

回収ボイラの炉内脱硝技術による低 NO_x 化

Application of In-Furnace NO_x Removal System for Recovery Boiler

技術本部 徳田 君代*¹ 日野 裕一*²

徳永 喜久男*³

原動機事業本部 荒川 善久*⁴

長崎造船所 馬場 是崇*⁵

近年、回収ボイラでは、黒液エバポレータの性能向上による黒液濃度の上昇が著しい。これに伴いチャーベッドでの燃焼温度が高まり、NO_x 濃度の上昇が問題となっている。本研究では、現状のチャーベッド近傍の空気量を減じ、チャーベッド燃焼で発生する NO_x の還元強化を図った。さらにその上部に減少空気分を四次空気として投入し燃焼を完結させる、炉内還元脱硝による NO_x 低減法の有効性を検討した。実証試験の結果、四次空気を 8% 投入することによって、約 30% の NO_x 低減効果が得られ、回収ボイラにおける炉内還元脱硝法の有効性を確認した。

Recently a remarkable rise of black liquor concentration is seen in a recovery boiler due to the improvement in performance of the black liquor evaporator, causing the combustion temperature at charbed to rise, and giving rise to the problem of high NO_x concentration. In this research the air content at the proximity of the current charbed was reduced to promote intensive reduction of NO_x generated at charbed combustion. Further, investigation was carried out on the validity of NO_x reduction using the furnace reduction and denitration methods by feeding the quadratic air equivalent in volume to the reduced air to allow complete combustion. The result of the test shows approximately a 30% reduction of NO_x by feeding 8% quadratic air, confirming the validity of furnace reduction and denitration in a recovery boiler.

1. ま え が き

最近の回収ボイラにおいては、黒液中固形分濃度の上昇が著しい。これに伴い炉内温度が高まり、この結果として、発生 NO_x 値の上昇が問題視されつつある。

現状の回収ボイラでは、燃焼温度が 1 200~1 300℃ 程度と低く、チャーベッドの主燃焼域に、一次、二次で弱い還元燃焼、及び三次の燃焼空気が投入され、火炉中間部では酸化燃焼が行われている。このため、発生 NO_x のほとんどは燃料中の窒素分に依存するフューエル NO_x で占められるとともに、発生 NO_x の還元作用はほとんど期待できない。

この場合の低 NO_x 化対策としては、主燃焼域の空気比条件を更に強い還元雰囲気とし、主燃焼域での発生 NO_x を上部での還元反応によって脱硝を行う、炉内還元脱硝法が有効と考えられる。

また、本方法では黒液中固形分濃度増に伴う炉内温度の上昇は、更なる低 NO_x 化を可能とする。

本研究で、回収ボイラにおけるこの炉内還元脱硝法の有効性を明確にするため、要素試験及び実証試験による NO_x 発生特性を調査した。

2. 炉内脱硝法の原理

図 1 に炉内還元脱硝法の概念図を示す。

現状の、一次、二次あるいは三次空気量を減じ、これらの減少空気量を三次空気の一部に、新たに四次空気として投入することにより、チャーベッド燃焼で発生する NO_x を四次空気投入までの NO_x 還元域で N₂ に転換（還元）させ、最終的には、四次空気により未燃分を完全燃焼させるものである。

本脱硝効果に関連する反応は、模式的には、次のように考えられる。

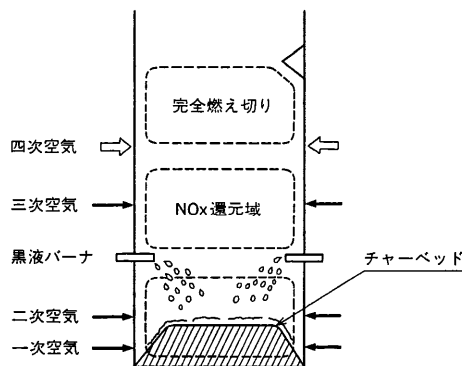
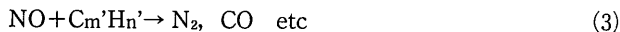
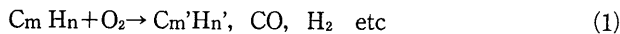


図 1 低 NO_x 燃焼法の概念図 炉内脱硝による NO_x 低減の概念原理を示す。
Concept of low NO_x combustion system

