石炭の“ぬれ”とその原料工学的応用に関する研究*

——“動力学的ぬれ値”と炭質——

村 田 逞 詮**

Studies on the Wettability of Coal and its Application

Toshiaki MURATA

1. 緒 言

石炭の見直しも一段落し、石炭利用技術も最近では、石炭ハイテクなどという流行語も出てくるに及んで、研究開発分野では、重工メーカー、エンジニアリング会社等々が入り乱れ、一つの興隆期を迎えつつある。

こうした各社がしのぎをけずって開発研究中の技術の一つに、通常 CWM と称される、石炭 70 wt% 程度の石炭-水・高濃度スラリー技術がある。これは、界面活性剤等の添加薬剤の作用で、石炭・水高濃度混合物を擬塑性化、ないしは、チクソトロピー化する技術である。

この CWM 化の難易性は、対象石炭の炭質によって大きく異なる。具体的には、炭質と深くかかわる石炭表面のぬれ性によって異なり、既して、CWM 化が望まれる原料炭に比べ石炭化度の低い炭種・炭質のそれは必ずしも容易ではない。

また、CWM 技術は、商業化における経済性の面から、対象石炭が低灰分であること、すなわち、クリーニング過程を経ていることが要求されている。

コールクリーニングにおいては、石炭粒径が小さくなると、具体的には、その粒径が0.5~0.3程度以下になると、その有機質と混在無機物との比重差を利用して、その両者を分別することができなくなる。なぜなら、比表面積が増大し、その表面における力学的相互作用力が、比重差に基づく、沈降分離力を越えてしまうからである。

こうした場合には、増大した比表面積にかかわる基本的な物理的性質を利用して両者を分離することが合理的である。表面エネルギーは物質表面の物理的性質の代表的なものであり、表面のぬれ性はそれを反映するものである。従来技術である浮選法は、この表面のぬれ性を利

用するコールクリーニング技術の一つである。しかし、この従来からの浮選法は、瀝青炭、それも、粘結炭に対しては、有効な技術ではあるが、対象石炭表面の親油性が劣る、いわゆる一般炭、すなわち、非粘結瀝青炭、亜瀝青炭等では、有効性を発揮できない技術である。

筆者は、こうした、ぬれ性に依拠する技術上の問題点を解決することを最終目標として、石炭のぬれ性と炭質との関係を明らかにし、問題点解決の糸口を示す研究¹⁾を行った。

以下にその概要、および、研究の一部をなした“動的ぬれ性”について論ずる。

2. 研究¹⁾の概要

先ず、石炭のぬれ性の定量化を試み、下記の2測定法を確立し、その測定値の有効性を実験的に示した。

- ① 成型微粉炭を利用する接触角測定法^{2,3)}
- ② 柱状微粉炭における毛管現象を利用する動力学的ぬれ測定法^{4,5)}

次に、上記の測定法におけるぬれ性測定値と炭質との関係を研究し、その考察から下記の結論を得た^{6,7)}。

- ① 石炭のぬれ性は、まず灰分によって大きく規定される。具体的には灰分含有量の高い石炭程、親水性である。
- ② 石炭有機質は、酸素含有比が高くなり、とりわけ含酸素官能基が増大すると、親水性が増す。
- ③ 芳香環に連なる脂肪族炭化水素の増大、および、瀝青炭程度の芳香環の比較的少ない場合の芳香環の増大は、疎水性を増加させる。

