

(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
2015 年 2 月 5 日(05.02.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/015855 A1

- (51) 国際特許分類:
F23K 1/00 (2006.01) *C10L 10/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062419
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 9 日(09.05.2014)
- (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 2013-158716 2013 年 7 月 31 日(31.07.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大本 節男(OMOTO, Setsuo); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 中川 慶一(NAKAGAWA, Keiichi); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 坂口 雅一(SAKAGUCHI, Masakazu); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社

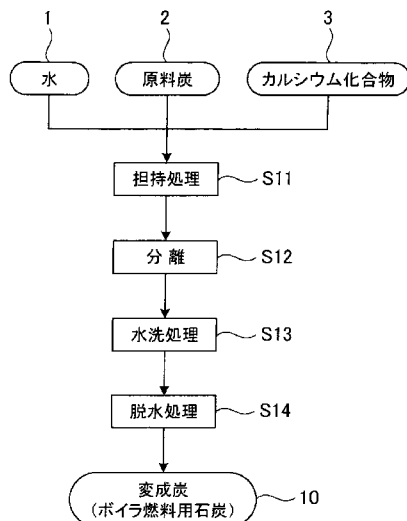
内 Tokyo (JP). 濱田 務(HAMADA, Tsutomu); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 光石 俊郎, 外(MITSUISHI, Toshiro et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂四丁目 9 番 6 号 タク・赤坂ビル 4 階 光石法律特許事務所 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, 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, KE, KG, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: COAL FOR BOILER FUEL

(54) 発明の名称: ボイラ燃料用石炭



- 1 Water
2 Raw material coal
3 Calcium compound
S11 Supporting
S12 Separation
S13 Water washing
S14 Dehydration
10 Modified coal (coal for boiler fuel)

(57) Abstract: A coal (10) which is to be used as fuel for a coal-fired boiler and which comprises a modified coal (10) obtained by making calcium supported on a raw material coal (2) comprising brown coal or subbituminous coal, the molar amount of calcium being equivalent to or higher than the molar amount of sulfur contained in the raw material coal (2).

(57) 要約: 石炭焚きボイラの燃料に使用されるボイラ燃料用石炭 (10) であって、褐炭又は亜瀝青炭からなる原料炭 (2) に、原料炭 (2) 中の硫黄のモル量に対して等モル量以上のカルシウムが担持された変成炭 (10) を有している。



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： ボイラ燃料用石炭

技術分野

[0001] 本発明は、石炭焚きボイラの燃料に使用されるボイラ燃料用石炭に関する。

背景技術

[0002] 石炭を燃焼用の燃料に使用する石炭焚きボイラにおいては、石炭の燃焼に伴って生じる排ガス中に硫黄酸化物（ SO_x ）が含まれていることから、当該排ガス中から硫黄酸化物を除去した後に、当該排ガスを排出するようにしている。

[0003] 例えば、下記特許文献1においては、酸化カルシウム（ CaO ）や炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）や水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）等のカルシウム化合物をレーザ照射加熱又はプラズマ加熱することにより、酸化カルシウム（ CaO ）の超微粒子（ $1 \sim 100 \text{ nm}$ ）を発生させて、当該超微粒子を炉内又は煙道内に吹き込んで排ガス中の硫黄酸化物と反応させることで、排ガス中から硫黄酸化物を除去することを提案している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平5－269341号公報

特許文献2：特開平7－004610号公報

特許文献3：特開平9－126411号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、前記特許文献1で提案されている方法においては、レーザアブレーション装置や高周波誘導プラズマ発生装置やアークプラズマ発生装置等をボイラ設備に設置しなければならないため、大容量の石炭焚きボイラに適用しようとする、設備コストが非常に高くなってしまい、実用的なも

のではなかった。

[0006] このため、酸化カルシウムの超微粒子を低コストで簡単に発生できるようにすることが強く望まれている。

課題を解決するための手段

[0007] 前述した課題を解決するためになされた第一番目の発明は、石炭焼きボイラの燃料に使用されるボイラ燃料用石炭であって、褐炭又は亜瀝青炭からなる原料炭に、当該原料炭中の硫黄のモル量に対して等モル量以上のカルシウムが担持された変成炭を有していることを特徴とするボイラ燃料用石炭である。

[0008] また、第二番目の発明は、第一番目の発明に係るボイラ燃料用石炭において、前記変成炭が、前記原料炭の乾燥重量に対して0.1～5重量%の割合で鉄をさらに担持したものであることを特徴とするボイラ燃料用石炭である。

[0009] また、第三番目の発明は、第一番目又は第二番目の発明に係るボイラ燃料用石炭において、前記変成炭が、前記原料炭の乾燥重量に対して4～10重量%の割合でカルシウムを担持したものであり、前記変成炭の割合が10～50重量%となるように、瀝青炭、亜瀝青炭、褐炭のうちの少なくとも一種からなる基本炭と前記変成炭とを混合した混合炭からなることを特徴とするボイラ燃料用石炭である。

[0010] また、第四番目の発明は、第一番目から第三番目の発明のいずれかに係るボイラ燃料用石炭において、乾留処理されたものであることを特徴とするボイラ燃料用石炭である。

[0011] また、第五番目の発明は、第四番目の発明に係るボイラ燃料用石炭において、さらに不活性化処理されたものであることを特徴とするボイラ燃料用石炭である。

発明の効果

[0012] 本発明に係るボイラ燃料用石炭は、ボイラ炉内に燃料として吹込み供給されて高温燃焼されて排ガスとなると、高温燃焼に伴って、担持されていたカ

ルシウム（Ca）分から酸化カルシウム（CaO）を超微粒子（粒径：数～数十nm）の状態で存在させることができるので、酸化カルシウムの超微粒子を低コストで簡単に発生させることができ、ボイラ設備にかかるコストを大きく削減することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明に係るボイラ燃料用石炭の第一番目の実施形態の製造手順を示すフロー図である。

[図2]図1の担持処理で使用される処理装置の概略図である。

[図3]図1の製造手順で得られたボイラ燃料用石炭を適用されるボイラ設備の概略図である。

[図4]本発明に係るボイラ燃料用石炭の第二番目の実施形態の製造手順を示すフロー図である。

[図5]図4の製造手順で得られたボイラ燃料用石炭を適用されるボイラ設備の概略図である。

[図6]本発明に係るボイラ燃料用石炭の第三番目の実施形態の製造手順を示すフロー図である。

[図7]図6の製造手順で得られたボイラ燃料用石炭を適用されるボイラ設備の概略図である。

[図8]本発明に係るボイラ燃料用石炭の第四番目の実施形態の要部の製造手順を示すフロー図である。

[図9]本発明に係るボイラ燃料用石炭の他の実施形態における担持処理で使用される処理装置の概略図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明に係るボイラ燃料用石炭の実施形態を図面に基づいて説明するが、本発明は、図面に基づいて説明する以下の実施形態のみに限定されるものではない。

[0015] 〈第一番目の実施形態〉

本発明に係るボイラ燃料用石炭の第一番目の実施形態を図1～3に基づい

て説明する。

[0016] 本実施形態に係るボイラ燃料用石炭は、石炭焚きボイラの燃料に使用されるボイラ燃料用石炭であって、褐炭又は亜瀝青炭からなる原料炭に、当該原料炭中の硫黄（S）のモル量に対して等モル量以上のカルシウム（Ca）が担持された変成炭からなるものである。

[0017] このような本実施形態に係るボイラ燃料用石炭は、図1、2に示すように、水1と、粒径（50mm前後）を粉砕調整（最大粒径5mm程度）された前記原料炭2（硫黄含有量0.4～1.2重量%（乾燥時））と、酸化カルシウム（CaO）や炭酸カルシウム（CaCO₃）や水酸化カルシウム（Ca(OH)₂）等のカルシウム化合物3とを処理装置110の処理槽111内に入れて攪拌翼112で攪拌し（pH8～12）、カルシウム化合物3からカルシウムイオンを水1中に溶出含有させて前記原料炭2に接触させることにより、当該原料炭2に存在する水酸基（-OH）やカルボキシル基（-COOH）の水素イオンと当該カルシウムイオンとをイオン交換させて当該原料炭2にカルシウムを上述した量で担持させた後（図1中、S11）、前記処理槽111の内部から外部へ濾過等によって分離し（図1中、S12）、必要に応じて水洗処理（図1中、S13）した後に脱水処理（図1中、S14）することにより、容易に得ることができる。

