

焼却炉の熱性能解析

Prediction of Heat Transfer and Flow Characteristics in Waste Incinerators

水 野 昌 幸	技術開発本部基盤技術研究所熱・流体研究部 課長 工学博士
田 中 貴 博	技術開発本部基盤技術研究所熱・流体研究部
大 塚 裕 之	技術開発本部基盤技術研究所熱・流体研究部
黒 田 幸 生	エネルギー・プラント事業本部電力事業部電力プロジェクト部
出 田 武 臣	航空宇宙事業本部技術開発センター要素技術部

焼却炉内の燃焼・流動・伝熱現象を廃棄物、上部ガス空間、回転水冷炉壁の3領域について数値モデル化し、焼却性能の連成評価を行った。本モデルでは、含水固形廃棄物の乾燥・熱分解・固定炭素燃焼、ガス空間中の流動とすす・NO_x生成を伴う気相燃焼および水冷炉壁の熱伝達を考慮した。炉出口CO濃度、壁温、収熱率の予測値は実測結果と一致し、モデルの妥当性を確認した。上記指標に加えて、焼却残さの熱しゃく減量、燃焼温度、NO_x濃度に及ぼす酸素富化空気量、排ガス再循環の影響を調査し、炉の熱特性としてまとめた。

Combustion, fluid flow and heat transfer characteristics in waste incinerators were numerically modeled by considering the waste layer, gas phase above the layer, and rotating water-cooled wall, and the conjugate evaluations were performed. The processes of drying, pyrolysis and char combustion of wet waste, fluid flow, and gas combustion with the formations of soot and NO_x in the upper space, heat transfer at the rotating wall were investigated. The predictions for CO concentration at the outlet, wall temperature, and heat-recovery rate corresponded to the experimental results, which showed the validity of the simulation model. In addition, the effects of O₂-enriched air and flue-gas recirculation (FGR) on the unburned residue, waste temperature and NO concentration were investigated as performance indices for waste incinerators.

1. 緒 言

最終処分地の延命化問題、有害物質の排出抑制、各種リサイクル法の整備など焼却炉を取り巻く社会環境や法規制は年々厳しさを増している。こうしたなかで、さらなる環境負荷低減や高効率化、コンパクト化を目指した次世代焼却炉のニーズに対して、高温燃焼、低空気比燃焼、排ガス再循環などの焼却技術が注目を集めている。次世代技術の開発に当たっては、その導入効果の理論的検証が不可欠となるが、焼却炉内部の複雑な燃焼・流動・伝熱現象をモデル化することは容易ではない。例えばShinら⁽¹⁾は階段ストーカ炉のガス空間域について熱流体解析を行い、ガスの滞留時間、混合パラメータ、有害物質の熱分解パラメータを導入して比較的簡便に炉性能を評価できるとした。安田ら⁽²⁾はごみ層から上部ガス空間に至る領域の熱流体解析によって、燃焼用空気の温度に比例して焼却残さ中の未燃分量が減少することを確認した。しかし、摺動や揺動という処理物の送り機構をもつこれら階段ストーカ炉での解析知見を、回転ストーカ炉のような回転送り機構へ適用するには限界がある。回転系に関する研究では、空気量の増加

に伴う攪拌効果の増加と炉内温度低下がトレードオフの関係にあり、空気過剰率150%でガスの燃焼効率がピークをもつとしたChenら⁽³⁾によるキルン焼却炉解析があるが、上部ガス空間のみの評価のため、ごみ層での揮発分生成と連動していない。

本研究で対象とする回転ストーカ炉はキルン焼却炉と異なり、ごみ層内への通気によって乾燥・熱分解・燃焼反応を促進するとともに、回転によって炉壁温度が周期変動するため、ごみ層、上部ガス空間、回転水冷壁を含めた熱・物質移動のモデル化が不可欠となる。筆者ら⁽⁴⁾は、これまで炉の耐久性評価を目的として、回転炉壁の温度に影響を及ぼす因子を抽出した熱評価モデルを構築し、局所的な温度勾配の影響を明らかにしている。今回はこの壁面モデルに加えて、ごみ層と上部ガス空間を新たにモデル化し、これら3領域の連成解析手法を開発した。本稿では、ごみの焼却機構の把握を目的として、燃焼空気量とその吹込み位置が焼却残さの熱しゃく減量、有害物質排出量、壁面収熱率に及ぼす影響を調べるとともに、燃焼用空気への酸素富化と排ガス再循環の効果についても検討した。

