—新しく炭素材料実験を始める人のために—

製鉄用コークス

Metallurgical coke

下山 泉❖, 深田喜代志

Izumi Shimoyama❖ and Kiyoshi Fukada

1. はじめに

石炭を乾留, すなわち炭化して得られるコークスは, 高炉(溶鉱炉)による製鉄法には不可欠の炭素材料であり, 近年の鉄鋼需要の増大を受けて, 日本における生産量は約3700万t(2006年)にのぼり¹⁾, コークス製造に使用される石炭は国内における石炭消費量の約30%を占める。

乾留により石炭は熱分解を受け, 約70~75%がコークスとなる。加えて, 約3%の収率で同時に得られるタールからは種々の芳香族化合物や炭素材料原料となるピッチが得られ, 同じく副生するコークス炉ガスは都市ガスや製鉄所のエネルギー源として用いられていて, コークス工業は製鉄業以外にとっても重要な位置を占めていると言えよう。

本稿では, 製鉄用の原料として用いられるコークスの製造法について, 工業的, 実験室的製造法と評価上の注意点について概説する。ほかの用途向けのコークスなど, より広範かつ詳細な解説については, ほかの成書, 文献を参照していただければ幸いである^{2)~9)}。

2. 高炉製鉄法におけるコークスの役割

天然に産出する鉄鉱石から鉄を製造するためには, ①酸化鉄(Fe_2O_3 など)を還元して金属鉄とすること, ②鉄鉱石中に存在する不純物(多くは, SiO_2 や Al_2O_3 などの非鉄無機質分)を分離することが必須である。高炉法では, 酸化鉄の還元は主にCOおよび固体Cによって行われ, 不純物は, 高温下で溶けた鉄と溶けた非鉄無機質分(スラグ)の比重差を利用して分離する。高炉(blast furnace)から生産される溶けた鉄は約4%程度の溶解Cを含むものであり, いわゆる「銑鉄(pig iron)」と呼ばれる状態にある。この溶けた銑鉄を固めたものがいわゆる「铸件」であって, 硬いがもろいため, 圧延などの加工には向かない。われわれが通常目にする「鉄」はこの銑鉄中のCを酸化によって除去し, いわゆる「鋼(steel)」と呼ばれる状態にまで精錬したもので, これにより加工性が付与され, 板などへの圧延加工が可能になる。このように一見面倒な「銑鉄」を経る工程をとる理由の1つは, 銑鉄の融点が 1150°C (C=4.3%)と, 純鉄の融点 1536°C に比べて低いため, 溶融物が得やすいためである。

上記のプロセスにおいて, コークスは, ①鉄鉱石の還元剤, ②熱

源, ③浸炭源(溶解C供給源), ④通気, 通液性を維持する充填材, という機能を担っている。高炉内の状況は図1¹⁰⁾に模式的に示すとおりで, 平均粒径約50mm程度のコークスは高炉の上部から鉄鉱石と交互に層状に装入される。一方, 高炉の下部では, 羽口(tuyere)から高温に予熱された空気が吹き込まれ, コークスが部分燃焼して熱と還元ガスであるCOを発生する。上部から装入されたコークスと鉄鉱石は, 下から上がってくる還元ガスと接触し, 塊状帯では熱交換により昇温されつつ酸化鉄の還元が進行, 融着帯で鉄鉱石が軟化融着を始め, 滴下帯では溶けた鉄とスラグが滴下, 炉下部に溜まる。羽口下部にある出鉄口(tap hole)から溶銑と溶融スラグを流出させ, 比重分離して銑鉄を得る。

この過程を通じ, コークスは高炉の上部から下部まで固体の状態で通気, 通液維持のための充填材として機能する。上述したコークスの機能のうち, ①~③については, ほかの炭素材料でも代用可能であるが, 高温の炉内で高炉内装入物の荷重(大型高炉では装入物重量は約4000tにものぼる)を支え, 充填剤としてガスと液体の流路を確保する機能は, 現在のところほかの材料では(石炭も含め)代替できない。石炭をわざわざコークス化してから高炉に装入する最大の理由はこの点にあり, 高炉製鉄法においてはコークスは不可欠なものとされている。

図1 高炉の炉内状況

❖ Corresponding Author, E-mail: i-shimoyama@jfe-steel.co.jp

JFE スチール(株)スチール研究所製鉄研究部: 〒721-8510 福山市鋼管町1

Ironmaking Research Dept., Steel Research Laboratory, JFE Steel Corp.: 1 Kokan-cho Fukuyama 721-8510, Japan

(平成20年3月31日受理, 平成20年9月18日採択)

がレンガ積み構造で構成され、その外側にレンガを支えるための鋼構造があり、炉体の周りに石炭やコークスをハンドリングするための機械類が設置されている。

炉体本体には、石炭を乾留するための炭化室 (coke oven chamber) と、その両側には熱供給のための燃焼室 (combustion chamber) があり、炭化室と燃焼室は交互に数十組が連続して設置されていて、それらが蓄熱室 (regenerator) の上に載っている構造となっていて、すべてがレンガで構成されている (これらをひとまとめにして「炉団 (coke oven battery)」と呼ぶ)。炭化室は幅約0.4～0.6 m、高さ約4～8 m、長さ約10～20 mの密閉可能な空間で、石炭は通常上部から中に装入される。燃焼室は、炭化室よりやや幅が広く、内部は縦方向に細かく区切られていて、それぞれの区画 (フリュー, flue) に燃料ガスと空気が下から供給されて燃焼し、燃焼排ガスは燃焼区画の上部から別の区画に入って下へ抜ける構造となっている。蓄熱室には、内部にガスの細かな流路をもつ蓄熱レンガが充填されていて、燃焼排ガスからの熱を回収することができる。蓄熱レンガに蓄えられた熱は、ガス流路の切り替えにより空気や燃料ガスの予熱に用いられて炉体全体の熱効率向上に寄与している。以上の炉体本体に用いるレンガは、高温部では熱膨張率の小さいケイ石レンガが用いられるが、レンガに過度の温度変化を与えると膨張収縮により構造体に歪みを生じるため、いったん加熱を開始した後は、30年以上にわたり加熱を継続するのが通例である。

