

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7593537号
(P7593537)

(45)発行日 令和6年12月3日(2024.12.3)

(24)登録日 令和6年11月25日(2024.11.25)

(51)国際特許分類 F I
C 1 0 B 57/04 (2006.01) C 1 0 B 57/04
C 1 0 B 53/02 (2006.01) C 1 0 B 53/02

請求項の数 4 (全12頁)

(21)出願番号 特願2024-553506(P2024-553506)	(73)特許権者 000001258 J F E スチール株式会社 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号
(86)(22)出願日 令和6年4月25日(2024.4.25)	
(86)国際出願番号 PCT/JP2024/016348	(74)代理人 100147485 弁理士 杉村 憲司
審査請求日 令和6年9月6日(2024.9.6)	(74)代理人 230118913 弁理士 杉村 光嗣
(31)優先権主張番号 特願2023-148711(P2023-148711)	(74)代理人 100165696 弁理士 川原 敬祐
(32)優先日 令和5年9月13日(2023.9.13)	(72)発明者 河合 佑哉 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(72)発明者 高 嶋 孝徳 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社内
早期審査対象出願	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 コークスの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒度が 3 . 0 mm 以下の割合が 7 0 質量 % 以上、 1 0 0 質量 % 以下である炭化バイオマスをコークス製造用の配合炭に所定の割合で配合して得られた混合物を乾留することによってコークスを製造するに際し、

前記炭化バイオマスの 6 0 0 から 1 0 0 0 における収縮率が 4 . 0 % 以上、 1 0 . 0 % 以下である

ことを特徴とする、コークスの製造方法。

【請求項 2】

粒度が 1 . 0 mm 以下の割合が 7 0 質量 % 以上、 1 0 0 質量 % 以下である炭化バイオマスをコークス製造用の配合炭に所定の割合で配合して得られた混合物を乾留することによってコークスを製造するに際し、

前記炭化バイオマスの 6 0 0 から 1 0 0 0 における収縮率が 2 . 0 % 以上、 1 0 . 0 % 以下である

ことを特徴とする、コークスの製造方法。

【請求項 3】

前記混合物に占める前記炭化バイオマスの割合が、 1 . 0 質量 % 以上、 1 0 . 0 質量 % 以下である、

請求項 1 又は 2 に記載のコークスの製造方法。

【請求項 4】

10

20

コークス製造用の前記配合炭のうち粒度が3.0mm以下の割合が70質量%以上、100質量%以下である、

請求項1又は2に記載のコークスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、原料の一部にバイオマスを使用するコークスの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

コークスは、石炭を乾留して得られる炭素を主体とした塊状の生成物である。高炉で使用される高炉用のコークスは、熱源及び還元材として機能するとともに、高炉内の通気性や通液性を確保する支持材としての機能も有する。そのため、高炉の操業を安定して行うために、塊状のコークスは機械的な強度が求められる。

10

【0003】

高炉用のコークスの製造には、複数の種類の石炭を所定の割合で配合した配合炭が使用される。配合炭をそのまま、あるいは成型した後、1000以上の温度で乾留することによって、石炭同士が結合した塊状のコークスが得られる。配合炭の一部に粘結炭と呼ばれる軟化熔融しやすい性質を有する石炭を使用することによって、強度の高いコークスを得ることができる。

【0004】

20

コークスの強度を管理するための指標として、従来から石炭に関する2種類の測定値が使われている。そのひとつは、日本産業規格M8816:1992「石炭の微細組織成分及び反射率測定方法」に規定されるピトリニットの平均最大反射率(以下、「R_o」という。)である。石炭のR_oの値が高いほど炭化度が高く、コークスの基質の強度が高くなる傾向がある。もうひとつは、日本産業規格M8801:2004「石炭類 - 試験方法」に規定されるギーセラープラストメーターの最高流動度(以下、「MF」という。)である。石炭のMFの値が高いほど、加熱によって軟化熔融し、流動しやすい傾向がある。

【0005】

近年、温室効果ガスのひとつである二酸化炭素の大気圏への排出量を削減することによって、地球温暖化への影響を緩和しようとする社会的な取り組みが加速している。このため、コークスの原料である石炭の一部をバイオマス等のカーボンニュートラル原料に置き換える検討が進められている。例えば、特許文献1には、バイオマスを少なくとも1000以上に加熱して熱分解させ、得られた直径1mm以下の固形分のバイオマスチャーを配合炭に添加する高炉用高反応性コークスの製造方法が記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開2014-77086号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0007】

