

# 高濃度石炭-水スラリー技術の開発

## Development of High Density Coal-Water Slurry

高濃度CWMは、石炭の簡便な流体化利用技術として注目されている。スラリーの高濃度化は粒径分布の調整と界面活性剤の使用によって達成されるが、これをどのようにして工業的に安価に実現するかが課題である。日立グループではCWMに関するレオロジー特性の研究を基礎にして、高濃度粉碎法と界面活性剤の多段添加法を採用した新方式の湿式チューブミルを開発した。本方式により代表的な数炭種について、低粘度かつ安定性の良いCWMを低コストで製造する見通しを得た。また、基礎的な燃焼試験及び大形燃焼試験などにより、火炎の特徴及び燃焼生成物の検討試験を行ない、ボイラ燃料としての特性を明らかにした。

正路一紀\* Kazunori Shōji  
 小山 勲\*\* Isao Koyama  
 梶 隆一\*\*\* Ryūichi Kaji  
 佐藤宗雄\*\*\*\* Muneo Satō

### 1 緒 言

石炭を水又は油でスラリー化して利用する試みは、これまでもしばしば行なわれてきたが、ここで対象としたCWM (Coal Water Mixture: 高濃度石炭-水スラリー)は、固体濃度が70%以上のもので、油燃料と同様に炉内へ直接噴霧燃焼できる燃料として、最近各方面から注目を集めている。

従来の微粉スラリーでは、水力採炭でのスライムのように50%濃度が上限で、70%濃度にしよとすれば脱水ケーキのように、むしろ固体として扱わざるを得なかった。この殻を破って濃度70%以上のスラリーとするためには、粒径分布の調整と界面活性剤の添加が欠かせない条件となる。水スラリー化によって燃料としての発熱量は低下するが、次のような特徴が新たに生ずると考えられる。

- (1) 液体燃料として輸送、貯蔵、燃焼が可能である。
- (2) したがって、燃料系の操作、制御が容易になる。
- (3) 揚運貯炭が容易となり、用地も節減できる。
- (4) 安全燃料として発火、粉塵防止対策が不要となる。

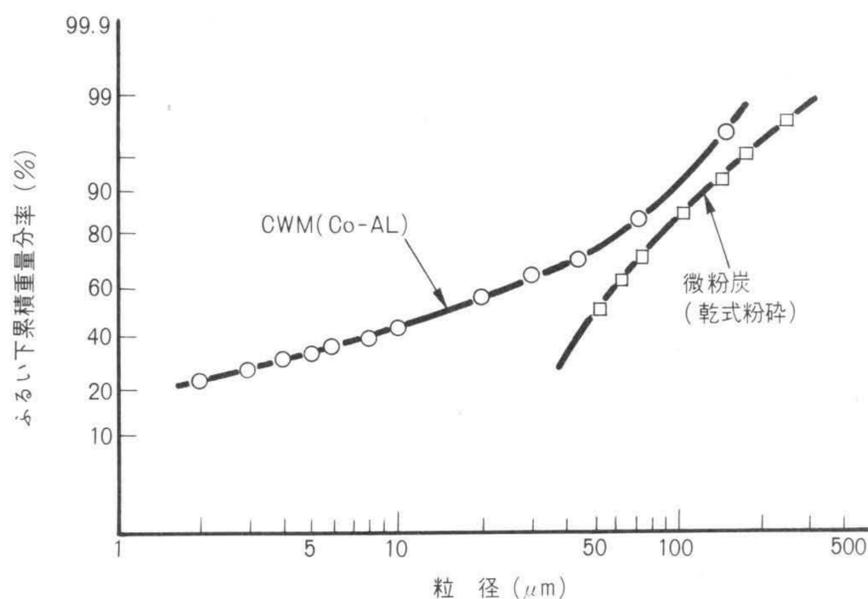
日立グループでは昭和56年初めから芙蓉グループの高濃度石炭-水スラリー技術共同開発\*1)と並行して、CWMに関するレオロジー的基礎研究及び工業化の検討を進めてきた。この中で新方式湿式チューブミルを開発し、また小形炉、大形炉による燃焼試験を行ない、ボイラ燃料としての特性を検討した。

### 2 CWMの基礎検討

#### 2.1 高濃度化の原理

石炭-水スラリーが燃料として新たな関心を集めたのは、従来の概念を破って石炭70%、水30%という高濃度化が可能となったからである。更に、液体燃料として備えるべき条件は、1,500cP以下の低粘度であり、実用上必要な期間静置してもその物性が均質に保たれることが実現されたからである。

第1の条件である石炭濃度70%以上のスラリーを作るためには、粒径分布を調整して充填密度を上げねばならない。球形粒子であれば、六方稠密格子間に順次その間隙を埋める小球を充填することにより最密充填が得られるが、石炭の場合にもこれに準ずる粒径分布が必要である。このような分布は、フラーやアンドレアゼンによって提案されている<sup>1)</sup>が、スラリーテック社のCo-AL<sup>\*2)</sup>では、アルフレッド分布として次式で表現され、最大、最小粒径及び分布指数に最適範囲を示している。



注：略語説明 CWM(Coal Water Mixture: 高濃度石炭-水スラリー) Co-AL(脚注\*2) 参照

図1 Co-ALの粒径分布 Co-ALと従来の乾式粉碎による微粉炭を比較すると、10μm以下の微細な粒子量に差があり、Co-ALのほうが多い。

$$CPFT = \frac{D^n - D_s^n}{D_L^n - D_s^n} \times 100$$

CPFT: ふるい下累積重量分率 (%)

D: 任意の粒径 (μm)

D<sub>s</sub>: 最小粒径 (μm)

D<sub>L</sub>: 最大粒径 (μm)

n: 分布指数

実際のCo-ALの粒径分布は、図1に示すようなもので、従来の微粉炭に比べると10μm以下の微細な粒子量のはるかに多い。

\*1) 日本鋼管株式会社、日本油脂株式会社、丸紅株式会社及び株式会社日立製作所の芙蓉グループ4社が、アメリカのスラリーテック社、B&W社(Babcock & Wilcox Co.)などと共同で行なっている高濃度石炭-水スラリーに関する技術開発である。

