

자동차 폐촉매의 물리 화학적 특성

서성규 · 문정선

여수대학교 건설환경공학부

(1999년 12월 1일 접수, 2000년 2월 18일 채택)

Physical and Chemical Characteristics of Waste Automotive Catalysts

Seong-Gyu Seo · Joung-Sun Moon

Dept. of Civil & Env. Eng., Yosu National University

ABSTRACT

The physico-chemical characteristics and the combustion activities of a waste automotive catalyst were carried out in this study. The physico-chemical characteristics of waste automotive catalyst was examined by EA(Elemental analysis), ICP-AES (Inductively coupled plasma-atomic emission spectrophotometer), and XRD(X-ray diffraction) analysis. Carbon deposit amount was higher in front brick than rear brick of catalyst, and increased with mileage. The content of Pt, Pd and Rh in waste automotive catalyst was different from the car manufacturing company. The combustion activities of waste automotive catalyst were investigated for acetaldehyde as a model VOC in a fixed bed reactor at atmospheric pressure. The catalytic activity of rear brick for acetaldehyde combustion was better than front brick of waste automotive catalyst. The catalytic activity of waste automotive catalyst for acetaldehyde combustion decreased with mileage. The linear relationship between catalytic activity and mileage was negative and has a very excellent correlation. Finally, the waste automotive catalyst has a good catalytic activity for acetaldehyde combustion, and can be used to control of small emission source.

Key Words : Waste Automotive Catalyst, Physical and Chemical Characteristics, Volatile Organic Compound, Acetaldehyde, Catalytic Combustion

요약문

본 연구는 자동차 폐촉매의 재활용 가능성을 검토하기 위하여 촉매의 물리화학적 특성 및 acetaldehyde의 연소활성에 관하여 조사하였다. 자동차 폐촉매의 물리화학적 특성을 조사하기 위하여 EA(Elemental analysis), ICP-AES(Inductively coupled plasma-atomic emission spectrophotometer), XRD(X-ray diffraction) 분석을 수행하였다. Carbon 침적량은 촉매의 전반부가 후반부보다 많았으며, 주행거리에 따라 증가하는 경향을 보였다. Pt, Pd, Rh 함유량은 제작사에 따라 구성성분의 차이를 보였다. 모델 VOC로서 acetaldehyde를 선택하였으며, 상압유동식 반응장치를 이용하여 촉매의 연소활성을 조사하였다. 자동차 폐촉매의 후반부가 전반부보다 촉매 활성이 우수하였다. 또한 주행거리의 증가에 따라 촉매활성은 감소하는 경향을 나타내며, 주행거리와 촉매활성은 매우 우수한 상관성을 보였다. 자동차 폐촉매의 acetaldehyde 연소활성은 매우 우수하였으며, 소규모의 배출원 제어에 활용 가능한 것으로 평가된다.

주제어 : 자동차 폐촉매, 물리화학적 특성, VOC, acetaldehyde, 촉매 연소

1. 서론

산업발달과 더불어 자동차의 보급도 증대되고 있으며, 대기오염원 중에서 자동차 배출가스가 차지하는 비율도 날로 증가하는 추세에 있다. 미국에서는 1975년부터 새로운 제작차에 배기가스 촉매 시스템을 부착하였고, 1981년부터 모든 가솔린 자동차에 질소산화물(NO_x)의 배출 조건으로 1g/mile의 엄격한 기준을 적용하였다. 이러한 배경하에 NO_x , hydrocarbon, carbon monoxide의 세 가지 오염물질들 동시에 처리하기 위하여 three-way catalyst (TWC)가 필요하게 되었다.^{1,2)} TWC는 주행거리에 따라 촉매활성이 저하되며, 그 원인으로는 chemical, thermal, fouling 및 mechanical 등을 들 수 있다.^{3,4)} 자동차용 촉매로 많이 사용되는 귀금속은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh)이며, 이들은 남아프리카와 러시아에서 집중적으로 공급되고, 주요 수요처는 자동차, 전자, 보석류이다. 이 중에서 자동차용 귀금속의 수요비율은 백금이 전체 수요의 39%, 팔라듐이 16%, 로듐이 96%로 많은 귀금속이 자동차용으로 사용되고 있음을 알 수 있다.⁵⁾

