

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-95711

(P2010-95711A)

(43) 公開日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 O B 57/04 (2006.01)	C 1 O B 57/04	4 H O 1 2
C 1 O B 57/06 (2006.01)	C 1 O B 57/06	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2009-213325 (P2009-213325)	(71) 出願人	000006655
(22) 出願日	平成21年9月15日 (2009. 9. 15)		新日本製鐵株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2008-237032 (P2008-237032)		東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(32) 優先日	平成20年9月16日 (2008. 9. 16)	(74) 代理人	100099759
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100113918
			弁理士 亀松 宏
		(74) 代理人	100140121
			弁理士 中村 朝幸
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高反応性小塊コークスとその製造方法

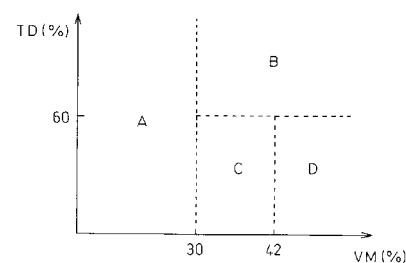
(57) 【要約】

【課題】 高炉内において、高炉コークスの一部を代替して還元反応を促進する高反応性小塊コークスとその製造方法を提供する。

【解決手段】 性状の異なる石炭を2種以上配合して製造した平均粒径が3.8mm以下の高反応性小塊コークスであって、(x) コークス内部に存在する気孔径：1～10μmの気孔の総容量が2.5mm³/g以上であり、(y) ドラム強度指数D I¹⁵⁰₁₅が70以上であることを特徴とする高反応性小塊コークス。

【選択図】 図3

図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高反応性小塊コークスであって、

(x) コークス内部に存在する気孔径：1～10 μm の気孔の総容量が 25 mm³/g 以上であり、

(y) ドラム強度指数 DI^{150}_{15} が 70 以上である
ことを特徴とする高反応性小塊コークス。

【請求項 2】

前記気孔の総容量が 30 mm³/g 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の高反応性小塊コークス。

10

【請求項 3】

前記高反応性小塊コークスが、Ca 化合物及び Fe 化合物の 1 種又は 2 種を、該高反応性小塊コークスの製造に用いられた配合炭の全質量に対する割合で、0.5～10 質量% 含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の高反応性小塊コークス。

【請求項 4】

前記高反応性小塊コークスの平均粒径が 38 mm 以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の高反応性小塊コークス。

【請求項 5】

高反応性小塊コークスを製造する方法において、

(z1) 性状の異なる石炭を、揮発分含有量 VM と全膨張率 TD で、

(z1a) 石炭 A：揮発分含有量 $VM < 30\%$

(z1b) 石炭 B：揮発分含有量 $VM \geq 30\%$ 、全膨張率 $TD \geq 60\%$

(z1c) 石炭 C：42% $\geq$ 揮発分含有量 $VM \geq 30\%$ 、全膨張率 $TD < 60\%$

(z1d) 石炭 D：揮発分含有量 $VM > 42\%$ 、全膨張率 $TD < 60\%$

20

の 4 種に区分し、

(z2) 配合炭中の前記石炭 B と前記石炭 C の合計割合を 80 質量% 以上とし、配合炭中の前記石炭 B と前記石炭 C のうちの石炭 B の割合を 20 質量% 以上とし、配合炭中の前記石炭 D の割合を 5 質量% 以下に制限し、配合炭中の前記石炭 A を残部とするように、前記 4 種の石炭から 2 種以上の石炭を選択し、配合して配合炭とし、該配合炭を乾留することを特徴とする高反応性小塊コークスの製造方法。

30

【請求項 6】

請求項 5 に記載の高反応性小塊コークスの製造方法において、さらに、前記配合炭に、該配合炭の全質量に対する割合で、Ca 化合物及び Fe 化合物の 1 種又は 2 種を 0.5～10 質量% 添加することを特徴とする高反応性小塊コークスの製造方法。

【請求項 7】

請求項 5 に記載の高反応性小塊コークスの製造方法において、前記 4 種の石炭として、平均粒径が 1～2 mm の微粉状石炭を用いることを特徴とする高反応性小塊コークスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、高反応性小塊コークスとその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高炉においては、炉頂から鉄鉱石（主として、焼結鉱）と、平均粒径が 40～60 mm の高炉用コークスを層状に装入し、高炉下部の羽口から熱風を送風することで、高炉内を降下する鉄鉱石を加熱するとともに、主として CO からなる還元ガスにより還元し、銑鉄を製造する。

【0003】

高炉の内部には、シャフト部の位置に約 1000℃ の熱保存帯が存在し、この熱保存帯

50

で、高炉内を降下するコークスのガス化反応 ($C(\text{コークス}) + CO_2 = 2CO$) が起き始め、還元ガスの主成分である CO が発生する。高炉内の鉄鉱石の還元は、この熱保存帯の温度、つまり、コークスガス化温度に左右される。

