

## 2段羽口式溶融還元炉による難処理金属スラッジの 資源化技術の開発

内山 武\*・原 義明\*<sup>2</sup>・武田 幹治\*<sup>2</sup>・上杉 浩之\*<sup>3</sup>・中村 崇\*<sup>4</sup>

Development of Recovery Technology of Valuable Metal Contained in Industrial Sludge by  
Smelting Reduction Furnace with Two-stage Tuyeres

Takeshi UCHIYAMA, Yoshiaki HARA, Kanji TAKEDA, Hiroshi UESUGI and Takashi NAKAMURA

**Synopsis :** A new technology for recycling stainless pickling sludge has been developed by combination of a smelting reduction process of the sludge and a separation process of fluorine from the pickling.

The stainless pickling sludge, which is generated by the neutralization of the waste pickling liquor, contains valuable metals such as iron, chromium and nickel. The sludge, however, also contains fluorine and the fact has obstructed the recycle of the sludge.

We carried out bench-scale and pilot plant tests of the smelting reduction with coke packed bed in order to develop the recovery technology of valuable metal contained in the sludge. The reduction of the metal hydroxides and the behavior of the fluorine in the furnace were studied through the tests. A newly modified index of heat level was installed. By considering decomposition heat of hydroxide and reaction heat with carbon, reduction indices were uniformly described. Complete recovery of the valuable metals in the sludge was achieved at the pilot plant tests. The fluorine distribution ratio into slag was 21% and we expect that the fluorine leaching from the slag is 0.32 mg/l, which is lower than the environmental standard value of 0.8 mg/l. The pH of the cooling water for the off gas is mainly determined by the balance of the ion contents of fluorine and chlorine as the acid elements and that of calcium, sodium and potassium as the alkali elements.

**Key words :** industrial sludge; recycle; iron; chromium; nickel; fluorine; smelting reduction; two stage tuyeres; coke packed bed; leaching.

### 1. 緒言

金属製造業では年間約80万トンのスラッジが発生し、うち44%が埋立処分等に供されており<sup>1)</sup>、十分に有効利用されているとは言えない。スラッジはその発生プロセスの違いにより、主に圧延水処理スラッジ、酸洗スラッジおよびめっき系スラッジに大別されるが、製造している鋼種により成分は様々である。スラッジには鉄、亜鉛、クロムおよびニッケルなどの有価金属が含まれている一方、これらの分離が難しいことおよびフッ素あるいは油分を含むものがあることなど、再資源化を困難にする要因がある。

ステンレス酸洗プロセスでは、フッ硝酸でステンレス鋼板の表面を洗浄するため、その酸洗廃液には溶解した鉄、クロムおよびニッケルの他、多量のフッ素が含まれる。ステンレス酸洗スラッジはこの廃液を消石灰により中和処理することにより発生するもので、主成分は金属水酸化物とフッ化カルシウムである。スラッジ中のフッ素濃度は約20%であり、たとえば既設の転炉にリサイクルする場合には、耐火物の溶損、転炉スラグのフッ素による汚染、排ガス煙道のフッ酸による腐食などの問題がある他、スラッジ

が微粉であることおよびクロム水酸化物が難還元性であるために回収率が低いという問題があり、再資源化は困難であった。

そこで本研究ではステンレスの酸洗スラッジの資源化を検討した。酸洗廃液を中和する工程で、ハイブリッド粗分離法<sup>2)</sup>により金属とフッ素を分離し、脱フッ素されたスラッジを2段羽口式コークス充填層型溶融還元炉<sup>3)</sup>（以下、2段羽口式溶融還元炉と称する）で処理し、鉄、クロムおよびニッケルをメタルとして回収することを考えた。スラッジを2段羽口式溶融還元炉で還元するときの課題を以下に述べる。

第一の問題点はスラッジが金属水酸化物である点にある。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびFe(OH)<sub>3</sub>のCによる還元熱はそれぞれ245<sup>4)</sup>、492 kJ/mol-Fe<sup>5)</sup>であり、還元熱が大きい。2段羽口式溶融還元炉はクロムを含む金属酸化物系ダスト処理炉として実用化されており、酸化物処理の操業設計技術は確立されているが、還元熱の大きい水酸化物の還元挙動を明らかにし、スラッジを処理する際の操業設計技術を確立する必要がある。

第二の課題はスラグからのフッ素溶出およびフッ酸によ

平成14年8月26日受付 平成14年12月10日受理 (Received on Aug. 26, 2002; Accepted on Dec. 10, 2002)

\* JFEエンジニアリング (株) エンジニアリング研究所 (Engineering Research Center, JFE Engineering Corp., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210-0855)

\*2 JFEスチール (株) スチール研究所 (Steel Research Lab., JFE Steel Corp.)

