Original Paper

Special articles : Recent Cokemaking Technology

特集 : コークス品質制御技術

Effect of Coal Rank on Coking Property of HyperCoal Blends

Toshimasa TAKANOHASHI, Takahiro SHISHIDO, and Ikuo SAITO

(Received May 13, 2011)

ハイパーコール配合炭のコークス化性に及ぼす炭種の影響

鷹觜利公, 宋戸貴洋, 斎藤郁夫

Coke making is becoming more expensive because of the sudden rise in the price of caking coals due to the decreasing supply, and so a technology to manufacture good-quality coke from coal blends containing low-quality slightly caking or non-caking coals is strongly required.

“HyperCoal” (ash-free coal, HPC) is produced by thermal extraction using cost-effective industrial solvents below 400 °C in an inert atmosphere. It has originally a wider temperature range of thermoplasticity during heating than ordinary caking coals. HPC can be produced from various ranks of coals including lignite and subbituminous coal, however, the chemical property of HPC is different depending on the coal rank. HPCs produced from low-rank coals such as lignite and subbituminous coal, showed a high thermoplasticity from lower temperature range than those from high-rank bituminous coals. In addition, HPCs from low-rank coals possess a higher permeability due to the lower viscosity in the thermoplastic region. As a result, the addition of HPCs from low-rank coals to a coal standard blend showed a higher effect on the tensile strength of cokes produced by carbonization of the HPC-blending coals at 1000 °C, than that of HPCs from caking coals.

Key Words

HyperCoal, Coking property, Thermoplasticity, Permeability, Coke strength

1. 緒 言

近年, 多くの高炉において, 低還元材比, 高出銑比での操業が求められ, その実現に向けて, より高品質 (高強度・高反応性) のコークスが必要とされている。しかし, 原料炭資源の枯渇から, 粘結炭の使用量を減らし, 配合炭中の非微粘結炭の配合比を多くした条件で, かつ高品質なコークスを製造するための技術が求められている。

一般に配合炭において非微粘結炭の割合を多くした場合, 配合炭の軟化溶解性, 膨張性の低下, あるいは乾留時の収縮量が粘結炭と異なることによる気孔や亀裂の形成により, コークス強度等の品質が低下する。また配合炭に用いる石炭は, 多種多様な性状を有しており, 軟化溶解性やコークス強度を制御するためには, 石炭同士の化学的・物理的相互作用の十分な理解が重要である。

これまでの研究で, 配合炭の軟化溶解性は, 各単味炭の溶

融温度域の重なりにより, 石炭同士の相互溶解性が増加し, 結果として全体の軟化溶解性が向上することを報告した¹⁾²⁾。一方, 石炭を熱時溶剤抽出して得られた無灰の抽出物 (以下, ハイパーコールと呼ぶ) は³⁾⁴⁾, 極めて高い流動性を有し, かつ軟化溶解温度域が広いことから, 配合炭中の粘結炭の代わりにこのハイパーコールを配合することで, 配合炭の軟化溶解性が大きく向上することが報告されている⁵⁾。さらに, ハイパーコールを粘結炭と振替えた配合炭から製造したコークスに対して, 間接引張試験を行ったところ, その圧裂強度が増加することが分かっている⁵⁾⁶⁾。そこで本報では, 異なる化学的性質を有する広範囲の石炭化度の石炭からハイパーコールを製造し, それを配合して製造したコークスの乾留過程における挙動変化から, ハイパーコール配合炭のコークス化性に及ぼす炭種の影響について調べた結果を報告する。

2. 実験

2.1 試料

配合炭用の石炭試料には、粘結炭であるグニエラ炭 (GO), ネリュングリンスキー K9 炭 (K9), および微粘結炭であるエンシュウ炭 (EN), 興隆庄炭 (KRS) を用いた。石炭試料は 1.0mm 以下まで粉碎し, 80℃, 12 時間真空乾燥したものを用いた。配合炭は, 各配合比 (重量比) の石炭試料をメノウ乳鉢で均質に混合することで得られた。また, ハイパーコール試料には, 原料炭の K9, GO, グレゴリー炭 (Grg), ワークワース炭 (WW), カルチカ炭 (KA), 一般炭のグニユンバヤン炭 (GN), 亜瀝青炭のパシル炭 (Pa), 褐炭のヤルーン炭 (YL), ムリア炭 (MUL) を用いて, それぞれ 360℃, 380℃, 400℃ で 1 メチル-ナフタレンを用いて熱時抽出して得られた抽出物 (HPC) を用いた⁷⁾。ハイパーコールは, 120℃, 12 時間真空乾燥し, 0.15mm 以下に粉碎して使用した。Table 1 に使用した石炭試料とハイパーコールの元素分析値を示す。

