

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2012/011538 A1

PCT

(43) 国際公開日
2012 年 1 月 26 日(26.01.2012)

- (51) 国際特許分類:
C10L 9/10 (2006.01) C10L 10/04 (2006.01)
C10L 9/08 (2006.01) F23K 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/066610
- (22) 国際出願日: 2011 年 7 月 21 日(21.07.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-164763 2010 年 7 月 22 日(22.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目 1 0 番 2 6 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 朴 海洋 (PAK Haeyang), 秋山 勝哉 (AKIYAMA Katsuya), 田窪 陽司 (TAKUBO Yoji).
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 1 0 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

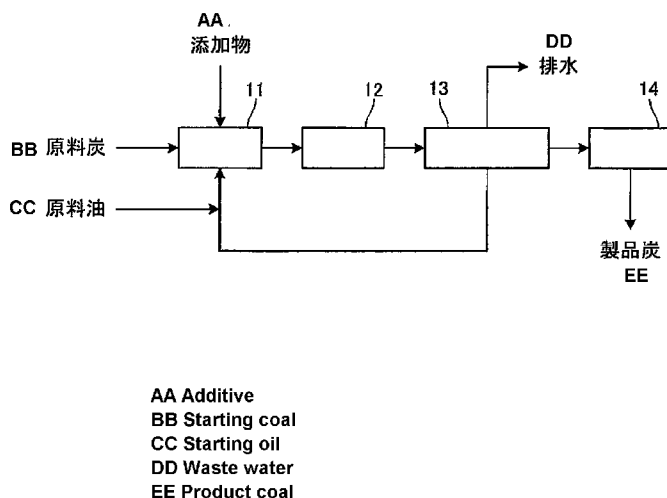
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR REFORMING SOLID FUEL

(54) 発明の名称: 固体燃料の改質方法

[図2]



(57) Abstract: Provided is a method for reforming solid fuel, with which it is possible to reduce the percentage of molten liquid in ash and prevent deposition of ash on a boiler. Starting coal and starting oil are fed to a mixing part (11) and mixed, and additives comprising at least one of a magnesium compound and an aluminum compound are fed to the mixing part (11) and added to the mixture in the mixing part (11) to form a starting slurry. The starting slurry is then fed to a heating part (12) and heated. The heated starting slurry is then fed to a solid-liquid separating part (13) and subjected to solid-liquid separation. The solid content that has been separated from the liquid content is passed to a molding part (14), dried, and extracted as product coal.

(57) 要約: 本発明は、灰中融液割合を低減させることで、ボイラに灰が付着するのを抑制することが可能な固体燃料の改質方法を提供する。本発明においては、原料炭と原料油とを混合部 11 に供給し

て混合し、マグネシウム系化合物およびアルミニウム系化合物少なくとも一方を含む添加物を混合部 11 に供給して混合部 11 内の混合物に添加することで、原料スラリーを形成する。その後、原料スラリーを加熱部 12 に供給して加熱する。そして、加熱後の原料スラリーを固液分離部 13 に供給して、固液分離する。液体分から分離された固体分を成形部 14 に送って乾燥させ、製品炭として取り出す。

明 細 書

発明の名称： 固体燃料の改質方法

技術分野

[0001] 本発明は、ボイラの燃料である固体燃料の改質方法に関する。

背景技術

[0002] 固体燃料を燃料とするボイラには、粉砕機で粉砕された固体燃料が、搬送用空気とともに供給される。ボイラは、供給された燃料をバーナなどで燃焼させて熱を発生させる火炉と、火炉の上方から下流にわたって配置され、内部に燃焼ガスを流動させて熱交換を行う伝熱管群と、を備えている。

[0003] このようなボイラの燃料として、水分を多く含む褐炭などの劣質な低品位炭を利用することは、特に海外炭の利用率が高い日本では限定的である。その理由は、水分除去に大きな熱損失を要する低品位炭をわざわざ高いコストをかけて輸送してくるメリットが少ないためである。

[0004] 特許文献 1 は、自然発火性を失わせると共に全体としてカロリーアップされた多孔質炭を原料とする固形燃料及びその製造方法を開示している。この固形燃料は、重質油分と溶媒油分とを含む混合油を多孔質炭と混合してスラリー状態とし、これを例えば 100～250℃に加熱して、細孔内水分を混合油に入れ替えることにより製造される。このような固形燃料は、ボイラの燃料として利用された場合にも、熱損失を低減させることができる。

[0005] しかしながら、水分が除去されたとしても、低品位炭をボイラに利用するには、ボイラへの灰付着量を抑制する必要がある。高品位な瀝青炭と比較して、石炭化度の低い低品位炭の灰分含有率は低いが、低品位炭には灰の融点が高いものが多い。これらの低品位炭をボイラに利用すると、灰が火炉の壁面や伝熱管群に付着して堆積するスラッシングやファウリングが生じて、ボイラの収熱が悪くなったり、堆積した灰がボイラの炉底部を閉塞したりするトラブルが発生する可能性がある。

[0006] したがって、低品位炭をボイラに利用するには、低品位炭を複数種類の高

品位な瀝青炭と混合することで、ボイラへの灰付着量を抑制する必要がある。本発明者らは、ボイラ内で燃焼により溶融し、ボイラ内の燃焼空気の気流に乗って浮遊して炉壁や伝熱管群に付着する成分であるスラグに着目し、ボイラへの灰付着量を抑制することが可能な低品位炭と高品位炭との混合比率の決定方法を見出し、すでに特許出願している。その方法では、各固体燃料について算出されたスラグ割合（灰中融液割合）と灰成分の組成とに基づいて、ボイラにおける灰中融液割合が基準値以下になるように、複数種類の固体燃料の混合比率が決定される。灰中融液割合が50～60重量%の範囲を基準値とするのが望ましい。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特許第2776278号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ところで、上記方法では、低品位炭と高品位炭とを混合してボイラに利用する際に、灰中融液割合（スラグ割合）が基準値以下になるように、混合比率を決定するのであるから、灰中融液割合は基準値に対して十分に低いことが好ましい。さらには、低品位炭の灰中融液割合が十分に低くなれば、低品位炭を高品位炭と混合させることなく、低品位炭単独でボイラに利用できる可能性が高まる。

[0009] 本発明の目的は、灰中融液割合を低減させることで、ボイラに灰が付着するのを抑制することが可能な固体燃料の改質方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の固体燃料の改質方法は、原料炭と原料油とを混合し、マグネシウム系化合物およびアルミニウム系化合物の少なくとも一方を含有する添加物を添加して原料スラリーを形成するステップと、前記原料スラリーを加熱するステップと、加熱後の前記原料スラリーを固液分離するステップと、固液

分離された前記原料スラリーのうち、固体分を乾燥して製品炭とするステップと、

を有することを特徴とする。

[0011] 灰の収縮率が高いほど、灰は固体から融液（溶融スラグ）になる。上記の構成によれば、原料炭と原料油との混合物にマグネシウム系化合物およびアルミニウム系化合物の少なくとも一方を添加することによって、灰の収縮率が低下して灰が融液になりにくくなる。これにより、製品炭における灰中融液割合（スラグ割合）が低下する。

[0012] ここで、「灰中融液割合」は、一定量の固体状の灰のうち、ある温度、雰囲気条件において、融液（溶融スラグ）になった割合を意味する。また、「スラグ」は、燃焼により溶融し、ボイラ内の燃焼気流に乗って浮遊し、炉壁や伝熱管群に付着する成分を意味する。

[0013] また、一般に、製品炭における無機化合物の添加割合が増えるほど、製品炭中に含まれる無機物質が増加するため、スラグ増加率も高くなる。しかしながら、マグネシウム系化合物やアルミニウム系化合物においては、添加割合が増加するほど、製品炭における灰中融液割合が低下して、スラグ増加率が低下する。

[0014] ここで、「スラグ増加率」は、無機化合物の添加前後のスラグ生成量の比である。また、「スラグ生成量」は、供給される石炭中の灰重量や添加する無機化合物の重量を灰中融液割合に掛けた値である。

[0015] また、本発明の固体燃料の改質方法においては、前記マグネシウム系化合物および前記アルミニウム系化合物の少なくとも一方の添加割合は、前記製品炭における灰中融液割合が60重量%（wt%）以下になるように決定されることが好ましい。上記の構成によれば、特にボイラ内で灰付着が起こりやすい温度である1573K近傍においても、製品炭における灰中融液割合が60wt%以下になるように、マグネシウム系化合物やアルミニウム系化合物が添加される。これにより、製品炭における灰中融液割合が、複数種類の固体燃料の混合比率を決定する際の基準値以下になり、灰付着率が低下す

る。このような製品炭をボイラに利用することで、ボイラへの灰付着量を抑制することができる。

[0016] また、本発明の固体燃料の改質方法において、前記マグネシウム系化合物および前記アルミニウム系化合物の少なくとも一方の添加割合が、石炭灰に対して25wt%以上50wt%以下であることが好ましい。上記の構成によれば、マグネシウム系化合物およびアルミニウム系化合物の少なくとも一方を、25wt%以上50wt%以下の添加割合で、原料炭と原料油との混合物に添加することで、製品炭における灰中融液割合を好適に低減させることができる。

