



UDC 669.162.16 : 662.749.2

高炉用コークスの品質研究およびその動向

美 浦 義 明*

Recent Studies on the Property of Blast Furnace Coke and Its Future Prospect

Yoshiaki MIURA

1. ま え が き

オイルショック後、経済の安定成長時代へ移行し、省資源、省エネルギー、クリーンプロセスへの指向性が強化されているが、この場合、素材供給の役割が従来の機械的強度を主とした要求から、機能を中心としたものへ変化しながら技術の革新が展開されるであろう。高炉にとってコークスは、燃料、還元剤、通気通液剤といった一人三役を演じているわけで、とくに高炉内高温部における強度が要求される点など、まさに“機能的性質”の問題と考えられる。

本報告では、高炉用コークスに関する研究がこの方向に急速に向かいつつあるとの認識の下に、多少筆者の願望を含め、この分野における研究動向についてまとめてみたものである。紙数の関係で十分説明し切れない点については、引用文献などを直接参照されたい。

2. コークス品質研究の位置づけ

従来、高炉用コークスの品質研究は、実用上の目的を持ちながら、高炉々内状況に不明な点が多かつたため、目標の定まらない品質研究であつたといえる。近年、高炉の実体が解体調査によつて具体的に把握されるようになって以来、高炉の“学問”が出来始めた²⁾ので、コークスの品質についても目標を定めうる基盤が確立され始めたといえよう。コークスの品質研究は、製造研究と高炉での使用研究の接点にあり、高炉の機能に即したコークス品質についての目標値があつて初めて、コークスの品質設計が可能となり、そのための反応設計、さらには製造のためのプロセス設計へと合理的な思考体系が展開可能となる。換言すれば、コークスの品質内容の規定こそ、これら一連の思考展開の基本である。

他方、一昔前までは、高炉々況が悪化すると直ちにコ

ークス品質のせいになされていた。現状では、原料炭事情の好転およびコークス技術者の努力の結果、高品質のコークスがえられるようになり、昔のようなえん罪を被ることはなくなつて来ている。しかし、最近の政治経済状況の急激な変化によつて、原料炭事情や高炉操業条件が大きく変化して来ており、今後は、高炉の理論体系の整備とともに、コークス製造に関しても、その品質規定をベースとした思考体系の確立が急がねばならない。

3. コークスの構造と性質—複合材料としての視点

化学物質の性質はその構造によつてきまるので、コークスの品質確定に際しては、まずその構造を知ることが基本的に重要である。コークスの構造については、原子、分子次元の結晶構造、顕微鏡次元のミクロ構造（いわゆる基質構造に対応）および工業的次元のマクロ構造（コークス塊）の3段階にわけて考えられよう。

まず、結晶構造については、原料石炭の性質や乾留条件によつて支配されるが、人造黒鉛については炭素材料科学の進歩によつてかなり解明されている。しかし、高炉用コークスの場合、原料特性に基づく炭化過程の相違や、共存成分の影響の大きいことなどのため、人造黒鉛における結果をそのまま適用することができず、不明な点が多く残されている。しかし、コークス炭素の結晶構造は、コークスの化学反応性や物理的性質に影響を与えるので、顕微鏡的な光学的異方性組織の形で取り扱われ検討されている。

つぎに、ミクロ構造は、気孔、壁、微少き裂などの問題であり、コークス基質の構造強度や化学反応における拡散条件へ直接に影響する。これらは、原料石炭の性質や均質性によつて支配される。

マクロ構造は、原料石炭が室炉で乾留される際の各種

昭和 55 年 9 月 3 日受付 (Received Sept. 3, 1980) (依頼解説)

* 新日本製鉄(株)生産技術研究所 工博 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu-cho Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

条件によつて支配され、塊コークス使用時における粒度や強度と密接に結びついている。しかし、定量的な取り扱いがむづかしいため、経験的な工業的試験法に基づく品質指数の形で検討、評価されている。

以上のように、コークスの構造はそれに基づく性質(機能)と密接な関係をもっているため、今後は、はじめにのべた高炉高温部における強度のような機能的性質の解明のために、多孔質複合材料として、結晶構造、ミクロおよびマクロ構造を一貫してその構造と機能の関係を探究することが必要である。そのためには、材料科学の理論と手法が積極的に取り入れられるべきであろう。

他方、製造面からみると、コークスは通常何種類かの石炭を配合し室炉で乾留してつくられる。この場合、配合する石炭は、揮発分の低い炭素分の高いもの、加熱時の流動性のよいもの、加熱時に軟化熔融しない不活性成分を多く含むものなど、強靱なコークスをつくるために必要なそれぞれの特性をもつた石炭を、各石炭に最適な粒度に粉碎し混合する。すなわち、構成々分である各石炭の特性の複合効果を利用していることになる。

複合材料とは、2種以上の素材を複合して物理的にも化学的にも違った相を形成し、それによつて何らかの有効な機能を生み出した材料であり、その機能の探究にはつぎの4つの視点が必要である³⁾。

- ①複合素材 ②複合プロセス
③複合構造 ④複合効果

ここで複合素材は、原料石炭あるいは石炭組織成分、粘結材などであり、複合プロセスは、事前処理および乾留プロセスに対応する。また、生成コークスの構造は複合構造であり、複合効果としてコークスの各種性質を考えることができる。コークス製造の基本が、原料石炭の配合にあることを考える時、コークス製造の目的であるコークス品質の確定は、複合材料工学的視点からみると複合構造および複合効果の問題に帰するといえよう。

複合効果は、さらに表1のように分類されている³⁾。表1には、各効果に対応すると考えられるコークス品質に関係する項目を右欄へ併記した。これら各項目の対応

関係は、さらに検討すべき点を含んではあるが、今後コークスの品質研究、さらにはコークス製造の新プロセス開発上、このような観点からの取り組みが重要かつ有効であることを示したつもりである。

以下、複合構造および効果の視点に基づいて、まずマクロ構造の生因である乾留過程における応力の発生とコークス塊の生成、およびその性質についてのべる。ついで、ミクロ構造を光学的異方性組織を含めてコークス基質の機械的性質との関係をのべる。さらに、最近とくに注目を浴びているコークスの高温性状について、最後に、以上のコークス構造および性質を得るために必要なコークス製造に関する2、3の問題について触れたい。

4. コークス塊の生成および強度

4.1 石炭のコークス化過程におけるき裂の生成

石炭のコークス化過程においては、石炭がまず軟化熔融し、ついで再固化したセミコークスの脱ガス収縮によりき裂が発生してコークス塊を生成する。このうち、再固化収縮によるき裂の生成は、軟化熔融過程とともに、粘結炭から塊コークスが生成する際の基本条件の1つであり、コークスの工業的次元でのマクロ構造(粒度)を支配する重要な要因である。しかし、軟化熔融過程が、石炭の粘結性や配合の観点からの多くの研究があるのに比べ、再固化収縮過程の研究は非常に少ない。これは、さきにもべたコークスの品質研究に対する基本的認識が不明確のまま、経験主導型で推移してきたことが1つの原因と考えられる。

再固化によるき裂の発生を dynamic な面から定量的に扱った研究は、これまで CERCHAR (Centre d'Etudes et Recherches des Charbonages de France) の研究^{4)~6)}、およびわが国では、ほぼ同じ頃行われた吉田の研究⁷⁾⁸⁾が代表的であった。その後、イギリスでは BCRA⁹⁾、およびソ連では FILONENKO ら^{10)~12)}、VUKhIN* 一派の研究^{13)~20)}が興味ある結果を報告して

