

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5229362号  
(P5229362)

(45) 発行日 平成25年7月3日(2013.7.3)

(24) 登録日 平成25年3月29日(2013.3.29)

(51) Int.Cl.

F 1

C 1 O B 57/08 (2006.01)  
C 1 O B 57/04 (2006.01)C 1 O B 57/08  
C 1 O B 57/04

請求項の数 11 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2011-187111 (P2011-187111)  
 (22) 出願日 平成23年8月30日 (2011.8.30)  
 (65) 公開番号 特開2012-72389 (P2012-72389A)  
 (43) 公開日 平成24年4月12日 (2012.4.12)  
 審査請求日 平成24年8月6日 (2012.8.6)  
 (31) 優先権主張番号 特願2010-195620 (P2010-195620)  
 (32) 優先日 平成22年9月1日 (2010.9.1)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(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  
 (74) 代理人 100126701  
 弁理士 井上 茂  
 (74) 代理人 100130834  
 弁理士 森 和弘  
 (72) 発明者 土肥 勇介  
 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  
 (72) 発明者 深田 喜代志  
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】冶金用コークスの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

2種以上の石炭からなる配合炭もしくは2種以上の石炭に粘結材を配合してなる配合炭を乾留し、コークスを製造する方法であつて、

前記配合炭を構成する各石炭及び粘結材を試料として容器に充填し、前記試料の上に上下面に貫通孔を有する材料を配置し、前記試料を加熱し、前記貫通孔へ浸透した前記試料の浸透距離とギーセラーブラストメータ法による最高流動度 (log MF) とを測定し、

前記浸透距離及び最高流動度が、下記式(1)かつ式(2)を満足する管理範囲(A)に該当する石炭を選定し、

選定された石炭の一部または全部を、酸化雰囲気下、常温又は加熱処理によって風化させ、風化後の石炭の浸透距離及び最高流動度が、下記式(5)を満足する管理範囲(B)内になるようにし、前記風化した石炭を配合する、

ことを特徴とする、冶金用コークスの製造方法。

log MF 2.5 (1)

浸透距離 1.3 × a × log MF (2)

但し、“a”は、配合炭を構成する各石炭及び粘結材のうち、 $\log MF < 2.5$  の範囲にある石炭及び粘結材の少なくとも1種以上の浸透距離及び $\log MF$  を測定し、その測定値を用いて原点を通る回帰直線を作成した際の $\log MF$  の係数の0.7から1.0倍の範囲の定数である。

風化後の石炭の浸透距離 < 1 . 3 × a × 風化後の石炭の最高流動度 (10gMF)

(5)

【請求項2】

2種以上の石炭からなる配合炭もしくは2種以上の石炭に粘結材を配合してなる配合炭を乾留し、コークスを製造する方法であって、

前記配合炭を構成する各石炭及び粘結材を試料として容器に充填し、前記試料の上に上下面に貫通孔を有する材料を配置し、前記試料を加熱し、前記貫通孔へ浸透した前記試料の浸透距離とギーセラーブラストメータ法による最高流動度(10gMF)とを測定し、

前記浸透距離及び最高流動度が、下記式(3)かつ式(4)を満足する管理範囲(A)に該当する石炭を選定し、10

選定された石炭の一部または全部を、酸化雰囲気下、常温又は加熱処理によって風化させ、風化後の石炭の浸透距離及び最高流動度が、下記式(6)を満足する管理範囲(B)内になるようにし、前記風化した石炭を配合する、

ことを特徴とする、冶金用コークスの製造方法。

10gMF 2.5 (3)

浸透距離 a' × 10gMF + b (4)

但し、“a'”は、配合炭を構成する各石炭及び粘結材のうち、 $10gMF < 2.5$ の範囲にある石炭及び粘結材の少なくとも1種以上の浸透距離及び $10gMF$ を測定し、その測定値を用いて原点を通る回帰直線を作成した際の $10gMF$ の係数の0.7から1.0倍の範囲の定数である。20

“b”は、前記回帰直線の作成に用いた銘柄から選ばれる1種類以上の同一試料を複数回測定した際の標準偏差の平均値以上で、前記平均値の5倍以下とする、定数である。

風化後の石炭の浸透距離 < a' × 風化後の石炭の最高流動度 (10gMF) + b

(6)

【請求項3】

2種以上の石炭からなる配合炭もしくは2種以上の石炭に粘結材を配合してなる配合炭を乾留し、コークスを製造する方法であって、

前記配合炭を構成する各石炭及び粘結材を試料として容器に充填し、前記試料の上に上下面に貫通孔を有する材料を配置し、前記試料を加熱し、前記貫通孔へ浸透した前記試料の浸透距離とギーセラーブラストメータ法による最高流動度(10gMF)とを測定し、30

前記浸透距離及び最高流動度が、下記(a)～(c)によって求められる管理範囲(A)に該当する石炭を選定し、

選定された石炭の一部または全部を、酸化雰囲気下、常温又は加熱処理によって風化させ、風化後の石炭の浸透距離が、下記の管理範囲(B)内になるようにし、前記風化した石炭を配合する、

ことを特徴とする、冶金用コークスの製造方法。

(a) コークス製造に用いる配合炭中に含まれる石炭または粘結材と、前記石炭または粘結材の配合率を予め決定し、40

(b) 前記石炭または粘結材の浸透距離及び $10gMF$ を測定し、

(c) 前記配合炭に含まれる $10gMF$ が3.2未満の石炭または粘結材の浸透距離と配合率から計算される加重平均浸透距離に対して2倍以上の範囲を管理範囲(A)と決定する。

管理範囲(B)は、上記(c)で計算された加重平均浸透距離に対して2倍未満となる浸透距離の範囲である。

【請求項4】

2種以上の石炭からなる配合炭もしくは2種以上の石炭に粘結材を配合してなる配合炭を乾留し、コークスを製造する方法であって、

前記配合炭を構成する各石炭及び粘結材を試料として容器に充填し、前記試料の上に50

上下面に貫通孔を有する材料を配置し、前記試料を加熱し、前記貫通孔へ浸透した前記試料の浸透距離とギーセラーブラストメータ法による最高流動度(10gMF)とを測定し、

前記浸透距離及び最高流動度が、以下の(d)かつ(e)によって求まる管理範囲(A)に該当する石炭を選定し、

選定された石炭の一部または全部を、酸化雰囲気下、常温又は加熱処理によって風化させ、風化後の石炭の浸透距離が、下記の管理範囲(B)内になるようにし、前記風化した石炭を配合する。

ことを特徴とする、冶金用コークスの製造方法。

(d) 石炭または粘結材試料を、粒径2mm以下が100mass%となるように粉碎し、該粉碎試料を充填密度0.8g/cm<sup>3</sup>で、層厚が10mmとなるように容器に充填して試料とし、該試料の上に直径2mmのガラスピーブを浸透距離以上の層厚で配置し、ガラスピーブの上部から圧力50kPaとなるように荷重を負荷しつつ、昇温速度3/分で室温から550まで不活性ガス雰囲気下で加熱した場合の測定条件で、管理範囲(A)の浸透距離が15mm以上、かつ、

(e) 管理範囲(A)の10gMFが2.5以上である。

管理範囲(B)は、風化後の石炭を石炭試料とし、該石炭試料を粒径2mm以下が100mass%となるように粉碎し、該粉碎試料を充填密度0.8g/cm<sup>3</sup>で、層厚が10mmとなるように容器に充填して試料とし、該試料の上に直径2mmのガラスピーブを浸透距離以上の層厚で配置し、ガラスピーブの上部から圧力50kPaとなるように荷重を負荷しつつ、昇温速度3/分で室温から550まで不活性ガス雰囲気下で加熱した場合の測定値で15mm未満となる浸透距離の範囲である。

#### 【請求項5】

風化後の石炭の最高流動度が10gMF 2.5、かつ、風化後の石炭の浸透距離が管理範囲(B)の範囲内になるように風化させることを特徴とする、請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の冶金用コークスの製造方法。

#### 【請求項6】

前記風化を行う際の酸化雰囲気として、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oの1種以上の成分を含む気体雰囲気であることを特徴とする、請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の冶金用コークスの製造方法。

#### 【請求項7】

前記風化を行う際の酸化雰囲気として、空気雰囲気であることを特徴とする、請求項6に記載の冶金用コークスの製造方法。

#### 【請求項8】

前記風化を行う際の加熱処理として、処理温度100～300、処理時間1～120分であることを特徴とする、請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載の冶金用コークスの製造方法。

#### 【請求項9】

前記風化を行う際の加熱処理として、処理温度180～220、処理時間1～30分であることを特徴とする、請求項8に記載の冶金用コークスの製造方法。

#### 【請求項10】

前記風化を行う際に、コークス製造に用いる石炭及び粘結材の一部または全量を事前に分級し、所定の篩目以上の粒子のみを風化させることを特徴とする、請求項1ないし請求項9のいずれか1項に記載の冶金用コークスの製造方法。

#### 【請求項11】

前記風化を行う際に、コークス製造に用いる石炭及び粘結材を分級する際の所定の篩目が1mm～6mmの範囲から選ばれるものであることを特徴とする、請求項10に記載の冶金用コークスの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

10

20

30

40

50

**【0001】**

この発明は石炭乾留時の軟化溶融特性を精度良く評価する試験方法を用い、コークス強度を維持しながら高品位の石炭の使用量を削減することができる冶金用コークスの製造方法、あるいは、同一配合炭から高強度のコークスを得ることができる冶金用コークスの製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

製鉄法として最も一般的に行われている高炉法において使用されるコークスは、鉄鉱石の還元材、熱源、スペーサーなどの役割を担っている。高炉を安定的に効率良く操業するためには、高炉内の通気性を維持することが重要であることから、強度の高いコークスの製造が求められている。コークスは、粉碎し、粒度を調整した種々のコークス製造用石炭を配合した配合炭を、コークス炉内にて乾留することで製造される。コークス製造用石炭は、乾留中約300～550の温度域で軟化溶融し、また同時に揮発分の発生に伴い発泡、膨張することで、各々の粒子が互いに接着しあい、塊状のセミコークスとなる。セミコークスは、その後1000付近まで昇温する過程で収縮することで焼きしまり、堅牢なコークスとなる。従って、石炭の軟化溶融時の接着特性が、乾留後のコークス強度や粒径等の性状に大きな影響を及ぼす。

10

**【0003】**

また、コークス製造用石炭（配合炭）の接着を強化する目的で、石炭が軟化溶融する温度域で高い流動性を示す粘結材を配合炭に添加してコークスを製造する方法が一般的に行われている。ここで、粘結材とは、具体的にはタールピッチ、石油系ピッチ、溶剤精製炭、溶剤抽出炭などである。これら粘結材についても石炭と同様に、軟化溶融時の接着特性が、乾留後のコークス性状に大きな影響を及ぼす。

20

**【0004】**

上述のとおり、石炭の軟化溶融特性は、乾留後のコークス性状やコークスケーキ構造を大きく左右するため、極めて重要であり、古くからその測定方法の検討が盛んになされてきた。特に、コークスの重要な品質であるコークス強度は、その原料である石炭性状、とりわけ石炭化度と軟化溶融特性に大きく影響される。軟化溶融特性とは、石炭を加熱したときに軟化溶融する性質であり、通常、軟化溶融物の流動性、粘度、接着性、膨張性などにより測定、評価される。

30

**【0005】**

石炭の軟化溶融特性のうち、軟化溶融時の流動性を測定する一般的な方法としては、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が挙げられる。ギーセラープラストメータ法は、425μm以下に粉碎した石炭を所定のるつぼに入れ、規定の昇温速度で加熱し、規定のトルクをかけた攪拌棒の回転速度を目盛板で読み取り、ddpm(dial division per minute)で表示する方法である。

**【0006】**

ギーセラープラストメータ法がトルク一定での攪拌棒の回転速度を測定しているのに対し、定回転方式でトルクを測定する方法も考案されている。例えば、特許文献1では、回転子を一定の回転速度で回転させながらトルクを測定する方法が記載されている。

40

**【0007】**

また、軟化溶融特性として物理的に意味のある粘性を測定することを目的にした、動的粘弹性測定装置による粘度の測定方法がある（例えば、特許文献2参照。）。動的粘弹性測定とは、粘弹性体に周期的に力を加えたときに見られる粘弹性挙動の測定である。特許文献2に記載の方法では、測定で得られるパラメータ中の複素粘性率により軟化溶融石炭の粘性を評価しており、任意のせん断速度における軟化溶融石炭の粘度を測定可能な点が特徴である。

**【0008】**

さらに、石炭の軟化溶融特性として、活性炭、またはガラスビーズを用い、それらへの石炭軟化溶融物接着性を測定した例が報告されている。少量の石炭試料を活性炭、ガラス

50

ビーズで上下方向から挟んだ状態で加熱し、軟化溶融後に冷却を行い、石炭と活性炭、ガラスビーズとの接着性を外観から観察する方法である。

#### 【0009】

石炭の軟化溶融時の膨張性を測定する一般的な方法としては、JIS M 8801に規定されているジラトメーター法が挙げられる。ジラトメーター法は、250 μm以下に粉碎した石炭を規定の方法で成型し、所定のるつぼに入れ、規定の昇温速度で加熱し、石炭の上部に配置した検出棒で、石炭の変位の経時変化を測定する方法である。

