

# 水溶性高分子を用いた脱灰炭—水スラリーに関する研究

福永 公寿\*・中井 成行\*\*・沢田 守彦\*\*・木村 允\*

Study on Deashed Coal-Water Slurry Prepared with Water-Soluble Polymer

Kimitoshi FUKUNAGA, Shigeyuki NAKAI, Morihiko SAWADA and Makoto KIMURA

## Abstract

The preparations of stable and nonviscous deashed coal-water slurry (CWS) with water-soluble polymer and surface active agent have been studied. The effects of species of polymer and surface active agent, polymer concentration, and deashed coal concentration on the settling stability and fluidity of CWS were experimentally determined. It was found that the most desirable polymer for producing both settling stability and fluidity of CWS was the equivalent Xanthangum-Locust bean gum mixture (X-LB (1:1) mixture), which forms aqueous solutions exhibiting significant yield value at low concentrations. By addition of the correct amount of X-LB (1:1) mixture and using suitable surface active agent, a practical static stability can be developed in most CWSs, but normally with some sacrifice in fluidities depending on coal concentration.

## 1. 緒 言

高濃度石炭—水スラリー (CWS; Coal Water Slurry) は従来の低濃度微粉炭—水スラリーや石炭—油スラリー (COM) と違って、石炭濃度を70~80wt %まで高めて高能率輸送を行うと同時にスラリー状態のまま燃焼を可能にするもので、将来的には発電・一般工業用ボイラーで重油の代替として使用できる可能性が高く、現在、スラリー調製技術と燃焼技術の両面からの研究が積極的に進められている<sup>1)</sup>。CWSを調製する上でまず重要なのは石炭粒子分布の調節で、大きな粒子の間隙に小さな粒子を詰め込むことで高濃度化が可能となるが、今度はスラリーの流動性と安定性が問題になる。30%程度の水だけでは流動性を得るには不十分であり、添加剤を加えて表面電位を調製して粒子が反発し合うようにすることと、石炭の親水性を高めて石炭粒子表面に薄い水膜を形成させて粒子の流動性を良くすることが必要になる。また製造時には良好に分散していた石炭粒子も時間が経過すると比重差のために、ゆっくりと沈降し、最終的に脱水した堅い沈降層を生じる可能性が大きい。石炭粒子が長期間沈降しないためには、粒子相互の分散による安定化と粒子相互の作るネットワーク構造 (弱い凝集体) による安定化

が必要である。しかし、この相反する性質である分散力と凝集力とを同一分子内に適度に合わせもつ添加剤はなかなか存在せず、現在最も切望されている開発目標となっている。

そこで、本研究では粒子と媒体との間に化学的相互作用が無いと仮定した場合、懸濁固体粒子の沈降作用力と同等かそれ以上の降伏値またはみかけの降伏値を有する水溶性高分子を用いて微粉炭を懸濁させれば、原理的に、炭種によらず沈降に対して安定なCWSが得られるという想定のもとに、各種の高分子水溶液の流動特性を測定し、その溶液で実際に調製した脱灰炭CWSの安定性および流動性との関連について検討し、添加剤選定に対する知見を得ようとした。

## 2. 試 料

### 2.1 水溶性高分子

溶質として用いた水溶性高分子は燃料用添加剤であるので、炭素、水素、酸素原子から成り、できるだけ硫黄や窒素原子、金属を含まないものを選び、次のものを用いた。天然高分子：グアガム (メイプロ<sup>(株)</sup>製 EMCO GUM CSC)、ローカストビーンガム (メイプロ<sup>(株)</sup>製 EMCO GUM FLEUR M-175、同 MEY-PRODYN 200)、トラガントガム、ザンサンガム (ケルコ<sup>(株)</sup>製 KELZAN、同 KELZAN D、同 KELZAN F、同 KELFLO、同 KELZAN M、同 KELZAN S、同 KELZAN K9C57、同 KELTROL)、アルギン酸ナ

\*化学工学科

\*\*宇部興産<sup>(株)</sup>、中央研究所

トリウム (和光純薬(株)製, 粘度法による<sup>2</sup>分子量10.85万); 半合成高分子: カルボキシメチルセルロース(ダイセル(株)製, 粘度法による<sup>3</sup>重合度1,000), グアガム加水分解物(メイプロ(株)製 MEYPRO-GAT90), ヒドロキシプロピル化グアガム(メイホール(株)製 GUAR GUM ID-059, 同 JAGUAR-HP-11), カルボキシメチル・ヒドロキシプロピル化グアガム(メイホール(株)製 JAGUAR-CMHP), アルギン酸カリウム(ケルコ(株)製 KELMAR, Na 塩として測定した分子量<sup>2</sup>10.98万), アルギン酸アンモニウム(ケルコ(株)製 SUPERLOID), アルギン酸プロピレングリコール(ケルコ(株)製 KELCOLOID-DH); 合成高分子: ポリビニルアルコール(半井化学(株)製, 重合度2000), ポリエチレンオキシド(和光純薬(株)製, 重合度2万), ポリビニルピロリドン(東京化成(株)製, 分子量4万), ポリエチレンイミン(東京化成(株)製, 分子量4.5万), ポリアクリル酸ナトリウム(片山化学(株)製, 粘度法による<sup>4</sup>分

子量146万), ポリアクリルアミド(和光純薬(株)製, 粘度法による<sup>5</sup>分子量21万).

## 2.2 脱灰炭

脱灰炭は原料炭を湿式粉碎後, 重油を用いてオイル・アグロメレーション法により石炭と灰分を分離したものであるが, 実際に調整した後で重油含量を定量するのは困難なので, 水で洗炭し粒度を調整した石炭粉末に重油(A重油:C重油:3:1)含量が4.0wt%となるように添加して調整した. 炭種は同じで粒度分布の異なるA炭とB炭を主に使用し, 炭種がA,Bと異なるC炭には重油を加えないでそのまま使用した.

灰分はA炭,B炭,C炭でそれぞれ2.71, 2.76, 0.97%で, 平均粒径はそれぞれ19.46, 11.32, 56.43 $\mu\text{m}$ , 密度はそれぞれ1.42, 1.42, 1.43 g/cm<sup>3</sup>であった. 島津遠心沈降式粒度分布測定器 CP-50 で測定した各脱灰炭の粒度分布を Fig. 1 に示す.

