

硫酸第一鉄溶液による深海底マンガン・ノジュールの浸出

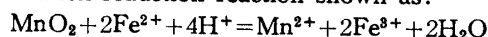
藤井雄二郎*・溝田 忠人*・河野 好美*

Leaching Studies of Deep-Sea Manganese Nodule with Ferrous Sulfate Solutions

Yujiro FUJII, Tadato MIZOTA and Yoshimi KONO

Abstract

Improved extractions of valuable elements such as Mn, Cu, Ni and Co have been obtained by acidified ferrous sulfate leaching of deep-sea manganese nodule from the Pacific Ocean. This leaching is based on an oxidation-reduction reaction shown as:



MnO_2 in the nodule growth layer is reduced to Mn^{2+} by the aid of Fe^{2+} ions in the leaching solution, thus releasing valuable elements contained in Mn phase of the nodule.

Better Mn extractions together with Cu, Ni and Co were obtained in solutions of 0.05 M FeSO_4 and 0.05 M H_2SO_4 in 1.5 hour of leach time in comparison with poor extraction obtained in the 0.05 M H_2SO_4 leaching solutions without FeSO_4 .

Extractions of Mn, Cu, Ni and Co decreased gradually in the solutions at higher FeSO_4 concentration range over 0.05 M due to deficiency in H_2SO_4 and hydrolysis of the Fe^{3+} ions produced through the above leaching reaction.

Equi-extractive contour lines are also presented on FeSO_4 - H_2SO_4 diagram showing concentration limits of both FeSO_4 and H_2SO_4 in the solution to obtain better extractions in the FeSO_4 leaching as well as optimum leaching conditions.

1. 緒 言

深海底マンガン・ノジュールは将来の有望な資源として近時脚光を浴び、また地球最後の資源と言われ、その処理に関する紹介¹⁾並びに総括²⁾が行われている。当研究室においても硫酸浸出³⁾を中心に検討を続けた結果、硫酸浸出においては Mn, Fe を残渣に残し、Cu, Ni 及び Co の有価金属のみを浸出させようことを明らかにした。この場合、Cu は比較的浸出されやすく、Ni の浸出の温度依存性が大きいことを利用し Cu と Ni の選択浸出の可能性がある。他方、硫酸浸出における Co の浸出率が低く、そのため焙焼を併用した二段硫酸浸出⁴⁾によって Co の浸出率を向上させることを試みたが、必ずしも十分な浸出率に到達していない。また、硫酸濃度を上げ Cu, Ni 及び

Co の浸出率を向上させると、Fe の浸出率も上昇するため選択性を阻害することを見出した。既に報告したように、Cu, Ni 及び Co の一部は Mn 相と密接な存在関係をもっている⁵⁾ことから、 MnO_2 を主成分とする Mn 相を破壊することによって有価金属の浸出率を向上させようと考えられるので、高酸化状態の MnO_2 に還元剤として硫酸第一鉄溶液を含む浸出液を用い Mn^{4+} から Mn^{2+} まで還元させることを試み、マンガン・ノジュールの Fe^{2+} 浸出における Fe^{2+} 濃度あるいは H_2SO_4 濃度の浸出率に対する影響について検討した。

MnO_2 に対する Fe^{2+} の反応について佐々木ら⁶⁾の研究があり、河原ら⁷⁾はマンガン・ノジュール試料の H_2SO_4 - FeSO_4 溶液による浸出を行い、Mn, Cu, Ni 及び Co 間の選択性が低いことを示し、浸出率に及ぼすパルブ濃度の影響等について検討している。

* 資源工学科

2. 実験試料

使用したマンガン・ノジュール試料は太平洋ハワイ南東の12°N, 140°W, 水深4,800mから採取されたものである。これは粒径10~30mm 褐黒色の塊状で比較的緻密な組織のノジュールである。鉄乳鉢で過粉砕を避けつつふるいをを用い乾式閉回路粉砕し、手選によって褐黒色の成長層と粘土分を主とする黒灰色の核の部分に分離し、得られた成長層を-100 mesh とした。この成長層の100~110°C, 48hにおける乾燥減量は13.17%で、デシケーター中に保存し、以下の浸出実験に使用した。

成長層と核の主要元素の化学分析値及びそれらの分布状態をTable 1に示す。Table 1において、このマンガン・ノジュールはMnとFeを主成分とし、成長層中のMnは24.38%、Feは5.54%で、有価金属と考えられるCu, Ni及びCoの合計は2.33%であることがわかる。また、各元素の成長層と核との分布状態を見ると、Ca以外のいずれの元素も核より成長層

