

電氣爐 더스트의 固體炭素에 의한 還元反應速度

朴炳九 · 李廣學 · 金永弘 · 辛亨基*

蔚山大學校 材料工學 · 金屬工學部

*浦項産業科學研究院 鐵鋼엔지니어링센터 製鍊프로세스研究팀장

Reduction Rate of Electric Arc Furnace Dust with Solid Carbon

Byung-Ku Park, Kwang-Hak Lee, Young-Hong Kim and Hyoung-Ky Shin*

Division of Metallurgical Eng. & Materials Eng., Univ. of Ulsan, Ulsan, 681-749

**Chairman of Smelting Process Research Team, Iron and Steel Eng. Center,
Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang, 790-600*

요 약

본 연구에서는 고체탄소 첨가량에 의한 전기로 더스트의 환원반응속도에 관하여 조사하였다. 930~1080°C의 반응온도에서 환원 반응 속도식을 얻었으며, 반응시간에 따른 전기로 더스트의 아연제거율과 산화철의 금속화율을 구하였다. 또한, XRD 분석결과, 슬래그 잔재는 Akermanite[Ca₂MgSi₂O₇]의 혼합물과 SiO₂가 잔존함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

This study was investigated on reduction rate of EAF dust with solid carbon contents. The rate equation for reduction of EAF dust was obtained in the temperature range of 930~1080°C, and the ratio of zinc removal and metallization ratio of iron oxides to the reaction time was also analysed. From the XRD analysis for slag residues after reaction, the existence of the mixture of Akermanite[Ca₂MgSi₂O₇] and SiO₂ was identified.

1. 서 론

국내 전기로 제강의 경우, 원료인 고철의 성분상 매년 20만 톤 이상의 더스트가 발생하며, 이들 더스트중에 함유되어 있는 산화물상태의 Fe, Zn, Pb, Cd등의 존재때문에 환경보호법상 일반폐기물로 처리될 수 없는 지정폐기물로 분류된다. 특히, 공업용지와 부존자원이 부족한 우리나라의 현실을 고려할 때, 더스트처리문제는 국가적차원에서 해결해야 할 중요한 과제라 하겠다. 이들 더스트는 전기로 아크발생으로 금속의 기화 및 산화에 의해서 형성되며, 이때 산화열에 의하여 부유되는 표면분진에 부착되어 고온에서 반응물을 생성하는 과정에서 만들어 진다. 금속의 기화는 (1) 아크 영역에서 발생하는 고온, (2) 취입산소 jet와 용탕의 충돌, (3) 고온에서의 Zn, Pb, Cd등과 같은 불순원소의 높은 휘발성등에 의해 일어

난다. 또한, 더스트의 발생량 및 조성등은 전기로의 장입물질과 함유하고 있는 불순물, 용융공정의 특성, 산소취입량 및 조업상태등에 의해 결정되는 데, 베기가스 및 미분더스트의 최대 발생량은 용탕과 기체산소가 반응할 때 일어난다 현재, 국내 전기로 제강공장에서 나오는 더스트는 철산화물 20~40%, 산화아연 15~25%, 산화납 3~4%, 그리고 염화물 4~6% 등이 함유되어 있어, 국내·외적으로 이들의 처리 기술에 관한 관심이 급증하고 있으며, 더스트중에 함유되어 있는 산화철 및 유가금속의 함유량이 높으므로 재활용 측면에서도 이를 회수하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,2)}

따라서, 본 연구에서는 고체탄소에 의한 전기로 더스트의 환원반응속도에 관한 기초연구로 탄소첨가량에 의한 반응 온도 및 시간에 따른 아연제거율 및 산화철의 금속화율을 조사하고, 환원반응에 따른 속도식을 구하고자 하였다.

Table 1. Chemical composition of E.A.F. dust

(unit : wt.%)

Fe ₂ O ₃	FeO	M.Fe	ZnO	PbO	CdO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O
47.35	2.14	1.77	26.35	0.33	0.03	4.05	11.47	2.31	1.32	2.43	0.61	0.4

