カーボンスラリーと界面活性剤

—1986. 8. 7 受理—

東京理科大学 目黒 謙次郎, 江角 邦男

1. 分散に関する基礎事項

石炭の微粉末を水に安定に分散してスラリーを作るという技術的問題を解決するには、まず一般論としての分散に関する基礎事項を知る必要がある。

分散系は分散質、および分散媒の親油性、親水性とすることを考えると次の4つの基本的な型に分類できる¹⁾。

- (1) 親水性固体～水
- (2) 親油性固体～水
- (3) 親水性固体～油
- (4) 親油性固体～油

石炭の微粒子の水分散はこの基本的な型から言えば(2)に属するが表面の酸化状態によっては(1)にも属するという特別な形のものである。ここで固体の表面の親水性、親油性²⁾ということを経験的に使っているが、この意味を考えておく必要がある。

2. 固体表面の親水性、親油性

俗にいう親水性というものの原因には大きく分けて二つのものがある。そのひとつは水素結合であり、他はイオンの水和である。水素結合の原因には固体表面の $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ などの基が関与する。それに対しイオンの水和はおもに表面にある $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{COO}^-$ などのイオン基による寄与が大である。これらの様子を模式的に示したのが図1である。

それに対し、固体表面の水に疎な性質、すなわち親油的な性質はどこに由来するのであろうか。Nemethy³⁾によると炭化水素の表面での水は氷に近い構造(図2)を作るという。これをIcebergと呼んでいる。炭化水素の表面での水構造を図2の左側のように示す。

一般に自然における変化は次のGibbsの自由エネルギーの減少する方向に進行する。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

図1 (a) 水素結合 (b) イオン-双極子相互作用

図2 氷様構造と疎水結合

Icebergを作ることは水の配列がよくなるのでエントロピーは減少する反応になる。 ΔH 項が無視される時は $\Delta S < 0$ 故に $\Delta G > 0$ になり、この反応は自然に進行しない。したがって水は親油性固体を水系より追い出し固体は凝集することになる。このように Iceberg の生成が原因で親油性物質が水系より追い出され、互いに凝集することをひとつの結合になぞらえ、これを疎水結合 (Hydrophobic bond) という。

図 3 電気二重層

3. 水中分散の手段

水中で微粉末を分散するには大体三つの手段を用いるのが普通である。それらは、

- (1) 粒子同志のもつζ-ポテンシャルの反発を用いる。
- (2) 粒子の表面にある吸着膜の保護作用を利用する。
- (3) 疎水結合をなるべく減らす。

粒子同志のζ-ポテンシャルというのは次のようなことを意味する。

固体表面のイオンの分布を見ると図3のようになっている。図3にイオンの様子を模式的に示し、かつそ

図 4 粒子上での吸着層の立体障害

れに対応するポテンシャルを示す。

固体粒子表面の電荷に対応する陰イオンの分布には固体粒子に付着してそれと行動を共にするものと全体に拡散しているものの二つがある。固定したイオン層のことを固定電気二重層と呼び、拡散しているもののことを拡散電気二重層という。固体表面の電荷は水中では固定電気二重層分だけ（正確にはさらにその外側の水和層まで）電位が下がって、その差が水中での固体粒子の実効電荷になる。このことは Stern⁴⁾ によって提案されたので Stern のζ-電位という。このζ-電位によって同じ電荷の粒子は反発しあうのである。

一方、固体粒子を水中に分散させるには古くより経験的に水に溶けるデンプン、ゼラチンなどを混ぜると良いことが報告され、これらを保護コロイドと呼んでいる。これらの作用に関してはオーストラリアの Napper⁵⁾ によりおもにエントロピー的な要素が原因になるとして説明されている。図4に示すように、粒子が互いに接近すると表面に吸着している高分子はその配列の自由度が減少することになり、エントロピー