事前処理された石炭は、炉団の上部に設置された石炭塔 (coal bin) にいったん貯炭される。炉上部を走行する装炭車 (larry car, charging car) は石炭塔から1窯分の石炭を受炭、所定の炭化室の上へ移動して、炭化室上部の装入孔から炭化室に石炭を装入する。炭化室の両側にある燃焼室内は約1100～1300℃に維持され、炭化室に入った石炭は、燃焼室からの熱で乾留される。この間に発生した乾留ガス (COG: coke oven gas) は、炭化室の上端部に設置されたパイプ (上昇管: ascension pipe) を通じて回収され、タールや燃料ガスなどが回収、精製される。炭化室内の石炭は約16～24時間の乾留で全体がほぼ900℃以上になり、ガス発生量も減少し、乾留終了を迎える。その後、炭化室内コークスの温度を均一化するため数時間加熱を継続した後、赤熱状態のコークスは、炭化室の長さ方向両端にある炉蓋 (door) を取り片側から押出してコークバケットに回収する。このようにコークスは、炭化室ごとに乾留時間 (coking time) が約1日のバッチ反応によって製造されるが、通常、コークス炉には多数の炭化室が設置されており、それぞれの装入排出時間をずらして、ほぼ6～12分に1回窯出しを行うように操業しており、工場全体ではほぼ連続的にコークスが生産される。

コークス炉炭化室内の乾留現象と各種反応の推移は図4³⁾に模式的に示すとおりである。石炭は、燃焼室から炉壁レンガ (liner brick) を介して熱を受け取り、炭化室の炉壁側から加熱されて順次コークスとなっていくため、乾留中期には、図4上部の炭化室垂直断面図に示すとおり、炭化室内の温度分布によって炉壁側からコークス層、石炭軟化層 (plastic layer)、石炭層という状態にな

図4 コークス炉内の乾留現象と各種反応の推移

る。ただ、乾留速度は遅く、炉幅の半分、約230 mm程度の厚みを900℃以上まで加熱するのに約1日弱かかってしまう。これは石炭層の熱伝導率が0.1～0.3 W/(m・K) と一般の保温材に近いほど小さいためである。炉壁を構成するレンガの耐熱限界から、燃焼室の上限温度には制約があるため、伝熱速度を上げることは容易ではなく、結果として炭化室は非常に偏平な形になっている。

コークス化過程では前述のとおり、石炭は一部液相を経由して炭化し、コークスが形成される。乾留条件は反応にも影響を及ぼしており、液相炭化する石炭軟化熔融過程 (400～500℃) での昇温速度や、液相炭化が終わり分子の重縮合とともに炭素構造が発達してコークスが収縮していく段階での最高処理温度や保持時間がコークスの品質に影響を及ぼす。具体的には昇温速度が大きくなると石炭溶融時の粘度が低下し融着がよく進むようになり、最高処理温度や保持時間の上昇とともにコークス基質の強度が向上するとともにCO₂との反応性が低下するようになる。ただし、コークスの塊としての性質は、コークスの収縮によって発生する亀裂にも支配されるため、基質の性質がそのまま反映されるわけではなく、概略、乾留温度の上昇とともに粒径が低下し、強度は頭打ちとなる傾向にあり、保持時間の増大による効果は、あまり大きくない。

実際の操業においては、石炭 (コークス) 層の温度を計測して制御するようなことは設備上の制約から実施されておらず、乾留終了を目視や発生ガスの流量で判定し、所定の時間で乾留が終了するように燃焼室温度を制御することが一般的である。炭化室内の温度が完全に均一になるまで乾留することはないので、炭化室内

図5 コークス乾式消火設備例

の炉壁側と中央部では熱履歴が異なってしまう、コークスの性状にも差が生じる。その他にも燃焼室の温度分布や、炭化室両端部からの放熱、炭化室内の充填密度分布（装入孔の下は密度が高くなりやすい）によってコークス性状はさらにバラつくため、コークスの評価に際してはバラつきの存在を十分に認識しておく必要がある。

3.4 消火工程

炭化室から排出された赤熱コークスを冷却する工程を消火工程と呼んでいる（コークスは燃えて赤熱しているのではないが）。赤熱コークスに散水して冷却する方法を湿式消火（wet quenching）、 N_2 により冷却する方法を乾式消火（dry quenching）と呼び、乾式消火では、図5に示すようにコークスと熱交換して加熱されたガスの熱をボイラーで回収して蒸気を製造し、発電や熱源として利用している。この乾式消火プロセス（CDQ：coke dry quenching）によりコークス顕熱の80～90％程度が回収できるため、日本ではほとんどの工場で採用されているが、残念ながらエネルギー価格の安い諸外国では（水が使いにくい寒冷地を除いて）あまり採用されていない。

この消火工程もコークスの品質に影響を及ぼす。湿式消火に比較し、乾式消火では、①コークスが徐冷されるため熱衝撃が小さいこと、②CDQ内部でコークスが均熱されて熱履歴のバラつきが減少すること、③CDQに投入、内部を降下する過程でコークス塊の脆弱部が割れて強い部分のみが残ることの影響により、コークスの強度が向上する（粒径は小さくなるが）。ここで、③に述べた効果をスタビライズ効果（stabilizing effect）と呼び、コークス輸送過程でも起こる現象であるため、コークスの強度を比較評価する際には、そのコークスがどの程度の衝撃を受けているかに注意が必要である。

