

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

日本におけるコークス製造の現状

Current Status of Coke Production in Japan

飯 田 正 和

Masakazu IIDA

品川技報



品川リフラクトリーズ株式会社
SHINAGAWA REFRACTORIES CO.,LTD.

日本におけるコークス製造の現状

Current Status of Coke Production in Japan

飯 田 正 和*
Masakazu IIDA

要 旨

日本においてコークスのほとんどは高炉製鉄法における鉄鉱石の還元剤として用いられており、コークス製造技術は高炉操業の要求を満たすように発達してきた。本報では高炉操業が要求コークスの特性とそれを満足するためのコークス製造技術の発展について述べ、コークス炉耐火物の損傷、環境問題への対応状況などについて概観した。

Abstract

In Japan, coke producing technology has been developed in order to manufacture coke that satisfies the requirement of blast furnace operation since the majority of coke is consumed for the iron making blast furnace. In this article, the coke properties, of which blast furnace requires, and development of coke manufacturing process is reviewed followed by the brief description about coke oven refractories wear and the technology dealing with environmental issues.

1. 日本におけるコークス製造炉

コークスは石炭を1000～1200℃で乾留することで得られる。日本においてコークスのほとんどは高炉製鉄法における鉄鉱石の還元剤として用いられている。それ以外には非鉄金属製錬プロセスの還元剤や火力発電などの高カロリー燃料としての用途があるが、使用量は高炉に比較すると圧倒的に少ない。従って、近年の日本のコークス製造技術は高炉操業の要求を満たすように発達してきた。

また、日本は広大な平野に恵まれず多量の高品位石炭も産出しないことから、ほとんどのコークス炉は都市部近郊の臨海部に建設されている。そのため、比較的狭い土地を有効に活用する必要があることに加え、環境に対する高い配慮が必要で

1. Coal Coking Facilities in Japan

Coke is produced by coal coking, in other word; carbonization, at a temperature range between 1000 and 1200℃. In Japan, the vast majority of coke is consumed for the iron making blast furnace as fuel and reducing agent. Because of the small amount of coke consumption as a reducing agent for the non-ferrous metal refining process and high calorific smokeless fuel for thermal power generation, etc, coke producing technology has been developed so as to manufacture coke that satisfies the requirement of blast furnace operation.

In Japan, all coke ovens are constructed at coastal areas around the outskirts of cities since Japan is mountainous and has no large scale caking coal deposits. Thus, it is necessary to

* 技術研究所 第1研究部 部長 General Manager, Research Dept. No.1, Research Center

ある。これらより，日本国内で稼働しているコークス炉は全てチャンバータイプ（室炉式）でビークタイプは存在しない。

Fig.1にチャンバータイプのコークス炉の概要を示す¹⁾。間口が狭く奥行きの深い炭化室（コーキングチャンバー）と燃焼室が交互に配置されている。原料の石炭は上部の装入孔から投入されガスバーナーで加熱されている燃焼室かられんがを介した熱伝導で伝えられた熱で石炭が乾留される。石炭は乾留に伴い軟化溶融して一体化しコークスケーキ（Fig.2）となる。コークスの乾留が完了すると炭化室の両側のドアが開放，一方から押し出し用のラムが装入され，もう一方に赤熱コークスが押し出される。

チャンバータイプは高い垂直なチャンバーに石炭を充填するため広い敷地が不要で，後述するように石炭膨張の拘束によるコークスの高強度化を図ることができる他，熱やガスの回収が容易である。石炭の乾留によって生成する副産物である水素やメタンを主体とするガスは発電の燃料として利用され，タールピッチなどの油分は隣接する化学プラントに原料として直送される。回収して資

use limited land efficiently and be aware of the urban environment. Hence, the chamber type is employed for all operating coke ovens, i.e., there are no beehive type ovens in Japan.

Fig.1 shows a schematic illustration of a chamber type coke oven in which narrow and deep coking chambers and combustion chambers are equipped alternately¹⁾. Coal, which is charged through the charging holes installed on the oven top, is coked by heat transmitted through the chamber wall from the combustion chamber. During the coking process, softening and melting of coal progresses followed by unification to massive coke cake (Fig.2). Simultaneously, gases such as hydrogen, methane, and coal tar pitch are evaporated from coal. Subsequent to coking completion, the doors that shut both ends of the coking chamber are removed, and then, a ram inserted from one end pushes the coke cake out of the other end.

