

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高濃度石炭水スラリー乾式製造法の開発に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	小野哲夫
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3634号, 授与年月日:2002年12月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3634号, Conferred date:2002/12/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

高濃度石炭水スラリー
乾式製造法の開発に関する研究

小野 哲夫

高濃度石炭水スラリー 乾式製造法の開発に関する研究

目 次

第1章 緒論	1
1.1 研究の必要性および目的.....	1
1.1.1 背景および必要性.....	1
1.1.2 本研究の目的.....	3
1.2 石炭資源の現状と今後の展望.....	3
1.2.1 石炭資源と低品位炭.....	3
1.2.2 低品位炭の改質技術.....	7
1.3 石炭スラリーに関する既往の研究.....	11
1.3.1 石炭スラリー技術の変遷.....	11
1.3.2 石炭スラリーの高濃度化技術.....	14
1.4 CWM利用拡大とコスト低減.....	18
1.4.1 CWMに求められる性状と利用拡大のための問題点.....	18
1.4.2 製造法の見直しによるコスト削減.....	20
1.4.2.1 粉砕動力の削減.....	20
1.4.2.2 コロイド化学による界面活性剤の削減.....	21
1.4.3 低品位炭利用による原炭コストの低減.....	21
1.4.4 CWMコストの低減可能な乾式製造.....	22
1.5 本論文の構成.....	22
第2章 混気ジェットポンプによる微粉炭の濡れを 利用したCWM乾式製造	29
2.1 序言.....	29
2.2 混気ジェットポンプによる微粉炭の濡れ.....	29
2.2.1 微粉炭の撥水性と濡れ.....	29

2.2.2	微粉炭の濡れの促進	31
2.2.3	混気ジェットポンプによる濡れの促進とCWM製造	33
2.3	混気ジェットポンプを利用したCWM製造実験	34
2.3.1	実験装置	34
2.3.2	実験方法	36
2.4	結果および考察	38
2.4.1	混気ジェットポンプによる微粉炭の濡れ	38
2.4.2	混気ジェットポンプにより製造したCWMの性状	40
2.4.3	微粉炭からのCWM製造とコスト低減	44
2.5	結言	45
第3章	微粉炭の角取り球状化によるCWM製造	47
3.1	序言	47
3.2	微粉炭の角取り球状化による粒子径分布の調整	47
3.2.1	CWM粒子の粒子径分布と微粉炭の粒子径分布	47
3.2.2	微粉炭の角取り球状化	49
3.3	角取り球状化装置の試作とCWM製造実験	51
3.3.1	角取り球状化装置の試作	51
3.3.2	試作装置の性能	52
3.3.2.1	角取り球状化能力	52
3.3.2.2	試作装置の特性	54
3.3.3	CWM製造実験の概要	55
3.4	微粉炭の角取り球状化によるCWM製造結果および その評価	57
3.5	結言	59
第4章	保護コロイド利用によるCWM界面活性剤 使用量の削減	61

4.1 序言	61
4.2 コロイド化学の視点からみたCWMの挙動	61
4.2.1 コロイド化学におけるCWMの位置付け	61
4.2.2 保護コロイドとCWM	64
4.3 保護コロイドを利用したCWM製造実験	65
4.3.1 実験装置	65
4.3.2 実験方法	66
4.4 実験結果および考察	67
4.4.1 界面活性剤の削減	67
4.4.2 保護コロイド物質の種類と添加率	69
4.4.3 保護コロイドを用いたCWMの性状	70
4.4.4 乾式粉碎した微粉炭からのCWM製造	73
4.5 保護コロイドによるゲル形成機構	74
4.6 結言	76

第5章 低品位炭CWMの角取り球状化方式による

高濃度化	78
------	----

5.1 序言	78
5.2 実験方法	78
5.3 実験結果	79
5.4 結果の考察	82
5.5 結言	83

第6章 CWM粒子の球状化効果の円形度による評価

6.1 序言	85
6.2 角取り球状化とCWMの流動性	85
6.3 実験方法	87
6.4 実験結果および考察	89
6.4.1 SEM観察	89
6.4.2 CWM性状	91

6.4.3 円形度測定	93
6.5 結言	95
第7章 熱水乾燥改質亜瀝青炭のCWM乾式製造	97
7.1 序言	97
7.2 熱水乾燥低品位炭のCWM製造	98
7.3 熱水乾燥亜瀝青炭への乾式製造法の適用性実験	102
7.3.1 熱水乾燥亜瀝青炭のCWM製造への適用の必要性	102
7.3.2 実験方法	103
7.4 実験結果および考察	104
7.4.1 パイロットプラント改質炭への乾式製造法の適用	104
7.4.2 オートクレーブ改質炭への乾式製造法の適用	107
7.4.3 角取り球状化方式の熱水乾燥亜瀝青炭への適用性	111
7.5 結言	112
第8章 油中改質亜瀝青炭CWMの乾式製造	114
8.1 序言	114
8.2 油中改質低品位炭	114
8.2.1 油中改質プロセスの概要	114
8.2.2 油中改質炭の性状	116
8.2.3 油中改質プロセスの特徴	118
8.3 油中改質亜瀝青炭への乾式製造法の適用性	119
8.3.1 適用実験の概要	119
8.3.2 結果および考察	120
8.4 石炭微粉砕のための脆化法	125
8.4.1 石炭の内部構造と脆化法	125
8.4.2 石炭内部のクラック成長による脆化	126
8.5 圧力放出を利用した石炭脆化法の検討	129
8.5.1 実験装置および方法	129
8.5.2 実験結果および考察	131

8.5.2.1	SEM観察の結果	131
8.5.2.2	角取り球状化による微粉碎	131
8.5.2.3	脆化炭CWMの性状	133
8.5.2.4	脆化による微粉碎径のコントロール	134
8.6	結言	135
第9章	乾式製造法によるCWMのコストの試算	137
9.1	序言	137
9.2	熱水乾燥改質炭CWMのコスト試算	138
9.2.1	湿式製造による経済性評価	138
9.2.2	乾式製造法の適用によるコスト低減	140
9.3	油中改質炭CWMのコスト試算	141
9.3.1	油中改質炭CWMの試算方法	141
9.3.2	油中改質炭CWMと熱水乾燥改質炭CWMとの比較	142
9.4	結言	144
第10章	結論	145
	謝辞	151
	主な研究業績	153

第 1 章

緒 論

第1章 緒 論

1.1 研究の必要性および目的

1.1.1 背景および必要性

地球環境問題の高まりとともに、エネルギーの供給および利用の分野においても、環境への配慮が益々求められる状況にある。石炭は、他のエネルギーに比較してこの負担が大きい、我が国のエネルギーのセキュリティーとベストミックスを図る上から、利用拡大を行なわざるを得ない不可欠な燃料である。この石炭の確保にあたっては、量とコストの面から今やほとんど全量を海外に頼っている状況にある。石炭は、世界的な分布に偏りが比較的少なく入手しやすいものの、固体であるため輸送などのハンドリングに難点がある。これを克服するための技術の一つとして石炭の流体化があり、技術開発が鋭意進められ、その確立に期待が持たれている。

石炭流体化技術は中林¹⁾によって、「石炭を加圧、加熱、触媒反応等の化学変化を加えることなしに、粉碎、乾燥、他流体との混合、脱水、分離、界面活性剤等の適用などの物理的プロセスにより、脱灰または非脱灰状態で、ポンプ・配管輸送を可能とする技術」と定義付けされている。その一つである高濃度石炭-水スラリー (Coal Water Mixture ; CWM) は、石炭と水を7:3の比率で混合した流体化した燃料であり、油同様に流体燃料として利用するためには、パイプライン輸送したものをそのまま燃焼させることが必要条件となっている。このためには、石炭濃度が高くかつ粘度が低く流動性の良いことが必要であり、技術的には次の二つによってこれを得ている^{2~3)}。高濃度化は石炭粒子の最密充填を図ることによって可能になり、そのためには粒子径分布が重要とされ、調整方法が粉碎と共に検討された^{2~10)}。また、石炭粒子の分散・安定を図って低粘度を維持する面からは、界面活性剤の利用と開発が進められて来た^{10~13)}。

CWMは上記二つの技術に基づくものであることから、その製造は基本的には石炭の粉碎と、粉碎された石炭粒子と水および界面活性

剤との混練とによって構成される。粉砕には湿式ボールミルによる湿式粉砕、および火力発電所等で用いられている堅型ミルによる乾式粉砕があり、また粒子径分布を調整する面からは1段粉砕および2段粉砕プロセスがある。一方混練は、湿式粉砕においては粉砕と同時にを行い、乾式粉砕では粉砕された微粉炭が界面活性剤の添加された水と混練されることとなる。しかし後者では、石炭が本質的に疎水性である上に、その粉砕過程で乾燥させることから強い撥水性を示し、水との混練が容易ではなく、非常に多くの時間と動力を要している。このため、技術開発に当たっては主に湿式による1段あるいは2段粉砕が検討され、実用化は湿式ボールミルによる湿式粉砕によって行なわれた。しかしながら、湿式では粉砕効率が悪く動力消費量が大きくなるため、CWMコストを押し上げる要因となっている。

一方、疎水基と親水基とからなる界面活性剤は、疎水性の石炭表面に疎水基が吸着して反対側の親水基が表面を覆うことによって石炭を親水化させ、また同時に、親水基のイオン解離による電荷の電氣的反発力、あるいは高分子化された界面活性剤自身の立体反発によって石炭粒子を分散・安定させる役割を担っている。これらの役割を果たすための界面活性剤を得るため、その研究開発も鋭意進められている。しかしながら、化学合成によって製造される界面活性剤の価格は高いため、CWMへの添加量が比較的少ないにもかかわらず、これもまたコスト高の一因となっている。

さらに、近年では原炭コストの低減によってCWMコストを抑えようと、安価な低品位炭を用いたCWMが検討されている。用いられる低品位炭は高水分であるため、各種方法で脱水・改質されたものがCWM製造されるが、脱水・改質時に微粉化されている改質低品位炭のCWM製造は、湿式ボールミルによる製造では高濃度CWMが得られず、改質低品位炭CWMの高品位化技術の確立が待たれている。

1.1.2 本研究の目的

そこで、本研究は CWM コストの低減を図るため、乾式粉碎した微粉炭からの CWM 製造（以下、CWM 乾式製造と称す）の技術を確立するとともに、この技術を原炭コストの安価な低品位炭の CWM 製造に適用し、高品位 CWM を低コストで得ることを目的とした。

このため、先ず瀝青炭を用いて、撥水性を示す微粉炭を迅速に濡らしてスラリー化を図る技術、ならびに微粉炭の粒子径分布を CWM のものと同様な極く細かな微粒子の多いものに調整するための角取り球状化技術、さらに界面活性剤の役割の一つを保護コロイドに担わせることによって界面活性剤の使用量を削減させる技術を、検討する。次いで、これらの技術を熱水乾燥法および油中改質法によって改質した低品位炭の CWM 製造へ適用する技術を検討し、高品位の CWM の製造が可能となることを確認する。また、この過程で石炭種によって角取り球状化の困難なものがあったため、これを脆化させることによって角取り球状化を可能とする技術を開発し、CWM 製造を容易に可能とした CWM 適合炭種の拡大技術を開発する。

これらの技術開発を行なうことによって、改質低品位炭を含めた微粉炭からの高品位 CWM 製造が容易にできるばかりでなく、CWM コストの大幅な低減を可能とすることができると考えられる。

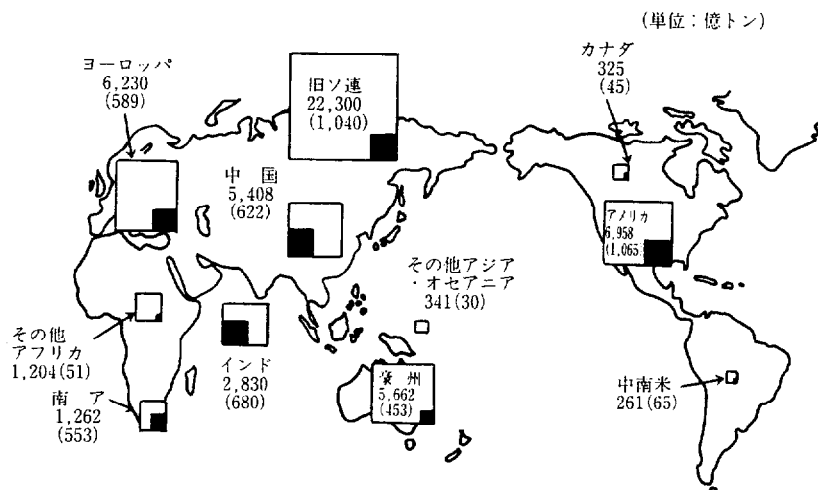
1.2 石炭資源の現状と今後の展望

1.2.1 石炭資源と低品位炭

化石燃料である石炭は、表 1-1¹⁴⁾に示すように石炭化度や発熱量から分類され、大きくは高品位炭と低品位炭とに分けられている。高品位炭は製鉄用コークスの原料となる無煙炭と、主に燃料として用いられる瀝青炭とに分けられ、低品位炭は亜瀝青炭と褐炭とに分類される。しかし、これらの境界は厳密ではなく、また米国などでは亜瀝青炭 A、B、C、および褐炭 A、B などのようにさらに小分類されている¹⁵⁾。このように幅広い品位を示す一方、その分布は図 1-1¹⁶⁾に示すように地域的偏りが少なく、世界に広く分布していて比

表 1-1 石炭の分類表¹⁴⁾

石炭化度による分類				揮発分 (無水・無灰基準)	全水分 (wt%)	発熱量 (kcal/kg)
※	日本 (泥炭・ 草炭・ 亜炭)	アメリカ Peat	ドイツ Tarf			
				約62以上	約72以上	約3,000以下
低品位炭	褐炭	Lignite	Braun- kohle	約54~62	約30~72	約3,000~4,600
	亜瀝青炭	Sub- Bituminous		約41~54	約8~10	約4,600~約7,500
高品位炭	瀝青炭	Bituminous	Steinkohle	約13~41	約8以下	約7,500以上
	無煙炭	Anthracite	Anthrazit	約13以下	約8以下	—



(出所) 第16回世界エネルギー会議 (1995年)
 (注) 1. 白枠と()外の数字は埋蔵量で、世界全体では約5.3兆トンである。
 2. 黒正と()内の数字は上記埋蔵量内の可採埋蔵量で、世界全体では5,194億トンである。

図 1-1 世界の石炭分布¹⁶⁾

較的入手し易いことから、現在のところ高品位炭の使用が主流となっている。しかしながら、世界の石炭埋蔵量の約半分は図 1-2¹⁴⁾に示すように低品位炭が占めており、その利用は現状では産炭地近傍の限られた地域で用いられているに過ぎない。

低品位炭は、植物が長い時間をかけて石炭化する過程であまり炭化の進んでいない若い石炭であるため、発熱量が無水ベースで6000kcal/kg(約 15MJ/kg)と低い他に、表 1-2 に示すような特徴を持っているものが多い。大きな欠点は高水分のものが多いことであり、全水分は亜瀝青炭で35~40wt%、褐炭では60wt%を越えてお

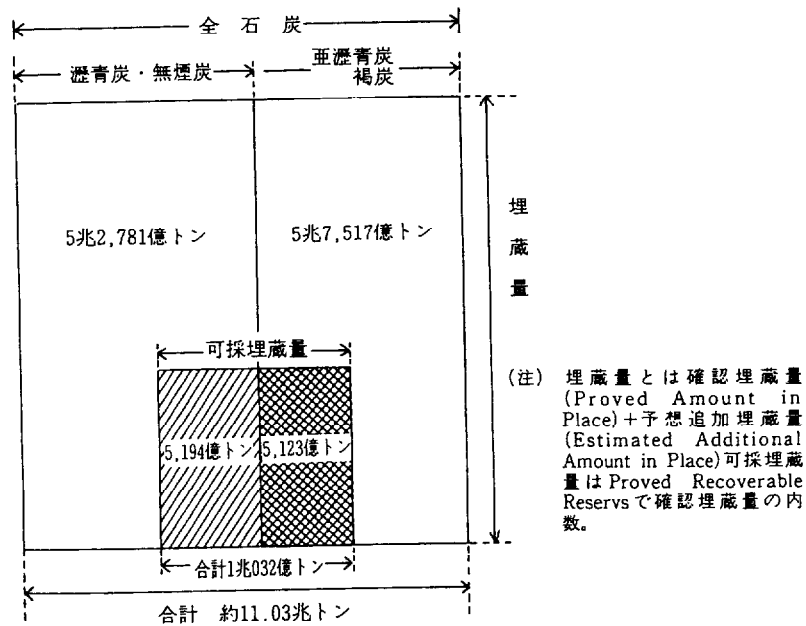


図 1-2 世界の石炭埋蔵量概念図¹⁴⁾

表 1-2 低品位炭の特徴

文献 14) より作成

長 所	欠 点
<ul style="list-style-type: none"> ・ 低価格 ・ 高揮発分 (高燃焼性) ・ 低硫黄分 ・ 低灰分 ・ 高反応性 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 高水分 ・ 自然発火性 (ハンドリング困難) ・ 低灰融点 ・ 細粉化性

り、固有水分で見ても表 1-3^{17,18)}に示すように瀝青炭の 3~6wt% に対して 10~20wt% と高くなっている。しかし、その一方で長所として低価格・高燃焼性があり、かつ灰分は 1~4 wt%、硫黄分は 0.1~0.3wt% と低い値となっている。この灰分や硫黄分の低いことは石炭を利用する上の利点となり得るが、発熱量が低いために必要な熱量を得るための輸送効率が悪い。その上、若い石炭であることから粉化し易く、また酸化活性が強いことから自然発火が生じやすい。このため、長距離輸送や長期貯炭が困難であり、山元発電など産炭地近傍での利用に限られる。

しかしながら、近年この低品位炭を脱水して発熱量を上げ、同時

表 1-3 石炭性状の分析例^{17,18)}

石炭名称	低品位炭							高品位炭				
	ブラウ	アダロ	ロイヤル	ベルガ	アムステルダム	バックス	チェリフ	太平洋	ミソソ	エルメロ	大同	ミソソ
分類	亜瀝青炭	亜瀝青炭	褐炭	亜瀝青炭	亜瀝青炭	亜瀝青炭	亜瀝青炭	瀝青炭	瀝青炭	瀝青炭	瀝青炭	瀝青炭
産出国名	インドネシア	インドネシア	オーストラリア	メキシコ	インドネシア	メキシコ	インドネシア	日本	オーストラリア	南アフリカ	中国	オーストラリア
発熱量 (kcal/kg) ^{*3} 真比重 (g/cc) ^{*3}	7050 1.442	6670 1.474	6460 1.495	5830 1.533	6720 1.475	6650 1.475	6280 1.524	6870	7080	6850	7180	6710
工業分析 ^{*1}												
固有水分 (%)	15.3	13.7	14.7	12.5	18.5	21.1	19.4	5.6	3.4	3.0	5.5	3.6
揮発分 (%)	42.0	45.8	48.7	41.5	41.8	36.8	43.1	45.6	33.4	30.3	31.1	33.1
灰分 (%)	0.9	1.6	1.5	10.0	1.6	5.4	3.3	12.4	12.7	12.7	9.0	16.8
固定炭素 (%)	41.8	38.9	35.1	36.0	38.1	34.1	34.2	36.4	50.5	54.0	54.4	46.5
燃料比 (-)	1.00	0.85	0.72	0.87	0.91	1.00	0.79	0.80	1.51	1.79	1.75	1.40
元素分析 ^{*2}												
炭素 (%)	74.5	72.3	70.6	71.5	77.0	75.8	68.2	78.0	83.9	82.6	82.7	82.4
水素 (%)	5.2	5.1	5.0	5.4	4.8	5.1	4.5	6.4	5.6	4.5	4.8	5.7
窒素 (%)	1.4	0.8	0.6	1.0	1.1	1.0	0.9	1.3	1.7	1.7	1.3	1.8
硫黄 (%)	1.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.7	0.2	0.4	0.4	1.0	0.7	1.0
酸素 (diff) (%)	17.7	21.6	23.5	21.9	16.9	17.4	26.2	13.9	8.4	10.2	10.5	9.1
表面含酸素官能基分析												
カルボキシル基起因O (%)	2.3	4.5	6.3	2.9	3.8	1.6	4.3					
水酸基起因O (%)	8.1	7.8	9.1	9.2	7.7	8.8	8.4					

*1: 恒湿基準 *2: 無水無灰基準 *3: 無水基準

に長距離輸送を可能とする低品位炭改質技術が注目されるようになった。特に米国では、1990年の大気浄化法の改正によって硫黄酸化物排出量を段階的に削減する必要が生じたことから、高硫黄の高品位炭を使用してきた東部のユーザーが、同国北西部のパウダーリバーベイソン (PRB) に存在する低硫黄の亜瀝青炭の利用を考え、輸送コスト低減のために改質技術の開発が行われている¹⁴⁾。一方、我が国では低品位炭改質 CWM プロジェクトが1991年から95年にかけて行われ、亜瀝青炭ならびに褐炭を対象に熱水乾燥法による改質が乾炭処理量 8.4t/d 規模のパイロットプラントで研究された。また、褐炭液化プロジェクトにおいて液化工程の前処理として開発した油中での脱水技術を基に、油中改質の研究が1993年より行われ¹⁴⁾パイロットプラントの建設を2001年より行なっている¹⁹⁾。

脱水処理にあたっては、単に脱水除去しただけでは水分の再吸収が生じるので、部分的に石炭からタール分を発生させることやタールまたは油分の添加によって表面被覆作業を行い、細孔などを塞ぐことが重要である。このことから、脱水処理は一般に脱水改質あるいは

は単に改質と称され、改質された石炭は改質炭と呼ばれている。この改質炭は、表面被覆によって表面積が低下するため、その自然発火性が若干弱まるものの、改質法によっては脱水後、逆に表面酸化が強まることがあるので、ブリケットティングなどして利用されてきた。しかし、長距離大量輸送では CWM が有利であることから、改質技術は CWM 製造技術と併せた改質炭 CWM 製造技術へと移行する傾向にあるといえる。

1.2.2 低品位炭の改質技術¹⁴⁾

低品位炭の脱水処理法は(1)蒸発法、(2)非蒸発法、および(3)機械的脱水法に大別できる。(1)蒸発法は、常圧下で熱ガスまたは蒸気によって蒸発乾燥させる方法であり、設備費コストが低く他に比べて有利であるが、水の蒸発潜熱が大きいいためエネルギー消費量が大きくなる。(2)非蒸発法は、加熱媒体として飽和蒸気あるいは熱水などを用い、高温高圧下で水を蒸発させることなく脱水するものである。このため、蒸発潜熱を必要としない分エネルギー消費量が小さくなるが、高圧であるため設備コストや操作に難点が生じる。一方、(3)機械的脱水法は遠心分離器などで 10～50 MPa の高い圧力を加えて脱水する方法であり、理論的な脱水エネルギーは桁違いに低いとき

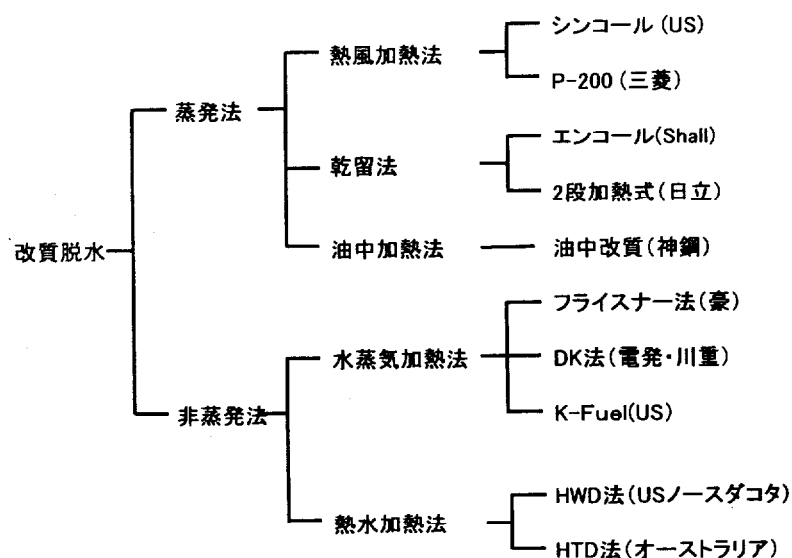


図 1-3 低品位炭改質プロセスの分類¹⁴⁾

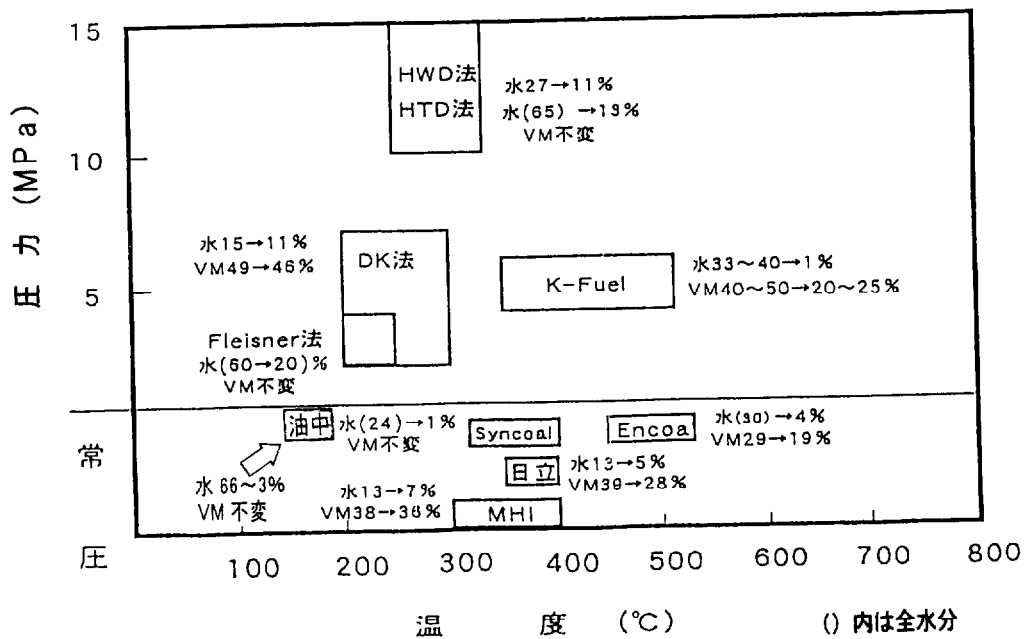


図1-4 各改質プロセスの温度・圧力条件

() 内は全水分
文献15)より作成

れているが、高圧下で長時間の処理が必要なことから設備コストが非常に高くなり実現性がないと考えられている。

図1-3¹⁴⁾に蒸発法、および非蒸発法改質プロセスの分類を、図1-4¹⁵⁾にそれらのプロセスの温度・圧力条件を示す。さらに、表1-4¹⁴⁾に代表的なプロセスの概要を示す。

蒸発法のスチームチューブドライヤーは低圧飽和蒸気を用いて間接加熱して低品位炭の水分を蒸発させるもので、1920年代より商業的に利用されている。技術的にはすでに確立されているが、蒸発に必要なエネルギーが大きい他に、設備が大型となり、また蒸気を供給するボイラが必要となって、コストが高くなる。さらに、得られた製品は自然発火性が強まるので、ブリケットに成型して利用することが多いとされている。

シンコールおよびエンコールプロセスは、前述のPRB炭の改質を目的として米国で開発されたものであり、共に1992年6月に実証プラントを設置している。シンコールプロセスは3段の振動流動床(VFB)を用いて、1段目で付着水の除去、2段目で毛細管水の除去お

表 1-4 各改質プロセスの概要¹⁰⁾

プロセス	プロセス概要	操作条件	廃水処理	環境消費	原料(代表例)	製品(代表例)	自然発火対策	備考
蒸発法	スチームチューブドライヤー 低圧飽和蒸気を用いて、回転式の熱交換器による間接加熱によって水分を蒸発させる。	圧力：常圧 温度：120～130°C	小	大	蒙州7 [®] リグットの場 合 (ヤーン炭、ロイヤルグ 炭)	5,350 kcal/kg 水分 14% S分 0.2% (db) 灰分 1.6% VM 44.5%	アリカト化によ り抑制	実用化
蒸発法	シンゴール プロセス 三段の振動流動床(VFB)により、乾 燥、毛細管水の除去及びメチル基の 分解、パラフィン硫黄の分級を行う	圧力：ほぼ常圧 温度：約 300°C	-	大	(Rosebud 炭) 4,780 kcal/kg 水分 25% S分 0.77%	6,560 kcal/kg 水分 2% S分 0.63%以下	加湿・酸化処 理	パ [®] イット 30万t/年(製品炭) 100万t/年の商業プラント 計画あり
蒸発法	エンゴール プロセス 回転円盤型のガリット(格子)に熱ガスを 導入し、メチルに熱分解することによ り、乾燥炭と重質油を製造する。 ガスはプロピレンの熱源として利用する。	圧力：ほぼ常圧 温度：約 540°C	-	大	(Bucksin 炭) 4,610 kcal/kg 水分 30% S分 0.5% VM 23%	(PDF) (CDL) 6,340 kcal/kg 水分 8% S分 0.5% VM 19%	加湿・酸化処 理	パ [®] イット 1,000t/day(処理量) 15,000 t/day の 商業プラント計画あり
非蒸発法	油中改質 プロセス 油中アクリル化して、メチルな条件で水分 を蒸発・脱水させる。重質油添加によ り自然発火性を抑える。	圧力：3 atg 以下 温度：200°C以下	小	中	(ヤーン炭) 1,650 kcal/kg 水分 66.5% S分 0.24%(db) 灰分 1.7%(db)	5,970 kcal/kg 水分 2.9% S分 0.38%(db) 灰分 1.6%(db)	重質油添加 アリカト化	ホ [®] カール 119～ベンゾカール (100kg)
非蒸発法	フライスナー プロセス 高温・高圧下で飽和水蒸気により加 熱・メチル基を分解し、脱水する。	圧力：30～35 atg 温度：220～240°C	大	中	([®] ソフト質褐炭) 水分 55～62% S分 0.42% 灰分 11.6%	水分 19～26% S分 0.11% 灰分 9.3%	タールの発生に よる細孔の閉 塞	実用化(パイプ処理) 100万t/年(コークス ピア) 連続式は開発中
非蒸発法	DK プロセス プロセスはフライクア [®] プロセスと同様	圧力：20～70 atg 温度：200°C以下	大	中	(ヤーン炭) 水分 70% S分 0.27%(db) 灰分 0.7%(db)	水分 25% S分 0.23%(db) 灰分 0.6%(db)	タールの発生に よる細孔の閉 塞	パ [®] イット 0.25万t(処理量) 連続式開発
非蒸発法	熱水処理 プロセス (低品位炭改 質 CWM)	圧力：80～150 atg 温度：270～330°C	大	中	(ロイヤル炭) 6,380 kcal/kg(db) 水分 63.0% S分 0.26%(db) 灰分 0.7%(db)	(CWM) 4,150 kcal/kg 粒度 600tP(25°C) S分 0.24%(db) 灰分 0.48%(db)	水アクリル化	パ [®] イット 8.4/d(乾燥処理量)
非蒸発法	K-Fuel プロ セス 第1段においては、フライクア [®] プロセスを連 続化した形で脱水を行い、第2段で は温度を上げてより炭化度の高い改 質炭を製造する。	圧力：70 atg 以下 温度：260°C (1 段) 430°C (2 段)	大	大	(Caballo Rojo 炭) 4,670 kcal/kg 水分 30% S分 0.35%	6,750 kcal/kg 水分 1～2% S分 0.46%	タールの発生に よる細孔の閉 塞	商業化

※ S 分：硫黄分, VM：揮発分, db：乾燥炭ベース, atg：0.098MPaG, cP：10³ Pa・s, PDF：Process Derived Fuel, CDL：Coal Derived Liquid
Rosebud 炭, Bucksin 炭, Caballo Rojo 炭：PRB 炭(重質青炭), ヤーン炭, ロイヤル炭：ピクトリア褐炭。

よび表面改質を行ない、3段目でパイライトを振動分級して硫黄分を減らしている。表面改質は、温度約 300℃でカルボキシル基を分解させることによっている。一方、エンコールは約 540℃でマイルドに熱分解させ、生成ガスはプロセスの熱源として利用して、乾燥炭とタール分から得られる重質油を製品としている。

油中改質プロセスは、日本独自の技術であって、油スラリーとしたものを温度 180℃以下、圧力 0.35 MPa 程度と極めてマイルドな条件で蒸発脱水させた後に油を分離し、石炭表面に残存した油によって自然発火性を抑制しようとするものである。

非蒸発法の基礎は、フライスナープロセスであり、1927年にオーストリアのフライスナーによって開発された。プロセスは温度 220～240℃、圧力 3～3.5 MPa の飽和水蒸気で加熱して、水分を液体のまま除去すると共に、カルボキシル基の分解および生成するタールによる表面被覆などの改質を行う。この脱水は蒸発潜熱を必要としないので、エネルギー消費は 240～380kcal/kg_{·water}(1～1.6 MJ/kg_{·water})であり、スチームチューブドライヤーの 700～860 kcal/kg_{·water}(3～3.6 MJ/kg_{·water})の半分以下と小さい。改質炭は発熱量が上がり、自然発火性が抑えられるなどの長所があり、ヨーロッパでは古くから実用化されている。しかしながら、高压下の操作であってバッチ操作が基本となることから設備等のコストが高く、また有機物を多量に含む廃水処理の負担が大きくなるなどの欠点を持っている。

DK プロセスは我が国で開発したものであり、フライスナープロセスを基にして連続処理化を図ったものである。さらに、低品位炭改質 CWM に用いられた熱水処理プロセスは、米国のノースダコタ大学が開発したものであり、石炭を水スラリーとして供給することによってプロセスを合理化したものである²⁾。このプロセスは熱水乾燥法 (Hot Water Drying : HWD 法) と呼ばれ、フライスナープロセス同様にエネルギー消費は比較的小さいが、圧力が高い (10～14 MPa) こと、および廃水処理に問題がある他、水スラリーの脱水が

問題となる場合もあるとされている。また、オーストラリアのハーマン研究所で検討された HTD 法 (Hydro Thermal Drying) は、同様な熱水乾燥法とされているが、詳細は不明である。一方、K-Fuel プロセスは温度を 2 段階に上げることによって比較的低压 (70 MPa 以下) で改質すると共に、2 段目の昇温 (430℃) によって改質度を高めている。

1.3 石炭スラリーに関する従来の研究

石炭スラリーに関する研究は、油スラリーや水スラリーの製造法を中心に行われて来たものの、輸送や貯蔵時の安定性、および利用面から燃料としての燃焼あるいはガス化原料としての供給面など多岐にわたっている。

ここでは CWM コストの低減を図る観点から、従来の研究およびその動向を概説する。まず、スラリー技術の変遷について 1960 年代に研究が始められたものの、経済的な理由から中断され、2 度のオイルショック後に見直されたことを述べ、次いで CWM の高濃度化技術について石炭の幅広い粒径分布が必要なこと、および水中に分散を図るために界面活性剤が不可欠なことを述べ、これらがコスト高の要因となっていることを述べる。

1.3.1 石炭スラリー技術の変遷²⁰⁾

石炭スラリーは、石炭のハンドリングや輸送効率の向上を図るため、石炭を液体中に分散させて流体燃料化したものである。分散媒の液体は油^{21~24)} や水が用いられ、特殊なものとしてメタノール^{21,25~26)} や液化炭酸ガス²¹⁾ 等が検討された。

油を分散媒とした石炭・油スラリーは COM (Coal Oil Mixture) と呼ばれ、微粉炭と油が 1:1 に混合されたものである。この技術は、1930 年代に戦艦の燃料用に研究されたといわれているが、1975 年のオイルショック後に油同様のハンドリングができ、かつ油の消費を節約できるとして、米国などが本格的な開発検討に着手した²²⁾。

表 1-5 初期の高濃度石炭・水スラリーの研究状況¹⁾

	ド イ ツ	旧 ソ 連	ア メ リ カ
概 要	<ul style="list-style-type: none"> ●1963～70年にかけて、主として燃焼試験を中心に実施。 ●C/W = 60/40wt%のスラリーを90t/h (steam)の微粉炭だきボイラーにて燃焼試験。 	<ul style="list-style-type: none"> ●1962年以降、理論、実験の両面より研究を実施。数基のパイロットプラント、デモプラントにて実施した模様だが、詳細は不明。 	<ul style="list-style-type: none"> ●1962年に、Jersey Central Power & Light社が、New Jersey州のWerner PlantにてC/W = 70/30 wt%のスラリーをcyclon furnaceで燃焼。
特 徴	<ul style="list-style-type: none"> ●粒度分布は既設微粉炭だきと同等。 ●スラリー調整が容易で、かくはんと循環により安定性を保つ。 ●add無添加。 ●既設微粉炭だきボイラーに適応が容易98% carbon burnout。 	<ul style="list-style-type: none"> ●既存湿式ボールミルにて容易に製造。 ●含水率は40%以下。 ●98～99% carbon burnout at excess air 6%。 ●1600MW規模での経済性評価では、既存の乾式粉碎技術よりも約10%のコストダウンになる。 	<ul style="list-style-type: none"> ●当初は最大粒径1/8"のスラリーを製造していたが、その後200 meshアンダー70～80%のスラリーに改良した。

我が国においてもこの時期に検討が行なわれ、火力発電プラントで実用化が行なわれた^{23～24)}。

水を分散媒とした石炭・水スラリーは、石炭濃度50wt%以下の従来型と、70wt%に高濃度化を図った高濃度石炭・水スラリー(CWM)とがある。前者は、液体化による輸送効率の向上を目指すものであり、石炭粒径を3mm以下として濃度45～55wt%とした微粉スラリーと、25mm以下で濃度約20wt%の短距離輸送用の粗粉スラリーが検討された。この内、前者の微粉スラリーは1971年に米国ブラック・メサ・パイプラインで実用化され、粒径2.4mm以下の石炭を濃度約47wt%で440km離れたモハブ発電所に送っている。発電所では、脱水・粉碎して水分濃度32wt%の石炭をボイラに投入している^{11,21)}。

これに対して後者のCWMは、石炭粒子を200～500μm以下に微粉碎して濃度70wt%で流体化し、油同様にパイプライン輸送したのち脱水することなく、そのまま燃焼等に利用するものである。

この技術は、表1-5¹⁾に示すように1960年代にドイツ、ソ連(当時)およびアメリカ等で研究が始められたが、安価な石油が大量生産可能であったため経済性が成立せず、開発を断念したようである。しかしながら、2度のオイルショックによる油価の高騰から見直され、研究開発が米国および欧州を中心に推進され、1978年から国際シンポジウムが毎年開催されるようになった。さらに、1981年3月

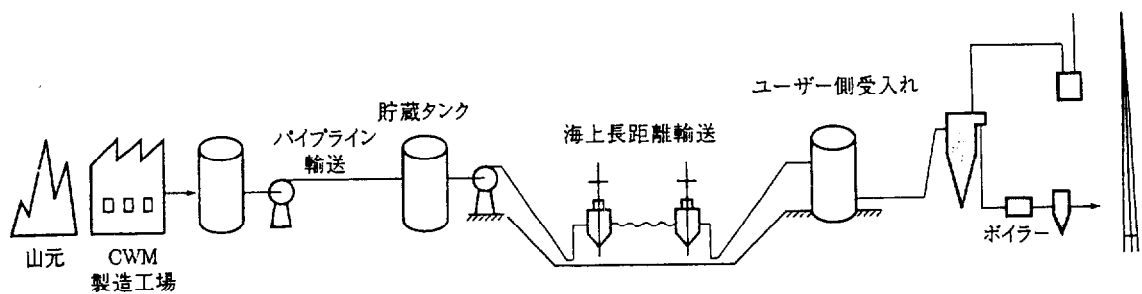


図1-5 コールチェーン構想¹⁴⁾

には COM および CLM (Coal Liquid Mixture: 石炭・液体混合燃料) の技術開発を対象とした COM 協定が、IEA (International Energy Agency: 国際エネルギー機構) によって結ばれ、開発が一段と加速されることになった。

我が国においてもオイルショック後、コールチェーン構想として取り上げられ、技術開発が進められた²⁷⁾。このプロジェクトは図1-5に示すような、産炭国の山元からの内陸輸送を経て積み地に、そして海上輸送のための積荷・揚荷、さらに国内輸送を経て消費地に至るまでの一貫した石炭輸送をスラリーで行い、そのまま燃焼させて利用しようとするものである。当初、Advanced Coal Chain(ACC)として COM が対象スラリーであったが、その後1980年には国家プロジェクトとするとともに CWM も取り上げられ、NEDO および(財)石炭技術研究所および電源開発(株)を中心にメーカ各社が協力し

表1-6 CWM技術の実用状況

文献30)より作成

会社名	CWM 製造システム名	製造能力	実用年月	プラント所在地	実用内容	ボイラー名	ボイラー所在地	供給CWM量(期間)	備考
日本COM	高濃度湿式一段粉碎法(日立、川重)	15t/h×2	1993/6~	小名浜	商業燃焼	常磐共同火力(株)八号ボイラー(600MW)	勿来	年間50万t 1992/6~	小名浜-勿来間、パイプライン(9km)輸送
日CWM有限公司	高濃度/低濃度湿式並列粉碎法(日揮)	36t/h	1992/3~	中国山東省	商業燃焼	テイカ(株)45t/hボイラー バーナー容量= (2.5t/h-CWM)×4本	岡山	年間5万t 1992/3~ 1996/3	中国山東省-北九州(中継基地)→需要家までは、船舶輸送
					燃焼実証試験	中国電力(株)一号ボイラー(125MW) バーナー容量= 4t/h-CWM 石炭/CWM混焼(16本バーナー中の1本)	水島	2万5000t 1995/2~ 1996/3	
宇部興産	高濃度湿式一段粉碎法	35t/h×3	1984~	宇部	ガス化	宇部アンモニア工業(株)ガス化炉CWM供給量 38.7Nm ³ /h×3	宇部	—	アンモニア製造のための石炭ガス化用

て進められた。併せて COM 協定時にも参加し、情報交換を目的として IEA-CLM 国際協力委員会が NEDO に設置されて、海外情報の収集等の活動を行ってきた^{28~30)}。

これらの成果は、表 1-6³⁰⁾ に示すような世界初の商業生産として日本 COM (株) が行なった常磐共同火力 (株) 勿来発電所向け CWM 供給^{30~32)} や、日揮 (株) と日商岩井が進めた日中 CWM 製造合弁事業^{30,33)} などの、国内の CWM プラントに活かされてきた。しかしながら、勿来発電所への供給は年間 50 万トンに過ぎず、また日中合弁事業は 1996 年 3 月で製造中止となっている。

1.3.2 石炭スラリーの高濃度化技術

既に述べたように、CWM は石炭粒子を細かくして 70wt% 濃度で流動性を持たせたスラリーである。CWM が 70wt% の高濃度で良好な流動性を得るのは、次の二つの根源となる技術によっている。① 石炭粒子の充填密度を高め、流動性に寄与する水の割合を大きくするため、幅広い粒子径分布に調整する。② 疎水性の石炭粒子を親水化して水中への分散を図ると共に、この分散状態を安定に維持させるため、界面活性剤等の添加剤を利用する。

①の粒子径分布の調整は、大粒子間に中粒子、大粒子と中粒子の間に微粒子、さらにこれらの粒子間により細かな粒子が入るようにすることが肝要とされ、粒子径分布については CWM 技術開発の初期から検討されている。アルフレッド大学 Funk⁴⁾ は、粒子の細密充填による高濃度化の指針を、Andreasen-Andersen³⁴⁾ の理論的な最適粒子径分布を CWM 用に修正することによって得ている。これに対して薄井ら⁵⁾ は、実際の粉碎工程で細密充填を得るような幅広い粒子径分布を得ることは困難なこととし、二段粉碎によって得た細粉と微粉とを混合調整する方法を提案している。さらに、吉川ら⁶⁾、柳町ら⁷⁾ が粒径分布と高濃度化や流動性との関連を検討し、いずれも幅広い粒子径分布を得ることが CWM の流動性を良くするために必要であるとしている。

その後、CWMの安定性を加味した最適粒子径分布についての検討や考察が、東谷ら⁸⁾、大佐々ら⁹⁾および薄井¹⁰⁾、によって行われている。この中で薄井は重量基準で示された粒子径分布から粒子個数を算出して $1\mu\text{m}$ 付近の微粒子が圧倒的に多いことを示し、数 μm 以上の大粒子は石炭粒子同士が直接接することは稀であって、 $1\mu\text{m}$ 前後の微粒子を間に介在させて凝集すると予想し、CWM中の石炭粒子の挙動を議論する場合は微粒子同士あるいは微粒子と大粒子(数 μm 以上)の共同として考えた方がよいとしている。その一方で、スラリー系の流動特性を推算できないのは、推算時の粒子径分布に凝集による分布の変化がモデル化されていないことや、粒子が非球形であることによるとしている。

一方、CWM製造は、表1-7³⁵⁾に示すように粉砕法から④乾式ミルで粉砕して得た微粉炭に、水と界面活性剤を加えて混練してスラリーとする乾式法、⑤湿式ミルに石炭と水と界面活性剤を入れて、粉砕しながらスラリー化を図る湿式法、さらに③両者を併用した乾式-湿式混合法に大別される。乾式法は粉砕の動力原単価が小さいが、粉砕された微粉炭が強い撥水性を示すため混練が容易でなく、スラリー化に困難が伴う。他方、湿式法はスラリー化が容易であるものの、粉砕動力原単位が大きい。特に、高濃度での粉砕は微粉化が困

表1-7 CWM製造プロセスの分類³⁵⁾

方式	フ	ロ	ー	特	徴	実	施	例
乾式法	原炭	乾式粉砕	乾式粉砕	混練	CWM	・複数のミルで粉砕した各粒度フラクションの混合 ・水、添加剤を混練時投入	Coal Liquid社	
乾式・湿式混合法	原炭	乾式粉砕	湿式粉砕	混練	CWM	・乾式、湿式各ミルで粉砕した粒度フラクション混合 ・湿式ミルに水投入、添加剤は混練時投入	Atlantic Research社	
湿式一段粉砕法	原炭	湿式粉砕			CWM	・水、添加剤を粉砕時投入 ・粉砕、混合を同時に行い、高濃度化を一度に達成	芙蓉グループ Slurry Tech社	
湿式二段粉砕法	原炭	湿式粉砕(低濃度)	脱水	湿式粉砕(高濃度)	CWM	・低濃度粉砕後脱水を経て高濃度粉砕により粒度調整 ・高濃度粉砕時添加剤投入	Carbogel社 電発グループ	