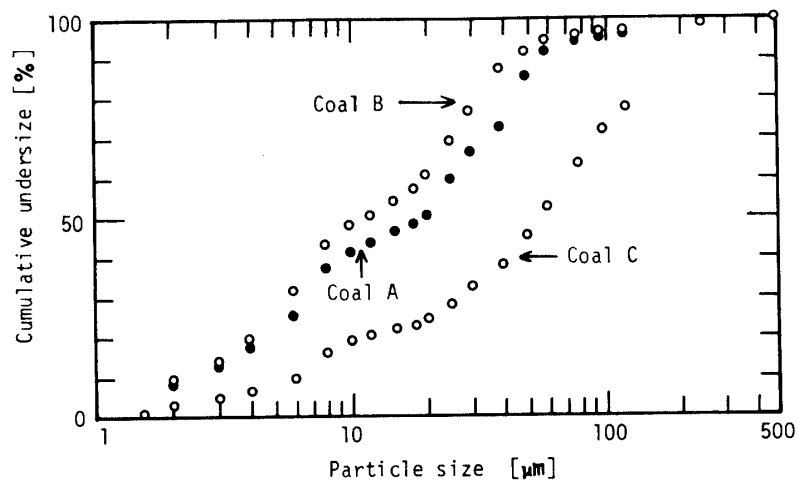


Fig. 1 Particle size distribution of "deashed coal A, B, C"

## 2.3 界面活性剤

CWS に添加した界面活性剤は非イオン系のものとしてポリ(オキシエチレン)ノニルフェノールエーテル(以下 PEONOP と略記する)(三洋化成(株)製 NONYPOL400, HLB=17.8), KOAL500A(花王(株)製), およびポリ(オキシエチレン)-ポリ(オキシプロピレン)ブロックポリマー(旭電化(株)製 PLURONIC F108), アニオン系のものとしてリグニスルホン酸ナトリウム(東京化成(株)製)と SANMOLIN OT-70(三洋化成(株)製)とを用いた.

## 3. 実験

### 3.1 高分子水溶液の流動特性

各種高分子の0.1~1.0wt/vol%水溶液を調製した

のち, E型粘度計(東京計器 VISCONIC ED型)で20~50°Cにおける流動特性を測定した.

### 3.2 CWS の調整

所定濃度の高分子水溶液を調整し, ホモディスパー(特殊機化工業 DH-L型)を用いて石炭濃度を所定濃度(一般には57wt%, これを実質濃度が50wt%程度になる)に設定して, 界面活性剤を石炭に対し0.5wt%添加してスラリー化した. 調整したCWSの実際の石炭濃度は110°Cで恒量になるまで加熱して蒸発水量を求めることにより測定した.

### 3.3 CWS の粘度測定

調製したCWSの粘度はB型粘度計(東京計器製, ローターNo.3~4使用)あるいはBH型粘度計(東京計

器製, ローターNo.6 使用) を用いて室温で測定した。

### 3.4 CWS の沈降安定性

調整した CWS の沈降安定性は Fig. 2 に示すような安定性試験管に入れ, 石炭-水界面の沈降の経時変化を測定することにより評価した。

## 4. 実験結果

### 4.1 高分子水溶液の流動特性

各種高分子水溶液に対して測定した流動曲線から, キャソンプロット (Fig. 3 にその 1 例を示す) の外挿により各高分子水溶液の降伏値を求めた。実測した各高分子水溶液の降伏値を Table 1 に示す。表に記載のない高分子水溶液は 1.0wt/vol 以下の濃度では降伏値をまったく持たず, ニュートン流体とみなせる。

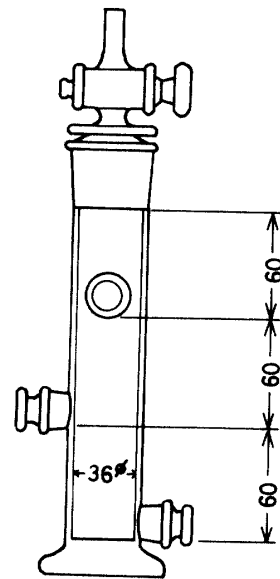


Fig. 2 Sedimentation cylinder

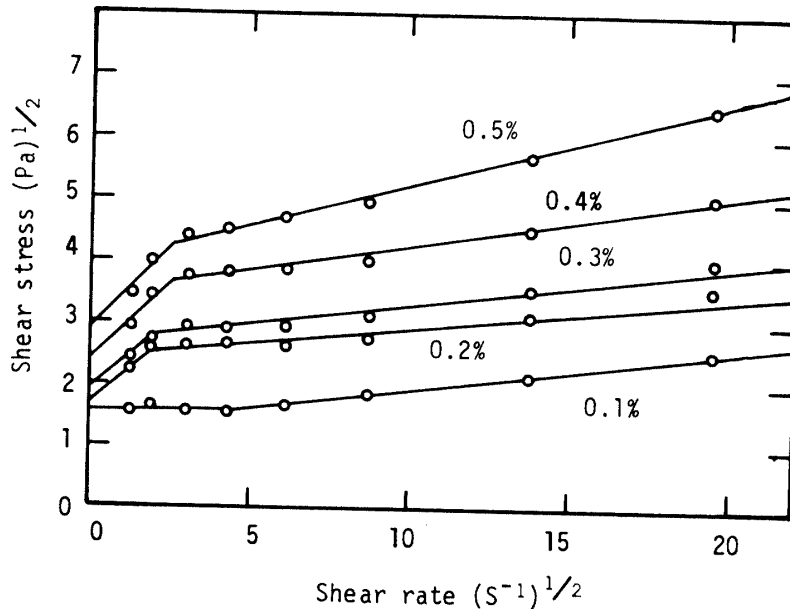


Fig. 3 Flow curve of xanthangum (KELZAN D)-locust bean gum (MEYPRODYN) mixture (1:1) (20°C)

### 4.2 CWS の沈降安定性

次に各 0.5wt/vol % 高分子水溶液を用いて, 設定石炭濃度 57wt % (この設定値で実質濃度が約 50wt %) の脱灰炭 A の CWS を実際に調製して沈降安定性を調べた。この実験では添加界面活性剤は非イオン系の PEONP (HLB=18.9) に固定した。実験当初は Fig. 2 の沈降管の 3 部分から CWS を抜きとり, 各部分の石炭濃度を測定してその濃度分布から安定性を比較しようと考えたが, 固-液界面が明瞭で沈降がよく観察できるので, 固-液界面の低下速度を実測することにより安定性を比較した。Fig. 4 に, このようにして得た調製した CWS の 3 つの典型的な沈降状況を示す。

タイプ I は高分子を添加せず界面活性剤だけを添加したときの沈降状況とほとんど同じもので, ポリビニルアルコール, ポリビニルピロリドン, ポリエチレンオキシド, ポリアクリルアミド, MEYPRO-GAT90, EMCO GUMCSC, JAGUAR HP-11, トラガントガム, GUAR GUM HD-059 (このグアガムで調製した CWS は早くから沈降しはじめるが, 沈降速度はかなり遅く, 10mm 沈降するのに約 1 ヶ月かかる), カルボキシメチルセルロースなどが含まれる。タイプ II は 1 ~ 2 週間の間は沈降がまったくみられず, その後ゆっくり沈降するもので, KELZAN, KELZAN D, KELZAN F, KELFLO, KELZAN M, KELZAN S, JAG-