次いで、油をバインダとする水中造粒法(OA法)における造粒性と、ぬれ性および炭質との関係を研究し、その考察から下記のことを明らかにした。

- ① 多炭種を検討する場合、炭種系列⁸⁾別、あるいは、

* 昭和60年6月19日本会第74回例会において発表

** 三井造船株式会社機械事業本部
昭和60年4月19日受理

それに準ずる産炭国別に石炭を区分けすると、それぞれのグループにおけるぬれ性と造粒性との関係が明確になる^{9,10)}。

- ② 造粒性を原炭と造粒炭との粒径の平方比としてとらえ、ぬれ性を石炭と水との接触角値 θ で構成するファクター $(1 + \sin \theta)$ と原炭の純炭分比表面積（原炭の比表面積と純炭分％の積）の積で数値化し、その対数をとると、両者は大略比例関係にある¹¹⁾。
- ③ 難造粒性の本質的な原因は、その石炭有機質の物理化学的性質からくる高い親水性にある¹²⁾。
- ④ 難造粒性炭種は親水性基であるカルボキシル基含有量の多い炭種である¹²⁾。

さらに、難造粒性を示す褐炭、亜瀝青炭等の低石炭化度炭の相対的親水性を改質することを目的として、それらの炭種の石炭化度の向上を意図して、オートクレープを使用する加圧加熱水反応をその内容とした人工石炭化反応を試みた。この反応により、当該炭種の含有カルボキシル基が部分的に離脱し、そのぬれ性が疎水性側に改質されることを実験的に確認した^{7,13)}。

しかし、石炭有機質を全面的に改質する人工石炭化反応は、高エネルギーが必要なことから、経済性の面から実用化の見通しがなく、また、ぬれ性の改質は石炭有機質表面の改質のみでよいこと、この2点を考慮して、界面活性剤による、石炭表面の改質研究を行なった。供試界面活性剤は新たに合成したものも含め、あらかじめ選択した約50種の中から、さらに、OA 法実験により、第4級アンモニウム型やアミン型等のカチオン界面活性剤およびアルカノールアミド型ノニオン界面活性剤を選び出し、考察の末、最終的にアルカノールアミド型ノニオン界面活性剤を最適界面活性剤として選択し、その有効性を実験的に明らかにした^{14,15,16)}。

この界面活性剤は、ぬれ性の改質効果がきわめてすぐれており、カルボキシル基含有比が高く、OA 法を適用した場合、難造粒性を示す褐炭も、これによる改質で造粒すること、また、亜瀝青炭もこれによる改質で造粒時間が短縮する等で、造粒性が向上することを実験的に確認した¹⁷⁾。

また、浮選法においても、この界面活性剤によるぬれ性の改質により、従来浮選法において浮選浮遊性が生じない炭種・炭質の石炭が浮選浮遊性を示すことを実験的に明らかにした。

3. “動力学的ぬれ値”と炭質¹⁸⁾

石炭のぬれ性の測定法として、筆者は前述した2方法を考案したが、その前者、すなわち、成型微粉炭を利用する接触角測定法^{2,3)}は、成型の際、熱が発生するので、成型微粉炭表面の熱変質が考えられ、これがこの方法の

欠点であった。そこで、熱変質の懸念のない方法として考案したのが、後者、すなわち、柱状微粉炭における毛管現象を利用する動力学的ぬれ測定法^{4,5)}である。

この測定法は原理的には、下記の Washburn の式¹⁹⁾に依拠している。

$$\frac{l^2}{t} = \frac{a\sigma}{2\eta} \cdot \cos \theta \quad (1)$$

ここで、 a ：毛管の半径	[cm]
σ ：液体の表面張力	[dyn/cm]
η ：液体の粘性係数	[dym・sec/cm ²]
θ ：微粉炭と液体との接触角	
l ：液体の浸透上昇距離	[cm]
t ：時間	[sec]

この式により、 l^2/t 値が $\cos \theta$ の関数であること、すなわち、“ぬれ”の動力学的特性値であることがわかる。

しかし、動量である、任意の時間 t に対する浸透上昇距離 l の具体的測定は、通常きわめて困難である。なぜなら、粉体中を毛管現象によって浸透する液体は、一般に、不斉上昇するからである。測定可能ないくつかの不斉上昇値の差は一般に大きく、外部から測定できない箇所における上昇値が無数にあることを併せて考えると、測定可能値の平均値もあいまいさが高く、信頼値とは呼びがたい。なんらかのセンサを粉体内部に挿入して、測定値を増しても、本質的な解決にはならない。なぜならセンサに接する箇所の値は、ガラス壁面に接するそれと同様に、厳密に言えば、粉体中のそれでないからである。

