高濃度石炭水スラリーの湿式粉碎特性[†]

伊東速水・巽 修平・梶畠賀敬・高尾彰一

川崎重工業(株) 技術研究所^{††}

尾崎弘憲・片畑 正

川崎重工業(株) 破碎機事業部^{†††}

高濃度石炭水スラリー(CWM: Coal Water Mixture) 製造技術の基礎となる石炭の高濃度湿式粉碎特性についてラボスケールのバッチ式ミルを用いた湿式粉碎試験を実施し検討した。

石炭の湿式粉碎ではスラリー濃度の上昇に伴い粉碎性が低下するが、分散剤を用いることによって65~75wt%程度のCWMの製造が可能となる。これは低すり速度でのみかけ粘度が大幅に低下し、ボールの運動が改善されるためである。また炭種の違いによっても粉碎性が大きく変化するが、これは主として石炭粒子の凝集性の差に起因する。

緒 言

1970年代の二度にわたるオイルショック以来、世界的に石油代替エネルギーの導入への努力が払われてきた。こうした状況の中で、エネルギー多様化政策の一環として石炭利用技術に関する研究開発が進められてきたが、なかでもCWMは石炭の液化・ガス化に比べ至近年に実用化が可能であるとの見方から、産業界、とりわけ電力業界において注目されてきた。

CWMは通常石炭濃度が65~75%で、石炭粒子の粒度は、200メッシュ通過分が80~85%程度のスラリー燃料であり、製造から燃焼まで一環して流体としてハンドリングでき、また脱水することなく直接燃焼することができるといった特長を有している。CWMの製造プロセスには各種のものがあるが、当社ではプロセスが簡素な湿式ボールミルを用いた高濃度湿式粉碎方式を採用し、実用化への研究開発を進めてきた。ボールミル自体は古くより使用されている粉碎機であり、粉碎理論やスケールアップ等について多くの研究報告がなされているが、CWMの製造においてはかなりスラリー濃度の高い領域での湿式粉碎となり、このような高濃度での湿式粉碎特性についてはほとんど報告されていない。そこで著者らはラボスケールのバッチ式ミルを用いた石炭の湿式粉碎

試験を実施し、高濃度湿式粉碎特性について検討した²⁾。

1. 実 験

1.1 供試原料

Table 1に示す合計12銘柄の石炭を用いた。

また、分散剤はTable 2に示す合計3種類のアニオン系分散剤を用いた。

1.2 バッチ式ミルおよびCWM調製方法

Fig. 1に示すバッチ式ミルを用いて湿式粉碎によりCWMを調製した。

すなわち、ジョークラッシャーによりあらかじめ3 mm以下約95%に粗粉碎した石炭をドライベースで2 kg秤取りし、これに対し所定のスラリー濃度および添加率となる水および分散剤を加えバッチ式ミルに投入した。バッチ式ミルを密閉し、50 rpmで所定の時間湿式粉碎した後、スラリーを取り出し、濃度、粒度分布および粘度特性の分析を行った。

1.3 分析方法

1) 石炭濃度 調製CWM約20 gを秤取りし、107 ± 2°Cに保持した乾燥器内で3時間乾燥した後サンプルをデシケータ中で放冷し、乾燥後の重量を測定して乾燥減量からスラリー濃度を算出した。(JIS M 8811に準ずる)

2) 粒度分布 調製CWM約50 gを秤取りし、JIS標準篩により湿式分級した後、107 ± 2°Cに保持した乾燥器内で3時間乾燥し各篩上残留炭を精秤し、粒度分布を求めた。350メッシュ(44 μm)以下の粒度分布については、遠心沈降式粒度分布測定装置(島津製SA-CP 2型)