ただし、NO 還元域での NO から発生する窒素含有化合物を代表的に NH₃ とする。

NO 還元域では



未燃分除去域では



ここで C_m'H_n'は炭化水素ラジカルを示す。

すなわち、未燃の炭化水素ラジカルと NO の反応により、N₂ あるいは中間生成物としての NH₃ などへ転換する。NH₃ は NO への転換となるが、さらに上記反応で N₂ への転換を期待する。

*1 長崎研究所火力プラント研究推進室長

*2 長崎研究所火力プラント研究推進室主務

*3 長崎研究所化学研究室主務

*4 原動機技術センターボイラ技術部ボイラ技術二課長

*5 火力プラント設計部陸用ボイラ設計二課

また、未燃分除去工程での NH_3 は温度が低いほど、 O_2 濃度が希薄なほど、式(5)の反応を式(6)に優先させる効果を有する。

なお、式(2)及び式(3)の反応を進ませるには、 NO 還元域での温度が高いほど、また反応時間が長いほど有利となる。

3. 試験要領

3.1 要素試験

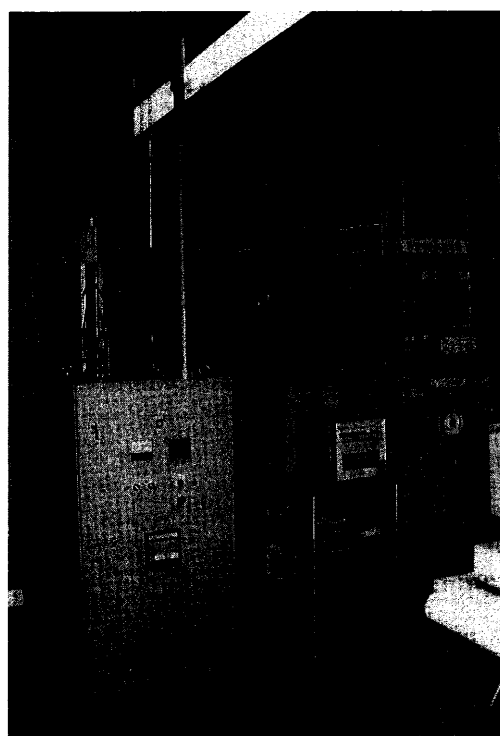
(1) 試験装置

黒液要素試験装置を図2に示す。

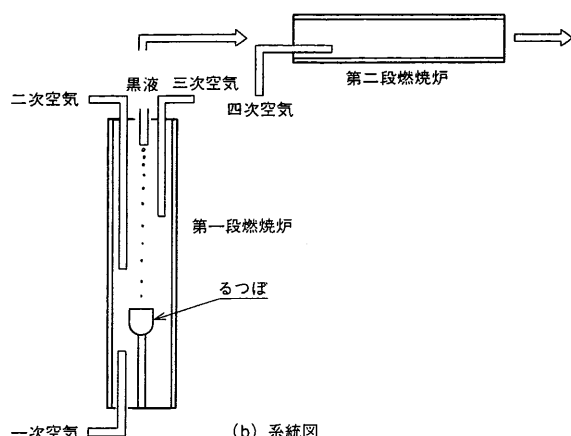
第一段燃焼炉（電気炉）は縦型管状の磁製反応管（ $ID\ 138 \times L\ 800\text{ mm}$ ）のほぼ中心に磁製のつぼ（ $ID\ 100 \times H\ 100\text{ mm}$ ）を設置している。

上方から黒液を液滴状で連続的に落下させ、燃焼後のスメルドはるつぼ内にためる方式である。

燃焼用空気は下方及び上方の磁製管から投入し、燃焼排ガスは上方から排出し第二段燃焼炉へ送気される。



(a) 外観



(b) 系統図

図2 黒液要素試験装置 要素試験装置の外観及び系統を示す。
Test apparatus and flow diagram for reaction of black liquor

試験温度に保持された横型管状の磁製反応管（ $ID\ 60 \times L\ 1000\text{ mm}$ ）から成る第二段燃焼炉（電気炉）には、第一段燃焼炉からの排ガスと四次空気が供給され、燃焼を完結する。