中に多く分布していることがわかる。しかし、このノジュール中のCaの含有量は8.26%と軽元素中最大値を示し、しかも成長層より核に多く分布している。

浸出液の調製には特級硫酸第一鉄 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及び特級硫酸を用いた。 Fe^{2+} 溶液は $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e$, $E = -0.771 \text{ V}^{9)}$ で比較的還元力が強いが、空气中で容易に酸化され Fe^{3+} を生成する傾向¹⁰⁾があり、さらに加水分解して $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿となる。 H_2SO_4 酸性の溶液中においては Fe^{2+} はかなり安定である。

浸出実験に先立ち $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の溶解について調べた。すなわち、蒸留水 50 ml に所要量の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を投入し、マグネチックスターラーで1分間攪拌後溶液のpHを測定し、Fig. 1の曲線Iに示す。0.01Mの場合は無色透明であるが、その他の場合コロイド状の半透明を呈した。 H_2SO_4 の添加と攪拌をくり返し透明の溶液をうるまで続け、その溶液のpHを測定し、Fig. 1の曲線IIに示した。但し、0.94Mの場合、溶液は淡緑色で、他は無色である。Fig. 1から曲線II以下のpH範囲にある溶液では Fe^{2+} が比較的安定に存在するものと考えられる。

Table 1 Grade and distribution of elements in the nodule

		Crude nodule	Growth layer	Core
Weight, {	g	108.6	77.2	31.4
		100.0	71.1	28.9
Grade, %	Mn	19.55	24.38	7.68
	Fe	4.97	5.54	3.58
	Cu	0.84	1.07	0.29
	Ni	1.17	1.05	0.34
	Co	0.17	0.21	0.08
	Al	1.29	1.69	0.29
	Ca	8.26	5.24	15.70
	Mg	1.62	1.85	1.04
	Na	1.94	2.12	1.50
	K	0.82	0.99	0.40
	Distribution, %	Mn	100.0	88.6
Fe		79.2		20.8
Cu		90.1		9.9
Ni		88.4		11.6
Co		86.6		13.4
Al		93.5		6.5
Ca		45.1		54.9
Mg		81.4		18.6
Na		77.7		22.3
K		85.9		14.1

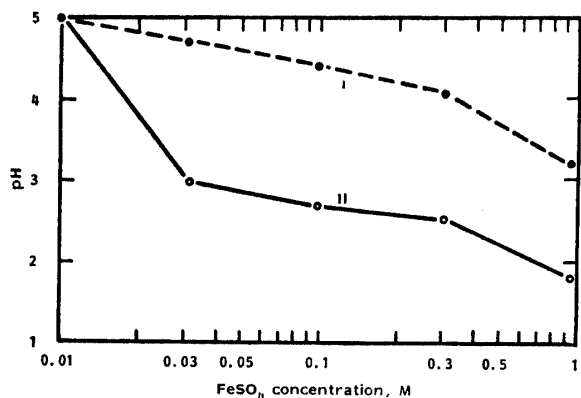


Fig. 1 Apparent Solubility of FeSO₄ in H₂SO₄ solution

3. 硫酸第一鉄浸出における浸出時間の影響

3.1 実験装置及び実験方法

FeSO₄ 0.05 M と H₂SO₄ 0.05 M を含む溶液100 ml に成長層試料0.5 g を投入し、トーマスサイエンス社製 TAL-RS12 恒温振とう機で 25°C に保ちつつ 15 min~6 h の所定時間浸出させる。振とう後、浸出液を濾過し、浸出残渣と濾液に分離し、濾液中の Fe³⁺ が加水分解するのを防ぐため H₂SO₄ の一定量を添加後、濾液中の Mn, Cu, Ni 及び Co の濃度を日立製作所 170—50A 型原子吸光装置で求め、試料中に含まれる各金属量に対する浸出液中の各金属量の百分率をそれぞれ求め浸出率とした。なお、浸出液は実験の都度新たに調製し使用した。

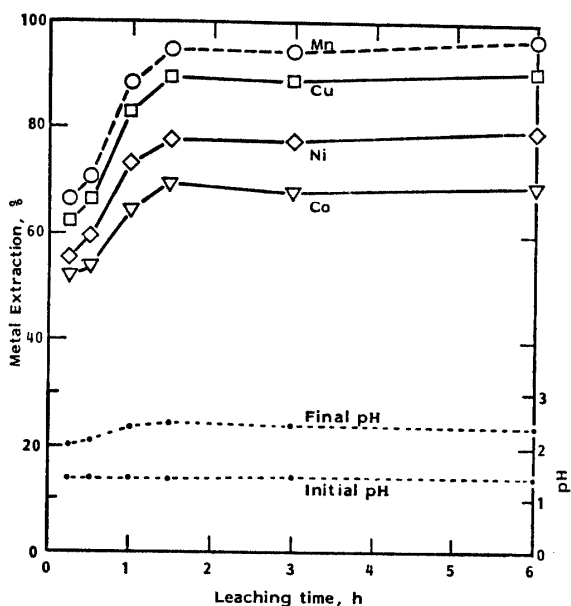


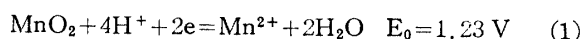
Fig. 2 Changes of metal extraction with leaching time, FeSO₄ concentration: 0.05 M, H₂SO₄ concentration: 0.05 M

