コークス強度におよぼす炭種間の相互作用の影響

坂本 誠司*・井川 勝利*²

Effect of Coal Interaction on Coke Strength

Seiji SAKAMOTO and Katsutoshi IGAWA

Synopsis : To investigate the mechanism of coal interactions for the coke strength, the coke strength for various binary blends was measured. The interaction coefficient $a(i, j)$ for coke strength in equation (1) is defined using $S(i, j)$, the strength of the combination of two different coals, i and j , and S_{av} , the averaged strength of coal i and coal j .

$$a(i, j) = (S(i, j) - S_{av}) / S_{av} \dots \dots \dots (1)$$

The interaction coefficient $a(i, j)$ increases with the difference of softening point ΔT_{sp} and shows its maximum at the resolidification point ΔT_{rs} of two constituent coals, about 30°C. These changes of the interaction coefficient, $a(i, j)$ were explained by change of coke porosity. Then, the change of coke porosity is caused by the changes of dilatation and contraction.

For the process control of the coal blends, the interaction coefficients were correlated to the rank (reflectance of vitrinite ($\overline{R_o}$)) and fluidity (Gieseler fluidity (MF)) of the constituent coals and the differences in these properties. A method of estimating coke strength based on the coal interaction has been used in coal blending design at coke plant.

Key words: coal; coke; interaction; coke strength; dilatation; contraction.

1. 緒言

わが国の鉄鋼業は、豪州を中心に世界各国から多種多様の原料炭を輸入し、これらの石炭を配合してコークスを製造している。このため多種多様の石炭を合理的に配合する必要がある、これまでに多くのコークス強度推定法が提案されている¹⁻³⁾。石炭を配合して得られるコークスの強度が配合炭を構成する各単味炭のコークス強度の加重平均と大きく異なる場合がある。一般に強粘結炭同志の組合せではこの差は小さいが、強粘結炭と弱粘結炭の組合せでは差が大きくなり、このような加成性からズレる現象は炭種間の相互作用いわゆる配合効果として知られている⁴⁻⁶⁾。この相互作用を考慮した強度推定技術および相互作用を有効に活用した石炭配合設計技術が、今後求められる課題と考えられる。

相互作用を考慮したコークス強度推定の試みは、Merrickにより最初に報告されている⁷⁾。多銘柄配合コークスを2炭種の組合せの集合と見なし、同一炭種間の組合せ強度と異炭種間の組合せ強度の全組合せの加重平均値で多銘柄配合コークスの強度を推定する方法である。異炭種間の組合せ時の強度を実験的に求めているが、加成性からのズレ量として定量化するまでには至っていない。市川らはMerrickの考え方をコークスのCO₂反応後強度(CSR)の推

定に適用し、CSRにおける相互作用の定量化について、各単味炭同士の一ギーセラープラストメーター流動度曲線の重なり率から推定する方法を提案している⁸⁾。一方、荒牧らも多銘柄配合コークスの強度をMerrickと同様、2炭種の組合せの集合と見なし、2炭種の組合せコークスの強度を多銘柄配合炭の一ギーセラープラストメーターの最大流動度(MF)の加重平均値、多銘柄配合炭の再固化温度の加重平均値、および構成している2炭種間の固化温度差で推定する方法を提案している⁹⁻¹¹⁾。その他にもコークス強度と反応後強度¹²⁾、溶融挙動¹³⁾、膨張挙動¹⁴⁾についての異炭種間の相互作用が報告されている。

これらの従来の研究は異炭種間の組合せ時の強度の推定を主目的としており、各種石炭の組合せの相対的な比較ができない。石炭配合設計を行う上での石炭の組合せや選択に対する指針を得るには各種石炭の組合せ時の相互作用の相対的な大きさを定量化することが必要になる。そこで、著者らは2炭種の組合せ強度と各々の単味強度の平均値との差に対する単味強度の平均値との比を相互作用係数 $a(i, j)$ と定義した。 $a(i, j)$ は多種多様な石炭を組合せた際の相互作用の大きさを相対的に表す尺度であり、相互作用係数を相互に比較することで、石炭配合設計を行う上での銘柄の組合せや選択の指針を得ることができる。

本報では、各種の2炭種を組合せた乾留実験を行い、

平成12年8月31日受付 平成12年12月7日受理 (Received on Aug. 31, 2000; Accepted on Dec. 7, 2000)

* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Technical Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chuo-ku Chiba 260-0835)

* 2 川崎製鉄(株)技術研究所 (Technical Research Laboratories (Mizushima), Kawasaki Steel Corp.)