The chamber type coke oven has many advantages, for instance, smaller land occupation, coke strengthening due to expansion restriction effect as described in section 2, easiness of heat and gas collection, and so on. In most of the coke ovens, the gas that mainly

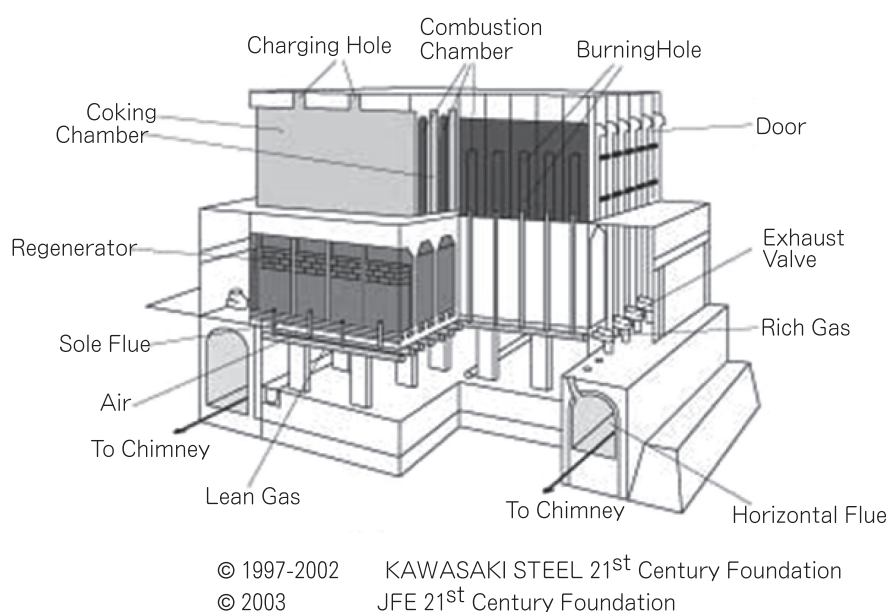
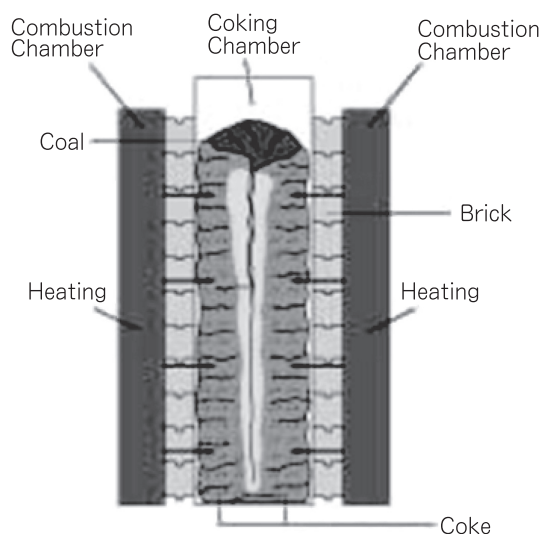


Fig.1 Schematic illustration of coke oven¹⁾.



©1997-2002 KAWASAKI STEEL 21st Century Foundation
 ©2003 JFE 21st Century Foundation

Fig.2 Schematic illustration of coke cake formed in coking chamber¹⁾.