難となって動力原単位が大きくなるため、低濃度で粉碎の後に脱水するプロセスや、細粉ミルと微粉ミルとを用いて2段粉碎するプロセスなどが検討された。しかしながら、通常の粉碎では微粒子から

表 1-8 我が国におけるCWM技術の開発

文献 30)より作成

会社名	製造実証試験				燃焼実証試験			備考
	CWM製造システム名	製造能力	実証試験期間	プラント所在地	ボイラー名	ボイラー所在地	試験CWM量	
電源開発	高濃度湿式二段粉碎法	1.5t/h	1983~1987/3	若松	ボイラーメーカーの燃焼試験炉	若松	—	—
宇部興産	高濃度湿式二段粉碎法 (重液選炭設備3t/hとの組合せによる脱灰も可能)	0.2t/h	1984~	宇部	・自社内ボイラー ・タクマ10t/h試験ボイラー ・日立造船燃焼試験炉	宇部	—	—
	高濃度湿式二段粉碎法 (重液選炭設備3t/hとの組合せによる脱灰も可能)	15t/h	1990/8~1992/3	宇部	・自社内80t/hボイラーによる燃焼実証	宇部	4万5900t (内、脱灰CWM3600t)	製造設備と燃焼設備間約1kmを船舶輸送
三菱重工	低濃度湿式一段粉碎法	15t/h	1985/8~1986/3	勿来	常磐共同火力四号ボイラー (75MWe, 260t/h)	勿来	5万6000t	左記プラントは、日本COM小名浜に移設され、1988年1月より、常磐共同火力八号ボイラー(600MWe)にて年間7万t CWMを燃焼。小名浜-勿来間、トラック輸送。
日立	高濃度湿式一段粉碎法	15t/h	1985/8~1986/3	勿来				
日揮	低濃度湿式二段粉碎法 (浮選込み)	15t/h	1986/5~1987/6	相生	関西電力姫路第一発電所ボイラー (33MWe, 150t/h)	姫路	7500t	相生-姫路間(約20km)トラック輸送
川崎重工	高濃度湿式一段粉碎法	26t/h	1986/8	鹿島	—	—	—	—
久保田鉄工	ロッドミル、タワーミルを使用した高濃度湿式粉碎法	5t/h	1987/4~1989/3	和歌山	日立造船三段燃焼ボイラー (34t/h)	海南	1万7600t	和歌山-海南間(約16km)トラック輸送
宇部興産	改良OA法による脱灰CWM製造	0.5t/h	1987/4~1989/3	和歌山			910t	
日本COM	高濃度湿式一段粉碎法 スパイラル脱灰付き(日立)	15t/h	1990/8~10	小名浜	出光興産110t/h重油だきボイラー改造	苫小牧	1万7000t (脱灰CWM)	小名浜-苫小牧間、船舶輸送

超微粒子側の粒子が不足、高濃度で流動性のよいものは得られない。そこで、超微粒子間の含有率の高い粒子径分布を得るため、表 1-8³⁰⁾ に示すように 2 段粉碎や低濃度粉碎後に脱水して高濃度化を図るなどの工夫や、湿式ボールミルのボール径の工夫や 2 室化等が検討されてきた³⁾。ところが、これらの工夫が粉碎ボールの増量などから、また動力原単位を高める要因となっている。

②の界面活性剤の利用は、石炭粒子の分散を図って流動性を得るためには不可欠である。

石炭は疎水性であるため、親水化を図って水の濡れ性を良くするために界面活性剤が必要であり、さらに水中における石炭粒子の分散性向上、凝集防止、さらに長期安定性の向上等の機能が求められる。開発初期は、石炭粒子表面に吸着した界面活性剤の荷電によって静電反発効果を生じさせ、粒子を分散させるアニオン系添加剤としてリグニンスルホン酸系、ナフタレンスルホン酸系などが検討された。これらは比較的分子量（数千程度）であり、安価ではあるが使用できる石炭銘柄が限定されることから、その後表 1-9¹³⁾ に示すようなポリスチレンスルホン酸塩（PSS）や、ポリアクリル酸系共重合体などの高分子量（10,000～100,000）のものが開発されてきた。また、吸着高分子の立体反発によって分散させるノニオン系添加剤の開発も行われたが、経済性ではアニオン系添加剤が優れているとされている。

これら界面活性剤については、メーカー各社で多種の界面活性剤が検討されてきているが、これは石炭種によって石炭表面の官能基が異なることから界面活性剤、特に疎水基の分子設計が異なってくるためとされることによっている。

一方、CWM の安定性を得るために、表面吸着高分子の立体安定化効果の利用が検討されている^{10,36)}。これは、固体表面に吸着した比較的高分子量のものの立体構造から、粒子の凝集を阻害して安定化を図ろうとするものであり、キサタンガムなどの天然多糖類やカルボキシメチルセルロース（CMC）等の化学半合成品が用いられてい

表 1-9 代表的な CWM 用界面活性剤¹³⁾

分散剤名	化学構造
ナフタレンスルホン酸塩-ホルムアルデヒド縮合物 (NSF)	
ポリスチレンスルホン酸塩 (PSS)	
ポリ脂肪族ジエンスルホン酸塩	
ポリアクリル酸系共重合物	
ポリスチレンスルホン酸塩系共重合物	

る¹⁰⁾。この他、アタパルジャイトなどの無機鉍物質も安定化剤として検討されており、一定の効果を得ている³⁷⁾。

1.4 CWM 利用拡大とコスト低減

1.4.1 CWM に求められる性状と利用拡大のための問題点

石炭流体化技術としての CWM は、ハンドリングを容易にするとともに、炭じん飛散や自然発火の防止が図れることなどから、その実用化に期待が持たれている。技術的には、湿式ボールミルによる

湿式製造法においてほぼ完成の域に達したとされ、日本 COM (株) や日中合弁事業等で実用化された。実用化された CWM に求められる性状は、粘度 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ (Down 時, ずり速度 = 100 s^{-1} 、常温) を目標にしており、濃度は 60wt% を下限として出荷目標を 65wt% 以上としているものの、使用石炭によって出荷実績は異なり 68~70wt% となっている³⁰⁾。使用石炭によって出荷濃度が異なるのは、石炭によって CWM 化の難易度が異なるためであり、CWM 製造の問題点である。これを克服するため、必要な粒子径分布を得るための粉砕技術や、使用する界面活性剤の開発研究が進められている。しかしながら、これらは製造コストを引き上げ、CWM 価格を押し上げることとなり、利用拡大を阻害する要因となっている。このため、CWM の利用拡大を図るためにはコスト低減が不可欠であり、使用石炭の炭種・銘柄に左右されないコスト削減技術が必要である。

CWM コストの詳細は現在公表されていないが、瀝青炭を用いた CWM のコストは、Mcal 当たり 2 円あるいはそれ以上といわれており、石炭の 1 円/Mcal 弱、油の約 1.5 円/Mcal を大きく上回っている。石炭コストの 2 倍を示す CWM は、結局石炭価格と同程度の製造コストを掛けているのであり、これを削減しないと低コストの CWM は得られない。その製造コストの内訳は、概ね設備費等の固定経費が約 50%、ランニングコストとして動力費に約 15%、界面活性剤等の添加剤費に約 35% 要しているといわれている。

したがって、コスト低減のためにはランニングコストを削減することが必要であり、製造方法の見直しによって粉砕を動力源単位の小さな乾式法に変更することや、界面活性剤の利用方法の合理化を図ってそのコストの削減を行うことによって可能となる。さらに、原炭コストを低減することも大切であり、現在 CWM 用炭として用いられている高品位の瀝青炭を、安価な低品位炭に変えることによって可能とできる。しかしながら、低品位炭によって CWM 製造するためには、瀝青炭 CWM と同等な高品位の CWM を製造する技術の確立を図る必要がある。

1.4.2 製造法の見直しによるコスト削減

1.4.2.1 粉砕動力の削減

現在の湿式ボールミルによる製造は粉砕効率が悪く、湿式製造の動力原単位は表 1-10 に示すように 50KWH/t-cwm を上回っている³⁸⁾。

これに対して、乾式粉砕では約 14KWH/t-cwm と試算され、湿式の 1/3.5 以下と小さくなっている。したがって、乾式粉砕に変更できれ

表 1-10 粉砕動力の比較³⁸⁾

	乾式粉砕	湿式粉砕
ミル型式	ローラ・レースミル	湿式チューブミル
ミル容量	68.6(t/h) ^{注1)}	60(t/h) ^{注2)}
ミル台数 ^{注3)}	7台	8台
電動機	940 KW/台	3,150 KW/台
消費動力	6580 KWH	25,200 KWH
動力原単位	13.7 KWH/t	52.5 KWH/t
比較	1	: 3.83

注1) HGI=45, 200メッシュ通過80%として

注2) CWM 製造として

注3) ボイラ発電出力1,000MWとして

ば動力原単位が小さくなり、動力コストの低減が可能といえる。

しかしながら、乾式粉砕によって得られる微粉炭は、石炭が本来的に疎水性である上に粉砕時の乾燥から強い撥水性を示し、水との馴染みが非常に悪く容易にスラリー化できず、混練に湿式粉砕と同レベルの動力を要することとなる。また、スラリー化が可能となっても微粉炭の粒子径分布は、CWM 中の粒子に較べて微粒子が少ないため分布幅が狭く、流動性の良好な CWM を得難いという問題もかかえている。このため、前節で述べたように湿式の各プロセスが検討され、その一部が実用化された。

したがって、動力コストの削減を図るため乾式粉砕を採用し、乾式製造を可能とならしめるには、これら二つの課題を解決することが必要であり、この解決によって初めて動力コストの削減ができることとなる。

1.4.2.2 コロイド化学による界面活性剤の削減

一方、界面活性剤はその使用量が CWM の 1wt% 以下であるにもかかわらず、それ自身が高価であるためコストは大きくなっている。界面活性剤の役割は、既に述べたように石炭を親水化させ、水中に安定的に分散させることであり、このためには一定の量を必要とすることから、それ自身のコスト削減は容易ではない。それゆえ、界面活性剤の使用量を削減するためには、これまでの技術思想と異なる観点から、新たな技術を開発することが必要である。

そこで、CWM 製造にコロイド化学を導入し、コロイドの性質を利用することとした。すなわち、CWM をコロイド科学の観点から見ると、石炭粒子が疎水性であることから疎水コロイドと分類され、親水コロイドと区分される。疎水コロイドと親水コロイドの間には、保護作用と呼ばれるコロイド化学上の特徴的な一つの性質があり、疎水コロイドに親水コロイドを加える(このコロイドは特に保護コロイドと呼ばれる)と、疎水コロイド粒子の表面に親水コロイドが吸着して、あたかも親水コロイドであるかのような性質を示す。

これを、CWM 製造に導入して、保護コロイドに石炭粒子の親水化の役割を担わすことにより、界面活性剤の仕事の一つを減じることができ、結果的に使用量を削減することが可能になると考えられる。

1.4.3 低品位炭利用による原炭コストの低減

CWM 製造は、当初から瀝青炭を対象に技術開発されており、現在商業化されたものも瀝青炭によっている。これを、安価な亜瀝青炭等の低品位炭に変更して製造することができれば、より一層のコスト低減が可能となる。

低品位炭の利用は、前述のようにハンドリングが比較的困難なことから、その炭田近くで利用される場合が多く我が国での利用は比較的少なく、その利用技術を現在開発中である。その一つとして、高水分の低品位炭を粉砕・脱水して CWM に加工して利用することが提案され、すでに高温高压化の熱水中で脱水・改質する熱水乾燥法

で改質したものが湿式製造法で検討され、濃度 65wt% CWM が製造されている³⁹⁾。しかしながら、原炭コストは低下するものの改質コストが嵩むため、更なるコスト削減技術の開発が待たれている。

1.4.4 乾式製造による CWM コストの低減

上述のように、乾式製造法には直接的に動力コストを引き下げるメリットがある他に、微粉炭の親水化をコロイド科学の導入によって低コストで図り、界面活性剤使用量の削減を図ることのできる可能性が大きい。したがって、CWM コスト低減のためには、乾式製造法の確立が不可欠であると考えられることから、瀝青炭を対象に次の技術開発を行なうこととした。

- ① 撥水性の強い微粉炭を、極く短時間で濡らしてスラリー化を容易とする技術
- ② 微粉炭の粒子径分布を、微粒子の含有率が高い CWM 用の幅広い分布に調整する技術
- ③ 界面活性剤の役割である石炭の親水化と、分散・安定化の内の、親水化を保護コロイドに担わす新しい技術

さらに、原料の石炭コストを削減するため、脱水改質した低品位炭を用いた CWM 製造に瀝青炭で開発した乾式製造技術の適用を図るべく、次の検討を行なった。

- ④ 熱水乾燥改質低品位炭、および油中改質低品位炭への適用技術
- ⑤ 改質低品位炭を用いた乾式製造 CWM のコスト

これらの検討により乾式製造法が確立でき、CWM コストの低減を図ることが可能となって、CWM 利用拡大が図られるものと考えられる。

1.5 本論文の概要

本論文は 9 章からなっている。

第 1 章は緒論であり、本研究の必要性と目的に関して CWM の利用拡大のためには製造コストの低減が不可欠なことを述べるととも

に、石炭利用の現状と今後の展開について低品位炭の利用が中心となることを述べ、さらに石炭水スラリーの技術的変遷を従来型の50wt%スラリーから高濃度石炭水スラリー（CWM）まで概説して、コスト的な問題点とその解決のため低品位炭 CWM の高品位製造技術の必要なことを指摘した。その上で、これらに対する方策として、石炭を乾式粉砕し得た微粉炭から CWM 製造する乾式製造法を確立し、この技術を低品位炭 CWM 製造に適用することによって、高品位で低コストの CWM を得ることの可能性が大きいことを述べた。

第2章では、撥水性の強い微粉炭を迅速に濡らして容易に CWM 製造を行なうため、微粉炭表面の強制脱気からの濡れの促進と、混気ジェットポンプの利用によってこの濡れの促進を連続的に行なうことにより、CWM 製造システムを構築することが可能となることについて述べた。

第3章では、CWM の流動性を左右する粒子の粒子径分布が、微粉炭においては CWM 中の石炭粒子に比べて細かな粒子が少ないことから、微粉炭の角張っている角を削り取って球状化を図ることによって、削り取られた角から細かな微粒子を生成させる角取り球状化技術を開発した内容について述べた。

第4章は界面活性剤のコスト削減を検討したものであり、コロイド化学における保護作用を CWM に導入し、保護コロイドに微粉炭を親水化させる役割を担わすことによって、界面活性剤の使用量の削減を可能とする保護コロイドの利用技術について述べた。

第5章では、原炭コストを削減するために用いられる低品位炭の CWM 製造において、その高濃度化について褐炭を用いて検討し、生炭を脱水・改質した上で角取り球状化方式を適用することによって、CWM 実用化の限界濃度とされる 60wt% を超えるものが得られることについて述べた。

第6章では、CWM を角取り球状化方式で製造することによって高濃度の CWM が得られる理由について、微粉炭および CWM 粒子の円形度測定から角取り球状化による微粒子の大量生成のみならず、

同時に粒子が球状化される結果によることを確認した。

第7章および第8章では、CWM コストの低減とともに高品位の CWM 製造技術の確立を図るため、脱水・改質処理方法の異なる改質亜瀝青炭を用いた CWM 製造について実用化を検討したものである。第7章では熱水乾燥亜瀝青炭への乾式製造法の適用を検討し、従来の湿式製造のものに比べ界面活性剤の使用量を 1/2 としても 5 ポイント高濃度化でき、瀝青炭 CWM と同等の 70wt% 濃度のものが製造可能なことを述べ、その上で乾式製造によるコスト低減効果の検討を行ない、CWM コストを湿式製造法の約 85% と大幅に低減できることを述べた。

さらに、第8章では油中改質亜瀝青炭の CWM 製造について検討し、石炭種によって角取り球状化技術による細かな粒子の生成が困難なものがあったことから、これを石炭内部の細孔を利用した脆化から細かな粒子を生成させ、CWM 製造を可能とする方法を開発し、界面活性剤の使用量を湿式製造の半量にしても約 65% 濃度の CWM が製造可能なことを述べた。

第9章では、第8章および第9章で検討した乾式製造法の適用を図った熱水乾燥亜瀝青炭および油中改質亜瀝青炭の CWM コストを試算したものであり、改質コストの安価な油中改質亜瀝青炭を本乾式製造法で CWM 製造することによってカロリー当たりの燃料コストが大幅に低減できる可能性が大きなことを述べた。

第10章は本論文の結論であり、乾式粉碎した微粉炭を開発した角取り球状化装置において、角取り球状化加工し CWM の流動性を得るために不可欠な大量の微粒子の生成を図ると共に、このときに極く微量の保護コロイドを添加した水を供給して混練することによって、CWM の品位を損なうことなくコスト低減の可能な乾式製造法が確立できたことを述べた。さらに、この乾式製造法を改質低品位炭の CWM 製造に適用することによって、さらに一層の低コスト CWM 製造が可能なことを述べた。

参考文献

- 1) 中林恭之：“石炭流体化利用技術”、火力原子力発電、Vol.35、No.3、p.239-254（1984）
- 2) 薄井洋基：“石炭スラリーの流動・安定化”、化学工学、Vol.50、No.4、p.242-246（1986）
- 3) 橋本升：“高濃度石炭・水スラリー（CWM）の現状と課題”、化学工学、Vol.50、No.4、p.251-255（1986）
- 4) Funk J.E.：US 4,282,006、または特許広報：昭 56-501568
- 5) 薄井洋基、佐野雄二、沢田守彦、本郷孝：“高濃度石炭・水スラリーの低粘度化を目的とした粒径分布の調整”、化学工学論文集、Vol.12、No.1、p.51-56（1986）
- 6) 吉川博文、武崎博、大谷義則、正路一紀：“高濃度石炭－水スラリー（COM）の見かけ粘度に及ぼす粒径分布の影響”、化学工学論文集、Vol.14、No.4、p.470-475(1988)
- 7) 柳町治光他：“CWMにおける粒度設計－高濃度化と安定性維持－”、化学工学会第22回秋季大会予稿集、SE117、p.222（1989）
- 8) 東谷公、鹿毛明子、栗田直明：“石炭－水スラリーの流動および安定化挙動に及ぼす石炭粒子と電位の影響”、化学工学論文集、Vol.12、No.5、p.557-562（1986）
- 9) 大佐々邦久、三分一政男、中倉秀雄、田畑一昭：“高濃度石炭・水スラリーの沈澱安定性に及ぼす粒度分布の影響”、化学工学論文集、Vol.13、No.6、p.749-755(1987)
- 10) 薄井洋基：“石炭スラリーの高濃度化、安定化と添加剤”、日本エネルギー学会誌、Vol.73、No.6、p.388-395（1994）
- 11) 薄井洋基：“石炭スラリー”、梶内俊夫、薄井洋基編「分散系レオロジーと分散化技術」、p.99-145、榊大学図書、東京（1991）
- 12) 浮海紀之：“CWM および COM の分散・凝集”、北原文雄監修「分散・凝集の解明と応用技術」、p.581-604 榊テクノシステム、東京（1992）
- 13) 前田、大木：“分散剤とその機能”、新エネルギー・産業技術総

- 合開発機構 (NEDO) I E A-CLM 国際協力委員会編「日本における CWM 技術－石炭利用技術国際協力事業－」、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)、(1996.3)
- 14) エネルギー総合工学研究所；「新エネルギーの展望 低品位炭改質技術」、(財) エネルギー総合工学研究所、東京(1997.3)
- 15) 成田、紫田、橋本；“低品位炭の改質技術及び資源状況調査” 第2回石炭利用技術会議講演集、p189-204、(財) 石炭利用総合センター、(1992.9)
- 16) 資源エネルギー庁石炭・新エネルギー部 監修；「コール・ノート 1998年版」、p 資源産業新聞社、東京 (1998.2)
- 17) 鎌田、柴田、橋本、滝波；“低品位炭改質による CWM 製造技術の開発”、第3回石炭利用技術会議講演集、p 171-182、(財) 石炭利用総合センター、平成5年9月
- 18) 中田、佐藤、牧野、二宮；「微粉炭燃焼時における NOx・灰中未燃分濃度の予測手法」、電力中央研究所報告 研究報告：W87009、(財) 電力中央研究所、(1987.11)
- 19) T.Shigehisa, T.Deguchi, K.Shimasaki and E.Makino “Demonstration of UBC Process in Indonesia,” Proceedings of Mining 2001 Indonesia, 7-8 Nov 2001, Jakarta
- 20) 小野哲夫、牧野尚夫；“石炭スラリー”、中江利昭監修「レオロジー工学とその応用技術」、p.853-869、フジ・テクノシステム、東京 (2001.1)
- 21) 石炭新輸送技術研究会；「石炭輸送方式の新技术開発の展望」、電力中央研究所報告 総合報告：Z04、(財) 電力中央研究所、(1987.3)
- 22) 松浦彦夫、杉野豊；“COM 燃料”、火力原子力発電、Vol.32、No.10、P.1061-1070 (1981)
- 23) 早瀬壽雄；“COM (コール・オイル・ミクスチュア) 製造プラント”、火力原子力発電、Vol.35、No.2、p.123-131 (1984)
- 24) 荒木清、吉用明則；“横須賀火力 COM 発電プラントの実用化技

- 術”、燃料協会誌、Vol.32、No.11、p.957-967(1986)
- 25) 花下和彦：“石炭メタノールスラリー（CWS）の研究開発”、火力原子力発電、Vol.35、No.3、p.255-263（1984）
- 26) 花下和彦：“石炭・メタノールスラリー（CWS）の開発”、燃料協会誌、Vol.69、No.9、p.848-851（1990）
- 27) 釜尾貢：“高濃度スラリーを中心とする石炭流体化技術”、石炭利用技術研究発表会講演集（第5回）、p.46-67（1983）
- 28) 新エネルギー総合開発機構：「COM/CWM(石炭・水混合燃料)」、NEDO 調査報告書、新エネルギー総合開発機構、東京、日本(昭和57年3月)
- 29) 新エネルギー産業技術総合開発機構：「石炭利用技術国際協力事業に係わるスラリー及びクリーンコール技術文献翻訳集」、新エネルギー産業技術総合開発機構、東京、日本(平成2年3月)
- 30) 新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）IEA-CLM 国際協力委員会編：「日本における CWM 技術－石炭利用技術国際協力事業－」、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）、(1996.3)
- 31) 武藤敏夫他：“勿来発電所 CWM 実証試験”、火力原子力発電、Vol.38、No.9、p.893-903（1987）
- 32) 木口英郎、中山哲男、館俊之：“勿来発電所 CWM 本格導入と運転性能”、火力原子力発電、Vol.45、No.8、p.869-875（1994）
- 33) 今井隆、田中実、橋本升：“CWM の流通中継システムについて”、第1回石炭利用技術会議講演集、p.42-51（1991）
- 34) Andreasen, A. H. M. and J. Andersen, “Kolloid-Z,” Vol.50、p.217（1930）
- 35) 星沢欣二、小野哲夫他：“高濃度石炭水スラリーの発電への適用”、火力原子力発電、Vol.38、No.1、p.43-61（1987）
- 36) 古澤邦夫：“高分子の吸着と分散・凝集”、日本化学会編「コロイド科学 I 基礎および分散・吸着」、p.191-223、(株)東京化学同人、東京（1995）
- 37) S. Kanamori, K. Ito, Y. Wada and K. Shibata：“Study on the Relationship

between Coal Properties Characteristics of CWM”, 15th International
Conference on Coal & Slurry Technology, Florida, USA(1990)

- 38) 小野哲夫、小谷田一男：「混気水ジェットポンプによる CWM
乾式製造法の検討」、電力中央研究所報告 研究報告：W87038、
(財)電力中央研究所、(1988)
- 39) 杉山 健、鶴井雅夫、須藤良孝他；「低品位炭改質による C W
M製造技術」第 6 回石炭利用技術会議講演集、p95-107、(財)石
炭利用総合センター、平成 8 年 9 月

第2章

混気ジェットポンプによる 微粉炭の濡れを利用したCWM乾式製造

第2章 混気ジェットポンプによる微粉炭の濡れを利用した CWM 乾式製造

2.1 序 言

乾式粉碎によって得られた微粉炭から CWM を製造する場合(以下、乾式製造と記す)、石炭が本質的に疎水性である上に、その粉碎過程で乾燥させることから強い撥水性となり、水との混練は容易ではなく、非常に多くの時間と動力を要する。したがって、乾式粉碎による微粉炭からの CWM 製造を実用化するためには、この撥水性を克服して迅速に石炭粒子表面を湿潤し、混練を容易とすることが必要である。微粉炭の湿潤は、その表面に付着あるいは吸着している空気を水に置き換えることであり、固体表面の空気層を真空中で積極的に除去することにより、水への置換を迅速化することが可能になると考えられる。

そこで、本章では予備実験によって上記のことを確認した上で、土木浚渫等に用いられる混気ジェットポンプ^{1,2)}の吸引力によって石炭粒子表面に付着あるいは吸着している空気を脱気して、同ポンプが噴射した水で濡らす迅速湿潤技術を開発し³⁾、CWM 製造実験を行った。その結果、湿式ボールミルによって製造した(以下、湿式製造と記す) CWM の性状と同等のものが得られ、CWM 製造コストの低減のための乾式製造法の確立が可能ながことが明らかとなった。

2.2 混気ジェットポンプによる微粉炭の濡れ

2.2.1 微粉炭の撥水性と濡れ

石炭は樹木に由来する化石燃料であり、炭素化の進んだ有機質であることから水との相互作用は弱く、疎水性を示す。この石炭を微粉炭とすると、粉碎時に加熱乾燥されることが加わり、疎水性というより強い撥水性となって容易に濡らすことができない。このため、微粉炭と水を混練してスラリー製造する場合、界面活性剤を用いても混練に多くの時間と動力を要するのが現状である。

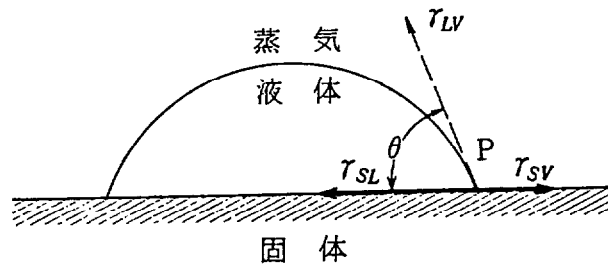


図 2-1 固体表面の濡れ

微粉炭の濡れは、他の粉体と同様に固体の濡れに外ならず、その表面に付着あるいは吸着している気体を液体に置き換えることである。濡れの形態には、①固体表面の一方から液体が薄膜となって広がって行く拡張濡れ、②液体が固体面上に接触付着して液滴を形成する付着濡れ、および③繊維や粉体の内部に液体が浸透するような毛管状の固体内面に沿って液体の移動する浸漬濡れがある⁴⁾。これら、固体に対する液体の濡れの程度は、接触角で示される。図 2-1 に示すように、固体表面に液滴を置いたとき点 P において固体-気体間、固体-液体間、および液体-気体間の界面張力 γ_{SV} 、 γ_{SL} 、 γ_{LV} が釣り合うと液滴は安定して、Young の式で示される関係が成立する⁴⁾。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (1)$$

ここで θ が接触角である。

この接触角 θ の大小が固体表面に対する液体(水)の親和性(親水性)の程度を示し、 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ で親液性(親水性)を、 $90^\circ < \theta < 180^\circ$ で疎液性(疎水性)を示す。特に、 $\theta = 0^\circ$ に近づくと液滴は広がり、 $\theta = 0^\circ$ で上記①の拡張濡れがおこる。また、③の浸漬濡れは $\theta \leq 90^\circ$ で起こり、図に示した付着濡れは $\theta \leq 180^\circ$ の広範囲で見られる。

浸漬濡れとなる微粉炭と水の接触角の実測値は表 2-1 に示すように $85^\circ \sim 90^\circ$ であり、それほど強い疎水性とはいえない。しかしながら、浸漬濡れにおいて毛管状の固体内面に沿って液体の移動を図るには、毛管内およびその内面に付着あるいは吸着している空気を

表 2-1 石炭の接触角

ワークワース	ハンターバレー	ニューランズ	ウィットバンク	石油コークス
91.8°	93.5°	87.4°	93.2°	116.0°

除き、水の吸着等を行わせる置換が必要である。この置換時に水の付着を支配するのは接触角であるが、その実測値からすればさほど問題とする値ではない。しかしながら、吸着している酸素および窒素等の脱着については、そのエネルギーと速度が問題になる。石炭への空气中酸素の吸着は、自然発火の起因となる低温酸化の研究で検討されており、吸着された酸素は、単に吸着しているのではなく石炭との複合体を形成するとされている⁵⁾。このことから、粉碎時に70~80℃に加熱乾燥される微粉炭では、この加熱によって吸着や複合体の形成が促進され、微粉炭表面に吸着した酸素および窒素等の多くが複合体を形成していると考えられるため、その脱着には多くのエネルギーを要することとなって、結果的に撥水性が強まるものと考えられる。

2.2.2 微粉炭の濡れの促進

微粉炭の濡れの促進を図るには、前述のことから表面吸着している気体の脱着を促進すれば良いと考えられる。このためには、微粉炭表面を真空排気することによって、石炭表面から酸素等を強制的に脱着させることが効率的である。

これを、図 2-2 に示すように真空デシケータ内に微粉炭を入れ、真空脱気することによって濡れが促進されることを確認した。用いた石炭はCWM製造に用いられるワークワース炭であり、接触角は表 2-1 に示したように約 92° と他のCWM用炭とほぼ等しい値である。方法は、図に示すように微粉炭を入れたビーカを、蓋に水の供給ラインを設けてあるデシケータ内に置き、ポンプにて真空排気し、真空度 750mmHg 程度で約 30 分排気した後、排気系のバルブを閉め、蓋に設置した水の供給ラインより水を入れ、水の広がりや微粉炭の

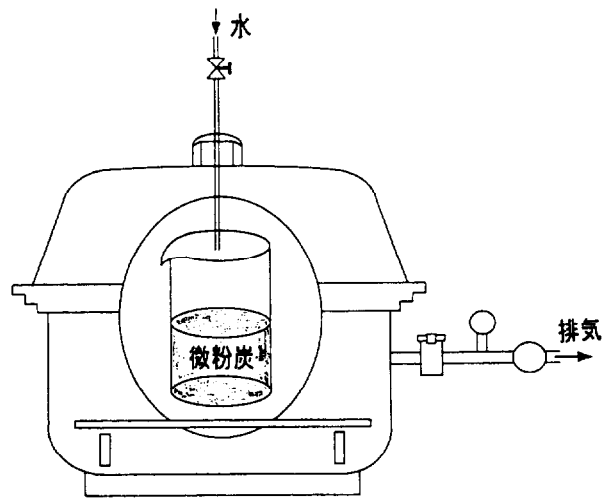


図 2-2 実験装置の概要

濡れ具合を観察した。その結果、入れられた水は微粉炭層内が真空状態であることから全体に広がって行き、通常大気中で微粉炭に水を注いだ場合に見られる両者の分離状態とは明らかに異なる様子が観察された。これは、真空中の微粉炭層に水を注入した場合、水が水蒸気化して層内の空隙に拡散して行き水蒸気で飽和された状態となる一方、石炭表面は脱気されていることから水蒸気が粒子表面に迅速かつ一様に吸着するためと考えられる。このことは、デシケータ内を大気開放した後にビーカー内の微粉炭内部を詳細に観察すると、微粉炭全体が一様に濡れていたことから明らかである。

この現象は、供給した水に界面活性剤を添加した場合にはその親水作用から当然であったが、界面活性剤を添加しない水においても同様の濡れが確認された。これは、界面活性剤を利用する親水化は、その疎水基が石炭表面に吸着している空気と入れ替わって吸着することから親水化が図られるが、真空脱気によって吸着空気を除くと界面活性剤の作用を必要としないため、その有無に係わらず濡れたものと考えられる。

さらに、この真空脱気による濡れの促進は、接触角が 116° と石炭より大きく疎水性の強い石油コークスにおいても同様に観察された。

これらのことから、表面吸着している気体を真空下で強制脱着することによって、その後の濡れが促進されることが明らかである。

2.2.3 混気ジェットポンプによる濡れの促進と CWM 製造

前節で微粉炭に表面吸着している気体を、真空排気によって強制脱着を図ることにより、濡れが促進されることを確認した。しかし、この真空による強制脱着を CWM 製造などの大量生産に適用するには、迅速かつ連続的に行うことが必要であり、これができないと製造プロセスを構築することが困難となる。そこで、この濡れの促進を、吸引力が大きく河川や湖沼底の砂泥などを浚渫すると同時に流送するジェットポンプで行う方法を考案した。

用いる混気ジェットポンプは、図 2-3 に示すような流送管の直角ベンド部に外からジェットノズルを接続した構造であり、通常のジェットポンプの欠点であるノズル出口付近で発生しやすいキャビテーションを、ノズル出口で空気を吸い込ませることによって発生を抑制している。このキャビテーションの抑制から大きな吸引力が得られているため、これを利用した真空脱水機等も開発されている⁶⁾。微粉炭の濡れの促進はこの真空吸引力を利用するものであり、同ポンプに微粉炭を吸引させることによって石炭表面の空気を脱着させ、ポンプ駆動用の水で濡らす方法である。

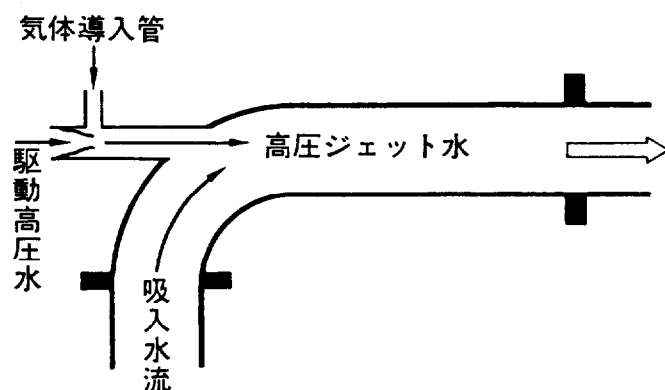


図 2-3 混気ジェットポンプ

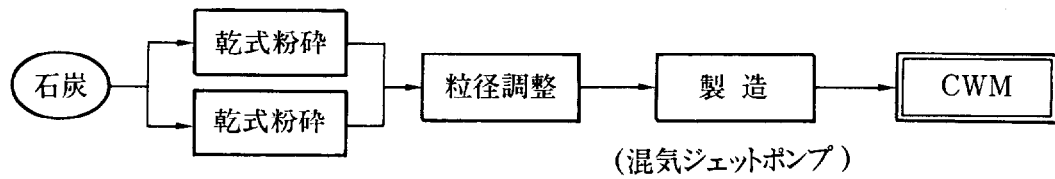


図 2-4 混気ジェットポンプを利用したCWM製造プロセス

これを利用する CWM 製造プロセスを、図 2-4 に示す。まず、石炭を粉碎粒径の異なる 2 種類の粉碎機で粉碎し、それぞれの微粉炭を適量ずつ混合することによって CWM 用の粒径分布の微粉炭に調整する。これを、界面活性剤を添加した駆動水を用いた混気ジェットポンプに吸引させて濡らし、ポンプより吐出したものを攪拌して石炭粒子の最密充填を図って CWM とする。これにより、微粉炭の濡れが迅速に行われ、大量の CWM 製造が容易にできるものと考えられる。

2.3 混気ジェットポンプを利用した CWM 製造実験

2.3.1 実験装置

実験装置の構成を図 2-5 に、主な機器の仕様を表 2-2 に示す。これらから明らかなように、装置は混気ジェットポンプを中心に同ポ

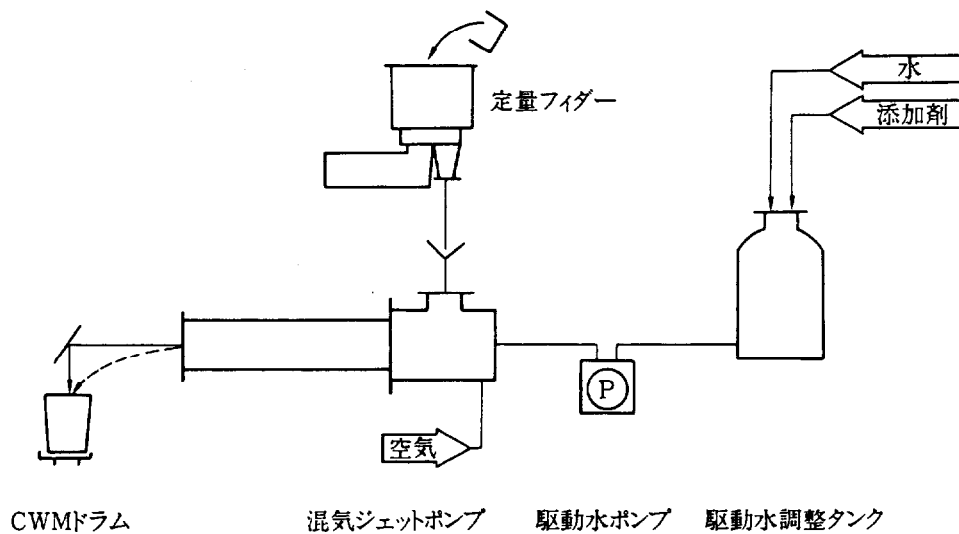


図 2-5 混気ジェットポンプを利用したCWM製造装置

表 2-2 主な機器の仕様

機器名	仕様
駆動水調整タンク	200 リットルタンク、2 基
駆動水ポンプ	プランジャー型、10.7 l/min., 3~15MPa
混気ジェットポンプ	望月式 MJP ポンプ、800Kg/h
定量フィーダー	定量式、560Kg/h
CWM タンク	150 リットルタンク、4 基

ンプの駆動用圧力水を供給する系統と、微粉炭供給用の定量フィーダからなっている。水系統は、界面活性剤を添加する 200 リットルの調整タンク 2 基を設け、この水をプランジャー型の駆動水ポンプによって 4~9 MPa の圧力に加圧し、混気ジェットポンプで噴射した。混気ジェットポンプでは、この噴射が同ポンプの特徴である気体混入によって大きな吸引力を発生させ、ポンプ上部の定量フィーダより供給される微粉炭を吸入する。吸入された微粉炭は、長さ 1.5m の同ポンプ出口管内をジェット水と流れた後、吐出口より排出される。この時の速度は、噴射時のマッハからは減速されているものの数十 m/s と早いことから、吐出口の約 30cm 先に傾斜衝突板を設け、これに衝突落下させて CWM ドラムに受けることとした。

混気ジェットポンプの駆動水はその圧力によって噴射水量が異なる

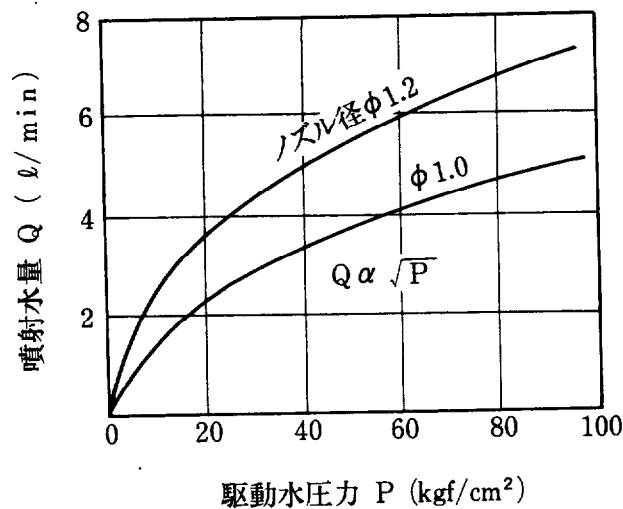


図 2-6 混気ジェットポンプの噴射水量

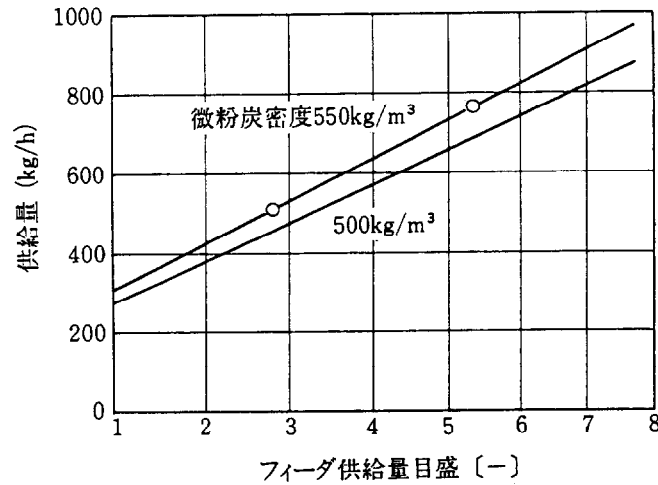


図 2-7 フィーダの微粉炭供給量

り、また定容量式のフィーダは供給量を回転数制御によってコントロールされる。これらの量は、製造する CWM の濃度を定める値であり、濃度設定のためこれを予め知る必要がある。このため、噴射水量を供給ラインに設けたフロート式流量計によって測定し、図 2-6 を得た。またフィーダの供給量は、嵩密度 0.55 Kg/m^3 の微粉炭によって実測した後、嵩密度の異なる 0.50 Kg/m^3 の換算を行い、併せて図 2-7 に示した。実験に当たっては、濃度設定に基づく噴射圧およびフィーダの変速機の設定を行ったが、製造した CWM の濃度は実測して評価することとした。

2.3.2 実験方法

本実験では、混気ジェットポンプを利用して製造した CWM の性状を、湿式製造したものと比較するため、湿式で商業生産している日本コム㈱社から石炭等の提供を受けて行った。供試炭は表 2-2 に性状を示すワークワース炭（豪州産）であり、一般的な瀝青炭である。さらに、界面活性剤は提供されたワークワース炭用とされるポリスチレンスルホン酸（PSS）系のものを用いた。

石炭の粉砕はインペラーミル（IMP-400、セイシン企業製）、およ

表2-3 ワークワース炭の性状

工業分析				元素分析					発熱量 (Kcal/Kg)
水分 (%)	灰分 (%)	揮発分 (%)	固定炭素 (%)	炭素 (%)	水素 (%)	窒素 (%)	硫黄 (%)	酸素 (%)	
3.58	13.36	31.95	51.11	84.39	5.31	1.75	0.43	8.03	6820

びジェットミル (STJ-200、同) によって乾式で行った。供試炭は、これらのミルで粉砕された微粉炭を適宜混合し、必要な粒子径分布に調整して用いた。しかしながら、単に混合するだけで目標とする粒径分布が得られない場合もあったので、風力分級によって必要範囲のものを得て混合調整した。

混気ジェットポンプの駆動水には、予め界面活性剤を添加することとし、その添加量は日本コム㈱と同等に 0.4 g/kg-cwm とした。これを加圧して混気ジェットポンプ内で噴射し、発生する吸引力によってフィーダからの微粉炭をポンプ内に吸入して吐出させるまでの間に、微粉炭表面に水が付着して濡らすこととなる。吐出する速度は前述のように非常に速いことから設けた衝突板に衝突落下させた。

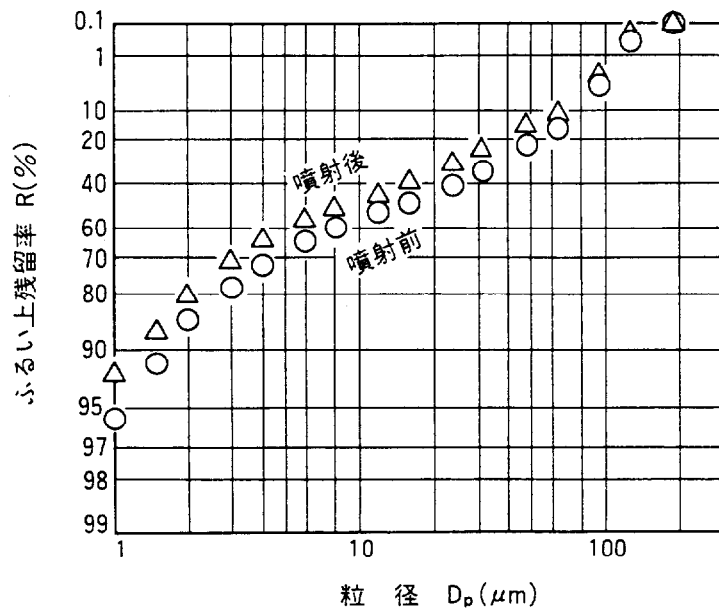


図2-8 混気ジェットポンプの噴射後の粒子径変化

表 2-4 CWM性状の測定法

CWM 性状	測定法
CWM 濃度	JIS M8811 準拠
粒径分布	レーザー回折・散乱式；PRO-7000 (㈱セイシン企業製)
レオロジーおよび粘度	回転ローター式；Roto Visco-2 (HAAKE 製)
安定性	ポット試験法 (「CWM 品質試験法」参考 3 法の 1 方法)

この際、その衝撃力から石炭粒子が破碎されることが考えられるため、これを調べて図 2-8 を得た。図から明らかなように、衝突によって代表径 D_{p50} は 2~3 μm 小さくなり、10 μm アンダーが 5wt%、1 μm アンダーが約 1wt% 増加する傾向を示している。したがって、供試炭の粒子径分布の調整はこの衝撃粉碎による粒子径の変化を考慮して行い、また CWM の性状評価では製造後の粒子径分布を実測することとした。

CWM 性状の測定項目は、表 2-3 に示すように粒子径分布、濃度、粘度および静置安定性とした。これらの測定方法および使用機器は、同表に併せて示したように、濃度は石炭分析の JIS の石炭分析法に準拠し、粒子径分布、ならびにレオロジーおよび粘度は機器分析とした。さらに静置安定性については、CCUJ の CWM 品質試験法⁷⁾に取り上げられている参考 3 法の内ポット試験法によることとした。

2.4 結果および考察

2.4.1 混気ジェットポンプによる微粉炭の濡れ

混気ジェットポンプによって微粉炭が容易に濡れることを確認するため、同ポンプの吐出管を取り外してジェット噴射された駆動水の流れ、および微粉炭の吸引状況を観察し、写真 2-1~2 を得た。写真 2-1 はジェット噴射された駆動水のみ流れであり、写真 2-2 は微粉炭を吸引させた状況である。噴射されたジェット水は、吐出管を外しているにもかかわらず、キャビテーション防止のため入れられている空気にシールドされ、中心部に集まるような強い流れとな

