

분진폭발의 입자거동을 고려한 화염전파속도의 예측

한우섭[†] · 한인수 · 최이락

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 화학물질안전보건센터
305-380 대전광역시 유성구 문지동 104-8
(2009년 9월 4일 접수, 2009년 9월 23일 채택)

Prediction of Flame Propagation Velocity based on the Behavior of Dust Particles

OuSup Han[†], InSoo Han and YiRac Choi

Chemical Hazard Research Team, Center for Chemical Safety and Health, Occupational Safety & Health Research Institute(KOSHA)
104-8 Munji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea
(Received 4 September 2009; accepted 23 September 2009)

요 약

본 연구에서는 석송자 분진입자의 거동에 관한 실험적 연구결과를 바탕으로 한 분진화염 전파모델을 제시하였다. 화염전파속도는 분진농도와 함께 증가하여 석송자의 화학양론농도보다 높은 170 g/m³에서 최대로 나타났으며 500 g/m³까지 완만하게 감소 경향을 나타낸다. 농도 47~200 g/m³에 있어서, 분진입자속도는 화염전파속도에 비례하여 증가한다. 또한, 연소속도와 입자속도의 합이 화염전파속도에 근사한 값을 나타내고 있어, 분진농도에 따른 화염전파속도를 계산에 의해 추정 가능하였으며, 입자의 거동이 분진의 화염전파속도를 이해하는데 유용하다는 것을 알 수 있었다.

Abstract – Based on experimental study of lycopodium dust particles' behavior, we suggest the flame propagation model through dust clouds. With dust concentration, flame velocity reaches a maximum value at 170 g/m³ to exceed the stoichiometric concentration for lycopodium-air mixture combustion and decreases slightly in the richer side of 500 g/m³. At 47~200 g/m³, mean velocity of particle increases in proportion to flame velocity. As the sum of burning rate and particle velocity is approximate in flame velocity, the flame propagation velocity with lycopodium dust concentration can be estimated by the calculation and it was found that behavior of particles is useful for better understanding of dust flame propagation velocity.

Key words: Dust Explosion, Lycopodium, Flame Propagation Velocity

1. 서 론

분체의 미분화 공정, 나노 분야 등의 발달은 산업공정에서 가공, 유통되고 있는 가연성 고체 미립자의 사용량을 증가시키고 있으며, 피상(lump state)에서는 연소성이 나타나지 않았던 고체 물질이 입자의 세분화에 의하여 폭발반응 위험성이 비약적으로 높아져서 예상하지 못하였던 폭발재해가 일어나고 있다. 이와 같은 최근의 분체 단위조작과 제조공정의 고도화에 의한 산업 변화는 고체 부유 미립자 군의 폭발, 즉 분진폭발 위험성을 높이는 원인이 되고 있다.

분진폭발의 위험성 레벨을 평가하고 안전자료로 활용하기 위해서는 폭발특성치를 상세히 조사하는 것이 필요하지만, 보다 근본적인 분진폭발 억제 또는 피해 최소화를 위해서는 분진폭발의 전과과정과 화염구조에 대한 기초적 지식이 불가결하다. 분진폭발은 부유하고 있는 고체 미립자 군의 연소 현상으로서 연료원이 되는 입자의 물리적 유동과 열분해된 가스의 불균일 연소 등의 화학적 요인이

혼재되어 있어 가스폭발에 비하여 현상이 매우 복잡하여 해석에 많은 어려움이 있다. 이로 인하여, 종래 분진폭발에 있어서 화염전파 기구에 대한 연구는 세계적으로 매우 적으며, 분진화염전파모델의 경우 탄진의 화염전파에 대한 것이 대부분이다[1-4]. 탄진의 화염전파모델은 휘발성분에 의한 기상연소와 입자의 불 균일상 연소라는 2가지 연소모델이 제안되고 있는데, 입자는 화염 내부에서 가열되어 화염면의 일정 거리 떨어진 하류에서 열분해하고 이로 인해 발생된 휘발성분은 상류의 화염면으로 확산하여 화염 전방의 산소와 연소반응한다는 것으로 이러한 연소형식은 실험적으로 아직 확인되지 못하고 있다[5]. Smoot 등[6]은, 느린 연소속도의 탄진 화염전파에 대한 연소모델을 제안하였는데, 입자는 화염 내에서 가열되어 화염면에서 일정 거리 떨어진 화염면 후방에서 열분해하여 증발된 휘발성분이 화염면으로 확산하고 화염 전방으로부터 공급되는 산소와 연소반응한다는 것이다. 이 모델은 분진의 화학양론농도보다 높은 농도에서의 화염전파속도가 최대가 되는 분진폭발의 실험결과를 비교적 잘 설명하고 있다. 그러나 실제로는 휘발성분의 종류가 복잡하기 때문에 휘발성분의 화학양론농도를 구하는 것이 매우 곤란하

