

# 粉粒体の流動化特性とその応用

日立造船(株)技術研究所第4研究室

横 川 明

## 1. 緒 言

固体の粒子を流体と混合した形で取扱う方法は広く諸方面の工業に応用されている。たとえば各種の粉粒体を空気の流れに乗せて管路輸送する空気コンベア、湿った粒子を熱風で吹き飛ばしながら乾燥させる気流乾燥器、セメント原料の粉体をキルンから出た熱ガスによって予熱するプレヒーターおよび粉粒体を空気の旋回流に乗せて、あらい粒子と細かい粒子に分級するためのサイクロン、エアセパレータなどは古くから数多く実用されている。

これらに加えて、最近では容器内に充てんされた粉粒体を容器の底から吹上げる流体によって浮遊状態にさせ、この間に輸送、分級、乾燥、反応およびばい焼などの操作を行なういわゆる流動化法が注目され、各方面で実用化が急速に進められている。この流動化法を輸送装置に用いると、空気コンベアの場合に比して、直径の大きい粒子を比較的少量の空気でも円滑に輸送することができる。またこれを反応装置に応用すると従来から多く用いられている静止充てん法に比較して、粉粒体とガスとの接触が十分にかつ均一に行なわれ、しかも粉粒体層（または粒子層）の内部まで全体的に均一な温度に保つことができるので、製品の品質が良くなり、処理能力が著しく増大する。しかし流動化法を応用した装置にはこのような利点がある反面、装置の内部での粉粒体の運動状態および流体の流動状態が極めて複雑になるので、いわゆる相似則を適用することが難しく、装置をスケールアップする際の手法を一般化することが困難である。最近では流動化法における粉粒体と流体との運動現象および接触状態などを掌握し、これらと装置の性能との関係を系統的に求めようとす

る研究が盛んに行なわれ、数多くの成果が発表されてきているので、近い将来に流動化法を応用した装置の合理的な設計が可能となり、装置の寸法による影響も明らかになると思われる。

ここではまず、流動化法を応用した装置の性能を左右する最大の要因である流動化の現象について述べる。すなわち流動化の特性を粉粒体を浮遊懸濁状態にすることを意図した流動層の場合および粒子層の内部の粒子を強力に循環させることを意図した噴流層の場合にわけて説明する。つぎにこれらの流動化法の工業装置への応用例を二、三紹介する。

## 2. 粉粒体の流動化

流動化法というのは、下から吹き上げる流体中に粉粒体を浮遊させた状態で乾燥、反応およびばい焼などを行なう単位操作の一つで、充てん塔と空気コンベアの中間の状態を利用したものと考えられる。この状態における粒子と流体との均一な混合物は、密度、ヘッド、圧縮性などの面では普通の流体と同様な性質を示し、容器間を輸送するような場合にも、まったく新しい一つの液体のようにみなして扱えるところから、流動化と名付けられたものである。流動化法は通常、粒子層への流体の吹込み方と粒子の吹上げ方によって、流動層、噴流層およびマスリフトなどに分類される。しかしこれらのうち最も一般的なものは流動層である。

図1(a)のように、容器内に粉粒体を充てんし、多孔板または多孔質金属板などの整流器を経て流体を流入させると、流速が比較的小さい間は流体は粒子層の空げき内を流れるだけであって、粒子層は静止状態を保っている。しかし流速が増加し、粒子層内の圧力降下がちょうど整流器の上の粒子の全重量とつり合う値になる

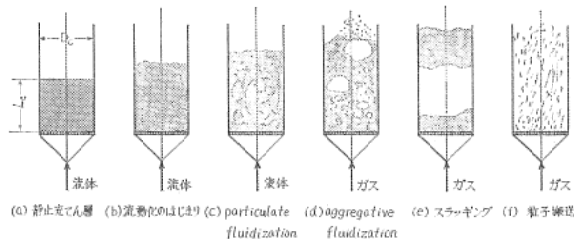


図1 流動層における流動化の状態

と、粒子層はもはや静止状態を保つことができなくなって運動をはじめ、このときが流動化のはじまりである(図1(b)). さらに流速を増加していくと、粒子群の運動はしだいに活発になり、図1(c)に示したように、あたかも液体が沸騰しているように激しく各方向に混合しながら運動し、粒子層の高さもしだいに大きくなっていく。このような状態の粒子層が流動層であって、この場合粉粒体は流動化されているという<sup>1)</sup>。流速がさらに増加して粒子の自由落下速度  $u_c$  以上になると、粒子は容器外へとび出す(図1(f))。流動層は流体の性質、流速、粒子径、整流器の種類、粒子の充てん高さなどによって異なる状態を示すが、大別すると流体相中に各粒子が分散し、それぞれ同じ程度の間隔を保って運動している流動状態、すなわち particulate fluidization と、粒子群が集団として運動し、粒子層内が時間的、空間的に変動しながら不均一になっている流動状態、すなわち aggregative fluidization にわけることができる。前者は図1(c)のような状態で、液体を用いる流動層の場合に多く認められ、いわば理想的な流動状態であって、粒子と液体がほとんど完全に接触していると考えてもよい状態であろう。

