COM に関する研究 (第 1 報)

COM 中における石炭・石油の挙動

竹下寿雄*, 前田 滋*, 今吉盛男*, 北田義之*

COM の性状を明らかにし、COM 中での石炭と石油の挙動を検討した。8 種類の石炭 (200 メッシュ以下 80%, 120~200 メッシュ 20%) とアラビアンライト蒸留残さ油から、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどを添加剤に用いて安定な COM を製造することができた。製造した COM を分析したところ、COM 中の石炭は自重の 3.3~6.9% の重質油を吸収することがわかった。そのために COM の真の比重・石炭含有率は、単に成分の配合割合から計算で求めることはできない。また吸収される重質油は大体において成分・性状ともに重質油の平均組成に近い成分であることがわかった。

1. 緒 言

COM (Coal Oil Mixture) は、微粉炭をほぼ等量の石油系重質油にけん濁安定化させた流体燃料である。R. A. Adams らの米国特許¹⁾がそのはじめて、石炭を 0.1~10 μm にまで微粉砕して燃料油に混合することによって安定化させたものであった。また板倉は 0.1~10 μm の微粉炭 (灰分 3.5% 以下まで脱灰) を、タール油でコーティングして 450 日間安定な COM を得ており²⁾、その後もいくつかの特許や報告が現れているが^{3)~6)}、おおむね石炭を超微粉砕して沈降を防止しようとするもので、経済的に有利ではなかった。一方脱灰 COM に関する IG 社の特許^{7)~9)}があり、また COM の粘度・流動性に関しては、F. J. Gradishar ら¹⁰⁾、J. F. Barkley ら⁶⁾、坂部ら¹¹⁾の報告がある。

これらに対し、添加剤を用いて COM を安定化しようとする試みも 1930 年代から行われており、脂肪酸や石けん³⁾、オレイン酸鉛とアルカリ (各 2% 添加)¹²⁾ など当時用いられていた界面活性剤を用いた報告や、石炭・石油・水・添加剤系の報告¹³⁾ などがあるが、添加効果は必ずしも良好でなく、石油の価格低下に伴い COM の研究開発は中断されていた。

1973 年の石油危機後、経済的にも有利な COM、すなわち 200 メッシュ程度に粉砕した微粉炭と重質油から強力な添加剤 (界面活性剤) の力を借りて安定なけん濁液化した COM が注目され、米国のニューイングランド電力社、英国のシェル社、わが国の電源開発 KK グループなどで実用化研究が行われ、3 回の COM 国際シンポジウム (第 1 回米国フロリダ 1978 年¹⁴⁾、第 2 回米国マサチューセッツ 1979 年¹⁵⁾、第 3 回米国フロリダ 1981 年¹⁶⁾) が催されて COM に関する多くの研究発表があった。また最近中林ら¹⁷⁾、石崎ら¹⁸⁾ はボールミル中に石炭と石油を同時に入れて粉砕する湿式粉砕法を考案した。界面活性剤添加による COM 製造法の特許は、最近になって数多く出されておられ¹⁹⁾、また COM に関してのいくつかの総説も発表され^{20)~22)}、COM はようやく実用化段階に入った感があるが、COM 調製の際の基礎的な研究は少なく、また有効な添

加剤に関しての具体的な研究発表はなされていない。

著者らはこれらの COM に関する基礎的事項を解明し、かつ著者らの研究室で長年開発してきた EDTA 誘導体やそのキレートなど、特殊な固体分散能を有する界面活性剤を添加剤として使用して、安定な COM を安価に製造する方法を見い出すためにこの研究を始めた。

本報では、効果のある添加剤を見出したので、この添加剤を用いて製造した COM について性状を調べ分析することにより、COM 中での石炭・石油の挙動について研究したのでその結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

