ポリビニルアルコール被覆によるコークスの高強度化

西村 勝*・小谷 充史*

Improvement of Coke Strength by PVA Coating on the Surface of Coke

Masaru NISHIMURA and Atsushi KOTANI

Synopsis : Due to enlargement, stabilized and efficient operation of blast furnaces (BF), cokes with high strength have been required in BF in recent years. Recently, on the coke reactivity with carbon dioxide, it is reported that high reactive cokes can improve the reduction of iron ore in BF and reduce carbon dioxide emissions from BF. These coke strength (DI) and coke reactivity (CRI) have been primarily controlled by the blending operation of coals in coke production. However, it is difficult to get the cokes which possess both high DI and high CRI, because the blending operation for increasing DI usually results in the decrease of CRI. To get high DI, we investigated the effect of coating on coke with polyvinyl alcohol (PVA) on coke strength. Coke particles were dipped into the PVA aqueous solution and dried out. DI and CRI/CSR of the PVA coated coke prepared by the above method were measured. Those results showed that 0.011 g/g-coke PVA coating on the surface of the coke resulted in the increase of the DI by 4.2 points and no change in the CRI/CSR values. It may be possible to control the coke strength (DI) and the coke reactivity (CRI) independently without any change of coal blending by using our new method.

Key words: coke; coke strength; coke reactivity; polyvinyl alcohol; coating.

1. 緒言

高炉で使用するコークスに要求される品質・仕様としては、ドラム指数(DI)に代表されるようなコークス強度や、コークス平均粒度および粒度分布、さらにはCRIに代表されるCO₂との反応性が求められてきた。これらの品質・仕様は、高炉の操業の安定化のため、コークス製造に際しさまざまな方法で制御され、多くの技術開発が行われてきている。コークス強度については、近年の大型化した高炉に対応するためや、高炉の通気性に関する操業安定化¹⁾や還元材比の低減につながる²⁾などから高強度のコークスが求められている。コークスのCO₂との反応性については、これまで反応性(CRI)が高いとCO₂反応後強度(CSR)は低くなるため、反応性の低いコークスが求められてきた。しかし、最近の研究では、高い反応性のコークスの使用は、高炉の熱保存帯温度を低下させることから、鉬石の還元効率化とそれに伴う還元材比の低減、およびCO₂排出量の低減が可能であると報告されている^{3,4)}。これらコークス強度や反応性を制御する一般的な方法として、保有する数種の石炭からの石炭銘柄選択や、組み合わせによる配合操作を行うことでコークス原料である装入炭性状を調整する方法が行われている。そのほかには、石炭の粉碎制御^{5,6)}、水分低下による装入密度⁷⁾の上昇や、塊成化^{8,9)}など、所謂事前処理設備を用いた方法も行われている。また乾留中の操作として、コークス炉の炉温や置き時間などによっても

コークス強度¹⁰⁾や反応性¹¹⁾は変化する。さらに、炭化室から排出されたコークスの消火方法の差(湿式消火法: CWQ, 乾式消火法: CDQ)によってもコークス品質は異なる¹²⁾。ただし、消火方法については、操作条件で品質を制御するというより、コークスが保有する熱エネルギーを有効利用するという側面が強い。

前述のとおり、コークスの品質に最近求められている高い強度と高い反応性は、通常行う配合操作では、高強度化する配合により一般的には低反応性のコークスになることから、同時に両方を満足させることは困難であった。また、CDQ内にピッチなどを吹込み、DIが向上するという報告もあるが、この方法もピッチの炭化により反応性は低下することが示されている¹³⁾。そこで、著者らは、強度と反応性を独立して制御することを目的に、炭化室から排出された後のコークスを加工することによる新たな方法について検討してきた。ここでは、ポリビニルアルコール(以下PVA)をコークス表面に被覆することによるコークスの高DI化を試みた結果を報告する。

2. 実験

2.1 試料

実験に用いたPVA(日本合成; マルタイト N-300-10%水溶液)の性状をTable 1に示す。実験では、PVA 10 mass%水溶液を適宜水で希釈して濃度を変化(0.5, 1, 5, 10 mass%)

させ用いた。

コークス試料としては、実炉生産コークス（炉温=1111℃，操業度=127%， $DI^{150}_{15}=85.3$ ，消火方法：乾式消火(CDQ)処理）を用いた。後に示すコークス強度やコークス反応性の評価も、実炉生産コークスを適宜粉碎し粒度調整したものを用いた。