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hanpaule@kosha.net

므로 보다 일반화된 분진화염전파모델이 필요하다. 또한 입자의 열분해가 화염대에서 일어난다고 가정하고 있지만, 예열대에서의 입자의 열분해 가능성에 대해서는 고려하지 않았다.

저자는 분진폭발 표준분체인 석송자(Lycopodium)를 사용하여 공정에서 많이 사용되고 있는 이송 배관 내의 화염전파 거동, 분진폭발 유지에 기여하는 입자의 연소특성, 분진화염의 전파기구 등에 대하여 조사하여 왔다[7-9]. 본 연구에서는, 농도변화에 따른 화염전파속도와 분진 화염면 근방에서의 입자 속도를 실험적으로 조사하였다. 또한 분진화염 전파 시에 있어서 입자거동이 화염전파에 어떠한 영향을 주는가를 조사하기 위하여 화염면 근방의 분진농도 분포특성을 고려한 화염전파모델을 제안하여 분진농도 변화에 따른 화염전파속도를 계산에 의해 추정하고 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 실험장치는 0.15 m의 정방형의 단면을 갖는 높이 1.8 m의 수직연소관, 서터, 점화장치, 분진운 발생장치, 공기공급장치 등으로 구성되어 있다[9]. 수직 연소관의 전면에는 강화유리를 설치하여 고속비디오카메라를 사용하여 화염의 생성, 전파, 소멸의 전 거동의 관찰을 통하여 화염전파속도를 측정하였다. 또한 분진 화염면 전방의 입자 거동에 따른 농도 분포를 조사하기 위하여 PIV(Particle Image Velocimetry) 시스템[9]을 사용하여 측정하였다. 본 실험장치에서는 실험해석을 용이하게 하기 위하여 분진 층류화염의 형성이 가능하도록 균일한 분진운의 발생에 최대한 주의를 기울였다. 분진입자의 입도와 입도 분포가 분진폭발특성에 큰 영향을 주기 때문에 본 연구에서는 형상이 거의 구형에 가깝고 입도 분포가 일정하며 분진입자간의 응집성이 매우 작은 석송자(Lycopodium)를 사용하였다. 실험방법으로는 연소관의 상부만을 개방한 상태에서 일정 압력의 건조공기를 분진시료가 놓여져 있는 연소관의 하부에 연속 공급한다. 유입된 공기는 출구인 상부를 향하여 유출하게 되는데, 이 때 공기의 유동에 의해 균일한 분진-공기 혼합기가 발생하여 점차로 연소관 상부를 향하여 이동하게 된다. 분진-공기 혼합기가 연소관 전체에 충만했을 때 공기 공급을 정지하고 분진공급장치의 제거와 동시에 연소관 상부를 밀폐시키고 0.3~0.5 sec의 시간지연을 두고 0.3 sec 동안 점화를 실시하였다. 시간지연을 두는 이유는 분진 입자의 움직임 최소화하여 유속의 흐름에 의한 영향을 없애기 위해서이다. 분진농도의 판단은 실험 전후에 있어서 분진 공급 장치에 있는 분진의 감소량으로부터 판단하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 농도변화에 따른 분진화염과 입자의 속도

화염전파속도는 폭발압력 강도에 영향을 주는 파라미터로서 화염전파속도의 예측이 가능하다면 실제 재해발생시의 피해규모를 사전에 추정할 수가 있으므로 재해예방 및 피해저감에 중요한 판단 요소가 된다. 그러나 분진폭발에서의 화염전파속도의 추정은 이론적으로 쉽지 않기 때문에 실험에 의한 측정에 의존하고 있는 실정이다. 또한 분진폭발은 분진운 공간을 화염이 전파하여 급격한 압력의 발생으로 나타나는 현상이므로 분진화염을 구성하는 연소입자와 미연소입자의 거동에 대한 이해는 분진의 화염전파기구를 해명하기 위하여 매우 중요하다. 본 연구에서는 석송자 분진운 공간을 전파

