オイルアグロメレーション法による石炭の脱灰の検討

— 脱灰率に及ぼす粉碎石炭粒度の影響 —

高瀬 均*, 東 勝 秀*, 杉 本 益 規*

Study on the Deashing of Coal by the Oil Agglomeration Process — The Effect of Ground Coal Particle Size on Deashing Efficiency —

by

Hitoshi TAKASE, Katsuhide HIGASHI and Masunori SUGIMOTO

In the oil agglomeration process, the effect of ground coal particle size on the deashing of coal was experimentally investigated by adding various amounts of bridging liquid. Ash particle size was hardly affected by the grinding of coal. The decreasing size of coal particles could promote the separation of combustibles and ash in coal, but the deashing efficiency is not always increased by oil agglomeration. The deashing efficiency for each coal species attained its highest value at a specific size of ground coal particles. It is considered that the low deashing efficiency of the slurry including fine coal particles was given by the deterioration of the selective agglomeration of combustibles. The deterioration was caused by the formation of coal particle aggregates in the slurry before the addition of the bridging liquid and by the incorporation of a number of high-ash particles into the agglomerates with water.

Key Words : Deashing, Coal, Oil Agglomeration, Ground Coal Size, Coal Agglomerate

1. 緒 言

近年、エネルギー源の多様化を目的に、石炭エネルギーの各種利用法の検討が進められている。CWM (Coal Water Mixture), COM (Coal Oil Mixture) などの石炭スラリー燃料、石炭のガス化・液化などは、その代表的な例といえる。これらの石炭エネルギーは、最終的にはボイラーなどで燃焼して利用されるが、燃焼後に装置内に残留する灰分の処理が、石炭エネルギーの利用拡大にとっての大きな問題となっている。こ

れに対する一つの解決法が、各種石炭エネルギー製造の前処理としてオイルアグロメレーション法による石炭の脱灰を行い、石炭中の灰分含有量を減少させる方法である¹⁾。

これまで、オイルアグロメレーション法による石炭の脱灰に関しては、脱灰におよぼす架橋剤や添加界面活性剤の種類、添加量の影響²⁻⁷⁾、造粒時の攪拌条件の影響⁷⁻⁹⁾などの観点から多くの検討がなされている。一方、脱灰におよぼす粉碎石炭粒度の影響については、上記の諸要因の脱灰への影響を検討する際に、その一部として検討されている程度である。これについて、Capes⁴⁾、村田ら⁵⁾は、石炭の脱灰率は粉碎石炭粒度の減少につれて増大すると述べているのに対し、佐々木¹⁰⁾は、粉碎石炭粒度の減少につれての脱灰率の増大は一部の炭種のみで起こると述べている。しかし、これらの報告においては、いずれも実験データが少なく、粉碎石炭粒度と脱灰現象との関係についても十分な説

平成2年12月21日受付

第2回粉体工学世界会議(1990年9月、京都)にて発表

* 富山大学工学部物質工学科(〒930 富山市五福 3190)

TEL 0764-41-1271 内線 2783

† Dept. of Materials Science and Engineering, Toyama Univ., 3190, Gofuku, Toyama 930

明はなされていない。

本研究では、石炭の粉碎時間を変えて粒度の異なる数種の石炭粒子群を調整し、これを使って異なる架橋剤添加量の下でオイルアグロメレーションを行い、この時の脱灰率の結果をもとに、オイルアグロメレーション法による石炭の脱灰におよぼす粉碎石炭粒度の影響について詳細な検討を行った。