2. 解析モデル

第1図に炉内現象を模式的に示す。炉上流端から投入したごみは、回転によって攪拌されながら下流方向へ移動し、乾燥・熱分解・燃焼の過程を経て焼却灰として排出される。

第1図-(b)のような燃焼空気用ノズルを全面に配した円筒炉壁は、回転によって炉下部にある風箱の上方に達したとき火格子面としての役割を担う。このとき燃焼用空気はノズルを通して炉内に吹き込まれ、ごみの乾燥・熱分解・燃焼に供した後、上部空間での揮発分燃焼過程を経て排出される。さらに、円筒炉壁にはボイラ収熱管を兼ねた冷却水管が設置され、蒸気への熱回収を兼ねる。本稿では、これらの複合現象を、(1) ごみ層 (2) ごみ層上部のガス空間 (3) 回転水冷壁、の3領域に分割してモデル化し、これらを連成させることで、複雑な炉内現象を解析評価した。以下に概略を記す。

2.1 ごみ層

ごみ層は水分、揮発分、固定炭素、灰分の4成分から成る球形粒子の充てん層と仮定し、乾燥、熱分解、揮発分燃焼、固定炭素燃焼による熱・物質移動、ごみ層内部のふく射・対流熱輸送を考慮した有効熱伝導率に基づく解析評価を行った。ごみ層下面の水冷壁と接する部分と、上部空間に面したごみ層表面にはふく射・対流熱伝達を与えた。下部から吹込まれる空気の流量配分は、層厚に基づく圧損抵抗を考慮している。

乾燥については、ごみ粒子への入熱が自身の予熱に費やされる期間を経て、粒子表面への水分拡散速度と蒸発速度

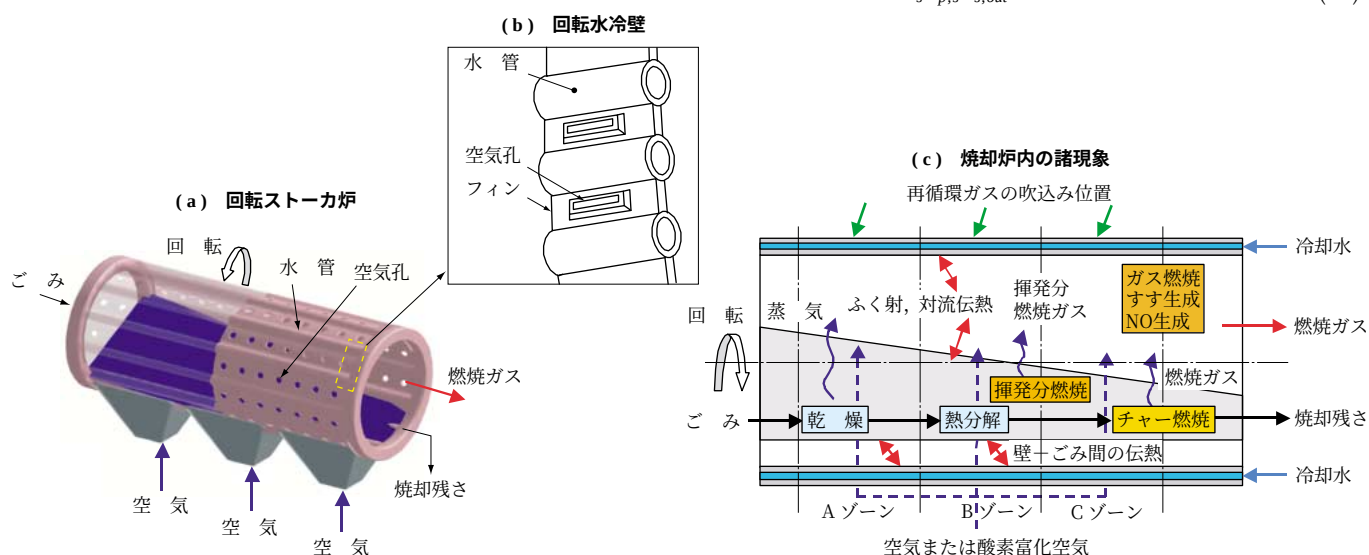
がバランスして表面が飽和温度に保たれる恒率乾燥期間、さらには、粒子表面への水分拡散速度に律速されて表面温度が上昇し始める減率乾燥期間の3段階を考慮した。

熱分解反応で生成する揮発分は H_2 , CH_4 , CO , CO_2 の4種類としてアレニウス型の一次反応速度式を与えた。揮発分燃焼では、3種類の可燃性揮発分について総括反応式を考慮し、アレニウス型の一次反応を仮定した。 CH_4 , H_2 の反応速度定数には Desroches-Ducarne の式⁽⁵⁾, CO には Howard の式⁽⁶⁾ を用いた。固定炭素燃焼では $C + O_2 \rightarrow CO_2$ の総括反応を考え、反応速度と表面への酸素の拡散速度の小さい方に律速されるとしている。