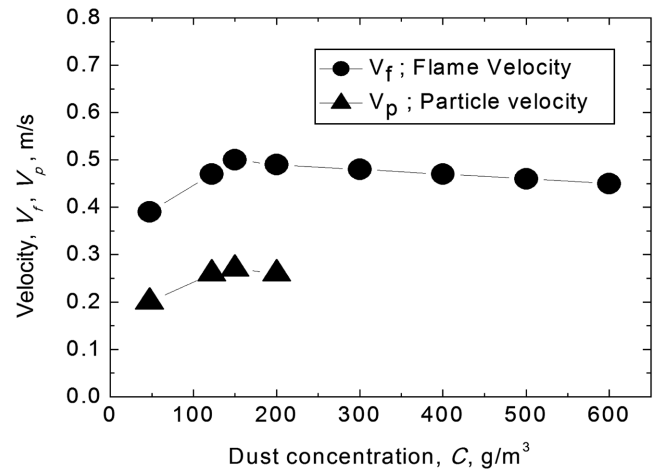


Fig. 1. Mean velocity of flame and particle with lycopodium dust concentration using by high-speed camera and PIV system.

하는 화염전파속도와 전파하는 화염면 근방의 입자속도를 분진농도의 변화에 따라 실측하였다. 그 실험결과를 Fig. 1에 나타냈는데, 화염전파속도(V_f) 및 화염면 근방의 입자속도(V_p)는 각 농도에 있어서의 평균값을 의미한다. 화염전파속도는 석송자의 화학양론농도인 125 g/m^3 을 넘어 170 g/m^3 에서 최대로 나타났으며, 화학양론농도의 약 4배의 농도인 500 g/m^3 까지 다소 감소하지만 거의 일정한 경향을 보이고 있다. 이러한 현상은 일반적으로 화학양론농도 부근에서 화염전파속도가 최대를 나타내고 가스농도의 증가와 함께 급격히 감소하는 가스폭발의 경우와 크게 차별되는 결과로서 분진폭발의 경우에 폭발상한계가 명확하지 않는 것을 알 수 있다. Hertzberg 등 [10]은 연소에 의해 완전 열분해되는 폴리에틸렌 분진의 폭발한계를 조사하였으나 명확한 폭발한계가 나타나지 않았다고 보고하고 있다. 또한 Sun 등 [11]에 의하면, 거의 열분해가 일어나지 않는 Fe 분진의 화염전파를 조사하여 분진농도가 증가하여도 화염전파속도는 매우 완만하게 감소하였다. 이와 같은 종래 연구와 본 연구 결과로부터, 분진은 열분해 특성과 관계없이 명확한 폭발상한계를 갖고 있지 않는 것을 알 수 있다. 본 연구에 있어서 화염면 전방의 분진 입자 속도 측정은 고농도에서는 해석이 곤란하여 200 g/m^3 까지 측정하였다. 입자속도는 상방 전파하는 화염 중심부의 전면에 위치한 입자의 이동 속도로서, 초기에는 화염의 진행방향과 함께 상부로 이동하지만 화염전파속도가 입자속도보다 빠르기 때문에 입자는 화염과 만나게 된다. 농도 변화에 따른 입자속도는 화염전파속도의 증가와 함께 커지며 거의 비례하는 것을 알 수 있다.