消火工程を経たコークスは、必要に応じて破碎機や篩によって粒度を調整され、一般に25 mm以上の大きさの塊が高炉に装入される。

3.5 コークス品質評価

製鉄用コークスの評価方法は試験装置も含めてほとんどがJIS¹⁴⁾やISOなどの規格にまとめられている。ここでは、コークスの工

業的な品質評価方法を簡単に述べる。

2章で述べたとおり、コークスに求められる品質のうちで最も重要なものが強度であるが、強度とは言っても一般の材料の強度のようなPaなどの単位をもった特性値ではない。JISの強度評価法は、高炉での使用で問題となるコークスからの粉の生成を模擬したような試験となっている。現在日本で最も広く用いられているコークスの強度指数（JIS drum index）は DI^{15}_{19} であって、その測定方法は概略次のとおりである。すなわち、直径1.5 m、奥行き1.5 mの円柱を寝かせたような鋼製ドラム（内側に6枚の掻きあげ板つき）に25 mmまたは50 mm以上の塊コークスを10 kg装入し、150回転させた後、中のコークスを取り出して、15 mm以上のふるいの上に残ったコークスの比率（％）を強度指数とする。この強度指数で、おおむね84％以上であれば大型高炉の操業には問題なく使用できると言われている。なお、このような回転強度試験法は、種々の規格ごとにドラムの大きさや回転数、篩目の大きさなどが異なるものの、基本的な考え方は世界各国で受け入れられている。ISO（マイカム法、Micum index）では、篩目の大きさを10 mmと40 mm、ASTM（タンブラー法、Tumbler index）では篩目を6 mmと25 mmとして、それぞれ小さい篩目の指数では摩耗による粉の発生を、大きい篩目では衝撃による塊の割れの程度を評価している。なお、いずれの評価方法でもkgレベルの量のコークスを試料として用いることになっているが、これは、炭化室内のコークス品質のバラつきを考慮して、サンプルの量のある程度確保しているためである。

さらに、高炉内においてコークスと CO_2 が反応した後の強度を評価する指標として、CSR（coke strength after reaction）が提案されている。この方法は、約20 mmに整粒したコークス200 gを1100℃で CO_2 気流下2時間反応させた後冷却し、径130 mm×長さ700 mmの鋼製円筒に入れて600回転させた後の9.52 mmの篩の上に残った試料の反応後試料量に対する重量分率で表す¹⁵⁾。反応による重量減少量はCRIとされ、コークスの CO_2 との反応性を示す指標となり、CSRが反応後強度を示すものとされているが、試験の反応条件が高炉内での反応条件と一致しないことが問題とする考え方もあり、JISに採用されるには至っていない。

これらの強度評価のほか、コークスの粒径の評価も重要であるが、これは、コークスを数段階の篩を用いて粒度別に分取し、重量分率を算出するという方法であり特殊な操作ではないが、代表性のある試料を採取することには注意しなければならない¹⁴⁾。

3.6 コークス製造における開発課題

以上、コークスの工業的な製造工程について概略を述べたが、コークスに関連した研究開発上の課題についても簡単に述べておく。

まず、石炭の選定については、近年のエネルギー価格高騰によるコークス製造用石炭の価格上昇により、これからはますます安価な低品位炭の使用による高強度コークスの製造技術が求められていくものと考えられる。このような技術は、コークス原料としての資源の拡大という意味から長期的にも重要であろう。

コークス炉技術に関しては、現在の日本では高度成長期に建設

したコークス炉が稼働後30～50年を迎え、老朽化に伴うトラブル回避と炉の更新が重要な課題である。炉体の老朽化に伴い、炉壁レンガの損傷によりレンガ面に凹凸が発生するため、コークスの収縮が不十分だとコークス押出し時の抵抗が大きくなってコークスを炭化室から排出できなくなるトラブルも増え、強度への影響に加えて、石炭品質のよりきめ細かな管理が必要になってきている。また、老朽化した炉体の補修技術についても種々の検討がなされている。炉の更新に関しては、2008年2月に、新日本製鉄大分製鉄所において最新式のSCOPE21炉が稼働を開始した。この炉は、1994年から2003年にかけて国家プロジェクトとしてコークス製造各社が参加して開発を行った技術の実用機である。

また、近年の環境問題への関心の高まりを受け、コークス炉からの有害排出物をできるだけ少なくするような技術も求められている。さらに、リサイクル推進の観点から、コークス炉に廃プラスチックを装入する技術も開発された¹⁶⁾。

4. コークス製造実験法

ここでは、実験室でコークスを製造、評価する方法について解説する。実験室でコークスを製造する目的は、大きく以下の2つに分けられる。すなわち、①どのような原料を用いて、どのような条件で乾留した場合にどのような品質のコークスが得られるかを明らかにする目的と、②操業影響因子（生産性に関する情報、物性値、膨張圧など）の測定を目的とする場合である。②の目的の場合には、必要なデータを採取するための専用の設備や実験系、センサーが必須であり、目的に応じて炉が設計される場合が多いが、①の目的の場合には、コークスを作るだけであれば空気との接触を絶って加熱ができれば可能である。とは言っても得られたコークスから意味のある評価結果を得るためには多少の注意が必要であり、以下にその点も加味した実験手法を述べる。

4.1 試験炉

コークスを試験的に製造する場合にまず考慮しなければならないことは、どの程度の量の石炭を乾留するか、ということである。実験上は、なるべく少量の石炭で評価を行いたいところではあるが、塊コークスの平均粒径が約50 mm程度であるので、それ以下の大きさでは、「コークスの一部」の評価はできても、塊コークスの評価には十分とは言えないであろう。また、3章でも述べたように、炭化室内の熱的条件の不均一さのため、コークスの品質にバラつきが生じてしまうということが現実のコークスの姿であるなら、そのような効果も再現できたほうが好ましいと考えられる。加えて、最も標準的な強度の評価法であるJISドラム試験には塊コークスが1回に10 kg必要になるので（JISでは最低2回繰り返し試験を行うことになっている）、JISドラム試験を行いたい場合には、かなりの量の乾留を行ってコークスを製造する必要があることになる。