[0018] このようにして製造されたボイラ燃料用石炭（変成炭）10は、乾燥、粉砕（粒径：0.1mm前後）されて、図3に示すように、ボイラ炉211内に燃料として吹込み供給されて高温燃焼（温度：1500～1700℃）されて排ガス6となる。

[0019] このとき、前記排ガス6中には、上記高温燃焼に伴って、前記ボイラ燃料用石炭10に含有される硫黄（S）分から生じた硫黄酸化物（SO_x）が存在すると共に、前記ボイラ燃料用石炭10に担持されていたカルシウム（Ca）分から生じた酸化カルシウム（CaO）が超微粒子（粒径：数～数十nm）の状態で存在するようになる。

[0020] そして、前記排ガス6中の硫黄酸化物は、超微粒子の状態で非常に大きい

比表面積となった酸化カルシウムと容易に反応して硫酸カルシウム (CaSO_4) となる。

[0021] 硫黄酸化物を硫酸カルシウムとされた前記排ガス 6 は、熱交換器 212 で熱交換されて冷却されてから、上記硫酸カルシウム等を含有する固形物 7 を除塵装置 213 で除去された後、煙突 214 から外部へ排出される。

[0022] つまり、従来は、酸化カルシウム (CaO) や炭酸カルシウム (CaCO_3) や水酸化カルシウム (Ca(OH)_2) 等のカルシウム化合物をレーザ照射加熱又はプラズマ加熱することにより、酸化カルシウム (CaO) の超微粒子 ($1 \sim 100 \text{ nm}$) を発生させて、当該超微粒子を炉内又は煙道内に吹き込んで排ガス中の硫黄酸化物 (SO_x) と反応させることで、排ガス中から硫黄酸化物を除去するようにしたが、本実施形態においては、原料炭 2 にカルシウム (Ca) を上述した量で担持させたボイラ燃料用石炭 (変成炭) 10 をボイラ炉 211 の燃料に使用することにより、高温燃焼に伴って、超微粒子 (数～数十 nm) の酸化カルシウム (CaO) を排ガス 6 中に発生させて、当該排ガス 6 中の硫黄酸化物 (SO_x) と反応させることで、排ガス 6 中から硫黄酸化物を除去するようにしたのである。

[0023] このため、従来は、レーザアブレーション装置や高周波誘導プラズマ発生装置やアークプラズマ発生装置等をボイラ設備に設置する必要があったものの、本実施形態においては、上記装置をボイラ設備に設置する必要がまったくないのはもちろんのこと、脱硫装置をボイラ設備に設置しなくても済むようになる。

[0024] したがって、本実施形態に係るボイラ燃料用石炭 10 によれば、酸化カルシウム (CaO) の超微粒子 (数～数十 nm) を低コストで簡単に発生させることができ、ボイラ設備にかかるコストを大きく削減することができる。

[0025] なお、前記原料炭 2 が担持するカルシウムの量は、当該原料炭 2 中の硫黄のモル量に対して等モル量以上である必要がある。なぜなら、前記原料炭 2 の担持するカルシウムの量が、当該原料炭 2 中の硫黄のモル量に対して等モル量未満であると、燃焼に伴って発生した硫黄酸化物を十分に除去すること

ができないからである。

[0026] また、前記原料炭 2 としては、褐炭や亜瀝青炭を適用することができるものの、瀝青炭を適用することは困難である。なぜなら、褐炭や亜瀝青炭は、カルシウムイオンとイオン交換してカルシウムを担持する水酸基（ -OH ）やカルボキシル基（ -COOH ）等を必要量有しているものの、瀝青炭は、上記基が少な過ぎてカルシウムを十分に担持することが困難だからである。

[0027] 〈第二番目の実施形態〉

本発明に係るボイラ燃料用石炭の第二番目の実施形態を図 4, 5 に基づいて説明する。ただし、前述した実施形態の場合と同様な部分においては、前述した実施形態の説明で用いた符号と同様な符号を用いることにより、前述した実施形態での説明と重複する説明を省略する。

[0028] 本実施形態に係るボイラ燃料用石炭は、前記原料炭 2 に、当該原料炭 2 中の硫黄（ S ）のモル量に対して等モル量以上のカルシウム（ Ca ）が担持されると共に、当該原料炭 2 の乾燥重量に対して 0.1～5 重量%の割合で鉄（ Fe ）がさらに担持された変成炭からなるものである。

[0029] このような本実施形態に係るボイラ燃料用石炭は、図 4 に示すように、水 1 と、前記原料炭 2 と、前記カルシウム化合物 3 と、硫酸鉄（ FeSO_4 ）等の鉄化合物 4 とを、前述した実施形態の場合と同様に前記処理装置 110 の前記処理槽 111 内に入れて前記攪拌翼 112 で攪拌し（ $\text{pH } 8 \sim 12$ ）、カルシウム化合物 3 からカルシウムイオンを水 1 中に溶出含有させると共に鉄化合物 4 から鉄イオンを水 1 中に溶出含有させて前記原料炭 2 に接触させることにより、当該原料炭 2 に存在する水酸基（ -OH ）やカルボキシル基（ -COOH ）の水素イオンと当該カルシウムイオン及び当該鉄イオンとをイオン交換させて当該原料炭 2 にカルシウム及び鉄をそれぞれ上述した量で担持させた後（図 4 中、S11）、前述した実施形態の場合と同様に、前記処理槽 111 の内部から外部へ濾過等によって分離し（図 4 中、S12）、必要に応じて水洗処理（図 4 中、S13）した後に脱水処理（図 4 中、S14）することにより、容易に得ることができる。

[0030] このようにして製造されたボイラ燃料用石炭（変成炭）20は、乾燥、粉碎（粒径：0.1mm前後）されて、図5に示すように、前記ボイラ炉211内に燃料として吹込み供給されて高温燃焼（温度：1500～1700℃）されて排ガス6となる。

[0031] このとき、前記排ガス6中には、硫黄酸化物（ SO_x ）及び酸化カルシウムが前述した実施形態の場合と同様に存在すると共に、前記ボイラ燃料用石炭20に担持されていた鉄（Fe）分から生じた酸化鉄（FeO）が超微粒子（粒径：数～数十nm）の状態が存在するようになる。

[0032] そして、前記排ガス6中の硫黄酸化物は、前述した実施形態の場合と同様に酸化カルシウムと反応して硫酸カルシウム（ CaSO_4 ）となる。一方、超微粒子の状態非常に大きい比表面積となった前記排ガス6中の酸化鉄は、前記ボイラ燃料用石炭20の炭素分と非常に高い確率で接触し、触媒機能によって当該炭素分を確実に燃焼（酸化）させる。

[0033] 硫黄酸化物を硫酸カルシウムとされると共に炭素分を確実に燃焼（酸化）された前記排ガス6は、前記熱交換器212で熱交換されて冷却されてから、上記硫酸カルシウム等を含有すると共に未燃炭素分の少ない固体物8を前記除塵装置213で除去された後、前記煙突214から外部へ排出される。

[0034] つまり、本実施形態においては、カルシウム（Ca）だけでなくさらに鉄（Fe）を原料炭2に担持させたボイラ燃料用石炭（変成炭）20をボイラ炉211の燃料に使用することにより、高温燃焼に伴って、酸化カルシウム（CaO）と共に超微粒子（数～数十nm）の酸化鉄（FeO）も排ガス6中に発生させて、排ガス6中から硫黄酸化物を除去すると同時に、炭素分も確実に燃焼（酸化）させるようにしたのである。

[0035] このため、本実施形態においては、前記ボイラ炉211内での燃焼効率を前述した実施形態の場合よりもさらに向上させることができる。

[0036] したがって、本実施形態に係るボイラ燃料用石炭20によれば、前述した実施形態の場合と同様な作用効果を得ることができるのはもちろんのこと、前記除塵装置213で回収される前記固形物8中に残存する未燃炭素分を前

述した実施形態の場合よりも少なくすることができる。

[0037] なお、前記原料炭 2 が担持する鉄の量は、当該原料炭 2 の乾燥重量に対して 0.1～5 重量%であると好ましい。なぜなら、前記原料炭 2 の担持する鉄の量が、当該原料炭 2 の乾燥重量に対して 0.1 重量%未満であると、上述した作用効果を十分に発現させることができず、当該原料炭 2 の乾燥重量に対して 5 重量%を超えると、前記担持処理 S 11 に要する時間が長くなり過ぎてしまうと共に、燃焼効率の向上に臨界を迎えてしまうようになるからである。