\*2) スラリーテック社の開発した高濃度石炭-水スラリーを、特に“Co-AL”と称している。

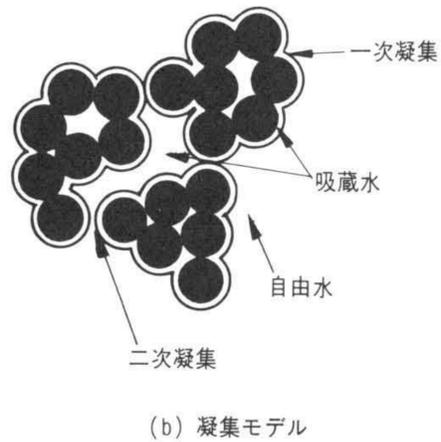
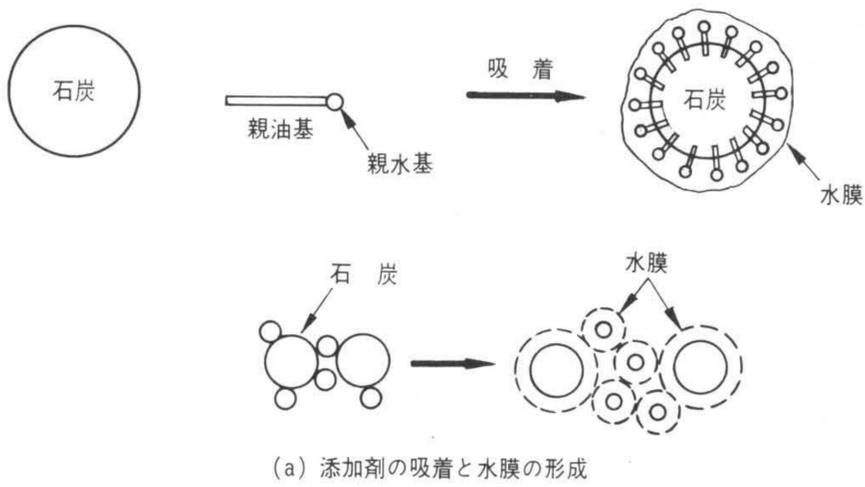


図2 添加剤の作用及び粒子の凝集 界面活性剤をスラリーに加えると親油基が石炭表面に吸着され、薄い水膜を作り流動を助けるが、凝集粒子群の中に吸蔵される水はその効果を妨げる。

問題はどのようにして、このような粒径分布を作り出すかである。

### 2.2 界面活性剤の効果

懸濁液の粘度を表わす式はアインシュタインの式<sup>2)</sup>以来数多いが、ロビンソンあるいは森ら<sup>3)</sup>は、高濃度スラリーの粘度は固体分の容積濃度に比例するとともに、懸濁系中に存在する自由液の容積に逆比例すると考え、粒度、形状などの複雑な性質も考慮してまとめている。

一方、界面活性剤は石炭粒子を親水性にし、互いに凝集することなく分散させ、スラリーの粘度を引き下げる効果がある。スラリーに加えた界面活性剤は、図2(a)に示すように親油基が石炭表面に吸着され、親水基によって石炭粒子表面に薄い水膜を構成し、石炭粒子同士の接触凝集を防ぐとともに、流動の円滑を保つ。

通常の石炭ではアニオン系の活性剤の添加が有効である。

図3(a)に示すように、界面活性剤の添加により $\zeta$ 電位は大きくなり、粘度は低下するが、加え過ぎると逆効果を示す。また、同図(b)はpHと $\zeta$ 電位及び粘度の関係を示したもので、pHが8を超えると粘度が急激に低下しており、スラリーの製造にはpHの調整も重要である。

### 2.3 石炭物性

前述のように、懸濁系の粘度は自由液容積に反比例するので、これをできるだけ大きくするため石炭の粒径分布は最密充填に適した形が望ましい。また、図2(b)に示すような凝集粒子間の吸蔵水は好ましくない。更に、石炭粒子の細孔構造に吸蔵される水もスラリーの流動性を悪くする。結局スラリーの物性に影響する石炭側の因子としては、まず粒径分布に影響する粉碎性(ハードグループ指数-HG1に代表される。)及び石炭の吸水性が挙げられる。吸水性は石炭重量当たりの吸蔵水量を吸水率で表わすのが便利で、細孔容積のほか表面官能基の量などが関与し、工業分析の固有水分値と相関がある。図4は同一の方法で各種の石炭を70%濃度のスラリーとしたときの粘度と吸水率の関係を示したもので、吸水率をスラリー化特性の一指標と考えてよいことが分かる。