#### 【0010】

さらに、コークス炉内での石炭軟化溶融挙動を模擬するため、石炭軟化溶融時に発生するガスの透過挙動を改善した石炭膨張性試験方法も知られている（例えば、特許文献3参照）。これは、石炭層とピストンの間、もしくは石炭層とピストンの間と石炭層の下部に透過性材料を配置し、石炭から発生する揮発分と液状物質の透過経路を増やすことで、測定環境を、よりコークス炉内の膨張挙動に近づけた方法である。同様に、石炭層の上に貫通経路を有する材料を配置し、荷重を負荷しながら石炭をマイクロ波加熱して石炭の膨張性を測定する方法も知られている（特許文献4参照。）。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0011】

【特許文献1】特開平6-347392号公報

【特許文献2】特開2000-304674号公報

【特許文献3】特許第2855728号公報

【特許文献4】特開2009-204609号公報

#### 【非特許文献】

#### 【0012】

【非特許文献1】諸富ら著：「燃料協会誌」、Vol. 53、1974年、p. 779-790

【非特許文献2】宮津ら著：「日本鋼管技報」、vol. 67、1975年、p. 125-137

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0013】

冶金用コークスの製造においては、複数の銘柄の石炭を所定の割合で配合した配合炭を使用するのが一般的であるが、軟化溶融特性を正しく評価できないと、要求されているコークス強度を満足することができないという問題がある。高炉等の豊型炉で所定の強度を満足していない低強度のコークスを使用した場合、豊型炉内での粉の発生量を増加させて圧力損失の増大を招き、豊型炉の操業を不安定化させるとともにガスの流れが局的に集中する、いわゆる吹き抜けといったトラブルを招く可能性がある。

#### 【0014】

従来の軟化溶融特性指標は、強度を正確に予測することが出来ない場合も少なくない。そのため、経験的に、軟化溶融特性の評価の不正確さに由来するコークス強度のバラツキを考慮して、目標とするコークス強度を予め高めに設定することでコークス強度を一定値以上に管理することが行われている。しかし、この方法では、一般的に知られている軟化溶融特性に優れた、比較的高価な石炭を使用して配合炭の平均的な品位を高めに設定することが必要となるため、コストの増大を招く。

#### 【0015】

コークス炉内において、軟化溶融時の石炭は隣接する層に拘束された状態で軟化溶融している。石炭の熱伝導率は小さいため、コークス炉内において石炭は一様に加熱されず、加熱面である炉壁側からコークス層、軟化溶融層、石炭層と状態が異なっている。コークス炉自体は乾留時多少膨張するがほとんど変形しないため、軟化溶融した石炭は隣接するコークス層、石炭層に拘束されている。

10

20

30

40

50

## 【0016】

また、軟化溶融した石炭の周囲には、石炭層の石炭粒子間空隙、軟化溶融石炭の粒子間空隙、熱分解ガスの揮発により発生した粗大気孔、隣接するコークス層に生じる亀裂など、多数の欠陥構造が存在する。特に、コークス層に生じる亀裂は、その幅が数百ミクロンから数ミリ程度と考えられ、数十～数百ミクロン程度の大きさである石炭粒子間空隙や気孔に比較して大きい。従って、このようなコークス層に生じる粗大欠陥へは、石炭から発生する副生物である熱分解ガスや液状物質だけではなく、軟化溶融した石炭自体の浸透も起こると考えられる。また、その浸透時に軟化溶融した石炭に作用するせん断速度は、銘柄毎に異なることが予想される。

## 【0017】

10

発明者らは、コークスの強度をより精度よく制御するためには、上記のような石炭がコークス炉内で置かれる環境を模擬した条件で測定される石炭軟化溶融特性を指標として用いる必要があると考えた。なかでも、軟化溶融した石炭が拘束された条件で、かつ周囲の欠陥構造への溶融物の移動、浸透を模擬した条件で測定することが重要であると考えた。しかし、従来の測定方法には以下のような問題があった。

## 【0018】

ギーセラーブラストメータ法は、石炭を容器に充填した状態での測定のため、拘束、浸透条件を全く考慮していない点で問題である。また、この方法は、高い流動性を示す石炭の測定には適さない。その理由は、高い流動性を示す石炭を測定する場合、容器内側壁部が空洞となる現象(Weissenberg効果)が起り、攪拌棒が空転し、流動性を正しく評価できない場合があるためである(例えば、非特許文献1参照。)。

20

## 【0019】

定回転方式でトルクを測定する方法についても同様に、拘束条件、浸透条件を考慮していない点で不備がある。また、せん断速度一定下での測定のため、上記で述べたように石炭の軟化溶融特性を正しく比較評価することができない。

## 【0020】

動的粘弾性測定装置は、軟化溶融特性として粘性を対象とし、任意のせん断速度下で粘度が測定可能な装置である。よって、測定時のせん断速度を、コークス炉内の石炭に作用する値に設定すれば、コークス炉内の軟化溶融石炭の粘度を測定可能である。しかし、各銘柄のコークス炉内でのせん断速度を予め測定、または推定することは通常は困難である。

30

## 【0021】

石炭の軟化溶融特性として、活性炭、またはガラスピーブを用い、それらへの接着性を測定する方法は、石炭層の存在について浸透条件を再現しようとしているものの、コークス層と粗大欠陥を模擬していない点で問題がある。また、拘束下での測定でない点でも不十分である。

## 【0022】

40

特許文献3に記載されている透過性材料を用いた石炭膨張性試験方法においては、石炭から発生するガス、液状物質の移動を考慮しているが、軟化溶融した石炭自体の移動を考慮していない点で問題である。これは特許文献3で用いる透過性材料の透過度が、軟化溶融石炭が移動するほど十分に大きくないためである。本発明者らが実際に特許文献3に記載の試験を行ったところ、軟化溶融石炭の透過性材料への浸透は起らなかった。したがって、軟化溶融石炭の透過性材料への浸透を起こさせるためには、新たな条件を考慮する必要がある。

## 【0023】

特許文献4にも同様に石炭層の上に貫通経路を有する材料を配置して石炭から発生するガス、液状物質の移動を考慮した石炭の膨張性測定方法が開示されているが、加熱方法に制約があるという問題点の他、コークス炉内における浸透現象を評価するための条件が明確になっていないという問題がある。さらに特許文献4では、石炭溶融物の浸透現象と軟化溶融挙動の関係が明確になっておらず、石炭溶融物の浸透現象と生成するコークスの品

50

質との関係についての示唆も無く、良好な品質のコークスの製造について記載されているものではない。

【0024】

このように、従来技術ではコークス炉内において軟化溶融した石炭及び粘結材の周辺の環境を十分に模擬した状態で、石炭及び粘結材の流動性、粘性、接着性、浸透性、浸透時膨張率、浸透時圧力などの軟化溶融特性を測定することができない。

【0025】

そこで、本発明は、コークス炉内において軟化溶融した石炭の周辺の環境を模擬した状態で石炭の軟化溶融特性を測定することにより配合炭に使用する石炭の軟化溶融特性を正確に評価し、その石炭のコークス強度への影響を明確にした上で、コークス強度に悪影響をもたらす石炭を改質して好ましい軟化溶融特性を持つようにし、改質された石炭を用いて強度等の品質に優れた冶金用コークスを製造するための方法を提供することを目的とする。10

【課題を解決するための手段】

【0026】

このような課題を解決するための本発明の特徴は以下の通りである。

[1] 2種以上の石炭からなる配合炭もしくは2種以上の石炭に粘結材を配合してなる配合炭を乾留し、コークスを製造する方法であって、

前記配合炭を構成する各石炭及び粘結材を試料として容器に充填し、前記試料の上に上下面に貫通孔を有する材料を配置し、前記試料を加熱し、前記貫通孔へ浸透した前記試料の浸透距離とギーセラーブラストメータ法による最高流動度(1ogMF)とを測定し、20

前記浸透距離及び最高流動度が所定の管理範囲(A)に該当する石炭を選定し、

選定された石炭の一部または全部を、酸化雰囲気下、常温又は加熱処理によって風化させ、風化後の石炭の浸透距離及び最高流動度が所定の管理範囲(B)内になるようにし、前記風化した石炭を配合する、

ことを特徴とする、冶金用コークスの製造方法。

[2] 前記浸透距離及び最高流動度の管理範囲(A)が、下記式(1)かつ式(2)を満足することを特徴とする、[1]に記載の冶金用コークスの製造方法。

$$1ogMF \leq 2.5 \quad (1) \quad \text{span style="float: right;">30$$

$$\text{浸透距離 } 1.3 \times a \times 1ogMF \quad (2)$$

但し、“a”は、配合炭を構成する各石炭及び粘結材のうち、 $1ogMF < 2.5$ の範囲にある石炭及び粘結材の少なくとも1種以上の浸透距離及び $1ogMF$ を測定し、その測定値を用いて原点を通る回帰直線を作成した際の $1ogMF$ の係数の0.7から1.0倍の範囲の定数である。

[3] 前記浸透距離及び最高流動度の管理範囲(A)が、下記式(3)かつ式(4)を満足することを特徴とする、[1]に記載の冶金用コークスの製造方法。

$$1ogMF \leq 2.5 \quad (3) \quad \text{span style="float: right;">40$$

$$\text{浸透距離 } a' \times 1ogMF + b \quad (4)$$

但し、“a'”は、配合炭を構成する各石炭及び粘結材のうち、 $1ogMF < 2.5$ の範囲にある石炭及び粘結材の少なくとも1種以上の浸透距離及び $1ogMF$ を測定し、その測定値を用いて原点を通る回帰直線を作成した際の $1ogMF$ の係数の0.7から1.0倍の範囲の定数である。

“b”は、前記回帰直線の作成に用いた銘柄から選ばれる1種類以上の同一試料を複数回測定した際の標準偏差の平均値以上で、前記平均値の5倍以下とする、定数である。

[4] 前記管理範囲(A)が、以下によって求められることを特徴とする[1]に記載の冶金用コークスの製造方法。

コークス製造に用いる配合炭中に含まれる石炭または粘結材と前記石炭または粘結材の配合率を予め決定し、

前記石炭または粘結材の浸透距離及び $1ogMF$ を測定し、50

配合炭に含まれる $1\text{ o g M F}$ が $3.2$ 未満の石炭または粘結材の浸透距離と配合率から計算される加重平均浸透距離に対して $2$ 倍以上の範囲を前記浸透距離の管理範囲(A)と決定する。

[5] 前記浸透距離の管理範囲(A)が、石炭または粘結材試料を粒径 $2\text{ mm}$ 以下が $100\text{ mass\%}$ となるように粉碎し、該粉碎試料を充填密度 $0.8\text{ g/cm}^3$ で、層厚が $10\text{ mm}$ となるように容器に充填して試料とし、該試料の上に直径 $2\text{ mm}$ のガラスピーブズを浸透距離以上の層厚で配置し、ガラスピーブズの上部から圧力 $50\text{ kPa}$ となるように荷重を負荷しつつ、昇温速度 $3/\text{分}$ で室温から $550$ まで不活性ガス雰囲気下で加熱した場合の測定値で $15\text{ mm}$ 以上かつ、 $1\text{ o g M F}$ が $2.5$ 以上であることを特徴とする、[1]に記載の冶金用コークスの製造方法。10

[6] 前記風化は、風化後の石炭の浸透距離及び最高流動度が、下記式(5)にて規定する管理範囲(B)内になるように風化させる、[1]ないし[5]のいずれかに記載の冶金用コークスの製造方法。

$$\text{浸透距離} < 1.3 \times a \times 1\text{ o g M F} \quad (5)$$

但し、“a”は、配合炭を構成する各石炭及び粘結材のうち、 $1\text{ o g M F} < 2.5$ の範囲にある石炭及び粘結材の少なくとも $1$ 種以上の浸透距離及び $1\text{ o g M F}$ を測定し、その測定値を用いて原点を通る回帰直線を作成した際の $1\text{ o g M F}$ の係数の $0.7$ から $1.0$ 倍の範囲の定数である。

[7] 前記風化は、風化後の石炭の浸透距離及び最高流動度が、下記式(6)にて規定する管理範囲(B)内になるように風化させる、[1]ないし[5]のいずれかに記載の冶金用コークスの製造方法。20

$$\text{浸透距離} < a' \times 1\text{ o g M F} + b \quad (6)$$

但し、“a'”は、配合炭を構成する各石炭及び粘結材のうち、 $1\text{ o g M F} < 2.5$ の範囲にある石炭及び粘結材の少なくとも $1$ 種以上の浸透距離及び $1\text{ o g M F}$ を測定し、その測定値を用いて原点を通る回帰直線を作成した際の $1\text{ o g M F}$ の係数の $0.7$ から $1.0$ 倍の範囲の定数である。

bは、前記回帰直線の作成に用いた銘柄から選ばれる $1$ 種類以上の同一試料を複数回測定した際の標準偏差の平均値以上で、前記平均値の $5$ 倍以下とする、定数である。

[8] 前記“a”が、配合炭を構成する各石炭及び粘結材のうち、 $1.75 < 1\text{ o g M F} < 2.50$ の範囲にある石炭及び粘結材の少なくとも $1$ 種以上の浸透距離及び $1\text{ o g M F}$ を測定し、その測定値を用いて原点を通る回帰直線を作成した際の $1\text{ o g M F}$ の係数の $0.7$ から $1.0$ 倍の範囲の定数であることを特徴とする[2]または[6]に記載の冶金用コークスの製造方法。30