源として再利用されるこれらの副産物もコークス炉の炉体から漏出すると環境に悪影響を与えるため、日常的な点検と補修が行われている。

2. 高強度コークスの製造技術

高炉内においてコークスは温度を上昇させるための燃料であり、かつ、鉄鉱石の還元剤である。さらに、それらに加えてスペーサーとしての重要な機能がある。炉内に吹き込まれた熱風はコークスと反応し、CO、CO₂ガスとしてコークス粒子間の空隙（スペース）を上昇する。このとき通気抵抗が高いと圧力が上昇、炉内充填構造が崩壊し炉況不調を引き起こす場合がある。一方、炉床の溶融鉄鉄と溶融スラグは出鉄孔に向かって炉芯コークス間の空隙（スペース）を流動する。このとき、圧力損失が大きく円滑な流動が阻害されると、炉内の液面レベルが上昇し炉況不調となる²⁾⁻¹¹⁾。ガスや鉄鉄、スラグなど炉内の流体がコークス粒子間のスペースを流動する際の流動抵抗の上昇はコークスが粉化してコークス粒子間の隙間を閉塞することによって生じることから、コークス層が

consists of hydrogen or methane is used as fuel for electric power generation and coal tar pitch gas is cooled to condense followed by transfer to adjacent chemical plant as raw materials. Since emission of these useful by-product gases from the oven chamber results in adverse influence on the environment, daily-based inspection and repair are being carried out.

2. Manufacturing Technology of High Strength Coke

As mentioned in previous section, coke is used as fuel as well as reducing agent of iron ore in the blast furnace. In addition, a coke packed bed has an important role as a spacer. CO and CO₂ gas, which are generated as a result of the reaction between blown-in hot blast and coke, ascends through the space among coke particles. If high flow resistance areas are formed occasionally in the gas ascending channel, localized increase in gas pressure tends to occur followed by local collapse of the coke packing structure, resulting in unstable furnace operation. At the furnace hearth, molten iron and slag flow toward the taphole entry point through the spaces in the coke packed bed. If the flow resistance of the coke packed bed is considerably high, smooth flow of molten slag is inhibited. As a result, an excessive rise of slag-gas interface level, which induces unstable furnace operation, occurs²⁾⁻¹¹⁾. Increase in fluid flow resistance is caused by the gaps among the coke particles being filled by fine coke powder generated from insufficient strength coke particles, thus, sufficiently high strength of each coke particle is required so as to make the coke bed function as a good spacer.

The evolution of high strength coke manufacturing technology in Japan was summarized by Arima et al¹²⁾ as follows. In order to manufacture high strength coke, “caking coal”, which contains a high amount of carbon and shows good cakability, is necessary. Caking coal starts to soften at around 400°C. At that temperature, during the transformation of coal to coke cake,

スパーサーとして機能するためには個々のコークス粒子が高強度で粉化し難いことが重要である。

日本における高強度コークス製造技術の発展については有馬ら¹²⁾が以下のように総括している。強度の高いコークスを得るには品位が高く粘結しやすい「粘結炭」とよばれる石炭が必要である。粘結炭は400℃前後から軟化しはじめ気泡が生成、ガス圧で大きく膨張した後500℃程度で再固化する。実際の炭化室は炉壁で拘束されているため自由に膨張できず、充填された石炭粒子は相互に密着し、一体化する。すなわち、充填された石炭の自由膨張を炉壁が拘束することで強度の高いコークスが得られる。

しかし、高強度コークスの製造に必要な品位の高い粘結炭は枯渇が進んでいることから、揮発分が多く品位の低い「非微粘結炭」の利用が広がっている。非微粘結炭は膨張性に乏しく高強度コークスを得ることができない。これに対して、石炭を事前加熱して10～12%程度の水分を5～6%程度に低減する「調湿」をすることで石炭粒子間の摩擦抵抗を低減、炭化室内の石炭充填密度を高めて拘束効果を発揮させ高強度化している。一方、さらに水分を低下させると微粉石炭が粉塵として飛散し環境の悪化をまねく。日本では多くの石炭が調湿処理され、非微粘結炭を20%程度まで配合することが可能となっている。また、ロールコンパクターで微粉を塊にする「微粉炭塊成」の適用で発塵を抑制し水分を2%まで低減、石炭充填密度をさらに向上させることで非微粘結炭配合率を40%まで高める技術が採用されているケースもある。

3. コークス炉耐火物の損傷と補修

日本では、鉄鋼生産の上方弾力性を確保するために製鉄～製鋼設備の改善が図られてきた。例えば高炉は改修の度に炉容積が拡大され、転炉は攪拌強化による吹錬の高速化が図られてきた。それらに対してコークス炉の増設はあまり実施されず、乾留時間の短縮で対応してきた。その結果

the transforming structure is considerably expanded by gas pressure caused by bubbles generated from coal followed by re-solidification of coke cake at about 500℃. However, in actual coking chamber, free expansion is restricted by a chamber wall. The limitation of free expansion promotes the mutual contact and unification of coal particles, resulting in high strength coke.