3.2 実験結果及び考察

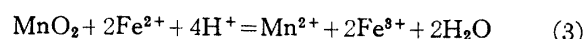
FeSO₄ 0.05 M, H₂SO₄ 0.05 M の浸出液を用いた場合、浸出時間と Mn, Cu, Ni 及び Co の浸出率の関係を Fig. 2 に示す。同図に浸出前の溶液 pH と浸出後の濾液の pH をあわせて示した。Fig. 2 において、浸出時間 15 min から 1.5 h の範囲では浸出時間の経過とともに Mn, Cu, Ni 及び Co のいずれの浸出率も急に増大し、1.5 h において Mn の浸出率は95.2%、Cu 89.7%、Ni 77.8%、Co 69.4% をそれぞれ示す。しかし、さらに 6 h まで浸出時間を延長しても、いずれの元素の浸出率もごくわずかに増大するだけで、この場合 1.5 h の浸出時間でほぼ浸出反応が完了していることがわかった。

本実験と同じ試料 (D 試料) について、H₂SO₄ 0.05 M の溶液で 3 h 浸出した場合、既報⁹⁾のように、Cu の浸出率は約40%、Ni の浸出率は約20%で極めて低かった。Fig. 2 の浸出率と比較すると、FeSO₄ の添加によって甚だしく浸出率が向上するとともに浸出時間も短縮され、FeSO₄ は有効な浸出剤といえる。

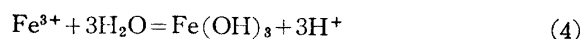
マンガン・ノジュール中の Mn 相には todorokite (10 Å manganite), 7 Å manganite 等の相の存在が報告¹¹⁾されているが、大局的に見て MnO₂ を主とする非晶質酸化物または水酸化物と考えられる。Dobos⁹⁾によれば、酸化還元反応の標準電位は次の(1)式と(2)式で与えられている。



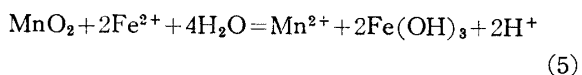
これら両式を組み合わすと、MnO₂ が Fe²⁺ によって還元されるときの(3)式を得、既に佐々木⁷⁾が報告している。



(3)式において、MnO₂ が Fe²⁺ によって還元される時、Fe²⁺ の2倍量の H⁺ を必要とされることがわかる。Fig. 2 において 15 min から 1.5 h の間では浸出時間の経過とともに浸出後の濾液の pH が上昇し、浸出液中の H⁺ を消費する(3)式の反応が進行していることがうかがえる。(3)式の右辺に示した Fe³⁺ が加水分解するとき



の反応式によって Fe(OH)₃ の沈殿が生成する。(3)式と(4)式を組み合わせると



を得、この式に従って右辺へ反応が進行すると、H⁺ を生成するため溶液の pH が低下することが考えられ

るが、Fig. 2 の 1.5~6 h の間では浸出時間が増加しても、浸出後の滷液の pH はほとんど一定であることから十分な H_2SO_4 酸性の条件のもとで浸出が行なわれ、(4)式あるいは(5)式による $Fe(OH)_3$ の生成反応は進行していないものと考えられる。

4. 硫酸第一鉄浸出における濃度の影響

4.1 硫酸第一鉄濃度の影響

前節3.における $FeSO_4$ 0.05 M と H_2SO_4 0.05 M を含む浸出液による浸出の結果、浸出時間 1.5 h でノジュール成長層はよく浸出されることがわかったので、この実験では浸出時間を 1.5 h、 H_2SO_4 濃度を 0.05M と一定条件のもとで、 $FeSO_4$ 濃度 0.01~0.2M にわたって変えたとき、各元素の浸出率に及ぼす影響を調べた。試料重量、浸出液量、温度等他の条件は 3.1 と同じである。

H_2SO_4 濃度 0.05M、浸出時間 1.5 h における $FeSO_4$ 濃度と浸出率との関係を Fig. 3 に示す。Fig. 3 によると浸出液中の $FeSO_4$ 濃度 0.01~0.05M の範囲では、 $FeSO_4$ 濃度の増加にともない Mn、Cu、Ni 及び Co の浸出率は急に増大し、 $FeSO_4$ 濃度 0.05M における浸出率は Mn が最も高く、Cu、Ni、Co の順に低くなる。 $FeSO_4$ 濃度 0.05~0.2M の範囲では、 $FeSO_4$ 濃度の増加とともに各元素の浸出率がいずれ

