

(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

(43) 国際公開日
2016年9月1日(01.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/136191 A1

- (51) 国際特許分類:
C10B 57/06 (2006.01) G01N 33/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/000808
- (22) 国際出願日: 2016年2月17日(17.02.2016)
- (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 2015-034990 2015年2月25日(25.02.2015) JP
- (71) 出願人: J F E スチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 土肥 勇介 (DOHI, Yusuke); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 深田 喜代志 (FUKADA, Kiyoshi); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 松井 貴 (MATSUI, Takashi); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 永山 幹也 (NAGAYAMA, Mikiya); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 南里 功美 (NANRI, Narumi); 〒1000011 東京

都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 花田 一利 (HANADA, Kazutoshi); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 熊坂 晃, 外 (KUMASAKA, Akira et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目7番1号 J F E 商事ビル6階 J F E テクノリサーチ株式会社知的財産事業部内 Tokyo (JP).

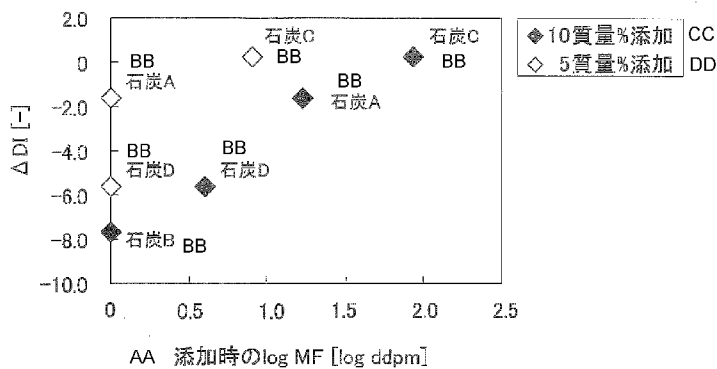
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF EVALUATING COAL AND METHOD OF MANUFACTURING COKE

(54) 発明の名称: 石炭の評価方法及びコークスの製造方法



AA log MF at time of addition [log ddpm]
 BB Coal
 CC 10 mass% added
 DD 5 mass% added

(57) Abstract: Provided is a method of reliably measuring softening and melting properties of coal (non- or slightly-caking coal particularly) for which evaluation of the softening and melting properties was difficult, and evaluating, when the measured coal is used in a coal blend, whether or not coke strength is significantly reduced. This method of evaluating coal is a method of evaluating coal that is used as coke feedstock, and evaluates coal using, as an index, a property value relating to softening and melting properties of the coal to which a primary or secondary amine compound having an aromatic ring has been added to improve the softening and melting properties.

(57) 要約: 軟化溶融特性の評価が難しかった石炭(特に非微粘結炭)の軟化溶融特性を確実に測定し、測定対象の石炭を配合炭に使用した際に、コークス強度を大きく低下させないかを評価する方法を提供する。本発明の石炭の評価方法は、コークス用原料として用いられる石炭の評価方法であって、芳香環を有する1級もしくは2級アミン系化合物が添加されて軟化溶融特性が向上した石炭の前記軟化溶融特性に関する物性値を指標と

して、前記石炭を評価する。

WO 2016/136191 A1

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, — 國際調查報告 (條約第 21 條(3))
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：石炭の評価方法及びコークスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、コークス用原料として用いられる石炭の評価方法、及び、該評価方法で評価された石炭を含む配合炭を乾留してコークスを製造するコークスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 高炉に装入されるコークスは高強度であることが求められる。よって、コークス用原料として、粘結性が高い石炭を使用することが望ましい。しかしながら、粘結性が高い石炭のみが採掘されることはなく、粘結性が低い石炭も採掘される。よって、性質の異なる複数種類（銘柄）の石炭を配合して配合炭を作製し、該配合炭をコークス用原料とすることが通常である。石炭の粘結性とは、石炭が乾留される際に溶けて固まる性質であり、コークスを製造するうえで不可欠な性質である。粘結性は、石炭が軟化溶融した際の特徴によって決定されることから、或る銘柄の石炭がコークス用原料として適しているか否かを評価する場合、石炭の軟化溶融特性に関する値（測定値や推定値）を指標にすることが有効となる。

[0003] 粘結性が高い石炭は価格が高く、粘結性が低い石炭は価格が低い場合が多いので、コークス用原料に、いわゆる非微粘結炭を積極的に使用することが原料コストを抑える点で有効である。しかしながら、非微粘結炭をコークス用原料として使用可能であるか評価すべきところ、その評価は容易ではない。なぜならば、非微粘結炭は、粘結性が低い（または無い）ので、JIS M 8801に規定されるギーセラープラストメータ法による石炭流動性試験方法やジラトメータ法などの粘結炭の粘結性を評価する方法では、非微粘結炭の軟化溶融特性に関する値を測定し難い（またはできない）からである。

[0004] 上述の背景から、非微粘結炭の軟化溶融特性を測定（評価）する方法が開

発されてきた。例えば、特許文献1及び特許文献2には、昇温速度の増加に伴い石炭の流動性が増加することを利用し、昇温速度をJIS M 8801で規定された3℃/分よりも速い5℃/分以上に設定した条件下でギーセラープラストメータ法による流動性測定を行うことが記載されている。特に、特許文献2では、昇温速度を速めて測定した非微粘結炭の最高流動度(MF)と、該非微粘結炭を配合して作製した配合炭を乾留して得たコークスのCSR(熱間CO₂反応後強度)との間に、良好な相関関係が成立することから、特許文献2で提案する方法が、非微粘結炭がコークス用原料として使用可能であるかについての評価に有効であることが記載されている。

[0005] 特許文献3には、非粘結炭の軟化溶融特性に関する値として、見掛けの流動度を推定する方法が記載されている。この方法では、粘結炭の流動度Aを測定し、非粘結炭と粘結炭とを含む配合炭の流動度Bを測定し、流動度Aに加えると、流動度Bとなるような見掛けの流動度Dを、非粘結炭の軟化溶融特性に関する値と推定する旨が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開昭62-285051号公報
特許文献2：特開2000-73070号公報
特許文献3：特開平3-9991号公報
特許文献4：特開2014-43545号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 昇温速度を高めてギーセラープラストメータ法による流動性測定を行う特許文献1及び特許文献2に記載されている方法は、簡便であるが、測定値とコークス強度との関係の整合性に疑問が残る。特許文献1には、昇温速度を高めたギーセラープラストメータ法により測定した流動性とコークス強度との関係は記載されていない。特許文献2には、昇温速度を速めて測定した非

微粘結炭のMFと、該非微粘結炭を、非微粘結炭を除く石炭（以下適宜「残部石炭」）に外枠で配合して作製した配合炭を乾留して得たコークスのCSR（熱間CO₂反応後強度）との間に、良好な相関関係が成立することが記載されてはいる。しかし、例示されている実施例中の非微粘結炭は、石炭化度（ピトリニット平均最大反射率R_o）が0.96～1.16の瀝青炭であり、極めて限定的で、瀝青炭以外の非微粘結炭に対しても同様に、非微粘結炭のMFとコークスの強度とに良好な相関関係が成立するかは不明である。

[0008] 特許文献3に記載の方法によって、非微粘結炭について見掛けの流動度を推定し、見掛けの流動度が高い非微粘結炭をコークス原料として使用可能と評価し、その非微粘結炭を配合炭に含めたとしても、その配合炭を乾留して得たコークスの強度と、見掛けの流動度との関係は明確でなく、非微粘結炭が、コークス強度を大きく低下させることがなく、コークス用原料として使用可能であるかの評価に有効であるか明確ではない。特許文献3に記載の非粘結炭の見掛けの流動度を推定する方法は、配合炭の流動性に、石炭間の相互作用が影響することが知られているため、非粘結炭と組合せる粘結炭の銘柄によって、非粘結炭の流動性の推定値が変化し、前記評価には有効でない可能性もある。