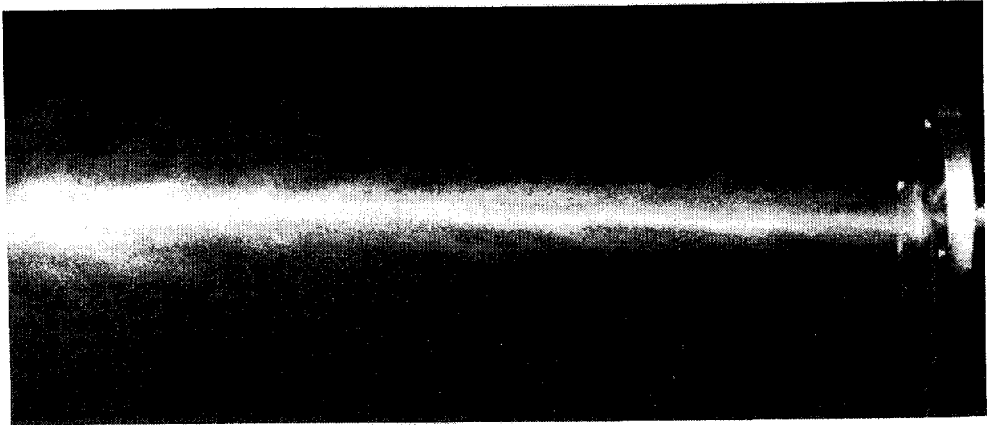


写真 2-1 混気ジェットポンプの噴射状況(水のみ)



写真 2-2 微粉炭吸引時の混気ジェットポンプの噴射状況

っている。その一方、流れの周辺部では一部が霧状となって拡散する傾向にあるが、拡散の様子は一様ではなく、一部が中心部に集まる流れに巻き込まれることから、濃厚な霧の部分と希薄な部分が周期的に観察された。この拡散および巻き込みの様子は、吐出管のないオープン状態にもかかわらず、管径の 20 倍遠方においても観察され、拡がり幅は管径の 3~5 倍と大きくなっている。

微粉炭を上記流れを示す混気ジェットポンプに吸引させると、写真 2-2 に示したように、微粉炭が中心部に巻き込まれる霧状の水流に取り込まれる様子が、濃淡となって表れている。このことから、混気ジェットポンプに吸引された微粉炭は、先ず吸引力による真空効果から微粉炭表面の空気が脱気され、次いでこの巻き込みによる攪拌効果からジェット水と混合されて濡れるものと推測できる。この濡れ的作用は、ポンプの内部ではオープン状態と異なって限定さ

れた空間であることから、真空度も高くその作用が強くなり、またジェット水への巻き込みも大きくなるものと思われる。この観察結果から、微粉炭を混気ジェットポンプに吸引させることにより、撥水性を示す微粉炭が容易にかつ迅速に濡らされるといえる。

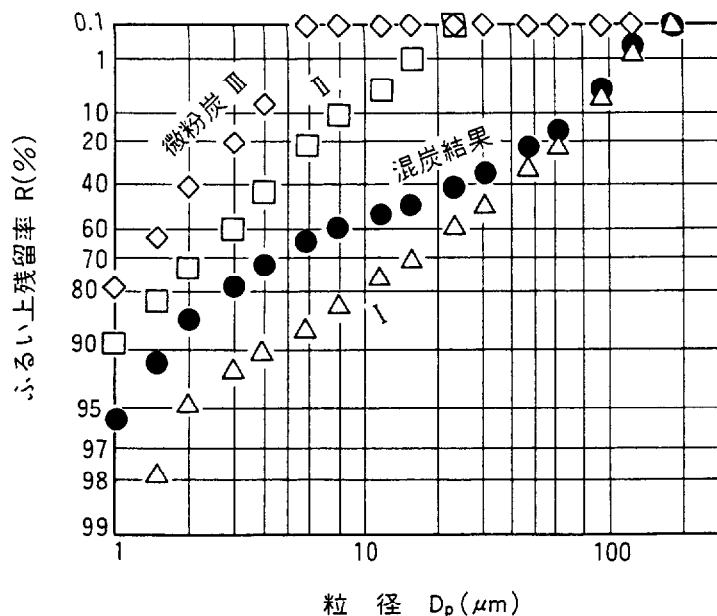


図 2-9 混炭による微粉炭の粒子径調整

2.4.2 混気ジェットポンプにより製造した CWM の性状

混気ジェットポンプによる CWM 製造は、前述のように粒子径調整を行った微粉炭を用いて行った。粒子径調整の一例を図 2-9 に示す。同図に示した代表径 $D_{p50} = 28 \mu\text{m}$ 、 $3.4 \mu\text{m}$ 、および $1.8 \mu\text{m}$ の 3 種類を必要量取って混合し、黒丸で示される粒径分布に調整した。これを図 2-5 に示した装置の定量フィーダ上部のホッパーに入れ、ポンプ駆動水の噴射に合わせて必要濃度となる値に設定して定量供給した。混気ジェットポンプの吸引力によってポンプ内に吸入された微粉炭は、前記の真空効果によって容易かつ迅速に濡れ、湿潤状態となってポンプ吐出管より吐出される。この湿潤状態の微粉炭を攪拌して粒子配列の最密充填化を図ることにより、流動性の良好な CWM が得られる。

このように微粉炭を混気ジェットポンプで湿潤させて製造した

CWM の性状を、湿式製造のものと比較検討することとした。

(1) 初期性状

本実験で製造した CWM の粒子径分布を、湿式製造したものの分布と併せて図 2-10 に示す。これから、本実験において製造した CWM の粒子径分布は、湿式製造と同様に幅広い分布に調整できていることがわかる。

粒子径分布を湿式製造とほぼ同様に調整したことから、製造した CWM のレオロジー特性も図 2-11(a),(b)に示すように湿式製造のものとはほぼ等しく、共にチキソトロピーを示している。粘度は図における down 時の剪断速度 100s^{-1} の値が用いられ、本製造では CWM 濃度 70.6wt% で粘度 $994\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、湿式製造のものは 71.1wt% で $882\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。この粘度について、CWM 濃度との関係を図示して図 2-12 に示す。図から本製造のものは、全体的に湿式製造の値を上廻っているものの、粘度の管理基準値 ($900\pm 300\text{mPa}\cdot\text{s}$) への到達濃度は 70.6wt% であり、CWM で要求される濃度 70wt% を充分満たしている。

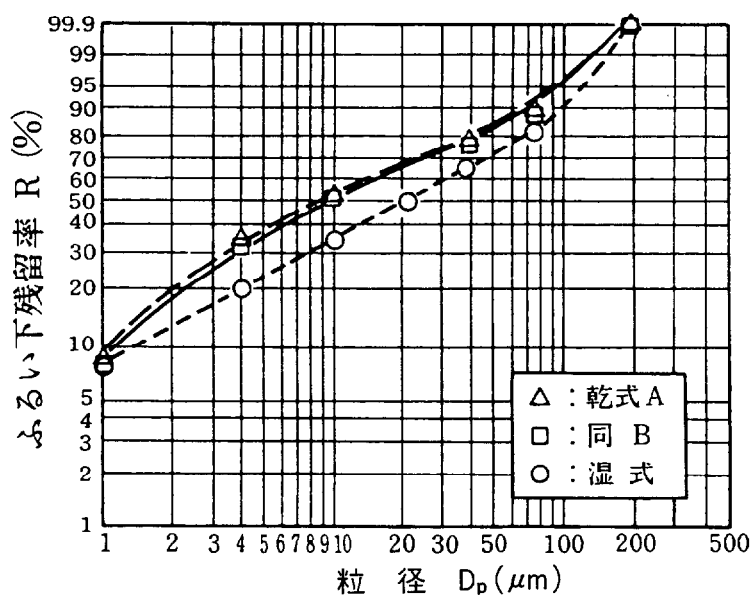
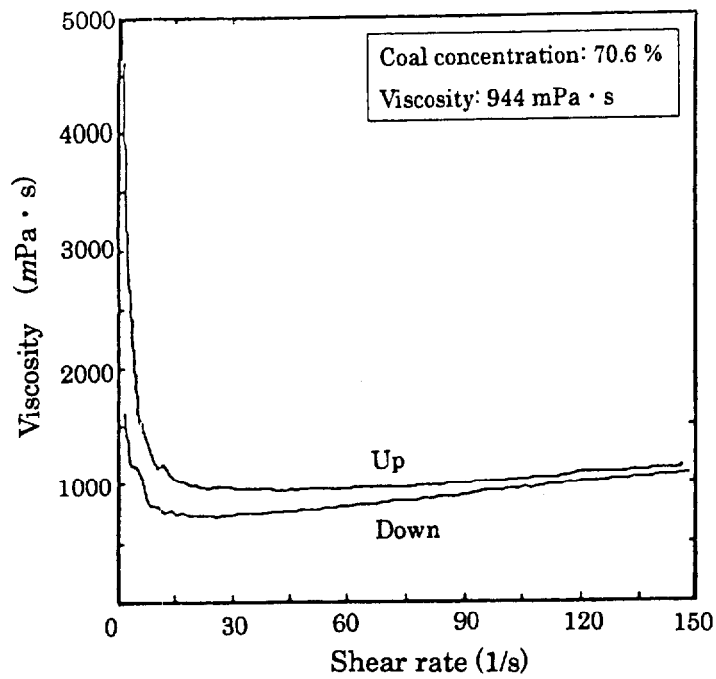
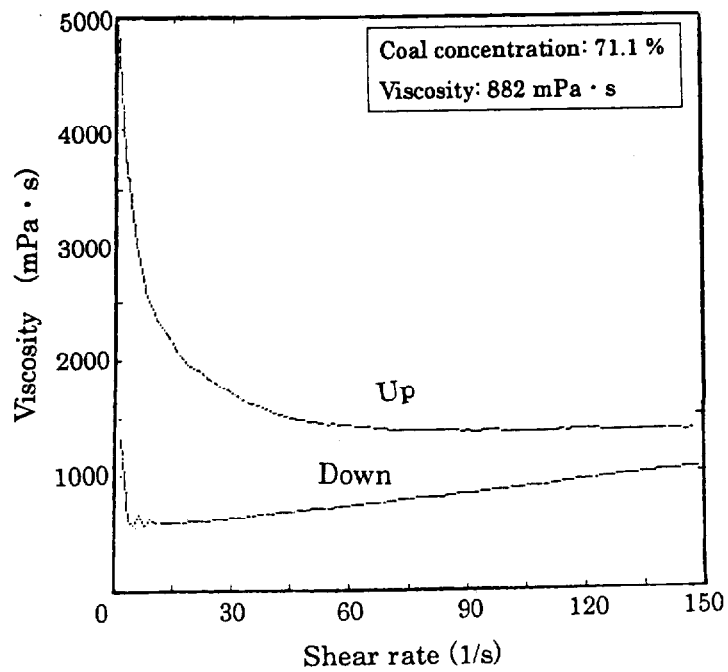


図 2-10 CWMの粒子径分布



(a) 混気ジェットポンプによる製造



(b) 湿式ボールミルによる製造

図 2-11 CWMのレオロジー特性

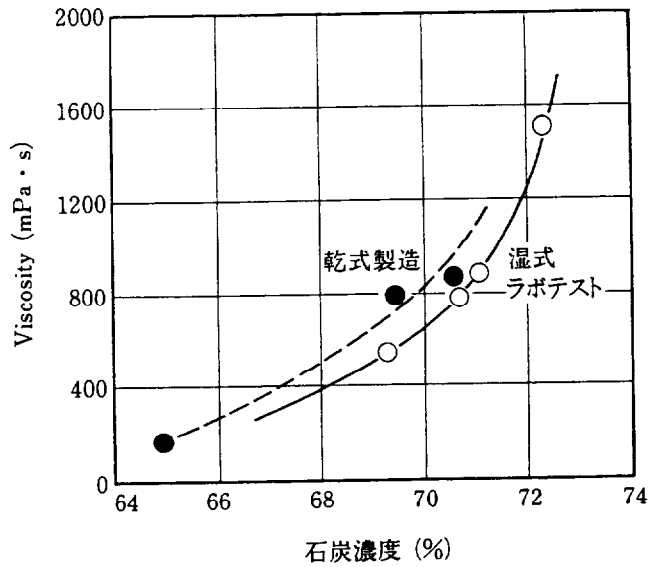


図 2-12 CWM濃度と粘度の関係

(2) 静置安定性

ポット試験法によって測定した静置安定性の測定結果を図 2-13～14 に示す。図 2-13 は、7 日間および 14 日間静置後の沈降量をハードパックとソフトパックに区分して示すと共に、ハードパックの濃度濃

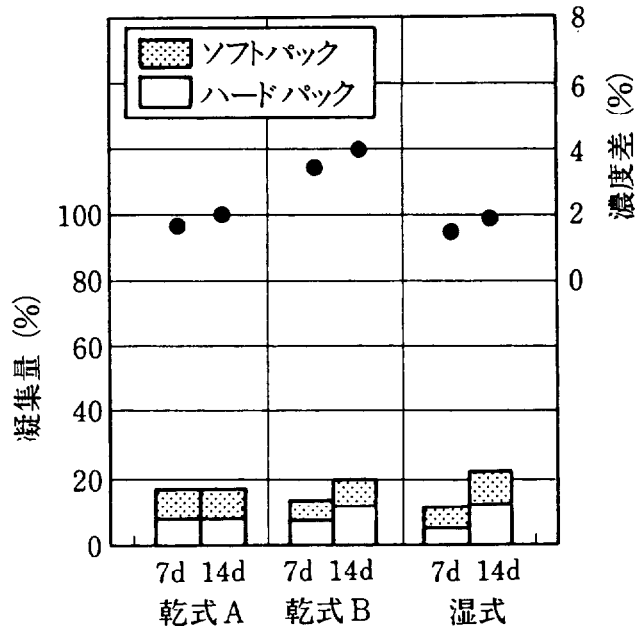


図 2-13 長期貯蔵時の凝集量および濃度変化

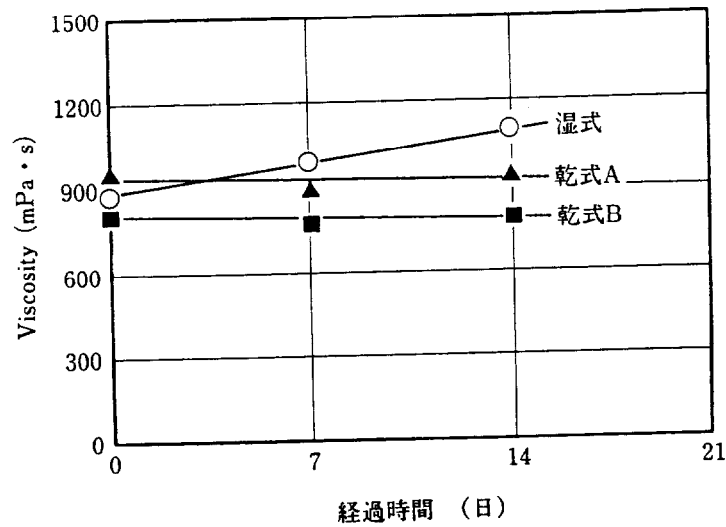


図 2-14 長期貯蔵時の粘度変化

縮を図示したものである。これによると、ハードパックとソフトパックを合わせた全凝集沈降量は、本製造法による乾式 A (CWM 濃度 70.6wt%)、同 B (同 69.4wt%) 共に 20wt% 弱である。この値は湿式製造 (同 71.1wt%) の値を 7 日間では上廻るものの 14 日間では下廻っており、全体的には同程度の凝集といえる。また、濃度濃縮は B の値が大きいものの、A は湿式製造と同レベルである。

図 2-14 は静置後の粘度の測定結果であり、湿式製造したものは時間経過と共に粘度が上昇しているが、本製造の A, B は共に上昇することなく初期性状値のままの一定値を保持している。

これらの結果から、本製造法による CWM の静置安定性は、湿式製造のものと同色のないことが明らかである。

2.4.3 微粉炭からの CWM 製造とコスト低減

上記の検討結果から、混気ジェットポンプを利用することによって微粉炭を迅速に湿潤することができ、微粉炭からの CWM 製造が可能となり、製造した CWM の性状は現在実用化されている湿式製造の CWM と同等であることが確認された。

微粉炭からの CWM 製造が可能となると、微粉炭の粉碎動力の削

減が可能となることから、製造コストの低減が期待できる。微粉炭は既に石炭火力発電所で乾式堅型ミルによる大量生産の実績があり、その粉砕動力は $15\text{kWh/t}\cdot\text{coal}$ 以下となっており、 $70\text{wt}\%$ 濃度であることを考慮すると $10\text{kWh/t}\cdot\text{CWM}$ を下廻る粉砕機もある。一方、湿式ボールミルの消費動力は著者らの試算では開発当初は $42\text{kWh/t}\cdot\text{CWM}$ に達しており、最近の値でも $25\text{kWh/t}\cdot\text{CWM}$ 程度である。したがって、微粉炭を乾式粉砕で得る動力は湿式ボールミルの $1/5$ ($42\text{kWh/t}\cdot\text{CWM}$ の場合) から、 $1/3$ ($25\text{kWh/t}\cdot\text{CWM}$ の場合) に削減可能である。この粉砕動力の他に、混気ジェットポンプの運転や同ポンプによって濡らした後の攪拌等に動力を要するものの、その動力は微粉炭の粉砕動力の $1/2$ 程度と推測される。それゆえ、乾式粉砕によって微粉炭を得て、これを混気ジェットポンプによって迅速湿潤して CWM とする製造法は、湿式ボールミルによる製造法の動力を $1/2$ 以下に削減できる可能性が大きいものと考えられる。その結果、CWM コストの低減が可能なものとして期待される。

2.5 結 言

CWM の製造コスト低減のためには、粉砕コストの安価な乾式粉砕で得られた微粉炭をスラリー化することが望ましいが、微粉炭は強い疎水性（撥水性）を示すため、石炭粒子が濡れ難く、水との混練に長時間を有して CWM 製造が困難であった。

そこで、石炭表面に付着している空気を真空下で脱着させ、その脱着表面に水を供給して付着させることによって、石炭表面の濡れを促進できると考え、ラボ実験によってこれを確認した。その上で、CWM の大規模製造のために、土木浚渫などに用いられる混気ジェットポンプを利用する製造法を検討した。

その結果、混気ジェットポンプに微粉炭を吸引させることによって石炭表面の空気が脱気され、その一方で噴射された水が同ポンプの攪拌効果から石炭表面に付着して迅速に濡らすことによって、微粉炭からの CWM 製造が容易となった。このとき、微粉炭の粒子径

分布を CWM 用の幅広い分布に調整したものをを用いて製造することによって、従来の湿式製造ものと同等の性状の CWM が得られることが明らかになった。

この結果、微粉炭からの CWM 製造が可能となり、製造コスト低減の期待が生じたといえる。

参考文献

- 1) 望月琢夫；真空形成用ジェットポンプ、特許 No.1406226 (1987)
- 2) 熊谷輝雄、五十嵐庸一；“固体搬送用ジェットポンプ”、機械学会論文集、54、1385-1388 (1998)
- 3) 小野哲夫；石炭水スラリー製造方法、特許 No.1,779,215 (1993.8)
- 4) 荒川正文；“粒子表面の物理化学的性質（基礎粉体工学講座③）”、粉体工学誌、22、171-182 (1985)
- 5) 星沢欣二、小野哲夫；“石炭の低温酸化による発熱量低下に関する研究—貯炭層内における低温酸化—”、燃料協会誌、52,47-61 (1973)
- 6) 望月琢夫；汚泥脱水処理装置、特許 No.1436310(1988)
- 7) 石炭利用総合センター；「CWM 品質試験法」、石炭利用総合センター、東京、日本 (1994)

第 3 章

微粉炭の角取り球状化による CWM製造

第3章 微粉炭の角取り球状化による CWM 製造

3.1 序 言

石炭の流体化技術の一つである CWM は、すでに湿式ボールミルを用いた湿式粉砕法によって商業化されており、技術的にほぼ完成の域に達している。しかしながら、湿式粉砕は効率が悪いいため動力原単位が大きく、動力費が嵩んでいる。また、分散剤として用いられる界面活性剤は高価であるために、その使用量が僅かであるにもかかわらず CWM コストを大きく押し上げている。したがって、CWM の利用拡大のためには、これらのコスト低減が不可欠であり、そのための新技術の開発が強く望まれている。

このことから、CWM 製造コストの低減のためには粉砕の動力原単位の小さな乾式粉砕を採用すべきであると考え、前章で撥水性の強い微粉炭を混気ジェットポンプの利用によって、ごく短時間でスラリー化する技術を開発した。しかし、流動性の良好な CWM を得るためには、細かな微粒子を数多く含む粒子径分布が必要であり、これを少ない動力で効率的に得る技術の開発がさらに求められている状況にある。そこで、微粉炭の形状が角張った多面体であることに着目し、この角を削り取ることによって微粒子を数多く生成する技術を提案し^{1~3)}、これを実験的に確認した^{4~5)}。

その結果、微粉炭の角張った角を削り取ることによって、微粉炭粒子本体が球状化される一方、削り取られた角の部分が細かな微粒子となることから、CWM が必要とする大量の微粒子の生成が得られて幅広い粒子径分布に容易に調整でき、70wt%の高濃度で流動性の良好な CWM が製造できることが明らかとなった。

3.2 微粉炭の角取り球状化による粒子径分布の調整

3.2.1 CWM 粒子の粒子径分布と微粉炭の粒子径分布

CWM は石炭濃度 70wt%の水スラリーとした流体燃料であり、この濃度で流動性を得るために①界面活性剤の利用による石炭の親水

化と分散、および②最密充填のための石炭粒子の幅広い粒子径分布調整が技術要素となっている。このため、CWM 製造は湿式ボールミルに石炭と水、および界面活性剤を入れて湿式粉碎する方法（以下、湿式製造と記す）によって実用化された。しかしながら、湿式粉碎では粉碎効率が悪く動力費が嵩むことから、コストが高く CWM 利用拡大の隘路となっている。

このことから、CWM コストの低減のためには粉碎効率の良い乾式粉碎を採用し、その粉碎によって得られる微粉炭をスラリー化する乾式製造法が良いと考え、微粉炭のスラリー化に混気ジェットポンプを利用する効率的な技術を第 2 章で検討した。この技術を用いれば、疎水性の石炭が粉碎された微粉炭においては強い撥水性を示すにもかかわらず、同ポンプに吸引・吐出させることによってその駆動水と容易に混練され迅速にスラリー化されることが明らかとなった。

しかしながら、微粉炭の粒子径分布は CWM の粒子径分布に比べ 1~3 μm 以下の細かな微粒子が少なく、上記②に述べた幅広い粒子径分布ではないため、70 wt% の高濃度では流動性の良い CWM は得られず粒子径調整を行なう必要があった。すなわち、CWM 中の石炭粒子の粒子径分布は図 3-1 に代表例を示すように 3 μm 以下の粒子が約 15

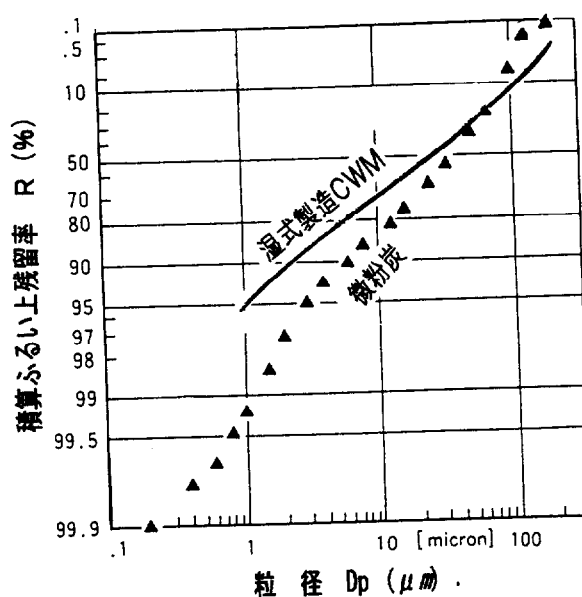
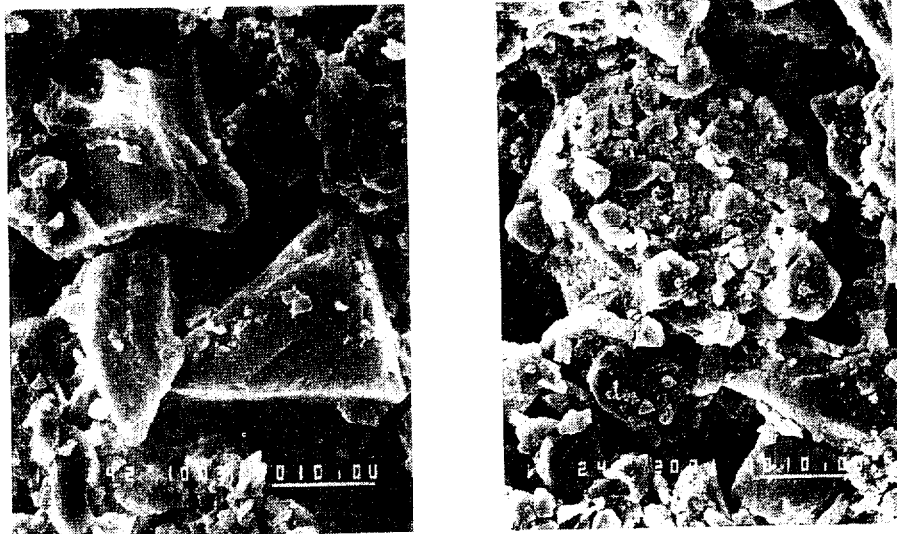


図 3-1 CWMと微粉炭の粒径分布



(a) 角取り球状化前の微粉炭 ——— (b) 角取り球状化後の微粉炭
10 μm

写真 3-1 角取り球状化前後の微粉炭形状のSWM観察

wt%、 $1 \mu m$ 以下の粒子が約 5wt%となっているのに対して、乾式粉碎した微粉炭の粒子径分布は同図に併記したように前者が約 5 wt%、後者が約 1 wt%である。したがって、70wt%濃度で流動性のあるCWMを得るためには、不足する微粒子を補うことが必要となる。その方法として、例えば湿式製造の二段粉碎法などと同様に微粒子を対象とした専用のミルを用意し、これで粉碎した微粒子を混合して調整することが考えられる。しかし、専用の微粉碎ミルを用いるとしても、粉碎対象の粒子全量を $1 \mu m$ クラスに微粉碎することは容易ではなく、可能であるとしてもこの微粉碎に要する動力は多大となることから、この混合方式ではたとえ乾式粉碎を導入したとしても粉碎コストの低減にはならない。したがって、粉碎コストの低減を図るため乾式粉碎を導入するに当たっては、微粉炭から微粒子を容易に生成させて幅広い粒子径分布に調整する技術の開発が不可欠である。

3.2.2 微粉炭の角取り球状化

微粉炭から微粒子を生成させて幅広い粒子径分布に容易に調整す

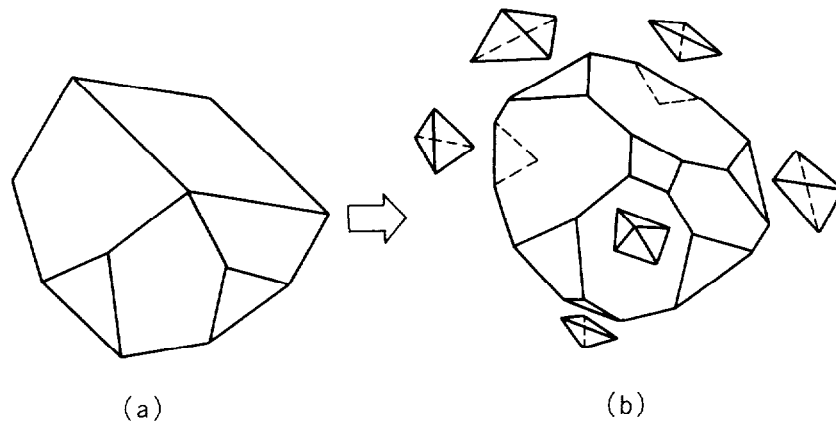


図3-2 角取り球状化の概念

る方法として、微粉炭の形状に着目した。石炭火力発電所で用いられる乾式の大型縦型ミルで粉砕された微粉炭は、SEM観察によると写真3-1(a)に示す写真のように鋭角に角張った多面体となっている。この角張った多面体の角、および稜線部分を図3-2に示すように削り取ることによって本体粒子は球状化される一方、削り取られた角の部分は細かな粒子となり、微粒子が生成する。このとき、本体粒子一個について複数の角および稜線部分が削り取られることから、多数の微粒子が容易に生成することとなる。

角を削り取る方法は、例えば図3-3に示すような片側が往復運動する平板間や、片側が回転運動する円盤間に微粉炭を入れ、平板あるいは円盤の運動から微粉炭同士が押し合い揉み合うことによって生じる自己研磨が良いと考えられる。この自己研磨によれば僅かずつ削り取られることや、削り取られた部分の角が再度削り取られることなどから、生成する粒子はさらに細かなものになり、1 μ mクラス

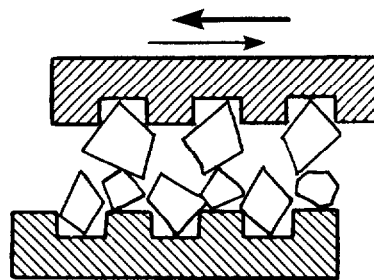


図3-3 角取り球状化の方法

の微粒子の生成が容易であると思われる。

この角取り球状化は、微粉炭の角張っていて削られ易い角の部分のみを削り取ればよいことから、対象の粒子全てを微粉碎する場合に較べ、低動力で粉碎されると考えられる。このとき、角を取られる粒子本体は球状化するものの、始めの粒径から極端に小さくなることはないため、数十 μm 以上の粒子では粒径の変化はほとんど無視できる。したがって、角取り球状化によって比較的大きな粒子から微粒子までを含有する幅広い粒子径分布に調整され、CWMの流動性のために必要とする粒子径分布が容易に得られることとなる。

3.3 角取り球状化装置の試作と CWM 製造実験

3.3.1 角取り球状化装置の試作

角取り球状化によって 1 μm クラスの微粒子が生成して微粉炭の粒子径分布を幅広いものに調整でき、CWM 製造が可能なことを確認するため、図 3-4 および写真 3-2 に示す装置を試作した。同装置は回転および固定の 2 枚の円盤と、固定円盤の中心部に付設されたスク

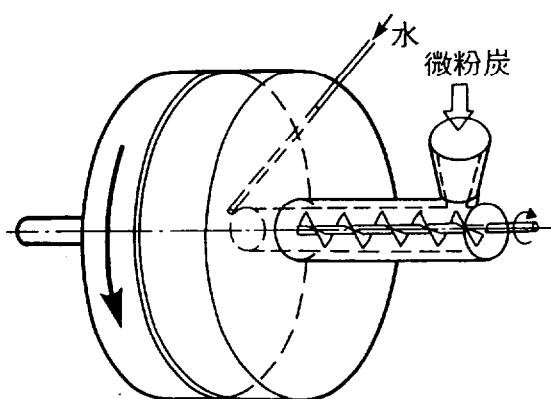


図 3-4 角取り球状化装置の概要

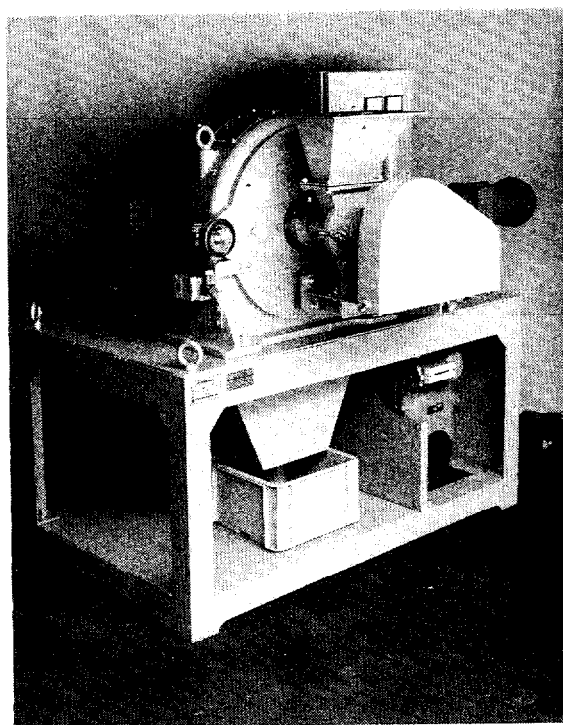


写真 3-2 角取り球状化装置

リューフィーダ、さらにスラリー用水を供給するラインとからなっている。

回転および固定円盤の直径は共に $\phi 200$ であり、両者には互いに噛み合うリング状でかつ数ヶ所を切り欠いた粉碎歯が設けられている。微粉炭は、スクリューフィーダの一端に設けてあるホッパーから、フィーダによって固定円盤の中心部から回転円盤との間に強制的に送り込まれる。2枚の円盤の間に入った微粉炭は、円盤の回転運動と押し込みの作用から円周方向ならびに半径方向、さらに噛み合う形で設けられている粉碎歯の効果から軸方向へと移動する。石炭粒子は、この3方向に移動しながら最終的に円盤外周部に押し出されるものの、この間に粒子同士あるいは粉碎歯との摩擦から研磨されると共に、削り取られた角の部分から超微粒子などの細かな粒子の生成を図ることとなる。

この角取り球状化時に、必要量の界面活性剤を加えたスラリー用水を給水ラインから微粉炭の送り込まれる円盤の中心部に供給することにより、粒径分布の調整と同時に混練を行なって CWM 製造を行なうことも同時に検討することとした。

なお、試作装置では装置特性を把握するため、回転円盤およびスクリューフィーダのモータを、それぞれインバータによって回転コントロールし、回転数を前者は 50~300rpm、後者は 10~60rpm の範囲に可変できるようにした。さらに、スラリー用水のポンプは 10~25m³/min の範囲で可変できるものを用いた。

3.3.2 試作装置の性能

3.3.2.1 角取り球状化能力

角取り球状化加工した後に、微粉炭の形状を SEM 観察した。その結果を、前述した加工前の SEM 写真に対比させて、写真 3-1 (b) に示した。

この SEM 写真から、角取り球状化前に鋭角に角張っていた微粉炭

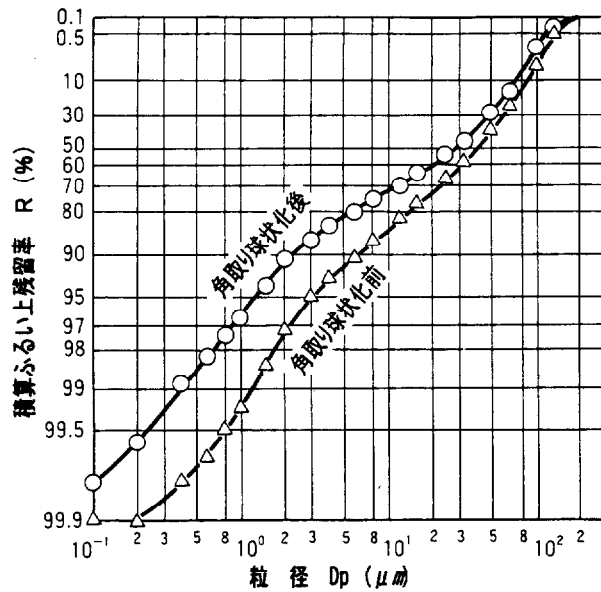


図3-5 角取り球状化による粒子径分布の変化

が、角取り球状化によって丸味が生じ球状化されたことが明らかであり、同時に細かな微粒子が生成していることも明白である。また、写真中のスケールから、生成した微粒子は $1 \mu m$ 以下のものが多数であることがわかる。

この微粒子の生成は、粒子径分布の測定結果からも確認される。図3-5に、Rosin-Rammler線図に図示した角取り球状化前および後の石炭粒子の粒径分布を示す。図には角取り球状化後を○印で、同前を△印で示すと共に、湿式製造したCWMのものを実線で併記した。図によれば、角取り球状化加工を行なっても $70 \sim 80 \mu m$ より大きな粒子の割合は余り変化しないものの、 $10 \mu m$ 以下の粒子含有率が角取り球状化によって増加していることが明確である。その値は、粒子割合で $10 \mu m$ 以下のものが $17 \sim 18 \text{wt}\%$ から約 $30 \text{wt}\%$ に、 $1 \mu m$ 以下のものが $0.8 \text{wt}\%$ 程度から約 $2.5 \text{wt}\%$ に増えている。また、角取り球状化後の粒径分布は湿式製造したCWMの分布と、粒径 $80 \mu m$ から $1 \mu m$ の間で一致している。

これらのことから、微粉炭の角取り球状化によって粒子が球状化されるとともに、 $1 \mu m$ クラスの細かな微粒子が生成され、全体の粒子径分布が湿式製造CWMの粒子径分布同様に、比較的大きなものか

ら極く細かなものまでを含む幅広い分布に調整されることが分かる。これにより、微粉炭の角取り球状化によってCWM用の粒子径分布に調整が容易に得られることが確認された。

3.3.2.2 試作装置の特性

試作した角取り球状化装置は、回転円盤の回転数によって角取り球状化性能が異なり、生成される微粒子の粒径や生成量に差が生じるものと考えられる。このため、回転数を変化させて角取り球状化を行って粒径分布を測定し、その50wt%代表径 D_{p50} との関係調べ、図3-6を得た。これによると、角取り球状化前に $D_{p50}=27\mu m$ ものが、回転数50rpmの角取り球状化では $D_{p50}=24\mu m$ に、同90rpmでは $D_{p50}=21\mu m$ になり、120rpm以上では $D_{p50}=21\mu m$ のほぼ一定値になっている。

一方、スクリーフィーダはインバータの周波数によって微粉炭供給量が図3-7に示すようにコントロールされる。この供給量と角取り球状化作業のバランスによっては、2枚の円盤間に微粉炭が詰まってしまう場合があるが、ここにスラリー用の給水を行っていることから、この水が潤滑剤の役目を果たしている。したがって、ここ

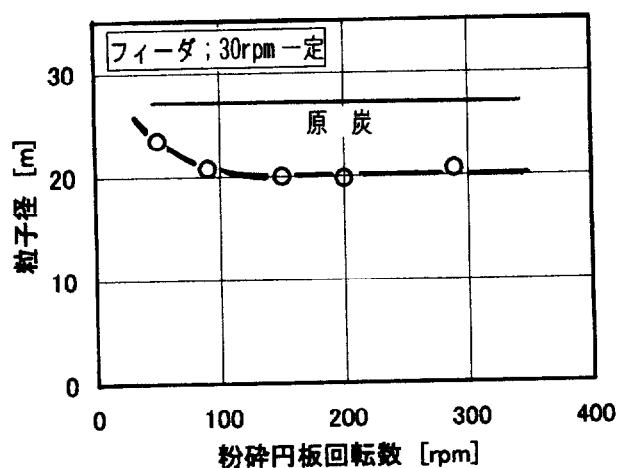


図3-6 粉碎円盤回転数の角取り球状化に及ぼす影響

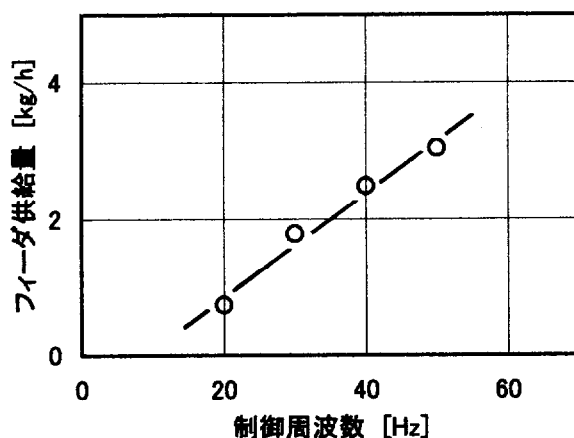


図3-7 フィーダの微粉炭供給量

のバランスは微粉炭供給量、スラリー用水の給水量、および角取り球状化作業の3者によるものとなる。

3.3.3 CWM 製造実験の概要

試作した角取り球状化装置が所定の性能を有し、微粉炭粒子の球状化と共に多数の微粒子を生成して CWM 用の粒子径分布に容易に調整されることが確認できたので、本装置によって CWM 製造を行いその性状を検討することとした。

そこでは、前述したように試作装置の供給ラインより所定の界面活性剤を添加したスラリー用水を供給し、角取り球状化による粒径分布調整と同時に混練することによって CWM を製造した。その上で、この製品の CWM 性状を評価することとした。

(1) 供試石炭および界面活性剤

供試石炭は表 3-1 に示すハンターバレー炭とし、界面活性剤は同

表 3-1 ハンターバレー炭の性状

工業分析				元素分析					発熱量 (Kcal/Kg)
水分 (%)	灰分 (%)	揮発分 (%)	固定炭素 (%)	炭素 (%)	水素 (%)	窒素 (%)	硫黄 (%)	酸素 (%)	
3.58	13.36	31.95	51.11	84.39	5.31	1.75	0.43	8.03	6820

炭用として開発されたポリスチレンスルホン酸ソーダ(PSS)系のものとした。この量は、湿式製造同様に CWM に対して 0.4wt% を目標に予めスラリー用水に添加することとしたが、CWM 濃度が正確にコントロールできないために、濃度 70% 時に 0.4wt% となる量とした。

(2) 角取り球状化装置の運転条件

角取り球状化装置の運転は、次の値を目標に行なうこととした。しかし、角取り球状化作業では摩擦熱によって発熱することからスラリー用水が蒸発するので、実際の運転にあたっては発熱状況に合わせて給水量を微調整した。

- ① 粉砕歯の回転数 ; 140rpm
- ② フィーダの回転数 ; 40Hz(微粉炭供給量として約 2.5Kg/h)
- ③ スラリー用水の供給量 ; 16~20m³/min

(3) CWM 性状の測定法

CWM 性状の測定は、CWM 濃度、粒子径分布、粘度および静置安定性とした。これらの測定方法を表 3-2 に示す。CWM 濃度は JIS の石炭分析法に準拠した方法とし、粒子径分布はレーザー回折・散乱式粒子径測定装置(PRO-7000)、レオロジーおよび粘度は回転粘度計(レオマット 115)を用いた。静置安定性については、CCUJ の CWM 品質試験法⁹⁾に参考法として取り上げられているポット試験法によることとした。

表 3-2 CWM性状の測定法

CWM性状	測定法
CWM濃度	JIS M8811 準拠
粒子径分布	レーザー回折・散乱式; PRO-7000 (株セイシン企業製)
レオロジーおよび粘度	回転ローター式; レオマット 115 (コントラバス製)
安定性	ポット試験法 (「CWM品質試験法」参考 3 法の 1 方法)

3.4 微粉炭の角取り球状化による CWM 製造結果およびその評価

試作した微粉炭の角取り球状化装置で製造した CWM の性状を上述の方法で測定し、その結果を第 2 章同様に現行の湿式製造法のものと比較し、本製造法の評価を行なった。

微粉炭の角取り球状化によって製造した CWM の粒子径分布は、既に測定結果を図 3-5 に示したようにその加工によって多数の微粒子が生成し、CWM 用の幅広い粒子径分布に調整された。

さらに、CWM の性状として測定したレオロジー特性、濃度 - 粘度特性、および長期安定性の測定結果を図 3-8~10 に示す。図 3-8 は、回転粘度計でプログラムによってずり速度を一定速度で上昇させた後、同様に下降させるときの粘度を自動測定したものである。図の曲線がレオロジー特性を示しており、本結果は図 2-13(b)に示した湿式製造のものと同様にチキソトロピーを示している。また、図 3-9 の粘度は、上記 CWM 品質試験法⁹⁾に基づいて、このレオロジー特性の下降時ずり速度 100 s^{-1} 時の見かけ粘度を読み取って、CWM 濃

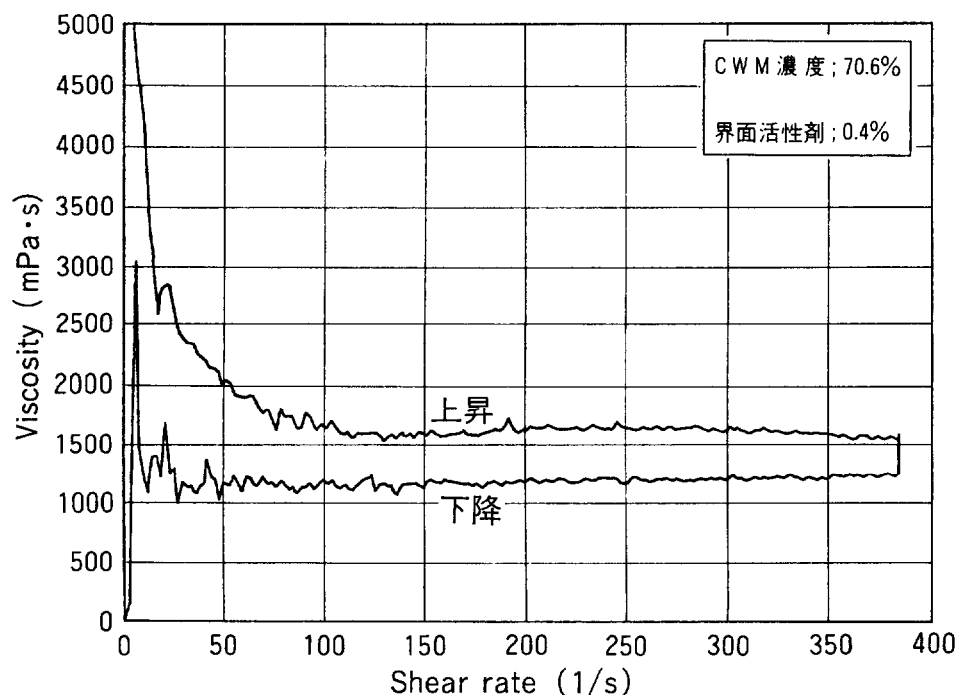


図 3-8 レオロジー特性

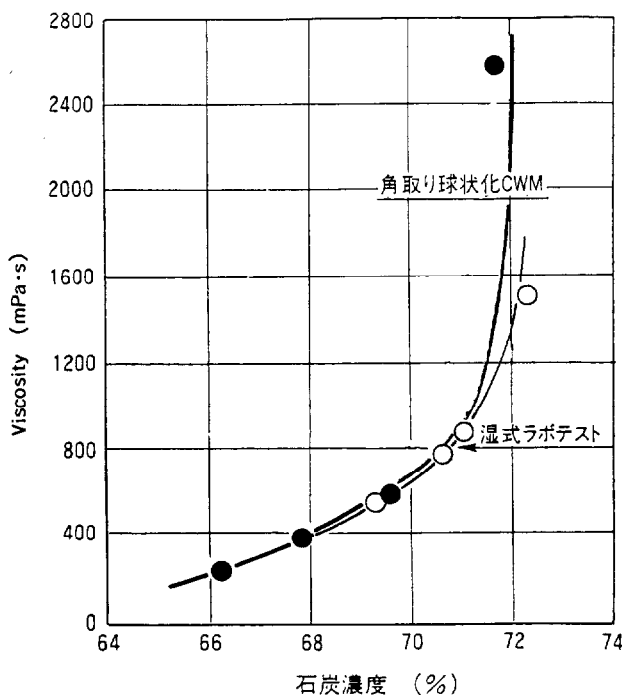


図 3-9 CWM濃度 - 粘度曲線

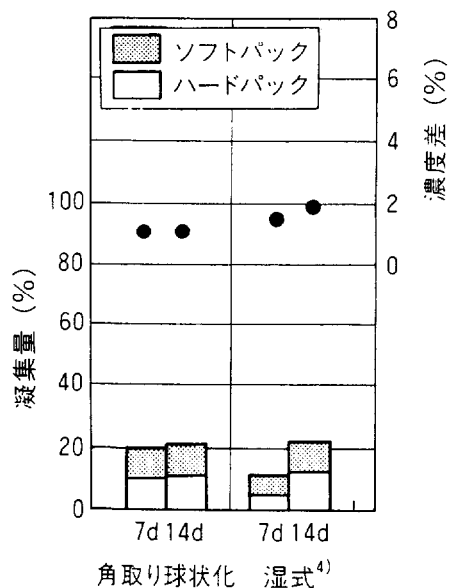


図 3-10 長期安定時の凝集量
および濃度変化

度との関係を示したものである。同図には、同様に比較のため図 2-14 に示した湿式製造のものとのデータを挿入したが、本結果は CWM の目標濃度の 70wt%以下においてこれと良く一致している。

