

Soodakattilan keraamiset rakenteet

Raportti 7.11.2005

Hannu Makkonen, Oulun yliopisto

Riku Mattila, Oulun yliopisto

1. Aiemmat tutkimukset

Oulun yliopiston prosessimetallurgian laboratoriossa on tutkittu syksyn 2005 aikana soodakattilan keraamisia materiaaleja. Aihetta on tutkittu laboratoriossa jo aiemmin vuosina 1997 – 2000, jolloin Andritz Oy teetti testejä eri materiaalien soveltuvuudesta soodakattilan olosuhteisiin. Tutkimukset tekivät Lasse Koivisto, Riku Mattila ja Jouko Härkki. Aiempia tutkimuksia on referoitu vuoden 2005 Soodakattilapäivänä pidetystä esityksestä laaditussa kirjallisessa osiossa (Makkonen ja Mattila 2005).

Lyhyesti aiemmista tutkimuksista voidaan todeta, että tällöin tehtiin upokaskokeita, joissa eri materiaaleja altistettiin soodakattilan sulalle. Osa upokkaista halkesi ja/tai kuona imeytyi kokonaan materiaaliin tai kuona oli reagoanut ja kuohunut. Osa materiaaleista taas kesti paremmin.

Upokastestien lisäksi vuosina 1997 – 2000 tehtiin myös rumpu-uunikokeita ja testattiin äkillisen lämpötilan vaihtelun kestoja. Materiaaleja tutkittiin myös elektronimikroskoopilla (SEM), jolloin havaittiin, että soodakattilan sula tunkeutuu massan sidefaasiin ja voimakkaasti alkalisenä madaltaa sidefaasin sulamispistettä.

Aiemmin on siis jo testattu useiden eri materiaalien ja materiaalityyppien soveltuvuutta soodakattilan vuorausmateriaaliksi. Joitakin vaihtoehtoja on voitu sulkea jatkotarkastelujen ulkopuolelle.

Aiemmissä testeissä parhaiksi ovat osoittautuneet Al_2O_3 -pohjaiset, Al_2O_3 – SiO_2 – pohjaiset sekä ZrO_2 -pohjaiset materiaalit ja rumpu-uunitestissä myös samottimateriaali. Näidenkään osalta tulokset eivät aina kuitenkaan ole yksiselitteisiä. Esim. Al_2O_3 -tuote, jonka Al_2O_3 -pitoisuus oli 96,3 %, ei kestänyt äkillisiä lämpötilan vaihteluja kovinkaan hyvin. Rumpu-uunitestissä hyvin kestänyt Al_2O_3 –materiaali taas

halkesi uusimmassa upokastestissä. ZrO_2 –pohjainen materiaali puolestaan osoittautui kemiallisesti erittäin kestäväksi soodakattilan sulaa vastaan, mutta sen lämpöshokin kesto taas oli huono.

On muistettava, että myös samaan ryhmään luokitelluilla materiaaleilla pääkomponenttien pitoisuudet yleensä poikkeavat jonkin verran toisistaan ja eroja on myös esim. niiden sisältämissä side- ja lisäaineissa. Tämän vuoksi samankin ryhmän tuotteet voivat reagoida testeissä eri tavoin. Lisäksi eroja aiheutuu mm. käytetystä vesimäärästä ja testikappaleen valmistustavasta.

Parhaiten soodakattilan sulaa kesti ZrO_2 -pohjainen materiaali. Suunniteltaessa jatkotutkimuksia on tämän ryhmän materiaalit syytä huomioida.

2. Tulenkestävien luokittelu ja potentiaaliset uudet materiaalit

Tulenkestävät materiaalit voidaan jakaa luokkiin usealla eri tavalla. Tärkein luokitteluperuste on kemiallinen koostumus.

Taulukossa 1 on esitetty tulenkestävien tuotteiden luokittelu ISO-standardin mukaan. Aiemmin testatut materiaalit on merkitty taulukkoon sinisellä ja lisäksi erillisessä sarakkeessa olevalla rastilla.