[0009] 特許文献4には、コークス用原料として用いる石炭に、芳香環を有する1級もしくは2級のアミン系化合物を添加することで、石炭の流動性が向上することが開示されている。しかしながら、特許文献4は非微粘結炭の軟化溶解特性を評価する技術に関していない。

[0010] 本発明は上記問題に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、従来から軟化溶解特性の評価が難しかった石炭（特に非微粘結炭）の軟化溶解特性を確実に測定し、測定対象の石炭を配合炭に使用した際に、コークス強度を大きく低下させないかを評価する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するための本発明の要旨は以下の通りである。

(1) コークス用原料として用いられる石炭の評価方法であって、芳香環を

有する1級もしくは2級アミン系化合物が添加されて軟化溶融特性が向上した石炭の前記軟化溶融特性に関する物性値を指標として、前記石炭を評価する、石炭の評価方法。

(2) 前記アミン系化合物が添加される前の前記石炭はギーセラ－最高流動度MFが20ddpm以下である、上記(1)に記載の石炭の評価方法。

(3) 前記アミン系化合物はN,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンである、上記(1)または上記(2)に記載の石炭の評価方法。

(4) 複数銘柄の石炭の各々について、測定された物性値と、該物性値が測定された石炭を含む配合炭を乾留して得られるコークスのコークス強度と、が得られており、前記物性値と前記コークス強度との関係式から、コークス強度の目標値に対応する物性値を特定し、特定した値以上の物性値が測定される石炭をコークス用原料として使用可能と評価する、上記(1)ないし上記(3)のいずれか1項に記載の石炭の評価方法。

(5) 上記(4)に記載の石炭の評価方法を用いたコークスの製造方法であって、使用可能と評価された石炭を含む配合炭を乾留してコークスを製造する、コークスの製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、配合炭のうち、コークス強度を高位に保ち得る石炭(特に非微粘結炭)を評価することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、評価対象の石炭のギーセラ－最高流動度MFの常用対数值($\log MF$ [$\log ddpm$])と、配合炭から評価対象の石炭を除いた残部石炭のみから得られるコークスのドラム強度から、評価対象の石炭を含む配合炭から得られたコークスのドラム強度を減算して算出される差分 ΔDI ($DI(150/50)$ [-])と、の関係を示すグラフである。

[図2]図2は、昇温速度を高めた測定による石炭の $\log MF$ と ΔDI との関係を示すグラフである。

[図3]図3は、配合炭中の評価対象の石炭の配合率[質量%]と配合炭の \log

MFとの関係を示すグラフである。

[図4]図4は、図3のグラフに基づいて推定した評価対象の石炭のlog MF（推定log MF）と ΔD との関係を示すグラフである。

[図5]図5は、ピッチが添加された評価対象の石炭のlog MFと ΔD との関係を示すグラフである。

[図6]図6は、アミン系化合物が添加された評価対象の石炭のlog MFと ΔD との関係を示すグラフである。

[図7]図7は、配合炭中の評価対象の石炭のlog MFと ΔD との関係を示すグラフである。

[図8]図8は、アミン系化合物が添加された評価対象の石炭のlog MFと ΔD との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] まずは、従来技術を用いた場合における、非微粘結炭の軟化熔融特性を測定することの困難さ及び非微粘結炭がコークス強度を高位に保つ石炭であるかを評価することの困難さについて説明する。

[0015] 評価対象の非微粘結炭の一例として、4種類の石炭（石炭A～D）を準備し、石炭A～Dについて、ビトリニット平均最大反射率 R_o 、揮発分VM及びギーセラ－最高流動度MFを測定した。ビトリニット平均最大反射率 R_o は、JIS M 8816に規定される方法で求め、揮発分VMは、JIS M 8812に規定される方法で測定した。ギーセラ－最高流動度MFは、JIS M 8801に規定される方法で求めた。石炭A～Dの R_o [%]、VM [%乾燥基準] 及びMF [ddpm]を表1に示す。表1のギーセラ－最高流動度MFからわかるように、石炭A、石炭B及び石炭Dは非粘結炭であり、石炭Cは微粘結炭である。

[0016]

[表1]

項目	R _o	VM	MF
単位	%	%乾燥基準	ddpm
石炭A(半無煙炭)	1.61	18.0	0
石炭B(亜瀝青炭)	0.53	32.5	0
石炭C(亜瀝青炭)	0.52	32.0	5
石炭D(無煙炭)	2.06	13.5	0

[0017] 非微粘結炭（石炭A～D）が配合炭に含まれる場合における、コークスの強度に対する非微粘結炭の影響を、乾留試験炉を用いて調査した。配合炭中の非微粘結炭の配合率を20質量%とし、残部石炭は、各銘柄のR_oの各銘柄の配合割合を重みとする加重平均値が1.03、MFの常用対数値（log MF）の平均（各銘柄の配合割合を重みとする加重平均値）が2.3である石炭（残部石炭）を準備し、石炭A～Dの各々と残部石炭とを混合して、4種類の配合炭を作製した。

[0018] 配合炭の嵩密度（乾燥重量基準）は、930kg/m³となるように乾留缶に充填した。ここで、石炭をコークス炉炭化室の上部から装炭する一般的なコークス炉の操業において、装炭後の石炭の嵩密度は700～800kg/m³程度であるが、本乾留試験では、配合炭による違いを際立たせるために、高めの嵩密度の条件を採用して試験を行った。なお、実コークス炉においても、非微粘結炭のような劣質な石炭を使用しつつ、乾留後のコークス強度を維持する目的で、装炭時の嵩密度を機械的な操作によって高める操業（例えばスタンプチャージ）も行われているため、配合炭の嵩密度（乾燥重量基準）を930kg/m³と設定した試験は、高嵩密度で乾留した場合の結果を予測する上で好ましい条件である。

[0019] 乾留缶の上に10kgの錘を乗せた状態で、炉内温度1050℃の電気炉内で6時間乾留した後、電気炉から取り出して、窒素冷却し、コークスを得た。JIS K 2151の回転強度試験法に基づき、回転速度15rpmで150回、回転後の粒径15mm以上のコークスの質量割合を測定し、回

転前との質量比×100となるドラム強度指数 $D I (150/15)$ [-]を、コークスの強度として評価した。また、残部石炭のみを、配合炭の場合と同様に乾留してコークスを得、ドラム強度 $D I (150/15)$ [-]を算出した。

[0020] 非微粘結炭のコークス原料としての評価は、石炭A～Dを含む配合炭から得られたコークスのドラム強度から、残部石炭のみから得られるコークスのドラム強度を減算して算出される差分 $\Delta D I$ で評価した。負の $\Delta D I$ は、その非微粘結炭の添加により、残部石炭から得られるコークスよりも強度が低下したことを表す。

[0021] 石炭A～Dの $\log MF$ と $\Delta D I$ との関係を図1に示す。石炭A、石炭B及び石炭Dの MF は0（ゼロ） $d d p m$ であるが、便宜的に、図1のグラフでは、石炭A、石炭B及び石炭Dの $\log MF$ を「0」と表している。

