報 文

石炭スラリー燃料 (CSF) の動的安定性

前田 滋・大木 章・山口泰史・岩城 努・竹下寿雄

鹿児島大学工学部応用化学科 (〒890 鹿児島市郡元 1-2-40)

Stability of Coal Slurry Fuel (CSF)

Shigeru MAEDA, Akira OHKI, Yasushi YAMAGUCHI,

Tsutomu IWAKI, and Toshio TAKESHITA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,

Kagoshima University (1-21-40, Korimoto, Kagoshima-shi, 〒890)

One important problem stemming from coal oil mixture (COM) utilization is the generation of cohesion products on the walls on the equipment of the COM flowing process (dynamic instability). The stability of coal slurry fuel (CSF) was examined in this study using, with suitable additives, the "Cylinder soaking test" and "Pipe passing test", developed in our previous work.

COM with additive-A (COM-A) was conducted and considerably more cohesion was detected than when using additive B. This clearly demonstrates the stability of COM. These tests can thus be used to rapidly assess the stability of COM. Even when using additive B, greater cohesion was detected under condition of high shear stress and temperature.

Using a coal water mixture (CWM) with various additives, "Cylinder soaking test" and "Pipe passing test" were carried out. Coal mean particle size in CWM was about half that in raw coal, with ash content being slightly higher than in raw coal. Coals of fine particle size and high ash content may thus possibly cohere predominantly, this being quite consistent with the findings of studies on COM.

The rapid estimation of CSF stability as shown here was found applicable to COM and should prove quite useful for the preparation of high performance additives of COM and CWM in the future.

1 緒 言

石炭・石油混合燃料 (COM) は、現在商業規模で製造され、COM 専焼発電機を稼働し実用発電が行われている。COM に関する研究は一段落した感があるが、実操業においては実験室規模の研究では予測できなかった幾多の問題を生じている¹⁾。特に、COM が流動状態で不安定化し、凝集物が器壁 (熱交換器・かくはん機・流量調節器・COM バーナーなど) に付着することが大きな問題となっている。

また、石炭・水混合燃料 (CWM) については、本格の実用化には至っていないが、基礎的及び実用的試験研究はかなり進んでいる。試験・研究の主なターゲットは、石炭濃度の高濃度化と、添加剤の低コスト化である。COM の場合、液相 (重油) の配合割合は石炭粒子間の空

CWM の場合は、液相 (水) の配合割合が石炭空隙率に接近しているために、流動時での石炭粒度分布のわずかの変動により CWM の流動性に決定的影響を与える危険性が大きい。少なくとも CWM では静的状態で安定であっても、流動時に不安定化する危険性は COM の場合より大きいと考えられる。しかしながら、CWM に関してはまだ流動状態における安定性についての研究は極めて少ない現状である。

前報において著者らは、COM の流動状態における安定性 (これを動的安定性と称する) の実験室規模での簡易評価法について検討した²⁾。銅板円筒を COM 中に浸し、一定時間 COM をかくはんした後円筒上に付着した凝集物量を計測する方法 (円筒浸漬試験)、及びステンレス製フレキシブルパイプ内に一定時間 COM を流動させた後パイプ内に付着した凝集物量を計測する方法 (パイプ通液試験) を開発した。「円筒浸漬法」は、か

くはん機や流量調節器における COM 凝集のモデルとなり、「パイプ通液試験」は、熱交換器などの細管内流動時のモデルとなる。また、大きなせん断力がかかる場所での CSF 凝集モデルとして、かくはん羽根へ付着した凝集物量を計測することによって、第3の COM の動的安定性評価法も検討した。

本研究では、COM の実操業において、静的安定性は極めて良好であるが流動状態で動的安定性が低下することが分かった添加剤 A と、静的・動的安定性の両方にすぐれた添加物 B (Table-1) について、上記試験法を適用することにより、実操業における動的安定性を実験室試験で予測することの可能性を追求した。