【0004】

つまり、炉内を加熱されながら降下する鉄鉱石の還元は、高温になるのに伴い、鉄鉱石の還元反応における還元平衡ガス組成が高 CO 濃度側に移行するので、鉄鉱石の還元反応を推進するためには、より高い CO 濃度の還元ガスが必要となる。

【0005】

また、炉内を加熱されながら降下する鉄鉱石（焼結鉱）は、約 $1100^\circ C$ 以上で、鉄鉱石の表層部に融液が生成し始め、融液により、還元ガスが鉄鉱石内部に浸透し難くなるので、鉄鉱石の還元反応が進行し難くなり、還元効率は向上しない。

10

【0006】

そこで、従来から、高炉内のコークスガス化温度を低下させ、熱保存帯の温度を低下させることにより、鉄鉱石の還元反応を促進させる技術の検討がなされてきた。

【0007】

理論的には、 $C(\text{コークス}) + CO_2 = 2CO$ のコークスガス化反応は吸熱反応であるので、通常の高炉用コークスに替えて、低温でガス化が可能な高反応性コークスを用いることにより、熱保存帯の温度を $900 \sim 950^\circ C$ の低温側に維持することができる。

【0008】

熱保存帯の温度を $900 \sim 950^\circ C$ の低温側に維持できれば、鉄鉱石の還元反応における還元平衡ガス組成は低 CO 濃度側に移行し、還元平衡到達点に余裕ができるので、鉄鉱石の還元反応は進行し、還元効率が向上する。

20

【0009】

したがって、通常の高炉用コークスの一部又は全部に替えて、高反応性コークスを使用することで、鉄鉱石（焼結鉱）の還元効率は向上し、コークス比を低下することができる。それ故、通常の高炉用コークスに代替し得る高反応性コークスを製造する方法が、これまで、数多く提案されている（例えば、特許文献 1～6、参照）。

【0010】

しかし、例えば、コークスの反応性が高くても、コークス強度が低いと、高反応性コークスは、高炉内で粉化し、炉内の還元ガスの通気性を悪化させることになり、結果的に、鉄鉱石（焼結鉱）の還元効率が低下させることになる。

30

【0011】

高反応性コークスを、通常の高炉用コークスに替えて用いるためには、高反応性コークスの強度を、鉄鉱石（焼結鉱）の還元効率が悪化させない高炉用コークスの強度レベルまで高める必要があるが、コークス強度とコークスの反応性は、相反する特性であり、両方を同時に高めることは、技術的に容易ではない。

【0012】

一方、鉄鉱石（焼結鉱）と混合して高炉に装入する平均粒径が小さい高反応性コークス（以下、高反応性小塊コークスという。）は、鉄鉱石とは別に層状に高炉内に装入する平均粒径が $40 \sim 60 \text{ mm}$ 程度の高炉用コークス並みの強度を必要としないので、ドラム強度指数 DI^{150}_{15} が 70 以上の強度を前提とし、反応性の向上に焦点を絞った製造方法が幾つか提案されている（例えば、特許文献 7、参照）。

40

【0013】

また、 Ca や Fe 等の触媒を含有する高反応性コークスの強度を維持するために、予め Ca や Fe 等の触媒と微粉状石炭を混合、造粒した後、配合炭に添加することで、乾留時にコークス中の触媒粒子表面と配合炭との接着性を高め、コークス強度を維持する方法が提案されている（例えば、特許文献 8、9、参照）。

【0014】

しかし、従来の非微粘結炭などの性状の異なる石炭を配合して製造する高反応性小塊コークスの製造方法は、ドラム強度指数 DI^{150}_{15} が 70 以上の強度を維持とする場合に、

50

コークスの反応性向上効果に限界があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】特開2001-187887号公報

【特許文献2】特開2002-105458号公報

【特許文献3】特開2003-268381号公報

【特許文献4】特開2004-224844号公報

【特許文献5】特開2001-348576号公報

【特許文献6】特開2004-035752号公報

【特許文献7】特開平06-313171号公報

【特許文献8】特開2006-233071号公報

【特許文献9】特開2005-232348号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明は、上記従来の高反応性コークスの製造方法の限界に挑み、高炉内において、通常の高炉コークスの一部を代替して、鉄鉱石（焼結鉱）の還元反応を促進するためのガス化反応性及び強度に優れた高反応性小塊コークスとその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明者らは、まず、高反応性小塊コークスの反応性に影響を及ぼす要因について鋭意調査した。

【0018】

その結果、(x)コークス中に存在する気孔径がコークスの反応性に大きく影響し、コークス内部に存在する気孔径：1～10 μm の気孔の総容量を増加させることで、コークスのガス化反応性は向上することを見いだした。