(2) 試験内容

以下の内容について試験を実施した。

- ① 第一段燃焼炉空気比変化に伴う発生 NO_x 特性の調査。
- ② 燃焼炉温度変化に伴う発生 NO_x 特性の調査。

3.2 実缶試験

(1) 対象ボイラ

ボイラの主要目は以下のとおりである。

- 形式 三菱単胴型回収ボイラ
- 固形分処理量 $1\ 775\text{ t/d}$
- 蒸発量 262 t/h
- 蒸気圧力 104 kgf/cm^2
- 蒸気温度 515°C

(2) 試験内容

以下の内容について試験を実施した。また、試験条件を表1に示す。

表1 試験条件

Test condition for actual furnace

	ベース	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
一次空気量 (%)	41	←	←	←	←	←
二次空気量 (%)	39	←	←	←	36	39
三次空気量 (%)	20	15	12	←	15	12
四次空気量 (%)	0	5	8	←	←	←
四次空気投入位置*	—	A, B	C	D, E	C	C, E
Ex. O_2 (%)	2	←	←	←	←	←
黒液性状	L/N 混合*	←	←	←	←	L 材

*1 四次空気投入位置

A：下段のみ B：中段のみ C：下段+中段
D：下段+中段 E：中段+上段

*2 L 材：広葉樹 N 材：針葉樹

- ① 現状の運転条件下での NO_x 発生量の確認。
- ② 四次空気による NO_x 低減効果確認。
- ③ 四次空気吹込み位置の違いによる、 NO_x 低減効果の差異確認。

(3) 四次空気投入口

四次空気投入装置を図3に示す。

四次空気吹込み口は、既設の尿素台座（ $ID\ 90\text{ mm} \times 6\text{ 本} \times 3\text{ 段}$ ）を利用した。この部分に仮設送風機及び仮設配管を布設し、四次空気を投入した。

(4) 黒液性状

表2に供試黒液の性状を示す。

4. 試験結果

試験結果を図4, 5, 6に示す。

4.1 要素試験結果

図4に第一段燃焼炉の空気比及び第二段燃焼炉温度を変化させた場合の試験結果を示す。

(1) 空気比の影響

第一段燃焼炉の空気比により発生 NO_x 値は大きく変化し、 NO_x 値が最小となる空気比が存在する。

試験結果では、第一燃焼炉の空気比が約0.8~0.9のところ

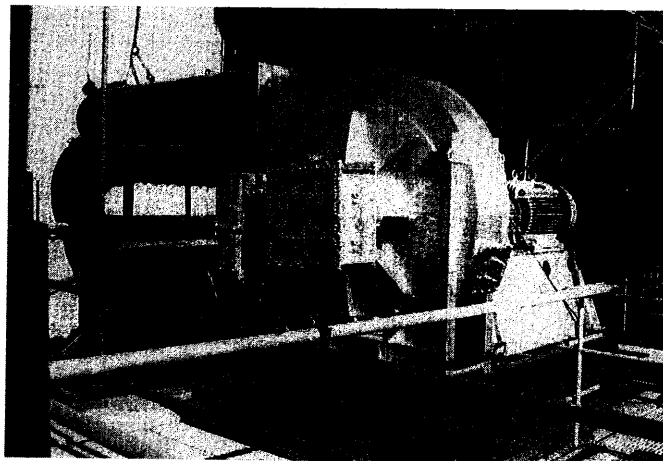
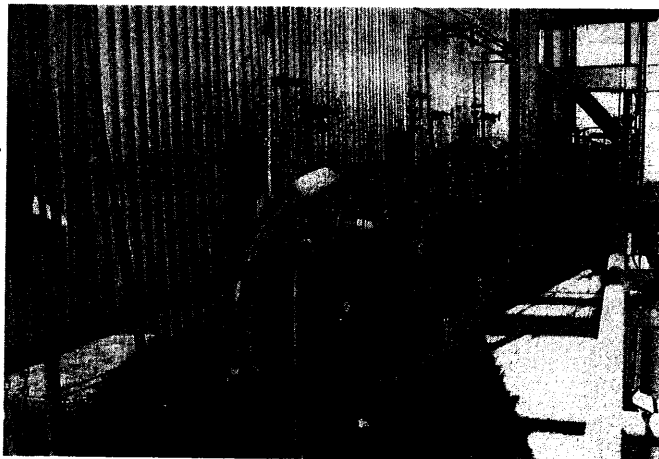
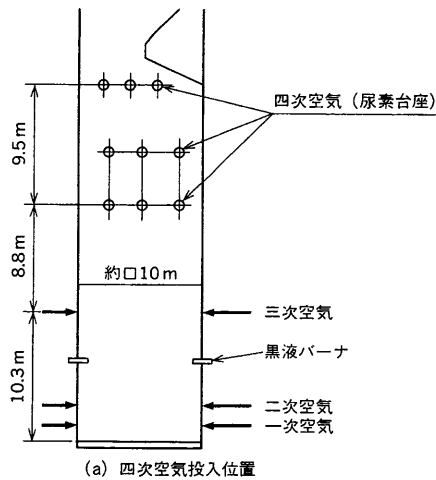