2.1.1 石 炭

COM 製造用に用いた石炭の分析結果を Table 1 に示す。

2.1.2 重質油

COM 製造用の重質油としては、アラビアンライト蒸留残さ油 (RC 油) を用いた。分析値・性状を Tables 4, 5 の No. 9 に示す。

2.1.3 添加剤

COM 製造に用いた添加剤を Table 2 に示す。A のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムはハード型であり、市販の界面活性剤は陰イオン・非イオン・陽イオン型の代表的な界面活性剤である。G²³⁾・H²⁴⁾ は、著者らの研究室で合成した強力な固体分散能を有する新種の界面活性剤である。

2.2 COM 製造法

石炭は大塊の場合はローラジョークラッシャーで径 1 cm 以下に粉砕し、石炭量の 35% の水とともにボールミルで湿式粉砕した。ふるいで 200 メッシュ以下と 120~200 メッシュの石炭に分级し、真空乾燥して用いた。

COM は次のようにして調製した。70°C の所定量の重質油に所定の添加剤を加えて、ウルトラホモジナイザー (池本理化 CM 型、循環式かき混ぜ機) で 1 min かき混ぜた後、所定量の水を加えて 1 min かき混ぜた。この後、所定量の粉砕石炭を加え、強力羽根つきかき混ぜ機 (3,000 rpm) で 10 min はげしくかき混ぜた。

昭和 56 年 7 月 16 日受理

* 鹿児島大学工学部応用化学科 (890 鹿児島市郡元 1-21-40)

Table 1 Analysis of Coals

Samples	Industrial Analysis (%)				Fuel Ratio	Elementary Analysis (daf) (%)				
	Moisture	Ash	Volatile Matter	Fixed Carbon		C	H	N	S	O
Taiheiyō (Japan)	6.1	11.2	44.1	38.6	0.88	74.32	6.41	1.23		
Horonai (Japan)	2.8	20.6	39.3	37.3	0.95	81.98	6.35	1.52	0.14	10.01
Miike (Japan)	1.3	8.5	41.5	48.7	1.17	83.58	6.30	1.22	2.07	6.83
Unknown (Australia)	4.5	4.7	36.7	54.1	1.47	82.12	5.72	1.76		
Bigben (Australia)	*	9.7	35.5	54.8	1.54	83.00	6.35	1.93	0.68	8.04
Datong (China)	3.2	10.9	27.9	58.0	2.08	84.45	5.01	1.01		
South Black Water (Australia)	*	8.0	25.5	66.5	2.61	86.24	6.05	2.13	0.42	5.16
Canmore (Canada)	1.6	9.5	10.7	78.2	7.31	90.20	4.36	1.62	0.87	2.95

* Dry base

Table 2 Additives (Surface Active Agents)

Symbol	Name	Structure	Type	Content (%)	Maker
A	Neopelex 05	Sodium dodecylbenzenesulfonate	Anion	95	Kao
B	Pelex NB	Sodium alkyl-naphthalenesulfonate	"	50	"
C	Emal 40	Sodium salt of monoalkylsulfate	"	100	"
D	Emulgen 404	Polyoxyethyleneoleyl ether	Nonion	100	"
E	Emulgen 1307	Polyoxyethylenetridecylphenol ether	"	100	"
F	Quartamin 86P conc	Stearyltrimethylammonium chloride	Cation	63	"
G	Disodium salt of EDTA-monooctadecyl ester	$\text{Na-OOCCH}_2 \text{---} \text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{-COO(CH}_2\text{)}_{17}\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{cases}$	Anion	100	Synthesized ²³⁾
H	Disodium salt of EDTA-bis(N,N-dipropylamide)	$\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix} \text{N-COCH}_2 \text{---} \text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{-CO-N} \\ \text{CH}_2\text{-COO-Na} \end{matrix} \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$	Anion	100	Synthesized ²⁴⁾