ごみ層内の粒子要素における物質保存を(1)式に示す。左辺の三つの非定常項はそれぞれ水分蒸発、熱分解、固定炭素燃焼による減量を表す。右辺1～3項はそれぞれマス流入、断面平均マス流入、マス流出を示し、 α は攪拌パラメータである。粒子要素のエネルギー保存を(2)式に示す。左辺が非定常項、右辺1～9項はそれぞれ、水分の蒸発潜熱、熱分解反応熱、固定炭素燃焼熱、粒子-ガス間の対流熱伝達⁽⁷⁾, 揮発分の表面燃焼発熱、流体静止時の有効熱伝導⁽⁷⁾, エンタルピ流入、断面平均エンタルピ流入、エンタルピ流出を示す。ここで、 β は揮発分の粒子表面燃焼寄与度である。

$$\frac{dm_m}{dt} + \frac{dm_p}{dt} + \frac{dm_{ca}}{dt} = (1 - \alpha)\dot{m}_{s,in} + \alpha\overline{\dot{m}_{s,in}} - \dot{m}_{s,out} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\begin{aligned} \dot{m}_s c_{p,s} \frac{dT_s}{dt} = & Q_m + Q_p + Q_{cc} + Q_{conv} + \beta Q_{gc} + Q_b \\ & + (1 - \alpha)\dot{m}_s c_{p,s} T_{s,in} + \alpha(\overline{\dot{m}_s c_{p,s} T_{s,in}}) \\ & - \dot{m}_s c_{p,s} T_{s,out} \quad \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$



第1図 炉内現象と解析領域
Fig. 1 Numerical domains and phenomena in the furnace

$$\frac{dm_m}{dt} + \frac{dm_p}{dt} + \frac{dm_{ca}}{dt} - \frac{dm_{g,i}}{dt} = \dot{m}_{g,out} - \dot{m}_{g,in} \quad \dots\dots (3)$$

$$\dot{m}_g C_{p,g} \frac{dT_g}{dt} = (1 - \beta) \sum Q_{g,c} - Q_{conv} + \dot{m}_g C_{p,g} (T_{g,in} - T_{g,out}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ごみ層内のガス要素における物質保存を(3)式に示す。左辺1～4項はそれぞれ、水分蒸発、熱分解、固定炭素燃焼による増分、揮発分燃焼による減量であり、右辺は層厚方向のマス流入・流出項である。ガス要素のエネルギー保存を(4)式に示す。左辺は非定常項、右辺1～3項はそれぞれ揮発分燃焼熱、粒子-ガス間の対流熱伝達、層厚方向のエンタルピー流出入である。

2.2 上部ガス空間

ごみ層上部のガス空間における揮発分燃焼、NO_x およびすす生成を伴う熱流動場は、汎用熱流体解析コード FLUENT を用いて評価した。簡略化のため定常・非圧縮性流れを仮定し、乱流場には標準 k - ε モデル⁽⁸⁾を用いた。支配方程式の離散化には SIMPLE 法ベースの有限体積法⁽⁹⁾を用いた。ふく射モデルには DOM⁽¹⁰⁾を用い、WSGG モデル⁽¹¹⁾で算出したガス吸収係数にすすによる輝炎ふく射の効果⁽¹²⁾を加味している。上部空間での揮発分燃焼は、H₂、CH₄、CO の3種に対してアレニウス型の総括反応速度を求め、これと乱流混合速度を比べて小さい方に律速されるとした。Thermal NO 生成に関しては拡張 Zeldovich 機構⁽¹³⁾、Fuel NO については De Soete⁽¹⁴⁾に従っている。

2.3 水冷壁

第1図 - (b)に示すように、回転水冷壁を構成する水管、フィンおよび空気用ノズルの形状を考慮した三次元熱伝導解析モデル⁽⁴⁾を作成し、円筒炉壁の伝熱評価を実施する。境界条件として、ノズル-空気間の対流熱伝達、水管内の対流熱伝達、ごみ層ならびに上部空間からのふく射・対流入熱、炉外へのふく射・対流放熱を考慮している。

3. 結果と考察

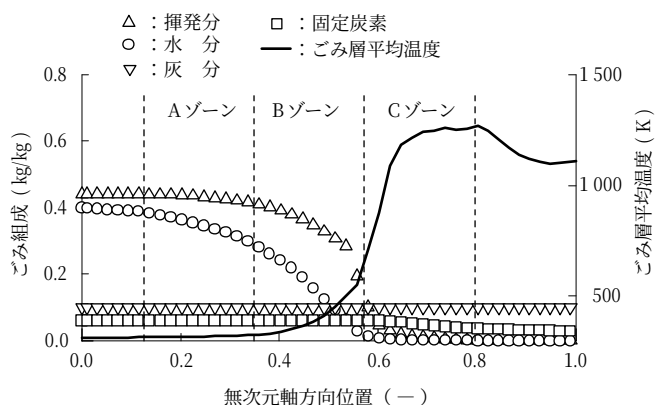
説明の都合上、炉の長手方向を上流から A、B、C の3ゾーンに分割する。**第1表**に基準解析条件を示す。

3.1 基本燃焼特性

第2図に、ごみ中の水分、揮発分、固定炭素、灰分について、各断面における面積平均流量を処理量で除した無次元組成と、層断面の混合平均温度の軸方向変化を示す。軸方向位置は炉長で無次元化している。Bゾーン前半まで平均