一方、工業的に広く応用されているガス系流動層においては、特別な場合を除き、大体 aggregative fluidization の状態になる。この場合には図1(d)のようにガス流が気泡となって流動層中を立ち昇り、一方粒子群は密集して濃厚相をなし、この両相が激しく混合し合う。気泡は整流器の直上部で多数発生するが、上昇中に分散、消失することはなく、合併することによってしだいに大きくなっていく。ガス流速を増すとともに気泡の発生頻度は多くなり、粒子の混合

がより激しくなっていく。またガス系流動層において粒子の充てん高さが容器径に比してある限度以上に大きい場合には、図1(e)のように、粒子層の内部に生じた気泡が成長して容器断面いっぱいになり、上部の粒子層全体を押し上げ、ある高さでこれが崩壊し、粒子が落下するという現象を繰返すことがある。このような現象をスラッキングという。均一な状態で行なう必要のある化学反応などに対してはスラッキングは絶対に避けなければならないものである。

いま流体が流動層に流入する直前の位置と粒子層を出た直後の位置での圧力差  $\Delta p$  を縦軸にとり、流動層へ流入する流体の容器断面平均の速度  $u_c$  を横軸にとって表わすと図2のとおり

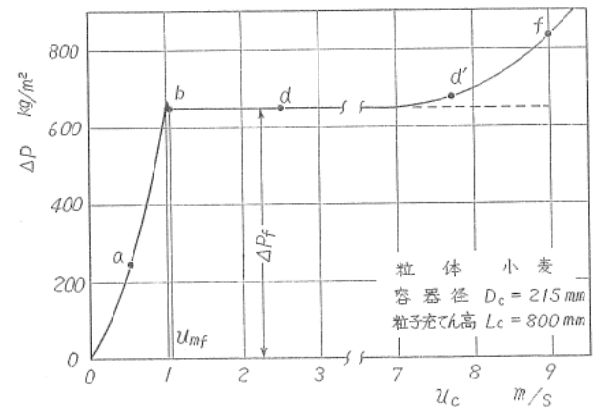


図2 流動層における圧力降下

なる。図中の a, b, d および f はそれぞれ前に述べた図1の各状態を示す。図2から明らかのように、b点からd'点までの流動化状態においては、圧力降下  $\Delta p$  は  $u_c$  には無関係であって、ほぼ一定の値  $\Delta p_f$  に保たれる。 $\Delta p_f$  を流動化圧力降下という。またb点の流速  $u_{mf}$  を流動化開始速度という。つぎに安定な流動化状態にある流動層において、 $u_c$  を一定値に保ちながら容器内へ粒子を供給していくと、粒子の滞留量がある値に達したときに急にスラッキングの現象があらわれる。また容器内における粒子の充てん量または粒子の静止充てん高さ  $L_0$  を一定値に保って、 $u_c$  を増加していく場合には、 $u_0 = u_c$  になると粒子は容器外へとび出す。このような流動層における状態変化のようすを、縦軸に  $L_0$  をとり、横軸に  $u_c$  をとって表わすと、図3のと

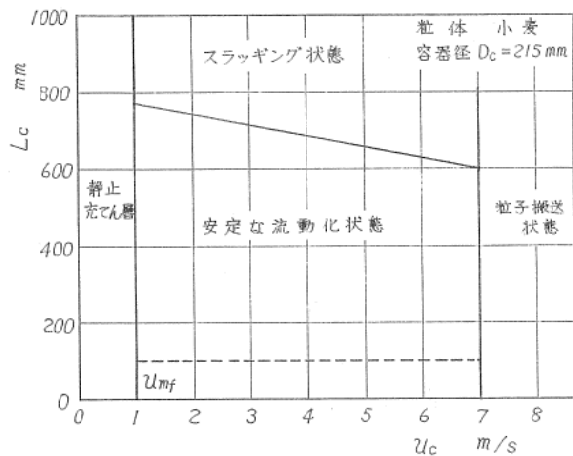


図3 流動層の状態図

おりになる。

流動化圧力降下  $\Delta p_f$  は一般に

$$\Delta p_f = (\text{粒子全重量 } W) / (\text{容器の断面積 } A) \\ = r_0 L_c$$

$$\text{または } \Delta p_f / (r_0 L_c) = 1 \quad \dots\dots(1)$$

で与えられる。ここに  $r_0$  は静止粒子層のかさ比重である。式(1)から明らかなように、 $\Delta p_f$  は容器の大きさには無関係である。また  $u_{mf}$  は粒子の自由落下速度  $u_t$  との比  $u_{mf}/u_t$  の形で表わされることが多い。 $u_{mf}/u_t$  はだいたい

$$u_{mf}/u_t = 0.02 \sim 0.10 \quad \dots\dots(2)$$

となり、粒子径  $D_p$  が大きくなるとともに  $u_{mf}/u_t \rightarrow 1$  となる<sup>2)</sup>。 $u_{mf}$  は粒子の充てん高さ、容器の大きさおよび容器断面の形などによって変化することはない。