* 鉄鋼省に所属する研究所 Eastern Scientific Research Institute of Coal Chemistry

表1 複 合 効 果

複 合 効 果	複 合 効 果	コークス品質に関する項目例
素材効果 素材の性質と組成だけで記述できる効果	• 加 成 効 果 • 相 補 効 果	• 配合炭のマセラル組成 • 配合における optimum inert ratio
構造効果 素材の性質と組成だけでは記述できない効果	• 相の連続・不連続の効果 • 形状・配向効果 • 寸法効果	• 気孔構造 • 光学的異方性組織 • 不活性粒子、気孔の大きさおよび分布
複合体効果 複合によつてのみ初めて発現する効果	• 界 面 効 果 • 異 相 効 果	• 石炭粒子の相溶性 • 固化収縮による応力集中→コークス粒度、強度への影響 • 風化、酸化の影響 • 光学的異方性組織に基づく熱応力の発生

いる。ここでは、CERCHAR および吉田の研究結果に基づいて要点をのべる。

コークスのき裂度 (初期き裂) は、吉田⁷⁾によれば、石炭の再固化温度におけるセミコークス単位量当たりの揮発分発生速度 $[-(dm/dt)(1/m)]_s$ (m : セミコークス量, t : 時間) (\equiv 熱分解係数 F_1) と比例関係を示し、つぎの関係がえられている。

$$N = k(\Delta\theta/2A)(1/\tau)[-(dm/dt)(1/m)]_s$$

N : き裂の数

k : 比例定数

$\Delta\theta$: 歪みエネルギーが蓄積しはじめてから初期き裂発生までの時間

A : 初期き裂の面積

τ : 表面張力

ここで F_1 は、CERCHAR の研究⁶⁾では、再固化温度における収縮係数 $1/L(dL/d\theta)_s$ (L : 試料の長さ, θ : 温度) に相当すると考えられる^{*2}。この収縮係数は、図1に示すように揮発分の高い石炭ほど大きく、したがってき裂度も大きくなる。

き裂の発生機構については、つぎのように考えられている。今、石炭 (粉炭) の単位薄層をとり図2に示すように、下方より加熱されているとすると、再固化温度付近では上下両面のうち、温度の低い方 (上面 AB) が高い方 (下面 A'B') より収縮係数が大きい (図1) ので、セミコークスは図示のように上に凹の形で曲がってくる。実際の室炉中では、炉壁や、装入炭の自重、隣接層の膨張圧などの束縛条件があるので、石炭層内には内部応力が発生し、加熱面の温度上昇とともに図3に示すように内部応力が発達してくる。壁面では引張応力が作用しているので、この値がセミコークス基質の破壊強度より大きくなるとき裂が生成する。

4.2 炭化室内の応力分布およびコークスの粒度

以上のべたように、炭化室内では石炭粒子が軟化溶解して結合し mass を生成するが、炭化室内に温度分布があるため^{*3}、再固化温度を過ぎると熱応力が発生し (図3) 炉壁との接触面に初期き裂を生ずる。このき裂が成長して最終的にコークス塊を生成するので、初期き裂が塊コークスの粒度を支配する重要な要因である。したがって、炭化室内における応力分布を知ることが必要となってくる。

これらに関する研究は、これまでのところ大部分がソ連の報告であるが、わが国でも今後、コークス品質研究の体系化にともなって活発化することが期待される。ここで、ソ連の報告を詳しくは紹介しかねるが2~3の報告にふれてみたい。

まず、KONYAKHIN ら²¹⁾は、コークスケーキが初めて生成した時点における、炭化室加熱面に接したコークス

*2 加熱速度一定であり、重量減が収縮量に比例すると仮定した。

*3 ミクロ的には、石炭粒子の溶解部分と未溶解部分との間に、膨張収縮率の差があり、これもき裂の原因となりうる。

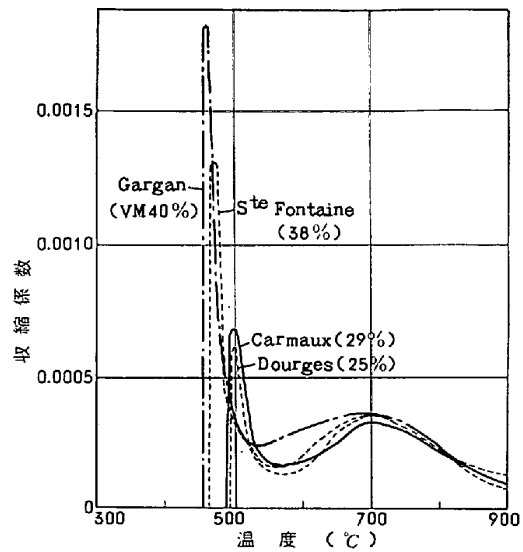


図1 収縮係数—温度曲線⁵⁾

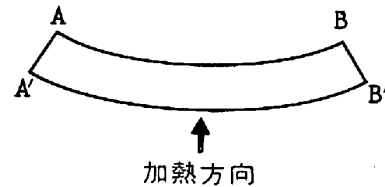


図2 石炭層の加熱による曲り⁵⁾

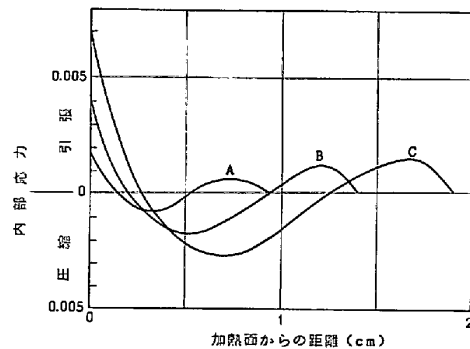


図3 加熱面各温度における石炭層内の内部発生応力⁵⁾
Drocour 炭: 再固化温度 505°C
加熱面温度: A, 550°C; B, 575°C; C, 600°C

ケーキ表層部に発生する応力分布を求めるため、図4~5のように表層部をモデル化して解析した。すなわち、A部には引張応力、B部には圧縮応力、またB部にはMのような曲げモーメントの作用を想定し、それぞれを計算できる式を提示している。また、NECHAEV ら¹⁷⁾は、生成コークスの平均粒度 d_m を乾留時間 P 、最終乾留温度 T 、熱拡散係数 a 、およびコークスの特性値 (ヤング率 E 、収縮係数 φ 、引張強度 σ) の値から次式で算出していることを示した。

$$d_m = 5\sqrt{a\sigma P/E\varphi T}$$

4.3 塊コークスの強度

マクロ構造としての塊コークスの強度は、各種要因 (き裂、ミクロ構造、製造条件に関する要因など) の影響

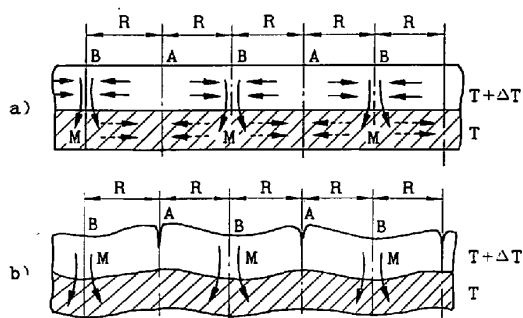


図4 セミコークスおよびコークス生成過程における収縮機構²¹⁾
 a) 収縮抵抗
 b) 熱的曲げ応力(モーメントM)によるセルへの分割

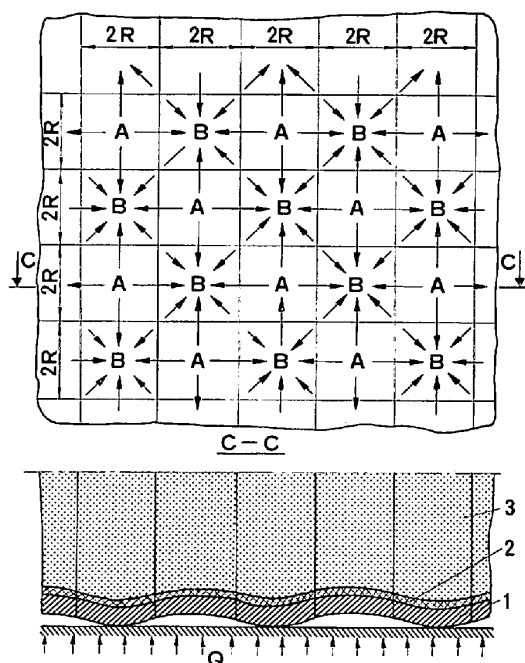


図5 コークスケーキの曲り²¹⁾
 1 殻(コークス, セミコークスの固い層)
 2 軟化層
 3 粉炭 Q: 入熱

をうけるので、物理化学的次元での絶対値で表示することは困難である。したがって、実用上は、経験的な各試験法に基づいた強度指数で表示し使用されている。

これら強度特性は、普通、潰裂強度および摩耗強度の2つに分けられる。ここで潰裂強度^{*4}とは、落下、圧潰、衝撃などによるコークス塊の小片への破壊に対する抵抗性を示すものであり、摩耗強度とは、コークス基質の組織、構造によつてきまる性質である²²⁾。これら各強

