石炭一水素化アントラセン油スラリーの見掛け粘度に 及ぼす加熱温度、加熱時間および炭種の影響

坂 木 剛*, 柴 田 昌 男*, 廣 末 英 晴*

The Effect of Heating Temperature, Heating Time and Coal Rank on the Apparent Viscosity of Coal- Hydrogenated Anthracene Oil Slurry

by

Tsuyoshi SAKAKI[†], Masao SHIBATA[†] and Hideharu HIROSUE[†]

The apparent viscosity of coal slurry prepared with hydrogenated anthracene oil was measured at temperatures between 323 and 473 K, and the mechanism of viscosity change with heating was investigated. Depending on the coal rank, the slurry viscosity increased with increasing temperature, time and coal concentration at temperatures above 423 K. The slurry viscosity of Miike coal, a bituminous coal, increased much more than that of Wandoan coal, a sub-bituminous coal, with heating time at 453 K, although Taiheiyo coal, a lower rank coal, and Beatrice coal, a semi-anthracite, showed no remarkable changes in slurry viscosity. The effect of coal dissolution on the increase in slurry viscosity was relatively small, and the viscosity increase of coal slurry was found to be caused mainly by solvent absorption into the coal particles.

Key Words : Coal Slurry, Apparent Viscosity, Swelling, Solvent Absorption,
Coal Liquefaction

1. はじめに

我が国の石炭液化技術開発も50～150t/day級パイロットプラントの設計、運転の段階に入り、液化反応の解析のみならず石炭スラリーの流動特性に関する研究がますます重要となってきた。

石炭と液化溶媒の混合スラリーを加熱していくと、炭種によっては570K付近に大きな粘度ピークが現れることは良く知られており¹⁻⁴⁾、そのメカニズムについても、Dengら⁴⁾によって石炭が加熱時に溶媒を吸収して膨潤し、これが石炭スラリーの粘度を上昇させるこ

とが報告されている。しかし最近、さらに低温の430K付近でも粘度ピークが現れることが報告され⁵⁾、著者らも、ワンドアン炭-アントラセン油スラリーの303～425Kにおける粘性挙動を広い剪断速度にわたって詳細に検討した結果、石炭スラリーはオストワルド流動を示すこと、また373K付近から温度上昇に伴いスラリー粘度は上昇し、非ニュートン性が顕著になるなど特異な現象が現れることを明らかにした⁶⁾。石炭液化プロセスにおけるスラリー調製槽内では、石炭スラリーは長時間にわたって370K付近で加熱されるため、その粘性挙動の変化を十分把握しておく必要がある。そこで今回は前報⁶⁾の流動特性に関する研究に引き続き、スラリーの見掛け粘度に及ぼす加熱温度、加熱時間、および炭種の影響について調べ、加熱に伴うスラリー粘度変化のメカニズムを考察した。

液化溶媒としては一般にプロセス内で生成される液

平成4年1月20日受付
第29回粉体に関する計論会(平成3年10月、姫路)にて発表
*九州工業技術試験所(〒841鳥栖市宿町)

TEL 0942-82-5161内線 247

[†]Government Industrial Research Inst.,
Kyushu, Shuku-machi, Tosu 841

化油の重質留分が循環使用されるが、ここではそのモデル溶媒として水素化アントラセン油 (Hydrogenated Anthracene Oil, 以下HAOと略す) を用いて種々の石炭スラリーを調製し、その見掛け粘度を323~473Kの温度においてB型回転粘度計を用いて測定した。HAOは前報⁶⁾で用いたアントラセン油よりは石炭に対する親和力が若干劣るが⁷⁾、水素供与性が高いため⁸⁾石炭液化プロセスのスタートアップ溶媒としてよく使用される。また加熱時に石炭スラリーの一部を汙過して汙液と残渣を採取し、その性状を測定することによりスラリー性状変化とスラリー粘度変化との関係についても検討し、加熱に伴うスラリー粘度変化のメカニズムを考察した。