さらにこの技術を CWM の動的安定性評価にも応用した。

2 実 験

2.1 石 炭

オーストラリア産のサクソンベール炭 (工場分析値 (%): 水分 3.2, 灰分 15.8, 揮発分 28.9, 固定炭素 52.1) を用いた。

2.2 COM

原料 COM は、日本 COM(株) 小名浜製造所の COM 製造装置によって、C 重質油中に 200 mesh (75 μ m) 通過分 80%, 平均粒径 25 μ m の石炭粉末を分散させたもの (石炭濃度約 51%, 水分約 2%) に、Table-1 に示す添加剤を加え、濃度を調整したのちホモミキサー (特殊機化工業 HV-M 型) で 4 min かくはん (4 000 rpm) して試料 COM を調製した。

2.3 CWM

水 (蒸留水) 172.5 g (34.5 部) に添加剤 2.5 g (0.5

部) を加えた後、かくはん (1 000 rpm) しながら、粒径を調整したサクソンベール炭 325 g (65 部, 200 mesh 通過分と 120~200 mesh 粒分の 85:15 重量比混合物, 平均粒径 22.4 μ m) を 20 min かけて少量ずつ加えた。これをホモミキサーで 10 min かくはん (4 000 rpm) し、500 g の CWM を調製した。添加剤としては、Table-1 の C (ナフタレンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物), D (ポリスチレンスルホン酸塩), 及び E [*p*-ノニルフェニル=ポリ (オキシエチレン)=エーテル] を用いた。これらの添加剤を用いた CWM を、それぞれ CWM-C, D 及び E と称する。

2.4 動的安定性試験法

2.4.1 円筒浸漬試験

前報²⁾と同様の銅製円筒内部にじゃま板を取り付けたものを所定温度に設定した COM または CWM (CWM の場合は室温) 500 g 中に沈め、円筒内に直径 50 mm の 3 枚羽根かくはん棒を差し込み一定回転数で 1 h かくはんを行った。COM が付着した円筒及びかくはん棒を取り出し、70℃ の電気乾燥器中に 2 h 放置した後、円筒壁面上及び 3 枚羽根かくはん棒上に残っている付着 COM 量を測定し、これを「凝集 COM 量」と定義した。

CWM の場合は、円筒及びかくはん棒を室温下で 10 min 放置した後 CWM 付着量を測定し、これを「凝集 CWM 量」と定義した。さらに、この凝集 CWM を 107℃ で 1 h 乾燥した後、石炭の平均粒径を遠心式自動粒度分布測定装置 (堀場 CAPA-500) により測定した。石炭の灰分含量は、工業分析法 (JIS M 8812) に基づき、マッフル炉 (ヤマト科学 FP-41) を用いて測定した。

2.4.2 パイプ通液試験

前報²⁾と同様の内径 12.7 mm, 長さ 300 mm のステンレス製フレキシブルパイプ内に、一定温度に加熱した COM または CWM (CWM の場合は室温) を、ローラー式ポンプ (古江サイエンス RP-LV 型) 及びポアロンチューブを用いて一定速度 (10 g/s) で 1 h 循環させた。この後、パイプを 107℃ の電気乾燥器中に垂直に立てて 1 h 放置した後、パイプ内に残っている付着 COM 量を測定した。これを「凝集 COM 量」とした。CWM の場合は、パイプを室温下で 10 min 垂直に立てて放置した後測定し、「凝集 CWM 量」とした。凝集 CWM 中の石炭の平均粒径及び灰分含量を測定した。

2.4.3 静的安定性及び見かけ粘度

CWM の静的安定性は、前報³⁾と同様の「棒貫入試験」により室温にて測定した。COM の見かけ粘度 (COM 粘度と称する) は、二重円筒型粘度計 (Haake Rotovisco RV 2) を用い前報⁴⁾と同様の方法により、各温度においてせん断速度 20 s⁻¹ の応力から求めた粘度とした。CWM の見かけ粘度 (CWM 粘度) は、前報³⁾と同様の方法により、室温においてせん断速度 20 s⁻¹ の応力