2. 実験

実験装置、実験手順の概略をFig.1に示す。以下の(1)～(5)に、各種操作および測定の詳細について説明する。

(1) オイルアグロメレーション 石炭のオイルアグロメレーションは、槽内に幅1.4cmの邪魔板を4枚設けた内径10cmの円筒型攪拌槽内で行った。攪拌翼は、羽根径6cm、羽根幅1cmの櫂型4枚羽根で、その中心を槽底から5cmの高さの槽中央に置いた。造粒条件は次のとおりである。攪拌速度、造粒時間、造粒温度は、それぞれ 26.7s^{-1} 、30分間、 30°C の一定とした。なお、造粒時間は、架橋剤添加開始時からの経過時間とした。石炭・水スラリー中の石炭重量濃度を10%とした。これに対するスラリー中の乾燥石炭重量 m_c は、 $81.0\sim 82.9\text{g}$ である。粉碎石炭を水になじませ水中によく分散させるため、石炭・水スラリーをまず攪拌槽内で30分間予備攪拌した。その後、スラリー中に架橋剤を30秒間かけて添加し、石炭のオイルアグロメレーションを行った。架橋剤としてはA重油を用いた。Table 1にA重油の物性を示す。スラリー中の石炭重量 m_c に対する添加架橋剤重量の比である架橋剤添加率 r を、15、20、30%と変えた。石炭としては、三池炭、コールマウンテン炭の2種を用いた。Table 2に石炭の物性を示す*1。石炭を乾式ボールミル内で粉碎時間を変

1: Agglomeration tank, 2: Impeller, 3: Baffle, 4: Cylinder
5: Agglomerates, 6: Glass ball, 7: 100 mesh wire netting
8: Mess cylinder, 9: Funnel, 10: Hg manometer

Fig. 1 Schematic outline of experiment

*1) 石炭の物性値は、各粉碎石炭の測定値の平均値を示した。

Table 1 Properties of bridging liquid (at 30°C)

$\rho_b (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\mu_b (\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\gamma_{bw} (\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1})$
0.829	3.61×10^{-3}	28.7

Table 2 Properties of coal

Coal	Moisture	Proximate analysis (%)			$\rho_c (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
		Ash	Volatile matter	Fixed carbon	
Miike	1.7	16.9	39.9	41.5	1.47
Coal Mountain	1.1	14.1	25.0	59.8	1.54

Fig. 2 Particle size distributions of ground coal particles.
C. M. : Coal Mountain

えて粉碎し、粒度の異なる粉碎石炭A～Kに調整して実験に使用した。Fig. 2に、粉碎石炭A～Kの粒子径分布を示す。Fig. 2の粒子径分布は、前記の30分間の予備攪拌終了後のスラリー中の粉碎石炭粒子を使って、分散剤水溶液中で測定されたものである。

(2) 脱水 オイルアグロメレーション終了後、攪拌槽内のスラリーを脱水器内に流入させ、脱水平衡状態となるまで通気脱水を行った¹¹⁾。通気圧力 ΔP は、ゲージ圧で $2.66\times 10^3\text{Pa}$ 一定とした。この脱水操作の手順は、後の造粒粒子洗浄後に行う脱水操作においても同様であり、この際には脱水終了後、脱水器金網上の造粒粒子層の含水率 ϕ 、造粒粒子径 x を、Eqs. (1) および(2)により求めた。

$$\phi = (R_w/R_t) \times 100 \quad (1)$$

$$x = \frac{\sum_{i=1}^{300} x_i}{300} \quad (2)$$

ここで、 R_w 、 R_t は、それぞれ造粒粒子層中の残留水分

重量，残留水分を含めた全造粒粒子層重量であり， x_i は万能投影器で測定した造粒粒子のFeret径である。

(3) 洗浄 脱水終了後，脱水器金網上に分離された造粒粒子の洗浄を行った。洗浄は，オイルアグロメレーションに用いた撹拌槽内に，造粒粒子と脱水された液量と等量の水を投入し，これを撹拌速度 26.7s^{-1} で5分間撹拌することによって行われた。なお，洗浄前後において，造粒粒子径の変化はほとんど見られなかった。

(4) 脱灰率，可燃成分回収率 オイルアグロメレーションによる石炭の脱灰率 η^{*2} ，可燃成分回収率 β を，Eqs. (3) および (4) により求めた。

$$\eta = \frac{m_s a_s}{m_c a_c} \times 100 \quad (3)$$

$$\beta = \frac{m_c (100 - a_c) - m_s (100 - a_s)}{m_c (100 - a_c)} \times 100 \quad (4)$$

ここで， a_c は粉碎石炭の灰分含有率で， m_s ， a_s は2度の脱水操作により得られた全脱水液中に含まれる固体粒子の重量，およびその灰分含有率である。 a_c ， a_s の値を，JIS M 8812の灰分定量法にしたがって測定した。

