수 175ml와 진한 질산 10ml의 용액이 담겨 있는 400ml 비이커에 백금 도가니를 넣고, 1~2시간 교반하면 맑은 상태의 용액이 되었다. 완전히 투명한 용액이 되면 여과지로 여과한 후 1ℓ로 희석하였다[2]. 결정구조는 막자 사발을 이용하여 약  $74\mu m$  이하로 미분쇄한 분말 시료를 plate에 압착하여 분석하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 표면형상분석

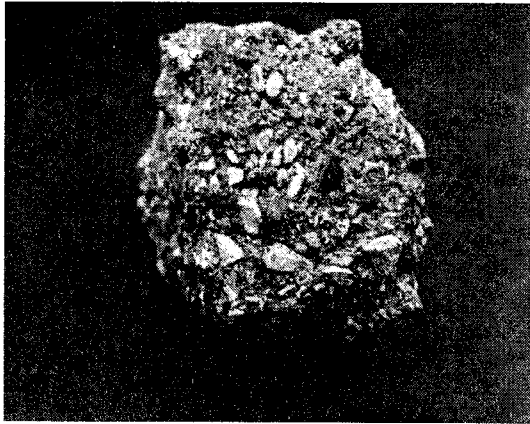
유동층 발전소의 seal pot와 FBAC (Fluidized bed ash cooler)에서 채취한 크링커에 대한 사진을 Fig. 1(a)와 (b)에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 크링커는 여러 가지 색상을 띠는 물질이 서로 엉겨 붙어 있고, 각각은 손으로도 분리가 가능할 정도로 소결 강도가 크지 않았다. (a)의 경우 seal pot에서 발생된 크링커로서 겉부분이 대부분 모래와 같은 물질로 덮여 있는 것을 알 수 있었다. (b)의 경우는 크게 흰색, 검은색 물질들이 엉겨있는 형태를 나타내었다.

Fig. 2는 수입 유연탄을 연소하는 보일러에서 생성된 크링커의 표면 형상이다. 전체적으로 (a), (b), (c) 모두 단단하고 손으로 쉽게 부숩지는 않았다. 특히 (a)와 (b)의 경우 검은색 빛을 띠며 유리화된 부분을 육안으로도 쉽게 관찰이 가능했다. 대체적으로 단단한 크링커는 검은색 빛을 띠며 겉부분에 부분적으로 용융되어 있는 부분이 나타났다.

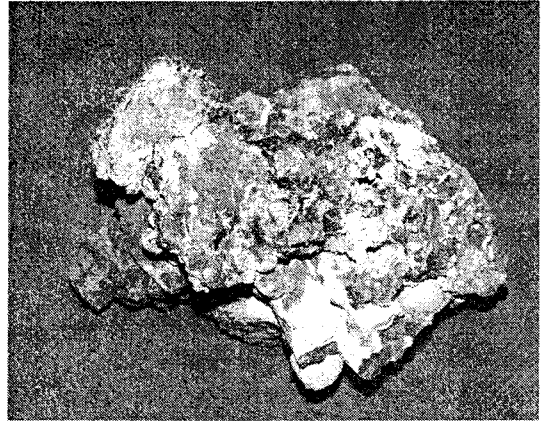
Fig. 3은 국내 무연탄을 연소하는 보일러에서 생성된 크링커의 표면형상이다. 대체적으로 미세한 입자들이 서로 엉겨있는 형태이며, 주로 회색 빛을 띠었다. 손으로 만지면 굉장히 단단하며 층층으로 ash 성분들이 서로 겹쳐있는 형태를 나타내었다. 무연탄 발전소에서 생성된 크링커의 경우도 매우 단단하지만 유리화되어 용융된 부분은 찾아볼 수 없었다.

