

高効率三菱ソーダ回収ボイラの計画と運転実績

Development and Operation Results of Mitsubishi High Efficiency Recovery Boiler

技術本部 立石正和*¹ 松本拓俊*²
菅啓史*³
原動機事業本部 荒川善久*⁴ 山本禎久*⁵
長崎造船所 前田隆之*⁶

紙パルプ工場でのCO₂とエネルギーコスト削減のため採用された高効率ソーダ回収ボイラは15年の実績を有している。一方、回収ボイラでの重要な課題である伝熱面の腐食や灰付着を改善していく上で、燃料黒液の性状は年々厳しい方向に変化しつつある。当社はこのような状況に適合した高耐食材料開発、ガス流れの改善並びに脱カリ装置の採用により回収ボイラの高効率化を計画、実用化した。これらの新技術を採用したボイラが計画どおりの良好な性能であることを確認した。

Fifteen years have passed since high-efficiency chemical recovery boilers were used in effective energy saving and reducing CO₂ emissions in paper mills. Black liquor features, however, worsened in corrosion and ash plugging. MHI developed and applied new high corrosion resistance materials, improved gas flow arrangement, and potassium removal equipment to meet requirements of the latest recovery boiler. This paper outlines the design and field operation of this latest recovery boiler.

1. ま え が き

近年のソーダ回収ボイラは高圧高温化並びに大容量化され、熱効率向上が図られてきた。一方、火炉や過熱器の腐食対策及び長期連続操業化は高効率ソーダ回収ボイラにとって重要な課題であるが、黒液性状の変化により腐食環境や灰付着性はより激しい方向に進みつつある。

当社では、これらの課題を解決すべく、火炉用 25 Cr 肉盛溶接技術及び過熱器用 25 Cr 系新耐食材料の開発とガス流れの改善についての検討を進めてきた。また、黒液性状の改善による灰付着並びに腐食対策として、K・Cl 濃度を低減するための独自の脱カリ装置を開発し、実用化した。

本報では、前述の新技術の研究開発成果とこれらを実機採用し平成 10 年 10 月に運開した最新鋭の高効率ソーダ回収ボイラである王子製紙(株)米子工場向け 2400 t/d 回収ボイラの特徴と運転実績を紹介する。

2. 高効率ソーダ回収ボイラの設計上の配慮点

最近の回収ボイラは、単胴形で蒸発器を廃止し、節炭器を大型化した形式が主流となり⁽¹⁾、米子工場に新設の回収ボイラもその一つである。本ボイラの構造を図 1 に示す。本章では高効率回収ボイラを設計する上で配慮すべき点について述べる。

2.1 火 炉

火炉では炉壁下部の腐食環境が最も厳しく、黒液の高濃度化による火炉管のメタル温度上昇並びに硫化度、K・Cl 濃度の上昇で、腐食環境がさらに厳しくなるとともに NO_x 濃度も上昇傾向にある。そのため、更なる高耐食材料の採用や空気投入法の改善による炉内脱硝技術が要求される。なお、炉内脱硝技術については数年前より実用化されており、十分な性能が得られている⁽²⁾。

2.2 過 熱 器

過熱器は蒸気条件の向上だけでなく、黒液中の K・Cl の増加に伴い耐食性の十分ある材料を選定する必要がある。また、炉天井か

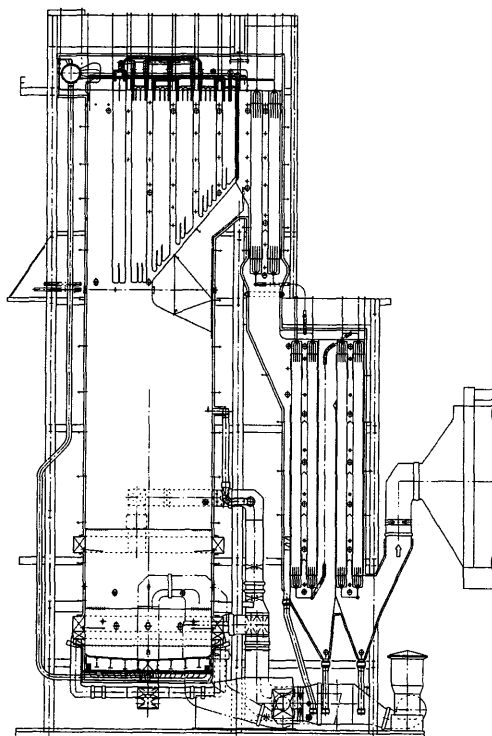


図 1 ボイラ計画図 米子工場 1 号回収ボイラの側面図を示す。
Boiler basic plan (side sectional view)