つぎに、噴流層の場合の流動化特性について述べる。噴流層は図4(a)および(b)に示したように、粒子を充てんした容器の底部の一つの穴から流体を高速で流入させて上向きの噴流を作り、この噴流の作用によって容器内の粒子に循環運動を起こさせるものである。穴から吹き込まれた流体は穴の直上部の粒子を押しつけて、気柱または気泡の列(流体が液体の場合には液柱であるが、ここでは便宜上気柱と呼ぶことにする。)を形成する。流体の一部はこの部分を吹き抜け、残りの流体は周囲の粒子層(この場合粒子層の形が環状または筒状になるので環状粒子層とよぶ)の部分に拡散していく。ま

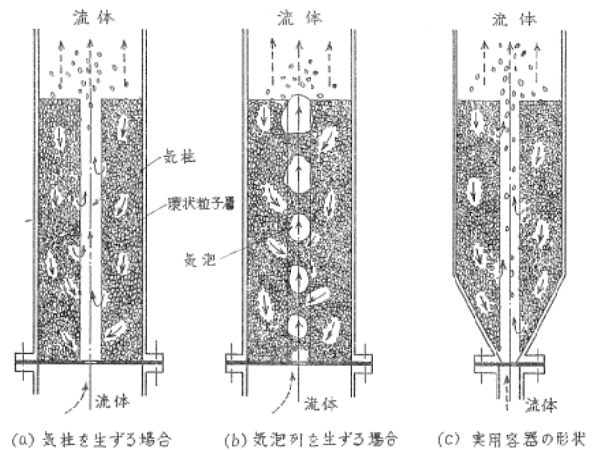


図4 噴流層内部の状態

た粒子は中央の気柱または気泡列の部分を流体にともなわれて高速で上昇し、粒子層より上方へとび出したのち、流体から分離されて環状粒子層の部分に落下し、この部分をゆっくりと下方へ移動する。粒子はこのように下方へ移動する間に少しずつ中央の気柱または気泡列の中へ引き込まれて、ふたたびこの部分を高速で上昇する。粒子はこのような循環運動を行なう。なお図4(a)および(b)のような噴流層では、穴の周辺部に粒子が静止する部分が生ずるので、実用装置では一般に容器底部を図4(c)に示すように逆円すい形にする。

穴の直上部に気柱が生ずる場合には、粒体は規則的な運動を行なう。この場合には気柱部分は上向きの空気コンベアのようなものであり、環状粒子層は粒子下降・流体上昇形の向流式移動層のようにみえる。しかし穴の直上部に気泡列が生ずる場合には、環状粒子層では粒子は全体として下方へ移動するが、気泡の近くの粒子は気泡が上昇する際に、気泡上部では押しのけられ下部では引き込まれて、比較的大きい尺度の渦動を行なう。

粒子径が1 mm 以下の場合には、一般に安定な気柱をつくることは難しいようである。しかし粒子の物理的性質と気柱の安定限界との関係については、まだ十分に解明されていないようである。安定な気柱がえられるような性質の粒子の場合でも、穴径  $D_0$  と容器径  $D_c$  との関係が  $D_0/D_c > 0.33$  になると、気柱をつくるのが難しくなる<sup>3)</sup>。しかし噴流層における流動化