このような点を考慮してコークス工場においては、石炭の実用的な評価のために、200～450 kg程度の石炭を乾留できる炉を用いることが多い。このような炉は基本的に実炉を縮小した考え方で両側面からの加熱とし、石炭の装入も実炉と同様に炉頂から炭

図6 16 kg 試験乾留炉の例

化室に直接装入するように設計されることが多いが、前述のとおりコークス品質に対する炉幅方向の伝熱状態の影響が大きいいため、炉幅はほぼ実炉並みとして高さと長さを小さくするのが通例である。また、操作性や製作の便宜のため、加熱方法はガス加熱ではなく電気加熱を用いたり、炉壁の材料もケイ石レンガではなくSiCが用いられることもある。ただし、こうした熱源や炉壁材料の違いも石炭への伝熱に影響し実炉条件との差が生じてしまうため、試験の目的によっては注意が必要である¹⁷⁾。

以上のように、試験炉は大きいほど実炉の条件を再現しやすくなるが、上述のような大型の試験炉は価格も高く（数千円～数億円程度）、運転にも労力がかかり本稿の目的に沿わないと考えられるので、もう少し小型の実験炉について以下に述べる。JISでは小規模な石炭のコークス化性評価のために小型レトルト法を定めている¹⁸⁾。この方法では、用いる石炭の量が1.5 kgとなっており、最低限のコークスの評価はできると思われるが、この方法で生成するコークスの形状は実炉のものとは異なり、また、コークス性状の重要な因子の1つである粒径の評価も不可能である。したがって、もう少し大きい乾留炉の例として16 kg程度の乾留を行うための炉を図6に紹介する。

この炉は電気加熱で、SiCの炉壁を採用しており、石炭は、SUS製の乾留缶に充填した後、炉に装入される。このような乾留炉は、以前は標準的な製品があったようであるが、現在は注文により設計して生産されることが多いようである（価格は推定で一式1000万～2000万円程度）。なお、この炉本体のほかに、発生ガスを処理する設備（通常は燃焼して放散するための炉）や、コークスを消火する設備、石炭の粉碎、篩い分け、混合などの設備が必要である。

類似の形式の炉について以下に文献を挙げておくので設計の際には参考にされたい。

- ・数十kgレベルの炉¹⁹⁾⁻²¹⁾
- ・100 kg以上の炉^{17), 22)-31)}

4.2 試験条件の選定

乾留によって生成するコークスの品質は、原料の選定、乾留条件により大きく影響を受ける。また、その影響の程度も実炉と試験炉で異なる場合があるため、得られるデータの解釈に注意が必要である。以下、重要な因子ごとに標準的な条件の選定方法と注意

点を述べる。

4.2.1 石炭の選定

3.1 では、コークスの強度は基質の強度と、粒子相互の融着性に影響を受けると述べたが、基質というものをどう考えるべきかについてははっきりとした見解はなく、最近では、内部に存在する欠陥の大きさを考慮して基質の強度を見直す考え方もある³²⁾。ただ、経験的には石炭の炭化度と融着性の2つの指標でコークス強度のある程度の予測が可能であることが知られており、種々の配合法、コークス強度予測法が提案されている。工業分野では、石炭の炭化度として最も正確な指標と言われる石炭組織成分ビトリニット (vitrinite) の平均最大反射率 $\overline{Ro}$ (mean maximum reflectance)³³⁾ を用いることが多いが、無水無灰基準 (daf: dry, ash free basis) のC%や揮発分でもおよそその指標となり得る。粒子の融着性の指標としては、ギーセラープラストメータ (Gieseler plastometer) の最高流動度MF¹⁸⁾ が用いられることが多いが、ジラトメータ (dilatometer)¹⁸⁾ や、かなり精度は落ちるがるつば膨張試験 (ボタン指数, CSN (crucible swelling number), またはFSI (free swelling index) と呼ばれる)¹⁸⁾ でも簡易的には評価可能である。このような石炭の融着性に関する測定値を得るには専用の装置が必要であるが、少なくともコークス原料になり得る石炭であれば炭鉱もしくは取扱商社からデータが入手できることも多い (石炭ロット間の性状バラつきには注意が必要であるが)。なお、石炭の分析とその評価に関しては、上記JISのほか、参考になる成書も出版されている³⁴⁾⁻³⁶⁾。

単に、コークスを作ってみる、というだけであれば適当な粘結炭を選んで単味で乾留を行えば問題ないが、多少なりとも実用的なデータを得たい場合には、4～5種類以上の複数銘柄の石炭を配合してコークス用の配合炭とすることが望ましい。これは実際のコークス炉の配合条件に近づけるという意味と、石炭の個別銘柄の特殊性を打ち消して平均化するという両方の意味がある。このとき、配合炭の指標として、炭化度としては各銘柄の特性値を配合率で加重平均した値として $\overline{Ro}$ を1.0～1.2程度、(または $VM(daf\%) = 28 \sim 35$ 程度, $C(daf\%) = 86 \sim 88$ 程度)、融着性の指標として、ギーセラー最高流動度MFの対数値 $\log MF$ の加重平均値として $\log MF = 2.3 \sim 3.0$ 程度、(またはジラトメータから求められる $TD = 60 \sim 150$ %程度、るつば膨張指数平均値として6～9程度) になるように配合を決定すれば、一応の品質のコークスが得られるであろう。