\*3 三洋アクアテクノ (株) (SANYO Aqua Technology Co., Ltd.)

\*4 東北大学多元物質科学研究所 (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

る排ガス系配管の腐食である。ハイブリッド粗分離法を用いれば、最終工程の洗浄を十分に行うことにより、理論的にはフッ素をほとんど完全に除去することができるが、実用上はスラッジ中フッ素濃度を2~4% (dry base)とするのが現実的である<sup>2)</sup>。従って、2段羽口式溶融還元炉スラッジにフッ素が混入し、スラッジからのフッ素溶出が土壌利用の基準値を超えると、スラッジの路盤材としての有効活用ができなくなり、新たな産業廃棄物を発生させることになる。また、フッ素が排ガス中へ移行すると集塵水が酸性となり、配管腐食などの問題を発生させることになる。従って、2段羽口式溶融還元炉内でのフッ素の挙動を調査し、スラッジおよび排ガスへのフッ素分配率を把握することが重要である。

本研究ではスラッジ処理量10t/d規模の2段羽口式溶融還元炉パイロットプラントを用いて、フッ素を含有するスラッジを処理する実験を実施し、上記の課題を解決することを目的とした。

## 2. 2段羽口式溶融還元法の概要

Fig. 1に2段羽口式溶融還元炉のフローを示す。本プロセスはコークス充填層の堅型炉の下部に上下2段の羽口を有する炉である<sup>3)</sup>。上下段の羽口から酸素を富化した熱風を吹込み各羽口前にレースウェイを形成する。コークスの燃焼により、両レースウェイ間には高温かつ高還元性領域

が形成される。粉状の原料はフラックスとともに上段羽口から吹込まれ、高温のレースウェイ内で直ちに溶融し、滴下しながら還元される。このとき還元熱は下段レースウェイからの熱で補償され、高温が維持されるため、難還元性の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ などでも還元することができる。生成した溶銑、溶滓は炉床に滴下し、出銑孔より排出される。排ガスはコークス充填層を熱交換しながら炉頂へ上昇し、排ガス清浄された後、燃料ガスとして使用される。急冷塔では高温の排ガスに集塵水を噴射して排ガスを急冷するとともに、排ガスに含まれるダストを除去する。

## 3. 実験方法および結果

### 3.1 実験方法

1t/dおよび10t/d規模の2段羽口式溶融還元炉を用いて、スラッジを溶融還元する実験を実施した。1t/dの炉<sup>6)</sup>は炉床径0.4m、コークス充填層の高さ2.5mで、1本の上段羽口と3本の下段羽口を持つ。10t/dの炉<sup>3)</sup>は炉床径1.2mで1組の2段羽口を持つ。

実験に使用したスラッジは、フッ素含有量が低い圧延スラッジおよび工場で発生するステンレス酸洗廃液よりハイブリッド粗分離法により脱フッ素して得られたスラッジで、組成をTable 1に示す。圧延スラッジのフッ素濃度は0.16%であるが、これにホタル石を添加してフッ素濃度を最大4%まで調整した。また、脱フッ素スラッジにはフッ

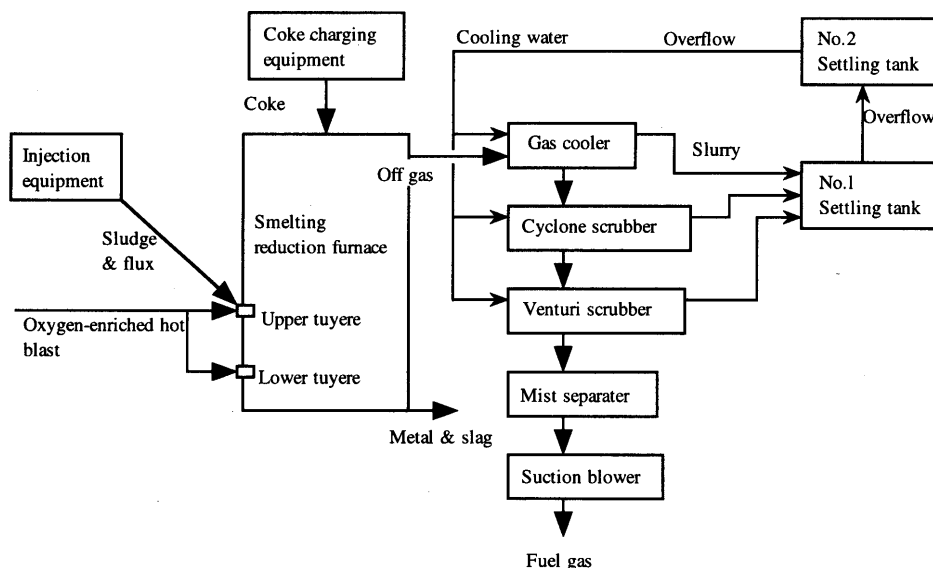


Fig. 1. Process flow of smelting reduction furnace.