## 3 CWM燃料の実用化研究

### 3.1 Co-ALの燃焼試験

芙蓉グループとスラリーテック-B&Wグループなどで進めているCo-ALの共同開発では、日立グループはスラリー製造とともに大形燃焼炉による燃焼試験を分担した。

昭和57年3月から8月にかけて、約100tのCo-ALを図5に

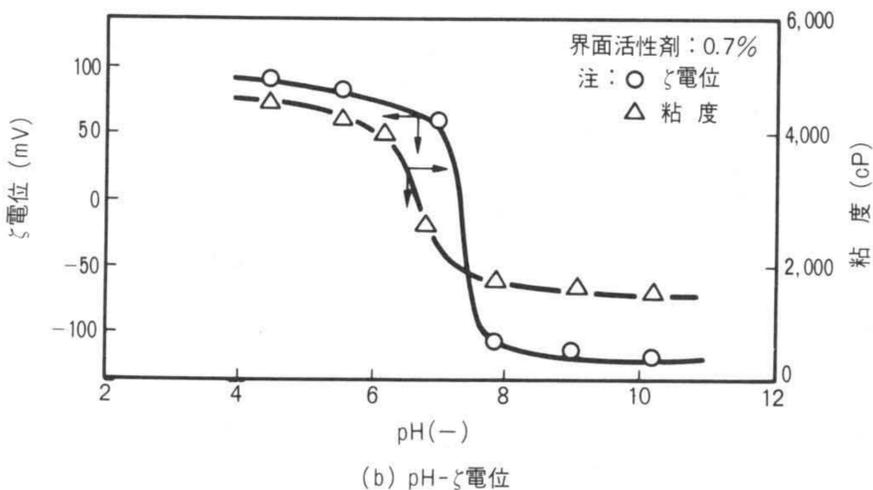
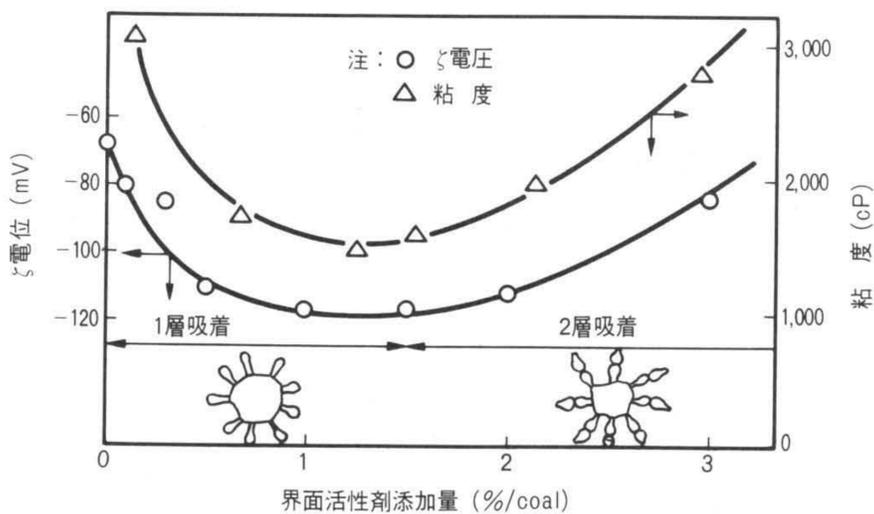
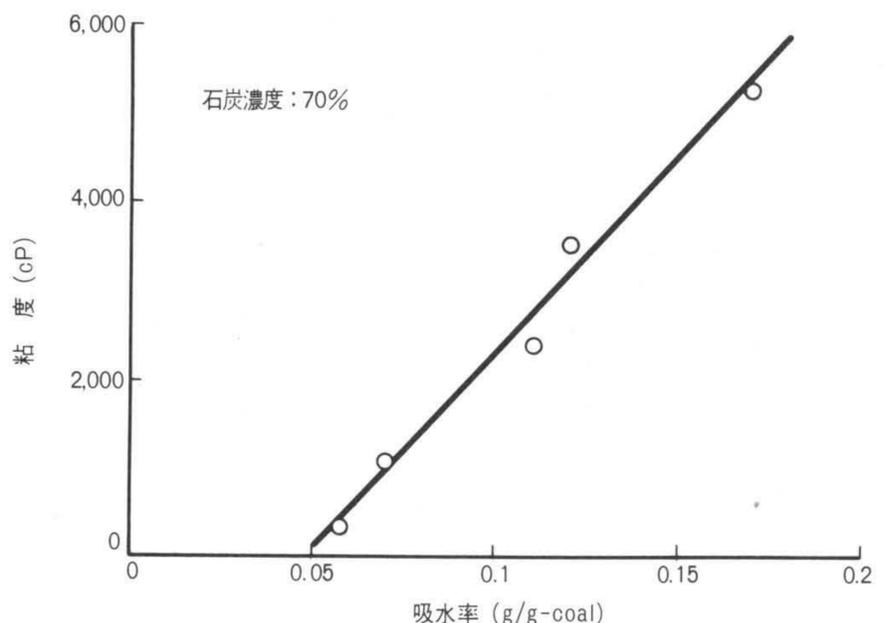


図3 界面活性剤添加量、pHと $\zeta$ 電位 界面活性剤の添加により $\zeta$ 電位が大きくなり、スラリーの粘度は低下するが加え過ぎると逆効果を示す。pHによっても $\zeta$ 電位、粘度は変化するので適切に調整する。



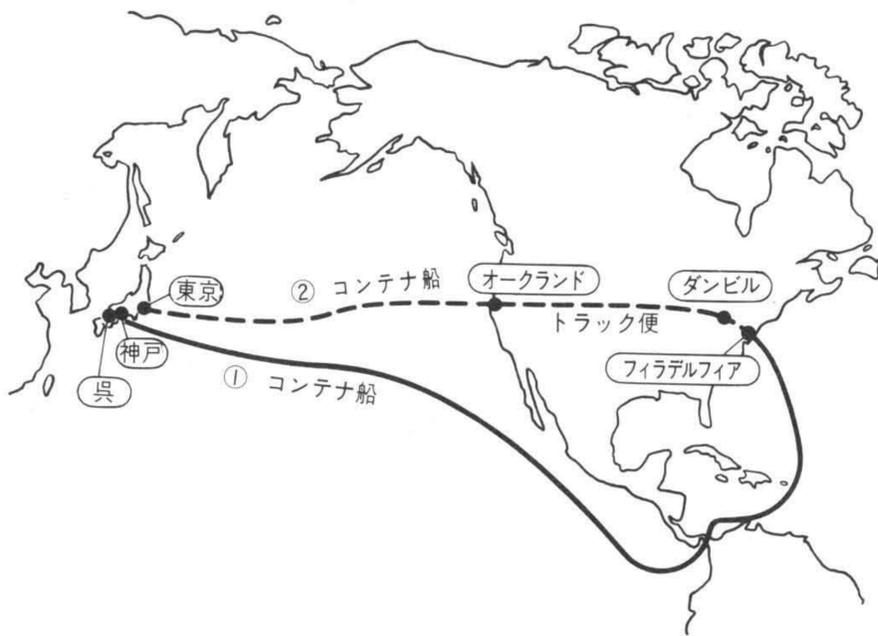


図5 Co-AL輸送の経路 Co-AL 100tが2ルートでアメリカから日本に輸送された。輸送日数は最短32日、最長74日に及んだがスラリとしての性状に変化はなく、燃焼試験に供された。

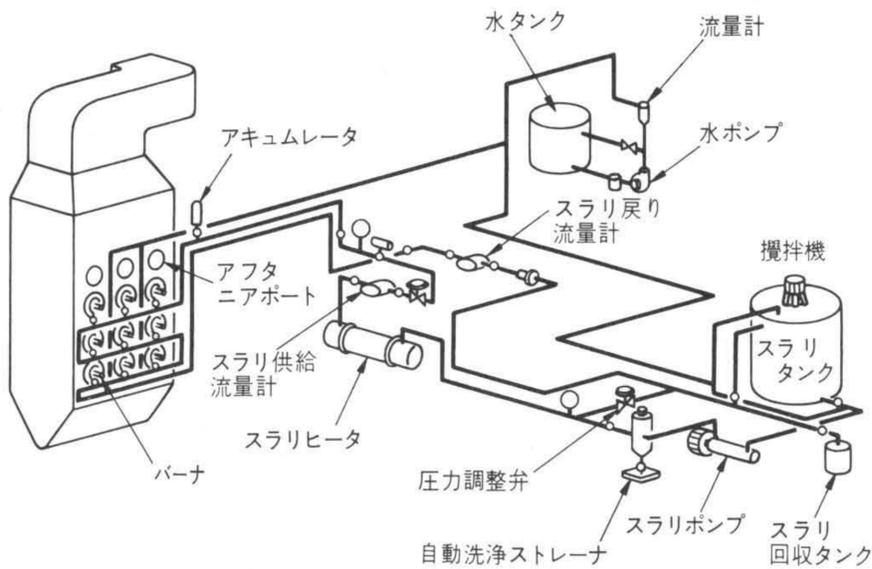


図6 縦形燃焼炉及びCWM供給系統 9本設置されているバーナのうち、6本～9本を使用してCWM燃焼を行なった。

示す海上ルートによりアメリカから日本に輸送した。輸送日数は最短32日、最長74日に及んだが、入手時のCo-ALは十分使用できるもので、このような長距離かつ長期間の輸送に耐えることが実証された。原炭はアメリカ東部のアップーフリーポート炭で、表1に原炭及びCo-ALの物性を示す。

