

不活性原料介在のコークス収縮挙動および亀裂生成に及ぼす影響

深田 喜代志*・山本 哲也*²・下山 泉*・庵屋敷 孝思*²
藤本 英和*²・角 広行*

Influence of Inert Materials on Contractile Behavior and Fissure Formation of Coke

Kiyoshi FUKADA, Tetsuya YAMAMOTO, Izumi SHIMOYAMA, Takashi ANYASHIKI,
Hidekazu FUJIMOTO and Hiroyuki SUMI

Synopsis : Inert materials such as coke breeze have a great influence on the contractile and fissure formation behavior of the coke cake as well as coke quality. Firstly, the contraction coefficient and Young's modulus of semi-cookes, which were produced with the different blending conditions of inert materials, inert brand, grain size and blending ratio, were measured. And then coke shrinkage and fissure formation in coke oven were evaluated by the carbonization test and a mathematical simulation model.

Due to the inert materials, micro cracks are generated inside the coke and contraction coefficient and Young's modulus decrease. Inert type, grain size and blending ratio affect the contraction coefficient curve and shrinkage ratio declines with the increase of the difference between coal and inert contraction coefficient, grain size and addition ratio. The existence of inert material also has an important effect on the coke cake structure. Clearance enlarges with the increase of inert size to around 0.30–0.50 mm, but further size increase gives negative effect to clearance. It is considered that the decrease in macro fissure becomes smaller than the increase in micro crack with the rise of inert size.

Key words: coke; breeze; contraction coefficient; Young's modulus; crack; clearance; thermal stress.

1. 緒言

コークスの強度および粒径は高炉の安定操業を維持する上で重要な品質と考えられている。特に、現在は二酸化炭素発生量の削減義務および生産の上方弾力性指向から低還元材比操業、高出鉄比操業への移行が進んでおり、高炉炉下部通気性確保の決め手として、高強度コークスや大粒径コークス製造への期待がますます高まっている¹⁾。

コークス強度については、石炭性状および乾留条件を考慮した制御方法が各種提案^{2,3)}され実操業に適用されてきた。一方、コークス粒径については、石炭性状および乾留条件の影響に関する検討^{4,5)}に加えて、不活性原料を用いた粒径制御に関する検討も行なわれてきた。例えば、不活性原料として粉コークス、石油コークス、無煙炭などを配合した場合のコークスミクロ構造変化や強度評価など様々な基礎研究⁶⁻⁹⁾が実施されてきたとともに、実炉において粉コークスやピッチなどを配合した粗粒コークスの製造も行なわれた¹⁰⁾。不活性原料の界面に微小亀裂が生成し、コークス層全体の見掛け収縮量が低下することにより乾留過程に発生する熱応力が抑制され、この結果、マクロ亀裂の生成量が減少してコークス塊のサイズが大きくなると考えられている。この亀裂構造の変化はコークスの破壊形態

にも影響し、粉コークスを添加して得られたコークスは体積破壊が抑制される一方で表面破壊しやすくなることが報告されている¹¹⁾。

コークス強度および粒径はそれぞれ異なる寸法の亀裂に支配されている¹²⁾ことから、不活性原料の介在条件と亀裂構造の関係を定量的に把握することは高強度あるいは大粒径コークス製造技術を発展させていく上で重要であると考えられる。しかし、亀裂生成挙動を解析するために必要なコークス膨張収縮係数など機械物性値の不活性原料依存性が定量的に評価されていないのが現状である。また、コークス押出性を支配しているケーキ構造も膨張収縮量や亀裂生成挙動に影響を及ぼされているが^{13,14)}、不活性原料の介在条件とコークスケーキ構造の関係も十分には検討されてきていない。

本報告では、不活性原料介在条件の微細亀裂およびマクロ亀裂の生成割合に及ぼす影響を定量的に把握することを目的として、まずは微細亀裂発生量の影響を受けると考えられるコークス機械物性値の膨張収縮係数とヤング率の評価を行なった。次に、乾留炉試験および伝熱・熱応力推算モデル解析を行い、不活性原料介在条件の一つである不活性原料粒径がコークスケーキ構造体内の微細亀裂およびマクロ亀裂生成割合に及ぼす影響に加えて、コークスケーキ

平成18年12月8日受付 平成19年2月8日受理 (Received on Dec. 8, 2006; Accepted on Feb. 8, 2007)

* JFEスチール (株) スチール研究所 (Steel Research Lab. Fukuyama, JFE Steel Corp., 1 Kokan-cho Fukuyama 721-8510)

* 2 JFEスチール (株) スチール研究所 (Steel Research Lab. Kurashiki, JFE Steel Corp.)