2.3 添加剤を用いない COM の安定性（沈降）試験法

COM は流動性のある状態で長く放置すると石炭が沈降する。沈降層の石炭が凝集して流動性を失うと実用上大きな支障をきたすので、なるべく沈降しない安定な COM を造らねばならない。そこでまず添加剤を加えない COM を製造して、どのように石炭が沈降するかを調べた。始めに太平洋炭について詳しく調べ、Table 1 の他の石炭についても検討した。粒度組成は、標準的な 200 メッシュ以下 80%、120~200 メッシュ 20% の混合物を用いた。石炭は乾燥状態によって保有水分が異なる。予備実験の結果、COM の含有水分はその安定性に微妙な影響を及ぼすことがわかったので、この実験では比較的安定性の良かった総水分（石炭の保有水分+添加水分）4% の COM を製造した。すなわち粉碎真空乾燥石炭の保有水分（工業分析の水分）を測定した後、乾燥石炭として 46 部に当たる石炭をひょう取し、重質油 50 部、総水分 4 部から COM を調製した。以後の実験もすべてこのようにして総水分量を定めて行った。

COM の安定性を調べる試験法は、第 1 回 COM 国際シンポジウム¹⁴⁾で、沈降管を用い沈降量を天秤で計る方法や沈降管内の石炭密度を超音波やγ線照射で測定する方法なども提案されたが、著者らは電源開発 KK によって提案された方法¹⁴⁾に準じて下記の方法で行った。

2.3.1 棒貫入試験

調製した COM の一部を Fig. 1-A に示す 1 本のガラスシリンダーに移し、70℃ の恒温槽に浸して放置し、一定時間ごとに Fig. 1 の左のガラス棒を液面から落とし貫入率（90 sec 間に貫入する深さの %）を測定した。100% 貫入する場合は貫入に要した時間（sec）を測定し貫入時間とした。

Fig. 1 COM Evaluation Test Device

2.3.2 底層（沈降層）石炭含有率測定法

調製した COM の一部を Fig. 1-A に示す 4 本のガラスシリンダーに移し、70℃ の恒温槽に浸して放置し、一定時間ごとに 1 本ずつ取り出し、氷水に浸して COM を凝固させた後に底部（深さ 30 mm）の COM 層を分離して石炭含有率を測定した。石炭含有率は、ひょう取した COM を石油ベンジンで希釈してろ過し、残さ石炭を十分に石油ベンジンで洗浄した後に 100℃ で 1 hr 乾燥して測定した。使用した重質油は石

油ベンジンでほとんど沈殿を生じないことを確認した。

2.3.3 底層（沈降層）石炭灰分含有率測定法

2.3.2 で得られた石炭について工業分析法による灰分（無水基準）を定量した。

2.4 添加剤を用いた COM の安定性試験法

添加剤を用いない COM は安定性が悪かったので、次に添加剤を用いた COM について安定性を試験した。太平洋炭（200 メッシュ以下 80%，120～200 メッシュ 20%）47.2 部、重質油 50 部、総水分 2.8 部、Table 2 に示す添加剤 0.5 部より COM 約 250 g を製造して、Fig. 1-B のガラスシリンダーに移し、70°C の恒温槽に浸し、3 day、7 day 後に電源開法⁽⁴⁾に準じて下記の試験を行った。

2.4.1 棒貫入試験

2.3.1 と同様な方法で行った。

2.4.2 沈降各層比重測定法

棒貫入試験を行った後に、上層中央部からはピペットを用い、下層中央部からは Fig. 1 図示の取出口より約 10 ml をサンプリングし、比重瓶を用いて比重を測定した。

2.5 COM 中の石炭・石油の挙動研究法

COM の性状を明らかにし、また COM 中での石炭・石油の挙動を研究するために、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（Table 2-A）を添加剤として用いて COM を製造した。石炭は Table 1 の 8 種の石炭を用い、200 メッシュ以下の粒度のものを使用した。Table 3 の欄外に示す配合割合で約 400 g の COM を調製し、これを 500 ml のガラス製広口瓶に移し、70°C の恒温槽に 7 day の間浸した後かき混ぜてから試験した。調製直後と 7 day 後の見かけ比重 d_4^{20} を比重瓶で、同じく石炭含有率を石油ベンジン希釈法で測定した。この際得られた石炭および原料石炭についてヘキサンを用いて比重 d_4^{20} （見かけ比重）を測定した。一方 70°C に 7 day 放置後の COM をろ紙（東洋ろ紙 No. 2）を用い、80°C で常圧ろ過（約 1 day）して得られた分離油および原料重質油（Tables 4, 5 の No. 9）、石炭を加えずに原料重質油のみを COM と同様に 70°C に 7 day 放置後ろ過して得られた重質油（Tables 4, 5 の