Fig. 1. Schematic diagram of coal interactions for dilation, contraction, coke porosity and coke strength.

コークス強度に関する相互作用係数¹⁵⁾を定量化した。また、コークス強度の相互作用係数の炭種依存性を検討するため、軟化溶融時の膨張と再固化後の収縮¹⁶⁾、気孔率¹⁷⁾の相互作用係数を評価した。配合する石炭の溶融温度領域のズレに起因して相互作用が発現すると考えられるため、溶融温度領域のズレを用いて相互作用係数の定量化を検討した。さらに、これらの知見から作成した炭種間の相互作用に基づいたコークス強度推定モデル¹⁸⁾についても述べる。

2. 炭種間の相互作用

Fig. 1 に石炭の軟化溶融挙動の変化およびコークス性状の変化に及ぼす炭種間の相互作用の影響に関する概念図を示す。軟化溶融温度領域の異なる石炭を配合すると、配合炭の膨張・収縮挙動は個々の石炭性状の平均的な挙動とはならないため、コークスの基質強度、気孔、亀裂などのマトリックス構造が変化してこれらの結果としてコークス強度が変化するものと考えられる。そこで平均的な挙動からの各々の変化を相互作用として定義しコークス強度の相互作用、コークス気孔率の相互作用、および石炭の膨張と収縮の相互作用と軟化溶融温度領域の相対的な関係を検討してその定量化を試みた。

2.1 相互作用係数の導入

Fig. 2 に3種配合の例を示すように、配合炭を2炭種の組合せで構成する集合体として評価する Merrick の手法に、2炭種間の相互作用の相対的な大きさを表す相互作用係数 $a(i, j)$ を新たに導入した。

Merrick と同様以下の仮定を用いた。配合炭内では構成各炭種は完全混合すると仮定する。コークス強度 S をすべての2炭種の組合せ強度の加重平均とし (1) 式のように i 炭と j 炭の2炭種間の強度 $S(i, j)$ と各々の石炭の配合率の積からなる接触確率 $r(i)r(j)$ で表す。異炭種の組合せ強度 $S(i, j)$ は i, j 以外の第3成分の影響を受けないと仮定する。

$$S = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N r(i)r(j) S(i, j) \quad \dots\dots\dots (1)$$

Fig. 2. Combinations of two constituents in blends.

Fig. 3. Definition of $S(i, j)$.

異なる2炭種が結合を形成した組合せ強度 $S(i, j)$ が相互作用によって平均値にならない場合、Fig. 3 のように異なる炭種間の組合せ強度は平均値から変化する。そこで平均値からの変化の尺度として i 炭と j 炭の組合せの相互作用係数 $a(i, j)$ を (2) 式のように定義する。相互作用係数 $a(i, j)$ は相互作用のない場合すなわち組合せ強度が平均値になる場合は、 $a(i, j)=0$ 、組合せ強度が平均値以上である正の相互作用の場合は $a(i, j)<0$ 、組合せ強度が平均値以下である負の相互作用の場合は $a(i, j)>0$ である。

$$a(i, j) = \frac{S(i, j) - \bar{S}}{\bar{S}}, \quad \bar{S} = \frac{S(i, i) + S(j, j)}{2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$S(i, j)$: coke strength of combination of coal 'i-j'

$S(i, i)$: coke strength of single coal (i)

Fig. 4. Measurement of interaction by binary blends.

(2) 式を(1)式に代入して整理すると N 種配合コークスの強度推定式は(3)式に示すような単味コークス強度の加重平均値項 (A) と 2 炭種間の相互作用項 (I) で表わされる。

$$S = \underbrace{\sum_{i=1}^N r(i) S(i,i)}_{(A)} + \underbrace{2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N r(i) r(j) a(i,j) \frac{S(i,i) + S(j,j)}{2}}_{(I)} \quad (3)$$