3-2. 입자 거동을 고려한 화염전파모델

전파하는 분진화염의 화염면 근방에서의 입자 거동을 고려하여 [7-9], 화염전파모델을 제안하고 분진화염전파속도를 추정하였다. 입자가 공기 중에 균일하게 분산되어 있으며, 그러한 가연성 미분체 혼합기 속을 전파하는 일차원 평면 정상화염을 Fig. 2와 같이 가정한다. 화염으로부터 멀리 떨어진 미연소영역의 분진농도(N_0)는 예열대 근방에서 증가하기 시작하여 예열대에 진입하면 미연소영역의 분진농도(N_0)보다 높은 농도(N)가 되며, 분진농도비($N_p = N/N_0$)는 증가한다. 화염면 전방의 농도(N_p)는 실험결과에 의하면 평균농도보다 약 1.3배 높기 때문에 N_p 는 최대 1.3이 된다. 예열대에서 가

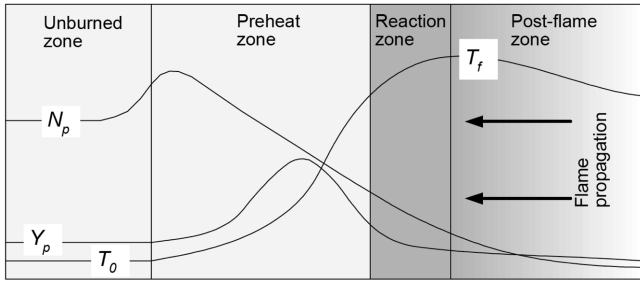


Fig. 2. Schematic illustration of model of the flame structure in lycopodium dust particles.

열된 입자는 열대류 또는 착화 등으로 인하여 입자간 거리가 멀어지며 혼합기 농도는 감소한다. 이 때, 중력에 의한 외력, 압력 기울기에 의한 확산, 입자표면과 가스와의 온도차, 예열대에서의 화학반응에 따른 발열은 무시한다. 또한 금속분진 이외의 분진화염전파에서의 방사(Radiation)의 영향은 무시할 정도로 작기 때문에 이를 고려하지 않는다. 그러므로 열확산이 없는 일차원정상화염의 엔탈피 밸런스는 식 (1)과 같다.

$$\rho_m \cdot S_L \cdot C_p \cdot \left(\frac{dT}{dx}\right) = \lambda \left(\frac{d^2T}{dx^2}\right) \quad (1)$$

예열대에 진입한 분진농도는 평균농도(C_d)보다 증가하므로 (2)로 표현된다.

$$C_d = N_p \cdot C_{d,0} \left(\frac{T_0}{T_f}\right) \quad (2)$$

또한, 분진혼합기의 밀도(ρ_m)와 열용량(C_p)은 각각 식 (3) 및 (4)가 된다.

$$\rho_m = (C_d + \rho_{air}) \cdot \left(\frac{T_0}{T_f}\right) \quad (3)$$

$$C_p = \frac{(1.3C_{d,0} \cdot C_{p,d} + \rho_{air} \cdot C_{p,air})}{\rho_{air} + 1.3C_{d,0}} \quad (4)$$

경계조건은 이하의 식 (5)로 한다.

$$\begin{aligned} T(x=0) &= T_0 \\ T(X \rightarrow +\infty) &= T_f \\ \frac{dT}{dx}(X \rightarrow +\infty) &= 0 \end{aligned} \quad (5)$$

또한 식 (6)의 조건이 성립한다고 가정한다.

$$\delta_r = S_L \cdot \tau_r \quad (6)$$

여기서 δ_r 는 반응대의 두께이고 S_L 은 연소속도이며, τ_r 는 반응시간(Reaction time)으로서 본 연구의 실험결과에서 얻어진 화염전파속도(0.45 m/s)와 화염두께(14 mm)로부터 0.31 sec로 정하였다. 따라서 식 (1), (5) 및 (6)으로부터 연소속도(S_L)는 식 (7)이 된다.

$$S_L = \left[\frac{\lambda(T_f - T_i)}{0.031 \cdot \rho_m \cdot C_p(T_i - T_0)} \right]^{0.5} \quad (7)$$

상기 계산식에 사용된 각 파라메타는 Table 1과 같다.