2. 실험방법

2.1. 시료제조

본 실험에 사용한 전기로 더스트는 국내 K사의 시료로 그 화학적조성은 Table 1과 같으며, 시료의 염기도(CaO/SiO₂)를 1.5로 유지하기 위하여 특급시약인 SiO₂를 일정량 첨가하였다. 그리고 환원제는 삼순藥(社)의 -200 mesh 흑연분말을 사용하였으며, 탄소첨가량은 ZnO : Fe₂O₃ = C : XC로 첨가하였다. (여기서, 고체탄소의 첨가량 기준은, 산화아연에 대한 탄소량 C는 1 몰의 탄소질량 12 g을 의미하고, 산화철인 Fe₂O₃에 대한 탄소량 XC는 탄소질량 12 g에 X몰이 더 첨가됨을 의미한다.) 탄소량은 산화아연에 대해 1C와 산화철인 Fe₂O₃에 대해 1C, 3C 및 5C로 각각 첨가하였으며, 불필에서 24 시간 균일하게 혼합한 후, 지름 10 φmm의 물드로 브리켓 압력기에서 2 ton/cm²로 압축성형하여 11 mm의 높이를 갖는 약 2.5 g 무게의 브리켓시료를 제조하였다.

2.2. 실험장치 및 순서

Fig. 1은 본 실험에 사용한 실험장치를 개략적으로 나타낸 것이다. 실험로는 SiC 발열체를 갖는 수직관상로를 사용하였으며, 온도측정은 열전대(Pt-Pt/Rh)를 내경 40 φmm인 석영반응관내 망상의 바스켓 위치에 삽입하여 측정하였다.

최대용량 5 g의 load cell로 시료의 중량변화를 연속적으로 측정하였으며, load cell의 출력에 미치는 분위기 및 온도의 영향을 방지하기 위해 load cell부에 1.5 l/min 유량의 질소 가스를 주입하였다. 한편, 반응관 내부는 약 1.5 l/min의 유량으로 질소가스를 주입하면서 반응온도까지 승온시켰으며, 정해진 반응온도에 도달한 후, 약 10분뒤 노체를 상승시켜 환원반응실험을 행하였다. 그리고 일정시간 반응종료 후 노체를 하강시키면서 질소 가스로 냉각하였다. 본 실험에 사용된 질소 가스는 Fig. 1에서와 같이 석영반응관을 600°C로 유지한 고순도 구리칩을 통과시켜 정화하여 주입하였으며, 930~1080°C의 반응온도에서 50°C간격으로 환원 반응실험을 행하였다.

2.3. 분석방법

열중량분석기(TGA : Thermogravimetric analysis)를 이용하여 전기로 더스트의 주 구성성분인 ZnO · Fe₂O₃(Franklinite)의 바등은 환원반응을 측정하였으며, 또한 일정온도에서 반응시간에 따른 반응후 시료의 화학물 형태는 XRD (Rigaku, DMAX-1400)를 이용하여 이들의 구성상을 조사하였다. 한편, 반응전 후 시료의 무게를 정확히 측정하고, 반응후 시료는 -200 mesh로 분쇄한 후 금속철분석은 K₂Cr₂O₇에 의한 산화환원정량법으로, 그리고 아연은 원자흡광법

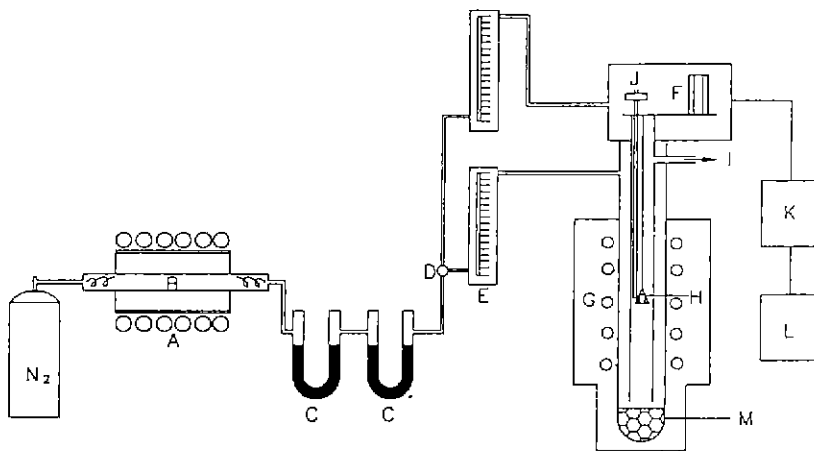


Fig. 1. Experimental apparatus.

A; Gas purification furnace, B; Cu tuning, C, Silicagel, D, Two way cock, E; Flowmeter, F; Balance, G, Furnace, H; Sample, I; Gas outlet, J; Thermocouple, K; Amplifier, L; Recorder

(AA)에 의해 분석하였다. 반응온도 및 시간에 따른 전기로 더스트의 아연제거율 및 산화철의 금속화율을 조사하였으며, 반응분율(F)은 무게감량에 따른 다음식으로 나타내었다.

$$F = \frac{\Delta W}{W_o}$$

ΔW = weight loss at time 't'

W_o = initial briquette weight in grams

본 실험에서 무게감량 데이터는 다음과 같은 환원분율(X)로 나타내어 그 율속식을 평가하였다

$$X = \frac{\text{측정된 무게감량} \times 1628}{\text{시료내에서 제거 가능한 총 산소량}}$$

또한, 브리켓내 아연제거율 및 산화철의 금속화율은 환원 전 · 후 시료의 화학분석 결과치에 의하여 다음과 같이 계산하였다.