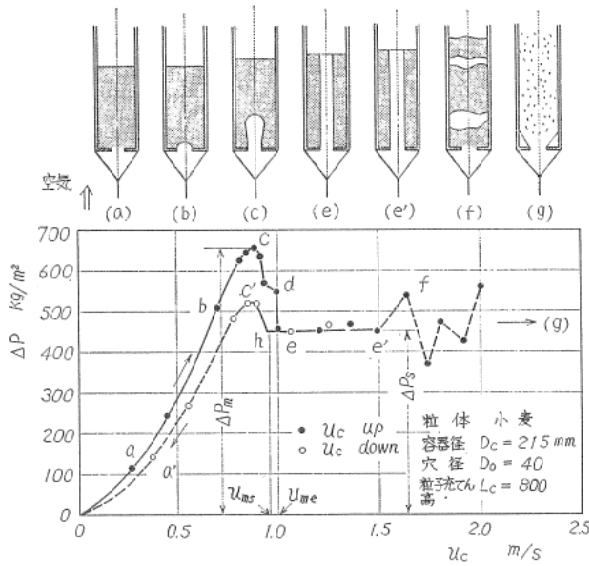


図5 噴流層における圧力降下

状態のうち、最も典型的なものは気柱を生ずる場合であるから、ここでは気柱を生ずる場合を中心に説明する。

噴流層における圧力降下  $\Delta p$  と容器断面平均の空気速度  $u_c$  との関係の一例を示すと図5のとおりになる<sup>4)</sup>。この図には、図中の a, b, c, e, e', f および g の各条件に対応する容器内部の状態が上部に示されている。まず  $u_c$  を0から増していくと  $\Delta p$  はしだいに増加していくが、c点以上に  $u_c$  を増すと  $\Delta p$  は著しく減少しはじめる。 $u_c$  を増すとともに粒子層の底の中心部に空所が生じ、これが上部まで成長する。d点では粒子層の上面の粒子が運動をはじめるが、空所はまだ粒子層の内部にとどまっている。そしてe点の流速になると空所は粒子層の上面に達して破れ、粒子層の底から上面に達する気柱となり、定常な流動化がはじまる。e点以上に  $u_c$  を増しても  $\Delta p$  はほとんど変化しない。つぎに流動化の状態から  $u_c$  を減少させると、h点において気柱が消滅し、同時に  $\Delta p$  が急激に増加する。しかし  $u_c$  が c' 点以下の値になると静止充てん層の状態になり、 $u_c$  の減少とともに  $\Delta p$  はしだいに減少する。fはスラッキングの状態を、またgは粒子輸送の状態を示す。c点における圧力降下  $\Delta p_m$  を最大圧力降下、流動化状態における圧力降下  $\Delta p_s$  を流動化圧力降下という。またh点の流体速度  $u_{ms}$  を流動化最小速度、

e点の流体速度  $u_{me}$  を流動化開始速度という。

いま安定な流動化状態にある噴流層において、 $u_c$  を一定値に保ちながら容器内へ粒子を供給していくと、粒子の滞留量がある値に達したときに気柱が急に振動し流動化状態が不安定になる。さらに粒子を供給すると、気柱がこわれてスラッキングの現象があらわれる。また  $L_c$  を一定に保って、 $u_c$  を増加していく場合にも、 $u_c$  がある値に達したときに同様なスラッキングの現象があらわれる。このような噴流層における状態変化のようすの一例を示すと、図6のとおりになる。

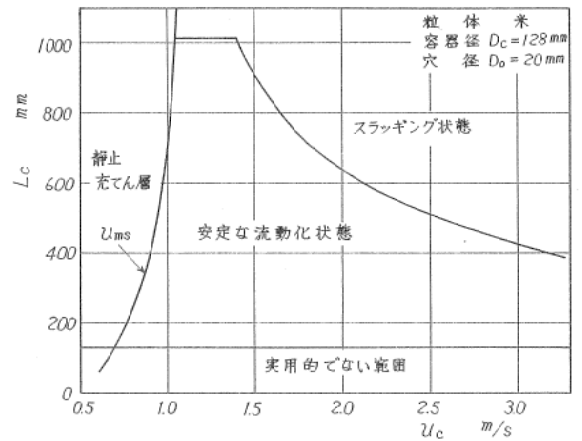


図6 噴流層の状態図

Thorley ら<sup>5)</sup> は  $\Delta p_s$  に関する実験結果を粒子の充てん高さ  $L_c$  と容器径  $D_o$  との比によってわけて整理して、

$L_c/D_o < 2$  のときには

$$\Delta p_s / (\gamma_0 L_c) = 0.42 \sim 0.50 \quad \dots\dots(3)$$

$L_c/D_o \geq 2$  のときには

$$\Delta p_s / (\gamma_0 L_c) = 0.58 \sim 0.75 \text{ (平均 } 2/3) \quad \dots\dots(4)$$

を求めている。また  $\Delta p_m$  については、 $L_c/D_o > 1$  のときには

$$\Delta p_m / (\gamma_0 L_c) \approx 1 \quad \dots\dots(5)$$

としても大差はないことを見出した。式(1)と式(5)から

$$\Delta p_m \approx \Delta p_s \quad \dots\dots(6)$$

になることがわかる。 $u_{ms}$  については、筆者<sup>3)</sup>は

$$\frac{u_{ms}}{u_t} = \left(\frac{D_p}{D_c}\right)^{0.4} \left(\frac{D_0}{D_c}\right)^{0.4} \times \left(\frac{L_0}{D_c}\right)^{0.5[1-6(D_0/D_c)+11(D_0/D_c)^2]} \dots\dots(7)$$