2・2 PVAの試料コークスへの被覆方法

コークスへのPVAの被覆方法は、Fig. 1に示すようにして行った。すなわち、DI評価用試料は25mm以上でDI用に粒度分布を調整した試料を、またI型強度(IDI)用およびCRI/CSR用のコークスは、 20 ± 1 mmに粉碎した試料それぞれ準備し、所定の濃度に調整したPVA水溶液中に浸漬させた。浸漬時間を変えると被覆量は異なるが、ここでは一定（1分）とし、コークスへの被覆量の調整は、PVA水溶液濃度を変えることにより行った。水溶液から浸漬後のコークスを取り出し、網の上に乗せ、一昼夜放置し乾燥させた。さらにその後、150℃の乾燥器に入れ、3時間乾燥させた。

2・3 コークス塊内へのPVA浸透度の評価

DI用試料の平均的な粒度である38~50mmの塊試料にPVA（10mass%水溶液）を被覆したコークスに対して、表面からのPVAの浸透の程度を評価した。Fig. 2に示すように、PVAを被覆した塊コークスを潰裂し、潰裂により生じた面の塊粒子表面から深さ方向に対して顕微FT-IR (Nicolet NEXUS 670 FT-IR, CONTINUM)測定を行った。ここで、

Table 1. Properties of poly vinyl alcohol (PVA) used.

Chemical formula	$[-CH_2CH(OH)-]_n$
Polymerization degree	1400
Density	$1.19\sim 1.31$ g/cm ³
Melting Point	243.6℃
Concentration	10mass% aqueous solution

カッターなどでの切断や観察面の研磨は行わなかった。これは、カッターや研磨機を使用すれば、塊内に浸透したPVAが切断時や研磨時に取れてしまう、また切断時に使用する刃にいったん付着し、その後移動してもともと浸透していないところを汚染し、測定に影響があると考えたからである。

PVAの塊表面からの浸透度の測定は、Fig. 3に示すPVAによる吸収帯(2900 cm⁻¹)を利用した。Fig. 3はコークス切断面にPVAを塗布した部分と塗布しない部分のFT-IR測定

Fig. 2. Observation of PVA penetration into coke lump.

Fig. 3. Measurement of coke samples with FT-IR. (1), (2) Coke sample: coated with PVA (3), (4) Coke: non coated

Fig. 1. Procedure of PVA coating on the coke samples.

結果である。利用する吸収波長は、PVA 構造内のビニル基の結合に帰属されるものである。PVA を被覆したコークス塊を潰裂して発生した面上で、塊の表面から塊内方向に向けてこの波長で吸光度を測定し、PVA の存在の有無を調べた。このようにして、PVA 水溶液浸漬によるコークス塊内への浸透度を評価した。

2・4 PVAによるコークス接着力の評価

PVA は接着効果を有するので、コークスへ被覆した場合にどの程度の接着力を示すかを確認した。Fig. 4 に示すように、2つの円柱状のコークスを作成し、円柱底面にPVAを塗布した後に2つ円柱を接触し乾燥させた。2つの円柱を図のように引張試験機(ORIENTEC RTC-1325A)で引張り、接着面が剥がれたときの力を測定した。

2・5 IDIの評価

コークスにPVAを被覆したときの粉化挙動を調査するため、CSR測定に用いるI型筒状の強度試験機を用いた。I型試験機の寸法は、内径130.8mm×長さ722.0mmである。

コークス試料は、CRI試験と同じ 20 ± 1 mmの粉碎試料を用いた。IDIの測定は次のようにして行った。準備した200gのコークスに、PVAを被覆しない、また種々にPVA被覆量を変えた試料をI型試験機に入れ、600回転(20rpm×30分)させた。回転を加え破壊試験を行った後の試料を試験機から取り出し、種々の目開き(9.5mm, 5.6mm, 1.0mm, 0.25mm, 0.15mm)の篩で篩い分け、それぞれのフラクションの重量から粒度分布を測定した。IDIは、目開9.5mmで篩い分けた篩上の試料重量と回転前の試料重量から次式(1)に従い計算により求めた。

$$\text{IDI} = (\text{回転後 9.5 mm 篩上重量}) \times 100 / (\text{回転前試料重量}) \cdots (1)$$

2・6 PVA被覆のDIへの影響評価

2・6・1 DI^{150}_{15} の評価

JIS-K2151にしたがいDI評価試験用に調整した25mm篩上の試料10kgに、PVAを被覆しないもの、PVA被覆量を変えたものを規定のドラム試験機に入れ、 DI^{150}_{15} を評価した。回転試験後に回収した15mm篩下の試料は、種々の目開き(9.5mm, 5.6mm, 1.0mm, 0.25mm, 0.15mm)の篩で篩い分け、各フラクションの重量から粒度分布を測定した。