[9] 前記“a'”が、配合炭を構成する各石炭及び粘結材のうち、 $1.75 < 1\text{ o g M F} < 2.50$ の範囲にある石炭及び粘結材の少なくとも $1$ 種以上の浸透距離及び $1\text{ o g M F}$ を測定し、その測定値を用いて原点を通る回帰直線を作成した際の $1\text{ o g M F}$ の係数の $0.7$ から $1.0$ 倍の範囲の定数であることを特徴とする[3]または[7]に記載の冶金用コークスの製造方法。

[10] コークス製造に用いる配合炭中に含まれる石炭または粘結材の銘柄と前記各銘柄の石炭または粘結材の配合率を予め決定し。40

前記各銘柄の石炭または粘結材の浸透距離及び $1\text{ o g M F}$ を測定し、配合炭に含まれる $1\text{ o g M F}$ が $3.2$ 未満の各銘柄の石炭または粘結材の浸透距離と配合率から計算される加重平均浸透距離を算出し、

風化後の石炭の浸透距離が、前記加重平均浸透距離に対して $2$ 倍未満である管理範囲(B)内となるように風化させることを特徴とする、[1]ないし[5]のいずれかに記載の冶金用コークスの製造方法。

[11] 風化後の石炭の浸透距離が、石炭試料を粒径 $2\text{ mm}$ 以下が $100\text{ mass\%}$ となるように粉碎し、該粉碎試料を充填密度 $0.8\text{ g/cm}^3$ で、層厚が $10\text{ mm}$ となるように容器に充填して試料とし、該試料の上に直径 $2\text{ mm}$ のガラスピーブズを浸透距離以上の層厚で配置し、ガラスピーブズの上部から圧力 $50\text{ kPa}$ となるように荷重を負荷しつつ、昇

温速度3 /分で室温から550まで不活性ガス雰囲気下で加熱した場合の測定値で15mm未満である管理範囲(B)内となるように風化させる、

ことを特徴とする、[1]ないし[5]のいずれかに記載の冶金用コークスの製造方法。

[12]風化後の石炭の最高流動度が、10gMF 2.5かつ管理範囲(B)内になるように風化させることを特徴とする、[6]ないし[11]のいずれかに記載の冶金用コークスの製造方法。

[13]前記風化を行う際の酸化雰囲気として、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oの1種以上の成分を含む気体雰囲気であることを特徴とする、[1]ないし[12]のいずれかに記載の冶金用コークスの製造方法。 10

[14]前記風化を行う際の酸化雰囲気として、空気雰囲気であることを特徴とする、[13]に記載の冶金用コークスの製造方法。

[15]前記風化を行う際の加熱処理として、処理温度100～300、処理時間1～120分であることを特徴とする、[1]ないし[14]のいずれかに記載の冶金用コークスの製造方法。

[16]前記風化を行う際の加熱処理として、処理温度180～220、処理時間1～30分であることを特徴とする、[15]に記載の冶金用コークスの製造方法。

[17]前記風化を行う際に、コークス製造に用いる石炭及び粘結材の一部または全量を事前に分級し、所定の篩目以上の粒子のみを風化させることを特徴とする、[1]ないし[16]のいずれかに記載の冶金用コークスの製造方法。 20

[18]前記風化を行う際に、コークス製造に用いる石炭及び粘結材を分級する際の所定の篩目が1mm～6mmの範囲から選ばれるものであることを特徴とする、[17]に記載の冶金用コークスの製造方法。

[19]前記浸透距離の測定が、前記上下面に貫通孔を有する材料の上から一定荷重を負荷させつつ、所定の加熱速度で前記試料を加熱することを特徴とする[1]ないし[18]のいずれかに記載の冶金用コークスの製造方法。

[20]前記浸透距離の測定が、前記試料と前記上下面に貫通孔を有する材料を一定容積に保ちつつ、所定の加熱速度で前記試料を加熱することを特徴とする[1]ないし[18]のいずれかに記載の冶金用コークスの製造方法。

#### 【発明の効果】

#### 【0027】

本発明によれば、コークス炉内での石炭軟化溶融特性に大きな影響を及ぼすと考えられる、コークス炉内での石炭軟化溶融層周辺に存在する欠陥構造、特に軟化溶融層に隣接するコークス層に存在する亀裂の影響を模擬し、また、コークス炉内での軟化溶融物周辺の拘束条件を適切に再現した状態での、石炭ないし粘結材の軟化溶融特性の評価が可能である。これにより、特に、従来の軟化溶融特性の評価方法では検出することのできなかった過剰な流動性を示す石炭ないし粘結材由来の欠陥の生成を予測でき、コークス品質に悪影響を及ぼす石炭ないし粘結材を特定することができる。そして、好ましくない軟化溶融特性を有する石炭を風化処理によってコークス製造にとって好ましい軟化溶融特性を持つよう改質できるため、コークス強度の低下抑止、コークス強度の向上が実現される、という効果を有する。 40

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0028】

【図1】本発明で使用する石炭及び粘結材試料と上下面に貫通孔を有する材料に一定荷重を負荷させつつ軟化溶融特性を測定する装置の一例を示す概略図である。

【図2】本発明で使用する上下面に貫通孔を有する材料のうち、円形貫通孔をもつものの1例を示す概略図である。

【図3】本発明で使用する上下面に貫通孔を有する材料のうち、球形粒子充填層の一例を示す概略図である。

【図4】本発明で使用する上下面に貫通孔を有する材料のうち、円柱充填層の一例を示す 50

概略図である。

【図5】本発明で規定した、通常の配合では強度低下を招くが、風化を行うことで強度低下を抑制できる石炭及び粘結材が存在する浸透距離及び最高流動度の範囲((イ)に該当)、好適な風化炭の浸透距離及び最高流動度の範囲((ホ)に該当)及び、最も好適な風化炭の浸透距離及び最高流動度の範囲((リ)に該当)を示す模式図である。

【図6】本発明で規定した、通常の配合では強度低下を招くが、風化を行うことで強度低下を抑制できる石炭及び粘結材が存在する浸透距離及び最高流動度の範囲((ロ)に該当)、好適な風化炭の浸透距離及び最高流動度の範囲((ヘ)に該当)及び、最も好適な風化炭の浸透距離及び最高流動度の範囲((リ)に該当)を示す模式図である。

【図7】本発明で規定した、通常の配合では強度低下を招くが、風化を行うことで強度低下を抑制できる石炭及び粘結材が存在する浸透距離及び最高流動度の範囲((ハ)に該当)、好適な風化炭の浸透距離及び最高流動度の範囲((ト)に該当)及び、最も好適な風化炭の浸透距離及び最高流動度の範囲((リ)に該当)を示す模式図である。10

【図8】本発明で規定した、通常の配合では強度低下を招くが、風化を行うことで強度低下を抑制できる石炭及び粘結材が存在する浸透距離及び最高流動度の範囲((ニ)に該当)、好適な風化炭の浸透距離及び最高流動度の範囲((チ)に該当)及び、最も好適な風化炭の浸透距離及び最高流動度の範囲((リ)に該当)を示す模式図である。

【図9】本発明で測定した、石炭軟化溶融物の浸透距離の測定結果を示すグラフである。

【図10】実施例1で作製した配合炭を構成する石炭とF炭の浸透距離及び最高流動度と、(イ)に該当する浸透距離及び最高流動度の範囲との位置関係を示すグラフである。20

【図11】実施例1で作製した配合炭を構成する石炭とF炭の浸透距離及び最高流動度と、(ロ)に該当する浸透距離及び最高流動度の範囲との位置関係を示すグラフである。

【図12】実施例1で測定した、コークスのドラム強度の測定結果である。

【図13】実施例1で作製した風化F炭の浸透距離及び最高流動度と、(ホ)に該当する浸透距離及び最高流動度の範囲(式(1)の線より下の範囲)との位置関係を示すグラフである。

【図14】実施例1で作製した風化F炭の浸透距離及び最高流動度と、(ヘ)に該当する浸透距離及び最高流動度の範囲(式(2)の線より下の範囲)との位置関係を示すグラフである。

【図15】実施例1で作製した風化F炭の浸透距離及び最高流動度と、(ト)に該当する浸透距離及び最高流動度の範囲(10gMFが3.2未満の石炭からなるベース配合炭の加重平均浸透距離6.5mmの2倍である、浸透距離13mmの直線より下の範囲)との位置関係を示すグラフである。30

【図16】実施例1で作製した風化F炭の浸透距離及び最高流動度と、(チ)に該当する浸透距離及び最高流動度の範囲(浸透距離15mmの直線より下の範囲)との位置関係を示すグラフである。

【図17】実施例1で、処理温度を変えて作製した風化F炭の浸透距離及び最高流動度の変化を示すグラフである。

【図18】実施例2で使用したU炭の浸透距離及び最高流動度と、(イ)に該当する浸透距離及び最高流動度の範囲との位置関係を示すグラフである。40

【図19】実施例2で使用したU炭の浸透距離及び最高流動度と、(ロ)に該当する浸透距離及び最高流動度の範囲との位置関係を示すグラフである。

【図20】本発明で使用する石炭試料と上面に貫通孔を有する材料を一定容積に保ちつつ軟化溶融特性を測定する装置の一例を示す概略図である。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0029】

本発明者らは、コークス炉内において軟化溶融した石炭の周辺の環境を模擬した状態で軟化溶融特性を測定可能とし、測定した軟化溶融特性である「浸透距離」とコークス強度の関係について鋭意研究を重ね、以下の知見を得た。

・従来から報告されている軟化溶融特性にはほとんど差がない石炭であっても、軟化溶50

融した石炭の周辺の環境を模擬した状態で測定した本発明の方法による軟化溶融特性には差がある。

・本発明の方法で測定した軟化溶融特性に差がある石炭を配合してコークスを製造した場合には、それらのコークス強度も異なっている。

本発明者らは、上記知見に基づいて、コークス強度に悪影響を及ぼす石炭を改質して好ましい軟化溶融特性を持たせる方法を見いだして、本発明に至った。

### 【0030】

図1に本発明で使用する軟化溶融特性（浸透距離）の測定装置の一例を示す。図1は石炭試料と上下面に貫通孔を有する材料に一定荷重を負荷させて石炭試料を加熱する場合の装置である。容器3下部に石炭を充填して試料1とし、試料1の上に、上下面に貫通孔を有する材料2を配置する。試料1を軟化溶融開始温度以上に加熱し、上下面に貫通孔を有する材料2に試料を浸透させ、浸透距離を測定する。加熱は不活性ガス雰囲気下で行なう。ここで、不活性ガスとは、測定温度域で石炭と反応しないガスを指し、代表的なガスとしてはアルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガス等である。なお、浸透距離の測定は、石炭と貫通孔を有する材料を一定容積に保ちつつ加熱するようにしてもよい。その場合に使用する軟化溶融特性（浸透距離）の測定装置の一例を図20に示す。10

### 【0031】

図1に示す試料1と上下面に貫通孔を有する材料2に一定荷重を負荷して試料1を加熱する場合、試料1が膨張又は収縮を示し、上下面に貫通孔を有する材料2が上下方向に移動する。よって、上下面に貫通孔を有する材料2を介して試料浸透時の膨張率を測定することが可能である。図1に示すように上下面に貫通孔を有する材料2の上面に膨張率検出棒13を配置し、膨張率検出棒13の上端に荷重付加用の錘14を乗せ、その上に変位計15を配置し、膨張率を測定する。変位計15は、試料の膨張率の膨張範囲（-100%～300%）を測定可能なものを用いれば良い。加熱系内を不活性ガス雰囲気に保持する必要があるため、非接触式の変位計が適しており、光学式変位計を用いることが望ましい。不活性ガス雰囲気としては、窒素雰囲気とすることが好ましい。上下面に貫通孔を有する材料2が粒子充填層の場合は、膨張率検出棒13が粒子充填層に埋没する可能性があるため、上下面に貫通孔を有する材料2と膨張率検出棒13の間に板を挟む措置を講ずるのが望ましい。負荷させる荷重は、試料上面に配置した上下面に貫通孔を有する材料の上面に対して、均等にかけることが好ましく、上下面に貫通孔を有する材料の上面の面積に対し、5～80kPa、好ましくは15～55kPa、最も好ましくは25～50kPaの圧力を負荷することが望ましい。この圧力は、コークス炉内における軟化溶融層の膨張圧に基づいて設定することが好ましいが、測定結果の再現性、種々の石炭での銘柄差の検出力を検討した結果、炉内の膨張圧よりはやや高めの25～50kPa程度が測定条件として最も好ましいことを見出した。20

### 【0032】

加熱手段は、試料の温度を測定しつつ、所定の昇温速度で加熱できる方式のものを用いることが望ましい。具体的には、電気炉や、導電性の容器と高周波誘導を組み合わせた外熱式、またはマイクロ波のような内部加熱式である。内部加熱式を採用する場合は、試料内温度を均一にする工夫を施す必要があり、例えば、容器の断熱性を高める措置を講ずることが好ましい。30