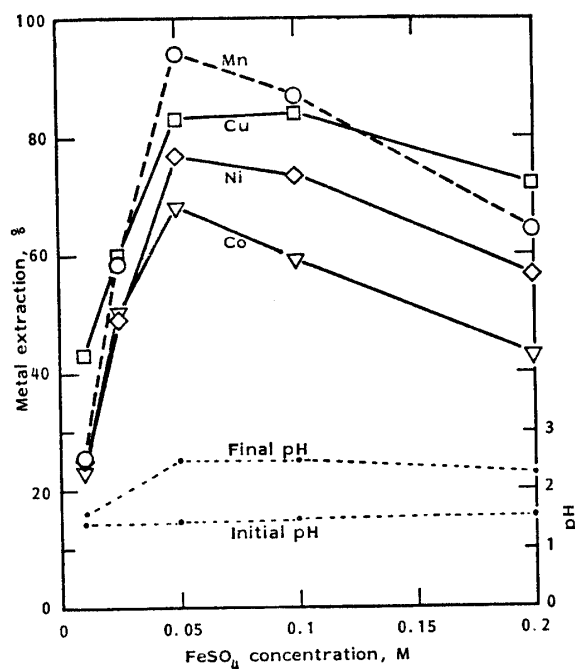


Fig. 3 Changes of metal extraction with $FeSO_4$ concentration at constant H_2SO_4 concentration of 0.05 M, leaching time: 1.5 h

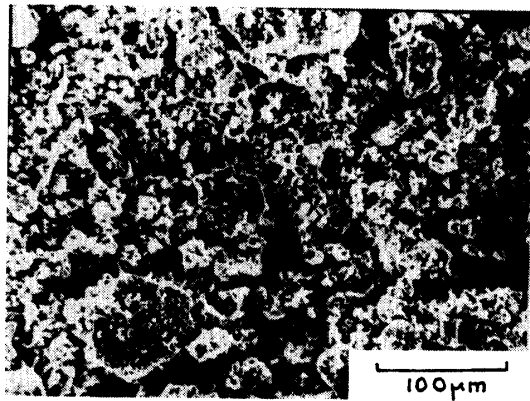
も低下してゆく傾向を示し、 H_2SO_4 濃度 0.05M の条件下では $FeSO_4$ 濃度 0.05M の浸出液のとき各元素とも最大の浸出率となることがわかった。 $FeSO_4$ 濃度 0.05M 以上における浸出率の緩やかな低下は 3.2 における(5)式の反応によって、 $Fe(OH)_3$ の沈殿が生成していることが考えられる。このことは浸出後の浸出液が褐黄色を呈し、滷液も褐黄色を呈していることと、また $FeSO_4$ 濃度の増加にともない溶液の pH がわずかに低下していることからわかる。従って、 $FeSO_4$ 濃度の高い領域における浸出率の低下は浸出不十分なことによるのではなく、ノジュール成長層中の MnO_2 がいったん浸出されたのち、(3)式の反応によって生成した Fe^{3+} が一部加水分解したことに起因するものと考えられる。

浸出前の成長層試料(A)、この実験における $FeSO_4$ 濃度 0.05M の浸出残渣(B)及び $FeSO_4$ 濃度 0.2M の浸出残渣(C)について、BET 吸着法によって比表面積を求めた結果、それぞれ (A) $84 \text{ m}^2/\text{g}$ 、(B) $136 \text{ m}^2/\text{g}$ 及び (C) $163 \text{ m}^2/\text{g}$ を得た。先に述べたように、(B)の浸出条件における浸出率は(C)の場合よりいずれの元素も高く、浸出率と残渣の比表面積の値との間には直接の関係が認められない。浸出反応で一部生成した $Fe(OH)_3$ は浸出後の滷過で残渣とともに滷紙上に残ることが考えられ、特に(C)の比表面積が(B)のそれより大きいことは、ノジュール成長層の残渣のほか沈殿となった $Fe(OH)_3$ 、実際にはその脱水物の比表面積が加算されたためと考えられる。他方、上記(A)、(B)及び(C)について表査型電子顕微鏡によって300倍と800倍の写真撮影し、Photo 1 に示す。Photo 1 において特に(C)の表面上に $Fe(OH)_3$ あるいはその脱水物が観察されるものと期待したが、明確な確証となる結果は得られていない。