Taulukko 1. Tulenkestävien tuotteiden luokittelu (ISO 1109) (Kahila 1993).

Tuoteryhmä	Pääoksidipitoisuus	Testattu
Aloksituotteet		
Ryhmä 1	$\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 56 \%$	X
Ryhmä 2	$45 \% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 56 \%$	X
Samottituotteet	$30 \% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 45 \%$	X
Hapansamottituotteet	$10 \% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 30 \%$ $\text{SiO}_2 < 85 \%$	
Semi-silikatuotteet	$85 \% \leq \text{SiO}_2 < 93 \%$	
Silikatuotteet	$\text{SiO}_2 \geq 93 \%$	
Emäksiset tuotteet		
Magnesia	$\text{MgO} \geq 80 \%$	X
Magnesia-kromi	$55 \% \leq \text{MgO} < 80 \%$	
Kromi-magnesia	$25 \% \leq \text{MgO} < 55 \%$	
Kromiitti	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \geq 25 \%$	
Forsteriitti	$\text{MgO} < 25 \%$	
Doloma		
Erikoistuotteet	Hiili grafiitti zirkonisilikaatti, zirkonioksidi piikarbidi muut karbidit nitridit boridit spinellit	X X

Tähän mennessä testaamattomista materiaaleista hapansamotti-, semisilika- ja silikatuotteet eivät juurikaan kestä alkaleja. Samottimateriaaleissa alkalit, varsinkin kalium, reagoivat alumiinin ja piin kanssa muodostaen alkalialumiinisilikaatteja, jotka sulavat jo suhteellisen matalissa lämpötiloissa ja tuhoavat siten vuorausta (Krogerus, 1997). Alkalit ovat voimakkaita silikaattien muodostajia ja laskevat myös silikamateriaalien sulamispistettä (Härkki 1993).

Pikrokromiittia ($\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) ja kromiittia ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) on aiemmin käytetty tulenkestävinä alkalisissa olosuhteissa esim. rauta-, lasi- ja sementtiteollisuudessa. Näiden huomattiin kuitenkin saattavan aiheuttaa käytön aikana terveys- ja ympäristöriskejä, minkä seurauksena kromioksidia sisältävien materiaalien käyttö on vähentynyt. (McIntyre ja Stiles).

Oliviini ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) on silikaatti, joka muodostaa isomorfisen seossarjan, jonka päätejäsenet ovat forsteriitti (Mg_2SiO_4) ja fayaliitti (Fe_2SiO_4) (Ratia ja Gehör 1985). Tulenkestävissä materiaaleissa käytetään forsteriittia. Alkalit eivät aiheuta siinä merkittävää sulanmuodostusta (Härkki 1993). Forsteriittia voidaan siten toistaiseksi pitää yhtenä mahdollisena soodakattilaan sopivana materiaalina joskin kirjallisuudesta löytynyt tieto aiheesta on vähäistä.

Dolomamateriaalin tärkeimmät komponentit ovat CaO ja MgO (Härkki 1993). Systeemissä siis esiintyy aina vapaata kalkkia, joten aines hydratoituu herkästi (Nevala 1994).

McIntyre ja Stiles kertovat 1970-luvulla alkaneista tutkimuksista, joilla pyrittiin löytämään vaihtoehto kromia sisältäville tulenkestäville. Tutkimuksissa arvioitiin eri materiaalien kestoja alkaleja vastaan. Kustannustehokkaimmaksi materiaaliksi, joka kesti parhaiten alkalien kanssa tapahtuvia reaktioita, oli havaittu spinelli ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Mukana vertailussa oli beta-piinitridi, jota ei siis pidetty yhtä hyvänä kuin spinelliä. Muut vertailut ainekset pohjautuivat mulliittiin ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), sulavalettuun alumiinioksidiin ja α -alumiinioksidiin eli ne voidaan lukea samotti- tai aloksituotteisiin. Spinellin lisäksi myös sulavalettu alumiinioksidi osoittautui kestäväksi voimakkaasti alkalisissa olosuhteissa.