表1 供試燃料の性状 原炭はアメリカ東部のアップーフリーポート炭で、CWMの石炭濃度は約75%である。

項目	燃料	原炭	CWM
		到着ベース	到着ベース
元素分析	炭素	69.6 %	56.8 %
	水素	4.9 %	3.8 %
	窒素	1.4 %	1.1 %
	酸素	4.4 %	3.2 %
	燃焼性硫黄	1.64%	1.01%
	全硫黄	1.69%	1.03%
高位発熱量		6,920kcal/kg 12,460BTU/lb	5,590kcal/kg 10,060BTU/lb
燃料比*		2.0	2.1
工業分析	水分	5.1 %	25.1 %
	揮発分	27.5 %	21.6 %
	固定炭素	54.5 %	44.3 %
	灰分	12.9 %	9.0 %
灰熔融温度	軟化点	1,280℃ (2,340°F)	1,260℃ (2,300°F)
	熔融点	1,450℃ (2,660°F)	1,480℃ (2,700°F)
	流動点	1,450℃ (2,640°F)	1,510℃ (2,750°F)
灰性状 (乾きベース)	SiO <sub>2</sub>	49.6 %	54.0 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.0 %	25.5 %
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.1 %	11.1 %
	CaO	0.75%	0.87%
	TiO <sub>2</sub>	1.2 %	1.2 %
	MgO	0.93%	0.95%
	SO <sub>3</sub>	1.0 %	0.80%
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.11%	0.20%
	Na <sub>2</sub> O	0.27%	2.1 %
	K <sub>2</sub> O	2.4 %	2.6 %
	Cl	0.01%	0.01%
スラリ中石炭濃度		—	74.9 %

注： \* 燃料比 =  $\frac{\text{固定炭素}}{\text{揮発分}}$

燃焼試験は図6に示すバブコック日立株式会社呉工場の縦形燃焼炉を用いて行なった<sup>4)</sup>。使用バーナの容量は約250kg/hで、6本～9本のバーナを同時に使用し、合計毎時1.5tを燃焼した。アトマイザは改良Yジェット形及び内部混合形で、蒸気噴霧とした。CWMの燃焼では、水の蒸発が起こる着火部の保炎機構に若干の考慮を加える必要があるが、安定な燃焼を維持すると同時に、未燃分も微粉炭とほぼ同程度の2～3%にすることができた。

火炎温度は微粉炭に比べてやや低く、NO<sub>x</sub>(窒素酸化物)生成量も図7に示すように基本的には微粉炭燃焼の場合よりも低い結果となった。

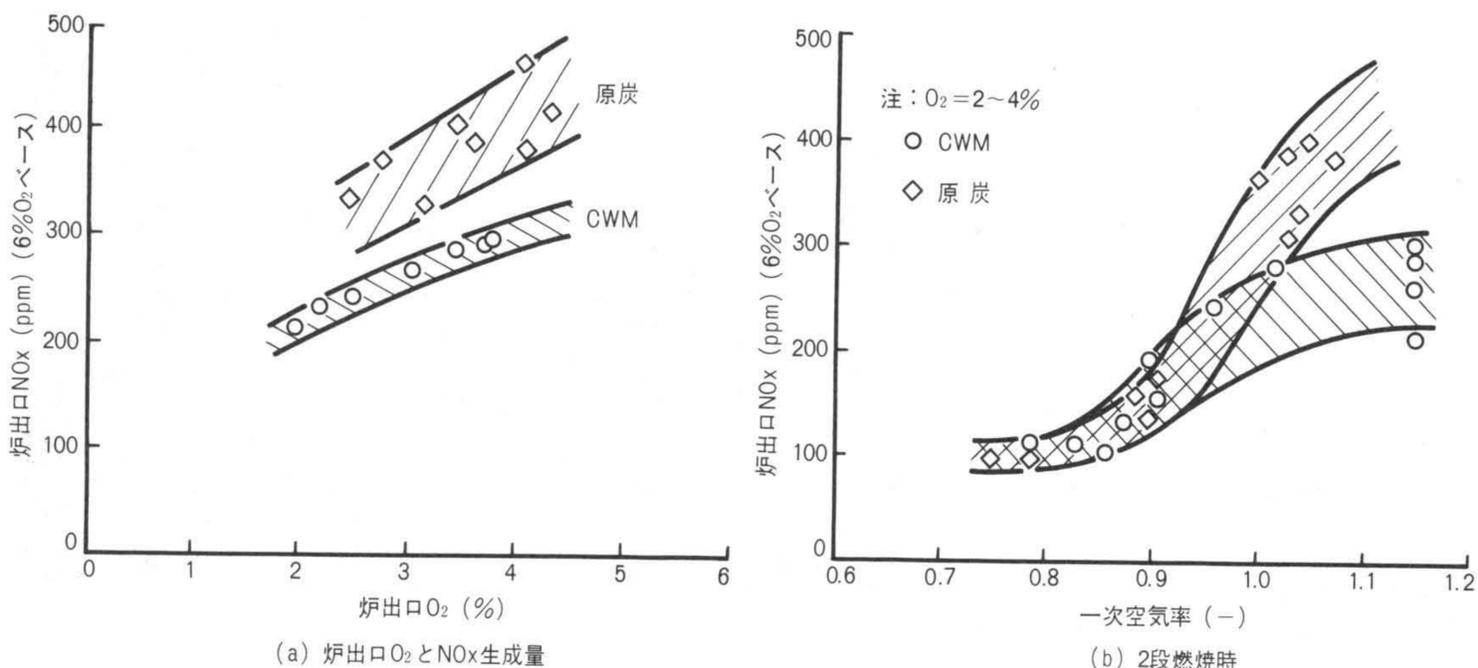


図7 縦形燃焼炉におけるNO<sub>x</sub>生成量 CWM燃焼では火炎温度も低く、NO<sub>x</sub>生成量が少ない。また2段燃焼はNO<sub>x</sub>低減効果がある。

### 3.2 新方式湿式チューブミルの開発

CWMの高品質化及び製造コストの低減を目標とした基礎研究により、プロセスの最適化とミル構造に関する検討を行なった。対象としたプロセスは、乾・湿ハイブリッド方式、低濃度湿式粉碎後のスラリに石炭を加えて、再度湿式粉碎を行なう2段粉碎方式、及び高濃度湿式粉碎方式の3種である。その結果、製品CWMの性状、操作性及び製造コストの3点から、高濃度湿式粉碎方式が優れていると評価した。