らの付着灰落下による火炉出口スクリーン管の損傷を避けるため、最近の回収ボイラでは火炉出口スクリーンが廃止され、過熱器へのふく射熱が増大している。

このことも過熱器の腐食環境がより厳しくなっている要因の一つである。

さらに、ダストトラブル軽減のため、プラテン形過熱器の採用やスツップロウの適正配置も重要である。

*1 長崎研究所化学研究室主務

*2 長崎研究所第一実験課

*3 長崎研究所第二実験課

*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 原動機技術センターボイラ技術部ボイラ技術二課

*6 火力プラント設計部陸用ボイラ設計二課長

2.3 節 炭 器

高温域の節炭器についても伝熱管の軸方向下向きにガスが流れるアキシアルフロー形とするとともにガス流れの偏流をなくし、灰のたい積を防止する必要がある。

3. 新材料の開発と実用化

本ボイラでは火炉での還元腐食及び過熱器での溶融塩腐食に対処する目的で、次の新材料を開発し採用した。

3.1 火炉用 25 Cr 肉盛材料

還元性のスメルトあるいは硫化水素によって厳しい腐食環境にある火炉壁下部に対して、18 Cr 肉盛は 30 年以上にわたり、多くの実缶に採用されてきた。しかし、近年の更なる腐食環境の悪化に対し、18 Cr 肉盛材より耐食性に優れた材料のニーズが高まったことにより、25 Cr 肉盛材を開発、実用化した。

図 2 に 25 Cr 肉盛管の断面マクロ組織を示す。火炉での還元腐食に対しては材料に Cr の添加が有効であるが、材料の靱性及び延性を劣化させる作用もある。そのため、開発材は Cr の添加だけでなく、Nb 等の微量元素を添加し材料組織を微細化した。これにより、25 Cr 肉盛材は 18 Cr 肉盛材の約 2 倍の耐食性を有し、かつ 18 Cr 肉盛材と同等の優れた靱性及び延性を確保した。

また、25 Cr 肉盛材の溶接後の組織はフェライト単相であるため、炭素鋼の母管と同等の線膨張率である。さらに、肉盛の場合には肉盛層が母管に溶け込むことにより、肉盛部と炭素鋼部の線膨張率の差がより少なくなる。これにより、肉盛管ではコンジット管（内管：炭素鋼、外管：オーステナイト系ステンレス鋼）に比べ、管表面の熱伸び差による発生応力が大幅に低下できる。

本開発材は高压高温回収ボイラにおいて、既に 2 年の実缶試験を実施しており、腐食減肉及び割れ等を発生することなく健全であることを確認している。

3.2 過熱器用 25 Cr 系オーステナイト鋼管

回収ボイラ過熱器管は、火炉直上のベンド部及び最終過熱器出口の最高温度で塩化による粒界腐食が厳しい環境にある。その対策として新日本製鐵(株)と共同開発した耐食材料が、25 Cr 系オーステナイト鋼管（低 C-低 Si-25 Cr-14 Ni-1 Mo-N-Fe bal.）MN 25 R である。本開発材は Mo 及び N の複合添加により粒界腐食の発生を防止するとともに、Si 量の低減により長時間使用後の靱性が改善されている。図 3 に示す腐食試験後の断面マイクロ組織から、本開発材では試験後も粒界腐食が発生していないことが分かる。また、図 4 に示すように腐食減肉量もごくわずかであり、