Fig. 2 Sedimentation of Coal (Taiheiyo) in COM without Additive

No. 10) について、 d_4^{20} ・分子量（蒸気圧法）・粘度（オストワルド粘度計）を測定し、また元素分析・IR・NMR 測定を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 添加剤を用いない COM の安定性

太平洋炭から製造した COM の安定性試験の結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 によると、石炭の沈降は静置直後から急速に進行する。底層の 0 hr の石炭含有率は、理論値 46% よりやや高かったが、曲線 K で示すように、6 hr で 57%，72 hr で 64% にも達した。一方棒貫入試験では、6 hr では 100% 貫入するが貫入時間が大変長く、曲線 L で示すように 12 hr でもうガラス棒は 100% は貫入せず、底部に固い石炭凝集層ができ COM としては実用に耐えられなくなることがわかった。また沈降石炭の灰分は、無水基準での原料炭の 11.9% に対し、曲線 M で示すように 16.5～17% にも達し、高灰分・高比重の石炭が先に沈降することがわかった。

つぎに Table 1 の各石炭について、Fig. 2 と同じ条件で調製した COM の試験結果（底層石炭含有率）を Fig. 3 に示す。石炭により沈降速度が異なり、1 day 後は太平洋炭が一番沈降が早く、Datong（大同）、South black water、Canmore の老年炭が遅い。しかし 3 day 後には、これらも底層石炭含有率 58% 以上に達し、添加剤なしではどの石炭からも安定な COM をつくることはできないことがわかった。

3.2 添加剤を用いた COM の安定性

安定な COM を製造するためには適当な添加剤を必要とすることがわかった。最適な添加剤の発見はこの一連の研究の最終的な目標の一つであり、次報以下で詳しく行うが、今回は COM の性状を調べ分析するために一応安定な COM を製造する必要があるので、簡単な添加剤探索試験を行った。添加剤を用いた COM を調製する際に、添加剤を水に溶解して用いると全体がゲル状に固化してきて COM はできない。2.2 の方法によれば十分良く分散した COM が得られた。

棒貫入率は 7 day 後、無添加 COM が 49%，D・E 添加 COM がそれぞれ 97%，94% と悪かったが、他はいずれも 100% 貫入し、貫入時間も 3.1 sec 以内と良好であった。上下層比重差を Fig. 4 に示す。Fig. 4 によれば、無添加 COM

Fig. 3 Sedimentation of Coals in COM's without additive

は比重差も大変大きくなり大きな沈降性を示し、AとG添加COMが優秀で、ついでBとF添加COMが良好であった。

3.3 COM中の石炭・石油の挙動

3.3.1 COMの性状

製造した8種のCOMの性状その他をTable 3に示す。原料石炭およびCOMから分離した石炭の見かけ比重は、前述のようにヘキサンを用いて測定したものであるが、おおむね分

Symbols (A~H) designate the additives shown in Table 2

Fig. 4 Effects of Additives on Sedimentation of Coal in COM

離石炭の比重の方が大きく、石炭への重質油の吸着ないし膨潤をうかがわせた。COMの比重は調製直後より7 day後はいずれも上昇し、COMが収縮したことを示し、またTable 3に示す単に原料石炭と重質油からの計算値より大きいものが多かった。石炭・石油間に何らの相互作用もないとすれば、石炭含有率は無水基準石炭の含有率を測定しているので理論的には47.7% (添加剤は石炭に吸着されているとして計算) となるはずであるのに、Table 3の7 day後の石炭含有率(Y)の値はこれよりも1.6~3.3%大きく、上記比重とも考え併せて、石炭が自重の3.3~6.9%の重質油を吸着することを示した。特に原料炭の比重が小さい場合(No. 3, 4, 6)大きな石炭含有率を示した。すなわちCOM中の石炭含有率は、単に配合割合から計算で求めた値より大きく、石炭の種類によって異なることがわかった。

