

IMPROVING THE TECHNOLOGY FOR PRODUCING FATTY ACIDS FROM OIL REFINERY WASTE

I. Radziewska, O. Melnyk, A. Marynin

National University of Food Technologies

Key words:

Fatty production wastes
Hydrophus
Sunflower oil
Fatty acids

Article history:

Received 10.05.2023
Received in revised form
25.05.2023
Accepted 08.06.2023

Corresponding author:

O. Melnyk

E-mail:

ksaname@gmail.com

Citation: Радзівська І. Г., Мельник О. П., Маринін А. І (2023). Удосконалення технології одержання жирних кислот із відходів олійно-рафінаційного виробництва. *Наукові праці НУХТ*, 29(3), 110—118.

DOI: 10.24263/2225-2924-2023-29-3-10

ABSTRACT

One of the by-products of the oil and fat industry is a hydration sludge (hydrophus) formed during the hydration stage of the refined vegetable oils production process. Disposal of hydrophus as municipal waste causes environmental pollution. The hydrophus contains 2...10% phospholipids, 30...45% oil and 40...60% water. This composition necessitates its rapid processing. It is advisable to use hydrofuse to produce fatty acids, which are a valuable raw material for many industries.

The fatty acid production technology involves heating the hydrophus sample to 110...120°C, adding acid at 60°C to pH of 2...3, and then mixing it. The process time depends on the consistency and total fat content of the raw material and ranges from 2 to 8 hours. The process is carried out until the hydrophase is completely decomposed, which is monitored visually by changes in consistency. According to the moisture content of the obtained fatty acids at the level of 1.85% with a yield of 52%, the superiority of the method of hydrolysis with sulfuric acid with bubbling with superheated steam was established.

The following hydrophus treatments were tested: sulfuric acid solution with a concentration of 40%; concentrated nitric acid; concentrated sulfuric acid; concentrated sulfuric acid with bubbling with superheated water vapor. Technological quality indicators of the fatty produced acids differed significantly depending on the method of splitting.

When using sulfuric acid for the splitting, the process was carried out at a medium pH of 2...3 with bubbling with superheated water vapor, the quality of the fatty acids obtained fully met the requirements of DSTU 4860:2006.

УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ЖИРНИХ КИСЛОТ З ВІДХОДІВ ОЛІЙНО-РАФІНАЦІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА

І. Г. Радзівєвська, О. П. Мельник, А. І. Маринін

Національний університет харчових технологій

Одним із побічних продуктів олійно-жирової промисловості є гідратаційний осад (гідрофуз), що утворюється на етапі гідратації при виробництві рафінованих рослинних олій. Утилізація гідрофузів як побутових відходів призводить до забруднення навколишнього середовища. Гідрофуз містить 2...10% фосфоліпідів, олії — 30...45%, води — 40...60%. Такий склад обумовлює необхідність його швидкої переробки. Доцільно використовувати гідрофуз для отримання жирних кислот, які є цінною сировиною для багатьох галузей промисловості.

У статті розроблено технологію отримання жирних кислот, яка передбачає нагрівання досліджуваного зразка гідрофузу до температури 110...120 °С, внесення за температури 60 °С кислоти до значення рН 2...3 і подальшого його перемішування. Процес розщеплення проводили до повного розкладання гідрофузу, який контролювали візуально, за зміною консистенції. Тривалість процесу залежала від консистенції та вмісту загального жиру в сировині і становила від 2 до 8 годин.

Апробовано обробку гідрофузу розчином сульфатної кислоти концентрацією 40%, концентрованою нітратною кислотою, концентрованою сульфатною кислотою, концентрованою сульфатною кислотою з барботуванням перегрітою водяною парою. Технологічні показники якості одержаних жирних кислот помітно відрізнялись залежно від застосованого методу розщеплення. За показником вологості одержаних жирних кислот на рівні 1,85% при виході 52% встановлено перевагу методу гідролізу з сульфатною кислотою з барботуванням перегрітою водяною парою.

При застосуванні для розщеплення сульфатної кислоти, перебігу процесу за рН середовища 2...3 з барботуванням перегрітою водяною парою якість одержаних жирних кислот повністю відповідає вимогам ДСТУ 4860:2006.