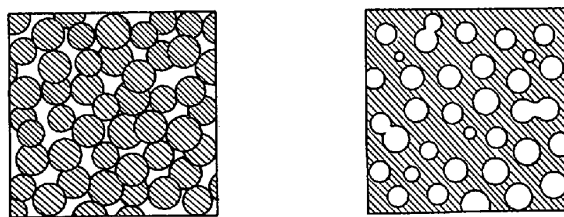
度指数の測定法については、JIS規格²³⁾をはじめ多くの報告があるので説明を省略する。実用上、回転強度試験機を用いることが多いが、WALLACHら²⁴⁾は、この場合の回転数とコークス塊の破壊進行状況の関係を統計的に解析して、破壊生成物の粒度分布から、上述の潰裂強度、摩耗強度に対応する指数を求めている。一般に回転数を多くした場合、摩耗要素が多く含まれてくるので、発生粉の量が耐摩耗性を表している。また、永田²⁵⁾は塊コークスの破壊機構について検討しているが、今後コークス構造との関連で、破壊機構に関する詳細な研究が必要である。なお、コークス強度に関し西の²⁶⁾最近の総説があり参照されたい。さらに、塊コークスの強度については、製造面から、炭化室内におけるマクロ的な構造および品質上の偏析の問題があり、最近注目されているが、これについては第7節でのべる。

5. コークスのマイクロ構造と機械的性質

5.1 コークスのマイクロ構造

コークスは多孔質複合材料として、気孔およびそれを構成する気孔壁とから成り立っている。これらは、原料石炭粒子の熔融あるいはsinteringにより生成するので、マイクロ構造モデルとしては、図6に示す2つの場合が考えられる²⁷⁾。すなわち、石炭粒子の半熔融によつて粒子が接着し、粒子間空隙が気孔として残留した場合がアグリゲート型(A型)であり、一方、石炭粒子が完全熔融したのちに気泡が生成した場合が、スポンジ型(S型)である。実際のコークスは、この両モデルの中間的な形態をとることが多い。また、粒子間のみならず、粒子内にも石炭質の熱分解ガス化により微細な気孔が生成する。高流動性石炭あるいは粘結剤添加装入炭などの場合は、S型により近い構造となり、非微粘結炭多量配合の場合は、A型に近い構造となる。

気孔特性については、気孔率、気孔の大きさおよびその分布、形状などが問題となるが、これらについては、密度測定値から求める容積気孔率²³⁾以外は、検討された例が少なく、比較的最近になつて報告が多くみられるようになった。コークスの気孔には、Åオーダーの微細気孔から、mmオーダーのマクロ気孔まであり、これらをまとめて測定できる方法はない。また、これら各段階の大きさの気孔のコークス品質への影響についても、あま



アグリゲート型(A型) スポンジ型(S型)

図6 コークスのマイクロ構造モデル²⁷⁾

*4 ドイツ語の Stückfestigkeit の意味であるが、適当な表現がないのでこの語を用いた。従来わが国で使用されていた“潰裂強度”の意味は、ドラム強度試験による指数(主として30回転)を指すことが多いので、この場合は、JIS²³⁾で使用されているように“ドラム強度指数”の表現を使用すべきである。

り調べられていない。

Å オーダーの気孔は、ガス吸着を利用する方法が、また水銀圧入法によつて 20 Å ~ 0.25 mm までの気孔が測定され、さらに低倍率光学顕微鏡によつて mm オーダーの気孔が測定されている^{28) 29)}。光学顕微鏡による測定では、やや古く ABRAMSKI and MACKOWSKY の方法³⁰⁾が有名であり、つぎの各項目が測定される*5。この方法

Dichtigkeit (緻密性) : 気孔面積に対する壁面積の比

Porigkeit (小孔性) : 気孔の小ささの指標

Zelligkeit (薄壁性) : 壁の薄さの指標

Porenmittel (平均気孔径)

Wandmittel (平均壁厚)

は、手動測定であるため非常に時間を要し、かつ繁雑であるため、最近になつて television system と computer を組み合わせた自動測定法が試みられるようになった。その中でも、PATRICK らによる automatic image analyser^{31) ~ 33)}が有名である。この方法によれば、気孔率、気孔周辺長、気孔数、気孔径分布、気孔壁厚分布、さらに Feret 径³⁶⁾、気孔形状係数などが測定できる。今後これらの方法を用いて、コークスの気孔特性の解明とともに、コークスの物理化学特性との関係の解明が期待される。

気孔壁部分は、コークスを構成する炭素質部分であり、この部分の構造要因として化学組成(元素分析、灰分分析)の他に、光学的異方性組織および結晶化度が考えられる。コークス炭素に光学的異方性がみられることを初めて報告したのは、RAMDOHR³⁴⁾だといわれているが、その後 MACKOWSKY^{30) 35)}が、光学的異方性のモザイク構成分と原料石炭の軟化流動性の関係を指摘し、一方、BROOKS and TAYLOR³⁶⁾が、ピッチおよび類似物質の炭化過程における偏光組織成分の変化について報告して以来、とくに注目されるようになった。わが国では杉村ら^{37) 38)}の報告、外国では GOLDRING³⁹⁾、PATRICK ら^{40) 41)}の報告が代表的であり、微粒モザイクから流れ構造までの各組織について、また原料石炭の石炭化度との関係について検討されている。なお、これに関連して、乾留過程の定量的追跡手段として石炭、セミコークス、コークスの反射率、および BIREFLECTANCE^{*7}を測定することが試みられており、これについては、MURCHISON⁴²⁾の報告が詳しいので参照されたい。

最後に、気孔壁部分のもう一つの構造特性である結晶化度すなわち黒鉛化度については、X線回折により調べられているが、すでにのべたように、原料、乾留条件の相違のため黒鉛の場合のようにはつきりした回折線を示さないが、試料間の相対的比較のために使用されている。

*5 日本語訳は九大高橋良平教授による。

*6 一定方向の2本の平行線で気孔または粒子を挟んだときの、平行線間距離で表される径。

*7 光学的異方性組織の最大反射率と最小反射率の差

5.2 ミクロ構造と機械的性質

コークスは脆性材料とみなされ、外力により脆性破壊を示すことが知られている。したがって、脆性破壊に関する GRIFFITH の理論の適用⁴³⁾が可能であろう。すなわち、コークスに内在する微少き裂などの構造欠陥が、応力集中点として作用しコークス基質強度を低下させる。GRIFFITH によれば、破壊強度は次式で表される。

$$\sigma = \sqrt{2\gamma_s E / \pi c}$$

ここで、 σ : 破壊強度、すなわち GRIFFITH 応力と呼ばれ、内在き裂が自然に成長するかどうかの限界応力

γ_s : 表面エネルギー

E : ヤング率

c : き裂長さの半分

実際に構造欠陥として作用する因子は、微少き裂のほか、気孔³⁸⁾、原料石炭中の不活性粒子、および光学的異方性組織の界面などが考えられるが、これらの要因はコークスの製造条件とともに複雑に絡み合っており、ほとんど解明されていない。