[0017] また、本発明の固体燃料の改質方法において、前記マグネシウム系化合物および前記アルミニウム系化合物の少なくとも一方の平均粒径が5 μ m以下であることが好ましい。マグネシウム系化合物やアルミニウム系化合物の平均粒径が灰よりも小さく、細くなるほど、灰付着抑制効果が大きくなる。灰の平均粒径は6.8 μ m程度であるので、マグネシウム系化合物およびアルミニウム系化合物の少なくとも一方の平均粒径を5 μ m以下とすることによって、ボイラへの灰付着を好適に抑制することができる。

[0018] また、本発明の固体燃料の改質方法において、前記添加物が、前記マグネシウム系化合物を70wt%以上含有していることが好ましい。上記の構成によれば、マグネシウム系化合物を70wt%以上含有する添加物を、原料炭と原料油との混合物に添加することで、製品炭における灰中融液割合を好適に低減させることができる。

発明の効果

[0019] 本発明の固体燃料の改質方法によると、原料炭と原料油との混合物にマグネシウム系化合物およびアルミニウム系化合物の少なくとも一方を添加することによって、灰の収縮率が低下して灰が融液になりにくくなり、製品炭における灰中融液割合（スラグ割合）が低下する。また、マグネシウム系化合物やアルミニウム系化合物の添加割合が増加するほど、製品炭における灰中融液割合が低下して、スラグ増加率が低下する。灰中融液割合が低下すると

、製品炭の灰付着率が低下するので、このような製品炭をボイラに利用することによってボイラへの灰付着量が抑制される。

[0020] さらに、低融点灰を含有する低品位炭を原料炭として、マグネシウム系化合物およびアルミニウム系化合物の少なくとも一方を添加することにより、灰中融液割合を低減させ、灰付着率を低減させた製品炭が得られる。これにより、低品位炭を瀝青炭などの高品位炭と混合させることなく、低品位炭単独でボイラに利用することができるようになる可能性が高くなる。

[0021] このように、原料炭と原料油との混合物にマグネシウム系化合物およびアルミニウム系化合物の少なくとも一方を添加することで、製品炭における灰中融液割合を低減させることができ、製品炭の灰付着率を低減することができる。このような製品炭をボイラに利用することで、ボイラに灰が付着するのを抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]ボイラを示す概略図である。

[図2]原料炭の改質方法の説明図である。

[図3] 1 5 7 3 Kにおける灰中融液割合と灰付着率との関係を示す図である。

[図4]温度と灰中融液割合との関係を示す図である。

[図5]温度と灰の収縮率との関係を示す図である。

[図6]無機化合物の添加割合とスラグ増加率との関係を示す図である。

[図7]石炭灰に対するマグネシウム系化合物およびアルミニウム系化合物の添加割合と灰中融液割合との関係を示す図である。

[図8]添加物中のM g O含有率と灰中融液割合との関係を示す図である。

[図9]添加物中のM g O含有率と灰中融液割合および灰付着量との関係を示す図である。

[図10]石炭灰の粒子径分布を示す図である。

[図11]石炭灰に対するM g O試料の添加割合と灰付着量との関係を示す図である。

[図12]温度と灰中融液割合との関係を示す図である。

[図13]温度と灰の収縮率との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の好適な実施の形態について、図面を参照しつつ説明する。

[0024] [第1実施形態]

(ボイラの構成)

本実施形態による改質方法で形成される製品炭は、固体燃料としてボイラに利用される。図1に示すように、ボイラ7は、固体燃料を保持するホッパ1、2と、ホッパ1、2から供給される固体燃料の供給量を調整する供給量調整装置3a、3bと、ホッパ1、2から供給された固体燃料を混合する混合機4と、混合機4で混合された固体燃料を粉砕して微粉炭にする粉砕機5と、粉砕機5から搬送用空気と共に供給された微粉炭を燃料として燃焼させるバーナ6と、供給量調整装置3a、3bを制御する演算器9と、を有している。ボイラ7は、微粉炭を燃焼させて熱を回収する。

[0025] ホッパ1とホッパ2とは、互いに灰の性状が異なる固体燃料をそれぞれ保持している。ここで、固体燃料は、石炭、污泥炭化物、バイオマス燃料等を含む。なお、ホッパの数は2つに限定されず、1つであっても2つ以上であってもよい。ホッパ1から混合機4に供給される固体燃料の供給量は、供給量調整装置3aにより調整され、ホッパ2から混合機4に供給される固体燃料の供給量は、供給量調整装置3bにより調整される。

[0026] なお、図示していないが、ボイラ7は、粉砕機5から供給された微粉炭を、バーナ6等で燃焼させて熱を発生させる火炉と、火炉の上方から下流にわたって配置され、内部に燃焼ガスを流動させて熱交換を行う伝熱管群と、を備える。ボイラ7で発生した燃焼ガスは、煙突から排出されるようになっている。また、伝熱管群は、火炉の上方に所定の間隔で並列配置された二次加熱器、三次加熱器、最終加熱器、および二次再熱器を備える上部伝熱部と、火炉の後部に配置された一次加熱器、一次再熱器、および節炭器を備える後部伝熱部と、を有している。

[0027] 演算器9は、固体燃料の水分含有率、発熱量、灰分含有率、灰成分の組成

等の性状をデータとして予め集積している。演算器 9 は、固体燃料の混合比率をパラメータとして用い、混合した燃料の灰成分の組成を、予め測定された各固体燃料の灰成分の組成から算出する。また、演算器 9 は、予め測定した灰中融液割合（スラグ割合）と灰付着率との関係から、灰付着率が 5 ～ 7 % 程度と低くなる灰中融液割合の値（基準値）を決定する。そして、演算器 9 は、灰中融液割合が決定された基準値以下となる灰組成になるように、熱力学平衡計算により、各固体燃料の混合比率を決定する。ここで、燃料となる固体燃料の供給量は、ボイラに投入される熱量が一定になるように決定されている。

[0028] そして、演算器 9 は、決定された各固体燃料の混合比率に基づいて、供給量調整装置 3 a, 3 b をそれぞれ制御する。これにより、ホッパ 1, 2 からボイラ 7 への固体燃料の供給量が調整される。

[0029] ここで、本実施形態で用いられる灰付着特性の評価指標である「灰中融液割合」は、一定量の固体状の灰のうち、ある温度、雰囲気条件において、融液（溶融スラグ）になった割合を意味する。また、「スラグ」は、燃焼により溶融して、ボイラ内の燃焼気流に乗って浮遊し、炉壁や伝熱管群に付着する成分を意味する。灰中融液割合は、各固体燃料及び各固体燃料の混合条件に応じて算出される。ここで、灰中融液割合は、予め測定した各固体燃料の灰が、ある条件（温度、雰囲気ガス組成）において熱力学的に最も安定する状態、つまり、ギブズ (Gibbs) の自由エネルギー (ΔG) がゼロに近くなる状態の組成や相（気相、固相、液相）を、熱力学平衡計算により算出することにより求められる。このときの灰組成は、数種類の石炭をある割合で混合させた後の灰組成である。

[0030] なお、熱力学平衡計算においては、ボイラ壁への灰付着が顕著に発生するバーナ近傍の雰囲気温度と、雰囲気ガス組成と、が用いられる。しかしながら、バーナ近傍の雰囲気温度及び雰囲気ガス組成に限られず、灰の付着が生じやすい伝熱管群など所望の部分の雰囲気温度及び雰囲気ガス組成に基づいて熱力学平衡計算を行ってよい。これにより、ボイラ内部の各部分における

灰中の灰中融液割合を適正に求めることができ、複数種類の固体燃料の適切な混合比率を計算することができる。なお、上述の形態に限られず、ボイラ設計上の最高雰囲気ガス温度及びその部位の雰囲気ガス組成を用いて、熱力学平衡計算を行ってもよい。また、ボイラ設計上、還元度が最も高い（COやH₂などの還元性ガスの濃度が最も高い）雰囲気ガス組成とその部位の温度を用いてもよい。このような場合には、ボイラの炉内の燃焼温度に依存せず、混合比率を決定することができる。

[0031] なお、上述の形態に限られず、灰中融液割合の算出は、予め各固体燃料の灰を加熱し、各温度及び雰囲気ガス組成において測定した灰中融液割合に基づいて行ってもよい。これにより、実際のボイラの状況に合わせた灰中融液割合を求めることができる。また、灰中融液割合は、熱機械分析装置（TMA（Thermo Mechanical Analysis）装置）を用いて、実際の石炭灰の収縮率から算出してもよい。

[0032] また、「灰付着率」は、ボイラの炉内に挿入した灰付着プローブへの衝突灰量に対する灰付着プローブへの付着灰量の比であり、灰の付着しやすさを意味し、次式で表される。なお、「灰付着プローブへの衝突灰量」は、灰付着プローブの投影面積に衝突する灰の総量であり、固体燃料の供給量、灰分含有率及びボイラの炉形状によって求められる。

[0033] [数1]

$$\text{灰付着率[wt\%]} = \frac{\text{付着灰量[kg]}}{\text{灰付着プローブへの衝突灰量[kg]}} \times 100$$

[0034] なお、灰付着率の算出は、ボイラ7ではなく、燃焼試験炉や実缶ボイラを用いて行ってもよい。

[0035] （原料炭の改質方法）

次に、上記の構成のボイラに利用される固体燃料としての原料炭の改質方法について説明する。

[0036] 図2に示されるように、まず、低品位炭などの原料炭と、原料油と、が混

合部 1 1 に供給されて混合される。また、マグネシウム系化合物（無機化合物）である MgO を含有する添加物が混合部 1 1 に供給されると共に、混合部 1 1 内の混合物に添加されることで、原料スラリーが形成される。