Ключові слова: відходи жирових виробництв, гідрофуз, соняшникова олія, жирні кислоти.

Постановка проблеми. Питанням раціонального використання вторинних продуктів олійно-жирової промисловості приділяється велика увага (Lavenburg, Rosentrater, & Jung, 2021; Weber, 2004; Sytnik та ін., 2021; Dumont & Narine, 2007; Гуцол Н., Гуцол А., Мисенко, & Гончарук, 2021). З нарощуванням потужностей олієдобувної галузі проблема відходів виробництва поглиблюється і виходить на одне з перших місць. Зокрема, до побічних продуктів належить гідратаційний осад (гідрофуз), що утворюється на етапі гідратації при виробництві рафінованих рослинних олій (Weber, 2004).

Гідратація — це процес видалення із сирих рослинних олій фосфоліпідів — речовин ліпідної природи, вміст яких в олії становить 0,2...4,5% (Гладкий, 2002).

В основі методу гідратації лежить здатність фосфоліпідів приєднувати воду з утворенням нерозчинних в олії сполук. При проведенні гідратації безперервним способом до сирової олії з температурою 45...50 °C додають воду в змішувачах ежекторного типу. Потім зволожену олію подають до коагулятора, в якому при перемішуванні утворюється осад гідратованих фосфоліпідів. Олія відділяється від гідрофузу в безперервно працюючих відстійниках (Varzakas, & Tzia, 2016), після чого подається на висушування, а гідрофуз — на відвантаження.

Гідрофуз містить 2...10% фосфоліпідів, олії — 30...45%, води — 40...60%. Такий склад обумовлює необхідність його швидкої переробки або утилізації. Існує можливість використання жирових відходів з вмістом жиру 20...95% для одержання цінних жирних кислот. Жирні кислоти — це товарний продукт зі стабільним попитом та порівняно високою ціною. Їх застосовують у нативному вигляді або дистилують, також вони можуть служити сировиною для одержання біодизельного пального, поверхнево-активних речовин, мийних засобів, косметичних препаратів тощо (Sytnik та ін., 2021; Садик, & Демидов, 2012; Muanruksa, & Kaewkannetra, 2020). Однак нестабільність складу відходів, яка залежить не лише від методу рафінації, а й від тривалості їх зберігання до початку обробки становить значну проблему для виробників (Гладкий, 2002; Varzakas, & Tzia, 2016). Тому актуальним завданням сьогодення є пошук універсальних варіантів переробки відходів жирових виробництва, за допомогою яких можна одержати жирні кислоти стандартної якості (Soto, Velez, Hegel, Mabe, & Pereda, 2013; Mostafa, Maher, & Abdelmoez, 2013; Laoretani, Fischer, & Iribarren, 2017; Beatrice, Brenna, Parmeggiani, Tessaro, & Tentori, 2021). Сировиною для виробництва жирних кислот за класичною технологією є соапсток, що утворюється під час лужної нейтралізації олії. Технологія обробки соапстоку включає його доомилення з подальшим розкладанням мила 96% сірчаною кислотою (Sytnik та ін., 2021). Проте таку технологію не завжди можна застосовувати для переробки гідрофузу.

Способи виділення сирих жирних кислот з відходів оліє-жирових виробництв поділяються на періодичні і безперервні та відрізняються ступенем відділення нежирових домішок й організацією технологічного процесу.

Періодичний спосіб включає доомилення нейтрального жиру з подальшою обробкою мильної маси сухим натрій хлоридом і розкладанням мила. При цьому з підмільним лугом видаляється лише близько половини нежирових речовин і утворюється великий об'єм забруднених стічних вод, що створює проблеми при їх подальшій утилізації.

Нині періодичний метод мало використовуються. Існуюча технологія виділення жирних кислот з омилених соапстоків є низкою послідовних стадій: додавання до соапстоку при перемішуванні сульфатної кислоти до pH 2,5...3,0, відділення кислих вод, промивання жирних кислот водою від залишків сульфатної кислоти і натрій сульфату, дистилування жирних кислот (за потреби) (Varzakas, & Tzia, 2016).