(3) 式は 2 種配合では(4)式のように変形され、相互作用係数の評価が可能である。Fig. 4 に示すように i 炭と j 炭の 2 種配合試験で、2 種配合炭の特性値の実測値 X (コークス強度、全膨張率、収縮率、気孔率) と各々の単味炭の実測値 $X(i,i)$, $X(j,j)$ および配合率 $r(i)$, $r(j)$ を用いて、(4)式からコークス強度、膨張率、収縮率、気孔率の相互作用係数 $a(i,j)$, $d(i,j)$, $c(i,j)$, $p(i,j)$ をそれぞれ算出した。

$$a(i,j), c(i,j), d(i,j), p(i,j) = \frac{X - \{r(i) X(i,i) + r(j) X(j,j)\}}{2r(i)r(j) \frac{X(i,i) + X(j,j)}{2}} \quad (4)$$

X : coke strength, total dilatation, contraction or porosity of blends

$X(i,i)$: coke strength, total dilatation, contraction or porosity of single coal

3. 実験方法

供試コークスは $\phi 100$ mm のるつぽに石炭を充填して 40 kg 乾留炉で乾留して単味コークスおよび 2 種配合コークスとした。石炭は Ro が 0.8~1.7, MF が 4.1 以下の代表的な 23 銘柄を用いた。2 種配合試験は配合率を 50/50 で実施した。コークス強度の相互作用の評価については、Table 1 に示すようにコークス炉の通常の配合に用いられる石炭の組合せをほぼ網羅する 54 種の 2 種配合試験を、コークスの気孔率の相互作用の評価は 13 種の 2 種配合試験で実施した。さらに、石炭の加熱時における膨張と収縮の相互作用の評

Table 1. Combinations of coals.

		Ro(i)				
		0.8-1.0	1.0-1.2	1.2-1.4	1.4-1.6	1.6~
Ro(j)	0.8-1.0	5	13	5	10	3
	1.0-1.2	—	3	3	4	2
	1.2-1.4	—	—	0	0	1
	1.4-1.6	—	—	—	2	2
	1.6~	—	—	—	—	0

Table 2. Experimental conditions.

Test coal	Ro: 0.8~1.7, MF: <4.1 (23 kinds)	
Binary blend	54 combinations (50/50)	
Carbonization	Coal size	—3mm
	Moisture content	6%
	Bulk density	0.75g/cm ³ (ϕ 100mm×250mm)
	Heat pattern	750°C $\xrightarrow{2h}$ 750°C $\xrightarrow{1.5h}$ 1050°C
Coke strength	I type drum index (20rpm, 600rev., +3mm) Coke size (15~20mm, 200g)	
Dilatation	Coal size	—149 μ m
	Heating rate	5°C/min
Contraction	Coal size	—420 μ m
	Heating rate	3°C/min
	Sample size	ϕ 8mm×8mm
Porosity	Sample size	20~30mm (n=8)
	Por = $(1 - \frac{\rho_a}{\rho}) \times 100$ ρ_a : apparent density in Hg bath ρ : true density	

価は膨張は 15 種の 2 種配合の組合せで、収縮は 7 種の組合せの 2 種配合試験でそれぞれ実施した。

得られたコークスは 15~20 mm に粒度調整して 200 g を I 型ドラム強度試験機で 600 回転処理し、3 mm の篩上の歩留まりを強度指数 I_3^{600} として表した。コークスの気孔率は 20~30 mm に整粒した塊コークスを水銀浴中に浸漬して求めた見掛け密度より算出した。石炭の加熱時の膨張率はオーデュベル・アルニュー・ディラトメーターを用いて測定した。石炭の加熱時の収縮は熱機械的分析装置を用いて測定し 550°C 付近の一次線収縮係数を求めた。なお、これらの詳細は Table 2 にまとめて示した。

4. 実験結果

Fig. 5 に各種 2 種配合炭のコークス強度の実測値と各単味コークス強度の加重平均値との対応について示した。同種の強粘炭や同種の微粘炭の組合せでは実測値と加重平均値は比較的良く一致するが、強粘炭と微粘炭の組合せでは実測値と加重平均の関係は大きくバラつく結果となっ

Fig. 5. Comparison of average coke strength with observed one by combinations of coal rank, ●: binary blends of same rank coal, ○: binary blends of different rank coal.

Fig. 6. Comparison of average porosity with observed one by combinations of coal rank, ●: binary blends of same rank coal, ○: binary blends of different rank coal.

Fig. 7. Comparison of average value of dilation and measured one.