Spinelliin pohjautuvat materiaalit ovat siis kirjallisuuden pohjalta mielenkiintoisimpia soodakattilan keraamisten vuorausten mahdollisina uusina materiaaleina. Taulukossa 1 esitetyistä tähän mennessä testaamattomista tulenkestävistä hiilen, grafiitin ja boridien alkalien kestosta ei toistaiseksi ole löydetty mainintoja kirjallisuudesta.

3. ZrO_2 -ja spinellipohjaiset materiaalit

Yhteenvetona aiemmista luvuista voidaan todeta, että jatkotutkimusten kannalta keskeisiä materiaaleja ovat ZrO_2 -pohjainen materiaali ja spinelli. Seuraavassa käsitellään yksityiskohtaisemmin näiden ominaisuuksia.

3.1 ZrO₂-pohjaiset materiaalit

Tähän luokkaan kuuluvat (Härkki 1993):

-zirkonia (ZrO₂) eli zirkoniumoksidi

-zirkoni (ZrSiO₄) eli zirkoniumsilikaatti.

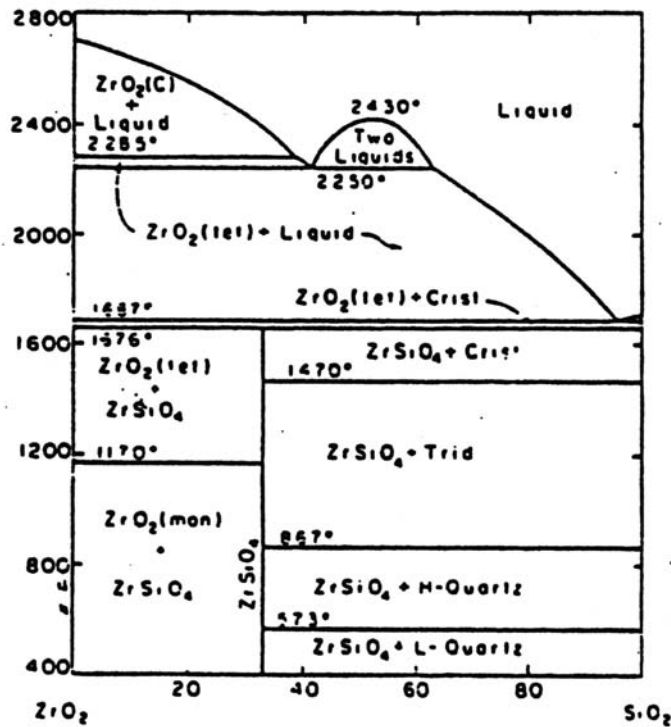
Faasipiirros ZrO₂-SiO₂ (kuva 1) osoittaa, että sekä zirkonialla että zirkonilla on hyvä tulenkestävyys. ZrO₂ sulaa vasta 2690 asteessa. Sillä on kuitenkin puhtaana esiintyessään useita kidemuotoja (monokliininen, tetragoninen ja kuutiollinen). Näiden faasien ominaistilavuudet ovat hyvin erilaiset, joten zirkoniumoksidista ei voida valmistaa stabiileja rakenteita vaan se seostetaan aina muiden aineiden kanssa. (Härkki 1993).

Monokliinisen matalan lämpötilan muodon tilavuus on suurempi kuin muotojen, jotka ovat stabiileja korkeammissa lämpötiloissa, mikä on epätavallista. Zirkonian faasimuutokset ovat palautuvia. Tämän vuoksi käytetään lisäaineina MgO:a, CaO:a, Y₂O₃:a tai muita harvinaisia maametalleja, jotka pitävät korkean lämpötilan faasit metastabiileina matalissa lämpötiloissa. Lisäaineiden määrän perusteella puhutaan osittain tai kokonaan stabiloiduista tuotteista. (Leistner 1997).

ZrO₂ on yksi termodynaamisesti stabiileimpia oksideja, joten kemiallisesti se on erittäin kestävä. Zirkoniaan pohjautuvien tulenkestävien kemiallinen pysyvyys on näin ollen pääasiassa riippuvainen stabilointiin käytetyn seosaineen reagoinnista. (Härkki 1993).