However, according to the decrease in high quality caking coal deposits, the technology of adding non-slightly-caking coal which includes large amount of volatile matter has been developed. The thermal expansion of non-slightly-caking coal is too small to create sufficiently strong coke. Therefore, a moisture conditioning process, which reduces the water content of humid coal from 10–12% to 5–6%, is widely applied. Reduction of water content lowers friction among coal particles, resulting in more efficient packing of coal particles in the coking chamber and subsequent enhancement of expansion restriction effect. On the other hand, excessive reduction of moisture induces coal dust scattering. Therefore in Japan, approximately 20% of non-slightly-caking coal can be added to caking coal by application of suitable moisture conditioning technology. Moreover, in some cases, 40% addition of non-slightly-caking coal is achieved by application of agglomerated powder coal which is produced by roll-compactor. Powder coal agglomeration technology enables increasing the packing density of the coal particle in the chamber by reducing the moisture to 2% without dust scattering.

3. Refractory Wear and Repair of Coke Oven

In Japan, iron and steel making facilities have been developed to ensure good flexibility in steel productivity. For instance, the inner volume of a blast furnace was enlarged during its renovation, and an advanced bottom gas blowing technique was introduced to a basic oxygen furnace in order to reduce refining time. Since few coke ovens have been newly constructed, coking time has been shortened to compensate for insufficient coke supply. While coking time

24時間であった乾留時間が20時間前後に短縮されているケースもあるが、コークスの需給はタイトな状態が続いている。

コークス炉において炭化室や燃焼室には珪石れんがが使用されている。コークス炉は稼働を始めると温度が下がることがないため、700℃以上ではほとんど熱膨張がなくクリープし難い珪石れんがが最適で、30年以上の長期にわたって稼働し続けるが、れんがは少しずつ損耗しており炭化室炉壁の損耗が最も著しい。炭化室炉壁の損耗について、低温の石炭装入に伴う熱衝撃や機械的衝撃による剥離や摩耗が生じるとされている。また、石炭乾留中や押し出し中に局所的に大きな荷重が発生し、れんがが割れて抜け落ちる破孔が生じる場合もある¹³⁾。押し出し中に発生する荷重について、れんが表面組織が粗い剥離損傷面などに付着沈積するカーボンや隣接する炭化室の膨張圧による変形などが影響しているとも考えられている^{14),15)}。いずれにしても、炭化室炉壁の損傷は石炭装入やコークス押し出しのタイミングで時間的に不連続に生じるもので損傷速度は1サイクルに対して定義されるものであるから、例えば操業度が20%高くなると時間に対する損耗速度も20%大きくなる、すなわち寿命は20%短くなる。コークス炉用耐火物の損傷については細原¹⁶⁾が詳しく解説しており、本書に転載しているので参照されたい。

耐火物誌に掲載された、タイトルに「コークス炉」を含む文献の数の推移をFig.3に示す。日本では1960年代から炉高7mクラスの大型のコークス炉が建設されるようになり、珪石れんがの規格やモルタルに関する報告が行われた。コークス炉向けの建設用耐火物の技術はこの時期までに確立された。1980年代以降になると、炉体の損傷に対応するため、溶射補修や熱間積替えといった補修技術の報告が急増した。また、長期間使用された珪石れんがの解析報告が相次ぎ、珪石れんがが長期間の使用に耐える機構について議論が深まった。補修技術の進歩によって、かつては30年と言われたコークス炉の寿命は、現在では40年以上に延命されている。

has been shortened from 24 to 20 hours in some cases, supply and demand of coke have tended to tighten in recent years.

