

コークス炉用珪石れんがの変遷

History of Silica Refractories for Coke Oven

笠井 清人*
Kiyoto KASAI

抄 録

コークス炉には、様々な材質の耐火物が大量に使用されるが、最も多く使用されるのは、その本体を構成している珪石れんがである。本報告では、珪石れんが適用時の各種特性に関して述べた後、1800年代後期、コークス炉が日本に導入された当時に使用されていた輸入粘土れんがから、1900年代初期まで使用された高珪酸質粘土れんが（半珪石れんが）の国産化を経て、現在使用されている高純度珪石れんがに至る100年以上の変遷について概説するとともに、最近のコークス炉用珪石れんがに求められている課題についても紹介した。

Abstract

Coke ovens are made of a large amount of various refractories for materials. The most commonly used materials are silica bricks constituting the coke oven wall. In this report, firstly, we described with respect to problems and characteristics on silica brick applied, describes the imported fireclay bricks used at the time the coke oven was introduced to Japan in the late 1800s, domestic production of high silicate fireclay brick called semi-silicate bricks used until the early 1900s, and the history of more than 100 years to the present high purity silica brick is outlined. Finally we introduce the recent problems required for coke oven silica bricks.

1. 概 要

1.1 コークス炉に使用される耐火物材質

コークスは、1700年代から製造され始めたが、最初は野焼き法により作られていた。1800年代に入り高炉原料として使用され始めると、石炭からの揮発分を燃焼させその熱で石炭を直接乾留させるビーハイブ炉が考えられ広く普及した。その後、石炭の室と加熱炉を分離させ間接的に石炭を加熱するハルデー式やコペー式が考えられた。これは現代の室炉式コークス炉の原型ともいえるものであるが、タール等の揮発分を大気放散させるため環境上大きな問題になったうえ、熱効率も悪かった。

その後、これらの点を改善したソルバー式コークス炉が考案され、さらに近代コークス炉の原点になるコッパース式コークス炉がドイツで開発された。日本に最初に導入されたのはビーハイブ炉であるが、その後、オットー式、カールスチール式、ウィルプット式などが導入された。さらに、官営八幡製鐵所の設立後は、海外技術の導入、模倣を脱し、黒田式、三池式、日鉄式なども建設されたため、1870年代

から1920年代にかけて、表1のような様々な形式のコークス炉が日本には存在した^{1,2)}。

日本製鉄(株)コークス炉の耐火物材質の変遷を考える前に、現在使用されている一般的なコークス炉の構造を以下

表1 日本導入直後の各種コークス炉^{1,2)}
Coke oven in the early day of Japan^{1,2)}

1871	Osaka Zoheikyoku	Beehive
1890	Furukawa-kozan Fukagawa	Beehive
1892	Mitsui-tanko Yokosuhama	Beehive
1894	Kamaishi-kozan	Beehive Copee
1896	Miiketanko	Copee
1897	Osaka Syamitukogyo	Beehive
1897	Teikoku-kokusukogyo	Beehive
1898	Osaka Syamitukogyo	Semi-solvay
1905	Fukagawa-kokusu Seizosyo	Emori-type
1907	Yawata Works	Semi-solvay
1912	Miiketanko	Koppers
1912	Tokyo-gas Omorikojo	Koppers
1912	Mitsubishi-makiyama	Solvay
1918	Saibugasu-kokurakojo	Kuroda-type
1919	Yawata Works	Kuroda-type

* 設備・保全技術センター 無機材料技術部 炉材エンジニアリング室 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

に述べる。コークス炉は図1に示すように原料となる石炭を装入した炭化室①とガスを燃焼させて高温を保持する燃焼室②をサンドイッチ状に並べ、石炭を乾留する設備である。燃焼室に接続する上部には炉頂部分③、炉下部には、蛇腹部④を介して排ガスと空気の熱交換を行う蓄熱室⑤が、最下部には煙道⑥に続くソールフリュー⑦が存在する。

最も重要な炭化室／燃焼室の構造部材には熱間強度や熱間容積安定性の良い珪石れんがが用いられるが、窯口や装入孔⑧など温度変動の激しい部位には耐熱スポール性に優れた粘土れんがを使用している。耐熱温度の低いコンクリートを使用する擁壁や炉床との間には、断熱れんがや赤れんがが用いられ、炉蓋⑨や上昇管には熱膨張率が小さく、耐熱スポール性の良いコーズライト質のプレキャストブロックを使用することが多い。

煙道アーチおよび側壁内表面側の排ガスと接触する部位には、低吸水性で酸に強い耐酸れんが、目地には水分に強い自硬性粘土モルタルを使用することが多い。また、小煙道引き落とし口周囲の築造しにくい部位には煙突等で実績のある低気孔率の耐酸キャストブルを使用する。