Очевидними є такі недоліки існуючої технології виділення сирих жирних кислот, як значні перевитрати сульфатної кислоти та соди, а також велика кількість відходів, що не утилізуються. Удосконалення цієї технології передбачає три напрямки: підготовка сировини, що полягає в очищенні від домішкових сполук; модернізація апаратурного оформлення процесу та зменшення шкідливих викидів

у навколишнє середовище (Dumont, & Narine, 2007; Гладкий, 2002; Laoretani, Fischer, & Iribarren, 2017; Latebo, Bekele, Abeto, & Kasule, 2021).

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Традиційно перед розкладанням нейтральний жир у соапстоку домиляють лугом. Автори (Dumont, & Narine, 2007; Мольченко, Демидов, & Ведь, 2014) з метою одночасного руйнування домішок пропонують обробку соапстоку лугом при підвищених тиску і температурі. Це призводить до омилення не тільки гліцеридів, а й фосфоліпідів, руйнування супутніх домішок, унаслідок чого зменшується ймовірність утворення емульсії при подальшому розкладанні соапстоку сульфатною кислотою. З метою повної утилізації продуктів розкладання соапстоку і підвищення таким чином ступеня очищення стічних вод доомилення соапстоку може бути проведено за допомогою водного розчину $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Mostafa, Maher, & Abdelmoez, 2013).

Метод стадійного розкладання (Laoretani, Fischer, & Iribarren, 2017) заснований на утворенні кислих мил у процесі взаємодії мила із сульфатною кислотою. При цьому відбувається висолювання кислих мил сульфатом натрію, що утворюється в ході реакції. Перша стадія розкладання проводиться за pH 4—5. Одним із її продуктів є водний розчин низькомолекулярних водорозчинних кислот (ВРК) та їх солей. Остаточне розкладання мил ведуть при pH 1,5—3,0. За рахунок виведення з процесу солей ВРК досягається економія сірчаної кислоти та содопродуктів у кількості 4%.

Взаємодію сірчаної кислоти з соапстоком у безперервному режимі рекомендується здійснювати таким чином, щоб у реакції в певний момент часу брала участь невелика кількість реагуючих речовин. Ця умова досягається за допомогою реакторів-турбулізаторів, глибина розкладання у яких становить 95—98% з одночасним зниженням витрат сірчаної кислоти. Існує можливість розкласти соапстоки з поділом фаз безпосередньо після їх отримання на саморозвантажувальних кислотостійких сепараторах Alfa-Laval (<https://www.alfalaval.ua/products/separation/centrifugal-separators/separators/>).

Основний вид стічних вод при виділенні жирних кислот із соапстоків — сульфатні води, близькі за своїм складом до сульфатних вод від виробництва синтетичних жирних кислот з окисненого парафіну. Усі відомі методи переробки сульфатних вод можна розділити на дві групи: методи електрохімічного розкладання сульфату натрію з отриманням сірчаної кислоти та лугу і методи виділення сульфату натрію зі стічних вод (Стабнікова, Красінько, & Іванов, 2002). Здійснити процес електрохімічного розкладання сульфату натрію на виробництві синтетичних жирних кислот не вдалося внаслідок високих вимог до якості водного розчину, що подається на електролітичне розкладання (Нестер, Корчик, & Баран, 2008).

З наведеного огляду літератури випливає, що удосконалення процесу виділення жирних кислот із жировмісних відходів стосується, головним чином, стадії підготовки сировини та утилізації відходів, а також апаратного оформлення процесу. Практично відсутні роботи, присвячені вивченню механізму розкладання, яке є основною стадією. Проте саме при розкладанні формується емульсія, що лімітує швидкість всього процесу виділення жирних кислот і негативно впливає на якість одержаних кислот.

Мета дослідження: одержати жирні кислоти стандартної якості методом розкладання жировмісних відходів гідратації рослинних олій без попереднього омилення.

Матеріали і методи. Сировиною для одержання жирних кислот слугував гідрофуз, одержаний при гідратації соняшникової олії безперервним методом від ТОВ «Катеринопільський елеватор».