[0022] 図1のグラフから、少なくとも石炭A、石炭B、石炭Dが含まれる配合炭から得られるコークスの強度は、残部石炭のみから得られるコークスの強度よりも減少していることがわかる。また、非微粘結炭（石炭A～D）の $\log MF$ の値はあまり変わらないにも拘わらず、非微粘結炭を含まない残部石炭のみから得られるコークスの強度を基準として、配合炭に含まれる非微粘結炭の種類によっては、配合炭から得られるコークスの強度の減少幅（図1の $\Delta D I$ ）は異なることがわかる。すなわち、単に、非微粘結炭の軟化熔融特性に関する物性値（ギーセラー最高流動度 MF ）を測定するだけでは、コークス強度に対する非微粘結炭の種類の影響を評価することは難しいことがわかる。

[0023] そこで、従来技術を示す特許文献1及び特許文献2に記載の昇温速度を高めて MF を測定する方法を試みた。ギーセラープラストメータ法では、石炭試料をセットしたレトルトを、 $300^{\circ}C$ に保持したハンダ浴に浸漬し、 $3^{\circ}C/min$ で昇温する。本発明者らは、昇温速度を高めるために、石炭試料をセットしたレトルトを、 $550^{\circ}C$ に保持したハンダ浴に浸漬し、流動性を測定した。この条件で試料内の温度を測定したところ、約 $75^{\circ}C/min$ の昇

温速度であった。

[0024] 測定結果を表2に示す。また、log MFとコークス強度との関係を図2に示す。図2のグラフから、銘柄間の流動性の差は確認されるが、log MFが大きくなるほどには ΔD_1 が大きくなり、log MFと ΔD_1 とに良好な正相関関係が成立するか確認できなかった。

[0025] [表2]

項目	MF	急速昇温時のMF
単位	ddpm	
石炭A(半無煙炭)	0	336
石炭B(亜瀝青炭)	0	0
石炭C(亜瀝青炭)	5	29
石炭D(無煙炭)	0	1

[0026] 次に、従来技術を示す特許文献3の内容を応用して、非微粘結炭の見掛けの流動度（ギーセラ最高流動度）を推定し、推定したギーセラ最高流動度に基づいてコークス強度に対する非微粘結炭の影響を評価できるかを検討した。評価対象の非微粘結炭に粘結炭を添加した配合炭を作製して配合炭のMFを評価することとし、配合炭から石炭A～Dを除く残部石炭として、粘結炭である石炭E及び石炭Fを準備した。石炭E及び石炭Fの R_o 、VM及びMFを表3に示す。

[0027] [表3]

項目	R_o	VM	MF
単位	%	%乾燥基準	ddpm
石炭E	0.70	39.6	970
石炭F	0.98	27.0	415

[0028] 石炭A～D：残部石炭E、F＝25質量%：75質量%で配合炭を作製し、配合炭のギーセラ最高流動度MFを測定した。また、石炭A～D：残部石炭E、F＝50質量%：50質量%として配合炭を作製し、配合炭のギーセラ最高流動度MFを測定した。石炭A～Dの配合率が0質量%の場合、

配合炭は石炭Eまたは石炭Fのみからなり、その場合のギーセラ－最高流動度MFの常用対数值 $\log MF$ は、表3のMFから求まる。配合炭中の石炭A～Dの配合率〔質量%〕及び $\log MF$ 〔 $\log d d p m$ 〕の関係を図3に示す。図3において、石炭Eを残部石炭とする配合炭における石炭A～Dの配合率とギーセラ－最高流動度MFとの関係を図3(a)に示し、石炭Fを残部石炭とする配合炭における石炭A～Dの配合率とギーセラ－最高流動度MFとの関係を図3(b)に示す。

[0029] 図3(a)及び図3(b)のグラフにおける白抜きの点は、石炭A～Dの各々につき、0質量%、25質量%、50質量%となる配合率と、それに対応する $\log MF$ とのデータセットから、外挿して得られるデータをプロットしたものである。配合率100質量%となる配合炭は石炭A～Dのみからなり、白抜きの点における $\log MF$ を、石炭A～Dの $\log MF$ (推定 $\log MF$)と推定する。

[0030] 石炭A～Dの推定 $\log MF$ と差分 $\Delta D I$ との関係を図4に示す。図4のグラフからは推定 $\log MF$ とコークス強度とに相関関係を確認できず、特許文献3の内容を応用して非微粘結炭のギーセラ－最高流動度を推定したところで、非微粘結炭の種類(石炭A～D)によるコークス強度に対する影響を評価することは難しいことがわかる。

[0031] 更には、粘結性を向上させる機能を発揮すると従前から知られる粘結材(アスファルトピッチ及びコールタールピッチ)を石炭A～Dに10質量%添加して石炭A～Dの最高流動度MFを測定し、図1のグラフを得た場合と同様にして、粘結材を添加して測定した $\log MF$ と $\Delta D I$ との関係を調査した。

[0032] $\log MF$ と $\Delta D I$ との関係を図5に示す。粘結材が添加された石炭A～Dの最高流動度MFが $0 d d p m$ である場合には、 $\log MF$ を0として図5のグラフに示してある。石炭A、石炭C、石炭Dに上記2種類の粘結材を加えて測定したMFの値が等しかったので、プロットされた点が重なっている。図5のグラフからも、 $\log MF$ と $\Delta D I$ との間に相関関係を確認することは

できなかった。非微粘結炭に粘結材を添加して非微粘結炭の軟化溶融特性を向上させたとしても、非微粘結炭の種類（石炭A～D）によるコークス強度に対する影響を評価することは難しいことがわかる。

[0033] 以上の通り、従来技術では、コークス強度への非微粘結炭の影響を評価することは難しい。本発明者らは、この評価を可能とするべく調査した結果、特許文献4には、芳香環を有する1級もしくは2級アミン系化合物を添加して石炭の流動性を向上させる、石炭の改質方法が記載されていることを確認した。本発明者らは、このアミン系化合物を前記評価に用い得るかを鋭意検討した結果、芳香環を有する1級もしくは2級アミン系化合物が添加された非微粘結炭の軟化溶融特性に関する物性値が、前記コークスの強度と正相関することを発見し、本発明の完成に至った。

[0034] すなわち、本発明は、評価対象の非微粘結炭に、芳香環を有する1級もしくは2級アミン系化合物を添加することで、非微粘結炭の軟化溶融特性を向上させ、向上させた軟化溶融特性に関する物性値を指標として、非微粘結炭を評価するものである。

[0035] 芳香環を有する1級もしくは2級のアミン系化合物としては、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンが好ましい。前記アミン系化合物としては、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン以外にも、石炭に添加して石炭の軟化溶融特性（流動性）を向上させることができる化合物を用いることができる。具体的には、特許文献4に例示されているフェノチアジン、カルバゾール、N-フェニル-1-ナフチルアミンなどを用いることができる。

[0036] アミン系化合物のうち、MFの向上効果が高い物質の探索と法則性とを本発明者らが更に調査した結果、沸点の高い物質は、添加された石炭の軟化溶融特性が向上することを知見した。沸点が高い物質ほど、石炭が軟化溶融特性を示す350～550℃の温度範囲で、より多く残存することになり、石炭の軟化溶融特性をより精度良く表すものと推察される。前記アミン系化合物のうち、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンは沸点が高い。

[0037] 以下、アミン系化合物が添加された非微粘結炭の軟化溶融特性に関する物性値が、非微粘結炭を含む配合炭から得られるコークスの強度と正相関するかを示す実験を説明する。この実験においては、軟化溶融特性に関する物性値として、JIS M 8801に規定されているギーセラープラストメータ法で測定されるギーセラ最高流動度MFを採用し、アミン系化合物として、前述のN,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンを採用することとした。

[0038] 前述の石炭A～Dにアミン系化合物を、石炭の5質量%分または10質量%分、石炭と振り替えて添加し、ギーセラ最高流動度MFを測定した。ギーセラ最高流動度MFの測定値を表4に示す。

