

Тепловые процессы в технике. 2024. Т. 16. № 9. С. 412–419
Thermal processes in engineering, 2024, vol. 16, no. 9, pp. 412–419

Научная статья
УДК 533.6.011.6
URL: <https://tptmai.ru/publications.php?ID=183975>
EDN: <https://www.elibrary.ru/SAPCGH>

Трехмерная модель процесса термического разложения полиураната аммония

В.В. Ким¹, В.Н. Брендаков²✉

¹Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН, Томск, Российская Федерация

²Северский технологический институт – филиал НИЯУ «МИФИ», Северск, Российская Федерация

²vnbrendakov@mephi.ru✉

Аннотация. Описание сложных технологических процессов с помощью математического моделирования является перспективным направлением развития современной науки.

В статье описываются результаты работы по созданию теоретической модели процесса термического разложения полиураната аммония. В созданной модели сделана попытка объединить три разных математических задачи для описания одного процесса денитрации полиураната аммония: течение сплошной вязкой среды внутри аппарата, термодинамический нагрев движущегося слоя химически активного порошка, химическая кинетика реакции термического разложения [1, 2].

Численные исследования, выполненные с помощью построенной математической модели, могут быть применены для увеличения эффективности подобных процессов. Результаты численного решения могут быть использованы при оптимизации существующих аппаратов для термического разложения полиураната аммония, а также при создании новых конструкций подобных аппаратов.

Хорошее совпадение получаемых численных результатов с имеющимися экспериментальными данными говорит об адекватности созданной математической модели.

Ключевые слова: барабанная вращающаяся печь, полиуранат аммония, степень термического разложения, оксид урана, математическая модель, итерационный процесс, численный метод, степень термического разложения

Для цитирования. Ким В.В., Брендаков В.Н. Трехмерная модель процесса термического разложения полиураната аммония // Тепловые процессы в технике. 2024. Т. 16. № 9. С. 412–419. URL: <https://tptmai.ru/publications.php?ID=183975>

Original article

Three-dimensional model of the process of thermal decomposition of ammonium polyuranate

V.V. Kim¹, V.N. Brendakov²✉

¹*Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ISPMS), Tomsk, Russian Federation*

²*Seversky Technological Institute - branch of National Research Nuclear University "MEPhI", Seversk, Russian Federation*

²vnbrendakov@mephi.ru✉

Abstract. Carrying out natural scientific experiments on modern high-tech operating equipment is a labor-intensive and often difficult task. Description of complex technological processes using created simplified models is a promising direction in the development of modern science. Construction of physical models of equipment and processes is associated with material and time costs. An attempt to take into account a large number of influencing factors can significantly complicate the created model. Mathematical modeling as an opportunity to formalize a real operating process is the simplest and most accessible scientific method.

This article describes the results of work on creating a theoretical model of the process of thermal decomposition of ammonium polyuranate to uranium oxides in a rotary drum kiln. An important factor influencing the speed and efficiency of the process of thermal decomposition of ammonium polyuranate in a rotary drum kiln is the thermal environment formed in the working area of the apparatus. The rate of the decomposition reaction significantly depends on the thermodynamic environment developing in the process zone. In turn, the temperature field in the layer of reacting powder is affected by the thermal environment inside the rotary drum furnace. In the created mathematical model describing the process of ammonium polyuranate denitration, an attempt was made to combine three different mathematical problems to display one process: the flow of a continuous viscous heated medium inside the apparatus, thermodynamic heating of a moving layer of chemically active powder and the chemical kinetics of the thermal decomposition reaction.

The recorded mathematical model of the process of thermal decomposition of ammonium polyuranate to uranium oxides in a rotary drum furnace is a closed system of second-order differential equations in partial derivatives and algebraic dependencies. The resulting system was solved numerically by successive iterations based on the finite difference method. To test the operability of the created model, gas flow calculations in a rotating tube were performed in comparison with the existing experiment. A sufficiently good match between the calculation and the experiment indicates the reliability of the results obtained using the mathematical model. The calculations performed using the created model allowed us to obtain the velocity and temperature field in the working volume of the rotary drum furnace. Based on these data, we calculated the temperature, the rate of thermal decomposition reaction, and the concentration of ammonium polyuranate in the layer of moving chemically active powder. Having estimated the average value of ammonium polyuranate concentration across the powder layer, we were able to compare the degree of thermal decomposition of ammonium polyuranate along the length of the calcining furnace with the available experimental data. Good agreement between the obtained numerical results and the available experimental data indicates the adequacy of the created mathematical model.