### 【0033】

加熱速度については、コークス炉内での石炭及び粘結材の軟化溶融挙動を模擬するという目的から、コークス炉内での石炭の加熱速度に一致させる必要がある。コークス炉内での軟化溶融温度域における石炭の加熱速度は炉内の位置や操業条件によって異なるが概ね2～10 /分であり、平均的な加熱速度として2～4 /分とすることが望ましく、もっとも望ましいのは3 /分程度である。しかし、非微粘結炭のように流動性の低い石炭の場合、3 /分では浸透距離や膨張が小さく、検出が困難となる可能性がある。石炭は急速加熱することによりギーセラープラストメータによる流動性が向上することが一般的に知られている。従って、例えば浸透距離が1mm以下の石炭の場合には、検出感度を向4050

上させるために、加熱速度を 10 ~ 1000 / 分に高めて測定しても良い。

#### 【0034】

加熱を行なう温度範囲については、石炭及び粘結材の軟化溶融特性の評価が目的であるため、石炭及び粘結材の軟化溶融温度域まで加熱できればよい。コークス製造用の石炭及び粘結材の軟化溶融温度域を考慮すると、0 (室温) ~ 550 の範囲において、好ましくは石炭の軟化溶融温度である 300 ~ 550 の範囲で所定の加熱速度で加熱すればよい。

#### 【0035】

上下面に貫通孔を有する材料は、透過係数をあらかじめ測定または算出できるものが望ましい。材料の形態の例として、貫通孔を持つ一体型の材料、粒子充填層が挙げられる。  
貫通孔を持つ一体型の材料としては、例えば、図 2 に示すような円形の貫通孔 16 を持つもの、矩形の貫通孔を持つもの、不定形の貫通孔を持つものなどが挙げられる。粒子充填層としては、大きく球形粒子充填層、非球形粒子充填層に分けられ、球形粒子充填層としては図 3 に示すようなビーズの充填粒子 17 からなるもの、非球形粒子充填層としては不定形粒子や、図 4 に示すような充填円柱 18 からなるものなどが挙げられる。測定の再現性を保つため、材料内の透過係数はなるべく均一で、かつ測定を簡便にするため、透過係数の算出が容易なものが望ましい。したがって、本発明で用いる上下面に貫通孔を有する材料には球形粒子充填層の利用が特に望ましい。上下面に貫通孔を有する材料の材質は、石炭軟化溶融温度域以上、具体的には 600 まで形状がほとんど変化せず、石炭とも反応しないものならば特に指定はない。また、その高さは、石炭の溶融物が浸透するのに十分な高さがあればよく、厚み 5 ~ 20 mm の石炭層を加熱する場合には、20 ~ 100 mm 程度あればよい。

10

20

#### 【0036】

上下面に貫通孔を有する材料の透過係数は、コークス層に存在する粗大欠陥の透過係数を推定して設定する必要がある。本発明に特に望ましい透過係数について、粗大欠陥構成因子の考察や大きさの推定など、本発明者らが検討を重ねた結果、透過係数が  $1 \times 10^8$  ~  $2 \times 10^9 \text{ m}^{-2}$  の場合が最適であることを見出した。この透過係数は、下記(7)式で表される Darcy 則に基づき導出されるものである。

$$P/L = K \cdot \mu \cdot u \quad \dots \quad (7)$$

ここで、P は上下面に貫通孔を有する材料内での圧力損失 [Pa]、L は貫通孔を有する材料の高さ [m]、K は透過係数 [ $\text{m}^{-2}$ ]、μ は流体の粘度 [Pa·s]、u は流体の速度 [m/s] である。例えば上下面に貫通孔を有する材料として均一な粒径のガラスピーズ層を用いる場合、上述の好適な透過係数を持つようにするために、直径 0.2 mm から 3.5 mm 程度のガラスピーズを選択することが望ましく、もっとも望ましいのは 2 mm である。

30

#### 【0037】

測定試料とする石炭および粘結材はあらかじめ粉碎し、所定の充填密度で所定の層厚に充填する。粉碎粒度としては、コークス炉における装入石炭の粒度（粒径 3 mm 以下の粒子の比率が全体の 70 ~ 80 質量% 程度）としてもよく、粒径 3 mm 以下が 70 質量% 以上となるように粉碎することが好ましいが、小さい装置での測定であることを考慮して、全量を粒径 2 mm 以下に粉碎した粉碎物を用いることが特に好ましい。粉碎物を充填する密度はコークス炉内の充填密度に合わせ 0.7 ~ 0.9 g/cm<sup>3</sup> とすることができますが、再現性、検出力を検討した結果、0.8 g/cm<sup>3</sup> が好ましいことを知見した。また、充填する層厚は、コークス炉内における軟化溶融層の厚みに基づいて層厚 5 ~ 20 mm とすることができますが、再現性、検出力を検討した結果、層厚は 10 mm とすることが好ましいことを知見した。

40

#### 【0038】

以上の浸透距離の測定において、代表的な測定条件を以下に記す。

(1) 石炭又は粘結材を粒径 2 mm 以下が 100 質量% となるように粉碎し、該粉碎された石炭又は粘結材を充填密度 0.8 g/cm<sup>3</sup> で、層厚が 10 mm となるように容器に充

50

填して試料を作成し、

- (2) 試料の上に直径2mmのガラスピーブを浸透距離以上の層厚となるように配置し、  
 (3) 前記ガラスピーブの上部から50kPaとなるように荷重を負荷しつつ、加熱速度3/分で室温から550まで不活性ガス雰囲気下で加熱し、  
 (4) 前記ガラスピーブ層へ浸透した溶融試料の浸透距離を測定する。

#### 【0039】

石炭及び粘結材の軟化溶融物の浸透距離は、加熱中に常時連続的に測定できることが本来望ましい。しかし、常時測定は、試料から発生するタルの影響などにより、困難である。加熱による石炭の膨張、浸透現象は不可逆的であり、一旦膨張、浸透した後は冷却してもほぼその形状が保たれているので、石炭溶融物が浸透終了した後、容器全体を冷却し、冷却後の浸透距離を測定することで加熱中にどこまで浸透したかを測定するようにしてもよい。例えば、冷却後の容器から上下面に貫通孔を有する材料を取り出し、ノギスや定規で直接測定することが可能である。また、上下面に貫通孔を有する材料として粒子を使用した場合には、粒子間空隙に浸透した軟化溶融物は、浸透した部分までの粒子層全体を固着させている。したがって、前もって粒子充填層の質量と高さの関係を求めておけば、浸透終了後、固着していない粒子の質量を測定し、初期質量から差し引くことで、固着している粒子の質量を導出でき、そこから浸透距離を算出することができる。

10

#### 【0040】

このような浸透距離の優位性は、コークス炉内状況に近い測定方法をとることに基づいて原理的に想定されるだけではなく、コークス強度への浸透距離の影響を調査した結果からも明らかとなった。実際、本発明の評価方法により、同程度のlogMF（ギーセラープラストメータ法による最高流動度の常用対数値）を持つ石炭であっても、銘柄により浸透距離に差があることが明らかとなり、浸透距離の異なる石炭を配合してコークスを製造した場合のコークス強度に対する影響も異なることが確認された。

20

#### 【0041】

従来のギーセラープラストメータによる軟化溶融特性の評価では、高い流動性を示す石炭の方が石炭粒子同士を接着する効果が高いと考えられてきた。一方で、浸透距離とコークス強度との関係を調査することで、極端に浸透距離の大きい石炭を配合するとコークス化時に粗大な欠陥を残し、かつ薄い気孔壁の組織構造を形成するため、コークス強度が配合炭の平均品位から予想される値に比べて低下することが分かった。これは、浸透距離が大きすぎる石炭は、周囲の石炭粒子間に顕著に浸透することで、その石炭粒子が存在していた部分自体が大きな空洞となり、欠陥となってしまうためと推測される。特にギーセラープラストメータによる軟化溶融特性の評価において高い流動性を示す石炭においては、浸透距離の大小によりコークス中に残存する粗大な欠陥の生成量が異なることが分かった。この関係は粘結材に関しても同様に見られた。

30

本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、コークス製造用原料に配合して使用される際に、コークス強度の低下を招く石炭ないし粘結材の範囲は、以下の(イ)～(ニ)の4通りで規定することが効果的であることを見出した。

#### 【0042】

40

(イ) 下記式(1)かつ式(2)で規定される範囲。

$$\log MF \leq 2.5 \quad (1)$$

$$\text{浸透距離} \geq 1.3 \times a \times \log MF \quad (2)$$

但し、“a”は、配合炭を構成する各石炭及び粘結材のうち、 $\log MF < 2.5$  の範囲にある石炭及び粘結材の少なくとも1種以上の浸透距離及び $\log MF$  を測定し、その測定値を用いて原点を通る回帰直線を作成した際の $\log MF$  の係数の0.7から1.0倍の範囲の定数である。

#### 【0043】

(ロ) 下記式(3)かつ式(4)で規定される範囲。

$$\log MF \leq 2.5 \quad (3)$$

50

$$\text{浸透距離 } a' \times \log M F + b \quad (4)$$

但し、“ $a'$ ”は、配合炭を構成する各石炭及び粘結材のうち、 $\log M F < 2.5$  の範囲にある石炭及び粘結材の少なくとも 1 種以上の浸透距離及び最高流動度を測定し、その測定値を用いて原点を通る回帰直線を作成した際の  $\log M F$  の係数の 0.7 から 1.0 倍の範囲の定数である。“ $b$ ”は、前記回帰直線の作成に用いた銘柄から選ばれる 1 種類以上の同一試料を複数回測定した際の標準偏差の平均値以上で、前記平均値の 5 倍以下とする、定数である。

#### 【0044】

(ハ) コークス製造に用いる配合炭の銘柄と配合率が予め決定できる場合には、配合炭に含まれる  $\log M F$  が 3.2 未満の各銘柄の石炭または粘結材の浸透距離と配合率から計算される加重平均浸透距離に対して 2 倍以上。この時、平均浸透距離は配合率を考慮した加重平均で求めることが好ましいが、単純平均値で代用することも可能である。10

#### 【0045】

(二) 粒径 2 mm 以下、100 mass % の粒度に調製した石炭試料を 0.8 g / cm<sup>3</sup> の充填密度で容器内に厚さ 10 mm に充填し、貫通孔を有する材料として直径 2 mm のガラスピーツを用い、50 kPa の荷重をかけ、3 / 分の加熱速度で 550 まで加熱して測定した場合の浸透距離 15 mm 以上、かつ  $\log M F$  が 2.5 以上。10

#### 【0046】

ここで、上記(イ)～(二)の 4 種類の管理値の決め方を示したのは、浸透距離の値は、設定された測定条件、例えば、荷重、昇温速度、貫通孔を有する材料の種類、装置の構成、等によって変化するためで、本発明で述べた例と異なる測定条件の場合があることを考慮して検討した結果、(イ)～(ハ)のような管理値の決め方が有効であることを見出したことに基づくものである。20

#### 【0047】

また、(イ)、(ロ) の範囲を決める際に使用する式(2)、(4) の定数  $a$  および  $a'$  は、 $\log M F < 2.5$  の範囲にある石炭の少なくとも 1 つ以上の浸透距離及び最高流動度を測定し、その測定値を用いて原点を通る回帰直線を作成した際の  $\log M F$  の係数の 0.7 から 1.0 倍の範囲となるように定める。これは、 $\log M F < 2.5$  の範囲では、石炭の最高流動度と浸透距離の間にはほぼ正の相関が見られるが、強度低下を招く銘柄は、その浸透距離がこの相関から正に大きく偏倚している銘柄であるためである。本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、上記回帰式により石炭の  $\log M F$  値に応じて求めた浸透距離の 1.3 倍以上の範囲に該当する銘柄が、強度低下を招く銘柄であることを知見し、式(1)、(2) により範囲の規定を行うこととした。また、上記回帰式から、測定誤差を超えて正に偏倚する銘柄が好ましくないと理解に基づき、上記回帰式に、同一試料を複数回測定した際の標準偏差の 1 ~ 5 倍を加えた値以上の範囲に該当する銘柄が、強度低下を招く銘柄であることを知見し、式(3)、(4) により範囲の規定を行うこととした。従って、定数  $b$  は、同一試料を複数回測定した際の標準偏差の 1 ~ 5 倍の値を用いれば良く、本発明で述べた測定条件の場合、0.6 ~ 3.0 mm 程度である。この時、(2) 式、(4) 式とも、その石炭の  $\log M F$  値に基づいて強度低下を招く浸透距離の範囲を定めている。これは、 $M F$  が大きいほど一般に浸透距離が高くなるため、その相関からどの程度偏倚するかが重要であるためである。なお、回帰直線の作成には、公知の最小二乗法による直線回帰の方法を用いてもよい。回帰の際に用いる石炭の数は多いほど回帰の誤差が少なくなるので好ましい。特に、 $M F$  が小さい銘柄では浸透距離が小さく誤差が大きくなりやすいため、 $1.75 < \log M F < 2.50$  の範囲にある石炭の 1 種以上を用いて回帰直線を求めることが特に好ましい。30

#### 【0048】

ここで、定数  $a$  および  $a'$ 、 $b$  ともに範囲を規定しているのは、これらの値を減少させることで、強度低下を招く石炭がより確実に検出できるようになるためであり、その値は操業上の要求によって調整することができる。ただし、この値を小さくしすぎると、コークス強度に悪影響を及ぼすと推定される石炭が多くなりすぎることおよび、実際は強度低40