[0039] [表4]

項目	アミン5質量% 添加時のMF	アミン10質量% 添加時のMF
単位	ddpm	
石炭A(半無煙炭)	1	17
石炭B(亜瀝青炭)	0	0
石炭C(亜瀝青炭)	8	86
石炭D(無煙炭)	0	4

[0040] 表4に示すMFから、アミン系化合物の非添加時にはMFを測定できなかった非微粘結炭であっても、アミン系化合物を10質量%添加することで、軟化溶融特性が向上し、MFを測定可能となる場合が多くなったことがわかる。一方で、5質量%添加した場合には、軟化溶融特性を向上させることができたとしても、石炭の銘柄によっては、軟化溶融特性を確実に向上させることが難しく、MFを測定できない場合もあることがわかる。

[0041] 次に、複数の石炭を混合して、加重平均R_oが1.03、加重平均log MFが2.3である石炭(残部石炭)を準備し、石炭A～Dの配合割合を20質量%として、石炭A～Dの各々と残部石炭とを混合して4種類の配合炭を作製した。図1のグラフを得た場合と同様に、4種類の配合炭からコークスを得て、ドラム強度を測定し、また、残部石炭のみ乾留してコークスを得て

、ドラム強度を測定し、 $\Delta D I$ を算出した。なお、配合炭中には、軟化溶融特性を向上させる N, N' -ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンは含まれていないこととなる。

[0042] N, N' -ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンを5質量%または10質量%添加して測定した $\log MF$ と $\Delta D I$ との関係を図6に示す。ここで、石炭Bは、 N, N' -ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンを5質量%添加または10質量%添加のどちらの場合も $\log MF$ が0であり、プロットが重なっている。図6のグラフから、 N, N' -ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンを10質量%添加して測定した $\log MF$ が高いほど、石炭A、石炭B、石炭Dについては $\Delta D I$ のマイナス幅が小さくなっていることがわかり、また、石炭Cについては $\Delta D I$ がプラスとなっていることがわかる。

[0043] よって、図6のグラフからは、アミン系化合物を添加して測定したギーセラ最高流動度と、非微粘結炭を含む配合炭から得られるコークスの強度とが、正相関することがわかる。それらが正相関することは、芳香環を有する1級もしくは2級アミン系化合物を石炭に添加して測定された流動性に基づいて、軟化溶融特性に関する値を測定し難い（またはできない）非微粘結炭のコークス用原料としての使用可能性を判断し得ることを示唆している。

[0044] 本発明者らは、芳香環を有する1級もしくは2級アミン系化合物を非微粘結炭に添加して測定された流動性と、該非微粘結炭を配合した配合炭のコークス強度との間に、良好な正相関が得られることの成否を検証するために、評価する非微粘結炭の種類を変えた追加実験を行った。表5に評価対象の非微粘結炭を示す。表5に示す石炭G~Iは、ギーセラ最高流動度 MF が低い微粘粘結炭である。

[0045]

[表5]

項目	R _o	VM	MF
単位	%	%乾燥基準	ddpm
石炭G(瀝青炭)	1.000	26.6	20
石炭H(瀝青炭)	1.017	23.9	1
石炭I(瀝青炭)	0.794	33.6	3

[0046] 追加試験では、微粘結炭（石炭G～I）が配合炭に含まれる場合における、コークスの強度に対する微粘結炭の影響を、乾留試験炉を用いて調査した。配合炭の平均品位を目標値に揃える実際の操業を想定して、非微粘結炭を含む配合炭全体の平均品位が揃うように、配合炭全体から評価対象の非微粘結炭を除いた残部の石炭構成、品位を調整することとした。具体的には、配合炭中の非微粘結炭の配合率を0質量%もしくは15質量%とし、配合炭の平均品位は、R_oの平均が1.05、MFの常用対数値（log MF）の平均が2.5となるように、残部石炭を調整して、表5に示す3種の石炭を含む配合炭の3種類と、表5に示す石炭を含まない配合炭の1種類との合計4種類の配合炭を作製した。配合炭の嵩密度（乾燥重量基準）が、コークス炉炭化室の上部から石炭を装入する一般的な操業レベルの725 kg/m³となるように乾留缶に充填し、乾留缶の上に10 kgの錘を乗せた状態で炉内温度1050℃の電気炉内で6時間乾留した後、電気炉から取り出して、窒素冷却し、コークスを得た。JIS K 2151の回転強度試験法に基づき、回転速度15 rpmで150回、回転後の粒径15 mm以上のコークスの質量割合を測定し、回転前との質量比×100となるドラム強度指数D_I（150/15）[-]を、コークスの強度として評価した。

[0047] 非微粘結炭のコークス原料としての評価は、石炭G～Iを含む配合炭から得られたコークスのドラム強度から、石炭G～Iを含まない配合炭から得られたコークスのドラム強度を減算して算出される差分ΔD_Iで評価した。負のΔD_Iは、その非微粘結炭の添加により、石炭G～Iを含まない配合炭から得られるコークスよりも強度が低下したことを表している。

[0048] 石炭G～Iのlog MFと $\Delta D I$ との関係を図7に示す。図7のグラフから、石炭H及び石炭Iが含まれる配合炭から得られるコークスの強度は、石炭H及び石炭Iを含まない配合炭から得られるコークスの強度よりも減少していることがわかる。また、非微粘結炭（石炭H、石炭I）のlog MFの値は石炭Hの方が低いにも拘わらず、非微粘結炭を含まない配合炭から得られるコークスの強度を基準として、石炭Hを含む配合炭から得られるコークスの強度の減少幅（図7の $\Delta D I$ ）は、石炭Iを含む配合炭から得られるコークスの強度の減少幅よりも小さくなることがわかる。やはり、単に、非微粘結炭の軟化溶融特性に関する物性値（ギーセラー最高流動度）を測定するだけでは、コークス強度に対する非微粘結炭の種類の影響を正確に評価することは難しいことがわかる。

[0049] 次に、前述の石炭G～Iにアミン系化合物としてN,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンを、石炭の10質量%分、石炭と振り替えて添加し、ギーセラー最高流動度MFを測定した。ギーセラー最高流動度MFの測定結果を表6に示す。

[0050] [表6]

項目	アミン10質量%添加時のMF
単位	ddpm
石炭G(瀝青炭)	31396
石炭H(瀝青炭)	6167
石炭I(瀝青炭)	588

[0051] 表6に示すMFから、非添加時のMFに比べて、アミン系化合物を10質量%添加することでMFは増大しており、アミン系化合物を添加することで、軟化溶融特性が向上されることがわかる。また、表5に示したlog MFの序列に比較して、表6のアミン系化合物を添加して測定したlog MFの序列が異なっていることがわかる。

[0052] また、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンを10質量%添加して測定したlog MFと $\Delta D I$ との関係を図8に示す。図8のグラフから、

N, N' -ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンを10質量%添加して測定したlog MFが高いほど、 ΔD のマイナス幅が小さくなっていることがわかる。

[0053] 図6のグラフが得られた実験と本追加実験とからわかるように、石炭の種類及びコークス製造の際の嵩密度の条件を変更しても、アミン系化合物を添加して測定したギーセラ最高流動度と、微粘結炭を含む配合炭から得られるコークスの強度とが、正相関する。したがって、芳香環を有する1級もしくは2級アミン系化合物を石炭に添加して測定された流動性によって、軟化溶融特性に関する値を測定し難い（またはできない）非微粘結炭のコークス用原料としての使用可能性を確かに評価できることが明らかになった。