先の3.に示したように、 $FeSO_4$ 濃度 0.05M の場合、 H_2SO_4 濃度 0.05M で十分な浸出率が得られるとともに、生成した Fe^{3+} の加水分解が抑えられているが、 H_2SO_4 濃度を 0.05M の一定として $FeSO_4$ 濃度を増大させると、 H_2SO_4 濃度が不十分となり、 Fe^{3+} の加水分解を十分に抑えることができなかったため、浸出率の低下をもたらしたと考えられる。

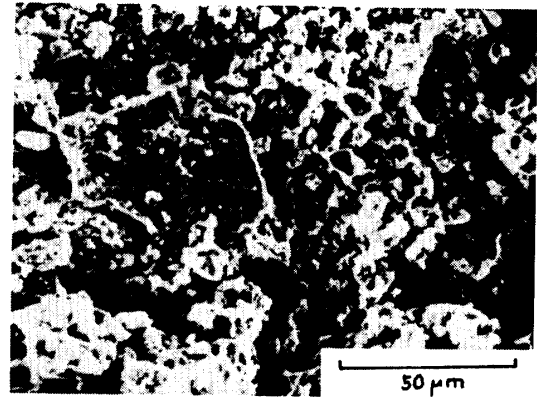
4.2 硫酸濃度の影響

4.1の結果から、ノジュール成長層の $FeSO_4$ 溶液による浸出をよく進めるには、 $FeSO_4$ 濃度と H_2SO_4 濃度との間には密接な関連のあることがわかったので、ここでは $FeSO_4$ 濃度を一定としたとき、 H_2SO_4 濃度の浸出率に及ぼす影響を検討する。

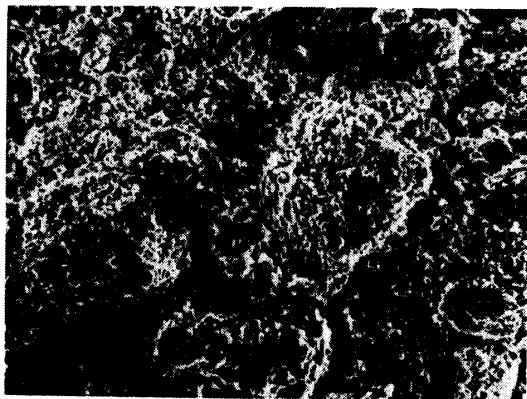


x 300

(A) Growth layer

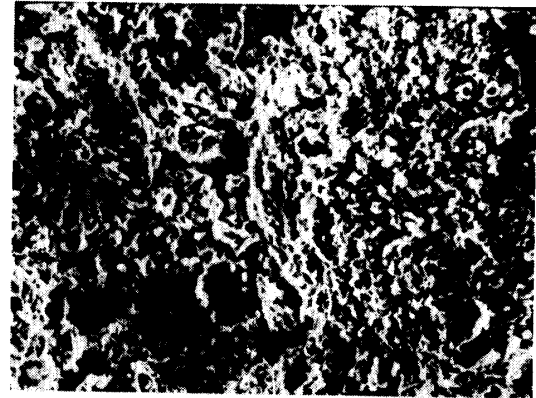


x 800

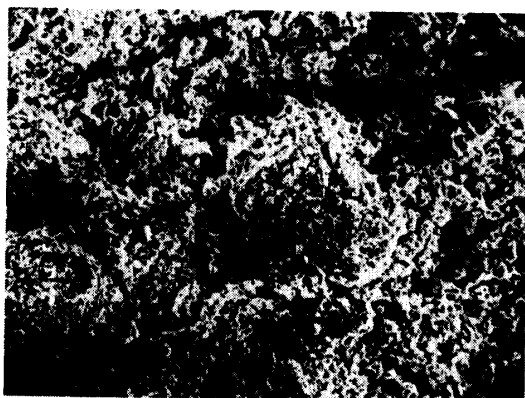


x 300

(B) Residue leached with 0.05 M FeSO_4 and 0.05 M H_2SO_4 for 1.5 h

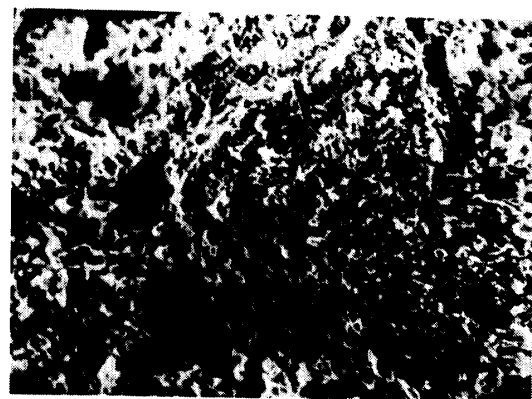


x 800



x 300

(C) Residue leached with 0.2 M FeSO_4 and 0.05 M H_2SO_4 for 1.5 h



x 800

Photo. 1 Scanning electron microscopic photographs of nodule growth layer and leach residues

