報 文

高濃度石炭-水スラリーの流動性に対するアルコール
ベース多鎖型高分子量非イオン界面活性剤の効果

中 昭 廣・杉 山 浩・本 莊 秀 一・杉 山 友 男

第一工業製薬株式会社・石炭関連技術研究室（京都市下京区西七条東久保町 55 番地）

Effects of Alcohol Base Multi-Branched High Molecular Weight
Nonionic Surface Active Agents on the Fluidity of Concentrated
Coal-Water Slurry

Akihiro NAKA, Hiroshi SUGIYAMA, Syuichi HONJO, and Tomoo SUGIYAMA

Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. (55, Nishi-Shichijo, Higashikubo-cho, Shimokyo-ku, Kyoto)

A fuel of coal-water slurry (hereinafter simply called CWS) must be combustible in an as-prepared condition without previous dyhydration. For this purpose, it was necessary to increase the concentration of coal in CWS.

Thus, alcohol based multi-branched high molecular nonionic surface active agents were synthesized to evaluate their effects on the fluidity of CWS while measuring their physicochemical properties. The results indicated the following.

- 1) For CWS of Tatung coal, the coal concentration could not be increased beyond 59% in the absence of a surface active agent.
- 2) Copolymers prepared by adding propylene oxide and ethylene oxide to glycerol, diglycerol or sorbitol showed excellent fluidity. That is, by these agents, Tatung coal CWS was made having a viscosity of 1,300 cP at a coal concentration of 71%.
- 3) Among the above copolymers, a multi-branched high molecular nonionic surface active agent, whose side chain had a molecular weight of 10,000 or more and an ethylene oxide content between 85 and 95%, improved the fluidity of CWS most effectively.

1 緒 言

近年、石油資源の枯渇が心配される中であって、埋蔵量が石油の 10 倍以上もある石炭資源が再度見直されつつあり、石炭利用拡大技術の研究がさかんに実施されるようになってきた。なかでも、石炭が固体（粉体）であることによる欠点、すなわち流体輸送ができないこと、粉じんが立ちやすいこと、自然発火しやすいこと等を改善するために石炭の流体化に着目し、CWS (Coal Water Slurry) 燃料の研究が各国で実施されている。

CWS 燃料は、オイルレス燃料で石油代替燃料としての価値が高く期待できる。しかしこの種の燃料はいまだに実用化されておらず、米国ブラックメサでは石炭濃度が約 50% と低い CWS の輸送がなされているにすぎない。この CWS は、パイプラインで輸送後やっかいな脱水をした後燃焼に供されており、この脱水と水処理の欠

点からこの種の低濃度 CWS は広く普及しなかった。これら工程を必要としない CWS 燃料、すなわち石炭濃度が 65% 程度以上の高濃度 CWS は、直接燃焼できる利点に加えて、輸送費や貯蔵費を低減できるので近年世界で注目されている。

粉炭と水を混合しただけでは、粉炭が水中でゲル化し高濃度スラリーができないため、ゲル化を防止し石炭粒子を分散できる薬剤が不可欠であり、この種の研究も若干ではあるが報告^{1)~9)}されている。しかし、その組成を開示したものは少なく、たとえ組成開示されたものも、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物やリグニンスルホン酸ナトリウム塩など古くから他の分散分野で使われていたものを利用した例が多い。これらの薬剤を用いたスラリーの流動性は、後述する結果のとおり、石炭濃度 65% 程度の CWS をつくるのが限界であり、充分満足される性能ではない上に、ナトリウムを含

むため燃焼時灰の融点を下げボイラー腐食を起こす⁹⁾ 欠点があった。

そこで著者らは、原料が炭素、水素、酸素からなり、前記欠点を持たない非イオン界面活性剤に着目し、その流動性向上効果を研究した。本報告では、一般的な脂肪族アルコール系非イオン界面活性剤以外に、多価アルコールを出発物質としてこれにアルキレンオキシドを付加した多鎖型高分子量非イオン界面活性剤を合成し、それらの CWS の流動性に対する効果を比較した。その結果多鎖型高分子量非イオン界面活性剤の性能が優れ、分子の鎖長やエチレンオキシド含有率を好ましい範囲にすれば、石炭濃度 70% 以上の CWS をつくることができた。その詳細を以下に報告する。