[0054] 芳香環を有する1級もしくは2級アミン系化合物の石炭への添加により、石炭の流動性が向上することは特許文献4に記載されているものの、芳香環を有する1級もしくは2級アミン系化合物を石炭に添加して測定された石炭の流動性により、その石炭のコークス原料としての優劣が評価可能であることは知られていなかった。本発明の方法により従来は評価できなかった石炭の優劣が評価でき、或る石炭がコークス用原料として使用可能であるか否かが明確に判定できる。

[0055] 評価対象の石炭がコークス用原料として使用可能であるかについての判定は以下のように行えばよい。図6や図8のように、複数の銘柄の石炭の各々につき、石炭の軟化溶融特性に物性値（ギーセラ最高流動度）と該石炭を添加した配合炭から得られるコークスの強度とのデータセットが複数得られており、石炭の軟化溶融特性に関する物性値とコークスの強度とが正相関していれば、石炭（特に非微粘結炭）を、コークス用原料として用いられる石炭として使用可能であるかについて、以下の通りに評価できる。

[0056] [1] 複数のデータセットから、測定された軟化溶融特性に関する物性値とコークス強度との関係式を得ることができる。例えば、図6や図8において最小自乗法やグラフ上にフリーハンドで検量線を描くことで、前記関係式を導くことができる。

[0057] [II] 上記 [I] で導いた関係式から、コークス強度 ($\Delta D I$) の目標値に対応する物性値を特定する。目標値とは、高炉操業に使用可能な想定できる強度の値であり、予め定めることが可能な値である。例えば、乾留試験を行って求めたデータセットに基づいて、非微粘結炭を添加した配合炭から得られるコークスの強度と、残部配合炭から得られるコークスの強度との差（例えば $\Delta D I$ ）を予測することができる。非微粘結炭を添加する残部配合炭から得られるコークスの強度が知られていれば、残部配合炭から得られるコークスの強度に予測された $\Delta D I$ を加算することで、非微粘結炭を添加した配合炭から得られるコークスの強度を特定することができる。そして、このように特定された非微粘結炭を添加した配合炭から得られるコークスの強度が、コークスに要求される強度を上回っていれば、その非微粘結炭はコークス用原料として使用可能と評価することができる。更に、非微粘結炭を添加した配合炭から得られるコークスの強度がコークスに要求される強度と等しくなる、軟化溶融特性に関する物性値を特定することもできる。

[0058] [III] 新たな測定対象の石炭について軟化溶融特性に関する物性値を測定し、その測定値が特定した物性値以上である場合には、その石炭を含む配合炭から得られるコークスは、好適なコークス強度を有するものと判断できる。特に、上記 [I] のデータセットが得られた配合炭における石炭の配合率で、残部石炭に、新たな測定対象の石炭を配合して配合炭を作製する場合、該配合炭から製造されるコークスは、所定の目標値以上のコークス強度を有すると期待できる。

[0059] 但し、図6のグラフにおける、5質量%添加時の点からわかるように、アミン系化合物の添加量が少な過ぎると、非微粘結炭の軟化溶融特性を十分に向上させることができず、軟化溶融特性に関する評価が適正に行いにくい場合があることがわかる。よって、アミン系化合物及び非微粘結炭の種類によっては、軟化溶融特性を向上させる上で、適正なアミン系化合物の添加割合が存在することが推察される。そこで、本発明者らは、アミン系化合物及び非微粘結炭の銘柄によって異なる、軟化溶融特性を向上させる上での最適な

添加量を特定する方法を検討した。

[0060] 添加するアミン系化合物の種類及び添加量は、次のように定めることができる。

[1] 添加すべきアミン系化合物として、石炭に添加して流動性向上効果が見られるものを選定する。

[2] 評価対象の複数種類の石炭（好ましくはMFが0の非粘結炭）に、選定したアミン化合物の任意の量を添加してMFを測定する。

[3A] 評価対象の石炭のMFに違いが認められる場合には、そのときの量及び選定したアミン化合物を、評価で使用できるものと特定できたことになる。

[3B] 評価対象の石炭のMFに違いが認められない場合には、アミン系化合物の添加量を増やすか、あるいは、[1]で選定したアミン系化合物よりも高い沸点を有するアミン系化合物を添加して再度[2]の測定を行う。

[0061] アミン系化合物の種類及びその種類に対応する適当な添加量を特定できれば、その量のアミン系化合物を非微粘結炭に添加して、石炭の軟化溶融特性に関する物性値を測定し、測定値を指標にして、コークス用原料として用いられる石炭として使用可能か評価すればよい。同一のアミン系化合物添加条件で石炭の軟化溶融特性に関する物性値を測定し、その測定値と、その石炭を含む配合炭を乾留して得られるコークス強度との相関を予め求めておけば、コークス原料としての使用可否を知られていない石炭に関しても労力のかかる乾留試験を行うことなく、より測定が容易なアミン系化合物を添加した軟化溶融特性に関する物性値に基づいて、その石炭のコークス原料としての使用可能性を判断できるようになる。そして、使用可能と評価される石炭を含む配合炭を乾留することで、強度が高位に保たれるコークスを製造することが可能となる。

[0062] アミン系化合物が添加される前の石炭としては、ギーセラ－最高流動度MFが20ddpm以下となる非微粘結炭であることが好ましい。ギーセラ－最高流動度MFが0ddpmの石炭を非粘結炭といい、ギーセラ－最高流動

度MFで100ddpm程度以下となる石炭を、微粘結炭ということが通常である。JIS法によるギーセラ最高流動度の測定値は整数値をとるため、MFが10ddpm以下の場合には測定精度が劣る。したがって、MFが10ddpm以下の石炭に本発明の方法を適用することは特に効果が大きい。更に、MFが0の非粘結炭については石炭の軟化溶融特性の違いを評価できない。アミン系化合物を添加したMF測定によって石炭のコークス化性に及ぼす軟化溶融特性の違いを評価可能になるという本発明の効果が特に顕著となる石炭は、ギーセラ最高流動度MFが無い、あるいは、極端に低い非微粘結炭である。よって、本発明は、アミン系化合物を添加したときに、軟化溶融特性の向上効果が顕著となるギーセラ最高流動度MFがより低い石炭(MF \leq 20ddpm)を評価対象とすることが好ましい。

[0063] 本実施形態においては、軟化溶融特性に関する物性値として、ギーセラ最高流動度MFを採用したが、本発明において、軟化溶融特性に関する物性値は、特にギーセラ最高流動度MFに限定されるものではなく、軟化溶融特性に関する物性とは、軟化溶融状態にある石炭の膨張性、接着性、浸透性、粘度などであり、物性値としては、具体的には、ジラトメータによる全膨張率、比容積、浸透距離、動的粘弾性などを採用できる。