Zinc removal =

$$\frac{(\text{환원전} - \text{환원후}) \text{의 briquette내 아연량}}{\text{환원전의 briquette내 아연량}} \times 100$$

Metallization percent =

$$\frac{\text{환원후 브리켓시료 중의 금속철}}{\text{환원시료 중의 쏘철분}} \times 100$$

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 비등온하의 열중량 및 생성가스분석

고체탄소에 의한 전기로 더스트의 주 성분인 franklinite에 대한 비등온 환원반응 실험을 열중량분석기로 행하였다.

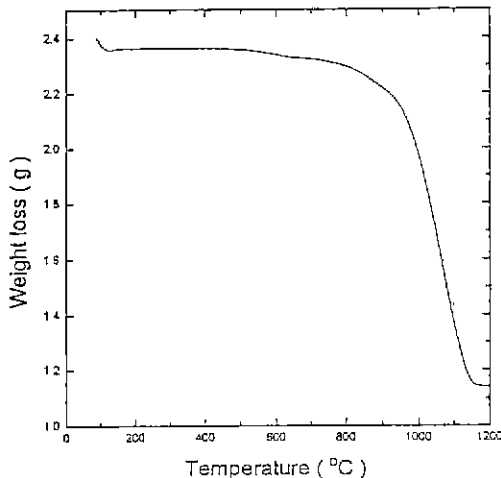
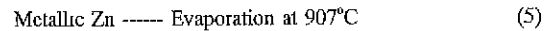
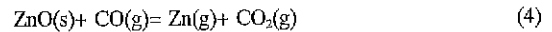
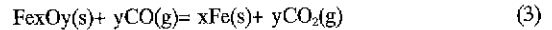
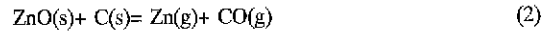
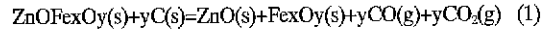


Fig. 2. TGA curve of franklinite as a function of temperature.

Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이, 반응온도 170°C에서 미량의 중량감소를 나타내었는데, 이는 시료중의 결정수제거로 판단이 된다 그리고 반응온도 900°C까지는 큰 변화가 없었으며, 900°C이후부터 급격한 감소현상을 보이고 있는데, 이러한 현상은 산화아연의 환원 및 휘발현상에 기인한 것으로 사료된다. 한편, 고체탄소에 의한 franklinite의 환원반응은 다음과 같은 반응식을 고려할 수 있다.



시료중의 산화아연은 식(2)의 직접환원과 식(4)의 간접환원에 의해 환원이 되는데, 직접환원에 의한 경우, 평형론적으로 환원가능한 온도를 계산해 보면,³⁾ 다음의 식(8)과 식(10)으로부터 약 972°C가 되므로 이 온도보다 낮은 900°C 이하 온도에서는



$$\Delta G^\circ_{\text{cal/mol}} = 115,420 + 10.35T \log T - 82.38T \quad (8)$$



$$\Delta G^\circ_{\text{cal/mol}} = -26,700 - 20.95T \quad (10)$$

탄소에 의한 직접환원은 일어나기 어렵다. 따라서 900°C 이하에서는 식(4)에 의한 간접환원이 주도적으로 진행되는 것으로 판단된다.¹⁾

3.2. 전기로 더스트의 고체탄소 첨가량에 의한 환원반응

고체탄소 첨가량에 따른 전기로 더스트의 환원반응을 염기도(CaO/SiO₂)1.5에서 반응온도 및 반응시간에 따라 실험을 행하였으며, 그 결과를 Fig 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 탄소첨가량이 높을수록 반응온도 및 시간이 경과함에 따라 반응분율이 증가함을 알 수 있다. 즉, 반응온도 930°C에서, 반응 60분에서 전기로 더스트중 산화철인 Fe₂O₃에 대한 탄소첨가량 1C에서 약 0.22, 3C에서 약 0.29, 그리고 탄소첨가량 5C에서는 약 0.34의 반응분율을 나타내고 있다. 또한, 반응온도가 980°C인 경우, Fe₂O₃에 대한 탄소첨가량 1C인 경우, 약 0.31, 3C인 경우, 약 0.37, 그리고 탄소첨가량 5C인 경우, 약 0.39의 반응분율을 나타내고 있