Table 3の石炭容量含有率(Z)も40.48~44.36%と、ある程度の範囲にわたっており、38.4%以上なので、Gradisharらの研究したうちの非ニュートン流体に属することがわかったが¹⁰⁾、流動性に関してはCOM構造と関係があるので今後詳しく検討する予定である。

3.3.2 石炭・石油の挙動

製造したCOMから分離して得られた重質油の性状と元素分析結果をTable 4に示す。表中No. 9は原料アラビアンライト蒸留残さ油、No. 10は原料油をCOMと同じ処理をしたろ過油であり、分離油を比較するのにはNo. 10の方が妥当

Table 3 Analysis of COM*

COM No.	Coal			COM						Specific Gravity of the Coal Isolated from COM (7 day) (V)
	Name	Specific Gravity (d_4^{20})	Moisture (%)	Specific Gravity (d_4^{20})			Coal Content (wt%)		Coal** Content (vol%) at 70°C after 7 day (Z)	
				just after preparation	after 7 day (X)	calcd.	just after preparation	after 7 day (Y)		
1	Taiheiyo	1.328	4.07	1.106	1.107	1.081	49.35	49.29	41.97	1.300
2	Horonai	1.258	2.33	1.088	1.122	1.058	48.84	49.72	40.48	1.378
3	Miike	1.241	1.17	1.073	1.088	1.053	50.01	51.01	42.14	1.317
4	Unknown (Aust.)	1.173	0.56	1.067	1.089	1.029	50.22	50.84	44.36	1.248
5	Bigben	1.283	1.86	1.042	1.104	1.066	49.62	49.80	41.62	1.321
6	Datong	1.239	1.36	1.085	1.119	1.052	50.04	50.50	40.86	1.383
7	South black water	1.350	1.41	1.090	1.107	1.083	49.82	50.37	41.36	1.348
8	Canmore	1.343	0.06	1.070	1.107	1.086	49.74	49.87	43.26	1.276

* Composition of COM (%) : dry coal 47.5, heavy oil 50, additive A 0.2, water (moisture in coal+additional water) 2.3

** Z = (X × Y) / V

Table 4 Analysis of the Heavy Oil Separated from COM

COM No.	Mean Molecular Weight	Specific Gravity (d ₄ ²⁰)	Viscosity 70° C (cps)	Elementary Analysis (%)					
				C	H	N	S	O	C/H*
1	550	0.9243	65.2	84.50	11.45	0.20	3.13	0.72	0.619
2	494	0.9221	62.4	84.83	11.44	0.23	3.14	0.36	0.622
3	505	0.9212	70.9	84.89	11.50	0.21	3.20	0.20	0.619
4	507	0.9200	60.6	84.85	11.54	0.23	3.10	0.28	0.617
5	497	0.9230	63.8	84.80	11.40	0.22	3.18	0.40	0.624
6	498	0.9220	64.0	84.95	11.50	0.22	3.14	0.19	0.620
7	516	0.9226	64.4	84.90	11.51	0.22	3.13	0.24	0.619
8	502	0.9211	61.0	84.83	11.46	0.23	3.14	0.34	0.621
9**	470	0.9220	58.8	84.74	11.45	0.21	3.22	0.38	0.621
10***	484	0.9234	68.3	84.87	11.47	0.20	3.23	0.23	0.621