[†] 1987年9月2日; 化学工学協会第51年会(大阪, 1986年3月)にて一部発表

^{††} 〒673 明石市川崎町1番1号

^{†††} 〒276 八千代市上高野1780番地

Table 1 Coal properties

Coal type	I	A	U	O	K	Q	C	S	T	P	L	W	M
Heating value [cal/g]	7560	6540	6330	6830	7130	7070	6740	6740	6190	6750	6880	6820	7140
Proximate analysis													
Moisture [%]	2.6	3.2	3.5	4.2	3.6	2.1	1.5	2.8	5.7	4.8	3.1	2.6	1.6
Ash [%]	2.2	15.4	15.7	9.8	9.6	11.8	16.5	14.6	14.2	8.9	12.5	13.2	13.4
Volatile matter [%]	37.3	30.3	23.3	33.6	33.4	22.4	23.2	27.0	43.0	38.1	29.5	29.4	36.7
Fixed carbon [%]	57.9	51.1	57.5	52.4	53.4	63.7	58.7	55.6	37.1	48.2	54.9	54.8	48.3
Fuel ratio [-]	1.55	1.69	2.47	2.60	1.60	2.84	2.53	2.06	0.86	1.27	1.86	1.86	1.32
Eardgrove grind-ability index	51	42	48	41	57	78	81	50	34	42	50	47	57
Ultimate analysis													
Ash [%]	2.3	15.9	16.3	10.2	10.0	12.1	16.8	15.0	15.0	9.4	12.9	13.6	13.6
C [%]	77.7	67.8	68.7	73.0	74.0	75.6	69.4	70.5	65.2	71.5	71.1	71.8	70.9
H [%]	5.6	4.5	3.9	4.6	5.2	3.6	3.8	4.0	5.4	5.5	4.2	4.9	5.6
O [%]	12.09	9.50	9.26	9.93	8.98	7.53	8.77	8.71	13.49	11.7	10.06	7.74	6.46
S [%]	1.27	0.97	0.32	0.45	0.40	0.35	0.24	0.48	0.05	0.4	0.36	0.54	0.30
N [%]	1.04	1.33	1.52	1.82	1.42	0.82	0.99	1.31	0.86	1.3	1.38	1.42	1.13

Table 2 Dispersant

Sign	Dispersant
E-1	Sulfoalkyl (meth) acrylate type
F-1	Formalin condensate of sodium naphthalenesulfonate type
A-1	Polystyrene sodium sulfonate type

Table 3 Measurement conditions of viscosity curve

Viscometer	Haake RV-2 Rotational viscometer
Cylinder sensor system	MV-2P
Measuring conditions	T1 = 0.1 min. T2 = 6 min. T3 = 1.0 min.
Temperature	25°C

を用いて測定した。

3) 粘度特性 回転粘度計 Haake Rotovisco RV-2 を用いて Table 3 に示す測定条件で CWM のすり速度 - 粘度特性を測定した。また、本装置で測定した粘度曲線の下降曲線上のすり速度 100 sec^{-1} でのみかけ粘度を CWM の代表粘度とした。

2. 実験結果ならびに考察

2.1 粉碎過程の速度論的検討

回分式湿式粉碎における粉碎生成物の粒度分布の経時変化を I 炭を例にとって Fig. 2 に示す。すなわちバッチ式ミルに所定の割合で破砕炭、水および分散剤を仕込み所定の時間粉碎した後、スラリーを取り出して粒度分布

Fig. 1 Batch type ball mill

を測定した。その結果、本試験で調製した 200 メッシュ通過分 60~90% の範囲のスラリーの粒度分布は、粉碎の進行とともに Rosin-Rammler 線図上ではほぼ平行移動していることがわかる。

Alyavdin は粉碎速度式として次の式を提案している¹⁾。

$$R(y, t) = R(y, 0)e^{-kt^m}$$

そこで、Q 炭、M 炭および I 炭の粉碎試験結果について Alyavdin プロットを行い、本式の適用性について検討した。すなわち、Rosin-Rammler 線図において粒子径軸を粉碎時間 t に置き換え、粉碎時間と 200 メッシュ篩上残留率との関係を調べた。その結果を Fig. 3 に示す。同図に示すように Alyavdin プロットにおいて、200 メッシュ篩上残留率が 1% 近い粒度まで直線関係が得られ、石炭の高濃度湿式粉碎において本式が適用できることがわかる。なお、直線の勾配は式中の m 値に相当するが Q 炭ではほぼ 1 となり I 炭、M 炭では 1 より大きな値となり、炭種によって m 値が若干変動することがわかる。