(5) 粒子径分布測定 本論文では，粉碎石炭，粉碎石炭の灰分，および脱水液中固体粒子の粒子径分布を，すべて容積基準で示した。ただし，粉碎石炭の灰分の粒子径分布測定においては，その形状，組成が燃焼前の石炭中に含まれる無機成分の状態に近いといわれる，粉碎石炭の低温灰^{12, 13)}を用いた。低温灰は，粉碎石炭をプラズマアッシャー (LTA-102型，ヤナコ分析工業) 内で 200°C 以下で燃焼して得られた。粒子径 d が $d \geq 44.0\mu\text{m}$ の範囲の粒子径分布を湿式ふるい分け法により測定し，目開き $44.0\mu\text{m}$ のふるいを通した粒子群に対する $d < 44.0\mu\text{m}$ の範囲の粒子径分布を，レーザー回折式粒度分析計 (Microtrac 7995-30 SPA, Leeds & Northrup Instruments Inc.) により測定した (Appendix 参照)。湿式ふるい分け法による重量基準の粒子径分布は， $d \geq 44.0\mu\text{m}$ の粒子径範囲では，任意の微小区間 $d \sim d + \Delta d$ 内の各粒子群の密度が，それぞれ粒子群全体の平均密度に等しいものと仮定^{*3}して，容積

Fig. 3 Particle size distributions of ash particles of ground coal particles

基準の粒子径分布に変換された。粒子径分布測定における各粒子の分散媒として， 0.8g/l ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩 (レベロン，三洋化成工業) 水溶液を使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 石炭の粉碎による可燃成分と灰分との分離

Fig. 2 において，各石炭種の粉碎石炭の50%粒子径 $d_{\phi 50}$ の値は， $4.3\mu\text{m}$ から $40.0\mu\text{m}$ まで大きく変化している。これに対し，粉碎石炭の灰分の粒子径分布を示した Fig. 3 では，元の粉碎石炭の粒子径分布の違いにもかかわらず各粒子径分布はほぼ同じとなり，その50%粒子径 $d_{\phi 50}$ の値は， $4.0\mu\text{m}$ から $6.1\mu\text{m}$ までの間の狭い範囲内にある。すなわち，石炭の粉碎においては，石炭構成物質の内の灰分はほとんど粉碎されずに，もう一方の構成物質である可燃成分のみが主に粉碎されたことになる。これより，石炭中の可燃成分と灰分との分離は，石炭の粉碎が進行するほど促進されると考えられる。

3.2 粉碎石炭粒度と脱灰率

3.2.1 脱灰率

Fig. 4 に，各粉碎石炭を用いてオイルアグロメレーションを行った場合の脱灰率 η ，可燃成分回収率 β の結果を，粉碎石炭の50%粒子径 $d_{\phi 50}$ に対して示す。脱灰率 η は，架橋剤添加率に関係なく，本実験における中程度の粉碎石炭粒度の条件で最も高い値を示している。これは，粉碎石炭粒度の減少が，必ずしも脱灰率の増大に結びつかないことを意味している。また，全体として，脱灰率 η は，架橋剤添加率が大きいほど高い値を示している。この原因の一つとしては，架橋剤添加率の増大は，スラリー中における架橋剤の分散滴数の増加につながり，これにより可燃成分が架橋剤滴により選択的造粒される機会が増し，脱灰率が増大す

*2) 前報⁷⁾では，造粒粒子中の灰分含有率 a_{ag} に注目して，脱灰率 $\eta = \{(a_c - a_{ag})/a_c\} \times 100$ と定義した。本報では，脱灰率 η を全石炭中からの灰分の除去割合と考え，Eq. (3) により定義した。両定義による η の値は，本研究の範囲内では近い値となった。

*3) 粉碎石炭の場合には， $d_c \geq 44.0\mu\text{m}$ の粒子径範囲にもかなりの量が存在する。石炭粒子の密度は，粒子径が大きくなるにつれて若干減少する傾向が見られたが，本研究ではこれによる影響を無視した。

Fig. 4 Effect of ground coal particle size on deashing efficiency and combustibles recovery

Fig. 5 Relationships between agglomerate diameter and ground coal particle size

Fig. 6 Relationships between moisture content of agglomerate bed and agglomerate diameter