GRIFFITH の式からみて、ヤング率の大きいほど、またき裂は小さいほど破壊強度は大きい。そこで、機械的性質としてヤング率および引張強度 (tensile strength by diametrical compression test) について若干ふれておく。なお、これらの測定法については PATRICK らの報告²⁸⁾を参照されたい。ヤング率については、井上ら^{44) ~ 46)}、BLAYDEN⁹⁾、PATRICK ら⁴³⁾、GRYAZNOV ら¹⁴⁾、FILONENKO ら¹²⁾、磯部ら⁴⁷⁾の報告があり、引張強度については、BLAYDEN⁹⁾、PATRICK らの一連の報告^{43) 48)}、宮川ら⁴⁹⁾の報告がある。これらの報告について多少とも共通的な結果をあげると、つぎのとおりである。まず、ミクロ構造との関係では

① 気孔率が小さいほどヤング率、引張強度は大きい。

② 気孔壁厚の大きいほど引張強度は大きい。

また、コークス製造条件との関係では

③ ヤング率は、乾留温度の高いほど、強粘結炭配合量の多いほど、石炭粉碎粒度の小さいほど大きい。

④ 引張強度は、粘結剤添加により、また添加粉コークスの粒度の小さいほど大きくなる。

なお、磯部ら⁴⁷⁾は、コークスの弾性挙動について統計的シミュレーション解析を行い、さらにヤング率の変化に複合則を適用して解析を行つているが、これは今後の新しい研究手段の方向を示すものとして注目したい。

以上のべたように、ミクロ構造と機械的性質の関係については、コークスを多孔質複合材料として材料科学の研究対象とした研究が、やつと始まりつつある段階であり、今後の発展が大いに期待される。実用上の見地からは、たとえば PATRICK らが、材料強度に関する WEI-

*8 気孔は、構造欠陥として応力の集中および緩和両方に作用する。また気孔の形状が、重要な作用をすることが考えられる。

BULL の統計理論を適用して検討した結果⁴⁸⁾からもわかるように、ミクロ構造的に均一で構造欠陥の少ないことが、コークス基質の機械的強度を維持する上から重要であることがわかる。

6. コークスの高温性状

高炉の解体調査によつて、高炉の炉内状況およびコークスの炉内挙動が明らかにされ、高炉内高温部（鉱石、スラグ、メタル、CO₂、アルカリ蒸気などの共存下）におけるコークスの粒度および強度の重要性が、あらためて認識されてきた。その結果、コークスの高温性状が、ミクロおよびマクロ両面から種々検討されている。しかし、羽口部を含めた高炉内高温部でコークスが曝される外部条件を、正確に把握しにくいことや、高温での実験の困難さなどのため、コークスの理想的な高温性状については、いまだ確定されておらず今後の重要課題となっている。

ここでは、コークスの高温性状に関する研究について、基本的と考えられる2、3の問題についてのべたい。なお、これに関連する問題について、宮川⁵⁰⁾、奥山⁵¹⁾、館⁵²⁾の最近の総説がある。

6.1 高炉内におけるコークスの挙動

新日鉄における高炉解体調査の結果⁵³⁾によれば、高炉へ装入された塊コークスは、シャフト中段まではほとんど変化せず、シャフト下段部から性状変化がはじまる。その場合、炉容、操業条件、装入前コークスの品質によつて、変化の程度、内容は異なるものと考えられている。しかし、基本的には、コークス組織成分の選択的ソリューションロス反応により多孔質化して脆弱化し、炉内を降下する際に生ずる摩擦、あるいはレースウエー内での機械的衝撃などによつて粉化して行くものと推察される。このことは、その後の解体調査^{54)~57)}においても確認されており、コークスの高温性状研究推進の有力な契機ともなっている。一方、稼働中の高炉について短時間休風時に、羽口サンプラーにより羽口水準の炉内試料を採取することが試みられており、コークスの性状変化についても有効な資料がえられつつある^{58)~60)}。また、イギリス (ECSC) においても、羽口採取コークスについて系統的な研究が行われている⁴³⁾⁶¹⁾⁶²⁾が、この場合は、休風時に羽口部分の試料を掻き出して採取している。

以上の field test においては、今後解決を要する各種の問題があるが、これらはほぼつぎのように整理できよう。

1) 炉内試料採取法：解体調査は、注水冷却、不活性ガス冷却のいかにかわからず、採取試料は“屍体解剖”試料であり、鉱石、スラグ、メタルのみならずコークスについても、得られる情報には限界がある。また、羽口サンプラーによる場合も、炉内採取位置の確定や、とくに大粒試料の場合、果たして偏析のない試料が採取でき

ているかなどについて問題点が残されており、今後これらの改善や、さらに新しい採取法の開発が必要である。

2) 高炉の炉内条件：採取試料の性状調査結果から、コークスの高炉内挙動や高温性状を推定する場合、炉内条件、すなわち、温度、雰囲気組成（ガス、アルカリ、イオウ化合物など）、圧力、充填構造（融着帯、炉芯部コークスの動きなど）、およびそれらと高炉操業条件の関係が正確に把握されている必要がある。これらは、炉内測定やシミュレーション計算、さらには解体調査の進歩を待つのみであるが、一方で、これらの情報は、コークス高温性状に関する実験室的なシミュレーション実験結果の解釈や評価上、きわめて重要な意味をもっている。第2節でのべたように、これまでコークスの品質研究の“目標が定まらな”かつた理由も、実はこの点にあると考えられる。したがって、従来のコークスの品質研究は、とかく endless になりがちであつたといえよう。

3) 高炉高温部でのコークスの劣化機構：解体調査や羽口試料などの解析により、劣化状況の基本的パターンは明らかになつてきたといえる。しかし、高炉にとつてもつとも重要な高温部でのコークスの粒度変化⁶³⁾および粉の発生機構⁶⁴⁾については、いまだ不明な点が多い。これらは、前述した測定法の進歩に期待するところが大きい。

4) 高温性状パラメータ：現在まで各種の試験法に基づくパラメータが報告されており、主なものを大別すると CO₂ 反応性および高温強度の2つになる。この中、実用上注目を浴びている高温強度について、これまでの報告をまとめると表2のようになる。この中でも、いわゆる“広畑方式”⁸⁷⁾といわれている小型反応後強度（略称 CSR, Coke Strength after CO₂ Reaction）が、現在もつとも普及している。この方法は、測定が比較的簡単であることと、高炉操業指数との間に比較的良好な相関がえられていることもあつて、国内⁸⁹⁾のみならずヨーロッパ⁶²⁾⁹⁴⁾でも使用され始めたようである。

しかしながら、前述したように高炉内条件が明確に把握されていないため、CSR 指数の意味づけを必ずしも確定できず不明確な点が残されている。現状では、限られた範囲での工程管理的な使用（高炉操業およびコークス製造）には役立つおり、またそのようにこの指数を解釈すべきであろう。今後、高炉内条件の明確化とともに、さらに合理的な性状パラメータの開発が望まれる。

6.2 コークスの高温反応による性状変化

コークスが高炉内条件下で高温に加熱されると、コークス炭素の黒鉛化の進行や、無機成分の揮発に伴い気孔状態も変化する。一方、CO₂ などの反応によりコークス炭素がガス化揮発する。これらの結果、コークス基地

*9) 本協会コークス部会では、昭和55年4月にコークス熱間性状測定法検討小委員会を設け、本法の国内各社における使用状況調査、および共通試料によるチェック実験を実施中である。