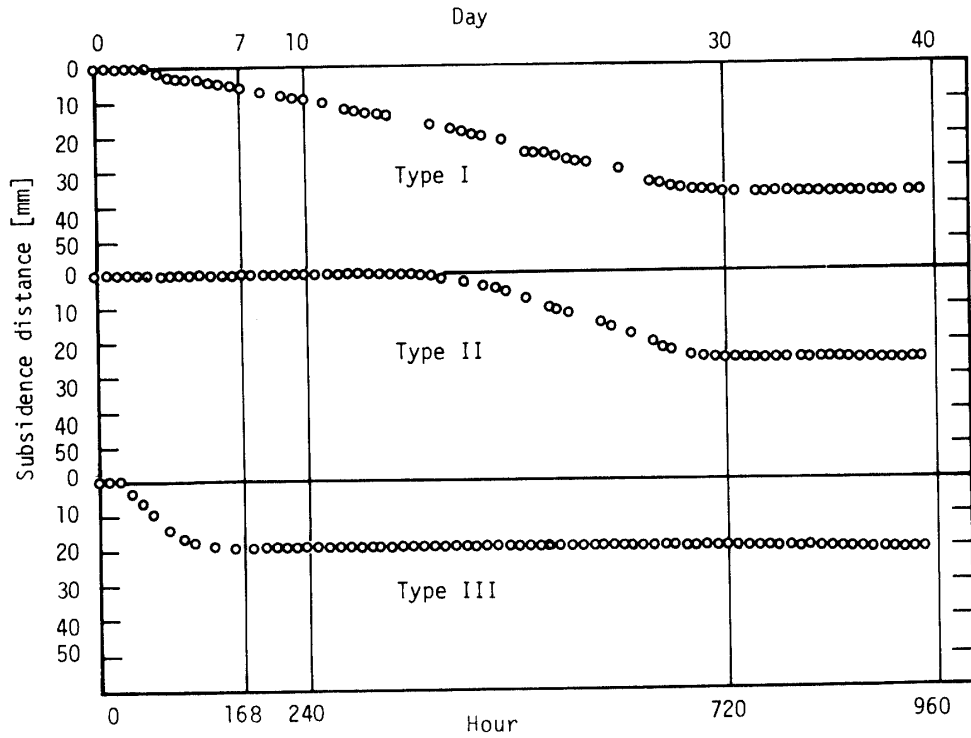


Fig. 4 Sedimentation of coal A in CWS

Table 1 Yield values (mpa) of various aqueous polymer solutions

Polymer	Temp.(°C)	Polymer conc. (wt/vol%)			
		0.1	0.33	0.5	1.0
Sodium alginate	20	1	6	9	30
	30	0	1	4	19
Locust bean gum					
EMCO GUM FLERU M-175	30	0	0	1	16
MEYPRODYN	30	2.7	3.5	9.2	-
Guar gum					
EMCO GUN CSC	30	4	25	49	90
Guar gum derivatives					
MEYPRO-GAT	30	1	4	9	20
GUAR GUM ID-059	30	2	9	16	90
JAGUAR-HP-11	30	4	12	42	169
JAGUAR-CMHP	20	25	42	100	-
	30	34	49	100	-
Gum traganth	30	3	45	72	132
Carboxymethyl cellulose	30	0	0	4	49
Xanthan gum					
KELZAN	20	225	812	3600	7230
	30	196	1290	3030	11700
KELZAN D	20	144	780	2600	3720
	30	172	729	2240	3720
KELZAN F	20	169	784	1940	13200
	30	169	625	1680	12100

KELZAN M	20	289	1060	1600	3600
	30	13	784	2120	3030
KELZAN S	20	144	780	2600	3720
	30	172	729	220	3720
KELFLO	20	144	1060	2030	8650
	30	100	992	1230	11000
Sodium polyacrylate	30	441	1520	4230	7740

UAR-CMHP, アルギン酸ナトリウムが含まれる。タイプIIIは無添加のときよりも沈降が速められ、沈降層がかなり厚くなっている。このタイプに属するものにはポリアクリル酸ナトリウムとポリエチレンイミンがあった。

次に、かなり安定なCWSを与えるタイプIIに属する0.5wt/vol%の水溶性高分子を用いて、今度は脱灰炭BのCWSを脱灰炭Aの場合とまったく同様に調製し、沈降が全然認められなかった日数を調べたところ、KELZAN 12日、KELZAN D 8日、KELZAN F 10日、KELFLO 12日、KELZAN M 13日、JAGUAR-CMHP 9日、アルギン酸ナトリウム10日と、と脱灰炭Aの場合とほぼ同一の結果が得られた。

#### 4.3 0.5wt/vol 高分子水溶液で調製した CWS の流動性

ザンサンガムや変性グアガム (JAGUAR-CMHP), アルギン酸ナトリウムの0.5wt/vol %水溶液を用いて, かなり安定性の良いCWS (これら1週間以上完全に沈降のないCWSは完全に沈降してしまうまでには約1ヶ月を要し, その間は堅い脱水層の形成も緩慢であり, 実質的に1ヶ月程度は安定と言える) が得られることがわかったので, これらの水溶性高分子と

Table 2 Apparent viscosity of CWS prepared with 0.3wt/vol% sodium alginate and various surfactants measured by B-type rheometer at 22°C

Surfactant <sup>a)</sup>	Conc. of Coal wt%	pH of CWS	Apparent viscosity (mpa.s) <sup>b)</sup> shear rate (s <sup>-1</sup> )			
			1.29	2.58	6.45	12.9
Sodium lignin sulfonate	44.6	7.1	19700 (13000)	12650 (9400)	7540 (6720)	5600
NONYPOL 400	45.3	7.4	37900 (33700)	23250 (22500)	14200 (14000)	-
PLURONIC F108	55.4	7.3	7200 (5000)	5000 (3700)	3060 (2640)	2150
KOAL 500A	52.9	7.2	5200 (3500)	3500 (2600)	2100 (1760)	1460
SANMOLIN OT-70	55.3	7.5	imeasurably large			

Table 3 Apparent viscosity of CWS prepared with 0.5wt/vol% xanthan gum (KELZAN) and various surfactants measured by B-type rheometer at 22°C

Surfactant <sup>a)</sup>	Conc. of Coal wt%	pH of CWS	Apparent viscosity (mpa.s) <sup>b)</sup> shear rate (s <sup>-1</sup> )			
			1.29	2.58	6.45	12.9
Sodium lignin sulfonate	52.1	7.4	33800 (26600)	21250 (17300)	10880 (9960)	6830
NONYPOL 400	50.9	7.4	23000 (20600)	14200 (13150)	7800 (7460)	4920
PLURONIC F108	50.8	7.4	15500 (14300)	9800 (9100)	5340 (5120)	3380
KOAL 500A	50.0	7.4	14200 (12000)	8600 (8000)	4600 (4420)	2920
SANMOLIN OT-70	51.3	7.5	35500 (28800)	19600 (17750)	10560 (10240)	8450

PEONPを用いて調整したCWSの流動性がどの程度か知るためB型粘度計で測定した。

アルギン酸ナトリウムとJAGUAR-CMHPで調製

したCWSはB型粘度計で測定不可能なほど粘度が高く, またKELZANでの調整CWSもCWSの目標とされている室温で1,000~2,000mpa・sの値と比較するとはるかに大きい (Table 2 および Table 3)。