Zirkoni (ZrSiO₄) hajoaa 1676 asteessa ZrO₂:ksi ja kristobaliitiksi, joten sen käyttö on mahdollista vain tämän lämpötilan alapuolella. Zirkonista kuten zirkoniastakin voidaan valmistaa seoksia. (Härkki 1993).

ZrO₂-pohjaisia materiaaleja käytetään esim. jatkuvavalun yhteydessä suuttimina ja sulkimina (Härkki 1993).



Kuva 1. Faasipiirros ZrO_2 - SiO_2 (Härkki 1993).

3.2 MgO - Al_2O_3 -pohjaiset materiaalit (spinelliin pohjautuvat materiaalit)

Magnesian ja aluminan yhdiste $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (tai toisella tapaa esitettynä MgAl_2O_4) on spinellimineraalia. Spinelli on erittäin tulenkestävää materiaalia. (Härkki 1993).

Spinelliin pohjautuvien tulenkestävien kehitys lähti liikkeelle spinelliä muodostavista materiaaleista, joissa spinellifaasi syntyy prosessilämmön vaikutuksesta. Tämän jälkeen on tullut käyttöön massoja, joissa on synteettistä valmisspinelliä. (Nevala 1997).

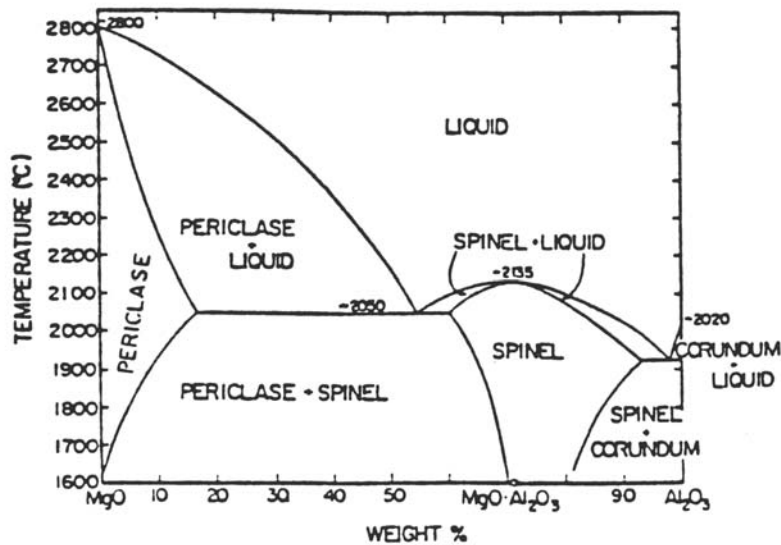
Spinelli on kallista, mikä vaikuttaa sen käyttöön. Spinelliä valmistettaessa käytetään lähtöaineina puhdasta kalsinoitua alumiinioksidia ja luonnon tai synteettistä magnesiaa. Markkinoilla on useita eri laatuja, joilla Al_2O_3 - ja MgO -pitoisuudet vaihtelevat (Al_2O_3 : 50-90% ja MgO : 10-50%). (Kärjä 1997).

Korkea-alumiinioksidiset (Al_2O_3 90%) spinellimassat sopivat hyvin korkealaatuisten terästen valmistukseen. Lisäksi kuona ei tunkeudu läheskään yhtä hyvin massaan, jossa on korkea Al_2O_3 -pitoisuus, verrattuna massaan, jossa on stökiometrinen määrä (72%) Al_2O_3 :a. (Vatanen ym. 1996).

Stökiometrisessä suhteessa Al_2O_3 :a ja MgO :a sisältävällä materiaalilla on myös joitakin hyviä puolia alumiini- tai magnesiumrikkaisiin materiaaleihin verrattuna. Rikin oksidi, kloori, höyry ja muut komponentit reagoivat helposti magnesian kanssa, mikä johtaa tilavuuden kasvuun ja vuorauksen rikkoutumiseen. Alumiinioksidi puolestaan reagoi alkalien kanssa ja muodostuu β -aluminaa, mihin myös liittyy suuri tilavuuden muutos. Tällaisiin ympäristöihin soveltuu paremmin tulenkestävä, jossa MgO ja Al_2O_3 ovat kokonaan sitoutuneet toisiinsa spinellissä. (McIntyre ja Stiles).