Table 1. Chemical composition of sludge.

	T.Fe	T.Cr	F	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	Na	CW
Strip mill sludge	43.4	4.66	0.16	3.86	2.32	6.47	0.07	8.47
Defluorized sludge	43.7	7.54	3.04	0.17	0.40	<0.1	3.73	8.76

CW : Compound water

素が3.04%含まれる。

実験水準は、(1)式に示す有効熱利用率 $R_q$ 、上段羽口前の理論燃焼温度 $T_u$ 、下段羽口の理論燃焼温度 $T_l$ をそれぞれ、0.31~0.57、1700~2000°C、2200~2700°Cの範囲で変更した。このときの操作条件をTable 2に示す。

$$R_q = Q_{\text{req}} / (Q_{\text{in}} - Q_{\text{loss}}) \dots\dots\dots (1)$$

(1)式の $Q_{\text{loss}}$ は熱収支における不明熱とした。ここで $Q_{\text{in}}$  (kJ)は入熱を示し、送風顕熱とCOまでのコークス燃焼熱の合計、 $Q_{\text{loss}}$  (kJ)は炉体放散熱、 $Q_{\text{req}}$  (kJ)は還元に必要な熱で、水酸化物中の結晶水分解熱、金属酸化物の直接還元熱、融体顕熱、水分、石灰分解熱および結晶水と炭素との反応熱の合計である。

### 3.2 実験結果

Fig. 2に還元挙動を表す各指標(T.Fe), (T.Cr), [Si], ( $P_2O_5$ )および(MnO)/[Mn]と $R_q$ との関係を $T_u$ で層別して示す。また、(MnO)/[Mn]と $R_q$ との関係を示すグラフには酸化物のダストを10 t/dおよび200 t/dの2段羽口式溶融還元炉で処理し

Table 2. Operating condition.

		1t/d	10t/d
Sludge injection rate	kg/h	38.2 - 66.8	138 - 374
Blast volume	Nm <sup>3</sup> /h	112 - 151	1100
Oxygen enrichment	Nm <sup>3</sup> /h	15.0 - 32.8	71 - 163
Coke rate	kg/t-sludge	1380 - 1724	1510 - 3690
Metal production rate	kg/h	17.0 - 29.3	76 - 187
Slag production rate	kg/h	13.9 - 17.0	60 - 179

たときのプロットを合わせて示した<sup>6)</sup>。還元が良好なとき、[Si]を除く各指標は小さな値となり、[Si]は大きな値となる。各指標は $R_q$ と良好な相関が見られる。Fig. 2に示したように、水酸化物であるスラッジに含まれる結晶水の分解熱および炭素との反応熱を考慮することにより、スラッジ処理時においても(MnO)/[Mn]と $R_q$ との間に、従来の酸化物と同様の関係があることがわかる。 $T_u$ の影響に関しては、(T.Cr)および(MnO)/[Mn]において $T_u$ が1800°C以下のプロットは比較的還元が悪化している側にあるが、全体としてははっきりした傾向は見られない。(T.Cr)が他と比較して著しく低いものが見られるが、[Si]は高めに偏在し、還元が良好である傾向を示している。これは $T_l$ が高いことが影響していると考えられる。以上のことから、スラッジ処理時も従来の酸化物と同様に $R_q$ を用いた操業設計が妥当であり、 $R_q < 0.45$ となるように送風条件を調整することにより、良好な還元が得られることが分かった。

Table 1に示したように脱フッ素スラッジのCr濃度は鉄系スラッジよりも高いので、[Cr]はベースの約6~7%から脱フッ素スラッジ処理時には最高9.3%まで上昇した。しかし、大きな還元性悪化、出銑滓の悪化は見られず、本方法により問題なく処理できることが分かった。