その他、断熱材としてブランケット、炉枠-れんが間のシール部材としてはファイバーローブを、ワーフ用には表面を釉薬処理したタイルれんがを用いる。

モルタルは、珪石れんがには珪石モルタル、粘土れんがには粘土モルタルというように、れんが材質に適した気硬性モルタルを用い、炉頂タイルや、外気に接する面壁用に

は、アルミナセメントを結合剤とする自硬性（耐候性）モルタルを使用する。

現在使用されている代表的コークス炉本体の使用耐火物材質とその重量比率の例を表2に示す³⁾。どの炉形式でも使用量的には珪石れんがが本体の半分以上を占め、珪石れんがの品質特性がコークス炉の良否を左右するといっても過言ではない^{3,4)}。以下、本報告では、この珪石れんがを中心に説明する。

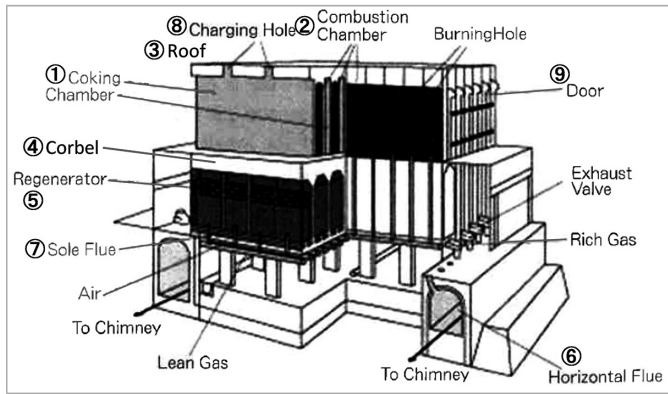
1.2 コークス炉用珪石れんがの具備特性

先に述べたように、炭化室／燃焼室間の壁面となる耐火物には、珪石れんがが多用されているが、これは、

- (1) 800℃以上での熱膨張変化が小さく、容積安定性が良い
- (2) 熱間強度が高く、荷重軟化点が高い

等の優れた性質を有しているからである。しかしその反面、問題となる点も多い。れんがの原料は天然の高純度珪石であり、その主成分は石英である。表3に示すように⁵⁾、この石英にはクリストバライト、トリジマイト間のような転移速度の緩慢な転移と、低温でのα型と高温でのβ型間のような急激に変化する転移があり、各転移においては体積の膨脹収縮を伴う。各結晶の結晶系や比重および、各結晶間の転移点で、膨脹、収縮が発生する。

同じSiO₂でも温度によって結晶形が異なり、体積変化を伴う多くの転移点を持っているため、急激な温度変化を行うと組織に微細亀裂や割れや欠けが生ずる^{5,6)}。従って、珪



Part	Refractories
Roof	Fireclay brick
	Insulating brick
Flue	Wall: Silica brick
	Jumb: Insulating brick, fireclay brick
Corbel	Silica brick
Regenerator	Wall: Silica brick, fireclay brick
	Checker: Fireclay brick
Sole flue	Silica brick, fireclay brick
Door	Cordierite precasted brick
Ascension pipe	Cordierite precasted brick
Chimney flue	Fireclay brick, common brick

図1 コークス炉模式図と各部位の使用材質
Coke oven schematic diagram and using the material of each part

表2 コークス炉炉形式と使用れんが材質の比率³⁾
Coke oven type and brick material use ratio³⁾

Type of coke oven	Wilputte		Otto		Coppers		Carl Still		Nippon Steel		
Height of coke oven	5100 mm		6500 mm		7125 mm		755 mm		6500 mm		
Brick material	Weight/Chamber	ton	%	ton	%	ton	%	ton	%	ton	%
	Silica brick	134	58.6	150.2	49.2	211.1	63.4	232.8	58.3	214.8	63.6
	Fireclay brick	87.6	38.3	147.4	48.3	94.9	28.5	181	41.4	103.6	30.7
	Insulation brick	1.7	0.7	2.6	0.9	16.1	4.8	12.5	2.9	5.8	1.7
	Common brick	5.4	2.4	5	1.6	10.9	3.3	10.5	2.4	13.6	4
Total	228.7	100	305.2	100	333	100	436.8	105	337.8	100	

表 3 珪石の相変化とその温度、結晶間の膨張収縮⁵⁾
Phase transformation and volume change of silica⁵⁾

Phase transformation	Temperature (°C)	Linear change (%)	Volume change (%)	Transformation speed
α -tridimite ↔ β -Tridimaite	117-163	+0.17	+0.50	Rapid
α -Cristobalite ↔ β -Cristobalite	200-210	+1.00	+2.00-2.80	Rapid
α -Quartz ↔ β -Quartz	573	+0.26-0.45	+0.86-1.30	Rapid
β -Quartz → β -Tridimaite	870	+5.55	+14.4	Very slow
β -Quartz → β -Cristobalite	1250	+6.60	≒+17.4	Very slow
β -Tridimaite → β -Cristobalite	1470	+1.05	≒+0.1	Slow