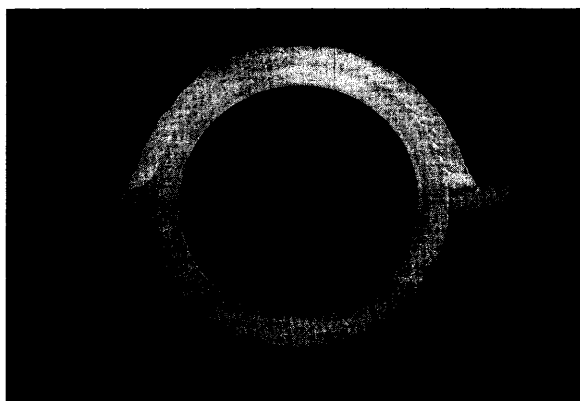
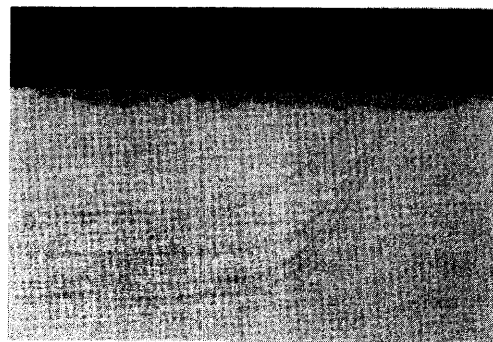
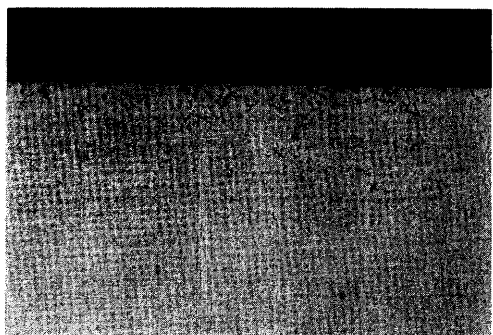


図 2 25 Cr 肉盛管の断面マクロ組織 25 Cr 肉盛管の断面マクロ組織を示す。
Macro structure of 25 % Cr overlaid welded tube



(a) 開発材



(b) SUS321

温度：570℃
ガス：50ppm SO₂-5% O₂-10% CO₂-N₂bal.
灰：5% K-3% Cl

図 3 腐食試験後のマイクロ組織 開発した 25 Cr 系オーステナイト鋼管の腐食試験後マイクロ組織を示す。開発材に粒界腐食は認められない。
Microstructure of austenitic stainless steels after corrosion test

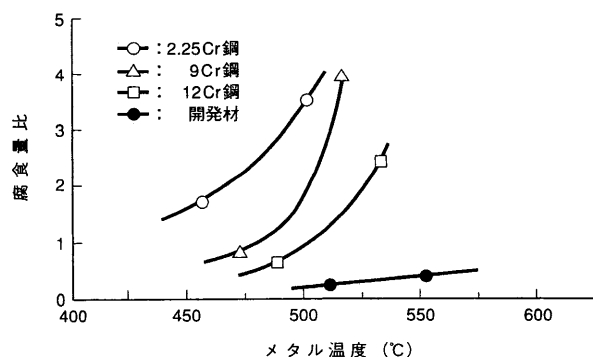


図 4 実缶腐食試験結果 開発材の腐食量を示す。比較材に比べ腐食量はごく僅かである。
Result of field corrosion test

優れた耐食性を有している。

本開発材は既に 3 缶の高压高温回収ボイラに使用されており、発電用火力設備の技術基準にも火 SUS 309 J 3 LTB として規格化もされている。

4. 脱カリ装置による灰付着性の改善

トロント大学の Tran らは回収ボイラ灰の伝熱管への付着性評価指標として Sticky 温度を提唱し、図 5 に示すように K・Cl 濃度が高い灰ほど低温で付着しやすいことを報告⁽³⁾している。図 5 から、灰中の K・Cl 濃度を低下させることにより、伝熱管への灰付着が低減可能なが分かる。また、K・Cl 濃度の低下は伝熱管の腐食抑制に対しても有効である。

そこで当社では、回収ボイラ灰成分の溶解度の差を利用して EP

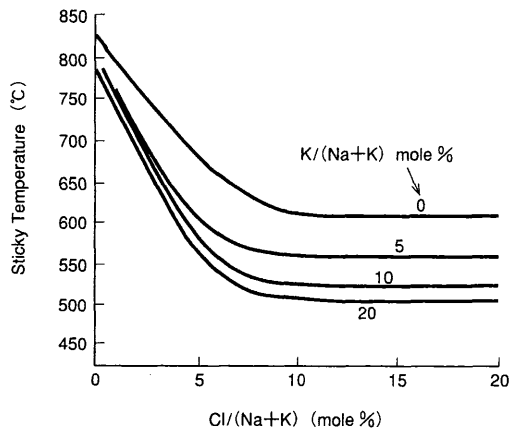


図5 Sticky 温度に与える Cl と K の影響 灰の付着性 (sticky temperature) に与える Cl と K の影響をトロント大学の Tran らがまとめたものを示す。Cl と K の濃度が高くなると sticky temperature は低くなり、低温で付着しやすくなる。
Effect of chloride and potassium on deposit sticky temperature