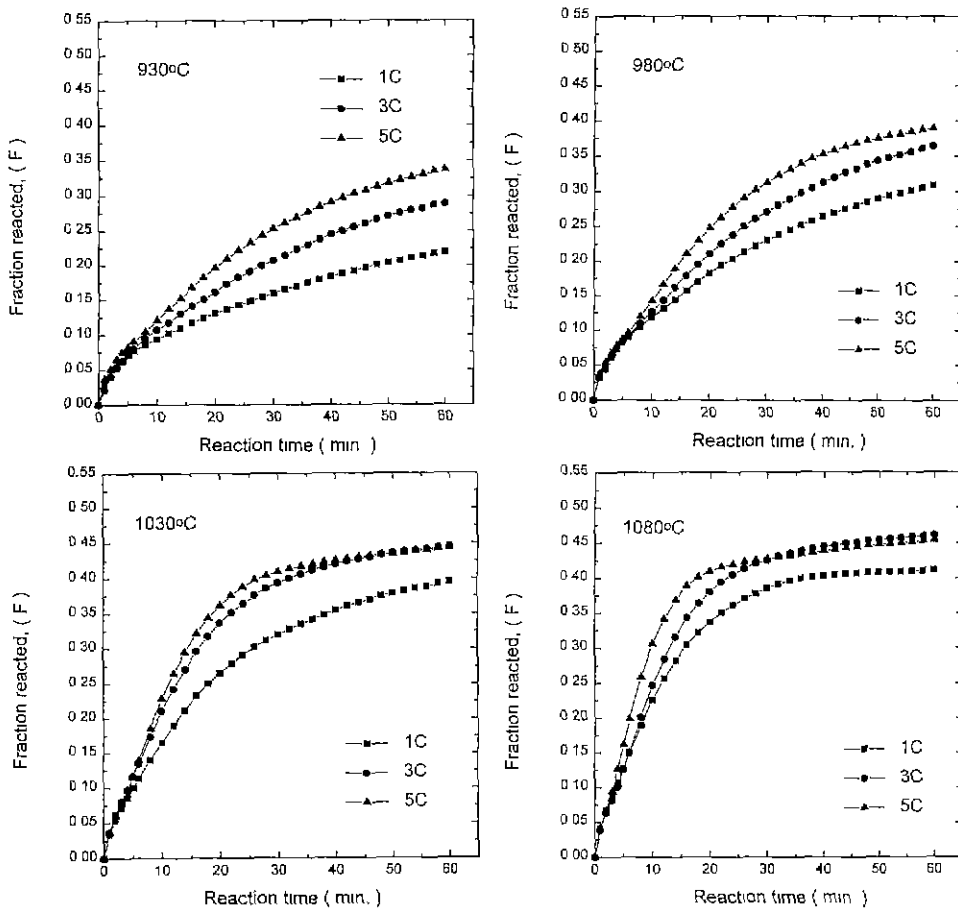


Fig. 3. Effect of carbon contents on the reduction of E.A.F. dust at various temperatures(ZnO : Fe₂O₃ = C : XC, CaO/SiO₂ = 1.5).

으며, 1030°C인 경우, 탄소첨가량 1C에서 약 0.4, 3C 및 5C에서 각각 약 0.44를 나타내고 있다. 또한, 반응온도 1080°C에서는, 탄소첨가량 1C에서 약 0.41, 3C 및 5C에서 각각 약 0.46의 반응분율을 나타내었다. 이러한 결과를 종합해 보면, 1030°C 및 1080°C에서는 930°C 및 980°C에 비해 반응초기부터 약 20분까지는 환원회탈반응이 매우 큰 변화로 증가하다가 1030°C의 반응시간 40분에서 탄소첨가량 3C 및 5C에서는 거의 유사한 환원 및 회탈반응이 나타남을 알 수 있다. 그러나 비교적 높은온도인 1080°C의 반응시간 30분부터는 탄소첨가량 5C가 탄소첨가량 3C보다 낮은 환원 및 회탈반응을 나타냄을 알 수 있는데, 이는 금속산화물과의 화학양론적인 환원제 첨가량 3C보다 과잉으로 존재시 브리켓시료내 잔류탄소의 영향이 각종반응물과의 계면접촉적인 반응을 억제시키기 때문으로 사료된다. 이로 미루어 볼 때, 비교적 저온에서는 산화철의 우선환원반응³⁾이 진행됨에 따라 생성된 CO₂가스가 고체탄소와의 반응에 의한