石れんがを製造する際には、トリジマイト比率を上げ、残存石英を減らすことで、体積変化を小さく抑えることができる。つまり、クリストバライト／トリジマイト比や残存石英量を測定、評価することは珪石れんがの高耐用化にとって非常に重要なポイントになる。また SiO₂ は他成分に比較し熱伝導率が低いため、石炭を効率的に乾留するためには、より緻密化し、炭化室のれんが厚をより薄くするなどして、れんがとして使用する時の熱伝導率を向上させることも重要である。また一方、このためには、熱間強度や、荷重軟化特性の向上も重要なポイントである。

2. コークス炉用珪石れんがの変遷

珪石れんがに関しては、慣用的にいろいろな材質を含んで“珪石れんが”として表現されるが、本報告では石灰乳添加の高純度珪石れんがを“珪石れんが[§](Silica brick)”，粘

土添加の高珪石質粘土れんがを“半珪石れんが[§](Semi-silica brick)”と記載する。

珪石れんがは、コークス炉を構成する主要耐火物であるばかりでなく、製鋼での平炉やガラス熔融炉用の耐火物としても開発されてきた、日本の近代化に大いに貢献した耐火物である。日本製鉄にとっても官営八幡製鐵所設立当時から開発されてきた非常に重要な耐火物であり、その主な歴史は図 2 に示すように 100 年以上にもなる。以下に 4 期に分けてコークス炉用珪石れんがの変遷を概観する。

- (1) 我が国へのコークス炉導入黎明期の輸入耐火物期
- (2) 半珪石れんがの国産化時期
- (3) 珪石れんがの緻密化と特性向上時期
- (4) 近代の珪石れんが適用時期