2. 試料

用いた石炭は亜瀝青炭の太平洋炭とワンドアン炭、瀝青炭の三池炭、および半無煙炭のビートリス炭の4種である。それぞれ200メッシュ以下に粉碎し、使用直前に乾燥したものを用いた。各石炭の性状をTable 1に示す。溶媒として用いたHAOは、アントラセン油を予備硫化したNi-Mo触媒を用いて水素圧15MPa、温度653Kにて2時間水素化して調製したもので、その初留点は564K、90% 留出温度は673Kであった。

3. 実験装置および方法

3.1 スラリー粘度の測定

用いた粘度測定装置をFig. 1に示す。内容積200cm³の試料容器に所定量のHAOを入れ、所定温度に加熱しておく。これに攪拌しながら予め加熱しておいた所定量の石炭粉末を投入してスラリーを調製した。石炭を投入し終えた時を石炭とHAOの接触開始時間とした。その後直ちにB型粘度計を容器にセットし、No. 3のロータを用いて100rpmで1分間回転させスラリーの見掛け粘度を求めた。測定は窒素ガス気流中で行い、試料は頻繁に薬匙で攪拌し、石炭粒子の沈降を防いだ。

3.2 スラリー性状の測定

スラリー性状の加熱による変化を調べるため、Fig.

Table 1 Analyses of coals

Coal	Carbon ^{*1}	Hydrogen ^{*1}	Ash ^{*2}
Taiheiyo	74.5	6.15	21.30
Wandoan	79.2	5.50	8.01
Miike	82.9	5.87	7.50
Beatrice	89.6	4.28	5.00

*1 dry and ash-free base wt%

*2 dry base wt%

Fig. 1 Apparatus for measuring apparent viscosity of coal slurry

Fig. 2 Apparatus for collecting heated coal slurry

2に示すように攪拌機とマントルヒータを備えた内容積300cm³のセパラブルフラスコに120gのHAOを仕込み、所定温度に加熱しておく。これに攪拌しながら予め加熱しておいた所定量の石炭を加え、投入し終えた時をスラリーの加熱開始時間とした。このスラリーから5cm³のスラリーをスポイドにて一定時間毎に採取し、同じく予熱しておいたテフロン製メンブランフィルターにて直ちに汉過し、汉過ケーキと汉液を得た。ここで得られる汉過ケーキは、石炭粒子、粒子内部に浸透したHAO、および粒子表面に付着して残存しているHAOより成る。したがって、石炭粒子の溶解による重量損失を無視すれば、溶媒吸収によって増加した石炭の重量増加率 R_w を次式より計算できる。

$$R_w = \frac{\text{溶媒吸収後の石炭重量}}{\text{石炭の乾燥重量}} \\ = \frac{W_{fc} - W_o \times C_w \times (W_f + W_{fc})}{C_w \times (W_f + W_{fc})} \quad (1)$$

ここで C_w : スラリー中の乾燥石炭の重量割合, W_f : 汚液の重量, W_{fc} : 汚過ケーキの重量, W_o : 単位重量の乾燥石炭表面に付着しているオイルの重量である。 W_o については, フィルターホルダーに仕込んだ石炭に予熱したHAOを攪拌しながら注ぎ, 直ちに汚過して得た表面だけを濡らした石炭粒子の重量より求めた。

また石炭溶解の影響を調べるため, 得られた汚液についてその粘度をE型粘度計を用いて323Kで測定した。

4. 実験結果および考察

4.1 加熱に伴うスラリー粘度の変化

25wt% のワンドアン炭スラリーを373~473Kの各温度で加熱した時の, スラリーの見掛け粘度と加熱時間の関係をFig. 3に示す。373Kではスラリー粘度に変化は見られなかったが, 423K以上では加熱時間の増加とともに見掛け粘度は上昇し, その粘度上昇の程度は高温になるほど大きかった。Fig. 4はワンドアン炭の濃度を変えて調製したスラリーについて453Kで同様の測定を行い, 石炭濃度の影響を調べた結果である。石炭濃度が高くなるにつれて見掛け粘度の上昇の程度は大きくなり, 特に33.3wt%ではスラリー粘度は時間の経過とともに急激に上昇し, 60分後にはその見掛け粘度は最初のスラリー粘度の約4倍にまで上昇した。

炭種の影響を調べるため, 33.3wt%の各種石炭スラリーの453Kにおける見掛け粘度の時間変化を調べ, Fig. 5に示した。その結果, 亜瀝青炭のワンドアン炭スラリーの大きな粘度上昇に対し, 石炭化度の低い太

Fig. 3 Effect of temperature on apparent viscosity of 25 wt% Wandoan coal slurry

平洋炭では粘度上昇の程度は小さく, 石炭化度の高い半無煙炭のビートリス炭スラリーでは粘度はほとんど変化しないことがわかった。瀝青炭である三池炭の33.