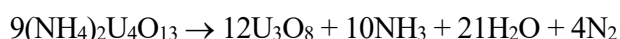
Numerical studies performed using the constructed mathematical model can be used to increase the efficiency of operating equipment. The created mathematical model of the process of thermal decomposition of ammonium polyuranate to uranium oxides in a rotary drum furnace can be used to optimize the operation of existing devices, as well as to create new promising designs of calcining furnaces in various areas of modern industry.

Keywords: rotary drum furnace, ammonium polyuranate, degree of thermal decomposition, uranium oxide, mathematical model, iterative process, numerical method, degree of thermal decomposition

For citation. Kim V.V., Brendakov V.N. Three-dimensional model of the process of thermal decomposition of ammonium polyuranate. *Thermal processes in engineering*. 2024, vol. 16, no. 9, pp. 412–419. (In Russ.). URL: <https://tptmai.ru/publications.php?ID=183975>

Введение

Процесс термического разложения полиураната аммония до оксидов урана представляет собой необратимую эндотермическую реакцию [3]:



Существенным фактором, оказывающим влияние на скорость и эффективность процесса термического разложения полиураната аммония в барабанной вращающейся печи, является тепловая обстановка, формируемая в рабочей зоне аппарата [4, 5].

В работе рассматривается математическая модель термического разложения полиураната аммония в рабочей зоне барабанной вращающейся печи.

Получаемые, в результате математического моделирования, дифференциальные уравнения второго порядка в частных производных преобразовывались в систему алгебраических уравнений по методу конечных разностей. Гидродинамическая и термодинамическая задачи дополнялись задачей химической кинетики, для получения замкнутого итерационного цикла.

Физическая постановка задачи

Схема рабочей зоны, рассматриваемого в работе аппарата, представлена на рис. 1. Труба имеет небольшой наклон (2°) и постоянную угловую скорость $W = 0,35$ рад/сек. Поверхность трубы, за счет электронагревателей, имеет температуру 1020 К.

Порошок полиураната аммония, с размером частиц исходного продукта 150...200 мкм, учитывая наклон и вращение трубы, а так же хорошую сыпучесть порошка, движется вдоль продольной оси трубы в нижнюю часть аппарата. Расход исходного продукта подбирается таким образом, чтобы порошок, расположенный внутри рабочей зоны печи, занимал не более 4 % от всего исходного объема аппарата [6].

С целью повышения интенсивности процесса разложения полиураната аммония в рабочей зоне аппарата создается инертная атмосфера азота. Для этого на вход в печь поступает инертный газ азот, имеющий температуру 600 К [5, 7].

В результате наклона рабочей зоны печи к горизонту и постоянного вращения вдоль продольной оси, порошок полиураната аммония движется в нижнюю часть аппарата по внутренней поверхности нагретой трубы. Под действием температуры он активно участвует в реакции разложения. Реакция имеет эндотермический характер. При организации стационарного режима работы барабанной вращающейся печи устанавливается определенный баланс термохимической реакции.

Таким образом, модель термического разложения полиураната аммония можно рассматривать как три взаимосвязанных процесса: гидродинамика нагретого газа в цилиндрической трубе, термодинамический процесс взаимодействия слоя порошка с потоком газа и формирование тепловой обстановки внутри аппарата, химическая реакция разложения полиураната аммония под действием температуры.

Оценивая уровень концентрации исходного порошка полиураната аммония по длине аппарата, можно построить кривую степени термического разложения полиураната аммония вдоль оси барабанной вращающейся печи [6].