2・6・2 DIに対するPVA被覆効果持続性の評価

PVAを0.011g/g-coke被覆した試料では、 DI^{150}_{15} 測定後に試験機から取り出した全試料を試験機に再び戻し、さらに150回転追加して150回転時と同様の評価(15mm篩上歩留評価)を行った。またさらに、この150回転追加の操作を繰り返し、合計1200回転まで同様の評価を行い、PVAの被覆によるDIへの効果が、どの程度の衝撃まで維持されるのかを調べた。

Fig. 4. Measurement of adhesive strength by PVA between coke samples.

2・7 CRI/CSRの評価

PVAを被覆したコークス試料のCRI/CSRを評価した。 20 ± 1 mmの試料200gを準備し、PVAを被覆しないものと、PVAの被覆量を変化させた試料を作成し、測定に供した。CRIの測定は、内径90mm、高さ300mmの専用の反応管に試料を入れ、ガス導入口から N_2 を5L/minの流量で15分間流し、反応管内を N_2 で置換させた。その後、 1100°C に設定・保持した管状電気炉に反応管を挿入し、反応管内部の温度が安定した後、 N_2 ガスから CO_2 ガスに切り替えた。反応は2時間継続させ、その後再び N_2 に切り替えて電気炉外で室温まで冷却させた。冷却後反応管よりコークス試料を取り出して秤量し、次式(2)によりCRIを評価した。

$$\text{CRI} = (\text{反応前試料重量} - \text{反応後重量}) \times 100 / \text{反応前重量} \cdots (2)$$

CSRの測定は、CRI測定後の試料全量を前述のI型試験機に入れ、600回転させた後に取り出し、9.5mm篩上の重量を測定し、次式(3)により評価した。

$$\text{CSR} = 9.5 \text{ mm 篩上重量} \times 100 / \text{試験機投入重量} \cdots (3)$$

3. 結果および考察

3・1 コークスへのPVA被覆状況と接着力の評価

3・1・1 PVA濃度と被覆量

Fig. 5にコークスにPVAを被覆させるために用いたPVA水溶液の濃度と1分間浸漬時の被覆量の関係を示す。濃度が高くなるに従い、コークスに被覆されるPVA量は大きくなることが確認できる。

3・1・2 PVA被覆によるコークス表面の観察とコークス塊内への浸透距離の測定結果

Fig. 6に、PVA被覆前後のコークスの表面状態を示す。PVA被覆前後でコークス塊の表面は大きくは変化していない(Fig. 6の上方2枚)。PVA被覆試料をさらに拡大するとFig. 6の右下に示すように、くぼみに一部薄い膜が形成されているところが見られた。さらに拡大してみると(左下2枚)、PVAを被覆した試料では光沢が強いことが確認で

Fig. 5. Relationship between PVA concentration and weight of coated PVA on the coke surface.

Fig. 6. Observation before and after PVA coating on the coke surface.

きる。また、PVAを被覆したコークスの表面は、触った感触では、べたべたと粘着性を示すこともなく、また弾力を示すことはなかった。これらの結果より、PVAはコークス塊表面ではかなり薄い膜を形成しているものと推察される。

実施したPVA水溶液による被覆は、コークスが多孔体であることから、PVA水溶液がコークス塊の内部に浸透する可能性が考えられた。Fig. 7に、PVAを被覆していない場合を基準として、被覆試料の塊表面からの各距離におけるFT-IR測定による 2900 cm^{-1} の吸光度の差を示す。PVAによる吸収は、塊表面から1~2mmまで確認され、また同じ塊の周囲4箇所所で測定しすべて同じであった。この結果より、PVAの浸透は、塊の極表層までであり、深くは浸透していないと考えられる。コークス表層から浸透したPVAは、浸透部分の気孔や亀裂の空隙にとどまり、基質表面への膜の形成や空隙を埋めていると考えられる。

3.1.3 PVAによるコークス接着力の評価

Fig. 8に、コークス円柱の底面に塗布したPVAの塗布量と引張試験機で2つの円柱が剥離されたときの最大力を示す。一定の塗布量（約 0.003 g/cm^2 ）までは塗布量が大きく

Fig. 7. Measurement of PVA penetration from surface of coke lump with FT-IR(microscope). Difference (2900 cm^{-1}) = measured absorption - absorption (non-coated part).