た。Fig. 6 に2種配合コークスの気孔率の場合も示したが、実測値と加重平均値の関係はコークス強度と同様の挙動を示した。Fig. 7 に膨張率が異なる石炭A（高膨張率炭）とB（低膨張率炭）の単味炭およびこれらの2種配合炭の膨張率カーブの測定値と各々の単味炭の膨張率カーブを重ね合せた加重平均値とを併記した。2種配合炭での測定値は

Fig. 8. Comparison of average value of contraction and measured one.

Fig. 9. Schematic drawing of difference of Tsp and Trs.

加重平均値に比べて著しく低下した。Fig. 8 に強粘炭Cと微粘炭Dおよびこれらの2種配合炭における収縮率の実測値と加重平均を示した。強粘炭と微粘炭を配合した場合、収縮率の実測値は加重平均値よりも増加した。

5. 考察

5.1 石炭の膨張および収縮の相互作用

石炭の溶融温度は一般に炭化度の高い石炭ほど溶融温度が高い傾向を示し、炭種により溶融温度領域が異なる。このため異なる炭種を配合した場合、石炭が溶融してコークス化する過程において各々の石炭の溶融温度領域のズレに起因して相互作用が発現するものと考えられる。そこでギーセラー流動度曲線における軟化開始温度 Tsp と再固化温度 Trs について Fig. 9 に示すように2炭種における Tsp のズレを ΔT_{sp} 、Trs のズレを ΔT_{rs} とそれぞれ定義して解析した。

膨張の相互作用係数 $d(i, j)$ と ΔT_{sp} の関係を Fig.10 に、Fig.11 に $d(i, j)$ と ΔT_{rs} の関係を示した。 $d(i, j)$ は軟化開始温度の差 ΔT_{sp} と再固化温度の差 ΔT_{rs} の増加に伴って減少した。すなわち溶融温度領域のズレが大きいくほど2種配合時の膨張率は各々の単味炭の膨張曲線の重ね合せた場合の加重平均値率よりも減少した。一方の石炭が溶融状態にあって、他方の石炭が溶融状態にない場合は他方の石炭

Fig. 10. Relationship between $d(i,j)$ and ΔT_{sp} . Fig. 11. Relationship between $d(i,j)$ and ΔT_{rs} . Fig. 12. Relationship between $c(i,j)$ and ΔT_{rs} .

がイナータ成分と同様な作用をして膨張を抑制したためと考えられる。

収縮の相互作用係数 $c(i,j)$ と ΔT_{rs} の関係を Fig.12 に示す。 $c(i,j)$ は ΔT_{rs} が 30°C 近傍までは増加する傾向を示したがこれ以降では大きく低下した。 ΔT_{rs} が 30°C 前後の炭種の組合せでは、膨張後期の一方の石炭に対して膨張前期の急激に膨張する他方の石炭の影響を受けて収縮が促進されると考えられる。 ΔT_{rs} が 30°C を超えた場合、膨張前期の急激に膨張するタイミングが遅れるため収縮の促進効果が減少すると考えられる。

Fig. 13. Relationship between $p(i,j)$ and ΔT_{sp} . Fig. 14. Relationship between $p(i,j)$ and ΔT_{rs} .

5・2 気孔率の相互作用

コークスの気孔率の相互作用は配合する各々の石炭性状に応じた熔融温度領域のズレが起点となり膨張・収縮挙動が変化して生じるものと考えられる。そこで膨張と収縮の相互作用と同様の手法で気孔率の相互作用と熔融温度領域のズレとの関係を検討した。気孔率の相互作用係数 $p(i,j)$ と 2 炭種間の軟化開始温度の差 ΔT_{sp} と再固化温度の差 ΔT_{rs} の関係を Fig.13, 14 に示した。 ΔT_{sp} の増加に伴って $p(i,j)$ は減少、すなわち気孔率は加重平均値より減少する傾向を示した。これは前述のように一方が熔融状態にあるのに対して他方が未熔融のため膨張が抑制され気孔率が減少した結果と考えられる。一方、 $p(i,j)$ は ΔT_{rs} が 30°C 近傍で極小を示す傾向があるが、Fig.12 の $c(i,j)$ と ΔT_{rs} の関係と合わせて考えると収縮率の増加が気孔率の減少にも関係していることが示唆される。

5・3 コークス強度の相互作用

コークス強度の相互作用係数 $a(i,j)$ と軟化開始温度の差 ΔT_{sp} と固化温度の差 ΔT_{rs} の関係を Fig.15 に示す。なお、 ΔT_{sp} については、 ΔT_{sp} の実験値でのほぼ中間値にあたる 40°C で層別し、さらにそれぞれについて 2 炭種の平均値の $T_{sp,ave.}$ 410, 425°C で層別して表示した。いずれの区分でも ΔT_{rs} が 30°C 近傍に極大値を持ち、 $a(i,j)$ は ΔT_{sp} の増加

Fig. 15. Relationship between $a(i,j)$, ΔTsp and ΔTrs .