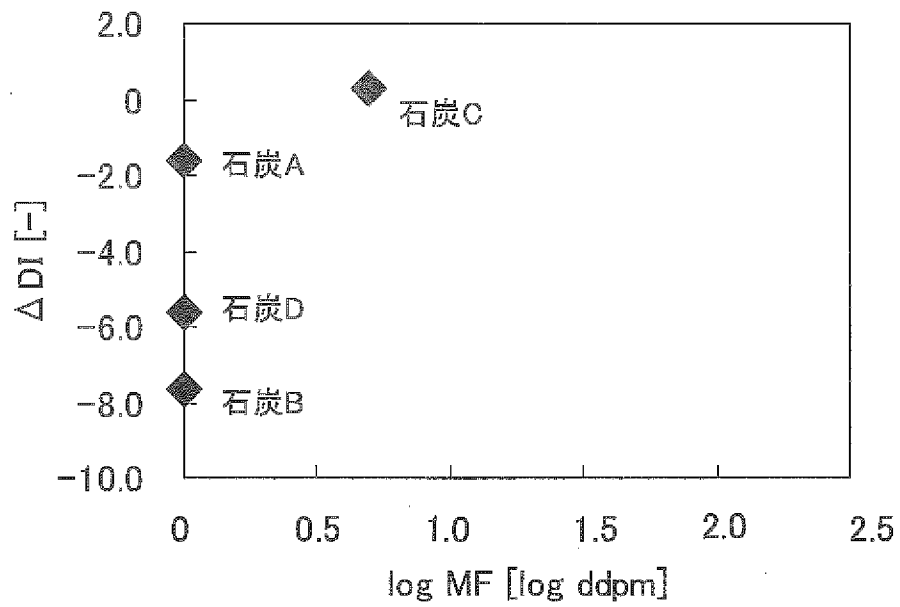
[0064] 本実施形態においては、複数の銘柄の石炭の各々につき、石炭の軟化溶融特性に関する物性値とコークス強度とを直接測定しているが、本発明は、必ずしも、これらを直接測定する必要はない。石炭の軟化溶融特性に関する物性値とコークス強度とのデータセットが第三者により得られており、そのデータセットを提供されれば、物性値とコークス強度との関係式を求めることができ、石炭をコークス用原料として使用可能か評価できる。

[0065] 以上の通り、本発明の評価方法によって、非微粘結炭を含む配合炭から得られるコークスにおけるコークス強度への非微粘結炭の影響を評価でき、配合炭のうち、コークス強度を高位に保ち得る石炭(非微粘結炭)を評価することが可能となる。

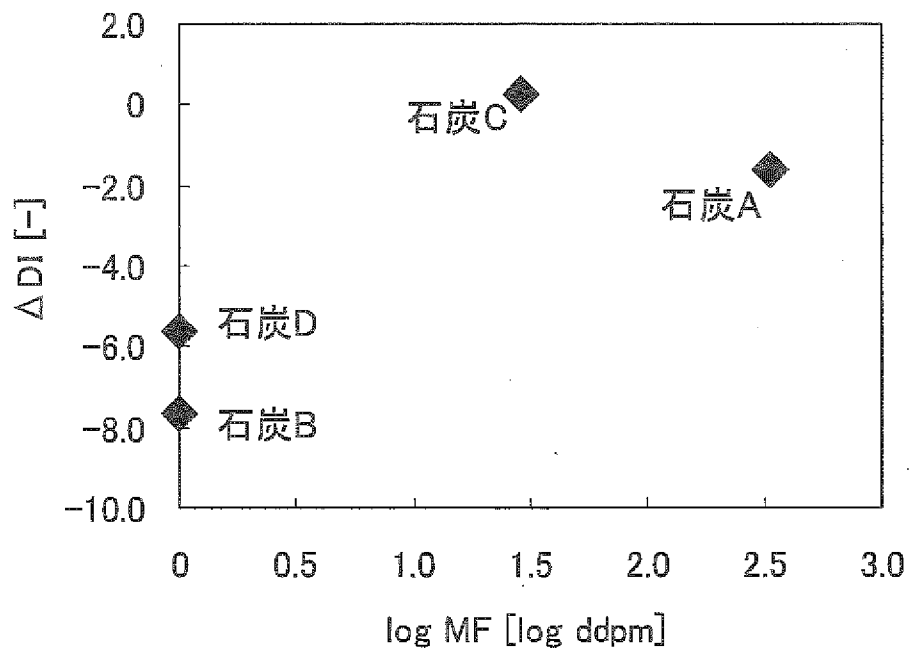
請求の範囲

- [請求項1] コークス用原料として用いられる石炭の評価方法であって、
 芳香環を有する1級もしくは2級アミン系化合物が添加されて軟化
 溶融特性が向上した石炭の前記軟化溶融特性に関する物性値を指標と
 して、前記石炭を評価する、石炭の評価方法。
- [請求項2] 前記アミン系化合物が添加される前の前記石炭はギーセラ－最高流
 動度MFが20ddpm以下である、請求項1に記載の石炭の評価方
 法。
- [請求項3] 前記アミン系化合物はN,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジア
 ミンである、請求項1または請求項2に記載の石炭の評価方法。
- [請求項4] 複数銘柄の石炭の各々について、測定された物性値と、該物性値が
 測定された石炭を含む配合炭を乾留して得られるコークスのコークス
 強度と、が得られており、
 前記物性値と前記コークス強度との関係式から、コークス強度の目
 標値に対応する物性値を特定し、
 特定した値以上の物性値が測定される石炭をコークス用原料として
 使用可能と評価する、請求項1～3のいずれか1項に記載の石炭の評
 価方法。
- [請求項5] 請求項4に記載の石炭の評価方法を用いたコークスの製造方法であ
 って、
 使用可能と評価された石炭を含む配合炭を乾留してコークスを製造
 する、コークスの製造方法。