[0038] 〈第三番目の実施形態〉

本発明に係るボイラ燃料用石炭の第三番目の実施形態を図 6, 7 に基づいて説明する。ただし、前述した実施形態の場合と同様な部分においては、前述した実施形態の説明で用いた符号と同様な符号を用いることにより、前述した実施形態での説明と重複する説明を省略する。

[0039] 本実施形態に係るボイラ燃料用石炭は、前記原料炭 2 に、当該原料炭 2 の乾燥重量に対して 4～10 重量%の割合（硫黄（S）のモル量に対して等モル量以上）でカルシウム（Ca）が担持されると共に、当該原料炭 2 の乾燥重量に対して 0.1～5 重量%の割合で鉄（Fe）がさらに担持された変成炭と、瀝青炭、亜瀝青炭、褐炭のうちの少なくとも一種からなる基本炭とが、上記変成炭の割合を 10～50 重量%とするように混合された混合炭からなるものである。

[0040] このような本実施形態に係るボイラ燃料用石炭は、図 6 に示すように、水 1 と、前記原料炭 2 と、前記カルシウム化合物 3 と、硫酸鉄（ FeSO_4 ）等の鉄化合物 4 とを、前述した実施形態の場合と同様に前記処理装置 110 の前記処理槽 111 内に入れて前記攪拌翼 112 で攪拌し（pH 8～12）、カルシウム化合物 3 からカルシウムイオンを水 1 中に溶出含有させると共に鉄化合物 4 から鉄イオンを水 1 中に溶出含有させて前記原料炭 2 に接触させることにより、当該原料炭 2 に存在する水酸基（ $-\text{OH}$ ）やカルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）の水素イオンと当該カルシウムイオン及び当該鉄イオンとを

イオン交換させて当該原料炭 2 にカルシウム及び鉄をそれぞれ上述した量で担持させた後（図 6 中、S 1 1）、前述した実施形態の場合と同様に、前記処理槽 1 1 1 の内部から外部へ濾過等によって分離し（図 6 中、S 1 2）、必要に応じて水洗処理（図 6 中、S 1 3）した後に脱水処理（図 6 中、S 1 4）することにより、変成炭 3 0 を得た後、瀝青炭、亜瀝青炭、褐炭のうちの少なくとも一種からなる基本炭 5 と、上記変成炭 3 0 とを、当該変成炭 3 0 の割合が 1 0 ～ 5 0 重量%となるように混合処理（図 6 中、S 1 5）することにより、容易に得ることができる。

[0041] このようにして製造されたボイラ燃料用石炭（混合炭）4 0 は、乾燥、粉碎（粒径：0. 1 mm 前後）されて、図 7 に示すように、前記ボイラ炉 2 1 1 内に燃料として吹込み供給されて高温燃焼（温度：1 5 0 0 ～ 1 7 0 0 °C）されて排ガス 6 となる。

[0042] このとき、前記排ガス 6 中には、上記高温燃焼に伴って、前記ボイラ燃料用石炭 4 0 に含有される硫黄（S）分から生じた硫黄酸化物（ SO_x ）が存在すると共に、当該ボイラ燃料用石炭 4 0 の前記変成炭 3 0 に担持されていたカルシウム（Ca）分及び鉄（Fe）分から生じた酸化カルシウム（ CaO ）及び酸化鉄（ FeO ）が超微粒子（粒径：数～数十 nm）の状態で存在するようになる。

[0043] そして、前記排ガス 6 中の酸化カルシウムは、前記変成炭 3 0 及び前記基本炭 5 に含有される硫黄（S）分から生じた硫黄酸化物（ SO_x ）と反応して硫酸カルシウム（ CaSO_4 ）となると共に、前記排ガス 6 中の酸化鉄は、前記変成炭 3 0 及び前記基本炭 5 の炭素分と非常に高い確率で接触し、触媒機能によって当該炭素分を確実に燃焼（酸化）させる。

[0044] 硫黄酸化物を硫酸カルシウムとされると共に炭素分を確実に燃焼（酸化）された前記排ガス 6 は、前述した実施形態の場合と同様に、前記熱交換器 2 1 2 で熱交換されて冷却されてから、前記固形物 8 を前記除塵装置 2 1 3 で除去された後、前記煙突 2 1 4 から外部へ排出される。

[0045] つまり、本実施形態においては、前記原料炭 2 に含有されている硫黄分の

モル量と前記基本炭 5 に含有されている硫黄分のモル量とを合計したモル量と同量のモル量以上のカルシウムが当該原料炭 2 に担持されることにより、カルシウムが担持されていない前記基本炭 5 中の硫黄分から生じる硫黄酸化物も硫酸カルシウムとなるようにして前記排ガス 6 中から除去できるようにしたのである。

[0046] このため、本実施形態においては、カルシウムが担持されていない前記基本炭 5 も前記ボイラ炉 2 1 1 内に燃料として供給することができ、原料炭 2 にカルシウムを担持処理することにより得られる変成炭 3 0 の使用量を少なくすることができる。

[0047] したがって、本実施形態に係るボイラ燃料用石炭 4 0 によれば、前述した実施形態の場合と同様な作用効果を得ることができるのはもちろんのこと、前述した実施形態の場合よりも効率よく製造することができ、製造コストを削減することができる。

[0048] なお、前記ボイラ燃料用石炭（混合炭） 4 0 における前記変成炭 3 0 の割合が 1 0 ～ 5 0 重量%、言い換えると、前記ボイラ燃料用石炭（混合炭） 4 0 における前記基本炭 5 の割合が 5 0 ～ 9 0 重量%であると好ましい。なぜなら、前記ボイラ燃料用石炭（混合炭） 4 0 における前記基本炭 5 の割合が、5 0 重量%未満であると、ボイラ燃料用石炭 4 0 の製造効率の向上を大きくすることが難しくなってしまう、9 0 重量%を超えると、前記基本炭 5 の性状によっては、当該基本炭 5 中の硫黄分から生じる硫黄酸化物を硫酸カルシウムとすることが十分にできないおそれを生じてしまうからである。

[0049] また、前記原料炭 2 が担持するカルシウムの量は、当該原料炭 2 の乾燥重量に対して 4 ～ 1 0 重量%であると好ましい。なぜなら、前記原料炭 2 の担持するカルシウムの量が、当該原料炭 2 の乾燥重量に対して 4 重量%未満であると、前記基本炭 5 の性状や当該基本炭 5 との混合割合によっては、当該基本炭 5 中の硫黄分から生じる硫黄酸化物を硫酸カルシウムとすることが十分にできないおそれを生じてしまい、当該原料炭 2 の乾燥重量に対して 1 0 重量%を超えると、当該原料炭 2 の担持処理 S 1 1 に要する時間が長くなり

過ぎてしまい、製造効率の低下を招いて、製造コストの削減が難しくなってしまうからである。

[0050] 〈第四番目の実施形態〉

本発明に係るボイラ燃料用石炭の第四番目の実施形態を図8に基づいて説明する。ただし、前述した実施形態の場合と同様な部分においては、前述した実施形態の説明で用いた符号と同様な符号を用いることにより、前述した実施形態での説明と重複する説明を省略する。

[0051] 本実施形態に係るボイラ燃料用石炭は、前記混合炭40が乾留処理されると共に不活性化処理されたものである。

[0052] このような本実施形態に係るボイラ燃料用石炭は、前述した第三番目の実施形態の場合と同様にして得られた前記混合炭40を、図8に示すように、乾燥装置内に入れて加熱乾燥（100℃前後）して水分を除去してから（図8中、S21）、乾留装置内に移載して窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で加熱乾留（400℃前後）することにより、水銀（Hg）等を含めた揮発成分を除去した後（図8中、S22）、この乾留炭を冷却装置内に移載して冷却（50℃前後）してから（図8中、S23）、不活性化処理装置内に移載して、活性化している表面を不活性化用雰囲気中（酸素濃度：数～21体積％）で不活性化処理した後（図8中、S24）、造粒装置で粒状に成形する（図8中、S25）ことにより、容易に得ることができる。