2.2 動的粘弾性測定

配合炭の軟化溶解性は, TA Instruments 社のレオメーター

(ARES) を使用し, 動的粘弾性測定により評価した。測定は, 窒素下, 周波数 1 Hz, ひずみ 0.1%, 40℃ から 550℃ まで 3℃/min の昇温下で行った⁸⁾。また, 550℃ まで測定後に試料の状態を観察し, 軟化溶解時の膨張性を推定した。

2.3 ハイパーコール粘結性及び浸透性評価

Fig. 1 (a) に示すように, ステンレス管を用いて KRS 原炭で GrgHPC, PaHPC 各 0.25g を上部 2 g, 下部 2 g で挟み込み, それを上述と同様の乾留処理を行い, 得られたコークス試料を中心部で横方向に切断し, それぞれ切断面の状態を観察することで, ハイパーコール接触面での粘結性に与える影響を調べた。また, 同様の方法で (Fig. 1 (b)), 粒径 1.0 ~ 1.4mm のガラスビーズでハイパーコールを挟み込み, 350℃, 500℃ まで昇温速度 3℃/min にてマッフル炉内で昇温し, その温度に到達後に加熱を止めて炉から取り出し, ハイパーコールの流動性, 膨張性と周囲のガラスビーズへの浸透性を調べた。

2.4 コークス強度測定

コークス強度測定では, 直径 20mm のステンレス管を用い,

Table 1 Ultimate analysis of coal samples and HyperCoals

Symbol	Ultimate analysis [wt%, daf]					Ash	H/C	O/C
	C	H	N	S	O ^{a)}			
K9	90.9	4.6	0.9	0.1	3.5	9.5	0.61	0.03
GO	88.0	4.9	1.9	0.5	4.7	8.5	0.67	0.04
Grg	84.7	5.4	2.3	0.6	7.0	6.0	0.77	0.06
KRS	83.2	5.2	1.6	0.3	9.7	9.0	0.75	0.09
WW	82.7	5.4	1.8	0.4	9.6	12.3	0.78	0.09
KA	81.0	5.4	1.9	1.0	9.6	8.5	0.80	0.09
EN	76.8	4.8	1.5	0.3	16.6	8.2	0.75	0.16
GN	76.4	5.5	1.9	0.9	15.3	5.6	0.86	0.15
Pa	73.5	5.3	1.9	0.2	19.1	4.4	0.87	0.19
YL	66.1	5.3	0.6	0.4	27.6	0.9	0.96	0.31
MUL	65.5	5.0	0.9	0.1	28.5	3.2	0.92	0.33
K9HPC	88.6	5.2	2.3	0.4	3.5	0.0	0.70	0.03
GOHPC	88.0	4.9	1.8	0.5	4.8	0.1	0.67	0.04
GrgHPC	86.7	5.2	2.3	0.5	5.4	0.1	0.71	0.05
WWHPC	83.5	5.3	1.7	0.4	9.1	-	0.77	0.08
KAHPC	85.6	5.6	2.0	0.7	6.2	0.1	0.78	0.05
GNHPC	85.0	5.6	1.4	0.7	7.3	0.0	0.80	0.06
PaHPC	78.7	5.3	1.1	0.2	14.6	0.0	0.81	0.14
YLHPC	78.8	5.2	0.5	0.4	15.1	0.1	0.79	0.14
MULHPC	77.5	5.7	0.8	0.1	15.9	0.0	0.88	0.15

Fig. 1 Test piece to observe the permeability of HyperCoal sandwiched by KRS raw coal (a), and by glass beads (b)

それに所定の重量比で石炭およびハイパーコールを高密度800 [kg/m³] となるように充填し、マッフル炉を用いて 1000℃、30min 乾留処理してコークスを調製した。その際、試料の自由膨張を防ぐ目的で、ステンレス管内の試料の上に蓋 (0.29kPa) を載せて乾留した。得られたコークス試料を 5 mm 厚に切断し、同様のサンプル 6 検体について島津製作所製のオートグラフ AG-IS (5kN) を用いて圧裂試験を行い、強度を測定した⁹⁾。いずれの試料においても標準偏差は 3.5 以内であった。