表 2 コークスの高温強度試験

No.	種 類	内 容	文 献
1	高温回転強度 (ボール入り)	N ₂ 雰囲気中, 鋼または磁性ボール入り回転体へ試料を装入, ~1000°C	64~67
2	高温回転強度 (ボールなし)	同上, ボールなし 最高1500°C	68~79
3	高温圧潰強度	N ₂ 雰囲気中で加熱し圧潰. ~1400°C, 1648°C	80, 81
4	高温衝撃強度	N ₂ 雰囲気中で加熱し, (~1000°C) 落下または熱風で衝突させる.	82, 83
5	高温反応回転強度	CO ₂ 共存下, 高温での回転強度を測定	84, 85
6	高温反応後回転強度	CO ₂ 共存下, 高温で反応させたのち, 冷間で回転強度を測定	86, 87
7	高温反応後熱間回転強度	CO ₂ 共存下, 高温で反応させたのち, N ₂ 雰囲気中高温で回転強度を測定	88
8	燃焼粉化性	CO ₂ 共存下 (O ₂ 不含), 高温噴流層でコークスのガス化反応を行った時の粉化率の測定	89, 90
9	高温引張強度	高温下での引張強度の測定	91
10	羽口先燃焼シミュレーション 炉	羽口先におけるコークスの燃焼実験により, コークスの燃焼特性, レースウェー特性の調査	92, 93

は劣化して、強度および粒度が低下するとともに粉を発生する。このようなコークスの高温における性状変化については、これまで内外ともに多くの研究が行われているが、とくに最近では高温強度のすぐれたコークスをつくるための製造条件について、研究が活発に進められている。この場合、コークスの劣化は、その実体である組織や構造と密接に関連しているため、物の実体に則した合目的な研究目標が必要であるが、すでにのべたように、現状では、理想的なコークスのあるべき組織、構造像が把握されていない。

しかし、実用的な立場からは、いわゆる“CO₂ 反応後強度”が重要視されており、これについては、つぎのような2つの前提のもとに研究が進められているといえよう。すなわち、①CO₂ 反応後強度は、従来の冷間強度とは全く別のコークス特性であり、支配要因も異なる。②反応温度も、高炉内を考慮して羽口燃焼帯へ至る1500°C以上を考える。したがって、高炉高温帯での炉内濃縮成分であるアルカリ、イオウ、Znなどの影響を考慮する必要がある。55年春に行われた、本協会第99回講演大会討論会における講演は、ほとんどすべて、この線に沿った研究であつたといえよう⁹⁵⁾。また、外国でもこの分野の研究がみられるようになってきた⁴³⁾⁶²⁾⁹⁶⁾⁹⁷⁾。以下、コークスの高温反応による性状変化を、化学構造の変化、熱的劣化、反応劣化の3点より概説する。

1) 高温反応による化学構造、組成の変化⁵⁰⁾⁹⁸⁾

コークスには、高温に加熱した場合黒鉛化しやすいコークス (soft carbon) と、黒鉛化しにくいコークス (hard carbon) とがある。これらは、原料石炭との対比でみると

中揮発分瀝青炭>低揮発分瀝青炭>高揮発分瀝青炭のように、中揮発分瀝青炭が黒鉛化性が一番大きい。黒鉛化度は、通常、X線回折による L_a (a軸方向の結晶子の大きさ)、および L_c (c軸方向の結晶子の大きさ) をパラメータとして表される。soft carbon では、 L_c は1000°C以上で著しい発達を示すが、 L_a は1500°C程度までは徐々に、2000°Cを超えると速くなつて100Å以上になり、3000°C付近では数千Åにもなる。hard carbon では、2000°C以上になると黒鉛化が進行するといわれているが局部的にしか進行しない。

高温に加熱した場合、吸着ガスの脱着、灰分やS, N, Pなどの減少が起こる。Sについては、石炭、コークスの脱硫、Nについては、環境問題としてのNO_x対策の面から検討されているが、それらの存在形態については不明な点が多く残されている。

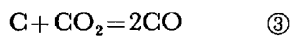
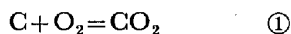
2) 熱的劣化⁴³⁾⁵¹⁾⁷⁰⁾⁹⁹⁾

熱的劣化においては、コークス構造における基質部分の光学的異方性組織間における膨脹、収縮の差によつて微小き裂がある範囲では見掛上閉じたり、また増加してマクロき裂へ成長したりすることが考えられ、これが重要なポイントとなる。この場合、コークス基質の機械的

特性値としては、硬度、ヤング率、および破壊強度（引張強度、曲げ強度）などのパラメータで表示されることが多い。このような観点から従来のデータをみてみると、1000°C以上では、前述のように黒鉛化の進行によつてマイクロ硬度は低下する。乾留温度程度（～1300°C）までは、コークスが多少膨脹して微少き裂が閉じるため、むしろ引張強度は上昇するが、それ以上の温度になると収縮に伴う微少き裂の増加のため引張強度は低下する。その他、温度上昇による灰分の揮発によつて気孔率が増加し、これが強度低下の一因となつている。また、ドラム強度も1300°C付近から低下している。しかし、従来、基質強度を表すと考えられているマイクロストレングスは、処理温度上昇とともに上昇しており⁷⁰⁾¹⁰⁰⁾この指数の解釈については今後の課題であろう。

3) 反応劣化⁴³⁾⁵⁰⁾⁵¹⁾

反応劣化においては、コークス基質とCO₂を主体としたガス（共存するアルカリなどの触媒作用を含む）との反応により、コークス壁を構成する組織成分が選択的にガス化して機械的性質の劣化を生じ、強度の低下、粒度の減少および粉の発生が起こる。コークスとガスとの主な反応は、つぎの3種類が検討されているが、



これらは、羽口先およびシャフト部で主として進行していると考えられるソリュージョンロス反応（②、③、③の方が量的に多く重要）、および羽口先での燃焼反応①に対応する。また、塊状コークスがガス化反応をうけて粉化する場合の機構に関する反応速度論的な検討¹⁰¹⁾から、コークスの粉発生速度 V は次式で与えられる。

$$V \propto [(1-f_c)/f_c] \cdot (K_c \cdot D_0)^{1/2}$$

ここで f_c : 限界ガス化率

K_c : 塊コークスの容積基準反応速度定数

D_0 : コークス粒内の有効ガス拡散係数

この式からみると、 f_c 、 K_c はコークス基質すなわち壁部分の性質に関する項であり、 D_0 はコークスの気孔に関する項と考えられよう。

以上は、反応劣化の概況をきわめて簡単にのべたに過ぎないが、反応速度式や反応性に影響する要因として、コークスの製造条件、コークスの組織、構造、アルカリなどの灰組成々分、高炉内条件などについて多くの報告がある。ここでは、これらについて触れる余裕がないので、文献⁵⁰⁾⁵¹⁾にあげられた各報告などを参照されたい。また、実用上CO₂反応後強度が重要であるが、これについては前節でのべた。

反応劣化については、前述の熱的劣化と交絡した現象であり、その要因分離は困難である。また、これはコークス組織成分の選択的ガス化反応によつて進行するので、組織成分の均一性の程度によつて劣化の効果（反応

後強度）が大きく影響をうけるため、強度測定結果の再現性は必ずしもよくない場合がある。多くの研究の結果、各論的な現象や事実の蓄積はかなり豊富となつているが、全体像を的確に思考体系としてまとめるには至つておらず、今後に残された課題である。とくに、次節でのべるようにコークス製造の立場からは、コークスの高温性状の推定が可能になることが理想であろう。

7. コークス品質の“つくり込み”

コークス製造研究の目標は、一定品質のコークスをつくるための条件確立にある。この“品質”は、高炉使用上の立場から合目的的に定められたものでなければならない。それは、実用上は実際に高炉で使用する塊コークスのmassとしての平均的な品質パラメータであるかも知れないが、コークス製造の立場からみると、原料石炭から乾留工程を経てコークス組織、構造が生成するので、コークスの組織、構造に基づいた品質指数であることが望ましい。その上で、初めて有効な操業管理用の品質パラメータをきめることができるであろう。

したがつて、ここではコークス品質研究の究極目標の1つである*10コークス品質の“つくり込み”、すなわち多孔質複合材料であるコークスの複合プロセスの条件確立の立場から、若干の考察を試みたい。