【0019】

また、上記知見(x)を踏まえ、ドラム強度指数 D I^{150}_{15} が70以上を維持しつつ、コークス内部に存在する気孔径：1～10 μm の気孔の総容量を増加させる方法について鋭意研究した。

【0020】

その結果、(z)性状の異なる石炭を揮発分含有量と全膨張率で4種に区分し、揮発分含有量と全膨張率が異なるこれら4種の石炭から2種以上の石炭を選択して配合し、各石炭の配合量を調整することにより、ドラム強度指数 D I^{150}_{15} を維持しつつ、ガス化反応性を高める気孔径：1～10 μm の気孔の総容量を増加させ、ドラム強度指数 D I^{150}_{15} 及びガス化反応性指数 C R I に優れたコークスを製造することができることを見いだした。

【0021】

本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、その要旨は以下のとおりである。

【0022】

(1) 高反応性小塊コークスであって、

(x) コークス内部に存在する気孔径：1～10 μm の気孔の総容量が25 mm^3/g 以上であり、

(y) ドラム強度指数 D I^{150}_{15} が70以上であることを特徴とする高反応性小塊コークス。

【0023】

(2) 前記気孔の総容量が30 mm^3/g 以上であることを特徴とする上記(1)に記載の高反応性小塊コークス。

【0024】

(3) 前記高反応性小塊コークスが、Ca化合物及びFe化合物の1種又は2種を、該高反応性小塊コークスの製造に用いられた配合炭の全質量に対する割合で、0.5～10質量%含むことを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の高反応性小塊コークス。

【0025】

(4) 前記高反応性小塊コークスの平均粒径が38mm以下であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の高反応性小塊コークス。

【0026】

(5) 高反応性小塊コークスを製造する方法において、

(z1) 性状の異なる石炭を、揮発分含有量VMと全膨張率TDで、

(z1a) 石炭A：揮発分含有量 $VM < 30\%$

(z1b) 石炭B：揮発分含有量 $VM \geq 30\%$ 、全膨張率 $TD \geq 60\%$

(z1c) 石炭C： $42\% \geq$ 揮発分含有量 $VM \geq 30\%$ 、全膨張率 $TD < 60\%$

(z1d) 石炭D：揮発分含有量 $VM > 42\%$ 、全膨張率 $TD < 60\%$

の4種に区分し、

(z2) 配合炭中の前記石炭Bと前記石炭Cの合計割合を80質量%以上とし、配合炭中の前記石炭Bと前記石炭Cのうちの石炭Bの割合を20質量%以上とし、配合炭中の前記石炭Dの割合を5質量%以下に制限し、配合炭中の前記石炭Aを残部とするように、前記4種の石炭から2種以上の石炭を選択し、配合して配合炭とし、該配合炭を乾留することを特徴とする高反応性小塊コークスの製造方法。

【0027】

(6) 上記(5)に記載の高反応性小塊コークスの製造方法において、さらに、前記配合炭に、該配合炭の全質量に対する割合で、Ca化合物及びFe化合物の1種又は2種を0.5～10質量%添加することを特徴とする高反応性小塊コークスの製造方法。

【0028】

(7) 上記(5)に記載の高反応性小塊コークスの製造方法において、前記4種の石炭として、平均粒径が1～2mmの微粉状石炭を用いることを特徴とする高反応性小塊コークスの製造方法。

【発明の効果】

【0029】

本発明によれば、高炉内において、高炉コークスの一部を代替して、鉄鉱石（焼結鉱）の還元反応を促進するガス化反応性及び強度に優れた高反応性小塊コークスとその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】コークス中に存在する全気孔量とガス化反応性の関係を示す図である。

【図2】コークス中に存在する気孔径：1～10 μm の気孔の総容量とガス化反応性の関係を示す図である。

【図3】気孔の生成態様を、揮発分含有量と全膨張率で整理した結果を、模式的に示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0031】

まず、本発明の高反応性小塊コークス（本発明コークス）について説明する。

【0032】

前述したように、本発明者らは、コークス中に存在する気孔径がコークスの反応性に大きく影響し、コークス内部に存在する気孔径：1～10 μm の気孔の総容量を増加させることで、コークスのガス化反応性は向上することを見いだした（知見(x)）。

【0033】

図1に、コークス中に存在する全気孔量とガス化反応性の関係を示す。また、図2に、コークス中に存在する気孔径：1～10 μm の気孔の総容量とガス化反応性の関係を示す

10

20

30

40

50

。

【0034】

ここで、コークスのガス化反応性は、一般に知られているガス化反応性指数CRIを用いて評価した。つまり、ガス化反応性指数CRIの測定は、篩分けにより整粒した粒度： $19 \pm 1 \text{ mm}$ のコークス試料200gを反応器に装入し、 CO_2 雰囲気中 1100°C で2h反応させた後の重量減少割合（百分率）を測定することにより行った。