図3 四次空気投入装置 ボイラ内に投入する四次空気の投入位置、配管及び送風機を示す。
Position of fourth air inlet port, piping and blower

NOx は最小である。

(2) 燃焼温度の影響

第一段燃焼炉の温度を一定とし、第二段燃焼炉温度が1200～1300℃の範囲では、発生NOx値に顕著な差異は認められない。

4.2 実験試験結果

(1) 四次空気の影響

図5に四次空気比とNOx低減率との関係を示す。

四次空気量を増すと、すなわちチャーベッド及び火炉下部の空気比を減じ、NOx還元効果を図ることによって発生NOx値

表2 黒液性状

Analysis of characteristics of black liquor

試験項目 (単位)			試料		実効試験用黒液	要素試験用黒液
濃度	対原液	%	80.3	79.6	70.9	
比重	対原液	100℃	1.436	1.429	1.403	1.391
	対原液	110℃				
	対原液	120℃	1.427	1.421	1.378	1.378
	対原液	Max (130)℃	1.415	1.409	1.365	1.365
pH	対原液	21℃	13.1	13.2	12.57	12.57
総発熱量	対固形分	cal/g	3120	3110	3190	3190
灰分量	対固形分	%	54.4	53.8	55.50	55.50
膨化度	対固形分	ml/g	20.4	20.3		
元素分析	炭素	対固形分 %	32.6	33.1	32.6	32.6
	水素	対固形分 %	4.1	3.7	3.1	3.1
	窒素	対固形分 %	0.10	0.09	0.12	0.12
	全硫黄	対固形分 %	4.07	4.09	3.89	3.89
	燃焼性硫黄	対固形分 %	0.93	0.86	1.03	1.03
	不燃焼性硫黄	対固形分 %	3.14	3.23	2.86	2.86
	酸素	対固形分 %	4.73	5.22	4.79	4.79
	Na	対灰分 %	35.7	35.7	36.5	36.5
	K	対灰分 %	4.7	4.6	5.0	5.0
	Cl	対灰分 %	2.8	2.9	4.2	4.2
	CO ₃	対灰分 %	37.1	36.3	38.2	38.2
	SO ₄	対灰分 %	17.1	18.1	15.6	15.6

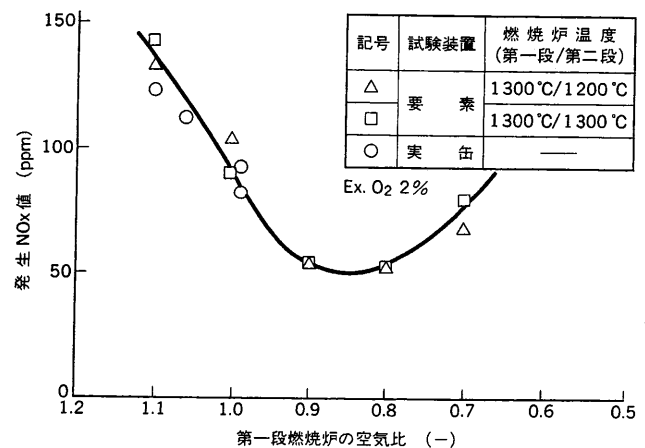


図4 空気比とNOxとの関係 第一段燃焼炉の空気比とNOxの関係を示す。
Relation between NOx formation and air ratio

は減少する。

今回の実効試験では、四次空気用の仮設送風機の容量から最大8%の四次空気を投入することによって、従来に比し約30%のNOx低減結果が得られた。

(2) 四次空気投入位置の影響

図6に四次空気投入口までの燃焼ガスの滞留時間とNOx低減量との関係を示す。

滞留時間に比例して、すなわち四次空気投入位置を下段よりも上段の位置に移動することによって、NOx低減率は増加しており、四次空気の投入位置はできるだけ、三次空気投入位置から離す方が望ましいといえる。