長期安定性を求めた図 3-10 は、凝集沈降物には完全に固着したものと粘結状のものがあるため、前者をハードパック、後者をソフトパックと呼び、それぞれの量を示した。また、濃度は沈降によって低下することから、初期値との濃度差として示した。ここでも同様に、図 2-15 で用いた湿式製造のデータを同様に併記して比較すると、7日後の凝集量は湿式製造より多いものの 14日後の量と等しく、また 14日後ではハードパックおよびソフトパックともに同程度であり、かつ濃度差は本結果の方が若干小さく、ほとんど同レベルである。

本角取り球状化技術によって製造した CWM の静置安定性は湿式製造のものと同色合いのことが明らかであり、本技術の開発により CWM 乾式製造法が可能になったといえる。

3.5 結 言

CWM 製造コスト低減のためには粉碎効率の乾式粉碎を採用し、乾式粉碎で得た微粉炭からの CWM 製造法を確立する必要がある。しかしながら、微粉炭から CWM 製造する場合、粒子径分布を CWM 用の幅広い分布にするための細かな微粒子の含有率が不足している。このことから、角張っている微粉炭の角を削りとって、その削り取った角の部分から細かな微粒子を生成させて幅広い分布に調整する方法を提案し、この角取り球状化装置の試作と試作装置による CWM 製造実験を行った。

その結果、1 μm 以下の細かな微粒子が数多く生成する一方、元の微粉炭粒子の粒子径はほとんど変化しないことから、容易に幅広い粒子径分布に調整可能となって CWM が製造できた。これによって製造した CWM は、70wt% 濃度での流動性等の性状も湿式製造のものと同様となり、乾式粉碎による微粉炭から CWM 製造を行なう乾式製造が可能ながことが明らかとなった。

さらに、本角取り球状化技術の開発により CWM 乾式製造法が可能となったことから、粉碎動力の削減によって製造コストの低減ができる見通しが得られたものと考えられる。

参考文献

- 1) 小野哲夫：「高濃度石炭・水または油スラリー製造システム」、日本特許、特願平 7-255806 (H7.9 出願)
- 2) T. Ono: "High-Concentration Coal/Water Mixture Fuel and Process for Production Thereof", Australian Patent Application No.20740/00 (Divisional of 68901/96)
- 3) T. Ono: "High-Concentration Coal/Water Mixture Fuel and Process for Production Thereof", United States Patent Serial No.09/568,268 (2000.5.10), (U. S. Patent Divisional Application of No. 09/043,251)
- 4) 小野哲夫：微粉炭からの超微粒子生成と保護コロイドによる CWM 製造、

電力中央研究所報告 研究報告 W95038 (財) 電力中央研究所 (1996.9)

- 5) 小野哲夫、山崎善之：粒子の角取り球状化による形状改善—高濃度石炭水スラリーへの適用とフライアッシュの形状改善効果—, 粉体工学会誌、Vol.35、No.9,pp655-661(1998)
- 6) 石炭用総合センター；「CWM 品質試験法」、石炭利用総合センター、東京、日本 (1994)

第4章

保護コロイド利用による CWM界面活性剤使用量の削減

第4章 保護コロイド利用による CWM 界面活性剤使用量の削減

4.1 序 言

CWM は 70wt% の高濃度で流動性を持たせるために、界面活性剤を用いている。界面活性剤は承知のように疎水基と親水基とから成っており、疎水性の石炭粒子表面に疎水基が吸着して親水化される。CWM 用界面活性剤は、この疎水基を石炭種によって異なる石炭表面の化学構造に合わせた分子設計を行うことから単価が高いとされており、そのコストはわずかな使用量 (0.4~0.5%・CWM) にもかかわらず、製造コストの 20~30% を占めると言われている。したがって、CWM 利用拡大のためのコスト低減には、界面活性剤の使用量削減が不可欠であり、その技術開発が待たれている。

このことから、CWM にコロイド化学の概念を導入し、界面活性剤の役割の一つである親水化を保護コロイドに担わすことによって界面活性剤の使用量を削減する技術を考案し^{1~3)}、これを実験により確認した。その結果、別途開発した角取り球状化法^{4,5)}において、微粉炭を CWM 用の粒径分布に調整する時に供給する CWM 用水に 1ppm 以下の保護コロイドを添加することによって、角取り球状化加工された微粉炭は親水化されることが確認できた。このとき、微粉炭はゲル化されるが、これに現行使用量の半量以下の界面活性剤を滴下して攪拌することにより、ゾル化して流動性のある CWM が得られることが明らかとなった。

4.2 コロイド化学の視点からみた CWM の挙動

4.2.1 コロイド化学における CWM の位置付け

一般に物質が他の媒質中に細かな粒子となって分散しているとき、その物質系は分散系といわれる。分散系は、粒子の大きさによって粗大分散系、コロイド分散系、および分子分散系と分類されている。その粒径範囲は厳密には決められないが、1 nm~1 μm の領域をコロイ

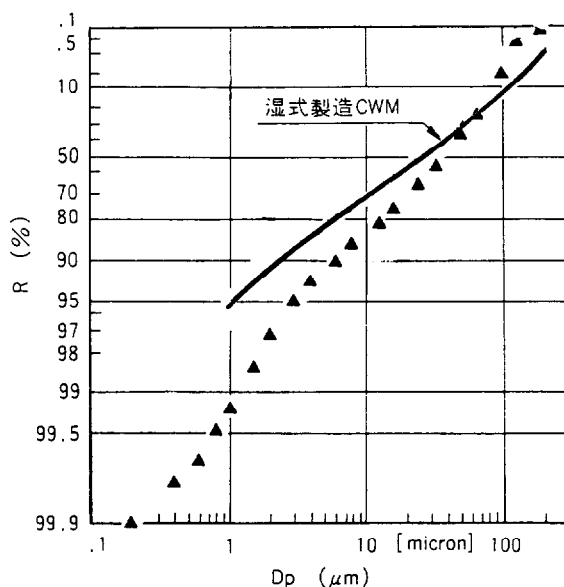


図4-1 CWMと微粉炭の粒子径分布

ド分散系とし、1 nm以下を分子分散系、1 μm 以上を粗大分散系の領域としている⁶⁾。

一方、CWMは水の中に石炭粒子を分散させたものであり、70wt%の高濃度で流動性を得るため、粒子を最密充填して粒子間に入る水が最小となるよう細かな粒子の含有率の高い粒子径分布に調製している。CWMの研究開発で用いられている質量基準の粒子径分布の代表的分布例を、石炭火力発電所の微粉炭のものと併せて図4-1に示す。図の粒径分布において、1 μm 以下の粒子含有率が微粉炭では1wt%弱であるものが、CWMでは約4wt%と多く含有している。このように細かな粒子の多いCWM中の石炭粒子を顕微鏡で見ると、ブラウン運動している様子が観察される。ブラウン運動は微粒子自身が自ら動くものではなく、微粒子が媒質分子の熱運動によって動かされるものである。その動きは、不規則、非対称的な運動であるが、ある一つの微粒子に注目して、極く短かな一定時間ごとの位置を単純化すると、図4-2に示すように動くといわれている。しかしながら、CWM中の粒子のブラウン運動は、その大部分が同図のような明確な位置の移動を伴う運動をしているものの、粒子径が大きくなると、従って移動距離が短くなっている。さらに粒子径が大きくなると、

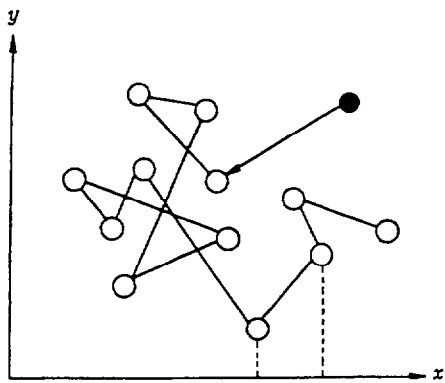


図4-2 微粒子のブラウン運動

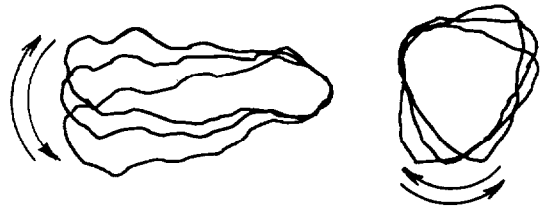


図4-3 粗粒子の振動的運動

位置の移動はほとんど見られず、図4-3に示すような上下あるいは左右などに不規則に振動することが観察される。これらの運動状況が観察されるのは、概略次の通りである。図4-2に示したように明確な位置の移動の見られるのは $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、これらから徐々に移動距離が短くなり、 $5\ \mu\text{m}$ 以上では図4-3に示したような振動運動となっている。しかし、個数的には CWM 中の石炭粒子の大部分は、図4-2に示された位置の移動が見られるブラウン運動を行っている。

通常、CWM での粒子径分布の検討は質量基準で行っており、図4-1も質量基準で示した。しかし、分散系においては上記ブラウン運動のように、分散媒と分散質粒子の関係を把握検討することから、粒子径分布は個数基準を用いた方が良い。このことから図4-1に示した質量基準の粒子径分布を、個数基準に換算して分散系の領域図⁶⁾

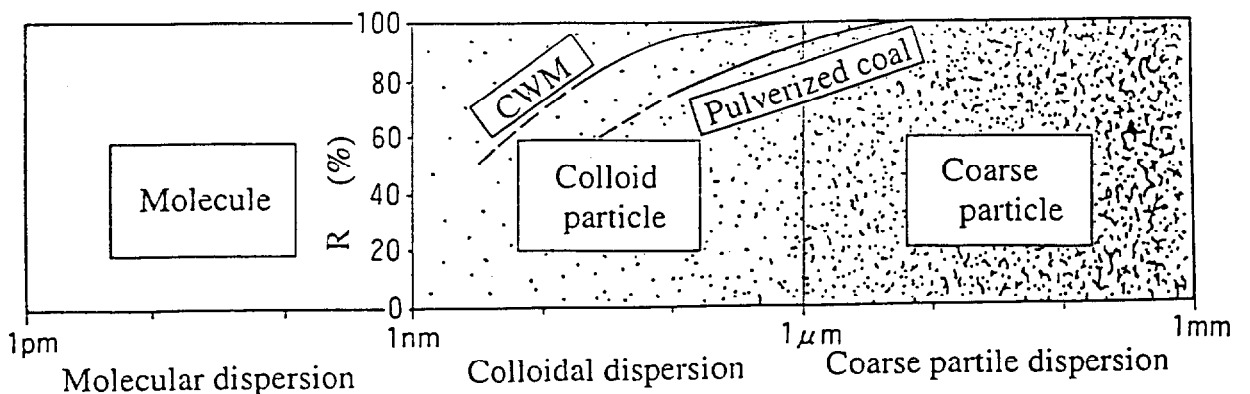


図4-4 コロイド分散系の粒径範囲

に書き入れ、図 4 - 4 に示す。図から明らかなように、石炭火力発電所用の微粉炭は粗大分散系に 10wt%、コロイド分散系に 90wt%存在しているが、CWM 中の粒子は 99.9wt%以上とほとんど全てがコロイド分散系に入っている。

したがって、CWM は石炭粒子を分散質、水を分散媒とするコロイド分散系にあることが明らかである。すなわち、CWM はコロイド分散系として扱うことが適切であると考えられる。

4.2.2 保護コロイドと CWM

CWM をコロイドとして見た場合、石炭粒子が疎水性粒子であることから、疎水コロイドと分類される。疎水コロイドは水との親和性（親水性）に乏しいため、分散が悪く不安定である。このため界面活性剤を用いることが、CWM 製造技術の一つの柱となっている。しかしながら、コロイド化学においては、疎水コロイドの安定性を保護コロイドの保護作用に求めることが可能である。すなわち、疎水コロイドに親水コロイドを加えると、疎水コロイド粒子の表面に親水コロイドが吸着し、あたかも親水コロイドのような性質を示して安定性が増すという保護作用が生じる。このときの親水コロイドを特に保護コロイドと呼んでいる。これを CWM 製造に利用すれば、疎水性の石炭粒子が親水性を示すようになって水との親和性が増加することから、界面活性剤の使用量を削減することが可能となると考えられる。

CWM に用いられる界面活性剤の役割は、①石炭の疎水性を親水性とすること、②電荷等の作用によって凝集を防止して分散を図ること、の 2 作用である。保護コロイドを利用する CWM 製造は、この役割を分割して①の石炭粒子の親水化を保護コロイドに委ね、次にこれによって親水化した粒子集団に界面活性剤を加えて②の分散を図り、流動性を得る方法である。これにより、界面活性剤の役割を②の分散のみに減じることから、その使用量を削減することが可能であると考えられる。この場合、保護コロイドの使用量が多くコス

表 4-1 保護コロイドと金数

天然高分子物質		合成高分子物質
金数(mg) ⁶⁾		
ゼラチン	0.005~0.01	ヒドロキシエチルセルロース (HEC)
カゼイン	0.01	ポリビニルアルコール (PVA)
トラガント	2	メチルセルロース (MC)

トが嵩むと、界面活性剤の削減を行っても効果のないものとなる。しかしながら、表 4・1 に示される Zsigmondy の定義した金数⁶⁾ から保護コロイドの使用量を試算すると、1ppm から 200~300ppm で保護作用を示すことから、保護コロイドの使用量は極く僅かであってコストとしてはほとんど無視できる。したがって、保護コロイドを利用することによって、CWM 製造コストの削減は可能なものと考えられる。

4.3 保護コロイドを利用した CWM 製造実験

4.3.1 実験装置

保護コロイドによる微粉炭の親水化と CWM 製造の実験は、微粉炭を CWM 用の微粒子の含有率を高めた粒子径分布とするために、別途開発した角取り球状化法によって行った。角取り球状化法は、微粉炭粒子の角張っている角を削り取って、削り取られた角の部分から、細かな微粒子を生成させる方法である。

実験に用いる角取り球状化の装置を図 4-5 に示す¹⁾。図から明らかかなように、装置は回転円板および固定円板と、これらの中心部に微粉炭を送り込むため固定円板に取り付けられたスクリーフィーダ、さらにスラリー用水を供給するラインとからなっている。両円板には互いに噛み合うリング状でかつ数カ所を切欠いた粉碎歯が設けてある。スクリーフィーダから供給された微粉炭は同時に供給された水と共に、回転円板の回転とフィーダの押し込みの作用によって円板間を円周方向ならびに半径方向、さらに噛み合う形に設けられている粉碎歯に誘導されて軸方向へと移動する。この 3 方向へ

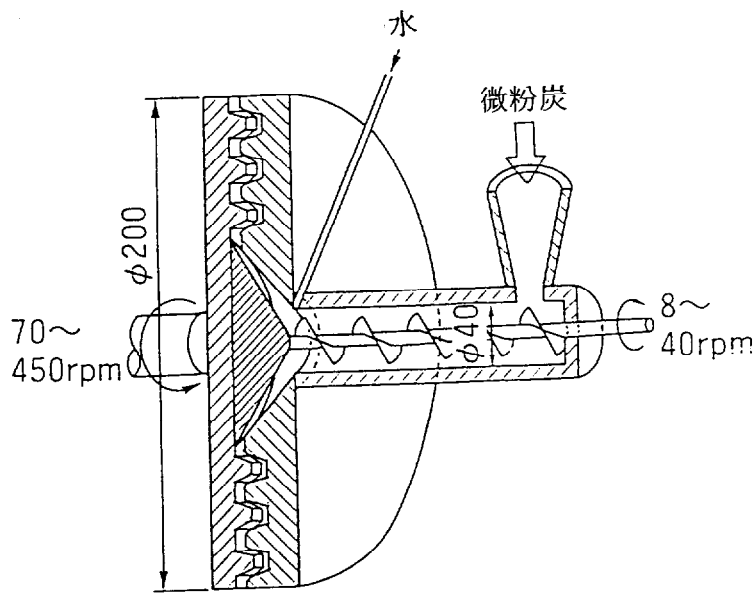


図 4-5 角取り球状化装置

の移動によって微粉炭同士あるいは粉碎歯とが擦り合いを行い、角張っている微粉炭の角が削り取られ、その削り取られた部分から超微粒子などの細かな粒子が生成する。

4.3.2 実験方法

実験は、上記角取り球状化を行うときのスラリー用水に保護コロイドを添加し、角取り球状化と同時に微粉炭の親水化を図ることとした。手順は、ホッパーに入れた微粉炭をフィーダによって2枚の円板の間に送り込むと共に、保護コロイドを極く微量添加した必要量の水を供給し、角取り球状化によって必要な粒子径分布に調製すると同時にスラリー化を図った。保護コロイドを添加したスラリー用水によって得られる CWM はゲルを形成するが、角を取られて球状化した微粉炭および生成した超微粒子共に十分に濡れていた。このゲル状 CWM に、通常の CWM 製造における使用量の 1/2 の界面活性剤を滴下して攪拌することにより、ゲルをゾル化して流動性のある CWM とした。供試炭は表 4-2 に性状を示すハンターバレー炭とした。また、保護コロイドはその種類の影響を調べるため、表 4-1 に金数と共に示した天然物質 3 種に、合成化学物質の 3 種を加

表 4-2 ハンターバレー炭の性状

工業分析				元素分析					発熱量 (Kcal/Kg)
水分 (%)	灰分 (%)	揮発分 (%)	固定炭素 (%)	炭素 (%)	水素 (%)	窒素 (%)	硫黄 (%)	酸素 (%)	
3.58	13.36	31.95	51.11	84.39	5.31	1.75	0.43	8.03	6820

えた計 6 種類を用い、添加率等の影響を調べた。

CWM の性状測定は、次によって行った。粘度およびレオロジー特性は、回転粒度計レオマツト 115 (スイス・コントラバス社製) にて測定した。CWM 濃度は重量法で測定し、粒子径分布にはレーザ回折式粒径測定装置 PR-7000S (株セイシン企業製) を用いた。さらに静置安定性については、石炭利用総合センター (Center for Coal Utilization, Japan : CCUJ) が中心になって統一した CWM 品質試験法⁷⁾に取り上げられている参考 3 法の内ポット試験法を用いた。

4.4 結果および考察

微粉炭の角取り球状化を、保護コロイドを添加したスラリー用水を供給しながら行うことにより、微粉炭が親水化されてゲル状 CWM の形成が生じることは、既に述べた。このゲル状 CWM に、極く少量の界面活性剤を滴下して攪拌することによってゾル化し、流動性の良い CWM が得られることも確認した。この手順は大切であり、保護コロイドを界面活性剤より先行して用いることにより、これが微粉炭の親水化に寄与することとなる。仮に同時添加では、界面活性剤の親水化機能が先に働き、保護コロイドによる親水化の肩代わりは不可能である。その結果、保護コロイド利用による界面活性剤使用量の削減効果は生じないこととなる。このことは実験によって確認し、以下の検討はこの手順で微粉炭から CWM 製造を行い、その性状測定等を行った。

4.4.1 界面活性剤の削減

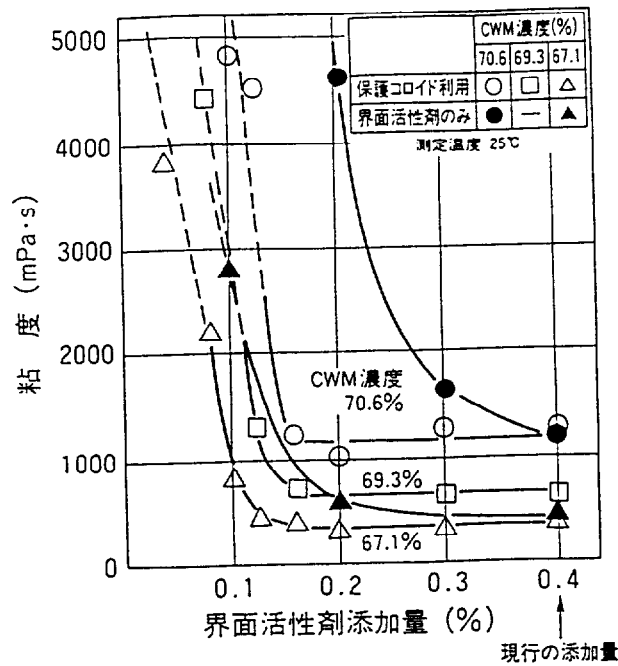


図4-6 保護コロイド利用による界面活性剤の削減

CWM 製造時に保護コロイドを用いて微粉炭の親水化を肩代わりさせることにより、界面活性剤使用量の削減が可能であることを検討した結果を図4-6に示す。同図は、保護コロイドの利用によって形成されたゲル状CWMに滴下した界面活性剤と、CWMの粘度との関係を、濃度70.6wt%、69.3wt%、および67.1wt%について図示したものである。また、比較用に同濃度で保護コロイドを用いず、スラリー用水に界面活性剤を直接添加した場合の値を併記した。これらの検討は、保護コロイドは腐敗などからヒドロキシエチルセルロース (Hydroxyethyl Cellulose ; HEC) を用い、その添加率は次節で述べる添加率の検討からスラリー用水に対して1ppmとした。

本結果から、微粉炭の角取り球状化時に保護コロイドを添加した水を供給してCWM製造を行うことによって、界面活性剤の使用量を削減することが可能となることがわかる。例えば、同図のCWM濃度70.6wt%における保護コロイドを用いないものと用いたものを比較すると、界面活性剤の使用量が現行使用量の0.4wt%における粘度は、両者ほぼ等しく約1150mPa·sとなっている。しかし、0.4wt%から0.3、0.2wt%と減じるに従って、前者の粘度は急激に増大して

行く。これに対して、保護コロイドを用いた後者は 0.3、0.2wt%、さらに 0.16wt% と減らしても、約 1150 mPa·s の一定粘度を維持している。したがって、保護コロイドの利用によって、界面活性剤の使用量を現行使用量の 1/2 以下に削減できることが明らかである。さらに、CWM 濃度 69.3%、および 67.1% でも同様であり、界面活性剤の使用量を 1/2 以下に削減可能である。

4.4.2 保護コロイド物質の種類と添加率

表 4-1 に示した天然物質および化学合成質である各種保護コロイドについて、添加率と CWM 粘度の関係を検討した。保護コロイドの添加率はスラリー用水に対するものとし、 10^4ppm から 10^{-15}ppm と幅広く検討した。CWM 粘度は、前記添加率のスラリー用水を供給しながら角取り球状化して形成させたゲル状 CWM に、界面活性剤を現行使用量 (0.4wt% CWM) の 1/2 加えてゾル化した濃度 70% のものについて測定した。測定結果を図 4-7 に示す。図において、() 付けしたプロットの内、保護コロイドの添加率 10^{-3} 以上のものは、ゲルの結合が強く界面活性剤によるゾル化が不十分となり、粘度測定時に回転ロータと CWM との間に隙間が生じて真の流体としての値

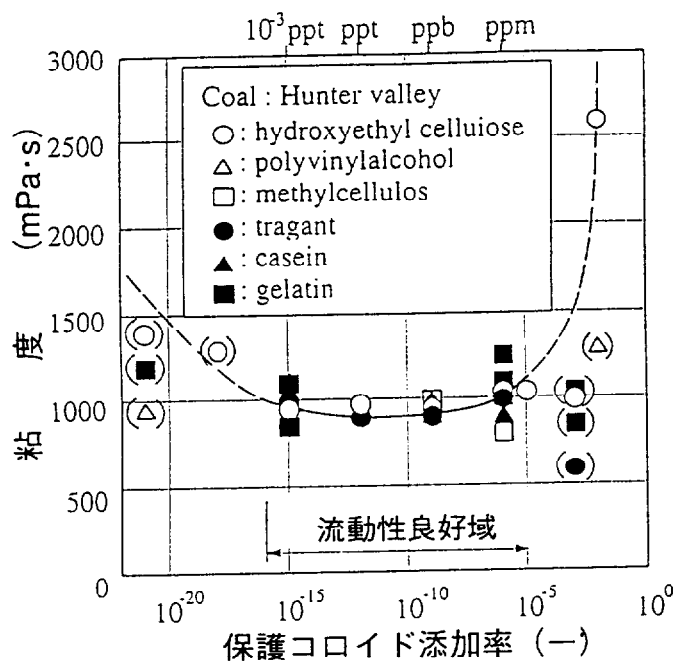


図 4-7 保護コロイドの添加率と添加効果

が得られなかったものである。また、より低い 10^{-12} 、 10^{-15} では石炭粒子の親水化が不十分なため、同様にロータの回りに空洞ができて正確な値とならなかったものである。

これから明らかなように、保護コロイドはトラガントやゼラチンなどの天然物質から、HEC やポリビニルアルコール (Polyvinyl Alcohol ; OVA) などの合成化学物質まで、種類を選ばず同じ様に効果を示すことがわかる。その添加量は 1ppm から 10^9 ppm と幅広い範囲であるものの、いずれにしても極くわずかな使用で良いこととなり、保護コロイドの費用はほとんど無視できると考えられる。

4.4.3 保護コロイドを用いた CWM の性状

保護コロイドを用いた CWM 製造によって界面活性剤使用量を削減することが可能なことが明らかとなったので、これによって製造した CWM の性状を調べた。その結果の濃度特性を示す濃度-粘度曲線を図 4-8 に、レオロジー特性を図 4-9(a)(b) に、さらに静置安定性を図 4-10 に示す。これらの検討は、保護コロイドを HEC1ppm

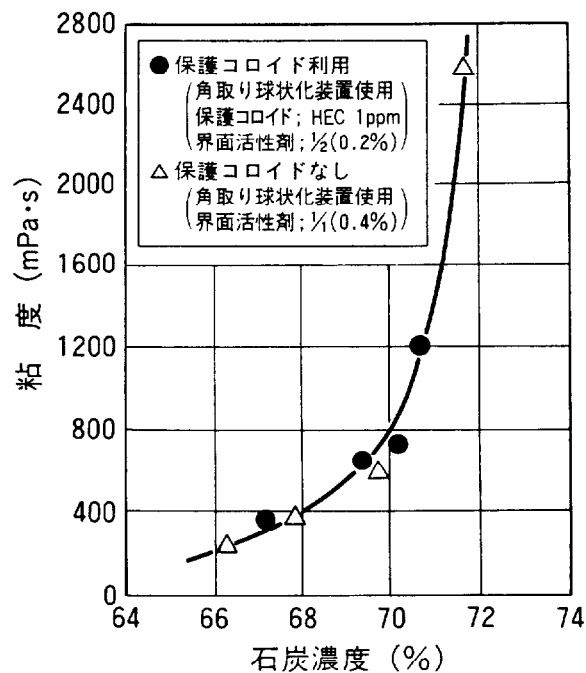
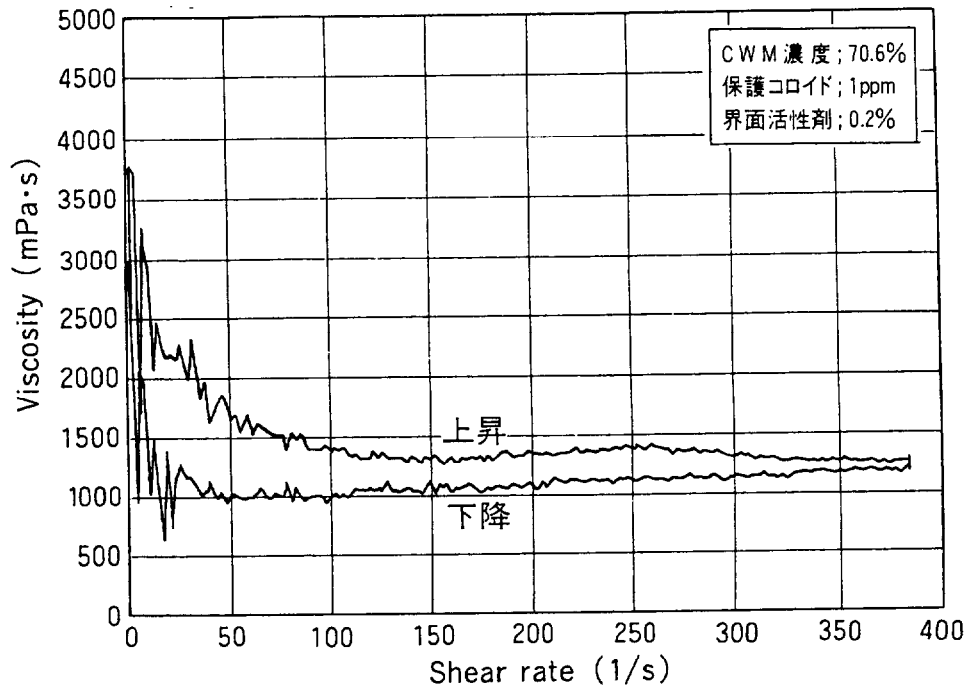
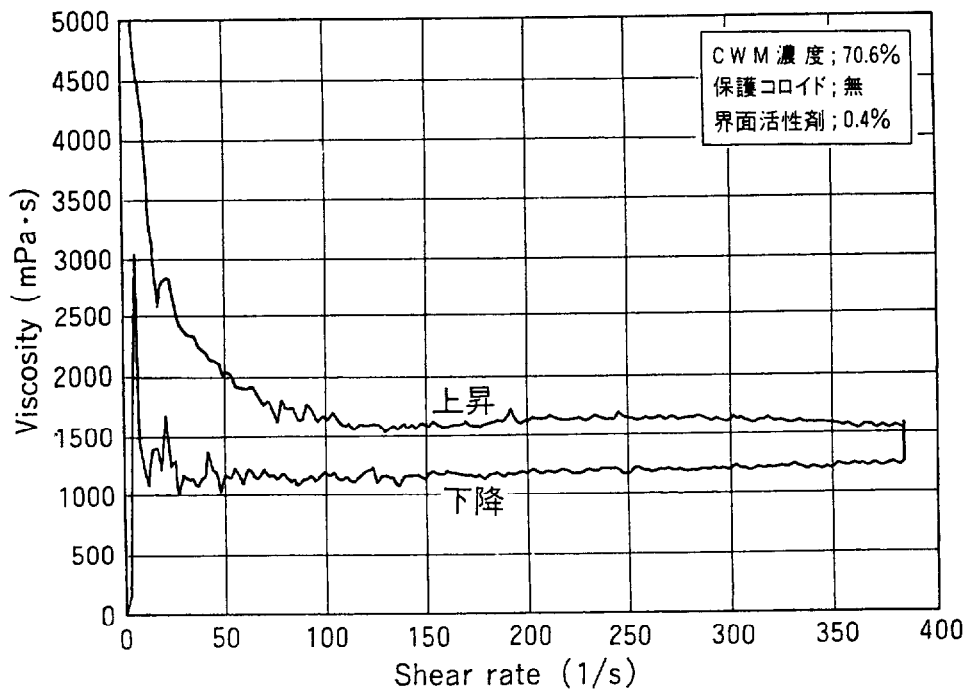


図 4-8 保護コロイドを用いた CWM の濃度-粘度曲線



(a) 保護コロイドを利用した場合



(b) 保護コロイドを利用しない場合

図 4-9 レオロジー特性測定例

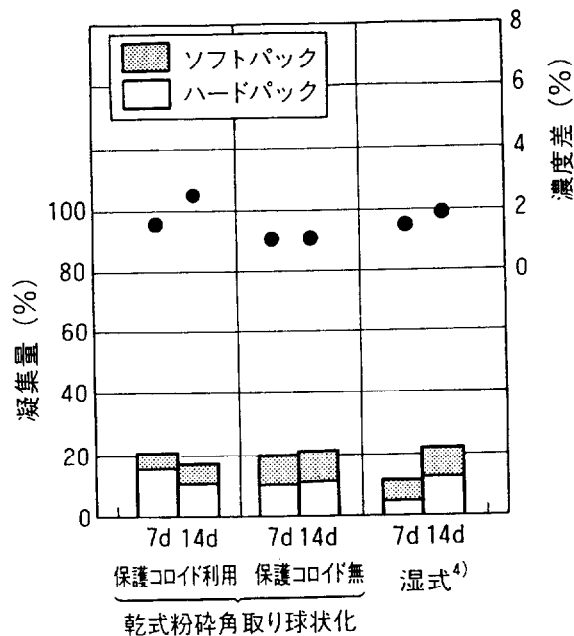


図 4-10 長期貯蔵時の凝集量および濃度変化

とし、ゲル状 CWM をゾル化して CWM とするには現行使用量の 1/2 の界面活性剤を滴下して行った。また、比較検討用の保護コロイドなしのものは、前述のように角取り球状化時に供給するスラリー用水に保護コロイドを添加せずに、必要量の界面活性剤を添加して CWM 製造したものである。

これらから、レオロジー特性は保護コロイドの利用の有無にかかわらず、一般的な CWM の特性と同様なチキソトロピーを示していることがわかる。また、濃度特性は濃度と粘度との関係で示され、保護コロイド利用によって界面活性剤を 1/2 としたものも、現行のものと同様に 70wt% で 800 mPa·s と良好な流動性を示している。さらに、静置安定性では保護コロイド利用の有無と共に湿式ボールミル粉砕方式によって製造した CWM についても併記したが、ハードパックおよびソフトパックの凝集量、ならびに濃度差が 3 者共にほぼ同一レベルにある。したがって、保護コロイドを利用して界面活性剤の使用量を削減した CWM は、利用せずに現行量の界面活性剤を使用したものと同様な性状を示すといえる。さらに、粉砕が微

粉炭の角取り球状化と異なる湿式ボールミル方式のものと比較しても、その性状には遜色がないことも明らかである。

4.4.4 乾式粉碎した微粉炭からの CWM 製造法

本章で検討したことから、微粉炭の親水化に保護コロイドを利用することによって、CWM 製造に必要とする界面活性剤の使用量を現行の湿式製造の 1/2 以下に削減することが可能となった。この技術と、前章で開発した微粉炭の角取り球状化による粒子径分布の調整技術とを組み合わせることにより、乾式粉碎した微粉炭からの CWM 製造が容易となり、CWM 製造コストの低減が可能となる。

この乾式粉碎した微粉炭からの CWM 製造すなわち CWM 乾式製造のためには、本章で検討した保護コロイドを用いる手順が重要であり、界面活性剤の使用前に保護コロイドによって微粉炭を親水化することが重要である。この手順を誤ると保護コロイド利用の効果が生じず、界面活性剤の削減は不可能となる。この点を踏まえて製造フローを図示すると、図 4-11 に示すようになる。

同フローは、石炭の粉碎から CWM となるまでを示したものであり、粉碎工程は実績のある石炭火力発電所用の乾式堅型ミルであり、これで得られた微粉炭は次の角取り球状化工程に送られる。ここでは、供給されるスラリー用水に予め 1ppm 以下の保護コロイドを添加しておくことにより、角取り球状化と同時に微粉炭が親水化されるゲルを形成する。これの得られたゲル状 CWM を、ゾル化工程で

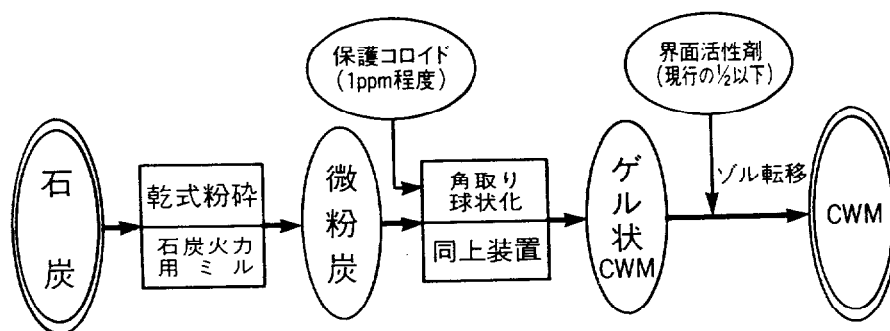


図 4-11 保護コロイドを利用した CWM 製造のシステムフロー

現行使用量の 1/2 以下の界面活性剤を加えて攪拌し、ゾル化することによって流動性を生じさせて CWM とする。これにより得られた CWM の性状は、現在製造されている湿式ボールミルのものと同等であることから、粉砕コストの低減と界面活性剤使用量の削減による界面活性剤コストの低減との効果が生じることとなる。

4.5 保護コロイドによるゲル形成機構の推定

角取り球状化のときに供給するスラリー用水に、極く僅かの保護コロイド ($1 \sim 10^{-9}$ ppm) を利用することによって、角取り球状化された石炭はゲルを形成する。これに、CWM 用の界面活性剤を添加して攪拌することにより、ゾル化して流動性の生じた CWM となる。この保護コロイドの利用によりゲルを形成し、界面活性剤によってゾル化して CWM が得られる機構は、ミクロ現象であるため直接観察が困難であり、このメカニズムからの現象説明は出来なかった。このため、微粒子と保護コロイドの個数比に基づく凝集挙動や、高分子の吸着による分散および凝集を検討したものの、保護コロイドの添加量が 1 ppm から 10^{-9} ppm と幅広い範囲で効果が生じるため両者の個数比は 10 億倍と桁違いに変化することから、この桁違いの個数比を包含した現象を得られたデータ等から説明することは困難であった。

しかしながら、近年の液相中での粒子の相互作用に関する疎水性引力の起源の研究が行なわれており^{8,9)} この結果を用いて本現象を説明することは可能なものと思われる。すなわち、同研究では液相中における疎水粒子について、ナノサイズの超微小気泡等の気相によって疎水粒子間に架橋が生じるが、その架橋は粒子表面の疎水化手法の違いによって異なる気泡の発現の有無によって粒子間引力の発生が左右されるとし、疎水粒子は表面にナノサイズの気泡が存在することによって、気泡の作用から粒子間が架橋されて結ばれているとしている。

一方、本検討におけるゲル形成は、疎水粒子の微粉炭が角取り球状化時に極く微量の保護コロイドを添加した水を供給されることか

ら生じている。このとき、角取り球状化によって角を削り取られることによって出現する新鮮な石炭表面は、水と一緒に供給された保護コロイドの吸着によって直ちに親水化するものの、既に空気等の気体が吸着している初めから露出している表面では、気体と置き替わることによって保護コロイドが吸着することとなるが、ごく一部においては気体の残ることが考えられる。この残留気体は、石炭が不均質な固体であるためその表面は一様ではなく、気体と保護コロイドとの置き換えも均一ではないと考えられることから、保護コロイドの吸着むらが生じてここに気体が残留するものと考えられる。生じる吸着むらは、保護コロイドが比較的分子量の大きな分子であって、電解質等の影響を受けて直鎖状から螺旋状、さらに「糸まり」状などに形態変化することもこの要因になるものと思われる。また、吸着むらは分子構造の不整合等の隙間に生じるものと考えられることから、残留する気体によって発現する気泡は、ナノサイズのものでランダムに生じるものと推定される。これによる気泡から架橋が立体的に行われ、ゲルを形成するものと推察される。

また、形成されたゲルが界面活性剤によってゾル化されるのは、架橋しているナノサイズの気泡が界面活性剤の疎水基に取り込まれることによって架橋が切られ、ゲル構造が解消されて粒子の自由運動が復活されるためと考えられる。このように、界面活性剤の疎水基が単に気泡である空気を取り込むことによってゾル化できることは、石炭銘柄毎に界面活性剤の疎水基を変えたものを用いる必要のないことを示唆しており、石炭銘柄が替わっても同一の界面活性剤で同等の分散効果が得られた実験結果と矛盾のないことから、上記ナノサイズ気泡による架橋の推論は妥当なものと思われる。

保護コロイドによるゲル形成と界面活性剤によるゾル化が上記推論通りとすれば、保護コロイドを利用した CWM 製造では界面活性剤は石炭銘柄に対して幅広く利用できるという汎用性を持つこととなり、湿式製造法のように石炭銘柄毎に疎水基の分子設計を要しないことから、製造の合理化・高効率化が可能となって界面活性剤価

格の低下をもたらし、ひいては CWM コストの低減につながるものと期待できる。

4.6 結 言

CWM 製造に必要であるものの、コスト負担の大きな界面活性剤の使用量を削減するため、コロイド化学の概念を導入して界面活性剤の役割の一つである石炭の親水化を、保護コロイドに担わす方法を提案し、実験によって確認した。さらに、保護コロイドの利用によってゲル化し界面活性剤によってゾル化して CWM となることから、そのゲル化およびゾル化の形成機構を推論し、その結果に基づく界面活性剤の使用に言及した。

その結果、界面活性剤の使用前に保護コロイドを利用することによって親水化させることが可能であり、これにより界面活性剤の使用量を現行の 1/2 以下に削減できることを明らかとした。保護コロイドの利用は、親水化と同時にゲルを形成させるものの、このゲルに界面活性剤を加えてゾル化することによって CWM となり、このゾル化のために使用する量は現行の 1/2 以下であった。用いる保護コロイドは、種類を選ばず、その添加率もスラリー用水に 1ppm～ 10^{-9} ppm と極くわずかで良いことから、この費用はほとんど無視できる。したがって、界面活性剤の使用量削減によるコスト効果は大きく、CWM コストを大幅に低減できるものと期待される。

さらに、ゲル形成したものをゾル化して CWM とする界面活性剤は、湿式製造の場合と異なって石炭銘柄に対して幅広い適用性を示し、銘柄毎の設計・製造を要せず合理的に使用できる。このことから、界面活性剤価格の引き下げが可能となり、この面からも CWM コストの低減に寄与できるものと考えられる。

参考文献

- 1) 小野哲夫：「高濃度石炭・水混合燃料とその製造方法」、日本特許

特願平 8-53377 (平成 8.3 出願)

- 2) T. Ono: "High-Concentration Coal/Water Mixture Fuel and Process for Production Thereof ", United States Patent, Patent No.6,083,286 (2000.7.4)
- 3) T. Ono: "High-Concentration Coal/Water Mixture Fuel and Process for Production Thereof ", Australian Patent, No.713626 (2000.3.23)
- 4) 小野哲夫、山崎善之 ; "粒子の角取り球状化による形状改善—高濃度石炭水スラリーへの適用とフライアッシュの形状改善効果—"、粉体工学会誌、35、655 - 661(1998)
- 5) T.Ono, H.Makino and T.Takinami ; "Development of CWM Producing Method by Dry Type Pulverizer and Application for Low Rank Coal", Coal Preparation, 21, 53-70(1999)
- 6) 近藤 保、鈴木四朗 ; 「入門コロイドと界面の科学」、三共出版(株)、東京、日本(1994)
- 7) 石炭利用総合センター ; 「CWM 品質試験法」、石炭利用総合センター、東京、日本 (1994)
- 8) 石田 尚之、坂本真伸、井上太一、宮原稔、東谷 公 : 水溶液中における疎水性表面間力の発現機構、粉体工学会春季研究発表会予稿集、BP-9, 2000 年度粉体工学会春季研究発表会(京都)、(2000)
- 9) 石田 尚之 : 水溶液中における疎水性表面間力の発現機構、学位論文、京都大学、日本 (2000)

第 5 章

低品位炭CWMの 角取り球状化方式による高濃度化

第5章 低品位炭 CWM の角取り球状化方式による高濃度化

5.1 序言

CWM 製造の低コスト化のために、前章までに微粉炭の角取り球状化技術と保護コロイドの利用技術などを検討し、両技術を併用する角取り球状化方式による乾式製造法を開発して来た。一方、一部で実用化されている湿式ボールミル製造法による CWM は、コスト低減のため安価な低品位炭の利用が考えられ、低品位炭を脱水・改質した改質炭の CWM 製造が検討されている¹⁾。低品位炭の脱水・改質の方法には、高温高圧下の熱水中で脱水・改質を行う熱水乾燥法¹⁾、および比較的低温かつ低圧下の油中で脱水・改質する油中改質法²⁾などが開発されており、これら改質炭の CWM 製造が湿式ボールミル製造法によって行われている³⁾。

しかしながら、製造された CWM の濃度は生炭のものより大幅に高濃度化されるものの、実用濃度としては若干低濃度であることから、角取り球状化方式を適用して高濃度化を図ることを、褐炭を用いて検討した⁴⁾。その結果、熱水乾燥改質褐炭および油中改質褐炭ともに、角取り球状化方式で製造した CWM は従来の湿式ボールミル製造で得られた濃度から数ポイント高濃度化され、改質低品位炭の CWM 製造に本方式が有効であり、褐炭より低水分の亜瀝青炭を用いることによって高品位を維持した低コスト CWM を低品位炭から得られる見通しが得られた。

5.2 実験方法

褐炭のロイヤング炭を供試炭とし、これを油中改質法で改質したものをを用いて実験を行った。供試炭の性状は表 5-1 に示す通りであり、生炭の水分約 60wt% から、油中改質法で約 9 wt% に脱水され、これに伴って 3500 kcal/kg (約 13MJ/kg) から 6400 kcal/kg (約 25MJ/kg) を越える発熱量に向上している。しかしながら、灰分および硫黄分についてはほとんど変化なく低い値のままであり、元素分析を含めて性状