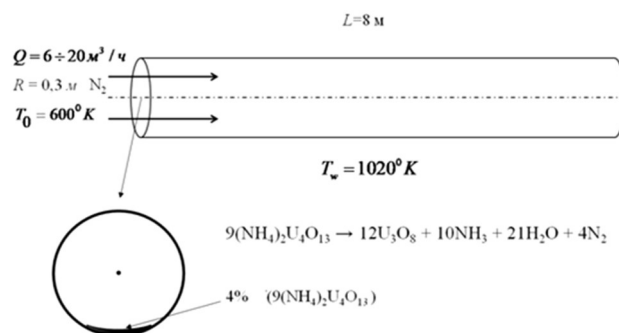


Рис. 1. Схема рабочей зоны барабанной вращающейся печи

Математическая постановка задачи

В работе рассматривается термохимическая задача разложения полиураната аммония во вращающейся барабанной печи.

Интенсивность разложения полиураната аммония от температуры можно оценить при анализе дериватограммы [7, 8].

Сам процесс денитрации полиураната аммония можно описать уравнением химической реакции первого порядка:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k \times C,$$

где C – осредненная поперек слоя порошка концентрация полиураната аммония.

Решение этого уравнения можно получить в виде:

$$C(t) = A \times e^{-k \times t}.$$

Учитывая, что на входе в аппарат $C(0) = 1$, сразу получаем $A = 1$.

Такая экспоненциальная зависимость широко используется в химии для описания многих реакций, связанных с превращением вещества:

где $k = k_0 \times e^{\left(-\frac{E_a}{R \times T}\right)}$ – константа скорости реакции;

k_0 – константа, определяющая физико-химические свойства вещества, характеризует частоту столкновений реагирующих молекул;

$E_a = 222 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ – энергия активации реакции;

$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \times \text{К}}$ – универсальная газовая постоянная;

T – текущая температура слоя порошка.

Таким образом, получили зависимость концентрации полиураната аммония от времени:

$$C(t) = \exp\left(-k_0 \times t \times \exp\left(-\frac{E_a}{R \times T}\right)\right).$$

Если учесть, что порошок движется вдоль по аппарату с постоянной линейной скоростью, а среднее время пребывания в аппарате составляет 20 минут, получаем $u = 0,0073$ м/с, и можно записать координату выбранного элемента вдоль аппарата как функцию времени:

$$x(t) = u \times t.$$

Построим разностную сетку в рабочей области аппарата таким образом, чтобы вдоль печи

было столько узлов разбиения, что движущейся по ней порошок из одного узла в следующий переходил за 1 секунду. Это примерно 1100 узлов.

Таким образом, для двух соседних по пространству элементов в слое порошка, можно записать:

$$C_i = \exp\left(-k_0 \times t_i \times \exp\left(-\frac{E_a}{R \times T_i}\right)\right);$$

$$C_{i-1} = \exp\left(-k_0 \times t_{i-1} \times \exp\left(-\frac{E_a}{R \times T_{i-1}}\right)\right).$$

Учитывая, что $\Delta t = \Delta x / u$, можно записать рекурсивное уравнение для вычисления концентрации полиураната аммония в любой точке аппарата, с учетом начального условия $C_0 = 1$:

$$C_i = C_{i-1} \times \exp\left(-k_0 \times \frac{\Delta x}{u} \times \exp\left(-\frac{E_a}{R \times T_{i-1}}\right)\right);$$

где $k_0 = 1,21 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$;

$\Delta x = 0,027$ – шаг разностной сетки по безразмерной координате x .

Все эти рассуждения применимы к одномерным величинам. Это возможно, когда рассматриваются осредненные по радиусу и угловой координате переменные. Учитывая, что диаметр аппарата 600 мм, а толщина слоя порошка порядка 10...15 мм, и идет интенсивное перемешивание порошка по угловой координате при вращении аппарата вдоль продольной оси, с высокой степенью достоверности можно считать, что концентрация и температура в слое порошка будут средними по радиусу и окружной координате значения.

В этой формуле остается одна неизвестная T_{i-1} – осредненная поперек слоя порошка температура вдоль аппарата. Для нахождения распределения, средней по ширине слоя порошка, температуры как функции продольной координаты x , рассмотрим термодинамическую задачу о течении нагреваемого газа во вращающейся трубе.