Stökiometrinen spinelli sisältää 28,2 % MgO ja 71,8% Al_2O_3 (Kärjä 1997). Spinelli pystyy kuitenkin liuottaamaan itseensä varsinkin Al_2O_3 :a runsaasti yli stökiometrisen määrän (Vatanen ym. 1996). Vuorauksissa käytetään sekä magnesianrikkaita (tiilet sementtiuuneissa) että aluminariikkaita (terästeollisuuden massat ja tiilet) spinellejä (Alasaarela 1994).

MgO - Al_2O_3 -faasipiirroksista (kuva 2) nähdään, että spinelli sulaa vasta $2135\text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Systeemin matalin sulamispiste on n. $1920\text{ }^\circ\text{C}$, joten kaikki koostumukset ovat erittäin tulenkestäviä. (Nevala 1994). Spinelli on ainoa systeemissä esiintyvä yhdiste. MgO - Al_2O_3 ei ole ainoa systeemi, jossa voi muodostua synteettistä spinelliä, vaan sitä syntyy myös esim. MgO - Al_2O_3 - CaO - SiO_2 -systeemeissä (Vatanen ym. 1996).



Kuva 2. MgO-Al₂O₃-systeemin faasipiirros (Nevala 1994).

Spinellin alkalien kesto on huomattavasti parempi kuin esim. korundin (Al₂O₃) (Alasaarela 1994).

McIntyre ja Stiles ovat testanneet spinellisidoksia spinellitiiliä alkalisissa olosuhteissa. Lähtömateriaali sisälsi 90 % valmista spinelliä ja 10 % matriksia, josta muodostui spinelliä tiilen polton aikana. Seoksessa ei ollut lainkaan silikaa, koska silika rajoittaa spinellisidoksen syntyä ja voi myös johtaa kordieriitin muodostumiseen. Kordieriitti alentaa kuumalujuutta ja toimintalämpötilaa. (McIntyre ja Stiles).

Materiaalista puristettiin tiiliä, nämä kuivattiin 110 °C:ssa ja poltettiin. Saatujen tiilen fysikaaliset ominaisuudet olivat samankaltaisia kuin korkea-Al₂O₃-pitoisilla tiilillä. (McIntyre ja Stiles).

Spinellitiiliä testattiin kiihdytetyssä alkalirasitustestissä 538 °C:ssa sadan tunnin ajan. Tuloksena oli, että tunkeutuminen ja alkalien sekä tulenkestävän reaktiot olivat hyvin vähäisiä. McIntyre ja Stiles pitävät stökiometrisen spinellimateriaalin yhtenä mahdollisena sovelluskohteena mustalipeän kaasuttimia. (McIntyre ja Stiles).

Spinelliä sisältävää tulenkestävää vuorausta on testattu Schekinskin kemiallisessa kombinaatissa alkalimassaa polttavan uunin seinillä ja pohjassa sekä kaasukanavan

vuorauksena. Testit osoittivat, että materiaali kesti hyvin alkalisulaa 1100 °C:n toimintalämpötilassa. (Volfson ym. 1972). Kokeesta kertovan artikkelin tiivistelmän pohjalta ei kuitenkaan ole täysin varmaa, oliko kyse oikeasta eli $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -spinellistä vai kromiitista, jota kutsutaan joskus myös kromispinelliksi.