[0037] 添加物は、70 wt %以上、好ましくは90 wt %以上の MgO を含有している。 MgO の平均粒径は5 μm 以下、好ましくは0.2 μm 程度である。固体燃料の無機成分に対する MgO の添加割合は、25 wt %以上50 wt %以下である。なお、マグネシウム系化合物は、酸化物である MgO に限定されず、 $MgCO_3$ や $Mg(OH)_2$ であってもよい。

[0038] 次に、原料スラリーが加熱部 1 2 に供給され、操作圧での水の沸点近傍まで予熱された後、例えば140℃、4気圧の条件で油中脱水を行うことで、水分が除去される。

[0039] 続いて、加熱後の原料スラリーが固液分離部 1 3 に供給され、沈降、遠心分離、濾過、圧搾等任意の手段によって固液分離される。分離された液体分のうち、水分は排出され、油分は原料油として混合部 1 1 でリサイクルされる。一方、分離された固体分は、成形部 1 4 に送られて乾燥され、製品炭として取り出される。取り出された製品炭は、固体燃料としてボイラ 7（図 1 参照）に使用される。

[0040] （灰中融液割合と灰付着率との関係）

次に、灰中融液割合と灰付着率との関係について説明する。図 3 は、特にボイラ内で灰付着が起こりやすい温度である1573 Kにおける、様々な混合炭の灰中融液割合と灰付着率との関係を示している。図 3 より、火炉内の雰囲気温度及び雰囲気ガス組成において、灰中融液割合が60 wt %を越えると、灰付着率が急激に増大することがわかる。言い換えれば、灰中融液割合を60 wt %以下にすることで、灰付着率を下げるができる。本実施形態において、灰付着率が低くなる灰中融液割合の値である基準値は、50～60 wt %である。図 1 において、演算器 9 は、灰中融液割合が決定された基準値以下となるような灰組成になるように、熱力学平衡計算によって各固体燃料の混合比率を決定している。

[0041] (温度と灰中融液割合および灰の収縮率との関係)

次に、温度と灰中融液割合との関係、および、温度と灰の収縮率との関係について説明する。図4は、上記の方法で灰中融液割合を算出した計算結果である。図5は、灰サンプルの温度を変化させながら、荷重を加えてその物質の変形を測定する熱機械分析 (TMA, Thermo Mechanical Analysis) により灰の収縮率を求めた結果である。灰サンプルとして、MgOが添加されない低品位炭（ここでは、改質褐炭の灰）(a) と、MgOが25wt%添加された改質褐炭の灰 (b) と、が用いられる。ここで、灰の収縮率が高いほど、灰サンプルが固体から融液（溶融スラグ）になることを意味しており、温度が高くなるほど灰中融液割合および灰の収縮率は高くなる。

[0042] 図4および図5から、灰サンプルにMgOを添加することで、熱力学平衡計算により算出された灰中融液割合においても、測定された灰の収縮率においても、劇的な低下が認められる。つまり、灰サンプルにMgOを添加すると、灰の収縮率が低下して灰が融液になりにくくなり、灰中融液割合が低下する。特にボイラ内の灰付着が起こりやすい1573K近傍における灰中融液割合は40wt%程度まで低下し、図3に示された閾値（60wt%）を下回る。これにより、図3に示されるように、灰付着率が低下するので、低融点灰を持つ低品位炭と高品位な瀝青炭との混炭ではなく、低品位炭単独でボイラに利用することができる可能性が高い。

[0043] (無機化合物の添加割合とスラグ増加率との関係)

図6は、様々な無機化合物を石炭灰に添加したときの無機化合物の添加割合とスラグ増加率との関係を示す計算結果であり、特にボイラ内で灰付着が起こりやすい温度である1573Kにおけるスラグ増加率を示している。ここで、「スラグ増加率」は、無機化合物添加前後のスラグ生成量の比であり、次式で表わされる。

[0044] [数2]

$$\text{スラグ増加率}[\%] = \frac{\text{無機化合物添加後のスラグ生成量}[\text{kg/hr}]}{\text{無機化合物添加前のスラグ生成量}[\text{kg/hr}]} \times 100$$

[0045] なお、スラグ生成量は、供給する石炭中の灰重量や添加する無機化合物の重量を灰中融液割合に掛けたものである。具体的には、無機化合物添加前のスラグ生成量（ $[\text{kg}/\text{hr}]$ ）は、（灰中融液割合 $[\text{wt}\%]$ $\times$ 石炭供給量 $[\text{kg-dry base}/\text{hr}] \times$ 灰分含有率 $[\%]$ ）で表わされる。また、無機化合物添加後のスラグ生成量（ $[\text{kg}/\text{hr}]$ ）は、（灰中融液割合 $[\text{wt}\%]$ $\times$ （石炭供給量 $[\text{kg-dry base}/\text{hr}] \times$ 灰分含有率 $[\%]$ + 無機化合物添加量 $[\text{kg}/\text{hr}]$ ））で表わされる。

[0046] 図6に示されるスラグ増加率100%は、無機化合物を添加しない条件における低融点灰のスラグ生成量（計算値）である。スラグ増加率が100%を下回ると、スラグ生成が抑制されていることになる。一般に、石炭灰における無機化合物の添加割合が増えるほど、石炭中に含まれる無機物質が増加するため、スラグ増加率も高くなる。しかし、図6に示されるように、 MgO および Al_2O_3 においては、添加割合が増加するほど、灰中融液割合が低下して、スラグ増加率が低下している。したがって、 MgO および Al_2O_3 は、添加割合が増加するほど灰付着抑制効果がある無機化合物であると言える。

[0047] （石炭灰に対するマグネシウム系化合物の添加割合と灰中融液割合との関係）

図7は、石炭灰に対するマグネシウム系化合物およびアルミニウム系化合物の添加割合と灰中融液割合との関係を示す。図7は、特にボイラ内で灰付着が起こりやすい温度である1573Kにおいて、 MgO および Al_2O_3 の添加割合をそれぞれ変化させたときの灰中融液割合（計算値）を示している。図3に示されるように、灰中融液割合が60wt%以上になると、灰付着率が劇的に増大する。ここで、図7に示されるように、灰中融液割合が60wt%以下になる MgO の添加割合は、15wt%以上である。本実施形態において、図2における混合部11内の混合物に添加される MgO の添加割合は、固体燃料の無機成分（石炭灰）に対して、25wt%以上50wt%以下である。

[0048] (添加物中のMgO含有率と灰中融液割合との関係)

図8は、添加物中のMgO含有率と灰中融液割合との関係を示している。灰中融液割合が60wt%以下になるとき、MgO含有率は70wt%以上である。よって、添加物がMgOを70wt%以上、好ましくは90wt%以上含有していれば、灰中融液割合が60wt%以下になり、灰付着率を下げるができる。本実施形態においては、MgOを70wt%以上、好ましくは90wt%以上含有する添加物を、図2における混合部11内の混合物に添加して、原料スラリーを形成している。

[0049] (添加物中のMgO含有率と灰中融液割合および灰付着量との関係)

図9は、石炭灰に対して25wt%の割合で添加される添加物中のMgO含有率と、灰中融液割合および灰付着量と、の関係を示している。添加物中のMgO含有率が70wt%以上であれば、特にボイラ内で灰付着が起こりやすい温度である1573Kにおいて、灰中融液割合が60wt%以下になる。また、図9から、添加物中のMgO含有率が高くなるほど、灰付着量が低減することがわかる。よって、添加物中のMgO含有率を70wt%以上、好ましくは90wt%以上にすることで、ボイラへの灰付着を抑制することができる。本実施形態においては、MgOを70wt%以上、好ましくは90wt%以上含有する添加物を、図2における混合部11内の混合物に添加することによって、原料スラリーが形成される。

[0050] (石炭灰の粒子径分布)

図10は、本実施形態で用いた石炭灰の粒子径分布を示している。本実施形態で用いた石炭灰の平均粒子径（積算重量が50%時の粒子径（メディアン径））は、 $6.8\mu\text{m}$ である。これに対して、本実施形態において、図2における混合部11内の混合物に添加されるMgOの平均粒径は、 $5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 程度である。

[0051] (灰付着特性試験)

次に、MgOの灰付着抑制効果を実証するために、石炭燃焼炉（炉内径400mm、炉内有効高さ3650mm）を用いて、石炭および加熱用都市ガ

スの投入熱量が149 kWで一定である条件下で、灰付着特性試験を行なった。ここでは、石炭灰に対してそれぞれ25 wt %、50 wt %のMgO試料を添加した。石炭に添加するMgO試料としては、平均粒径が10 μ m、5 μ m、0.2 μ mの3種類の試料が用いられる。石炭は微粉炭であり、燃焼空気とともに炉頂に設けたバーナで燃焼される。このとき、バーナの下方面においてガス雰囲気温度が1573 Kになる炉内に灰付着プローブが挿入され、100分間保持される。そして、灰付着プローブの表面に付着する灰の付着量（重量）が測定される。図11はその結果を示す。