Використано такі методи досліджень: визначення масової частки вологи — прискореним методом за температури 130 °С з висушуванням до постійної маси згідно з ISO 662:2004; визначення масової частки загального жиру — екстракцією етиловим ефіром із подальшою відгонкою розчинника згідно з ДСТУ 5033:2008; визначення вмісту нежирових домішок за вмістом нерозчинних у гексані речовин згідно з ДСТУ ISO 663–2003; визначення кислотного числа жирних кислот — титриметричним методом згідно з ДСТУ EN ISO 660:2019; визначення пероксидного числа — за стандартною методикою згідно з ДСТУ ISO 3960:2001; визначення глибини розщеплення жирів — шляхом розчинення жиру в суміші етилового ефіру зі спиртом (2:1) із подальшим титруванням жирних кислот водним розчином гідроксиду натрію згідно з ДСТУ 4860:2007.

Викладення основних результатів дослідження. Важливим етапом виробництва жирних кислот є аналіз вхідної сировини, оскільки склад сировини з різних партій може значно відрізнятися і впливати на кінцевий результат. Показники якості сировини, що застосовувалась в роботі, наведено в табл. 1. Нині в Україні відсутня нормативна документація, яка регламентувала б якість гідрофузу, незважаючи на те, що він є товарним продуктом. Таким чином, найбільш коректним є порівняння досліджуваного гідрофузу з олійним фузом, який утворюється в олії при зберіганні. Олійний фуз складається з фосфатидів, олії, води та домішок білкової природи і є найбільш близьким відходом, склад якого наближається до складу гідрофузу. Порівняння одержаних результатів проведено за ДСТУ 4535:2006 «Фуз олійний. Технічні умови».

Таблиця 1. Показники якості досліджуваного гідрофузу

Показники якості	Досліджуваний гідрофуз	Норма для фузу олійного згідно з ДСТУ 4535:2006
Колір	Світло-жовтий	Від світло-сірого до темно-коричневого
Запах	Властивий олії, без сторонніх запахів	Властивий олії, з якої його отримано, без сторонніх запахів
Консистенція за температури 20 °С	Суспензія	В'язка маса
Масова частка вологи та легких речовин, %	36,0±0,1	4,0
Масова частка загального жиру, %	58,0±0,2	93,0
Масова частка фосфоровмісних речовин у перерахунку на P ₂ O ₅ , %	2,9±0,5	6,0

Масова частка нежирових домішок, %	1,8±0,01	3,0
Кислотне число, мгКОН/г	5,0±0,1	Не визначають
Пероксидне число, ммоль $^{1/2}\text{O}$ / кг	4,0±0,1	Не визначають

Головними показниками, які суттєво впливають на вихід жирних кислот, є вміст загального жиру і вміст води. Згідно з одержаними даними, слід очікувати порівняно вищого виходу жирних кислот з олійного фузу, оскільки його жирність значно вища за жирність гідрофузу і становить 93,0 і 58,0% відповідно. Нежирові домішки відходів (3,0% у фузі олійному і 1,8% у гідрофузі) в процесі розщеплення переходять у кислоту воду, однак їх високий вміст може уповільнювати процес (Varzakas, & Tzia, 2016). Ступінь псування відходів за величиною кислотного і пероксидного числа також впливає на передбачуваний вихід жирних кислот, однак ці величини для олійного фузу не контролюють.

В основі хімізму одержання жирних кислот з відходів жирових виробництв лежить реакція гідролізу. Основними умовами, необхідними для перебігу гідролізу, є безпосередній контакт з водою. Для прискорення перебігу реакції можуть бути залучені каталізatori — луги і кислоти. Зокрема, кислотний гідроліз використовують для виробництва жирних кислот. Кислоти викликають гідроліз у результаті атаки вуглеводню ацильної групи сильно нуклеофільним реагентом OH^- , тому реакція необоротна. Основними факторами, що впливають на процес, є склад і структура ацилгліцеролів, гідромодуль вихідних речовин у реакції, температура і природа каталізатора.

Швидкість гідролізу підвищується зі зменшенням молекулярної маси кислот та з підвищенням температури, що пояснюється збільшенням розчинності жиру у воді. Використання органічних кислот дає змогу проводити гідроліз з великою швидкістю за температури 110...120 °C, тоді як при безреактивному способі необхідна температура 200...225 °C і тиск 2,0...2,5 МПа.