Kuten edellisestä kappaleesta käy ilmi, termi spinelli ei valitettavasti ole yksiselitteinen, mikä saattaa aiheuttaa sekaannuksia. Sanan spinelli erilaisia merkityksiä ovat (Alasaarela 1994):

A. Mineraali MgAl_2O_4

B. Ryhmänimi mineraaleille, jotka ovat muotoa: $\text{R}^{2+}\text{R}^{3+}_2\text{O}_4$
(spinellin lisäksi mm. kromiitti)

C. Ryhmänimi synteettisille spinellityyppisille kiteille, kuten ferriitti ja jalokivijäljitelmät.

4. Yhdistelmätuotteet

Valmistusmenetelmien kehittyminen ja tulenkestäville asetettujen vaatimusten tiukentuminen on johtanut siihen, että tulenkestävissä vuorauksissa on entistä enemmän ryhdytty käyttämään perusmateriaaleista koottuja yhdistelmätuotteita.

Yhdistelmätuotteilla on usein uusia ominaisuuksia, jotka parantavat niiden kestoja prosessissa. Esimerkiksi hiilen ja oksidin yhdistelmässä grafiitti suojaa oksidista materiaalia kuonaa vastaan ja oksidi taas grafiittia sulaa metallia vastaan. Aineiden yhdistäminen voi lisätä myös termisten ja mekaanisten rasitusten kestoja.

Jatkuvavalun tulenkestäviltä vaaditaan samanaikaisesti sekä hyvää lämpöshokin kestoja että hyvää eroosion kestoja. Zirkonia on eroosion suhteen kestävä materiaali, mutta sillä on huono lämpöshokin kesto. Magnesia taas on kestävyydeltään hyvä ja lämpöshokin suhteen zirkoniaa hieman parempi materiaali. Se ei kuitenkaan kestä nopeita lämpötilan vaihteluita. Grafiitin lämpöshokin kesto on hyvä ja sen suuri lämmönjohtavuus tasoittaa nopeasti lämpötilagradientteja. Grafiitin eroosion kesto taas on heikko ja se liukenee teräkseen. Yksikään materiaaleista ei siis ole optimaalinen

vallitseviin olosuhteisiin. Parempiin tuloksiin päästään yhdistämällä materiaaleja. (Konttinen 1997).

Myös aloksimateriaalien lämpöshokin kestoja ja/tai korroosion kestoja on pyritty parantamaan. Tämän vuoksi on kehitetty aloksimateriaaleja, joissa on vieraita lisäaineita kuten zirkonioksidia, kromioksidia ja grafiittia. (Alasaarela 2003).

Mikäli perusmateriaaleista ei löydy riittävän hyvää tuotetta soodakattilan olosuhteisiin, voi optimaalinen ratkaisu löytyä materiaaleja yhdistelemällä.

5. Suunnitellut kokeet

Suunnitelmana on tehdä myös käytännön kokeita ts. esille tulleita uusia materiaalivaihtoehtoja testataan todellisissa olosuhteissa. Tämän projektin puitteissa kokeissa keskitytään spinelliin ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) pohjautuvaan materiaaliin, jota testataan altistamalla se soodakattilan sulalle. Vertailukohteena käytetään nykyisin käytössä olevaa materiaalia.

6. Suositukset

Soodakattilan keraamisten rakenteiden kehitystyössä kannattaa jatkossa keskittyä ZrO_2 - ja spinellipohjaisiin materiaaleihin. Jälkimmäisen osalta tarkoituksenmukaisia ovat valmisspinellistä koostuvat tuotteet.

Spinellimateriaalin sideaine saattaa olla kriittisin tekijä soodakattilassa. Tarvittaessa tämä ongelma voidaan pyrkiä ratkaisemaan valmiiksi muotoon valettujen kappaleiden käytöllä. Tällainen valettu kappale voidaan polttaa korkeassa lämpötilassa, jolloin siihen muodostuu spinellisidoksia. Kun tämä poltettu kappale sitten asennetaan soodakattilaan, myös sideaine on jo silloin spinelliä, joka kestää käyttöolosuhteiden alkalirasitusta.

Spinellimateriaalien osalta projektissa tehdään vielä käytännön kokeita, joiden pohjalta tässä esitettyjä suosituksia saatetaan vielä muokata.