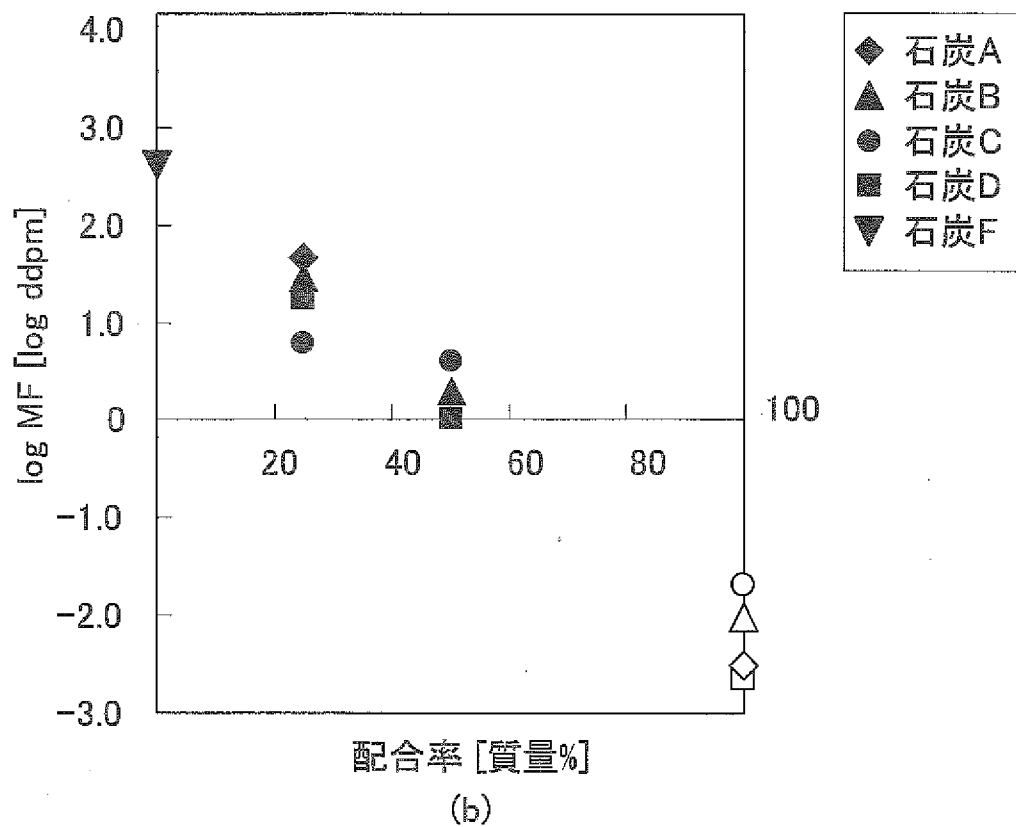
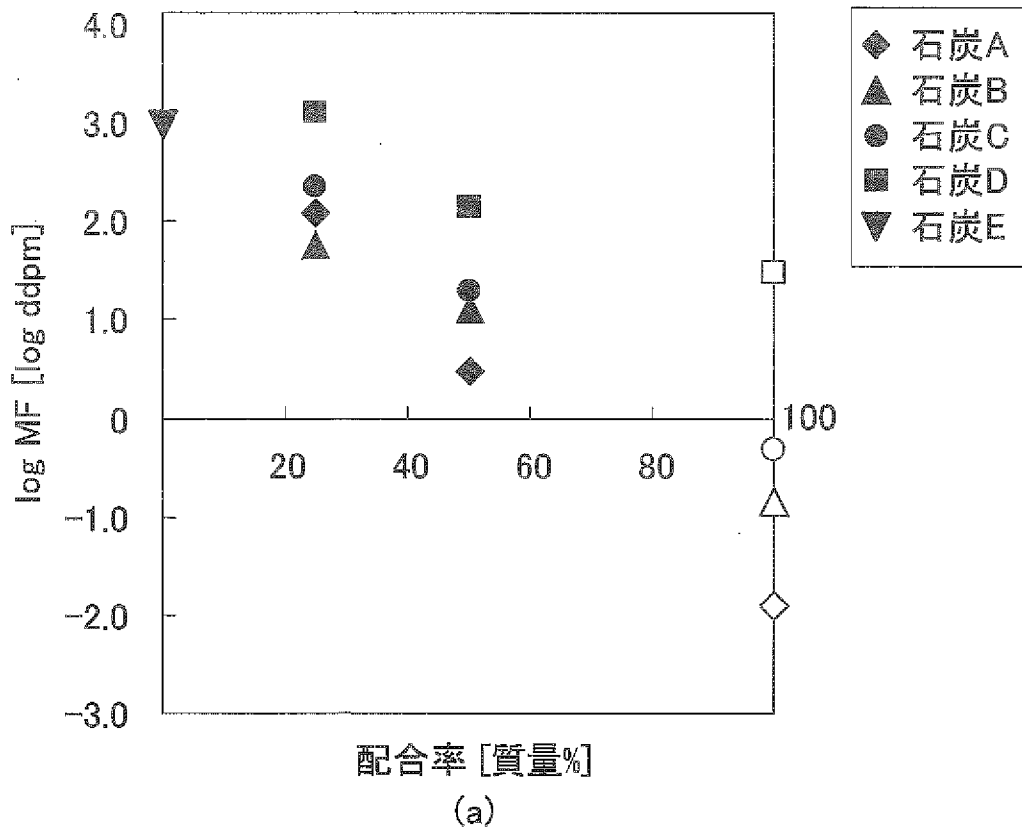
[図1]



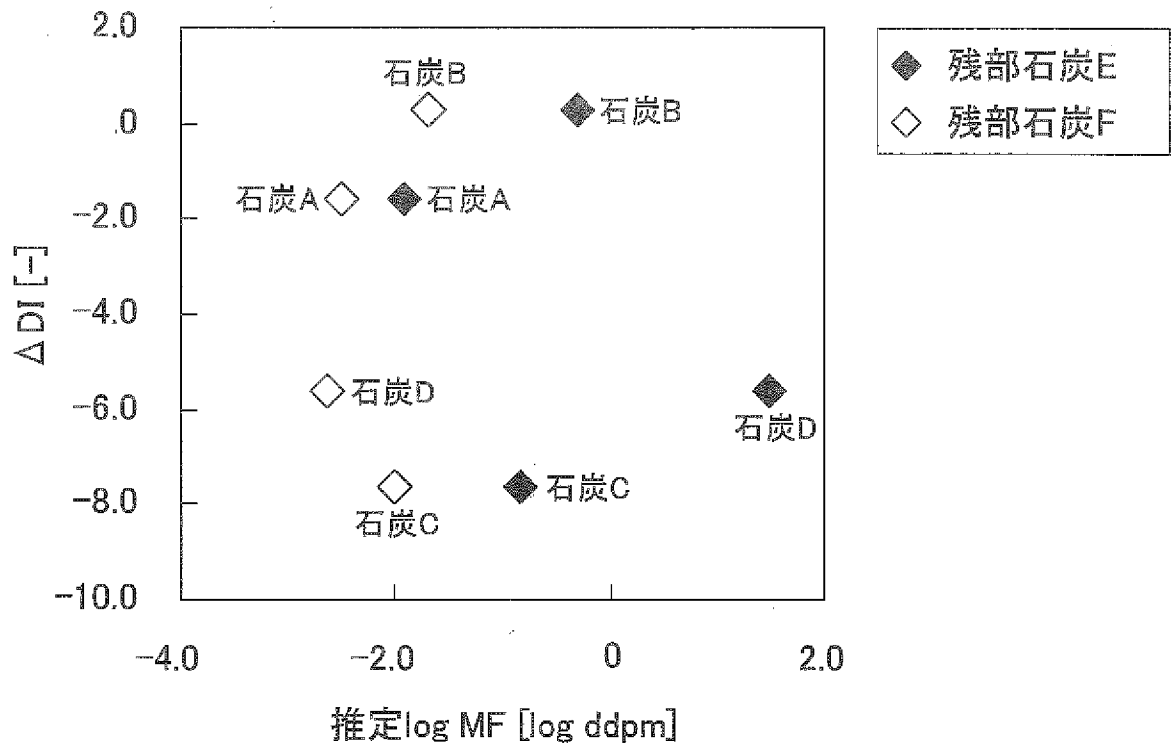
[図2]



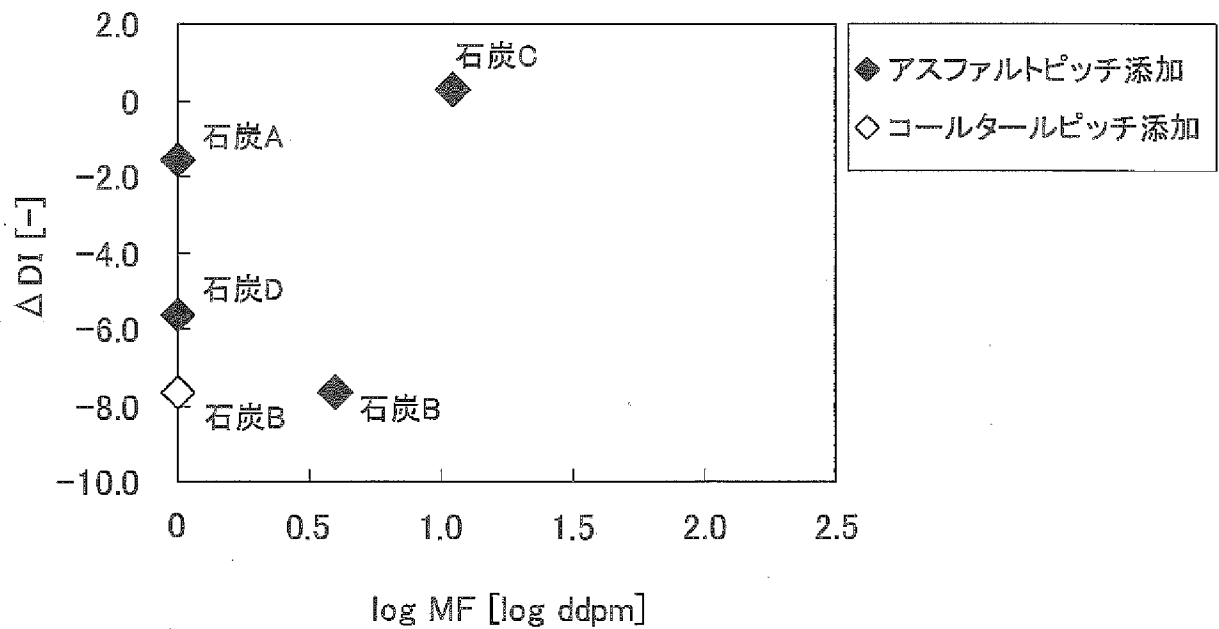
[図3]