#### 4.4 CWSの流動性におよぼす添加剤の効果

粒度分布の調整によりCWSの高濃度変化は可能になるがそのままでは良好な流動性は得られず, 添加剤が必要とされる<sup>9)</sup>。添加剤には石炭スラリーを高濃度化するための粒子の分散効果と, 粒子の沈降を防止するための静的安定効果の2つが必要とされ, 各方面で多くの研究がなされているが特許との関連もあり, 添加剤の詳細については明らかにされていない現状にある。

そこで, ここではCWSの安定性は水溶性高分子の添加により得られたものと考え, さらに界面活性剤を添加することより流動性が改善できるものと考え, 代表例として5種類の界面活性剤を添加した脱灰炭BのCWSを, 0.3wt/vol %アルギン酸ナトリウムおよび0.5wt/vol %ザンサンガム (KELZAN)を用いて調製してその流動性を比較した。得られた結果をTable 2とTable 3に示す。

ここで調整したCWSはいずれも回転粘度計でローターの回転数を低い方から高い方へ上昇させ, 最高回転数に達した後, 逆に下降させて流動曲線をプロットすると, 上昇曲線と下降曲線が同じ径路を通らずにヒステリシスループを描き, 下降曲線が上昇曲線の下にくるチキソトロピー性を示している。チキソトロピーは分散系液体に多く見られる現象で, 上昇曲線は構造破壊により擬塑性と同様な流動特性を示すが, 下降曲線に入ったときは構造の回復が遅れるため, 薄井ら<sup>7)</sup>も脱灰炭のモデルとして石油コークスを用いたCWSがチキソトロピー性を有することを報告している。

Table 2, 3から添加した界面活性剤のうちではKOAL 500 AとPLURONIC F 108がCWSの粘度を著しく下げ, とくにKOAL 500 Aの粘度低下効果は大きいことがわかった。一方, アニオン系の界面活性剤は効果的でなく, 中でもSANMORIN OT-70は著しく堅いCWSを与えた。これは石炭のないアルギン酸ナトリウム水溶液に添加するだけでゲル化が起こることが確認できたので, 添加高分子とSANMORIN OT-70との間に何らかの化学反応が起こっているためと考えられる。

## 5. 考 察

## 5.1 高分子水溶液に必要な降伏値

Charm と McComics<sup>9)</sup>は懸濁固体粒子の沈降作用力  $F$  は(1)式で表わされるとした。

$$F = 1/3 \cdot D_p(\rho - \rho_0)g \quad (1)$$

ここで、 $F$ は粒子の沈降作用力(dyn/cm<sup>2</sup>)、 $D_p$ は固体粒子の直径 (cm)、 $\rho$ は固体粒子の密度 (g/cm<sup>3</sup>)、 $\rho_0$ は懸濁媒体の密度(g/cm<sup>3</sup>)、 $g$ は重力加速度(980cm/s<sup>2</sup>)である。

原理的にこの沈降作用力  $F$  と同等かそれ以上の降伏値を有する媒体を懸濁媒体に用いると固体粒子の沈降は生じないことになる。一方、Meyer ら<sup>9),10)</sup>も同様の考で球形粒子の永久懸濁のために媒体が必要とする理論的最小降伏値  $F'$ を(2)式で求め、石英砂粒子などの懸濁安定化の実験に適用して良好な結果を得ている。

$$F' = 4/3 \cdot \gamma(\rho - \rho_0)g \quad (2)$$

ここで、 $F'$ は永久懸濁のための理論的最小降伏値(dyn/cm<sup>2</sup>)、 $\gamma$ は固体粒子の半径 (cm)、 $\rho$ は固体粒子の密度 (g/cm<sup>3</sup>)、 $\rho_0$ は媒体の密度 (g/cm<sup>3</sup>)、 $g$ は重力加速度 (980cm/s<sup>2</sup>)である。

本研究で用いた脱灰炭 A, B については  $\rho = 1.42$  (g/cm<sup>3</sup>) であるので  $\rho_0 = 1.00$  (g/cm<sup>3</sup>) とし(すべての高分子水溶液の  $\rho_0$  を実測して 1.000~0.997 の

Table 4 Theoretical yield value for permanent suspension vs. particle diameter of deashed coal A or B

Diameter ( $\mu\text{m}$ )	11	32	46	100	200	300	400	500
Yield value (mpa)								
$F$ (eq.1)	15.5	26.7	137	274	412	549	686	686
$F'$ (eq.2)	31.1	53.4	274	549	823	1098	1372	1372

値であることを確認した) 計算した代表的な粒径の石炭に対する  $F$  と  $F'$  の値 (mpa) を Table 4 に示す。なお、(1)式、(2)式より明らかなように  $F'$  は  $F$  の 2 倍になっているが、この表より石炭の最大粒子に対して必要とされる理論最小降伏値がよみとれる。(石炭 C の密度は 1.43 (g/cm<sup>3</sup>) であり脱灰炭 C に対しても  $F$  と  $F'$  の値はほとんど同じと考えてよい)。

0.5wt/vol % 高分子水溶液を用いて実際に調製した CWS の沈降安定性をみた実験結果から、小さな降伏値をもちながら CWS を安定化するアルギン酸ナトリウム (20°C で 9 mpa) および JAGUAR-CMHP (20°C で 100mpa) と、大きな降伏値を有しながら CWS 安定

化効果のないポリアクリル酸ナトリウム (20°C で 4230 mpa) の例外を除くと、CWS 安定化に有効な水溶性高分子はすべて大きな降伏値を有する (20°C で 1,600~3,600mpa, ただし界面活性剤不在下) ゼンサンガム類であることがわかった。これらの事実は Table 1 と Table 4 から、脱灰炭の永久懸濁のため媒体に必要な降伏値として平均粒径に対する値ではなく、存在する最大粒径 (ここでは 300~500 $\mu\text{m}$ ) に対する理論値を用いるとよく説明できる。

ほとんど降伏値をもたない 0.5wt/vol % アルギン酸ナトリウムおよび変性グアガムの JAGUSR-CMHP は両方とも分子内にカルボキシル基を有する高分子電解質で、カルシウムイオンなどの 2 価の金属イオンと反応してゲル化するため、安定ではあるが流動性の乏しい CWS を生成した (4.3 参照) ものと考えられる。両方の高分子とも極端に灰分の少ない脱灰炭の CWS ではまったく安定化効果のない事実もこれを裏付けている。一方、ポリアクリル酸ナトリウムは次で述べるように、凝集剤として作用し、逆に石炭の沈降を促進していると考えられる。