[0052] 図11は、石炭灰に対するMgO試料の添加割合と灰付着量との関係を示している。図11に示されるように、MgO試料が添加されない場合の灰付着量は4.4 g-ash/100 minであり、それ以下の重量になると灰付着抑制効果があることになる。図11から、平均粒径が5 μ m以下のMgO試料を添加することで、灰付着抑制効果が認められる。つまり、灰よりも小さな平均粒径のMgO試料を添加することにより、灰付着抑制効果が得られることがわかる。また、平均粒径が5 μ mのMgO試料よりも、平均粒径が0.2 μ mのMgO試料の方が灰付着量が低い。このことから、添加するMgO試料の平均粒径が細かいほど、灰付着抑制効果が大きいことがわかる。本実施形態において、図2における混合部11内の混合物に添加されるMgOの平均粒径は、石炭灰の平均粒子径である6.8 μ mよりも小さい5 μ m以下、好ましくは0.2 μ m程度である。

[0053] さらに、石炭灰に対してMgO試料を25 wt %添加した条件と50 wt %添加した条件とを比較すると、灰付着抑制効果はほぼ同程度であることがわかった。そして、灰付着量は、MgO試料の添加割合が25 wt %以上でほぼ収束する傾向にあるので、MgO試料を25 wt %以上添加すれば、灰付着抑制効果を得ることができる。ただし、MgO試料の添加割合が大きくなりすぎるとスラグ増加率も高くなるので、MgO試料の添加割合は50 wt %以下であることが望ましい。本実施形態において、図2における混合部11内の混合物に添加されるMgOの添加割合は、固体燃料の無機成分に対

して、25 wt %以上50 wt %以下である。

[0054] (効果)

以上のように、灰の収縮率が高いほど灰は固体から融液になるが、原料炭と原料油との混合物にマグネシウム系化合物を添加すると、灰の収縮率が低下して灰が融液になりにくくなり、製品炭における灰中融液割合が低下する。

[0055] また、製品炭における無機化合物の添加割合が増えるほど、製品炭中に含まれる無機物質が増加するため、スラグ増加率も高くなる。しかしながら、マグネシウム系化合物の添加割合が増加するほど、製品炭における灰中融液割合が低下して、スラグ増加率が低下する。

[0056] 灰中溶液割合が低下すると、製品炭の灰付着率が低下するので、このような製品炭をボイラに利用することで、ボイラへの灰付着量が抑制される。

[0057] さらに、本実施形態では、低融点灰を含有する低品位炭を原料炭としてマグネシウム系化合物を添加することにより、灰中融液割合を低減させ、灰付着率を低減させた製品炭が得られる。これによって、低品位炭を瀝青炭などの高品位炭と混合させることなく、低品位炭単独でボイラに利用することができるようになる可能性が高くなる。

[0058] このように、原料炭と原料油との混合物にマグネシウム系化合物を添加することで、製品炭における灰中融液割合を低減させることができ、製品炭の灰付着率が低減する。したがって、このような製品炭をボイラに利用することで、ボイラに灰が付着するのを抑制することができる。

[0059] また、本実施形態では、特にボイラ内で灰付着が起こりやすい温度である1573 K近傍において、製品炭における灰中融液割合が60 wt %以下になるように、マグネシウム系化合物が添加される。これにより、製品炭における灰中融液割合は、複数種類の固体燃料の混合比率を決定する際の基準値以下になり、灰付着率が低下する。よって、このような製品炭をボイラに利用することで、ボイラへの灰付着量を抑制することができる。

[0060] また、マグネシウム系化合物を、25 wt %以上50 wt %以下の添加割

合で、原料炭と原料油との混合物に添加することで、製品炭における灰中融液割合を好適に低減させることができる。

[0061] また、マグネシウム系化合物の平均粒径が灰よりも小さく、細くなるほど、灰付着抑制効果が大きくなる。灰の平均粒径は $6.8\mu\text{m}$ 程度であるので、マグネシウム系化合物の平均粒径を $5\mu\text{m}$ 以下とすることによって、ボイラへの灰付着を好適に抑制することができる。

[0062] また、マグネシウム系化合物を $70\text{wt}\%$ 以上含有する添加物を、原料炭と原料油との混合物に添加することで、製品炭における灰中融液割合を好適に低減させることができる。

[0063] [第2実施形態]

次に、本発明の第2実施形態について説明する。第2実施形態が第1実施形態と異なる点は、原料炭を改質して製品炭とする際に、原料炭と原料油との混合物に、アルミニウム系化合物（無機化合物）である Al_2O_3 を含有する添加物を添加する点である。 Al_2O_3 の平均粒径は $5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 程度であり、固体燃料の無機成分に対する Al_2O_3 の添加割合は、 $25\text{wt}\%$ 以上 $50\text{wt}\%$ 以下である。なお、アルミニウム系化合物は、 Al_2O_3 のような酸化物に限定されず、炭酸化物や水酸化物であってもよい。

[0064] （温度と灰中融液割合および灰の収縮率との関係）

図12は、 Al_2O_3 を添加すると共に、上記の方法で灰中融液割合を算出した計算結果である。図13は、灰サンプルの温度を変化させながら、荷重を加えてその物質の変形を測定する熱機械分析（TMA）により、灰の収縮率を求めた結果である。灰サンプルとして、 Al_2O_3 が添加されない低品位炭（ここでは改質褐炭の灰）（c）と、 Al_2O_3 が $25\text{wt}\%$ 添加された改質褐炭の灰（d）と、 Al_2O_3 が $50\text{wt}\%$ 添加された改質褐炭の灰（e）と、が用いられる。ここで、灰の収縮率が高いほど灰サンプルは固体から融液になり、温度が高くなるほど灰中融液割合および灰の収縮率は高くなる。

[0065] 図12および図13から、灰サンプルに Al_2O_3 を添加することで、熱力

学平衡計算により算出された灰中融液割合においても、測定された灰の収縮率においても、劇的な低下が認められる。つまり、灰サンプルに Al_2O_3 を添加すると、灰の収縮率が低下して灰が融液になりにくくなり、灰中融液割合が低下する。特にボイラ内の灰付着が起こりやすい 1573 K 近傍における灰中融液割合は、改質褐炭の灰に Al_2O_3 が 25 wt % 添加された場合には 60 wt % 程度まで低下し、改質褐炭の灰に Al_2O_3 が 50 wt % 添加された場合には 30 wt % 程度まで低下し、図 3 に示された閾値 (60 wt %) を下回る。これにより、図 3 に示されるように、灰付着率が低下するので、低融点灰を有する低品位炭と高品位な瀝青炭との混炭ではなく、低品位炭単独でボイラに利用することができる可能性が高い。

[0066] (無機化合物の添加割合とスラグ増加率との関係)

図 6 は、様々な無機化合物を石炭灰に添加したときの無機化合物の添加割合とスラグ増加率との関係を示す計算結果である。図 6 は、特にボイラ内で灰付着が起こりやすい温度である 1573 K におけるスラグ増加率を示している。一般に、石炭灰における無機化合物の添加割合が増えるほど、石炭中に含まれる無機物質が増加するため、スラグ増加率も高くなる。しかし、図 6 に示されるように、 MgO および Al_2O_3 の添加割合が増加するほど、灰中融液割合が低下して、スラグ増加率が低下している。したがって、これら MgO および Al_2O_3 は、添加割合が増加するほど灰付着抑制効果がある無機化合物と言える。

[0067] (石炭灰に対するアルミニウム系化合物の添加割合と灰中融液割合との関係)

図 7 は、石炭灰に対するマグネシウム系化合物およびアルミニウム系化合物の添加割合と灰中融液割合との関係を示す。図 7 は、特にボイラ内で灰付着が起こりやすい温度である 1573 K において、 MgO および Al_2O_3 の添加割合を変化させたときの灰中融液割合 (計算値) を示している。ここで、図 3 に示されるように、灰中融液割合が 60 wt % 以上になると、灰付着率が劇的に増大するが、図 7 に示されるように、灰中融液割合が 60 wt %

以下になる Al_2O_3 の添加割合は、25 wt % 以上である。本実施形態において、図 2 における混合部 11 内の混合物に添加される Al_2O_3 の添加割合は、固体燃料の無機成分（石炭灰）に対して、25 wt % 以上 50 wt % 以下である。

[0068] （灰付着特性試験）

また、灰付着特性試験の試験結果を示す図 11 から、灰よりも小さな平均粒径の無機化合物を添加すると、灰付着抑制効果があることがわかる。また、添加する無機化合物の平均粒径が細かいほど、灰付着抑制効果が大きいことがわかる。本実施形態において、図 2 における混合部 11 内の混合物に添加される Al_2O_3 の平均粒径は、石炭灰の平均粒子径である $6.8 \mu m$ よりも小さい $5 \mu m$ 以下、好ましくは $0.2 \mu m$ 程度である。

[0069] その他の構成は、第 1 実施形態と同様であるので、その説明を省略する。

[0070] （効果）

以上のように、灰の収縮率が高いほど灰は固体から融液（溶融スラグ）になるが、原料炭と原料油との混合物にアルミニウム系化合物を添加すると、灰の収縮率が低下して灰が融液になりにくくなる。これにより、製品炭における灰中融液割合（スラグ割合）が低下する。

[0071] また、一般に、製品炭における無機化合物の添加割合が増えるほど、製品炭中に含まれる無機物質が増加するため、スラグ増加率も高くなる。しかしながら、アルミニウム系化合物においては、添加割合が増加するほど、製品炭における灰中融液割合が低下して、スラグ増加率が低下する。