2 実 験

2.1 界面活性剤

2.1.1 低分子量非イオン界面活性剤

ドデシル=ポリオキシエチレン=エーテル (以下 LAE O_x と略す) と オレイル=ポリオキシエチレン=エーテル (以下 OAEO_x と略す) は第一工業製薬 (株) 製、ノイゲン ET シリーズを用いた。

2.1.2 陰イオン性分散剤

ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物は第一工業製薬 (株) 製を、リグニンスルホン酸ナトリウムは山陽国策パルプ (株) 品を使用した。

2.1.3 アルコールベース多鎖型非イオン界面活性剤

1) 原 料

グリセリン (以下 Gl と略す)、ジグリセリン (DiGl) 及びソルビトール (So) は試薬一級を用いた。またエチレンオキシド (EO) は三菱油化 (株) 製のものを、プロピレンオキシド (PO) は旭ガラス (株) 製のものをを用いた。

2) 合成方法

耐圧ステンレス容器に出発原料を仕込み、その後触媒として対最終製品当たり 0.1% の KOH を入れ減圧下で加熱脱水した後、PO は 115±5°C、2~2.5 atm で、EO は 120±5°C、1.0~1.5 atm で 15~24 h かくはんして反応し、目的の界面活性剤を合成した。

3) 平均分子量の測定

合成した界面活性剤のヒドロキシル価 (OHV) を測定して分子量を求め、これに出発物質の活性水素数を乗

じて、平均分子量を求めた。

4) 曇り点の測定

5% K₂SO₄ 水溶液中に界面活性剤を 1% になるように溶解した液をつくり、常法により肉眼判定した。

5) 表面張力の測定

0.1% の界面活性剤水溶液をつくり、20°C においてトラウベ法で測定した。

2.2 石炭とその粉碎

2.2.1 石 炭

石炭は歴青炭の 1 種である大同炭 (中国産) を用いた。この石炭の分析値を Table-1 に示す。

2.2.2 石炭の粉碎

まず、塊状の石炭をハンマーミル H-12 型 (細川ミクロン社製) で 5 mm 以下に粗砕した後、ステンレスボールミル (内容量 7 l, ボールは直径 32 mm のものを 50 % 充てん) を用いて、200 # 通過量が 73% になるように粉碎した。

2.3 CWS の調製

2.3.1 調製方法及び最高石炭濃度測定方法

ビーカー (200 ml) に所定量の蒸留水と界面活性剤を精ひょうし、よく混合した後 3 枚羽根を有するプロペラを用い 800 rpm のかくはんを加えながら、最初は粉炭を 1 g ずつ、終盤は 0.1 g ずつ加え充分混合する。ビーカーを 45 度まで傾けスラリーが流動しない時点を終点とし、この一歩手前の石炭濃度を測定し、この値を一定条件下における最高石炭濃度 (MxCC) と規定した。

2.3.2 石炭濃度測定方法

スラリーを 105°C で 2 h 乾燥して非揮発分量をもとめ、これより界面活性剤量を差し引き石炭濃度を求めた。

2.3.3 CWS の粘度測定

ブルックフィールド型粘度計を用い、No. 3 ローターを 60 rpm で 1 min 回転させ、25°C で粘度を測定した。

3 結果と考察

3.1 界面活性剤の曇り点と表面張力

3.1.1 脂肪族アルコール系非イオン界面活性剤の物性

Table-2 にはドデシルアルコール EO 付加物とオレイルアルコール EO 付加物の曇り点と表面張力を示す。本表より ドデシルアルコール EO 付加物の曇り点は

Table-1 Analysis of the Tatung coal.

Sample	Approximate analysis				Cal. value (kcal/kg)	Ultimate analysis				
	Inherent moisture	Ash	Volatile material	Fixed carbon		C	H	O	N	S
Tatung coal	4.1	10.3	30.5	57.0	7,240	84.3	4.8	9.4	0.9	0.6

Table-2 Properties of polyoxyethylene fatty alcohol ethers.