下を招かない石炭であっても強度低下を起こすと誤認してしまうという問題が生じてしまうため、 $a$  および  $a'$  については回帰直線の傾きの  $0.7 \sim 1.0$  倍とすることが好ましく、また、 $b$  については同一試料を複数回測定した際の標準偏差の  $1 \sim 5$  倍とすることが好ましい。

#### 【0049】

配合炭に使用する石炭ないし粘結材は、通常、銘柄ごとに様々な品位を予め測定して使用している。浸透距離についても同様に予め銘柄のロット毎に測定しておけばよい。配合炭の平均浸透距離は、予め各銘柄での浸透距離を測定しておき、その値を配合割合に応じて平均してもよいし、配合炭を作成して浸透距離を測定しても良い。これにより配合炭の平均浸透距離に対して極端に浸透距離の大きい銘柄を選定することが可能となる。コークス 10 製造に用いる配合炭は、石炭ないし粘結材に加えて、油類、粉コークス、石油コークス、樹脂類、廃棄物などを含むものであってもよい。

#### 【0050】

上記(イ)～(ニ)に該当する石炭及び粘結材は、コークスの原料炭として通常の事前処理条件で使用すると、コークス化の際に粗大な欠陥を残し、かつ薄い気孔壁の組織構造を形成するため、コークス強度の低下を招く。そのため、当該銘柄及び粘結材の配合割合の制限をする措置を講じるのがコークス強度を維持するための手段として簡便かつ有効である。但し、原料の安定調達の観点から、多産地多銘柄の配合を指向する現在のコークス 20 製造においては、(イ)～(ニ)に該当するような石炭ないし粘結材であっても、それらの使用を余儀なくされる場合が多々ある。

#### 【0051】

本発明者らは、上記(イ)～(ニ)に該当するような石炭及び粘結材を配合してなる配合炭をコークス原料として使用する場合であっても、(イ)～(ニ)に該当するような石炭及び粘結材を予め自然に、あるいは加熱処理によって強制的に風化させ、浸透距離及び最高流動度の値を制御することで、強度低下を抑制可能であることを知見した。石炭は、採掘されてから空気に触れると、しだいに粉化したり光沢が低下したりして性状が変化する。また、粘結性(最高流動度など)、発熱量、コークス化性も低下し、コークス用原料炭としての品質が劣るようになる。このような現象を風化と呼ぶ。石炭を風化させると、風化の進行に伴い浸透距離が低下する。本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、上記(イ)～(ニ)に該当するような石炭を予め自然にあるいは加熱処理によって強制的に風化させるに際しては、風化後の石炭の浸透距離及び最高流動度を、下記(ホ)～(リ)の範囲になるように、風化の方法ないし進行度を制御することで、コークス強度が低下するのを効果的に抑制できることを見出した。

#### 【0052】

(ホ) 風化炭の浸透距離と最高流動度が、下記式(5)にて規定する範囲内になるように風化させる。

$$\text{浸透距離} < 1.3 \times a \times 10 \text{ g MF} \quad (5)$$

(ヘ) 風化炭の浸透距離と最高流動度が、下記式(6)にて規定する範囲内になるように風化させる。

$$\text{浸透距離} < a' \times 10 \text{ g MF} + b \quad (6)$$

ここで、 $a$  および  $a'$ 、 $b$  は前記(イ)(ロ)の範囲の決定の場合と同じ方法で求めることができる。

#### 【0053】

(ト) コークス製造に用いる配合炭の銘柄と配合率が予め決定できる場合には、配合炭に含まれる  $10 \text{ g MF}$  が  $3.2$  未満の各銘柄の石炭または粘結材の浸透距離と配合率から計算される加重平均浸透距離に対して  $2$  倍未満となるように風化させる。

#### 【0054】

(チ) 風化炭の浸透距離が、径  $2 \text{ mm}$  以下、 $100 \text{ mass \%}$  の粒度に調製した試料を  $0.8 \text{ g/cm}^3$  の充填密度で容器内に厚さ  $10 \text{ mm}$  に充填し、貫通孔を有する材料として直径  $2 \text{ mm}$  のガラスピーブズを用い、 $50 \text{ kPa}$  の荷重をかけ、 $3 / \text{分}$  の加熱速度で  $550$

0まで加熱して測定した場合の浸透距離で15mm未満となるように風化させる。

【0055】

(リ) 風化炭の浸透距離が、(ホ)～(チ)の少なくともいずれかを満足し、かつ最高流動度が10gMF 2.5の範囲になるように風化させる。

【0056】

ここで、本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、風化炭の性状としては、浸透距離が小さく、最高流動度が高いことが、配合時のコークス強度を向上させる上で望ましいことを知見した。この理由として、浸透距離が低い方が望ましいのは上述したとおりであるが、最高流動度が大きい方が望ましいのは、石炭が軟化溶融した際に、粒子同士の接着が良好に行われるためである。従って、風化炭の浸透距離が(ホ)～(チ)の少なくともいずれかを満足し、かつ最高流動度がなるべく低下しない様に風化の方法ないし進行度を制御することが、高強度コークスを製造する上で望ましい。そのため、(リ)に記載しているように、風化炭の最高流動度を10gMF 2.5の範囲とすることで、接着不良を招くことなく、強度低下を効果的に抑制できる。

10

【0057】

上記、(イ)～(ニ)に該当する、通常の配合では強度低下を招くが、風化を行うことで強度低下を抑制できる石炭及び粘結材が存在する浸透距離及び最高流動度の範囲、(ホ)～(チ)に該当する、好適な風化炭の浸透距離及び最高流動度の範囲及び、(リ)に該当する、最も好適な風化炭の浸透距離及び最高流動度の範囲をまとめて、図5～図8に模式的に図示する。なお(リ)は(ホ)～(チ)の範囲に含まれている。

20

【0058】

石炭の風化の進行速度は、酸素濃度、気圧、温度、石炭粒径、石炭水分等に依存することが一般的に知られている。浸透距離及び最高流動度の値を制御するために石炭を風化させるに際しては、上記の風化要因を適宜制御すればよい。

【0059】

本発明者らは、上記の風化要因を変えて石炭を風化させる実験を行なうことによって、浸透距離及び最高流動度の低下速度が風化条件によって異なる事を知見した。種々風化条件を変えた検討を重ねた結果、(リ)に該当するような性状を持つ風化炭を作製する上で、好適な風化方法を見出した。以下、その具体的な方法について記述する。

【0060】

30

風化を行う際の雰囲気としては、酸化雰囲気である必要がある。ここで酸化雰囲気とは、酸素を含む、ないし酸素を解離し、酸化する能力を有する物質を含む雰囲気である。そのような条件は無数に存在するが、入手・制御の容易さを考慮すると、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oを含む気体雰囲気が望ましい。気体雰囲気であれば、酸化力を酸化性ガスの濃度、圧力で容易に調整可能であり、また、処理後に不活性ガスと置換することで、石炭及び粘結材の酸化の進行を速やかに制止できるため、処理時間も任意に設定できる。ここで、酸化性ガスの濃度が高いほど、圧力が高いほど、風化の進行が早い。一方、酸化性の液体雰囲気の場合、風化処理後に石炭及び粘結材と速やかに分離するのが困難であり、風化の進行度を制御する上で好ましくない。

【0061】

40

また、最も安価、容易かつ大量に入手可能な酸化雰囲気は大気中の空気である。従って、工業的に大量処理が求められる場合などには、酸化雰囲気として大気中の空気を用いるのが望ましい。

【0062】

風化を行う際の処理温度としては、石炭の風化現象が起こる、常温から、石炭が軟化溶融を示す直前の温度までの範囲のいずれでも実施できる。風化の進行は温度が高くなるほど速くなることから、(ホ)～(リ)に該当するような性状を持つ風化炭を作製するためには必要な処理時間は、処理温度が高いほど短くなる。本発明者らは、処理温度が風化炭性状に及ぼす影響を調査した結果、処理温度が高いほど、風化炭の最高流動度の低下速度に対して、浸透距離の低下速度が速くなることを見出した。すなわち、高温で風化するほど

50

、風化炭の最高流動度をなるべく下げずに、浸透距離を優先的に下げることが可能である。従って、(リ)に該当するような性状を持つ風化炭を作製する上で好適な処理温度、処理時間の条件として、高温、短時間が有効である事を知見した。

#### 【0063】

一方で、石炭を急速に風化させると、酸化発熱に伴う自然発火の恐れがあるため、散水する等の自然発火防止対策を講じる必要が生じる。また、処理温度が高すぎると、風化の速度が速いため、風化処理後の性状を制御することが困難になる。更に、石炭は、300を越えたあたりから熱分解により揮発分の放出を始めるため、軟化溶融特性が変化する。また、揮発分が放出する温度域での風化処理は、可燃性のガスが酸化雰囲気の加熱条件下で存在することとなり、爆発の危険性を伴う。

10

#### 【0064】

上述した理由から、風化を行う際の処理温度としては100～300、処理時間としては1～120分が望ましい。最も好ましくは、風化を行う際の処理温度としては180～220、処理時間としては1～30分が望ましい。

#### 【0065】

風化処理を行う際の石炭粒径としては、(イ)～(ニ)に該当する石炭及び粘結材の一部または全量を事前に分級し、所定の篩目以上の粒子のみを風化させることが望ましい。この理由は、次のように説明できる。

#### 【0066】

(イ)～(ニ)に該当する石炭及び粘結材が、配合時にコークス強度を低下させるのは、コークス化の際に粗大な欠陥を残し、かつ薄い気孔壁の組織構造を形成するためである。本発明者らは、(イ)～(ニ)に該当する石炭及び粘結材であっても、微粒の場合には、粗大な欠陥を形成しないため、コークス強度の低下を招かないことを見出している。

20

#### 【0067】

また、微粒は、風化処理の際に比表面積が多いため、粗粒に比べて優先的に風化が進行する。そのため、(イ)～(ニ)に該当する石炭及び粘結材の全粒子を風化させる場合、強度低下を招く粗粒を(ホ)～(リ)に該当するように適正に風化させると、逆に微粒は、風化が進行しすぎて最高流動度が10gMF 2.5の範囲から外れるため、接着不良を招き、コークス強度低下の要因となってしまう。

#### 【0068】

30

従って、コークス強度の低下を招く、(イ)～(ニ)に該当する石炭及び粘結材の粗粒部のみを、分級によって予め取り出して風化を行うことで、強度低下を効果的に抑制できる。篩目としては、1mmが、強度低下を招く粗粒と風化が進行し易い微粒とに分けることが出来るため、望ましい。なお、分級は篩い分け処理で行なう方法が一般的であるが、それ以外の方法で分級してもよく、粗粒部に不可避的に含まれる微粒が存在していてもかまわない。

#### 【0069】

本発明者らは、以上のようにして、コークス強度低下を招く石炭を選定し、それらを適正な風化条件下で風化させ、適正なコークス化性を有する風化炭に改質してから配合することで、コークス強度低下を抑制することが出来ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

40

#### 【実施例1】

#### 【0070】

21種類の石炭(石炭A～U)及び1種類の粘結材(粘結材V)について、浸透距離の測定を行った。使用した石炭及び粘結材の性状値を表1に示す。ここで、RoはJIS M 8816の石炭のビトリニット平均最大反射率、10gMFはギーセラープラストメータ法で測定した最高流動度(Minimum Fluidity: MF)の常用対数値、揮発分(VM)、灰分(Ash)はJIS M 8812の工業分析法による測定値である。

#### 【0071】

図1に示した装置を用い、浸透距離の測定を行った。加熱方式は高周波誘導加熱式と

50

したため、図1の発熱体8は誘導加熱コイルであり、容器3の素材は誘電体である黒鉛を使用した。容器の直径は18mm、高さ37mmとし、上下面に貫通孔を有する材料として直径2mmのガラスピーツを用いた。粒度2mm以下に粉碎し室温で真空乾燥した石炭試料2.04gを容器3に装入し、石炭試料の上から重さ200gの錘を落下距離20mmで5回落下させることにより試料1を充填した（この状態で試料層厚は10mmとなつた。）。次に直径2mmのガラスピーツを試料1の充填層の上に25mmの厚さとなるよう配置した。ガラスピーツ充填層の上に直径17mm、厚さ5mmのシリマナイト製円盤を配置し、その上に膨張率検出棒13として石英製の棒を置き、さらに石英棒の上部に1.3kgの錘14を置いた。これにより、シリマナイト円盤上にかかる圧力は50kPaとなる。不活性ガスとして窒素ガスを使用し、加熱速度3/分で550まで加熱した。加熱終了後、窒素雰囲気で冷却を行い、冷却後の容器から、軟化溶融した石炭と固着していないビーツ質量を計測した。なお、上記の測定条件は、種々の条件での測定結果の比較により、発明者らが好ましい浸透距離の測定条件として決定したものであるが、浸透距離測定はこの方法に限られるものではない。  
10

#### 【0072】

なお、ガラスピーツ層の厚みは浸透距離以上の層厚となるように配置すればよい。測定時にガラスピーツ層最上部まで溶融物が浸透してしまった場合には、ガラスピーツを增量して再測定を行なう。発明者らは、ガラスピーツの層厚を変更した試験を行ない、浸透距離以上のガラスピーツ層厚があれば、同一試料の浸透距離測定値は同じになることを確認している。浸透距離の大きい粘結材の測定を行なう際には、より大きな容器を用い、ガラスピーツの充填量も増やして測定を行なった。  
20