図8に高濃度粉碎の特徴を示す。低濃度粉碎法では同図に示すようにボールとスラリのリフトに差を生じ、衝撃粉碎が

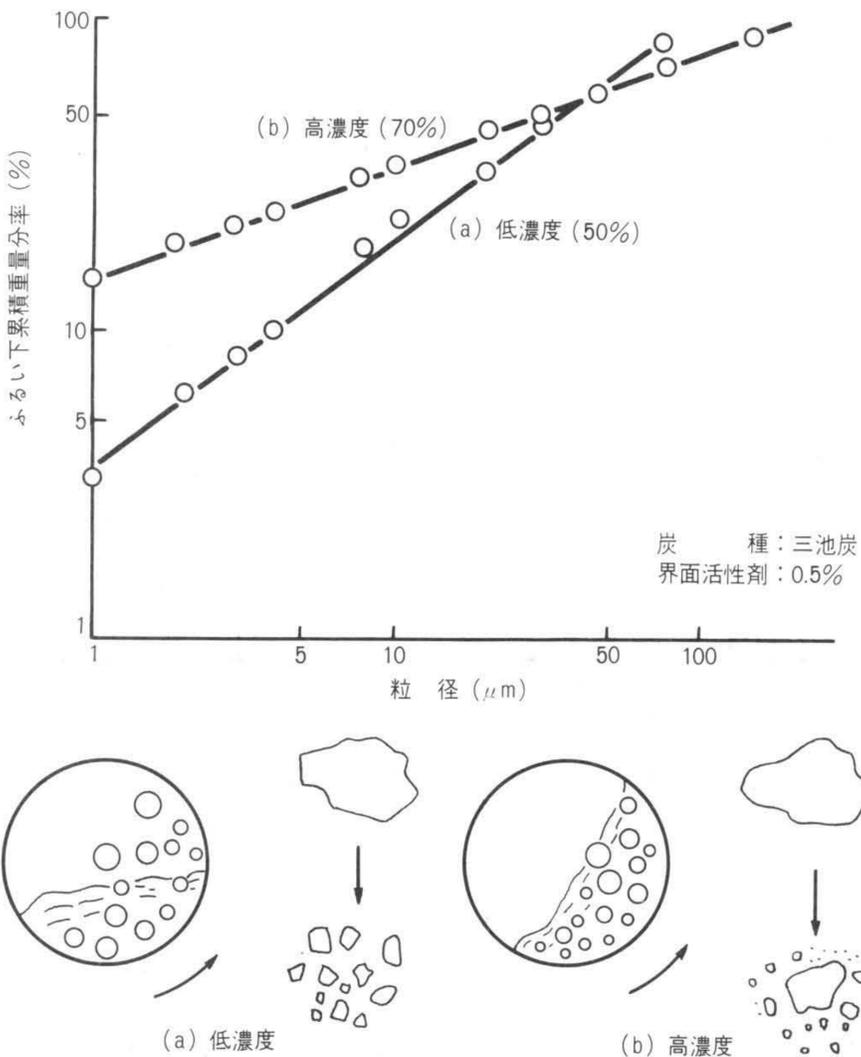


図8 粉碎濃度と粒径分布 低濃度粉碎では衝撃粉碎が主であるが、高濃度粉碎では摩擦粉碎が主となり、被碎物の粒径分布の幅が広がってCWMに適したものとなる。

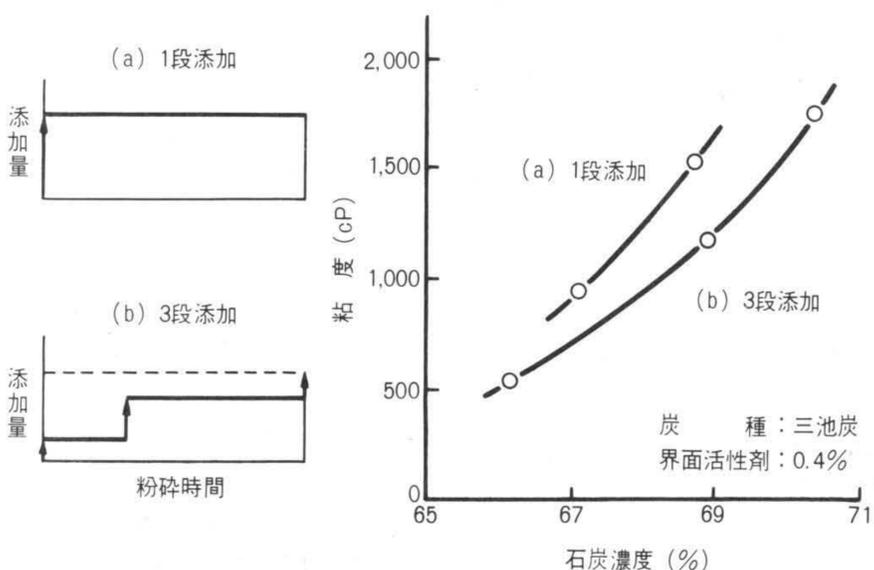


図9 界面活性剤多段添加の効果 界面活性剤は粉碎の進行に合わせて多段添加すると、無駄な吸着を防ぎ、新生界面にも均一に吸着されて、少量の添加で低粘度のCWMが得られる。

主となるため被碎物の粒径分布幅は比較的狭くなる。これに反して高濃度粉碎法では、スラリの粘度が高くボールとスラリは一体となってリフトするため、摩擦粉碎が主となって被碎物は広い粒径分布をもつようになる。このときミル内のスラリは流動可能な限界に近い状態になるので、ここでは動力費低減のため2室形構造を採用した。

次に界面活性剤の添加法も重要である。高濃度粉碎方式では、初期の流動性を良くするために添加剤を最初から加えておく必要があるが、最初に全量を加えると粉碎後の新生界面への吸着が不足がちで、多量の添加を必要とする。図9は実験室用小形ミルの結果であるが、3段給液により同一添加量で低粘度のスラリが得られることを示している。また同一粘度では、より高濃度化が図れる。

以上の検討結果をもとに、図10に示す2.4t/dの新方式湿式チューブミルを製作した。

このミルでは運転条件の最適化試験に引き続いて数炭種のCWM製造を行ない、何れも所期の粒径分布が得られている。

### 3.3 CWMのスラリ特性及び燃焼特性

#### 3.3.1 流動性

石炭-水スラリは濃度40%を超えると非ニュートン性を示すようになる。濃度が高く界面活性剤の効果が弱い場合には、ダイラタント流動を示すこともあるが、通常はせん断速度の増加に伴って見掛け粘度が下がる擬塑性流動(シェード プラスティシティ)を示す。