第1表 基準解析条件
Table 1 Basic analytical conditions

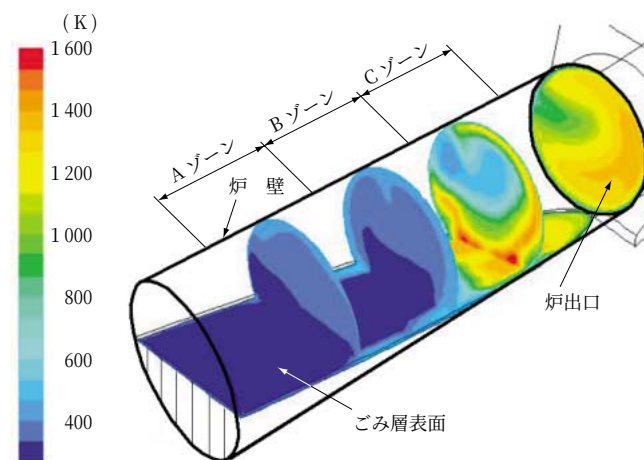
項 目	単 位	条 件
処理量	kg/h	3 700
ごみ低位発熱量	kJ/kg	10 468
空気比	—	1.2
燃焼空気の流量配分 (A : B : C)	—	1 : 3 : 3



第2図 ごみ温度と主要成分の軸方向分布
Fig. 2 Distribution of waste temperature and components

温度の変化が小さいのは、空気との対流熱伝達と揮発分燃焼によるごみ粒子への入熱が蒸発潜熱分とバランスする乾燥支配領域となるためである。Bゾーン後半での乾燥終了を起点としてごみ温度が急激に上昇しており、熱分解は乾燥よりやや遅れて進行する。Cゾーンで温度上昇が緩やかになるのは、固定炭素の燃焼発熱と空気による対流冷却がほぼきつ抗することによる。炉出口付近での温度低下は燃焼空気量の減少による。

第3図に各ゾーンの間および出口断面におけるガス温度分布とごみ層表面におけるごみ温度分布の計算結果を示す。層厚の小さい端部への通気が増えることによってAゾ



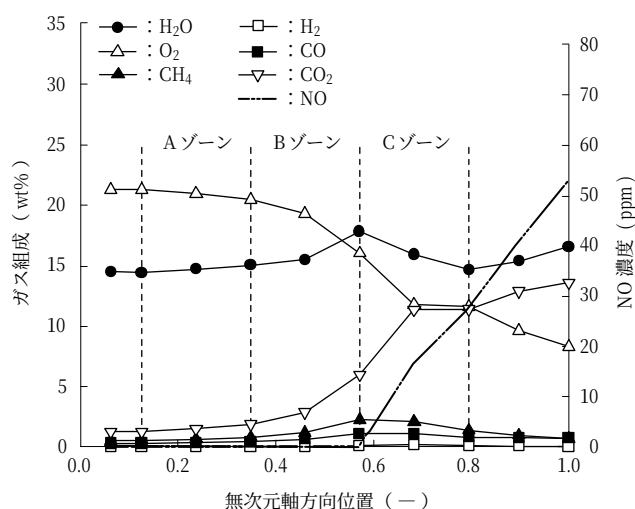
第3図 上部ガス空間の温度分布
Fig. 3 Temperature distribution in the gas phase

ーン後半の層端部で昇温し始め、C ゾーンに至って火炎領域が生じる。なお、C ゾーン上部の低温領域は上流の低温ガスがこの部分を集中的に流れるためである。

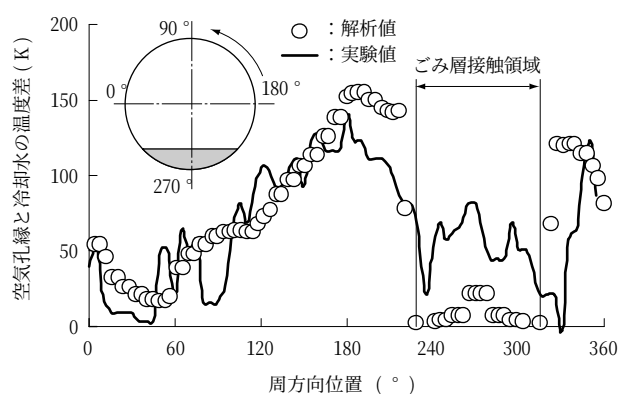
第4図に上部空間の主要ガス成分である H_2O 、 O_2 、 CH_4 、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 NO の濃度を空間断面にわたって面積平均したときの軸方向濃度分布を示す。入口からBゾーン出口にかけての領域では、乾燥によってごみ層から吹出す水蒸気の濃度が増すが、固定炭素の主燃焼域となるCゾーン付近でいったん下がり、その下流では揮発成分の燃焼で H_2O が生成されることによって再び上昇する傾向がある。Bゾーン後半では O_2 濃度の低下と CO_2 濃度の上昇がみられ、ガス燃焼の領域であることが分かる。 CH_4 、 H_2 、 CO は熱分解によってBゾーン後半で濃度上昇がみられるが、Cゾーン以降では燃焼によって減少していく。また、 NO 濃度は燃焼によって温度上昇が始まるCゾーン入口から急激に上昇していくのが分かる。