ることが考えられる。また、他の原因としては、次のことが考えられる。Figs. 5 および 6 に示すように、造粒粒子径 x は架橋剤添加率の増大につれて大きくなり、造粒粒子層の含水率 ϕ は造粒粒子径が大きくなるにつれて低下する。著者らが既報¹¹⁾で示したように、造粒粒子層中の水分はそのほとんどが造粒粒子内部に含まれている。このことから、含水率 ϕ の低下は造粒粒子中の水分量の減少を意味し、これにつれて親水性表面を持つ灰分高含有粒子の造粒粒子内部への取り込み量も減少する⁷⁾。この結果、架橋剤添加率の増大につれて、脱灰率も増大する。可燃成分回収率 β は、一部の結果を除いてほぼ95%以上の高い値となった。

3.2.2 脱水液中固体粒子

Fig. 7 に、脱水液中固体粒子の重量 m_s 、脱水液中固体粒子の灰分含有率 a_s の測定結果を示す。灰分含有率 a_s は、その大部分が60～80%の狭い範囲内にある。これに対し、重量 m_s は、粉碎石炭の粒度条件により大きく変化し、その変化の仕方は Fig. 4 の脱灰率 η のものと類似している。これより、脱灰率 η は、主に脱水液中固体粒子の重量 m_s により大きく影響されていることがわかる。

Fig. 8 に、脱水液中固体粒子の粒子径分布を示す。図において、各粒子径分布は、元の粉碎石炭の粒子径分布の違いに関係なくほぼ同じとなり、その50%粒子径 d_{50} の値も3.9 μm から7.8 μm までの狭い範囲内にある。脱水液中固体粒子の粒子径分布がこのようになる理由は、次のように考えられる。Fig. 7 の a_s の結果よ

Fig. 7 Plots of m_s and a_s against d_{cs0}

Fig. 8 Particle size distributions of solid particles in drained water ($r=20\%$)

り、脱水中固体粒子は、その大部分が親水性表面を持つ灰分高含有粒子であるといえる。一方、Fig. 3に示したように、粉碎石炭の灰分は、その50%粒子径 d_{s50} が4~6μm程度となる粒子径分布を持つ。このため、1個の粒子中のほとんどを灰分によって占められる粒子が大部分である脱水中固体粒子も、ほぼこれに近い粒子径分布を持つものと考えられる。

3.2.3 粉碎石炭粒度と脱灰現象との関係

Fig. 2および8より、脱水中固体粒子の最大粒子径を越える粒子径を持つ粉碎石炭粒子は、すべて造粒粒子中に取り込まれ、脱灰操作には全く寄与していないことがわかる。そこで、以下では、脱灰に大きく関与している粒子径範囲の粉碎石炭に対する検討から、オイルアグロメレーションによる石炭の脱灰率 η におよぼす粉碎石炭粒度の影響について考察してみる。

Fig. 8において、各粉碎石炭に対する脱水中固体粒子の残留百分率 R は、 $d_s = 30\mu\text{m}$ においてすべて $R < 10\%$ となっている。これは、脱灰の大部分が $d_s \leq 30\mu\text{m}$ の粒子径範囲にある粉碎石炭粒子によって行われていることを意味しており、そこで、脱灰現象を考察する上限の粒子径を $30\mu\text{m}$ とした場合の検討結果について、以下に述べる。Fig. 9は、 $d_s \leq 30\mu\text{m}$ の粒子径範囲にある粉碎石炭中の灰分の全粒子径範囲内にある粉碎石炭中の灰分に対する重量比 D 、および $d_s \leq 30\mu\text{m}$ の粒子径範囲にある粉碎石炭の脱灰率 η' の値を、粉碎石炭の50%粒子径 d_{s50} に対して示した図である。 D 、 η' を、Eqs. (5)および(6)により求めた。

$$D = \frac{m'_c a_c}{m_c a_c} \times 100 = \frac{m'_c}{m_c} \times 100 \quad (5)$$

$$\eta' = \frac{m'_s a_s}{m'_c a_c} \times 100 \quad (6)$$

ここで、 m'_c 、 m'_s は、それぞれ d_c 、 $d_s \leq 30\mu\text{m}$ の粒子径範囲の粉碎石炭粒子、脱水中固体粒子の重量である。 m_c 、 m'_c の値は、粉碎石炭粒子、脱水中固体粒子に対