## 4. 溶融還元炉におけるフッ素の挙動と分配制御技術の開発

### 4.1 スラグへのフッ素の分配

吹込まれたフッ素は、スラグと炉頂から排出される排ガスおよびダストに分配される。Fig. 3に10 t/d規模の実験で

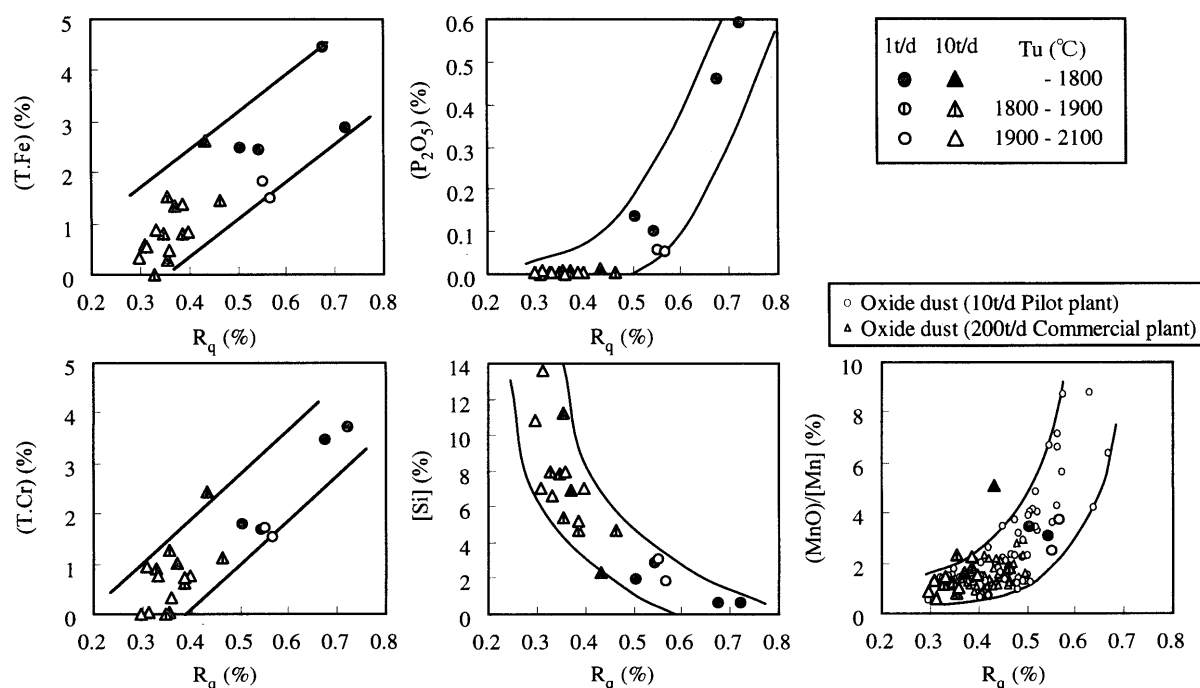


Fig. 2. Effect of operating condition on index of reduction.

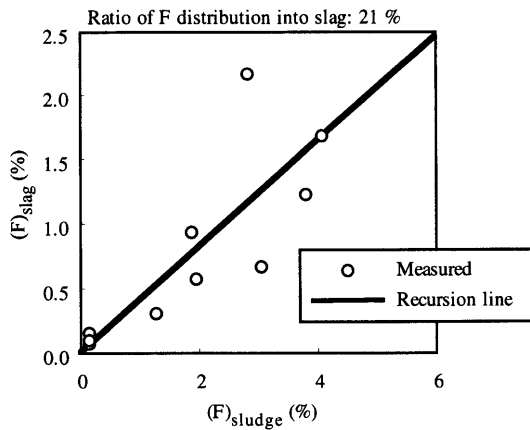


Fig. 3. Relationship between fluorine content in slag and fluorine content in sludge.

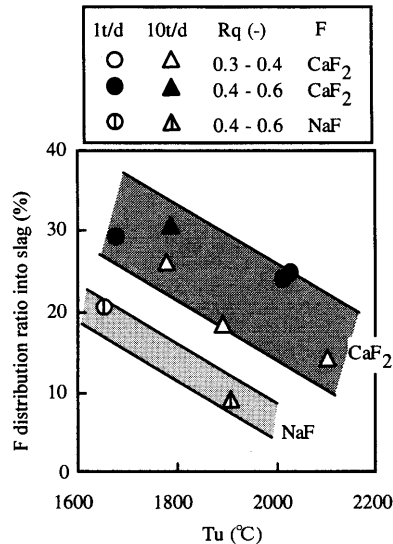


Fig. 4. Effect of  $T_u$  on fluorine distribution ratio into slag.