В таких течениях существенную роль играет конвективный теплообмен [3]. Поэтому, сначала решаем задачу гидродинамики для ламинарного несжимаемого вязкого течения. Исходные уравнения неразрывности и переноса импульса, записанные в цилиндрической системе координат

в безразмерном виде в трехмерной осесимметричной постановке, можно представить по аналогии с работой [9].

Добавим к этим уравнениям условия для искомых функций на границе исследуемой области. На твердой поверхности стенки трубы имеем условия прилипания жидкости, на входе в рабочую область задавался равномерный профиль аксиальной компоненты вектора скорости входного газа, на выходе из расчетной области задавались мягкие условия установления Неймана, на продольной оси аппарата ставились условия симметрии.

Для определения поля температуры внутри аппарата и на его границе использовали уравнение переноса тепла в полной трехмерной постановке. Учитывая, что объем порошка в нижней части аппарата не более 4 % от общего объема рабочей области печи, угол дуги сегмента, занимаемого порошком, выбрали равным 60° . Угол дуги сегмента – это дуга в нижней части радиального сечения аппарата, измеренная в градусах, по которой на стенке аппарата располагается порошок. Граничные условия для тепловой задачи брали аналогично работе [6]. Эндогенный характер реакции денитрации можно учесть в виде дополнительного внутреннего источника тепла:

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial r} \right)_w = -b_0 \times (q_1 + q_2);$$

где все параметры взяты из работы [3]: $q_1 = b_1 \times (\theta_w - \theta_p)$ – удельный тепловой поток от нагретой стенки аппарата, $\theta_w = 1020 \text{ K}$ – температура стенки аппарата, θ_p – температура на поверхности порошка;

$q_2 = b_2 \times \Delta H \times \Delta C$ – удельная теплота реакции термического разложения полиурната аммония, $\Delta H = 5,9 \times 10^5 \text{ Дж/кг}$ – энтальпия реакции, ΔC – изменение концентрации полиурната аммония между соседними узлами разностной сетки вдоль аппарата;

$b_0 = 0,21$; $b_1 = 0,105$; $b_2 = 0,0175$ – модельные константы [3].

При найденном поле скорости внутри аппарата, решаем тепловую задачу без учета химической реакции (по всему слою порошка $C = 1$). По найденной температуре на поверхности порошка, решаем задачу кинетики и находим рас-

пределение концентрации полиурната аммония вдоль аппарата. Затем используем эти значения для граничного условия на поверхности порошка в тепловой задаче. В результате нового решения тепловой задачи, полученное распределение значений температуры на поверхности порошка используем для расчета концентрации полиурната аммония вдоль аппарата. Этот итерационный процесс продолжаем до сходимости по температуре не более 10^{-3} .

Численный метод исследования

Построенная математическая модель расчета полей скорости и температуры при течении несжимаемого вязкого газа в круглой вращающейся трубе не имеет аналитического решения, т.к. уравнение имеет существенную нелинейность [10]. Математическая модель решается численным методом установления, поэтому в каждом уравнении второго порядка добавляем частную производную по времени:

$$\frac{\partial u_r}{\partial \tau}, \frac{\partial u_\phi}{\partial \tau}, \frac{\partial u_z}{\partial \tau}, \frac{\partial \theta}{\partial \tau};$$

где $\tau = \frac{U_0 \times t}{R}$ – безразмерное время.

Такие нестационарные уравнения конвективно-диффузионной формы удобно решать, если их переписать с использованием понятия «дельта» ($\Delta F = F^{n+1} - F^n$). В статье используем подход, предложенный в работе Дугласа и Гана [11].

Дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных можно решить численно, записывая разностный аналог дифференциального уравнения [12], используя метод расщепления по координатам [13], и применяя методику прогонки для решения получившейся системы линейных алгебраических уравнений [14, 15].

Для получения устойчивого вычислительного алгоритма и достоверных результатов необходимо контролировать сеточное число Рейнольдса и условие диагонального преобладания прогоночных коэффициентов.

Результаты исследований

На рис. 2 показано сравнение профиля аксиальной скорости во вращающейся трубе с данными Лавана [16]. Анализ полученных данных

позволяет говорить о том, что модель правильно учитывает влияние вращения трубы на профиль аксиальной скорости.