3. 結果と考察

3.1 軟化溶解性と膨張性

本研究で使用したすべての石炭化度由来のハイパーコールに対して、動的粘弾性測定を行った結果を Fig. 2 に示す。原料炭由来の 4 種のハイパーコールの結果が Fig. 2(a)、一般炭、亜瀝青炭、褐炭由来の結果が Fig. 2(b) である。石炭化度に関らず、いずれのハイパーコールでも極めて高い溶解性を有することが確認された。図中軟化溶解性の指標となる縦軸 $\tan \delta$ 値が激しく振動しているのは、軟化溶解状態において装置の粘性値の測定限界を超えているためであり、極めて軟化溶解性が高い状態を示している。また、軟化溶解温度域で見ると原料炭から製造したハイパーコールが約 200~500℃ であるのに対して、一般炭、亜瀝青炭、褐炭からのハイパーコールでは、150~480℃ で見られた。原料炭由来のハイパーコールでは、親炭に比べて軟化開始温度は低いが、固化温度はほぼ同程度であった。一方、一般炭、亜瀝青炭、褐炭由来のものは、親炭は軟化溶解性を示さないが、ハイパーコールにする

Fig. 2 Thermoplasticity of HyperCoals produced from caking coals (a), and from non-caking coals (b)

Fig. 3 Pictures of GrgHPC (a) and PaHPC after heat treatment up to 550℃ at a heating rate of 3℃/min under nitrogen

ことで高い軟化溶解性が発現し、原料炭に比べてかなり低温域から溶解して、若干低い温度で固化する性状を有することが分かった。粘弾性測定終了時の GrgHPC と PaHPC の状態を Fig. 3 に示す。GrgHPC では、餅のように膨らみそのまま固化していることから、親炭由来で高い膨張性を有していることが分かる。一方、亜瀝青炭由来の PaHPC では、溶解して測定治具から流れ出していることから、溶解状態において粘性が低いため、あまり膨張せずに固化していることが見受けられる。従って、原料炭から製造したハイパーコールと、一般炭、亜瀝青炭、褐炭から製造したハイパーコールでは、軟化溶解性、膨張性に差が生じ、他の配合炭に添加した際の効果とその機構において多少異なることが推測される。

3.2 浸透性

3 種のハイパーコール (GrgHPC, GNHPC, PaHPC) を用いてガラスビーズに挟み込んだ試料を 350℃、500℃ まで昇温した時のハイパーコールの挙動を Fig. 4 に示す。350℃ では GrgHPC, GNHPC に比べて、石炭化度の低い PaHPC において中心部のハイパーコールに由来する黒い領域が減り、周囲に広がっていることが読み取れる。これらの差は、Fig. 2 で示したように、軟化開始温度が PaHPC では 150℃ 程度のより低温から起きていることと、上述の通り、溶解状態における粘性が低く流動性が高いために、より周囲へ浸透したことによるものと考えられる。この結果から、通常の配合炭へハイパーコールを混合した際、配合炭の軟化溶解が始まる前の温度域からハイパーコールが隣接する石炭粒子間へ浸透し、相互溶解するものと考えられる。また、再固化温度を過ぎた 500℃ では、PaHPC において茶色の領域がビーズ全体に拡大している様子が読み取れる。従って、このハイパーコールでは、軟化溶解温度域において、単に揮発して上部からガスとして排出されるだけではなく、十分周囲のガラスビーズへ拡散浸透していたものと考えられる。これに対して原料炭由来の GrgHPC では、下部に比べて上部に茶色の領域が多く存在していることが分かる。これは GrgHPC が溶解した状態での粘性が高く、

Fig. 4 Behavior of HyperCoal sandwiched by glass beads after heat treatment up to 350 and 500℃ at 3℃/min

Table 2 Changes of beads surface and HPC width

(a) 350°C

HPC	GrgHPC	GNHPC	PaHPC
Difference from initial			
Upper surface [cm]	- 0.02	- 0.05	- 0.11
HPC width ratio [-]	1.00	1.38	1.60
Lower surface [cm]	0.00	- 0.34	- 0.38

(b) 500°C

HPC	GrgHPC	GNHPC	PaHPC
Difference from initial			
Upper surface [cm]	- 0.03	- 0.08	- 0.13
HPC width ratio [-]	1.12	0.85	0.96
Lower surface [cm]	- 0.15	0.06	0.05

膨張することにより、挟み込んだ部分で膨らみ、あまり周囲のガラスビーズへ拡散していなかったためではないかと考えられる。その後 GrgHPC 中の揮発成分が上部へ抜ける過程で上部に茶色の領域が広がったのではないかとと思われる。一般炭由来の GNHPC では、これら GrgHPC, PaHPC の中間的な挙動を示している。