【0035】

なお、コークスの気孔量は、水銀ポロシメーターを用いて測定する気孔径に応じて圧力条件を変えることにより測定した。

【0036】

図1と図2は、11種類の気孔構造の異なるコークス試料を用いて測定した結果を示す。図1に示すように、コークス中の全気孔量とガス化反応性指数CRIとの間には明確な相関は見られず、図2から、コークス中の気孔径： $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の気孔の総容量が、ガス化反応性の良否に大きく影響することが解る。

【0037】

また、図2から、コークス中の気孔径： $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の気孔の総容量を $2.5 \text{ mm}^3/\text{g}$ 以上とすることにより、ガス化反応性指数CRIが50以上となり、従来の高反応性小塊コークスのガス化反応性指数CRIを上回るガス化反応性を得ることができることが解った。

。

【0038】

コークス中の気孔径： $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の気孔の総容量がコークスのガス化反応性の良否に影響する理由は、下記(i)～(iii)のように考えられる。

【0039】

(i) コークスのガス化反応において、コークスと反応する CO_2 の平均自由行程は $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であるので、 CO_2 は、コークス中の気孔径が $1 \mu\text{m}$ より小さい気孔には浸入し難く、コークスのガス化反応性の向上への寄与は少ない。

【0040】

(ii) CO_2 は、コークス中の気孔径が $1 \mu\text{m}$ 以上、 $10 \mu\text{m}$ 以下の気孔に容易に進入することができ、また、この範囲では、気孔径が比較的小さいことに起因して反応表面積は高いため、 CO_2 との反応によるコークスのガス化反応性は向上する。

【0041】

(iii) コークス中の気孔径が $10 \mu\text{m}$ より大きい気孔は、 $10 \mu\text{m}$ 以下の気孔に比べて、 CO_2 との反応表面積が小さいため、気孔径が $10 \mu\text{m}$ より大きい気孔は、コークスのガス化反応性の向上に貢献しない。

【0042】

以上のように、コークス中に、気孔径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の気孔を多数存在させることにより、コークスのガス化反応性を向上することができ、コークス中の気孔径： $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の気孔の総容量を $2.5 \text{ mm}^3/\text{g}$ 以上とすることで、ガス化反応性を十分に（ガス化反応性指数CRIで50以上に）高めることができる。

【0043】

それ故、本発明コークスにおいては、コークス内部に存在する気孔径： $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の気孔の総容量が $2.5 \text{ mm}^3/\text{g}$ 以上であることを特徴とする。

【0044】

コークス内部に存在する気孔径： $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の気孔の総容量を $2.5 \text{ mm}^3/\text{g}$ 以上とすることにより、概ね、ガス化反応性指数CRIの目標値であるCRI：50以上のガス化反応性を達成することが可能となる。

【0045】

また、コークス内部に存在する気孔径： $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の気孔の総容量を、 $3.0 \text{ mm}^3/\text{g}$ 以上とすることにより、ガス化反応性指数CRI：55以上の、より高いガス化反応性が得られるので、より好ましい。

10

20

30

40

50

【0046】

また、本発明における高反応性小塊コークスは、上記気孔量の規定に加えて、ドラム強度指数 DI^{150}_{15} で70以上のコークス強度を有することを特徴とする。

【0047】

前述したように、鉄鉱石（焼結鉱）と混合して高炉に装入する平均粒径が小さい高反応性小塊コークスは、鉄鉱石と別に層状に高炉内に装入する平均粒径が40～60mm程度の高炉用コークス並みの強度を必要としない。

【0048】

ドラム強度指数 DI^{150}_{15} が70以上であれば、高炉内での鉄鉱石（焼結鉱）の還元反応を阻害する原因となるコークスの破壊、粉化が抑制される。したがって、本発明の高反応性小塊コークスのコークス強度は、ドラム強度指数 DI^{150}_{15} で、70以上とするのが好ましい。

10

【0049】

高反応性小塊コークスの平均粒径が38mmを超えると、比表面積が小さくなり、反応表面積が減少するため、コークス中の気孔によるガス化反応性の向上効果が十分に得られなくなる。したがって、本発明の高反応性小塊コークスの平均粒径は38mm以下とするのが好ましい。

【0050】

さらに、本発明の高反応性小塊コークスは、ガス化反応性を向上させるために、Ca化合物及びFe化合物の1種又は2種を、該高反応性小塊コークスの製造に用いられた配合炭の全質量に対する割合で、0.5～10質量%含有することが好ましい。