Forsteriitin soveltuvuutta on syytä arvioida vielä lisää samoin kuin taulukon 1 niitä materiaaleja, joiden alkalien kestosta ei toistaiseksi ole löytynyt tietoa. Ensisijaisesti jatkotutkimuksissa kannattaa kuitenkin keskittyä ZrO_2 - ja spinellipohjaisiin materiaaleihin.

Mikäli perusmateriaaleista ei löydy toimivaa ratkaisua, on optimaalista tulenkestävää haettava yhdistelemällä materiaaleja. Tämä on kuitenkin aikaa vaativa tutkimuslinja, joten perusmateriaalien soveltuvuus on ensin selvitettävä huolellisesti.

Lähteet

Alasaarela E. 1994. Tarua ja totta tulenkestävistä. Kokousjulkaisussa: Tulenkestävät Terästeollisuudessa, 7.-8.6.1994, POHTO, Oulu. 8 s.

Alasaarela E. 2003. Alumiinioksidipohjaiset materiaalit. Kokousjulkaisussa: Tulenkestävät materiaalit, 2.-3.10.2003, POHTO, Oulu. 8s.

Härkki J. 1993. Oksidiset tiilet. Teoksessa: Härkki J. (toim.) Metallurgin hyvä tietää: Korkealämpötilaprosessien rakennemateriaalit. Prosessitekniikan osasto, Oulun yliopisto, moniste 33. Oulu. 31 s.

Kahila E. 1993. Tiiltä testaus ja luokittelu. Teoksessa: Härkki J. (toim.) Metallurgin hyvä tietää: Korkealämpötilaprosessien rakennemateriaalit. Prosessitekniikan osasto, Oulun yliopisto, moniste 33. Oulu. 16 s.

Konttinen J. 1997. Jatkuvavalun erikoiskappaleet. Kokousjulkaisussa: Tulenkestävät massat ja tiilet – uusin kehitys, 2.-3.12.1997, POHTO, Oulu. 8 s.

Krogerus H. 1997. Massojen käyttö värimetallurgian kohteisiin. Kokousjulkaisussa: Tulenkestävät massat ja tiilet – uusin kehitys, 2.-3.12.1997, POHTO, Oulu. 32 s.

Kärjä J. 1997. Tiilet tänään. Kokousjulkaisussa: Tulenkestävät massat ja tiilet – uusin kehitys, 2.-3.12.1997, POHTO, Oulu. 7 s.

Leistner H. 1997. Zirconia, zirconia-aluminum oxide, aluminum titanate materials. Teoksessa: Routschka G. (ed.) Pocket Manual. Refractory Materials. Vulkan-Verlag, Essen. 101-105.

Makkonen H. ja Mattila R. 2005. Soodakattilan keraamiset rakenteet. Suomen Soodakattilayhdistys ry, raportti 7/2005. 10 s.

McIntyre D. A. ja Stiles D. Spinel bonded spinel brick for extreme alkaline applications.

Nevala H. 1994. Tulenkestävät kulutusmateriaalit. Kokousjulkaisussa: Tulenkestävät Terästeollisuudessa, 7.-8.6.1994, POHTO, Oulu. 33 s.

Nevala H. 1997. Massojen käyttö terästeollisuuden kohteisiin. Kokousjulkaisussa: Tulenkestävät massat ja tiilet – uusin kehitys, 2.-3.12.1997, POHTO, Oulu. 16 s.

Ratia A. ja Gehör S. 1985. Jokamiehen kiviopas. Weilin+Göös, Espoo. 276 s.

Vatanen J., Nevala H. ja Härkki, J. 1996. Teräsenkan Al_2O_3 -spinellimassojen kuonarajan mineralogia. Department of Process Engineering, University of Oulu, report 188. Oulu. 55 s.

Volfson R.E., Orlova I.G., Kainarskii I.S., Gulko N.V., Lure B.I., Lupanov P.A., Vodnev A.D., Sadovnikov O.A., Ukshe A.A. ja Rozov B.L. 1972. Developing alkali-

resistant refractories and their service in furnaces calcining sodium adipates.
Refractories, vol. 3, 245-249.