#### 【0073】

【表1】

石炭	-Ro [%]	logMF [log ddpm]	VM [%]	Ash [%]	浸透距離 [mm]
A炭	0.66	3.55	43.2	5.8	8.0
B炭	0.67	1.00	36.6	9.0	3.3
C炭	0.72	3.61	40.8	9.0	14.9
D炭	0.73	2.29	36.2	8.8	8.1
E炭	0.75	2.32	38.1	9.7	8.0
F炭	0.80	3.25	36.2	9.3	19.8
G炭	0.91	3.59	33.0	7.9	19.0
H炭	0.95	2.78	28.9	8.5	8.5
I炭	0.96	3.18	29.6	9.9	10.6
J炭	1.02	2.48	29.1	8.6	6.3
K炭	1.00	1.71	25.8	9.6	2.5
L炭	1.00	2.20	27.7	10.4	4.8
M炭	1.03	2.97	28.2	9.6	12.1
N炭	1.14	1.77	24.2	9.2	4.9
O炭	1.30	1.34	21.0	9.4	1.3
P炭	1.31	1.26	20.4	7.3	0.9
Q炭	1.38	2.49	20.9	10.9	8.7
R炭	1.44	2.03	21.1	9.3	7.8
S炭	1.54	0.00	16.6	8.3	1.2
T炭	1.62	0.70	18.8	9.6	3.0
U炭	0.71	4.56	43.6	0.4	46.5
粘結材V	—	4.8以上	—	1未満	65.0

## 【0074】

浸透距離は固着したビーズ層の充填高さとした。ガラスビーズ充填層の充填高さと質量の関係をあらかじめ求め、軟化溶融した石炭が固着したビーズの質量よりガラスビーズ充填高さを導出できるようにした。その結果が(8)式であり、(8)式より浸透距離を導出した。

$$L = (G - M) \times H \quad \dots \quad (8)$$

ここで、Lは浸透距離 [mm]、Gは充填したガラスビーズ質量 [g]、Mは軟化溶融物と固着していないビーズ質量 [g]、Hは本実験装置に充填されたガラスビーズの1gあたりの充填層高さ [mm/g] を表す。

## 【0075】

浸透距離測定結果とギーセラー最高流動度 (Maximum Fluidity : MF) の対数値 (log MF) の関係を図9に示す。図9より、本実施例で測定した浸透距離は最高流動度と相関は認められるが、同じMFであっても浸透距離の値には差がある。例えば、本装置での浸透距離の測定誤差を検討した結果、同一条件で3回試験を行った結果について標準偏差が0.6であったことを考慮すると、最高流動度がほぼ等しい石炭Aと石炭Cに対して、浸透距離に有意な差が認められた。

## 【0076】

次に、上記(イ)～(ニ)に該当する石炭の風化による浸透距離、最高流動度及び乾留

10

20

30

40

50

後のコークス強度の変化を調査するべく、(イ)～(ニ)に該当する石炭を種々条件で風化させたものを10 mass%配合した配合炭を作製し、乾留後のコークス強度を測定した。

#### 【0077】

従来のコークス強度を推定するための石炭配合理論において、コークス強度は主に、石炭のビトリニット平均最大反射率( $R_o$ )と、 $\log MF$ により決定されると考えられてきた(例えば、非特許文献2参照。)。従って、配合炭全体の加重平均 $R_o$ 、加重平均 $\log MF$ が実操業の平均的な性状となるように種々の石炭を配合したベース配合炭を作製し( $R_o = 1.08$ 、 $\log MF = 2.2$ )、この配合炭に対して上記(イ)～(ニ)に該当する石炭であるF炭及びその風化炭を10 mass%添加して試験に供する配合炭を作製した。

#### 【0078】

表2に、ベース配合炭を構成する石炭の浸透距離及び最高流動度を示す。加えて、ベース配合炭の加重平均性状値も示す。ここで、ベース配合炭の加重平均浸透距離は6.5mmであり、F炭の浸透距離は19.8mmであることから、F炭は上記(ハ)、(ニ)の何れの条件にも該当する。

#### 【0079】

【表2】

石炭	配合率[%]
	ベース配合炭
B炭	10
H炭	27.8
I炭	10
K炭	25.5
R炭	26.7

加重平均 $R_o$ [%]	1.08
加重平均 $\log MF$ [ $\log ddpm$ ]	2.2
加重平均浸透距離[mm]	6.5

#### 【0080】

配合炭を構成する $\log MF < 2.5$ の石炭の浸透距離及び最高流動度の対数値をもとに原点を通る回帰直線を求めた。式(2)、式(4)の定数 $a$ および $a'$ は、求められた回帰直線の傾きと一致する2.9に決定した。式(4)の定数 $b$ は、本発明例の測定条件での標準偏差0.6の値の5倍から、3に決定した。これらの式を元に、配合炭を構成する石炭とF炭の浸透距離及び最高流動度と、上記(イ)、(ロ)の範囲との位置関係を調べた結果を図10、図11にそれぞれ示す。図10、図11より、F炭は(イ)、(ロ)の範囲の何れの条件にも該当する。

#### 【0081】

F炭の風化炭は、F炭を150、200に温度調節した空気雰囲気の加熱炉の中に所定時間静置して作製した。また、F炭を200に温度調節した空気雰囲気の加熱炉の中に12時間静置して、完全に風化した風化炭( $MF = 0$ )を作製した。さらに、1年間ドラム缶内において、常温で風化させた風化炭も作製した。F炭とその風化炭の風化条件、 $\log MF$ 、浸透距離の値を表3に示す。風化F炭1～風化F炭4から、 $\log MF$ 、浸透距離の値は風化時間が長いほど低下し、時間とともに低下速度が減少する傾向にあることが分かる。本発明者らが実施例以外にも種々条件で石炭の風化を行ったところ、いかなる風化条件においても $\log MF$ 、浸透距離は単調減少する関係にあることを確認して

10

20

30

40

50

いる。従って、風化条件を適切に制御することで、浸透距離を任意に低下せしめることが可能である。

【0082】

【表3】

	F炭	風化F炭1	風化F炭2	風化F炭3	風化F炭4
風化条件	原炭	150°C 空気雰囲気 下で10分静置	150°C 空気雰囲気 下で20分静置	150°C 空気雰囲気 下で40分静置	150°C 空気雰囲気 下で120分静置
log MF[log ddpm]	3.25	3.05	2.72	1.82	2.00
浸透距離 [mm]	19.8	16.8	12.8	7.2	6.8

10

	風化F炭5	風化F炭6	風化F炭7	風化F炭8
風化条件	200°C 空気雰囲気 下で12時間 静置	常温 空気雰囲気 下で1年間 静置	200°C 空気雰囲気 下で10分静置	200°C 空気雰囲気 下で20分静置
log MF[log ddpm]	0.00	2.95	2.92	2.52
浸透距離 [mm]	0.0	14.9	7.6	5.7

20

【0083】

表2記載のベース配合炭に、表3記載の風化炭を10mass%添加して作製した配合炭の加重平均性状値を表4に示す。表4記載の配合炭の粒度は3mm未満100mass%となるように粉碎し、配合炭全体の水分は8mass%になるように調整した。この配合炭16kgを、嵩密度750kg/m<sup>3</sup>となるように乾留缶に充填し、その上に10kgの錘を乗せた状態で、炉壁温度1050の電気炉内で6時間乾留後、炉から取り出し窒素冷却し、コークスを得た。得られたコークスのコークス強度は、JIS K 2151の回転強度試験法に基づき、15rpm、150回転後の粒径15mm以上のコークスの質量割合を測定し、回転前との質量比をドラム強度D I 150/15として算出した。CO<sub>2</sub>熱間反応後強度(ISO18894法に準拠)、マイクロ強度(MSI+65)の測定も行なった。

30

【0084】

【表4】

石炭	配合率[%]								
	配合炭1	配合炭2	配合炭3	配合炭4	配合炭5	配合炭6	配合炭7	配合炭8	配合炭9
ベース配合炭	90	90	90	90	90	90	90	90	90
F炭	10	0	0	0	0	0	0	0	0
風化F炭1	0	10	0	0	0	0	0	0	0
風化F炭2	0	0	10	0	0	0	0	0	0
風化F炭3	0	0	0	10	0	0	0	0	0
風化F炭4	0	0	0	0	10	0	0	0	0
風化F炭5	0	0	0	0	0	10	0	0	0
風化F炭6	0	0	0	0	0	0	10	0	0
風化F炭7	0	0	0	0	0	0	0	10	0
風化F炭8	0	0	0	0	0	0	0	0	10

加重平均Ro [%]	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
加重平均log MF[log ddpm]	2.27	2.25	2.22	2.12	2.14	1.94	2.24	2.23	2.17
F炭の浸透距離[mm]	19.8	16.8	12.8	7.2	6.8	0.0	14.9	7.6	5.7
DI150/15 [-]	79.2	79.6	80.7	79.3	79.1	76.2	80.3	81.0	79.8
CSR (%)	53.8	54.6	58.1	54.1	53.6	48.0	57.0	59.0	55.5
MSI+65 (%)	52.0	52.4	53.8	52.1	51.9	49.0	53.2	54.2	52.8

## 【0085】

コークス強度の測定結果を表4に併せて示す。また、F炭の浸透距離とドラム強度との関係を図12に示す。上記(イ)～(ニ)に該当するF炭の浸透距離を種々変化させると、配合炭の強度が変化することを確認した。従って、本発明で測定した浸透距離の値は、強度に影響を及ぼす因子であり、かつ、従来因子では説明できない因子であることを確認した。

## 【0086】

従来、石炭は風化の進行に伴って溶融性が低下するため、それに伴って配合時のコークス強度も一様に低下すると考えられてきた。しかし、本実施例が示すとおり、上記(イ)～(ニ)に該当するF炭を風化させた風化F炭1、風化F炭2、風化F炭6ないし風化F炭8を配合した配合炭2、配合炭3、配合炭7ないし配合炭9は、原炭を配合した配合炭1よりも乾留後のコークス強度が向上している。風化がさらに進行した風化F炭3、風化F炭4を配合した配合炭4、配合炭5は、原炭を配合した配合炭1と比べて乾留後のコークス強度が殆んど変わらない。そして、完全に風化した風化F炭5を配合した配合炭6は、原炭を配合した配合炭1と比べて乾留後のコークス強度が著しく低下している。すなわち、上記(イ)～(ニ)に該当するF炭を風化させた場合、一様にコークス強度が低下するのではなく、一度コークス強度が向上し、その後低下するような関係となっている。このような結果となったのは、風化現象には、従来から言われているとおりの、石炭の溶融性(10gMF)を低下させてそれに伴ってコークス強度を低下させる効果と、本発明に記載した浸透距離を低下させてそれに伴ってコークス強度を向上させる効果の2つの効果が存在するためであると考察される。

## 【0087】

ここで、風化F炭の浸透距離及び最高流動度と、上記(イ)～(ニ)の範囲との位置関係を調べた結果を図13～図16にそれぞれ示す。(ホ)～(チ)の何れの範囲にも該当する風化F炭7の強度向上効果が、本実施例中、最も高い。また、(ト)、(チ)に該当する風化F炭2、(チ)のみに該当する風化F炭6も、原炭に対して強度向上効果があることを確認した。なお、風化F炭8は(ホ)～(チ)のいずれも満たすもののMF値が(リ)で示した下限値に近いため、風化F炭7よりは強度向上効果は小さくなつたが、原炭に対しては強度向上効果を有することが認められた。従って、風化炭の浸透距離及び最高流動度が、本発明で規定した範囲になるように風化することで、コークス強度を向上することが出来る。

## 【0088】

10

20

30

40

50

また、処理温度を変えて作製した風化F炭の浸透距離及び最高流動度の変化を図17に示す。図17より、150で風化する場合に比べて200で風化した方が、最高流動度の低下に対して、浸透距離の低下が大きく、望ましい性状の変化となることを確認した。

#### 【0089】

本実施例から、上記(イ)～(ニ)に該当するF炭を使用した場合であっても、浸透距離及び最高流動度を上記(ホ)～(リ)の範囲になるように風化させてから配合することで、コークス強度を向上させることができることを確認した。

#### 【実施例2】

#### 【0090】

配合時に強度低下を招く、上記(イ)～(ニ)に該当するU炭(浸透距離=46.5mm、 $10gMF=4.56$ )の粗粒部分のみを風化した風化炭のコークス強度影響を調査するべく、ベース配合炭にU炭ないし風化U炭を10mass%配合した配合炭を作製し、乾留後のコークス強度を測定した。

#### 【0091】

表5に、ベース配合炭の加重平均性状値を示す。ここで、ベース配合炭は $10gMF < 3.2$ の石炭からなっており、その加重平均浸透距離は9.0mmで、U炭の浸透距離は46.5mmであることから、U炭は上記(ハ)、(ニ)の何れの条件にも該当する。