Fig. 8. Effect of PVA coating on adhesive strength between coke samples.

なるほど剥離力は大きくなり、それ以上の塗布量ではほぼ一定の値を示す傾向にある。これは、剥離力が一定になるまではPVAの塗布で実質的な被覆面積が増加しそれに比例するためであり、一定値を超えた塗布量では接触面はPVAで全体に塗布されており、塗布量を増加させても気孔内に浸透するだけで、実質的な接着力に寄与しないためではないかと考えられる。

Fig. 8の結果から、コークスという材質に対してもPVAにより接着力が発現することが確認できた。このような接着力により、コークスの基質表面から簡単に剥がれることなく膜を形成する、また亀裂に浸入してその接着力により衝撃による亀裂の伸展を抑制できるものと推察される。

3.2 PVA被覆による回転強度への影響評価

3.2.1 PVA被覆によるIDIへの影響

PVA被覆量を変化させた場合のIDIへの影響をFig. 9に示す。被覆量を 0.011 g/g-coke まで変えた結果、この範囲では、被覆量の増加に伴ってIDIは高くなっており、また被覆量変化に対するIDIの向上効果は、被覆量が小さいときほど大きい傾向を示している。IDIは回転試験後の 9.5 mm 篩上下の量で評価するものであり、次にPVAの被覆により 9.5 mm 篩下のどのような粒径の粉の発生量に影響しているかを調べた。Fig.10に、IDI測定時に発生する

Fig. 9. Effect of PVA coating on IDI.

Fig. 11. Effect of PVA coating on DI¹⁵⁰.

Fig. 10. Weight of coated PVA and weight of fine particles (<9.5 mm) after IDI Test.

Fig. 12. Weight of coated PVA and weight of fine particles (<15 mm) after DI Test.

9.5 mm篩下のコークス粉の初期重量に対する発生割合と粒度分布を示す。

Fig.10では、PVAの被覆量の変化により、特に0.15 mm以下の細かい粉の発生量が変化していることが確認できる。ここで、I型強度のように、供試料をいったん粉砕して準備するとき、コークス塊内に存在する大小亀裂に起因するような比較的大きな破壊粉になるような部分は除かれるため、本評価法ではコークス塊表面の磨耗によるような破壊が支配的になる。また、0.15 mm以下のような微粉は、コークスが衝撃を受けたときの気孔壁の破壊により発生する¹⁴⁾。Fig. 9およびFig.10に示すPVA被覆量増加によるIDIの向上と、それに伴う0.15 mm以下の微粉の破壊発生粉の低下は、PVAがコークス表面の気孔壁に接着し、被覆して膜を形成し、その結果、見掛け上気孔壁の厚さが厚くなり、気孔壁の強度を向上させたため¹⁴⁾と考えられる。

3・2・2 PVA被覆によるDI¹⁵⁰への影響

DI¹⁵⁰に代表されるコークス強度は、高炉操業上最も重要なコークス品質のひとつである。そこで、PVA被覆のよるDIへの影響について調査した。

Fig.11に、コークス試料へのPVAの被覆量とDI¹⁵⁰の関

係を示す。被覆量が大きくなるに従って、DIは高くなる傾向を示し、0.011 g/g-cokeの被覆量るとき、被覆しないときに比べて4.2ポイント上昇し90を超える値を示した。コークス炉から排出されるコークスの消火方法は、湿式消火(CWQ)と乾式消火(CDQ)があり、CDQ処理ではスタビライズ効果と徐冷効果によりCWQ処理に対してDIは1.5程度高くなるとされており¹²⁾、コークス炉排出後に処理するという観点からは、PVA被覆によるDI向上効果はこの消火方法の差よりも大きい。Fig.12にPVA被覆量が増えたときの15 mm篩下粉の粒度分布測定結果を示す。IDIの場合と同様に、気孔壁の破壊により発生するような0.15 mmの微粉が低下する傾向がみられる。また一方で、9.5~15 mmのような粗い粒径の破壊発生粉の変化も大きいことがわかる。上述のIDIは表面磨耗による破壊が支配的となるが、ここで示すDIは体積破壊、表面破壊の両者により変化し、その割合は生産後に受けた衝撃により変化する¹⁵⁾。評価に供した試料では、Fig.11およびFig.12に示すDI測定結果から、PVAをコークスに被覆することによる