得られたスラグ中のフッ素濃度とスラッジ中のフッ素濃度との関係を示す。スラグ中フッ素濃度は、フッ素吹込み期間の最終のスラグ濃度とした。スラグへのフッ素分配率は、図中に示した回帰式の傾き0.41と全スラッジ吹込み期間の平均スラグ比511 kg/t-sludgeより、約21%となった。

Fig. 3のデータにはばらつきが見られ、スラッジ中フッ素濃度以外の要因により、スラグ中フッ素濃度が影響を受けていると考えられる。Fig. 4にスラグへのフッ素分配率と $T_u$ との関係を $R_q$ で層別して示す。スラグへのフッ素分配率は、第1に $T_u$ 、第2に有効熱利用率の影響があることが分かった。すなわち、 $T_u$ が高く、有効熱利用率が低いときにスラグへの分配率が低くなった。 $T_u$ を100°C高めることにより、スラグへのフッ素分配率を約7%低減することができる。 $T_u$ が上段羽口前の融体温度を、有効熱利用率が上下羽口間の製錬領域の平均的な融体温度を代表すると考えると、上段羽口から吹込まれたスラッジ中フッ素は、主に上段羽口前で溶融するときに蒸発し、さらにスラグとなって上下羽口間を滴下するときにも蒸発がおこることを

Table 3. Calculating condition.

			Case 1	Case 2
Input material (mol)	Gas	CO	$3.07 \times 10^1$	
		N <sub>2</sub>	$3.60 \times 10^1$	
		H <sub>2</sub>	$2.30 \times 10^1$	
		Cl <sub>2</sub>	$3.00 \times 10^{-2}$	
	Solid	C	$1.00 \times 10^3$	
		SiO <sub>2</sub>	$4.50 \times 10^{-1}$	
		CaO	$3.90 \times 10^{-1}$	
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$9.00 \times 10^{-2}$	
		CaF <sub>2</sub>	$1.50 \times 10^{-1}$	-
		NaF	-	$2.90 \times 10^{-1}$
Pressure (atm)		1.0		

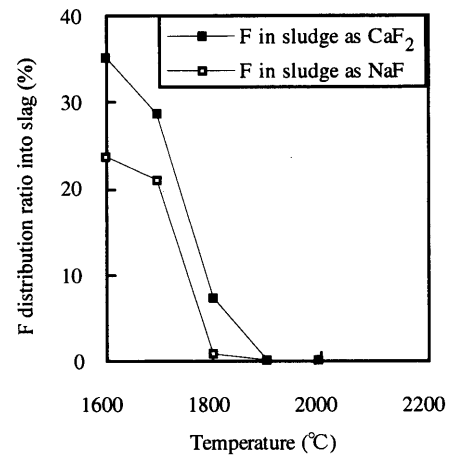


Fig. 5. Equilibrium of fluorine distribution ratio into slag (calculation).

示唆している。

また、Fig. 4にスラッジ中にフッ素がCaF<sub>2</sub>の形態で存在する場合とNaFの形態で存在する場合との比較を示した。スラッジ中にフッ素がNaFの形態で存在する方が、スラグへの分配率が小さいことが分かった。

スラグからのフッ素の蒸発挙動を化学平衡計算ソフトFactSage (ChemSage<sup>7)</sup>とF\*A\*C\*T<sup>8)</sup>を結合したソフト)を用いて計算した。計算には理想気体としてのガス相、CおよびCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に該当する化合物、スラグ相をF\*A\*C\*Tデータベースから引用して用いた。なおCはグラファイトとして取り扱った。前述のように、実験において圧延スラッジにはホタル石(CaF<sub>2</sub>)を添加し、脱フッ素スラッジにはNaFが含まれるので、Table 3に示すように、CaF<sub>2</sub>およびNaFをフッ素源とする2ケースで計算を行った。

Fig. 5にスラグへのフッ素分配率と温度の関係の計算結果を示す。計算結果はいずれの場合も温度が高くなるほどスラグへのフッ素分配率が低下した。またNaFの方がスラグへのフッ素分配率が低くなった。これらの傾向は定性的に実験結果と一致した。Fig. 4と比較して実験結果の方が計算結果よりもスラグへのフッ素分配率が高いのは、実際