Fig. 9 Plots of D and η' against d_{s50} ($r=20\%$). D and η' were calculated by use of the results shown in Figs. 2 and 8

して、任意の微小区間 $d \sim d + \Delta d$ 内の各粒子群の密度が、それぞれ粒子群全体の平均密度に等しいものと仮定して算出された。Fig. 9において、 D は、粉碎石炭粒度の大きい条件で小さく、粉碎石炭粒度の減少とともに増大している。一方、 η' はこれとは全く逆の傾向を示している。これは、スラリー中の粉碎石炭粒度の減少とともに、架橋剤により造粒されずに液中に残留する可能性を持った灰分重量は増加するものの、架橋剤による可燃成分の選択的造粒は逆に著しく悪化することを意味している。この結果より、Fig. 4において、脱灰率 η が粉碎石炭粒度の大きい条件で低い値となるのは、この条件では粉碎石炭中に脱灰される可能性を持つ灰分量が少ないことが主な原因であり、また、粉碎石炭粒度の小さい条件での低い脱灰率は、この条件では架橋剤による可燃成分の選択的造粒が著しく悪化することが主な原因といえる。このようなことから、脱灰率 η は、本実験における中程度の粉碎石炭粒度の条件において最大値をとるようになると考えられる。

粉碎石炭粒度の小さな条件で、可燃成分の選択的造粒が悪化する原因としては、次の二つのことが考えられる。その一つは、スラリー中における石炭粒子の分散性が、石炭粒度の減少とともに悪化することである。Fig. 10に、石炭粒子の分散性におよぼす分散媒種の影響を、粒子径分布の測定結果から検討した例を示す。ここで、各粉碎石炭に対して、種々の曲線で示した粒子径分布は、Fig. 2に示したものと同じで、分散剤水溶液中で測定されたものである。一方、種々の記号で示した粒子径分布は、同じ石炭粒子を使って、2の(1)で述べたスラリーの予備攪拌の後にスラリーを汙過して得た汙液を分散媒として測定されたものである。すなわち、分散剤水溶液中で測定された粒子径分布は、

Fig. 10 Effect of disperse medium on dispersion of coal particles. Particle size distributions drawn by various lines are the same as those shown in Fig. 2
d. a. a. s. : dispersing agent aqueous solution

粉碎石炭の真の粒子径分布であるのに対し、汙液中で測定された粒子径分布は、架橋剤添加直前の撹拌槽内のスラリー中における粉碎石炭の粒子径分布に対応するものといえる。**Fig.10**において、汙液中で測定された粒子径分布は、分散剤水溶液中で測定された粒子径分布に比べて大粒子径側にあり、この傾向は粒度の小さい粉碎石炭の場合により顕著である。この粒子径分布の大粒子径側への移動の原因は、汙液中における石炭粒子同士の凝集であり、石炭の粉碎により分離された可燃成分高含有粒子と灰分高含有粒子は、水(汙液)中で再び凝集しているものと考えられる。このような石炭粒子の凝集は、架橋剤添加直前の撹拌槽内のスラリー中においても起こっていると考えられ、このとき、スラリー中の可燃成分高含有粒子は、凝集により付着している灰分高含有粒子とともに架橋剤により造粒される。凝集は粉碎石炭粒度が小さいほど顕著なため、可燃成分の選択的造粒もこれにつれて悪化し、脱灰率 η も低下する。他の原因としては、粉碎石炭粒度の減少につれて、造粒粒子中に水と一緒に取り込まれる灰分高含有粒子の量が増加することが考えられる。**Figs. 5** および **6** の結果からわかるように、造粒粒子層の含水率 ϕ は、粉碎石炭粒度の減少とともに増大する。親水性表面を持つ灰分高含有粒子は、オイルアグロメーションにおいて架橋剤により造粒されにくい、その一部は水とともに造粒粒子中に取り込まれる⁷⁾。その取り込み量は造粒粒子中の水分量とともに増加すると考えられ、その結果、脱灰率 η が低下する。