국내 제작차(휘발유 자동차)의 경우 증대되는 대기오염을 줄이기 위한 목적으로, 1987년부터 자동차 배기가스 정화용 촉매 전환기의 장착을 의무화하였다.⁶⁾ 배기가스 정화용 촉매 도입후 10년 이상이

경과된 시점에서, 자동차 폐촉매의 발생량은 상당한 수준에 이를 것으로 추정되며, 폐촉매의 처리 및 재활용에 많은 관심이 집중되고 있다.^{7,8)} 1998년에 한국자동차폐차업협회에서 제공한 자료를 보면, 연간 평균 폐차율은 5.8%이다. 1987년과 1997년의 자동차 등록대수 및 폐차대수를 비교해 보면, 1987년은 각각 1,611,375대, 100,072대이고, 1997년은 각각 10,143,270대, 585,640대로, 자동차 등록은 약 6.3배, 폐차는 약 5.8배의 증가를 보이고 있다. 또한 자동차의 등록대수 중 촉매전환기가 부착되어 있는 휘발유 자동차(승용차)가 차지하는 비율이 약 73%이므로, 1997년의 폐촉매는 대략 428,000대에서 배출되는 양으로 추산할 수 있다.⁷⁾

자동차에서 배출되는 폐기물로서 납(Pb)은 약 90%가 재순환되는 반면, 촉매 전환기의 귀금속은 약 12% 정도만이 재순환되고 있다. 이와 같은 재순환 비율의 차이는 납 축전지의 회수에 비하여 폐촉매를 전량 회수하기 위한 효과적인 수집망의 부족과 폐촉매에 존재하는 금속의 낮은 농도 때문이다. 한편 상대적으로 높은 농도의 귀금속이 포함된 산업 촉매들은 매우 높은 비율로 재순환되고 있다.^{9,10)} 지금까지 수행된 자동차 폐촉매의 재활용에 관련된 연구결과들을 보면, 추출 등의 방법을 통하여 대부분 백금족 금속(Pt, Pd, Rh)을 폐촉매로부터 회수하는 분야에 치중되어 있지만 경제성이 떨어지는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾

따라서 본 연구에서는 자동차 폐촉매의 형태 그대로 재활용하기 위한 가능성 검토를 목적으로 촉매의 물리화학적 특성에 관하여 연구하였다. 촉매의 물리 화학적 특성 조사는, EA(Elemental analysis), ICP-AES(Inductively coupled plasma-atomic emission spectrophotometer), XRD(X-ray diffraction) 분석을 통하여 수행하였다. 또한, 석유화학공업지역에서 주로 발생하는 VOCs 중에서 acetaldehyde를 선정하여 폐촉매의 연소활성을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 촉매 시편 제작

본 실험에 사용한 자동차 폐촉매는 회사별, 차종별 및 주행거리별로 촉매를 선택하였으며, 그 종류를 Table 1에 나타내었다. 먼저 시험용 촉매 시편을 제작하기 위하여, 촉매전환기의 housing을 전동 절단기로 제거하여 시험용 촉매를 얻었다. 촉매는 housing내에 전반부(front brick)와 후반부(rear brick)의 두 부분으로 구분되어 단일재로 싸여 있었으며, 일반적으로 전반부의 촉매가 탄소의 침적이 많아 검은색을 띄고 있었다. Table 1에서 볼 수 있는 것처럼 A type 촉매는 장축경과 단축경이 같은 원형이고, P, E 및 L type은 타원형이며, 촉매의 무게는 300~530g 범위였다. Acetaldehyde의 촉매 연소 성능평가를 위한 촉매 시편은 무게가 약 1.0g이 되도록 제작하였으며, 대략 지름이 0.8cm, 길이가 3.5cm였다. 촉매명의 알파벳은 차종을, 다음 숫자는 만 km 단위의 주행거리로, 그 다음의 F와 R은 각각 촉매의 전반부(front brick)와 후반부(rear brick)를 나타낸다. 촉매에 침적된 carbon의 영향을 최소화하기 위하여, 반응전 400℃에서 공기로 1hr 동안 전처리하여 침적 carbon을 제거하였다.