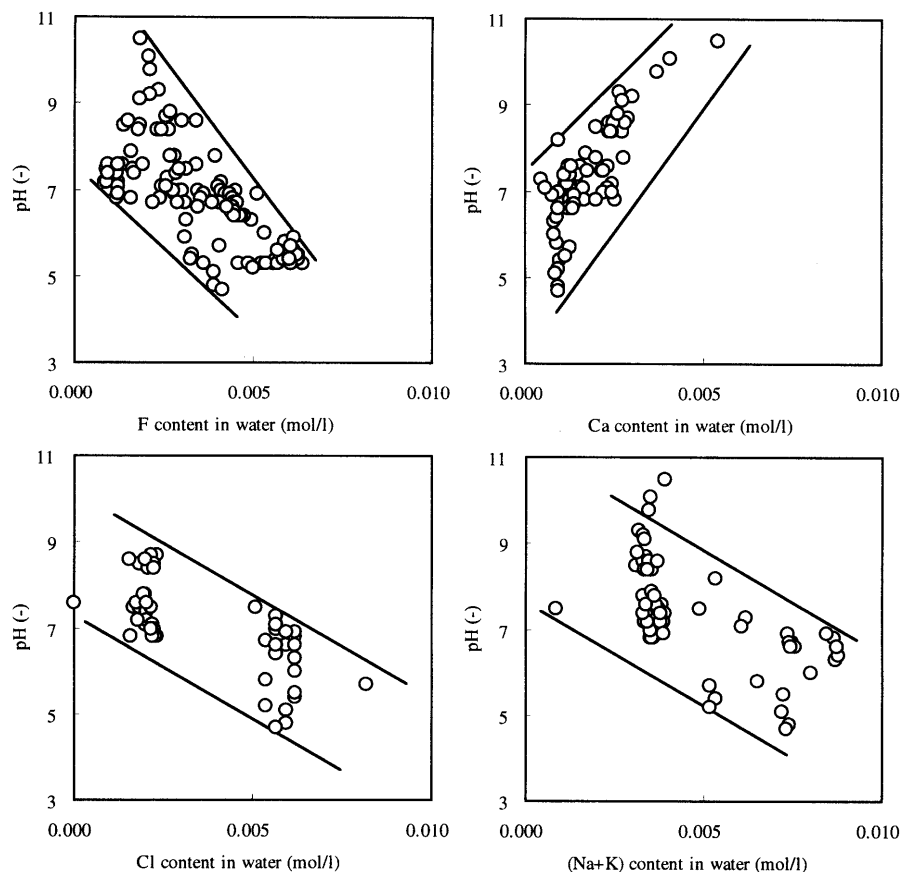


Fig. 6. Relationship between pH and ion concentration in cooling water.

の融体の温度が $T_u$ よりも低いためと考えられる。また、前述のようにフッ素の蒸発が上下羽口間の滴下中にもおこると考えられるので、製錬領域の平均的な融体温度の影響も考慮する必要があると考えられる。

なお、平衡計算から得られた主な高蒸気圧のフッ素含有化学種は、 $1600^{\circ}\text{C}$ 以上では $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaF}$ ,  $\text{HF}$ などであり、 $1600^{\circ}\text{C}$ 以下では、 $\text{HF}$ ,  $\text{SiF}_4$ などで、 $\text{NaF}$ を添加した場合はこれに $\text{NaF}$ が加わる。フッ素はこれらの形態で気相に移行しているものと考えられる。

以上のことから、スラッジ中のフッ素は羽口から吹込まれると加熱され、一部が $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaF}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SiF}_4$ および $\text{NaF}$ の形で蒸発し、排ガスとともに炉頂から排出され、残りがスラッジ中へ分配されることが考えられる。 $R_q$ が低いまたは羽口前温度が高いときはフッ素の蒸発量が増加し、スラッジへの分配率が低下する。また、フッ素含有スラッジは上段羽口より吹込まれるため、 $T_u$ との相関が強いことが分かった。

#### 4.2 集塵水へのフッ素の分配

本実験において集塵水は循環使用されている。Fig. 1に示したように、排ガスは急冷塔、サイクロンスクラバーおよびベンチュリースクラバーを通過する際に、第2沈殿槽の上澄み液の散水により除塵される。このとき排ガス中 $\text{HF}$ が水中に溶解する。集塵水はいったん各除塵装置下部の水槽に溜まり、スラリー状で第1沈殿槽に移送される。

第1沈殿槽で固体粒子（ダスト）は沈降分離され、上澄み液は第2沈殿槽へオーバーフローし、循環使用される。第1沈殿槽下部に沈殿したダストはスラリー状で下部から抜き出され、脱水され、液体のみ第2沈殿槽に戻される。