第5図はCゾーン中央部の空気孔温度と冷却水温度との差を周方向にわたって実測値と比較したものである。200度付近のごみ層端部での高温ガス吹出しによって壁温度が上昇する現象をよく再現していることが分かる。ごみ層直下で実測値より低いのは、実際にはCゾーンに至るまでのごみの減容化によって実質的な火格子面積が減少するため、ごみ層厚0の流入抵抗の小さな周辺部への燃焼用空気の漏れ込みが存在するが、本解析ではこれを無視して、有限厚のごみ層直下からのみ燃焼用空気が通気すると仮定したためと考える。

炉出口での CO 濃度と冷却水への総入熱量（以下、収熱率と呼ぶ）についての実測値との比較を**第2表**に示す。



第4図 上部ガス空間の組成分布
Fig. 4 Gas components in the upper space



第5図 空気孔縁の周方向温度
Fig. 5 Nozzle temperature

第2表 実験値と解析結果の比較
Table 2 Comparison between analytical and experimental results

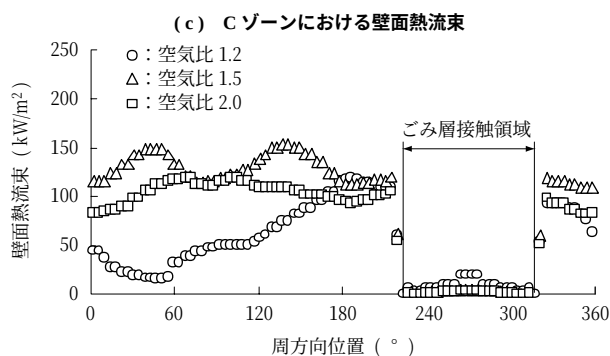
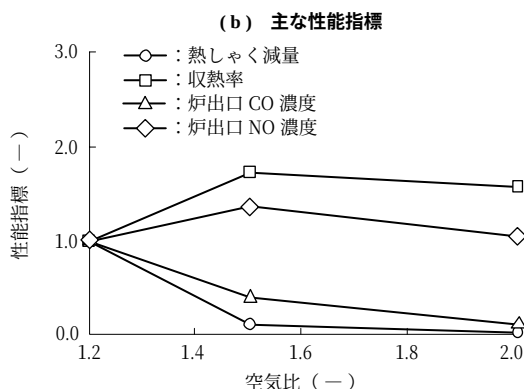
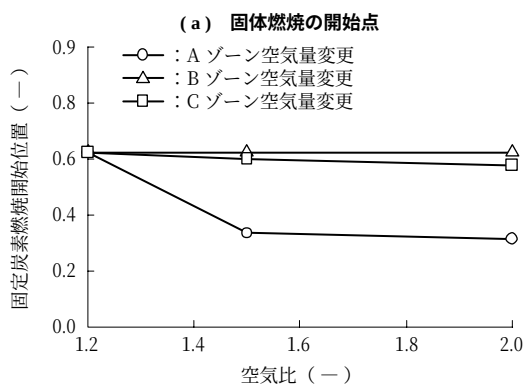
項 目	収熱率	炉出口 CO 濃度
解析値/実験値	0.92	1.16

CO 濃度は若干高めの値を、収熱率は低めの値を示すが、それぞれ約 16%, 8%の誤差で一致しており、解析モデルは、炉の壁温度、収熱率、 CO 濃度を精度よく予測できるとみなせる。

第6図-(a)に空気比と吹込み位置が固定炭素の燃焼開始点に与える影響を示す。ここでいう燃焼開始点とは、ごみ層断面平均での固定炭素の減量が $(dm/dz)_{carbon} = 0.01$ に達した位置とする。また、吹込み位置とはその空気比を実現するために空気量を増加させた位置を指し、ほかの位置では**第1表**の基準条件と同じとする。Aゾーンの空気量増加は乾燥の進行を促し、燃焼開始位置を上流に引き上げるのに有効であるが、B、Cゾーンの空気量増加は効果が小さいことが分かる。**第6図-(b)**は焼却残さの熱しゃく減量、収熱率、炉出口 CO 、 NO 濃度に及ぼすAゾーン吹込み空気量の影響を示す。熱しゃく減量は焼却残さ中の固定炭素の割合と定義した。空気比増加によって高温領域が拡大するため、熱しゃく減量と CO 濃度は単調低下するが、空気比 1.5 以上では空気吹込み過多によってガス温度が低下し、 NO 濃度と収熱率はピークをもつ。**第6図-(c)**はCゾーン中間部における周方向の熱流束分布である。ごみ接触部の熱流束は空気比によらずほぼ一定であり、収熱率の増減は主にガス空間領域の変化によるものと考えられる。