The walls of the coking and combustion chambers are constructed of silica bricks. Taking the continuous, the decades long oven operation with no cooling down period into consideration, silica brick, which shows extremely small thermal expansion coefficient at over 700℃ and high creep resistance, was concluded to be optimum. During the continuous coke oven operation of over 30 years, bricks are gradually worn and the coking chamber wall shows the largest wear. The major factors of the coking chamber wall wear are considered to be thermal spalling and abrasion caused by thermal and mechanical shock due to cold coal charging. In addition, sever brick cracking followed by falling-down occasionally occurs. That is considered attributable to locally converging large stress which is caused by the coking and/or pushing-out operation¹³⁾. In order to explain the local stress convergence, the influences of carbon adhesion on rough surface exposed by peeling-off and deformation of the adjacent chamber wall are discussed^{14),15)}. According to the proposed wear mechanisms, it is concluded that the wear is caused at the time of coal charging or coke pushing-out. Hence, the wear rate should be defined by the change in thickness per coking cycle rather than time. That means that a 20% increase of coke productivity results in 20% increase in wear rate per unit time, that is to say, a 20% decrease in service life. Hosohara¹⁶⁾ summarized the wear of coke oven refractories in detail. The article is reprinted in this booklet.

The change in the number of articles with titles including the term “coke oven” published in “TAIKABUTSU” is shown in Fig.3. According to the active construction of 7m-class (in chamber height) large coke ovens in Japan from 1960's to 1970's, many topics for silica brick specifications and mortar were reported. Refractory technology for coke oven construction was established in this era. In the 1980's, a

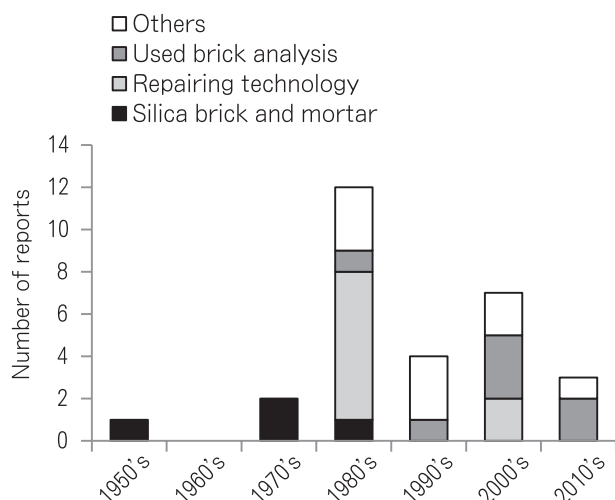


Fig.3 Changes in number of reports concerning coke ovens published in "TAIKABUTSU".

4. CDQ設備

良質の石炭に加えて天然ガスなどのエネルギー資源も産出しない日本はそれぞれの産業プロセスで発生する顕熱の回収にも積極的で、ほとんどのコークス炉でCDQ設備（Coke Dry Quenching System）が導入されている。CDQは乾留が終了した約1000℃の赤熱コークスを冷却する設備で、窒素ガスが循環している閉鎖系内に赤熱コークスを投入する方法である¹⁷⁾。投入された赤熱コークスは窒素ガスで冷却される。一方、加熱されたガスはボイラーで水を加熱し水蒸気を発生、発生した水蒸気は発電やその他工場内の水蒸気を使用するプロセスで消費される。CDQはそれまでの散水冷却にとってかわった技術で、上記のエネルギー回収効果の他にも、冷却速度が遅くなり急冷に伴うコークスの亀裂発生や進展が低減し強度が向上するため非微粘結炭の配合を増量できる、高炉に持ち込む水分が減るため蒸発に伴う吸熱に起因する炉況不調を低減でき、かつ、高炉でのエネルギー消費を抑制できる、などの効果がある。

CDQ炉の内張り耐火物はコークスによる物理

number of articles describing repairing technology, i.e., ceramic welding, hot exchange, were rapidly increased in accordance with coke oven damage progression. Additionally, investigation results of silica bricks used for many decades published in this era stirred discussion about the mechanism of long term stability.

Thanks to the advances in repairing technology, the service lives of coke ovens which had been predicted to be 30 years have been extended to 40 years.