* Atomic ratio

** Raw material heavy oil for COM : Arabian Light residual crude oil

*** Raw material heavy oil treated in the same manner as COM

Table 5 IR and NMR Analyses of the Heavy Oil Separated from COM

COM No.	IR Optical Density Ratio		NMR Data*					Structural Parameter** f _a +f _o
	log ₁₀ $\left(\frac{I_0}{I}\right)$ ₃₀₅₀	log ₁₀ $\left(\frac{I_0}{I}\right)$ ₁₃₇₅	H _a /H	H _o /H	H _α /H	H _β /H	H _γ /H	
	log ₁₀ $\left(\frac{I_0}{I}\right)$ ₂₉₂₀	log ₁₀ $\left(\frac{I_0}{I}\right)$ ₁₄₆₀						
1	0.0212	0.483	0.044	0	0.130	0.604	0.222	0.228
2	0.0222	0.510	0.034	0	0.139	0.636	0.190	0.223
3	0.0219	0.493	0.050	0.007	0.117	0.599	0.226	0.237
4	0.0203	0.495	0.034	0	0.135	0.648	0.183	0.219
5	0.0254	0.502	0.050	0	0.102	0.607	0.242	0.237
6	0.0250	0.503	0.044	0.005	0.120	0.590	0.240	0.234
7	0.0241	0.486	0.046	0	0.132	0.626	0.196	0.229
8	0.0268	0.491	0.045	0	0.129	0.621	0.204	0.230
9	0.0302	0.529	0.048	0.009	0.134	0.603	0.206	0.240
10	0.0261	0.506	0.050	0.013	0.144	0.623	0.170	0.245

* δ value : H_a 8.0~6.0, H_o (H of olefin) 6.0~4.0, H_α 4.0~2.1, H_β 2.1~1.07, H_γ 1.07~0

** $f_a + f_o = \frac{C_{aromatic} + C_{olefin}}{C} = \frac{C/H - H_a/2H - 1/2(H_\beta/H + H_\gamma/H)}{C/H}$

である。Table 4 によれば、COM からの分離油は、No. 10 より全般的に平均分子量がやや増加し、比重と粘度がやや低下したが大きな変化ではなく、元素分析結果でも C/H に大きな変化は見当たらない。

Table 5 は、同じく COM からの分離油についての IR と NMR 分析の結果を示す。NMR については δ 値 6.0~4.0 の水素を H_o (オレフィン水素) として算出した。No. 10 では $H_a/H + H_o/H$ が 0.063 あったのに対し、分離油はこの合計が全般に減少し、Brown-Ladner の芳香族炭素分率を表す構造パラメーター $f_a^{25)}$ に不飽和結合炭素分率を表す f_o を合計した $f_a + f_o$ が No. 10 の 0.245 に対し、多い物 (若年炭) では 10% 程、少ない物でも 3.3% 程度減少した。IR の芳香族水素と不飽和結合水素の存在比を表す 3,050 cm^{-1} と 2,920 cm^{-1} の吸光度比も全般に減少し (特に若年炭)、NMR の結果と同じ傾向を示した。

NMR のほかの特徴として、メチル基を表す H_γ/H が分離油では No. 10 より増加した物が多かったが、同じくメチル基含量の尺度の一つとなり得る IR の 1,375 cm^{-1} 吸光度 ($\delta_s \text{CH}_3$) と 1,460 cm^{-1} 吸光度 ($\delta_{as} \text{CH}_3 + \delta \text{CH}_2$ はさみ) の比は No. 10 と分離油で大きな変化は見られなかった。

以上の考察から、COM 中における石炭・石油の挙動のうち、石炭が吸収する自重の 3.3~6.9% の重質油は、燃料比 1.5 以下の石炭の場合にはやや芳香族・不飽和分に富んだ成分が多いが、大体において成分・性状ともに重質油の平均組成に近い成分であることがわかった。

4. 結 言

Table 1 に示す石炭と重質油 (アラビアンライト蒸留残さ油) から COM を製造した。添加剤を用いないと安定な COM は得られず、この実験の範囲内では、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを添加剤に用いて一応安定な COM を製造することができた。