Fig. 2 Change of particle size distribution with grinding time

Fig. 3 Alyavdin plot

2.2 スラリー濃度と粉砕性

上記のようにm値は炭種によって若干変化するが、ほぼ1に近い値をとるので、m値を1と仮定した上で石炭重量基準での粉砕性をフィード粗粉砕炭の粒度と製品スラリーの粒度（200メッシュ篩上残留率）の比の対数を粉砕時間で割った $-\ln(Rp/Rf)/t$ で定義して、高濃度湿式粉砕の粉砕性に影響を及ぼす各種因子について検討した。Fig. 4に濃度および分散剤添加の有無が粉砕性に及ぼす影響について示す。Q炭の場合、分散剤無添加では石炭濃度60wt%を境に粉砕性が急激に低下している。これに対して分散剤を使用した場合には60wt%前後から粉砕性がゆるやかに低下する。そして73wt%でも目標粒度（200メッシュ篩上残留率15~20%）まで粉砕でき、このときの粉砕性は同じバッチ式ミルを用いた同一石炭重量での乾式粉砕の場合と同程度であることがわか

Fig. 4 Change of grindability with concentration

Fig. 5 Change of grindability with viscosity

る。

つぎにスラリーの代表粘度（25℃において下降曲線上の100sec⁻¹におけるみかけ粘度）と粉砕性との関係を調べた。その結果をFig. 5に示す。約1Pa·sまでは粘度の増加とともにミル粉砕性が低下し1~2.5Pa·sの範囲においてはほぼ一定となっている。これはミル内のボールの運動状態の変化によるものと考えられ、1Pa·s以下では粘度の増加に伴って衝撃粉砕力が低下して粉砕性が低下したものと考えられる。また1Pa·s以上においてはもはや衝撃粉砕がほとんど寄与しておらず、ボール間のせん断力による摩砕が主体となっているために粉砕性がほぼ一定となっているものと考えられた。また、Fig. 6に200メッシュ通過分とスラリーの代表粘度との関係を示すが、粒度が細くなるほど粒度の変化に対する粘度の変化の割合が増加することがわかる。これも1Pa·s以上で粘度に対する粉砕性の変化が小さくなった理由の一つと考えられた。

2.3 分散剤の効果

Fig. 7に分散剤無添加の場合のスラリーの粘度曲線の例を示す。石炭濃度の増加とともに粘度が増大するが分散剤無添加のスラリーは石炭粒子の凝集性が強く、特に低ずり速度において粘度の増大が顕著であることがわかる。つぎに、Fig. 8に分散剤無添加のスラリーと分散剤

Fig. 6 Relationship between weight percent of 200 mesh under and representative viscosity

Fig. 7 Viscosity curves of slurry without dispersant

添加スラリーの粘度曲線の例を示す。分散剤を用いることによって高濃度においても低粘度のスラリーが得られるが、分散剤の添加によって石炭粒子の凝集性が低下し、特に低ずり速度において分散剤の添加の有無による粘度の差が大きいことが明らかである。このため分散剤使用によってミル内のボールの運動状態が改善され、粉碎性が大幅に向上するものと考えられた。

2.4 炭種と粉碎性

炭種の違いが粉碎性に及ぼす影響について12銘柄の石炭を用いて検討した³⁾。その結果をTable 4ならびにFig. 9に示す。スラリーの代表粘度が1 Pa·sとなる濃度での粉碎性について比較すると、12銘柄炭の間で0.020 から0.045の範囲の差がみられる。そこで通常石炭の粉碎強度の指標の一つとして用いられるハードグロブ粉碎性指数 (JIS M 8801) と高濃度湿式粉碎における粉碎性との相関性について調べた。その結果をFig. 10に示す。相関係数は0.62と低く相関性はほとんど認められない。

つぎに代表粘度が1 Pa·sとなる濃度のスラリーについて

Fig. 8 Change of viscosity curve with dispersant

Table 4 Change of grindability with coal type

No.	Coal type	Concentration	$-\ln(R_p/R_f)/t$
1	Q	69	0.045
2	C	68	0.045
3	U	67	0.044
4	S	65	0.042
5	W	66	0.042
6	L	65	0.030
7	P	62	0.029
8	T	59	0.026
9	I	66	0.025
10	K	64	0.024
11	O	64	0.022
12	A	64	0.020

Representative viscosity of slurry is 1 Pa·s

て、粉碎性に大きな差がみられる炭種のスラリーの粘度曲線を比較した。その結果をFig. 11に示す。粉碎性が0.045のQ炭およびU炭のスラリーの粘度曲線と粉碎性が0.024のK炭および0.020のA炭のスラリーの粘度曲線を比較すると、低ずり速度において粘度に大きな差がみられ、粉碎性の低いK炭やA炭の場合には低ずり速度での粘度が高いことが明らかである。すなわち、粉碎性の低い炭種の場合、分散剤を添加した系においても石炭粒子間の凝集性が相対的に強く、このために粉碎性が低くなったものと考えられる。