実験終了後、集塵水中のフッ素分析値とその量から集塵水へのフッ素分配量を求め、全実験期間中に原料として吹込まれたインプットフッ素量との比から、実験期間全体を通しての集塵水へのフッ素分配率を求めると8%と計算された。前述のスラッジへの分配率21%を除く残余の70%は、排ガスおよび除塵されたダストに分配されたと考えられる。

集塵水のpHを低下させる要因は、羽口から吹込まれた原料中の $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ が $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ となり、集塵水に溶解してpHを低下させることが考えられる。反対にpHを上昇させる要因は、スラッジ成分調整のために吹込まれた $\text{CaCO}_3$ が熱分解して $\text{CaO}$ となり、一部はダストとして排ガスとともに排出され、集塵水中で $\text{Ca(OH)}_2$ となり、pHを上昇させることと、スラッジ中に含まれる $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ が、 $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ としてpHを上昇させることが考えられる。集塵水のpHはこれらの量のバランスで決定されることが考えられる。

Fig. 6に10 t/d規模の実験時の、集塵水pHと集塵水中の濃度の高かった $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Ca}$ および $(\text{Na}+\text{K})$ 濃度との関係を示す。集塵水pHはこれらと比較的高い相関が見られる。

溶液中では電気的中性が成り立つのでイオンとして $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ が存在すると仮定すると(2)式が成り立つ。 $[ ]$ は各イオンのモル濃度(mol/l)を示す。

$$[H^+] + [Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [Cl^-] + [F^-] \cdots \cdots (2)$$

変形して,

$$[H^+] - [OH^-] = ([Cl^-] + [F^-]) - (2[Ca^{2+}] + [Na^+] + [K^+]) \cdots (3)$$

各元素が水中で完全に解離していると仮定して, (3)式の右辺のイオン濃度に集塵水の実測値を用い, これとpHとの関係をFig. 7に示す。図には $[H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$ としたときの理論中和曲線も合わせ示した。プロットは, 横軸が0のときpHが約7となり, おおむね(3)式が成立していると考えられる。また, 横軸の数値が大きくなる, すなわち相対的にHClやHFが多く溶解するとpHが低下することを示している。どのようなイオンが働いているか特定はできなかったが, 理論中和曲線と実験結果が完全に一致しないのは, 洗浄液の緩衝作用によるものと考えられる。

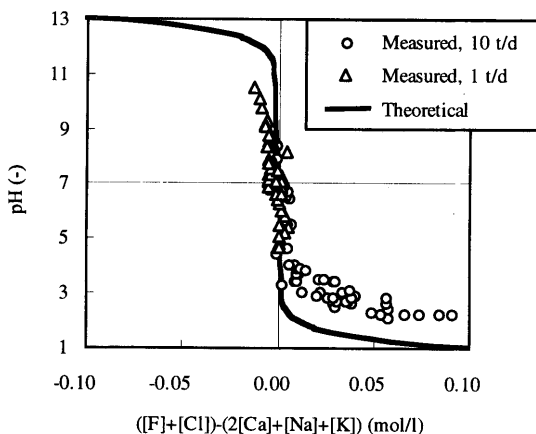


Fig. 7. Relationship between pH and  $((F) + [Cl]) - (2[Ca] + [Na] + [K])$  in cooling water.

## 5. スラッジ中フッ素の溶出挙動

Fig. 8にスラッジからのフッ素溶出量とスラッジ中フッ素濃度との関係を示す。フッ素濃度が上昇すると溶出が増加する関係が見られる。しかしながら, 本実験の範囲ではいずれの測定値も規制値0.8mg/l以下であった。

スラッジ中フッ素濃度上限の考え方をFig. 9に示す。スラッジ中フッ素濃度はスラッジ中フッ素濃度, 操業条件によって決まるスラッジへのフッ素分配率およびスラッジ比によって決まる。一方, 集塵水pHは酸性成分であるHCl, HFの飛散量とアルカリ成分であるCaO,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ の飛散量のバランスで決まると考えられる。またHCl, HF,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ の飛散量は, スラッジ, 塩基度調整剤, コークスなど, 原料中のこれらの濃度に影響される。一方CaOは塩基度調整剤中に豊富にあり, ほとんどがスラッジとなるので, 炉頂ガス流速やコークス粒径などの条件による影響が大きいと考えられる。

今回の実験条件である, スラッジ中のフッ素濃度4%, スラッジへの分配率21%, スラッジ比511 kg/t-sludgeの場合, スラ

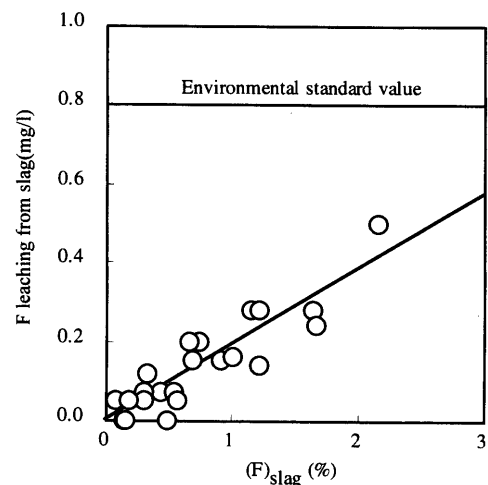


Fig. 8. Result of fluorine leaching test.