表面破壊の低下とともに、体積破壊の低下にも寄与することが確認できた。

3・2・3 PVA被覆効果の持続性の評価

Fig.13に、PVAを被覆しない試料と、被覆した試料(0.011 g/g-coke)について衝撃による回転数(x)と15 mm篩上残存量割合の差(ΔDF_{15}^x)を示す。被覆後に受ける衝撃が大きくなるほど、被覆試料と被覆しない試料の DI_{15} の差は縮小することがわかるが、実施した最大の1200回転時でもなお150回転時の約半分の約2ポイントの効果が確認できた。またFig.13から、被覆した場合と被覆しない場合の回転衝撃度の増加による両試料の差は徐々に低下しており、PVAが被覆された部分の対衝撃強さはドラム試験で付加される衝撃力よりは小さいと考えられる。さらに、衝撃試験1200回転までの間では、両試料の DI_{15} 差はほぼ一定の割合で変化し、急激に縮小することは観察されない。これより、PVAの付着部分では、ある衝撃を受けて強度を保っていたところが、急に破壊が促進されて粉が発生することはないと考えられる。

Fig.14に、被覆試料と被覆しない試料の回転数 x と $\ln DI_{15}^x$ の関係を示している。両者とも高い相関性を示しており、また両近似式の傾きはほぼ同じ(0.3%の差)である。これらの近似式からは79.5回転分を移動すればひとつ

Fig. 13. Effect of PVA coating on DI_{15}^x at various number of revolutions x . $\Delta DI_{15}^x = DI_{15}^x(\text{Coated}) - DI_{15}^x(\text{Non coated})$. x : number of revolution.

Fig. 14. Relationship between number of revolution and $\ln DI_{15}^x$ [coated sample and non-coated sample].

の直線上で一致する。この結果は、回転衝撃の初期を除き、実施した1200回転までの15 mm指数に対する破壊速度は、2つの試料で同じであることを表している。また、 DI 試験時には15 mm指数と同時に50 mm指数も測定しており、Fig.15に回転衝撃数と被覆試料と被覆しない試料での DI_{50}^x の差を示している。150回転時には、それ以降と比べて差は大きい、300回転以降ではほぼ一定もしくは、徐々に小さくなっていることがわかる。Fig.14から求めた両試料の回転数差である79.5回転を被覆試料に対して平行移動させた場合の DI_{50}^x をFig.16に示す。2つの結果はほぼひとつの線上で一致している。Fig.13~Fig.15の結果からみて、PVA被覆による基質表面上での膜の形成と接着力により、15 mm指数に現れる表面磨耗や体積破壊、また50 mm指数に現れる大塊の分断を示すような破壊を初期には抑制し、その後被覆された部分が15 mm以下になった後や50 mm以上の塊の破壊の起点となるような欠陥部分が、受ける衝撃によって被覆による接着力を失った後には、用いたコークス自体の破壊強度に依存しておのおのの強度指数は変化するものと考えられる。以上のように、PVA被覆試料では、1200回転というかなりの衝撃を受けた後でも被覆しない試料に対する DI 差を示す効果は持続すること

Fig. 15. Effect of PVA coating on DI_{50}^x at various number of revolutions x . $\Delta DI_{50}^x = DI_{50}^x(\text{Coated}) - DI_{50}^x(\text{Non coated})$. x : number of revolution.

Fig. 16. Comparison of DI_{50}^x of coated sample with non-coated sample at various number of revolutions^{*}. (^{*} Number of Revolutions [PVA coated] are reduced by 79.5 rev.).

Fig. 17. Image model of improvement mechanism for coke strength by PVA coating.

が確認された。

3・2・4 PVA被覆による回転強度向上のメカニズム

以上の結果から、Fig.17に示すような、PVA被覆による強度向上メカニズムのモデル（概念図）を考えた。図中①で示すように、気孔壁に付着し膜を形成することにより、衝撃を受けた際には膜の強さも寄与して衝撃を受けた部分の気孔壁が破壊するのを抑制し、IDI評価結果に現れたような気孔壁の破壊が低下し、0.15 mm以下のような微粉の発生に影響したものと推察する。また、②で示すように、衝撃を受けて亀裂などの欠陥部分が伸展してコークス破壊粉発生につながるような部分にPVAが浸透して接着力を示し、そのため衝撃を受けたときにも亀裂伸展を抑制したものと考えられる。その結果、 DI_{15} 評価結果に現れた15 mm篩下の比較的大きな破壊粉の抑制や、 DI_{50} に観察されたように回転衝撃初期に指数が高くなったのではないかと考えている。ただ、PVAで被覆された部分が衝撃により破壊し各指標で評価する篩径以下になった場合には、用いたコークス自体の強度に支配されるものと推察されるが、今後、このメカニズムについては定量的に詳細に検証したい。