2.2. 물리화학적 특성 조사

자동차 폐촉매의 물리화학적 특성을 조사하기 위하여 몇 가지 기기분석을 수행하였다. EA(1110, CE Instruments, Italy) 분석을 통하여 촉매상에

Table 1. List of waste automotive catalysts

| Catalyst | Weight (g) | Maximum line of diameter(cm) | Minimum line of diameter(cm) | Length (cm) |
|----------|------------|------------------------------|------------------------------|-------------|
| A2-F | 460 | 11.0 | 11.0 | 7.8 |
| A2-R | 460 | 11.0 | 11.0 | 7.8 |
| A4-F | 460 | 11.0 | 11.0 | 7.8 |
| A4-R | 460 | 11.0 | 11.0 | 7.8 |
| E12-F | 480 | 14.7 | 8.3 | 7.7 |
| E12-R | 350 | 14.7 | 8.3 | 5.8 |
| E14-F | 480 | 14.7 | 8.3 | 7.7 |
| E14-R | 350 | 14.7 | 8.3 | 5.8 |
| E20-F | 480 | 14.7 | 8.3 | 7.7 |
| E20-R | 350 | 14.7 | 8.3 | 5.8 |
| L12-F | 460 | 14.7 | 8.0 | 7.7 |
| L12-R | 460 | 14.7 | 8.0 | 7.7 |
| L15 | 530 | 14.5 | 8.2 | 8.9 |
| P8-F | 480 | 14.7 | 7.7 | 8.7 |
| P8-R | 300 | 14.7 | 7.7 | 5.7 |
| P14-F | 480 | 14.7 | 7.7 | 8.7 |
| P14-R | 300 | 14.7 | 7.7 | 5.7 |

* F : Front brick of automotive catalyst

* R : Rear brick of automotive catalyst

침적된 carbon 량을, ICP-AES (ICPS-1000III, Shimadzu, Japan) 분석을 통하여 자동차 폐촉매 중의 귀금속 함량을 조사하였다. ICP-AES 분석을 위한 폐촉매는 가압(~70psi)이 가능한 시료용기(Teflon Vessel, Saville, USA)를 이용하여 다음과 같은 방법으로 전처리 하였다. a) 시료 0.2~0.4g에 왕수 3mL, HF 2mL, HClO₄ 1mL을 넣고 뚜껑을 닫은 후 열판(hot plate)에서 하루 동안 가열한다. b) 가열 후 상온으로 식혀 뚜껑을 열고 건조 상태까지 가열한다. c) a)와 b)의 과정을 다시 한번 반복한다. d) 반복하여 처리된 시료(건고상태)에 왕수 3mL와 HClO₄ 1mL을 넣어 뚜껑을 닫고 열판에서 하루 동안 가열한 후 b) 과정을 거친다. e) 건조된 시료를 2% HCl로 40g 정도로 만들어 ICP-AES의 측정용 시료로 사용하였다. XRD(Geigerflex, Rigaku Co., Japan) 분석을 통하여 차종별 촉매와 sintering된 촉매의 결정구조 변화를 조사하였다.

2.3. 실험장치

VOC의 촉매연소 특성에 대한 자동차 폐촉매의 성능평가를 수행하기 위하여, 전보¹²⁾와 같은 상압

유통식 반응장치를 이용하였다. 반응물은 석유화학 공업지역에서 주로 발생하는 VOCs중 악취물질인 acetaldehyde(AR-1048, Lot No.: 021074, Tedia Company, USA)를 선택하였다. 반응물과 생성물의 분석은 GC(GC-8A, Shimadzu, Japan)와 Data processor(C-R6A, Shimadzu, Japan)를 이용하였다. TCD 검출기를 이용하였으며, column 온도는 120℃, 검출기 온도는 160℃, 운반가스로는 헬륨을 이용하였다. 또한, Porapak T(ID:3mm, SS, 2m, 50~80mesh)와 Molecular sieve 5A(ID:3mm, SS, 3m, 60~80mesh) column을 이용하였으며, acetaldehyde의 연소반응에 대한 전화율(X)과 각 생성물의 선택율(S)은 각각 다음과 같이 정의하여 사용하였다.