図11は新方式チューブミルで調整したCWMの粘度特性である。ハッケの粘度計により同図中に示すせん断サイクルを与えたが、カーブは太線に対応する部分だけを示した。低せん断速度の領域では塑性流動が観察され、せん断速度の増加に伴い粘度の低下する擬塑性が現われ、更に時間の経過とともに粘度の低下するチキソトロピック流動もみられる。炭種により初期の流動性には大きな差があり、取扱い上留意すべきことが認められる。

図12には温度と粘度の関係を示したが、粘度の温度依存性は比較的小さいことが分かる。

また、4種類の試験用配管ループ(32~150mm径)を用いて圧力損失を測定したが、摩擦係数は粘度からの計算値に一致するので、配管中の流動特性解析は、実験室的に求めた物性値に基づいて計算可能なことが分かった。

#### 3.3.2 安定性

長期安定性の一例として、ここでは中形容器に静置後、深

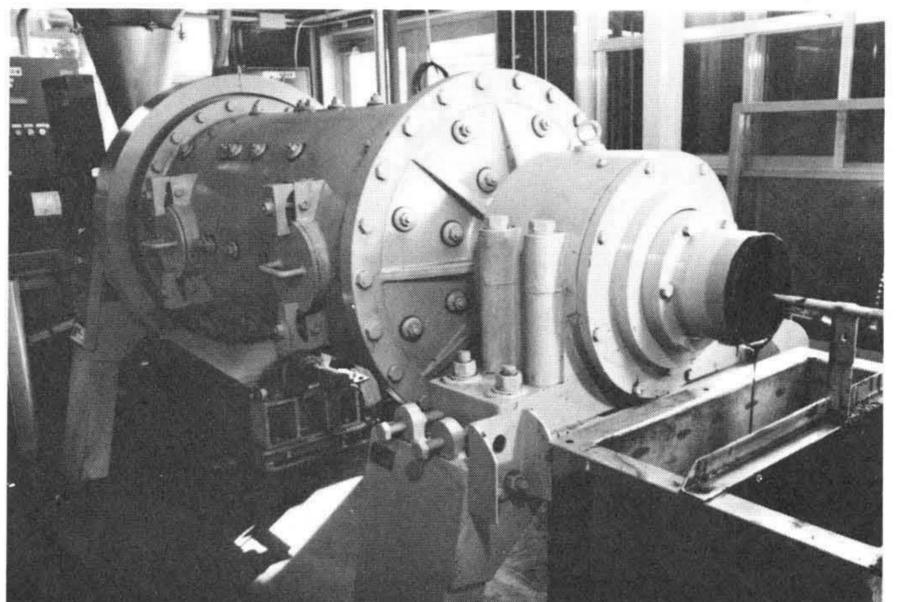


図10 2.4t/d新方式湿式チューブミル CWMの物性に関する基礎研究の成果をもとに、新方式の湿式チューブミルを開発した。

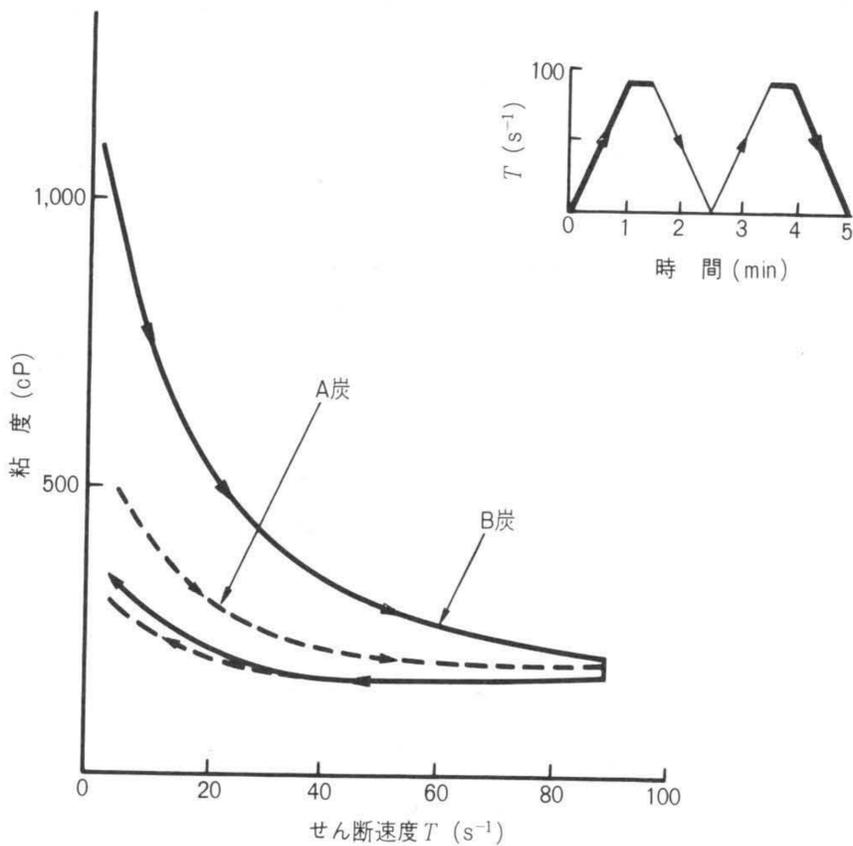


図11 新方式湿式チューブミルにより製造されたCWMの粘度特性  
太線のサイクルに対応した粘度が示されている。低せん断域で塑性流動、次いで擬塑性、更にチキントロピーがみられる。炭種によって特性が異なる。