7.1 コークスのマイクロ構造の生成要因およびその制御

はじめにのべたように、コークスの工業的次元でのマクロ構造（コークス粒度）を支配する大きな要因は、コークス化過程における再固化収縮時のき裂生成であり、その概況はすでにのべたとおりである。ここでは、さらにマイクロ構造の生成過程についてのべる。

コークスのマイクロ構造を制御することによつて、種々の品質特性をもつたコークスをつくるのが可能である。そのために必要なマイクロ構造そのものの定量的な把握や、さらに機械的性質および化学的性質との関係は、さきののべたように、やつと研究が始まつた段階であり、したがつてマイクロ構造の制御についてもこれからの問題である。

マイクロ構造のうち、光学的異方性組織については、すでに第5節でのべたが、さらに乾留速度、置時間などを変えることによつてこれらの組織を変えうることが報告されている^{102)~104)}。これに対し気孔構造については、支配要因が複雑であり報告は少ない。MACKOWSKY¹⁰⁵⁾は、石炭化度および石炭粒度によつて乾留過程の膨脹性（したがつてセミコークスの気孔径）の異なることを示した。ついで、HAYS¹⁰⁶⁾は、コークスの気孔構造を支配するのは軟化熔融過程であり、さらに再固化過程でうけるcompaction process*11の重要性をのべ、図

*10 他の1つは、高炉内におけるコークスの反応状況解明を通じてコークスの使用条件を確立することにあるといえよう。

*11 隣接する固化したセミコークス層の抵抗によつて、軟化層の膨脹が抑えられる過程を指しており、この結果、気孔形状に方向性を生じる。

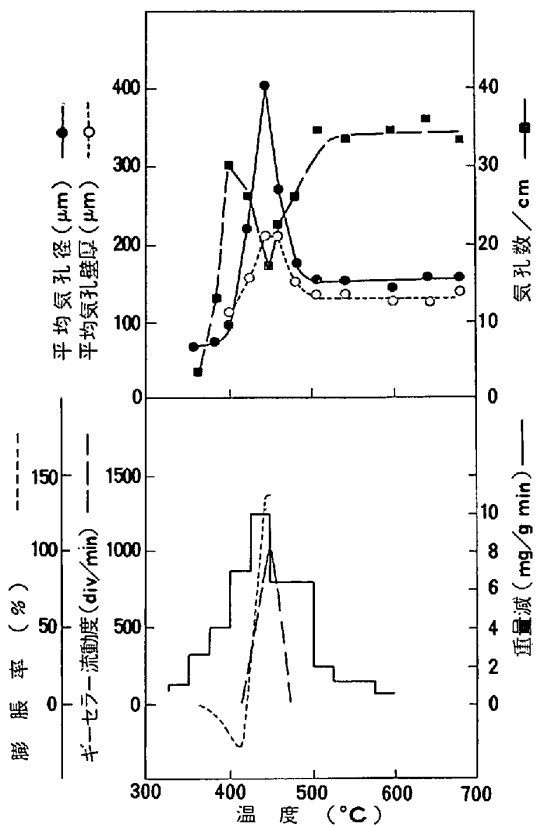


図7 気孔構造の生成とコークス化特性指数の関係¹⁰⁶⁾

7のようなデータを示している。さらに、この効果を検出できるような石炭のコークス化性試験法の開発が必要であることを指摘した。また、compaction をうける前の軟化膨脹状態での平均気孔径、平均気孔壁厚、および compaction ratio は、石炭の全膨脹率とよい相関を示すが、セミコークスの気孔に対しては、軟化溶融状態での気孔内の揮発分の量や溶融物の物性（表面張力、粘性など）の両方が影響するので、図7の関係が単純にセミコークスの状態を示すとは限らない。TAITS¹⁰⁷⁾ も HAYS らと同様の趣旨の実験結果を報告している。

気孔生成機構に関する最近の動向としては、ATTAR¹⁰⁸⁾ が、化学反応によるガス発生を伴った場合の粘稠液体における気泡発生モデルを粘結炭の乾留へ適用した例、あるいは Miura らが char のガス化過程における気孔生成¹⁰⁹⁾、および粘結炭乾留時の気孔生成¹¹⁰⁾ について、それぞれ理論解析を行っている。

以上のように、マイクロ構造としての気孔および光学的異方性組織の生成機構については、実験的および理論的検討が始められた段階であり、今後の進歩によつてマイクロ構造の制御、すなわち所定のコークス品質の設計が可能となつてくるであろう。

一方、コークス製造の経験面においては、石炭の配合、組織成分、装入密度、粉碎方法および粒度、加熱速度などが、生成コークスの構造や品質に影響することが

知られているので、上述の基礎研究とあいまつて今後の進歩が期待される。この分野に関連する最近の動向として、コークス塊1ヶの頭部（加熱壁側）と尾部（炉中心側）間に構造や品質の差があり¹¹¹⁾、また炭化室内の位置別にも、かなり大きい品質差がある¹¹²⁾ ので、これらの差をなくしてより均一な品質のコークスを製造するための条件検討が行われ始めており、今後の発展が待たれる。

7.2 コークス品質の推定

上述のように、将来、マイクロ構造の制御要因が把握できれば、それに基づいてコークスの品質-構造-製造条件の3者間の関係が明確となり、コークス品質の合理的推定が可能となるはずである。しかし、現状では経験的な形でのみ、しかも限られた条件の下での推定が行われている。すなわち、従来もつともコークス品質への影響度の大きい石炭配合の影響については、いわゆる配合理論、配合基準の問題として多くのデータの蓄積のもとに経験則が確立されている。これについては、筆者の別の総説¹¹³⁾¹¹⁴⁾ を参照されたい。また、石炭特性以外に、製造条件（装入炭粒度、加熱条件）を考慮した推定法としては、SIMONIS¹¹⁵⁾ の方法がある。

今後のコークス品質推定のあり方については、とくに高温性状を考える場合、上にも述べたように、コークスの組織、構造を媒介とした製造条件へのアプローチが必要である。この場合、製造条件に関する要因は、大きくわけて原料石炭の特性に関するもの、事前処理条件に関するもの、および乾留条件に関するものの3つに分けられる。したがつて、これら3種の製造条件の関数としてコークス品質が決められることになるが、具体的には、原料石炭特性値の実験的把握、および事前処理、乾留に関する要因構造の理論的確立と、これら3種の要因間の関係を実験的な相関式の形で整理して、コークス構造および品質と関連づけるのが現実的な方法であろう。このような試みとして、最近の杉辺ら¹¹⁶⁾¹¹⁷⁾ の報告に注目したい。すなわち、彼等はコークスのドラム強度の本質について検討し、その構成要因の1つとして、セミコークスの引張強度を考え、これを支配する要因を乾留過程における石炭粒子の融着 (caking) に関するC因子として理論的に求めた。さらに第2の構成要因として、セミコークス内部に発生する熱応力によつて生成するき裂 (Fissure) を考え、これをF因子として理論的考察の下に誘導した。ついで、これら2因子を、原料石炭の工業分析、ギーセラー流動度、石炭の粉碎粒度、および乾留時のフリー温度から実験的に求めて、ドラム強度 (DI%) を推定する方式を確立している。

8. 結 言

高炉用コークスの品質研究について、その基本的性格、最近の動向および今後の目指すべき方向について概

説した。従来、この分野は経験主導型の傾向のもつとも強い技術の1つであるので、今後の技術革新のためには、理論主導型の研究パターンへと変革する必要があると考え、そのために必要な思考体系を確立するにはいかにあるべきかについての筆者なりの提言を含めたつもりである。

高炉用コークスの品質といつでも、内容的にはかなり広範な基礎知識、技術分野にわたること、十分な調査時間をとれなかつたことなどのため、内容的に表現の不十分な点、不適切な点があるかも知れないが、筆者の意とするところを汲んでいただき、今後さらにこの分野の進歩について積極的な御意見をいただければ幸いである。