を得ている。ここに  $D_0$  は容器の底の穴の直径である。式(7)から明らかなように、 $u_{ms}$  は粒子の物理的性質のほかに、粒子の充てん高さ、容器の大きさおよび底部の穴の大きさなどによって複雑に変化する。しかし一般に  $u_{ms} < u_{mf}$  となる。また噴流層の内部に生ずる気柱の直径  $D_s$  については、筆者<sup>6)</sup>は

$$D_s/D_c = 0.27\{u_c^2/(gD_c)\}^{0.25} \dots\dots(8)$$

を得ている。ここに  $g$  は重力の加速度である。

以上のほかに最近、噴流層と流動層とを組合わせて両者の特長をかね備えさせようとする試み<sup>7)</sup>、気柱を安定に保つために気柱保持筒を挿入する試み<sup>8)</sup>および複数の噴流層を横方向に連結して大形化する試み<sup>9),10)</sup>など多くの考案がなされており、それぞれの場合の流動化特性の実験報告が行なわれている。

### 3. 流動化法の長所と短所

一例として流動層を反応装置に用いる場合をとり、静止層および移動層と比較したときの長所と短所を列記すればつぎのとおりである<sup>1),11)</sup>。

#### 長 所

(1) 粒子層全体の温度を均一に保つことができ、かつその調節が自由である。

(2) 粒子層が液体のように流れやすくなるので、粉粒体を連続的に投入、抜出または循環することができる。したがって自動制御による大量処理が可能である。

(3) 粉粒体と流体間の接触がよい。

(4) 粉粒体の循環による熱量運搬ができるので、反応などに必要な熱量を供給または除去することが容易である。また熱交換面を用いるときは単位面積あたりの伝熱速度が大きい。

#### 短 所

(1) 操作条件によって粉粒体の粒度に制限がある。

(2) 粉粒体がガスに伴なわれてとび出しやすいのであまり高価な粉粒体には不適當であ

る。

(3) 粉粒体および配管・装置が摩耗しやすい。

(4) 粉粒体の凝集および付着が生じやすい。

つぎに噴流層を流動層と比較した場合の長所と短所をあげるとつぎのとおりである。

#### 長 所

(1) 直径の大きい粒子を比較的少ない流量で容易に流動化できる。すなわち流動層は一般に粒子直径が1~2mm以下で、粒度分布が比較的狭い場合に用いられる。しかし噴流層では粒子直径が大きく、粒度分布範囲が広くてもよい。しかも流動層の場合よりも、流動化するのに必要な流量が少なくよい。

(2) 粒子の形状が球から大きくはずれる場合および複雑な形状の塊状体の場合にも容易に流動化ができる。すなわち流動層の場合には、たとえば木材チップのような扁平な形のものおよびファイバー、針金などのように線状で相互にからまりやすいものを取扱うことは困難である。しかし噴流層では一般にこのようなものでも取扱うことが可能である。

(3) 流体の供給量が同一の場合には、塔内部における粒子の循環運動の強さまたは攪拌効果が流動層の場合よりも大きいので、水を多く含むために付着性が強い粉粒体および造粒化または塊状化しやすい粉粒体でも比較的流動化させやすい。

(4) 流動化の際の圧力損失が一般に流動層の場合よりも小さい。

(5) 装置の構造が簡単である。

#### 短 所

(1) 流体が容器中央部(気柱部または気泡列部)を吹き抜けるので、粉粒体と流体との接触効率が流動層の場合に比して低くなる。噴流層における粒子と流体との間の伝熱係数は一般に流動層の場合の1/5程度になるといわれている<sup>12)</sup>。

(2) 粒子の攪拌効果が大きいので、粒子がこわれやすい。

#### 4. 流動層および噴流層の工業装置への応用

流動層は多くの物理的、化学的な処理、操作に応用され、工業的生産に広く貢献してきている。

物理的操作への応用例はつぎのとおりである。

##### (1) エアスライド

粒子層を流動化し、流体のごとく流れるようにして、 $3\sim 6^\circ$ の傾斜をもつ樋の中を輸送する装置であって、セメント、石こう、小麦粉、ソーダ灰などの輸送に用いられている。エアスライドの概略を図7に示す。