Table-1 Preparation of CSF (COM and CWM)

CSF	wt %			
	Coal	Water	Oil	Additive*
COM-A	50.0	2.0	47.8	0.2 (A)
COM-B	50.0	2.0	47.75	0.25 (B)
CWM-C	65.0	34.5	—	0.5 (C)
CWM-D	65.0	34.5	—	0.5 (D)
CWM-E	65.0	34.5	—	0.5 (E)

* A : Poly(iminoethylene)-poly(oxyethylene) copolymer

B : Poly(iminoethylene) *p*-nonylphenyl poly(oxyethylene) ether mixture

C : Naphthalenesulfonate-formaldehyde condensate

D : Polystyrenesulfonate

E : *p*-Nonylphenyl poly(oxyethylene) ether

から求めた粘度とした。

3 結果と考察

3.1 COMの動的安定性

COM-A及びCOM-Bについて「円筒浸漬試験」を行った結果を、Table-2に示す。50, 70, 100℃で試験を行ったが、すべての場合ともCOM-Aの方がCOM-Bよりもはるかに高い凝集COM量を示した。COM-A及びCOM-Bの場合とも、温度の変化に対して、凝集COM量はほぼ一定であった。降伏応力を有する液体であれば、垂直壁面上に附着して流れ落ちずに残る部分があるのは当然であり、Table-2の凝集COM量すべてがCOMの凝集挙動に起因するものとすることはできない。しかしながら、COM-A及びCOM-Bの50℃, 70℃, 100℃における降伏応力は、それぞれ7.3 Pa, 4.8 Pa, 2.0 Pa及び9.0 Pa, 5.8 Pa, 2.0 Paであり、凝集COM量の大きいCOM-Aのほうがむしろ降伏応力は小さい。また、いずれのCOMも温度上昇とともに、降伏応力はかなり減少している。これらのCOMの降伏応力と凝集COM量に関する実験事実から、COM-Aの凝集COM量が多いのはCOM-Aにおけるバルク流体の降伏応力の大きさのためでなく、壁面付近の特異な凝集付着の問題であると考えられる。

各温度におけるCOM粘度をFig.-1に示す。温度の上昇とともにCOM粘度は減少したが、COM-AとCOM-Bの粘度はほぼ同一であり、凝集COM量の違いが粘度の差に起因するものでないことが確かめられた。

Table-3に、「パイプ通液試験」の結果を示す。円筒浸漬試験の場合と同様に、COM-Aの方がCOM-Bよりもはるかに高い凝集COM量を示し、温度変化に対して凝集COM量はほぼ一定であった。

Fig.-1 Dependence of COM viscosity on temperature.

これらの結果は、実操業における動的安定性の結果と一致するものであり、実験室試験で実操業における動的安定性の良否が評価できることがわかった。

石炭と同じ要領で粒径を調整したグラファイト〔黒崎窯業(株)〕粉末を流動パラフィン中に分散させたもの(重量比 40 : 60, モデル COM と称する)を用いて、「パイプ通液試験」(100℃)を行った。凝集(モデル)COM量は、添加剤 A の場合 1.62% 及び添加剤 B の場合 1.44% であった。70℃ 及び 50℃ においても同様の試験を行ったが、凝集(モデル)COM量は 100℃ の場合とほとんど同じであった。添加剤 B の場合の方が若干凝集(モデル)COM量が多いが、COM-A と COM-B の場合の差 (Table-3) よりもはるかに小さかった。

グラファイトを用いるモデル COM では、添加剤の違いによる凝集現象の差がほとんど生じないことより類推して、COM 凝集現象は主に石炭と添加剤の相互作用に起因するものであることが強く示唆される。

3.2 かくはん羽根上へのCOM凝集挙動

Table-2 Cylinder soaking test

Temperature (°C)	COM-A			COM-B		
	50	70	100	50	70	100
COM Cohesion (%) ^{a)}	1.38	1.40	1.33	0.80	0.86	0.82

a) Ratio of the amount of COM cohesion on walls of copper cylinder and total COM amount.