表 5-1 供試炭の性状

		原 炭	改質炭
全水分	wt% AR	59.5	8.9
灰分	wt% db	0.8	0.6
揮発分	wt% db	51.8	47.4
固定炭素	wt% db	47.3	52.2
H	wt%	4.9	5.1
C	wt%	67.8	70.2
N	Wt%	0.5	0.6
S	Wt%	0.3	0.3
O (diff)	Wt%	26.5	23.8
発熱量 (到着ベース)	kcal/kg	3500	6400
発熱量 (無水ベース)	kcal/kg	6400	6620

値もまたほとんど変化していない。

角取り球状化による CWM 製造は、第 3 章および第 4 章で開発した角取り球状化加工と保護コロイドの利用を併用する角取り球状化方式によって、微粒子の含有率の高まった微粉炭をゲル状の形で得て、これに極く微量の界面活性剤を加えてゾル化して CWM とする方法によった。添加した保護コロイドは HEC (ヒドロキシエチルセルロース) であり、添加率は水に対して 1 ppb とした。また、界面活性剤は PSS (ポリスチレンスルホン酸塩) を用い、滴下量は検討内容によって変化させることとした。

一方、湿式ボールミルによる製造は、スチールボール (φ 30/20、充填率 25%) 入りの 10 リットル磁性ポットにて行った。

製造した CWM の性状測定は、粒子径分布についてはレーザー回折・散乱式粒径分布測定器 (セイシン企業製、およびマイクロトラック社製)、濃度は電子式水分計 (島津製作所製)、さらに粘度については回転円筒粘度計 (ハーケ社製、およびコントラバス社製) によって行なった。

5.3 実験結果

油中改質褐炭を用いて CWM の高濃度化を検討した結果を、図 5-1 ~ 5-4 に示す。図 5-1 は濃度と粘度の関係を示したものであり、改質

炭を角取り球状化方式で CWM 製造したものを●印、改質炭を湿式ボールミルで CWM 製造したものを▲印で示した。その上で、比較評価のために生炭を、湿式ボールミルで CWM としたものを△印および□印(文献値)で、また同様生炭を角取り球状化方式で CWM としたものを○印で示した。さらに、改質条件が高温高压の熱水乾燥法によって改質したものを湿式ボールミルで CWM 製造した文献値³⁾1点を★印で記載した。

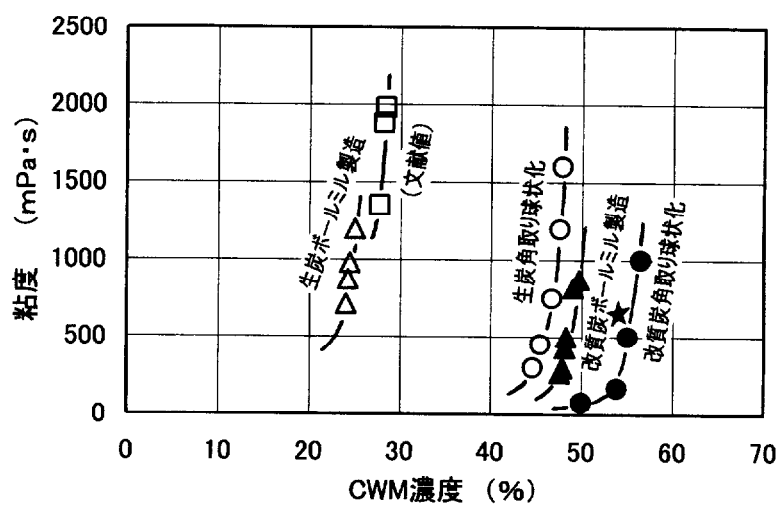


図 5-1 褐炭 CWM の高濃度化

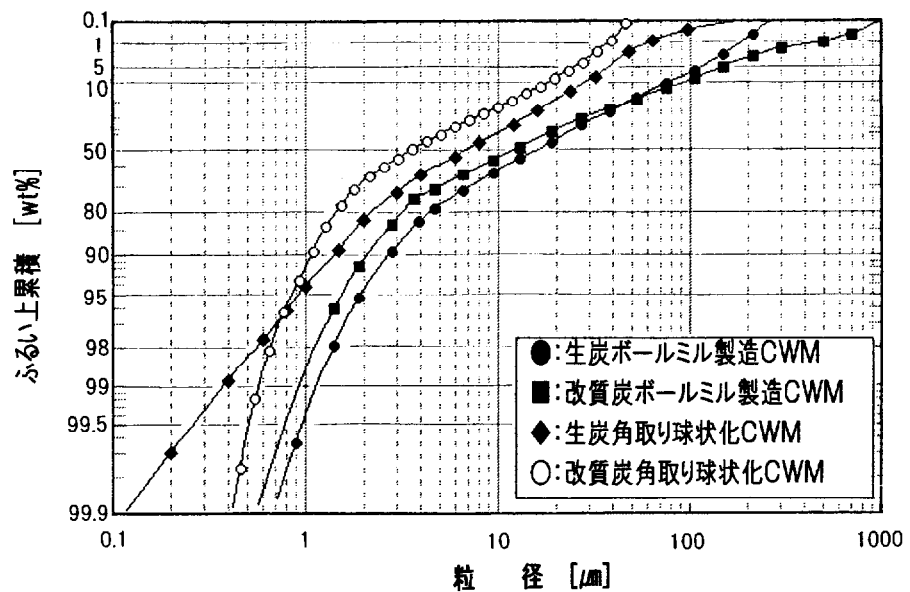


図 5-2 褐炭 CWM の粒子径分布

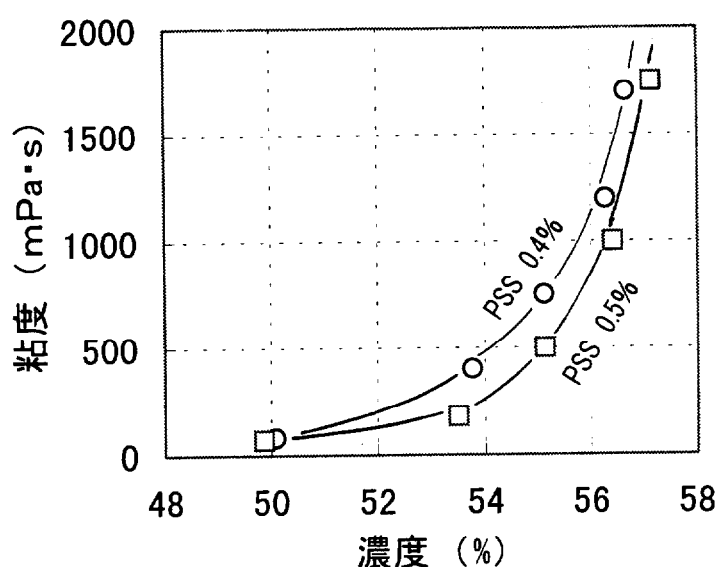


図 5-3 CWM粘度に及ぼす界面活性剤使用量の影響

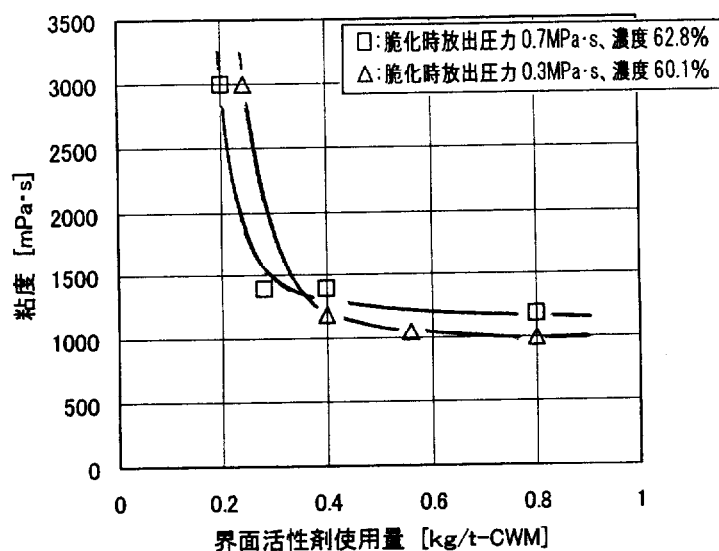


図 5-4 界面活性剤使用量とCWM粘度の関係

図 5-2 は製造した CWM の粒子径分布を示したものであり、油中改質褐炭を角取り球状化方式によって CWM としたものを○印で示し、併せて湿式ボールミルで生炭および改質炭を CWM としたものの、ならびに生炭を角取り球状化方式で CWM としたものを併記した。

さらに、図 5-3 はゲル状のものをゾル化して CWM とするとき用いる界面活性剤の使用量が CWM 濃度と粘度に影響することを調べたものである。図 5-4 は、これらを元に界面活性剤の使用量と粘度との関係を示したものであり、一定量以上の界面活性剤を用いない

と粘度が大きくなる傾向を示している。したがって、界面活性剤の使用量は CWM の高濃度化に大きく影響するものと思われるが、ここでは使用量 0.5~0.6 %・CWM でほぼ一定値に収束していること、および瀝青炭 CWM の湿式製造では 0.4 %・CWM、また改質低品位炭 CWM では 0.5~1.0%・CWM 程度用いられることなどを勘案して、使用量 0.5 %・CWM で検討することとした。

5.4 結果の考察

上記の結果から、改質褐炭の CWM 製造について、次のことがいえる。図 5-2 に示したように、角取り球状化によって 3 μm 以下の微粒子の含有率が、湿式ボールミルのものの約 10 wt% から 45 wt% にと大幅に増加し、特に CWM の流動性に寄与する 1 μm 以下の微粒子は 1 wt% 弱から 10 wt% 弱にと大量に生成している。この結果、50wt% 径 D_{p50} が同様 17 μm から 3.7 μm となって、CWM 濃度は図 5-1 に示したように高濃度化される。その濃度は、CWM の流動性を評価する粘度 1000 mPa \cdot s に到達する濃度（到達濃度）で見ると、油中改質褐炭の角取り球状化による CWM は 57wt% となり、湿式ボールミル方式で製造した場合の到達濃度 49wt% から 8 ポイント高濃度化されたこととなる。これは、生炭を湿式ボールミルで CWM 製造した場合の到達濃度 20 数% からは大幅に向上しており、同炭を角取り球状化方式で行った場合の同 47wt% からも 10 ポイント高濃度化されている。

このように油中改質した褐炭の CWM 濃度は製造方法によって異なり、①生炭を湿式ボールミルで CWM 製造（到達濃度 = 20 数 wt%）、②生炭を角取り球状化で CWM 製造（到達濃度 = 47wt%）、③改質炭を湿式ボールミルで CWM 製造（到達濃度 = 49wt%）、④改質炭角取り球状化で CWM 製造（到達濃度 = 57wt%）の順に高濃度となっている。これは褐炭の改質効果が示された一方、角取り球状化による CWM 製造が超微粒子を大量に生成したことによっており、高濃度化に角取り球状化が有効なことがわかる。さらに、この高濃度化によ

る到達濃度は 57wt%であり、湿式ボールミルで製造のものから 8 ポイント高濃度化されたこととなる。さらに、この濃度は図 5-3 に示したように界面活性剤の使用量 0.5 %・CWM を増量することによって、より高濃度とすることが可能である。

また、褐炭原炭中の水分濃度は極めて高いことから、改質条件が比較的低温低圧の油中改質法では改質炭中にまだ多くの水分が残されていると考えられるので、褐炭より原炭の水分濃度が低い亜瀝青炭の改質炭を用いて角取り球状化方式で CWM 製造を行えば、より一層高濃度の CWM が得られるものと期待される。

5.5 結言

CWM コスト低減のため廉価な低品位炭を用いた CWM 製造技術を確立するため、角取り球状化方式による乾式製造法を適用して CWM の高濃度化を図ることを、褐炭およびその改質炭を用いて行った。この結果、褐炭を油中改質したものを角取り球状化方式によって CWM 製造しものは濃度 57wt% となり、湿式ボールミル製造のものより 8 ポイント高濃度化されて、角取り球状化方式による CWM 製造が高濃度化に有効なことが明らかになった。

この濃度は、界面活性剤の使用量 0.5 %・CWM を増量することによって高濃度化が可能であり、さらに原炭の水分濃度が褐炭より低い亜瀝青炭の改質炭を用いればより一層の高濃度 CWM が得られると考えられることから、本結果は改質低品位炭を用いた CWM 製造に指針を与えるものであると言える。

参考文献

- 1) 成田、紫田、橋本；“低品位炭の改質技術及び資源状況調査”、第 2 回石炭利用技術会議講演集、p189-204、(財)石炭利用総合センター、(1992.9)
- 2) 出口、重久、田村、嶋崎；「低品位炭改質プロセス (UBC Process)

- の開発」、応用石炭組織学会第 18 回講演会予稿集、1999 年 12 月
- 3) 杉山 健、鶴井雅夫、須藤良孝他；「低品位炭改質による CWM 製造技術」第 6 回石炭利用技術会議講演集、p95-107、(財)石炭利用総合センター、平成 8 年 9 月
- 4) 小野哲夫、重久卓夫；「油中改質褐炭 CWM の角取り球状化方式による高濃度化」、化学工学論文集、Vol.28、No.5、pp652-655 (2002)

第 6 章

CWM粒子の 球状化効果の円形度による評価

第6章 CWM粒子の球状化効果の円形度による評価

6.1 序 言

CWMが70wt%の高濃度で流動性を得るためには、石炭粒子を最密充填するよう微粒子の含有割合の高い粒子径分布を得ること、および疎水性の石炭粒子を親水化して分散を図るために界面活性剤を用いることが必要であるとされ、その上で流動性は1 μ m程度の球形粒子によるベアリング効果が寄与するとされて、粒子の円形度を考慮したレオロジーモデルの検討もなされている¹⁻⁴⁾。この微粒子の含有割合の高い粒子径分布を得るため、角張った微粉炭の角を削り取って本体粒子の球状化を図るとともに、削り取られた角の部分から低コストで効率よく微粒子を生成させる角取り球状化技術を開発し、低品位炭を含めたCWM製造に有効なことを明らかにしてきた。

しかしながら、この球状化についてはSEM観察によって定性的な確認を行ったものの、円形度等の定量的な評価が行えていないことから、CWM粒子の円形度をフロー式粒子像分析装置で測定し、製造方法の異なるCWM粒子の形状を評価した⁵⁾。その結果、角取り球状化によって製造したCWM粒子の円形度は、微粉炭の0.95から正八角形レベルの0.97と向上し、湿式ボールミルで製造したものの円形度と一致することが明らかとなった。

6.2 角取り球状化とCWMの流動性

微粉炭の角取り球状化によるCWM製造は、微粉炭の角張っている角を削り取って、削り取られた角の部分から粒子径が1 μ mクラスの微粒子を生成させることを目的に第3章で開発した技術であり、写真6-1(a)に示されるような微粉炭の角張っている角を削り取ることによって微粒子を生成させ、CWMに適した微粒子の含有率の高い粒度分布に調整するものである。この角取り球状化の結果、石炭粒子本体は角が削り取られて同(b)のように球状化される。さらに、製造されたCWMは図6-1に示されるように従来からの製造法であ

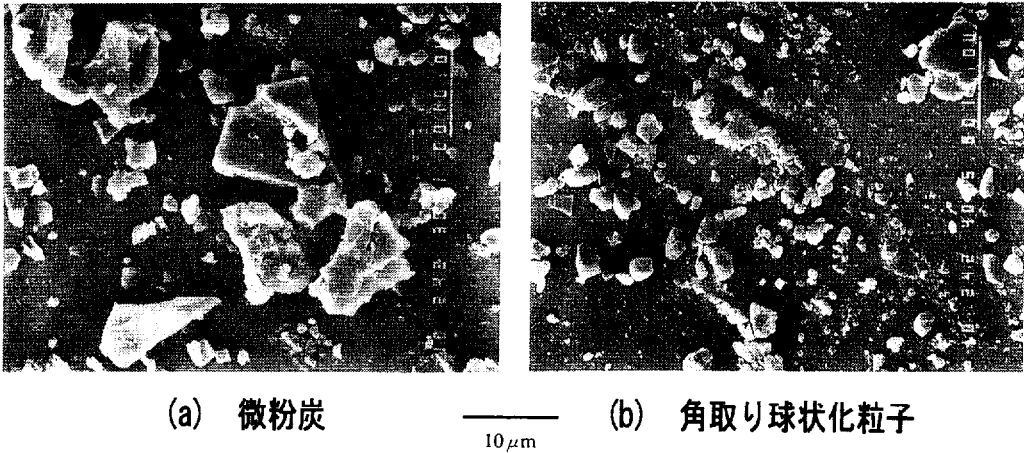


写真 6-1 石炭粒子の形状

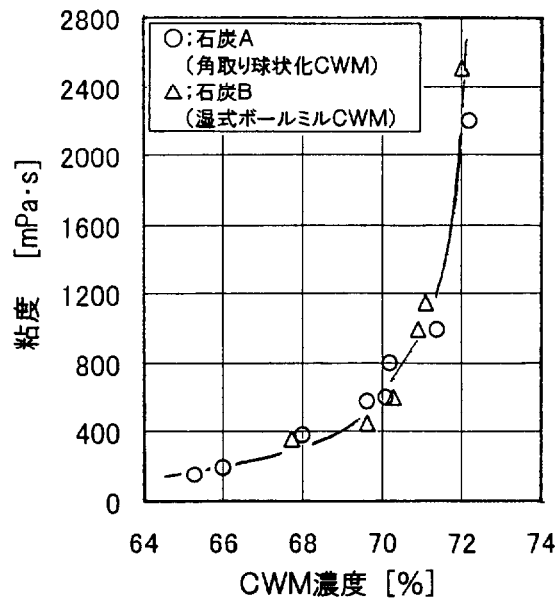


図 6-1 角取り球状化CWMと湿式ボールミル製造CWMの粘度比較

る湿式ボールミルによったものの粘度と等しくなって、同等の流動性が得られている。一方、第2章の検討で写真 6-1(a)に示されるような微粉炭の形状のまま CWM 製造したものは、湿式ボールミルで製造されたものより濃度 65~70wt% の範囲で粘度が 150~200 mPa·s 高く、流動性が悪い。このため、CWM の高濃度化を評価する 1000 mPa·s に達する濃度（到達濃度）が、湿式ボールミルの約 71.0 wt% に対して 70.2~70.4 wt% と低くなっている。

これらの CWM は、湿式ボールミル製造のものと角取り球状化製造のものと粘度が等しいにも関わらず、微粉炭の粒子径分布のみを CWM に適したものに調整し形状は微粉炭のまま CWM 製造したものは、前 2 者より粘度が高くなっていることから、粒子形状の影響が CWM 粘度に及ぶものと考えられる。しかしながら、粒子の形状はこれまで SEM 観察による定性的な把握のみであったことから、円形度の測定に基づく定量的な評価が必要な状況にある。

6.3 実験方法

実験は、微粉炭の角取り球状化によって製造した CWM 粒子、および湿式ボールミルで製造した CWM 粒子の円形度を測定し、微粉炭との比較ならびに製造法の違いによる比較を行なうこととした。

微粉炭の角取り球状化による CWM 製造の供試炭は、表 6-1 に性状を示す瀝青炭 A,B の 2 種、および改質亜瀝青炭 1 種とした。瀝青炭は共に CWM 適用炭種として用いられるものであり、石炭 B は湿式ボールミル製造法で商業生産された CWM のものである。この石炭 A および B の石炭性状、および粉砕性指標 HGI (Hardgrove

表 6-1 供試炭の性状

		瀝 青 炭		改質亜瀝青炭
		A	B	C
水分	[%]*1)	3.0	3	0.4
灰分	[%]*1)	14.9	9	4.2
揮発分	[%]*1)	26.6	34	48.8
固定炭素	[%]*1)	55.4	54	46.6
C	[%]*2)	69.1	81.6	68.7
H	[%]*2)	4.1	5.4	5.1
N	[%]*2)	1.4	1.6	1.4
S	[%]*2)	0.4	0.7	0.4
O	[%]*2)	7.0	10.7	24.4
発熱量	[kcal/kg]*3)	6910	6780	6860
HGI	[-]	55	55	54

*1):恒湿ベース *2):無水無灰ベース *3):乾炭高位

Grindability Index) は共にほぼ等しく、同等の瀝青炭である。また、同 C は低品位炭の一例として用いたものであり、重瀝青炭を油中改質法で脱水改質したものである。

なお、円形度の測定に先立って微粉炭の球状化および湿式ボールミルで製造された CWM の SEM 観察、ならびに粘度および粒径分布の測定を行ない、両者の CWM 性状が等しいことを確認の上で円形度の評価をすることとした。

角取り球状化による CWM 製造は、先に開発した角取り球状化加工と保護コロイドの利用を併用する角取り球状化方式によって、微粒子の含有率の高まった微粉炭をゲル状の形で得て、これに極微量の界面活性剤を加えてゾル化して CWM とする方法によった。また、湿式ボールミル製造は低濃度粉砕機と高濃度粉砕機による二段粉砕方式で商業生産されているものである。

一方、円形度測定は図 6-2 に示すフロー式粒子像分析装置 FPIA-2000 (シスメックス製) によって行なった。同装置は図から明らかのように、試料懸濁液がシース液に挟まれてフローセル内を通過するとき、その画像が 1/30 秒毎に CCD カメラによって撮影

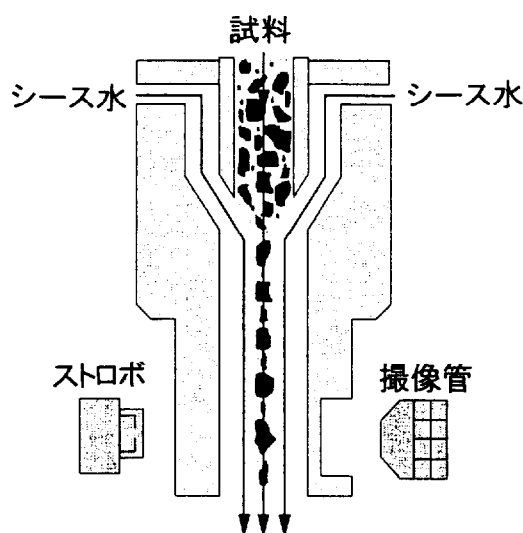


図 6-2 フロー式粒子像分析装置

されるものであり、撮影された粒子画像はリアルタイムで高速演算処理することによって粒子の円形度等の解析が行なわれる。分析は光学的に撮像されるため、ミクロンオーダー以上の粒径のものが対象となり、この粒子を含む懸濁液がフローセルの中心部を流れるように流体力学的に制御され、常にピントの合った粒子像の撮像が可能となっている。また、リアルタイムで画像処理されるために、1試料あたり約3分の測定時間で最大1万個の粒子まで解析できるとされている^{6~7)}。

CWM 粒子の分析に当たっては、CWM が 70 wt% と高濃度であることから、所要試料量の 5ml では最大個数の 1 万個を大幅に越えてしまうので希釈して行うこととした。希釈は撮像された粒子像が重なり合わないよう画像を確認しながら行い、その希釈倍率はおおよそ 1000~2000 倍であった。

解析される円形度は、次式によって定義されている。

$$\text{円形度} = (\text{円相当径の周囲長}) / (\text{粒子投影像の周囲長})$$

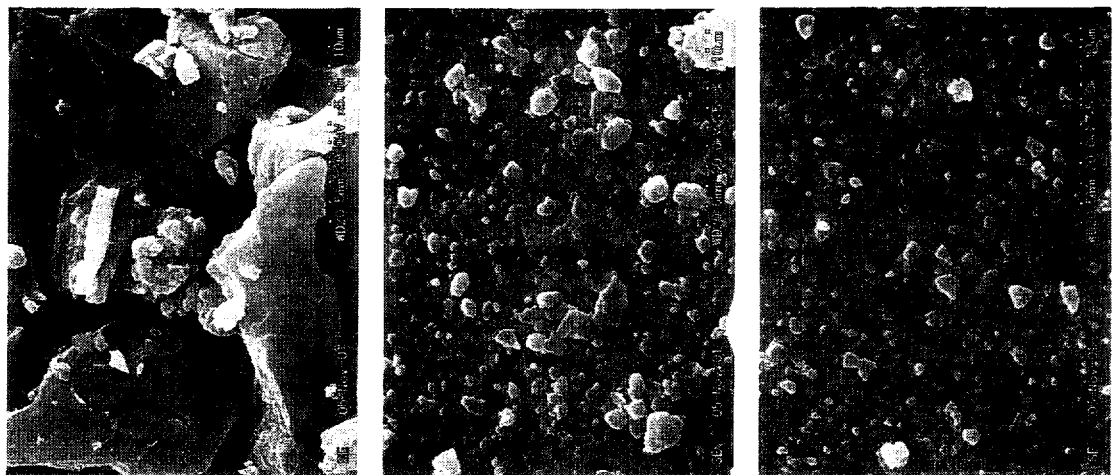
この定義から、粒子像が真円るとき 1、形状が複雑になるほど小さな値となる。また、正多角形では正六角形で 0.952、正八角形で 0.974 と、角数が多くなるほど真円の 1 に近づく円形度を示すこととなる。

一方、微粉炭および CWM 粒子の粒子径分布はレーザ回折式粒径測定装置 PR-7000S (株セイシン企業製) で、CWM の粘度は回転粒度計レオマット 115 (スイス・コントラバス社製) で測定した。

6.4 実験結果および考察

6.4.1 SEM 観察

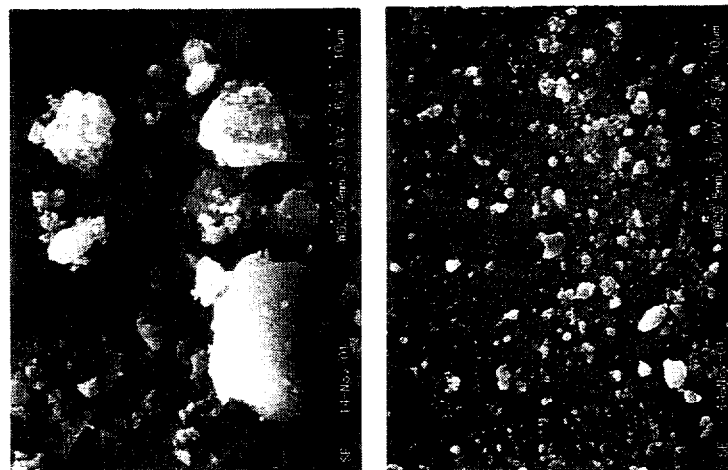
円形度測定に先立って行なった SEM 観察結果を、写真 6-2~3 に示す。写真 6-2 は石炭 A および B の SEM 写真であって (a) は石炭 A の微粉炭、(b) は同炭を角取り球状化によって CWM としたもの、さらに (c) は石炭 B の湿式ボールミルによって製造した CWM のものである。これによれば、角取り球状化された微粉炭は写真 6-1 の石炭 C と同様に微粉碎化されると同時に球状化され、その形状が湿式ボ



(a) 微粉炭 (瀝青炭A) (b) 角取り球状化CWM (瀝青炭A) (c) 湿式ボールミルCWM (瀝青炭B)

10 μm

写真 6-2 瀝青炭粒子のSEM写真



(a) 微粉炭 (b) 湿式ボールミルCWM

10 μm

写真 6-3 亜瀝青炭粒子のSEM写真

ールミル製造のものと同様な形状を示していることがわかる。

一方、写真 6-3 は亜瀝青炭のものであり、(a)は角取り球状化前、(b)は角取り球状化後のものである。この亜瀝青炭は前述のように脱水改質処理されていることから、処理時に細かな粒子が凝集する傾向にあり、その様子が同(a)に示されている。しかしながら、角取り球状化された CWM 中の微粉炭(b)は、解砕かつ微粉碎されて同様の

方法で CWM 化した瀝青炭のものと同様な粒子形状を示している。

6.4.2 CWM 性状

角取り球状化および湿式ボールミルで製造した CWM の濃度 - 粘度曲線を瀝青炭（石炭 A および B）について図 6-3 に、亜瀝青炭（

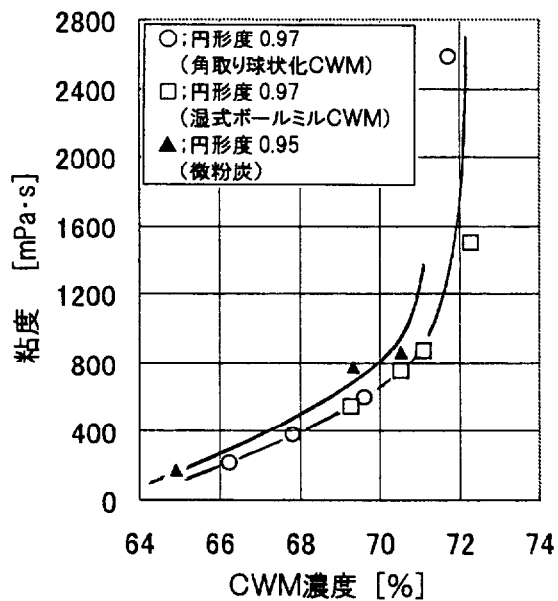


図 6-3 CWMの濃度—粘度曲線 I（瀝青炭）

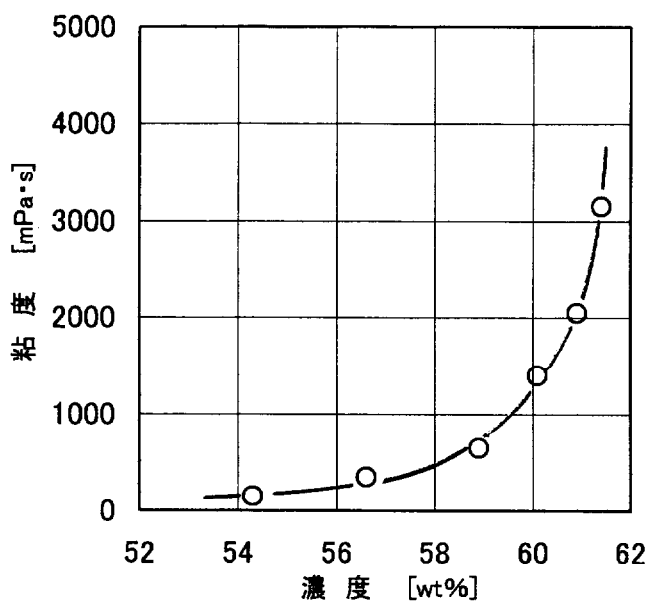


図 6-4 CWMの濃度—粘度曲線 II（亜瀝青炭）

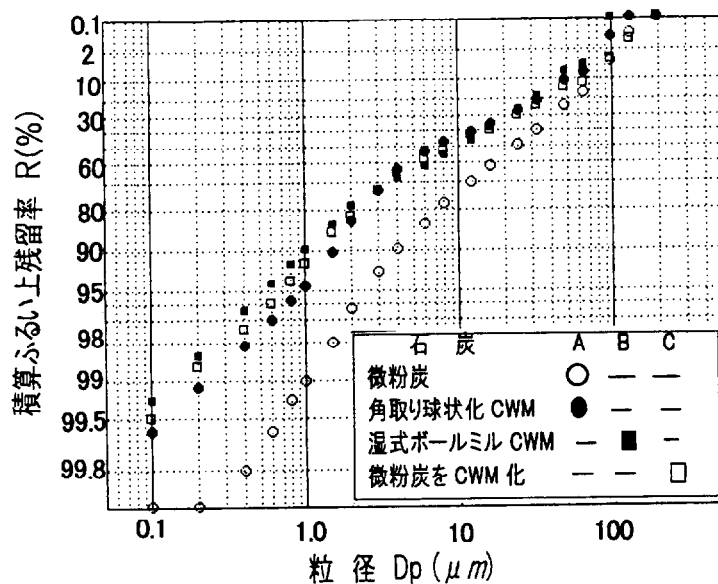


図 6-5 石炭粒子の粒子径分布

石炭 D) について図 6-4 にそれぞれ示す。瀝青炭においては石炭 A の角取り球状化による CWM 製造と、石炭 B の湿式ボールミルによる CWM 製造ものとはかわりなく、CWM 粘度の良い一致が示されている。CWM 濃度を評価する粘度 $1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ への到達濃度は $71 \text{ wt}\%$ であり、充分高濃度化されている。また、亜瀝青炭における到達濃度は約 $60 \text{ wt}\%$ であった。

CWM 粒子の粒子径分布を図 6-5 に、瀝青炭 A を角取り球状化によって CWM としたものを●印で、同 B を湿式ボールミルで CWM としたものを■印で、さらに石炭 C の微粉炭の形状のまま粒子径分布の調整をして CWM としたものを□印で併せて示す。さらに、同図には微粉炭の粒子径分布の代表例として、瀝青炭 A の角取り前のもの(○印)を併記した。これから、微粉炭を角取り球状化した CWM と、湿式ボールミルで製造した CWM においては、 $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子の含有率が微粉炭に比べて共に $5 \sim 10 \text{ wt}\%$ 増加していること、ならびに微粉炭形状のまま CWM とした石炭 C の粒子径分布も他の粒子径分布とほぼ等しく調整されていることが分かる。

6.4.3 円形度測定

円形度測定の結果の累積分布を瀝青炭について図 6-6 (a)に、亜瀝青炭について同(b)に示す。(a)は瀝青炭の石炭Aの微粉炭、ならびに角取り球状化製造の CWM、および石炭Bの湿式ボールミル製造の CWM を併せて示したものであり、(b)は亜瀝青炭の石炭Dについて微粉炭と、角取り球状化 CWM を併記したものである。さらに、これらの円形度分布から各試料の 50%円形度と標準偏差を求めて表 6.2 に示す。

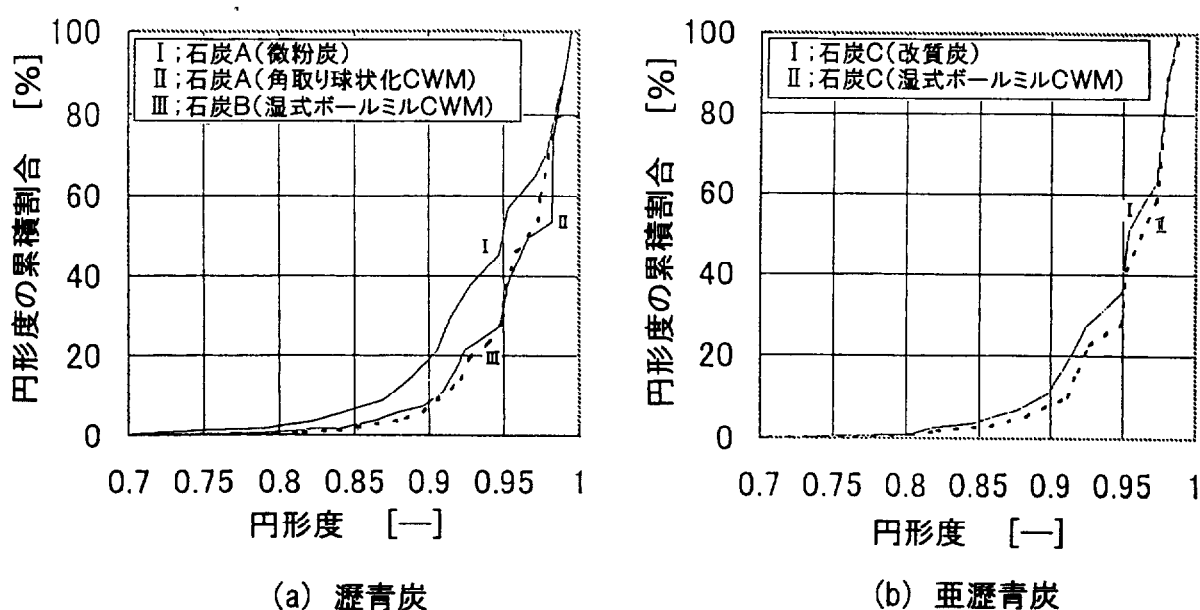


図 6-6 円形度の累積分布

表 6-2 50%円形度と標準偏差

	円形度	標準偏差
瀝青炭		
石炭 A ; 微粉炭	0.95	0.052
角取り球状化 CWM	0.97	0.043
石炭 B ; 湿式ボールミル CWM	0.97	0.038
亜瀝青炭		
石炭 C ; 改質亜瀝青炭	0.96	0.047
角取り球状化 CWM	0.97	0.044

これらから、石炭Aにおいては微粉炭の50%円形度0.95から、角取り球状化によるCWM製造によって円形度は0.97と高くなっていることが分かる。一方、石炭Bの湿式ボールミルでCWM製造としたものの50%円形度も0.97と角取り球状化のものと同じの値であり、製造方法が異なる両者であっても、製造されたCWMの石炭粒子は共に0.97と等しい円形度に高まっていることが明らかである。また、亜瀝青炭の石炭Dにおいても、微粉炭の50%円形度0.96から角取り球状化によって0.97と高まり、瀝青炭のものと同じの値となっている。

このことから、CWM製造において湿式ボールミルおよび角取り球状化による方法に係わりなく、図6-3に示したように濃度-粘度曲線が一致することは、図6-5に示した石炭粒子の粒子径分布の一致と併せて、石炭粒子の円形度が等しく高まって一致したことによると説明できる。一致した円形度の値は瀝青炭および亜瀝青炭にかかわらず0.97であり、正六角形レベル(円形度0.952)の微粉炭から正八角形レベル(同0.974)に円形度が向上したこととなる。

一方、これに対して図6-1に示した石炭Cのように、微粉炭の粒子径分布を調整してCWMに適したものにしたものの、微粉炭形状のままCWMとしたものは、円形度を向上したCWMより濃度60~70 wt%範囲で粘度が150~200 mPa·sほど高い値を示している。これは、石炭Aの微粉炭の円形度0.95とほぼ同等の微粉炭粒子をそのままスラリー化したことから、円形度の低い数 μm 程度以上の角張った粒子が多く存在しているため、球形微粒子によるベアリング効果が球形粒子の不足などから生じ難く、高粘度を示したものと考えられる。このことは、上記の流動性の良好なCWMを得るために粒子径分布と共に円形度を高める必要があることと一致し、かつ薄井のレオロジーモデル^{3, 4)}に示される球形粒子を必要とすることと一致していることから、CWMの流動性には石炭粒子の円形度の向上が粒子径分布とともに有効なことが確認されたといえる。

以上の検討から、CWM製造において流動性の良いCWMを得る

ためには石炭粒子の円形度を向上させる必要があり、角取り球状化による CWM 製造は湿式ボールミルと同等の円形度に向うことができることが明らかである。この結果、角取り球状化によって製造した CWM は湿式ボールミルと同等な流動性が得られ、性状を損なうことなく製造コストの低減を可能とすることができるといえる。

6.5 結言

微粉炭の角取り球状化によって製造した CWM の石炭粒子の円形度を評価するため、同粒子ならびに湿式ボールミルで製造したものの粒子の円形度をフロー式粒子像分析装置で測定し、微粉炭からの球状化を比較評価した。その結果、瀝青炭を角取り球状化して CWM 製造したものの円形度は 0.97 に球状化されており、濃度 70 wt% で粘度 750 mPa・s と良好な流動性を示し、この円形度は湿式ボールミル製造のものと同じであった。一方、微粉炭の形状のまま円形度 0.95 と低い粒子の CWM においては、円形度 0.97 のものに比べて 150 ~ 200 mPa・s 高い粘度を示して流動性が悪かった。したがって、CWM の流動性の向上には粒子径分布を超微粒子の含有率の高いものに調整するとともに、石炭粒子の円形度を高めることが有効なことが明らかである。

この結果、角取り球状化による CWM 製造は、湿式ボールミルと同等の円形度を有する CWM 製造が可能であり、流動性を損なうことなく CWM 製造コストの低減が可能であるといえる。

参考文献

- 1) 薄井洋基：“石炭スラリーの流動・安定化”、化学工学、Vol.50、No.4、p.242-246（1986）
- 2) 薄井洋基：“石炭スラリーの高濃度化、安定化と添加剤”、日本エネルギー学会誌、Vol.73、No.6、p.388-395（1994）
- 3) 薄井洋基：“単一シリカ粒子スラリーによるレオロジーモデル”、

化学工学論文集、Vol.25、pp.459-465 (1999)

- 4) H. Usui : "Effect of Sphericity on the Rheology of Dense Coal Water Slurries," Proc. 2nd Eng. Foundation Conf. On Rheology in the Mineral Industry, Hawaii, pp69-76 (1999)
- 5) 小野哲夫 : 「CWM 粒子の球状化効果の円形度による評価」、粉体工学会誌、Vol.39、No.8、pp.580—586 (2002)
- 6) 桜井智弘、平島 保 : 「フロー式粒子像分析装置 FPIA-2000 による粉粒体の形状評価」、粉体と工業、Vol. 30、No. 9, pp36-42 (1998)
- 7) 森 英利、椿 淳一郎 : 「フロー式粒子像分析装置による粒子凝集構造の直接観察」、粉体と工業、Vol.31、No.3、pp.61-67 (1999)

第 7 章

熱水乾燥改質亜瀝青炭の CWM乾式製造

第7章 熱水乾燥改質亜瀝青炭の CWM 乾式製造

7.1 序言

石炭流体化技術として開発された CWM は、湿式ボールミルによる湿式製造法によって実用化されているものの、コスト高が利用拡大の隘路となっている。このため、コスト低減の一方法として、原料の石炭を高品位の瀝青炭から亜瀝青炭や褐炭などの低品位炭を脱水・改質した改質炭に切り換えることによって、原炭コストを削減することが検討されている。この改質低品位炭の CWM 製造に、第3章および第4章で開発した微粉炭の角取り球状化と、保護コロイドの利用による微粉炭の親水化から界面活性剤使用量の削減を図る角取り球状化方式の乾式製造法を適用すると、第5章で明らかにしたように湿式ボールミル製造 CWM より高濃度化が可能となり、瀝青炭 CWM と同等のものが得られることが期待される。この結果、原炭コストの削減と製造コストの低減とから、CWM コストのさらに一層の低減が可能になると考えられる。

低品位炭の脱水・改質処理法には、温度および圧力の処理条件などから数多くのシステムが開発されており^{1)~5)}、この処理条件によって石炭の表面状態等が異なってくるため、CWM 製造の条件もまた異なるものと予想される。ここでは、脱水・改質処理が高温・高圧の熱水乾燥法による改質低品位炭の CWM 製造について、開発した乾式製造法の適用を検討した。

熱水乾燥法による脱水・改質処理は、低品位炭の改質及び CWM 化に関する国家プロジェクトとして検討された¹⁾ものであり、すでに従来の湿式製造法による CWM 製造が検討されている。乾式製造法の適用については、同プロジェクトで改質した亜瀝青炭を用いて検討し、湿式製造のものより5ポイント高濃度化でき、瀝青炭 CWM と同等な70wt%濃度を得られた。

7.2 熱水乾燥低品位炭の CWM 製造^{1~3)}

低品位炭は、脱水してその表面をタール状物質でコーティングすることや、表面の化学官能基を破壊して表面活性を小さくするなどの改質によって、利用する技術が開発されている。しかしながら、脱水・改質後の石炭は粉末状でありハンドリング性が著しく悪いことから、圧縮成型によってブリケット化して用いることや、スラリー化した CWM として利用することが検討されている¹⁾。特に、大量利用における輸送やハンドリング面からは CWM として利用することが合理的であるとして、大きな期待が持たれている。

このため、我が国では 1991 年から 95 年に国家プロジェクトとして取り上げられた^{1~2)}。プロジェクトは、石炭利用技術振興補助事業「石炭ハンドリング技術に関する研究」の一環として実施された「低品位炭の改質及び CWM 化に関する研究」であり、(財)石炭利用総合センター、日本 COM (株)、および日揮 (株) の 3 者で行われた。そこでは、低品位炭の揮発性成分をできるだけ残しながら、不可逆的に脱水処理する技術を開発し、併せて高濃度石炭水スラリー (CWM) にすることにより、安全な輸送、貯蔵ができる石炭燃料製造技術を開発、実証することとしている。

内容は 3 ステージからなっており、第 1 ステージで低品位炭の改質技術調査を実施して、CWM 化に適した方式として熱水乾燥法 (Hot Water Drying: HWD 法) を採用することとした。第 2 ステージでは、オートクレーブと流通式ベンチプラントによる HWD 改質試験を行い、得られた改質炭を使用したラボ規模による CWM 化試験を実施して改質の効果を確認した。第 3 ステージは、乾炭処理量 8.4t/d の改質パイロットプラントを建設し、同プラントでの改質ならびに CWM 化試験を行った上で、得られた改質炭 CWM の燃焼性評価試験、およびガス化性能評価試験を実施した。また、これらの結果を基に改質 CWM 300 万 t/Y 規模の経済性評価を行っている²⁾。

建設された改質パイロットプラントの主な仕様を表 7-1 に、フローシートを図 7-1 に示す²⁾。これらから明らかなように、改質は低

表 7-1 熱水乾燥改質法パイロットプラントの主な仕様

項目	仕様
使用石炭	亜瀝青炭及び褐炭を対象
改質反応への供給方法	約25% (乾炭) 水スラリー
供給スラリーの粒度	1 mm以下
処理量	スラリー量 1,400kg/h, 乾炭量 350kg/h
反応温度	270~330°C (設計温度MA X340°C)
反応時間	10~30分
反応圧力	80~150kg/cm ² G (設計圧力MA X170kg/cm ² G)