Застосована технологія отримання жирних кислот включає в себе нагрівання досліджуваного зразка гідрофузу до температури 110...120 °C, внесення при температурі 60 °C мінеральної кислоти до рівня pH 2...3 і подальшого його перемішування. Тривалість процесу залежить від консистенції і вмісту загального жиру в сировині і становить від 2 до 8 годин. Процес вели до повного розкладання гідрофузу, який контролюють візуально, за зміною консистенції. Після досягнення розщеплення нагрівання і барботажа (при його використанні) зупиняли. Продукти реакції відстоювали протягом 8...12 год для розділення фаз (Varzakas, & Tzia, 2016), після чого одержані жирні кислоти відділяли від кислотних вод на центробіжному сепараторі, а при наявності чіткої межі поділу фаз — декантацією (рис. 1).

Апробовано такі технологічні прийоми:

- 1) обробка водним розчином сульфатної кислоти концентрацією 40%;
- 2) обробка концентрованою нітратною кислотою;
- 3) обробка концентрованою сульфатною кислотою;
- 4) обробка концентрованою сульфатною кислотою з барботуванням перегрітою водяною парою.



Рис. 1. Гідрофуз у процесі розщеплення та жирні кислоти, одержані з нього

Головними якісними показниками, що впливають на відпускну ціну товарних жирних кислот, є вміст води та летких речовин, вміст нерозчинних домішок і їх загальна жирність. Показники якості жирних кислот, одержаних при обробці гідрофузу згідно з апробованими технологічними прийомами, наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Фізико-хімічні показники жирних кислот

Контрольовані показники одержаних жирних кислот	Застосований технологічний прийом			
	1	2	3	4
Вміст води та летких речовин, %	3,25	4,35	2,50	1,85
Вміст нежирових домішок, %	1,00	1,23	0,80	0,50
Вміст загального жиру, %	96,0	95,0	97,0	97,0
Вихід жирних кислот, %	47,5	45,0	49,0	52,0

Встановлено, що технологічні показники якості одержаних жирних кислот помітно відрізняються залежно від застосованого методу розщеплення. З табл. 2 видно, що найнижчою вологістю при максимальному виході відзначаються жирні кислоти, одержані обробкою гідрофузу концентрованою сульфатною кислотою з барботуванням перегрітою водяною парою.

Товарні жирні кислоти, одержані за методом по варіанту 4, відповідають вимогам ДСТУ 4860:2006 «Кислоти жирні соапстоків світлих олій та модифікованих жирів» (табл. 3).

Таблиця 3. Органолептичні та фізико-хімічні показники жирних кислот

Назва показника	Характеристика кислот та норми		
	Характеристика жирних кислот, одержаних за розробленим методом	Норма для жирних кислот, одержаних із соапстоку без доомілювання згідно з ДСТУ 4860:2006	
		першого ґатунку	другого ґатунку
Колір за температури 20 °С	Коричневий	Коричневий	Темно-коричневий
Запах	Специфічний, властивий для жирних кислот	Специфічний для жирних кислот	

Масова частка вологи та летких речовин	1,85	3,0	7,0
Масова частка загального жиру, %, не менше ніж	97,0	97,0	75,0
Глибина розщеплення, % олеїнової кислоти, не менше ніж	51,0	55,0	45,0
Наявність мінеральних кислот	Не виявлено	Не дозволено	

Згідно з даними, наведеними в табл. 3, характеристики жирних кислот, одержаних розщепленням гідрофuzu, не поступаються нормам для жирних кислот з соапстоків і відповідають вимогам чинної нормативної документації. Отже, застосуванням гідролізу з сульфатною кислотою при розщепленні жировмісних відходів вдається одержати жирні кислоти стандартної якості.

Висновки

Встановлено принципову можливість розщеплення гідрофuzu, одержаного при гідратації соняшникової олії без проведення попереднього омилення. Вихід товарних жирних кислот залежить як від якості вихідної жировмісної сировини, так і від кислоти, що застосовується для розщеплення, і коливається від 45 до 52%. Показано, що при застосуванні для розщеплення сульфатної кислоти, перебігу процесу за рН середовища 2...3 з барботуванням перегрітою водяною парою, якість одержаних жирних кислот повністю відповідає вимогам ДСТУ 4860:2006.