このとき、炭化度が上記範囲よりも下がると強度が低下するが、炭化度が上がりすぎる分には強度上は問題ない ($\overline{Ro} < \text{約} 1.7$, $VM > \text{約} 18 daf\%$, $C < \text{約} 91 daf\%$ の範囲で)。ただし、炭化度が高い石炭は乾留時の膨張圧が高くなるため、コークス層や乾留缶が膨らんでしまい、炉の形式によっては炉から排出できなくなることがあるので、多少の注意が必要である。また、流動性については、一般に上記範囲より下がると融着不良により強度が低下、上がると発泡が生じてやはり強度が低下する傾向となる。ただし、試験炉では、炭化室の2側面だけでなく上下や残りの2側面からの加熱を受け、さらに実炉よりも昇温速度の高い条件を用いるこ

ともあるため、乾留速度上昇による流動性増大の影響により流動性の影響が観測されにくくなる傾向にあることが知られているので、得られた結果の解釈にはこの点にも注意が必要である。

なお、石炭選定に際しては石炭の風化による品質劣化に注意しなければならない。風化は石炭の軽度の酸化によって起こる現象で、融着性の著しい低下が起こる場合がある。風化のしやすさは石炭によって異なるが、一般に炭化度が低い石炭ほど風化が早い傾向があり、早いものでは約1カ月の常温空気中での保存によって $\log MF$ 値が20～30%程度減少してしまうものもある。したがって、粘着性 (流動性) の影響について厳密な評価が必要な場合には試料採取後なるべく速やかに試験を行う必要がある。なお、風化は石炭粒度が細かいほど進行しやすくなるので、石炭の貯蔵はなるべく採取した状態のままで行い、粉碎や乾燥は使用の直前に行うほうがよい。また、風化を遅らせるために水中や N_2 下での貯蔵を行うこともあるが、そのような状態でも微量の吸着酸素によるラジカル的自動酸化反応による風化を完全に阻止することはできない。少量の試料であれば、真空パックした後、冷凍庫 ($< -20^\circ C$ 程度) に保管するのが、風化を遅らせる効果が最も大きいようである。

4.2.2 乾留条件

石炭の種類以外にコークスの品質に影響する主な因子としては、石炭粒度、水分、充填嵩密度、昇温条件、荷重、消火方法がある。

石炭の粒度は、基本的には実炉の石炭粒度に合わせる 것이基本となるが、実炉よりも小さい炉での試験ではバラつきの影響を受けやすくなることを考慮して、石炭の粒度を細かくしてより均一な配合炭とすることもある。工場では、石炭の3 mm以下の粒子の重量割合が粒度の指標としてよく用いられるが、3 mm以下80～100%となるように粉碎することが多い。ただし、石炭の中には硬い成分と柔らかい成分が混在しているので、粗粒の石炭を篩で除去して粒度調整をしようとして、硬い成分 (コークス化性に劣ることが多い) の少ない石炭を評価してしまうことになるので、必ず全量の石炭を所定粒度に粉碎して使用すべきである。

水分については、実炉の配合炭に合わせて6～10%程度に調整されることが多い。なお、石炭を100℃以上に予熱して水分を完全に除去すると、その石炭を炉に装入するとただちにCガスやターールの発生が始まり、場合によっては着火することがあるので注意が必要である。また、予熱、乾燥した石炭を大量に缶などに保管すると、放熱が不十分となり、自然発火することもあるのでドラム缶などへの予熱石炭の保管は避けたほうがよい。

石炭の充填嵩密度については、コークスの品質に大きく影響する。嵩密度は通常、単位体積当たりの乾燥基準の石炭重量で表されるが、充填嵩密度が高いと石炭粒子が近接していること、およびその影響で膨張圧も高くなって粒子間の接着強度が向上することにより、コークスの強度が高くなる。実炉では、石炭は炉頂から落下させるだけで炭化室に装入されるので、充填嵩密度は石炭の水分と粒度の影響を受け、水分が低いほど、粒度が粗いほど密度は高くなる。したがって、実炉の条件を厳密に再現したい場合には、石炭の粒度や水分の変更に応じて、充填密度も変更するの

が本来である。しかし、そうした注意を払ったとしても、加熱条件を実炉と同じにすることは不可能なので、試験の目的に応じてそこまでの調整を行わないこともある。なお、試験炉では実炉に比べゆっくりと充填されるので（実炉よりも低いところから落として装入したり、手で少しずつ装入したりするため）、充填時に圧密しないと所望の密度にはならないことが多い。なお、実炉における充填嵩密度はおおむね720～800 kg/m³程度である。

昇温条件もコークスの品質に影響するので、実炉に合わせるのが基本の考え方である。しかし、試験炉と実炉では加熱方法や炉壁材料が異なり、炭化室のすべての部位について実炉と同じ昇温パターンを得ることは不可能なため、炭化室の中心部の温度が実炉と同じになるように炉壁（あるいはヒーター部）の温度を制御することが多い。しかし、特に小さな炉では、このような実炉との違いは不可避なものと考えて、実験効率を優先して昇温を早くしてしまうこともある。実験条件としては、大きな試験炉では実炉と同様に高温に予熱した炉に石炭を装入してもよいが、実炉における石炭軟化溶融域（400～500℃前後）の平均昇温速度である約3℃/分が得られるような加熱温度設定を行うこともある。また、試験炉での最高処理温度は、炭化室中心部で900～1000℃以上、保持時間は30分～1時間程度が確保できると望ましいであろう。