つまり、この式を直接利用する測定は、石炭以外の物質については、文献²⁰⁾もあるが、粉体個々の形状、および、その充填構造が複雑な石炭の粉体では意味のある値を提出できないと考えられる。

そこで、筆者は厳密な意味ではモニタリングできない時々刻々の前記の液体による不斉上昇も全体量でとらえれば、測定可能になることに着目し、液体の不斉上昇値を重量でとらえる方法を、実験装置メーカーの協力を得て確立した。

測定が容易な、液体の浸透重量を w とすると、

$$w = \rho \cdot \varepsilon \cdot l \cdot S \quad (2)$$

ここで、 ρ ：液体の密度	[g/cm ³]
ε ：粉体の孔隙率	
S ：カラムの断面積	[cm ²]

となり、式(1)、(2)より、下式が得られる。

$$\frac{w^2}{t} = (\rho \cdot \varepsilon \cdot S)^2 \cdot \frac{a\sigma}{2\eta} \cdot \cos \theta \quad (3)$$

従って、

$$\frac{w^2}{t} \cdot \frac{1}{\varepsilon^2} = (\rho \cdot S)^2 \cdot \frac{a\sigma}{2\eta} \cdot \cos \theta \quad (4)$$

Table 1. Analysis of the coal

No. *	Sample	Proximate analysis (%)				Ultimate analysis (daf)				
		I.M.	Ash	V.M.	F.C.	C	H	O	N	S
1	Grose Valley	3.1	18.0	23.5	55.4	84.17	4.70	9.08	1.62	0.43
2	Wallarh	3.4	13.8	28.5	54.3	82.58	4.85	10.72	1.52	0.33
3	Western Colliely	5.7	8.8	28.6	56.9	75.42	2.92	20.05	1.37	0.24
4	Griffin	13.4	2.8	32.6	51.2	74.65	4.32	19.45	1.34	0.24
5	South Black Water	2.7	8.9	23.5	64.9	86.04	4.60	6.99	1.87	0.50
6	Wyee	3.4	11.7	30.2	54.7	83.45	5.15	9.38	1.63	0.39
7	Lithgow B	2.9	12.7	28.1	56.3	85.53	5.08	6.95	1.74	0.70
8	Warkworth	3.3	10.0	30.8	56.0	83.37	5.16	9.37	1.65	0.45
9	Optimum	3.9	8.1	33.6	54.4	81.58	5.14	10.83	1.90	0.55
10	Natal	2.9	10.6	13.3	73.2	89.47	3.90	3.89	2.13	0.61
11	Bombardie	4.6	7.4	34.4	53.6	81.18	5.28	10.90	2.05	0.59
12	Hawlay	2.1	13.4	17.5	67.0	88.92	4.35	4.84	1.31	0.58
13	Beluga	13.2	8.0	41.9	36.9	69.50	5.32	24.33	0.78	0.07
14	Coal Valley B	7.1	10.8	33.6	45.8	77.95	4.97	15.96	1.02	0.10
15	Ardley Coal	16.8	6.4	31.9	44.9	74.73	4.38	19.69	1.08	0.12
16	Tatung A	3.5	10.1	26.6	59.8	84.34	4.75	9.36	0.90	0.65
17	Tasi	1.8	9.9	19.3	69.0	88.81	4.64	3.94	1.85	0.76
18	K-OS	1.9	9.9	15.2	73.0	90.49	4.28	2.98	1.75	0.50

Note: * No. 1 to No. 8: Produced in Australia, No. 9 to No. 11: South Africa, No. 12 to No. 14: U.S.A., No. 15: Canada, No. 16 to No. 17: China, No. 18: U.S.S.R.