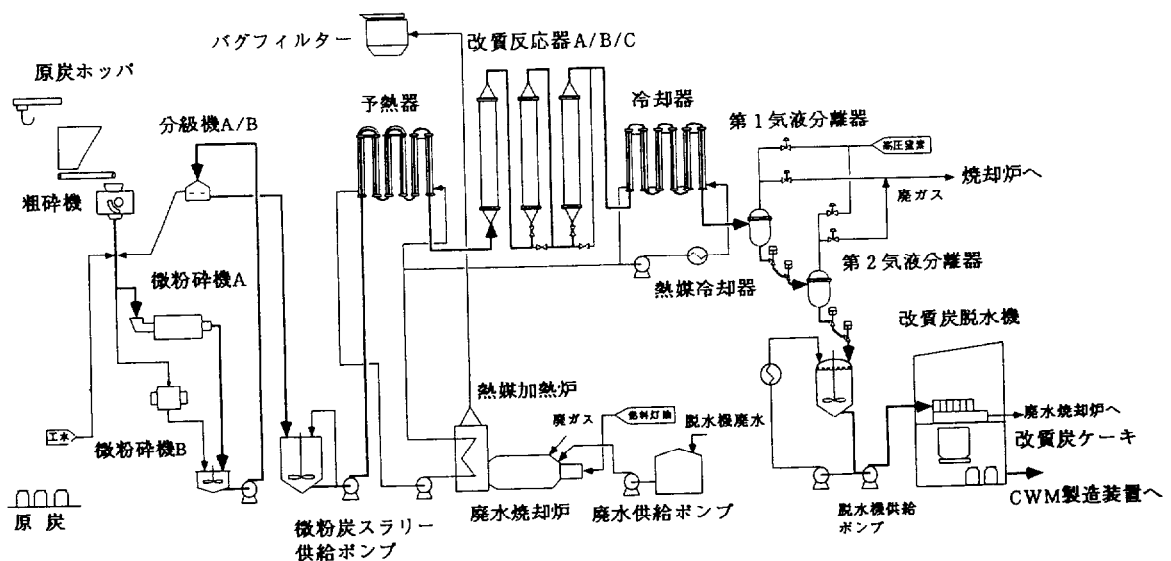


図 7-1 熱水乾燥改質法パイロットプラントのフローシート

品位炭を約 25wt% (乾燥) の水スラリーとして反応器に送り込み、温度 270~330°C、圧力 8~15 MPa 熱水乾燥して脱水・改質を行う。その後、冷却器、気液分離器および脱水機を経て改質炭が得られる。このとき生じる廃水は、多くの有機物を含んでいるので加熱炉に付設されている焼却炉で、焼却することとしている。

CWM 製造設備は、図 7-2 に示す日本 COM (株) の 500kg/h の設備²⁾ によっている。同設備は高濃度 1 段湿式ボールミル粉碎方式であり、改質炭の CWM 製造にあたっては改質炭が微粒化されていて、含水率も高く供給系を閉塞させる恐れがあるとして、この対策のため改造を施している。

改質試験は、インドネシア産亜瀝青炭 2 銘柄 (アダロ炭およびア

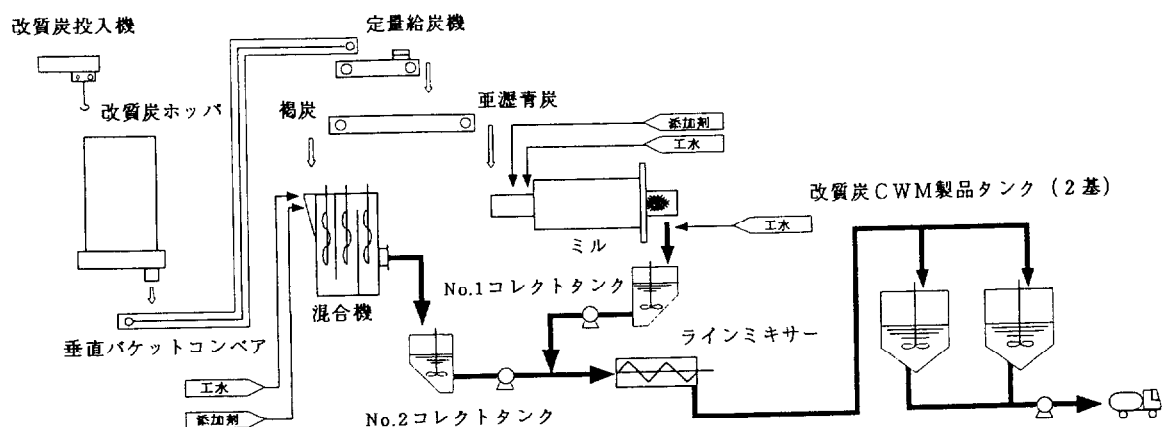


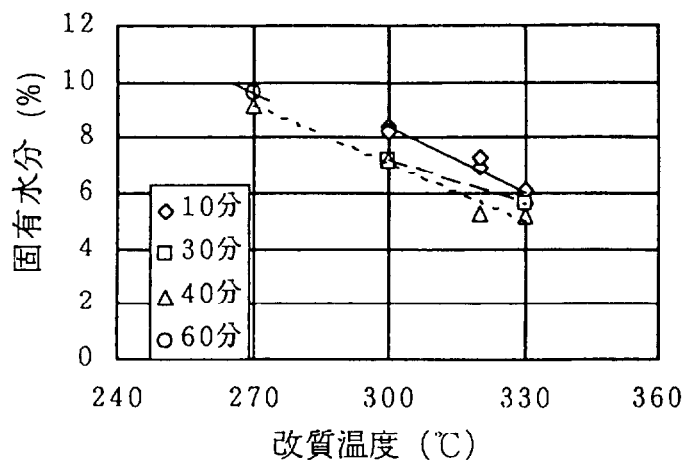
図 7-2 CWM製造設備のフローシート

表 7-2 原炭性状

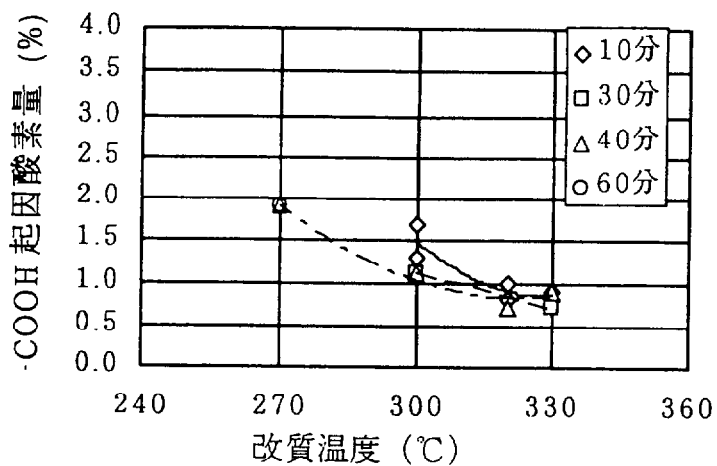
供試炭種	アダロ炭	アサムアサム炭	ロイヤング炭
	(亜瀝青炭C)	(亜瀝青炭C)	(褐炭)
全水分 (%)	39.0	34.0	63.0
固有水分 (%)	17.1	15.0	16.9
揮発分 (%)	44.2	41.8	43.5
灰分 (%)	1.3	4.2	0.7
固定炭素 (%)	37.4	39.1	38.9
S 分 (%)	0.14	0.23	0.26
カルボキシル基起因酸素量 (%)	3.7	4.0	5.2
発熱量 (kcal/kg·dry coal)	6,830	6,650	6,380

サムアサム炭)、および豪州産褐炭 (ロイヤング炭) を供試炭として行われた。これらの原炭の性状は表 7-2 に示す通りであり、3 炭種とも固有水分、揮発分が多く若い石炭の特性を示し、灰分および硫黄分は少ないものである。

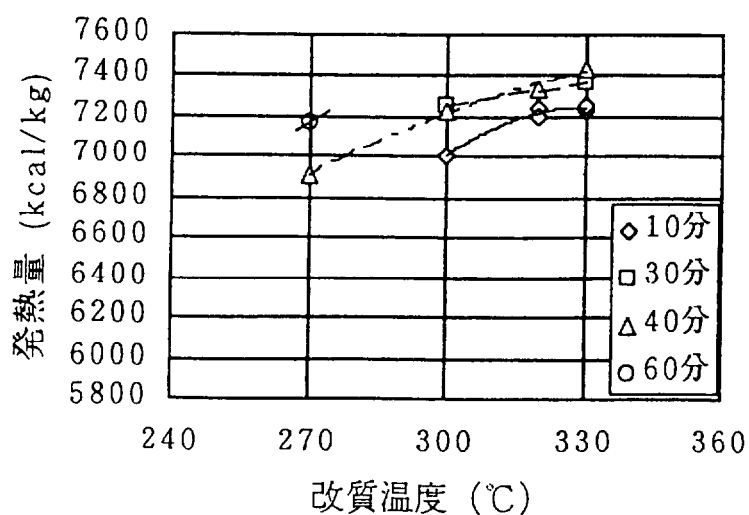
改質試験の結果の一例として、アダロ炭のものを図 7-3 に示す。同図 (a) は改質温度と固有水分、(b) は改質温度とカルボキシル基 (-COOH) 起因酸素量、さらに (c) は同様に発熱量との関係を示したものである。これによると改質温度を上げると、固有水分およびカルボキシル基起因酸素量は減少し、発熱量は上昇して改質効果が大きくなることがわかる。また、同一温度条件では改質時間が長いほど



(a) 改質温度と固有水分



(b) 改質温度とカルボキシル基起因酸素量



(c) 改質温度と発熱量

図7-3 改質炭の性状

その効果が大きくなるとしている。これらの結果は、アダロ炭だけでなく、アサムアサム炭およびロイヤング炭でも同様の傾向を示したとされている。

CWM 製造試験は、330℃、30 分の条件で改質を行った改質炭を用いて実施している。試験では改質炭の粒度が瀝青炭の場合より小さいことから、ミルのボール充填率を下げて、瀝青炭 CWM と同一の粒度が得られるようにした。得られた改質炭 CWM の代表的性状は表 7-3 に示す通りであり、石炭濃度はアダロ炭およびアサムアサム炭（共に亜瀝青炭）約 65wt%、ロイヤング炭（褐炭）で 57wt%のものが得られた。この濃度は、亜瀝青炭では目標（64wt%）を上回り、発熱量も目標値（4,400kcal/kg=18.5MJ/kg）を越えている。一方、ロイヤング炭は CWM 製造時にミル内での粘度が高くなってしまふことから、最終粘度が 600mPa・s のものしか得られず、濃度は目標値（58wt%）を越えられなかったが、発熱量は目標値（4,000kcal/kg=16.8 MJ/kg）を越える値となったとされている。

表 7-3 改質炭 CWM の性状

		改質炭 CWM			瀝青炭 CWM
		アダロ炭	アサムアサム炭	ロイヤング炭	
石炭濃度	wt%	65.0	64.5	57.0	69.0
粘度	cPat25℃	1,000	1,000	600	900
灰分	%/Coal	1.69	4.37	0.48	8.9
S 分	%/Coal	0.12	0.20	0.24	0.5
発熱量	kcal/kg・CWM	4,750	4,500	4,150	5,180

改質炭 CWM を製造した後、これらを用いて燃焼試験およびテキサコ式ガス化炉によるガス化試験を行っており、共に良好な結果を得ている。さらに、300 万 t/y 規模の経済性試算結果では、同一レベルの低硫黄重油の 2.0 円/Mcal より安価なエネルギー価格となったと結論づけている。

7.3 熱水乾燥低品位炭への乾式製造法の適用性実験

7.3.1 改質低品位炭の CWM 製造への適用の必要性

国家プロジェクトとして行なわれた低品位炭の改質と CWM 化の検討は、供試炭にインドネシア産亜瀝青炭 2 種、豪州産褐炭 1 種を用い、加圧した約 300℃の熱水中で脱水・改質させる熱水乾燥法によって改質した後、CWM 化を行っている。得られた CWM の濃度は、前述のように前者では 64.5～65.0 wt%、後者で 57.0 wt%となり、また発熱量は同様に 4,500～4,750 kcal/kg_{-CWM} (19～20MJ/kg_{-CWM})、および 4,150 kcal/kg_{-CWM} (17.5MJ/kg_{-CWM})と一定の成果を得ている³⁾。しかしながら、亜瀝青改質炭 CWM においても瀝青炭 CWM の濃度に比べると約 5 ポイント低い状況にあり、石炭流体化技術における CWM としては不十分な状況にある。したがって、石油代替燃料としては不十分であり、瀝青炭 CWM 並みの品位が求められている。

このことから、同プロジェクトで脱水・改質した低品位炭に、第 3 章および第 4 章で検討してきた角取り球状化方式、ならびに保護コロイドの利用を適用し、改質低品位炭 CWM の高濃度化ならびに界面活性剤の使用量の削減を検討することとした。検討にあたっては、同プロジェクトでの脱水・改質した低品位炭を用いて検討するため、日揮㈱の協力を得て行った。

7.3.2 実験方法

適用性実験では、供試炭を角取り球状化方式によってゲル状のものとし、これを界面活性剤によって流動性の良い CWM とした後、その性状測定を行って湿式製造のものと比較評価することとした。供試炭にはアサムアサム炭およびアダロ炭を用い、改質パイロットプラントで改質した石炭と状況に応じてオートクレーブで改質したものを用いることとした。改質炭は改質時には約 25 wt%の水スラリーとして熱水乾燥されることから、脱水・改質後の回収されたものには 10～25 wt%の水分が含まれているため、適用性実験における供試炭は気乾したのものを用いることとした。一方、保護コロイドには HEC (ヒドロキシエチルセルロース) を用いることとし、角取り球状化加工時に供給するスラリー用水に 1ppb 加えることとした。

実験の手順は、電中研・横須賀研究所で角取り球状化加工を行い、日揮・衣浦研究所にて CWM 化して粘度等の性状測定を行うこととした。CWM 化方法は、①角取り球状化してゲル状 CWM となっているものの 50g を 300ml のトールビーカーに分取して、②所定の石炭濃度および界面活性剤量になるように、水および界面活性剤を加え、③50mmφ /4 枚翼スクリー/2000rpm で攪拌時間に対する見掛け粘度の低下が一定になるまで攪拌することとした。用いた界面活性剤は、国家プロジェクトとして行なわれた CWM 製造実験と同様の第一工業薬品製の NSF (ナフタレンスルホン酸ソーダホルムアルデヒド縮合物；商品名ハイコール 21) であり、CWM 中の石炭 1kg 当たり 1~12g (約 0.1~1.2% wt%_{-CWM}) の範囲に変化させた。

CWM の濃度は島津製作所製の水分計 (EB-300-HOC) で、粘度は HAAKE 社製の二重円筒型回転粘度計 (RV-20、ロータ;MV-2P) で、また粒径分布はマイクロトラック FSA 粒度分布測定器 (マイクロトラック社製) によって測定した。しかしながら、粒子径分布については角取り球状化前後の差異を判断するために、その加工後に電中研に設置しているセイシン企業製レーザ回折式粒子径分布測定装置 (PRO-7000S) による測定も併用した。

7.4 実験結果および考察

7.4.1 パイロットプラント改質炭への角取り球状化方式の適用

パイロットプラント改質炭を角取り球状化したときの粒子径分布の変化を図 7-4~5 に示す。図はマイクロトラック (FSA) で測定したものであり、図 7-4 はアサムアサム炭、図 7-5 はアダロ炭である。図から明らかなように、パイロットプラント改質炭は両銘柄共に、図上の粒子径分布がほぼ平行的に微粒子側に移動しており、微粉化されたことがわかる。微粉化の度合を 50wt% 代表径 (D_{p50}) で見ると、前者では $51.0 \mu\text{m}$ が $26.9 \mu\text{m}$ に、後者では $34.1 \mu\text{m}$ が $21.8 \mu\text{m}$ になっている。また、CWM の流動性を確保する上で必要とされている微粒子について、 $3 \mu\text{m}$ 以下の粒子に注目すると、両銘柄共に角取り

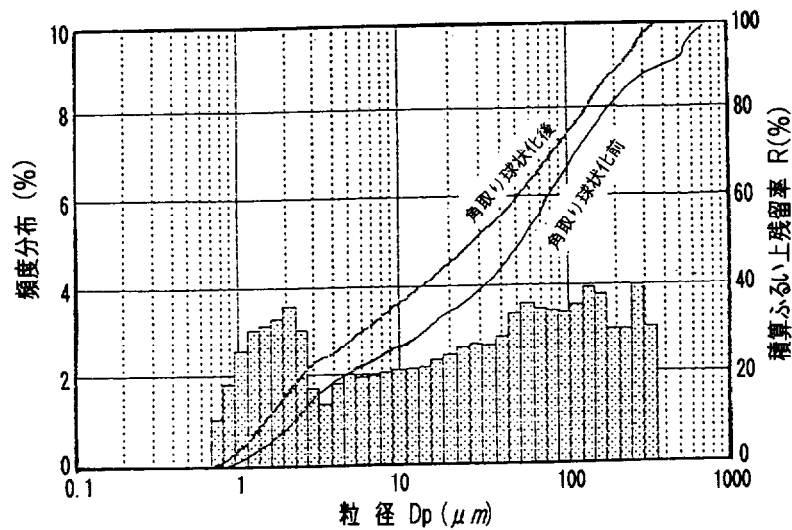


図 7-4 パイロットプラント改質炭の粒径分布の変化 (I)
(アサムアサム炭)

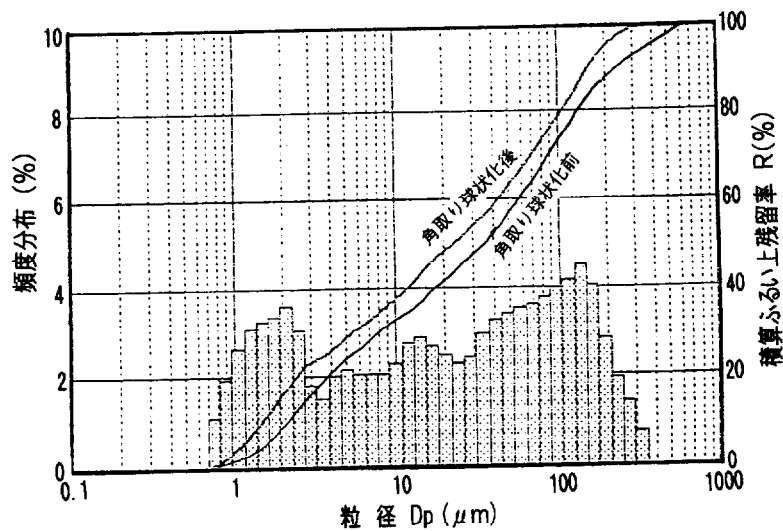


図 7-5 パイロットプラント改質炭の粒径分布の変化 (II)
(アダロ炭)

球状化後には 5~6 ポイント増加し、全体の 22~23 wt% を占めている。

角取り球状化時の保護コロイドの利用によってゲル状 CWM となっているものに、界面活性剤を加えてゾル化を図り CWM とし、粘度測定を行った。この時の界面活性剤の添加量と粘度 η (100/s down 値) との関係を図 7-6~7 に示す。ここでは、粘度 $\eta = 1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ が得られる CWM の最高濃度のものについて示しており、また比較用

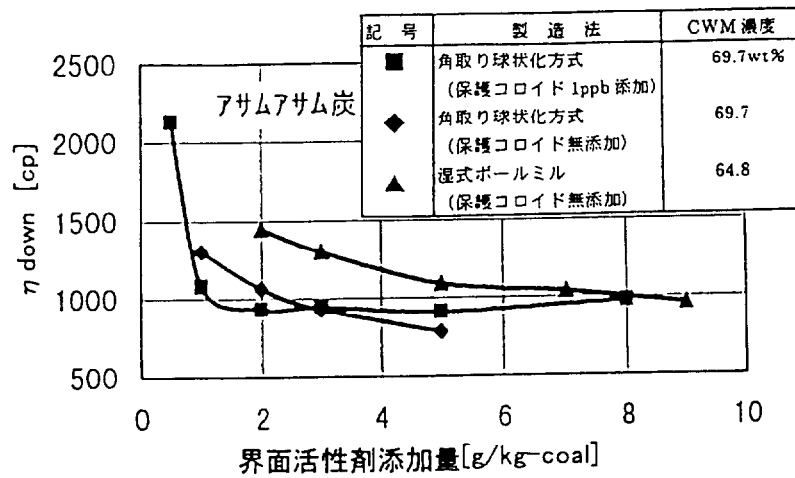


図7-6 改質炭CWMの粘度 (アサムアサム炭)

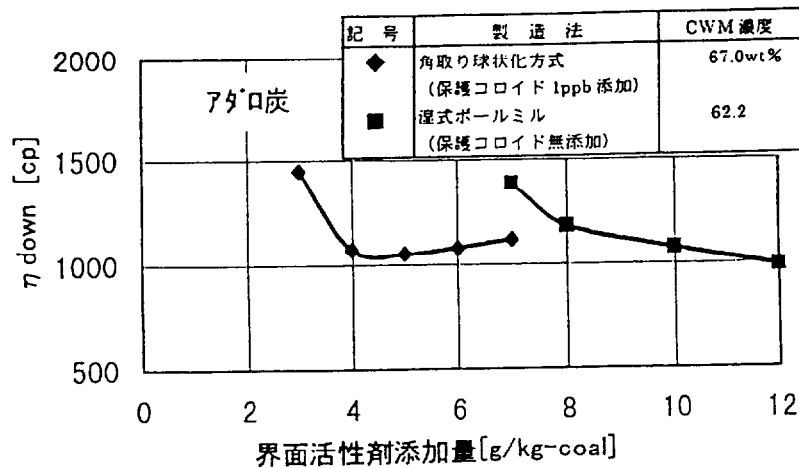


図7-7 改質炭CWMの粘度 (アダロ炭)

に湿式ボールミルで製造した CWM についても併せて図示した。これらの図から、角取り球状化方式の適用によって製造した CWM は、湿式ボールミルのものより約 5 ポイント高濃度化できることがわかる。すなわち、アサムアサム炭では湿式法で 64.8wt% のものが、69.7 wt% と瀝青炭と同濃度となった。また、アダロ炭では同様 62.2 wt% が 67.0wt% へと高濃度化された。

さらに、界面活性剤の使用量は、角取り球状化方式では湿式製造法の 1/2 以下に減少している。すなわち、アサムアサム炭では 8 g/kg-coal (約 0.8wt%_{-CWM}) から 1.2g/kg-coal (約 0.12wt%_{-CWM}) と 1/6 以下

に、アダロ炭では $12\text{g/kg}_{\text{-coal}}$ (約 $1.2\text{wt}\%_{\text{-CWM}}$) から $4.5\text{g/kg}_{\text{-coal}}$ (約 $0.45\text{wt}\%_{\text{-CWM}}$) と約 $1/3$ になった。

この界面活性剤使用量の減少は保護コロイド利用による効果であるが、図 7-6 に示したアサムアサム炭では保護コロイドを用いなくても、用いたときと同様な結果となっている。角取り球状化を行うときに、保護コロイドを用いずに単に水のみを供給して行ったにもかかわらずゲル状 CWM が得られ、これに界面活性剤を加えると、ゾル化して CWM となった。この CWM の濃度は、保護コロイドを利用したときと同等の $69.7\text{wt}\%$ となり、界面活性剤の添加量も同様の傾向で減少し、粘度 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ を得るのに $2.5\text{g/kg}_{\text{-coal}}$ (約 $0.25\text{wt}\%_{\text{-CWM}}$) となった。

この要因は、亜瀝青炭が若い石炭であることから、石炭の起源植物に由来する保護コロイド物質が亜瀝青炭中に残されていたこと、あるいは改質時に特定の植物成分が改質温度等から保護コロイド化したことなどによると思われる。

7.4.2 オートクレーブ改質炭への角取り球状化方式の適用

パイロットプラント改質炭では、前記の 2 銘柄が確保されていたものの、パイロットプラントが既に解体されていることから炭種拡大を図るためには別途改質を行い、それを用いて角取り球状化方式の適用を検討する必要がある。

このため、低品位炭改質プロジェクトにおいて、改質パイロットプラント開発のために行ったオートクレーブでの改質法を利用し、同法で改質したものについて角取り球状化を行った。その結果の粒径分布を、図 7-8~10 に示す。

図 7-8 はキデコ炭であり、炭種拡大のために検討したものである。図 7-9、10 はアサムアサム炭およびアダロ炭であり、パイロットプラント改質炭との比較のために検討を行ったものである。これらのオートクレーブ改質炭の粒子径分布は、粒径の大きい方では微粒子化しているものの、細かい粒径領域での微粒子化が小さく、CWM で

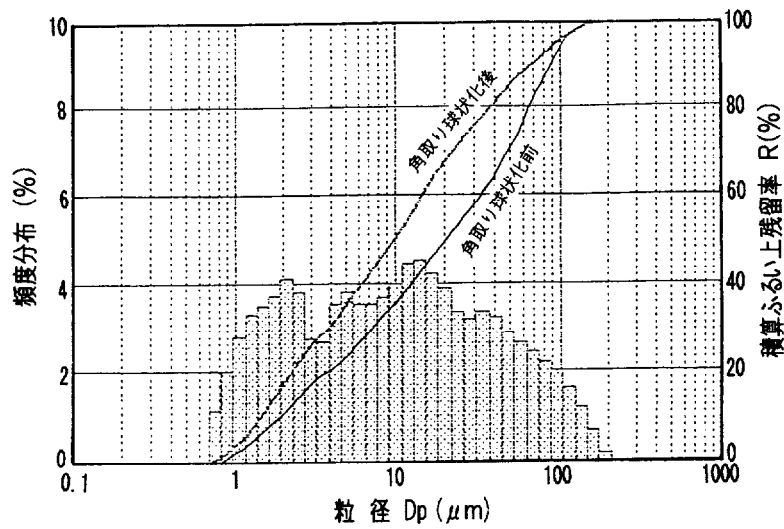


図 7-8 オートクレーブ改質炭の粒径分布の変化(I) (キデコ炭)

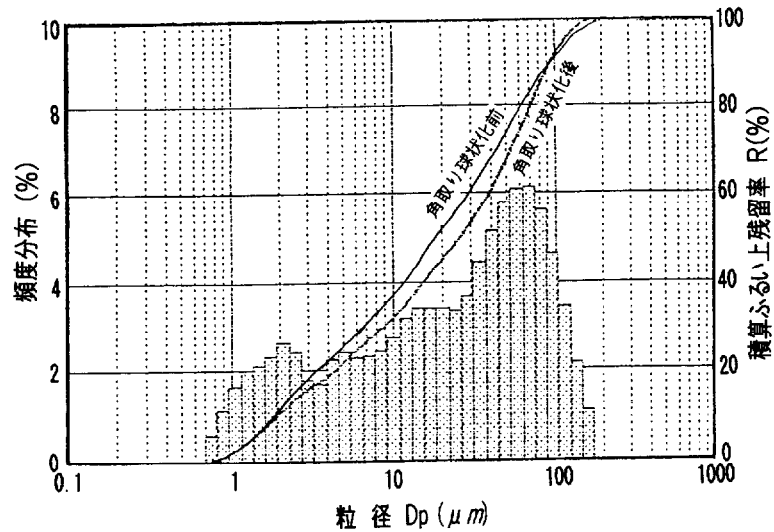


図 7-9 オートクレーブ改質炭の粒径分布の変化(II) (アサムアサム炭)

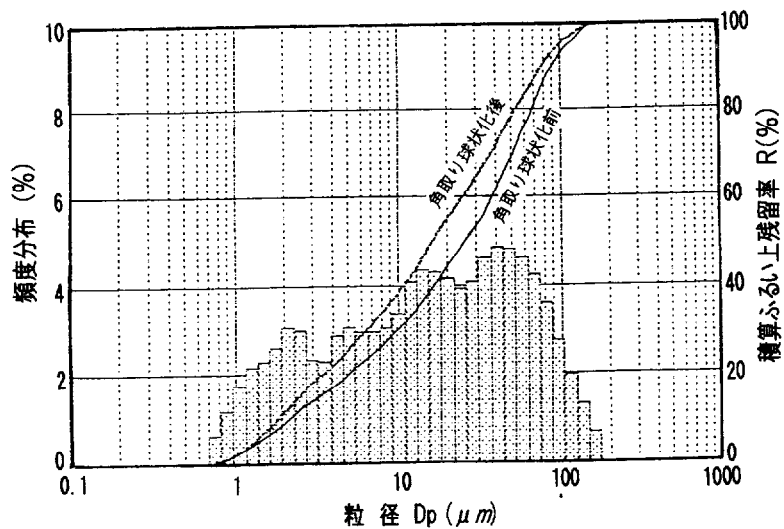


図 7-10 オートクレーブ改質炭の粒径分布の変化(III) (アダロ炭)

必要とされる微粒子の生成が少ない。このため、図 7-7~8 に示したパイロットプラント改質炭のように図上で微粒子側に平行移動しておらず、1~2 μm の粒子は角取り球状化後も増加していない。その上、図 7-9 のアサムアサム炭では、角取り球状化後の粒子径の方が大きくなる逆転現象が生じている。

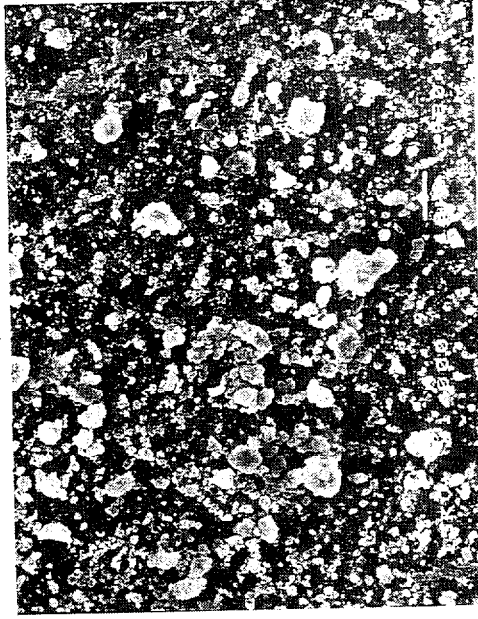
この原因は改質炭粒子にあると考え、粒子の SEM 観察を行った。その結果を写真 7-1~2 に示す。写真 7-1 はアサムアサム炭のパイロットプラント改質炭であり、(a)が改質した後の石炭、(b)が改質炭を角取り球状化したものである。また、写真 7-2 は同炭のオートクレーブ改質炭であり、同様に(a)が改質炭、(b)が角取り球状化したものである。これらの写真から明らかなように、パイロットプラント改質炭は比較的滑らかな表面に数多くの細孔が観察され、また比較的小さな粒子も存在している。これに対してオートクレーブ改質炭は、改質時に内部から滲み出たタールが表面に見え、かつそのタールが小さな粒子を取り込みながら固まった様子が観察される。これらの改質炭を角取り球状化すると、パイロットプラント改質炭は写真 7-1 (b)のように全体的に細かくなって、数多くの微粒子の生成が見られる。しかし、オートクレーブ改質炭は同 2(b)のように粉碎された様子はなく、押し潰されたような滑らかな表面と層状になった側面が観察される。

これらの差異は、改質時の熱水の温度を維持するため 8~15 MPa の圧力を要し、改質後にこの高圧から常圧までもどす脱圧を、パイロットプラントでは一気に行うのに対し、オートクレーブでは構造上から徐々に行うことによると推測できる。すなわち、パイロットプラントにおいても改質された石炭粒子は、オートクレーブ改質炭の SEM 観察同様にその表面にタールが滲み出て、これが微細粒子を取り込んでおり、改質終了時にはこのタールがまだ熔融状態にあるものと思われる。これが脱圧工程に入ると、急激な脱圧のため粒子は断熱膨張することとなり、石炭内部からガスを放出することによる細孔の発生や、表面で微粒子を取り込んでいる部分の僅かな隙間の膨張、あるいは

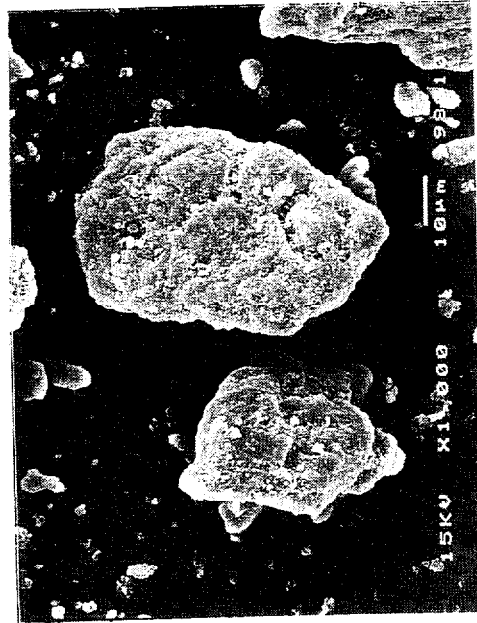


(a) 改質炭原炭

写真7-1 パイロットプラント改質炭 (アサムアサム炭)

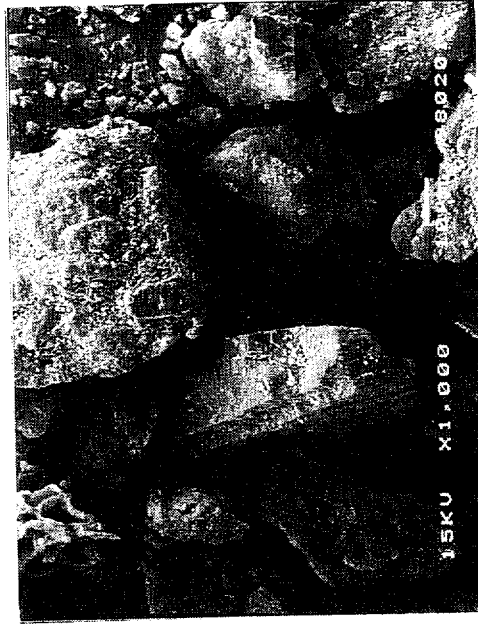


(b) 改質炭角取り加工



(a) 改質炭原炭

写真7-2 オートクレーブ改質炭 (アサムアサム炭)



(b) 改質炭角取り加工

断熱膨張による温度の急激な低下による熱衝撃などによって溶着していた微細粒子の再離脱などが生じたものと思われる。これに対して、オートクレーブでは温度を低下させてから容器を開放するため、温度の低下に伴って内部の圧力が徐々に低下することとなり、改質終了時の粒子状態で常温常圧にもどされたものと考えられる。

この結果、写真 7-1 に示されたように、パイロットプラント改質炭には内部のガスが放出されことから生じたと考えられる数多くの細孔が観察され、これが寄与して角取り球状化加工時に粒子が砕け易くなったものと推定される。一方、オートクレーブ改質炭では、大きな粒子の表面に微細粒子が溶着したままの状態が観察された。さらに、オートクレーブ改質炭の角取り球状化加工時に粒子径が大きくなったのは、パイロットプラント改質炭内部に空洞が生じていないことから同様には砕けず、粉碎歯間の間隔の締めつけによる圧力から改質炭粒子同士の圧着が生じ、さらに粉碎歯との摩擦熱から一部溶融して溶着したものと思われる。

7.4.3 乾式製造法の熱水乾燥低品位炭への適用性

上述したように、熱水乾燥低品位炭の CWM 製造に第 3 章で開発した角取り球状化加工を適用すると、パイロットプラント改質炭では微細粒子の生成が促進されたことから、瀝青炭 CWM と同等の高濃度 CWM が得られた。また、第 4 章で検討した保護コロイドの利用技術を適用することによって、高濃度化と併せて界面活性剤使用量の大幅削減が可能となり、その使用量は 1/2～1/3 以下となった。

これらのことから、熱水乾燥低品位炭への適用は可能となり、乾式粉碎の採用や界面活性剤使用量の大幅削減によるコスト低減ができることとなる。その上、湿式製造に較べて 5 ポイント高濃度化を図ることができ、瀝青炭 CWM と同様の 70wt% 濃度のものが得られることから、燃料コストとしては経済的効果がさらに大きくなるものと考えられる。

なお、パイロットプラント改質炭は、改質時の高温高压状態から

常圧にもどす時の急激な脱圧から、断熱膨張によって石炭粒子が体積膨張して内部にガスが発生してガス放出とともに空洞化することから、その後の角取り球状化時の微粉砕が効果的であった。その結果、数多くの微粒子が生成して幅広い粒子径分布に調整でき、高濃度のCWMが得られることとなった。したがって、改質プラントでは、この脱圧工程が改質炭の微粉化に対して重要な役割を担うものと考えられることから、これを有効に活用することが望ましいといえる。

7.5 結 言

CWM コストの低減法の一法として原炭価格の安価な低品位炭を用いた CWM 製造が検討されていることから、低品位炭 CWM 製造にこれまで開発して来た角取り球状化方式による乾式製造法の適用を検討した。低品位炭 CWM 製造に当たっては、高水分の低品位炭を脱水・改質した改質炭が用いられることから、本章では国家プロジェクトで研究された¹⁾ 高温・高圧条件下の熱水中で乾燥・改質する熱水乾燥法による改質炭に、乾式製造法の適用を検討した。

その結果、本角取り球状化方式による乾式製造法によって CWM 製造を行えば、界面活性剤の使用量を湿式製造法の 1/2 以下としても同法のものより 5 ポイント高濃度化され、瀝青炭のものと同等の 70 wt% 濃度の CWM が得られることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 成田、紫田、橋本；“低品位炭の改質技術及び資源状況調査”、第 2 回石炭利用技術会議講演集、p189-204、(財)石炭利用総合センター、(1992.9)
- 2) 杉山、鶴井、須藤他；「低品位炭改質による CWM 製造技術」第 6 回石炭利用技術会議講演集、p95-107、(財)石炭利用総合センター、平成 8 年 9 月
- 3) エネルギー総合工学研究所；「新エネルギーの展望 低品位炭の

- 改質技術」、(財) エネルギー総合工学研究所、東京(1997.3)
- 4) 嶋崎；“低品位炭改質プロセスの開発”、第 67 回北海道石炭研究会講演会講演集、p7-19, (1999.8)
- 5) 出口、重久、田村、嶋崎；“低品位炭改質プロセス (UBC Process) の開発”、応用石炭組織学会第 18 回講演会予稿集、(1999.12)

第 8 章

油中改質亜瀝青炭の CWM乾式製造

第 8 章 油中改質亜瀝青炭の CWM 乾式製造

8.1 序 言

前章では、熱水乾燥法による改質亜瀝青炭の CWM 製造に角取り球状化方式の乾式製造法の適用を検討した。しかしながら、熱水乾燥法は改質条件が高温・高圧なため設備費および運転費が嵩むことから、CWM コストの更なるコスト低減のためには、改質コストの安価な改質法とその改質炭を用いた CWM 製造技術の確立が待たれている。この一つの方法として約 140°C、350 kPa の比較的低温かつ低圧の油中で脱水・改質する油中改質法が開発され¹⁻³⁾、この改質炭の CWM 化が期待されている。

このことから、本章では油中改質亜瀝青炭の CWM 製造に対して、上記 CWM 乾式製造技術の適用性を検討した³⁻⁵⁾。この油中改質炭は改質条件が低温・低圧とマイルドであるため石炭の脱水・改質が余り進んでいないことから、高濃度の CWM を得ることが比較的困難であるとされているが、本乾式製造法の適用により CWM の下限濃度とされる 60wt% を上回る実用可能な高濃度の CWM を得ることができた。

8.2 油中改質低品位炭

油中改質技術の開発は、日豪共同で実施された褐炭液化(BCL: Brown Coal Liquefaction) プロジェクトにおいて、液化工程の前処理として生褐炭を循環液化溶剤である油中で脱水処理する技術からスタートしている。これをベースに 1993 年度から豪州ビクトリア褐炭を対象にオートクレーブ等による基礎試験を開始し、BSU (Bench Scale Unit) 実験により基礎技術を確立すると共に、プロセスの構築を図っている。さらに、1999 年度からはインドネシア低品位炭へと対象を広げている。

8.2.1 油中改質プロセスの概要³⁾

油中改質プロセスのブロックフローを図 8-1 に、システム概念を図 8-2 に示す。これらの図から明らかなように、主要部は①スラリー調整、②スラリー脱水、③固液分離、および④油分回収の 4 工程からなっている。

①スラリー調整工程では、循環油として用いている灯油などの軽質油に、粉碎した原料生炭を混合してスラリー調整する。この時、循環油には表面コーティング用のアスファルトなどの重質油を少量(0.5~2wt%)添加しておく。また、スラリーの固型分濃度は炭種によって最適値が異なり、豪州褐炭では28~30wt%、インドネシア低品位炭では40~45wt%であった。②スラリー脱水工程は本プロセスの心臓部であり、蒸発器と気液分離器、および圧縮機からなっている。蒸発器では生炭スラリーが140℃、350kPaの条件でスチ

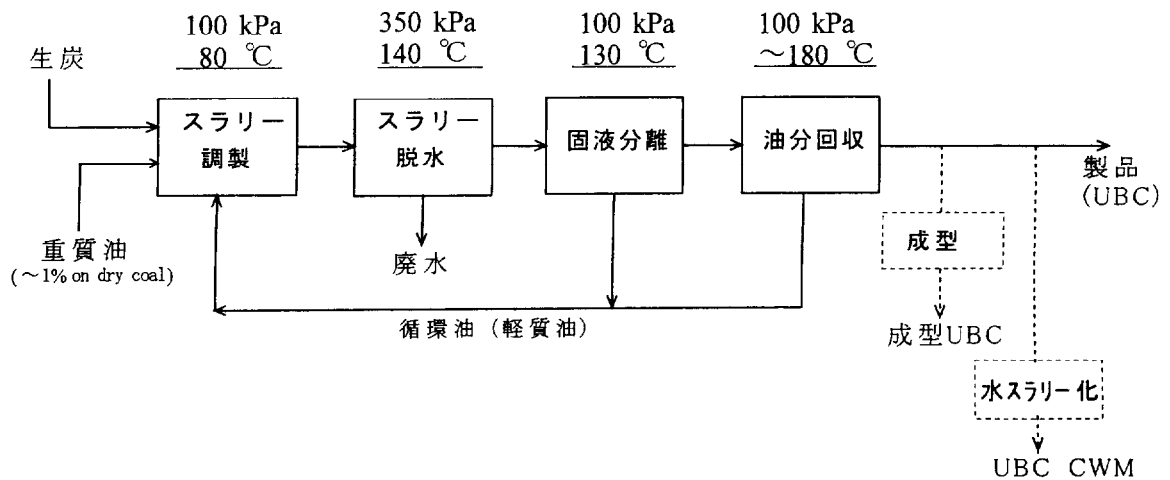


図 8-1 油中改質プロセスのブロックフロー

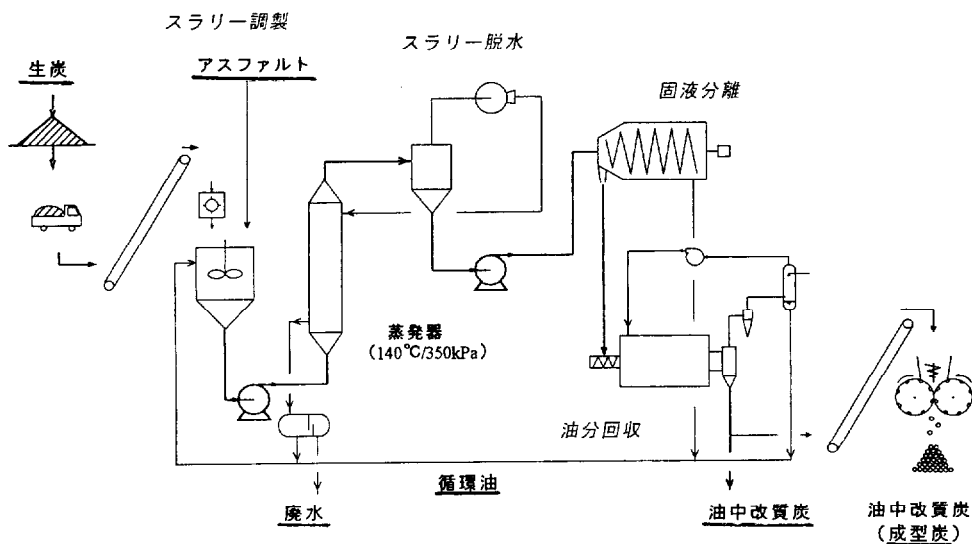


図 8-2 油中改質設備のフローシート

ームにより加熱され、油相中の生炭の水分が加熱・脱水される。加熱・脱水によって大量発生する水蒸気は気水分離器で分離された後、圧縮機で断熱圧縮されて、蒸発器の熱源としてその潜熱を有効利用される。この潜熱回収により、プロセス全体の熱利用率は 89～92%となっている。

③固液分離工程は、脱水炭と循環用の軽質油とを粗分離する工程であり、軽質油を経済的に回収するため、次の油分回収工程との2段階で分離回収するシステムとしている。④油分回収工程は、最終的に石炭細孔内に残留している軽質油を、蒸気・凝縮によって回収する工程である。これら2工程による分離回収によって、軽質油分の 99wt%以上が回収・循環利用されている。

なお、スラリー調整工程で添加された重質油分は、軽質油に完全に溶解して脱水工程に導かれ、同工程における脱水後の石炭細孔に浸入・吸着し、その後の軽質油の回収においても細孔内に残留する。この重質油分の細孔内への残留とこれに伴う表面コーティングによって、得られた製品改質炭の自然発火性の抑制が可能となる。

8.2.2 改質炭の性状^{2~3)}

油中改質炭の性状として、表 8-1(a)にインドネシア低品位炭、同(b)に豪州褐炭であるヤルーン炭のものを示す。これらはともに、原料生炭（あるいは Raw Coal と表示）と、改質炭（同様 UBC）の性状を併せて示した。

これらから明らかなように、改質によって水分は 10wt%程度以下に低減しており、その結果から発熱量は大幅に増加し、国内一般炭として用いられる瀝青炭とほぼ同等の値となっている。また、使用上問題となる灰分および硫黄分については、原炭の値からほとんど変化せず低い値のままである。さらに、本油中改質が化学反応を伴わない物理的なものであることから、その他の性状値もほとんど変化しておらず、また油分の残存は極く微量で性状に影響していないといえる。

しかしながら、この極く微量の油分の吸着によって改質炭の自然発火性が抑制されている。これを自然発火測定装置 SIT-1 型（島津製作所製）で調べ、図 8-3 に示す結果を得た。同装置の測定は、乾燥した石炭少量（約 1g）に乾燥空気を流して酸化発熱させ、その温度上昇を断熱状態で測定するもの

表 8-1 油中改質炭の性状

(a) インドネシア亜瀝青炭

		A		B		C		D	
		原炭	改質炭	原炭	改質炭	原炭	改質炭	原炭	改質炭
全水分	wt% ar	33.6	9.8	29.0	7.3	43.4	10.2	34.0	8.2
気乾水分	wt% ad	20.7		19.4		22.0		19.8	
灰分	wt% db	2.5	2.7	4.6	4.6	4.0	4.0	4.6	4.6
揮発分	wt% db	51.2	52.5	45.8	47.6	48.4	50.6	48.5	50.9
固定炭素	wt% db	46.3	44.8	49.6	47.8	47.6	45.4	46.9	44.5
全硫黄	wt% db	0.48	0.49	0.77	0.80	0.31	0.34	0.17	0.19
発熱量 (到着ベース)	kcal/kg	4540	6490	4740	6400	3820	6260	4260	6330