### 3.2. 성분분석

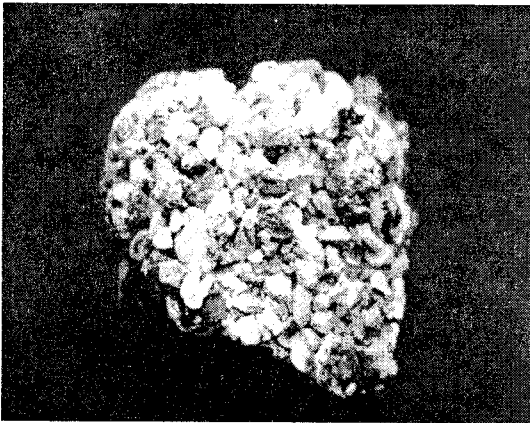
유동상식 보일러에서 생성된 크링커를 이루고 있는 물질을 색상에 따라 크게 흰 색과 검은색으로 구분하여 각 시료에 대한 성분분석을 실시하고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 크링커 성분 중 검은색을 띠고 있는 부분이 흰 색보다도 규소(Si), 철(Fe) 및 마그네슘(Mg) 함량이 많은



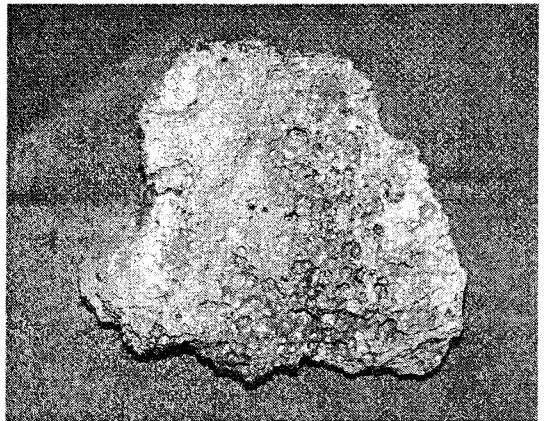
(a)



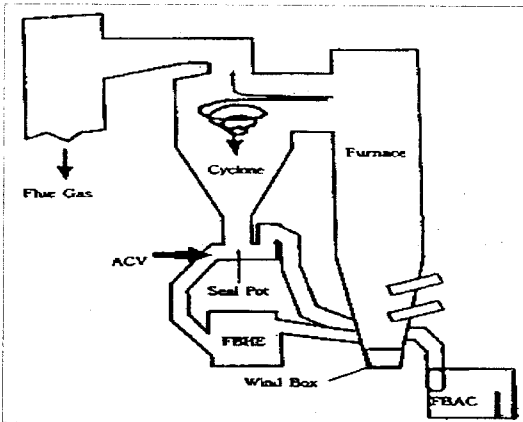
(a)



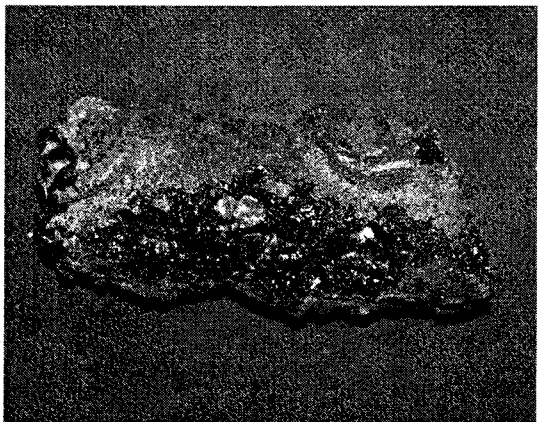
(b)



(b)



(c)



(c)

Fig. 1. Stereozoom microscope feature of clinker from fluidized boiler ((a): seal pot, (b): FBAC (c): circulating system)

Fig. 2. Stereozoom microscope feature of clinker from bituminous coal plant((a): A power plant, (b),(c): B power plant)

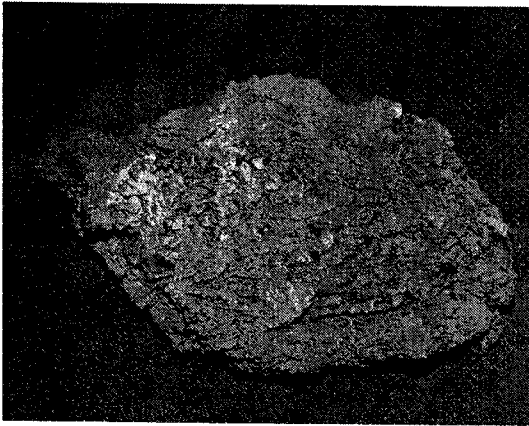


Fig. 3 Stereozoom microscope feature of clinker from anthracite coal plant

반면 알루미늄(Al) 함량은 적었다.