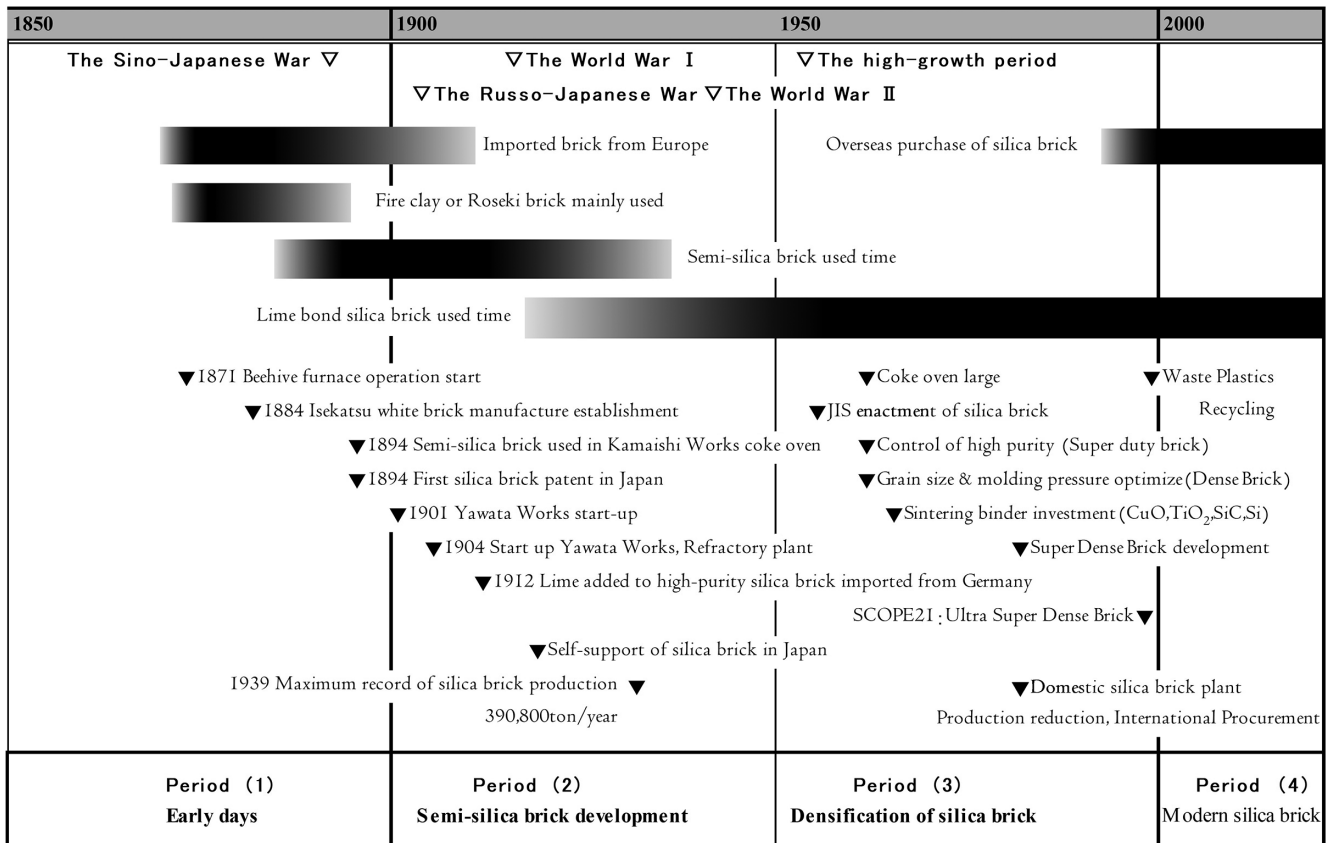


図 2 コークス炉用珪石れんがの変遷模式図
History of silica bricks for coke oven

入と押し出し時に大きな温度変動が生じるコークス炉では非常に使いやすかったと考えられる。加えて原料が豊富なので調達が簡単、焼成温度も粘土れんがと並みで良いので、欧州から導入されたのち、日本でもコークス炉用の汎用耐火物として多用されていたが、1900年頃まで良質なものは輸入品に頼っていたというのが実態であった。

この輸入半珪石れんがの状況を大きく変化させたのは1900年以降、ビーハイブ式のような小型コークス炉から、コッパース式のような大型炉に代わっていく時代での、1904年の官営八幡製鐵所炉材工場の設立と1916年の技術研究所の設立である¹³⁾。技術研究所では急速なコークスの生産量増加と操業条件の過酷化に対応するため、日本各地の珪石原料と粘土原料の探索や、それらを組み合わせ高耐用化する開発や、成形、焼成等のプロセス開発を行った。具体的な原料調達先としては、当時発見された丹波赤白珪石を始め、市島、和歌山、三重、白杵と日本国内はもちろん、中国の旅順、大連などである。その結果、1910年頃からは次第に国産の比率が増えてきたが、白杵の赤白原料が枯渇し始めたため、丹波、若狭の赤白珪石、青白珪石へと珪石の主原料は変わっていった¹⁴⁾。

一方、1912年頃、石灰乳を用いた高純度珪石れんががドイツから“純ダイナスれんが”として紹介されると¹⁵⁾、技術研究所の研究対象は、次第にこのれんがに移っていったが、導入当初は高品位のものが得られず、当時の記録を見ても、かなり苦労したような表現が多々見うけられる。実態としては、一方で半珪石れんがの開発を行いながら、反面“純ダイナスれんが”となりうる原料や焼結助剤の探索を行っていたというのが実態のようである。

その中で、酸化鉄を若干含む日本独特の赤白珪石に高純度な白珪石と、微粉砕が容易な軟珪石を加えたものが特性的に非常に高くなることが判明した。折しも第一次世界大戦(1914～1918年)から日中戦争(1937～1945年)にかけての生産量増大時期であり、実際に使用してみたところ、非常に高い耐用を示すことが判明した。これによりコークス炉用耐火物は、次第に半珪石れんがから高純度珪石れんがに移行していった。1935年頃が、半珪石れんがから珪石れんがへの移行時期であるといわれているが、図らずも、この2つの戦争によるコークス需要がそのきっかけになったものと推察される。

この時期、急速に増大する珪石れんが需要に対応するため、旧日本製鐵(株)では、自製の珪石れんがだけでは賅いきれず、協力関係にあった旧黒崎窯業(株)を強力にバックアップしつつ、新しく旧日本製鐵、旧黒崎窯業の共同出資により、1938年に日本炉材製造(株)を発足させ、3社による供給体制を構築した。ここに旧室蘭地区から八幡地区に至る珪石れんが生産体制が構築されることになる^{16,17)}。

2.3 珪石れんが高耐用化時期

第二次世界大戦前、日本にはコークス炉は30炉団以上あったが、終戦翌年の1946年末には僅か7炉団となっていた。戦後、この状況下を打開し、急増する鉄鋼需要を賄うために、燃焼温度の高温化、稼働率向上が図られたが、結果的にはこれは耐火物にとっては過酷な使用条件、特性面では熱伝導率と荷重軟化点の向上を求めることとなった。また生産量増大を目的にコークス炉の大型化も急速に進み、1960～1970年代の高度成長期では、数多くの大型コークス炉が建設され、7mを超える炉も建設された¹⁸⁾。しかし、この大型化も珪石れんがに対しては、熱伝導率の向上や熱膨張率の低減、熱間高強度化や高温での荷重軟化特性の改善を求めるものであった。これに対応するためには、単に材質改善だけではなく、製造プロセスの改善も求める必要があった。