の押出性に影響を及ぼす一つの因子である加熱炉壁とコークスケーキの間隔（クリアランス）に及ぼす影響も検討した。

2. 実験方法

2.1 コークス機械物性値測定

2.1.1 使用試料

石炭には炭化度の異なる2種類の原料炭を、不活性原料には揮発分の異なるコークス、ディレードオイルコークス（以下、DOC）、無煙炭の3種類の炭材を使用した。石炭および不活性原料の性状をそれぞれ Table 1 および 2 に示す。石炭、不活性原料および石炭と不活性原料の混合物を熱処理して得られたセミコークスを機械物性値測定用の試料として用いた。

2.1.2 膨張収縮係数の測定

(1) 試料調整方法

0.425 mm 以下に調整した石炭に、1.0 mm 以下、0.075 から 0.149 mm, 0.3 から 0.5 mm, 0.71 から 1.00 mm の4種類に粒度調整した不活性原料を 0 から 10 mass% 添加し、ギーセラープラストメータ法に準拠して充填密度を調整し、加熱速度 3K/min 一定条件下で再固化温度まで熱処理を行い、急冷した。このセミコークスから寸法 $\phi 7 \times 11$ mm に切り出したものを試験用試料とした。不活性原料は大塊から同一寸法の試料を切り出し試験用試料とした。

(2) 測定方法

膨張収縮の測定には汎用の膨張収縮量測定装置（島津製作所製 TMA-50）を用い、加熱速度 3K/min 一定条件下で測定を行なった。

2.1.3 ヤング率の測定

(1) 試料調整方法

3 mm 以下に調整した石炭に、1 mm 以下に粒度調整した不活性原料を 0 から 5 mass% 添加し、水分 8%、嵩密度

（無水ベース） 750 kg/m^3 で充填した後、薄層乾留炉¹⁵⁾を用いて加熱速度 3K/min 一定条件下で最高温度 550 から 750°C まで熱処理を行なった。得られたコークスは冷却後、幅 15 mm、長さ 80 mm、厚み 10 mm に切り出し測定用試料とした。

(2) 測定方法

ヤング率の測定方法としては静的測定法と動的測定法とがあるが、コークスは脆性材料であり、測定時の破壊の影響を排除するため、非破壊的測定法である動的測定法を採用した。測定は室温下で共振法により行なった¹⁶⁾。

2.2 コークスケーキ構造測定

乾留試験には配合炭を使用した。ベースとなる配合炭の平均品位は、平均最大反射率 (Ro) が 1.1%、ギーセラ最高流動度 ($\log(\text{MF}/\text{ddpm})$) が 2.6、全イナータ量 (TI) が 31.5% 一定とした。不活性原料の種類には従来の研究で数多く取り扱われてきた粉コークスを選定し、添加率は一定として粒径の影響を検討することとし、ベース炭に粒度分布の異なる3種類 (0.075 から 0.149 mm, 0.3 から 0.5 mm, 0.71 から 1.00 mm) の粉コークスを 3 mass% 添加した配合炭を試験用の原料とした。石炭は幅 190 mm、奥行 114 mm、高さ 120 mm の容器内に、水分 6%、嵩密度（無水ベース） 775 kg/m^3 の一定条件下で充填し、1050°C で4時間20分乾留してコークスを得た。冷却後、加熱壁とコークスケーキ間のクリアランスを既報¹⁷⁾の方法により測定した。また、別途 250 kg 乾留炉（内寸法：幅 430 mm、奥行 1000 mm、高さ 1100 mm）を用いて、水分 8% に調整した配合炭を重力装入し、炉壁温度 950°C で15時間乾留して作成したコークスを品質評価用に使用した。

2.3 コークス層内の熱応力と塑性変形解析

コークス層内の伝熱・熱応力推算には三浦ら¹⁸⁾の方法を用い、温度分布、歪および応力分布の経時変化を計算した。解析に用いた領域および要素分割を Fig. 1 に示す。石炭の乾留は加熱壁から対称に進行することから、上述した乾留条件の 1/2 領域である幅 95 mm、高さ 120 mm を解析領域とした。境界温度条件は、境界 A は加熱、境界 B, C および D は断熱とした。加熱条件は上述した乾留条件と同一とし、加熱温度 1050°C、加熱時間 4 時間 20 分とした。

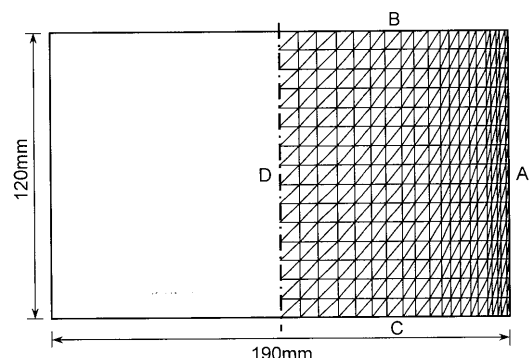


Fig. 1. Mesh divisions for FEM calculation.

Table 1. Characteristics of coals used.

	Proximate analysis (mass% d.b.)		Gieseler properties				Ro (%)
	ASH	VM	ST ^{*1} (°C)	MFT ^{*2} (°C)	RT ^{*3} (°C)	MF (ddpm)	
Coal A	8.8	35.6	394	430	460	603	0.77
Coal B	9.7	23.7	400	456	493	928	1.12

*1: Softening Temperature, *2: Maximum Fluidity Temperature, *3: Resolidification Temperature

Table 2. Characteristics of additives used.