Boudouard반응과 환원된 금속철에 의한 산화아연의 환원회탈반응이 반응축재로 작용한 것으로 사료되고, 높은온도인 1030°C 및 1080°C에서는 초기반응인 환원 및 회탈반응의 급격한 변화는 고체탄소에 의한 전기로 더스트중 산화아연의 환원 및 회탈가능온도가 972°C임을 고려해 볼 때, 높은온도에서는 매우 빠른 환원 및 회탈반응이 진행되지만, 과잉의 탄소첨가량시에는 오히려 느린 계면화학반응이 일어날 수 있음을 알 수 있다. 또한, 그리고 반응시료중에는 다양한 맥석성분의 산화물이 공존하여 이들이 저융점 슬래그를 형성하게 되며, 국부적인 용융으로 반응온도가 증가할수록 고체탄소에 의한 금속산화물과의 계면반응이 더욱 크게 작용하였을 것으로 판단된다. 한편, 이들 반응생성상을 보다 명확하게 규명하기 위하여 반응 후 브리켓 시료분말에 대한 X선분석을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이, 전기로 더스트중 산화철인 Fe₂O₃에 대한 탄소첨가량 1C인 경우, 각종 산화물을 환원하기에는 적은 탄

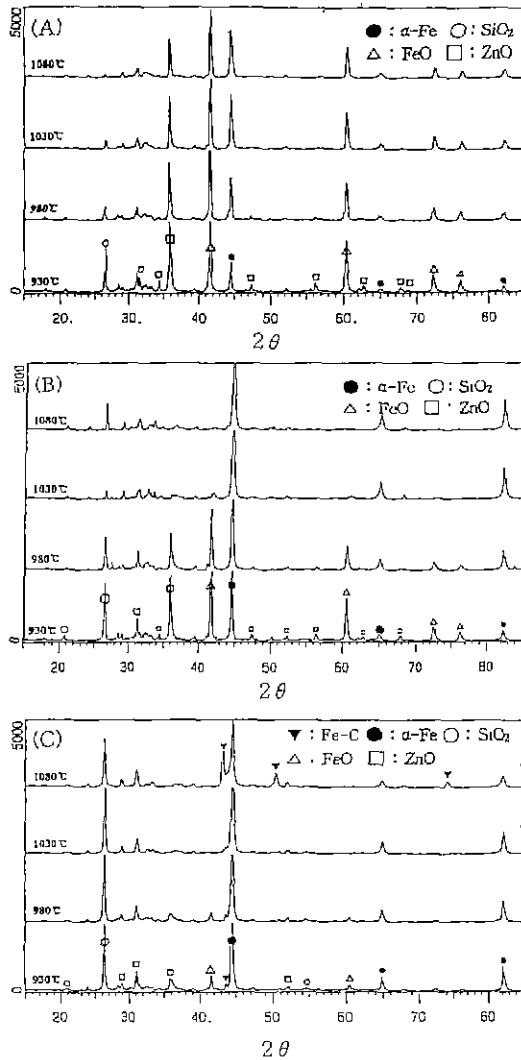


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of reduced E.A.F. dust with solid carbon at various temperatures. ($ZnO : Fe_2O_3 = C : XC$) (A): 1C, (B): 3C, (C): 5C

소첨가로 인하여 금속철까지는 환원되지 못하고 wustite까지 진행되었음을 알 수 있으며, 1080°C의 반응온도에서도 산화아연이 잔존함을 알 수 있다. 탄소첨가량 3C인 경우, 반응온도 930°C에서 980°C까지는 주 구성상은 금속철과 wustite가 공존하고, 산화아연의 환원반응은 크지 않음을 알 수 있으며, 반응온도 1030°C에서는 환원철인 wustite 뿐만 아니라, 산화아연의 환원반응도 크게 진행되었음을 볼 수 있다. 그리고 탄소첨가량 5C인 경우, 반응온도 930°C에서는 석영 및 금속철이 주 구성상임을 보여주고 있으며, 과잉의 탄소첨가로 인하여 산화아연의 환원반응이 상당히 진행되