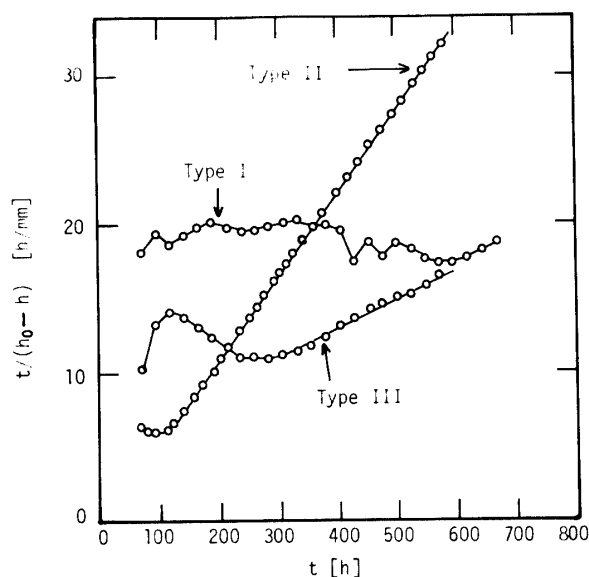


Fig. 5 Typical dependencies of  $t/(h_0-h)$  on  $t$  for CWSs prepared with 0.5 wt/vol% aqueous polymer solutions

## 5.2 CWS の沈降速度

Smellie と LaMer<sup>11)</sup>は凝集剤による比較的高濃度スラリーの沈降に対して(3)式を提出し、(3)式のプロットが正の傾きをもつ直線になると典型的な凝集沈降で  $\beta$  の値が大きいほど凝集剤の効果が大きいと述べている。

$$t/(h_0-h) = \alpha + \beta t \quad (3)$$

ここで、 $h_0$ は沈降層の初期高さ、 $h$ は時間 $t$ 後の沈降層高さ、 $\alpha$ と $\beta$ は時間に無関係な定数である。

そこで、各種の0.5wt/vol%高分子水溶液(添加界面活性剤はPEONOP)を用いて調製した脱灰炭AのCWSの沈降極性から $t/(h_0-h)$  vs.  $t$ のプロットを行なうとその形状はFig.5に示すように、3つの型に大別できることがわかった。

Iのタイプの高分子は石炭粒子だけの沈降と同じ挙動を示すもので、石炭粒子の沈降に対しほとんど影響をおよぼさないものと思われる。IIIのタイプのプロットは典型的な凝集沈降であり、ポリエチレンジアミンはカチオン型、ポリアクリル酸ナトリウムはアニオン型の高分子凝集剤として作用して石炭の沈降を促進しており、 $\beta$ 値の大きいポリアクリル酸ナトリウムの方が凝集作用が強いと思われる。IIのタイプの高分子はIとIIの中間の性質を示すもので、弱アニオン性の多糖類がこれに多く属している。これらI~IIIのタイプに属する高分子の種類は4.2の実験結果における沈降状況の分類I~IIIにまったく対応していることがわかった。

### 5.3 低濃度で大きな降伏値を有する水溶性高分子の探索

今までの結果から、ほぼ理論どおりに大きな降伏値をもつ分散媒を用いれば石炭粒子の沈降を防止できることがわかった。しかし、0.5wt/vol%の高分子水溶液で調製したCWSはあまりにも粘稠で流動性が良くない。CWSの粘度を下げるには分散に用いる高分子水溶液の濃度を下げればよい。しかしTable1からもわかるように高分子水溶液の降伏値の大きさはその濃度に比例しているの、濃度の低下とともに安定化効果は減少する。たとえば0.1wt/vol%KELZANとKOAL500Aで調製したCWS(石炭濃度50.6%, PH7.4)の24°Cにおける粘度はざり速度1.29, 2.58, 6.45, 12.90  $s^{-1}$ に対してそれぞれ1,500 (1,200), 1,150 (1,000), 800 (740), 600  $mpa \cdot s$ (括弧内の値は回転数を下降させたときの測定値)と低粘性であったが、沈降安定性は無添加の場合とほとんど同じであった。また、アルギン酸ナトリウムは0.35wt/vol%まで濃度を下げる(石炭濃度51.2%)とすでに沈降安定性をもたないことがわかった。

Rees<sup>12-14)</sup>およびKovacs<sup>15)</sup>はゼンサンガムとローカストビーンガムとを混合すると低濃度で著しい粘度増加が起こることを報告した(この混合物をX-LB混合物と略記する)。X-LB混合物のゲル形成機構についてはFig.6に示すように、ローカストビーンガムの“なめらかな部分(主鎖の置換基のない部分)”がゼン

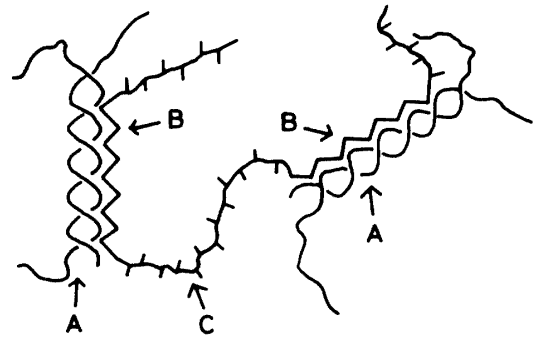


Fig. 6 Cross-linking of helical polysaccharide (A) (xanthan gum) by binding of smooth regions of galactomannan (B) (locust bean gum). The parts of galactomannan which carry grouped galactose substituents and which termed hairy regions (C) form flexible connections between helices

Table 5 Yield value of Xanthangum-Locust bean gum mixture (1:1)

Xanthan gum	Locust bean gum	Total conc. of gum (wt. vol%)	Yield value (map)		
			20°C	30°C	50°C
KELZAN D	MEYPRODYN	0.1	2403	1638	185
		0.2	2856	2403	449
		0.3	3610	3803	593
		0.4	5664	5664	843
		0.5	8056	8352	1716
KELZAN K9C 57	MEYPRODYN	0.1	2890	1626	63
		0.2	4410	2341	107
		0.3	5406	2756	348
		0.4	6250	4623	490
		0.5	10563	6656	828
KELZAN K9C 57	MEYPRODYN <sup>a)</sup>	0.1	757	—	—
		0.2	2657	—	—
		0.3	3063	—	—
		0.4	5163	—	—
		0.5	6554	—	—

サンガムの二重らせんと結合することによる架橋三次元構造の発現によるものとされ、熱可逆的であると言われている。そこで、まずゼンサンガムとしてKELZAN DとKELZAN K9C57を、ローカストビーンガムとしてMEYPRODYNを用い、0.1~0.5wt/vol%(総濃度)のX-LB等量混合水溶液の20~50°Cにおける流動曲線を4.1と同様にE型粘度計で測定し、降伏値を求めた。その結果をTable5に示す。ざり速度191.5 $s^{-1}$ 、30°Cでの粘度測定値をみるとゼンサンガム