20

【0051】

一般に、Ca化合物及びFe化合物は、コークスのガス化反応における触媒となることが知られているが、上記気孔を含有するコークス中にCa化合物及びFe化合物の1種又は2種を、該高反応性小塊コークスの製造に用いられた配合炭の全質量に対する割合で、0.5～10質量%添加すると、上記気孔と触媒の相乗作用によって、コークスのガス化反応性は、飛躍的に向上することを、本発明者らは、実験的に確認した。

【0052】

本発明の高反応性小塊コークスにおいて、上記気孔と触媒の相乗作用によるコークスのガス化反応性の飛躍的な向上は、以下のように説明することができる。つまり、本発明の高反応性小塊コークスには、気孔径：1～10 μ mの気孔が多数存在し、コークスの表面から内部に存在する触媒に至る“通気路”が数多く形成されている。このため、従来のコークスではCO₂の拡散律速のためにコークスガス化反応に寄与しなかったコークス内部に存在する触媒も、触媒として有効に機能するようになったものと考えられる。

30

【0053】

Ca化合物及びFe化合物の1種又は2種の含有量が、高反応性小塊コークスの製造に用いられた配合炭の全質量に対する割合で、0.5質量%未満では、上記気孔と触媒による相乗作用効果は発現しない。一方、その含有量が10質量%を超えると、上記気孔と触媒による相乗作用効果が飽和するだけである。

【0054】

このため、本発明の高反応性小塊コークスにおいて、Ca化合物及びFe化合物の1種又は2種の含有量は、該高反応性小塊コークスの製造に用いられた配合炭の全質量に対する割合で、0.5～10質量%とするのが好ましい。

40

【0055】

Ca化合物及びFe化合物は、粉碎処理を施した微粉状のものが用いられる。微粉状のCa化合物及びFe化合物の粒度は、細かいほど触媒の比表面積が増加し、コークスのガス化反応性が向上する。このため、これらの粒度は、粒径が150 μ m以下の割合が50質量%以上とするのが好ましい。

【0056】

なお、触媒の存在態様には、(a) コークスの内部まで触媒が存在する態様と、(b)

50

コークスの表面にのみ触媒が存在する態様があるが、本発明コークスの場合、いずれの存在態様においても、触媒添加による反応性向上効果を得ることができる。

【0057】

上記(a)の存在態様の場合、上記反応性向上効果がより大きいが、これは、内部に存在する触媒が、触媒として有効に機能するためである。上記(b)の存在態様においても、コークス表面から少し中に入った部分に存在する触媒が、触媒として有効に機能するようになるので、触媒添加による反応性向上効果は、従来の触媒添加効果より遥かに大きいものである。

【0058】

次に、本発明コークスを製造する方法（本発明製造方法）について説明する。

10

【0059】

本発明者らは、前述したように、上記知見(x)を踏まえ、ドラム強度指数 DI^{150}_{15} 70以上を維持しつつ、コークス内部に存在する気孔径：1～10 μm の気孔の総容量を増加する方法について、鋭意研究した。

【0060】

その結果、「性状の異なる石炭を揮発分含有量と全膨張率で4種に区分し、揮発分含有量と全膨張率が異なるこれら4種の石炭から2種以上の石炭を選択して配合し、各石炭の配合量を調整することにより、ドラム強度指数 DI^{150}_{15} を維持しつつ、ガス化反応性を高める気孔径：10 μm 以下の気孔の総容量が25 mm^3/g 以上のコークスを製造することができる」との知見(z)を見いだした。

20

【0061】

本発明者らは、各種銘柄又は性状の石炭につき、気孔の生成態様を調査し、調査結果を、気孔の生成に影響を及ぼす揮発分含有量と、コークス強度に影響を及ぼす全膨張率で整理した。

【0062】

その結果得られた下記知見(z1)～(z6)に基づいて、図3に示すように、石炭を、揮発分含有率と全膨張率で、少なくとも、石炭A、石炭B、石炭C、及び、石炭Dの4種に区分した。

【0063】

なお、石炭Aは揮発分含有量 $VM < 30\%$ の石炭、石炭Bは揮発分含有量 $VM \geq 30\%$ 、全膨張率 $TD \geq 60\%$ の石炭、石炭Cは $42\% \geq VM \geq 30\%$ 、全膨張率 $TD < 60\%$ の石炭、石炭Dは揮発分含有量 $VM > 42\%$ 、全膨張率 $TD < 60\%$ の石炭である。

30

【0064】

ここで、全膨張率とは、JIS M8801記載の膨張性測定方法（ジラトメーター法）により測定される収縮率と膨張率の和（Total Dilatation）である。

【0065】

(z1) コークス中の気孔は、石炭の乾留中に、石炭から揮発分が抜けることによって生成する。図3中、A領域に属する石炭中の揮発分含有量 VM が30%未満の石炭Aは、乾留中に石炭から抜け出る揮発分量が少ないので、乾留後のコークス内部に存在する気孔径：1～10 μm の気孔の総容量は少なくなる。