3・3 PVA被覆試料のCRI/CSRの評価

PVAの被覆により冷間での強度向上を前述のように確認できた。次に、PVA被覆による CO_2 反応性(CRI)および反応後強度(CSR)への影響について調査した結果をFig.18およびFig.19に示す。PVAの被覆量が増加してもCRIへの影響はみられず、またCRIが変化しないことからCSRについてもPVA被覆の影響はみられなかった。CDQにピッチを吹き込んだ場合にはピッチは残存し反応性の低い光学的異方性を示す組織がコークス表面に形成し、反応性が低下すると報告¹³⁾されている。しかし、PVAでは N_2 中で加熱した場合、400℃までに揮発・熱分解し10%程度が残存するが、コークス表面に反応性を抑制するようなコークスの基質変化が生じていないためではないかと考える。

Fig. 18. Effect of PVA coating on CRI.

Fig. 19. Effect of PVA coating on CSR.

4. 結言

コークス強度と反応性を個別に制御する目的で、PVAを被覆することによる冷間強度の向上を試みた。その結果、次の結論を得た。

(1) PVA水溶液の濃度を変化させ、最大0.011 g/g-cokeまで被覆量を増加したとき、IDIで5.7ポイント、 DI_{15}^{150} で4.2ポイント向上した。

(2) PVAの被覆により、IDIでは気孔壁の破壊に相当するような0.15 mm以下の粉の発生が抑制された。

(3) PVAの被覆により、 DI_{15}^{150} では0.15 mm以下の粉発生と15 mm近辺の粉の発生量がともに抑制された。

(4) PVAはコークスという材質に対しても接着力を示すことを確認し、コークス強度の向上は、この接着力によりコークス基質表面上にPVAの膜が形成し、見掛けの気孔壁強度を向上して気孔壁の破壊を抑制する、および体積破壊の起点となる亀裂のような欠陥に浸入して亀裂の両面を接着し、衝撃に対して亀裂の伸展を抑制するためではないかと考えられる。

(5) PVAの被覆が強度に影響しなくなった後は、急激に強度の低下が生じることはなく、用いたコークスの破壊強度に基づいて破壊は生じる。

(6) PVAの被覆により, CRI/CSRについてはその影響は認められなかった。

文 献

- 1) T.Nishi: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **58** (1979), 926.
- 2) T.Ariyama, M.Sto, K.Sto, S.Watakabe and R.Murai: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 114.
- 3) M.Naito, A.Okamoto, K.Yamaguchi, T.Yamaguchi and Y.Inoue: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 357.
- 4) S.Nomura, H.Ayukawa, H.Kiguchi, T.Tahara, S.Matsuzaki, M.Naito, S.Koizumi, Y.Ogata, T.Nakayama and T.Abe: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 316.
- 5) Y.Miura, T.Yamaguchi, T.Nishi and Y.Yone: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **60** (1981), 771.
- 6) M.Nishimura, K.Matsudaira and S.Asada: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 8.
- 7) S.Waguri, K.Hosokawa, T.Ohnishi, K.Nakagawa, Y.Takanohashi, K.Kushioka, Y.Konnno and M.Ohno: *Coke Circular*, **42** (1985), 92.
- 8) 奥原捷晃, 山口徳二, 真田 貢: 第60回コークス特別会要旨集, (1976), 20.
- 9) S.Tanaka, K.Okanishi, A.Kikuchi and Y.Yamamura: *Proc.Ironmaking Conf.*, **56** (1997), 139.
- 10) T.Yatsumaki, H.Soma, E.Kamisaka, I.Sugiyama, M.Yokomizo and K.Katsuno: *ISIJ*, **70** (1984), 4.
- 11) Y.Katsube, S.Ogata, M.Nishimura, S.Asada and N.Uemura: *Coke Circular*, **38** (1989), 2.
- 12) 坂輪光弘, 古牧育男, 山口一良: 石炭・コークス, 日本鉄鋼協会, (2002), 102.
- 13) K.Uebo, K.Inoue and K.Nishioka: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 73.
- 14) M.Nishimura, K.Matsudaira, T.Yokoyama and S.Asada: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 709.
- 15) 朝田真吾, 谷端律男: 第81回コークス特別会要旨集, (1988), 29.