コークスの原料である石炭の一部をバイオマスに由来する原料に置き換えようとする、置換する割合がわずかであっても、得られるコークスの強度が著しく低下することがある。

【0008】

従来技術においてコークスの強度を管理する指標として有効なR_o及びMFは、いずれも石炭について測定することを前提とした指標である。このため、バイオマスに由来する原料のみからなる試料についてR_o及びMFを測定しようとしても、石炭とバイオマスでは性状が大きく異なるため、測定を実行することが不可能であるか、仮に測定することができたとしても、その測定値をコークスの強度を管理する指標として使用することができ

50

ない。そこで、コークスの強度を管理するための新たな指標が求められている。

【 0 0 0 9 】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、高炉に用いられるコークスの製造に使用される石炭の一部を置換するバイオマス由来の原料についての新たな指標を提示し、石炭にバイオマス由来の原料を配合した場合であっても強度の高いコークスを製造する手段を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

上記の目的を達成するために発明者らが完成させた本発明の要旨構成は、以下のとおりである。

【 0 0 1 1 】

[1] 粒度が 3 . 0 mm 以下の割合が 7 0 質量%以上、1 0 0 質量%以下である炭化バイオマスをコークス製造用の配合炭に所定の割合で配合して得られた混合物を乾留することによってコークスを製造するに際し、

前記炭化バイオマスの 6 0 0 から 1 0 0 0 における収縮率が 4 . 0 % 以上、1 0 . 0 % 以下である

ことを特徴とする、コークスの製造方法。

[2] 粒度が 1 . 0 mm 以下の割合が 7 0 質量%以上、1 0 0 質量%以下である炭化バイオマスをコークス製造用の配合炭に所定の割合で配合して得られた混合物を乾留することによってコークスを製造するに際し、

前記炭化バイオマスの 6 0 0 から 1 0 0 0 における収縮率が 2 . 0 % 以上、1 0 . 0 % 以下である

ことを特徴とする、コークスの製造方法。

[3] 前記混合物に占める前記炭化バイオマスの割合が、1 . 0 質量%以上、1 0 . 0 質量%以下である、

上記 [1] 又は [2] に記載のコークスの製造方法。

[4] コークス製造用の前記配合炭のうち粒度が 3 . 0 mm 以下の割合が 7 0 質量%以上、1 0 0 質量%以下である、

上記 [1] から [3] までのいずれかに記載のコークスの製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、高炉に用いられるコークスの製造に使用される石炭の一部を置換するのに好適なバイオマス由来の原料の性状が明らかになる。これにより、石炭にバイオマス由来の原料を配合した場合であっても強度の高いコークスを製造することができる。また、化石燃料由来の二酸化炭素の排出量を削減することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 3 】

【図 1】炭化バイオマスの収縮率と原料の一部に粒度が 3 . 0 mm 以下の炭化バイオマスを使用したコークスのドラム強度指数との関係を示すグラフである。

【図 2】炭化バイオマスの収縮率と原料の一部に粒度が 1 . 0 mm 以下の炭化バイオマスを使用したコークスのドラム強度指数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】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

【 0 0 1 5 】

一実施形態において、本発明に係るコークスの製造方法は、粒度が 3 . 0 mm 以下の割合が 7 0 質量%以上、1 0 0 質量%以下である炭化バイオマスをコークス製造用の配合炭に所定の割合で配合して得られた混合物を乾留してコークスを製造するに際し、炭化バイオマスの 6 0 0 から 1 0 0 0 における収縮率が 4 . 0 % 以上、1 0 . 0 % 以下であることを特徴とする。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

〔炭化バイオマス〕

本実施形態において「バイオマス」とは、現在の生態系に存在する動植物に由来する有機性の産業資源をいう。バイオマスを構成する有機物は、その形態を変えながら生態系の内部を循環している。バイオマスを燃焼したときに発生する二酸化炭素は、もともと動植物が成長するとき生体に取り込まれた炭素を起源とするため、大気中の二酸化炭素総量の増減には影響を与えず、いわゆるカーボンニュートラルの状態にあるとみなされる。これに対し、化石燃料を燃焼したときに発生する二酸化炭素は、現在の生態系から隔絶された地下資源を起源とするため、カーボンニュートラルの状態にはないと考えられている。よって、石炭や石油などの化石燃料は、本実施形態におけるバイオマスに含まれない。