2.5 粒度分布特性

Fig. 12に乾式粉碎、低濃度湿式粉碎および高濃度湿式粉碎それぞれによる粒度分布を示す。三種類の粉碎方式の中で高濃度湿式粉碎の場合に最も微粒の割合の多い粒度分布となることがわかる。これは、乾式粉碎や低濃度湿式粉碎が主として衝撃粉碎主体であるのに対し、高濃度湿式粉碎ではスラリーのみかけ粘度が高いために衝

Fig. 9 Change of grindability with coal type

Fig.10 Relationship between Hardgrove Grindability Index and grindability of slurry of which representative viscosity is 1 Pa·s

撃粉砕力が小さくなり、ボール間のせん断エネルギーによる摩砕が主体となるためと考えられる。そこで、この微粒がCWMの性状に及ぼす影響について検討した。一例として13 μ m以下の微粒の割合をパラメータとして、この割合とCWMの粘度との関係について調べた結果をFig. 13に示す。微粒の割合が増加するとCWMの粘度が低下し、微粒がCWMの低粘度化に寄与していることがわかる。これは微粒の増加に伴い粒子の充填密度が増大し、同一石炭濃度においてCWMの流動に寄与する自由水（CWMの流動に寄与する粒子間の空隙に捕えられていない水分）の割合が増加することが原因の一つとして考えられる。

結 言

石炭の高濃度湿式粉碎特性について、ラボスケールのバッチ式ミルを用いた湿式粉碎試験を行い検討し以下の結果を得た。

Dispersant: F-1, 0.8% of coal
200mesh pass: 80~85%

Fig.11 Change of viscosity curve with coal type

Fig.12 Comparison of particle size distribution

Fig.13 Effect of fine particles on the apparent viscosity

1) 石炭の高濃度湿式粉碎における粉碎性は分散剤の使用によって大幅に向上するが、これは低ずり速度でのみかけ粘度が低下するため、ボールの運動が改善される

ためであると考えられた。

2) 炭種の違いによっても粉碎性が大幅に異なるが、これは石炭粒子の凝集性の差に帰因することが示唆された。

3) 高濃度湿式粉碎の場合、乾式粉碎や低濃度湿式粉碎で得られる粒度分布よりも微粒の割合の多い粒度分布となる。また、微粒はCWMの低粘度化に寄与することが知られた。

Nomenclature

$k, m =$ constant	[-]
$R_f =$ weight percent of 200 mesh over of feed	[%]
$R_p =$ weight percent of 200 mesh over of product	[%]

$R(y, t) =$ cumulative weight percent of particles of which size is over y when the grinding time is t	[%]
$t =$ grinding time	[min]

Literature cited

- 1) Bela, Beke: "The Process of Fine Grinding", p 25 (1981)
- 2) Ito, H., Y. Kajibata, N. Sato, S. Takao, S. Tatsumi: Preprints of the 51th Annual Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan, p.168 (1986)
- 3) Ito, H., N. Sato, S. Takao, S. Tatsumi: Preprints of the 49th Annual Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan, p.374 (1984)

Characteristics of Wet Grinding of Highly Concentrated Coal Water Slurry

Hayami Ito, Shuhei Tatsumi, Yoshihiro Kajibata and
Shoichi Takao

Technical Institute, Kawasaki Heavy Industries, Ltd., Akashi 673

Hironori Ozaki and Tadashi Katahata

Crushing Plant Manufacturing Div., Kawasaki Heavy Industries,
Ltd., Yachiyo 276

Key Words: Coal Water Slurry, Ball Mill, Wet Grinding, Dispersant, Slurry Viscosity

The wet grinding characteristics of CWM (Coal Water Mixture) at high concentrations was investigated by conducting batch preparation tests using a laboratory-scale ball mill.

Although the grindability became worse with the increase of slurry concentration, it was found possible to prepare CWM of 65 to 75% by use of the proper dispersant. The improvement of grindability was caused by the improved movement of balls owing to the decrease of apparent viscosity at low shear rates. The grindability greatly changed with coal type. The difference of grindability among coal types was mainly due to the difference of flocculation force.