4. Coke Dry Quenching System

In addition, since no production of energy resources such as natural gas is expected in Japan, sensible heat is actively collected in all industry sectors. Almost all coke ovens are equipped with CDQ (Coke Dry Quenching System) which is an apparatus for the process of charging red-hot coke (approximately 1000℃) in the nitrogen gas circulating closed system¹⁷⁾. The exchanged heat stored in nitrogen gas heats the boiler to generate steam which is used for electric power generation or other steam-consuming processes in the plant. This technology, which replaced the traditional sprinkling cooling method, has other advantages. For instance, increase in coke strength resulting from suppression of the crack initiation and propagation due to gradual cooling allows an increase in non-slightly-caking coal fraction. Moreover, the reduction of water in the blast furnace reduces unstable operation of the furnace induced by endothermic water vaporization as well as energy consumption in the furnace.

Since the CDQ inner lining refractories tend to be worn by physical abrasion induced by the mechanical attack of coke particles, high alumina bricks specialized in mechanical wear resistance are applied.

5. SCOPE 21

In this section, recently practicalized coking process SCOPE 21 (Super Coke Oven Productivity and Environment enhancement toward the 21st century), which has been promoted

的な摩耗で損傷されるため、耐摩耗性に優れた特殊な高アルミナ質レンガが使用されている。

5. SCOPE21

ここで、日本の経済産業省が国家プロジェクトとして推進し最近実用化されたSCOPE21 (Super Coke Oven Productivity and Environment enhancement toward the 21st century) について概説する¹⁸⁾。SCOPE21は石炭を乾燥した後、粗粒炭と微粉炭に分級し急速に350~400℃に加熱、高温で微粉炭塊成を行い約250℃でコークス炉に装炭するプロセスである。このプロセスは、石炭を350~400℃まで急速に加熱することでコークス強度を向上させることができる、という発見とその学術的な検証¹⁹⁾に基づくもので、石炭充填密度のさらなる向上効果と併せて非微粘結炭配合比率を50%まで高めることができる。さらにコークス炉での乾留時間を大幅に短縮でき生産性を向上させることができる。その他、新型燃焼バーナーの採用でNO_xの低減を図る²⁰⁾など、多くの環境対応技術が取り入れられている。

SCOPE21プロセスのフルスペック設備は2基稼働しており、新型燃焼バーナーなど個別の環境対策は比較的早期に広がっていくと予想される。

6. コークス製造の将来

現在は高炉から発生するCO₂の低減が大きな課題であり、コークスを含む還元剤の使用量を大幅に削減するプロセスが研究されている²¹⁾。還元剤を削減するためには鉄鉱石と還元剤の反応効率を高めることが重要で、鉱石と炭材の近接配置を目的に鉄鉱石中に炭材を分散させた含炭塊成鉱や炭材中に金属鉄を分散させたフェロコークスなどの実用化に向けて研究が進んでいる。また、炭素以外の物質、例えば水素を還元剤として用いる方法も検討されている。これらによって還元剤比は減少していくと思われるが、高炉内でスペーサーとして機能できるものはコークスしかなく、高炉製鉄法がある限りコークスは必要である。

コークス炉は基本設計としては確立されたもので、耐火物の基本的な仕様が今後大きく変わる可

by Ministry of Economy, Trade and Industry, Japan, is briefly described¹⁸⁾. In the SCOPE 21 process, dried coal is separated into coarse coal and fine coal followed by rapid heating to 350 to 400℃. Under high temperature conditions, fine coal agglomerates and both approximately 250℃ agglomerated fine coal and coarse coal are charged into the coke oven. This process was developed based on scientific discovery and theoretical verification about the fact that rapid heating of coal to 350 to 400℃ strengthens the coke¹⁹⁾. Acknowledging the strengthening and increase in packing density, the non-slightly-caking coal fraction can be increase to 50%. Furthermore, considerable decrease in coking time is achieved. In addition, many other environmentally favorable technologies are adopted.

At this moment, two full-specification SCOPE 21 coke ovens are under commercial operation. It is expected that application of the other new technology such as a newly developed burner which reduces NO_x emissions²⁰⁾ will be widely applied soon.