Fig. 4 Effect of coal concentration on apparent viscosity of Wandoan coal slurry at 453 K

Fig. 5 Effect of coal rank on apparent viscosity of 33.3 wt% coal slurry at 453 K

Fig. 6 Effect of coal rank on apparent viscosity of 25 wt% coal slurry at 453 K

3wt% スラリーでは粘度上昇が大きく、同じロータでは測定が不可能であった。そこでその濃度を25wt% に下げて測定した結果、Fig. 6 に示すようにワンドアン炭よりさらに急激な粘度上昇が起こり、炭種によってその挙動が大きく異なることが示された。

4.2 スラリー性状とスラリー粘度の関係

473K 以下の低温域では熱分解等の化学反応が起こることは考えられず⁹⁾、上述のスラリー粘度の変化は石炭の溶解又は溶媒吸収による膨潤等の物理的性状変化によることが考えられる。

加熱時に重質な石炭質が溶解してくるとマトリックス粘度は上昇する。そこで溶解の影響を調べるため、スラリー粘度に変化のあった三池炭、ワンドアン炭、および太平洋炭の33.3wt% スラリーを3.2節で示した方法により、453K で加熱しながらその温度で順次通過し、採取した濾液の粘度を323K で測定した。この時の濾液の相対粘度(濾液粘度/HAO粘度)と加熱時間の関係をFig. 7 に示す。三池炭の場合、加熱時間と共に濾液粘度は上昇し続け、120分後は最初のHAOの粘度の約2倍にまで上昇し、石炭が溶解していることが確認された。それに対しワンドアン炭の濾液粘度の上昇は1割程度であり、太平洋炭の場合はほとんど変化しないことが示された。しかしこうした濾液粘度上昇に比較すると、Figs. 5 および 6 に示したようにスラリー粘度上昇の程度は極めて大きく、石炭溶解がスラリー粘度上昇の主要原因とは考えにくい。

そこで次に溶媒吸収による膨潤の影響について検討した。石炭が溶媒を吸収して膨潤すると、スラリー中の固形分濃度が相対的に増加するためスラリー粘度は上昇する。Fig. 8 は各石炭をHAOと共に453Kで加熱した時の石炭の重量増加率 R_w と加熱時間の関係を示したものである。いずれの石炭も最初の約10分間に急

Fig. 7 Relation between relative viscosity of filtrate from 33.3 wt% coal slurry heated at 453 K and heating time

激な溶媒吸収があり、その後は徐々に溶媒を吸収し、三池炭の場合、120分後には石炭とほぼ同量の溶媒が粒子内に吸収されたことが示された。これは単純に計算すると、33.3wt% のスラリーが120分後には66.6wt% の高濃度スラリーに変化したことを意味する。

Fig. 9 にワンドアン炭の重量増加率に及ぼす加熱温度の影響を示す。373K では溶媒吸収はほとんどないが、423K、453K と温度が高くなるにつれ溶媒吸収の程度が大きくなることが示された。これは温度が高くなり、溶媒の粘度が低下するにつれて、先ず石炭粒子のポア内へ溶媒が浸入し(最初の10分間)、その後熱と溶媒の作用によって石炭の内部構造を弛緩させながら溶媒が石炭内部に徐々に浸透していった¹⁰⁾ことが考えられる。

以上加熱に伴うスラリー性状の変化を調べた結果、溶媒吸収による固体体積濃度の変化がスラリー粘度に大きく影響していることが考えられた。この他の因子として、スラリーの凝集構造の変化や石炭粒子の溶媒吸収による粒度分布の変化が考えられるが、これらの影響を定量的に表すのは困難であるため、次節では固体体積濃度の変化のみからスラリー粘度の変化をシミュレートし、その結果からさらにそれぞれの因子につ