10

【 0 0 1 7 】

本実施形態において使用されるバイオマスは、農業、林業、畜産業及び水産業などの分野で生産される生産物並びに生産の過程で発生する廃棄物のうち、産業資源として利用可能なものであって、後述する所定の条件を満たしていれば、どのような種類のバイオマスであってもよい。好ましい実施形態において、バイオマスは、パーム椰子殻 (p a l m k e r n a l s h e l l) 及び木質バイオマスの少なくとも一方を含む。パーム椰子殻は、パーム椰子の実から椰子油を採取した後の副産物として生成するバイオマスである。コストが安く、適度な強度を有するため、本実施形態に用いるバイオマスとして好適である。木質バイオマスは、スギ、マツ、ヒノキ等の針葉樹や、ケヤキ、シラカバ、ユーカリ等の広葉樹の木材となるバイオマス等が挙げられる。木材の部位は限定されない。木質バイオマスには、建築や製紙に利用された木材の廃材や、林業で生じる間伐材等の未利用部位も含まれる。製材で生じるおがくずは代表的な木質バイオマスのひとつである。

20

【 0 0 1 8 】

本発明に係るコークスの製造方法では、バイオマスを熱処理して製造される炭化バイオマスを使用する。バイオマスの熱処理においては、バイオマスを空気が遮断された雰囲気中で熱処理する。バイオマスの熱処理を行う際の雰囲気を空気が遮断された雰囲気とすることによって、バイオマスの燃焼の進行が妨げられ、バイオマスの炭化を行うことができる。空気が遮断された雰囲気を実現するには、例えば、空気の流入が阻害され、不活性ガスが流通される空間を形成する容器を用意し、その容器の内部にバイオマスを装入して熱処理を行えばよい。

30

【 0 0 1 9 】

バイオマスの熱処理を行う温度は、600 から1000 における収縮率が好適な範囲になるようにバイオマスの種類及び粒度によって適宜調整すればよい。例えば、バイオマスとしてパーム椰子殻を使用する場合は、400 以上であれば炭化が十分に進行して粉碎性が向上し、800 以下であれば後述する収縮率が好適な範囲となるので、400 以上、800 以下であることが好ましい。バイオマスを熱処理する温度は、粉碎性の観点からは高い方がより好ましく、収縮率の観点からはより低い方がより好ましい。なお、本明細書において「熱処理温度」とは、熱処理を行うときのバイオマスの最高到達温度をいう。

【 0 0 2 0 】

熱処理時間は、バイオマスの種類や、一度に熱処理を行うバイオマスの質量によって異なるが、1分以上、60分以下であることが好ましい。より好ましい熱処理時間の下限は10分以上である。より好ましい熱処理時間の上限は30分以下である。なお、本明細書において「熱処理時間」とは、熱処理を行うときのバイオマスの温度が熱処理を行う温度に到達した時点から熱処理温度の保持を停止するまでの時間をいう。

40

【 0 0 2 1 】

〔粉碎〕

本実施形態において、炭化バイオマスは、粒度が3.0mm以下の割合が70質量%以上100質量%以下である。粒度が3.0mm以下の割合が70質量%以上100質量%以下であれば、炭化バイオマスが配合炭と均質に混合することができる。炭化バイオマス

50

の好ましい粒度の範囲は粒度が3.0mm以下の割合が100質量%である。粒度の下限は設けない。すなわち、粒度は0（ゼロ）よりも大きければよい。バイオマス又は炭化バイオマスの粒度調整を目的に粉碎を行う場合には、公知の粉碎機を用いることができる。粉碎は、炭化前のバイオマスについて行ってもよく、炭化後の炭化バイオマスについて行ってもよく、その両方について行ってもよい。

【0022】

本明細書において「粒度」とは、日本産業規格 Z 8801-1:2019「試験用ふるい - 第1部：金属製網ふるい」に規定された試験用ふるいの公称目開きに相当する。すなわち、Xmmよりも大きい粒度を有する粉粒体とは、公称目開きXmmのふるいでふるい分けした際にふるい上に残る粉粒体である。Ymm以下の粒度を有する粉粒体とは、公称目開きYmmのふるいでふるい分けした際にふるい下に落下する粉粒体である。