Table-3 Pipe passing test

Temperature (°C)	COM-A			COM-B		
	50	70	100	50	70	100
COM Cohesion (%) ^{a)}	1.66	1.45	1.60	0.62	0.58	0.58

a) Ratio of the amount of COM cohesion on the interior wall of flexible pipe and total COM amount.

「円筒浸漬試験」において、かくはん羽根上への凝集 COM 量も測定した。COM-A、COM-B、及び無添加 COM（添加剤を加えない COM）の場合についての結果を Fig.-2 に示す。無添加 COM の場合は温度の変化に対して凝集 COM 量はほぼ一定であったが、COM-A 及び COM-B は大きく異なった挙動を示した。COM-A の場合は温度上昇とともに凝集 COM 量が増加し、反対に COM-B の場合は減少した。温度 100℃ の条件では、COM-A と COM-B の凝集 COM 量はほぼ一致した。かくはん速度が遅い場合（940 rpm）の結果を Fig.-3 に示すが、1 800 rpm の場合とほぼ同様の結果であった。COM-A と COM-B の挙動の違いはおそらくせん断力の大きくかかる場所での添加剤の熱的安定性の違いに起因するものと考えられるが、詳細は現在検討中である。

a) Ratio of the amount of COM cohesion on the stirrer-blade and total COM amount.

Fig.-2 COM cohesion on stirrer-blade (stirring speed : 1 800 rpm)

a) Ratio of the amount of COM cohesion on the stirrer-blade and total COM amount.

Fig.-3 COM cohesion on stirrer-blade (stirring speed : 940 rpm)

円筒上への凝集 COM 量 (Table-1) や「パイプ通液試験」の結果 (Table-2) では、温度変化に対して凝集 COM 量がほとんど変化しなかったことや COM-B が COM-A よりはるかに良い性能を示したことを考えると、かくはん羽根上への COM 凝集挙動は大変興味深い。添加剤 B は現在実操業に用いられているものであるが、熱及びせん断力が大きくかかる場所では、COM の動的安定性に関して添加剤 A と変わらないほど性能悪化する可能性が示唆された。今後おそらく実操業においても問題が生じてくるものと考えられ、対策が必要であろう。

3.3 CWM の動的安定性

CWM-C, D, E について、静的安定性（棒貫入試験）及び CWM 粘度の経時変化を Fig.-4 及び Fig.-5 にそれぞれ示す。これらの CWM 添加剤は、静置安定性がよく、また低粘度の CWM を調製できることで知られている^{5), 6)}。すべての CWM とも、30 d 経過後の棒貫入率は 100% であり、棒貫入時間が短く、静的安定性のよい CWM であることがわかった。また、30 d 経過後の

Fig.-4 Rod penetration test of CWM

Fig.-5 CWM viscosity

Table-4 CWM cohesion (%)^{a)}

	Cylinder Soaking Test		Pipe passing test
	Cylinder	Stirrer-Blade	
CWM-C	1.05	0.40	1.60
CWM-D	1.06	0.41	1.79
CWM-E	1.04	0.36	1.55

a) Ratio of the CWM cohesion and total CWM amount.

Table-5 Mean particle size (μm) of the coal in the cohesion CWM^{a)}

	Cylinder soaking test		Pipe passing test
	Cylinder	Stirrer-Blade	
CWM-C	15.3	13.8	14.3
CWM-D	13.2	15.7	15.6
CWM-E	15.6	14.8	15.1

a) The mean particle size of raw coal was 22.3 μm .