4.2.1 FeSO₄ 0.05 M 溶液による浸出に対する H₂SO₄ 濃度の影響

FeSO₄ 濃度を0.05Mの一定とし、H₂SO₄ 濃度を0.005~0.1Mにわたって変化させ、浸出時間 1.5 h における各元素の浸出率に及ぼす影響を 4.1 と同様に求め、結果を Fig. 4 に示す。FeSO₄ 濃度0.05Mの Fig. 4 において、H₂SO₄ 濃度0.005~0.05Mの範囲では H₂SO₄ 濃度の増加にともない Mn, Cu, Ni 及び Co の浸出率は急に増大し、H₂SO₄ 濃度0.05M以上では H₂SO₄ 濃度を増加しても各元素の浸出率は変化せずほぼ一定値を示す。これらの結果から FeSO₄ 0.05 M の浸出液中の H₂SO₄ 濃度は0.05Mで必要かつ十分であることがわかった。

4.2.2 FeSO₄ 0.1 M 及び 0.2 M 溶液による浸出に対する H₂SO₄ 濃度の影響

4.2.1における実験と同様に FeSO₄ 濃度を0.1Mの一定とし、H₂SO₄ 濃度を0.005~0.1Mにわたって変化させ、浸出時間 1.5 h における浸出結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 における H₂SO₄ 濃度と Mn, Cu, Ni 及び Co の浸出率との関係は先の FeSO₄ 濃度0.05M の Fig. 4 とよく類似した傾向である。しかし、Fig. 5 においては H₂SO₄ 濃度0.05M以上の各元素の浸出率はいずれも Fig. 4 より若干低下することがわかった。

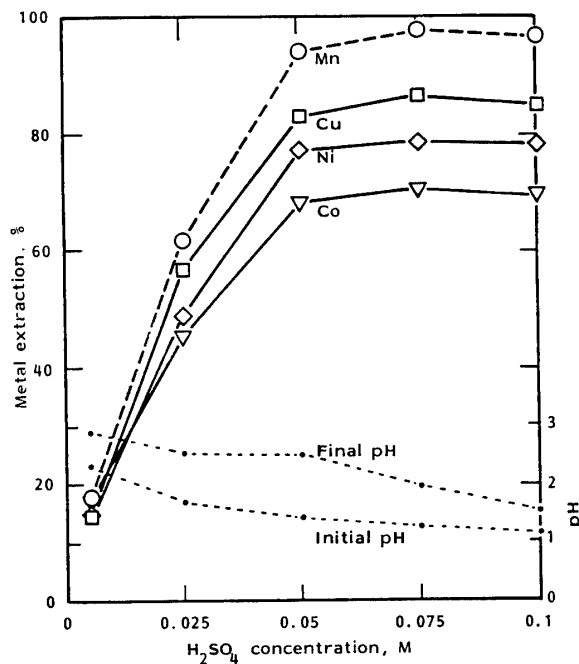


Fig. 4 Changes of metal extraction with H₂SO₄ concentration at constant FeSO₄ concentration of 0.05 M, leaching time: 1.5 h

次に、FeSO₄ 濃度を0.2Mの一定とし、H₂SO₄濃度を0.05~0.2Mにわたって変化させた浸出結果を Fig. 6 に示す。浸出液中の FeSO₄ 濃度が高いため、H₂SO₄ 濃度0.05M以下について検討しなかったが、H₂SO₄ 濃度0.075M以上では、H₂SO₄ 濃度を増加さ

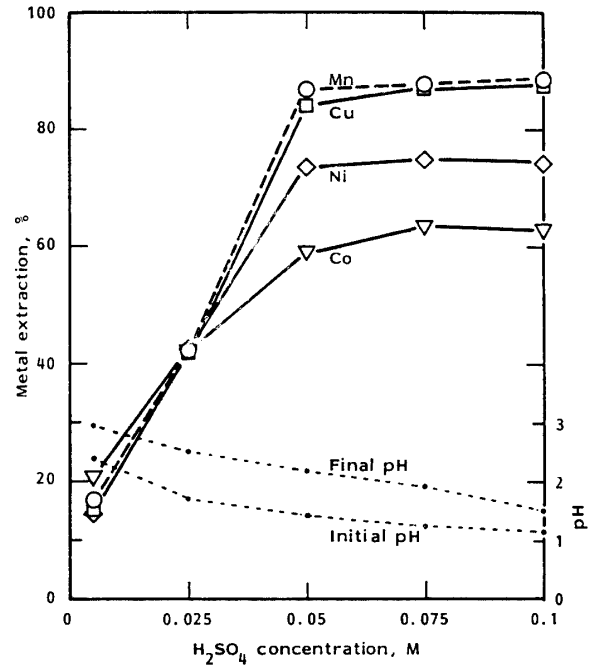


Fig. 5 Changes of metal extraction with H₂SO₄ concentration at constant FeSO₄ concentration of 0.1 M, leaching time: 1.5 h