となり、この式(4)において、 $(\rho \cdot S)^2 \cdot \sigma / 2\eta$ は定数であるから、 $w^2/t \cdot 1/\varepsilon^2$ は、 $\alpha \cdot \cos \theta$ に比例する、ぬれの関数となる。ここで、任意の時間に対する重量 w は現在の電子天秤技術により、極めて高い精度で、連続的かつ迅速に表示・記録できるので、 w^2/t 値は高い精度で得られ、 ε 値も充填率から静的に得られる値であるから、 $w^2/t \cdot 1/\varepsilon^2$ 値は、精度の高い動力学的ぬれ値となる。

表1にその性状を示す各炭種について、水に対する上述の $w^2/t \cdot 1/\varepsilon^2$ 値を求めると表2のようになる。

この $w^2/t \cdot 1/\varepsilon^2$ 値と、[O] 値²¹⁾ (一種のモル表示法で、具体的には、炭素100原子に対する酸素原子の数を意味する。元素分析値そのものを利用せずに、モル表示法を利用する理由は、これらの元素は無機物のような単なる物理的混合物とは異なり、その実体が化合物、具体的には含酸素炭化水素として存在しているからであり、あわせて重量として酸素の1/16、炭素の1/12の水素を化学的実態から外れて不等に低く評価することを避けたためである。)、および、[O]_{COOH} 値 (COOH 型 [O] 値) との関係を示すと、図1、および、図2となる。この両図の関係から [O] 値、および、[O]_{COOH} 値の増大は、水にぬれやすい方向であることがわかる。カルボキシル基含有量は、図3²²⁾ に示すように酸素含有量が高くなる程、高くなるので、図1、図2の相互関係は矛盾なく、合理的である。

Table 2. Wettability of coal corrected by porosity

No.	Sample	w^2/t (mg ² /sec)	ε^{**} (cm ³ /cm ³)	$w^2/\varepsilon^2 \cdot t$ (mg ² /cm ² sec)
1	Grose Valley	35.4	0.479	546.0
2	Wallarh	77.1	0.461	1283.8
3	Western Colliely	195.0	0.483	2957.9
4	Griffin	382.3	0.505	5304.7
5	South Black Water	41.8	0.535	516.6
6	Wyee	26.3	0.456	447.6
7	Lithgow	64.7	0.484	977.4
8	Warkworth	29.6	0.470	474.2
9	Optimum	50.0	0.470	800.8
10	Natal	2.9	0.489	42.8
11	Bombardie	42.3	0.449	742.4
12	Hawlay	0.0	0.465	0.0
13	Beluga	284.6	0.417	5791.9
14	Coal Valley	177.5	0.454	3047.4
15	Ardley Coal	345.2	0.453	5952.9
16	Tatung	57.6	0.453	993.3
17	Tasi	0.0	0.439	0.0
18	K-OS	0.0	0.492	0.0

* w : permeated weight of water within coal powder packed column

t : time

s : column cross section (0.2826 cm²)

** ε : porosity

Fig. 1. The relation between $w^2/l \cdot 1/\epsilon^2$ and $[O]$

石炭有機質を構成する主要3元素の実験式的関係（原子比関係）の図示形式であるコールバンド表示（図4²³⁾）において、屈曲部より低石炭化側での、石炭化反応の程度（石炭化度）は、図4からも明瞭のように、 $[O]$ 値で評価できる。具体的には、 $[O]$ 値が低い程、石炭化度が高い。実際の地下における石炭化反応は、瀝青炭、あるいは、無煙炭へ至る反応中間物として、褐炭なり、亜瀝青炭を生成しているわけではなく、平衡反応に達した安定した反応生成物として、それらを生成しているので、一たん平衡反応に達した褐炭なり、亜瀝青炭なりが、別