[0053] つまり、本実施形態に係るボイラ燃料用石炭50は、前記ボイラ燃料用石炭（混合炭）40に対して、さらに乾留処理を施すと共に不活性化処理を施したものである。

[0054] このため、本実施形態に係るボイラ燃料用石炭50においては、水銀等の揮発成分の大部分が予め除去されていることから、前記ボイラ炉211に燃料として供給して燃焼させても、前記排ガス6中の水銀含有量を極めて少なくすることができ、排出規制濃度以下にすることができる。

[0055] したがって、本実施形態に係るボイラ燃料用石炭50によれば、前述した実施形態の場合と同様な作用効果を得ることができるのはもちろんのこと、

前記排ガス 6 中の水銀含有量を極めて少なくすることができるので、水銀除去装置をボイラ設備に設置しなくても済み、ボイラ設備に係るコストをさらに低減することができる。

[0056] 〈他の実施形態〉

なお、カルシウム化合物 3 としては、酸化カルシウム (CaO) や炭酸カルシウム (CaCO_3) や水酸化カルシウム (Ca(OH)_2) 等の粉体や粒状体等はもちろんのこと、例えば、石膏廃材やセメント廃材や貝殻やフライアッシュや鉄鋼スラグ等のようなカルシウムを含有する廃棄物を適用することも可能である。

[0057] 特に、前記除塵装置 213 で回収された前記固形物 7, 8 中の硫酸カルシウムをカルシウム化合物 3 として利用するようにすれば、カルシウム源を循環利用することができ、廃棄物の発生を大きく抑制することができるので、非常に好ましい。同様に、前記除塵装置 213 で回収された前記固形物 8 中の硫酸鉄を鉄化合物 4 として利用するようにすれば、鉄源を循環利用することができ、廃棄物の発生を大きく抑制することができるので、非常に好ましい。

[0058] ここで、上述したような廃棄物をカルシウム化合物 3 として利用する場合には、例えば、図 9 に示すように、処理装置 210 の処理槽 111 内に水 1 及び前記原料炭 2 を入れて攪拌翼 112 で攪拌する一方、溶出槽 213 内に水 1 及び前記カルシウム化合物 3 を入れて攪拌翼 214 で攪拌することにより、上記溶出槽 213 内の水 1 にカルシウム化合物 3 からカルシウムイオンを溶出含有させて当該溶出槽 213 からフィルタ 213a を介して当該水 1 を上記処理槽 111 内に送ると共に、当該処理槽 111 内に送られた量の水 1 を当該処理槽 111 からフィルタ 111a を介して上記溶出槽 213 内に戻すことにより、前記カルシウム化合物 3 (廃棄物) と前記原料炭 2 とを混在させることなく当該原料炭 2 にカルシウムを担持させることができ、当該カルシウム化合物 3 (廃棄物) と当該原料炭 2 とを容易に分離することができるようになるので、非常に好ましい。

- [0059] このとき、前記カルシウム化合物 3（廃棄物）からカルシウムイオンが溶出しにくく、水 1 が pH 8～12 になりにくい場合には、水 1 が pH 8～12 となるように前記処理槽 111 内に pH 調整剤（例えば、水酸化カルシウムや炭酸カルシウム等）9 を入れて pH を調整するとよい。
- [0060] また、前述した第三、四番目の実施形態においては、前記原料炭 2 にカルシウムと鉄とを担持させた前記変成炭 30 と前記基本炭 5 とを混合した混合炭（ボイラ燃料用石炭）40 の場合について説明したが、他の実施形態として、例えば、前記原料炭 2 に鉄を担持させることなくカルシウムを担持させた変成炭と前記基本炭 5 とを混合した混合炭（ボイラ燃料用石炭）の場合であっても、前述した実施形態の場合と同様に適用可能である。
- [0061] また、前述した第四番目の実施形態においては、前記混合炭（ボイラ燃料用石炭）40 を乾燥装置に入れて加熱乾燥してから、乾留装置内に移載して加熱乾留した後、この乾留炭を冷却装置内に移載して冷却してから、不活性化処理装置内に移載して不活性化処理した後、造粒装置で粒状に成形することにより、ボイラ燃料用石炭 50 を製造するようにしたが、他の実施形態として、例えば、前記変成炭 30 と前記基本炭 5 とを乾燥装置に混合しながら入れて加熱乾燥してから、乾留装置内に移載して加熱乾留した後、この乾留炭を冷却装置内に移載して冷却してから、不活性化処理装置内に移載して不活性化処理した後、造粒装置で粒状に成形することにより、ボイラ燃料用石炭 50 を製造するようにすることも可能である。
- [0062] また、前述した第四番目の実施形態においては、前記変成炭 30 と前記基本炭 5 とを混合した混合炭（ボイラ燃料用石炭）40 に対して乾留処理及び不活性化処理を施してボイラ燃料用石炭 50 を製造する場合について説明したが、他の実施形態として、例えば、前述した第一、二番目の実施形態で得られた前記変成炭 10、20 に対して乾留処理及び不活性化処理を施してボイラ燃料用石炭を得るようにすることも可能である。
- [0063] また、前述した第四番目の実施形態においては、前記ボイラ燃料用石炭 40 に対して乾留処理及び不活性化を施してボイラ燃料用石炭 50 を製造する

場合について説明したが、他の実施形態として、例えば、乾留処理した後、遠距離搬送することなく比較的短期間でボイラ燃料として利用する場合には、不活性化処理を省略することも可能である。

[0064] このように、本発明に係るボイラ燃料用石炭は、上述した各実施形態で説明した技術的事項を必要に応じて適宜組み合わせて実施することができる。

実施例

[0065] 本発明に係るボイラ燃料用石炭の効果を確認するために以下のような確認試験を行った。

[0066] [試験体の作成]

〈試験体 A〉

褐炭からなる原料炭にカルシウムを担持（8 重量％）させた変成炭（15 重量％）と、褐炭からなる基本炭（85 重量％）とを乾燥器に入れて混合しながら加熱乾燥してから、乾留装置内に移載して加熱乾留した後、この乾留炭を冷却装置内に移載して冷却してから、不活性化処理装置内に移載して不活性化処理した後、造粒装置で粒状に成形することにより、ボイラ燃料用石炭（試験体 A）を得た。

[0067] 〈試験体 B〉

褐炭からなる原料炭にカルシウムを担持（6 重量％）させると共に鉄を担持（2 重量％）させた変成炭（15 重量％）と、褐炭からなる基本炭（85 重量％）とを乾燥器に入れて混合しながら加熱乾燥してから、乾留装置内に移載して加熱乾留した後、この乾留炭を冷却装置内に移載して冷却してから、不活性化処理装置内に移載して不活性化処理した後、造粒装置で粒状に成形することにより、ボイラ燃料用石炭（試験体 B）を得た。

[0068] 〈比較体〉

褐炭からなる基本炭（100 重量％）を乾燥器に入れて混合しながら加熱乾燥してから、乾留装置内に移載して加熱乾留した後、この乾留炭を冷却装置内に移載して冷却してから、不活性化処理装置内に移載して不活性化処理した後、造粒装置で粒状に成形することにより、ボイラ燃料用石炭（比較体

)を得た。

[0069] [試験方法]

上記試験体A、B及び上記比較体をボイラ炉内にそれぞれ燃料として吹込んで高温燃焼させ、生成した排ガス中の二酸化硫黄濃度と、回収された固形物中の未燃炭素割合とをそれぞれ求めた。

[0070] [試験結果]

試験結果を下記の表1に示す。

[0071] [表1]

	SO ₂ 濃度(ppm)	未燃炭素割合(wt%)
試験体A	90	2.3
試験体B	95	0.5
比較体	980	3.5

[0072] 上記表1からわかるように、比較体(Ca及びFe未担持)においては、排ガス中の二酸化硫黄濃度が基準値(100ppm)を大きく超えてしまうと共に、回収された固形物中の未燃炭素割合が比較的多くなってしまった。

[0073] これに対し、試験体A(Caのみ担持)及び試験体B(Ca及びFe担持)においては、排ガス中の二酸化硫黄濃度を基準値(100ppm)よりも小さくできることが確認できた。さらに、試験体Bにおいては、回収された固形物中の未燃炭素割合を非常に小さくできることが確認できた。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明に係るボイラ燃料用石炭は、酸化カルシウムの超微粒子を低コストで簡単に発生させることができ、ボイラ設備にかかるコストを大きく削減することができるので、産業上、極めて有益に利用することができる。