捕集灰から K と Cl を選択的に同時に除去する低温型脱カリ装置を開発した。本装置は既に実機でも採用しており、本ボイラにも適用している。

4.1 K・Cl 除去のメカニズム

回収ボイラ灰成分である Na_2SO_4 - K_2SO_4 - NaCl 系塩の溶解度曲線を図6に示す。図6から、 NaCl 及び K_2SO_4 は温度が変化しても溶解度は余り変化しないのに対して、 Na_2SO_4 は 30°C 以上ではほぼ一定の溶解度であるが、 30°C 以下では急激に溶解度が低下して、10 水塩として析出してくることが分かる。したがって、EP 捕集灰を 30°C 以上の水に溶解させた後、少なくとも 15°C 以下の低温にすると、 K_2SO_4 と NaCl は水に溶解したままであるが、 Na_2SO_4 は 10 水塩として析出してくる。この結晶と溶液を分離することによってパルプ製造過程の蒸解に有用な Na を回収した上で、K と Cl を同時に効率的に分離及び除去することが可能となる。

4.2 低温型脱カリ装置のシステム

低温型脱カリ装置の装置系統図を図7に示す。本装置は主にスラリー化槽・析出槽・固液分離する脱水機から成る。

スラリー化槽では、EP 捕集灰に対してほぼ当量の水を加えてスラリーとして K_2SO_4 と NaCl を十分に溶解すると同時にジャケット

ト冷却によって、 $40\sim 45^\circ\text{C}$ まで間接冷却する。また、EP 捕集灰中に Na_2CO_3 が多い場合は Na 回収率を高めるためにスラリー化槽で硫酸を加えて Na_2CO_3 を Na_2SO_4 に変化させる。

析出槽ではこのスラリーに水を加えて 15°C 以下に冷却する。これにより、 Na_2SO_4 が $100\ \mu\text{m}$ 程度の大きさの 10 水塩結晶として析出する。この時点での水も含めた添加水の全量は EP 捕集灰 1 に対して $1.8\sim 2.6$ 程度である。

結晶が析出した溶液は脱水機に送られ、 Na_2SO_4 の 10 水塩結晶固体と、K・Cl が溶解している溶液に遠心分離される。分離された K・Cl 溶液は系外に排出し、結晶は希黒液に溶解して回収する。

4.3 低温型脱カリ装置の特徴

- (1) K と Cl を同時に高効率で除去可能。
- (2) Na_2SO_4 の 10 水塩結晶が約 $100\ \mu\text{m}$ と大きく、固液分離が容易。
- (3) 蒸解に有用な Na の回収率が高い。

5. ボイラ伝熱面配置とガス流れの改善

5.1 伝熱面配置の特徴

回収ボイラでは、ガス偏流が生じると、熱伝達率の低下や灰付着などで伝熱特性にアンバランスが生じ、ボイラの性能低下の原因となる。そのため、ガス流れの流動解析を実施し、均一なガス流れとなるような伝熱面配置とすることが重要である。

本ボイラでは、次節に示すガス流れの流動解析結果に基づき伝熱面配置を改善し、伝熱面への灰付着を軽減するとともにボイラ全体のコンパクト配置化を実現した。改善後の伝熱面配置は従来形配置と比較すると次のような特徴がある。

- (1) 高温域にある 2 次節炭器を従来の裸管クロスフロー形から、1 次節炭器と同様のメンブレンパネルアキシャルフロー形に変更。
- (2) 大型パネルで構成されている 1 次節炭器を据付けしやすいよう低いレベルに配置。
- (3) 灰付着の軽減効果に基づき、1 次節炭器のスーツプロウ形式を抜き差し式のレトラクタブルから定置式のロータリへ変更。