3.2 酸素富化の影響

第7図-(a)はごみ層最高温度、焼却残さの熱しゃく減量、収熱率、炉出口 CO 、 NO 濃度に及ぼすCゾーン吹込み空気の酸素濃度の影響を示す。ここでは空気量を一定とし、そのほかの条件は**第1表**に示す基準条件と等しくおいた。



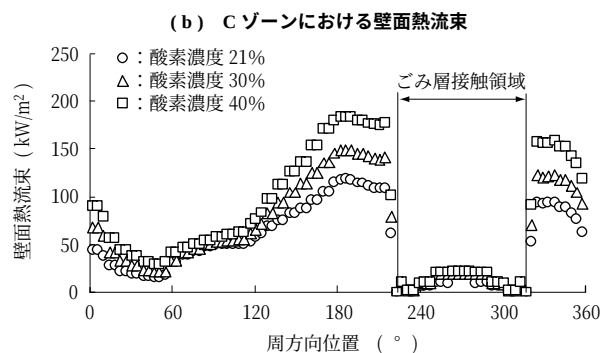
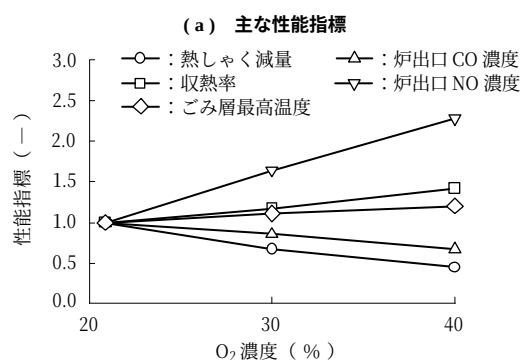
第 6 図 一次空気量の影響

Fig. 6 Effect of air flow rate on performance indices

酸素濃度増加による炉内高温化のため、NO 濃度と収熱率は増加するが、熱しゃく減量と CO 濃度は減少するという結果が得られた。第 7 図 - (b) は C ゾーン中間部における熱流束の周方向分布である。酸素富化による収熱率増加も、ガス空間の高温化によるところが大きいと考えられる。

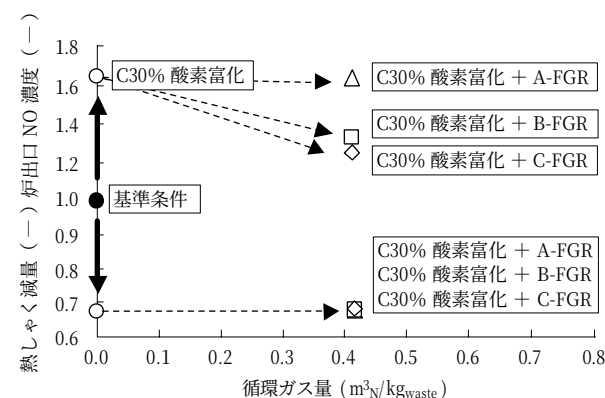
3.3 排ガス再循環の影響

焼却炉に燃焼排ガスを再循環させ、C ゾーンへの吹込み空気の酸素濃度を 30 wt%まで富化する場合について検討した。循環ガスの吹込み位置を A, B, C 各ゾーンの中間点における上方とした場合の計算結果を第 8 図に示す。循環ガスの温度と組成は一般的な集じん器出口の条件を参考に、温度 433 K, 組成 CO_2 : 10.0%, H_2O : 20.0%, O_2 : 11.0%, N_2 : 59.0%とした。循環ガス量はごみ処理量で除して $0.42 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{kg}_{\text{waste}}$ とし、ほかの条件は第 1 表の基準条



第 7 図 酸素濃度の影響

Fig. 7 Effect of oxygen concentration on performance indices



第 8 図 循環ガス吹込み位置の影響

Fig. 8 Effect of FGR position on performance indices

件に従った。縦軸には基準条件の計算結果で無次元化した焼却残さの熱しゃく減量と NO 濃度を示す。C ゾーンでのごみ温度は自己燃焼発熱に支配されるため、循環量は熱しゃく減量に対して影響を及ぼさないことが分かる。NO 濃度低減の点からみると、燃焼の盛んな C ゾーンへの循環が有効であることが分かる。次に再循環位置を C ゾーン上部に固定し、C ゾーンを 30%酸素富化した場合に、焼却残さの熱しゃく減量、収熱率、炉出口 NO 濃度に及ぼす再循環量の影響を第 9 図に示す。循環量 0 の位置における三つの白抜きシンボルは 3.2 節の C ゾーン 30%酸素富化単独の場合であり、●は第 1 表の基準条件を示す。酸素富化単独では基準条件に比べて NO 濃度と収熱率は上昇するが、循