符号の説明

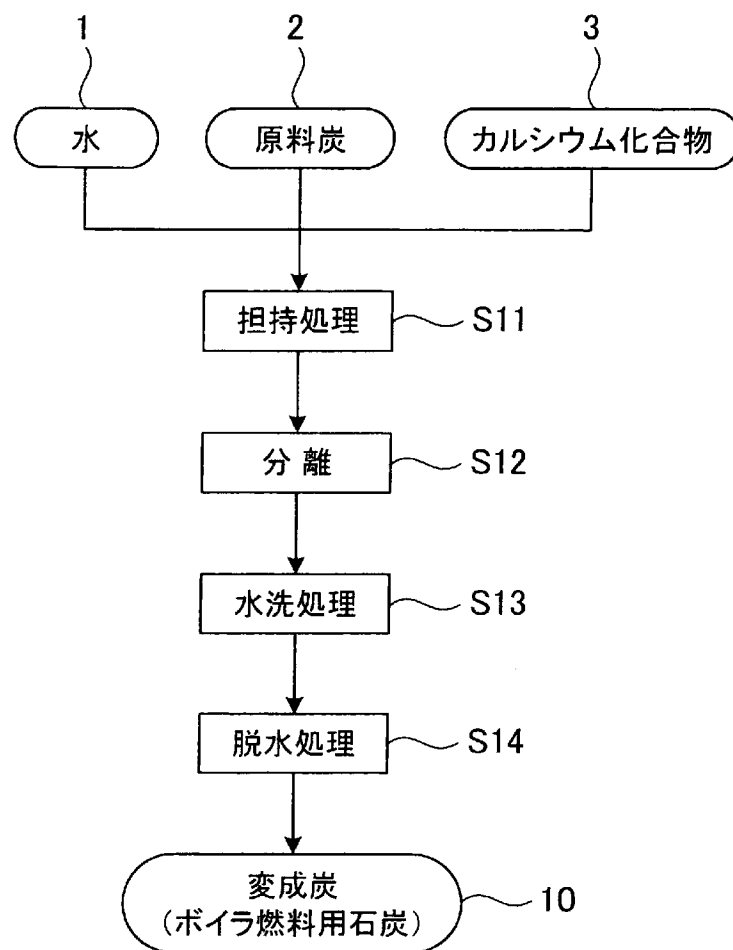
- [0075]
- 1 水
 - 2 原料炭
 - 3 カルシウム化合物
 - 4 鉄化合物
 - 5 基本炭

- 6 排ガス
- 7, 8 固形物
- 9 pH調整剤
- 10, 20 変成炭（ボイラ燃料用石炭）
- 30 変成炭
- 40 混合炭（ボイラ燃料用石炭）
- 50 ボイラ燃料用石炭
- 110, 120 処理装置
- 111 処理槽
- 111a フィルタ
- 112 攪拌翼
- 123 溶出槽
- 123a フィルタ
- 124 攪拌翼
- 211 ボイラ炉
- 212 熱交換器
- 213 除塵装置
- 214 煙突

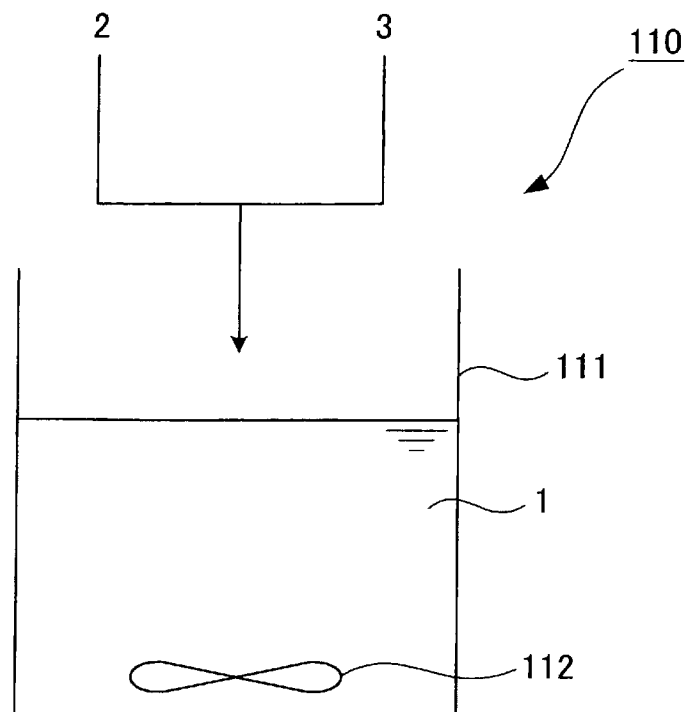
請求の範囲

- [請求項1] 石炭焼きボイラの燃料に使用されるボイラ燃料用石炭であって、
褐炭又は亜瀝青炭からなる原料炭に、当該原料炭中の硫黄のモル量
に対して等モル量以上のカルシウムが担持された変成炭を有している
ことを特徴とするボイラ燃料用石炭。
- [請求項2] 請求項1に記載のボイラ燃料用石炭において、
前記変成炭が、前記原料炭の乾燥重量に対して0.1～5重量%の
割合で鉄をさらに担持したものである
ことを特徴とするボイラ燃料用石炭。
- [請求項3] 請求項1又は請求項2に記載のボイラ燃料用石炭において、
前記変成炭が、前記原料炭の乾燥重量に対して4～10重量%の割
合でカルシウムを担持したものであり、
前記変成炭の割合が10～50重量%となるように、瀝青炭、亜瀝
青炭、褐炭のうちの少なくとも一種からなる基本炭と前記変成炭とを
混合した混合炭からなる
ことを特徴とするボイラ燃料用石炭。
- [請求項4] 請求項1から請求項3のいずれか一項に記載のボイラ燃料用石炭に
おいて、
乾留処理されたものである
ことを特徴とするボイラ燃料用石炭。
- [請求項5] 請求項4に記載のボイラ燃料用石炭において、
さらに不活性化処理されたものである
ことを特徴とするボイラ燃料用石炭。

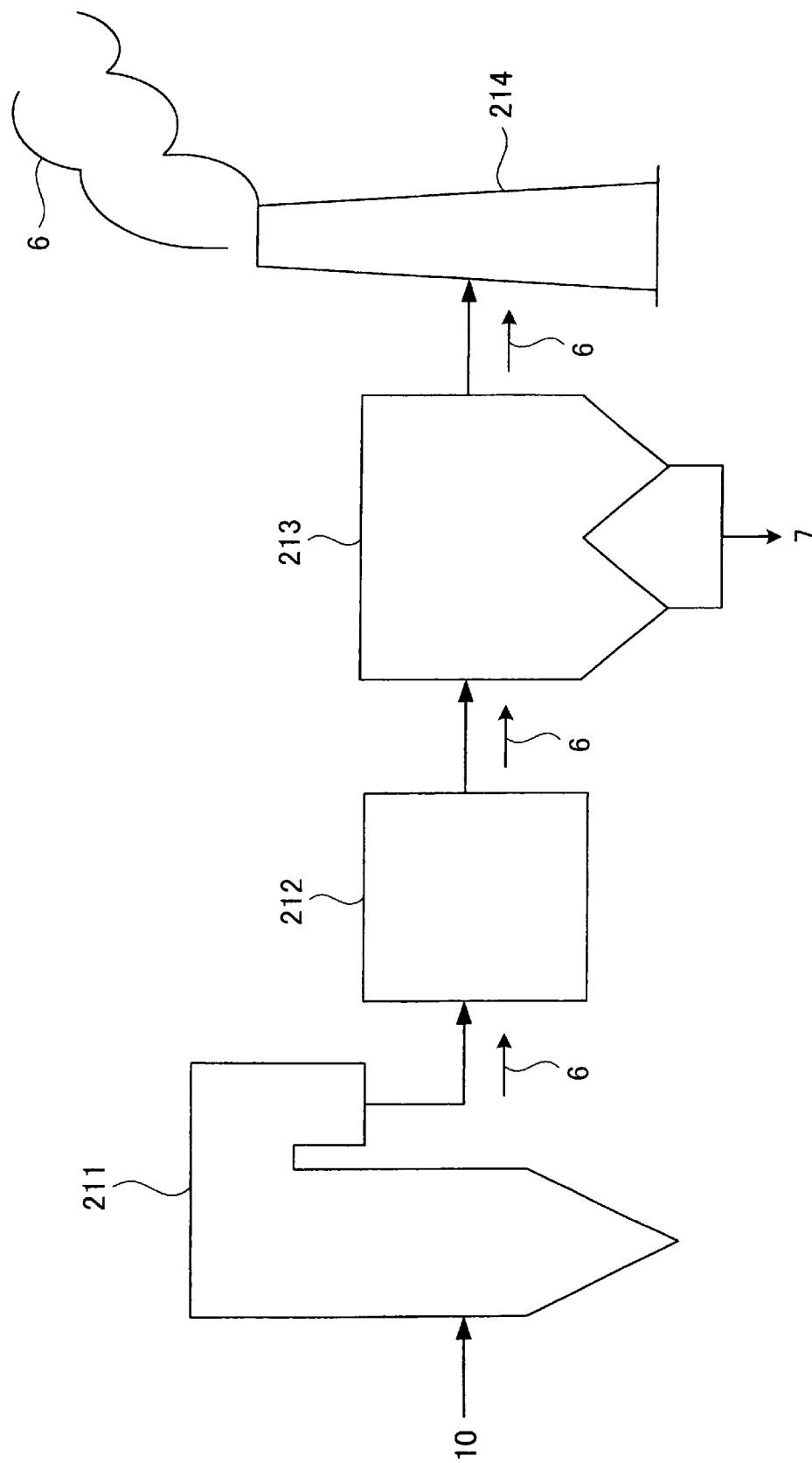
[図1]