図 5 石炭の構造

表 1 石 炭 の 分 析 値

Coal	Ultimate Analysis ^{a)}				Proximate Analysis ^{b)}
	C	H	N	O (diff)	Ash
Yallourn	66.3	4.4	0.7	28.6	1.0
Tenpoku	72.5	5.5	1.7	20.3	31.0
Taiheiyō	75.0	6.0	1.3	17.7	9.0
Wandoan	76.1	5.8	1.0	17.1	12.7
Miike	83.0	5.9	1.3	9.8	8.1
Hon-gay	92.0	2.7	1.1	4.2	6.6

a) From JIS M 8813 (d.a.f. wt%), 200 mesh under

b) From JIS M 8812 (d.a.f. wt%), 200 mesh under

は減少する。エントロピーの減少するのは自然におこる変化ではないので、粒子は接近しない方向、すなわち分散する方向になるというのが Napper らの説明である。

疎水結合を減少させて分散の安定をはかるということを次の例で説明しよう。たとえば石炭の微粒子が水に分散すると石炭の表面で水が Iceberg を作りエントロピーが減少する。これを防げばエントロピーは減少せず分散がよくなるはずである。このためには Iceberg の形成を防げばよい。尿素などはこの Iceberg の形成を妨げる作用をもつので、この添加は分散を向上させる。

4. 石炭スラリーの ζ -電位

石炭の構造は W.H. Wiser⁶⁾ によると図 5 のようなものであると考えられる。すなわち、構造の中には環状のものと鎖状のものとが入りまじった構造をしている。石炭化度が高くなると環状の部分が増加し、鎖状

の部分が増加していく。石炭化度の低いものでは鎖状の部分も多く、 $-\text{COOH}$ 基や $-\text{OH}$ 基が一般には多い。

石炭化度の違い、すなわち coal rank とともに水中で石炭微粒子のもつ ζ -電位がいかに変化するかをヤルーン炭、天北炭、太平洋炭、ワンドアン炭、三池炭、ホンゲイ炭について測定すると図 6 のようになる。なお比較のために、これらの石炭の C, H, N, O および灰分量を表 1 にのせてある。図 6 で点線より下の coal rank の石炭では O の含有量が 17% 以上になっており、これらのものは表面に $-\text{COOH}$ や $-\text{OH}$ 基が存在し、 ζ -電位が急激に負に低下してくる。このようなものではアルカリ性になるとさらに負に電離し、分散性は向上するのが普通である。石炭の微粒子の表面はとくに coal rank の高いものでは $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 基は少なく環状構造の部分が多く、むしろ親油性であるといえる。このようなものを水分散するにはなんらかの手段で表面を親水化する必要がある。これには界面活性剤を用い

図 6 石炭化度の違いによる石炭のゼータ電位の変化

図 7 SDS 水溶液中での種々の石炭のゼータ電位の変化

るのがひとつの手段である。そこで、われわれの行ったアニオン界面活性剤、とくに SDS ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$) を用いた結果を示そう。図7を見るとわかるように、coal rank の種類に関係なく SDS の添加とともに石炭微粒子の ζ -電位は減少していることがわかる。強いていえば、SDS の吸着による ζ -電位の減少は C% の小さい石炭程小さく、80% 位のものが最大になる。80% 以

上で ζ -電位が再びあがってくるのは coal rank が大きくなると鎖状部分がへり、SDS の鎖状炭化水素が吸着しにくくなるためであるかも知れない。

カチオン界面活性剤を用いた時の石炭微粒子の ζ -電位は図8のようになる。ただし、ここで用いたカチオン界面活性剤は、

である。

カチオン界面活性剤による ζ -電位の変化はアニオン界面活性剤の場合に比べ coal rank に関係なく、はるかに大きい。これは界面活性剤のアルキル基が石炭に吸着する効果と図9に示すような石炭表面の $-COOH$ や $-OH$ 基の部分にカチオン活性剤のカチオン部分が吸着し、表面に向けたアルキル基に別のカチオン活性剤のアルキル基が Van der Waals 力で吸着し再び表面にカチオンがきてプラスに荷電する効果⁷⁾ が重なっているためであろう。coal rank の小さな石炭の水分散にはとくにこの効果があると思われる。