炭化室の石炭にかかる荷重は、実炉では、炭化室内の位置によって変わり、下部の石炭ほど大きな荷重を受けている。石炭への荷重が大きいほど融着が促進されるため強度が高くなる傾向となるが、実炉においては、炭化室下部や装入孔直下で充填嵩密度が高くなる効果もあり、強度への影響は単純ではない。試験炉の場合、高さが実炉より低く、石炭が受ける荷重が小さくなるので、それを補うために石炭層の上にレンガなどの錘を置くこともある。試験目的や得られるコークスの状態によって判断すればよいと思われる。

コークスの冷却は、コークスを炉内に入れたまま自然放冷させることもできるが冷却に時間がかかるため、一般には炉から排出して冷却される。冷却方法は、コークスに直接散水する湿式消火法、コークスをN₂下に置いて放冷させる方法、コークスを鋼製の箱に入れて蓋を閉じ箱を外部から水冷する方法などが使用できる。コークスは、実炉では塊がバラバラになった状態で消火されるが、試験炉の場合、乾留炉にあるそのままの形（コークスケーキと呼ぶ）を保ったまま冷却することも可能であり、炭化室の形を保ったまま冷却する場合には、炭化室内の部位ごとの品位の差を調査できるという利点がある。

以上、試験炉におけるコークス製造法について述べた。コークス評価の観点から重要なことは、試験炉では実炉の条件を完全に再現できるわけではないということを念頭において試験を行うことであり、得られたデータについても実炉とのバイアスが存在する前提で取り扱う必要があるということである。例えば実炉配合と同じ石炭を乾留して実炉と試験炉のバイアスを把握しておくことも重要であろう。

4.3 性状評価

ある程度の量で得られたコークスの性状評価は、おおむねJIS

に従う方法で行うことができる。JISに定める評価項目としては、粒度、かさ比重、真比重、見掛比重、気孔率、落下強度、回転強度（ドラム法、タンブラー法）、反応性、灰の溶融性である¹⁴⁾。この中で、最も重要であると考えられるコークス回転強度評価を中心に評価上の注意点を述べる。

まずはサンプリングに関する注意である。上述のように、炭化室内のコークスは原理的に品質のバラつきをもつため、採取する試料は特定の部位に偏らないように注意すべきである。100 kg以上の乾留によって十分量のコークスが得られ、炭化室の形のままコークスケーキが得られる場合には、中央部のコークスを全幅にわたってサンプリングするのがよいであろう（端部は両側面以外からの熱も受けているため）。小さな乾留炉では、JIS法の評価に十分な試料が得られない場合もあるので、サンプリングの問題は少ないが、実炉結果との比較には注意が必要になる。もう1つの注意点は、3.4でも述べたスタビライズ効果である。コークスは評価試験を行う前にどの程度の破壊を受けたかによって性状が変化するので、コークスを炉から排出してから強度試験にかけるまでのハンドリングの基準を決めておくべきである。現在は、多くの工場でCDQが採用されているため、CDQ内でのスタビライズ効果を模擬するために数m程度落下させたり、ドラム試験機で10～30回転させた後に強度試験を行う方法がとられることが多い。

4.4 操業に関連するデータ採取のための炉、付随設備、特殊な乾留炉

操業に関連するデータの中では生産性にかかわるデータが最も重要と考えられるが、コークス化は伝熱に支配される要素が非常に大きいので、通常の温度測定によってかなりの程度理解でき、また、計算による伝熱シミュレーションもかなり有効である。

試験炉で測定する必要のある操業関連データとしては、膨張圧および収縮量がある。乾留中に石炭が膨張して炉壁を押す圧力を膨張圧（coking pressure）と呼んでおり、石炭によっては数気圧の膨張圧を発生するものもあることが知られているが、過大な膨張圧は炉壁レンガ積みの崩壊を招くため特別な注意が払われている。膨張圧は軟化溶融層において発生するガスの圧力がその源となっていると考えられ、小規模の装置では精度の高いデータが得られないと言われており、100 kg以上の大型試験炉を用い、片側の炉壁を炭化室本体に固定せずに圧力センサーをとりつけた可動壁炉と呼ばれる炉が一般に用いられる。4.1に引用した100 kg以上の試験炉では、その多くに膨張圧測定のための設備が設置されている^{22), 23), 26)-31)}。なお、膨張圧の根源となる軟化溶融層のガス圧を測定する場合にも、なるべく大きな容量の炉を用いることが望ましいと言われている。

収縮量は、軟化溶融後のコークスが熱によりどの程度収縮するかを測定するもので、コークスの炭化室からの押出性に関連しており、収縮が少ないとコークスが炭化室から排出できなくなる「押詰まり（hard push, sticker）」トラブルが発生する。そのため、膨張性および収縮性を測定するための炉が種々検討されており、ASTM規格の収縮性測定炉³⁷⁾があるほか、類似の底面加熱炉もあり^{38), 39)}、通常の試験炉を用いて製造したコークスでの測定も

行われている⁴⁰⁾。

副産物すなわち、タールやガスの組成、性状を測定するためには、4.1に述べた炉はあまり適していない。実炉では、石炭から発生したガスやタールは炭化室の上部空間部において二次的な熱分解を受けて変質した後に回収されるのに対して、小型炉では副産物がほとんど二次的な熱分解を受けないためである。コークス炉からの副産物評価に用いられる Jenkner 炉では、乾留炉からの発生ガス流路に加熱炉が取り付けられており、副産物の二次熱分解が再現できるようになっている⁴¹⁾。なお、試験の目的によっては4.1に述べた乾留炉からガスやタールのサンプリングを行うことも可能ではあるが、炉蓋やレンガの隙間から空気を吸い込んでしまうことが多いため、実験およびデータの評価に際しては注意が必要である。