40

【0066】

(z2) 図3中、B、C、D領域に属する揮発分含有量 VM が30%以上の石炭B、石炭C、石炭Dは、乾留中に石炭から抜け出る揮発分量が多いので、乾留後のコークス内部に存在する気孔径：1～10 μm の気孔の総容量は多くなる。

【0067】

(z3) 上記石炭B、石炭C、石炭Dのうちで、図3中、B領域に属する全膨張率 TD が60%以上の石炭Bは、石炭の軟化溶融後の膨張過程で石炭粒子間を接着させ、気孔径：1～10 μm の気孔の生成とともに、コークス強度を向上することが可能となるので、好ましい。

50

【0068】

(z4) 上記石炭 B、石炭 C、石炭 D のうちで、図 3 中、C 領域に属する全膨張率 TD が 60% 未満で、揮発分含有量 VM が 42% 以下の石炭 C は、粘結性成分が乏しく、石炭の軟化溶融後の膨張過程で、石炭粒子間を接着させる作用も小さく、コークス強度が低くなるので、単独では使用できない。

【0069】

(z5) 上記石炭 B、石炭 C、石炭 D のうちで、図 3 中、D 領域に属する全膨張率 TD が 60% 未満で、揮発分含有量 VM が 42% を超える石炭 D は、粘結性成分が顕著に乏しいことに加えて、石炭の軟化溶融時に、石炭の粘結性を阻害する酸素含有量が高く、これらによりコークス強度を大きく低下させるため、使用量を制限する必要がある。

10

【0070】

(z6) ドラム強度指数 DI^{150}_{15} が 70 以上の強度を維持しつつ、ガス化反応性を高める気孔径：1～10 μm の気孔の総容量を 25 mm^3/g 以上に向上するためには、配合炭中の前記 (z3) の石炭 B と前記 (z4) の石炭 C の合計割合を 80 質量% 以上とし、配合炭中の前記石炭 B と石炭 C のうちの石炭 B の割合を 20 質量% 以上とし、配合炭中の前記 (z5) の石炭 D の割合を 5 質量% 以下に制限し、配合炭中の前記 (z1) の石炭 A を残部とするように、前記 4 種の石炭 A～D から 2 種以上の石炭を選択して、配合炭を形成する必要がある。

【0071】

本発明製造方法は、知見 (z)、及び、知見 (z1)～(z6) に基づくものであって、高反応性小塊コークスを製造する方法において、

20

(z1) 性状の異なる石炭を、揮発分含有率 VM と全膨張率 TD で、

(z1a) 石炭 A：揮発分含有率 $VM < 30\%$

(z1b) 石炭 B：揮発分含有率 $VM \geq 30\%$ 、全膨張率 $TD \geq 60\%$

(z1c) 石炭 C：42% $\geq$ 揮発分含有率 $\geq 30\%$ 、全膨張率 $TD < 60\%$

(z1d) 石炭 D：揮発分含有率 $VM > 42\%$ 、全膨張率 $TD < 60\%$

の 4 種に区分し、

(z2) 配合炭中の前記石炭 B と前記石炭 C の合計割合を 80 質量% 以上とし、配合炭中の前記石炭 B と前記石炭 C のうちの石炭 B の割合を 20 質量% 以上とし、配合炭中の前記石炭 D の割合を 5 質量% 以下に制限し、配合炭中の前記石炭 A を残部とするように、前記 4 種の石炭から 2 種以上の石炭を選択し、配合して配合炭とし、該配合炭を乾留する、ことを特徴とする。

30

【0072】

本発明では、配合炭を構成する石炭は、粉碎処理をした微粉状石炭が用いられるが、この微粉状石炭の平均粒径は 1～2 mm が好ましい。また、配合炭の粒度は、粒径 3 mm 以下の割合が 70～85 質量% となるように配合炭を構成する各石炭の粒度を調整することが好ましい。

【0073】

前記 (z2) の配合炭を乾留することにより、ドラム強度指数 DI^{150}_{15} で 70 以上のコークス強度を維持しつつ、通常の高炉用コークスに比べて、コークスのガス化反応性を向上することができる。

40

【0074】

配合炭中の前記石炭 B と前記石炭 C の合計割合が 80 質量% 未満の場合は、ガス化反応性を高める気孔径：1～10 μm の気孔の総容量が 25 mm^3/g 未満となり、通常の高炉用コークスに比べて、コークスのガス化反応性を向上することができなくなる。したがって、配合炭の前記石炭 B と前記石炭 C の合計割合を 80 質量% 以上とする。

【0075】

配合炭中の前記石炭 D の割合が 5 質量% を超える場合は、石炭の軟化溶融時の粘結性が阻害され、ドラム強度指数 DI^{150}_{15} で 70 以上のコークス強度を確保することができなくなる。したがって、石炭 D の含有量は 5 質量% 以下とする。