10

【0023】

大量の炭化バイオマスを工業規模で生産する場合には、ふるいによる分級を省略することによって、歩留まりを高め、生産コストを低減することができる。この場合において、質量を基準とする炭化バイオマスの粒度分布における粒度が3.0mm以下である割合は70質量%以上とする。分級を行わない場合において、粒度が3.0mm以下である割合は80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましい。粒度が3.0mm以下である割合の上限は100質量%である。質量を基準とする炭化バイオマスの粒度分布は、例えば、生産された大量の炭化バイオマスから採取された試料について、目の開きの異なる複数のふるいを用いてふるい分けされた試料の重量を測定する方法や、試料にレーザを照射する方法などの公知の方法によって求めることができる。

20

【0024】

[配合]

本実施形態に係るコークスの製造方法は、コークス製造用の配合炭に炭化バイオマスを所定の割合で配合して得られる混合物を乾留することによってコークスを製造する。配合炭は、コークスの製造に適した配合炭であれば、どのような配合炭であってもよい。コークスの製造に適した配合炭とは、その配合炭のみを原料として乾留を行うことによって、強度の高いコークスを製造することができるような配合炭をいう。配合炭がコークスの製造に適した配合炭であるか否かは、配合炭のRo及びMFの値から予測することができる。

【0025】

コークス製造用の配合炭は、粒度が3.0mm以下の割合が70質量%以上100質量%以下であることが好ましい。配合炭の粒度が粗い場合、性状が異なる石炭等の成分の混合物を使用するコークス製造において、性状分布が生じてしまう。そのため、配合炭の粒度は3.0mm以下である割合が70質量%以上となるようにすることが好ましい。より好ましくは、粒度が3.0mm以下である割合は75質量%以上である。一方、粒度が細かくなりすぎると、コークス炉に装入される配合炭の高密度が低下し、コークス強度の低下要因となる場合があるので、粒度が3.0mm以下の割合は90質量%以下とすることが好ましく、85質量%以下とすることがより好ましい。

30

【0026】

コークス製造用の配合炭に炭化バイオマスを所定の割合で配合して得られた混合物に占める炭化バイオマスの割合は1.0質量%以上であれば二酸化炭素排出量の削減に有意な効果が得られ、10.0質量%以下であれば得られたコークスの強度が著しく低下することがないので、1.0質量%以上、10.0質量%以下であることが好ましい。より好ましいバイオマスの割合は2.0質量%以上、7.0質量%以下である。

40

【0027】

本発明に係るコークスの製造方法において、配合炭と炭化バイオマスを所定の割合で配合して得られる混合物は、格別に混合に特化した操作を行わなくても混合が十分に促進される場合がある。そのような場合の具体例を挙げれば、ベルトコンベアで搬送される混合物が次のベルトコンベアに落下する場合、配合炭と炭化バイオマスを配合した後に粉碎設備を用いて粉碎する場合、配合炭と炭化バイオマスを配合した後に石炭調湿設備を用いて

50

攪拌しながら水分量を調整する場合、などがある。これらのような場合、混合のための設備及びコストを削減することができるので、好ましい。

【0028】

混合物において、配合炭と炭化バイオマスは均一に混ざり合っていることが好ましい。これにより、加熱時に軟化溶融しない炭化バイオマスが一か所に偏在して、乾留工程の後にも固まらずに残ってしまうという不具合を未然に防止することができる。混合が不十分な場合には、配合炭と炭化バイオマスを混合するために、混炭機を使用することができる。混炭機としては、例えば、対流混合が主体のミキサーや、せん断混合が主体のミキサー、対流混合とせん断混合が複合的に起こるミキサーなどを使用することが出来る。ここで、対流混合とは、試料の対流と拡散を主体とする混合であり、せん断混合とは、試料のせん断、衝突、摩砕などを伴う混合である。

10

【0029】

[乾留]

本実施形態に係るコークスの製造方法では、コークス製造用の配合炭に炭化バイオマスを所定の割合で配合することで得られる混合物を乾留してコークスを製造する。混合物は、コークス炉に装入されて空気が遮断された雰囲気中で加熱されることにより乾留される。

【0030】

乾留温度は、900 以上であれば十分な強度のコークスが得られる。950 以上であればより好ましい。一方で、乾留温度が1250 を超えると加熱に莫大なエネルギーが必要になる上に、コークスの熱分解が生じて強度が低下する場合がある。そのため、乾留温度は1250 以下であることが好ましく、1100 以下であることがより好ましい。なお乾留温度とは、乾留中の混合物の最高到達温度をいう。

20

【0031】

[収縮率]