4.5 その他の研究炉

上述した以外の研究用の炉としては、炭化室内の特定の現象に焦点を絞ったもの、特定の研究目的に沿ったものなどがある。詳細は、以下の文献を参照いただきたい。

炭化室内の一部や特定の現象に焦点を絞ったもの

- ・片面加熱炉：片面加熱炉は炉幅から炭化室の中心にかけての現象を模擬したり、低温側から何らかの操作、計測を行う目的で使用されることが多い^{42), 43)}。4.4の膨張収縮計測用の底面加熱炉もこの一種である。
- ・薄層乾留炉：実炉の軟化溶融層の厚み程度の石炭を乾留することが目的で製作された⁴⁴⁾。

特定の研究目的に沿ったもの

- ・X線CT付き乾留炉：炭化室内の状態をX線CTを用いて観察する目的で製作された。乾留中の軟化溶融層が識別できる⁴⁵⁾。
- ・加圧乾留炉：乾留中に石炭層に圧力を加えることが可能な炉⁴⁶⁾。

4.6 小規模試験法

これまで、数kg以上の試験方法を中心に述べてきた。コークス性状の有効な評価方法としてはこの程度の量は必須のものと考えられるが、参考のため、より小さなスケールでの試験方法について、注意すべき点を中心に述べる。

乾留する石炭の量は、どのような性状評価（特に強度評価）を行うかによって決められる。小さな試料による強度評価法としては、圧潰試験、ログ試験法準拠の小型ドラムによる試験、マイクロ強度試験が挙げられる。圧潰試験は、直径20 mm、厚さ5 mm程度の円柱状のコークス試料が準備できれば、通常の圧縮試験機で圧縮破壊し間接引張強度を求めることができ⁴⁷⁾、塊コークスサンプルや小規模の乾留によって作製したコークスから切り出した試料を用いることができる。ただし、測定値のバラつきはかなり大きいので、なるべく多数の試料でデータを取ることが望ましい。ログ試験はJISに定められた強度試験法であるが¹⁸⁾、試験法に定められた内径200 mmほどの小型ドラムにより、るつぽに詰めた石炭5～30 g程度から得られるコークスの強度試験が可能である。なお、るつぽに石炭を詰めて乾留する場合、そのまま電気炉で加熱してもよいが、少しでも実炉に近い加熱パターンを得るためおよび、石炭、コークスの燃焼防止のため、鋼製の容器の中に

入れたるつぽの周りに粉コークスを詰め、その容器を電気炉で加熱することも行われる。マイクロ強度試験はJISには定められていないが、一例として概略を示すと、0.6～1.2 mm程度に粉碎したコークスを鋼製の筒に鋼球とともに入れ、800回転した後の0.25 mm以上の粒子の重量割合を求める方法で、この強度と気孔率からコークス強度を推定する試みもなされている⁴⁸⁾。

なお、1 kg以下の乾留を行う場合でも基本的な条件の考え方は4.2, 4.3に述べたとおりであるが、流動性の高い石炭の場合では膨張が大きくなりやすいため、十分な錘を載せたり、膨張しないように拘束する、あるいは昇温速度が高くなりすぎないようにする（軟化溶融温度域での昇温速度を調整できる場合には3℃/分の条件が適当と思われる）、などの工夫が必要である。ただし、そのような条件であっても、得られるコークスの内部に空洞ができてしまったりしてうまく均一なコークスができない場合もあり、この点が小規模試験の難しい点である。

上記の小規模の強度評価方法は、少量しか塊コークス試料が入手できない場合にも適用可能である。ただし、前述のとおり、コークスは炉壁側と炭化室中心部とでは性状が大きく異なるため、試料の採取には注意が必要で、なるべく偏りのない試料を選ぶ必要がある。一般に炉壁に接した部分のコークス（頭部（head）と呼ばれる）は長時間の熱処理を受けているため強度が高く、炭化室中心側の部分（足部または尾部（tail）と呼ばれる）は熱処理度が低く、軟化溶融物が不足気味となるので、気孔率が高く強度も弱い傾向がある。炭化室から直接サンプリングしたような場合で、コークスの頭部と足部が目視で判別できる場合には、その中間の部分（胴部（trunk）と呼ばれる）をサンプリングして性状評価するのがよい。なお、コークスは一方向からの加熱を受けているため、コークスの性状には異方性が存在する。試料片を切り出すような場合には、塊内の位置に加えて方向にも留意が必要な場合があることを心にとめておいていただきたい。

5. まとめ

製鉄用コークスは、その用途が限定されていることもあって、研究者もほとんどが製造や使用に携わる関係者に限られる傾向があったように思う。しかし、近年は石炭価格の高騰により、より劣質な石炭からのコークス製造技術の確立が求められ、また、CO₂排出削減の観点から高炉の高効率操業を可能にする高品質のコークス製造も求められるなど、さらなる研究の必要性が高まってきているように思われる。石炭の炭化反応の基礎的な研究についても、まだまだわかっていないことも多く、熱分解や軟化溶融性発現機構、コークス強度発現機構など興味深い課題も尽きないのではないだろうか。

本稿では、私見も交えてコークス製造プロセスと実験方法の解説を行った。お気づきの点や、異論などご指摘いただければ幸いである。コークスは炭素材料として多量に使用されているだけに、わずかな改善であっても環境面や経済面での大きな貢献が可能である。歴史のある炭素材料であるため新鮮味には欠けるかもしれないが、コークス製造に対する興味を少しでも深めていただ