$$\text{Conversion}(X) = \frac{\text{반응한 acetaldehyde의 몰수}}{\text{공급한 acetaldehyde의 몰수}} \times 100(\%)$$

$$\text{Selectivity}(S) = \frac{\text{생성된 원하는 물질의 몰수}}{\text{반응한 acetaldehyde의 몰수}} \times 100(\%)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. Carbon 침적량

자동차 폐촉매의 표면에 침적된 carbon의 상대적 인 양을 조사하기 위하여 EA(Elemental analysis) 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 주행거리가 각각 다른 A, L, P 및 E type의 전·후반부 촉매를 대상으로 하였으며, 표준물질로는 BBOT(2,5-Bis(5-tert-butylbenzoxazol-2-yl)thiophene)를 사용하였다. 촉매의 전반부와 후반부를 비교해 보면, 엔진에서 배출되는 배기가스가 먼저 통과하는 촉매의 전반부가 후반부보다 carbon 침적량이 많게 나타나고 있으며, P14-F 촉매의 경우 3.85%로서 가장 높은 carbon 침적량을 보였다. 주행거리가 약 200,000km인 E20-F와 E20-R의 carbon 침적량이 주행거리가 약 140,000 km인 촉매보다 더 작은 값을 보이기는 하지만, 일반적으로

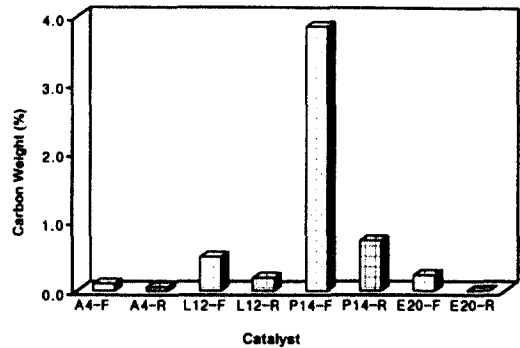


Fig. 1. Analysis result of carbon deposit amount on waste automotive catalysts.

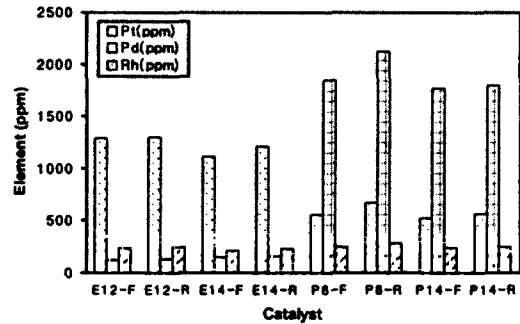


Fig. 2. ICP-AES analysis result of waste automotive catalysts.

주행거리의 증가에 따라 촉매표면에 침적된 carbon의 양은 증가하는 경향을 보였다. 운전자의 운전습관 및 자동차의 관리상태에 따라 carbon 침적량은 영향을 받는 것으로 생각된다.

3.2. ICP-AES 분석

자동차 폐촉매 중의 귀금속 성분 함량을 조사하기 위하여, E 및 P type에 대한 ICP-AES 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 동일한 차종이라도 주행거리 및 촉매의 전·후반부에 따라 3원 촉매의 귀금속 함량은 약간의 차이를 보이고 있다. 전반부보다는 후반부의 촉매가 일반적으로 귀금속 함량이 약간 높았으며, 주행거리 증가에 따라 귀금속 함량은 감소하는 경향을 보였다. E type 촉매의 경우는 자동차 촉매의 주요 3원소인 Pt, Pd 및 Rh 중, Pt가 평균 1,228ppm으로 가장 많았으며, Rh가 평균 233 ppm 및 Pd가 평균 140ppm의 분포를 보였다. 한편

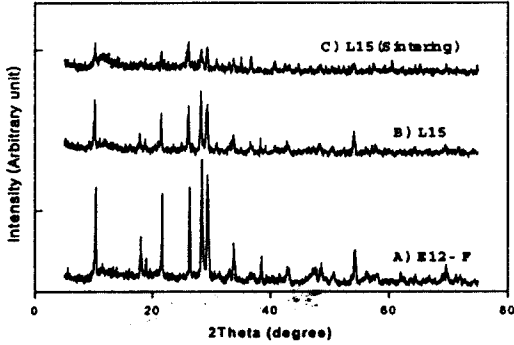


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of several catalysts.