5.2 ガス流れの流動解析結果

5.2.1 2 次節炭器部のガス流れの改善

図8(a)に 2 次節炭器部における水平煙道から垂直煙道への 90° ターン部の流動解析結果を示す。図8(a)左は従来形配置、(a)右

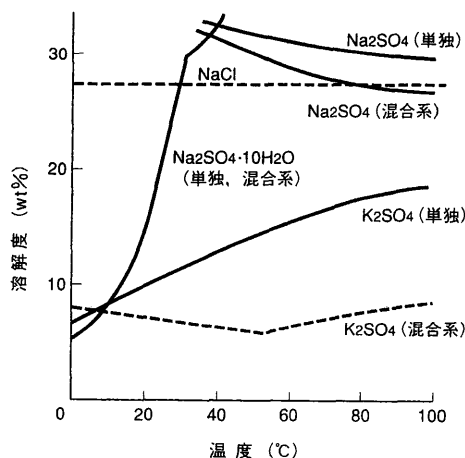


図6 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 NaCl の溶解度曲線
0 ~ 100°C における Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 NaCl の水に対する溶解度曲線を示す。
Solubility curve of Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 NaCl

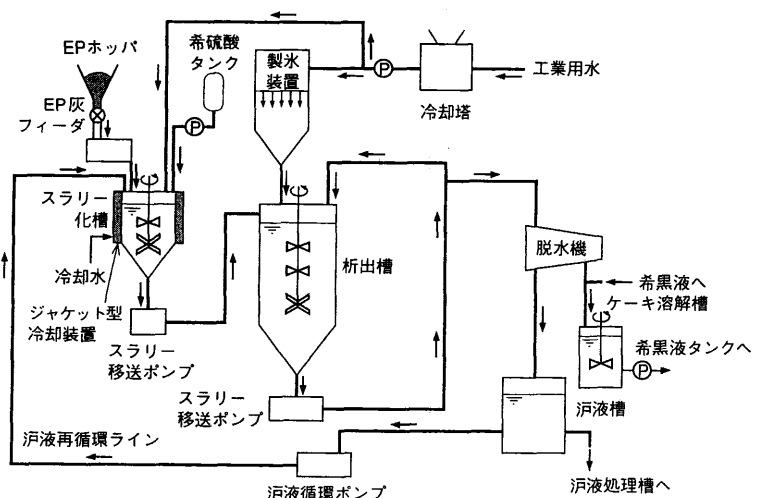


図7 脱カリ装置フローシート 脱カリ装置の装置構成を示す。
Flow sheet of potassium removal system

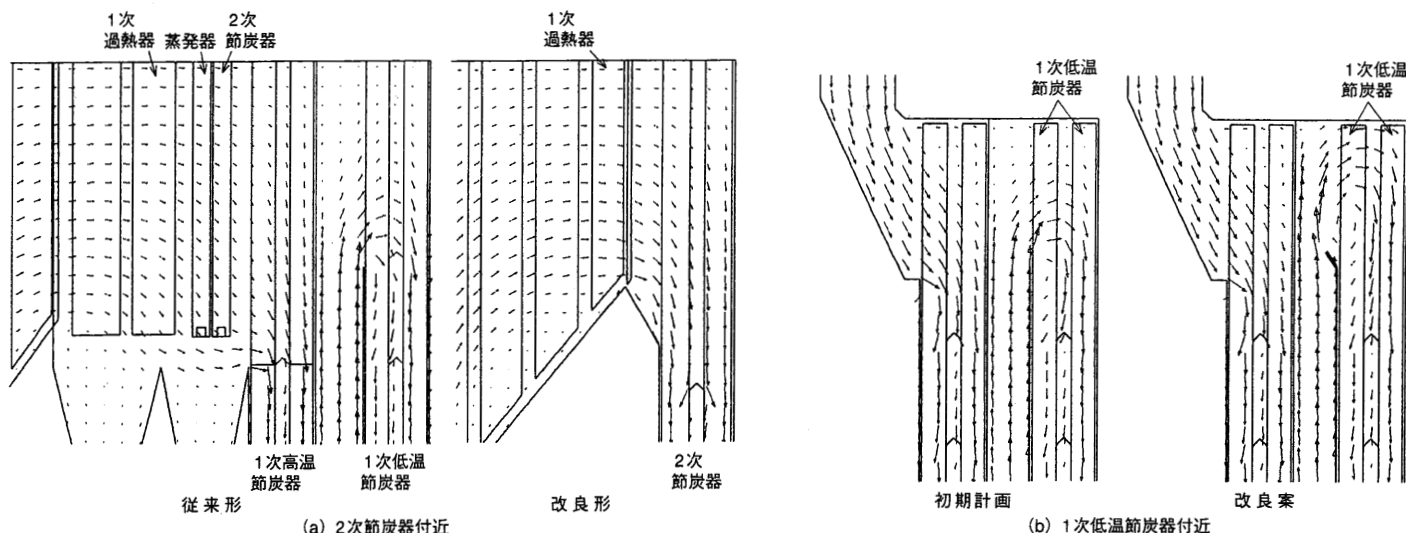


図8 流動解析結果(節炭器付近) (a)は2次節炭器付近の流動解析結果を示す。改良形では垂直煙道部の偏流が改善されている。(b)は1次低温節炭器付近の流動解析結果を示す。改良案では隔壁上端にキッカーを設置することにより、180°ターン後の偏流が改善された。
Results fo gas flow simulation of economizer

表1 ボイラ性能試験結果
Boiler performance test data

Boiler performance test data				
項 目		単 位	計画値	試験結果
固形物処理量		t/d	2 400	2 499
蒸発量		t/h	383	391
蒸気温度（過熱器出口）		℃	515	515
給水温度（節炭器入口）		℃	137	142
ボイラ効率 実測値				75.7
（HHV 基準）補正值		%	76.6	79.0
スメルト還元率		%	95	95.4
排ガス性状	O ₂ （節炭器出口）	%	2.8	1.5
	SO _x （煙突入口）	ppm（4 % O ₂ ）	≤50	2
	TRS（煙突入口）	ppm（4 % O ₂ ）	≤1.0	0.1