[0072] 灰中融液割合が低下すると、製品炭の灰付着率が低下する。したがって、このような製品炭をボイラに利用することで、ボイラへの灰付着量が抑制される。

[0073] さらに、本実施形態では、低融点灰を含有する低品位炭を原料炭としてアルミニウム系化合物を添加することにより、灰中融液割合を低減させ、灰付着率を低減させた製品炭が得られる。これによって、低品位炭を瀝青炭などの高品位炭と混合させることなく、低品位炭単独でボイラに利用することが

できるようになる可能性が高くなる。

[0074] このように、原料炭と原料油との混合物にアルミニウム系化合物を添加することで、製品炭における灰中融液割合を低減させることができ、製品炭の灰付着率が低減する。したがって、このような製品炭をボイラに利用することで、ボイラに灰が付着するのを抑制することができる。

[0075] また、本実施形態では、特にボイラ内で灰付着が起こりやすい温度である 1573 K 近傍において、製品炭における灰中融液割合が 60 wt % 以下になるように、アルミニウム系化合物が添加される。これにより、製品炭における灰中融液割合は、複数種類の固体燃料の混合比率を決定する際の基準値以下になり、灰付着率が低下する。よって、このような製品炭をボイラに利用することで、ボイラへの灰付着量を抑制することができる。

[0076] また、アルミニウム系化合物を、25 wt % 以上 50 wt % 以下の添加割合で、原料炭と原料油との混合物に添加することで、製品炭における灰中融液割合を好適に低減させることができる。

[0077] また、アルミニウム系化合物の平均粒径が灰よりも小さく、細くなるほど、灰付着抑制効果が大きくなる。灰の平均粒径は 6.8 μm 程度であるので、アルミニウム系化合物の平均粒径を 5 μm 以下とすることによって、ボイラへの灰付着を好適に抑制することができる。

[0078] (本実施形態の変形例)

以上、本発明の実施形態を説明したが、上記実施形態は、具体例の例示に過ぎず、特に本発明を限定するものではなく、具体的構成などは特許請求の範囲に記載した限りにおいて適宜設計変更可能である。また、発明の実施の形態に記載された、作用及び効果は、本発明から生じる最も好適な作用及び効果を列挙したに過ぎず、本発明による作用及び効果は、本発明の実施の形態に記載されたものに限定されるものではない。原料スラリーは、マグネシウム系化合物とアルミニウム系化合物の両方を含有する添加物を添加して形成されてもよい。

[0079] 本出願は 2010 年 7 月 22 日出願の日本特許出願（特願 2010-16

4 7 6 3) に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。
。

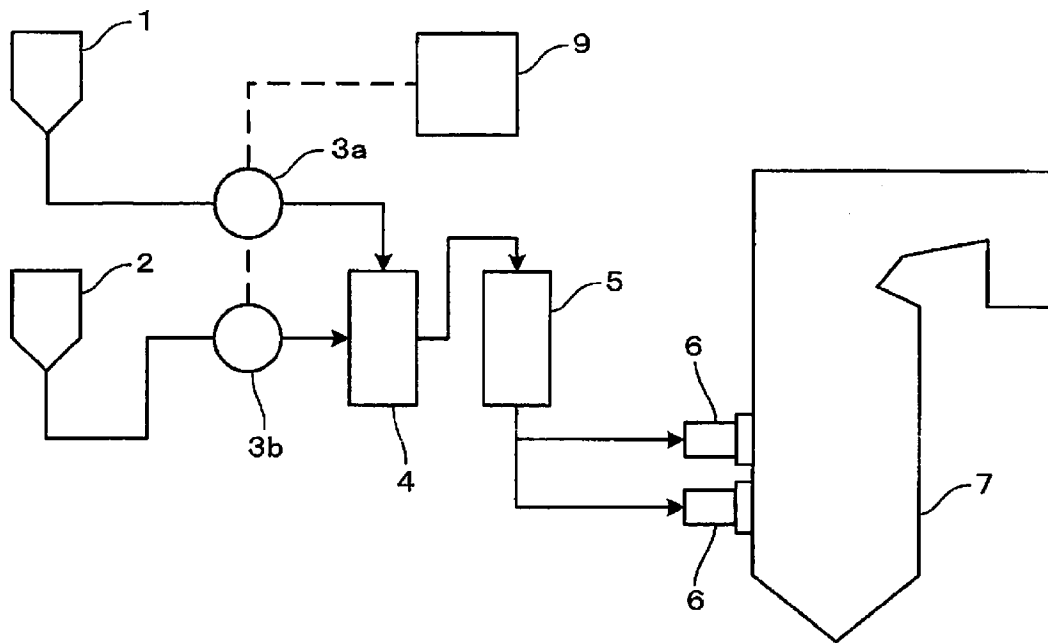
符号の説明

- [0080] 1, 2 ホッパ
- 3 a, 3 b 供給量調整装置
- 4 混合機
- 5 粉碎機
- 6 バーナ
- 7 ボイラ
- 9 演算器
- 1 1 混合部
- 1 2 加熱部
- 1 3 固液分離部
- 1 4 成形部

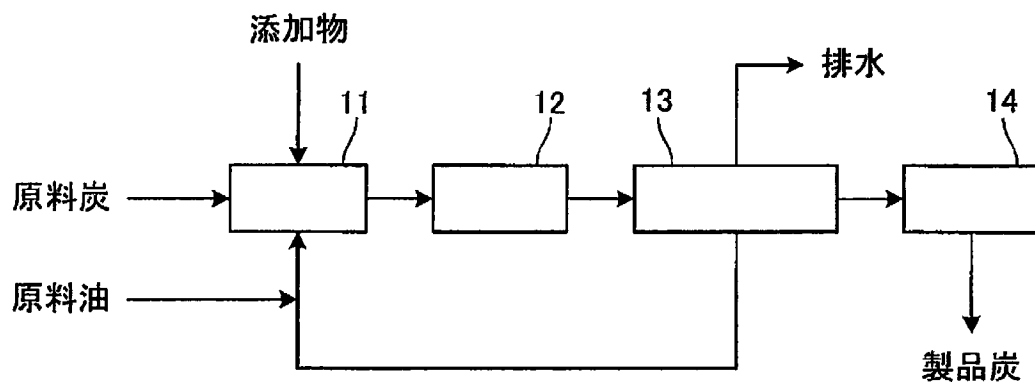
請求の範囲

- [請求項1] 原料炭と原料油とを混合し、マグネシウム系化合物およびアルミニウム系化合物の少なくとも一方を含有する添加物を添加して原料スラリーを形成するステップと、
- 前記原料スラリーを加熱するステップと、
- 加熱後の前記原料スラリーを固液分離するステップと、
- 固液分離された前記原料スラリーのうち、固体分を乾燥して製品炭とするステップと、
- を有することを特徴とする固体燃料の改質方法。
- [請求項2] 前記マグネシウム系化合物および前記アルミニウム系化合物の少なくとも一方の添加割合は、前記製品炭における灰中融液割合が60重量%以下になるように決定されることを特徴とする請求項1に記載の固体燃料の改質方法。
- [請求項3] 前記マグネシウム系化合物および前記アルミニウム系化合物の少なくとも一方の添加割合が、石炭灰に対して25重量%以上50重量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の固体燃料の改質方法。
- [請求項4] 前記マグネシウム系化合物および前記アルミニウム系化合物の少なくとも一方の平均粒径が5 μ m以下であることを特徴とする請求項1に記載の固体燃料の改質方法。
- [請求項5] 前記添加物が、前記マグネシウム系化合物を70重量%以上含有していることを特徴とする請求項1に記載の固体燃料の改質方法。

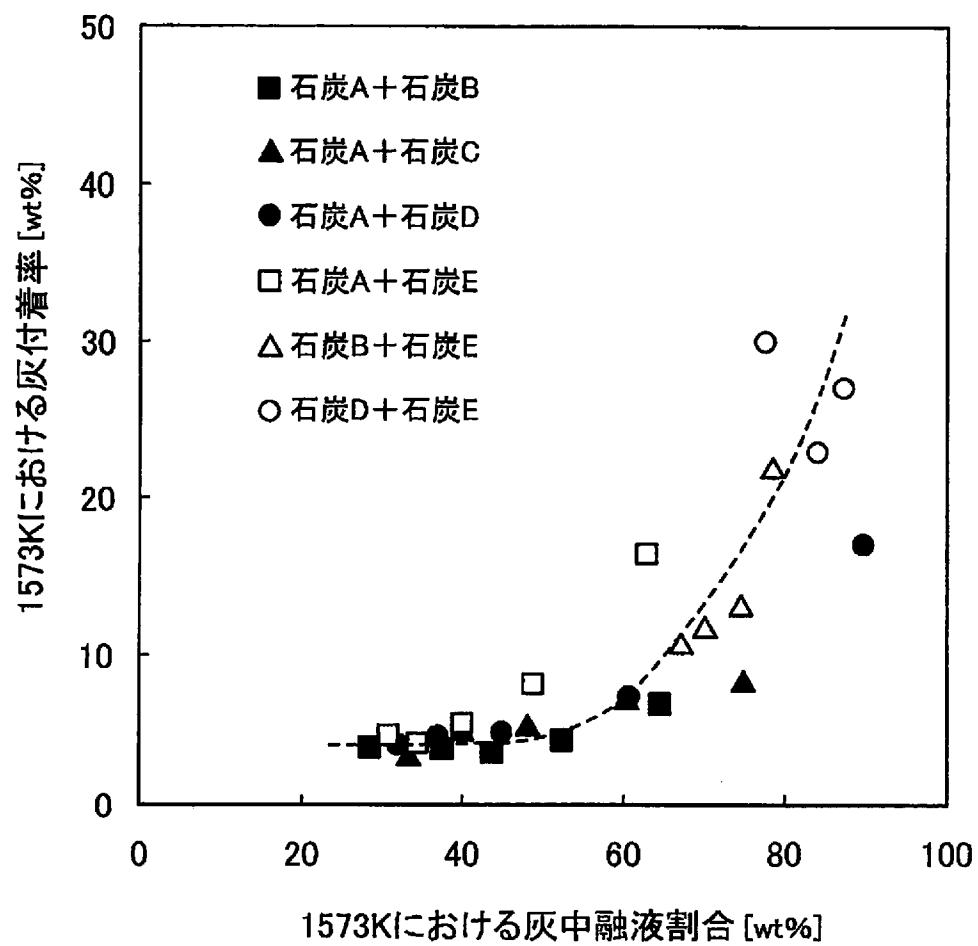
[図1]



