

東京大学生産技術研究所 ○張 東植 鈴木 吉哉  
工博館 充

I 緒言 ; 別報によれば、異常炉況を招いた原因がBコークスの高温劣化からくる細粒化によるものであり、高温劣化にはアルカリとソリュション・ロス反応が大きな役割を演ずるものと推察されたので、とくにこれらの要因にもとづくコークスの劣化を再現し、その役割を確認することを目的として基礎実験を行った。  
さらに、初期A・Bコークスおよび炉内残留コークスの組織・構造的特性を調査し、若干の知見を得たのでそれらあわせて報告する。

II 調査内容と方法 ; 反応による劣化はコークスを様々な反応率まで反応させ、反応後気孔率と反応後強度との関係を調べる。この関係を炉内残留コークスについても調査し、この両者を対比して、炉内残留コークスの劣化の程度を検討した。さらに反応劣化に対しては混合層の影響についても検討した。

アルカリによる劣化は、1100℃に加熱したKOHをN<sub>2</sub>気流中に蒸発させ、これを730～800℃に加熱したコークスに吸収させたときに、炉内でみられたような亀裂が生じ、その結果細粒化コークスの発生が再現できるかどうかを調べた。なおこの場合、アルカリ吸着量とマクロ亀裂・細粒化コークス発生率との関係も調べた。

実験供試料は第26次操業のA・Bコークス(以下これを単にA・Bと呼ぶ)を用いた。

III 実験結果 ; (1) BはAより反応性がよく、同一反応率での反応後強度はAよりBの方が低い。また、A・Bとも反応率の増大に伴って反応後強度は低下するが、Bは反応率10%近傍で急激な強度低下を示すのが特徴的である(図1)。なお、30%近くまで反応させた試料にはマイクロ・マクロ亀裂が全くみられなかつた。(2) 混合層はore/cokeの増大に伴って反応率が增大し、その分だけ強度は低下するが、それ以外の劣化要因を持たないことがわかつた。(3) BはAに比べ気孔率が高く、いずれも反応率の増大につれて気孔率の増大がみられる。また、反応後気孔率と反応後DI指数との間にはかなりよい相関がみられ、A・Bとも1つの曲線で表わされる(図2)ことから、気孔率が同じであれば、コークス品種に関係なく小型DI指数で表わされる強度は同じということになる。(4) 0.6%(C-6層相当)以下のアルカリ吸着率でも、炉内残留コークス中にみられた状態に酷似の黒色化と亀裂発生ならびに細粒化コークスの発生が認められた。またこの亀裂と細粒化コークスの発生率はアルカリ吸着量の増大に伴って強まる。

IV 顕微鏡観察 ; 炉内残留コークスのマイクロ亀裂の発生場所はオイル・コークスの周辺と等方性のビトリニット成分とに限定されるようにみられた。マクロ亀裂は塊にストレートに入るものと、表面にそつて円弧状に入る形態とに大別され、前者は活性・不活性成分を問わず亀裂がストレートに入るが、後者は粗大な不活性成分と活性成分との境界およびビトリニット組織からなる気孔壁内に選択的に入るのが一般的である。

基礎実験試料のマイクロ・マクロ亀裂の発生状況も炉内残留コークスと同様の傾向が認められた。

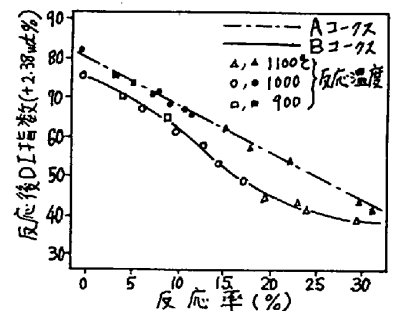


図1 コークスの反応率と反応後DI指数との関係

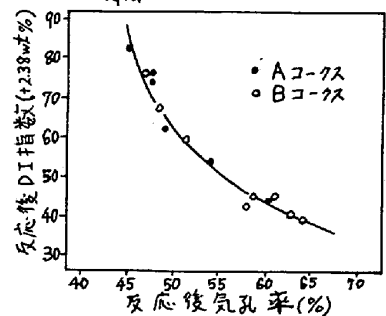


図2 反応後気孔率と反応後DI指数との関係(基礎実験試料)

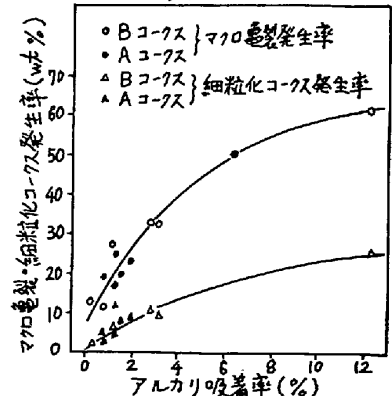


図3 アルカリ吸着率と亀裂及び細粒化コークス発生率との関係