に伴って増加する傾向にあり、また、 $Tsp.ave.$ が高いほど増加する傾向を示した。 ΔTsp や ΔTrs は Fig.14 に示した $p(i,j)$ と Fig.15 に示した $a(i,j)$ との関係のように符号は逆ではあるが同様の作用を呈していることからコークス強度の相互作用に対してコークス気孔率の相互作用が大きな影響を及ぼしていることがわかる。

6. 石炭の配合設計への相互作用の適用

熔融温度の異なる石炭を配合することで生じる相互作用は、膨張・収縮挙動の変化を通じて形成されたマトリックス構造の変化の結果として、コークス強度の形で現れ、熔融温度領域のズレが相互作用の起点になっていることが前節までの考察で理解できた。これらの検討結果をふまえて、コークス製造工場における石炭配合設計への相互作用を考慮したコークス強度推定法の適用を検討した。

現実の短期的な石炭配合設計や中長期的な石炭購買計画などは Ro , MF などの石炭性状パラメータで検討している。このため本研究を石炭配合設計や購買計画へ適用するためには ΔTsp , ΔTrs よりも Ro , MF などの石炭性状をパラメータにする方が実用的と考えられる。

石炭の軟化開始温度 Tsp および再固化温度 Trs は石炭性状の $\overline{Ro}$ や MF と対応があることが知られている。特に、 Trs は $\overline{Ro}$ と相関が強いため $\overline{Ro}$ の関数として表すことができる。また熔融温度範囲は MF と対応があるため Tsp は $\overline{Ro}$ と MF の関数として表すことができる。Fig.16, 17 に示すように2炭種間の熔融温度のズレを示す ΔTsp , ΔTrs を $\Delta \overline{Ro}$, ΔMF で表わした。

コークス製造における石炭配合設計の工程運用を考慮して $a(i,j)$ を $\overline{Ro}$, MF , $\Delta \overline{Ro}$ および ΔMF の多項式からなる推定式(5)で表わした。 $a(i,j)$ のうち炭化度項 ($\overline{Ro}$ のみで表わされる項) についてはFig.18 に示すように $\overline{Ro}$ が1.4以上の石炭との組合せで極大の領域が存在し、 $\overline{Ro}$ が1.0以下の石炭ではすべて負の値となった。流動度項 (MF のみで表わされる項) についてはFig.19 に示すように両者の差 ΔMF

Fig. 16. Relationship between ΔTrs and ΔRo .

Fig. 17. Relationship between ΔTsp and ΔMF .

Fig. 18. Contour lines of $a(i,j)$ by coal rank $\overline{Ro}$.

Fig. 19. Contour lines of $a(i,j)$ by fluidity of coal.

が大きい組合せほど増加することがわかった。

$$a(i, j)_{\text{calc}} = \Delta \bar{R}o \{ -2.11(\bar{R}o(i)^2 + \bar{R}o(j)^2) \\ + 6.22(\bar{R}o(i) + \bar{R}o(j)) - 8.43 \} + \Delta MF \{ 0.041(MF(i)^2 \\ + MF(j)^2) - 0.178(MF(i) + MF(j)) + 0.439 \} \\ (r=0.80, \quad n=54)$$

$$\Delta \bar{R}o = |\bar{R}o(i) - \bar{R}o(j)|, \quad \Delta MF = |MF(i) - MF(j)| \cdots \cdots (5)$$

さらに、上記相互作用係数を用いたタンブラー強度推定式の構築を試みた。単味コークス強度 $S(i, i)$ 式は前述と同様に23銘柄の単味炭の乾留実験から $\bar{R}o$ および MF の多項式からなる(6)式で表わした。なお、I型ドラム強度とタンブラー強度 TI_6 との関係は実用範囲内では1次式で表わされることを確認し最終的に(7)式を得て、これより炭種間の相互作用を考慮した配合の検討が可能となった。

$$S(i, i) = 49.31\bar{R}o(i)^2 - 89.71\bar{R}o(i) - 7.41MF(i)^2 \\ + 46.42MF(i) + 40.62 \quad (r=0.94, \quad n=23) \cdots \cdots (6)$$

$$TI_6 = 0.269 \left\{ \sum_{i=1}^N r(i) S(i, i) \right. \\ \left. + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N r(i) r(j) a(i, j) \frac{S(i, i) + S(j, j)}{2} \right\} + 64.00 \cdots (7)$$