50

【0076】

配合炭中の前記石炭Bと石炭Cのうちの石炭Bの割合が20質量%未満であると、前記石炭Cの全膨張率が低いためにコークス強度を十分に向上することができなくなる。したがって、配合炭中の前記石炭Bと前記石炭C石炭Bの割合を20質量%以上とする。

【0077】

例えば、配合炭が前記石炭Bと前記石炭Cの2種の石炭からなる場合でも、その配合炭中の前記石炭Bと石炭Cのうちの石炭Bの割合を20質量%以上とすることで、ドラム強度指数 DI^{150}_{15} で70以上のコークス強度を確保することが可能となる。

【0078】

また、例えば、配合炭中の前記石炭Bと前記石炭Cの合計の割合が80質量%で、残部(20質量%)が前記石炭Aからなる配合炭の場合でも、通常の高炉用コークスに比べて、コークスのガス化反応性を向上することは可能である。

【0079】

さらに、コークスのガス化反応性を向上するためには、ガス化反応における触媒として作用する、Ca化合物及びFe化合物の1種又は2種を、配合炭の全質量に対する割合で、0.5～10質量%添加することが好ましい。

【0080】

この触媒添加によるコークスのガス化反応性の向上効果は、前述したように、本発明の気孔との相乗効果により、従来方法により製造したコークスのガス化反応性の向上代より遥かに大きいものである。

【実施例】

【0081】

次に、本発明の実施例について説明するが、実施例の条件は、本発明の実施可能性及び効果を確認するために採用した一条件例であり、本発明は、この一条件例に限定されるものではない。本発明は、本発明の要旨を逸脱せず、本発明の目的を達成する限りにおいて、種々の条件を採用し得るものである。

【0082】

(実施例)

表1に、本実施例で用いた本発明の製造方法で規定する石炭A、石炭B、石炭C、及び、石炭Dの4種の各石炭にそれぞれ属する石炭A1、石炭B1、石炭C1、及び、石炭D1を示す。

【0083】

【表1】

表1

石炭	本発明でのグループ	VM (%)	TD (%)
A1	Gr. A	21	30
B1	Gr. B	38	80
C1	Gr. C	31	10
D1	Gr. D	43	0

【0084】

表2に、表1に示す石炭を用い、本発明の製造方法で規定する条件で配合して、本発明で規定する気孔を有するコークスを製造した場合の発明例1～7と、本発明の規定から外れた条件で配合してコークスを製造した場合の比較例1～3を示す。

【0085】

なお、表2中の気孔量は、水銀ポロシメーターを用いて測定した、気孔径：1～10 μ mの気孔の総量を示す。ガス化反応性指数CRIは、篩分けにより整粒した粒度：19 $\pm$

1 mm以下のコークス試料 200 g を反応器に装入し、CO₂雰囲気中 1100℃で 2 h 反応させた後の重量減少割合（百分率）を測定した。

【0086】

【表 2】

表 2

		発明例 1	発明例 2	発明例 3	発明例 4	発明例 5	発明例 6	発明例 7
石炭配合 割合 (%)	石炭A 1	0	10	20	10	10	10	10
	石炭B 1	50	45	20	45	45	45	45
	石炭C 1	50	45	60	42	45	45	45
	石炭D 1	0	0	0	3	0	0	0
	その他	0	0	0	0	0	0	0
コークス	Ca化合物微粉 (外数%)	0	0	0	0	3	0	1.5
	Fe化合物微粉 (外数%)	0	0	0	0	0	3	1.5
	1-10 μ m 気孔量 (mm ³ /g)	30	27	25	28	28	28	29
	反応性指数CRI	60	55	50	58	61	61	63
	ドラム強度指数DI ¹⁵⁰ ₁₅	75	77	80	74	75	75	75

10

20

【0087】

【表 3】

表 3

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
石炭配合 割合 (%)	石炭A 1	30	20	10
	石炭B 1	20	10	45
	石炭C 1	50	70	39
	石炭D 1	0	0	6
	その他	0	0	0
コークス	Ca化合物微粉 (外数%)	0	0	0
	Fe化合物微粉 (外数%)	0	0	0
	1-10 μ m 気孔量 (mm ³ /g)	20	26	30
	反応性指数CRI	45	52	61
	ドラム強度指数DI ¹⁵⁰ ₁₅	81	68	67

30

40

【0088】

表 2 に示すように、発明例 1～7 では、本発明で規定する気孔径：1～10 μ m の気孔の総量が 25mm³/g 以上を満足するコークスを製造でき、コークスのガス化反応性指数 CRI が 50 以上、ドラム強度指数 DI¹⁵⁰₁₅ が 70 以上であり、ガス化反応性及びコークス強度ともに満足する品質のコークスを製造できる。