Fig. 2. The relation between $w^2/l \cdot 1/\epsilon^2$ and $[O]_{COOH}$

の高温高水蒸気分圧下の石炭化反応雰囲気で、その石炭化度を高める等の現象を除けば、実際の石炭化反応は、コールバンドに沿う形で進行したのではなく、図5に示すように、原植物（魚津埋没杉材）から、脱酸素のみならず脱水素反応をも伴いながら、反応の終点として、コールバンド内に達したと考えられている²⁴⁾ので、結果として、 $[O]$ 値が低い程、石炭化度が高くなっている関係を、コールバンドの屈曲点より $[O]$ 値が多い領域では、動的な石炭化反応においても $[H]$ 値の減少が殆んどない過程、すなわち、コールバンドに沿う過程と考えたら誤り

Fig. 3. The chemical group of $[O]$ in the coal

Sample coal	C wt%	[H]	[O]
Brown coal (unknown origin)	65.5	94	32
America lignite	71.7	82	24
Borneo Berau lignite	75.9	84	16
Ribolla lignite	79.5	88	10.5
Clarental coal	85.5	74	6.9
Limburg Maurits coal	87.0	73	4.4
Limburg Emma coal	88.6	68	2.6
Limburg Emma coal	90.3	62	2.4
Limburg Hendrik coal	90.9	54	1.7

The Source: Tomijiro Murata "Coal chemistry"
P 102 (1964 in Japanese)

Fig. 4 The coal band and the equal thermal lines of coalification

であるが、スタティックな結果として（現存する石炭の比較の結果として）、この領域では、[O] 値で石炭化度が表示でき、[O] 値が増大する程石炭化度が低いことがわかる。

この結論と、図3の意味するところをラップさせて考えると、褐炭なり、亜瀝青炭なりと、瀝青炭との大きな差に、[O] 値の増大と共に増す含酸素官能基であり、代

表的な親水性基であるカルボキシル基含有量の多少が挙げられる。図3からわかるように、カルボキシル基をその典型とする含酸素官能基は、表面基であるから、エーテル型酸素のような内部基より数量的に少なくても、界面現象においては、その含有量の多少が大きくきいてくる。石炭は内部孔隙が多く、いうなれば多孔性物質であり、通常その内部表面積は 1 g 当り 200 m² にも達する²⁵⁾ため、破碎により新しい面が出て、表面基が露出する確率が高く、カルボキシル基含有量の多い褐炭、亜瀝青炭等では、この基を含む含酸素表面基の影響は大きい。

通常の浮選では、浮選浮遊性が悪く、それ故に、石炭としては、親水性の度合いが高いといえる幌内炭、太平洋炭等も、いわゆる原料炭に比べて、[O] 値の高い石炭であり、相対的に石炭化度の低い石炭である。また、石炭化度が高く、世界的に見てもきわめてすぐれた浮選浮遊性を示す^{26,27)}夕張炭においても、風化等により後天的な表面酸化が進んだ場合は、浮選浮遊性が悪くなる。後天的な酸化は、一種の酸化膜を石炭表面に形成するとされているが^{28,29)}、その有機化学的形態は明らかにされていない。

後天的な酸化は、必ずしも内部孔隙における内部表面にまで及んでいないだろうから、その酸素含有量、例えばその [O] 値を石炭化度が低い場合のそれと同列に比較

Fig. 5. Coalification reaction of synthetic coal

the study, used Rhein brown coal

steam pressure			normal pressure (nitrogen)
200°C	①	25 atm	1
250°C	②	70 atm	2
300°C	③	110 atm	3
350°C	④	250 atm	4

[reactor residence time 1 hr.]

the study, used Uozu buried Japan cedar

steam pressure		reactor residence time	
		40 hr	72 hr
150°C	6 atm	a	A
170°C	?	b	B
200°C	23 ~ 25 atm	c	C
250°C	50 ~ 60 atm	d	D
280°C	85 ~ 90 atm	e	E

The source: Tomijiro Murata "From Oil to Coal" p. 120 (1974 in Japanese)