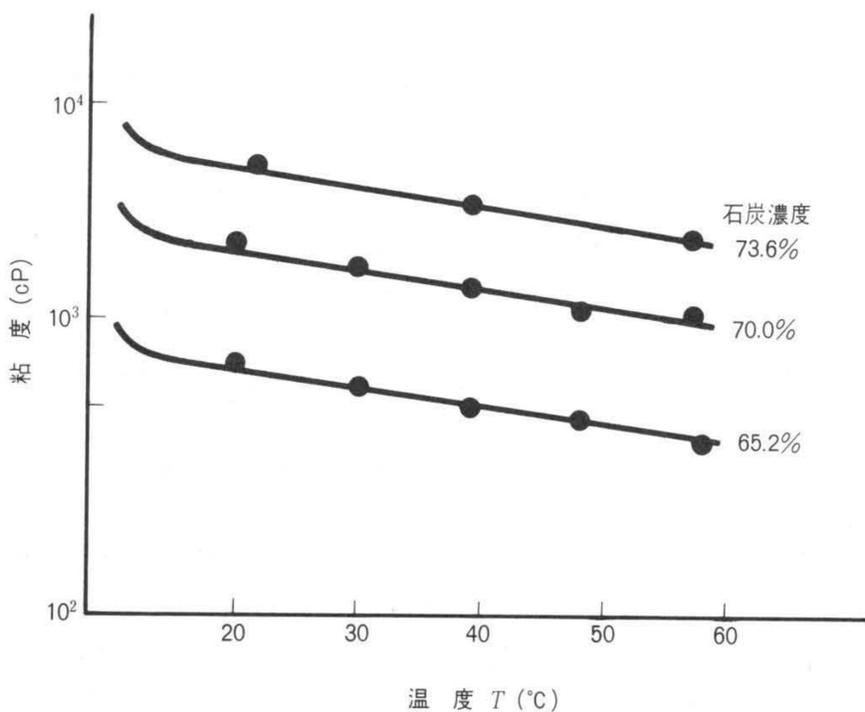


図12 温度とスラリー粘度の関係 CWMの場合、粘度の温度依存性は比較的小さい。

さ方向に測定した濃度、粘度及び平均粒度の値を示す。図13は高濃度(68.5%), 低粘度(1,100cP)のサンプルの例であるが、50日後で上層部濃度は65.5%, 底部で73%, また粘度は上層部で800cP, 底部で3,300cPとなったが、底部にはハードバックはみられず、安定なCWMであると評価された。

3.3.3 燃焼特性

新方式によって調整したCWMについては、図14に示す小形炉を用いて、微粉炭と比較するなど詳細な検討を続けている。炉は600mm角長さ5mで、燃焼量は約25万kcal/hである。

図15には炉中心軸上の温度分布、及び炉壁の熱負荷分布の測定値を示す。CWMの噴霧には単孔の内部混合形2流体アトマイザを用いており、微粉炭バーナとは構造も異なるが、火炎温度はCWMのほうが全体的に低く、熱負荷分布はより均等化される傾向がみられる。また、火炎の輝度及び炉内の透明度は、CWM火炎のほうが高い。

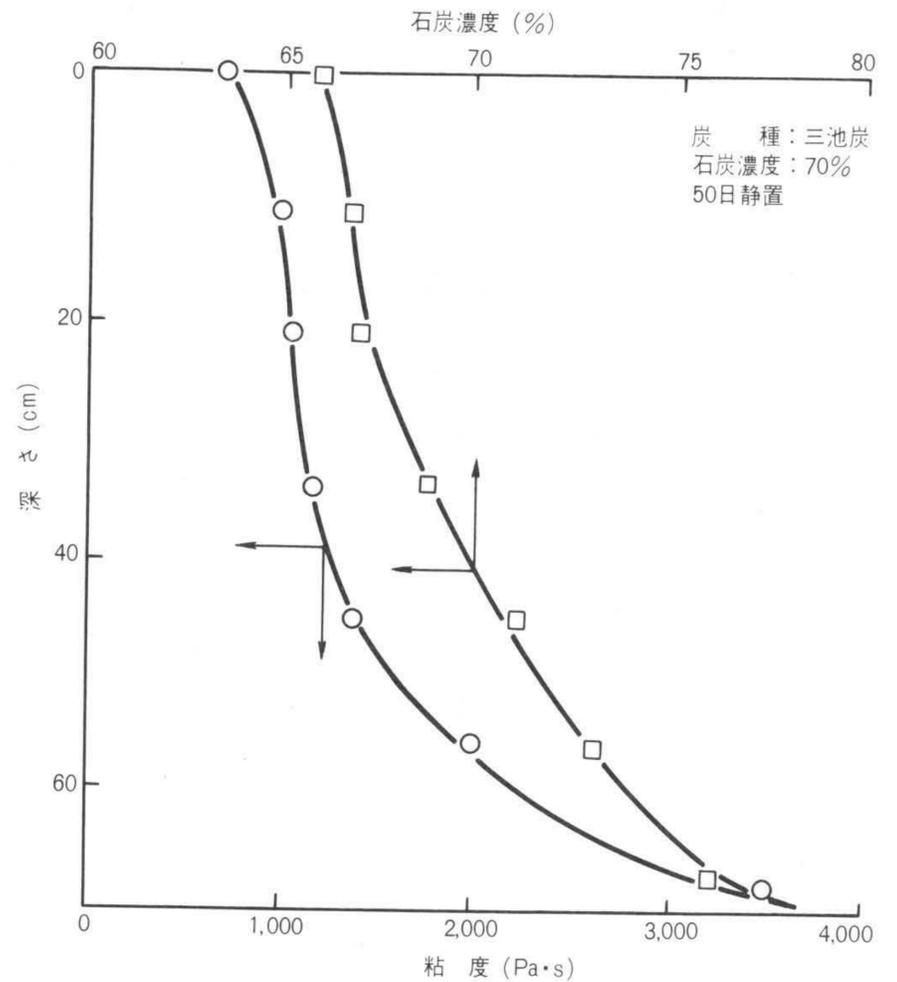


図13 静置試験後のCWMの性状 50日静置後もハードバックの生成がみられず、安定なCWMと評価された。

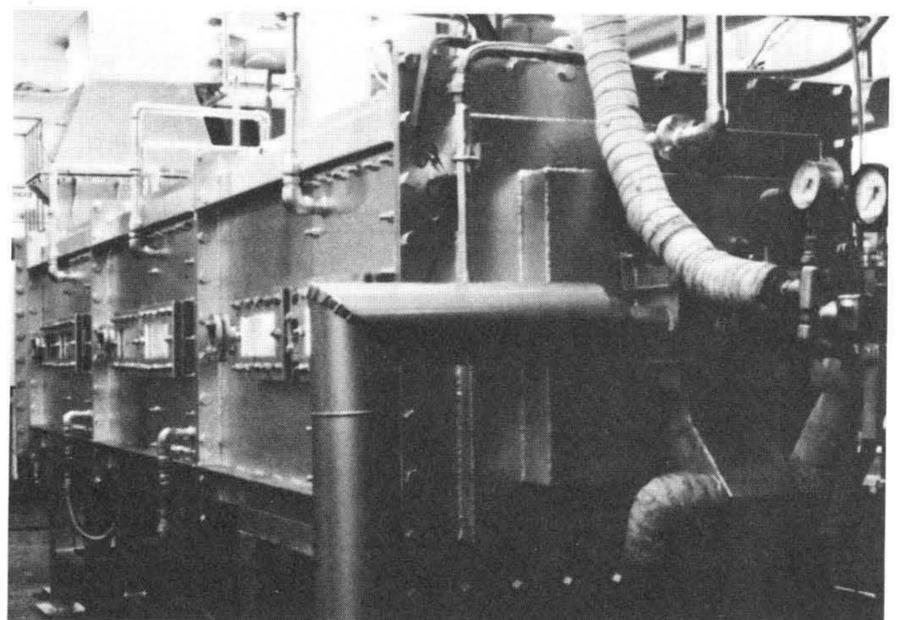


図14 小形横形燃焼炉 小形炉では、炭種別CWMの燃焼特性の検討が行なっている。

4 ボイラ燃料としての評価

4.1 燃料システム

我が国で実用化が予想される燃料システムとして、製造所を中心にするると第1に国内センタ方式、第2に山元方式が挙げられる。表2はこの2方式と微粉炭及びCOM(石炭-重油スラリー)に関して、現在採用ないし考慮されているシステムを示し、合わせてそれぞれの開発課題を示したものである。センタ方式では流体化の効果が少なくなるが、山元直結形の制約が緩和されるなど、一長一短がある。