7. 結言

炭種間の相互作用の大きさを定量的に評価するために2炭種間の軟化溶解時の膨張、再固化後の収縮、気孔率およびコークス強度の相互作用係数を実験的に求めた。

(1) 2炭種間におけるコークス強度の相互作用の発現には2炭種間の加熱時における膨張と収縮の相対的な挙動の変化がコークスの気孔の増減を通じて影響している。

(2) コークス強度の相互作用係数 $a(i, j)$ は構成する各々の石炭の軟化開始温度と再固化温度のズレである ΔT_{sp} および ΔT_{rs} で表すことができる。

(3) 石炭の性状から $a(i, j)$ を予測するコークス強度推

定モデルを開発してコークス工場の石炭配合設計に活用している。

記号

- $a(i, j)$: i 炭と j 炭のコークス強度の相互作用係数
 $c(i, j)$: i 炭と j 炭の収縮率の相互作用係数
 $d(i, j)$: i 炭と j 炭の膨張率の相互作用係数
 MF : ギーセラープラストメーター最大流動度 (log ddpm)
 $p(i, j)$: i 炭と j 炭のコークスの気孔率の相互作用係数
 $r(i)$: i 炭の配合率 (%)
 $\bar{R}o$: ビトリニットの平均反射率
 S : 配合炭のコークス強度
 $S(i, i)$: i 炭の単味コークス強度
 $S(i, j)$: i 炭と j 炭の組合せコークス強度
 X : 配合炭の膨張率, 収縮率, 気孔率, コークス強度
 $X(i, i)$: i 炭の膨張率, 収縮率, 気孔率, コークス強度
 $X(i, j)$: i 炭と j 炭の組合せの膨張率, 収縮率, 気孔率, コークス強度

文 献

- 1) H.Kimura and T.Miyazu: *Tetsu-to-Hagané*, **58** (1972), 158.
- 2) T.Miyazu, Y.Okuyama, Y.Suzuki and T.Fukuyama: *NKK Tech. Rev.* (1975) No. 67, 125.
- 3) H.Suginobe and T.Miyagawa: *Coke Circular*, **29** (1980), 159.
- 4) 吉田雄次, 熊井順二郎, 佐藤睦郎, 黒須善作, 川名善男, 堀池 有, 山口 潔: コークスの研究, コークス・シリーズ4, 燃料協会編, 日刊工業新聞, 東京, (1954), 200.
- 5) 吉田雄次: コークスの研究, コークス・シリーズ5, 燃料協会編, 日刊工業新聞, 東京, (1956), 67.
- 6) 久田清明, 城本義光: コークスの研究, コークス・シリーズ6, 燃料協会編, 日刊工業新聞, 東京, (1956), 28.
- 7) D.Merrick: *Fuel*, **62** (1983), 567.
- 8) H.Ichikawa, T.Higashi, T.Hirota and A.Hachiya: *Coke Circular*, **36** (1987), 29.
- 9) T.Aramaki, K.Kojima, Y.Sakurai and M.Sakawa: *Coke Circular*, **33** (1984), 35.
- 10) T.Aramaki, Y.Miura, Y.Sakurai and Y.Sakurai: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **69** (1990), 355.
- 11) T.Aramaki, Y.Miura, T.Arima and M.Sakawa: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **70** (1991), 525.
- 12) Bernard, Duchene, Jeulin, Bourrat and Rouzaud: 45th Ironmaking Conference Proceedings, AIME, Washington, (1986), 211.
- 13) R.Sakurovs: *Fuel*, **76** (1997), 615.
- 14) J.W.St James: *Fuel*, **76** (1997), 1509.
- 15) S.Sakamoto and K.Igawa: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 98.
- 16) S.Sakamoto and K.Igawa: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 97.
- 17) S.Sakamoto and K.Igawa: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 46.
- 18) S.Sakamoto and K.Igawa: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 689.