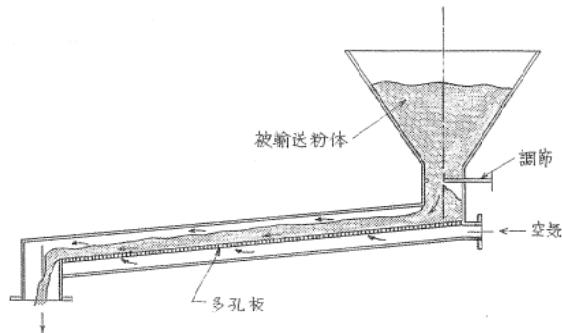


図7 エアスライド

##### (2) 流動層分級乾燥装置<sup>13)</sup>

図8に示すように流動層で粉粒体の分級と乾燥を同時に行なわせようとしたものである。流動化用のガスに燃焼ガスを用いて粉粒体を乾燥

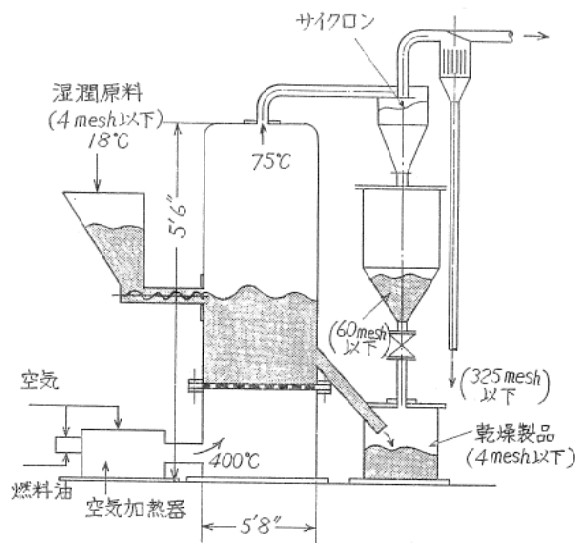


図8 流動層分級乾燥装置

させ、微粉を流動層外へとび出させてサイクロンによって捕集するようにしてある。

化学的操作への応用例はつぎのとおりである。

##### (3) 酢ビモノマー反応装置

図9のように、流動層内に二重管式熱交換器を設置し、熱水によって、流動層内部の温度が調節できるようにしてある。

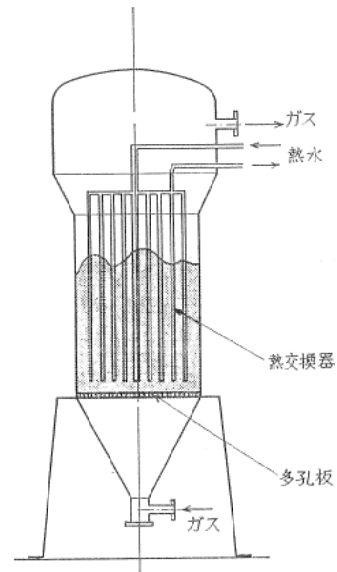


図9 酢ビモノマー反応装置

##### (4) 石灰石か焼用流動層焼成炉<sup>13)</sup>

図10のように、数個の流動層を垂直方向に配置した縦形多段流動層で、原料の石灰石が上部

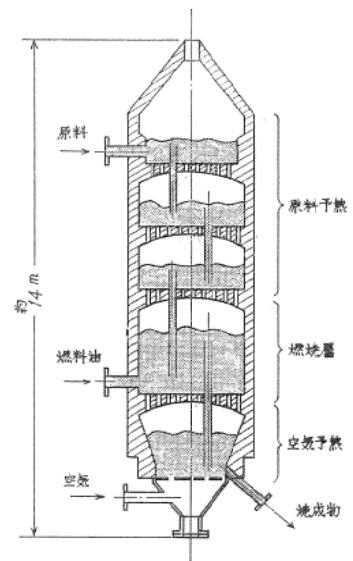


図10 石灰石か焼用流動層焼成炉

から下の方へ移動するにつれて、予熱され、焼成され、冷却されて、底から排出されるようになっている。

また、噴流層の応用例を示すとつぎのとおりである。

(1) 小麦、豆類の噴流層乾燥装置<sup>14)</sup>

図11のように、湿った穀粒が噴流層加熱装置の上部から供給され、噴流層内で熱風によって流動化されながら加熱されて、水分が除去される。脱水後の穀粒は、噴流層上部から拔出され