Table 2 には、各処理温度でのビーズ面とハイパーコール部位の幅の変化を示している (Fig. 1 参照)。350°C では GNHPC と PaHPC においてハイパーコールの領域が拡大するとともに上ビーズ面がより低下していることから、ハイパーコールがビーズ間へ拡散することで、ビーズが若干沈んだことが分かる。一方、500°C では固体として存在するハイパーコール部位で違いが見られ、GrgHPC では拡大しているのに対して、他の 2 つの HPC では始めの状態と比べて狭くなっている。このことは GrgHPC では挟み込んだ部位で膨張して再固化したものの割合が多く、一方、GNHPC, PaHPC では周囲のビーズへ拡散浸透したものが多かったためと考えられる。この結果は、Fig. 3 で示した粘弾性測定終了時の変化とも一致している。

3.3 コークス化性

Fig. 5 は、EN 炭, GO 炭, K9 炭の基準配合炭 (EN(25%)-

GO(35%)-K9(40%)) と、その GO 炭の振替として GNHPC を 5 % 混合した試料を、300~800°C の各温度まで室温から 3 °C/min で昇温し、各温度に達した後に冷却して取り出した時の写真を示している。すでに 300°C, 400°C において、GNHPC を 5 % 添加した試料では一部が塊状となっていることが分かる。この結果は、上記の軟化溶解性、浸透性試験の結果と関連し、こうした低い温度から周囲の配合炭へ拡散浸透して粒子間を融着する働きがあったことを示唆している。また、再固化後の 500 ~ 800°C での見かけ密度の値が、GNHPC 配合炭ではいずれも若干高くなっており、300~400°C での融着の効果が、こうした乾留途中での試料の緻密化にも影響を与えていることを示唆している。

Fig. 6 には、微粘結炭である KRS 炭で GrgHPC と PaHPC を挟み込んで 1000°C で乾留処理した後のハイパーコールの切断片の写真を示している。GrgHPC ではハイパーコールが接触していた部分に大きな気孔が見られ、GrgHPC の膨張により生成したものと思われる。ただし接触面から離れた部位では金属光沢が見られ、ハイパーコールの効果によりコークス化が進んだと考えられる。一方、PaHPC では、昇温過程において膨張せずに周囲へ拡散浸透することから、接触面には気孔は見られずに全体として緻密なコークスが生成している。この結

Fig. 6 Coke samples after carbonization for 30 min at 1000 °C at 3 °C/min: (a) GrgHPC or (b) PaHPC was sandwiched by KRS raw coal

(a) Standard blend

heated sample						
temperature	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
weight loss[%]	1.4	1.8	10.3	15.7	18.5	20.1
apparent density [-]	-	-	0.69	0.70	0.72	0.78

(b) GNHPC 5% blend

heated sample						
temperature	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
weight loss[%]	1.5	2.3	11.2	16.8	19.5	21.2
apparent density [-]	-	-	0.72	0.71	0.74	0.80

Fig. 5 Coal blend samples after heat treatment up to 300 ~ 800 °C at 3 °C/min: (a) standard blend, (b) GNHPC 5% added

果は、上記のガラスビーズを用いた場合と同様に、PaHPCの溶融過程での低い粘性と高い流動性に起因しているものと考えられる。また、KRS炭で挟み込んだ場合には、ガラスビーズの場合と異なり、乾留過程での炭素化（化学変化）にもハイパーコールが関与していることが予想される。そこでそれぞれの切断片を横方向にさらに3つに切断し（上部、中間部、下部）、それぞれのコークス試料を元素分析で調べた。その結果をTable 3にまとめて示す。ハイパーコールと接触していた上部（下）と下部（上）の試料において、H/C、O/C原子数比が周囲よりも低い傾向が見られる。この結果は、ハイパーコール近傍において相互溶融がより起こることにより、多環芳香族への炭素化がより進んだためと思われる、ハイパーコールの共存により、浸透性等の物理的効果に加えて、化学的にも影響していることが確認された。なお、ハイパーコールやそのモデル物質である多環芳香族を配合炭に添加して製造したコークスの組織観察の結果では、それらを添加することで相互溶融し、結果として全体の異方性組織の割合が添加割合以上に向上することが報告されている^{10) 11)}。