	Proximate analysis (mass% d.b.)		Ultimate analysis (mass% d.a.f.)			
	ASH	VM	C	H	N	S
Coke	11.0	0.7	97.6	0.23	1.01	0.74
Delayed oil coke (DOC)	0.3	12.0	89.4	3.92	2.91	1.58
Anthracite	13.4	6.5	92.8	3.08	1.21	0.30

境界拘束条件は、境界 A は拘束無し、境界 B および C は高さ方向に拘束、境界 D は幅方向に拘束とした。

石炭およびコークスの物性値である熱伝導率、比熱、密度は既報¹⁹⁾の値を、膨張収縮係数およびヤング率については、今回の測定した不活性原料添加条件の異なるセミコークスの物性値を使用した。尚、軟化溶融層および石炭のヤング率は、それぞれ 1 Pa および 1 MPa と仮定し、コークス層のポアソン比は 0.3 の一定値を使用した。

3. 結果および考察

3.1 コークス機械物性値

3.1.1 不活性原料種の影響

今回使用した不活性原料の線収縮率曲線を Fig. 2 に示す。コークスは 1000°C 程度の熱処理を受けているため、本試験の温度範囲では収縮せず若干膨張した。また、DOC と無煙炭は原料炭の熱処理時に現れる 500°C 付近の一次ピークを示さず、750°C 付近の二次ピークのみを示し、そのピーク値は揮発分の高い DOC の方が大きくなった。

これら不活性原料を 1 mm 以下に粉碎し石炭 A に 5 mass% 添加して得られたセミコークスの線収縮率曲線を Fig. 3 に示す。ここで、不活性原料添加率が 0 mass% (Base) の一次ピーク値が既報²⁰⁾の揮発分がほぼ同じ石炭の結果よりも低くなっている。これは、本試験の熱処理前の試料密度が小さく軟化溶融時の膨張が抑制されていることが原因と考えられる。

Fig. 3 より添加不活性原料の種類により収縮挙動が大きく変化することが明確になった。コークスを添加した場合、線収縮率曲線の二つのピーク温度に変化は無く、線収縮率は全体的に低下した。添加コークスの線収縮率が温度に依存せずほぼ 0 であることから、ピーク値温度は変化せずに線収縮率が低下したと考えられる。

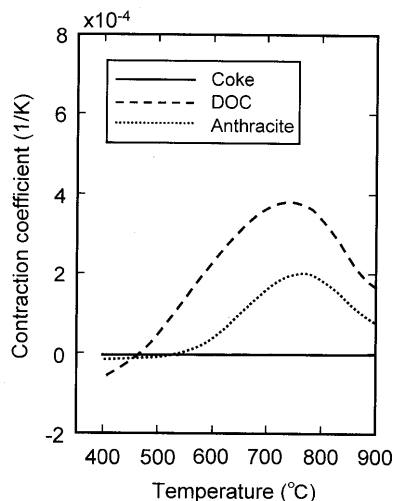


Fig. 2. Contraction coefficient of additives.

一方、DOC を添加した場合には 500°C 付近の一次ピーク温度は高温側に、無煙炭を添加した場合には低温側に移行してピーク値は減少した。二次ピーク温度およびピーク値はベース炭と比較していずれも差が認められなかった。DOC と無煙炭は、ベース炭が一次ピークを示す温度域で膨張から収縮に転じており、これが一次ピーク値の低下量に影響を及ぼしていると考えられる。尚、一次ピーク温度の移行には、石炭と不活性原料の相互作用による再固化温度の変化など別の要因が影響していると考えられ、現象の解明は今後の検討課題と考えている。また、DOC と無煙炭のピーク温度がベース炭の二次ピーク温度と重なっているため、二次ピーク温度に差が認められなかったと考えられる。

Fig. 4 に不活性原料介在に伴う収縮率変化を、基質部分の収縮とその他の要因に分離して評価した結果を示す。左側の棒グラフは、実験で得られた石炭と不活性原料の 900°C での収縮率から配合率に応じ荷重平均で求めた計算値、右側の棒グラフは実測した収縮率を表している。いずれの不活性原料を添加した場合も、計算値より実測値の収縮率が小さくなり、ベースとの線収縮率差が大きな不活性

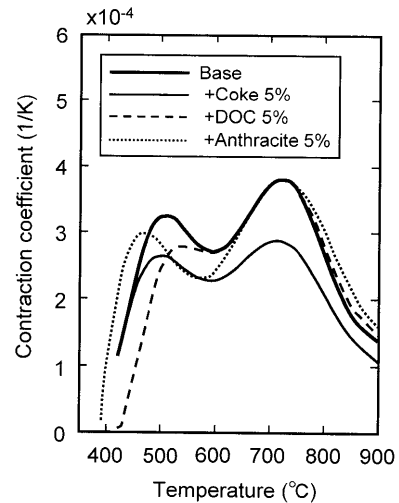


Fig. 3. Effect of additives on contraction coefficient (Coal A).