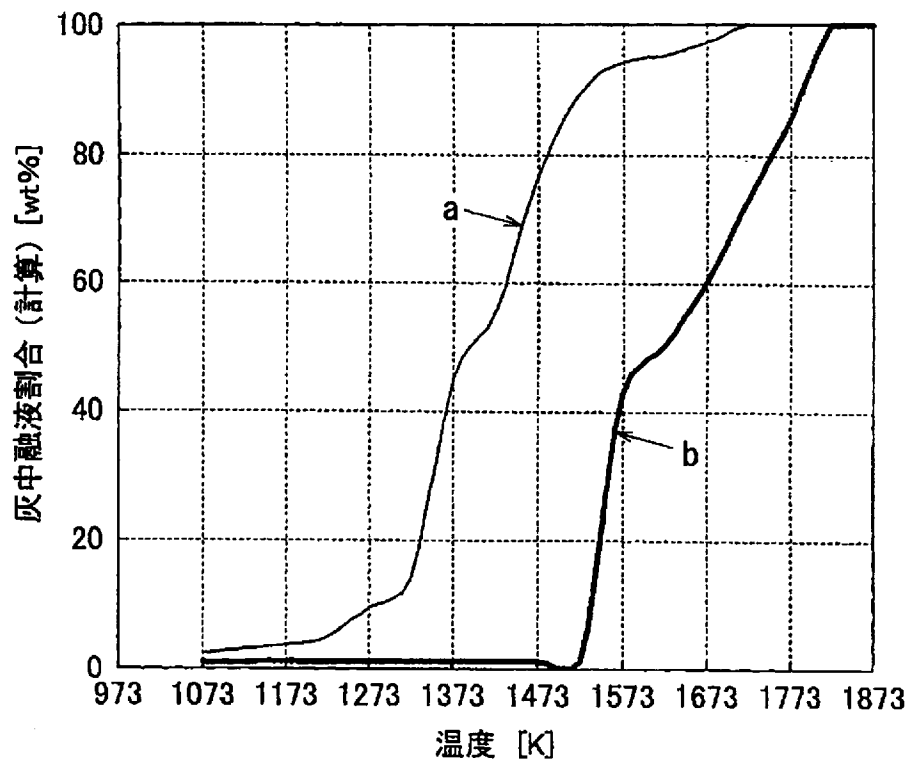
[図2]



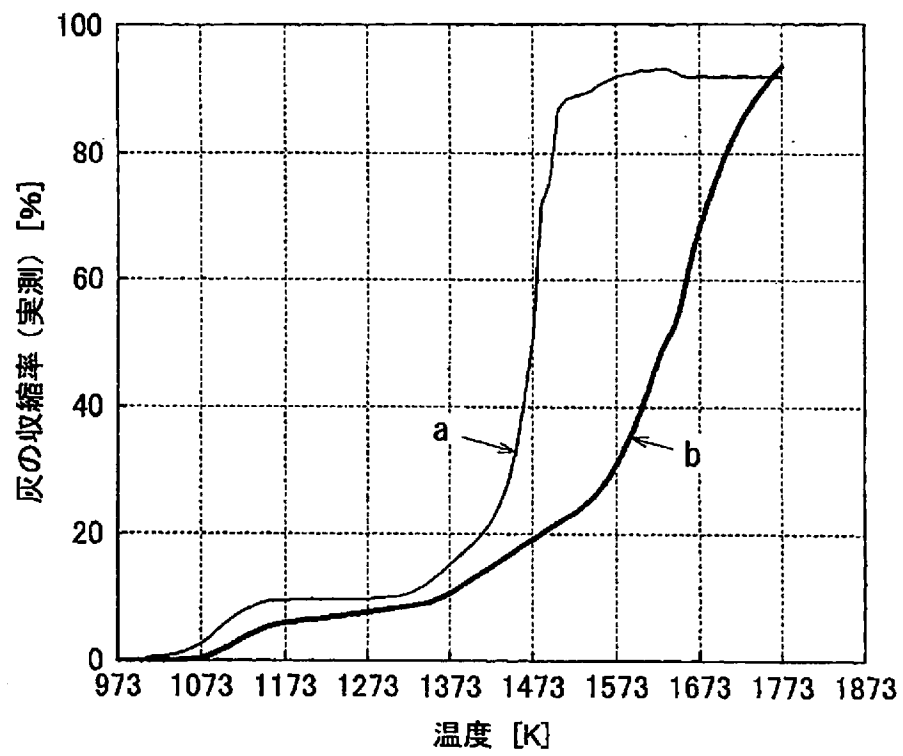
[図3]



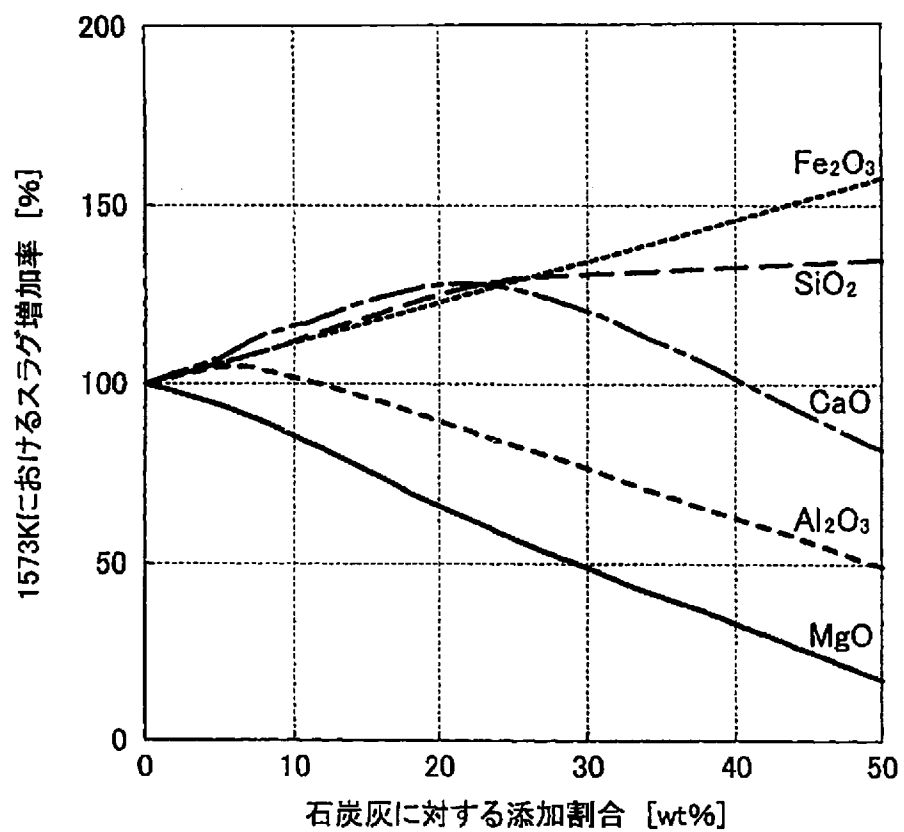
[図4]