(b) 豪州褐炭

		油中改質炭	原炭 (ヤルーン炭)
工業分析			
水分	(%ar)	2.9 ^(*)	66.5
灰分	(%db)	1.6	1.7
揮発分	(%db)	50.3	50.3
固定炭素	(%db)	48.1	48.0
水分(湿炭ベース)	(%ar)	10.0	66.5
元素分析	(%db)		
C		69.5	67.5
H		5.0	4.8
N		0.5	0.6
S		0.38	0.24
O ^(**)		24.6	26.9
発熱量			
総発熱量(乾炭ベース) (kcal/kg)		6635	6229
総発熱量(湿炭ベース) (kcal/kg)		5967	1647
金属分析	(%db)		
Fe		0.30	0.35
Ca		0.15	0.15
Mg		0.17	0.18
Na		0.06	0.07
Si		0.03	0.04
かさ比重	(-)	0.5	-
平均粒径	(μ m)	540	-

%ar : 到着ベース, %db : 乾炭ベース

(*) 製造後 密封保存サンプルの分析値

(**) 100%から、C, H, N, Sの分析値を引いて求めた計算値

である。同図によれば、原炭はわずか2～3時間で温度上昇して燃焼に至っている。これに対して改質炭は10数時間経過しても温度上昇を起こさず、安定している。

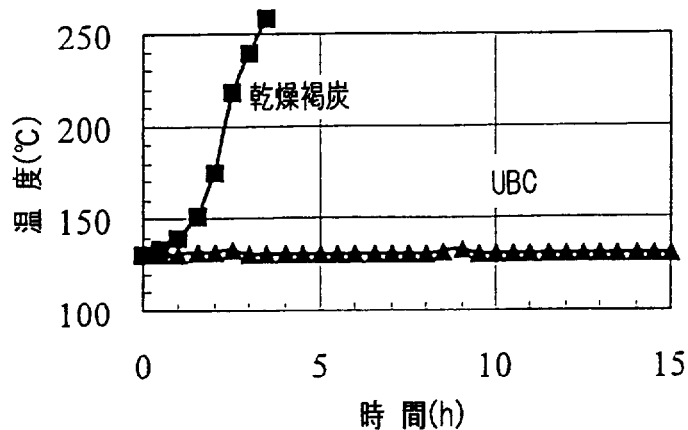


図 8-3 油中改質炭の自然発火性

8.2.3 油中改質プロセスの特徴 7)

油中改質プロセスの最大の特徴は、油スラリーとして油中で脱水することにある。これに伴う(1)マイルドな操作条件、(2)プロセスの合理化に加えて、(3)重質油の添加によって自然発火性の抑制を図ること、が個々の特徴である。

(1) マイルドな操作条件

油中での脱水条件が 180°C 、 350 kPa と他の改質方法に較べてマイルドである（これは図 3 に明示されている）。このため、(2)のプロセスの合理化が可能となる他、化学反応を起こさないことから分離水に石炭系有機物の溶出が少なく、廃水処理負担が軽減される。

(2) プロセスの合理化

油中脱水であるため伝熱係数が大きく、その結果として蒸発器を小型化でき、かつ静機器とすることもできる。また、脱水により生じた水蒸気の回収が容易であり、これに蒸気圧縮法を適用して潜熱回収することにより、エネルギー消費量の節約が可能である。これにより、熱源のボイラの小型化が図られ、また発生した水蒸気を凝縮させる必要がなく冷却水も不要である。これらから、プロセスの合理化が図られると共に、各機器の小型化ならびにプロセス全体のコンパクト化が可能であるといえる。

(3) 重質油添加による自然発火の抑制

低品位炭の改質後の自然発火対策は、各改質プロセスにおいても重要な課

題の一つである。このため、改質時に石炭自身からタールを発生させる方法の他、脱水後にタールを加えて表面コーティングを行う方法などが検討されている。

本プロセスでは油スラリーに軽質油を用い、これに重質油を少量添加することにより、脱水後の石炭細孔に吸着させると共に、これに基づくコーティング層を形成させる。この重質油は、軽質油の回収後も石炭表面に残ることから、重質油の添加によって脱水と同時に表面コーティングもされるという合理的な方法であり、その効果も確認されている。

8.3 油中改質低品位炭 CWM 製造への角取り球状化方式の適用性

8.3.1 適用実験の概要

油中改質炭の CWM 製造に角取り球状化方式を適用する実験は、インドネシア亜瀝青炭の南バンコ炭およびブラウ・ラティ炭を用いて行った。これらの石炭は、BSU で油中改質したものであり、性状は表 8-2 に改質前の原炭と改質炭とについて示す通りである。

CWM 製造は、開発した角取り球状化加工と保護コロイドの利用を併用する角取り球状化方式によって、微粒子の含有率の高まった微粉炭をゲル状の形で得て、これに極く微量の界面活性剤を加えてゾル化して CWM とする方

表 8-2 供試炭の性状

		南バンコ炭		ブラウ・ラティ炭	
		原炭	改質炭	改質炭	原炭
全水分	%AR	42.8	0.4	25.2	0.2
灰分	%db	4.2	4.2	1.1	1.4
揮発分	%db	49.2	49.0	47.0	47.8
固定炭素	%db	46.6	46.8	51.9	50.8
H	%	5.12	5.15	5.1	5.3
C	%	68.75	68.71	71.1	71.2
N	%	1.41	1.35	1.6	1.7
S	%	0.34	0.37	0.7	0.7
O (diff)	%	24.38	24.42	21.6	21.2
発熱量 (到着ベース)	cal/g	3855	6833	5318	7275
発熱量 (気乾ベース)	cal/g	5890	6360		
発熱量 (無水ベース)	cal/g	6740	6860	7110	7290

法によった。添加した保護コロイドは HEC（ヒドロキシエチルセルロース）であり、添加率は水に対して 1 ppb とした。また、界面活性剤は PSS（ポリスチレンスルホン酸塩）を用い、滴下量は必要によって変化させることとした。

界面活性剤の滴下・攪拌によって流動性のある CWM としたものの性状測定は、次によって行った。

- ① 粒径分布；レーザー回折・散乱式粒子分布測定器 LMS-30 型（セイシン企業製）
- ② 濃度；電子式水分計 EB-340MOC 型（島津製作所製）
- ③ 粘度；回転円筒粘度計 レオマット 115（コントラバス社製）

8.3.2 実験結果と考察

実験結果として、CWM 製造した後の粒子径分布を図 8-4~5 に、CWM 濃度と粘度の関係を図 8-6~7 に、さらにレオロジー特性を図 8-8~9 に示す。

これらの図によると、南バンコ炭とブラウ・ラティ炭とは CWM 性状が大きく異なっている。すなわち、南バンコ炭は 50wt% 代表径 D_{p50} が $1.3 \mu m$ と小さく、CWM 濃度が 59.6wt%（ゾル化 24 時間後）となったものの、レオロジー特性はずり速度の増大に伴って粘度が高くなるというダイラタンシー

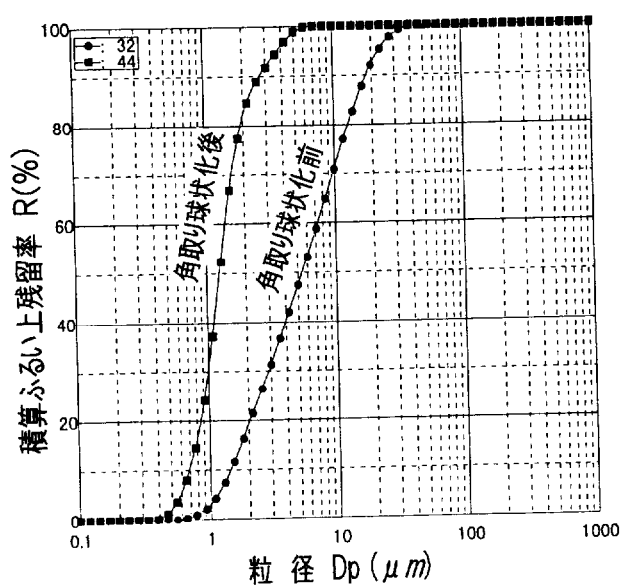


図 8-4 南バンコ炭の粒子径分布

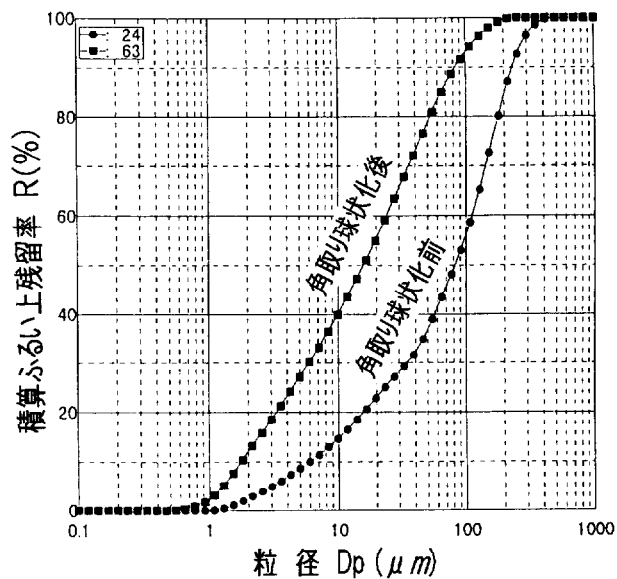


図 8-5 ブラウ・ラティ炭の粒子径分布

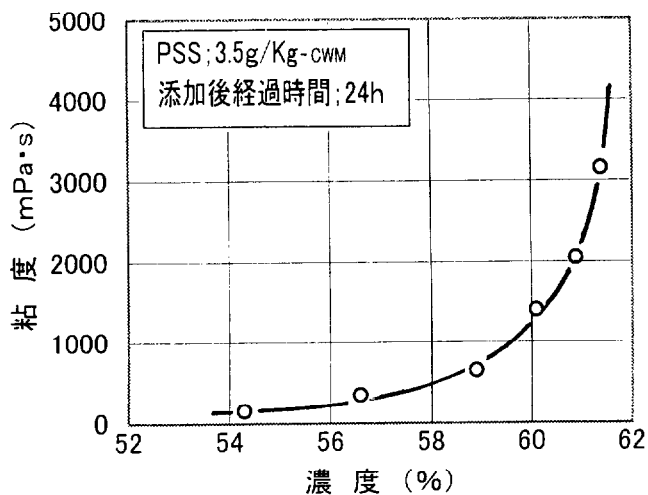


図 8-6 南パンコ炭のCWM粘度

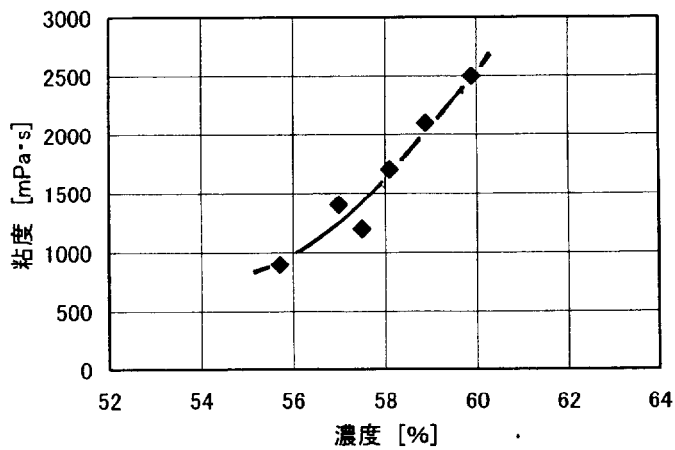


図 8-7 ブラウ・ラティ炭のCWM粘度

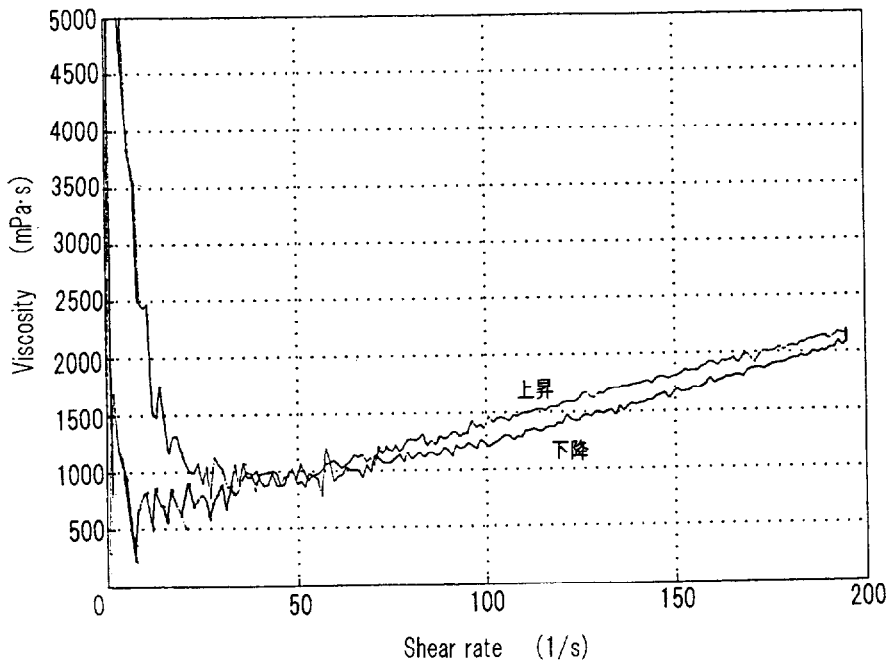


図 8-8 南バンコ炭のレオロジー特性

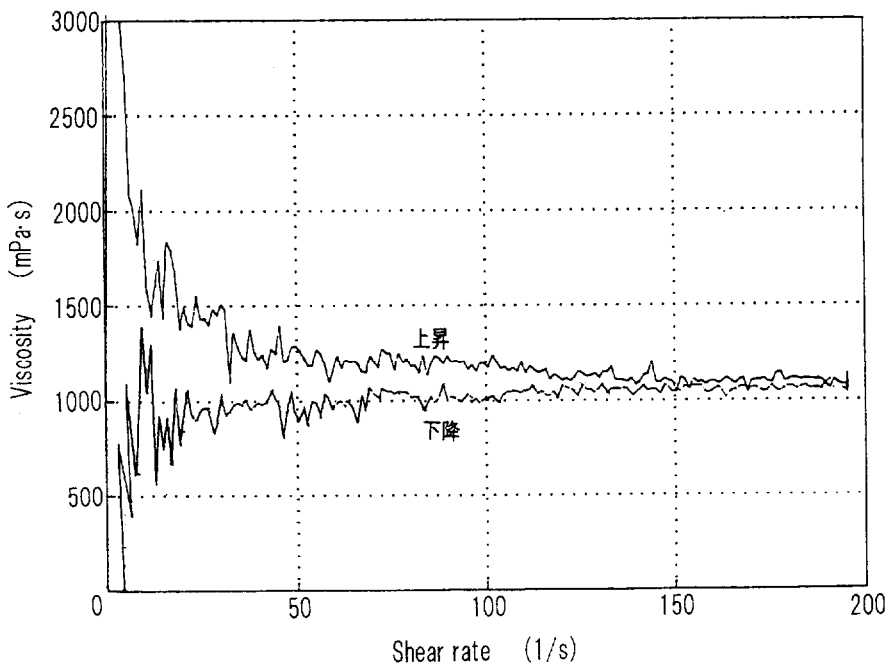


図 8-9 ブラウ・ラティ炭のレオロジー特性

性を示し、CWM には不適切であった。また、静置安定性は比較的良いものの、CWM 粘度は図 8-10 に示すように界面活性剤によってゾル化した後の時間経過と共に大きくなっている。

一方、ブラウ・ラティ炭は 50wt% 代表径 D_{p50} が 16 μm と若干大きいため CWM 濃度は 56.2wt% と低くなったが、レオロジー特性は一般的な CWM 同様のチキントロピーを示した。その一方、静置安定性は南バンコ炭と異なって悪く、一晩で大量の石炭粒子が沈降したものの、粘度の経時上昇は図 8-11 に示すように認められなかった。

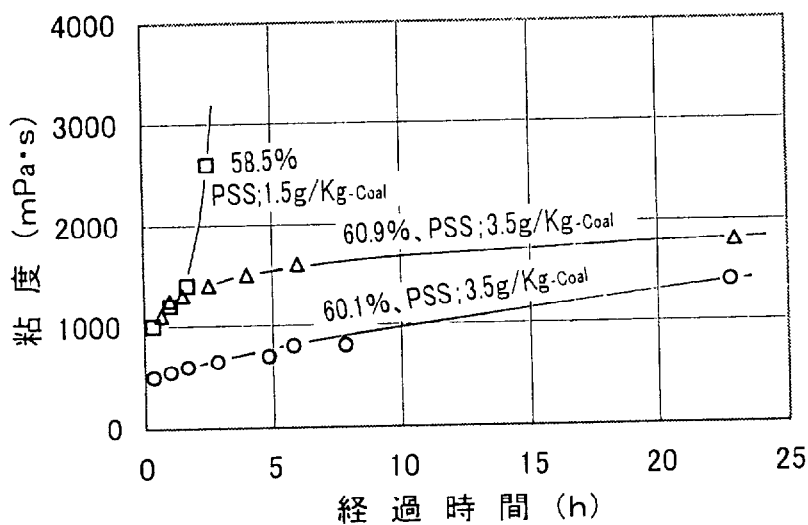


図 8-10 南バンコ炭の CWM 粘度の経時変化

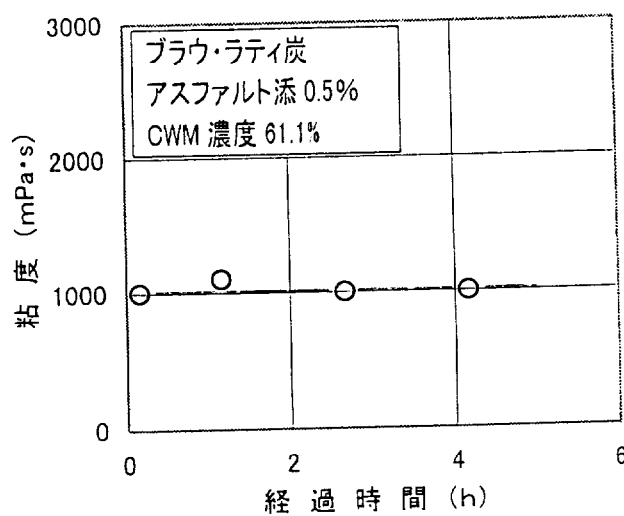


図 8-11 ブラウ・ラティ炭の CWM 粘度の経時変化

表 8-3 乾式製造法適用試験の結果

	亜 瀝 青 炭		参 考	備 考
	南バンコ炭	ブラウ・ラティ炭	ロイヤング炭	
・ 粒径：50%径 (D_{50})				
角取り球状化化工前	5.4 μm	8.2 μm	1.0 μm	* 1 ゾル化後24時間経過
角取り球状化化工後	1.3 μm	1.6 μm	3.7 μm	* 2 角取り球状化加工後3時間以内
・ 超微粒子 (3 μm 以下)	9.2 wt%	1.8 wt%	4.5 wt%	
・ 粗粒子 (50 μm 以上)	0 wt%	2.0 wt%	0 wt%	
・ CWM 濃度 (max)	59.6%* ¹	56.2%* ²	56.5%	
・ レオロジー特性	ダイラタンシー	チキソトロピー	チキソトロピー	
・ CWM 粘度の変化	経時変化あり	経時変化なし	経時変化なし	
・ 安定性	比較的良好	沈降が著しい	比較的良好	

これら CWM 性状や特性を比較整理すると表 8-4 に示すようになり、粉碎性などに石炭固有の性質が表れているものと思われる。すなわち、ダイラタンシーは粒径 2~10 数 μm の単分散に近い粒子の場合に生じ易いが、角取り球状化加工後の南バンコ炭の粒子径 D_{p50} が 1.3 μm というのは、正にこれに相当している。この粒子径は、角取り球状化加工時に粉碎用円板の締め付け圧を調整しても、他の多くの石炭では粉碎粒子径の変化が生じるにもかかわらず、南バンコ炭ではほとんど変化しなかった。したがって、南バンコ炭が $D_{p50}=1\sim2 \mu\text{m}$ の単分散に粉碎されるのは、この石炭特有の性質であると考えられる。また、CWM 粘度の経時上昇は、 D_{p50} が小さく比表面積が大きいことから石炭表面に界面活性剤が吸着してしまい、石炭粒子の分散に寄与しないためと考えられる。しかし、別途検討した脱水ヤルーン炭では、代表粒子径 D_{p50} が同程度にもかかわらず、ダイラタンシーとならずチキソトロピーを示し、また粘度の経時上昇は見られなかった³⁾。したがって、単純に比表面積のためではなく、石炭表面の化学構造が界面活性剤機能を阻害することや、石炭内部の細孔内への界面活性剤の著しい吸収など南バンコ炭特有の性質が影響しているものと思われる。

一方、ブラウ・ラティ炭の沈降が著しいのは、50 μm 以上の比較的大きな粒子が約 20wt% と多く (南バンコ炭では、ほぼ 0 wt%)、3 μm 以下の微粒子が約 18wt% と少ない (同、約 92wt%) ためであり、角取り球状化時の微粒子の生成が少ないためと考えられる。

これらのことから、高濃度で流動性の良い高品位 CWM を製造するためには、南バンコ炭では 20~30 μm の中粒子を 10wt% 程度含む分布になるよう粉

砕を抑制し、ブラウ・ラティ炭では微粒子の生成を増加させるよう粉碎を高度化する必要がある。しかしながら、南バンコ炭では角取り球状化加工時に粉碎歯間に入る微粒炭の締め付け圧を小さくする方法を試みたにもかかわらず、20～30 μmの中粒子を含む分布を得ることはできなかった。一方、ブラウ・ラティ炭については、角取り球状化加工時の締め付け圧を大きくする方法を試みると、改質炭自身が硬いためか粉碎されず粉碎歯間で閉塞を起こし、加工そのものが不可能となった。

したがって、上記2炭種の角取り球状化によるCWM製造は、その石炭固有の性質に対応した粒子径調整法を新たに開発する必要があるといえる。

8.4 石炭微粉碎のための脆化法

前節したように、油中改質した南バンコ炭およびブラウ・ラティ炭を角取り球状化によってCWM製造するには、石炭固有の性質に対応した粒子径調整法を別途開発する必要がある。しかしながら、南バンコ炭については油中改質した石炭は $D_{p50}=7\sim 8\ \mu\text{m}$ であり、これが角取り球状化によって1～2 μmの単分散を示す粉碎となってしまう、この過粉碎をコントロールする必要があるが、このコントロールは比較的困難である。

一方、ブラウ・ラティ炭は角取り球状化による粉碎が比較的困難となっているが、粉碎性を示すハードグローブ粉碎性指数 (Hardgrove Grindability Index ; HGI) は $HGI=55$ であり、瀝青炭でCWM用炭として用いられている多くの石炭の $HGI=50\sim 55$ と同等であることから、この石炭に対応した粒子径調整法を見出すことは可能なものと思われる。

8.4.1 石炭の内部構造と脆化法

承知のように石炭は植物を根源物質としており、長い炭化の過程でその内部に含有している有機質を分解している。この石炭化の過程で、その内部には根源植物の年輪などに基づく分解・炭化の差異や、時間差などから有機質の残留や不均質部の発生があり、これらがさらに炭化を受ける過程で熱や圧力からクラックが生じることや、分解ガスの発生からその抜け道として細孔の生じることなどによって、石炭の内部構造は複雑なものと思われる。特に

炭化途上の亜瀝青炭では、これらの存在は比較的多いものと考えられる。この複雑な内部構造を利用して、これに物理的衝撃を与えて石炭内部の結合構造を破壊、または結合力を弱めることによって石炭の脆性が大きくなり、粉碎性が向上するものと考えられる。

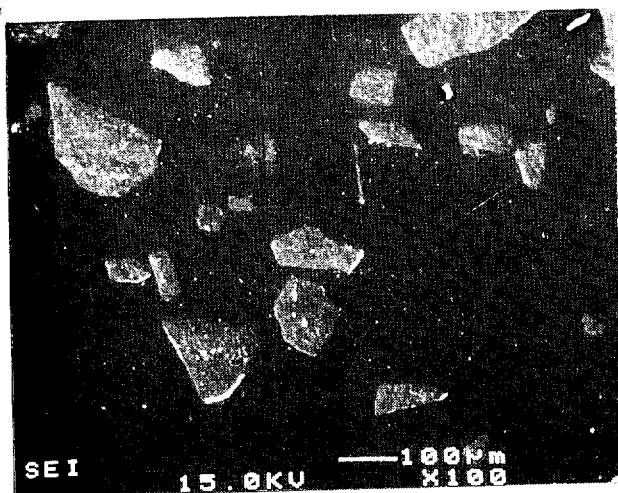
この石炭脆化法を検討するのに先立って、ブラウ・ラティ改質炭の断面をSEM観察した。その結果を、写真8-1(a)、(b)および(c)に示す。これらから明らかなように、石炭内部には同写真(a)、(b)に示されるように白濁した部分が観察され、これを拡大すると(c)のように白色部の中に極く短く巾の細いものであるが、クラックが見られた。また、(c)にはこのクラックとともに、細孔と思われるものが非常に小さな点として観察された。

これらのクラックおよび細孔はごく小さくそれぞれ単独に存在しているが、これを大きく成長させて例えば石炭粒子の一端から他端まで通じるクラックとすることや、幅を広げることなどからクラックを成長させ、石炭の脆化を図ってやればよい。この脆化によって石炭は砕け易くなることから、微粉碎が容易になるものと考えられる。

8.4.2 石炭内部のクラック成長による脆化

クラックの成長の方法としては、①長期吸水による膨潤、②乾燥収縮とその後の吸水による膨張、および③機械的衝撃などが考えられる。

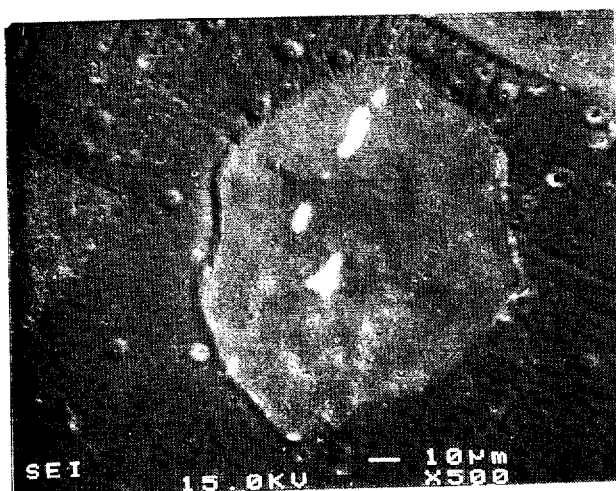
①の長期吸水による膨潤、および②の乾燥収縮とその後の吸水による膨張については、角取り球状化加工後に観察された。①の膨潤は、角取り球状化加工によって製造したゲル状CWMを3ヶ月放置した後に、界面活性剤を用いてCWMとしたときに認められた。これは、3ヶ月の放置期間中に石炭内部の小さなクラックや細孔が徐々に吸水し続けて、SEM観察では認められなかったようなより狭い、あるいはより小さな細孔に水が浸透することにより、クラックや細孔が押し広げられることとなってその結果として膨潤し、石炭粒子内のクラックが成長したものと考えられる。また、②の乾燥収縮・膨張は、ゲル状CWMを1~2週間乾燥状態にした後に水を補給した後に界面活性剤を加えてCWMとしたときに生じた。これは乾燥による収縮時に収縮力が働いた後、CWM化する時の水の補給によって吸水してクラックが成長し



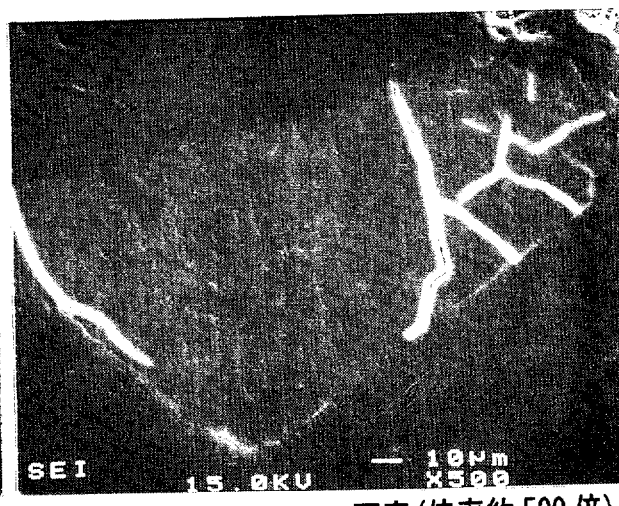
(a) 改質炭のSEM写真(倍率約100倍)



(d) 圧力衝撃後のSEM写真(倍率約100倍)



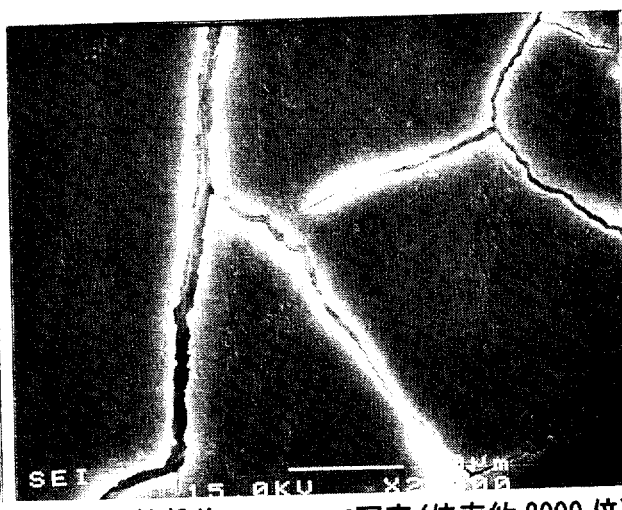
(b) 改質炭のSEM写真(倍率約500倍)



(e) 圧力衝撃後のSEM写真(倍率約500倍)



(c) 改質炭のSEM写真(倍率約2000倍)



(f) 圧力衝撃後のSEM写真(倍率約2000倍)

写真 8-1 石炭粒子断面のSEM観察

たものと思われる。

これらのクラックの成長によって石炭粒子は脆化され、CWM化のために界面活性剤を加えて攪拌したことから細かな粒子が生成し、粒子径分布は図8-12に示すような幅広い分布となった。この結果、CWM濃度は図8-13に粘度との関係を示すように、角取り球状化直後のクラックの成長前にCWM化したものに較べて5~6wt%向上している。

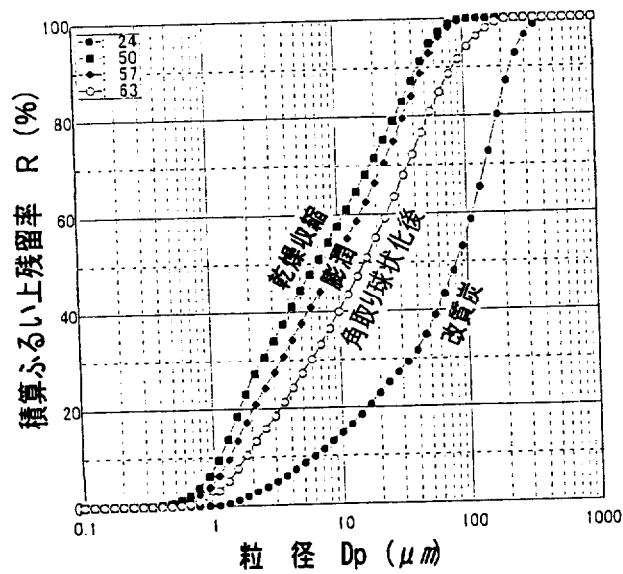


図8-12 脆化した石炭の微粉碎状況

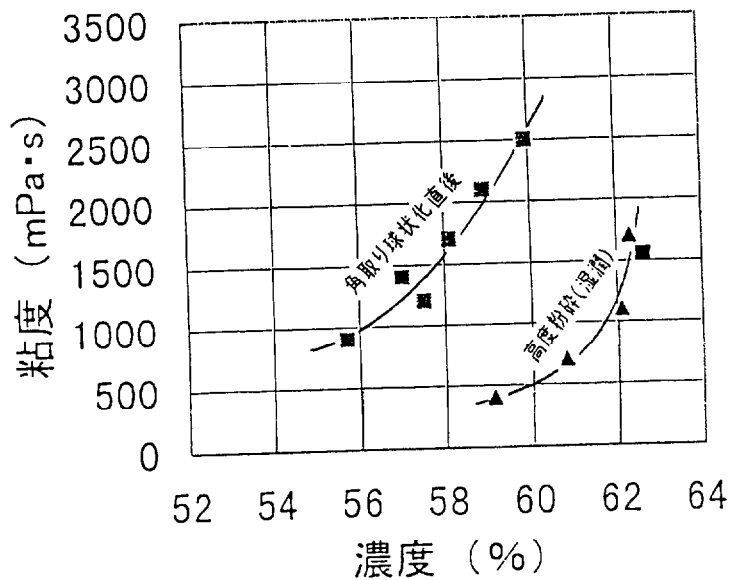


図8-13 脆化石炭のCWM濃度

一方、③の機械的衝撃は、クラックの機械的な力を石炭粒子に与えて内部の小さなクラックや細孔から直接的にクラックの成長を図るものである。本法は、上述の湿潤や乾燥収縮あるいは膨張等の物理的刺激を与える方法と異なり、効率の良いプラント向きの方法と思われるが、すでに微粉炭となっている個々の粒子に衝撃力を与えるのは比較的困難である。

しかしながら、高圧状態から急激に減圧しクラックや細孔内に存在するガスを急膨張させることにより、その膨張圧を衝撃的に与えることは可能であると考えられる。具体的には、微粉炭を入れた圧力容器内を加圧状態とし、その圧力を一気に放出することによってガスを急膨張させる方法が効率的である。これにより、石炭粒子個々に膨張圧による力を急激に与えられることができ、大きな衝撃力となってクラックの成長を図れることから、微粉炭の脆化が短時間かつ効率的に可能となるものとする。

しかし、この圧力放出によるクラックの成長は、前記①および②と異なり確認できていないので、実験によって検討する必要がある。

8.5 圧力放出を利用した石炭脆化の検討⁶⁾

8.5.1 実験装置および方法

微粉炭を高圧下から急激に圧力放出して、細孔内部のガスを膨張させ、クラックの発生かつ成長を図る実験は、お菓子の製造機として市販されている膨張機を用いて行った。同膨張機はバクダン機とも称せられ、写真 8-2 に示す外観をしている。容器本体の大きさはφ250×300 であり、その一端は急激な圧力放出を行なうためのバタフライ状の蓋が設けられている。また、他端には容器内の圧力を検出するゲージが付設されている。容器内の昇圧は、菓子製造においては付設のバーナによる加熱で行っているが、本実験では図 8-14 に示すように圧力ゲージ取り付け用の配管を利用して窒素ガスを圧入することとした。微粉炭を入れた容器は、このガス圧入によって所定の圧力に昇圧され、その後ノッチで固定されている蓋を開放することによって、急激な圧力放出が行われる。このとき、容器内の微粉炭は放出ガスと共に排出されるので、捕集袋として容量 250l のポリエチレン袋を用い、蓋を内蔵する形で容器に取り付け捕集することとした。微粉炭試料の量は、圧力放出 1 回

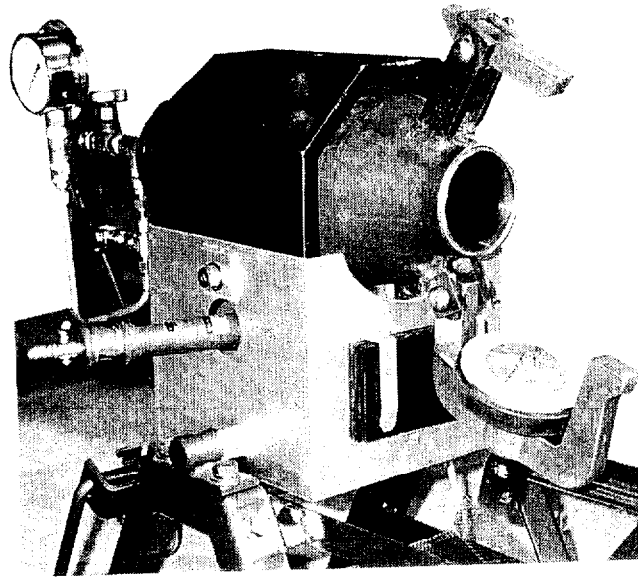


写真 8-2 膨張機

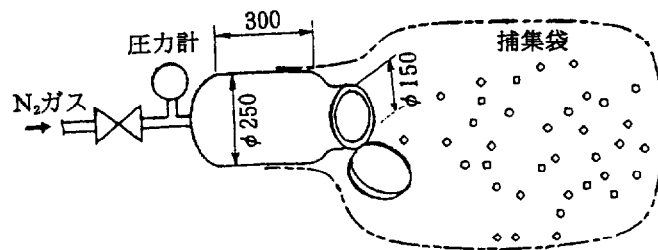


図 8-14 膨張機による脆化実験

当り約 400ml としたが、排出口が $\phi 150$ に絞られているために全量排出されず、容器内に微粉炭の一部が残留した。角取り球状化に必要とする 2 リットルの量を脆化させるために、容器内に試料微粉炭を追加装入して繰り返し実験を行い、この残留微粉炭を容器内に累積させた。しかし、本実験では圧力放出によって排出されるときに大きな膨張圧を受けるものと考え、容器より排出され捕集袋に捕集されたもののみを、脆化された微粉炭として扱うこととした。なお、供試炭はブラウ・ラティ改質炭を用い、放出圧力は 0.2、0.3、0.5、および 0.7 MPa の 4 条件とした。

脆化させた微粉炭の微粉砕は、角取り球状化方式の適用性実験と同様に角取り球状化加工によって粒子径分布を調整したゲル状の微粉炭を得て、これ

に界面活性剤を加えてゾル化して流動性を得る角取り球状化方式で CWM とした後、粒子径分布ならびに粘度測定を同様に行った。

8.5.2 実験結果および考察

微粉炭の脆化実験の効果は、微粉炭断面の SEM 観察によってクラックの発生を確認し、次いで角取り球状化加工による微粉砕を行い、その粒子径分布を測定して評価した。

8.5.2.1 SEM 観察の結果

脆化させた微粉炭の断面 SEM 写真を写真 8-1(d)、(e)および (f)に、脆化前の写真と対比させた形で、それぞれ写真(a)と(d)、(b)と(e)および(c)と(f)を、同倍率の 100 倍、500 倍および 2000 倍同士に並べて示した。これによると、脆化前の石炭断面ではごく短かな幅の狭いクラックと、点状の数多くの細孔が観察されている。一方、脆化後の石炭断面では点状のものは少なくなり、線状のものが増加しており、この線状のものは長さに成長が認められ、幅もほぼ 2 倍に広がっていることが観察された。

このことから、微粉炭を高圧下から急激に減圧して、石炭細孔内のガスを急膨張させることによって、その衝撃から石炭内部の細孔に起因するクラックが発生し、成長したことが確認できたといえる。

8.5.2.2 角取り球状化による微粉砕

脆化させた石炭を角取り球状化装置で微粉砕した後に、その粒子径をレーザー回折・散乱式粒度測定器で測定した。その結果を、図 8-15~16 に示す。図 8-15 は、膨張機で圧力衝撃を 0.2、0.3、0.5 および 0.7 MPa の各放出圧力で脆化した微粉炭の角取り球状化加工後の粒子径分布であり、比較用として原粉の微粉炭、ならびに脆化処理せずに角取り球状化加工したものを併記した。また、図 8-16 は脆化処理時のクラックの成長が粒子径に影響を与えるか、粒子径の変化を調べたものである。これらから、微粉炭内部の細孔内ガスを急膨張させクラックを発生させてもその粒子径はほとんど変化しないが、この微粉炭を角取り球状化法によって微粉砕すると、容易に粉砕されること

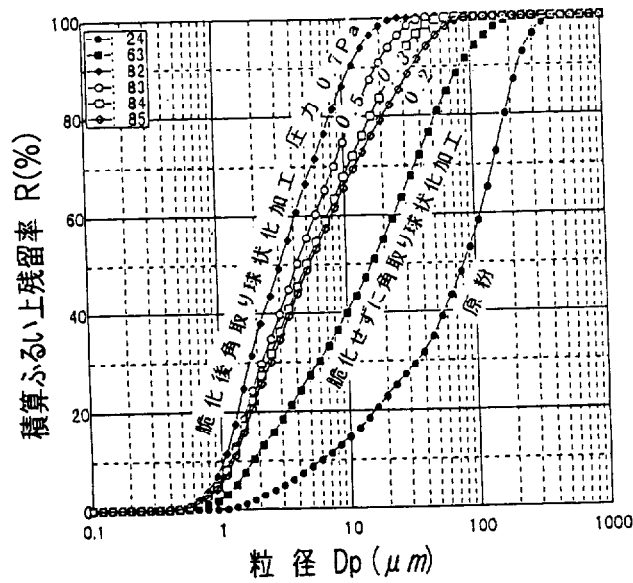


図 8-15 膨張機による脆化・微粉碎後の粒子径分布

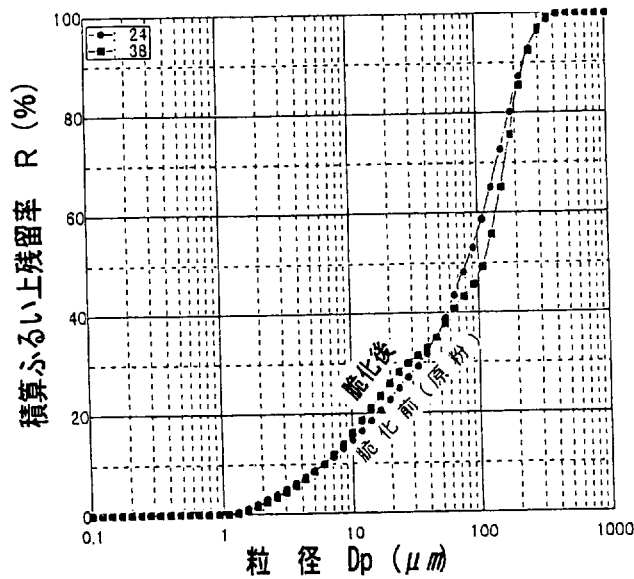


図 8-16 脆化による粒子径変化

が明らかとなった。微粉碎後の粒子径は、90wt%径においては脆化処理時の圧力に関係なく、いずれの場合でも $35\ \mu\text{m}$ 以下となった。50wt%径では、脆化させなかったものが $16\ \mu\text{m}$ であったのに対し、脆化処理したものは圧力条件によって異なるものの $3\sim 5\ \mu\text{m}$ まで粉碎された。この結果、細かな粒子を多く必要とする CWM 用の粒子径分布への調整が容易にでき、微粉碎が困難であったブラウ・ラティ改質炭においても CWM 用の粒子径分布が得られた。

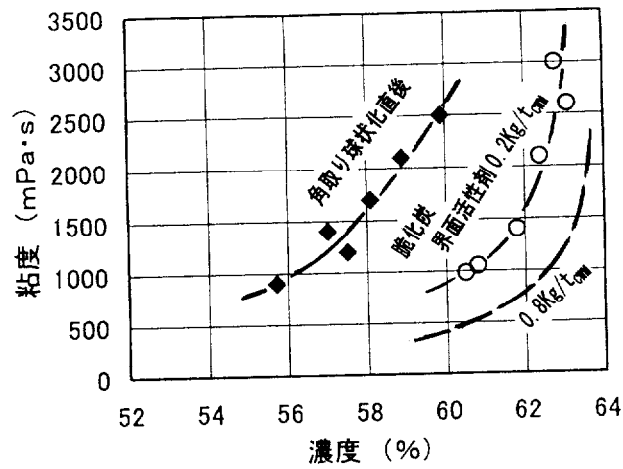


図 8-17 膨張機による脆化・微粉碎後のCWM濃度

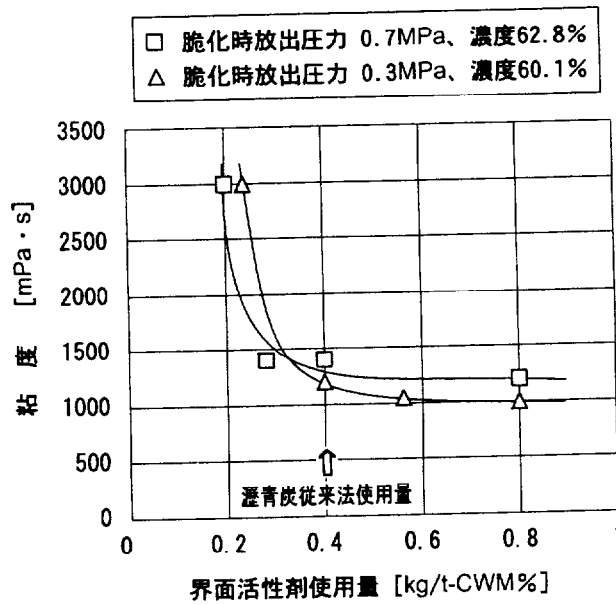


図 8-18 界面活性剤使用量の影響図

8.5.2.3 脆化炭 CWM の性状

脆化炭の CWM 性状の評価は、濃度と粘度から行った。図 8-17 に脆化炭 CWM の濃度 - 粘度曲線を、油中改質炭を脆化せずに角取り球状化加工してそのまま CWM としたものと併せて示し、また、図 8-18 に界面活性剤の使用量と粘度との関係を示す。角取り球状化方式で保護コロイドを利用する技術は、瀝青炭において界面活性剤の使用量が従来の湿式製造 (0.4wt%・CWM、

約 4 kg/t-cwm) の 1/2 に削減できたことから、図 8-17 は従来使用量の 1/2 すなわち 2 kg/t-cwm 用いたときの粘度である。一方、図 8-18 では図中に従来の湿式製造で使用されている量を矢印で瀝青炭従来法使用量と示しているが、界面活性剤の使用量を従来法の 1/2 である 2 kg/t-cwm に削減すると脆化炭 CWM の粘度は急激に大きくなる。逆に、使用量を増加すると粘度は徐々に低下する傾向を示し、従来法の 2 倍でほぼ安定して一定値となっている。このことは、図 8-17 に示した濃度—粘度曲線における粘度は安定した値ではなく、界面活性剤の使用量を増加することによって粘度は低下することを意味している。しかし、図 8-17 に示した各濃度で界面活性剤使用量との関係を求めていないので、粘度の飽和最低値を推定して図中に点線で示した。

これによれば、脆化させたものの CWM 濃度は、脆化させなかったものより評価粘度の 1000mPa・s で約 6 ポイント高濃度化され、62.4wt% の CWM が得られることとなる。このように CWM 濃度が約 6 ポイント高濃度化されることから、本脆化法は CWM の高濃度化に有効な技術であるといえる。