Fig. 7には基準配合炭（EN(25%)-GO(35%)-K9(40%））に対して、GO炭の振替として7種のハイパーコールを1，3，5，7%添加した時の圧裂強度を示している。1%，3%の振替の場合、K9HPCを除くすべてのハイパーコールにおいて基準配合炭よりも高い圧裂強度を示した。一方、振替率5%では、粘結炭であるK9炭、GO炭、Grg炭から製造したハイパーコールでは、基準配合炭に比べて低い圧裂強度となった。さらに7%の振替では、低石炭化度炭であるPa炭、MUL炭を除く石炭から製造したハイパーコールでは、基準炭と同程度以下となった。全体として粘結炭よりも一般炭、亜瀝青炭、褐炭からのハイパーコールの方が、本研究のような実験室レベルでの圧裂強度試験では、高い強度を与える傾向が見られた。

この結果はこれまで述べてきたようなハイパーコールの性状の違いに起因するものと考えられる。すなわち、低石炭化度炭から製造したハイパーコールは粘性が低く、高い流動性を有するため、軟化溶融前の低い温度域から周囲の配合炭粒子内へ拡散浸透する。その結果として振替量に応じて相互溶融が起こる領域が増え、高い振替率でも高い圧裂強度を与えたものと考えられる。一方、粘結炭から製造したハイパーコールは、高い膨張性を有するため、高い振替率では膨張により大きな気孔が生成し、それが強度を低下させたものと推定される。ただし、ここで得られた結果は、試料量が少ないために、試料による荷重や壁圧などがほとんどない条件で製造されたコークス試料であるので、実炉での高い圧力がかかった状態での挙動とは異なることが予想される。実際に300kgでのコークス試験炉で製造したコークス試料のドラム指数(DI, コークス強度を表す指標)では、一般炭、微粘結炭から製造したいずれのハイパーコールでも、振替率10%までコークス強度(DI)が増加することが確認されている¹²⁾。

Fig. 7 Tensile strength of coke samples produced from various HPC-blends

Table 3 Ultimate analysis of coke lumps collected from each portion: GrgHPC (a) or PaHPC (b) was sandwiched by KRS raw coal

(a) GrgHPC

Coke lump	Portion	Ultimate analysis [wt%,daf]					Atomic ratio [-]	
		C	H	N	S	O ^{a)}	H/C	O/C
Upper	Upper	90.3	0.7	1.0	0.5	7.4	0.095	0.061
	Middle	91.4	0.7	1.1	0.4	6.4	0.092	0.053
	Lower	93.2	0.7	1.2	0.4	4.5	0.084	0.036
Lower	Upper	92.0	0.7	1.1	0.4	5.9	0.086	0.048
	Middle	90.9	0.7	1.1	0.5	6.8	0.098	0.056
	Lower	92.9	0.6	1.2	0.4	4.9	0.082	0.039

(b) PaHPC

Coke lump	Portion	Ultimate analysis [wt%,daf]					Atomic ratio [-]	
		C	H	N	S	O ^{a)}	H/C	O/C
Upper	Upper	92.6	0.7	1.2	0.3	5.2	0.094	0.042
	Middle	92.4	0.7	1.2	0.3	5.5	0.090	0.044
	Lower	92.5	0.7	1.3	0.2	5.3	0.089	0.043
Lower	Upper	93.7	0.7	1.2	0.5	4.0	0.087	0.032
	Middle	92.4	0.7	1.2	0.4	5.4	0.089	0.044
	Lower	92.3	0.7	1.1	0.3	5.6	0.085	0.046

Fig. 8 Relationship between the weight loss and the tensile strength for coke samples produced from various HPC-blends

7種の石炭から異なる温度で製造したハイパーコールを試料として、基準配合炭(EN(25%)-GO(35%)-K9(40%))に対して、GO炭の振替として5%添加して乾留した際の重量減少率と、得られたコークスの圧裂強度とのプロットをFig. 8に示す。ばらつきは見られるが、概ね原料炭からのハイパーコール添加では、基準配合炭に比べて重量減少率の増加は約1%以下であったのに対して、亜瀝青炭、褐炭からのハイパーコールではそれが1~3%と高くなった。これは、後者が酸素官能基等の分解され易い部位を多く有するためと思われる。しかしながら、振替で添加した量5%に比べると、いずれも多くの部分が揮発されずにコークスに残留していることから、配合炭との相互溶解および共炭化の作用により、比較的歩留まりが高くなったものと考えられる。一方、圧裂強度で比較すると、重量減少率の高かった亜瀝青炭、褐炭由来のハイパーコール方が相対的に高くなっていることが分かる。このことは、揮発分により歩留まりは低下するものの、上記の軟化溶解性、拡散浸透性の効果が顕著に表れたため、より強度の高いコークスが製造されたものと結論される。