(KELZAN D, KELZAN K9C57) 単独では、0.1wt/vol %でそれぞれ8.0, 8.8mpa・s, 0.3wt/vol %でそれぞれ20.5, 22.3mpa・s, 0.5wt/vol %でそれぞれ26.2, 35.3mpa・sであり、一方ローカストビーンガム (MEYPRODYN) 単独では0.1wt/vol %で2.7mpa・s, 0.3wt/vol %で3.53mpa・s, 0.5wt/vol %で9.21mpa・sであり、同濃度の X-LB (1 : 1) 混合水溶液のそれはそれぞれ18.1, 51.9, 97.5mpa・sとザンサンガム単独よりも数倍大きくなっていることがわかる。50°Cでは X-LB 混合水溶液の粘度はそれぞれ0.1, 0.3, 0.5wt/vol %で10.1, 30.1, 38.9mpa・sと、両方の単独成分の粘度の和にほぼ等しい値に減少しており、架橋三次元構造の発現が熱可逆であることを裏付けている。また界面活性剤(ここでは KOAL 500A)が存在すると高分子水溶液の粘度はやや減少し、結果として Table 6 のようにその降伏値もやや小さくなっている。このようなデータは X-LB 混合物がザンサンガム単独よりも低濃度で大きな降伏値を持ち、また高温になるとさらに粘度が低下する性質を有し、CWS の分散剤としての要件を備えていることを示唆している。

5.4 X-LB 混合溶液を用いて調製した CWS の安定性と流動性

そこで、X-LB 等量混合物と KOAL 500A を用いて調製した CWS (石炭濃度約50wt %) の沈降状況を

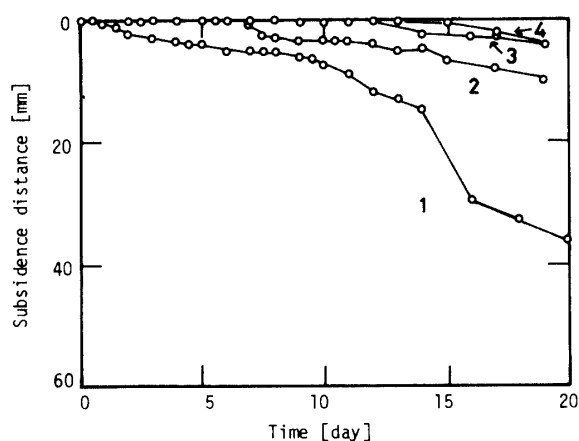


Fig. 7 Subsidence distance of CWS prepared with X (KELZAN D)-LB (MEYPRODYN) mixture (1 : 1) vs. time  
 1: 0.1wt/vol% 2: 0.2wt/vol%  
 3: 0.3wt/vol% 4: 0.4wt/vol%, 0.5wt/vol%

Fig. 7 に、流動曲線を Fig. 8 に示す。これらの結果から石炭濃度約50wt %では X-LB 混合物の0.2~0.5 wt/vol %水溶液で調製した CWS は流動性も安定性

Table 6 Moony's parameter (K) and Roscoe's parameter (K) of CWS prepared with X-LB (KELZAN D-MEYPRODYN) (1 : 1) mixture

Conc. of gum (wt/vol%)	Cw (%)	rpm	5	10	20	30	40	50	60	
0.1	(coal B)	n	395	365	277	250	228	212	200	
		ns	53	32	25	15	13	12	12	
		k	0.72	0.94	0.93	1.1	1.1	1.1	1.1	
		K	1.1	1.2	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3	
	(coal C)	n	2830	2100	1670	1540	1370	1280	1250	
		ns	53	32	25	15	13	12	12	
		k	0.94	0.97	0.97	1.0	1.0	1.0	1.0	
		K	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	
	(coal B)	n	930	638	573	460	440	406	380	
		ns	185	140	69	53	40	37	27	
		k	0.43	0.33	0.80	0.94	0.94	0.94	1.1	
		K	0.94	0.90	1.1	1.1	1.2	1.2	1.3	
0.2	(coal B)	n	9500	4700	2750					
		ns	185	69						
		k	1.070	0.998	1.03					
		K	1.36	1.29	1.32					
(coal C)	n	6530	5630							
	ns	185	140							
	k	0.85	0.88							
	K	1.2	1.2							
0.3	(coal B)	n	1400	1080	815	680	600	550	520	
		ns	283	111	74	54	42	35	30	
		k	0.04	0.86	0.92	0.98	1.0	1.1	1.1	
		K	0.93	1.2	1.2	1.2	1.3	1.3	1.3	
	(coal C)	n	10000	8530						
		ns	283	111						
		k	0.85	0.97						
		K	1.2	1.3						
	0.5	(coal B)	n	1720	1414	1030	870	779	715	650
			ns	395	241	145	115	102	82	70
			k	0.26	0.55	0.69	0.73	0.73	0.81	0.84
			K	0.87	0.99	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2

も良好であることがわかった。なお、X-LB 混合物を用いた CWS の調製はまずザンサンガム水溶液に石炭粉末を分散させ、界面活性剤を添加してよくかきまぜたのちに、ローカストビーンガムの水溶液を添加するようにした。最初から X-LB 混合液を調製しておき、石炭粉末を後で添加すると、すでに生成している架橋三次元構造の網の中へ石炭粉末が均一に分散するのが



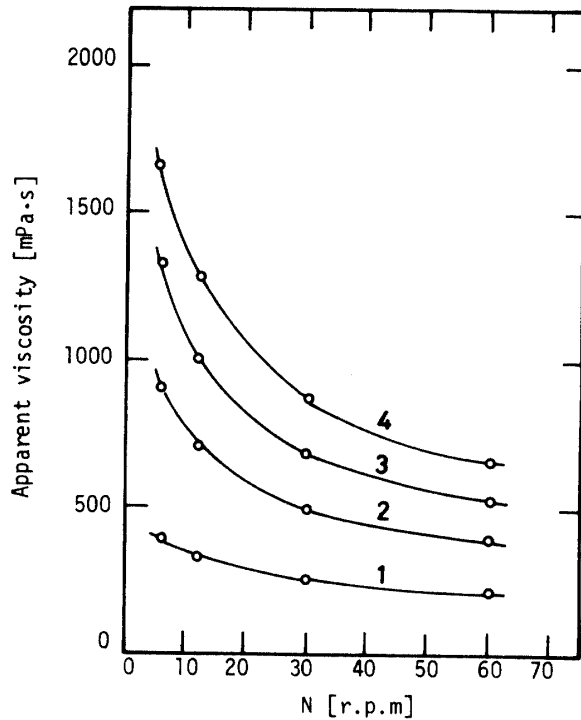


Fig. 8 Apparent viscosity of CWS prepared with X-LB mixtures (shear rate ( $s^{-1}$ )=3.830N)

- 1: 0.1wt/vol%, coal 50.83%, pH6.66
- 2: 0.2wt/vol%, coal 50.45%, pH6.59
- 3: 0.3wt/vol%, coal 50.96%, pH6.46
- 4: 0.5wt/vol%, coal 53.86%, pH6.18

困難になると考えたからであり、事実そうであった。興味あることに、この X-LB 等量混合物で調製した CWS にはヒステリシスがみられず、チキソトロピー性がないことがわかった。このことは石炭粒子が X-LB 架橋三次元構造の中にうまくとり込まれていて、粒子表面を多糖分子鎖が覆う形で存在しているためと予想される。また、降伏値755mpa の0.1wt/vol %の X-LB (KELZAN D - MRYPRODYN) 等量混合物で調製した CWS では石炭の沈降が阻止できていない事実 (Table 5 および Fig. 7 参照) から、永久懸濁に必要な降伏値の理論値としては Meyer らの値  $F^{9),10)}$  の方が適正であると思われる。