Table 1. Values of parameters used in calculation of laminar flame velocity

Thermal conductivity $\lambda = 3.5 \times 10^{-3}$ [cal/cm s K]
Density of air $\rho_{air} = 1.184 \times 10^{-3}$ [g/cm ³]
Density of particle $C_{d,0} = 0.4$ [g/cm ³]
Heat capacity of air $C_{p,air} = 0.24$ [cal/g K]
Heat capacity of particle $C_{p,d} = 0.34$ [cal/g K]
Initial temp. $T_0 = 300$ [K], Ignition temp. $T_i = T_f \times 0.5$ [K]
Adiabatic flame temperature of lycopodium $T_f = 1960$ [K]
Diameter of particle $D_p = 32$ [μ m]
Ratio of particle density $N_p = 1.3$

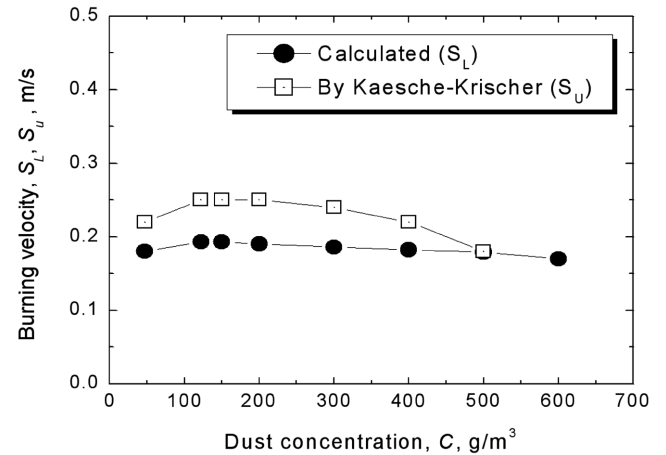


Fig. 3. Comparison of calculated and experimental burning velocity with lycopodium dust concentration.

3-3. 화염전파속도의 예측 및 고찰

농도 변화에 의한 연소속도(S_L)의 계산결과와 Kaesche-Krischer [1,12]에 의한 실험결과를 Fig. 3에 나타냈다. Kaesche-Krischer에 의한 연소속도의 측정은 석송자 화염의 형상을 원추(cone)로 가정하고 화염의 전체 면적을 직접 사진을 통해 측정하여 산출하는 면적법에 의한 방법으로 얻어진 결과이다. 계산에 의한 연소속도는 전체적으로 실험 결과보다 낮은 값을 가지는 것을 알 수 있다. 본 연구에서의 연소속도 계산이 화염면 근방의 입자 거동이 연소성에 미치는 영향을 검토하기 위한 것으로서, 분진농도의 변화에 따른 입자에서의 열손실이 주로 고려되었기 때문으로 판단된다. 그러나 농도에 따른 연소속도의 전체적인 경향은 계산 및 실험 결과의 양자가 유사하게 나타나고 있다. 농도 증가에 따라 연소속도도 증가 경향을 보이지만 200 g/m³ 이상의 고농도가 되어도 연소속도의 감소율은 매우 작다. 그러나 농도 400 g/m³을 넘어서서 연소속도의 실험 결과는 감소하는 반면 계산값은 거의 일정하였다. 이러한 결과는 고농도로 갈수록 분진폭발에서의 화염전파 유지가 입자 간격의 감소로 인한 열손실 증가보다 열분해 가스의 발생속도에 따른 연료의 공급조건에 의한 영향이 크기 때문인 것으로 사료된다. 그러므로 보다 정확한 연소속도의 예측을 위해서는 분진 입자의 가스화속도(gasification rate) 등에 의한 연소반응이 고려될 필요가 있을 것이다. Fig. 4는 농도변화에 따른 연소속도의 계산 결과와 입자 속도의 실험 결과를 나타낸 것이다. 입자속도는 PIV에 의한 계측으로부터 얻어진 화염면 근방에서의 평균치이다. PIV에서의 입자속도는 200 g/m³까지 밖에 계측할 수 없었는데 농도가 너무 높으면 입자의 백터 계산 시에 에러 발생이 쉽고 실제의 입자 속도의 판단이 어

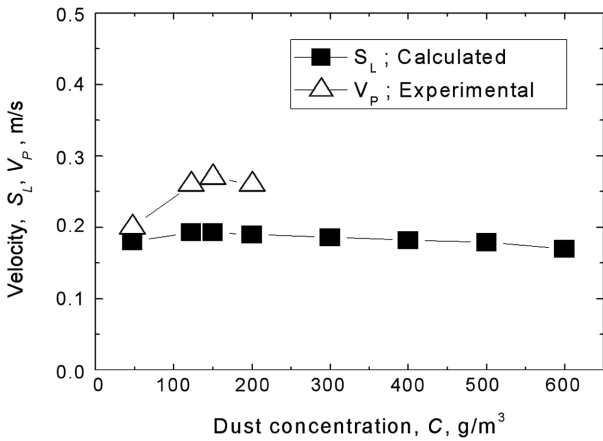


Fig. 4. Particle velocity and calculated burning velocity with lycodium dust concentration.