Fig. A-1 Determination method of particle size distribution for all particles

4. 結 言

オイルアグロメーションによる石炭の脱灰におよぼす粉碎石炭粒度の影響について、架橋剤添加量を変えて検討した結果、以下のことが明らかとなった。

1) 石炭中の灰分粒子径は、石炭の粉碎によりほとんど影響されない。これより、石炭の粉碎が進むにつれて、石炭中の可燃成分と灰分との分離は促進されると考えられる。

2) 粉碎石炭粒度の減少は、必ずしも脱灰率の増大に結びつかない。

3) 全体として、脱灰率は架橋剤添加量が増えるにつれて増大した。

4) 粉碎石炭粒度が小さい条件での脱灰率低下の原因として、架橋剤添加前の石炭・水スラリー中での石炭粒子同士の凝集、および水とともに造粒粒子中に取り込まれる多数の灰分高含有粒子の存在が考えられる。

Appendix

使用したレーザー回折式粒度分析計の最大測定粒子径は42.21 μm であった。そこで、本研究では**Fig. A-1**に示すように、レーザー回折式粒度分析計により測定された粒子径分布曲線上の $d = 29.85\mu\text{m}$ (最大測定粒子径より一段小さい測定粒子径)における測定点と、湿式ふるい分け法により測定された粒子径分布曲線上の最小測定粒子径44.0 μm における測定点とを、図中の破線のように接続して、全粒子に対する粒子径分布曲線を得た。

Nomenclature

a : ash content

(%) D : ash weight ratio defined by Eq.(5)

(%)

d : particle diameter	(μm)	system	($\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$)
d_{50} : 50% particle diameter	(μm)	η : deashing efficiency	(%)
m : weight of particles	(g)	η' : deashing efficiency of coal particles in size range of $d_e \leq 30\mu\text{m}$	(%)
m' : weight of particles in size range of $d \leq 30\mu\text{m}$	(g)	μ_b : viscosity of bridging liquid	($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
R : volume-basis cumulative oversize percent	(%)	ρ : density	($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
R_t : total bed weight on filter after dewatering	(g)	φ : moisture content of agglomerate bed	(%)
R_w : residual water weight on filter after dewatering	(g)	<Subscripts>	
r : addition ratio of bridging liquid	(%)	a : ash particle	
x : agglomerate diameter	(mm)	ag : agglomerate	
x_i : Feret's diameter of agglomerate	(mm)	b : bridging liquid	
β : combustibles recovery	(%)	c : ground coal particle	
τ_{bw} : interfacial tension of bridging liquid/water		s : solid particle in drained water	

References

- 1) Hashimoto, N. : *Kagaku Kogaku*, **50**, 251(1986)
- 2) Bogenschneider, B. and W. Erdmann : *Aufbereit. Tech.*, **22**, 188(1981)
- 3) Capes, C. E. : "Coal Preparation", J. W. Leonard (ed.), p.10-105, AIME, New York(1979)
- 4) Capes, C. E. : Proceedings of Inter. Symp. on Powder Technology '81, Kyoto, 56(1981)
- 5) Murata, T., T. Fukuda and J. Taguchi : *Fusen*, **29**, 131(1982)
- 6) Murata, T. : *J. Min. Met. Inst. Japan*, **99**, 991(1983)
- 7) Takase, H. and M. Sugimoto : *J. Soc. of Powder Tech., Japan*, **26**, 552(1989)
- 8) Armstrong, L. W., A. R. Swanson and S. K. Nicol : *CIM Bulletin*, November, 89(1979)
- 9) Sarkar, G. G., S. Sakha, K. P. Daschowdhury, S. K. Hazra, S. K. Sen, B. B. Konar, D. D. Haldar, K. Raja, T. C. Rao and P. Bandopadhyay : Proc. 9th Int. Coal Preparation Cong., G1-1(1982)
- 10) Sasaki, I. : *J. Min. Met. Inst. Japan*, **104**, 309(1988)
- 11) Takase, H. and M. Sugimoto : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **15**, 238(1989)
- 12) O' Gorman, J. V. and P. L. Walker, Jr. : *Fuel*, **50**, 135(1971)
- 13) Yokoyama, S., T. Okutani, Y. Hasegawa, R. Yoshida and T. Ishii : *J. Fuel Soc. Japan*, **59**, 250(1980)