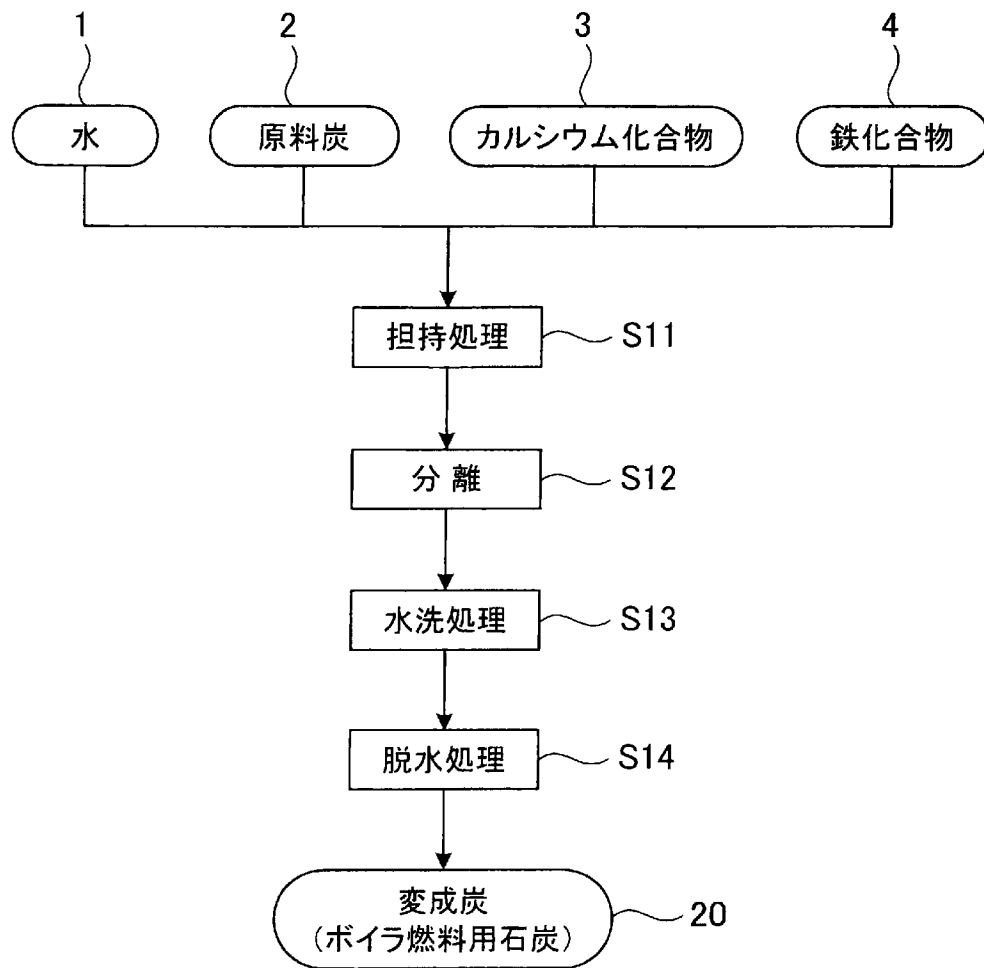
[図2]



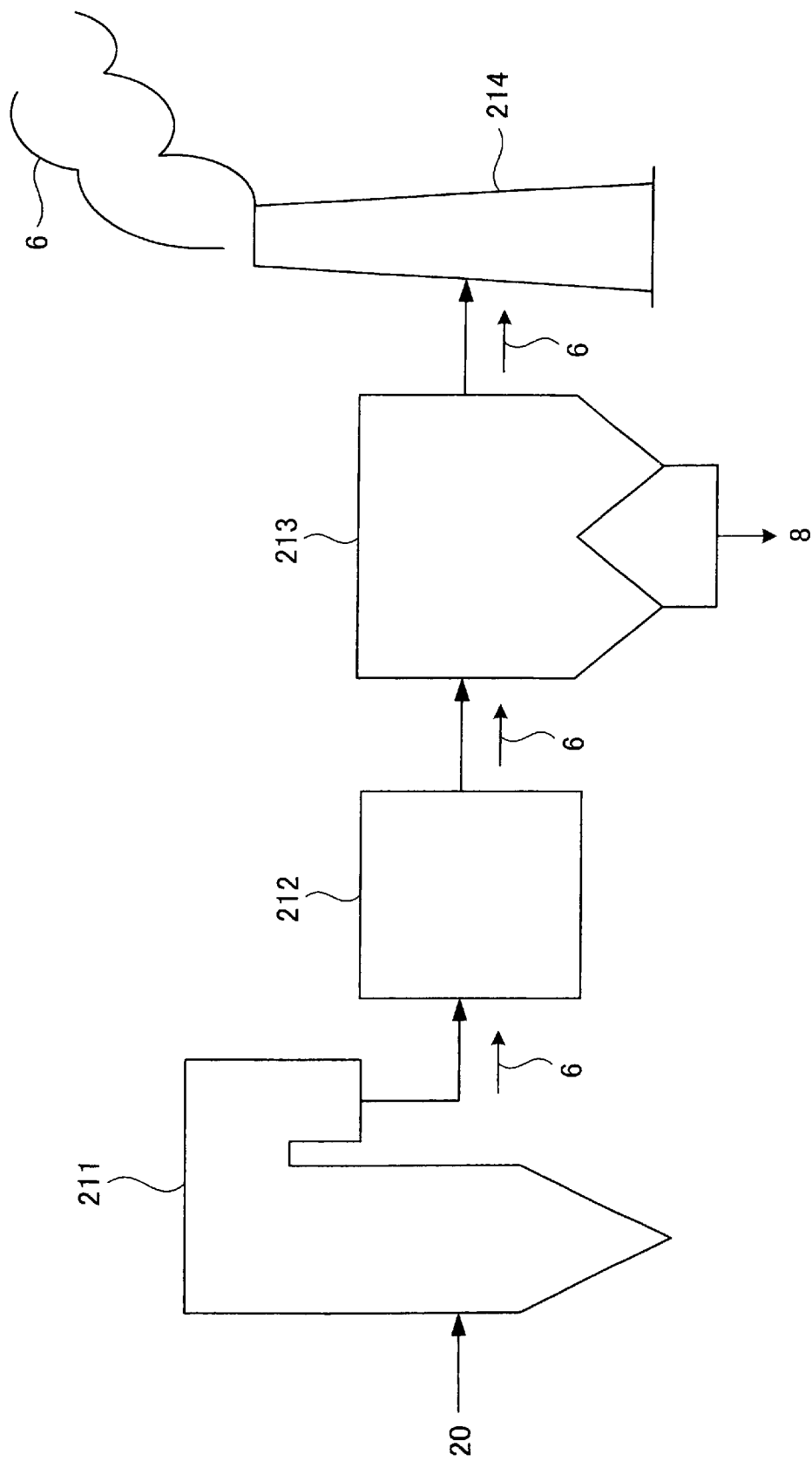
[図3]