ければなお幸いである。

文 献

- 1) コークス工学研究部会, *J. Jpn. Inst. Energy* (日本エネルギー学会誌) **86** (2007) 526-529.
- 2) 日本エネルギー学会編, コークスノート (2004), 日本エネルギー学会.
- 3) 西岡邦彦, 太陽の化石: 石炭 (1990), アグネ技術センター.
- 4) 西岡邦彦, 新・炭素材料入門 (炭素材料学会編) (1996) pp.171-176, リアライズ社.
- 5) 加藤健次, *J. Jpn. Inst. Energy* (日本エネルギー学会誌) **86** (2007) 480-487.
- 6) 木村英雄, 藤井修治, 石炭化学と工業 (1979) pp.249-359.
- 7) R. Loison, P. Foch, A. Boyer, *Coke* (1989), Butterworths.
- 8) W. Eisenhut, *Chemistry of Coal Utilization* (M. A. Elliott Ed.) (1981) pp.847-917.
- 9) M. Perch, *Chemistry of Coal Utilization* (M. A. Elliott Ed.) (1981) pp.919-981.
- 10) 日本鉄鋼協会編, 製鉄・製鋼法 (1981) 地人書館.
- 11) 宮津 隆, 奥山泰男, 鈴木喜夫, 福山辰夫, 森 高, 日本鋼管技報 No.67 **1975** 125.
- 12) 美浦義明, *J. Jpn. Inst. Fuel* (燃料協会誌) **63** (1984) 882-892.
- 13) 加藤健次, *Bull. Iron and Steel Inst. Jpn.* (ふえらむ) **9** (2004) 810-815.
- 14) 日本規格協会, JIS K2151 (1993).
- 15) 西 徹, 原口 博, 西本慶二, *J. Jpn. Inst. Fuel* (燃料協会誌) **61** (1982) 1066-1073.
- 16) 加藤健次, *Bull. Iron and Steel Inst. Jpn.* (ふえらむ) **10** (2005) 33-39.
- 17) R. Loison, P. Foch, A. Boyer, *Coke* (1989) pp.210-217, Butterworths.
- 18) 日本規格協会, JIS M8801 (1993).
- 19) 野村誠治, 有馬 孝, 加藤健次, 山口幸一, 新日鉄技報 No.384 **2006** 43-47.
- 20) 西村 勝, 松平寛司, 朝田真吾, *Tetsu to Hagané* (鉄と鋼) **82** (1996) 431-435.
- 21) 主代晃一, 松井 貴, 花岡浩二, 井川勝利, 反町健一, *Tetsu to Hagané* (鉄と鋼) **81** (1995) 625-630.
- 22) 野村誠治, 有馬 孝, *Tetsu to Hagané* (鉄と鋼) **85** (1999) 289-294.
- 23) 渡壁史朗, 武田幹治, 杉辺英孝, 板谷 宏, *Tetsu to Hagané* (鉄と鋼) **84** (1998) 165-170.
- 24) 三浦 潔, 西岡邦彦, *CAMP-ISIJ* **5** (1992) 1085.
- 25) 笠井昭人, 岩切治久, 上條綱雄, *Tetsu to Hagané* (鉄と鋼) **82** (1996) 436-441.
- 26) N. Uyemura, H. Mabuse, T. Nakano, S. Nishida, *Ironmaking Conf. Proc.* **45** (1986) 453-457.
- 27) 吉野良雄, 土橋幸二, 小松義文, 山口由岐夫, *Coke Circular* (コークス・サーキュラー) **33** (1984) 239-247.
- 28) E. Szurman, W. Siebert, W. Rohde, *Cokemaking Int.* **4** (1992) Special issue 26-30.
- 29) J. Tucker, G. Everitt, *Ironmaking Conf. Proc.* **48** (1989) 599-617.
- 30) J. F. McDermott, *Proc. Ironmaking Conf.* **41** (1982) 252-264.
- 31) M. Mahoney, N. Andriopoulos, J. Keating, C. E. Loo, S. McGuire, *Ironmaking and Steelmaking* **32** (2005) 468-478.
- 32) 逆井基次, 西村 亮, 西村 勝, 福田耕一, *Tetsu to Hagané* (鉄と鋼) **92** (2006) 164-170.
- 33) 日本規格協会, JIS M8816 (1986).
- 34) 日本エネルギー学会エネルギー工学会編, 石炭実験・分析ハンドブック (1997), 日本エネルギー学会.
- 35) D. W. van Krevelen, *Coal* (1993), Elsevier.
- 36) 燃料協会, 石炭利用技術用語辞典 (1984), 燃料協会.
- 37) ASTM D2014-97 (2004).
- 38) 陽田 潔, 山本武一, 園部昭彦, *CAMP-ISIJ* **6** (1993) 954.
- 39) A. Koch, R. Gruber, D. Cagniant, J. Pajak, A. Krzton, J. M. Duchéne, *Fuel Processing Technology* **45** (1995) 135-153.
- 40) 花岡浩二, 渡壁史朗, 松井 貴, 主代晃一, 武田幹治, *CAMP-ISIJ* **15** (2002) 73-76.
- 41) R. Loison, P. Foch, A. Boyer, *Coke* (1989) pp.472-480, Butterworths.
- 42) 鶴野建夫, 西 徹, 奥原捷晃, *Tetsu to Hagané* (鉄と鋼) **73** (1987) S52.
- 43) 國政秀行, 近田 司, 西岡邦彦, 井上恵三, *Tetsu to Hagané* (鉄と鋼) **82** (1996) 393-398.
- 44) 板垣省三, 下山 泉, 深田喜代志, 長谷部新次, 鈴木喜夫, *Tetsu to Hagané* (鉄と鋼) **82** (1996) 414-418.
- 45) 白石勝彦, 桜井義久, 坂輪光弘, *Tetsu to Hagané* (鉄と鋼) **73** (1987) 1861-1868.
- 46) 板垣省三, 鈴木喜夫, 深田喜代志, NKK 技報 No.144 **1993** 12-19.
- 47) 宮川亜夫, 藤嶋一郎, *J. Jpn. Inst. Fuel* (燃料協会誌) **54** (1975) 983-993.
- 48) 西岡邦彦, 吉田周平, *Tetsu to Hagané* (鉄と鋼) **70** (1984) 343-350.