その主な例は以下のようなものが挙げられる。

- (1) 鉄分やアルミナ成分など不純物を極力含まず、かつトリジマイト化しやすい天然原料の探索と使用
- (2) 粒度構成の最適化による、緻密質化¹⁹⁻²¹⁾
- (3) 石灰乳の添加量の最適化や、CuO、TiO₂、SiC、Si₃N₄や金属Siなどの焼結助剤の添加による緻密化²²⁻²⁵⁾

その結果としての、気孔率等の特性変化を表5に示す²¹⁾。第二次世界大戦前25～27%程度あった気孔率は、1970年近くになると、22%にまで低下し、緻密化していることがわかる。また焼結助剤を積極的に添加する上記(1)～(3)の試みの例を表6に示す¹⁹⁻²⁵⁾。しかしながら製造後の特性は良いものの、寿命の長いコークス炉では、思ったほどの結果は得られなかったようである。この時期に開発され現在も使用されている代表的な珪石れんがの例を表7に示す^{19,25,26)}。現在では、使用部位に応じて使い分けており、炭化室/燃焼室壁は緻密質珪石れんが(Dense brick)を、それ以外の部位には汎用品を使用している。

2.4 現在および今後のコークス炉用耐火物

その後、1975年頃から世界的な鉄鋼需要不況の影響による生産調整や、中国などからの海外安価コークスの輸入といった購買方針の転換によりコークスの自製化は減少していったが、一方、不定形耐火物技術の進歩、例えば、吹付、溶射、あるいは焼付、流し込みといった補修方法の導入や、炉の管理強化や窯口や蓄熱室の積替補修等により、コークス炉の寿命は延び続けた²⁷⁾。このため1979年の室蘭第6コークス炉以降、約30年以上の間、コークス炉の新設や大規模れんが積替補修は行われなかった。

しかし、この期間、国内珪石鉱山の閉鎖や、珪石れんが用焼成窯や製造設備の休止、熟練作業員の減少が続き、2000年を超える頃には、国内耐火物メーカーでのコークス炉用の珪石れんがの大量製造は全く不可能となってしまった。

表 5 1935～1969 年の珪石れんがの特性変化²¹⁾
Characteristics of silica brick from 1935 to 1969²¹⁾

▽ The World War II

Year			1935	1940	1945	1950	1955	1959	1965	1967	1969
Chemical composition	SiO ₂	mass%	92.30	93.60	93.91	94.05	93.67	94.80	94.64	94.92	94.82
	Al ₂ O ₃		1.45	1.23	0.87	0.88	0.91	0.41	0.74	0.82	0.91
	Fe ₂ O ₃		1.50	2.47	1.50	1.33	1.44	0.95	1.14	1.08	0.89
	MnO		-	-	0.12	0.18	0.13	0.06	0.06	-	-
	CaO		4.40	3.00	3.12	2.78	3.00	3.40	3.66	2.53	2.67
	MgO		0.40	0.47	0.15	0.18	0.15	-	-	0.23	0.22
Refractoriness	SK		31	31	32	32	32	32	32+	32+	32+
Apparent density			2.34	2.35	2.33	2.33	2.32	2.32	2.33	2.32	2.32
Bulk density			1.76	1.70	1.75	1.77	1.79	1.79	1.80	1.81	1.82
Apparent porosity		%	24.9	27.6	24.8	24.0	23.0	22.9	22.8	22.2	21.6
Refractoriness under load T ₂		°C	-	-	1603	1628	1623	-	1617	1624	1630
Crushing strength		MPa	-	-	33	34	43	40	48	51	64
Thermal expansion	1000°C	%	-	-	1.12	1.14	1.18	1.11	1.19	1.15	1.15

表 6 各種焼結助剤添加の試みの例¹⁹⁻²⁵⁾
Example of attempts of various sintering aid added¹⁹⁻²⁵⁾

Additive material			Cu ₂ O: 5%	TiO ₂ : 3%	Si ₃ N ₄ : 5% NH ₄ NO ₃ : 3%	M-Si: 10%
Chemical composition	SiO ₂	mass%	91.5	93		
	Al ₂ O ₃			0.5		
	Ca(OH) ₂		3.5	3.2		
	Fe ₂ O ₃			0.3		
Bulk density			1.92	1.96	1.94	1.96
Apparent porosity		%	20	18	15.4	15.5
Modulus of rupture		MPa	8.5	9.9		
Cold crushing strength		MPa		50		78
Thermal conductivity		W/(m·K)	1.64 at 1070°C	1.86 at 1093°C		1.76 at 400°C

表 7 代表的な珪石れんがの特性^{19, 25, 26)}
Typical silica brick example that is currently used^{19, 25, 26)}