Література

- Гладкий, Ф. Ф. (Ред.). (2002). *Хімія жирів*. Харків: НТУ «ХП».
- Гуцол, Н. В., Гуцол, А. В., Мисенко, О. О., Гончарук, В. В. (2021). Жиринокислотний склад вторинних продуктів олійно-жирового виробництва. *Корми і кормовиробництво*, 90, 125—133. <https://doi.org/10.31073/kormovyrobnnytstvo202090-11>.
- Мольченко, С. М., Демидов, І. М., Веєв, В. Є. (2014). Кінетика нейтралізації жирів водно-спиртовими розчинами карбонатів лужних металів. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій*, 46 (2), 207—209.
- Нестер, А. А., Корчик, Н. М., Баран, Б. А. (2008). *Стічні води підприємств та їх очищення*. Хмельницький: ХНУ.
- Садик, М. Ш., Демидов, І. Н. (2012). Получение жирнокислых эфиров низкомолекулярных спиртов с использованием соапстока. *Східно-Європейський журнал передових технологій*, 6/6 (60), 53—56.
- Стабнікова, О. В., Красінько, В. О., Іванов, В. М. (2002). Вплив заліза на анаеробну обробку білок- та сульфатовмісних стічних вод. *Наукові праці НУХТ*, 11, 35—37.
- Beatrice, C., Brenna, E., Parmeggiani, F., Tessaro, D., Tentori, F. (2021). Enzymatic Methods for the Manipulation and Valorization of Soapstock from Vegetable Oil Refining Processes. *Sustain. Chem*, 2(1), 74—91. <https://doi.org/10.3390/suschem2010006>.
- Dumont, M-J., Narine, S. S. (2007). Soapstock and deodorizer distillates from North American vegetable oils: Review on their characterization, extraction and utilization. *Food Research International*, 40(8), 957—974. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.06.006>.

Laoretani, D. S., Fischer, C. D., Iribarren, O. A. (2017). Selection among alternative processes for the disposal of soapstock. *Food and Bioproducts Processing*, 101, 177—183. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2016.10.015>

Latebo, S., Bekele, A., Abeto, T., Kasule, J. (2021). Optimization of transesterification process and characterization of biodiesel from soapstock using silica sulfuric acid as a heterogeneous solid acid catalyst. *Journal of Engg. Research*, 10, 1A, 78—100. <https://doi.org/10.36909/jer.12003>.

Lavenburg, V. M., Rosentrater, K. A., Jung, S. (2021). Extraction Methods of Oils and Phytochemicals from Seeds and Their Environmental and Economic Impacts. *Processes*, 9(10), 1839. <https://doi.org/10.3390/pr9101839>.

Mostafa, N. A., Maher, A., Abdelmoez, W. (2013). Production of mono-, di-, and triglycerides from waste fatty acids through esterification with glycerol. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 4, 900—90. <http://dx.doi.org/10.4236/abb.2013.49118>.

Muanruksa, P., Kaewkannetra, P. (2020). Combination of fatty acids extraction and enzymatic esterification for biodiesel production using sludge palm oil as a low-cost substrate. *Renewable Energy*, 146, 901—906. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.027>.

Soto, G., Velez, A., Hegel, P., Mabe, G., Pereda, S. (2013). Fatty acids recovery from vegetable oil wet sludge by supercritical alcoholysis. *The Journal of Supercritical Fluids*, 79, 62—66. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.01.003>.

Sytnik, N., Kunitsia, E., Mazaeva, V., Kalyna, V., Chemukha, A., Vazhynskyi, S., Yashchenko, O., Maliarov, M., Bogatov, O., Bolibrukh, B. (2021). Rational conditions of fatty acids obtaining by soapstock treatment with sulfuric acid. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4(6(112)), 6—13. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.236984>.

Varzakas, T., Tzia, C. (Ed.). (2016). Handbook of Food Processing: Food Safety, Quality, and Manufacturing Processes. Taylor & Francis Group P. 650.

Weber, K. (2004). New concepts of environmental, protection in the production of fat Inform. *Int. News Fats, Oils and Relat. Mater.*, 4, 512—515.