なお、本報告でのべたような内容は、現在の日本の企業内研究の条件下では、研究対象として取り組みにくい点を含んでいる。また、大学、公立研究機関においても、必ずしも今直ちに取り組める態勢にはないと考えられる。しかし、幸いに現在、本協会特定基礎研究会においては、原料炭の基礎物性に関する研究が、大学への委託研究として実施されているので、今後、この研究会を拡充強化することにより、産学共同の形で推進するのが有効ではないかと考え、あえて最後に提案したい。

文 献

- 1) 若狭良一: 化学と工業, 32 (1979), p. 12
- 2) 鈴木驥一: 日本鉄鋼協会第 99 回講演大会討論会におけるコメント (1980)
- 3) 畑 敏雄: 複合材料 (日本化学会編), 化学総説 (1974) 8, p. 2 [東京大学出版会]
- 4) A. F. BOYER, A. LADAM, and J. L. SOULÉ: Rev. Ind. Min., 34 (1953), p. 592
- 5) J. L. SOULÉ: Fuel, 34 (1955), p. 68
- 6) R. ROISON, P. FOCH, and A. BOYER: Le Coke, (1970), p. 150 [Dunod]
- 7) 吉田雄次: コークス技術年報 (コークスシリーズ 5), (1954/55), p. 67, p. 81
- 8) 吉田雄次: 同上 (コークスシリーズ, 6), (1956) p. 14
- 9) H. E. BLAYDEN: The Yearbook of the Coke Oven Managers' Association, (1966), p. 197
- 10) Yu. Ya. FILONENKO, I. A. PYZHENKOV, V. N. SHARIPOV, G. N. MAKAROV, and I. M. DOROFEEV: Coke and Chem., USSR, (1975) 2, p. 15
- 11) Yu. Ya. FILONENKO, V. I. EREMOV, V. N. SHARIPOV, and G. N. MAKAROV: 同上, (1975) 4, p. 15
- 12) Yu. Ya. FILONENKO and V. N. SHARIPOV: Solid Fuel Chem. (USSR), 12 (1978) 2, p. 104
- 13) L. I. ERKIN: Coke and Chem., USSR, (1970) 9, p. 15
- 14) N. S. GRYAZNOV, Yu. A. NECHAEV, and A. I. ZOLOTUKHIN: 同上, (1972) 7, p. 20
- 15) Yu. A. NECHAEV and N. S. GRYAZNOV: 同上, (1974) 2, p. 29
- 16) Yu. A. NECHAEV and N. S. GRYAZNOV: 同上, (1974) 8, p. 20
- 17) Yu. A. NECHAEV and N. S. GRYAZNOV: 同上, (1974) 11, p. 25
- 18) Yu. A. NECHAEV, E. V. BELYAEV, V. I. SUKHARUKOV, N. S. GRYAZNOV, I. M. LAZOVSKII, and O. S. MOROZOV: 同上, (1976) 12, p. 22
- 19) N. S. GRYAZNOV, L. V. KOPELIOVICH, and Yu. A. NECHAEV: Khim. Tverd. Topl., (1977) 3, p. 104
- 20) Yu. A. NECHAEV, N. S. GRYAZNOV, G. I. NECHAEVA, P. Ya. NEFEDOV, and P. I. SHASHMURIN: Coke and Chem., USSR, (1977) 8, p. 19
- 21) A. P. KONYAKHIN, A. P. FOMIN, and I. Z. SHATOKHA: 同上, (1973) 8, p. 16
- 22) W. RADMACHER: Handbuch des Kokereiwesens (Herausgeg. O. Grosskinsky), Bd. I, (1955), p. 392 [Karl Knapp Verlag]
- 23) JIS K 2151-1977 コークス類の試験方法
- 24) R. V. WALLACH and H. S. SICHEL: J. Inst. Fuel, 36 (1963), p. 421
- 25) 永田賢司: コークス技術年報 (コークスシリーズ 5), (1954/55), p. 104
- 26) 西 徹: 燃協誌, 58 (1979), p. 926
- 27) 西 徹, 山口徳二, 原口 博, 美浦義明, 桜井 哲: 鉄と鋼, 66 (1980), A9
- 28) J. W. PATRICK and H. C. WILKINSON: Analytical Methods for Coal and Coal Products, (ed. by C. KARR, Jr.), II, (1978), p. 339 [Academic Press]
- 29) O. P. MAHAJAN and P. L. WALKER, Jr.: 同上, I, (1978), p. 125 [Academic Press]
- 30) C. ABRAMSKI and M.-Th. MACKOWSKY: Handbuch der Mikroskopie in der Technik, (ed. by H. FREUND), Bd. II., Tl. 1, (1952), p. 311 [Umschau-Verlag]
- 31) Brit. Carbonization Res. Assoc.: Carbonization Res. Report, No. 18 (1975), No. 31 (1976)
- 32) J. W. PATRICK, M. J. SIMS and A. E. STAGEY: Dtsch. Keram. Ges., Carbon '76, Prepr., (1976), Baden-Baden, p. 211
- 33) J. W. PATRICK, M. J. SIMS, and A. E. STAGEY: J. Microscopy, 109, (1977) 1, p. 137
- 34) P. RAMDOHR: Arch. Eisenhüttenw., 1 (1928), p. 669
- 35) M.-Th. MACKOWSKY: Brennstoff.-Chem., 30 (1949), p. 44
- 36) J. D. BROOKS and G. H. TAYLOR: Chemistry and Physics of Carbon, (ed. by P. L. WALKER, Jr), 4 (1968), p. 243 [Marcel Dekker]
- 37) 杉村秀彦, 熊谷光照, 木村英雄, 本田英昌: 燃協誌, 48 (1969), p. 920
- 38) 杉村秀彦, 熊谷光照, 木村英雄: 同上 49 (1970), p. 744