Silica brick type			Normal brick	Dense brick	Super dense brick	Ultra super dense brick
Additive material			CaO	CaO	CaO, Si ₃ N ₄	CaO, M-Si
Chemical composition	SiO ₂	mass%	95	95	96	
	Al ₂ O ₃		1.0	1.0	1.0	
	Fe ₂ O ₃		0.8	0.8	0.7	
Apparent specific gravity			2.31	2.32	2.27	
Bulk density			1.79	1.83	1.94	
Apparent porosity		%	22	19	15	9.7
Cold crushing strength		MPa	60	70	95	
Refractoriness under load T ₁		°C	1640	1660	1650	
Thermal expansion	1000°C	%	1.20	1.20	1.20	
Thermal conductivity	800°C	W/(m·K)	1.81	1.93	2.28	2.44

2000 年前後から、中国からの輸入コークスの価格が急騰したため、安定した鉄鋼生産にはコークスの自製化が再び必須になってきた。このため 30 年ぶりの本格的な建設になったのが、大分第 5 コークス炉である。この炉は、従来の炉と異なりコークス炉に装入する前に事前処理工程で石炭を急速加熱処理することによって、コークスの品質を向上させるとともに、製造時間(乾留時間)を大幅に短縮でき

る“SCOPE21 (Super Coke Oven for Productivity and Environmental enhancement toward the 21th century)”を採用したことが特徴である。事前に建設されたパイロットプラントでは、いろいろな試験が行われた。

主な成果として耐火物面では、前述の金属 Si を添加し焼成時の酸化膨張での空隙充填を狙った高熱伝導性の超緻密質れんが(Ultra super dense brick)の実機化開発であり、

気孔率 10%以下、1000℃での熱伝導率 2.44 W/(m·K) を達成したことである。この材質を使用し、70mm 厚の炭化室壁れんがに適用し好結果を示したが、試用期間は 1 年のみで、長期安定性や建設コストの悪化が懸念されたため²⁶⁾、1 号機となる大分第 5 コークス炉での採用は断念した。

一方、この炉を建設するにあたり一般部位で使用する珪石れんがの国内調達を試みたが、パイロットプラント程度の千トン規模では可能なものの、今後の日本製鉄の日鉄式コークス炉を構成する高精度でかつ大型の珪石れんがを 1~3 万トン規模で国内で安価に製造するのは、原料調達上や環境規制上などから非常に難しく、製造能力の大きな海外メーカーの探索や、長距離の搬送技術の改善などが必須であるということ認識した。2000 年以降の建設あるいはれんがの大規模積替を行った炉の一覧を表 8 に示す。室蘭第 6 コークス炉、名古屋第 5 コークス炉など、最近のコークス炉では、中国やインド、欧州など世界中から 100% 輸入した珪石れんがを使用している。

これは、あたかも 100 年前の明治の輸入れんが時代を思わせる状況であるが、同じ“珪石れんが”といえども、原料や製造プロセスの異なる海外製品を多量に購入することになるので、購入時の耐火物の品質、外観寸法等の状況を確認し、正しく評価することが必要である²⁸⁾。日本では

表 8 最近の日本製鉄における建設、積替工事例
New construction of coke oven in recent Nippon Steel

Works/Battery	Startup	Remark
Oita #5	Feb. 2007	New construction SCOPE
Muroran #6	Jun. 2007	Revamping
Muroran #5 East	Dec. 2011	Revamping
Nagoya #5	Mar. 2013	New construction SCOPE
Kashima #1 F	Aug. 2016	Revamping
Kimitsu #4	Jan. 2017	Revamping
Kashima #2 F	Jun. 2018	Extension
Muroran #6 West	May 2018	Extension
Kimitsu #5	Jan. 2017	Revamping

1924 年に最初の日本標準規格の中で耐火物の項が制定され、その後の暫定規格を経て、1949 年の耐火物技術協会設立時の規格専門委員会による日本工業規格 (JIS) および、1955 年の改訂版が現在の規格の原型になっている²⁹⁾。近年の国際化に従い、耐火物も DIN 規格や ASTM 規格、さらには ISO 規格との整合性を図るなど、規格に関する議論は耐火物技術協会の標準化委員会を中心に活発な活動が続いている。

珪石れんがに関しては、1955 年に JIS R 2303 として制定されたが、コークス炉用珪石れんがの製造比率が非常に大きく、大型複雑形状も製造できるようになったため 1970 年に汎用珪石れんがの JIS R 2303 を分け、JIS R 2401 として新たに“コークス炉用珪石れんが”として制定した。その後、1976 年に圧縮強度の追加と、見かけ気孔率が厳格化されたのち、1995 年に正式に ISO 単位化されるとともに、異形れんがの抜き取り検査が緩和された。しかし、その頃から国内での珪石れんがの製造がほとんど行われなくなったため、2000 年に廃止された。