5. 水溶性高分子およびナフタリンスルホン酸 Na ホルマリン縮合物による分散

一般の界面活性剤に比べて分子量の大きい水溶性高分子を用いたときのスラリーの分散について述べよう。ここで用いた水溶性高分子およびナフタリンスルホン酸 Na ホルマリン縮合物は以下の様なものである。

M. W. = 7500

M. W. = 4500

M. W. = 1441

図8 カチオン界面活性剤水溶液中での種々の石炭のゼータ電位の変化

図9 石炭へのカチオン界面活性剤の吸着モデル

図 10 3 種類の分散剤による石炭の分散状態の模式図

図10に上述の3種類の分散剤を用いたときの石炭スラリーの分散状態⁸⁾を示す。PEGを用いた場合、coal rankの低い太平洋炭では分散状態が良いが、coal rankの高い石炭では悪くなる。一方、PSA や SNS のようなアニオン分散剤を用いた場合は各石炭とも良好な分散状態を示すようになる。これらのアニオン分散剤による石炭の ζ -電位の変化を図11, 12に示す。図11において、各石炭微粒子の ζ -電位は PSA の添加濃度の増加とともに減少し、最小値を示した後再び増加する。また、SNS を用いた場合 (図12) も PSA の場合の挙動と類似している。このようなPSAは図13に示してあるように石炭表面の $-\text{COOH}$ や $-\text{OH}$ 基の部分に PSA の $-\text{COO}^-$ 基が水素結合で結ばれ水層側に $-\text{COO}^-$ 基を向

図 11 PSA の濃度による石炭のゼータ電位変化

図 12 SNS の濃度による石炭のゼータ電位変化

図 13 石炭への PSA の吸着モデル

けてマイナスの電荷を付与すると思われる。この水素結合は coal rank の低い石炭では大きく作用し、coal rank の高い石炭ではむしろ PSA の炭化水素鎖が石炭表面に吸着するようになると思われる。

さらに、石炭スラリーの分散安定性を定量的に分散率として表わすことにする。ここで、分散率とは全石炭重量中、スラリーとして分散している石炭重量の割

図 14 PSA の濃度による石炭の分散比の変化

図 15 SNS の濃度による石炭の分散比の変化

合として表わしたものである。それらの結果を図14, 15に示す。図から明らかなように分散率は分散剤の濃度により変化し、かつ各石炭においても最大分散率も異なることがわかる。分散率は石炭の ζ -電位の絶対値が大きくなるほど高くなる。したがって、イオン性の分散剤の添加による石炭の表面電荷の増加が石炭スラリーの分散安定性に重要な役割をしていることが考えられよう。

6. おわりに

石炭スラリーは火力発電や石炭ガス化用原料などへの利用として注目され、多くの研究が行われているが、その基礎的な研究は少ないようである。そこで、安定な石炭スラリーを得るための基本的な分散の考え方を述べ、実験例として当研究室で行ってきた結果について考察してみた。

文 献

- 1) 目黒謙次郎, 近藤 保, 油脂, **13**, 86 (1960)
- 2) Zettlemoyer, A.C., *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 343 (1968)
- 3) Nemethy, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **6**, 195 (1967)
- 4) Stern, O., *Z. Elektrochem.*, **30**, 508 (1924)
- 5) Evans, R. and Napper, D.H., **251**, 329, 409 (1973)
- 6) Wiser, W.H., Proc. EPRI Conf., Coal Catalysis, p.3, Santa Monica, Sept (1973)
- 7) Esumi, K., Meguro, K. and Honda, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 3021 (1982)
- 8) 江角邦男, 横内 敦, 渡辺修子, 目黒謙次郎, 本田英昌, 燃協誌, **64**, 345 (1985)

Carbon Slurry and Surfactants

Kenjiro MEGURO and Kunio ESUMI

(Department of Applied Chemistry and Institute of Colloid and Interface Science, Science University of Tokyo)

SYNOPSIS:—Carbon slurry has been utilized for many industries. For their purposes, it is important to produce a well carbon dispersion in media. In this article, We describe fundamental aspects for obtaining a well dispersion of solid particles and discuss the results of coal slurry by using surfactants which have been studied in our laboratory.

Key Words

Coal slurry, Surfactant, Dispersion