P type의 경우는 Pd가 평균 1,883ppm으로 가장 많았으며, Pt가 평균 581ppm 및 Rh가 평균 255 ppm의 순서로 감소되고 있다. Fig. 2에 나타내지는 않았지만, A type의 경우는 각각 Pt가 평균 1,003 ppm, Rh가 평균 188ppm, Pd가 평균 127ppm이었다. 이처럼 자동차 제작회사 및 차종에 따라 3원 촉매의 성분분포는 차이를 보였다. E type은 Pt가 P type는 Pd가 가장 높게 나타났으며 Rh는 두 차종 모두에서 비슷한 값을 보였다.

3.3. XRD 분석

차종별, 주행거리별 및 열화(sintering)된 촉매들에 대한 결정구조의 변화를 조사하기 위하여, 동일한 분석 조건하에서의 XRD 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. A)E12-F 촉매의 경우, 촉매의 상대적 회절강도를 살펴보면, $2\theta = 28.36, 29.32, 10.33, 26.27, 21.63$ 의 순서로 주요한 피크들이 관찰되었다. 한편, B)L15 촉매의 경우에 관찰되는 피크의 상대적인 회절강도는 A)의 경우와 비슷한 2θ 에서 관찰되고 있다. 그러나, A)의 경우 $2\theta = 28.36$ 에서 최대 회절강도가 661.2 CPS이지만, 주행거리가 A)보다 더 긴 B)의 경우는 368.2 CPS로서 회절강도가 감소되고 있다. 또한 열화(sintering)가 진행된 촉매 C)의 경우는 $2\theta = 21.09$ 에서 217.9 CPS로서 회절각의 변화뿐만 아니라, 최대 회절강도도 크게 감소되고 있다. 따라서 폐촉매는 주행거리의 증가에 따라 촉매의 구조가 서서히 변화되고 있음을 확인하였다.

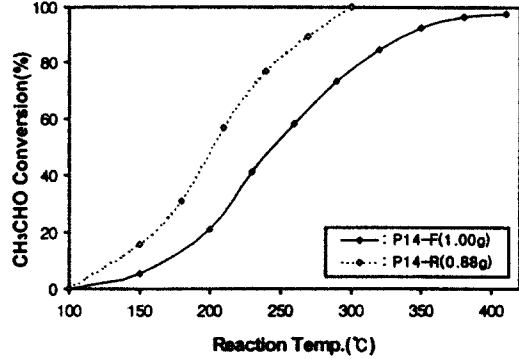


Fig. 4. Catalytic activity of P14 catalyst with position in waste automotive catalyst. Reaction conditions: pretreatment = air, 400°C, 1hr, CH₃CHO=0.93mole% in air, total flow rate=60cc/min.

3.4. 촉매 전·후반부의 활성

주행거리가 약 140,000km인 P type 촉매의 전반부(P14-F)와 후반부(P14-R)의 acetaldehyde의 연소특성을 Fig. 4에 나타내었다. 반응실험 전 촉매 표면에 침적된 carbon을 제거하기 위하여 400°C에서 공기로 1hr 동안 전처리 하였다. 촉매 후반부인 P14-R의 촉매성능이 전반부인 P14-F의 촉매성능에 비하여 월등히 우수하였다. ICP-AES 분석결과 촉매의 전반부와 후반부의 3원촉매 성분은 거의 비슷하고, 후반부의 촉매가 배기가스의 열, 지속적인 carbon 침적 및 배출가스 중의 미량성분에 의한 영향을 상대적으로 적게 받기 때문에 촉매성능이 매우 우수한 것으로 판단된다. P14-R 촉매의 경우 270°C에서 89.4%의 전환율을, 300°C에서 100%의 전환율을 나타내고 있으며 생성물로는 완전연소 생성물인 이산화탄소와 물만이 관찰되었다.