ただし、未燃分の増加が予想され、これを考慮した適正な四

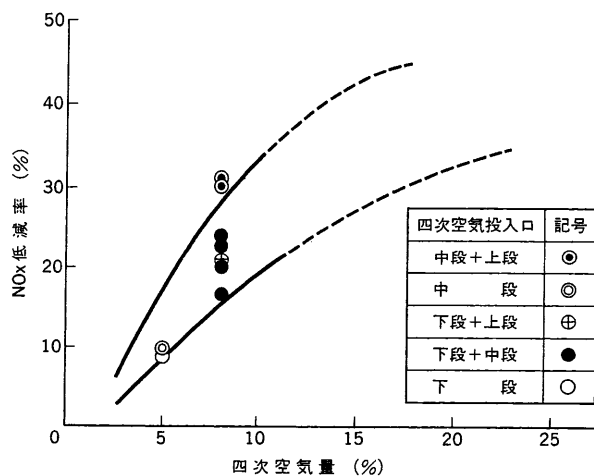


図5 四次空気量とNOx低減率の関係 四次空気量とNOx低減率との関係を示す。
Relation between NOx reduction and fourth air amount

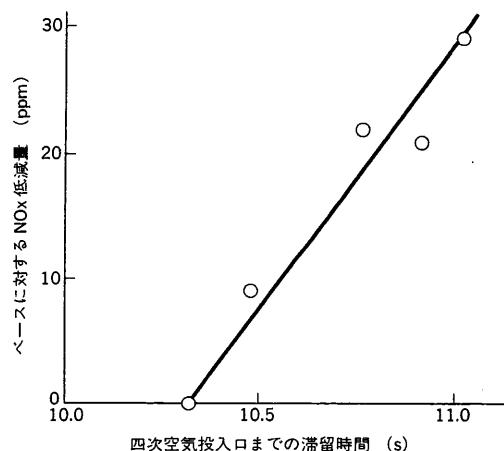


図6 滞留時間とNOx低減特性の関係 滞留時間とNOx低減率との関係を示す。
Relation between NOx reduction and resident time

次空気投入位置を定める必要がある。

(3) 要素試験結果との関係

図4において、実缶試験結果を○印で示す。

実缶試験時と要素試験時の供試黒液中窒素分が異なり、実缶試験での実測NOx値は窒素分比率で補正したものである。

この結果、実缶試験と要素試験結果はほぼ一致した特性曲線に位置しており、要素試験による結果が実缶を良く模擬しているといえる。

一方、今回の実缶試験では、種々の制約から四次空気投入量は8%までしか実施できなかった。

今後、四次空気投入量を20~25%程度まで増加し、三次空気を含めた火炉下部の空気比を0.9前後の運転条件にすることが可能であれば、図4のNOx発生特性から、NOx発生量を50ppm前後に、すなわちNOx低減率を約50%に達成できるものと推定される。

5. ま と め

新たに四次空気を導入し、チャーベッド燃焼域の還元強化を図った炉内還元脱硝法により、回収ボイラでの低NOx化の有効性が

明らかとなった。

試験結果の概要は以下のとおりである。

- (1) 今回の実缶試験では、既設尿素台座からの四次空気の投入によるNOx低減効果は顕著であった。
これにより、新たに四次空気を投入した、炉内還元脱硝法は回収ボイラにおいても十分適用可能であることが判明した。
- (2) 従来のベース運転条件に対して三次空気を減じ、その分を四次空気として投入することによって、四次空気量が8%の場合、約30%の脱硝効果が得られた。
- (3) 四次空気の投入位置は下段よりも中段が、さらに上段がNOx低減効果が大きい傾向が見られる。
これは脱硝還元のための滞留(反応)時間、あるいは四次空気投入位置でのガス温度等が関与しているためと考える。
ただし、燃え切り時間も考慮する必要がある。
- (4) これらの実缶試験結果は、これに先立ち実施した実験室規模の要素試験結果と良く一致しており、要素試験結果から最適四次空気量(約20%)時には、約50%以上の脱硝効果が得られると推定され、今後の実缶試験での検証が望まれる。