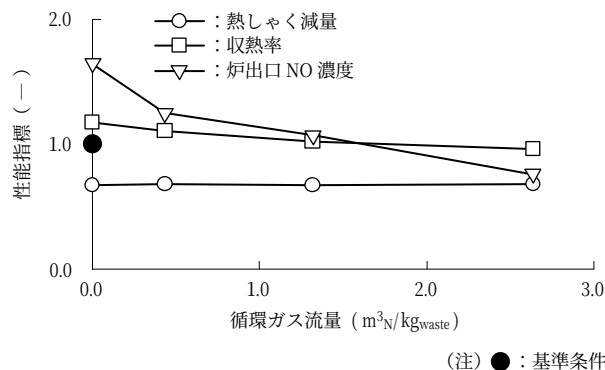
環量を増加させていくと、炉内ガス温度の低下により NO 濃度と収熱率は低下する。一方、熱しゃく減量は循環量によらず基準条件の 0.7 倍程度となることが分かる。

第 10 図に C ゾーン酸素富化と C ゾーン排ガス循環を併用した時の壁面熱伝達率 h_w を示す。熱伝達率の定義は、

$$h_w = q_w / (\bar{T}_s - T_w) \quad \dots\dots\dots (5)$$

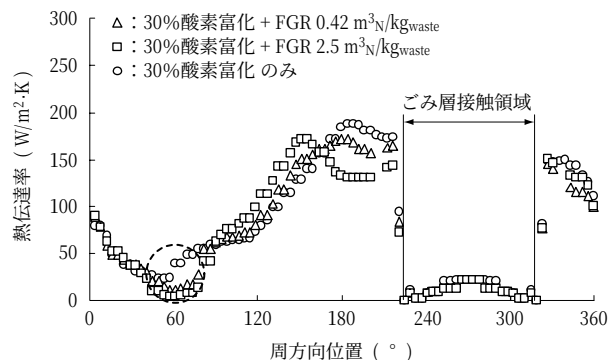
とした。ここで、 $\bar{T}_s$ は断面平均したごみ層温度 (K)、 q_w は熱流束 (W/m^2)、 T_w は壁温 (K) である。破線で囲った 60 度付近が循環ガスの吹込み位置に相当する。循環量 (FGR) $0.42 \text{ m}^3_N/\text{kg}_{\text{waste}}$ では酸素富化単独の場合との差は小さいが、 $2.5 \text{ m}^3_N/\text{kg}_{\text{waste}}$ の場合、 $180 \sim 200$ 度での熱伝達率低下が顕著となる。この理由は次の第 11 図で明らかである。

第 11 図は上流側から見た C ゾーン中央のガス温度分布を示したものであり、- (a) は循環量 $0.42 \text{ m}^3_N/\text{kg}_{\text{waste}}$ 、- (b) は $2.5 \text{ m}^3_N/\text{kg}_{\text{waste}}$ の結果である。排ガス吹込み量が少ない - (a) の場合、循環排ガスはごみ層端部近傍の火炎に全く到達していないが、- (b) では強い噴流によって排ガス吹込み位置に正対するガスの高温部分が消え、これが壁面での熱伝達率低下につながっている。この領域は第 10 図に示した角度 $180 \sim 200$ 度に対応するものである。一般に、