することはできないが、もし、なんらかの方法で、石炭粒子表面、および、表面近傍の [O] 値が測定、ないしは、見積れるならば、その大小がその石炭の石炭化度によるか、後天的な酸化によるかを問わず、その大小から、石炭の“ぬれ”性がよりの確に判定できるであろう。もちろん現況は、マスとしての [O] 値しか測定できず、図1の [O] 値はそれであるが、この場合のぬれ性（動的ぬれ性）と [O] 値との関係でも相関があるので、筆者らが提示した走査型電子顕微鏡の組成像をもって石炭表面の有機質と無機質とを判別する方法³⁰⁾に類した方法で、石炭表面、および、その近傍の [O] 値が測定されれば、この相関はよりはっきりしてくるだろう。

4. 結 言

以上、筆者の『石炭の“ぬれ”とその原料工学的応用に関する研究』の総括について述べ、その中から、“動力学的ぬれ値”をトピック的に取り上げそれと炭質との関係を論じた。次の機会には、ぬれ性の改質に基づく、OA 法、および、浮選法の改良について論べたい。

文 献

- 1) 村田暉詮：学位論文“石炭のぬれとその原料工学的応用に関する研究”，1985. 2
- 2) 村田暉詮：日本鉱業会誌，Vol. 96，No. 1110，1980
- 3) Toshiaki MURATA：Fuel，Vol. 60，No. 8，1981
- 4) 村田暉詮：日本鉱業会誌，Vol. 99，No. 1143，1983
- 5) Toshiaki MURATA，Akihiro NAKA：Yukagaku，Vol. 32，No. 9，1983
- 6) 村田暉詮：日本鉱業会誌，Vol. 97，No. 1123，1981
- 7) 村田暉詮：日本鉱業会誌，Vol. 98，No. 1131，1982
- 8) 村田富二郎：“石炭化学”，勁草書房，1964，p. 97
- 9) 村田暉詮：浮選，Vol. 28，No. 3，1981
- 10) 村田暉詮：表面，Vol. 21，No. 4，1983
- 11) 村田暉詮：日本鉱業会誌，Vol. 98，No. 1137，1982
- 12) 村田暉詮：日本鉱業会誌，Vol. 99，No. 1148，1983
- 13) 村田暉詮：日本鉱業会誌，Vol. 99，No. 1144，1983
- 14) 村田暉詮，福田俊郎：浮選，Vol. 29，No. 2，1982
- 15) 村田暉詮，福田俊郎，田口 准：浮選，Vol. 29，No. 3，1982
- 16) 村田暉詮，福田俊郎，田口 准：浮選，Vol. 29，No. 4，1982
- 17) 村田暉詮：日本鉱業会誌，Vol. 99，No. 1149，1983
- 18) 中 昭廣，西田善久，村田暉詮：燃料協会誌，投稿中（掲載決定）
- 19) E. W. Washburn：Phys. Rev. Vol. 1，p. 273，1921
- 20) D. T. Hansford，D. F. W. Grant，J. M. Newton：Powder Tech. Vol. 26，p. 119，1980
- 21) 参考文献 8. p. 69
- 22) 参考文献 8. p. 102
- 23) 村田富二郎：MOL，1977. 12.，p. 56
- 24) 村田富二郎：“石油から石炭へ”，横川書房，1974，p. 120
- 25) 深井 哲：“石炭情報 No. 1”，サイエンスフォーラム，1981，p. 131
- 26) 村田暉詮，岡田信三：浮選，Vol. 30，No. 4，1983
- 27) 村田暉詮，岡田信三：浮選，Vol. 31，No. 3，1984
- 28) 参考文献 8. p.p. 266～267
- 29) 深井 哲：“石炭ヤード・ハンドリング設備計画，建設の実際”フジテクノシステム，1981，p. 567
- 30) 村田暉詮，吉田忠雄：粉体と工業，Vol. 15，No. 10，1983