#### 【0092】

#### 【表5】

10

加重平均Ro[%]	1.05
加重平均 $10gMF[10gddpm]$	2.3
加重平均浸透距離[mm]	9.0

20

#### 【0093】

配合炭を構成する $10gMF < 2.5$ の石炭の浸透距離及び最高流動度の対数値をもとに原点を通る回帰直線を求めた。式(2)、式(4)の定数aおよびa'は、求められた回帰直線の傾きと一致する3.8に決定した。式(4)の定数bは、本発明例の測定条件での標準偏差0.6の値の5倍から、3に決定した。これらの式を元に、U炭の浸透距離及び最高流動度と、上記(イ)、(ロ)の範囲との位置関係を調べた結果を、図18、図19にそれぞれ示す。図18、図19より、U炭は(イ)、(ロ)の範囲の何れの条件にも該当する。

30

#### 【0094】

U炭を分級せずに、200に温度調整した空気雰囲気の加熱炉の中に30分静置して、風化U炭1を作製した。また、U炭を全量篩目1mmの篩に通して分級し、篩上の1mm以上の粒度を有するU炭のみを、同様の条件で風化させ、風化に供さなかった1mm未満の粒度を有するU炭と合せて良く混合し、風化U炭2を作製した。U炭とその風化炭の風化条件、 $10gMF$ 、浸透距離の値を表6に示す。風化U炭1と風化U炭2では、風化の程度が異なり、全量を風化させた風化U炭1の方が、浸透距離、最高流動度共に、風化U炭に比べて低下していることを確認した。

40

#### 【0095】

【表6】

	U炭	風化U炭1	風化U炭2
風化条件	原炭	全粒子 200°C 空気雰囲気下 で30分静置	粗粒のみ(粒径1mm以上のみ) 200°C 空気雰囲気下 で30分静置
log MF [log ddp]	4.56	4.08	4.26
浸透距離[mm]	46.5	35.9	40.6

10

## 【0096】

表5記載のベース配合炭に、U炭ないし風化U炭を10mass%添加して作製した配合炭の加重平均性状値を表7に示す。表7記載の配合炭を実施例1と同様の方法で乾留してコークスを作製し、JIS K 2151の回転強度試験法に基づき、ドラム強度DI150/15を測定した。

## 【0097】

【表7】

石炭	配合率[%]			
	配合炭10	配合炭11	配合炭12	配合炭13
ベース配合炭	100	90	90	90
U炭	0	10	0	0
風化U炭1	0	0	10	0
風化U炭2	0	0	0	10

20

加重平均Ro[%]	1.05	1.02	1.02	1.02
加重平均log MF [log ddp]	2.30	2.53	2.48	2.50
DI150/15[-]	82.0	79.6	80.6	81.1

30

## 【0098】

ドラム強度の測定結果を表7に併せて示す。本実施例が示すとおり、上記(イ)～(ニ)に該当するU炭を配合した配合炭11はベース配合炭である配合炭10よりもコークス強度が低下している。また、風化U炭1、風化U炭2を配合した配合炭12、配合炭13は、U炭を配合した配合炭11よりも乾留後のコークス強度が向上している。さらに、配合炭12、配合炭13を比較すると、粗粒のみを風化した風化炭U炭2を配合した配合炭13の方が乾留後のコークス強度が高い。これは、強度低下を招くU炭の粗粒部のみを風化にさせたことで、優先的な風化により接着不良を招く微粒部をつくることなく、U炭の性状を効果的に改質できたためであると推察される。

40

## 【0099】

本実施例より、上記(イ)～(ニ)に該当する石炭及び粘結材を風化にさせてコークス化性を向上させる場合、強度低下を招く原因となる粗粒部のみを風化させることで、強度低下の抑制ないし向上効果を効果的に得られることを確認した。

## 【0100】

本発明で測定する浸透距離を用いることにより、風化によりコークス化性が向上する銘

50

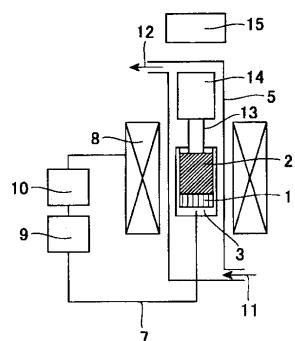
柄を判定可能である。風化反応は自発的にも起こりうる反応であるので、そのような銘柄を自然風化させることで、余分なコスト増を招くことなくコークス化性を向上させることが可能である。また、上記より、風化により石炭のコークス化性を向上させる際に、適正な風化範囲を規定することが可能である。更には、風化の方法として、コークス化性の向上度合いを最大にする適正な条件が存在することも見出した。

## 【符号の説明】

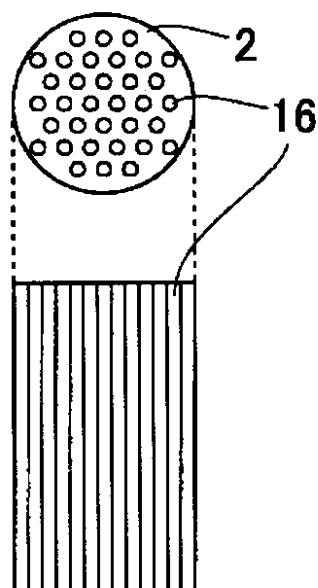
## 【0101】

1	試料	
2	上下面に貫通孔を有する材料	
3	容器	10
5	スリーブ	
7	温度計	
8	発熱体	
9	温度検出器	
10	温度調節器	
11	ガス導入口	
12	ガス排出口	
13	膨張率検出棒	
14	錘	
15	変位計	20
16	円形貫通孔	
17	充填粒子	
18	充填円柱	