製造した COM について、その性状を研究し分析して石炭・石油間の挙動を検討した。COM 中の石炭は、自重の 3.3~6.9% の重質油を吸収するために COM は収縮する。その

ために COM の比重・石炭 (固体) 含有率は単に成分の割合から計算で求めることはできない。吸収される重質油は、燃料比 1.5 以下の石炭を用いている場合はやや芳香族・不飽和成分に富んだ成分が多いが、大体において平均組成成分であり、したがって残存する重質油はほとんど原料油と変わらないものであることがわかった。

本研究の研究費の一部は、昭和 55 年度文部省科学研究費 (エネルギー特別研究) によったものであることを付記する。

References

- 1) U. S. 1,939,587 (1934), *C. A.*, **28**, 1510 (1934).
- 2) Itakura, T., *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, **40**, Supple binding 280 (1937).
- 3) Ger. 637,437 (1936), 638,662 (1936), *C. A.*, **31**, 836, 3243 (1937).
- 4) Ger. 646,501 (1937), *C. A.*, **31**, 6865 (1937).
- 5) U. S. 2,430,085 (1947), *C. A.*, **42**, 1042 (1948).
- 6) Barkley, J. F., Hersberger, A. B., Burdick, L. R., *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.*, **66**, 185 (1944).
- 7) Brit. 458,486 (1936), *C. A.*, **31**, 3671 (1937).
- 8) Brit. 486,088 (1938), *C. A.*, **32**, 8749 (1938).
- 9) U. S. 2,162,200 (1939), *C. A.*, **33**, 7529 (1939).
- 10) Gradishar, F. J., Faith, W. L., Hedrick, J. E., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **39**, 201 (1943).
- 11) Sakabe, T., Kanbayashi, Y., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **63**, 894 (1960).
- 12) Miyazaki, Y., *Repts. Tokyo Imp. Ind. Research Inst.*, **34**, (No. 2), 1 (1939).
- 13) Meierzkoecker, H., Huening, R., *Chem. Ind. Tech.*, **39**, (1), 7 (1967).
- 14) First Intl. Symp. on Coal-Oil Mixture Combustion (1978).
- 15) Second Intl. Symp. on Coal-Oil Mixture Combustion (1979).
- 16) Third Intl. Symp. on Coal-Oil Mixture Combustion (1981).
- 17) Nakabayashi, Y., *Japan. Kokai* 79 58,709.
- 18) Ishizaki, K., *Japan. Kokai* 79 11,910.
- 19) Sakuma, K., *Japan. Kokai* 78 82,809 and others.
- 20) Sakuma, K., Shimamura, Y., Hasegawa, H., *Yukagaku*, **29**, 523 (1980).

- 21) Nakabayashi, Y., *Cokes Circular* (Japan), **29**, No. 1, 30 (1980).
 22) Komori, S., *Yukagaku*, **29**, 60 (1980).
 23) Takeshita, T., Wakebe, I., Maeda, S., *J. Am Oil Chem. Soc.* **57**, 430 (1980).
 24) Yamashita, K., Miyauchi, N., Maeda S., Takeshita, T., *Yukagaku*, **28**, 552 (1979).
 25) Brown, J. K., Ladner, W. R., *Fuel*, **39**, 79, 87 (1960).

Summary

Studies on COM (Part 1)

Behavior of Coal and Petroleum Oil in COM

Toshio TAKESHITA*, Shigeru MAEDA*, Morio IMAYOSHI* and Yoshiyuki KITADA*

The COM's were prepared from those coals listed in **Table 1** and from the heavy oil (Arabian light residual crude oil). The characteristics of the oils are shown in **Tables 4** and **5** (No. 9). The physical properties of the COM's thus prepared and the behavior of the coals and the petroleum oils in the COM's was also investigated.