8.5.2.4 脆化による微粉碎径のコントロール

さらに、膨張機によって脆化したものの放出圧力と粉碎粒子径との間には、50wt% 代表径 D_{p50} において図 8-19 に示すような直線関係が見られた。これは、加圧条件を変えて放出圧力をコントロールすることにより、脆化の割合

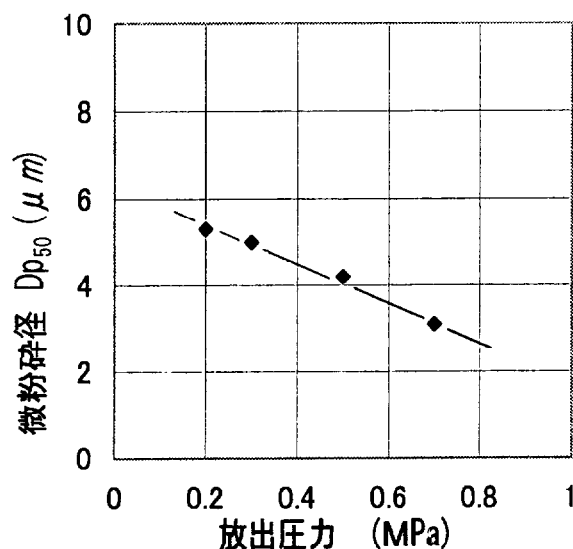


図 8-19 微粉碎径に及ぼす脆化時の放出圧力

がコントロールされて微粉碎時の粒子径を調整できる可能性があることを示している。したがって本脆化技術は、対象粒子の脆化の度合いと放出圧力の関係を調べた上で、加圧圧力を変えることによって微粉碎粒子径をコントロールすることが可能なものと考えられ、本検討に用いたブラウ・ラティ炭に限らず他の石炭にも適用可能なものと思われる。

8.6 結 言

本章では、低品位炭を比較的マイルドな約 $140^{\circ}\text{C} \cdot 0.35\text{MPa}$ の油中で脱水・改質する油中改質亜瀝青炭の CWM 製造への適用について検討した。

亜瀝青炭 2 銘柄を用いて検討したところ、その内の一つは約 60wt%濃度の CWM が得られたが、レオロジー特性はダイラタンシーを示し、かつ粘度の経時上昇が見られたことから高品位の CWM とは言えず、CWM 用炭として不適切であった。もう 1 銘柄は角取り球状化技術による細かな粒子の生成が困難なものがあったことから、これを石炭内部の細孔を利用した脆化から細かな粒子を生成させ、CWM 製造を可能とする方法を開発し、界面活性剤の使用量を 1/2 にしても濃度約 65%の高品位の CWM が製造可能とすることができたことについて述べた。

参考文献

- 1) エネルギー総合工学研究所：「新エネルギーの展望 低品位炭の改質技術」、(財)エネルギー総合工学研究所、1997年3月
- 2) 嶋崎；「低品位炭改質プロセスの開発」、第67回北海道石炭研究会講演会講演集、p7-19, 1999年8月
- 3) 出口、重久、田村、嶋崎；「低品位炭改質プロセス (UBC Process) の開発」、応用石炭組織学会第18回講演会予稿集、1999年12月
- 4) 小野哲夫、牧野尚夫、山口哲正、重久卓夫、嶋崎勝乗、出口哲也 「油中改質低品位炭の角取り球状化方式による CWM 製造」 共同研究報告 CRIEPI W989904, 2000-5
- 5) 小野哲夫、牧野尚夫、山口哲正、重久卓夫、嶋崎勝乗、出口哲也 「石炭

の脆化を利用した油中改質低品位炭 CWM の高濃度化」 共同研究報告
CRIEPI W980101, 2001-5

- 6) 小野哲夫：“石炭内部の細孔を利用した脆化による微粉碎”、粉体工学会誌、Vol.38、No.9 (2001)

第 9 章

乾式製造法による CWMのコストの試算

第9章 乾式製造法による CWM のコストの試算

9.1 序 言

これまでに CWM の乾式製造法を確立するために、微粉炭の角取り球状化と保護コロイドの利用によって界面活性剤使用量の削減を図る角取り球状化方式を開発して、瀝青炭 CWM では湿式製造法の品位と同等のものが得られることを確認し、さらに低品位炭 CWM への適用を検討して来た。低品位炭の CWM 製造に当たっては、脱水・改質した改質炭を用いて行うことから改質法によって乾式製造法の適用技術が異なるため、高温・高圧の熱水中で行う熱水乾燥法の改質炭への適用技術を第7章で、比較的低温・低圧下の油中で行う油中改質炭に対する適用技術を第8章で開発してきた。

本章では、角取り球状化方式による乾式製造 CWM のコストについて、国家プロジェクトで検討された熱水乾燥改質炭の湿式製造 CWM の試算結果に基づいて、同炭を本方式で CWM 製造した場合を試算し、さらにこれから油中改質炭の本方式製造 CWM のコスト試算を行った。その結果、油中改質炭を本方式で CWM 製造したものは熱水乾燥改質炭によるものより安価となり、カロリー当りの燃料単価は従来の CWM より大幅に低減できる見通しが得られた。

9.2 熱水乾燥改質炭 CWM のコスト試算

第7章の熱水乾燥低品位炭の CWM 製造に角取り球状化方式による乾式製造法を適用する検討において、湿式製造については国家プロジェクト「低品位炭の改質及び CWM 化に関する研究」の結果と比較し、本法の適用によって5ポイントの高濃度化が可能となることから、燃料コストに及ぼす効果も大きいことを明らかとした。

ここでは、同プロジェクトの中で検討された改質炭 CWM 300 万 t / y 規模の経済性評価の結果に基づいて、同改質炭に本乾式製造を適用することによるコスト低減効果を検討することとした。

9.2.1 湿式製造法による経済性評価

熱水乾燥改質低品位炭 CWM の経済性評価は、図 9-1 に示す範囲を、表 9-1 に示す条件によって行っている¹⁾。

対象石炭を主にインドネシアのアサムアサム炭、およびアダロ炭として、同国内で改質した上でCWM製造して日本に輸入する。検討範囲は改質・CWM製造から、貯蔵、出荷、および外航輸送とし、輸入量は1,000MWの発電プラントを前提とした300万 t_{-cwm}/yとなっている。石炭は工場受け入れ価格で評価し、電気および水等のユ-

ティリティは現地、界面活性剤等の添加剤は日本より調達する。改質・CWM製造プラントは湿式製造法とし、その規模は71.5 t_{-cwm}/hrを6ユニット設置するとして設計し、経済性評価を行って表 9-2 に示す結果を得ている。同表は為替レートを100円/US\$としており、

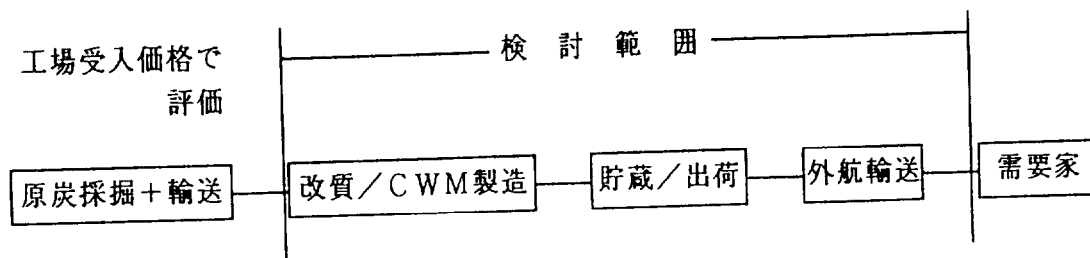


図 9-1 経済性評価の検討範囲

表 9-1 経済性評価の前提条件

項目	条件
(1) 想定需要家	日本 (総発電量 1,000MW の需要を想定)
(2) プラント名称	HWD 改質/CWM 製造設備
(3) プラント建設地	・インドネシア/ラウト島 既設貯炭場の隣接地 (アサムアサム炭、アダロ炭) ・豪州/ラトローブバレー地区 (ロイヤング炭)
(4) 製造規模・ユニット規模	300(万 t _{-cwm} /年) = 50(万 t _{-cwm} /年) × 6 系列 50(万 t _{-cwm} /年) ; 71.5(t _{-cwm} /hr) × 7,000(hrs/年)
(5) 原料石炭	アサムアサム炭、アダロ炭、ロイヤング炭
(6) ユーティリティ	電気、水は工場のバッテリーリミットで購入
(7) 添加剤	日本より調達
(8) 外航輸送	6 万 DWT (IBT ターミナル最大サイズ)

表 9-2 国家プロジェクトにおける経済性評価の結果

資本費	78.59 (億円)	2,620 (円/ t -cwm)
原材料費	原炭 46.60 (億円)	1,555/1,682 (円/ t -cwm)
	添加剤 25.50 (億円)	850 (円/ t -cwm)
	ユーティリティ 12.45 (億円)	415 (円/ t -cwm)
メンテナンス費	10.20 (億円)	340 (円/ t -cwm)
人件費	3.30 (億円)	110 (円/ t -cwm)
他	12.00 (億円)	400 (円/ t -cwm)
積地 FOB 価格		6,290/6,417 (円/ t -cwm)
輸送価格	12 (US\$ / t -cwm)	
輸入諸費	200 (円 / t -cwm)	
CIF 価格		7,690/7,817 (円 / t -cwm) 1.71/1.65 (円 / 千 Kcal)

注：原炭および各価格は(アサムアサム炭/アダロ炭)で示す。

添加剤費には界面活性剤のほか PH 調整剤や安定剤を含み、ユーティリティは電気および水等、メンテナンス費は設備等の維持費、さらに「他」には税金等を含んでいる。

同評価では、為替レートが 100 円/US\$ ということもあるが、CIF 価格が千キロカロリー当たり 1.65~1.71 円と、油の同 2 円を下回っている。安価な低品位炭を用い、かつ人件費や電力コスト(5 円/KWH)の安い途上国にプラント設置することから安価になるとしているが、添加剤価格には少々無理があるものと思われる。

CWM コストについて公表されたものがないものの、瀝青炭 CWM の製造コストは数千円/ t -cwm といわれており、界面活性剤はその 20~40%に達しているとされている。したがって、仮に 30%とすると製造コスト 6000 円で 1800 円、8000 円で 2400 円と、2000 円/t -cwm 前後となる。また、一方で界面活性剤価格は大量生産するようになって 200~250 円/kg、現在では数百円/kg といわれており、瀝青炭 CWM における使用量が 4kg/t -cwm であることを勘案すると、界面活性剤コストは 2500~3000 円/t -cwm となる。この両者から考えるとやはり表 9-2 の 850 円/t -cwm は低めに見積もり過ぎていると思われ、少なくとも 2000 円前後と考えるのが妥当と思われる。

9.2.2 乾式製造法の適用によるコスト低減

乾式製造法はプラント設計の段階にはなく、設備費の積算が困難であってこれに基づく動力費の比較もまたできないことから、界面活性剤の削減と CWM 高濃度化に基づくカロリーアップの面から検討することとした。

湿式製造法との比較に当たっては、表 9-2 を基にして設備費からなる資本費およびユーティリティ、さらにメンテナンス費および人件費は同額とし、CWM の濃度向上に伴う原炭費のアップ、主に界面活性剤である添加剤費を見直し、積み地 FOB 価格を求めた。次いで、輸送価格についてカロリーアップによって全輸送量は減少されることから、カロリー等価とした輸送価格とした。これら求めた結果を、表 9-3 に示す。同表では、添加剤費を表 9-2 の 850 円/t_{CWM} で比較し

表 9-3 乾式製造によるコスト低減

	湿式製造法		乾式製造法	
CWM 濃度	65	(%)	70	(%)
CWM 発熱量	4500/4750	(Kcal/Kg)	4850/5100	(Kcal/Kg)
資本費	2620	(円/t _{CWM})	2620	(円/t _{CWM})
原材料費				
: 原炭	1555/1682	(円/t _{CWM})	1675/1811	(円/t _{CWM})
: 添加剤	850	(円/t _{CWM})	425	(円/t _{CWM})
	2000	(円/t_{CWM})	1000	(円/t_{CWM})
: ユーティリティ	415	(円/t _{CWM})	415	(円/t _{CWM})
メンテナンス費	340	(円/t _{CWM})	340	(円/t _{CWM})
人件費	110	(円/t _{CWM})	110	(円/t _{CWM})
他	400	(円/t _{CWM})	400	(円/t _{CWM})
積地 FOB 価格	6290/6417	(円/t _{CWM})	5985/6121	(円/t _{CWM})
	7440/7560	(円/t_{CWM})	6560/6696	(円/t_{CWM})
輸送価格	1200	(円/t _{CWM})	1113/1114	(円/t _{CWM}) ^{注3)}
輸入諸掛	400	(円/t _{CWM})	400	(円/t _{CWM})
CIF 価格	7690/7817	(円/t _{CWM})	7298/7435	(円/t _{CWM})
	8840/8960	(円/t_{CWM})	7873/8010	(円/t_{CWM})
燃料コスト	1.71/1.65	(円/千 Kcal)	1.50/1.46	(円/千 Kcal)
	1.96/1.88	(円/千 Kcal)	1.62/1.57	(円/千 Kcal)
コスト低減	(乾式/湿式)		87.7/88.5	(%)
			82.7/84.4	(%)

注1) 湿式製造の経済性評価に用いた添加剤価格を細字、添加剤価格を見直したものを太字とした

注2) 原炭および各価格は(アサムアサム炭/アダロ炭)で表示

注3) 輸送価格は湿式製造の場合と同価の燃料(熱量)を輸送するものとした

たものと、前項で述べた 1000 円/t_{CWM} を用いて検討したものとを併記した。

これから明らかなように、乾式製造法を適用すれば添加剤費を湿式製造で 850 円/t_{CWM} と低めに見積もった場合でも、アサムアサム炭およびアダロ炭ともに CWM コストがメガカロリー当たり約 1.7 円/Mcal から約 1.5 円/Mcal と、およそ 12 ポイント低減される。これを、添加剤費を同様 1000 円/t_{CWM} と見積もった場合には、同様に約 1.9 円/Mcal が約 1.6 円とおおよそ 17 ポイント低減されることとなる。

このように熱水改質低品位炭 CWM の製造において、微粉炭の角取り球状化と保護コロイドを利用する本乾式製造法を適用すれば、CWM コストを 12～17 ポイント低減できることが明らかとなった。このコスト低減の検討は、湿式製造法の経済性評価の行なわれていた熱水改質低品位炭を対象としたが、角取り球状化や保護コロイドの適用は石炭の種類にかかわらずに可能であることから、これまで検討してきた乾式製造によって CWM 製造すれば、CWM コスト低減は可能であると考えられる。

9.3 油中改質炭 CWM のコスト試算

油中改質炭 CWM 製造への本製造法の適用は第 8 章で検討し、油中改質法が熱水乾燥法に較べて低温・低圧のマイルドな改質条件のため、製造された CWM の濃度は熱水乾燥のものより低濃度であったものの、マイルドな条件のため改質コストが低減されることから、結果的に安価な CWM が得られるものと考えられた。

これを確認するため、熱水乾燥改質炭 CWM のコスト試算結果を基に、適用炭種を油中改質炭としてコスト試算を行った。

9.3.1 油中改質炭 CWM の試算方法

試算は、前節の熱水乾燥改質炭の試算を基に表 9-4 に示す検討条件で行った。需要は熱水乾燥改質炭と同様に総発電量 1,000MW と想定しており、インドネシアにプラント基地を設置するものとし、発熱

表 9-4 コスト試算の条件

	油中改質炭 CWM	熱水乾燥改質 CWM
需要想定	発電量 1,000MW*1	
CWM製造能力	339 万トン/年	300 万トン/年*1
CWM濃度	62 %	65 %*1
CWM発熱量	4220 kcal/kg	4750 kcal/kg
乾炭製造量	210 万トン/年	195 万トン/年
乾炭発熱量	6800 kcal/kg	7300 kcal/kg*1
全設備費	—	540 億円*1
原炭コスト	12 US\$/t *2	12 US\$/t *2
界面活性剤	8.5 US\$/t	8.5 US\$/t *1
電力価格	0.04 US\$/t *2	0.04 US\$/t *2
税金等その他	4 US\$/t	4 US\$/t *1
メンテナンス費	—	投資金額の 2%*1
人件費	816 US\$/y - 名*2	816 US\$/y - 名*2
輸送価格	—	12 US\$/t *1
輸入諸費	—	2 US\$/t *1

*1 ; 熱水乾燥改質炭 CWM の経済性検討データ *2 ; *1 データ見直し修正

量を熱水乾燥改質炭 CWM の製造規模 300 万トン/年に併せて、油中改質炭では 339 万トン/年として油中改質プラントおよび CWM 製造プラントの設備費を積算した。一方、原炭コストおよび人件費、さらに界面活性剤や電力等については現時点での見直し修正を行った単価を用いた。

9.3.2 油中改質炭 CWM と熱水乾燥改質炭 CWM との比較

試算では、油中改質炭の角取り球状化 CWM 製造と併せて、熱水乾燥改質炭の角取り球状化 CWM 製造についても検討した。その結果を、表 9-5 に熱水乾燥改質炭の湿式ボールミル CWM 製造の見直し結果と共に示し、図 9-2 に比較図を示す。これらによると、油中改質炭 CWM のコストは資本費と原炭費の低下から、熱水乾燥改質炭 CWM (湿式ボールミル製造) の約 70wt% に低減している。特に資本費は、油中改質法が低温・低圧のマイルドな条件であるために設備費が大幅に低減されたことによって、26.20\$/t_{CWM} から 5.19\$/t_{CWM} と削減されている。また、原炭費は油中改質プロセスの熱利用率が約 90% と高いため、熱源としての石炭を多くは要しないためである。なお、併せて検討した熱水乾燥改質炭の角取り球状化 CWM 製

表 9-5 改質低品位炭 CWM のコスト試算結果

表 4 油中改質炭 CWM の経済性評価

	油中改質炭		熱水乾燥改質炭			
	角取り球状化 CWM 製造		角取り球状化 CWM 製造		湿式ボールミル CWM 製造	
・資本費	5.19	\$/t-CWM	23.23	\$/t-CWM	26.20	\$/t-CWM
・原材料費						
・原炭	10.57	\$/t-CWM	13.46	\$/t-CWM	13.46	\$/t-CWM
・活性剤	8.5	\$/t-CWM	4.25	\$/t-CWM	8.5	\$/t-CWM
・ユーティリティ	2.535	\$/t-CWM	2.404	\$/t-CWM	3.204	\$/t-CWM
・メンテナンス費	0.71	\$/t-CWM	3.0	\$/t-CWM	3.4	\$/t-CWM
・人件費	0.026	\$/t-CWM	0.026	\$/t-CWM	0.026	\$/t-CWM
・他	4.0	\$/t-CWM	4.0	\$/t-CWM	4.0	\$/t-CWM
FOB 価格	31.531	\$/t-CWM	50.37	\$/t-CWM	58.79	\$/t-CWM
輸送価格	12.0	\$/t-CWM	12.0	\$/t-CWM	12.0	\$/t-CWM
輸入諸費	2.0	\$/t-CWM	2.0	\$/t-CWM	2.0	\$/t-CWM
CIF	45.53	\$/t-CWM	64.37	\$/t-CWM	72.79	\$/t-CWM
CWM コスト	0.0108	\$/kcal	0.0136	\$/kcal	0.0153	\$/kcal
	70.6	%	88.9	%	100	%

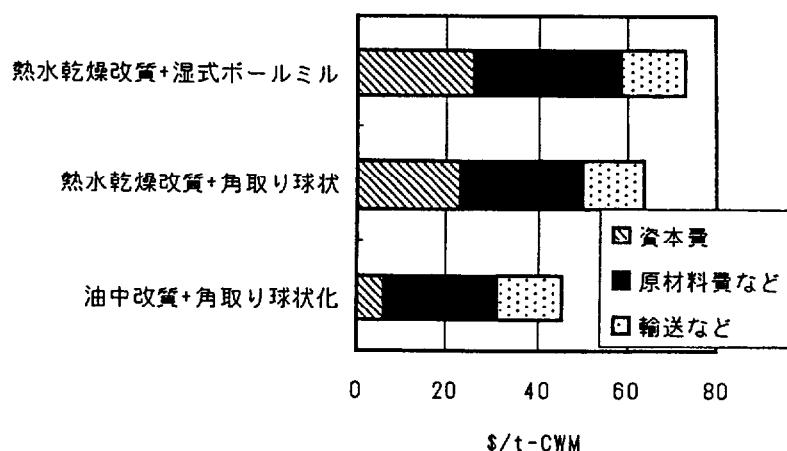


図 9-2 改質低品位炭 CWM のコスト比較

造は界面活性剤費を 1/2 としたものの、資本費の減少が 10% 程度とわずかなため、CWM コストは湿式ボールミル製造の約 90% であり、熱水乾燥の改質コストの大きなことが障害となっているが示される。

すなわち、改質低品位炭 CWM 製造は、改質による発熱量の向上効果は CWM 濃度に影響するものの、角取り球状化方式による乾式製造法を用いることによって実用化の下限濃度を満たすことにより、改質コストが大きな比重を占めることとなる。したがって、改質条

件が緩やかで改質コストの安価な油中改質法によって改質した油中改質低品位炭を用いた CWM の千キロカロリー当たりのコストは、熱水乾燥改質炭を従来の湿式製造法で CWM 製造する場合の約 70% と、大幅なコスト低減が可能であると考えられる。

9.4 結 言

低品位炭を脱水・改質した改質炭を用いて、角取り球状化方式による乾式製造法によって製造した CWM のコスト試算を、熱水乾燥法および油中改質法の改質法 2 ケースについて行った。その結果、改質コストの安価な油中改質法で改質した亜瀝青炭を本製造法で CWM 製造することによって、熱水乾燥改質炭を従来の湿式製造法で CWM 製造したものに比べ、カロリーあたりの単価が大幅に低減できる可能性のあることを明らかにした。

参考文献

- 1) 杉山、鶴井、須藤他；「低品位炭改質による CWM 製造技術」第 6 回石炭利用技術会議講演集、p95-107、(財)石炭利用総合センター、平成 8 年 9 月

第 10 章

結 論
謝 辭

第 10 章 結 論

CWM (Coal Water Mixture; 高濃度石炭-水スラリー) は、石炭と水を 7:3 の比率で混合した石炭流体化燃料であり、油同様に流体燃料としてパイプライン輸送したものをそのまま燃焼させることによって、石炭の利用の上で困難なハンドリング性を克服しようとするものである。このため、過去 2 度のオイルショックの後、実用化のため研究開発が鋭意進められ、一部では商用化された。しかしながら、コスト面がネックとなって、CWM の利用拡大は困難な状況にある。

本論文は、CWM の利用拡大にはコストの低減が不可欠であるとの観点から、CWM コストの低減を図るため、乾式粉碎した微粉炭からの CWM 乾式製造を①微粉炭の角取り球状化技術と②保護コロイドの利用による界面活性剤の削減技術とからなる角取り球状化方式によって確立し、この技術を原炭コストの安価な低品位炭の CWM 製造に適用を図り、高品位 CWM を低コストで得ることを目的とした。

本論文は、10 章から構成されており、各章を要約すると以下の通りである。

第 1 章では本研究の背景・必要性および目的について述べ、次いで石炭資源の現状と今後の動向を概説した上で、CWM を中心とした石炭スラリーの製造に関する従来の研究について概要を述べた。

第 2 章では、撥水性の強い微粉炭を迅速に濡らして容易に CWM 製造を行うため、微粉炭の濡れに関する予備実験を行い、この結果から工業的な方法として混気ジェットポンプを用いて連続的に行う方法を提案し、実験装置を設置してこれを確認した。得られた結果を要約すると次の通りである。

1) 微粉炭の濡れは、表面に吸着している気相を強制脱気することに

よって、その後の水分の付着がスムーズとなって濡れが促進された。

- 2) 混気ジェットポンプの吸引力から生じる真空を利用することによって、同ポンプに吸入された微粉炭の粒子表面は脱気され、ジェット流の攪拌効果と相まってその駆動水によって容易に濡れた。
- 3) 上記 2)による微粉炭の濡れの促進から、混気ジェットポンプの利用によって微粉炭の CWM 化が迅速かつ容易となった。

第 3 章では、微粉炭の粒子径分布は極く細かな微粒子が少ないため、そのままでは流動性のよい CWM が得られないことから、角張っている微粉炭の角を取って球状化することにより、削り取られた角から極く細かな微粒子を生成させる角取り球状化技術の開発を行った。その結果は次の通りである。

- 1) 微粉炭の角取り球状化によって極く細かな微粒子を生成させる方法として、2 枚の板の間で粒子同士が角を削り合う自己研磨法を提案し、SEM 観察等からこの生成を確認した。
- 2) 角取り球状化の装置を試作開発してその性能を明らかにし、その上で角取り球状化によって微粉炭からの CWM 製造が容易に可能なこと、および製造した CWM の性状が湿式製造のものと同等であることを明らかとした。

第 4 章では、界面活性剤のコスト低減のため CWM にコロイド科学を導入し、界面活性剤の二つの役割、①石炭粒子の親水化および②石炭粒子の分散・凝集防止、の内の一つである①の石炭粒子の親水化を、保護コロイドに担わすことによってその使用量の削減を図った。その成果は次の通りである。

- 1) CWM の界面活性剤の役割である石炭の親水化と分散・凝集の機能の内、親水化の役割を極く僅かな保護コロイド(1 ppm~10⁻⁹ppm)を用いることによって肩代わりさせることができた。
- 2) 保護コロイドに石炭粒子の親水化を担わした結果、界面活性剤は

分散の役割のみを果たせば良いことから使用量の削減が可能となり、湿式製造法の 1/2 以下で同等性状の CWM が得られた。

- 3) 保護コロイドは極く微量の使用にもかかわらず、角取り球状化によって混練されたものはゲルを形成し、その後に界面活性剤を用いることによってゾル化して CWM 製造される。このゲル形成について、疎水性引力の起源の研究からナノサイズの超微小気泡の疎水粒子間架橋によるゲル形成と推定された。

これら第 2 章から第 4 章までの検討から乾式製造法は、微粉炭の角取り球状化によって粒子径を調整するとき、ppm 以下 ppb オーダの極く少量の保護コロイドを加えたスラリー用水を供給して親水化を図り、これによってゲルを形成させた上で、界面活性剤を加えてゾル化することによって CWM とする角取り球状化方式として確立された。

第 5 章では、CWM コストの一層の低減を図るために原炭コストの安価な低品位炭を用いた CWM 製造が湿式製造法で検討されていることから、開発した角取り球状化方式による CWM 乾式製造法の適用によって高濃度化を図ることを、褐炭を用いて検討した。

その結果、生炭を脱水・改質した上で角取り球状化方式を適用することによって、湿式製造のものより 5 ポイントの高濃度化が図られ、低品位炭 CWM の高濃度化に角取り球状化方式が有効であることを明らかとした。

第 6 章では、開発した微粉炭の角取り球状化技術において、微粉炭の角を取って細かな微粒子の大量生成を図る結果生じる粒子の球状化について、第 3 章での確認が SEM 写真による定性的なものであったことから、瀝青炭および低品位炭 CWM について円形度測定を行って定量的に評価した。

その結果、瀝青炭および低品位の亜瀝青炭に係わらず、CWM 粒子

の円形度は微粉炭粒子の 0.95 から 0.97 に球状化されることによって、流動性の良好な CWM が得られることが明らかにできた。

第 7 章および第 8 章では、低品位炭から高品位・低コストの CWM を製造する技術の確立を図るため、脱水・改質処理した改質亜瀝青炭を用いた CWM 製造について検討したものであり、第 7 章では改質処理法の一つの熱水乾燥法による改質亜瀝青炭への乾式製造法の適用を検討した。その成果は、次の通りである。

- 1) 乾式製造した熱水乾燥低品位炭は、界面活性剤使用量を湿式製造法の 1/2 にしても 5 ポイント高濃度化することができ、瀝青炭 CWM 同様の 70wt% 濃度が達成できた。
- 2) 熱水乾燥改質プラントは高温高压(およそ 300°C, 10MPa)で運転することから、改質後の常温常圧に戻るとき石炭粒子が膨張して内部に空洞が生じ、その後の角取り球状化時の微粉碎効果が大きく、高品位の CWM 製造に有利であった。

第 8 章では、脱水・改質がマイルドな(約 140°C、0.35mPa)油中改質法によった改質亜瀝青炭への乾式製造法の適用について検討し、改質条件が熱水乾燥法に比べてマイルドなため角取り球状化時の微粉碎効果が小さく、CWM 製造のためには新技術が必要なことから、石炭を脆化させた上で微粉碎を行う乾式製造の適用技術の開発を行った。得られた成果は次の通りである。

- 1) 角取り球状化時の微粉碎効果が小さいことから、石炭内部の細孔を利用してこれに急激な圧力変化を与えることにより、内部クラックの成長を図って脆化させる方法を開発した。
- 2) 開発した脆化法によって脆化した微粉炭は、角取り球状化によって微粉碎されて幅広い粒子径分布となり、流動性のよい CWM が得られた。
- 3) 脆化した微粉炭から製造した CWM の濃度は、湿式製造の約 55wt% より高い 60wt% 台前半となり、実用限界濃度 60wt% を超

える高濃度の CWM が得られた。

第 9 章では、第 7 章および第 8 章で検討した角取り球状化方式による乾式製造法の低品位炭への適用技術を基に、製造した CWM の単位カロリー当たりのコスト試算を行った。

その結果は、次の通りである。

- 1) すでに経済性評価が行われている熱水乾燥低品位炭の湿式製造時の CWM コストを基に、乾式製造 CWM のコストを比較検討したところ、乾式製造によるものは湿式製造の 83~84% に低減できることが明らかとなった。
- 2) 改質コストの安価な油中改質法によって改質した油中改質低品位炭を用いて、本乾式製造法で製造した CWM のコストは、熱水乾燥改質炭を従来の湿式製造法で CWM 製造する場合の約 70% となり、燃料コストとしては Mcal 当たり 1.1 ϕ と大幅にコスト低減できる可能性のあることが明らかにできた。

以上述べたように、本研究によって CWM 乾式製造技術は、角取り球状化技術と保護コロイドを利用する技術を併用する角取り球状化方式として確立できた。

システムとしての手順は、次の通りである。

1. 火力発電所等の乾式の大型堅型ミルで微粉炭を製造する
2. 微粉炭を角取り球状化して超微粒子の多い、幅広い粒子径分布に調整する。
3. 角取り球状化時に、保護コロイドを極く少量の ppb オーダ加えたスラリー用水を供給することによって混練し、ゲル形成を図る。
4. 上記ゲルに界面活性剤を湿式製造の 1/2 加え、攪拌してゾル化を図る。
5. これにより、乾式製造 CWM が得られる。

なお、脱水・改質した低品位炭を用いて製造する場合は、脱水・

改質時にすでに微粉炭化されているので、上記 2 からの手順で行うことによって容易に可能となる。

本研究により乾式製造法が確立され、この結果 CWM のコスト低減は容易に可能となるものと考えられる。特に、これからの CWM は低品位炭の利用を推進する必要があると考えられていることから、改質コストの安価な油中改質法による改質炭を本乾式製造法で高品位の CWM 製造することが可能となった効果は、技術面のみならず、経済的にも非常に大きなものと考えられる。

この油中改質法は、第 1 ステップとして改質炭をブリケット化するプラントとして、現在インドネシアにパイロット・プラントを建設中であり、その完成によって改質技術は近々実用化されるものと思われる。一方、CWM は油価の低位安定から商用プラントの撤退が続いたものの、長期的視野に立つエネルギーのセキュリティーからは、遠くない将来には利用せざるを得ない日が来るものと考えられる。その日のために、上記の油中改質技術の実用化と共に、本角取り球状化方式による油中改質炭 CWM の乾式製造法を確立しておく必要がある。このためには、角取り球状化装置のスケールアップを図った上で、本乾式製造法のシステム化をパイロット・プラントによって検討することが必要である。

これを、上記の油中改質パイロット・プラントの第 2 ステップ等として検討して行くことが望ましいと言えよう。

謝 辞

本論文の取りまとめに当たっては、東京工業大学 資源化学研究所長 石田 愈 教授に懇切なご指導・ご鞭撻を賜りました。ここに、心より謝意を表します。

本論文の審査に当たっては、同大学大学院理工学研究科 岡崎 健教授、同益子正文教授、ならびに同総合理工学研究科 中野義夫教授、同竹下健二助教授から貴重なご意見ご指摘をいただきました。深くお礼を申し上げます。

さらに、本論文を取りまとめる機会を創っていただいた東京工業大学 渋谷壽一名誉教授、ならびに当所狛江研究所金属材料部 佐久間俊雄上席研究員には、心から感謝いたします。特に佐久間上席研究員には、作業の遅い筆者に終始厳しくも暖かい励ましと多大のご援助を戴いたことを記して、併せて感謝いたします。

本研究は、(財)電力中央研究所・横須賀研究所において昭和 62 年から実施してきたものであり、研究を進めるにあたって暖かい励ましとご指導をいただいた所長 瀬間 徹理事を初め、歴代所長の尾崎勇造名誉顧問、安芸周一名誉顧問、宮岡貞隆名誉顧問、および吉田幸雄現(株)テクノ・サービス社長、さらに深田智久常務理事に感謝いたします。また、石川 浩氏(現(株)テクノ・サービス専務)、田中 隆氏(現(株)テクノ・サービス取締役)、浜松照秀所長代理・理事、および阿部俊夫副所長には、この間上司としてご指導いただいたことを記して感謝いたします。特に、CS推進室受託推進グループ牧野尚夫部長には、エネルギー化学部長時に研究遂行の上で貴重なご意見、ご助言をいただきました。併せて感謝いたします。

本研究の着手は、「石炭新輸送技術研究会」において CWM を取り上げたことにあり、有意義な議論をしていただいた研究会のメンバー各位に感謝いたします。特に、星沢欣二研究会主査(当時、研究開発本部 副本部長)には、入所以来研究への取り組み方等のご指導を受けてきており、このように取りまとめ出来たことをご報告してお

礼申し上げます。また、入所時に研究哲学などのご指導をしていた
だき、その後広島大学教授に就任された千葉徳男同大学名誉教授（元
香川職業訓練大学校長）には、ここにご報告するとともに深く感謝
いたします。さらに、小谷田一男氏（現㈱ミクロ取締役）には、先輩
として数々のご支援・ご助言をいただいたことを記して、併せて感
謝いたします。

本研究の一部である熱水乾燥改質炭の CWM 乾式製造は日揮㈱と、
油中改質炭の CWM 乾式製造は㈱神戸製鋼所と共同研究にて実施す
るとともに、その他サンプル等のご提供を両社から受けたこと、な
らびに供試炭の提供や CWM の性状測定で日本 COM㈱のご協力を得
たことを記して、関係各位に深謝いたします。

主な研究業績

主な研究業績

1. 公表論文

A. 本論文に関わる論文

- 1) 小野哲夫、牧野尚夫：「石炭スラリー」、中江利昭編「レオロジー工学とその応用技術」、pp853-869、(株)フジ・テクノシステム、東京(2001.1)

(第1章の一部に相当)

- 2) 小野哲夫、小谷田一男：「混気水ジェットポンプによるCWM乾式製造法の検討」、電力中央研究所報告 研究報告：W87038、1988.7

- 3) 小野哲夫、小谷田一男、作田雅之、安部芳久、小野寺祥：「高濃度石炭・水スラリー(CWM)の乾式製造法の検討」、電力中央研究所報告 研究報告：W88015、1989.3

- 4) 小野哲夫、小谷田一男：「CWM乾式製造法の検討—試作試験装置による製造とCWM性状—」、電力中央研究所報告 研究報告：W9104、1992.7

(以上、第2章の内容検討)

- 5) 小野哲夫：「混気ジェットポンプによる微粉炭の濡れを利用したCWM製造」、化学工学論文集、Vol.28, No.1, pp1-8, 2002

(第2章に相当)

- 5) 小野哲夫：「微粉炭からの超微粒子生成と保護コロイド利用によるCWM製造」、電力中央研究所報告 研究報告：W95038、1996.9

(第3章、第4章の内容検討)

- 6) 小野哲夫、山崎善之：「粒子の角取り球状化による形状改善—高濃度石炭水スラリーへの適用とフライアッシュの形状改善効果—」、粉体工学会誌、Vol.35, No.12, pp655, 1998

(第3章の一部に相当)

- 7) 小野哲夫、重久卓夫：「油中改質褐炭CWMの角取り球状化方式による高濃度化」、化学工学論文集、Vol.28, No.5, pp652-655 (2002)

(第5章に相当)

- 7) 小野哲夫：「CWM 粒子の球状化効果の円形度による評価」、粉体工学会誌、
Vol.39、No.8、pp.580—586 (2002)
(第 6 章に相当)
- 8) T. Ono, H. Makino and T. Takinami : “Development of CWM Producing
Method by Dry Type Pulverizer and Application for Low Rank Coal”、Coal
Preparation、Vol.21, No.1, pp53-70, 1999
(第 7 章の一部に相当)
- 9) 小野哲夫、重久卓夫：「油中改質炭の角取り球状化方式による CWM 製造」、
電力中央研究所報告、研究報告：W01015、2002.4
(第 8 章の検討内容)
- 10) 小野哲夫：「石炭内部の細孔を利用した脆化による微粉碎」、粉体工学会誌、
Vol.38, No.9, pp607-611, 2001
(第 8 章の一部に相当)

B. その他の研究に関する論文

(番号の*印は本研究に係る論文)

- 1) 石川浩、田代久夫、千葉徳男、小野哲夫：「ボイラの排ガス損失測定法」、火力発電、Vol.20, No.10, pp907, 1969
 - 2) 星沢欣二、小野哲夫：「石炭の低温酸化による発熱量低下に関する研究 — 貯炭層内における低温酸化—」、燃料協会誌、Vol.52, No. 549, pp47, 1973
 - 3) 小野哲夫、星沢欣二、鈴木治朗、石原義己：「重油灰焼却方式の検討」、火力原子力発電、Vol.24, No.12, pp1349, 1973
- (昭和 49 年度 火力原子力協会 論文賞受賞)**
- 4) 小谷田一男、小野哲夫、渡辺正敏、辻義勝：「舶用火の粉防止装置の性能と内燃力発電所への適用性」、火力原子力発電、Vol.29, No.12, pp1301, 1978
 - 5) 小野哲夫、小谷田一男、織本正明、清水達二郎：「海外炭の自然発火特性—(1) —試験パネルにおける温度上昇と自然発火」、火力原子力発電、Vol.33, No.3, pp247, 1982
 - 6) 小野哲夫、小谷田一男、織本正明、清水達二郎：「海外炭の自然発火特性—(2) —自然発火過程と防止対策—」、火力原子力発電、Vol.33, No.4, pp379, 1982
 - 7)*大塚唯男、星沢欣二、辻明宏、黒沢博、佐川敏雄、藤森夏樹、長谷川好和、小谷田一男、小野哲夫：「石炭輸送方式の新技术開発の展望」、電力中央研究所報告 総合報告：204、1983.3
 - 8)*黒沢博、佐川敏雄、小谷田一男、小野哲夫、辻明宏、長谷川好和、星沢欣二：「高濃度石炭水スラリー輸送システム—積地高濃度化方式の評価と課題—」、電力中央研究所報告 調査報告：283091、1984.4
 - 9) 星沢欣二、小谷田一男、小野哲夫：「石炭貯蔵時の炭じん飛散および自然発火」、燃料協会誌、Vol.64, No.4, pp224、1985
 - 10) 辻明宏、小谷田一男、黒沢博、佐川敏雄、小野哲夫、星沢欣二：「高濃度石炭水スラリー技術の発電への適用評価—コールセンタ・スラリー製造方式—」、電力中央研究所報告、調査報告：A84012、1985.8
 - 11)*星沢欣二、黒沢博、佐川敏雄、小谷田一男、辻明弘、小野哲夫：「高濃度石炭水スラリーの発電への適用」火力原子力発電、Vol.38, No.1, pp43、1987
 - 12) 神戸弘己、小野哲夫、黛正己、吉舗信也、神山弘章：「放射性廃棄物焼却減

- 容システムにおける放射能除染性能」、火力原子力発電、Vol.38, No.9, pp911、1987
- 13)*小野哲夫、小谷田一男：「混気水ジェットポンプによるCWM乾式製造法の検討」、電力中央研究所報告 研究報告：W87038、1988.7
- 14)*小野哲夫、小谷田一男、作田雅之、安部芳久、小野寺祥：「高濃度石炭・水スラリー（CWM）の乾式製造法の検討」、電力中央研究所報告 研究報告：W88015、1989.3
- 15)*小野哲夫、小谷田一男：「CWM乾式製造法の検討―試作試験装置による製造とCWM性状―」、電力中央研究所報告 研究報告：W9104、1992.7
- 16) 小野哲夫、小谷田一男、牧野尚夫、洪公弘、斉藤和男、渡辺金之助、伊井谷鋼一：「多段分級式粒度及び濃度自動測定装置の開発」、粉体工学会誌、Vol.32, No.4, pp222、1995
- 17) 小野哲夫、辻博文、佐々木湧、菅原敏、斉藤和男、洪公弘：「微粉炭分析試料自動採取装置の開発」、火力原子力発電、Vol.46, No.12, pp1458、1995
- 18)*小野哲夫：「微粉炭からの超微粒子生成と保護コロイド利用によるCWM製造」、電力中央研究所報告 研究報告：W95038、1996.
- 19)*小野哲夫、山崎善之：「粒子の角取り球状化による形状改善―高濃度石炭水スラリーへの適用とフライアッシュの形状改善効果―」、粉体工学会誌、Vol.35, No.12, pp655、1998
- 20)*T.Ono, H.Makino, T.Takinami : “Development of CWM Producing Method by Dry Type Pulverizer and Application for Low Rank Coal,” Coal Preparation, Vol.21, No.1, pp53-70, 1999
- 21)*小野哲夫、牧野尚夫：「石炭スラリー」、中江利昭編「レオロジー工学とその応用技術」 pp853-869、(株)フジ・テクノシステム、東京（2001.1）
- 22)*小野哲夫：「石炭内部の細孔を利用した脆化による微粉碎」、粉体工学会誌、Vol.38, No.9, pp607-611、2001
- 23)*小野哲夫：「混気ジェットポンプによる微粉炭の濡れを利用したCWM製造」、化学工学論文集、Vol.28, No.1, pp1-8、2002
- 24)*小野哲夫、重久卓夫：「油中改質炭の角取り球状化方式によるCWM製造」、電力中央研究所報告、研究報告：W01015、2002.4

- 25)*小野哲夫：「CWM 粒子の球状化効果の円形度による評価」、粉体工学会誌、
Vol.39、No.8、pp.580—586 (2002)
- 26)*小野哲夫、重久卓夫：「油中改質褐炭CWMの角取り球状化方式による高濃
度化」、化学工学論文集、Vol.28, No.5, pp652-655 (2002)

2. 特許

(番号の*印は本研究に係る特許)

- 1) 小野哲夫、星沢欣二、鈴木治朗、「重油灰の燃焼方式」、出願：昭 48-143963, 1973-12、登録 1985-1、特許番号：第 1249115 号
- 2) 小谷田一男、小野哲夫、織本正明、清水達二郎、「貯炭パイルの自然発火監視方法」、出願：昭 56-115972, 1981-7、登録 1992-3、特許番号：第 1555095 号
- 3) 小谷田一男、小野哲夫、織本正明、小池靖宏、森松良博、「堆積石炭用複合センサー」、出願：昭 59-846, 1984-1, 登録 1993-5、特許番号：第 1754810 号
- 4) 神戸弘己、小野哲夫、高奥芳伸、永栄圓、「セラミックフィルターにおける放射能除染性能の向上方法」、出願：昭 61-245073、1986- , 登録 1995-2、特許番号：第 1904101 号
- 5)*小野哲夫、小谷田一男、「石炭・水スラリー製造方法」、出願：昭 61-64934, 1986-3, 登録 1993-8、特許番号：第 1779215 号
- 6)*小野哲夫、小谷田一男、石川浩、「石炭・水スラリー製造方法」、出願：平 1-51866, 1989-3, 登録 1994-5, 特許番号：第 1843745 号
- 7) 小谷田一男、沖裕壮、小野哲夫、田中隆、「微粉炭バーナ」、出願：平 2-034875, 1990- , 登録 1997-9, 特許番号：第 2698464 号
(平成 14 年度 関東地方発明表彰 発明奨励賞受賞)
- 8) 小野哲夫、辻博文、「粉体分析試料採取方法およびその装置」、出願：平 6-160324, 1994-7
- 9)*小野哲夫、「高濃度石炭・水または油スラリー製造システム」、出願：平 7-255806, 1995-9
- 10) 小野哲夫、「石炭灰球状化方法及びこれを利用する石炭灰球状化装置」、出願：平 8-262372, 1996-9、登録 2002-6-14、特許番号：第 262372 号
- 11)*小野哲夫、「高濃度石炭・水混合燃料とその製造方法」、出願：平 8-53377, 1996-3
- 12)*T. Ono : “High-density coal-water mixture fuel and producing method thereof,” Australian Patent, Patent No. 68901/96、登録 2000-3-23, オース

トラリア特許番号 : No. 713626

- 13)*T. Ono : "High-Concentration Coal/Water Mixture Fuel and Process for Production Thereof," United States Patent No.09/043,251, 1996-9、登録 2000-7-4, 米国 Pat. : No. 6, 083, 286
- 14)*小野哲夫、「高濃度石炭・水混合燃料とその製造方法」中国特許出願 : CN 96196683.1、1996-9
- 15)*小野哲夫、「高濃度石炭・水混合燃料とその製造方法」、出願 : 平 8-297069, 1996-10
- 16)*小野哲夫、「粉碎装置及びこれを用いた固・液スラリー製造方法」、出願 : 平 9-196402, 1997-7
- 17)*小野哲夫、「石炭脆化方法およびこれを利用した石炭粉碎方法および石炭燃焼方法」、出願 : 特願 2000-260953、2000-8
- 18)* T. Ono : "High-density coal-water mixture fuel and producing method thereof," Australian Patent, Application No20740/00, 登録 2001-4-3, オーストラリア特許番号 : No. 733711
- 19)*T. Ono : "High-Concentration Coal/Water Mixture Fuel and Process for Production Thereof," United States Patent Application No. 09/568,268, 2000-5
- 20)*T. Ono : "High-Concentration Coal/Water Mixture Fuel and Process for Production Thereof," United States Patent Application No. 09/904,416, 2001-7