흰색 부분은 실리카 성분이 무연탄회와 유사하나 검은 색 부분은 실리카의 함량이 10% 이상 많이 포함되어 있었다. 유동매체로 사용된 모래와 유황분 제거를 위한 석회석의 투입으로 검은색을 형성하는 물질을 만들었을 가능성이 높다. 즉 모래가 소량의 무연탄회나 석회석과 결합하여 이루어진 것으로 생각된다. 크링커의 흰색 부분은 철성분이 무연탄회에 비하여 적은 것을 제외하고 다른 성분은 거의 유사한 것으로 보아 무연탄회로 보였다.

다음은 수입 유연탄을 연소하는 A발전소와 B발전소에서 생성된 크링커에 대한 성분분석 결과이다. A발전소의 경우 매우 단단한 크링커가 생성되어 보일러 튜브에 심각한 손상을 주는 등 연소장애현상이 자주 나타났다.

Table 2에 크링커와 그 당시 사용된 석탄회의 성분들에 대해 분석한 결과를 나타내었다. 크링커 A의 경우 주요 생성원인 성분은 Ca와 Fe 성분이다. 특히 연료로 사용된 석탄회중에 Ca성분이 20% 이상으로 상당히 높은 편이다. 회분의 5가지 염기성 성분 중 철분과 칼슘이 가장 중요한 요소인데, 우선 양적으로 Fe가 5-40%, Ca는 2-30%로 염기성 성분 중 함량이 가장 많고, 이들 원소가 증가하면 회용점은 낮아지기 때문이다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO비가 1.0에 가까워질수록 슬래깅성은 증가한다[3].

크링커 B의 경우에는 저회(bottom ash)중에 2가지 종류의 크링커가 생성되었는데, 하나는 조적이 치밀하고 견고한 침전 크링커와 다른 하나는 가볍고 다공성인 부유 크링커였다. 이 둘의 성분은 거의 유사하게 나타났다. 그러나 표면형상이나 밀도는 차이가 있었다. 여기에서 유추해볼 때 결국 크링커는 그 성분에 의한 차이보다도 크링커의 생성온도나 조건에 따른 결정학적 차이를 갖는 저용점의 준안정 복합화합물로 이루어져 있다고 판단된다.

Table 3은 국내 무연탄 발전소에서 생성된 크링커의 성분분석 결과이다. 대체적으로 전체적인 성분은 비산재(fly ash)와 비슷하게 나타났으며 크링커가 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 약간 더 높게 나타났다.

### 3.3 결정구조 및 표면분석

SEM 관찰사진을 보면, 유연탄 비산재(Fig. 3)의 경우 구형의 작은 입자들로 구성되어 있는 것이 관찰된다. 이는 석탄이 보일러 노내의 고온에서 연소하여 대부분의 광물질의 용융점 이상인 1500±200℃ 온도범위에서 순간적으로 연소되어야 주 미세한 구형의 분말상태로 만들어지는 것이다.

Table 1 Results of the concentration analysis by ICP(Circulating fluidized bed boiler)

시료명		wt.%							
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
1. 비회(fly ash)		52.09	31.95	3.27	0.82	5.26	1.90	0.16	3.83
2. 모래		79.26	13.10	1.11	1.03	3.61	0.47	2.03	3.77
3. 석회석		1.75	1.22	50.97	2.05	0.24	0.04	0.05	0.37
4. 크링커 (흰색)	FBAC	53.63	35.16	0.52	0.36	1.16	2.73	0.08	3.42
	Seal pot	58.37	34.87	0.46	0.36	0.95	1.56	0.11	3.85
5. 크링커 (검은색)	FBAC	66.91	21.06	1.02	1.11	4.80	1.06	0.08	2.88
	Seal pot	69.46	19.62	0.52	1.44	6.00	0.95	0.10	3.42

Table 2 Results of the concentration analysis by ICP(bituminous coal plant)

시료명	wt.%							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
1. 크링커(A)	42.28	16.22	26.35	1.64	10.09	0.65	1.02	0.79
2. 사용유연탄회(A)	41.28	20.68	20.75	1.63	6.72	0.73	0.55	0.78
3. 크링커(B)	침전	53.98	27.41	7.88	1.30	7.88	1.36	1.20
	부유	54.76	26.64	4.65	1.21	8.49	1.25	1.29
4. 사용유연탄회(B)	60.01	23.28	3.26	1.29	6.67	1.88	0.64	1.60