4. 結 言

褐炭、亜瀝青炭、一般炭、原料炭の広範囲の石炭化度の石炭からハイパーコールを製造し、その軟化溶解性、膨張性、浸透性、およびそれを配合炭へ添加した際のコークス化性を調べた。その結果、いずれの石炭種でもその親炭の粘結性に関係なく、すべてのハイパーコールが高い軟化溶解性を示すことが明らかとなった。特に一般炭、亜瀝青炭、褐炭由来のハイパーコールでは150~200℃の低い温度から溶融することが分かった。また、それらのハイパーコールでは、溶融状態での粘性が低く、膨張性が低いことから流動性が高く、周囲への拡散性が高いことが分かった。そうした性状に起因して、他の配合炭に添加した際のコークス化性では、隣接する配合炭粒子への拡散浸透が低い温度から起こり、配合炭との相互溶解が促進されることにより、添加しない場合に比べて、高い強度のコークスが製造できることが明らかとなった。一方、原料炭由来のハイパーコールでは、溶融状態における高い膨張

性のため、添加量が増えてくると部分的に大きな気孔が生成し、実験室レベルでの圧裂試験では強度が低下する傾向が見られた。

ハイパーコールはその極めて高い軟化溶解性から、配合炭系内の流動補填材としての位置付けが第一に考えられるが、本論で述べてきたように、低い温度から周囲の配合炭の粒子細孔内に浸透して溶融することから、粒子間隙を埋めて融着させる作用や溶融成分を増加させる作用があると思われる、非微粘結炭の割合をさらに増やした配合でのコークス製造が可能ではないかと考えられる。また、再固化後の600~800℃での乾留途中においてすでに見掛け密度等に違いが見られることから、乾留時間の短縮化も期待できる。また、それ以上に大きなメリットとして、褐炭、亜瀝青炭、一般炭からハイパーコールが製造可能であるので、原料炭の資源の多様化と供給の安定化に大きく貢献できるものと期待している。

謝 辞

ハイパーコール製造技術開発研究は、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援により行われたものである。また、そのコークス用粘結材の開発は、(株)神戸製鋼所石炭エネルギー技術開発部、関西熱化学(株)研究開発センターの関係皆様と共同で進められたものであり、ここで報告したのは(独)産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門で行われた基礎研究の一部である。ご支援、ご協力頂いた関係各位に厚く感謝の意を表する。

文 献: References

- 1) 鷹背ら, 劣質な石炭のコークス化機構解析とコークスの強度評価, 日本鉄鋼協会編, p.105-122, (2005)
- 2) Takanohashi, T., Shishido, T., Masaki, K., Fukada K., Dobashi, A., *Tetsu-to-Hagane*, **92**, 132(2006)
- 3) Yoshida, T., Takanohashi, T., Sakanishi, K., Saito, I., Fujita, M., Mashimo K., *Fuel*, **81**, 1463(2002)
- 4) Okuyama, N., Komatsu, N., Shigehisa, T., Kaneko, T., Tsuruya, S., *Fuel Proc. Tech.*, **85**, 947(2004)
- 5) Takanohashi, T., Shishido, T., Saito I., *Energy Fuels*, **22**, 1779(2008)
- 6) Takanohashi, T. and Okuyama, N., *J. Jpn. Inst. Energy*, **89**, 7(2010)
- 7) Yoshida, T., Li, C., Takanohashi, T., Matsumura, A., Sato, S., Saito, I., *Fuel Proc. Technol.*, **86**, 61(2004)
- 8) Yoshida, T., Li, C., Takanohashi, T., Iino, M., Kato, K., *Fuel Proc. Technol.*, **77**, 275(2002)
- 9) Miyagawa, T., Fujishima, I., *J. Fuel Soc. Jpn.*, **54**, 983(1975)
- 10) Ueoka, K., Koyano, K., Takanohashi, T., Fukada, K., Ohta, K., *Tetsu-to-Hagane*, **96**, 218(2010)
- 11) Koyano, K., Ueoka, K., Takanohashi, T., Fukada, K., Ohta, K., *ISIJ Int.*, in press
- 12) 奥山憲幸他, 「ハイパーコール利用高効率燃焼技術の開発」事後評価報告書, p.97(2009)