Preparation of COM without Surfactant: Taiheiyo-coal (under 200 mesh : 80%; between 120~200 mesh : 20%), the heavy oil, and water were mixed in the ratios of 46, 50, and 4 (dry base), respectively. The stability of the COM prepared was tested by the method of Electric Power Development Co., Ltd, Japan¹⁴⁾ at 70°C by use of a glass cylinder as shown in **Fig. 1-A**, and the results obtained are shown in **Fig. 2**. Curve *K* of **Fig. 2** indicates the coal content of the bottom layer and curve *L* indicates the rod penetration(%) of the COM tested. These stability results indicated that the COM was too unstable to be used after 12 hrs' standing. **Fig. 3** illustrates the experimental stability results obtained from the above stability test of the coal content of the bottom layer of the COM's prepared from the 8 coals listed in **Table 1**. The results in **Fig. 3** show that the coal content of the bottom layer reached values higher than 58% after 3 days of standing. These results obtained lead to the conclusion that COM of practical significance could not be prepared without use of a surfactant.

Preparation of COM with Surfactant: (1) Selection of suitable surfactants: Taiheiyo-coal, the heavy oil, water, and one of the surfactants listed in **Table 2** were mixed in the ratios of 47.2, 50, 2.8, and 0.5 (dry base), respectively. The COM thus prepared was filled in a glass cylinder as shown in **Fig. 1-B** and allowed to stand at 70°C. The difference in the specific gravity of the upper and bottom layers of the COM after 3 days' and 7 days' standing was determined. The results shown in **Fig. 4** clearly indicated that the addition of sodium dodecylbenzenesulfonate (A) or disodium salt of EDTA-mono-octadecyl ester (G) gave a satisfactorily stable COM. (2) Behavior of coal and

heavy oil in COM: Eight samples of COM's were prepared from the eight coals (100% under 200 mesh) listed in **Table 1**, the heavy oil, water, and the surfactant (A) by mixing them in the ratio described in the footnote of **Table 3**. After 7 days' standing at 70°C, the COM's were agitated and analyzed, and the results obtained were summarized in **Table 3** which shows that the specific gravity of every COM increased due to the shrinking of COM during the period of standing, and that the coal content (Y) of COM after 7 days' standing increased by 1.6~3.3% compared with the theoretical value 47.7%. This increase in the coal content meant that the coal absorbed the heavy oil to the extent of 3.3~6.9% of the coal. These findings imply that coal content of a COM cannot be estimated by coal mixing ratios. The heavy oils, which were separated by filtration of the eight COM's; the raw material heavy oil untreated (No. 9 in **Tables 4** and **5**); and the raw material heavy oil (No. 10 in **Tables 4** and **5**), which was also filtered after 7 days' standing at 70°C were analyzed, and the results are summarized in **Tables 4** and **5**. By comparing the results of the heavy oil separated from the COM's with those of the raw material heavy oil (No. 10 in **Tables 4** and **5**), the following findings were obtained : (a) the mean values of molecular weight, specific gravity, and elementary analysis of the former were comparable with those of the latter; (b) the quantity of $(H_a/H + H_o/H)$ of NMR data and $(f_a + f_o)^{25)}$ of the structural parameter of the former decreased slightly in general; (c) the IR optical density ratio of 3,050 to 2,920 cm^{-1} , which refers to the integral ratio of the aromatic and olefin hydrogen to the saturated hydrogen, was slightly smaller than that of the latter (from No. 5 to No. 8 COM's). On the other hand, the same ratio of the former from the No. 1~No. 4 COM's, which comprised coals with poor fuel ratios, was much smaller than that of the latter.

These experimental results lead to the conclusion that physical properties and composition of the unabsorbed heavy oil in the COM were almost the same as those of the original heavy oil in spite of the fact that aromatic- and olefin-rich components of the heavy oil showed a preferable tendency to be absorbed by coal of a fuel ratio less than 1.5.

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kagoshima University (1-21-40, Korimoto, Kagoshima-shi, 890)

Keywords

Coal oil mixture, Stability, Surfactant