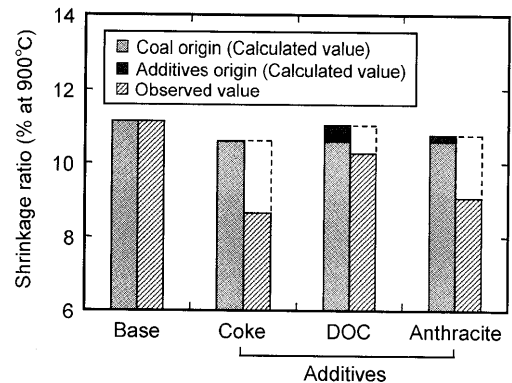


Fig. 4. Effect of additives on shrinkage ratio and crack generation ratio (Coal A).

原料（コークス>無煙炭>DOC）を添加するほど、計算値と実測値の差が大きくなっており、この差（破線部）の大部分が不活性原料介在にともない生成した微細亀裂由来のものと推察される。

以上より、不活性原料介在コークスの収縮挙動は、不活性原料の膨張収縮挙動の影響を受け、不活性原料添加に伴う基質部の収縮量変化よりも、石炭との線収縮率の差に起因して形成される微細亀裂量変化の影響のほうが大きいことが明確になった。

3.1.2 不活性原料粒径の影響

石炭 B に 0.075 から 0.149 mm, 0.30 から 0.50 mm, 0.71 から 1.00 mm に整粒したコークスを 5 mass% 添加して得られたセミコークスの線収縮率曲線を Fig. 5 に示す。添加コークス粒径の増加に伴い、ピーク温度に変化は認められないが、収縮開始温度は高温側に移行し線収縮率は全体に低下した。前項と同様に不活性原料介在に伴う収縮率変化を、基質部分の収縮と石炭との線収縮率差に起因して形成される微細亀裂に分離して評価した結果を Fig. 6 に示す。粉コークス粒径の増加に伴い、収縮率の計算値と実測値の差、すなわち微細亀裂量の割合が大きくなる結果が得られた。粉コークス粒径の増加に伴い、粉コークス近傍で発生する熱応力が大きくなり亀裂発生量が増加したため、線収縮率が減少したと推察される。

3.1.3 不活性原料添加率の影響

石炭 B に 1 mm 以下に粉碎した粉コークスを 5, 10 mass% 添加して得られたセミコークスの線収縮率曲線を Fig. 7 に示す。粉コークス添加率の増加に伴い、収縮開始温度は高温側に移行し、測定したすべての温度において線収縮率の値は減少した。Fig. 8 に粉コークス添加率と収縮率の計算値と実測値の差で定義した微細亀裂割合の関係を示す。粉コークス添加率の増加に伴い、生成する微細亀裂割合は増加するが、添加率に対する微細亀裂生成割合は小さくなる

傾向が得られた。また、Fig. 9 に粉コークス添加率とヤング率の関係を示す。粉コークスを添加して得られたセミコークスのヤング率は無添加コークスのヤング率と比較して、測定したすべての温度において小さくなった。不活性

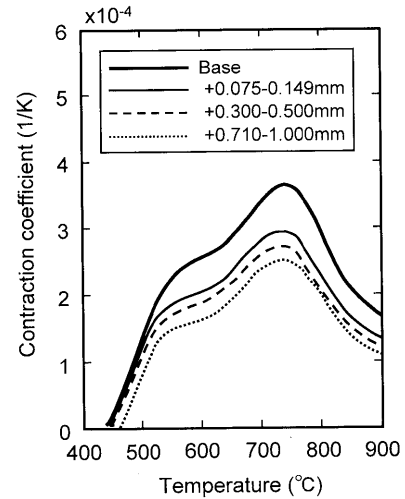


Fig. 5. Effect of coke breeze size on contraction coefficient (Coal B).

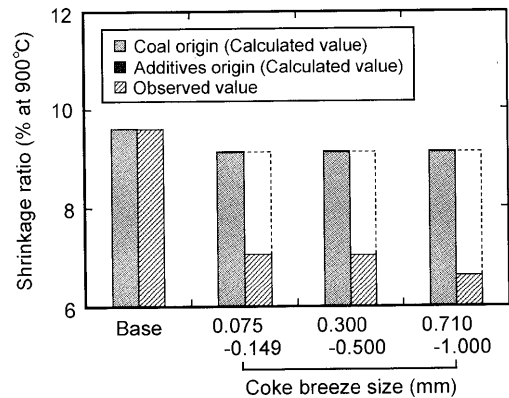


Fig. 6. Effect of coke breeze size on shrinkage ratio and crack generation ratio (Coal B).

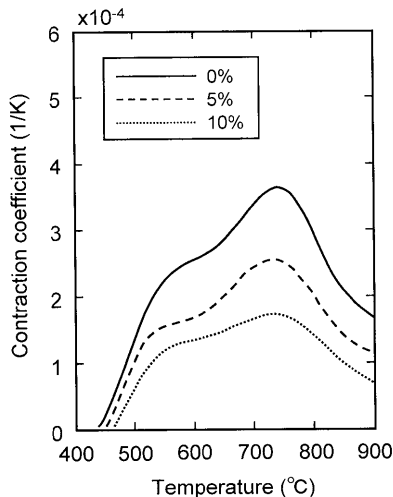


Fig. 7. Effect of coke breeze content on contraction coefficient (Coal B).