Table 3 Results of the concentration analysis by ICP(antracite coal plant)

시료명	wt.%							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
1. 크링커(C)	53.16	30.98	0.86	0.81	5.73	2.03	0.23	4.33
2. 비회(fly ash, C)	52.86	32.21	0.90	0.76	4.71	1.87	0.19	4.51

무연탄 비산재의 SEM사진(Fig. 4)은 위의 것과는 조금 다른 양상을 보이고 있다. 유동상식 보일러의 경우 노내온도가 900℃ 부근이기 때문에 다른 화력발전소에 비해 노내온도가 낮고 따라서 배출되는 비산재도 고온의 연소과정을 거치지 않았기 때문에 입자의 형상이 각진 형태를 나타내고 있다.

다음은 XRD 분석결과이다. 우선 유연탄 연소 보일러 비산재와 유동상식 보일러 비산재를 비교 분석하였다. 유연탄 비산재의 주요 구성광물은 물라이트(mullite, Al<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub>), 퀴츠(quartz, SiO<sub>2</sub>)이며(Fig. 7), 유동상식 보일러에서 생성된 비산재(Fig. 6)의 주요 구성광물은 마이크로린(microline, KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), 퀴츠(quartz, SiO<sub>2</sub>), 석고(gypsum, CaSO<sub>4</sub>), 물라이트(mullite, Al<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub>), 칼실라이트(kalsilite, KAlSiO<sub>4</sub>)로 나타났다.

유연탄 비산재의 주성분은 물라이트로서 보일러 노내 온도가 유동상식 보일러보다 높기 때문에 고온생성물인 물라이트가 많고, 유동상식 보일러 무연탄 비산재는 그보다 낮은 온도에서 생성될 수 있는 마이크로린, 칼실라이트 등의 준안정상이 나타났다. 무연탄 보일러 비산재에서는 물라이트와 퀴츠의 비율이 6:4로 나타났다.

다음은 크링커에 대한 XRD 분석결과이다. 유동상식 보일러 seal pot에서 생성된 크링커 (a)의 경우 퀴츠와 물라이트의 비율이 78:15이고 나머지는 SiO<sub>2</sub>로 존재하고 있어 모래가 주성분인 것으로 나타났다. FBAC 크링커 (b)를 구성하고 있는 물질의 색깔에 따라 흰색, 검은색, 주황색으로 분리하여 분석한 결과 흰색 부분은 퀴츠와 물라

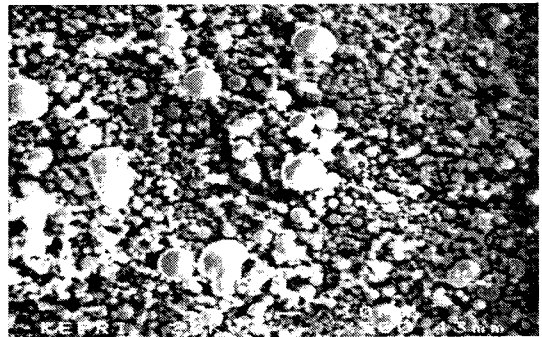


Fig. 3 SEM image of bituminous coal fly ash (×500)

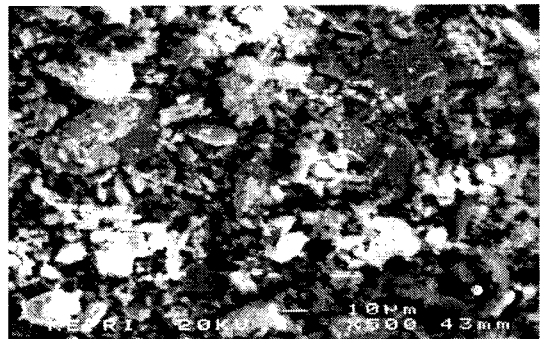


Fig. 4 SEM image of circulating fluidized bed boiler fly ash (×500)