4.2 発電プラント用燃料としての特徴

発電プラント用燃料として、次のような特徴が考えられる。(1) 液体燃料として沖取りが可能になり、港湾設備が簡略化され、貯炭ヤード用地の節減が期待される。

表2 石炭燃料システム一覧 CWM燃料システムには、国内センタ方式と山元方式が考えられる。センタ方式では山元直結形の危険性が緩和され、山元方式では輸送貯蔵のメリットが大きい。

燃料システム	海外				国内			
	山元	輸送	積地	海上	揚地	中継	輸送	PS
1. 微粉炭								
2. COM								
3. CWM-I (センタ方式)								
4. CWM-II (山元方式)								

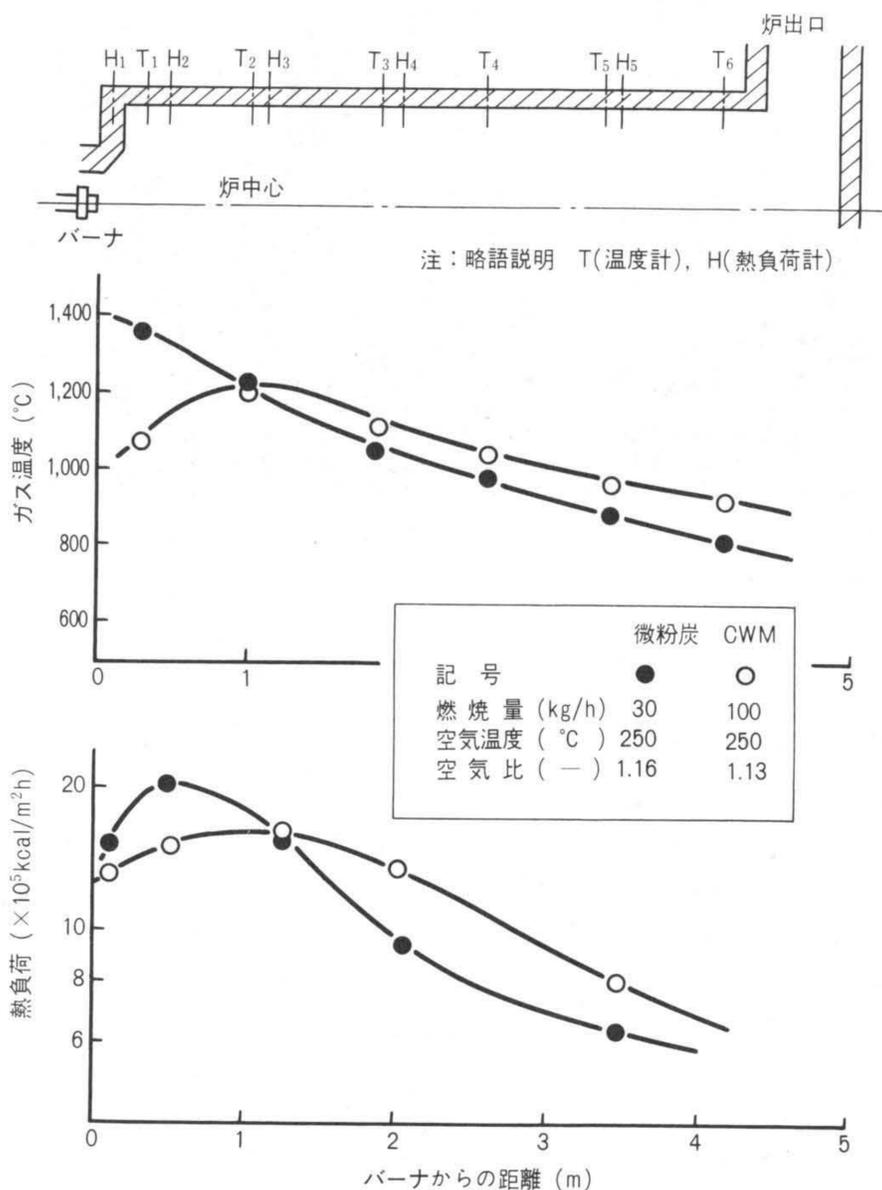


図15 ガス温度・熱負荷の分布 CWMの火炎は着火部で温度が低いが、その後急速な温度上昇がある。炉壁の熱負荷分布は、微粉炭に比べてより均等化されている。

- (2) 石炭バンカが不要になり、関連構築物が軽量化される。
- (3) 粉砕設備費及びその運転保守費が節減され、燃料の供給系及びその制御系が簡素化される。
- (4) 自然発火及び粉塵飛散防止の対策が不要となる。
- (5) 低NOx燃焼により、脱硝装置の負担の軽減が予想される。

反面、燃料中の水分のため排ガス量が増え、熱損失も増加するが、上記の利点を総合した経済性の評価が重要である。

#### 4.3 燃料コストの予測

燃料コストの構成要素は炭価、動力費、添加剤及び固定費である。動力費はプロセスの最適化によって低減が進められ、また添加剤についても、所要量の低減、原料の選定と見直しによるコスト低減を図っている。

### 5 結 言

以上、日立グループでのCWM技術の開発状況を中心に、興味あるCWMの特性について述べた。CWMの製造技術に関してはほぼ見通しがつき、ボイラ燃料としての利用面からの検討も一とおり終了して、問題点が摘出された段階である。今後、燃料システムとしての経済性を定量的に検討していく予定である。

また製造、輸送、貯蔵、燃焼を通じて、次のステップでは実証試験を進めるべきであると考え。この点については、ユーザー側の協力を得て実現に向け努力したい。更に将来は、脱灰技術と結びつけた新燃料システムの展開が期待される。

#### 参考文献

- 1) A. Andreasen : Kolloid Z., 50 (1930)
- 2) A. Einstein : Ann. Physik, 19, 289(1906)
- 3) 森, 外 : 化学工学, 20, 9 (1956)
- 4) H. Kuroda, et al. : 5th Sympo. on Coal Slurry Combust. (1983)