### 5.5 CWS の高濃度化

X-LB 等量混合物により理想的な50wt % CWS が得られたので、更に高濃度の CWS の調製を試みた。得られた脱灰炭 A の石炭濃度58.5~66wt %の CWS は10~14日は沈降せず安定性は良好であるが Fig. 9 に示すようにみかけ粘度がかなり大きい。次に重油を含有しない脱灰炭 C の CWS (石炭濃度約64%) を0.1~0.3wt/vol %の X-LB 混合水溶液で調製した。0.1wt/vol %で調製した CWS はゆっくり沈降したが

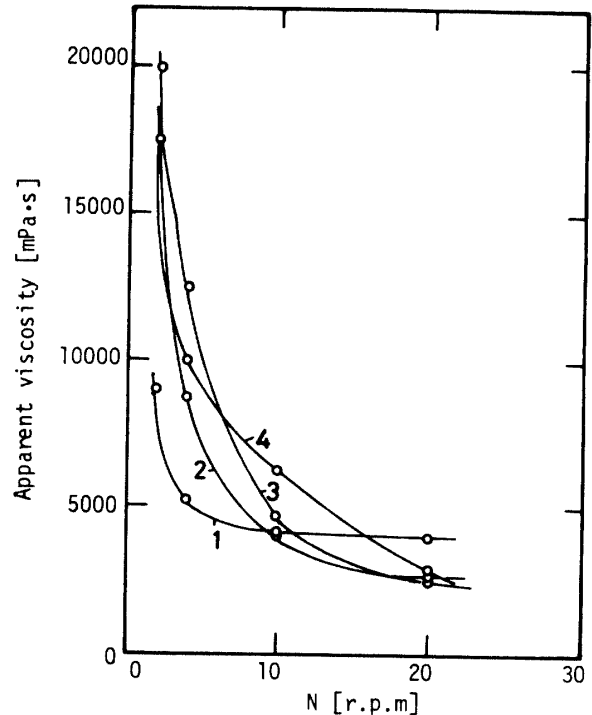


Fig. 9 Apparent viscosity of CWS prepared with X-LB (1:1) mixtures

- 1: 0.1wt/vol% KELZAN - MEYPRODYN, coal 64.3%
- 2: 0.2wt/vol% KELZAN K9C 57-MEYPRODYN, coal 59.9%
- 3: 0.2wt/vol% KELZAN D-MEYPRODYN, coal 58.5%
- 4: 0.2wt/vol% KELTROL-MEYPRODYN, coal 66.3%

安定性の良い0.2と0.3wt/vol %で調製した CWS は Fig. 10 にその流動曲線を示すように著しく流動性が悪かった。

一般に、無添加の CWS が流動性を示す濃度は60wt %付近が限界といわれ、炭種を問わず石炭濃度が60wt %を超えるとみかけ粘度は急激に増大する<sup>10)</sup>。70%を超えるような高い粒子充てん率は粗径粒子の充てん空隙を微径粒子が埋めるような充てん構造を粒径分布の調節によって確保することではじめて可能になり、それに対し Alfred の式や Rosin-Rammler の式のような理論式が提出されている。たとえば、Funk ら<sup>17)</sup>は Alfred の式を用いて粒度分布を調節することにより、無添加で70wt %程度に、また薄井ら<sup>18)</sup>は平均粒径が約  $1 \mu m$  と約  $100 \mu m$  の粗・微二成分粒子を混合するときに、微粒子の方の分率を約20%にすれば理論的に89.6%の濃度になり得ることを示している。この粒子充てん率の増加は必然的に CWS の粘度を高めることになる。著者らが実験に用いた試料炭の粒径分布は A 炭は

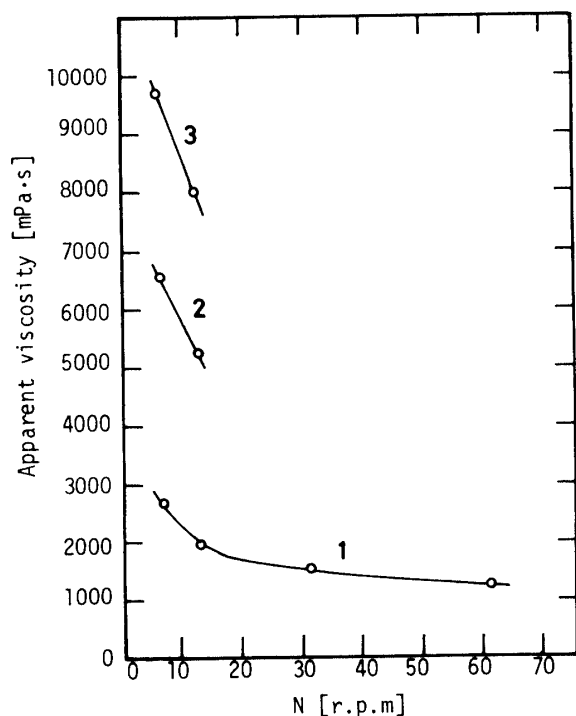


Fig. 10 Apparent viscosity of CWS prepared with coal C and KELZAN D-MEYPRODYN (1:1) mixture

- 1: 0.1wt/vol%, coal 63.8%  
 2: 0.2wt/vol%, coal 64.3%  
 3: 0.3wt/vol%, coal 64.4%

約 8, 20, 40 $\mu$ m にピークをもつ三峰性, B 炭は約 8, 25 $\mu$ m にピークをもつ二峰性, C 炭は粗粒から微粒までほぼ均等に分布している多峰性の分布であり, いずれも理想分布に近いとは言えず, とくに C 炭は高濃度化にまったく適さない分布を有しており, 本研究の意図から, 全体に粒径をさらに小さくした上で粒度分布の最適化を行えば, 高濃度 CWS のある程度の低粘性化の可能性も残されていると考えられる。