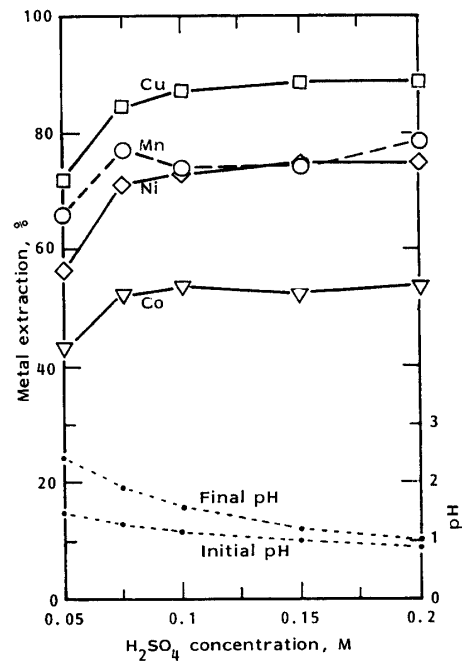


Fig. 6 Changes of metal extraction with H₂SO₄ concentration at constant FeSO₄ concentration of 0.2 M, leaching time: 1.5 h

せても各元素の浸出率は甚だしく変化しなかった。しかし、Cu の浸出率は Mn の浸出率より高くなり、Fig. 4 あるいは Fig. 5 に見られない特徴が現われている。比較的高濃度の FeSO_4 においては浸出液中の H_2SO_4 濃度は浸出率に大きな影響を与えないことがわかる。

5. 硫酸第一鉄濃度と硫酸濃度との関係

前節4.において、マンガン・ノジュール成長層の浸出における Mn, Cu, Ni 及び Co の浸出率に対し、浸出液中の FeSO_4 濃度と H_2SO_4 濃度との間に密接な関係があることがわかった。これらの浸出実験における Cu, Ni 及び Co の浸出率が H_2SO_4 のみの場合の浸出率に比較して、短時間で向上したことは、マンガン・ノジュール成長層中の MnO_2 が Fe^{2+} の還元作用によって破壊されたものと考えられるので、ここで Mn の浸出率を指標として検討することとした。4.で行った浸出結果のうち FeSO_4 濃度0.01~0.2M, H_2SO_4 濃度0.005~0.1Mにつき、Mn の浸出率の変化を Fig. 7 にまとめた。Fig. 7 中に記入した数値はそれぞれの条件のもとにおける Mn の浸出率である。ここで Mn の浸出率90%、80%あるいは70%に相当する等浸出率曲線を求め、それぞれ曲線A、BあるいはCとした。例えば Mn の浸出率90%以上を得るには曲線Aで囲まれた領域の溶液条件が必要である。Fig. 7 の曲線Aに示すように、Mn の浸出率90%以上を得るには、 FeSO_4 濃度0.05~0.08Mの比較的狭い

濃度範囲で、しかも H_2SO_4 濃度0.05M以上を含む浸出液という条件を満足する必要があることがわかる。曲線Aの下方は FeSO_4 濃度約0.05Mで、しかも H_2SO_4 濃度に関係である。これは MnO_2 を還元するのに最少限の FeSO_4 濃度として約0.05Mを必要とすることを示す。曲線Aの左方は H_2SO_4 濃度0.05Mに近く、 Fe^{2+} が有効に還元作用を行うに必要な最少限の H_2SO_4 濃度を示す。曲線Aの上方は浸出還元反応によって生成する Fe^{3+} が加水分解し $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿を生じ浸出率を低下させ始める限界を表わすものと考えられ、 MnO_2 の還元剤として働く FeSO_4 の濃度は必ずしも単に高ければ良いとは言えないことが明らかになった。

次に、Mn の浸出率80%及び70%の等浸出率曲線B及びCにおいては、それらの下方及び左方は曲線Aと類似の形態である。しかし、曲線Bの上方の領域は曲線Aと比較して急に広がり、曲線Cは曲線Bよりさらに領域が広がっている。これは Mn の浸出率が80%あるいは70%と低下することを許容するならば、浸出液中の H_2SO_4 濃度のある限界値以上に保つ限り、 FeSO_4 濃度範囲は拡大するので、狭い範囲の濃度制御をする必要のないことを示している。