また元の JIS R 2303 も 2002 年に廃止されたため、正式な珪石れんがの JIS は現在無い。表 9 に、1995 年版 JIS R 2401 に規定された最終版の珪石れんがの規格と、同じ 1995 年の DIN 規格の代表的な項目と値を示す³⁰⁾。両規格とも関連規格として抜き取り検査方法や諸特性の分析方法も規定されているが、JIS と DIN 規格とでは、測定項目や規格値が微妙に異なっていることがわかる^{30,31)}。増加していく輸入珪石れんがを評価するため、本 JIS R 2401 をベースに独自の試験法も組み合わせて日本製鉄炉材規格とし、購入の際の基準にしている。

海外品を購入し使用する際の最も大きな問題点は、規格に対する考え方が国によって大きく異なる点である。例えば、日本では、れんが購入に際しては JIS 遵守が基本であり、決められた検査において、規格値から外れるものは、返品や良品への差し替えが原則である。しかし、ドイツを

表 9 珪石れんがの JIS と DIN 規格の比較³⁰⁾
Comparison of JIS and DIN standards of silica brick³⁰⁾

Silica brick type	JIS R 2401 (1995)			DIN 1089-1 (1995)		
	SC1 (CaO)	SC2 (CaO)	SC3 (CaO)	KN (CaO)	KD (CaO)	KS (CaO)
Additive material	≥93	≥93	≥93	≥94.5	≥95	≥95
Chemical composition	SiO ₂	1.5≥	1.5≥	-	2.0≥	1.5≥
	Al ₂ O ₃	2.0≥	2.0≥	3.0≥	1.0≥	1.0≥
	Fe ₂ O ₃	-	-	-	3.0≥	3.0≥
	CaO	-	-	-	0.35≥	0.35≥
	R ₂ O	-	-	-	-	0.35≥
Apparent specific gravity	2.35≥	2.35≥	2.35≥	-	-	-
Apparent porosity	%	22≥	24≥	26≥	24.5≥	22.0≥
Cold crushing strength	MPa	≥34.323	≥29.420	≥19.613	≥28	≥35
Refractoriness under load T ₁ (0.2 MPa)	°C	≥1580	≥1580	≥1550		
Creep-in compression Z5-25*		-	-	-	≥0.12	≥0.12
Thermal expansion 1000°C	%	1.25≥	1.25≥	1.25≥	-	-

* 1°C/min up to 1450°C, maximum load 0.5 MPa

始めとする欧州では、DIN は、価格交渉のガイドラインととらえていることが多く、抜き取り検査で規格外品が見つからない限り、実築炉での良品への差替納入は行わない。また中国では、規格は目標値であるとともに、ロット内の合格品の数や合格項目の数で各形状の価格を決め、規格外品は、築炉工事でのれんが加工や補修を行ったうえで使用するを前提に非常に安価に販売することが多い。

このように、国により規格に対する考え方が異なるので、今後の国際調達のためには文化や環境などを考慮し、その考え方の違いを充分認識したうえで、価格交渉や契約を行うことが重要である。

一方、コークス炉側にも、新たな機能付加が求められており、それに対応するような珪石れんがが求められている。例えば環境問題に結びつく廃プラスチック処理³²⁾に対しては、原料となるプラスチックに含まれる塩素等の侵食性の高いガスに対する耐用性向上が、また今後のエネルギー源として期待される水素発生炉³³⁾としての機能に対しては、珪石れんがに含まれる酸化鉄等の不純物還元による組織劣化が懸念されるため、今後はより高純度な珪石れんがが求められることも考えられる。

3. まとめ

- (1) 我が国および日本製鉄で使用されているコークス炉用珪石れんがの変遷を4期に分けて概説した。粘土質、ろう石質の輸入れんがに始まり、国産の半珪石れんがを経て、石灰乳や様々な焼結助剤を用いた現代の緻密質高純度珪石に至る経緯と内容を述べたが、粘土れんがや半珪石れんがが使用されていた時期が意外に長く、炉体の耐用向上にも寄与していたと推測する。今後のコークス炉の建設コスト最適化のためには、このような過去に使用していた安価材料の評価を行うことも必要である。
- (2) 日本製鉄における珪石れんがの歴史は日本の珪石れんがの歴史と密接な関わりを持っているが、原料の枯渇化や環境規制など、国産品での調達が不可能になってしまった現在、輸入品に頼らざるを得ないのが事実である。購入に際しては、国によって異なる規格の内容を正しく認識するとともに、規格そのものに関する考え方についても日本と大きく異なる点を考慮したうえで、事前調査や材質評価をしっかりと行って購入することが重要である。
- (3) コークス炉用耐火物はコークス炉の構造や使用条件との関係が深く、過去いろいろな開発が行われてきた。またコークス炉自身についても新しい機能が付加されていくことが考えられる。今後、耐火物技術のみで解決できないことも多々あると思うが、炉体設計面や操業面、機械設備面など多方面の技術者と議論を重ね、耐火物を使いこなしていく技術開発も重要になってく