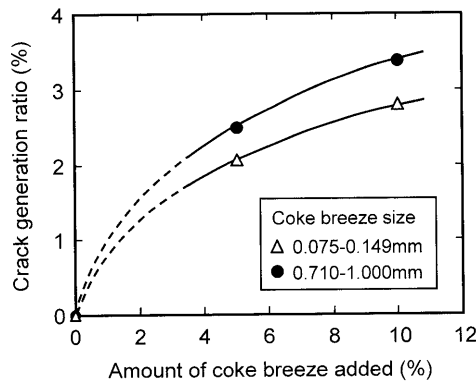


Fig. 8. Influence of amount and particle size of breeze added to crack generation ratio (Coal B).

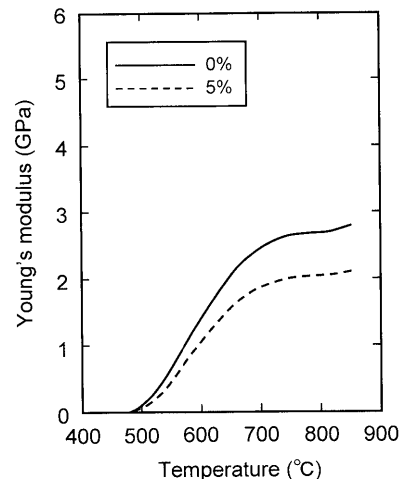


Fig. 9. Effect of amount of coke breeze added on Young's modulus (Coal A).

原料の介在によりコークス中に存在する微細亀裂量が増加したことが原因と推察される。

以上の結果、不活性原料添加率の増加に伴い、亀裂の発生起点数が増え微細亀裂の発生量が増加するため、線収縮率は減少しヤング率は小さくなると考えられる。

3・2 コークス炉内のコークス収縮と亀裂生成

3・2・1 コークスケーキ収縮性の評価

コークスの収縮および亀裂生成挙動の変化は、コークス押出性を支配する重要な因子の一つである炉壁とコークスケーキ間のクリアランスに影響を及ぼすと推察される。そこで、クリアランスに及ぼす不活性原料介在条件の影響を調査した。尚、不活性原料種には従来の研究で数多く取り扱われてきたコークスを使用し、粒径の影響を中心に検討を行なった。Fig.10 に添加粉コークス粒径とクリアランスの関係を示す。尚、加熱壁片側分の平均間隔をクリアランスと定義した。

粉コークス粒径が 0.075~0.149 mm から 0.30~0.50 mm に拡大すると、クリアランスは増加したが、さらに粒径の大きな 0.71~1.00 mm を添加するとクリアランスは減少した。粉コークス粒径の増加に伴い、微細亀裂が増加してマクロ亀裂は減少し、0.30~0.50 mm 近傍を境にして、微細亀裂の増加量がマクロ亀裂の減少量を上回ったためと推察される。以上の結果、粉コークス粒径は少なからずコークスケーキの収縮性（クリアランス）に影響を及ぼすことが明らかになった。尚、粉コークス粒径と亀裂生成挙動については別途考察を行なったので後述する。

3・2・2 コークス品質の評価

粒度分布の異なる粉コークスを不活性原料として添加して得られたコークスの品質評価を行なった。Fig.11, 12 に添加粉コークス粒径とコークス品質の関係を示す。添加粉コークス粒径の増加に伴い、コークスの平均粒径は拡大し、強度の著しい低下が認められた。一方、基質強度を表すマイクロ強度 (MSI_{0.21-0.59mm}) および気孔率は添加粉コークス粒径に依存せずほぼ一定であった。これらは、粉コークス粒径の増加に伴い、微細亀裂が増加しマクロ亀裂が減少し

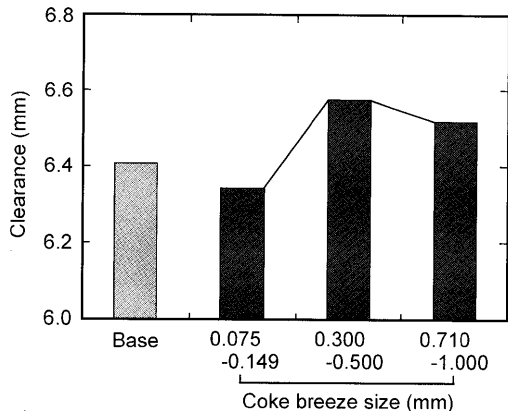


Fig. 10. Variation of clearance with particle size of coke breeze added.