Surfactants	Cloud point (°C)	Surface tension (dyn/cm)
*1 LA EO ₂	< 5.0	—
LA EO ₄	< 5.0	26.1
LA EO ₆	52.1	27.0
LA EO ₈	54.8	27.6
LA EO ₁₀	61.0	31.3
LA EO ₁₂	68.1	35.0
LA EO ₁₄	76.7	36.2
LA EO ₁₆	81.0	37.7
LA EO ₁₈	83.1	39.4
LA EO ₂₀	84.6	41.5
*2 OA EO ₂	< 5.0	—
OA EO ₄	< 5.0	58.3
OA EO ₆	< 5.0	40.9
OA EO ₈	45.1	39.1
OA EO ₁₀	54.5	39.1
OA EO ₁₂	63.6	39.2
OA EO ₁₄	67.6	39.2
OA EO ₁₆	72.8	40.0
OA EO ₁₈	75.0	40.2
OA EO ₂₀	77.1	44.8

Note : *1 Dodecyl alcohol

*2 Oleyl alcohol

Cloud point : 1% surfactant in 5% K₂SO₄ aqueous solution

Surface tension : 0.1% surfactant solution at 20°C by Traube method

84.6°C 以下であり、表面張力は 26.1~41.5 dyn/cm で、オレイルアルコール EO 付加物の曇り点は 77.1°C 以下であり表面張力は 39.1~58.3 dyn/cm であった。

3・1・2 アルコールベース多鎖型高分子量非イオン界面活性剤の物性

アルコールベース多鎖型高分子量非イオン界面活性剤を 53 種類合成し、それらの曇り点と表面張力を測定した。**Table-3** にはグリセリンベースの EO 付加物と PO・EO 付加物の物性を示すが、EO 付加物の曇り点は 73.8°C 以上で表面張力は 63.0~65.4 dyn/cm であり、PO・EO 付加物の曇り点は 72.6°C 以下で表面張力は 35.8~62.1 dyn/cm であった。**Table-4** にはジグリセリンベースの EO 付加物と PO・EO 付加物の物性を示すがグリセリンベースのものとよく似ていることがわかった。また **Table-5** にはソルビトールベースの EO 付加物と PO・EO 付加物の物性を示すが、この結果も **Table-3** や **Table-4** とよく似ており、いずれも表面張力低下能がやや劣ることがわかった。

3・2 低分子量非イオン界面活性剤の流動性向上効果

まず界面活性剤を用いずに大同炭の CWS をつくり、MxCC を測定した。スラリーの MxCC 値は 58.6% で

Table-3 Properties of glycerol based multi-branched high molecular weight nonionic surface active agents.

Surfactants	Cloud point (°C)	Surface tension (dyn/cm)
Gl*EO ₉₀	>95.0	65.4
Gl EO ₃₀₀	87.7	63.9
Gl EO ₆₀₀	87.7	63.9
Gl EO ₉₀₀	73.8	63.0
Gl PO ₆₀ EO ₁₈₀	72.6	52.2
Gl PO ₆₀ EO ₅₀₀	70.9	58.7
Gl PO ₆₀ EO ₆₀₀	65.9	61.2
Gl PO ₆₀ EO ₉₀₀	63.4	62.1
Gl PO ₁₂₀ EO ₉₀	65.0	35.8
Gl PO ₁₂₀ EO ₁₈₀	65.7	40.8
Gl PO ₁₂₀ EO ₃₀₀	70.6	52.0
Gl PO ₁₂₀ EO ₄₅₀	68.6	59.0
Gl PO ₁₂₀ EO ₆₀₀	66.9	59.8
Gl PO ₁₈₀ EO ₉₀	< 5.0	37.6
Gl PO ₁₈₀ EO ₁₈₀	41.2	37.5
Gl PO ₁₈₀ EO ₃₀₀	63.6	38.0
Gl PO ₁₈₀ EO ₄₅₀	64.6	41.4