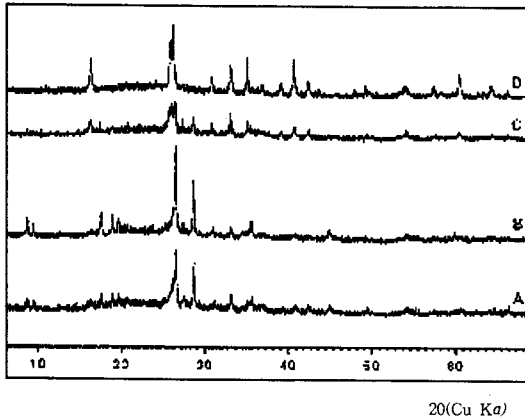


Fig. 5 XRD patterns of ash sintered at different temperatures (A: 800°C, B: 900°C, C: 1,000°C, D: 1,200°C)

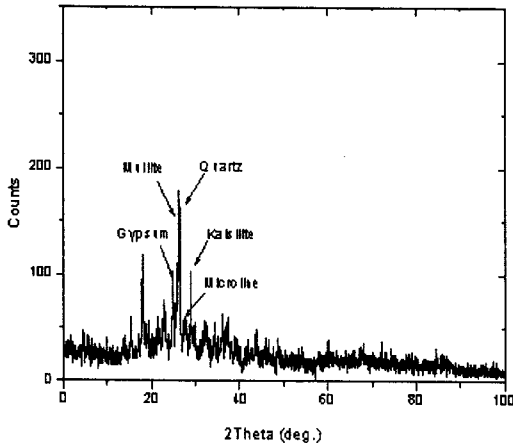


Fig. 6 XRD spectrum of circulating fluidized bed boiler fly ash

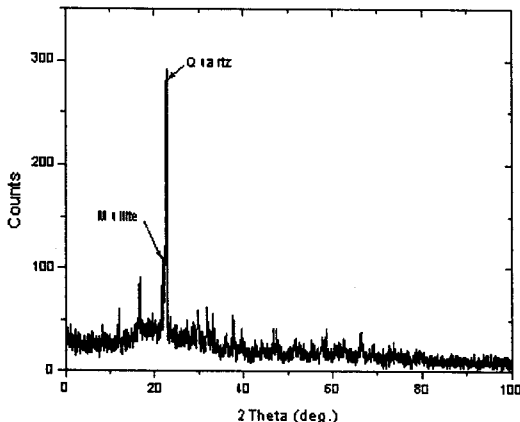


Fig. 7 XRD spectrum of bituminous coal fly ash

이트의 비율이 33:67, 검은색 부분은 76:16, 주황색 부분은 84:8로 나타났으며 흰색부분은 석탄회, 주황색 부분은 모래가 주성분인 것으로 판단된다[5].

유연탄 크링커의 경우 대부분이 물라이트와 퀴츠로 나타났으며, Fig. 6에서 알 수 있듯이 비회 의 주요 결정상과 같게 나타났다.

무연탄 크링커는 물라이트가 주요 결정상이었다. 이는 무연탄 발전소의 노내 연소온도가 매우 높기 때문에 물라이트로 대부분 전환된 것으로 사료된다.

위의 결정구조 분석결과 연소형태별 생성된 크링커의 대부분은 물라이트 성분이 관찰되었다. 이러한 크링커의 생성원인을 규명하기 위해 무연탄 비산재를 800°C, 900°C, 1,000°C, 1,200°C로 소결시험을 실시하고 분석한 XRD 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 분석결과 소결온도의 상승에 따라 물라이트의 비율이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 크링커가 보일러내의 고온부 영역에서 생성된다는 것을 나타낸다. 문헌에 의하면 비산재를 1,130°C~1,190°C로 온도를 높이면서 소결시키면 퀴츠의 비율이 점점 감소하고 물라이트의 비율이 증가한다. 그리고, 퀴츠의 고온생성물인 크리스토파라이트(cristobalite, SiO<sub>2</sub>)가 소결동안 나타나게 된다[8]. 또한 유동상식 보일러 크링커의 경우 모래의 SiO<sub>2</sub>는 퀴츠 즉 “free SiO<sub>2</sub>” 형태로 많이 존재하기 때문에 모래나 석회석중의 K, Na, 및 Ca등과 결합하여 장식(feldspar)을 형성하고, 이것은 물질의 용융을 촉진하는 용제(fluxing agent) 역할을 해서 크링커 생성을 유도할 것으로 판단된다[6].

#### 4. 결론

국내 화력발전소에서 생성된 크링커들의 성분 분석과 생성원인 등을 규명하기 위하여 현장에서 채취한 크링커 및 석탄회를 분석한 결과를 종합하면 다음과 같다.