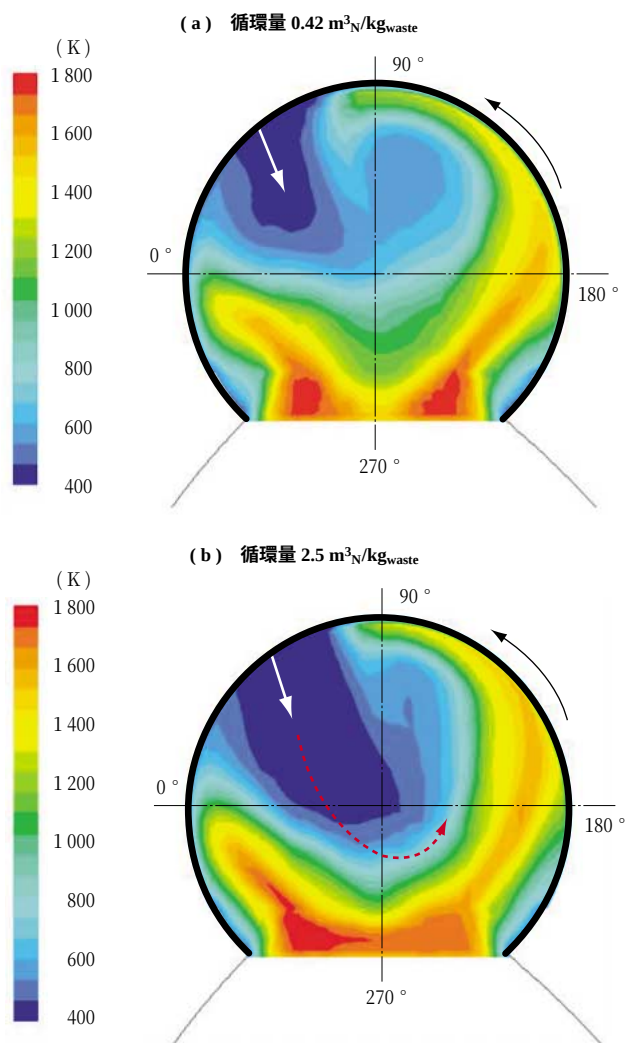
第 9 図 再循環量の影響

Fig. 9 Effect of flow rate of recirculation gas on performance indices



第 10 図 壁面熱伝達率に及ぼす排ガス再循環量の影響

Fig. 10 Heat transfer coefficient at wall



第 11 図 C ゾーン中央のガス温度分布

Fig. 11 Temperature distribution at the center of zone C

NO 生成量とガス温度には相関があるため、ごみ層端部から吹き上がる火炎をねらって排ガスを循環させることで壁温度の上昇を抑制するだけでなく、さらなる NO 排出抑制の可能性を示唆している。また、第 10 図では循環量を増やすと熱伝達率のピーク位置がごみ層端部から離れる現象が確認できる。これは、多量の循環によって第 11 図 - (b) に破線の矢印で示した排ガス流れが強くなり、比較的高温なガスが吹き上げられることによる。

4. 結 言

回転ストロカ炉内部の熱・物質移動、燃焼反応を考慮した熱流体評価モデルを構築し、燃焼空気量、酸素濃度、排ガス循環量が炉熱性能に及ぼす影響を評価した。以下に、主要な結論を示す。

- (1) 解析結果は実測値と比べて炉出口 CO 濃度で 16%、壁面収熱率で 8%、壁面ノズルのピーク温度で

13°Cの誤差で一致し、熱流体評価モデルの妥当性を示した。

(2) C ゾーン酸素濃度の増加に伴う炉内高温化によって、NO 濃度と収熱率は一定割合で増加し、熱しゃく減量とCO 濃度は減少する。

(3) C ゾーン酸素富化時に炉上部から排ガス再循環した場合、NO 濃度は循環量に比例して減少する。この場合、高温部の見極めがNO 低減に重要となる。

参 考 文 献

- (1) D. Shin, C. K. Ryu and S. Choi : Computational Fluid Dynamics Evaluation of Good Combustion Performance in Waste Incinerators J. Air & Waste Manage. Assoc. 48 (1999) pp.345—351
- (2) 安田ら：ストーカ式都市ごみ焼却炉のごみ層モデル 第 37 回 燃 焼 シ ン ポ ジ ウ ム 1999 年 pp.467—468
- (3) K. S. Chen, W. T. Hsu, Y. C. Lin, Y. T. Ho and C. H. Wo : Combustion Modeling and Performance Evaluation in a Full-Scale Rotary Kiln Incinerator J. Air & Waste Manage. Assoc. 51 (2001) pp.885—894
- (4) 小熊正人, 黒田幸生, 大塚裕之, 水野昌幸：焼却炉・熔融炉の熱解析 工業加熱 Vol.40 No.3 2003 年 pp.38—43
- (5) E. Desroches-Ducarne et al. : Modeling of gaseous pollutants emissions in circulating fluidized bed combustion of municipal refuse Fuel 77 (1998) pp.1 399—1 410
- (6) J. B. Howard and G. C. Williams and D. H. Fine : 14th Symp. (Int.) on Comb., The Comb. Inst. (1973) pp.975—986
- (7) 日本機械学会編：伝熱工学資料 改訂第 4 版 1986 年 p.91
- (8) B. E. Launder and D. B. Spalding : The numerical computation of turbulent flows Comp. Meth. Appl. Eng. 3 (1974) pp.269—289
- (9) S. V. Patankar : Numerical Heat Transfer and Flow MacGrawHill (1980)
- (10) G. D. Raithby and E. H. Chui : A Finite-Volume Method for Predicting a Radiant Heat Transfer in Enclosures with Participating Media J. Heat Transfer 112 (1990) pp.415—423
- (11) T. F. Smith, Z. F. Shen and J. N. Friedman : Evaluation of Coefficients for the Weighted Sum of Gray Gases Model J. Heat Transfer 104 (1982) pp.602—608
- (12) I. M. Kahn and A. Greeves : A Method for Calculating the Formation and Combustion of Soot in Diesel Engines Heat Transfer in Flames Chapter 25 (1974) pp.389—404
- (13) I. Zeldovich : The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Expansions Academy of Sciences of the USSR, Institute of Chemical Physics 21 (1946) pp.577—628
- (14) G. G. De Soete : Overall Reaction Rates of NO and N₂ Formation from Fuel Nitrogen 15th Symp. (Int.) on Comb., The Comb. Inst. (1975) pp.1 093—1 102