3.5. 주행거리별 촉매성능

주행거리가 다른 각 촉매의 acetaldehyde의 연소성능을 Fig. 5에 나타내었다. 주행거리가 가장 짧은 A2-F 촉매의 활성이 가장 우수하였으며, 동일한 차종일 경우 주행거리가 길어질수록 촉매의 활성은 감소하는 경향을 보였다. E12-F 촉매는 P8-F 촉매에 비하여 주행거리는 더 길지만, 촉매성능은 훨씬 우

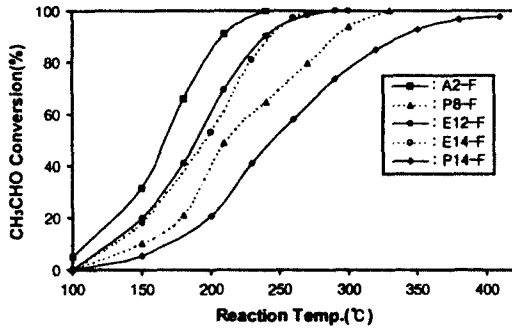


Fig. 5. Catalytic activity of several waste automotive catalysts on acetaldehyde combustion. Reaction conditions: pretreatment=air, 400°C, 1hr, catalyst weight=1.00g, CH₃CHO=0.93mole% in air, total flow rate=60cc/min.

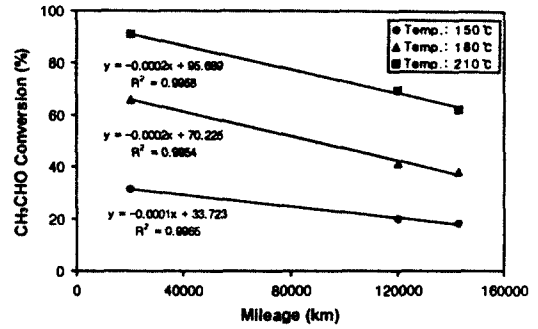


Fig. 6. Catalytic activity on acetaldehyde combustion with mileage. Reaction conditions: pretreatment=air, 400°C, 1hr, catalyst weight=1.00g, CH₃CHO =0.93mole% in air, total flow rate=60cc/min.

수하였으며, 주행거리별 촉매성능은 차종에 따라 달랐다. 각각의 촉매에 대한 상대적인 성능을 비교하기 위하여, 100%의 전환율을 나타내는 반응온도를 기준으로 보면, A2-F(240°C), E12-F(290°C), E14-F(290°C), P8-F(330°C), P14-F(430°C)였다. 차종에 따라 귀금속 함량이 다르기 때문에 주행 거리에 따른 촉매활성은 약간의 차이를 나타내고 있지만, 동일 차종의 경우 주행거리가 길어짐에 따라 촉매활성은 감소하는 경향을 보이고 있다.

촉매의 귀금속 함량은 제작사에 따라 다르므로 주행거리와 촉매 성능과의 구체적인 상관성을 조사하기 위하여 동일 제작사의 A4-F, E12-F, E14-F 촉매를 이용하였다. 반응온도별 주행 거리에 따른 촉매 활성을 Fig. 6에 나타내었다. 반응온도 증가에 따라 촉매활성은 증가되고 있으며, 주행거리 증가에 따라 촉매활성은 반비례하여 감소되고 있다. 차종별로 고려하지 않았기 때문에 x분산에 영향을 주는 y분산의 비율, 상관도 r²은 반응온도별로 각각 0.9965, 0.9954 및 0.9958의 값으로 매우 우수한 상관성을 나타내고 있다. 이러한 상관관계의 자료를 이용하여 주행 거리에 따른 촉매 활성을 추산할 수 있으며, 향후 자동차 폐촉매를 이용한 VOCs 처리장치를 설계할 경우 소요 촉매량의 산정 등에 매우 중요한 자료로 활용될 수 있다.