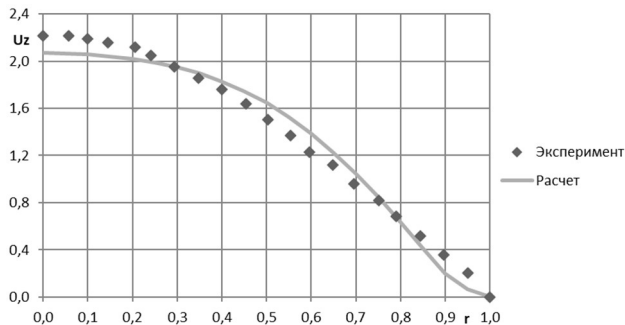


Рис. 2. Сравнение расчета с экспериментом профиля u_z при $z = 4,3$, $Re = 20$, $Rw = 5,22$, $Re = \frac{U_0 \times R}{\nu}$, $Rw = \frac{W \times R}{U_0}$, U_0 – средняя расходная скорость на входе в аппарат

На рис. 3 показан результат расчета поля температуры с учетом эндотермической реакции на границе поверхности порошка. Из рисунка видно, что центральное ядро, с температурой близкой к температуре входного газа, влияет на температуру возле стенки на протяженности порядка 20 радиусов (около 6 метров).

На рис. 4 показано распределение, осредненной по ширине слоя порошка, температуры вдоль продольной оси аппарата. Из графика видно, что наиболее интенсивно процесс термического разложения полиурната аммония наблюдается на участке печи от 1 до 3 метров.

Из анализа графика осредненной температуры слоя порошка вдоль аппарата на рис. 4, можно сделать выводы, что на начальном участке до 1 метра идет нагрев исходного порошка полиурната аммония от 600 К до температуры начала реакции разложения 750 К. На участке от 1 до 4 метров, при температуре 750...900 К интенсивно идет необратимая эндотермическая реакция термического разложения полиурната аммония до оксидов урана. На участке от 4 до 6 метров происходит окончательное разложение остатков исходного порошка и нагрева слоя оксидов урана до температуры стенки 1020 К.

Зная среднюю температуру порошка вдоль аппарата $T(x)$, из решения кинетического уравнения можно найти среднюю по ширине слоя концентрацию полиурната аммония, как функцию продольной координаты $C(z)$, и рассчитать степень термического разложения полиурната аммония по длине прокалочной печи $\alpha(z) = 1 - C(z)$.

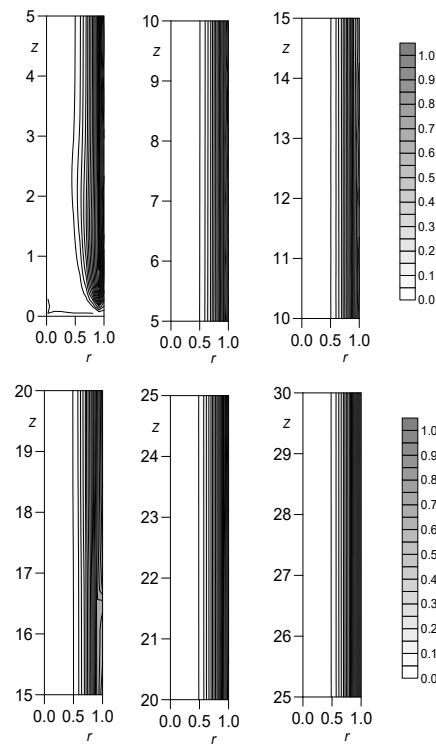


Рис. 3. Распределение безразмерного поля температуры в аппарате в сечении $\varphi = 0$, $Re = 100$, $Rw = 5$, с учетом химической реакции