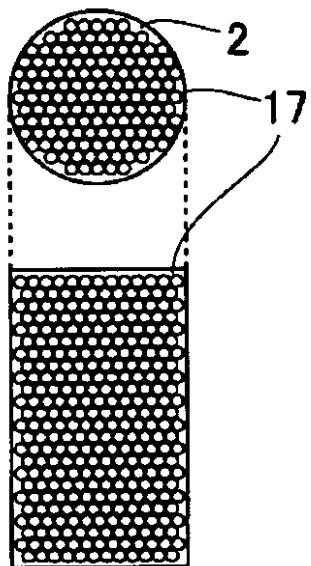
【図1】



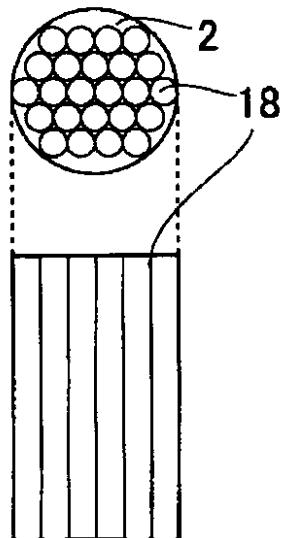
【図2】



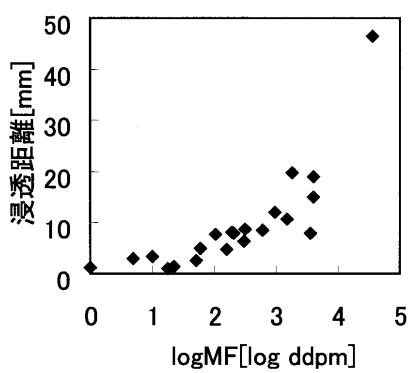
【図3】



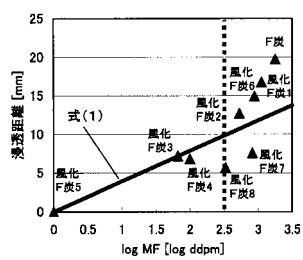
【図4】



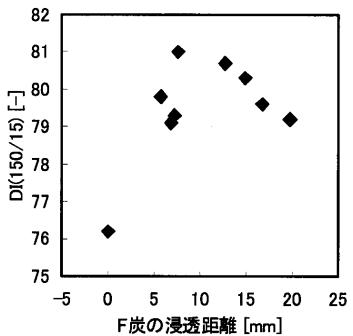
【図9】



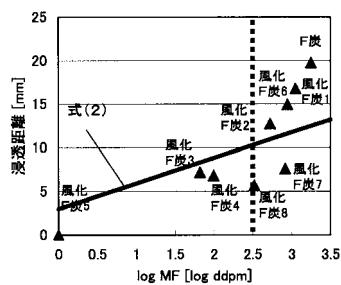
【図13】



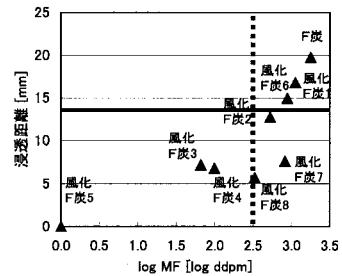
【図12】



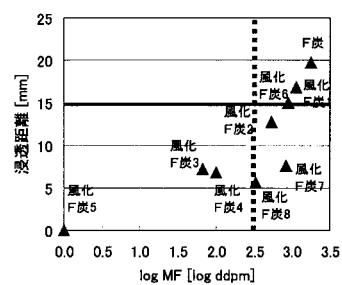
【図14】



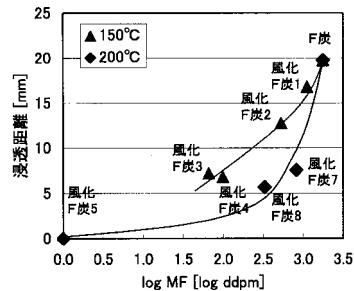
【図15】



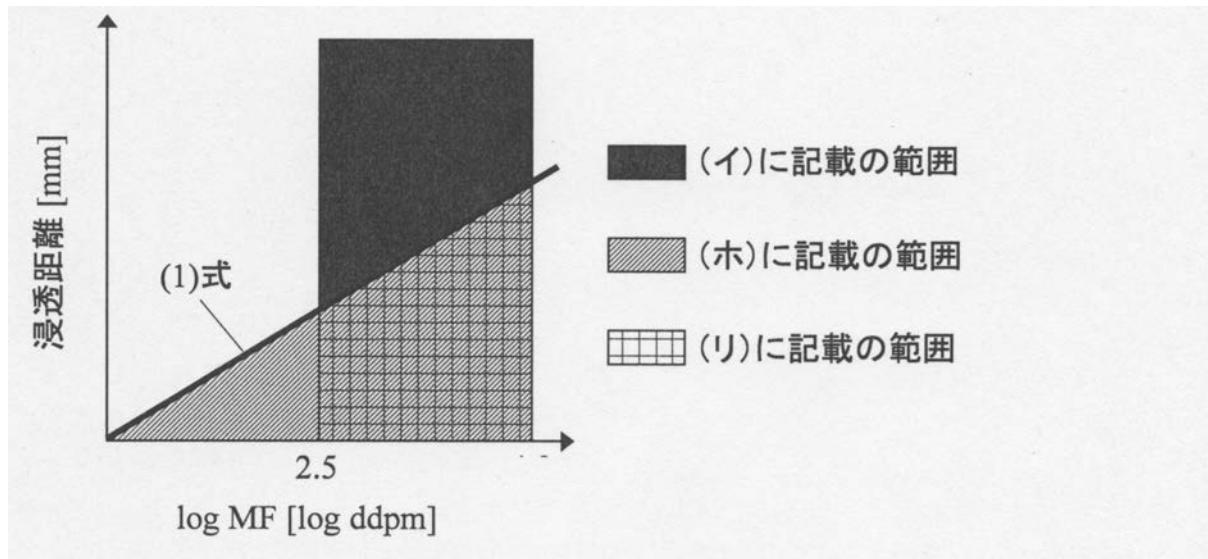
【図16】



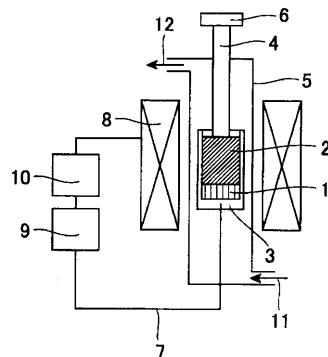
【図17】



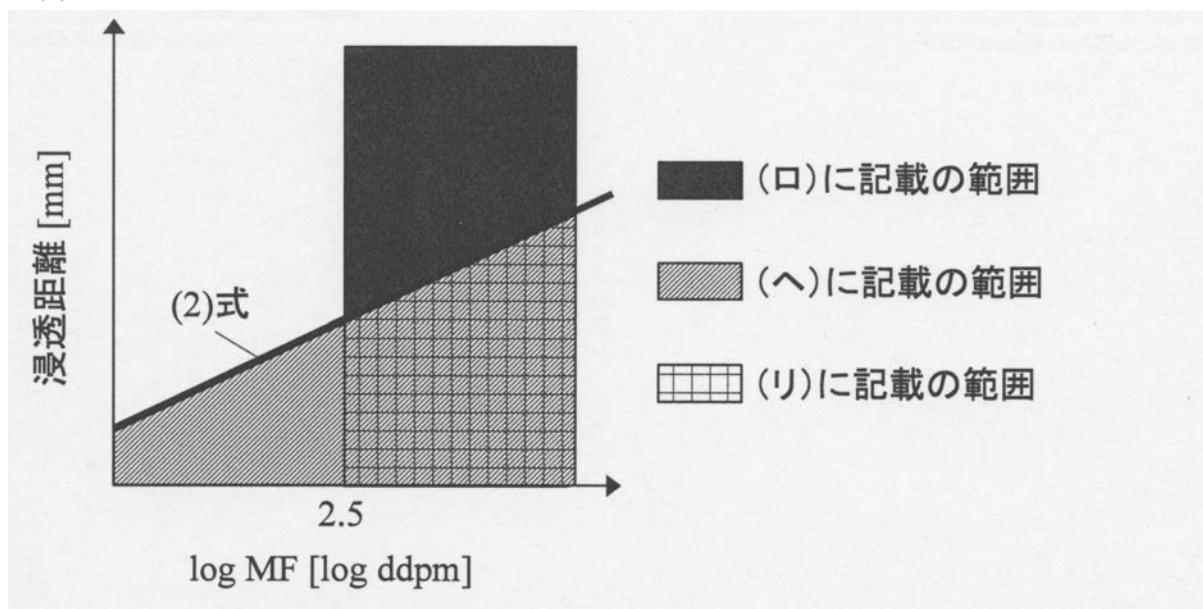
【図5】



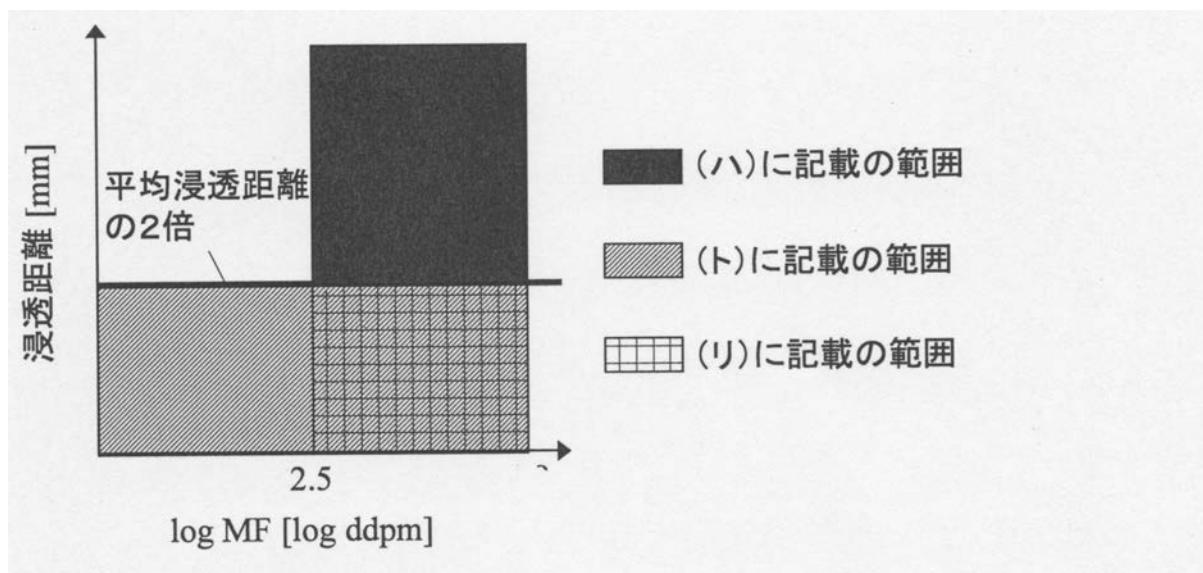
【図20】



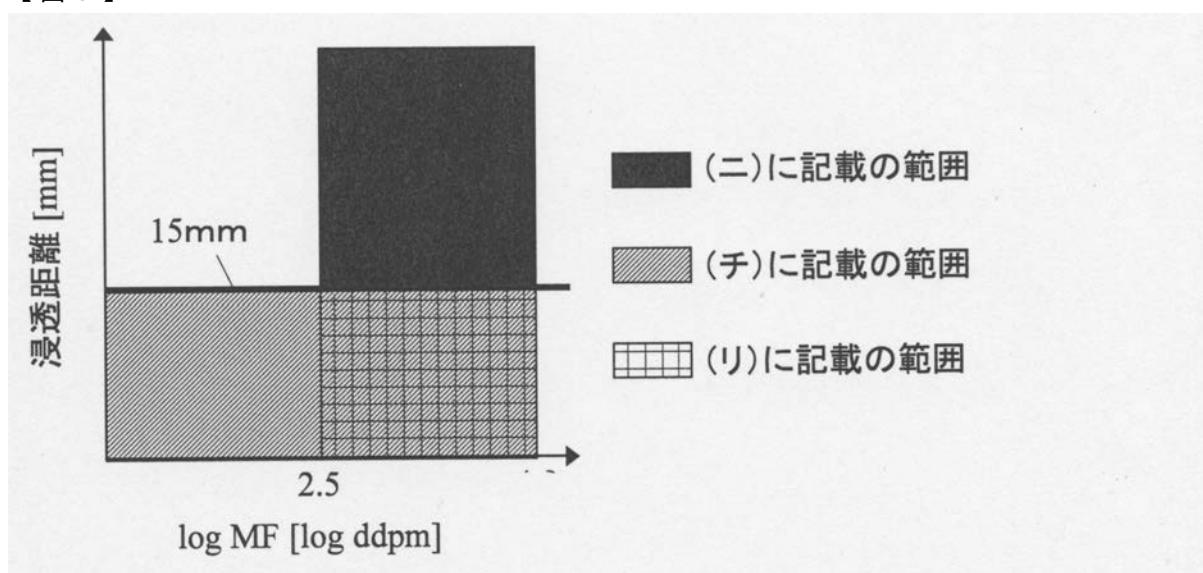
【図6】



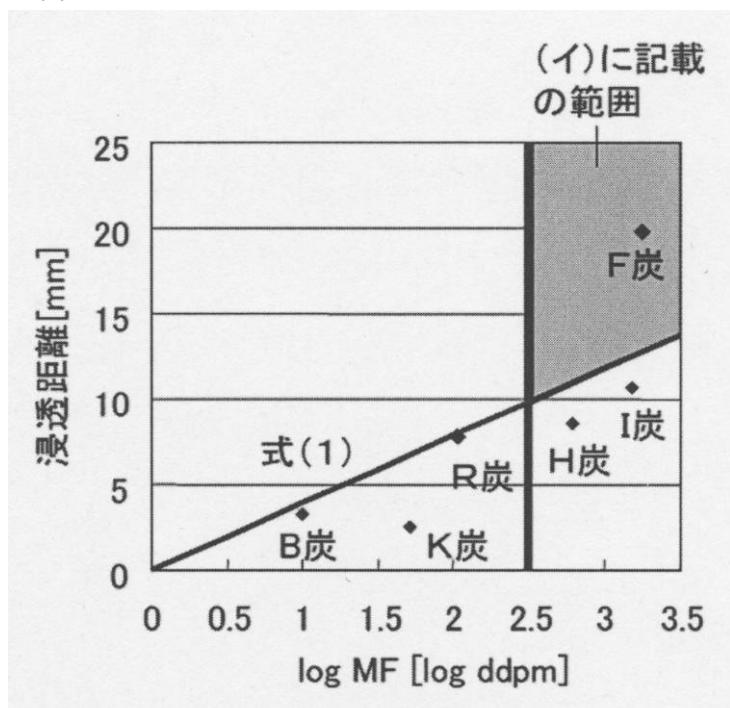
【図7】



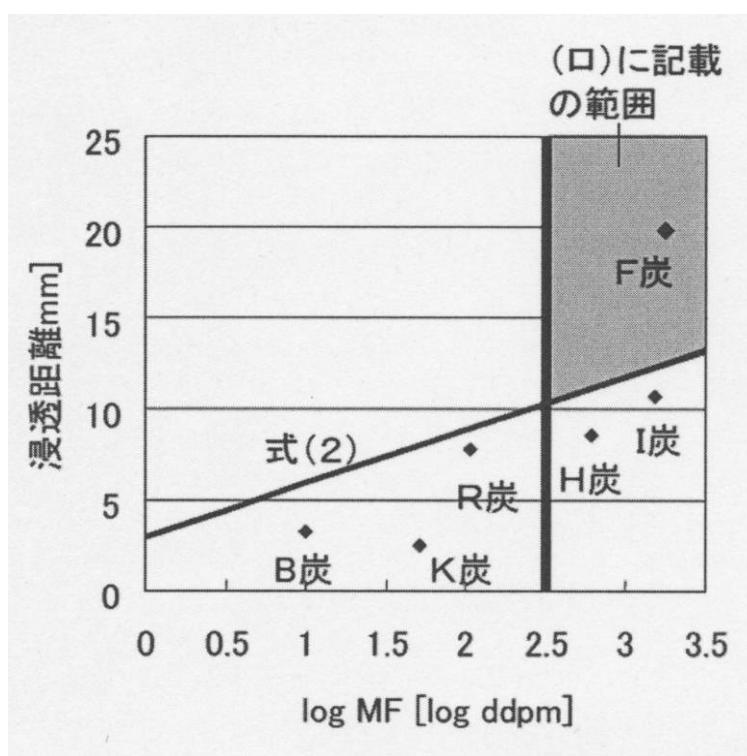
【図8】



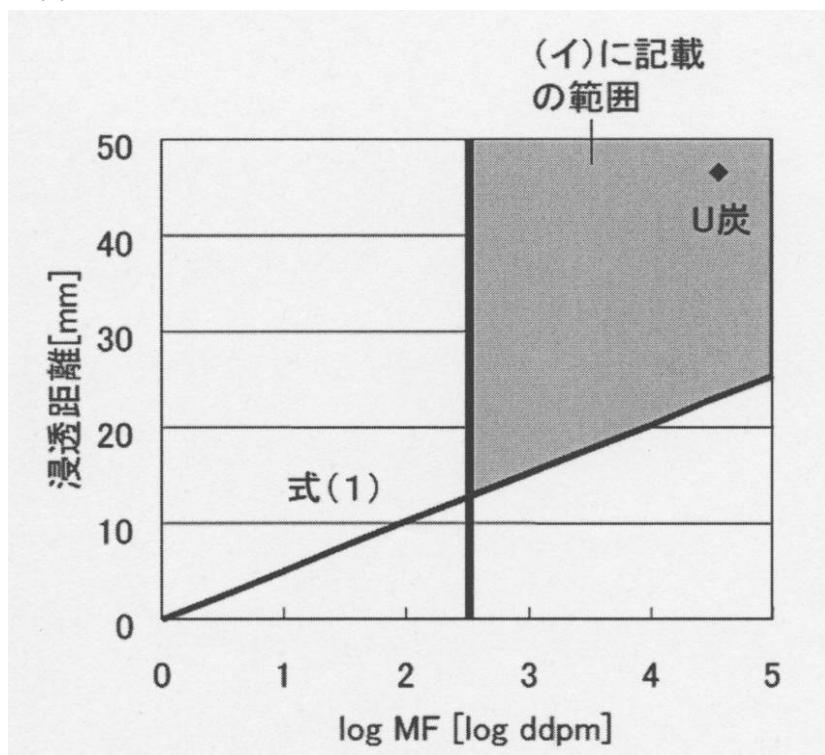
【図10】



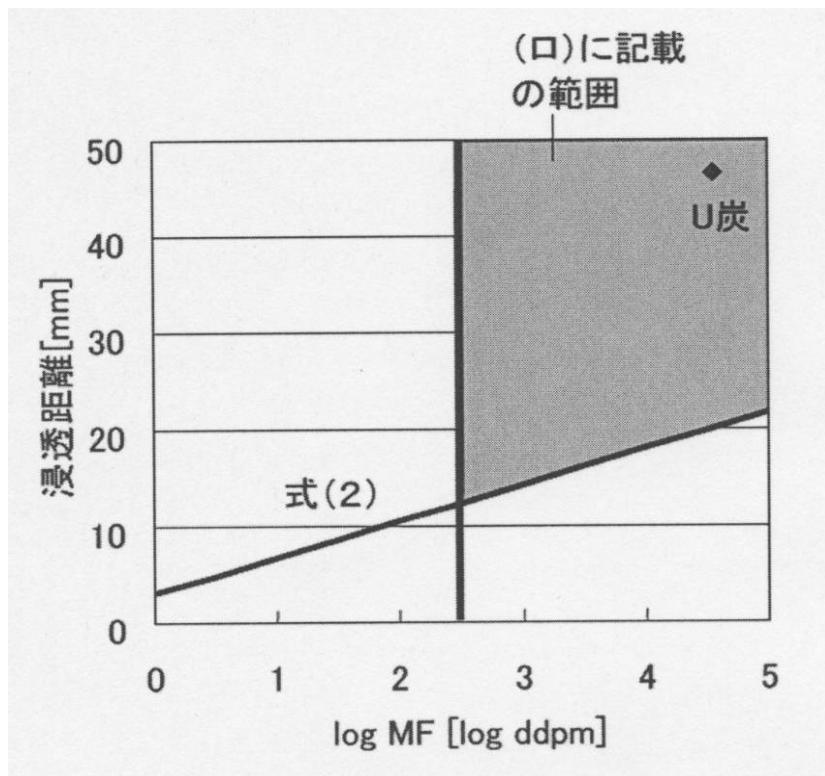
【図11】



【図18】



【図19】



---

フロントページの続き

(72)発明者 藤本 英和  
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社内

(72)発明者 山本 哲也  
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社内

(72)発明者 角 広行  
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社内

審査官 森 健一

(56)参考文献 特開2010-043196(JP,A)

特開2007-262296(JP,A)

特開2003-129064(JP,A)

特開2010-190761(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10B 57/04

C10B 57/08