4. 결 론

매년 다량 발생되고 있는 자동차 폐촉매의 재활용 가능성을 검토하기 위하여 촉매의 물리화학적 특성 및 acetaldehyde의 촉매연소 성능을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 폐촉매 상의 carbon 침적량은 촉매의 전반부가 후반부보다 많았으며, 주행 거리에 따라 증가하는 경향을 보였다.
- 2) 폐촉매중 Pt, Pd 및 Rh의 평균함량을 보면, E type의 경우는 각각 1,228ppm, 140ppm, 233ppm이었으며, P type의 경우는 각각 581ppm, 1,883ppm, 255ppm으로 제작사에 따라 약간의 차이를 보였다.
- 3) 폐촉매의 후반부가 상대적으로 열화가 심한 전반부보다 acetaldehyde의 촉매연소 활성이 훨씬 우수하였으며, 주행거리의 증가에 따른 촉매연소 활성은 감소하는 경향을 보였다.
- 4) 동일 제작사의 경우 주행거리와 촉매연소 활성은 매우 우수한 상관성(r²=0.99 이상)을 보였다.
- 5) 폐촉매는 acetaldehyde의 연소 활성이 우수하였으며, 소규모 VOCs 배출원 제어에 활용 가능할 것으로 평가된다.

사 사

본 연구는 환경부 지정 여수지역환경기술개발센터(YETeC)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 연구비를 지원해 주신 센터에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Taylor, K. C., "Automobile catalytic converters," *Catalysis and Automotive Pollution Control*, Crucqand, A. and Frennet, A. (Eds), Elsevier Science Publishers B. V., 30, pp. 97~116(1987).
2. Groenendaal, W., "The market for car exhaust catalysts in western europe," *Catalysis and Automotive Pollution Control*, Crucqand, A. and Frennet, A.(Eds), Elsevier Science Publishers B. V., 30, pp. 81~95(1987).
3. Angelidis, T. N., Koutlemani, M. M., Sklavounos, S. A., Lioutas, Ch. B., Voulgaropoulos, A., Papadakis, V. G., and Emons, H., "Causes of deactivation and an effort to regenerate a commercial spent three-way catalyst," *Catalysis and Automotive Pollution Control*, Kruse, N., Frennet, A. and Bastin, J. M.(Eds), Elsevier Science B. V., 116, pp. 155~164(1998).
4. Sung, S., Smaling, R. M., and Brungard, N. L., "Pd poisoning on Pd-only TWC catalysts," *Catalysis and Automotive Pollution Control*, Kruse, N., Frennet, A. and Bastin, J. M.(Eds), Elsevier Science B. V., 116, pp. 165~174(1998).
5. Harkonen, M. et al., Performance and durability of Palladium only metallic three-way catalyst, SAE paper No. 940935 (1994).
6. 환경부, 환경백서(행정간행물 등록번호: 38000-67030-06-51), 남형문화(주), 서울, pp. 316~317(1998).
7. 김상욱, 송영욱, 이재영, "자동차 재활용 활성화를 위한 정책적/기술적 접근," *공업화학전망*, 2(1), 6~15(1999).
8. 이재천, "자동차 폐촉매로부터 백금족 금속의 회수 기술 현황," *대한금속학회지*, 6(4), 384~389(1993).
9. Frosch, R. A. and Gallopoulos, N. E., "Strategies for manufacturing," *Sci. Am.*, Sep., 144~152(1989).
10. Allen, D. T. and Rosselot, K. S., *Pollution prevention for chemical processes*, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 62~66(1997).
11. Angelidis, T. N. and Skouraki, E., "Preliminary studies of Platinum dissolution from a spent industrial catalyst," *Applied Catalysis A: General*, 142, 387~395(1996).
12. Seo, S. G., Yoon, H. S., and Kim, S. C., "Pretreatment effect of Cu-OC catalyst on catalytic combustion of volatile organic compounds," *Abstracts of the 7th Korea-Japan Symposium on Catalysis*, Kwangju, Korea, pp. 78~79(1999).