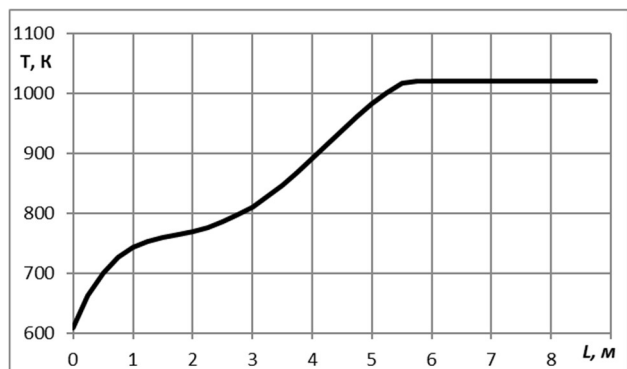


Рис. 4. Распределение средней по ширине слоя порошка температуры вдоль продольной оси аппарата

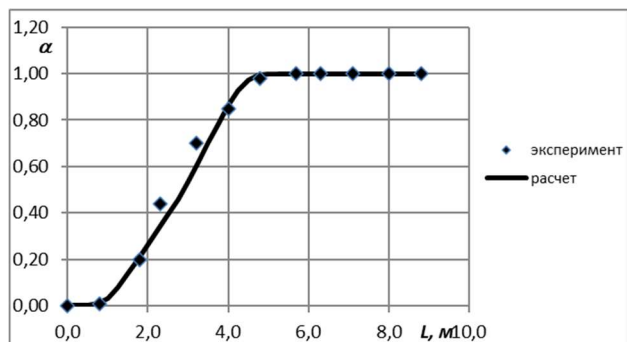


Рис. 5. Сравнение степени термического разложения полиурната аммония вдоль прокалочной печи

На рис. 5 приведено сравнение, вычисленной на основе созданной численной модели процесса термического разложения полиураната аммония, степени термического разложения с имеющимися экспериментальными данными, полученными на Сибирском химическом комбинате [3]. Хорошее соответствие расчета и эксперимента говорит об адекватности созданной модели.

Заключение

В работе рассмотрены результаты численного решения созданной математической модели процесса термического разложения полиураната аммония в барабанной вращающейся печи. Хорошее соответствие получаемых расчетных результатов и имеющихся экспериментальных данных позволяет говорить о том, что модель термического разложения полиураната аммония в виде трех взаимосвязанных задач: гидродинамики, термодинамики и химической кинетики, соответствует реальному процессу.

Таким образом, используя скорость вращения печи и расход продувочного газа, можно влиять на тепловую обстановку, складывающуюся как внутри рабочей зоны барабанной вращающейся печи, так и на ее поверхности. Это в свою очередь позволит более точно рассчитать степень термического разложения как функцию температуры и продольной координаты вдоль оси печи. С помощью такого инструмента можно оптимизировать работу существующих аппаратов и создавать новые перспективные конструкции прокаточной печи в различных областях современной промышленности.

Список источников

1. Курина И.С., Попова В.В., Румянцев В.Н., Дворяшин А.М. Исследование свойств модифицированных оксидов с аномально повышенной теплопроводностью // Перспективные материалы. 2009. № 3. С. 38–45.
2. Курина И.С., Серебренникова О.В., Рогов С.С., Казакова А.Ю. Исследование свойств осадков полиураната аммония, порошков и таблеток UO_2 , полученных по разным технологиям // Атомная энергия. 2011. Т. 110. № 3. С. 141–146.
3. Пищулин В.П., Брендаков В.Н. Математическая модель процесса термического разложения в барабанной вращающейся печи // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 3. С. 106–109.