ると考えられる。

以上、本報告は限られた紙面で100年以上にわたる日本製鉄、あるいは日本でのコークス炉用耐火物の変遷に関して、その珪石れんがの一部を紹介したにすぎない。海外れんが調達や築炉工事を行う場合に必須となる外観寸法等の詳細規格や使用後れんがの変化実態と損傷機構、炉内監視装置や管理技術²⁷⁾、補修やりサイクル技術^{34,35)}、など詳細な技術内容に関しては報告できなかった点も多く、それぞれに関する各種成書や論文などを参照されたい。

参考文献

- 1) 中村正和：コークス技術の系統化調査. 2016, p.9
- 2) 真田雄三：鉄と鋼. 96(5), 2(2010)
- 3) 開田高生：コークス技術年報. 東京, 燃料協会, 1963, p.108
- 4) 日本鉄鋼協会編：鉄鋼便覧. 製鉄製鋼, 第3版. 東京, 丸善, 1969, p.177
- 5) Brunk, F.: Cokemaking International. 2000, p.37
- 6) 吉木文平：耐火物工学. 第3版. 東京, 技報堂, 1965, p.237, 304
- 7) 竹内清和：耐火れんがの歴史. 第2版. 東京, 内田老鶴圃, 1990
- 8) 高山甚太郎 ほか：耐火煉化石試験報文. 大日本窯業協会雑誌. 75(2), (1893)
- 9) 黒田泰三：耐火物年鑑. 第1巻. 初版. 日本耐火物協会, 1941
- 10) DIN1089-2 Refractories for Use in Coke Oven Part2 Fireclay Bricks Site2. Feb., 1995
- 11) 高良淳：燃料協会誌. 20(221), 160(1940)
- 12) 燃料協会：日本のコークス炉変遷史. 1962, p.48
- 13) 寄田栄一：耐火物. 54(12), 628(2002)
- 14) 八幡製鐵所所史編纂実行委員会：八幡製鐵所八十年史部門誌. 上巻, 東京, 新日本製鐵八幡製鐵所, 1980, p.417
- 15) 陶磁棲生：大日本窯業協会雑誌. (290), 41(1916)
- 16) 黒崎窯業75年史編集委員会：黒崎窯業75年史. 初版. 北九州市, 黒崎窯業, 1994, p.28
- 17) 播磨耐火れんが30年史編纂委員会：播磨耐火れんが30年史. 初版. 高砂市, 播磨耐火れんが, 1980, p.1
- 18) 耐火物技術協会：窯炉工学. 初版. 東京, 耐火物技術協会, 1983, p.346
- 19) 林武史：燃料協会誌. 46(8), 568(1967)
- 20) 竹内清和：コークスサーキュラー. 18(2), 76(1969)
- 21) 耐火物技術協会編：新しい窯炉とその耐火物. 再版. 東京都, 耐火物技術協会, 1973, p.54
- 22) 古海宏一：コークスサーキュラー. 27(2), 89(1978)
- 23) Price, J.O. et. al: Indust. Heat. 33(6), 1130(1966)
- 24) Dana, J.D.: System of Mineralogy. Silica Minerals, 3. 7th Ed. London, Chapman & Hall, 1952
- 25) 小出一成 ほか：セラミックス. 8(10), 816(1973)

- 26) 日鉄技術情報センター：平成 21 年度追跡評価調査事業石炭高度転換コークス製造技術の開発プロジェクトの追跡評価のための調査報告書. 2010, p.161, 180
- 27) 筒井康志, 笠井清人：新日鉄技報. (388), 54 (2008)
- 28) 筒井康志, 笠井清人 ほか：日本セラミックス協会年会秋季シンポジウム予稿集. 2008F, 2008, p.334
- 29) 寄田栄一：耐火物. 60 (2), 108 (2008)
- 30) 例えば, JIS ハンドブック耐火物編：JIS R 2401 コークス炉用
けい石れんが, 日本規格協会, 1995
- 31) 耐火物技術協会：耐火物. 22 (3), 146 (1970)
- 32) 加藤健次, 野村誠治 ほか：新日鉄技報. (384), 69 (2006)
- 33) 原田道昭, 川村靖 ほか：水素エネルギーシステム. 35 (1), (2010)
- 34) 西口英邦 ほか：品川技報. (61), 114 (2018)
- 35) 平櫛敬資 ほか：製鉄研究. (305), 128 (1981)



笠井清人 Kiyoto KASAI
設備・保全技術センター 無機材料技術部
炉材エンジニアリング室
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511