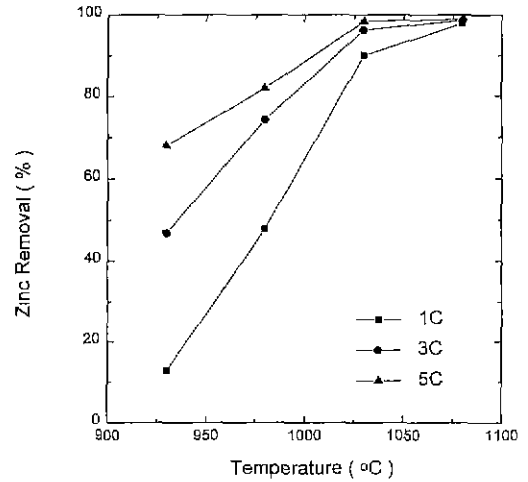


Fig. 5. Zinc removal of reduced E.A.F. dust with various carbon contents. ($ZnO : Fe_2O_3 = C : XC$)

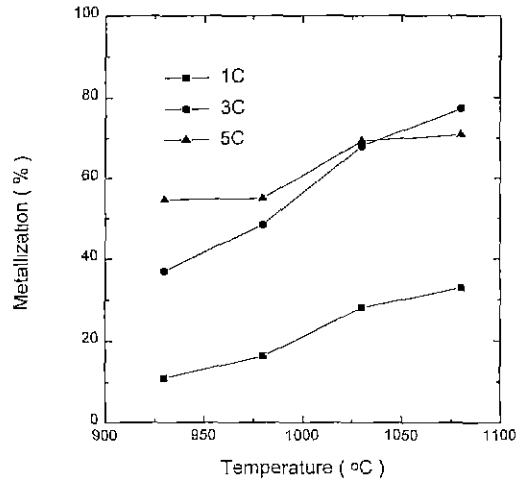


Fig. 6. Effect of carbon contents on the metallization from reduced E.A.F. dust at various temperatures. ($ZnO : Fe_2O_3 = C : XC$)

었음을 알 수 있다. 또한, 잔존하는 슬래그 성분중 Akermanite($Ca_2MgSi_2O_7$)가 1차 정출상으로 존재하고, SiO_2 가 1차 정출상을 형성한 후 잔존 SiO_2 부화상이 SiO_2 로 존재하는 것으로 나타났다. 탄소첨가량에 따른 각 반응온도에서의 아연 제거율을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이, 아연제거율은 반응온도 930°C에서 1030°C까지는 거의 직선적으로 증가함을 보이며, 그 이후 반응온도부터는 산화아연의 환원 및 휘발반응이 종료됨을 알 수 있다. 반응온도 1030°C에서 탄소첨가량이 1C인 경우, 약 90%, 3C인 경우, 약 96%, 그리고 탄소첨가량 5C인 경우, 약 98%의 아연제거율을 나타

내었다. 또한, 각 탄소첨가량에 따른 산화철의 금속화율을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보듯이, 탄소첨가량 1C인 경우, 매우 낮은 금속화율을 나타내고 있으며, 3C인 경우, 반응온도가 증가함에 따라 점진적으로 금속화율도 증가함을 보이며, 1080°C에서는 약 78%의 금속화율을 보여주고 있다. 탄소첨가량 5C인 경우, 930°C와 980°C, 그리고 1030°C와 1080°C사이에서는 거의 변화가 없었으며, 980°C에서 1030°C까지는 점진적으로 금속화율이 증가함을 보여주고 있다. 반응온도 1080°C에서 탄소첨가량이 5C인 경우, 약 70%의 금속화율로 3C보다 약간 낮은 금속화율을 나타내었는데, 이러한 현상은 실제 환원반응에 필요한 탄소량보다 과다히 존재할 경우, 각종산화물과 탄소와의 주반응인 CO 가스발생에 참여하지 못한 잔존고체탄소가 환원반응을 촉진시키는 기포현상을 제어하는 역할⁹⁾로 인한 반응성저하에 기인한 것으로 사료된다.

3.3. 전기로 더스트의 고체탄소 첨가량에 의한 환원반응 속도

앞의 3.2절에 살펴본 바와 같이 고체탄소 첨가량에 의한 전기로 더스트의 환원반응에서 고체탄소와의 계면화학반응에 의한 금속산화물의 가스화반응에 의한 경시변화는 반응온도가 증가함에 따라 크게 증가됨을 알 수 있었다. 또한, 브리켓 시료내에서 고체탄소의 가스화반응은 균일 1차반응⁷⁾ 및 수축모델⁸⁾에 의해 반응이 진행되고, 잔류탄소량에 의한 1차반응으로 해석이 타당할 것으로 사료되지만,⁹⁾ 일반적으로 고체/고체 및 고체/기체 반응물사이에서 일어나는 환원반응은 전기로 더스트와 같은 폐기물처리로부터 유가금속을 회수하기 위한 반응에서 볼 때, 고체/고체반응은 고상내 금속이온의 이동으로 일어나는 것으로 간주되고, 저융점금속산화물의 환원 및 휘발에 따른 중간생성물의 형성과정에 큰 영향을 받게 되는데, Kolchin¹⁰⁾은 고체탄소 환원제에 의한 금속산화물의 환원반응을 다음과 같이 설명하였다.