ていることを裏付ける結果と考えられる。

3・2・3 不活性原料介在による亀裂生成挙動

不活性原料介在条件の一つである不活性原料の粒径は、コークス粒径や強度に加えてコークスケーキの収縮性（クリアランス）に影響を及ぼすことを明確にした。そこで、コークス品質やコークスケーキ構造の支配要因と考えられるコークス乾留過程に形成される微細亀裂およびマクロ亀裂の生成挙動に関する考察を行なった。

コークス炉内では、コークス中に微細亀裂が生成しながら収縮するとともに、コークスケーキ内にはマクロ亀裂が生成し、その結果としてコークスケーキ構造が決定していると考えられる。つまり、気孔を含むコークス基質、不活性原料の介在に起因して形成された微細亀裂とマクロ亀裂の炉幅方向厚み、クリアランスおよび炭中の亀裂幅の総和がコークス炉炉幅相当と仮定できる。そこで、不活性原料粒径の変化に伴うこれら存在割合の変化を解析した。まず、塑性変形解析結果から微細亀裂を含むコークス部分の収縮量を算出し、炉幅からこのコークス収縮量と実験値である

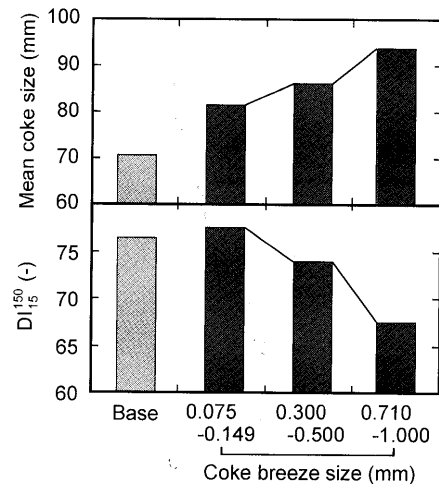


Fig. 11. Variation of coke size and drum index with particle size of coke breeze added.

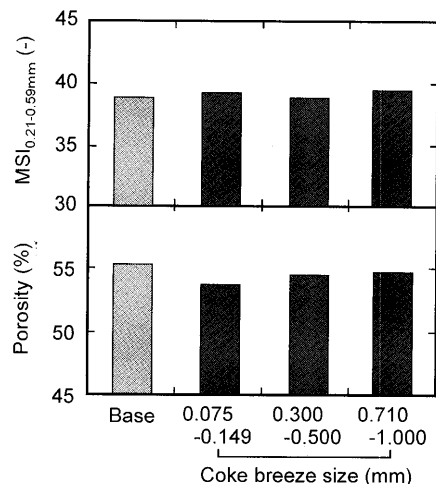


Fig. 12. Variation of micro strength and porosity with particle size of coke breeze added.

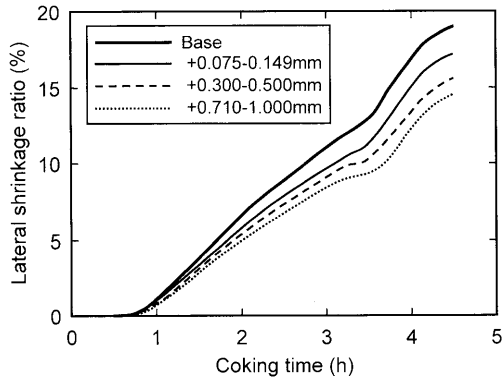


Fig. 13. Variation of lateral shrinkage ratio with particle size of coke breeze added.

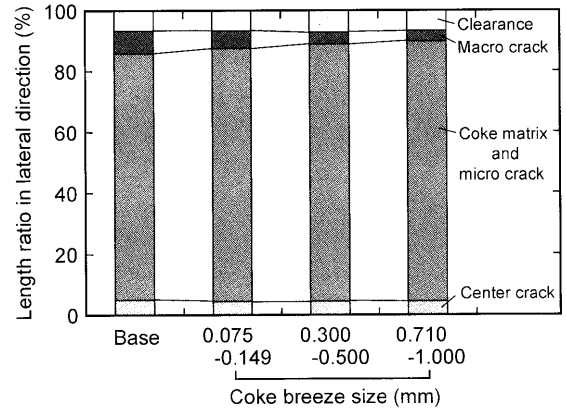


Fig. 14. Crack and clearance ratio in lateral direction of coke oven.

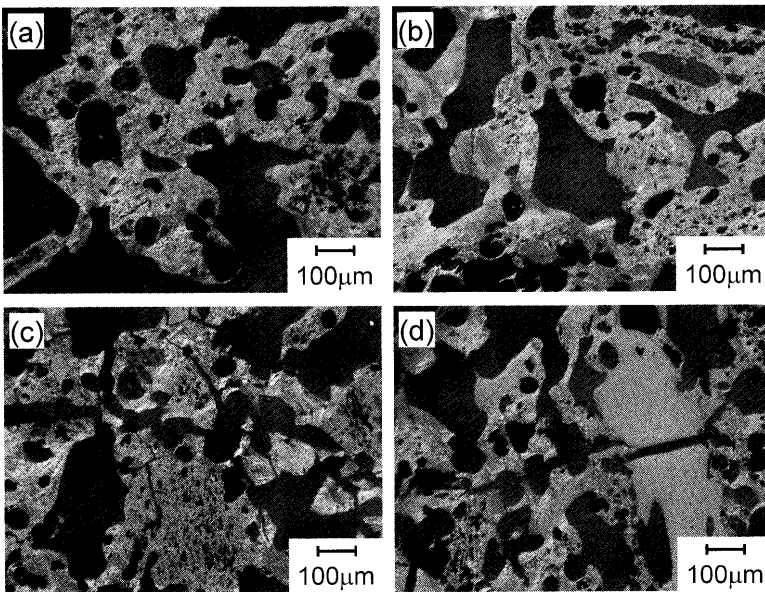


Fig. 15. Photomicrographs of coke microstructure. (a) Without breeze, (b) 0.075-0.149 mm breeze added, (c) 0.300-0.500 mm breeze added, (d) 0.710-1.000 mm breeze added.