【0089】

特に、発明例 5～7 では、発明例 2 の配合炭に対して、さらに、Ca 化合物及び Fe 化合物のうちの 1 種又は 2 種を、3 質量% 添加したものであるが、発明例 2 のコークスに比べて、コークスのガス化反応性指数 CRI を、さらに向上することができた。

50

【0090】

一方、表3に示すように、比較例1では、本発明で規定する配合炭中の石炭B及び石炭Cの合計割合の範囲から外れており、その結果、本発明で規定する気孔径：1～10 μ mの気孔の総量が25mm³/g以上を満足するコークスを製造することはできず、コークスの反応性指標CRIは、目標の50より低くなっている。

【0091】

比較例2では、本発明で規定する配合炭中の石炭B及び石炭Cのうちの石炭Bの割合の範囲から外れており、コークスのドラム強度指数DI¹⁵⁰₁₅が、目標の70より低くなっている。また、比較例3では、本発明で規定する配合炭中の石炭Dの割合の範囲から外れており、コークスのドラム強度指数DI¹⁵⁰₁₅が、目標の70より低くなっている。

10

【0092】

なお、表4に、参考として、本発明の製造方法で規定する配合条件から外れた、特許文献7の実施例に示されている石炭の配合条件（比較例相当）を示す。表3中の石炭の全膨張率（TD）は、特許文献7に示された石炭の最高流動度（MF）を基に、一般に知られている最高流動度（MF）と全膨張率（TD）の相関関係から求められる全膨張率（TD）を示す。

【0093】

表4に示すように、特許文献7の実施例1で開示する配合炭は、本発明製造方法で規定する、石炭A（Gr. A）：60%、石炭B（Gr. B）：10%、石炭C（Gr. C）：25%を配合し、残部は、本発明では使用しない不活性物5%からなる配合炭であり、表3の比較例1と同様に、本発明で規定する石炭B及び石炭C中の石炭Bの配合割合（石炭Bと石炭Cの合計割合が80質量%以上）の範囲から低く外れており、また、配合炭中の石炭Bの割合（20質量%以上）の範囲から低く外れている。

20

【0094】

このため、特許文献7の実施例1で開示するコークスの強度DI¹⁵⁰₁₅が70未満と低くなっている。また、本発明で規定する気孔径：1～10 μ mの気孔の総量が25mm³/g以上を満足するコークスを製造することはできず、コークスのガス化反応性指標CRIは目標の50より低くなることは明らかである。

【0095】

【表4】

30

表4

石炭	本発明でのグループ	VM (%)	推定TD (%)	MF	実施例での配合比 (%)
C	Gr. A	22.0	41	1.93	20
D	Gr. A	24.2	120	2.87	20
B	Gr. B	34.4	170	3.83	10
E	Gr. C	35.9	40	2.03	10
F	Gr. C	35.3	40	1.64	15
不活性物A	Gr. A	0.9	0	0.00	15
不活性物B	Gr. A	10.2	0	0.00	5
粘結材		80.0			5

40

【産業上の利用可能性】

【0096】

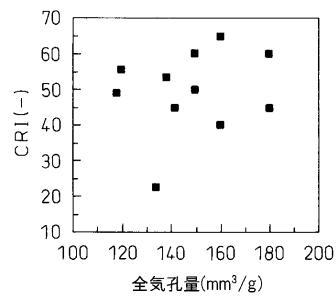
前述したように、本発明によれば、高炉内において、高炉コークスの一部を代替して還元反応を促進する高反応性小塊コークスとその製造方法を提供することができる。したがって、本発明は、コークス製造産業及び鉄鋼産業において、利用可能性が大きいものである。

50

る。

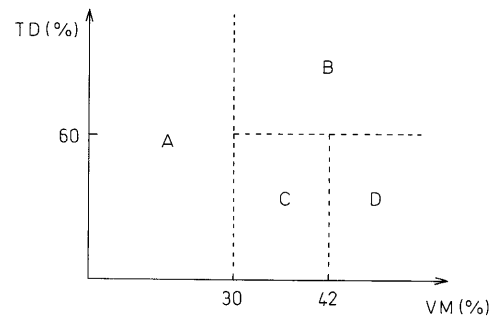
【図 1】

図 1



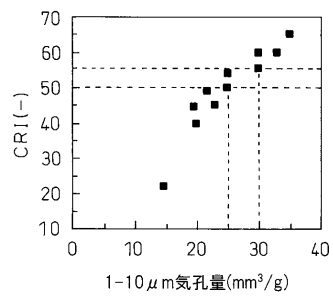
【図 3】

図 3



【図 2】

図 2



フロントページの続き

(72)発明者 野村 誠治

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内

(72)発明者 安藤 真

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内

Fターム(参考) 4H012 MA01 PA00