- (1) 금속산화물은 CO가스에 의해 환원되며, CO가스는 고체탄소와 환원생성 가스인 CO₂와의 Boudouard반응에 의해서 생성된다
- (2) 금속산화물은 금속과 산소로 해리되며, 동시에 고체탄소의 산화반응이 일어난다.
- (3) 금속산화물과 고체탄소와의 직접접촉에 의한 금속층 생성과 생성물 층을 통한 탄소의 확산이 진행된다.

또한, 금속산화물의 환원반응속도는 CO₂로부터 CO가스가 재생되는 속도에 의존하게 되며, 저융점금속산화물의 환

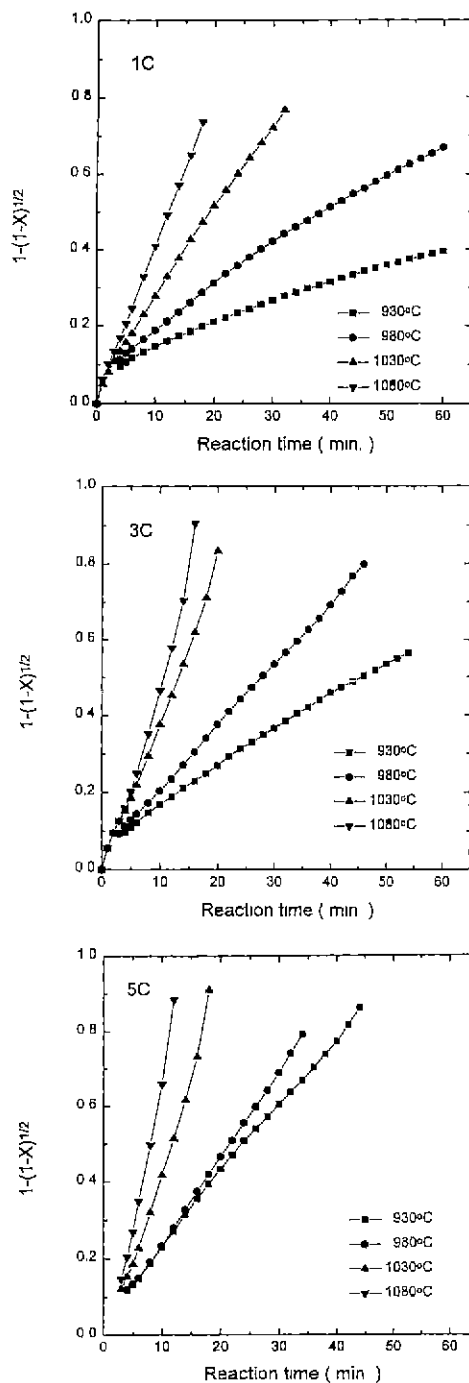


Fig. 7. Plotting the kinetics of reduced E.A.F. dust at various temperatures ($ZnO \cdot Fe_2O_3 = C \cdot XC$).

원 및 휘발에 따라 각각 다른 결과가 나타나는 것은 생성금속의 촉매효과¹¹⁾의 결과로 볼 수 있다. 따라서, 본 연구에서는

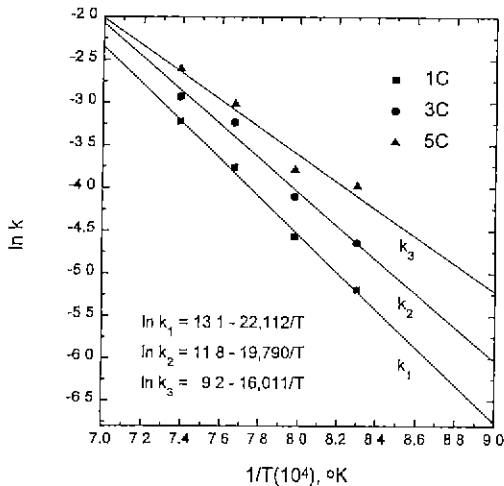


Fig. 8. Arrhenius plots of reduced E.A.F. dust with solid carbon ($ZnO : Fe_2O_3 = C : XC, CaO/SiO_2 \cdot 1.5$).