6. 結 言

マンガン・ノジュールの硫酸浸出は選択性があるものの、有価金属元素の浸出率は十分と言えない。ノジュール成長層中の Mn 相を成す MnO_2 を Fe^{2+} によって還元し、Cu, Ni 及び Co の浸出率を向上させることを検討した。得られた結果を要約すると次のようである。

1) FeSO_4 0.05 M と H_2SO_4 0.05 M を含む浸出液では、浸出時間 1.5 h で Mn の浸出率は94.0%、次いで Cu, Ni 及び Co の順に浸出率が低下するが、 H_2SO_4 のみの浸出成績に比較し、 FeSO_4 は極めて有効な浸出剤であることがわかった。

2) H_2SO_4 濃度0.05Mの一定とし、 FeSO_4 濃度の浸出率に対する影響を調べた結果、 FeSO_4 濃度0.05 Mのとき Mn, Cu, Ni 及び Co の浸出率は最大値を示し、これ以上の FeSO_4 濃度では H_2SO_4 濃度の不足のため、浸出した Fe^{3+} が加水分解し、各元素の浸出率がわずかに低下した。

3) FeSO_4 濃度を 0.05M 及び 0.1M の一定とし、 H_2SO_4 濃度の浸出率に対する影響を求めた結果、ともに H_2SO_4 濃度0.05M以上で各元素の浸出率がほぼ一定となる。 FeSO_4 濃度0.2Mの場合は H_2SO_4 濃度

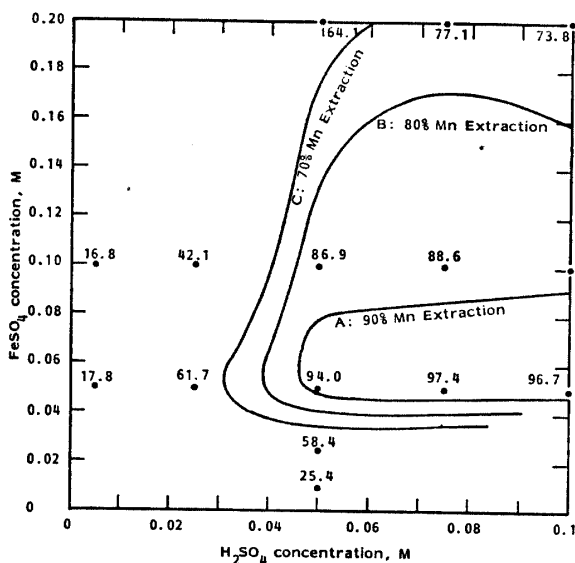


Fig. 7 Dependency of metal extraction on FeSO_4 and H_2SO_4 concentrations, leaching time: 1.5 h

0.075M以上が必要である。

4) 浸出液中の FeSO_4 濃度と H_2SO_4 濃度との関係を明らかにするため、Mn の浸出率90%、80%あるいは70%以上を示す浸出液中の FeSO_4 と H_2SO_4 の濃度範囲を明示した。

謝辞 本研究で使用したマンガン・ノジュール試料は海洋技術センター益田善雄氏の御好意によって拝受したもので、ここに厚く感謝の意を表します。また実験に協力された卒論生川森康夫君に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 藤井雄二郎：エネルギー・資源，5，111-117 (1984)
- 2) 藤井雄二郎，溝田忠人：日本鉱業会秋季大会，K-4 (1976)
- 3) 藤井雄二郎，溝田忠人，栄 真：水曜会誌，18，542-547 (1977)
- 4) 藤井雄二郎，溝田忠人：山口大学工学部研究報告，30，389-396 (1980)
- 5) 藤井雄二郎，溝田忠人，有吉俊雄：日本鉱業会春季大会講演要旨集，115-116 (1981)
- 6) 藤井雄二郎，溝田忠人，河野好美：山口大学工学部研究報告，31，147-154 (1980)
- 7) 佐々木祐治，栗倉泰弘，真嶋 宏：日本鉱業会春季大会講演要旨集，425-426 (1980)
- 8) 河原正泰，茅島博幸，白根義則：日本鉱業会九州支部春季例会講演要旨 (1983)，日本鉱業会誌，99，505 (1983)
- 9) D.Dobos：Electrochemical Data, Elsevier (1975) p.259-260
- 10) 日本化学会編：新実験化学講座8，無機化合物の合成〔Ⅱ〕，丸善 (昭和52年)，p.880-881
- 11) D.W.Fuerstenau and K.N.Han：Chapter 12 Extractive Metallurgy in G.P.Glasby：Marine Manganese Deposits, Elsevier Oceanography Series, 15, Elsevier (1977) p.357-390
(昭和59年4月16日受理)