4. Жиганов А.Н., Гузеев В.В., Андреев Г.Г. Технология диоксида урана для керамического ядерного топлива. Томск: STT, 2002. 328 с.
5. Брендаков В.Н., Дементьев Ю.Н., Кладиев С.Н., Пищулин В.П. Технология и оборудование производства оксидов урана // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 6. С. 95–98.
6. Kim V., Shvab A., Brendakov V. Mathematical modeling of the process of decomposition of ammonium polyuranates // AIP Conference Proceedings. 2020. DOI: 10.1063/5.0000851
7. Пищулин В.П., Алимпиева Е.А., Зарипова Л.Ф., Кропачев Е.В. Разработка технологии получения оксидов урана ядерной чистоты // Известия высших учебных заведений. Физика. 2017. Т. 60. № 11/2. С. 86–91.
8. Шестак Я. Теория термического анализа: физико-химические свойства твердых неорганических веществ. М.: Мир, 1987. 456 с.
9. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. учеб. для вузов. 6-е изд., перераб. и доп. М.: Наука, 1987. 840 с.
10. Петухов Б.С. Теплообмен и сопротивление при ламинарном течении жидкости в трубах. М.: Энергия, 1967. 411 с.
11. Douglas J., Gunn J.E. A general formulation of alternating direction implicit methods. Part 1: Parabolic and hyperbolic problems // Numerische Math. 1964. Vol. 6. pp. 428–453.
12. Роуч П. Вычислительная гидродинамика. М.: Мир, 1980. 616 с.
13. Пейре Р., Тейлор Т.Д. Вычислительные методы в задачах механики жидкости. Л.: Гидрометеиздат, 1986.
14. Флетчер К. Вычислительные методы в динамике жидкостей: в 2 т. М.: Мир, 1991. 1056 с.
15. Самарский А.А., Вабищевич П.Н. Вычислительная теплопередача. М.: Едиториал, УРСС, 2003. 784 с.
16. Lavan Z., Nielsen H., Fejer A.A. Separation and Flow Reversal in Swirling Flows in Circular Ducts // The physics of fluids. 1969. Vol. 12. No. 2, pp. 1747–1757.

References

1. Kurina IS, Popova VV, Rumyantsev VN. et al. Study of properties of modified oxides with abnormally high thermal conductivity. *Perspektivnye materialy*. 2009;(3): 38–45. (In Russ.).
2. Kurina IS, Serebrennikova OV, Rogov SS. et al. Study of properties of ammonium polyuranate precipitates, powders and tablets of UO_2 obtained by different technologies. *Atomnaya energiya*. 2011;110(3):141–146. (In Russ.).
3. Pishchulin VP, Brendakov VN. Mathematical model of the thermal decomposition process in a drum rotary kiln. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2005;308(3):106–109. (In Russ.).
4. Zhiganov AN, Guzeev VV, Andreev GG. *Uranium dioxide technology for ceramic nuclear fuel*. Tomsk: STT; 2002. 328 p. (In Russ.).

5. Brendakov VN, Dement'ev YuN, Kladiev SN. et al. Technology and equipment for the production of uranium oxides. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 308(6):95–98. (In Russ.).
6. Kim V, Shvab A, Brendakov V. Mathematical modeling of the process of decomposition of ammonium polyuranates. *AIP Conference Proceedings*. 2020. DOI: 10.1063/5.0000851
7. Pishchulin VP, Alimpieva EA, Zaripova LF. et al. Development of technology for obtaining nuclear-grade uranium oxides. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika*. 2017;60(11/2):86–91. (In Russ.).
8. Shestak Ya. *Theory of thermal analysis: physical and chemical properties of solid inorganic substances*. Moscow: Mir; 1987. 456 p. (In Russ.).
9. Loitsyanskii LG. *Fluid and Gas Mechanics*. 6th ed. Moscow: Nauka; 1987. 840 p. (In Russ.).
10. Petukhov BS. *Heat transfer and resistance in laminar fluid flow in pipes*. Moscow: Energy; 1967. 411 p. (In Russ.).
11. Douglas J, Gunn JE. A general formulation of alternating direction implicit methods. Part 1: Parabolic and hyperbolic problems. *Numerische Math*. 1964;6:428–453.
12. Rouch P. *Computational fluid dynamics*. Moscow: Mir; 1980. 616 p. (In Russ.).
13. Peire R, Teilor TD. *Computational methods in problems of fluid mechanics*. Leningrad: Gidrometeoizdat; 1986. 352 p. (In Russ.).
14. Fletcher K. *Computational methods in fluid dynamics*. Moscow: Mir; 1991. 1056 p. (In Russ.).
15. Samarskii AA, Vabishchevich PN. *Computational heat transfer*. Moscow: Editorial, URSS; 2003. 784 p. (In Russ.).
16. Lavan Z, Nielsen H, Fejer AA. Separation and Flow Reversal in Swirling Flows in Circular Ducts. *The physics of fluids*. 1969;12(2):1747–1757.