탄소첨가량에 따른 전기로 더스트의 환원반응속도를 지배하는 율속단계는 중간가스 생성물에 의한 금속산화물 입자의 가스환원과 Boudouard 반응이 평형상태에서 동시에 진행되는 것으로 간주하고, CO 가스에 의한 균일반응계면의 화학반응율속을 고려하여 디스크형태의 시료에 대한 모델식 [$kt=1-(1-X)^{1/2}$]을 적용하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보듯이, 화학반응 율속식 $1-(1-X)^{1/2}$ 과 반응시간 t 와의 관계는 각 반응온도에서 거의 직선적인 경향을 나타내고 있으며, 이들의 직선기울기로부터 Arrhenius plot한 결과를 Fig. 8에 나타내었고, 이들 데이터를 선형 회귀분석하여 속도상수(k)와 온도($1/T$)와의 관계로부터 다음과 같은 속도식을 얻을 수 있었다.

탄소첨가량 1C인 경우, $k_1=4.89 \times 10^5 \exp(-22,112/T)$

탄소첨가량 3C인 경우, $k_2=1.33 \times 10^5 \exp(-19,790/T)$

탄소첨가량 5C인 경우, $k_3=9.90 \times 10^3 \exp(-16,011/T)$

탄소첨가량 1C인 경우, 활성화에너지값은 22.1 kcal/mol, 3C인 경우, 19.8 kcal/mol, 그리고 5C인 경우, 16 kcal/mol로 증가함을 알 수가 있는데, 즉 탄소량이 증가함에 따라 반응속도는 빠르게 진행됨을 알 수 있다. 이것으로 알 수 있는 것은, 고체탄소 첨가량에 의한 전기로 더스트중 금속산화물의 환원반응은 반응물과 중간가스 생성물에 의한 가스환원과 Boudouard반응이 평형상태에서 동시에 진행되며, 반응속도는 화학반응에 의해 율속됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

고체탄소 첨가에 의한 전기로 더스트의 환원반응실험을 한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 고체탄소에 의한 전기로 더스트의 주 구성성분인 franklinite의 비등은 환원반응에서 산화아연은 반응온도 1100°C에서 환원취발제거되었음을 알 수 있었다.
- 2) 환원반응후 슬래그 성분은 1차적으로 정출한 Akermanite [$Ca_2MgSi_2O_7$] 및 SiO_2 가 잔존하고 있음을 알 수 있었다.
- 3) 전기로 더스트중 산화철인 Fe_2O_3 에 대한 탄소첨가량에 따른 금속산화물의 환원반응은 화학반응에 의해 율속되고, 그 모델식인 $kt=1-(1-X)^{1/2}$ 에 적용하여 다음과 같은 속도식을 얻었다

탄소첨가량 1C인 경우, $k_1=4.89 \times 10^5 \exp(-22,112/T)$

탄소첨가량 3C인 경우, $k_2=1.33 \times 10^5 \exp(-19,790/T)$

탄소첨가량 5C인 경우, $k_3=9.90 \times 10^3 \exp(-16,011/T)$

참고문헌

1. 신행기 외 : 환경부, 포항산업과학기술연구소, 유해폐기물 처리기술, 제1단계 1차년도 년차보고서 (1995).
2. 신행기 외 : 환경부, 포항산업과학연구원, 유해폐기물처리 기술, 제1단계 2차년도 년차보고서 (1996).
3. 조종민, 김태동, 김영준, 박윤출 : 대한금속학회지, 27, 1, 24-31 (1989).
4. O. Kubaschewski and C.B. Alcock : Metallurgical Thermochemistry, International Series on Materials Science and Technology, 24 (1981).
5. 伊藤 聰, 阿座上竹西 : 日本鑛業會誌(第1編), 104, 1203, 297-302, (1988)
6. Y. Kawai and K. Mori Transaction ISIJ 13, 304-308 (1973).
7. M. Avrami : "Kinetics of Phase Change. I, II, III.", J. Chem. Phys., 7; 1103-12 (1939), 8; 212-224 (1940), 9; 177-184 (1941).
8. Sharp *et al.* : "Numerical Data for Some Commonly Used Solid State Reaction Equations", J. American Ceramic Society, 49, 379-384 (1966).
9. Jun-ichiro Yagi : "Reaction Rates of Oxidized Iron-Scrap Briquette with Pulverized Coke in Nitrogen Atmosphere", Tetsu-to-Hagane, 81, 13-18 (1995).
10. O.P. Kolchin "The Mechanism of Reduction of Metals from Their Oxides by Carbon", Chem. Abstr., 74, 78581n (1971).