本実施形態に係るコークスの製造方法では、炭化バイオマスの600 から1000 における収縮率が4.0%以上、10.0%以下であることを特徴とする。

【0032】

収縮率測定用の試料は、炭化バイオマスを粉砕し、測定装置の仕様に適合する寸法となるよう成型することで作製することが出来る。炭化バイオマスの粉砕粒度を収縮率測定用の試料の高さ、すなわち収縮量を測定する方向に計った長さの10分の1以下とすることによって、炭化バイオマス試料の収縮量の異方性の影響を排除し、安定した測定結果を得ることが出来るので好ましい。この観点から、炭化バイオマスの粉砕粒度は、例えば、0.3mm以下とすることが好ましく、0.1mm以下とすることがより好ましい。

30

【0033】

また、炭化バイオマス自体の収縮率を測定することが目的であることから、成型後の収縮率測定用の試料は空隙が少ないことが求められる。そのため、試験に使用する炭化バイオマス自体の密度にもよるが、収縮率測定用の試料の密度は0.2g/cm³以上であることが好ましく、0.4g/cm³であることがより好ましい。

【0034】

収縮率測定用の試料として成型体を得ることが困難である場合は、測定装置の仕様に適合する寸法の容器に試料を充填して、収縮率測定用の試料としても良い。この場合において、容器の熱膨張の影響を排除するため、容器の材質は熱膨張係数が小さいアルミナ等であることが好ましい。

40

【0035】

試料の収縮率の測定には、熱機械分析装置(Thermomechanical Analyser: TMA)又は熱膨張計などの公知の測定装置を用いることができる。収縮率の測定に用いる測定装置は、試料の温度を制御しながら1000 まで加熱することができ、試料の収縮率を測定する方向の長さの変化を測定できるものである必要がある。また、試料が収縮したときにその寸法の変化を検知することができる接触子などの機構を備えていることが好ましい。

50

【 0 0 3 6 】

本実施形態において、試料の収縮率の測定は、600 から1000 までの温度範囲で行う。一般に、バイオマスは、温度の上昇とともに水分や揮発分を放出し、それに伴って収縮が起きる。これに対し、コークス製造に広く使用されている粘結炭の場合は、温度の上昇とともにバイオマスには見られない複雑な変化を起こす。すなわち、粘結炭は、300 以上の温度で軟化溶融し、粘結炭同士が互いに接着する。その後、500 以上の温度で再固化し、全体が固体になる。さらに再固化後から1000 の温度範囲で揮発分を放出しながら収縮する。そこで、本実施形態では、粘結炭の軟化溶融が完了し、再固化が起きた後の600 以上の温度範囲において炭化バイオマスの収縮率を測定する。これにより、軟化溶融する粘結炭の収縮率と軟化溶融しない炭化バイオマスの収縮率を直接対比することができる。

10

【 0 0 3 7 】

通常のコークス製造工程において、乾留時の石炭の温度が1000 に到達すると、揮発分の放出がほぼ完了し、十分に炭化が進行したコークスとなることから、本実施形態において、試料の収縮率の測定を行う温度範囲の上限を1000 に設定する。600 から1000 までの温度範囲で試料の収縮率を測定することによって、配合炭と炭化バイオマスの混合物の乾留工程における炭化バイオマスの収縮率を知ることができる。

【 0 0 3 8 】

炭化工程で得られる炭化バイオマスの収縮率は、炭化バイオマスの種類や使用する部位などによって異なる。本実施形態においては、炭化バイオマスから採取した試料について測定した600 から1000 における収縮率が4.0%以上、10.0%以下であるような炭化バイオマスを選別し使用する。

20

【 0 0 3 9 】

本実施形態に規定する収縮率の範囲を満足する炭化バイオマスを使用すれば強度の高いコークスを製造することができる理由について詳しいことは分からないが、おそらく以下のような理由によると考えられる。上述のとおり、石炭は600 以上の温度域で揮発分を放出しながら収縮する。混合物を乾留したときの配合炭の収縮量が炭化バイオマスの収縮量と大きく異なると、収縮量の差によって応力が発生する。配合炭由来の部分はすでに再固化しているため、応力を緩和することができない。このため、コークス全体に歪が蓄積され、強度が低下すると考えられる。

30

【 0 0 4 0 】

本実施形態に規定する収縮率の範囲を満足する炭化バイオマスは、配合炭の収縮率に近い収縮率を有する。このため、収縮量の違いによる応力の発生や歪の蓄積が起こりにくく、強度の低下が起きにくいと考えられる。