#### 5.6 CWS の粘度と分散媒粘度との関係

分散媒粘度に対する懸濁液の相対粘度 ( $\eta_r$ ) と分散媒体積分率との関係を表わした Mooney の式<sup>19)</sup>および Roscoe の式<sup>20)</sup>を薄井ら<sup>21)</sup>のように固体体積分率の代りに重量パーセント  $C_w$  を用いて変換すると, それぞれ(4), (5)式ようになる。

$$\eta_r = \eta_s / \eta = \exp\left\{\frac{2.5(C_w/100)}{1-R(C_w/100)}\right\} \quad (4)$$

$$\eta_r = \eta_s / \eta = [1 - K(C_w/100)]^{-2.5} \quad (5)$$

ここで  $\eta$  は懸濁液粘度,  $\eta_s$  は分散媒粘度,  $C_w$  は固体重量%,  $k$  および  $K$  は定数である。

本研究で実測した石炭濃度の異なる CWS の粘度と,

分散媒粘度から求めた Mooney 式の定数  $R$  と, Roscoe 式の定数  $K$  の値を Table 6 に示す。Table 6 から, 濃度変化の比較的少ないデータからであるが, 炭種によらず, また多糖類濃度によらず, ずり速度の比較的大きな範囲において  $k$  値は 1.1 付近で,  $K$  値は 1.3 付近でよく一致している。薄井ら<sup>21)</sup>は  $C_w = 56 \sim 63\%$  のコールバレー炭の CWS に対して  $k = 1.25$ ,  $K = 1.5$  の値を報告しており, 本研究での値と比較的近い。CWS の粘性についての問題の 1 つは回転粘度計(低ずり速度)による測定結果と流送実験(高ずり速度)から得られる流動曲線が一致するかどうかであるが, 宮崎ら<sup>22)</sup>は COM で, 薄井ら<sup>21)</sup>はコールバレー炭 CWS で, 非常に低ずり速度では問題があるとしながらもその一致性を確認している。通常の管路輸送では CWS はずり速度が比較的大きな領域で流送されることから, 分散媒体の流動特性を知れば, 定数を定めた Roscoe または Mooney の式から各濃度の CWS 粘度が予想できることになる。

#### 5.7 X-LB 等量混合物水溶液から調製した高濃度 CWS の利用の可能性

アメリカの Pittsburgh Energy Technology Center は 1981 年以来, 63% の CWS を 700Hp の水管ボイラーで燃焼していると言われている<sup>23)</sup>ので, 60% 台の濃度の CWS なら X-LB 混合物による CWS の最適条件を更に検討すれば安定性も流動性も良好な CWS が得られる可能性は十分にある。

もう一つの利用法としては, 現在 COM は 70°C で貯蔵・流送されており, その装置がそのまま CWS に流用できるとすると X-LB 混合液で調製した CWS は常温で安定なので, 貯蔵は室温で行ない, 使用前に 70°C に加熱して流動性の改善を計る方法がある。たとえば, 架橋三次元構造の熱可逆性から, 50°C, ずり速度 191.5  $s^{-1}$  では 0.2wt/vol% X-LB 混合水溶液の粘度は単独成分粘度の和にほぼ等しく 13.2 mpa $\cdot$ s であり, Roscoe 式で  $K = 1.3$  として  $C_w = 60.0, 65.0, 70.0$  の CWS 粘度を予想するとそれぞれ 581, 1356, 5432 mpa $\cdot$ s となり, 65% 濃度でも十分良好な流動性を有することになる。また 70% 濃度でも実際の管路輸送ではもっとずり速度が大きい領域になるであろうから, もっと流動しやすくなる可能性がある。しかしながら, CWS の燃焼の研究からはフライアッシュ中の未燃焼炭素濃度は CWS 粘度の低いほど低下すると言われ<sup>23)</sup>, CWS 粘度低減の重要性が指摘されており, 水溶性媒体の降伏値で CWS の安定性を得ることは数種類の多糖類で可能であることがわかったが, X-LB 混合物以下の低濃度で大きな降伏値を有する物質, あるいは CWS の安定

化には寄与しなくとも粘度だけは著しく低下させるような界面活性剤がみつからない限り、得られたCWSの粘稠化は原理上避けえないと思われる。

## 6. 結 言

安定で流動性も良いCWSを調製する1つの考えとして、水溶性高分子の降伏値により沈降安定性を得て、流動性を界面活性剤の添加で得るようなCWSの調製について検討した。まず低濃度で大きな降伏値を有する水溶性高分子を探索したところ数種の天然多糖類に限定された。その中でもX-LB等量混合物は最も低濃度で大きな降伏値を有する水溶液をつくることがわかった。0.2~0.4wt/vol % X-LB混合液で調製したCWSは石炭濃度50wt %付近までは低粘度で安定なCWSを与えるが、60~70wt %の石炭濃度になると著しく高粘性になる。しかし、0.2wt/vol % X-LB混合水溶液で調製したCWSはこの分散媒粘度の特異な温度依存性から、50°CではRoscoe式による推定から石炭濃度60, 65, 70%でそれぞれ581, 1356, 5432mpa·sの粘度(ずり速度191.5s<sup>-1</sup>)となりかなりの流動性の改善が期待できる。

本研究で使用したガム類の多くは三晶(株)の谷口正浩氏の御好意によって提供して頂いたもので、ここに厚く感謝の意を表します。また、実験に協力された末永享氏(現三井ハイテック(株))、嘉森裕史氏、ならびに界面活性剤を供与頂いた三洋化成(株)福田俊郎氏に厚く感謝の意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) プロジェクトニュース社: 石炭プロジェクト, 1981, 1982年度版; T. Burkard: Chem. Ing. Tech., **56**, 694 (1984)
- 2) 香川毓美, 高橋彰, 工化, **56**, 252 (1953)
- 3) W. Brown, D. Henley and J. Öhman: Arkiv. Kem., **22**, 189 (1964)
- 4) T. Takahashi and M. Nagasawa: J. Am. Chem. Soc., **86**, 543 (1964)
- 5) American cyanamid Co.: New Product Bullentin No. 34, New York (1955)
- 6) A. Naka, S. Honjo, T. Imamura and Y. Mizuno: Fourth International Symposium on Coal Slurry Combustion (1982)
- 7) H. Usui, Y. Sano, M. Sawada and T. Hongoh: J. Chem. Eng. Jpn., **17**, 583 (1984)
- 8) S. E. Charm and W. McComics: Food Technol., **19**, 948 (1968)
- 9) R. J. Meyer and L. Cohen: J. Soc. Cosmetic Chemists, **10**, 143 (1959)
- 10) J. S. Wolff and R. J. Meyer: Soap and Chem. Specialities, **37**, 89 (1961)
- 11) R. H. Smellie, Jr. and V. K. Lamer: J. Colloid Sci., **11**, 720 (1956)
- 12) D. A. Rees: Sci. J., **6**, 47 (1970)
- 13) D. A. Rees: Chem. Ind., **1972**, 630
- 14) I. C. M. Dea, A. A. Mckinnon and D. A. Rees: J. Mol. Biol., **68**, 153 (1972)
- 15) P. Kovacs: Food Thchnol., **25**, 26 (1973)
- 16) P. R. Klimpel: Fourth International Symposium on Coal Slurry combustion (1982)
- 17) J. E. Funk, Jr., D. R. Dinger and J. E. Funk, Sr.: ibid. (1982)
- 18) 薄井洋基, 佐野雄二: 化学工学協会第18回秋季大会要旨集 p. 84 (1984)
- 19) M. Mooney: J. Colloid Sci., **6**, 162 (1951)
- 20) R. Roscoe: J. Appl. Phys., **3**, 267 (1952)
- 21) 薄井洋基, 佐野雄二, 奥村富成, 中井成行, 沢田守彦: 山口大学工学部研究報告, **35**, 57 (1984)
- 22) 宮崎富夫, 東海林泰夫, 粉体工学会誌, **20**, 221(1983)
- 23) The Chemical Engineer, No.400, p. 18 (1984)

(昭和60年9月26日 受理)