6. Prospect of Future Coke Production

In these several years, one of the most important tasks for the steel industry is the reduction of CO₂ emissions from the blast furnace. Thus, a novel iron making process is being developed that requires much less reduction agent. This process is a result of the promotion of the reaction between iron ore and carbonaceous materials²¹⁾. Since it has been verified that the proximity of carbonaceous material to iron ore is effective in promoting the reaction, practical research for applications of carbonaceous-material-containing agglomerated ore and metallic iron-containing ferrocoke are progressing. Additionally, application of an alternative reduction agent, i.e. hydrogen, is being studied. Thus, it is thought that these efforts will lower the reduction agent rate in iron making process. However, since no alternate materials which function as spacers are expected to be developed, coke is necessary for the blast furnace iron making process.

No major changes in the basic specifications

能性は低い。しかし、コークスやコークス炉に対する要求は時代とともに変化すると予想され、部分補修や特定部位の特殊仕様などの技術革新は操業の要求に対応して続いていくと考えられる。

of refractories for coke ovens are expected due to the well-established basic design. However, it is natural to assume that requirements for coke and/or coke ovens will change to meet the requirements of the times. Hence, we are constantly looking for sustainable refractory technology innovations, for instance; efficient partial repair or special design for particular areas.

References

- 1) JFE 21st Century Foundation, “Coal and its treatment”, http://www.jfe-21st-cf.or.jp/jpn/chapter_2/2c_2.html, (accessed 2015-11-11).
- 2) T. Nouchi, M. Sato, K. Takeda and T. Ariyama: *ISIJ Int.* **45** [10], 1426 (2005).
- 3) T. Fukutake and K. Okabe: *Tetsu-to-Hagane*, **60** [6], 607 (1974).
- 4) T. Fukutake and K. Okabe: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **16**, 309 (1976).
- 5) T. Fukutake and K. Okabe: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **16**, 317 (1976).
- 6) W. B. U. Tanzil, P. Zulli, J. M. Burgess and W. V. Pinczewski: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **24** [3], 197 (1984).
- 7) K. Nishioka, T. Maeda and M. Shimizu: *ISIJ Int.* **45** [10], 1496 (2005).
- 8) T. Nouchi, M. Yasui and K. Takeda: *ISIJ Int.*, **43** [2], 175 (2003).
- 9) T. Nouchi, T. Sato, K. Takeda and T. Ariyama: *ISIJ Int.*, **45** [10], 1515 (2005).
- 10) K. Takeda, S. Watakabe, Y. Sawa, H. Itaya, T. Kawai and T. Matsumoto: *Iron Steelmaker*, **27** [3], 79 (2000).
- 11) M. Iida, K. Ogura and T. Hakone: *ISIJ Int.*, **49** [8], 1123 (2009).
- 12) T. Arima, S. Aizawa and S. Nomura: *Tetsu-to-Hagane*, **100** [2], 110 (2014).
- 13) I. Shimoyama, T. Yamamoto and K. Fukuda: *ISIJ Int.*, **50** [7], 1048 (2010).
- 14) K. Uebo, H. Kunimasa and S. Suyama: *Tetsu-to-Hagane*, **90** [9], 721 (2004).
- 15) T. Nakagawa, Y. Kubota, T. Arima, K. Fukuda, K. Kato, Y. Awa, M. Sugiura, K. Mitsugi, K. Okanishi and I. Sugiyama: *Tetsu-to-Hagane*, **96** [3], 101 (2010).
- 16) S. Hosohara: *Taikabutsu*, **66** [9], 422 (2014).
- 17) T. Mori, T. Fujimura and S. Sato: *Tetsu-to-Hagane*, **64** [13], 1914 (1978).
- 18) K. Nishioka, H. Oshima, I. Sugiyama and H. Fujikawa: *Tetsu-to-Hagane*, **90** [9], 614 (2004).
- 19) M. Matsuura, M. Sasaki, K. Kato and Y. Nakashima: *Tetsu-to-Hagane*, **90** [9], 656 (2004).
- 20) S. Yoshida, S. Takase, M. Uchida, T. Saji, H. Koyama and M. Yamamoto: *Tetsu-to-Hagane*, **90** [9], 679 (2004).
- 21) M. Naito, K. Takeda and Y. Matsui: *Tetsu-to-Hagane*, **100** [1], 2 (2014).