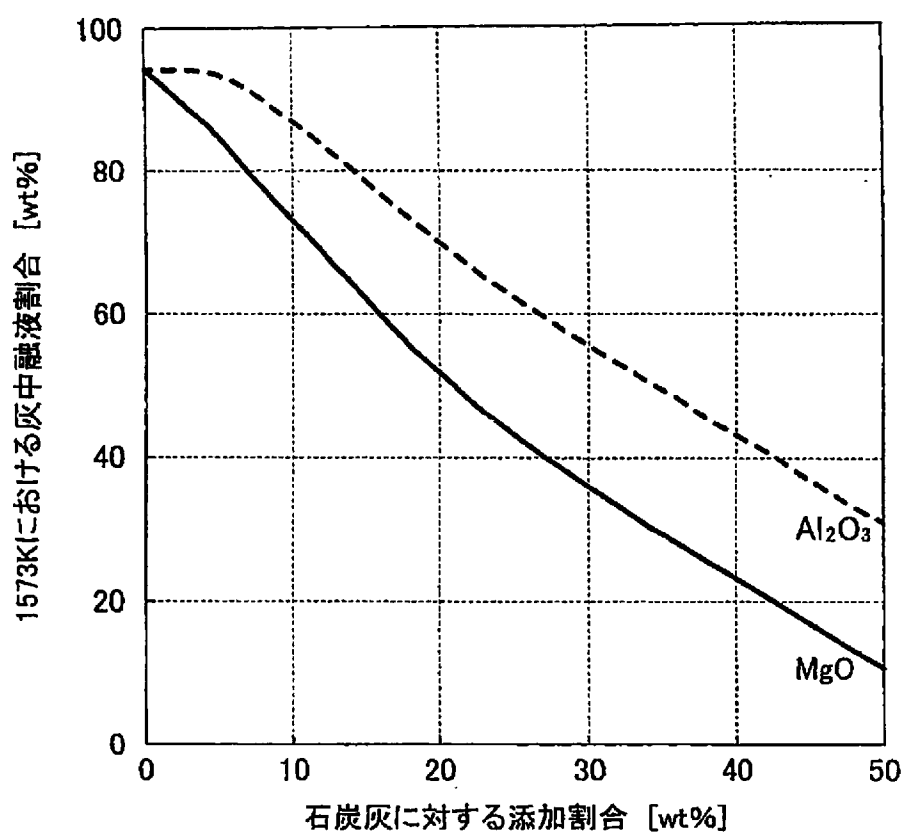
[図5]



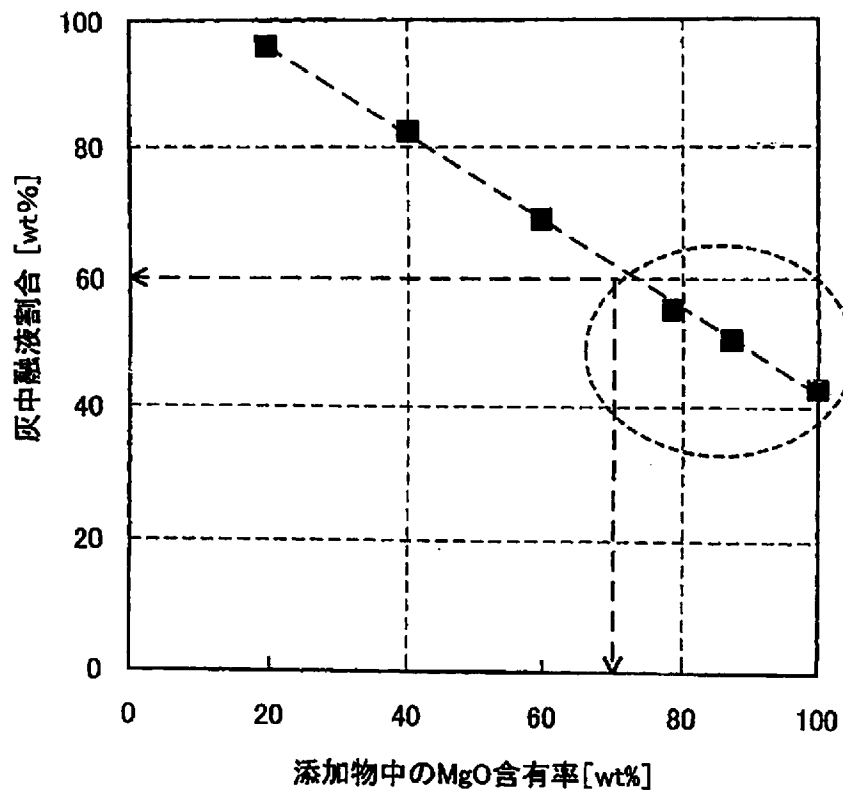
[図6]



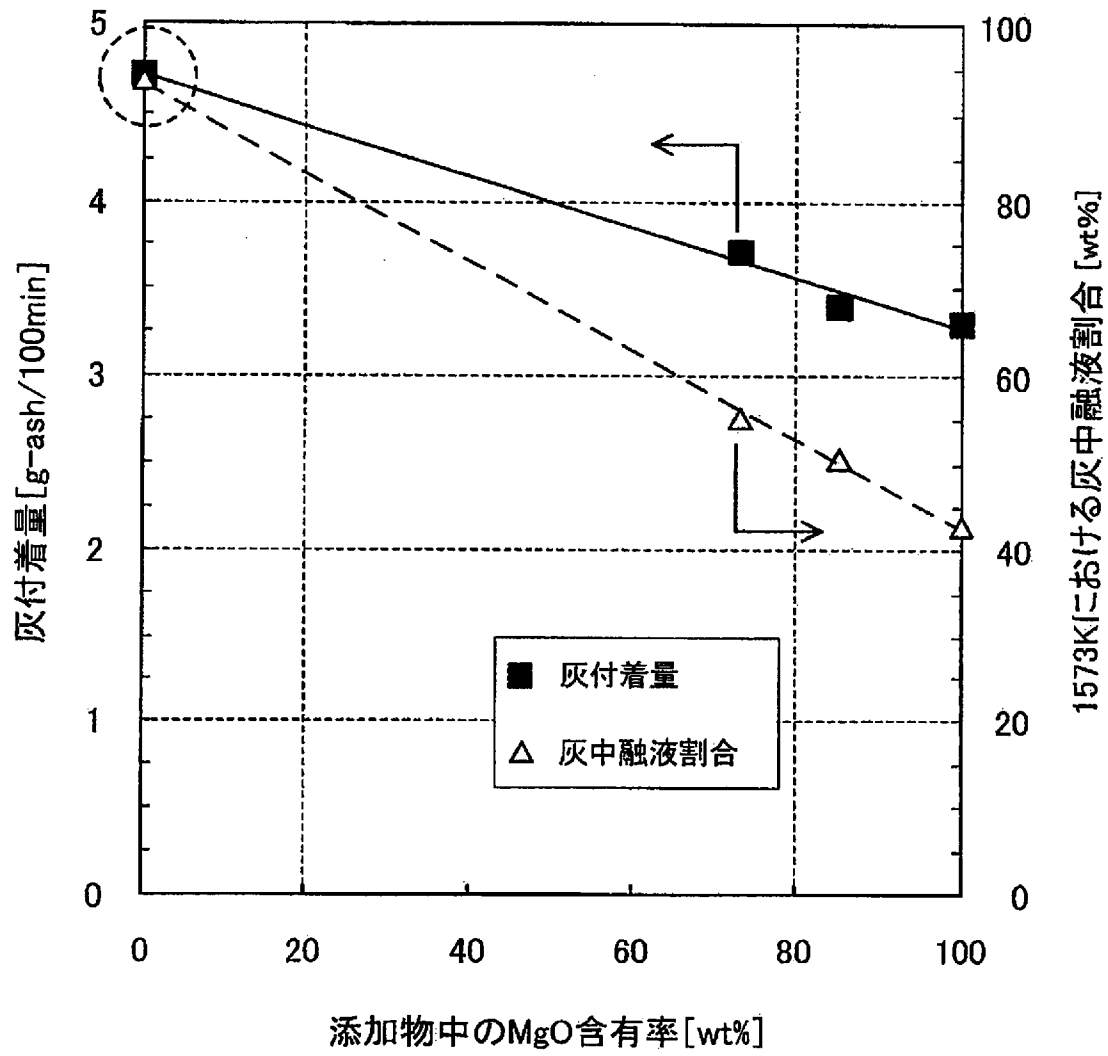
[図7]



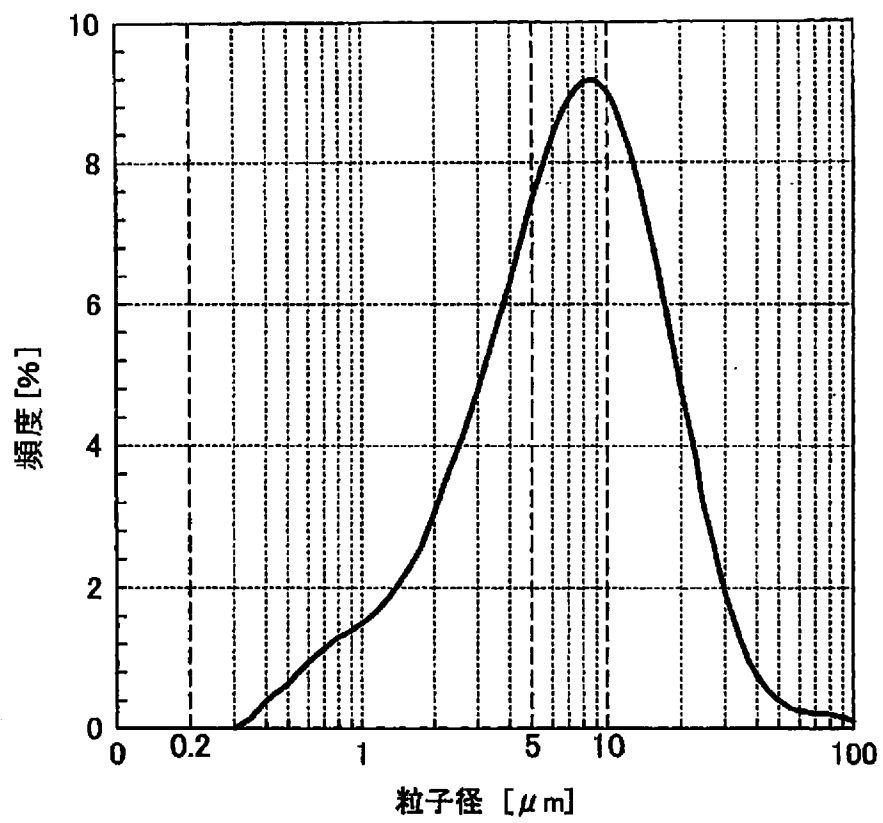
[図8]