려워지기 때문이다. 분진폭발에 있어서 연료 공급원이 되는 입자의 열분해에 의해 가연성가스가 발생되는데, 입경이 매우 작은 분진 입자는 유체공간 흐름에 추종하므로 미연소 가연성 혼합기의 이동속도가 분진입자의 속도와 같다고 가정하는 경우에는 입자의 속도 정보와 연소속도를 알면 화염전파속도의 추정이 가능하다. 그러므로 Fig. 4에서 연소속도(S_L)와 입자속도(V_p)의 합이 해당 농도에 있어서의 화염전파속도라고 할 수 있다. 이러한 가정을 바탕으로 연소속도와 입자속도의 합과 Fig. 1의 화염전파속도의 실험 결과를 함께 나타낸 것이 Fig. 5이다. 연소속도(S_L)의 계산치와 입자속도(V_p)의 실험치의 합이 화염전파속도(V_f)보다는 다소 작지만 양자는 잘 일치하고 있다. 200 g/m^3 이상의 농도에 있어서의 입자 속도의 데이터는 측정하지 못하였지만, 화염전파속도와 입자 속도가 거의 비례하고 있는 결과로부터 입자 속도의 정성적인 경향은 추정할 수 있다. 이상의 결과를 본다면 200 g/m^3 까지의 농도 변화에 있어서 입자 거동에 기초한 연소속도 모델은 유용한 것으로 판단된다. Kobayashi 등은[13], PMMA 입자(4.8 μm , 7.2 μm , 18 μm 의 3종류)의 연소속도를 중력장(gravity state)의 경우와 화염에 의한 열팽창의 영향을 받지 않는 무중력장(zero gravity state)에서 각각 조사하였다. 그 결과 농도 변화에 수반하는 화염전파속도의 경향은 무중력장과 중력

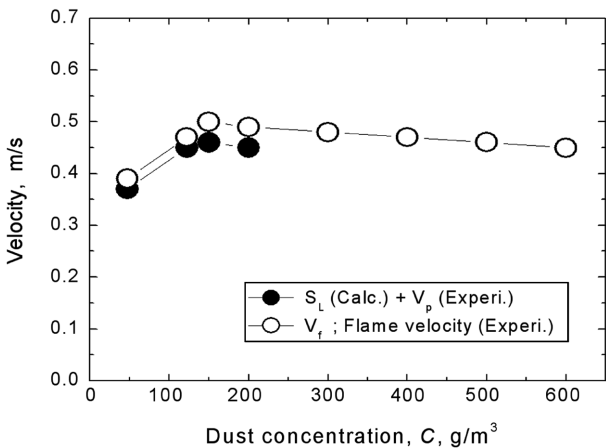


Fig. 5. Prediction of flame velocity by using particle and burning velocity.

장에서 거의 같았다. 그러나 무중력장에서 얻어진 화염전파속도는 중력장에서의 화염전파속도보다 약 35% 정도의 작은 값이 얻어졌으며, 중력장에서의 연소속도는 화염전파속도의 약 65%에 상당하는 것이라고 결론짓고 있다. 이러한 연구결과를 토대로, 본 연구에서 얻어진 폭발하한계에 상당하는 47 g/m^3 에서의 화염전파속도(0.4 m/s)로부터 Kobayashi 등[13]의 연구결과에 의한 연소속도를 추정해 보면 0.26 m/s의 값이 얻어지는데, 본 연구에서의 계산치(0.19 m/s)보다 큰 결과가 나왔지만 근사치에 가까운 값이라는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

표준분체인 석송자를 사용하여 농도변화에 따른 화염전파 및 입자속도를 실험적으로 조사하고 화염면 근방에서의 입자 거동 결과를 고려한 화염전파모델을 제안하여 연소속도 계산을 통한 화염전파속도를 추정하여 이하의 결론을 얻었다.