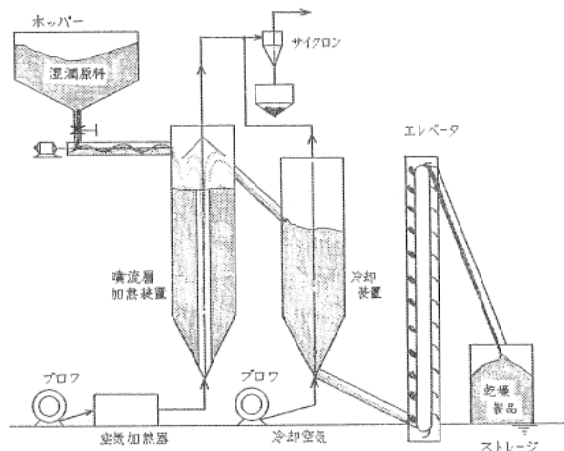


図11 小麦、豆類の乾燥装置

て移動層式の冷却装置に送られ、ここで常温近くまで冷却される。つぎに冷却後の穀粒が底部から取出され、バケットエレベータを経て製品タンクまで送られる。この装置はこのようにして穀粒が連続的に乾燥されるようになっている。さきに述べたように、噴流層における熱風と粒子間の伝熱係数は流動層の場合の伝熱係数よりも一般に小さいが、穀粒のように表面の伝熱よりもむしろ内部の水分移動を重視する必要がある場合には、噴流層方式が適していると思われる。

(2) 木材チップ、工業塩の噴流層乾燥装置<sup>15)</sup>

図12のように、この装置では湿った原料が燃焼ガスによって加熱、乾燥されるようになっており、装置の構造が非常に簡略であるうえに、単位容積当たりの処理能力が大きい。原料の木材チップの大きさは2~19 mm、工業塩の大きさは4~5 mmである。このように粒子径が比

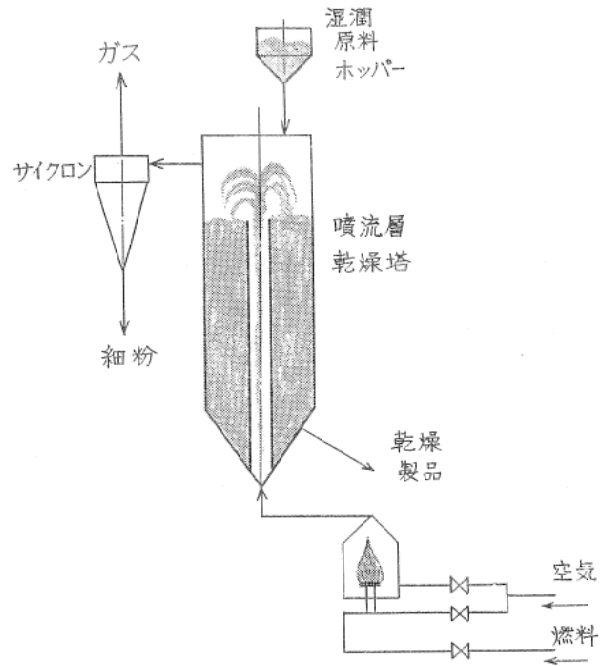


図12 木材チップ、工業塩の乾燥装置

較的大きく、しかも球からかなりはずれた形状の粒子の場合には、流動層よりも噴流層を用いる方が適当なようである。

(3) 噴流層式コーティング造粒装置<sup>16)</sup>

これは粒子の表面に液体をコーティングしながら同時に乾燥させるもので、図13のように、シード粒子が流動化している噴流層の内部、とくに気柱の部分へ、噴射ノズルによってコーティング用の液体を噴霧して、気柱内の粒子にコ

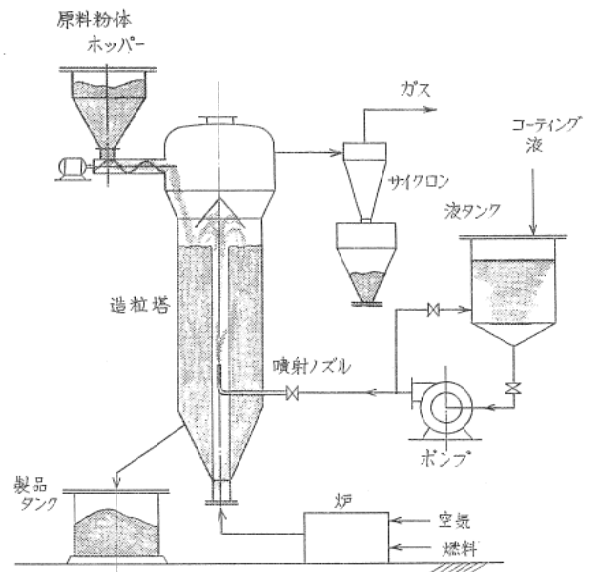


図13 コーティング造粒装置

ーティングを行ない、この粒子を環状粒子層の部分で乾燥させるような構造になっている。

この造粒装置は、他の形式の造粒装置に比して、つぎのような特長をもっている。

(a) コーティング厚さが均一になり、コーティングむらが生じない。

(b) 造粒操作が短時間で完了し、造粒コストが小さくてよい。

(c) 粒子が相互に付着し難いので、装置内で塊が発生し難い。

(d) 装置をコンパクトな密閉構造にできるので、屋外に設置でき、ダスト、排気などの処理が容易である。

この造粒装置の適用例としては、食卓塩の製造、すなわちグルタミン酸ソーダの食塩粒子へのコーティングおよび遅効性肥料の製造、すなわち肥料粒子にプラスチックをコーティングして遅効化するなどがある。