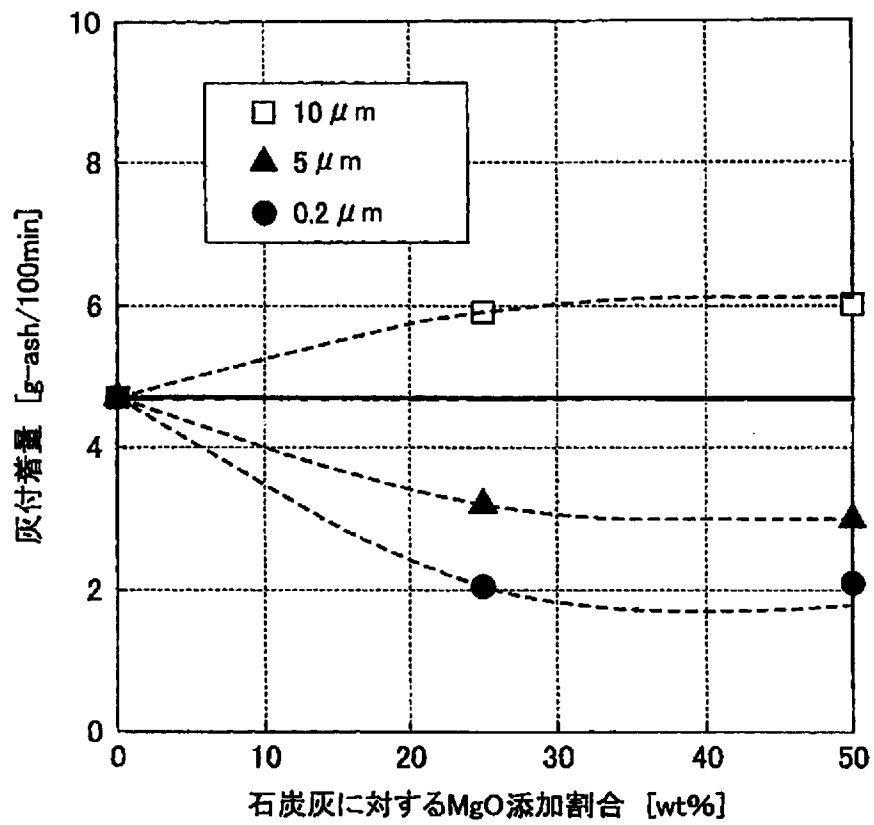
[図9]



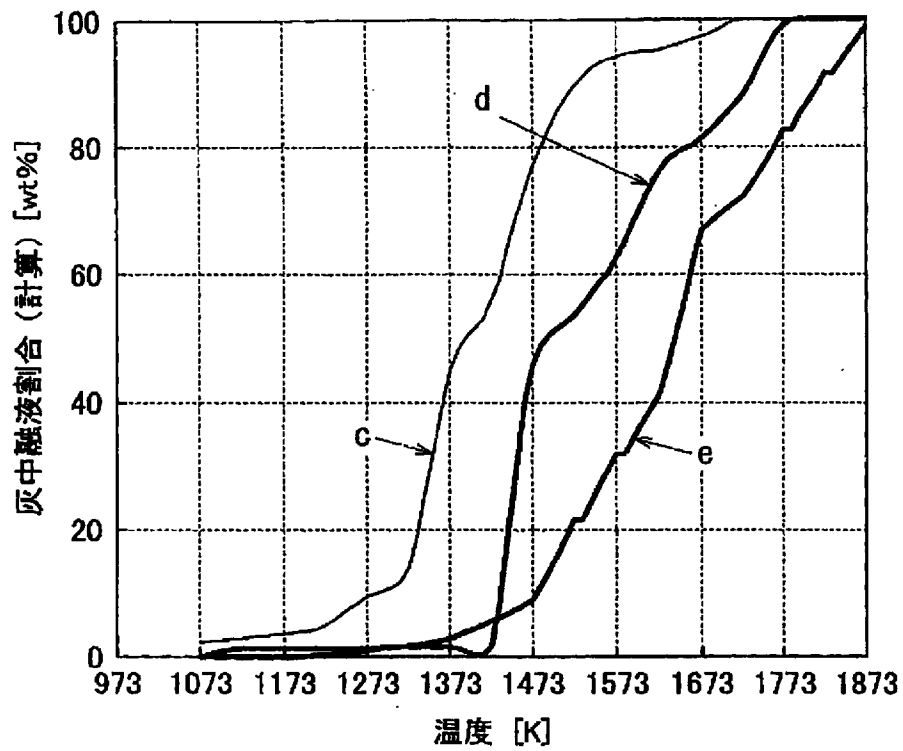
[図10]



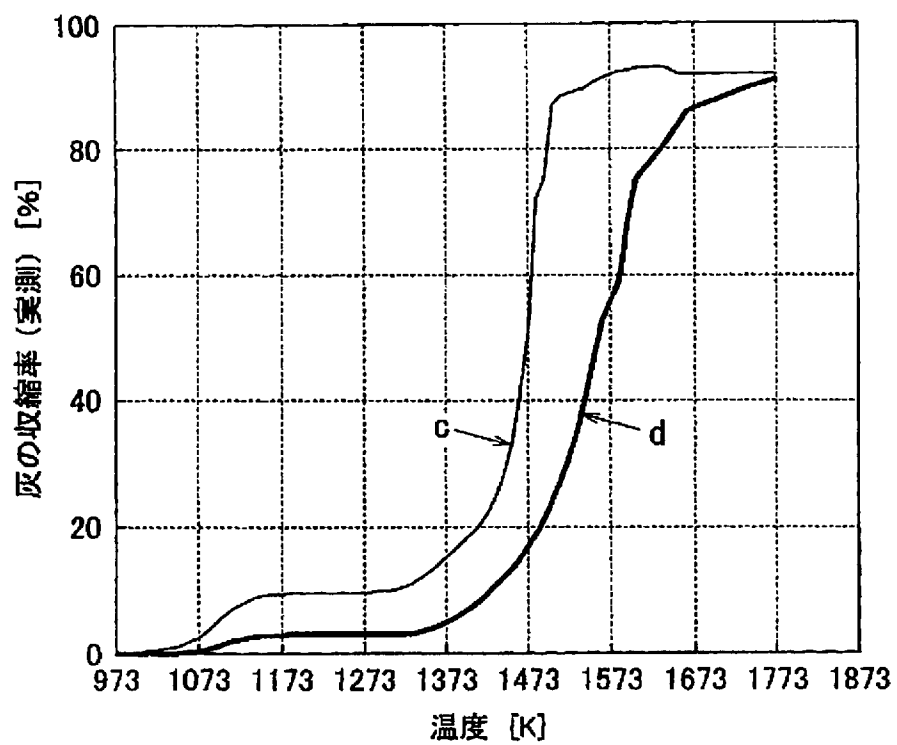
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066610

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10L9/10(2006.01)i, C10L9/08(2006.01)i, C10L10/04(2006.01)i, F23K1/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10L9/10, C10L9/08, C10L10/04, F23K1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/087790 A1 (Kobe Steel, Ltd.), 16 July 2009 (16.07.2009), claims & JP 2009-161681 A & US 2011/0005126 A & AU 2008345969 A & CN 101918519 A	1-5
Y	WO 2002/077132 A1 (Taiho Industries Co., Ltd.), 03 October 2002 (03.10.2002), claims & JP 2002-285179 A & US 2004/0079925 A1 & EP 1375631 A1 & CA 2440168 A & TW 557325 B	1-5
Y	JP 2010-59297 A (Taihokohzai Co., Ltd.), 18 March 2010 (18.03.2010), entire text (Family: none)	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 August, 2011 (15.08.11)

Date of mailing of the international search report

23 August, 2011 (23.08.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066610

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2011/010704 A1 (Kobe Steel, Ltd.), 27 January 2011 (27.01.2011), & JP 2011-27281 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C10L9/10(2006.01)i, C10L9/08(2006.01)i, C10L10/04(2006.01)i, F23K1/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C10L9/10, C10L9/08, C10L10/04, F23K1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	W0 2009/087790 A1（株式会社神戸製鋼所）2009.07.16, 請求の範囲 & JP 2009-161681 A & US 2011/0005126 A & AU 2008345969 A & CN 101918519 A	1 - 5
Y	W0 2002/077132 A1（タイホー工業株式会社）2002.10.03, 請求の範囲 & JP 2002-285179 A & US 2004/0079925 A1 & EP 1375631 A1 & CA 2440168 A & TW 557325 B	1 - 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

森 健一

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

9 2 6 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-59297 A (株式会社タイホーコーザイ) 2010.03.18, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
P, A	WO 2011/010704 A1 (株式会社神戸製鋼所) 2011.01.27, & JP 2011-27281 A	1 - 5