Table-6 Ash content (%) of the coal in the cohesion CWM^{a)}

	Cylinder soaking test		Pipe passing test
	Cylinder	Stirrer-Blade	
CWM-C	15.8	15.5	15.7
CWM-D	15.2	15.4	15.5
CWM-E	15.6	15.9	16.1

a) The ash content of raw coal was 14.8%.

CWM 粘度は 2.5 Pa $\cdot$ s 以下であった。

3 種類の CWM について、「円筒浸漬試験」及び「パイプ通液試験」を行った結果を Table-4 に示す。CWM-C, D, E の場合ともほぼ同じ程度の値を示した。これらの試験について、COM で得られた結果と CWM で得られた結果を直接に比較することは難しい面もあると考えられるが、用いた装置は同じであるので大体の目安にはなると考えられる。CWM において得られた値は、「円筒浸漬試験」では COM-B の値より若干高い程度であるが、「パイプ通液試験」では COM-A の値より高い値を示した。すなわち、これらの CWM の動的安定性は細管流動時にかなり悪化するものと考えられる。CWM の場合の実操業データはまだほとんど得られていないが、今後このようなデータと比較していくことが重要である。

Table-5 及び 6 に、凝集 CWM 中の石炭の平均粒径及び灰分含量をそれぞれ示す。「パイプ通液試験」において、パイプを装着しない予備実験の結果、通液前後のバルク CWM 石炭の粒径分布には変化はなく、供試 CWM 石炭はローラー式ポンプにより粉碎されないことが確かめられている。3 種類の CWM とともに凝集 CWM 石炭の平均粒径は原料石炭の半分近くになっており、粒径の小さい石炭を多く含む CWM が主に凝集していることがわかった。灰分含量は、3 種類の CWM とともに原料石炭のそれより若干大きくなっていった。これらの挙動は、前報²⁾で報告した COM の場合と類似していた。すなわち、CWM 凝集に関係するのは COM 凝集の場合と同様に、灰分含量の多い石炭微粒子が粉碎の時に石炭から遊離し微粒子となった灰分そのものであり、これが器壁へ付着し核となって添加剤や水と結合することでさらに石炭を抱き込み、凝集 CWM となると考えられる。

以上述べたように、「円筒浸漬試験」及び「パイプ通液試験」によって実操業における COM の動的安定性を簡易評価できることがわかった。すなわち、極めて良好な静的安定性を与える添加剤であっても、流動状態においては不安定化するものがあり、動的安定性に大きな差が生じることがわかった。著者らが考案した簡易評価法は、今後さらに性能のよい COM 添加剤を開発する場合に大きな威力を発揮するであろう。また、CWM の動的安定性評価については、今後実操業データとの比較が必要であるが、簡易評価の可能性が示唆された。

今回は、石炭をサクソンベール炭にのみ限って検討を行ったが、CSF の動的安定性は炭種に大きな影響を受けることがわかっており、現在このような面からも検討を行っている。

終わりに無添加 COM 試料及び添加剤等を提供していただいた日本 COM 株式会社に謝意を表します。

〔平成元年 (1989 年) 12 月 27 日受理〕

文 献

- 1) S. Kaji, Coal Slurry Fuels, Preparation and Utilization, Int. Sym. 8 th, Proceedings, 803 (1986)
- 2) 前田 滋, 大木 章, 岩城 努, 門野和典, 山口泰史, 竹下寿雄, 石油学会誌, 32, 262 (1989)
- 3) S. Maeda, A. Ohki, Y. Gonohara, T. Takeshita, Chem. Lett., 1989, 407
- 4) S. Maeda, S. Kanamori, M. Imayoshi, T. Takeshita, Fuel, 65, 1658 (1986)
- 5) 中 昭廣, 西田善久, 村山 修, 杉山 浩, 日化, 1986, 1372
- 6) 中 昭廣, 杉山 浩, 西田善久, 日化, 1987, 899