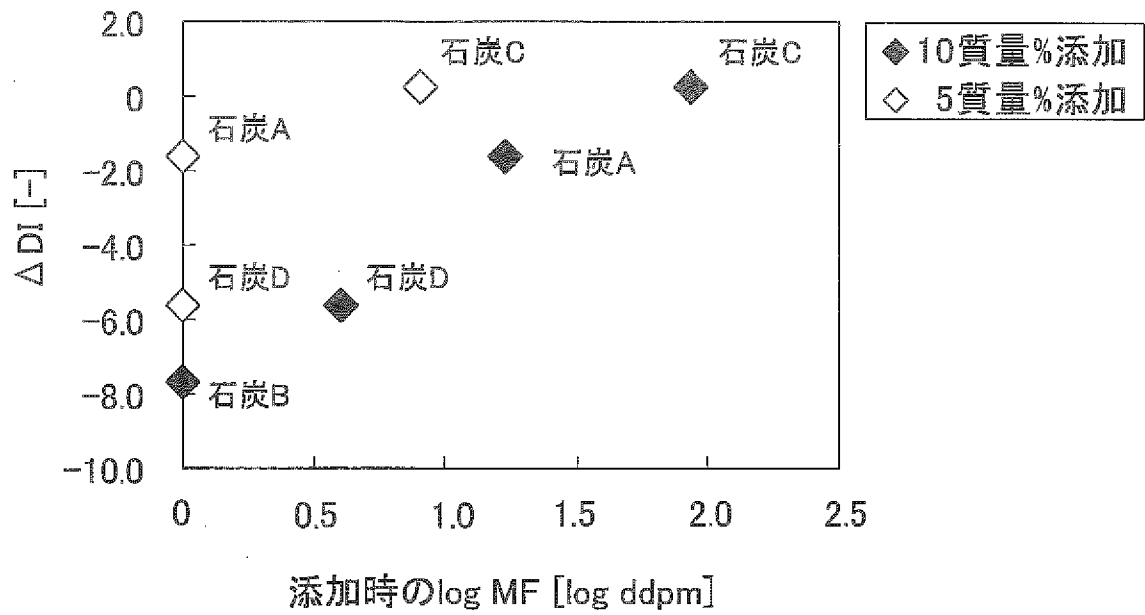
[図4]



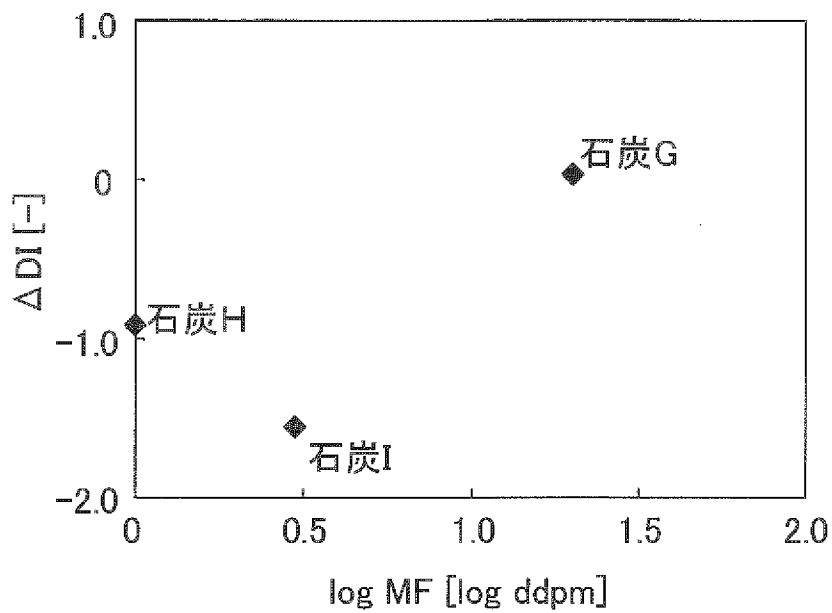
[図5]



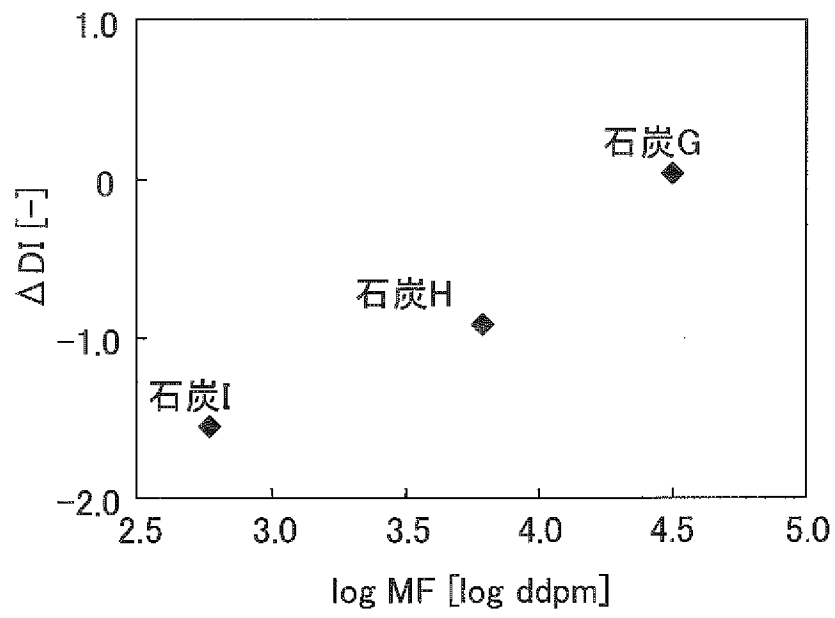
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/000808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C10B57/06(2006.01) i, G01N33/22(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)
C10B57/06, G01N33/22

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X A	JP 2014-43545 A (JFE Steel Corp.), 13 March 2014 (13.03.2014), tables 2, 4 (Family: none)	1-2 3-5
X	JP 60-144386 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 30 July 1985 (30.07.1985), table 1 (Family: none)	1
A	JP 61-285286 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 16 December 1986 (16.12.1986), (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 01 April 2016 (01.04.16)	Date of mailing of the international search report 12 April 2016 (12.04.16)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000808

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2015-40270 A (JFE Steel Corp.), 02 March 2015 (02.03.2015), table 2 (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C10B57/06(2006.01)i, G01N33/22(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（IPC））

Int.Cl. C10B57/06, G01N33/22

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X A	JP 2014-43545 A（JFEスチール株式会社）2014.03.13, 表2,4 （ファミリーなし）	1-2 3-5
X	JP 60-144386 A（新日鐵化学株式会社）1985.07.30, 第1表 （ファミリーなし）	1
A	JP 61-285286 A（新日鐵化学株式会社）1986.12.16 （ファミリーなし）	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

01.04.2016

国際調査報告の発送日

12.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
 郵便番号100-8915
 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

4V

9263

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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
P, X	JP 2015-40270 A (J F E スチール株式会社) 2015. 03. 02, 表 2 (ファミリーなし)	1 - 3