【 0 0 4 1 】

収縮率測定用の試料を用いて測定した600 から1000 における収縮率は、バイオマスの種類及び炭化における熱処理の条件で制御することが可能である。熱処理の温度が高いほど、収縮率は低下する。収縮率が4.0%以上、10.0%以下となるような熱処理の条件は、使用するバイオマスの種類により異なるので適宜調整すればよいが、概ね700 未満の温度で熱処理を行うことによって、収縮率を4.0%以上に調整することができる場合が多い。

40

【 0 0 4 2 】

本実施形態において、試料の収縮率の測定における温度の上昇速度は、1分間に1 以上であれば測定に時間がかかり過ぎないため好ましい。また、通常コークス製造における石炭の昇温速度は遅いことから、1分間に10 以下であることが好ましい。そのため、試料の収縮率の測定における昇温速度は1分間に1 以上、10 以下であることが好ましい。より好ましい温度の上昇速度の下限は1分間に2 以上である。より好ましい温度の上昇速度の上限は1分間に5 以下である。

【 0 0 4 3 】

本実施形態において、試料の収縮率の測定における雰囲気は、空気が遮断された雰囲気

50

であることが好ましく、例えば不活性ガスが流通した雰囲気下であることが好ましい。空気が遮断された雰囲気中で測定することにより、試料が燃焼することを防止することができ、乾留中の収縮率に近い収縮率の情報を得ることができる。

【0044】

他の実施形態において、本発明に係るコークスの製造方法は、粒度が1.0 mm以下の割合が70質量%以上、100質量%以下である炭化バイオマスのコークス製造用の配合炭に所定の割合で配合して得られた混合物を乾留することによってコークスを製造するに際し、炭化バイオマスの600 から1000 における収縮率が2.0%以上、10.0%以下であることを特徴とする。

【0045】

配合炭と混合する炭化バイオマスの粒度を3.0 mm以下から1.0 mm以下に変更することによって、本発明を適用することが可能な炭化バイオマスの収縮率の範囲を4.0%よりも低い範囲に拡張することができる。具体的には、炭化バイオマスの粒度が1.0 mm以下のとき、600 から1000 における収縮率が2.0%以上、10.0%以下の炭化バイオマスを使用することができる。

【0046】

炭化バイオマスの粒度を小さくすることによって本発明を適用することが可能な炭化バイオマスの収縮率の範囲を4.0%よりも低い範囲に拡張することができる理由について詳しいことは分からないが、おそらく以下のような理由によるものと考えられる。炭化バイオマスの粒度が細かいほど、粉粒体1個についての収縮量の絶対値は小さくなる。そうすると、その粉粒体の周囲に存在する配合炭の粉粒体の収縮量の絶対値との差が小さくなるので、収縮量の差に起因する歪が小さくなり、その結果得られるコークスの強度が低下しなくなると考えられる。

【0047】

[強度の評価]

本発明による効果は、本実施形態に係るコークスの製造方法によって得られたコークスの強度を評価することによって確認することができる。コークスの強度を評価する方法にはさまざまな方法があるが、なかでも日本産業規格 K 2151:2004「コークス類 - 試験方法」に規定するドラム法による回転強度によって評価する方法は、高炉での使用で問題となるコークスからの粉の生成を模擬した試験となっており、現在日本で最も広く用いられているので、好ましい。ドラム法とは、試料を規定のドラム試験機に挿入し、規定の速度で規定の回転数だけ回転させた後、所定のふるいでふるい分け、区分ごとにその質量を求め、試料に対する加算分率(%)をドラム強度指数(記号:DI)として表す方法である。

【0048】

後述するように、本明細書の実施例では、ドラムの回転数を150回転とし、ドラム試験機に挿入されたコークスの質量に対する、回転後に目の開きが15 mmのふるいを通しなかったコークスの質量の割合をドラム強度指数(%)とした。ドラム強度指数は、ドラム試験機の中で回転させても15 mm以下の大きさに粉碎されなかったコークスの質量割合を示す。DIの値が大きいほど、コークスの強度が高いことを示す。

【実施例】

【0049】

以下、本発明の実施例について説明する。なお、本発明の実施形態は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明の実施形態は、本発明の要旨を逸脱しない範囲で任意に変更することができる。

【0050】

Roが1.0%、MFの常用対数値($\log(MF/ddpm)$)が2.5である配合炭を用意した。この配合炭を粉砕して、粒度が3.0 mm以下の割合が100質量%に調整された配合炭を作製した。バイオマスとして、パーム椰子殻及びビスギの2種類のバイオマスを用意した。これらのバイオマスについて、空気が遮断された雰囲気中でバイオマスの