Note : * Glycerol

Cloud point : 1% surfactant in 5% K₂SO₄ aqueous solution

Surface tension : 0.1% surfactant solution at 20°C by Traube method

あり、添加剤を用いなければ目標の 65% 好ましくは 70% 以上の高濃度 CWS をつくることができなかった。次に一般的な低分子量非イオン界面活性剤の代表例として、EO 付加モル数の異なるドデシルアルコール EO 付加物と、オレイルアルコール EO 付加物を対炭灰 0.4% 加えて CWS をつくり、MxCC 値を測定した。結果を **Fig-1** に示す。

この種の界面活性剤の MxCC 値は 54.7~61.3% であり界面活性剤を加えない場合とほとんど同じであっ

Fig-1 Effects of polyoxyethylene fatty alcohol ethers on MxCC value of CWS.

Table-4 Properties of diglycerol based multi-branched high molecular weight nonionic surface active agents.

Surfactants	Cloud point (°C)	Surface tension (dyn/cm)
Digl*EO ₁₂₀	>95.0	64.4
Digl EO ₄₀₀	81.8	63.0
Digl EO ₈₀₀	73.2	63.0
Digl EO ₁₂₀₀	68.7	62.6
Digl PO ₈₀ EO ₂₄₀	73.7	52.3
Digl PO ₈₀ EO ₄₀₀	71.7	59.1
Digl PO ₈₀ EO ₈₀₀	61.2	60.4
Digl PO ₈₀ EO ₁₂₀₀	63.9	61.7
Digl PO ₁₆₀ EO ₁₂₀	< 5.0	35.5
Digl PO ₁₆₀ EO ₂₄₀	65.0	41.2
Digl PO ₁₆₀ EO ₄₀₀	65.2	50.2
Digl PO ₁₆₀ EO ₈₀₀	69.6	56.5
Digl PO ₁₆₀ EO ₈₀₀	67.6	57.4
Digl PO ₂₄₀ EO ₁₂₀	< 5.0	38.5
Digl PO ₂₄₀ EO ₂₄₀	61.4	40.1
Digl PO ₂₄₀ EO ₄₀₀	65.7	44.5
Digl PO ₂₄₀ EO ₈₀₀	68.0	53.2
Digl PO ₂₄₀ EO ₈₀₀	66.6	56.7

Note : * Diglycerol

Cloud point : 1% surfactant in 5% K₂SO₄ aqueous solution

Surface tension : 0.1% surfactant solution at 20°C by Traube method

た。EO 付加モル数の小さいものは、薬剤無添加時に比べて逆に MxCC 値が小さくなり、EO 付加モル数の増加にともなって大きくなる傾向があった。

3.3 アルコールベース多鎖型高分子量非イオン界面活性剤の流動性向上効果

3.1.2 項で合成した 53 種類のアルコールベース多鎖型高分子量非イオン界面活性剤を対石炭 0.4% 添加して、大同炭を用いた CWS をつくり、MxCC を測定した。

Fig.-2 Effects of polyoxyethylene alcohol ethers on MxCC value of CWS.**Table-5** Properties of sorbitol based multi-branched high molecular weight nonionic surface active agents.

Surfactant	Cloud point (°C)	Surface tension (dyn/cm)
So*EO ₁₃₀	>95.0	62.9
So EO ₈₀₀	78.5	62.5
So EO ₁₂₀₀	70.1	61.6
So EO ₁₈₀₀	68.3	62.1
So PO ₁₂₀ EO ₃₈₀	74.8	56.4
So PO ₁₂₀ EO ₈₀₀	70.6	61.2
So PO ₁₂₀ EO ₁₂₀₀	64.8	61.7
So PO ₁₂₀ EO ₁₈₀₀	62.5	61.7
So PO ₂₄₀ EO ₁₈₀	57.0	39.7
So PO ₂₄₀ EO ₃₈₀	65.1	46.4
So PO ₂₄₀ EO ₈₀₀	71.0	56.3
So PO ₂₄₀ EO ₉₀₀	68.5	57.3
So PO ₂₄₀ EO ₁₂₀₀	66.1	59.4
So PO ₃₈₀ EO ₁₈₀	< 5.0	40.4
So PO ₃₈₀ EO ₃₈₀	53.9	44.1
So PO ₃₈₀ EO ₈₀₀	64.8	45.2
So PO ₃₈₀ EO ₉₀₀	69.2	51.9
So PO ₃₈₀ EO ₁₂₀₀	66.3	52.6