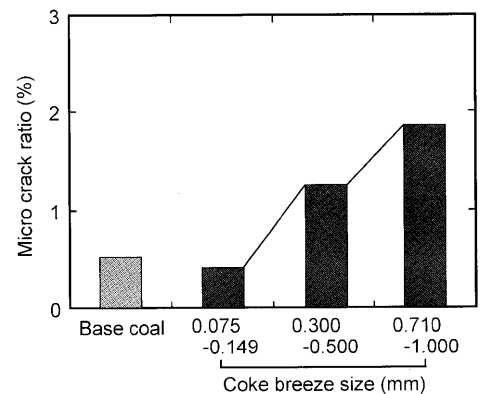


Fig. 16. Variation of micro crack ratio with particle size of coke breeze added.

クリアランスおよび炭中の亀裂幅を引くことでマクロ亀裂を求めた。また、コークス内の微細亀裂の割合は、コークス組織写真を撮影し、画像解析して定量化した。尚、石炭膨張にともなう圧密変化量はコークス層全体の収縮変化量に比較して小さいことから、圧密効果を除外して考えた。

Fig.13 に塑性変形解析から得られた乾留時間と炉幅方向のコークス（微細亀裂含む）の収縮率の関係を示す。乾留の進行とともに収縮率は増加し、添加粉コークス粒径が大きいほど収縮率は小さくなった。本結果を用い、添加不活性原料粒径と炉幅方向でのクリアランス、マクロ亀裂、コークス（微細亀裂含む）および炭中亀裂の存在割合の関係を整理した結果を Fig.14 に示す。添加粉コークス粒径の増加に伴い、コークス（微細亀裂含む）の割合は増加しマクロ亀裂の割合は減少した。コークス割合は微細亀裂の生成量、マクロ亀裂は乾留過程の発生熱応力値の影響を受けることから、次に、添加粉コークス粒径と微細亀裂生成量および熱応力値の関係を調査した。

Fig.15 に粒度の異なる粉コークスを添加して得られたコークスの顕微鏡写真を、Fig.16 に顕微鏡写真を画像解析して微細亀裂の存在割合を定量化した結果を示す。尚、微細亀裂は気孔壁内の亀裂と気孔壁を分断している亀裂を目視判断して同定した。添加粉コークス粒径の増大に伴い、コークス組織内の微細亀裂割合が大きく増加することが明らかになった。また、亀裂一つ当たりの幅および長さの拡大が顕微鏡観察から確認された。尚、ベース炭コークスにも微細亀裂が確認されたが、石炭由来の各種マセラル間の膨張収縮挙動の違いにより生成したものと考えられる。

Fig.17 に炉幅方向熱応力分布の経時変化を示す。最大熱応力の発生位置は常にコークス層の加熱壁側であり、粉コークスを添加することにより、すべての炉内位置および乾留時間を通して発生熱応力が抑制されていることが明らかになった。Fig.18 に乾留時間とコークス層内における最大熱応力の関係を示す。粉コークス添加に伴い最大熱応力は大幅に減少するが、粉コークス粒径の増加にともなう最

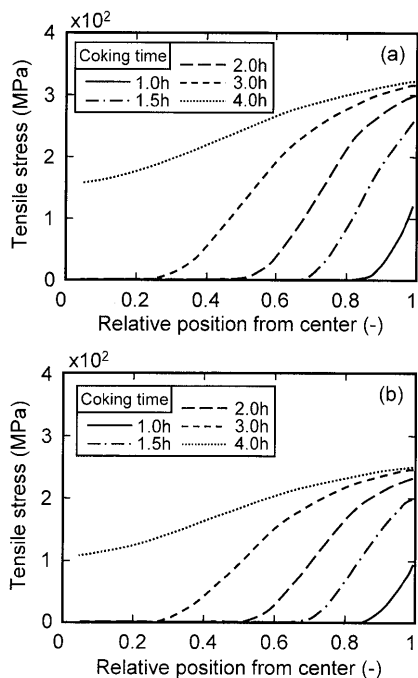


Fig. 17. Variations of tensile stress distribution during carbonization. (a) Without breeze, (b) 0.075-0.149 mm breeze added.

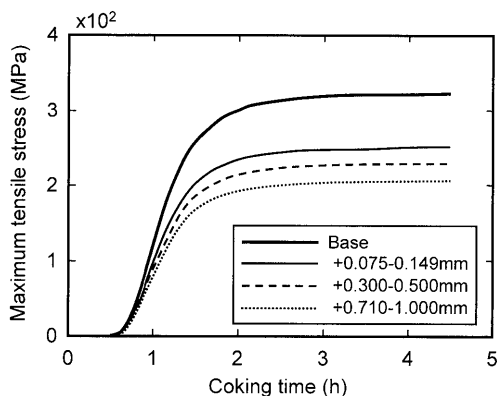


Fig. 18. Variation of maximum tensile stress with particle size of coke breeze added.