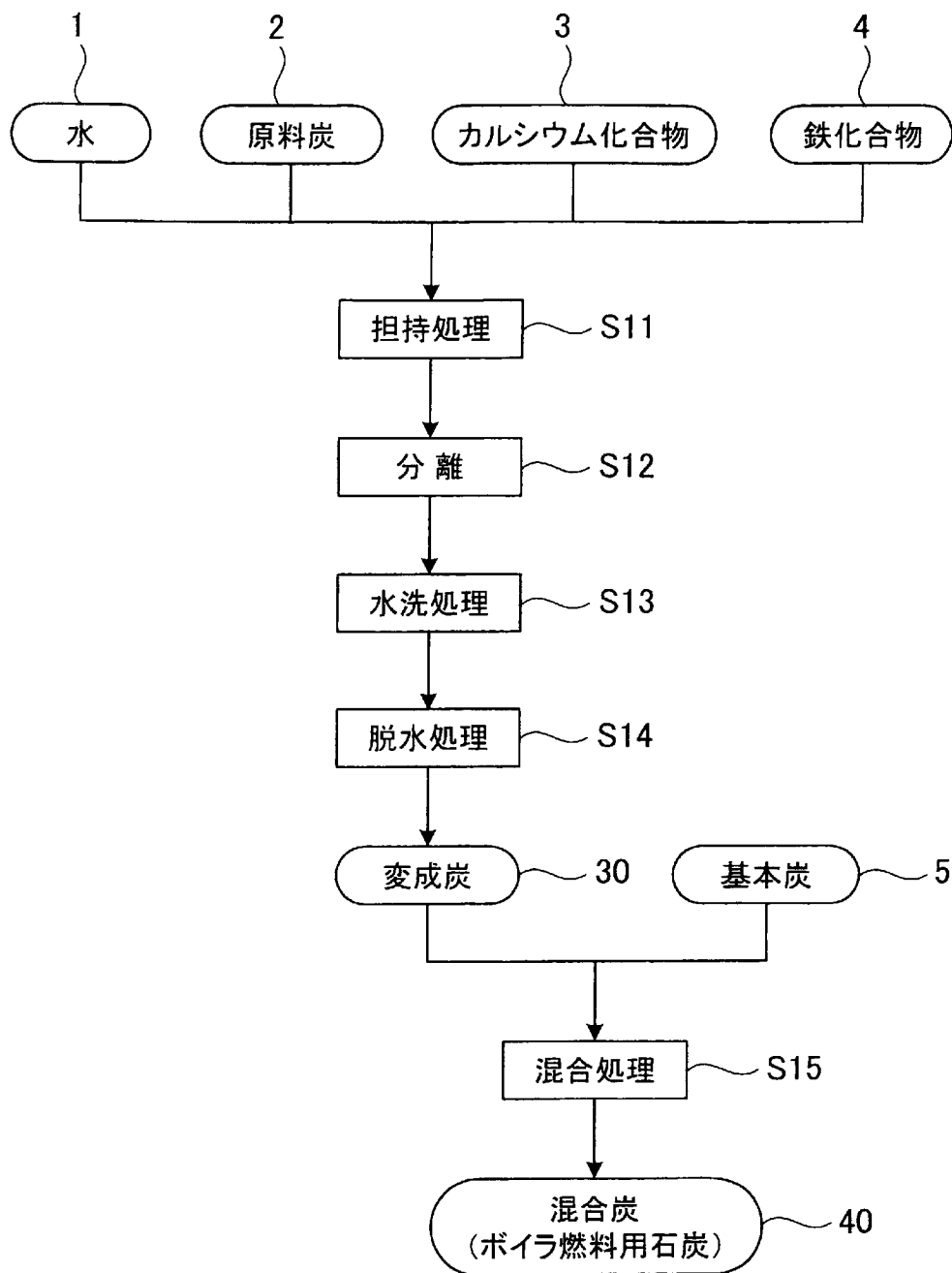
[図4]



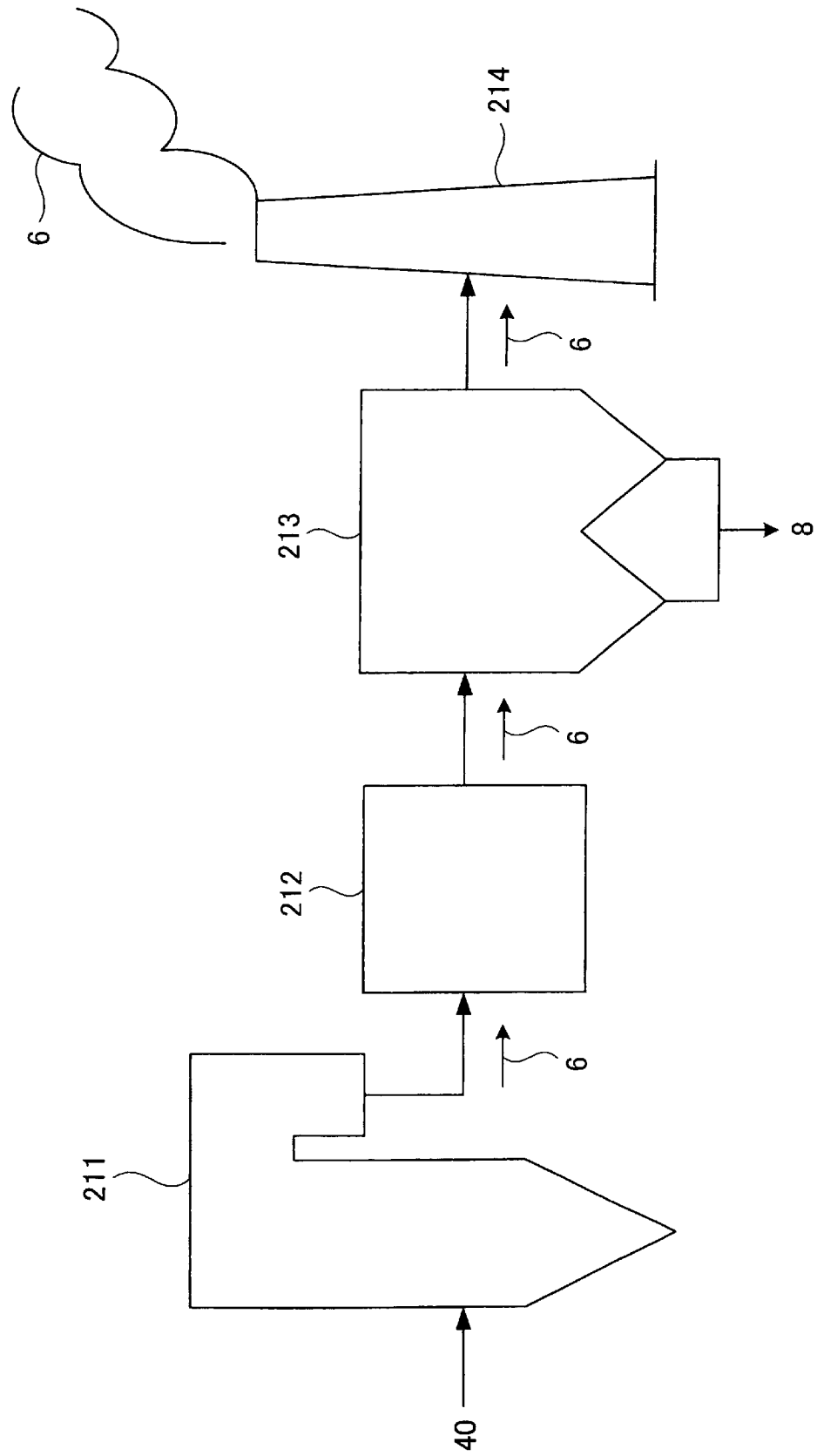
[図5]