- (1) 분진농도(C_d)의 증가에 따라 화염전파속도(V_f)는 석송자의 화학양론농도인 125 g/m^3 을 넘어 170 g/m^3 에서 최대로 나타났으며 500 g/m^3 까지 다소 감소하지만 거의 일정한 경향을 보이며, 입자속도는 200 g/m^3 까지 화염 전파속도(V_f)와 거의 비례하여 변화한다.
- (2) 연소속도의 계산 결과는 문헌에 의한 실험값보다는 다소 작았지만 유사한 일치를 나타내고 있다.
- (3) 연소속도(S_L)와 입자속도(V_p)의 합이 화염전파속도(V_f)에 근사한 값을 나타내고 있어 입자의 거동은 분진화염전파의 결정에 주요 변수가 되는 것으로 사료되어, 입자거동에 기초한 분진화염전파 모델이 유용한 것으로 판단된다.

사용기호

- C_d : mean concentration of dust[kg/m^3]
- C_p : specific heat[J/($kg \cdot K$)]
- V_f : flame propagation velocity[m/s]
- V_p : particle velocity[m/s]
- N_p : dust concentration near flame[kg/m^3]
- S_L : burning rate[m/s]
- T : temperature[$^{\circ}C$]
- T_0 : initial temperature[$^{\circ}C$]
- T_i : ignition temperature[$^{\circ}C$]
- T_f : maximum flame temperature[$^{\circ}C$]

그리스 문자

- ρ_m : density[kg/m^3]
- δ_r : thickness of reaction zone[m]
- τ_r : reaction time[s]

이래첨자

- d : dust
- f : flame
- m : mixture
- p : dust particle

r : reaction
x : distance

참고문헌

1. Eckhoff, R. K., Dust explosions in the process industries-3rd ed., Gulf professional publishing(2003).
2. Bhaduri, D. and Bandyopadhyay, S., Combustion in Coal Dust Flames, *Combust. Flame*, **17**, 15-24(1971).
3. Essenhigh, R. H., Combustion and Flame Propagation in Coal Systems : A Review, 16th Symposium(International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 353-374(1976).
4. Horton, M. D., Goodson, F. P. and Smoot, L.D., Characteristics of Flat, Laminar Coal-Dust Flames, *Combust. Flame*, **28**, 187-195(1977).
5. Palmer, K. N., Dust explosion and fire, Chapman and Hall Ltd. (1983).
6. Smoot, L. D., Horton, M. D., Goodson, F. P., Williams, G. A. and Hecker, W. C., Measurement and Predicting of Laminar Flame Propagation in Methane/Coal/Air Suppressant Systems, Paper 74-1112, AIAA 10th Propulsion Conference, San Diego, California(1974).
7. Han, O. S., Yashima, M., Matsuda, T., Matsui, H., Miyake, A. and Ogawa, T., "Behavior of Flame Propagating Through Lycopodium Dust clouds in a Vertical Duct," *J. Loss Prev. in the Process Ind.*, **13**(6), 449-457(2000).
8. Han, O. S., Yashima, M., Matsuda, T., Matsui, H., Miyake, A. and Ogawa, T., "A Study of Flame Propagation Mechanisms in Lycopodium Dust Clouds Based on Dust Particles Behavior," *J. of Loss Prev. in the Process Ind.*, **14**(3), 153-160(2001).
9. Han, O. S., Flame propagation characteristics through suspended combustible particle in a full-scaled duct, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(5), 572-579(2009).
10. Hertzberg, M., Cashdollar, K. L. and Zlochower, I. A., Flammability limit measurements for dusts and gases, 21th International Symposium on combustion, The Combustion Institute, Pittsburg (1987).
11. Sun, J., Dobashi, R. and Hirano, T., Structure of flame propagation through metal particle clouds and behavior of particles, 27th International Symposium on combustion, The Combustion Institute, Pittsburg(1998).
12. Kaesche-Krischer, B., Untersuchungen an vorgemischten, laminar Staub/Luft-Flammen, *Stab* **19**, 200-203(1959).
13. Kobayashi, H., Ono, N., Okuyama, Y. and Niioka, T., Flame propagation Experiment of PMMA particle cloud in a microgravity environment, 25th Symposium(International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburg, 1693-1699(1994).