#### (4) 噴流層式塩化カリ造粒装置<sup>17)</sup>

まず塩化カリ粒子を噴流層内で流動化させておく、この噴流層の底部から垂直上方に向って塩化カリの溶液を噴霧して、粒子にコーティングし、乾燥させる。このようにすれば塩化カリの粒子の直径はしだいに大きくなるが、大きくなった粒子を連続的に抜出していくことによって、塩化カリの溶液から直接粒状製品をうることができる。図14にはこの造粒装置のフローの一例が示してある。

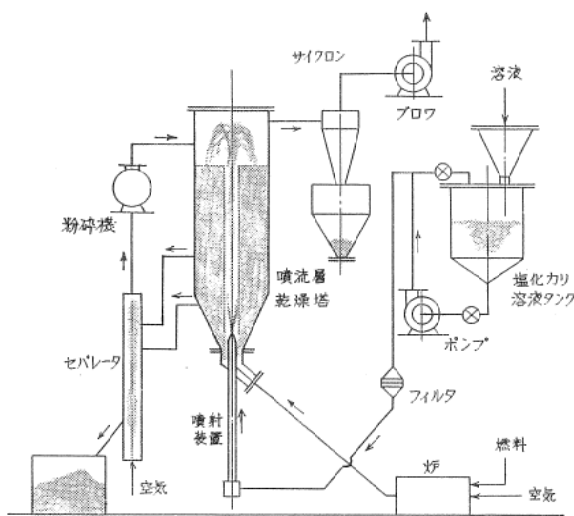


図14 塩化カリ造粒装置

このように噴流層は、穀物のような難乾燥材料の乾燥、粒子のコーティング、溶液中の溶質を固体としてうるための造粒および流動層ではスラッキングを起こしやすい粗粒子または付着性粒子の焼結、反応などの操作に応用されている。

## 5. 結 言

以上には流動層ならびに噴流層における粉粒体の流動化の現象について大雑把に解説した。またこれらを工業装置に応用する際に留意すべき長所、短所について述べた。さらに流動層と噴流層の工業装置への応用例を紹介した。

噴流層の場合には、流動層の場合にくらべて流動化の現象が複雑になり、研究もかなり遅れている。しかし噴流層には流動層ではえられないような特長があるので、応用のしかたによってはかなり有効に利用されると思われる。また最近では流動層と噴流層とを組合わせて用いることによって、両者の長所を同時に発揮させようとする研究が進められている。このような研究開発を通して流動化法の応用分野が今後ますます広げられ、多方面の工業に貢献をしていくものと思われる。

## 文 献

- 1) 国井, 流動化法, (昭37-10), 1, 日刊工業新聞社, ibid. 15, 日刊工業新聞社.
- 2) P. Bourgeois and P. Grenier, *Can. J. Chem. Engng*, 46-10 (1968), 325.
- 3) 横川, 日本機械学会論文集, 36-283 (昭45-3), 365.
- 4) 横川, 日本機械学会論文集, 36-283 (昭45-3), 375.
- 5) B. Thorley and others, *Canad. J. Chem. Engng*, 37 (1959), 184.
- 6) 横川, 日本機械学会論文集, 35-277 (昭44-9), 1903.
- 7) A. Chatterjee, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 9-2 (1970), 340.
- 8) 横川, 日立造船特許申請中.
- 9) S. S. Zabrodsky, *化学工学*, 34-6 (1970), 594.
- 10) F. G. Ageev and others, *Khimicheskaya Promyshlennosti*, 6 (1970), 465.
- 11) 白井, 流動層, (昭33-11), 22, 丸善.
- 12) 上牧・久郷, *化学工学*, 31-4 (昭42-4), 348.
- 13) 郷地, *化学工場*, 6-2 (昭37-2), 81.



- 14) W. S. Peterson, *Canad. J. Chem. Engng*, 40 (1962), 226. K. B. Mathur and P. E. Gishler, *J. appl. Chem.*, 5-11 (1955), 624.
- 15) C. B. Cowan, W. S. Peterson and G. L. Osberg, *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 58 (1957), 138. G. Naue, *Chem. Techn.*, 22-7(1970), 404.
- 16) D. E. Wurster, *J. Am. Pharma. Assoc.*, 48-8 (1959), 451. *ibid.* 49-2 (1960), 82. R. E. Singister and others, *Chem. Eng. Prog.*, 62 (1966), 107.
- 17) E. G. Nikushin and others, *Djurnar Prikladnoi Khimii*, 9 (1971), 2001.