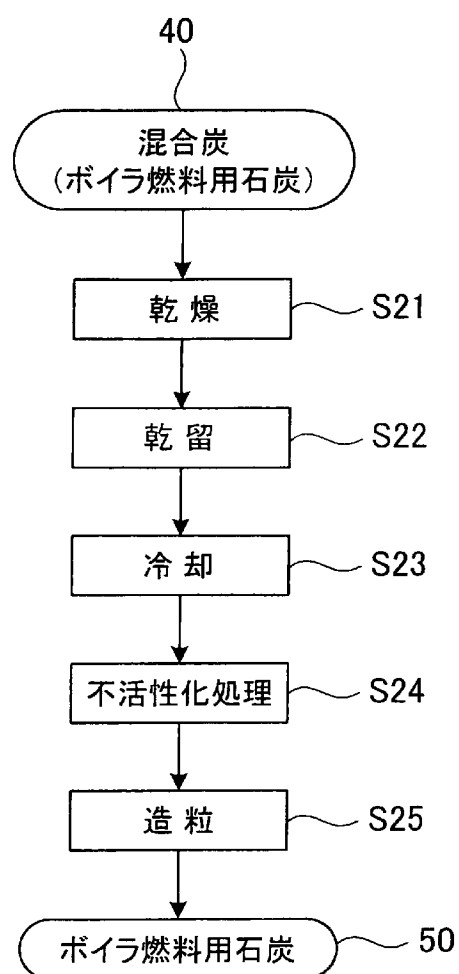
[図6]



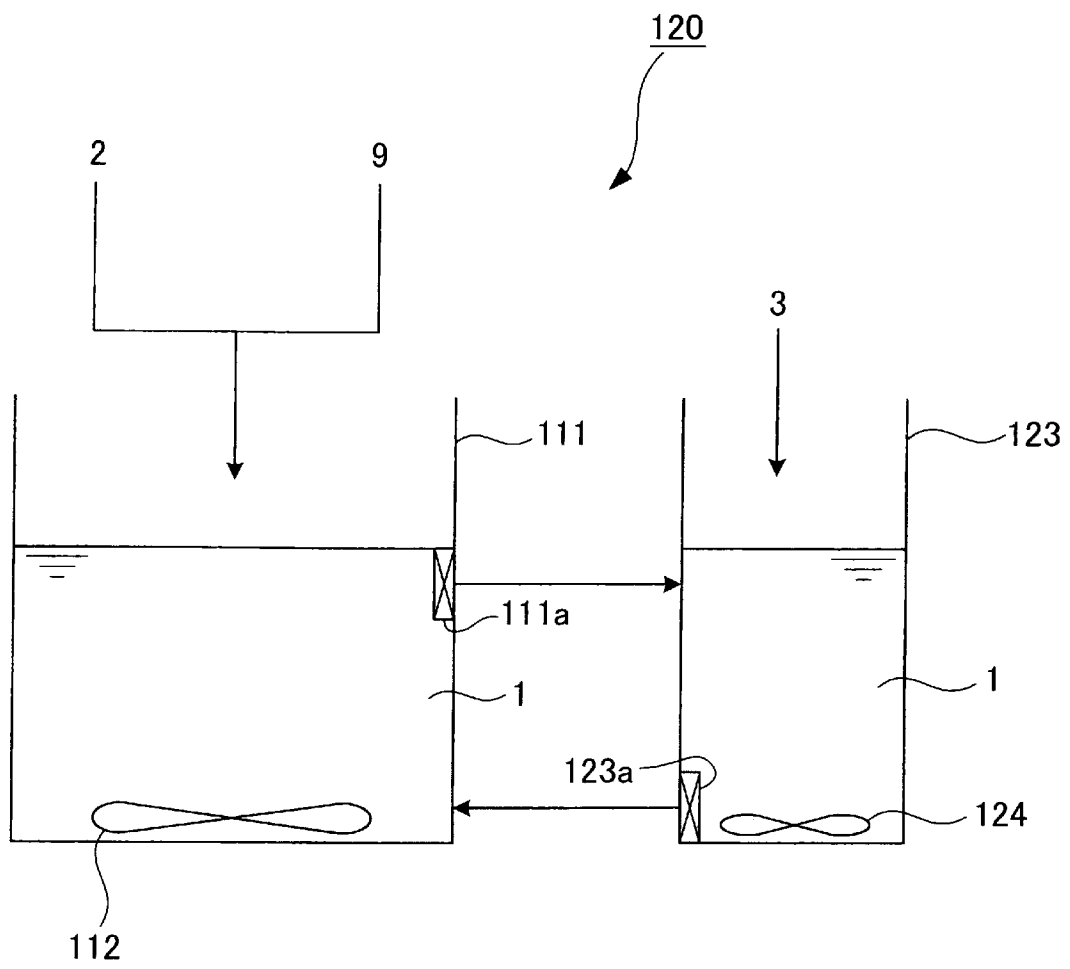
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F23K1/00(2006.01)i, C10L10/00(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)

F23K1/00, C10L10/00

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 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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 Y	JP 5-125372 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 21 May 1993 (21.05.1993), paragraphs [0025] to [0037]; table 1; fig. 1, 2 (Family: none)	1 2-5
Y	JP 62-500109 A (The British Petroleum Co. PLC), 16 January 1987 (16.01.1987), page 2, lower right column, line 10 to page 3, lower left column, line 18; claim 1; fig. 1, 2 & US 4741278 A & EP 192693 A & WO 1986/001528 A1 & DE 3432365 A	2-5

☒ 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
16 July, 2014 (16.07.14)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2014 (29.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062419

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-197360 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 18 October 2012 (18.10.2012), paragraph [0013]; fig. 1 & US 2012/0241306 A1 & CN 102690668 A & AU 2012201340 A	4, 5
Y	WO 2013/103097 A1 (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 11 July 2013 (11.07.2013), paragraphs [0013] to [0014]; fig. 1 & JP 2013-139537 A	4, 5
Y	JP 2012-126856 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 05 July 2012 (05.07.2012), paragraphs [0017] to [0018]; fig. 1 & US 2013/0239471 A1 & WO 2012/081371 A1 & DE 112011104409 T & AU 2011342432 A & CN 103180418 A	5
A	JP 2-202994 A (Texaco Development Corp.), 13 August 1990 (13.08.1990), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 6-158069 A (Mitsubishi Materials Corp.), 07 June 1994 (07.06.1994), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 2004-285098 A (Nippon Steel Corp.), 14 October 2004 (14.10.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 4-41198 B2 (Hitachi, Ltd.), 07 July 1992 (07.07.1992), column 3, lines 8 to 25; drawings (Family: none)	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. F23K1/00(2006.01)i, C10L10/00(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. F23K1/00, C10L10/00			
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 4 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 Y	JP 5-125372 A（出光興産株式会社）1993.05.21, 段落 [0025] - [0037], 表1, 図1, 2（ファミリーなし）	1 2 - 5	
Y	JP 62-500109 A（ザ ブリテイツシュ ピトロリアム コンパニー ピー. エル. シー. ）1987.01.16, 第2頁右下欄第10行-第3頁左下欄第18行, 請求項1, F I G. 1, 2 & US 4741278 A & EP 192693 A & WO 1986/001528 A1 & DE 3432365 A	2 - 5	
Y	JP 2012-197360 A（三菱重工業株式会社）2012.10.18, 段落 [00	4, 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 6 . 0 7 . 2 0 1 4		国際調査報告の発送日 2 9 . 0 7 . 2 0 1 4	
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） 藤原 弘 電話番号 03-3581-1101 内線 3337	3 L 3 9 2 8

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
	1 3], 図 1 & US 2012/0241306 A1 & CN 102690668 A & AU 2012201340 A	
Y	WO 2013/103097 A1 (三菱重工業株式会社) 2013.07.11, 段落 [0013] - [0014], 図 1 & JP 2013-139537 A	4, 5
Y	JP 2012-126856 A (三菱重工業株式会社) 2012.07.05, 段落 [0017] - [0018], 図 1 & US 2013/0239471 A1 & WO 2012/081371 A1 & DE 112011104409 T & AU 2011342432 A & CN 103180418 A	5
A	JP 2-202994 A (テキサコ・デベロップメント・コーポレーション) 1990.08.13, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 6-158069 A (三菱マテリアル株式会社) 1994.06.07, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2004-285098 A (新日本製鐵株式会社) 2004.10.14, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 4-41198 B2 (株式会社日立製作所) 1992.07.07, 第 3 欄第 8 - 25 行, 図面 (ファミリーなし)	1 - 5