Note : * Sorbitol

Cloud point : 1% surfactant in 5% K₂SO₄ aqueous solution

Surface tension : 0.1% surfactant solution at 20°C by Traube method

Fig.-2 はグリセリン、ジグリセリンまたはソルビトールの EO 付加物について、全分子量と MxCC 値の関係を示す。

この図より、これらの構造の EO 付加物の MxCC 値は 58.2~60.4% であり、CWS の石炭濃度を高める効果は弱い、分子量が大きくなるとわずかなではあるが MxCC 値は大きくなる傾向にある。

次にグリセリン、ジグリセリンあるいはソルビトール

Fig.-3 Effects of polyoxyethylene-polyoxypropylene glycerol ethers on MxCC value of CWS.

の PO・EO 付加物の CWS の石炭濃度を高める効果について検討した。分子の立体性と効果の関係を考察する意味から、鎖長と関係する 1 活性水素当たりのアルキレンオキシドの分子量を横軸に、MxCC 値を縦軸にした。

Fig.-3 はグリセリンの PO・EO 付加物について、1 活性水素当たりの分子量と MxCC 値の関係を示す。

本図より、グリセリン PO・EO 付加物は CWS の石炭濃度を高めることができ、最高のもので MxCC 値は 70% であった。1 活性水素当たりの分子量の増加にともなって MxCC 値が大きくなる傾向があり、10,000 程度で最高値を示すことがわかった。また PO 付加モル数は 120 mol 好ましくは 60 mol 以下が適しており、PO 付加モル数が大きくなりすぎると MxCC が小さくなり高濃度 CWS をつくりることができなかった。以上より、分子は 10,000 程度の分子量の側鎖を持ち、PO 付加モル数を 120 mol 好ましくは 60 mol 以下にし、さらに EO 付加モル数を 300 mol 以上にしたものが好ましいことがわかった。

Fig.-4 はジグリセリンの PO・EO 付加物について、1 活性水素当たりの分子量と MxCC 値の関係を示す。

本図より、ジグリセリンベースのものも CWS の石炭濃度を高めることができ、PO 付加モル数は 160 mol 好ましくは 80 mol 以下にし、さらに EO 付加モル数を 400 mol 以上にし、側鎖の分子量を 10,000 程度になるように付加重合すれば、MxCC 値が 70% になることがわかった。

Fig.-5 は、ソルビトールの

Fig.-4 Effects of polyoxyethylene-polyoxypropylene diglycerol ethers on MxCC value of CWS.

Fig.-5 Effects of polyoxyethylene-polyoxypropylene sorbitol ethers on MxCC value of CWS.

Fig.-6 Relation between MxCC value and ethyleneoxide contents of alcohol based high molecular weight nonionic surface active agents with multiple branching.

Fig.-7 Relation between amounts of additives and MxCC values of CWS consists of Tatung coal and polyoxyethylene-polyoxypropylene alcohol ether.

Fig.-8 Relation between amounts of additives and MxCC value of Tatung coal CWS using anionic dispersants.

Fig.-9 Relation between the concentration of the Tatung coal and viscosity of CWS using Sorbitol PO₁₂₀EO₁₂₀₀.