大熱応力の抑制量は小さいことが明確になった。

以上の結果、介在不活性原料粒径の増加に伴い、微細亀裂の幅および長さが拡大してコークスの収縮量が減少する一方で、熱応力の発生が抑制されることでマクロ亀裂量は減少する。しかし、収縮量の減少よりも微細亀裂の増加量が大きくなっていくため、コークスケーキの収縮性（クリアランス）は悪化方向に進行するが、その変化量は炉幅を基準に考えた場合は小さいと予想される。本報では、不活性原料についてその介在影響を検討したが、原料炭中のイナート成分もその種類、粒径および存在割合がコークス中の微細亀裂とマクロ亀裂の生成割合に影響を及ぼしてコークス品質とコークスケーキ構造を決めていると考えられ、原料炭由来のイナートも含めたイナート介在条件の亀裂生成に及ぼす影響の明確化は今後の課題である。

4. 結言

不活性原料介在条件のコークス品質およびコークスケーキ構造に及ぼす影響を明らかにするため、コークス機械物性値の測定、乾留試験および数学モデル解析を行い、乾留過程に生成される亀裂を微細亀裂とマクロ亀裂に区分けした評価を試みた結果、以下のことが明らかになった。

(1) 不活性原料の介在により石炭乾留過程の線収縮率とヤング率は小さくなる。線収縮率に着目した場合、不活性原料と石炭の線収縮率差の拡大、不活性原料粒径の増大、不活性原料存在割合の増加にともない線収縮率は減少する。

(2) 不活性原料介在による線収縮率の減少量には、不活性原料と石炭それぞれの線収縮率の加成性は成立せず、不活性原料と石炭の線収縮率格差に起因して形成される微細亀裂量が支配している。

(3) 不活性原料の存在はコークスケーキ構造に影響を及ぼし、不活性原料粒径の増加に伴い微細亀裂割合は増加、マクロ亀裂割合は減少する。例えば、不活性原料としてコークス粉を用いた場合、コークス粉の粒径0.30~0.50 mm 近傍を境にして、微細亀裂の増加量がマクロ亀裂の減少量を上回り、これがコークスケーキの収縮性（クリアランス）にも影響を及ぼす。

文 献

- 1) T.Ariyama, M.Sato, T.Sato, S.Watakabe and R.Murai: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 114.
- 2) T.Miyazu, Y.Okuyama, N.Suzuki, T.Fukuyama and T.Mori: *Nippon Kokan Tech. Rep.*, **67** (1975), 125.
- 3) K.Nishioka and S.Yoshida: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 358.
- 4) R.Nakajima, S.Hasebe, Y.Fukabiki, S.Matsumura, Y.Ohshima and N.Suzuki: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 43.
- 5) Y.Kawaguchi, Y.Yamate and N.Suzuki: 2nd Int. Cokemaking Cong. Volume 1, The Institute of Materials, London, (1992), 312.
- 6) J.W.Patrick and A.E.Stacey: *Fuel*, **54** (1975), 256.
- 7) H.Iwakiri, T.Nakamura, T.Yoneda and M.Kitamura: *Coke Circular*, **32** (1983), 127.
- 8) M.Forrest and H.Marsh: *Fuel*, **60** (1981), 429.
- 9) Y.Kubota, T.Arima, K.Kato, M.Matsuura, H.Nakai, M.Sasaki and I.Sugiyama: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 88.
- 10) Y.Suzuki, J.Kobayashi and M.Yokomizo: *Coke Circular*, **41** (1992), 97.
- 11) T.Arima, T.Nishi and T.Okuhara: 2nd Int. Cokemaking Cong. Volume 1, The Institute of Materials, London, (1992), 248.
- 12) M.Sakai, R.Nishimura, M.Nishimura and K.Fukuda: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 164.
- 13) S.Nomura and T.Arima: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 289.
- 14) T.Yamamoto, H.Sumi, H.Fujimoto, K.Fukada, T.Anyashiki and I.Shimoyama: *CAMP-ISIJ*, **19** (2006), 148.
- 15) S.Itagaki, I.Shimiyama, K.Fukada, S.Hasebe and N.Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 414.
- 16) K.Fukada, N.Suzuki, S.Itagaki and I.Shimoyama: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 121.
- 17) K.Nushiro, T.Matsui, K.Hanaoka, K.Igawa and K.Sorimachi: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 625.
- 18) T.Miura, H.Yoshino, S.Saito and S.Otani: *J.Fuel Soc. Jpn.*, **68** (1989), 1045.
- 19) K.Matsumura, O.Tajima, N.Suzuki, Y.Okada, Y.Nakayama and T.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2148.
- 20) A.M.Wandless: *J. Inst. Fuel*, **44** (1971), 531.