Fig. 8 Relation between rate of weight increase of coals heated in HAO at 453 K and heating time

Fig. 9 Effect of temperature on rate of weight increase of Wandoan coal heated in HAO

いて若干の考察を行った。

4.3 スラリー粘度変化のシミュレーション

ここで、スラリー中の固体体積濃度とスラリーの相対粘度(スラリー粘度/溶媒粘度)の関数が温度によって変化しないと仮定する。これより、**Figs. 3**および**9**に示したように、スラリー性状が変化しない373K以下の温度でスラリーの固体濃度と相対粘度の関係を求めておけば、この関係を用いて、加熱時に溶媒吸収によって増加したスラリーの固体体積濃度に相当するスラリーの相対粘度を推算することができる。溶媒吸収後のスラリーの固体体積濃度 C_v は R_w を用いて次式により計算できる。

$$C_v = \frac{1/\rho_c + (R_w - 1)/\rho_o}{1/\rho_c + (1/C_w - 1)/\rho_o} \quad (2)$$

ここで、 ρ_c : 原石炭の密度、 ρ_o : 加熱温度における溶媒の密度であり、温度 T におけるHAOの ρ_o は次の実験式より求められる。

$$\rho_o = 1.3086 - 0.0007457T \quad (3)$$

ここでは石炭溶解の影響が少なかったワンドアン炭スラリーについて、**Fig. 9**の R_w を用いてEq. (2)より加熱時の固体濃度 C_v を求めた。ただし、ワンドアン炭の ρ_c は323~473Kの加熱温度を通して一定の1.388g/cm³とした。

こうして求めた C_v と、323Kで予め求めておいたワンドアン炭スラリーの石炭体積濃度 C_v と相対粘度 η_s/η_o の関係(**Fig. 10**)とから、加熱時の C_v に相当するスラリーの相対粘度を求めた。ワンドアン炭スラリーの場合、石炭の溶解によるマトリックス粘度の変化を無視できるので、マトリックス(HAO)の温度 T における粘度 η_o を次の実験式¹¹⁾を用いて計算すると、

$$\log \eta_o = 2.233 - 2.105 \log(T - 273.2) \quad (4)$$

Fig. 10 Relation between relative viscosity and coal volume fraction for Wandoan coal slurry

Fig. 11 Simulation of change in apparent viscosity of 25 wt% Wandoan coal slurry with heating

任意の温度、時間におけるスラリー粘度 η_s は先に求めた η_s/η_o にこの η_o を乗ずることにより求められる。このようにして25wt%ワンドアン炭スラリーの加熱に伴う見掛け粘度の変化をシミュレートした結果を**Fig. 11**に示す。スラリー粘度の温度変化はおおむね表されているが、単純化した系でのシミュレーションであり、計算値と実測値とは完全には一致していない。以下にこの違いについて考察を加える。453K、120分の点を除く373K以上でのシミュレート値が実測値より低い値を示した原因としては、石炭溶解以外にも前報⁶⁾で記したように、加熱によりスラリーの凝集構造が発達し、実在系では粒子内への溶媒吸収以外にも凝集構造内へ溶媒がトラップされ、スラリー粘度が一層上昇したことが考えられる。また加熱時間60分と120分のとき、423K以上における実在系の粘度上昇傾向がシミュレーションによる粘度上昇ほど著しくなかったのは、膨潤による粒径増大の影響が強く作用し始めたためと考えられる。すなわち溶媒吸収の初期では、粒径変化を伴わないポア内への溶媒浸入による固体体積濃度の増加が粘度上昇の主要原因であり、さらに石炭表面に溶媒が強く引き付けられることによる凝集構造の発達⁶⁾が粘度を一層上昇させる。そして溶媒吸収がさらに進むと粒径増大を伴う膨潤となり¹²⁾、粘度へ及ぼす粒径変化の影響が強く表れ始める。**Fig. 12**に示すように微粒子スラリーより粗粒子スラリーの方がその粘度は低いことから、粒径増大による粘度低下効果が、423K以上における長時間の加熱時の粘度上昇を抑制したものと思われる。