10

20

30

40

50

温度が400 から900 までの5つの条件で60分間の熱処理を行い、炭化バイオマスを得た。これらの炭化バイオマスを粉砕して、粒度が3.0mm以下又は1.0mm以下である粒体の割合が100質量%に調整された炭化バイオマスを作製した。ただし、一部の炭化バイオマス(実施例6、7)については、粒度が3.0mm以下の割合が72質量%に調整された炭化バイオマスを作製した。

【0051】

炭化バイオマスの収縮率は以下の方法で測定を行った。炭化バイオマスを0.1mm以下に粉砕し、径6.7mm、高さ9.2mmの円筒形のアルミナセルに、粉砕した試料を高さ7.0mmまで充填し、収縮率測定用の試料とした。試料を株式会社島津製作所製の熱機械分析装置TMA-60にセットし、窒素雰囲気中で温度を1分間に3 の速度で上昇させ、600 から1000 までの温度範囲における試料の高さ方向の収縮率を測定した。得られた測定値を表1に示す。

【0052】

【表1】

表1

	炭化バイオマス					ΔDI (%)
	種類	熱処理温度 (°C)	600°Cから1000°Cまでの収縮率 (%)	粒度	配合率 (%)	
実施例1	パーム椰子殻	400	7.5	-3.0mm 100%	2.0	-0.2
実施例2	パーム椰子殻	400	7.5	-3.0mm 100%	5.0	-0.5
実施例3	パーム椰子殻	500	7.4	-3.0mm 100%	2.0	0.2
実施例4	パーム椰子殻	500	7.4	-3.0mm 100%	5.0	-1.0
実施例5	パーム椰子殻	500	7.4	-3.0mm 100%	8.0	-1.8
実施例6	パーム椰子殻	500	7.4	-3.0mm 72%	2.0	-0.1
実施例7	パーム椰子殻	500	7.4	-3.0mm 72%	5.0	-1.1
実施例8	パーム椰子殻	600	6.1	-3.0mm 100%	2.0	-0.1
実施例9	パーム椰子殻	600	6.1	-3.0mm 100%	5.0	-1.3
実施例10	パーム椰子殻	700	4.7	-3.0mm 100%	2.0	-1.9
実施例11	スギ	500	8.9	-3.0mm 100%	2.0	-0.9
実施例12	スギ	500	8.9	-3.0mm 100%	5.0	-1.9
実施例13	スギ	700	6.9	-3.0mm 100%	2.0	-1.3
実施例14	パーム椰子殻	700	4.7	-1.0mm 100%	2.0	-0.4
実施例15	パーム椰子殻	700	4.7	-1.0mm 100%	5.0	-1.8
実施例16	スギ	700	6.9	-1.0mm 100%	2.0	-0.7
実施例17	スギ	700	6.9	-1.0mm 100%	5.0	-1.1
実施例18	パーム椰子殻	800	3.3	-1.0mm 100%	2.0	-1.2
実施例19	パーム椰子殻	800	3.3	-1.0mm 100%	5.0	-1.9
比較例1	パーム椰子殻	800	<u>3.3</u>	-3.0mm 100%	2.0	-5.2
比較例2	パーム椰子殻	900	<u>0.9</u>	-3.0mm 100%	2.0	-10.0
比較例3	パーム椰子殻	900	<u>0.9</u>	-3.0mm 100%	5.0	-45.5
比較例4	スギ	900	<u>0.8</u>	-3.0mm 100%	2.0	-18.7
比較例5	スギ	900	<u>0.8</u>	-1.0mm 100%	2.0	-4.3
比較例6	スギ	900	<u>0.8</u>	-1.0mm 100%	5.0	-16.3
参考例	配合炭100% (バイオマスの混合なし)					0.0

下線は本発明の範囲外であることを示す。粒度は3.0mm以下又は1.0mm以下の粒体の質量割合を表す。

【0053】

上記の測定結果によれば、バイオマスの熱処理温度が高いほど、収縮率は小さくなるのが分かる。パーム椰子殻の収縮率は熱処理温度が800 以上のとき3.3%以下であった。スギの収縮率は熱処理温度が900 以上のとき0.8%であった。