1) 유동상식 보일러의 경우 시운전중에 발생된 크링커는 두 가지 또는 세 가지의 색상을 띤 물질이 서로 엉겨 붙어 있었고 소결강도는 크지 않았다. 크링커는 검은 색깔을 띤 용융 또는 소결체 속에 흰 색깔을 띤 물질이 느슨하게 접촉되어 있는 형태를 보이고 있어 크링커의 생성원인은 검은 색깔을 띤 물질에 기인하고 있음을 보여주었다. 검은 색 물질의 성분 및 결정구조를 분석한 결과 유동매체인 모래와 여러 특성이 유사한 반면에, 흰 색 물질은 무연탄회에 훨씬 가깝다는 것을 확인할 수 있었다.

2) 수입 유연탄 연소 미분탄 보일러에서 생성된 크링커의 경우는 매우 단단하고 검은빛을 띤

는 유리화된 부분을 쉽게 찾아볼 수 있었다. 성분분석결과 Ca와 Fe 성분이 많이 검출되었으며 이 두 성분이 용융 유리화되어 미분탄 연소 시회의 순간적인 부작과 함께 단단한 소결체를 만든다는 것을 확인할 수 있었다.[7]

3) 국내 무연탄 연소 미분탄 보일러의 경우 표면형상은 층층으로 비회가 쌓인 형태를 나타내었으며 역시 매우 단단하였다. 크링커의 성분은 비회와 거의 유사하게 나타났다.

4) 결정구조 분석결과 각 보일러별로 생성된 크링커 모두 공통적으로 플라이트 성분이 관찰되었으며 비산재는 퀴츠와 플라이트가 모두 관찰되었다. 이는 크링커의 생성이 보일러 내부의 고온 과열부위에서 주로 생성되어 성장한다는 것을 나타낸다.

전체적인 결과를 종합해보면, 연소재에 비해 비회의 용점을 낮추어 줄 수 있는 Ca나 Fe 성분이 크링커에서 많이 관찰되었고 연소재와 성분상의 차이는 크게 없는 것으로 나타났다. 즉, 크링커는 비회나 안정한 연소조건에서 산화시킨 연소재에 비하여 단지 부분적인 산소결합 개수의 차이로 인해 산화물의 결정화적인 구조가 다른 복합산화물로 구성된 것이라고 할 수 있다. 따라서, 이들이 이차적으로 산화되거나 분해되게 되면 비산재나 안정한 연소재와 동일한 산화물 성상을 갖게 될 것이다.

향후 본 연구진에서는 크링커 생성을 최대한 억제할 수 있는 근본적인 대책을 수립하기 위해 유연탄 연소 보일러에서는 연소되는 유연탄의 성분을 토대로 혼합연소 시 적정 연료비를 산출하여 최대 크링커 생성을 억제시키기 위한 노력을 하고 있다. 그리고, 무연탄 연소 보일러의 경우 국내에서 생산되는 탄종이 다양하고 각 탄종에 적절한 연소조건의 유지 및 단일탄 연소로 인해 회성분 조절이 현실적으로 어렵다. 따라서, 연소실내 금속첨가제 주입 등으로 준안정상의 분해 반응을 유도하는 등의 현장적용 실험 및 연구를 진행하고 있다.

## 참고문헌

- [1] 한국전력공사, "연소실무," 1992, pp. 12-29.
- [2] Thompson, M., "Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry," 2nd ed., *Chapman & Hall*, 1989, pp. 93-95.
- [3] 한국전력공사, "연료·연소관리 업무편람," 1998, pp. 239-250.
- [4] 김성철, "무연탄발전소 보일러 로내 크링커 생성억제를 위한 석탄첨가제 개발," *한국전력연구원*, 1998, pp. 24-30.
- [5] 한봉희, "X線回折," *반도출판사*, 1990.

[6] Mattice, G. W., ABB사 보고서, 1998.

[7] Williamson, J. and Wigley, F., "The Impact of Ash Deposition on Coal Fired Plants," *Taylor&Francis*, 1993, pp. 77-100.

[8] Marina, "Mineralogy and Microstructure of Sintered Lignite Coal Fly Ash," *Fuel*, Vol. 82, 2003, pp. 331-336.