- 39) D. C. GOLDRING: Meet. 26th Int. Comm. Coal Petrogr. (1973), Paris
- 40) J. W. PATRICK, M. J. REYNOLDS, and F. H. SHAW: Fuel, 52 (1973), p. 198
- 41) J. W. PATRICK, F. H. SHAW, and R. R. WILLEMERS: 同上, 56 (1977), p. 81
- 42) D. G. MURCHISON: Analytical Methods for Coal and Coal Products, (ed. by C. KARR, Jr.), II, (1978), p. 415 [Academic Press]
- 43) J. W. PATRICK and H. C. WILKINSON: The Yearbook of the Coke Oven Managers' Association, (1977), p. 245
- 44) 井上勝也, 谷 秀夫: 燃協誌, 33(1954), p. 587
- 45) K. INOUE and H. TANI: Fuel, 34 (1955), p. 356
- 46) K. INOUE and A. ROPPOGI: 同上, 34 (1955), p. 471
- 47) 磯部光利, 鈴木吉哉, 館 充, 北川英夫: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 307
- 48) J. W. PATRICK and A. E. STACEY: Fuel, 51 (1972), p. 81, p. 174, p. 206, 52 (1973), p. 27, 54 (1975), p. 213, p. 256, 57 (1978), p. 258
- 49) 宮川亜夫, 藤島一郎: 燃協誌, 54(1975), p. 983
55 (1976), p. 30
- 50) 宮川亜夫: 同上, 58 (1979), p. 940
- 51) 奥山泰男: 同上, p. 954
- 52) 館 充: 同上, p. 967
- 53) 小嶋鴻次郎, 西 徹, 山口徳二, 仲摩博至, 井田四郎: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 570
- 54) 佐々木寛太郎, 羽田野道春, 渡辺雅男, 下田輝久, 横谷勝弘, 伊東孝夫, 横井 毅: 同上, p. 580
- 55) 奥山泰男, 柳内 衛, 宮津 隆: コークスサーキュラー, 28 (1979), p. 130
- 56) 奥山泰男, 荒木 茂, 柳内 衛, 宮津 隆: 同上 29 (1980), p. 86
- 57) 宮津 隆, 福島 勤, 奥山 泰男, 羽田野道春, 下田輝久: 高炉内現象とその解析 (高炉内反応部会中間報告), (1979), p. 188 [日本鉄鋼協会]
- 58) 西 徹, 原口 博, 美浦義明, 桜井 哲, 斧勝也, 彼島秀雄: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1820
- 59) 石川 泰, 稲垣憲利, 山田寛之, 木村 淳, 矢動丸成行: 同上, 65 (1979), S 29
- 60) 研野雄二, 須賀田正泰, 中村 展, 石田哲男, 中込倫路, 安倍 勲, 小宮良平: 同上, 64(1978), S 53
- 61) J. R. MONSON and H. C. WILKINSON: Coal, Coke, and the Blast Furnace, Proc. Intern. Conf., Middlesbrough, (1977), p. 83
- 62) R. R. ADAIR, J. R. MONSON, R. R. WILLEMERS, J. S. WALKER, and H. C. WILKINSON: Coke Oven Techniques, Proc. Round Table Meeting, Luxembourg, (1978), p. 186 [Comm. Europ. Comm.]
- 63) 羽田野道春, 宮崎富夫, 岩永祐治: 住友金属, 32 (1980), p. 1
- 64) 鈴木 信, 菊池淑矩: コークス技術年報 (コークスシリーズ, 14), (1965), p. 45
- 65) 宮津 隆, 小泉哲人, 福山辰夫, 森山幸治: 燃料協会第 43 回コークス特別会講演, (1967)
- 66) 松阪 治, 森 幹夫, 池尻平三郎: コークスサーキュラー, 17 (1965), p. 61
- 67) N. M. SMOLYANINOVA, A. A. KAPLIN, and L. M. VASILEVA: Coke and Chem., USSR, (1960) 12, p. 24
- 68) 奥山泰男, 柳内 衛, 室屋正廣, 宮津 隆: 鉄と鋼, 62 (1976), S 27
- 69) 中谷文忠, 角南好彦: 燃料協会第 45 回コークス特別会講演, (1968)
- 70) 角南好彦, 西岡邦彦, 岩永祐治, 小川真資, 押栗憲昭: 鉄と鋼, 66 (1980), A 17
- 71) J. VARGA: Blast Furn., Coke Oven and Raw Mat., Proc., AIME, 19 (1960), p. 605
- 72) 城 博, 井田四郎, 西 徹: 燃料協会第45回コークス特別会講演, (1968),
- 73) 和佐 昭, 中井利明: 燃料協会第 49 回コークス特別会講演, (1970)
- 74) 熊井順二郎, 白石 稔, 吉田雄次: コークスサーキュラー, 17 (1968), p. 53
- 75) N. N. GUPTA: J. Mines, Metals and Fuels, 12 (1964), p. 235
- 76) G. W. BIRGE, J. H. LYNCH, Jr., and D. E. WOLFSON: U. S. Bur. Mines, Rep. Invest. 6814, (1966), p. 16
- 77) E. RAMMLER and K. JACOB: Freiburger Forschungsh. A 422 (1967), p. 35
- 78) H. ECHTERHOFF: Stahl u. Eisen, 81 (1961), p. 992
- 79) K. BRADSHAW and H. C. WILKINSON: J. Inst. Fuel, 42 (1969), p. 112
- 80) 鹿子木立郎, 角南好彦: コークス技術年報 (コークスシリーズ, 14), (1965), p. 59
- 81) M. O. HOLOWATY and C. M. SQUARCY: J. Metals, 9 (1957), p. 577
- 82) 鈴木 信, 大槻雄三: コークス技術年報 (コークスシリーズ, 13), (1964), p. 85
- 83) K. K. HUMPHREYS: Blast Furn. Steel Pl., 10 (1963), p. 1065
- 84) 城本義光, 松岡 宏, 木場崇一, 米沢賢一: コークスサーキュラー, 18 (1969), p. 126
- 85) 菅沢清志, 仁礼尚道, 田坂鋼二, 角南好彦, 日野契芳, 坂井武雄, 安部信義, 篠田正隆: 燃協誌, 51 (1972), p. 668
- 86) 井田四郎, 西 徹, 仲摩博至: コークスサーキュラー, 21 (1972), p. 252
- 87) 村上昭三, 原 義明, 石川 功: 同上, 23 (1974), p. 82
- 88) 柳内 衛, 奥山泰男, 堀内正裕, 宮津 隆: 燃料協会第 62 回コークス特別会講演, (1977)
- 89) 原 行明, 土屋 勝: 鉄と鋼, 62 (1976), S 413, 65 (1979), S 38
- 90) 新日鉄基礎研究所: 日本鉄鋼協会第 13 回コーク

- ス部会資料, (1976)
- 91) 川崎製鉄: 日本鉄鋼協会第 13 回コークス部会資料, 1976)
- 92) 近藤真一, 中村正和, 杉山 喬, 鶴野健夫: 鉄と鋼, 61 (1975), A5, 63 (1977), p. 28
- 93) 羽田野道春, 平岡文章, 福田充一郎, 増池 保: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 505
- 94) Annual Report BCRA, (1978), p. 31
- 95) 美浦義明: 第 99 回講演大会討論会概要, 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1757
- 96) G. PRYDHON and J. M. DUCHENE: Circ. Inf. Techn., 36 (1979), p. 921
- 97) J. GOLECZKA and T. L. ROBERTS: Coke Oven Techniques, Proc. Round Table Meeting, Luxembourg, (1978), p. 221 [Comm. Europ. Comm.]
- 98) 井上勝也: 石炭科学の進歩(馬場有政編), 第 2 集 (1956), p. 269
- 99) 奥山泰男, 宮津 隆, 柳内 衛: 鉄と鋼, 66 (1980), A13
- 100) H. HONDA and Y. SANADA: Fuel, 35 (1956), p. 403
- 101) 原 行明, 中村正和, 小嶋鴻次郎: 製鉄研究, 295 (1978), p. 1
- 102) J. W. PATRICK, M. J. REYNOLDS, and F. H. SHAW: Carbon, 13 (1975), p. 509
- 103) F. GOODARZI and D. G. MURCHISON: Fuel, 57 (1978), p. 273
- 104) 露口亨夫, 山路正広, 杉本行広: 鉄と鋼, 66 (1980), A5
- 105) M.-Th. MACKOWSKY and E.-M. WOLFF: Coal Science, (Advances in Chem. Series, 55), (1966), p. 527 [Amer. Chem. Soc.]
- 106) D. HAYS, J. W. PATRICK, and A. WALKER: Fuel, 55 (1977), p. 297
- 107) E. M. TAITTS: Coke and Chem., USSR, (1978) 12, p. 18
- 108) A. ATTAR: AIChE J., 24 (1978), p. 106
- 109) S. MIURA, P. L. SILVESTON, and K. HASHIMOTO: Carbon, 13 (1975), p. 391
- 110) S. MIURA and P. L. SILVESTON: 同上, 18 (1980), p. 93
- 111) E. M. TAITTS: Coke and Chem., USSR, (1963) 8, p. 31
- 112) 南沢 勇, 山田健彦, 浜村欣次, 神原定良: 燃料協会第 68 回コークス特別会講演, (1980),
- 113) 美浦義明: 燃協誌, 57 (1978), p. 384
- 114) 美浦義明, 奥原捷晃, 西 徹, 山口徳二, 原口博: 製鉄研究, 299 (1979), p. 4, Trans. ISIJ, 投稿中
- 115) W. SIMONIS: Coke in Iron and Steel Industry Intern. Congress, Charleroi, (1966), p. 160, Glückauf-Forschungsh., 29 (1968), p. 103
- 116) 川崎製鉄, 川鉄化学: 日本鉄鋼協会第 20 回コークス部会資料, (1980)
- 117) 杉辺英孝, 宮川亜夫: 燃料協会第 68 回コークス特別会講演, (1980), 鉄と鋼, 66(1980), S69, 64 (1978), S513, コークスサーキュラー, 28, (1979), p. 219