以上、加熱に伴うスラリーの粘度変化は複雑であるが、**Fig. 11**に示したように溶媒吸収による固体体積濃度の変化のみからでも、加熱に伴うスラリー粘度の変化はおおむね表すことができ、石炭の溶媒吸収現象がスラリー粘度上昇の主要な原因であることは確かである。

ある。

すなわち、炭素含有率が80%付近の亜歴青炭から歴青炭クラスの石炭スラリーの場合、加熱により石炭が溶媒を吸収し、粒子内に吸収された溶媒は流動に寄与できないばかりか粒子体積濃度を増加させ、その結果、加熱によるマトリックス粘度の低下を上回ってスラリー粘度が上昇したと結論される。

Fig. 12 Effect of grain size of coal on apparent viscosity of 33.3 wt% Wandoan coal slurry at 323 K

5. 結 論

種々の石炭と水素化アントラセン油のスラリーを323～473Kの温度範囲で加熱し、その間のスラリーの見掛け粘度の変化と性状の変化を調べた。その結果、ワンドアン炭や三池炭等の亜歴青炭から歴青炭クラスの石炭スラリーでは、373K以上の加熱によりその見掛け粘度が上昇し、加熱温度および石炭濃度が高いほど粘度上昇の程度も大きかった。他方、より低石炭化度の太平洋炭スラリーでは粘度上昇は小さく、また高石炭化度の半無煙炭のビートリス炭スラリーでは全く粘度は上昇しなかった。粘度上昇の大きな石炭ほど溶媒に溶解することが確かめられたが、この石炭溶解による粘度上昇への影響はそれほど大きくなく、加熱時に石炭が溶媒を吸収して粒子体積濃度を増加させることがスラリー粘度上昇の主原因であることがわかった。これに加えて溶媒吸収と共に起こるスラリーの凝集構造の発達や、石炭の粒度分布の変化もスラリー粘度に複雑に影響することも認められた。今後は石炭の化学構造と溶媒吸収挙動との関係を明らかにすることが重要である。

Nomenclature

C_v : volume fraction of coal in slurry	(—)	W_o : weight of oil adhered on the surface of dry coal	(—)
C_w : weight fraction of coal in slurry	(—)	of a unit weight	(—)
R_w : rate of weight increase of coal	(—)	η_o : viscosity of oil	(Pa·s)
T : temperature	(K)	η_s : apparent viscosity of slurry	(Pa·s)
W_f : weight of filtrate	(g)	ρ_c : density of coal	(g/cm ³)
W_{fc} : weight of filter cake	(g)	ρ_o : density of oil	(g/cm ³)

References

- Thurgood, J. R., R. W. Hanks, G. E. Sawald and E. L. Young blood : *AIChE. J.*, **28**, 111(1982)
- Okutani, T., S. Yokoyama and Y. Maekawa : *Fuel*, **63**, 164(1984)
- Tsutsumi, A. and K. Yoshida : *Fuel*, **65**, 906(1986)
- Deng, C. R., T. Nio, Y. Sanada and T. Chiba : *Fuel*, **68**, 1134(1989)
- Cohen, A. and D. Richon : *Fuel*, **65**, 117(1986)
- Sakaki, T., M. Shibata and S. Arita : *J. Fuel Soc. Jpn.*, **66**, 365(1987)
- Nakada, M., T. Sakaki and S. Arita : Preprint of the 23th Sekitan Kagaku Kaigi, Japan, p.163, Fukuoka(1986)
- Inukai, Y., Y. Adachi, M. Shibata and S. Arita : *J. Fuel Soc. Jpn.*, **65**, 329(1986)
- Kimura, H. and S. Fujii : "Sekitan Kagaku to Kogyo", p.201, Sankyo Shuppan(1979)
- Marzec, A. and W. Kisielow : *Fuel*, **62**, 977(1983)
- Sakaki, T., S. Arita and H. Kakiyama : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **10**, 1212(1984)
- Sakaki, T., M. Shibata, Y. Adachi and H. Hirose : Preprint of the 24th Kagaku Kogaku Autumn Meeting, Japan, p.437, Nagoya(1991)