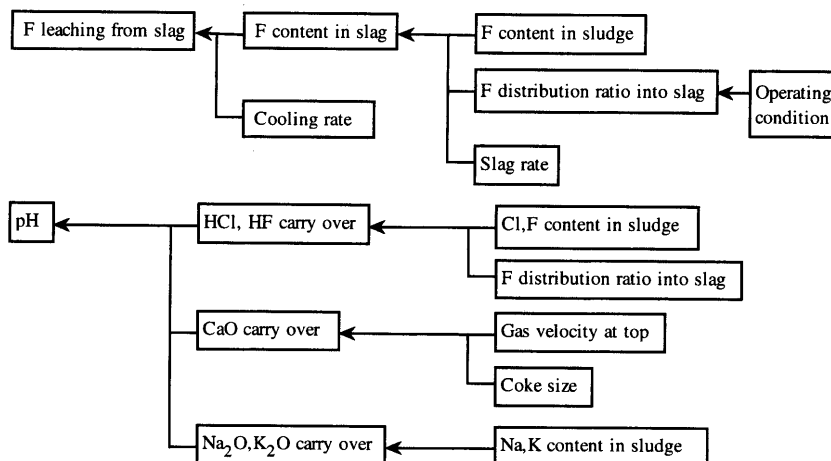


Fig. 9. Determination flow of maximum fluorine content in sludge.

グ中フッ素濃度は1.64%, スラグからのフッ素溶出は0.32 mg/lとなり, 規制値の0.8 mg/lよりも下回る。スラッジ中のフッ素濃度が高くなった場合には, Fig. 4に示したように $T_u$ や $R_q$ を高くすることによって, スラグへのフッ素分配率を低減することが可能である。Fig. 9の考え方に基づき, スラッジ中フッ素濃度, 操業条件を決定すれば, スラグからのフッ素の溶出を低減することができると考えられる。

## 6. 結言

ハイブリッド粗分離法により脱フッ素したスラッジを, 2段羽口式溶融還元炉を用いて処理する技術を開発した。

(1) 必要熱として水酸化物中の結晶水分解熱と結晶水と炭素との反応熱を考慮することにより, 有効熱利用率と還元挙動との関係において, 水酸化物の還元挙動は酸化物のそれと同等と評価でき, 有効熱利用率を0.45以下で操業を行えば, 良好な還元が得られることが分かった。

(2) 2段羽口式溶融還元炉内のフッ素の挙動を明らかにし, 炉熱および上段羽口の理論燃焼温度により, フッ素

のスラグへの分配率を制御する技術を開発した。 $T_u$ を100°C高めることにより, スラグへのフッ素分配率を約7%低減することができることが分かった。

(3) 集塵水pH低下は酸性成分とアルカリ成分の飛散量のバランスで決まることを明らかにした。

本研究の一部は, 地球環境産業技術研究機構の地球環境保全関係産業技術開発促進事業として補助を受けて実施した。ここに謝意を表す。

## 文 献

- 1) 金属系二次資源有効活用部会調査報告書, 金属系材料研究開発センター編, 東京, (1996), 277.
- 2) H.Uesugi, Y.Hara, F.Tanno, T.Nakamura and E.Shibata: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 580.
- 3) Y.Hara, N.Ishiwata, H.Itaya and T.Matsumoto: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 231.
- 4) O.Kubaschewski, E.L.L.Evans and C.B.Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon, Oxford, (1974), 322.
- 5) 化学便覧基礎編改訂4版, 日本化学会編, 丸善, 東京, (1993), II-285.
- 6) S.Hasegawa, H.Kokubu and Y.Hara: *Kawasaki Steel Tech. Rep.*, **38** (1998), 32.
- 7) G.Eriksson and K.Hack: *Metall. Trans. B*, **21B** (1990), 1013.
- 8) A.D.Pelton: *High Temp. Sci.*, **26** (1988–1989), 231.