【0054】

次に、混合物に占めるバイオマスの配合率が2.0%、5.0%又は8.0%になるよ

うに配合炭とバイオマスを配合し、さらに水分が8.0質量%となるように調整した混合物を、各水準16kg用意した。この混合物をステンレス製の容器に充填し、窒素ガスを流通させた電気炉に挿入して加熱し、乾留を行った。容器における混合物の嵩密度は無水ベースで775kg/m³であった。炉壁温度1050に設定された電気炉に混合物が充填された容器を装入し、装入から6時間炉壁温度を保持して乾留を行った後、室温の窒素ガスが流通している冷却設備に容器を移して冷却を行い、原料にバイオマスを含むコークスを得た。また、ドラム強度指数(DI)を比較するために、参考例の配合炭のみを同じ条件で乾留することによって、原料にバイオマスを含まない配合炭100%のコークスを得た。次に、得られたコークスについてドラムの回転数が150回転、ふるいの目の開きが15mmの条件でドラム強度指数を測定し、配合炭100%のコークスのドラム強度指数との差DIを計算した。得られた計算値を表1に示す。また、炭化バイオマスの最大粒度が3.0mmのときの収縮率とDIの関係を図1に、炭化バイオマスの最大粒度が1.0mmのときの収縮率とDIの関係を図2にそれぞれ示す。

10

【0055】

図1によれば、炭化バイオマスの粒度が3.0mm以下の割合が72質量%であるときと100質量%であるとき、収縮率が4.7%以上、8.9%以下の範囲では、DIが-2.0%を超えて下がらなかった。この場合、配合炭の品位や製造条件の調整によってコークスの強度を調整することが可能であるため、実用上問題ないレベルであるといえる。一方、収縮率が4.0%未満の比較例1から4までのコークスでは、ドラム強度指数に大きな低下がみられた。これらの事実から、本発明に係るコークスの製造方法によれば、

20

【0056】

図2によれば、炭化バイオマスの粒度が1.0mm以下の割合が100質量%のとき、収縮率が3.3%以上、6.9%以下の範囲では、DIが-2.0%を超えて下がらなかった。収縮率が2.0%未満の比較例5、6のコークスでは、ドラム強度指数に大きな低下がみられたが、低下の程度は図1に比べて少なかった。図1及び図2の比較から、炭化バイオマスの粒度を細かくすることによって、本発明を適用することが可能な炭化バイオマスの収縮率の範囲をより低い範囲に拡張することができる。

【産業上の利用可能性】**【0057】**

本発明に係るコークスの製造方法によれば、コークスの原料である石炭の一部をバイオマスに由来する原料に置き換えた場合であっても、高炉での使用に耐える強度の高いコークスを製造することができる。

30

40

50

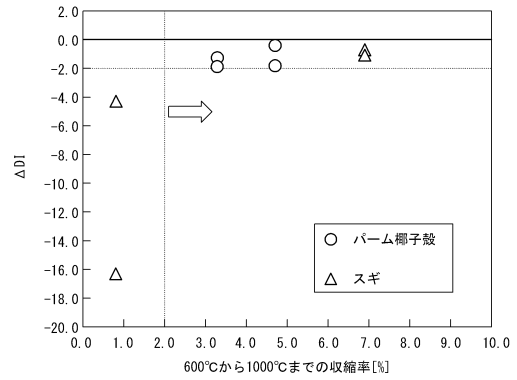
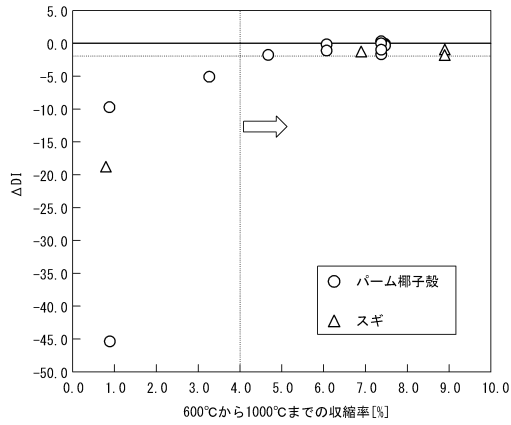
【要約】

高炉に用いられるコークスの製造に使用される石炭の一部を置換するバイオマス由来の原料についての新たな指標を提示し、石炭にバイオマス由来の原料を配合した場合であっても強度の高いコークスを製造する手段を提供する。600 から1000 における収縮率が4.0%以上、10.0%以下であるような炭化バイオマスを配合炭と配合してコークスを製造する。

【図面】

【図1】

【図2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 森 健一

- (56)参考文献 特開2014-214268(JP,A)
特開2014-77086(JP,A)
特開2004-307683(JP,A)
特開2004-277452(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C10B 57/04
C10B 53/02