PO・EO 付加体について、1 活性水素当たりの分子量と MxCC 値の関係を示す。

本図よりソルビトールの PO・EO 付加体も、MxCC 値 70.3% を示し、活性水素 1 個当たりの分子量すなわち側鎖の分子量を 10,000 程度にすれば CWS の石炭濃度を最も高めることができることがわかった。

すなわち、CWS の石炭濃度を高めることができるアルコールベース多鎖型高分子量非イオン界面活性剤は、適切な PO・EO 比を保ち、側鎖の分子量を 10,000 程度に大きくする必要があり、出発物質 すなわちグリセリン、ジグリセリン、ソルビトールはいずれでもよいことがわかった。次に、適切な PO と EO の比を求めるため EO 含有率と MxCC 値の関係を求め Fig.-6 に示した。

本図より好ましい EO 含有率は 80~95% であり、100% になると CWS の石炭濃度を高める効果が著しく低くなる。すなわち、薬剤が石炭表面に吸着して立体障害効果を発揮するためにはある程度の疎水性が必要と考えられる。

アルコールベース多鎖型高分子量非イオン界面活性剤は、一般的な低分子量非イオン界面活性剤に比べて表面張力低下能は低い、側鎖が多くかつ大きい分子が立体性に富み、石炭粒子を保護し粒子の動きを自由にするため CWS の粘度が低下し石炭濃度を高くすることができたと思われる。

3-4 添加剤量と MxCC

3-3 項より、アルコールベース多鎖型高分子量非イオン界面活性剤の中で優れた効果が得られている 3 種類を選定し、添加剤量と MxCC の関係を検討した。その結果を Fig.-7 に示す。また、周知の分散剤であるナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物とリグニンスルホン酸ナトリウムの添加剤量と MxCC 値の関係を Fig.-8 に示す。

Fig.-7 と Fig.-8 より添加剤の必要添加量は、種類にかかわらず対石炭約 0.6% であり、これ以下の場合 MxCC が低下し、これ以上では MxCC はわずかに上昇するがほぼ一定になる。また、アルコールベース多鎖型高分子量非イオン界面活性剤の MxCC の最高値は 72.5% であり、MxCC 値が 62~67% であるアニオン性分散剤より効果が優れている。

3-5 添加剤量と CWS の粘度

MxCC 値が最も高いソルビトール PO₁₂₀EO₁₂₀₀ を用いてその添加量と大同炭の濃度を種々かえた CWS をつくりその粘度を測定した。得た結果を Fig.-9 に示す。その結果、ソルビトール PO₁₂₀EO₁₂₀₀ を用いた場合、石炭濃度 71% で 1300 cP の流動性の良い大同炭 CWS をつくることができた。また添加量を 0.4% にした場合、石炭濃度 69% で粘度 1140 cP のスラリーができることがわかった。

4 結 論

アルコールベース多鎖型高分子量非イオン界面活性剤を合成し、大同炭を用いた CWS の流動性を保持しながら石炭濃度を高める効果を評価し次の結論を得た。

- 1) 薬剤を用いない大同炭の CWS は、石炭濃度を 59% 以上にすることができないが、グリセリン、ジグリセリンまたはソルビトールにプロピレンオキシドとエチレンオキシドを共重合したものは、石炭濃度 71% で粘度 1300 cP の流動性のよい CWS をつくることができた。
- 2) プロピレンオキシドとエチレンオキシドを付加共重合し、側鎖すなわち 1 活性水素当たりの分子量を 10,000 以上にすることが好ましい。
- 3) エチレンオキシドの好ましい含有量の範囲は、80~95% の範囲である。

本研究の実施に当たり、研究指導をしていただいた大阪大学工学部教授阿河利男博士並びに研究発表の機会をいただいた第一工業製薬(株)の三浦隆彦氏に感謝いたします。

(昭和 59 年 9 月 17 日受理)

文 献

- 1) C.A. Shook, S. Nurkowski, *The Canada Journal of Chemical Eng.*, **55**, 9 (1975)
- 2) R.S. Sheffee, First International Symposium on COM Combution, May, 1978 (Florida, U.S.A)
- 3) R.D. Glenn, A.W. Rhodes, EPRI Research Project FP-1164, 1180-4
- 4) R.S. Sheffee, E.T. Mchale, Second International Symposium on COM Combution, Nov. 1979 (Danvers, U.S.A)
- 5) R.S. Sheffee, R.L. Rowell, Third International Symposium on COM Combution, April 1981 (Florida, U.S.A)
- 6) R.K. Manfred, R.W. Borio, S.J. Vecchi, For Presentation at the American Power Conference, April 18~20, 1983 (Chicago, U.S.A)