	NO _x （煙突入口）	ppm（4 % O ₂ ）	≤120	107
	ばいじん（EP 出口）	mg/Nm ³	≤50	26
過熱器スプレー量		t/h	8.8	24.3

は改良形配置の結果である。従来形では、急激なターンとなっているため垂直煙道部入口で偏流が生じている。一方、改良形では、2次節炭器入口部の空間が大きくなり、ガス流れが均一化された。

5.2.2 1次低温節炭器部のガス流れの改善

図8(b)に1次低温節炭器入口部の流動解析結果を示す。本部分はガス流れが180°ターンとなっていることから、初期計画では図8(b)左に示すように入口部での偏流が生じていた。これに対し、隔壁上端にキッカーを設置した改良案では、図8(b)右に示すように180°ターンの前半にはく離域が生じ、節炭器内でのガス流れが均一化された。

6. 運転実績

6.1 ボイラ性能

平成10年10月に実施した米子工場向けボイラでの性能試験結果を表1に、脱カリ装置試運転結果を表2に示す。

- (1) ボイラ効率は、排ガス中O₂濃度を計画値より絞れたこと等により、計画値76.6%に対して79.0%(計画条件への補正後)と高い値を達成できた。

表2 脱カリ装置試運転結果
Test run result for potassium removal system

試 運 転 結 果						
EP 捕集灰 処理量 kg/h	スラリー化槽 温度 °C	析出槽 温度 °C	水添加量比 (対EP 捕集灰 処理量)	脱K率 %	脱Cl率 %	Na ₂ SO ₄ 回収率 %
748	39.8	11.1	2.41	80.3(75)	90.8(90)	81.9(75)

注：()内数値は計画値を示す。

- (2) 環境値についても計画値を十分下回る良好な結果を得た。
(3) 低温型脱カリ装置についてはK除去率、Cl除去率、Na回収率共に高く、脱カリ装置の性能が十分に発揮されたことが確認できた。本装置の継続的な運転により伝熱管への灰付着の軽減とともに伝熱面の腐食の抑制が可能となる。

7. あとがき

今回報告した新技術は王子製紙(株)米子工場向け回収ボイラに適用し、従来技術に対しての優位性を確認できた。一方、長期連続運転については、もうしばらく運転した上で評価するべきであるが、運開より4箇月を経過した現在も経時変化は少ない。

また、当社は現在も省エネルギー・CO₂削減を推進すべく、更なる高圧高温化による高効率ソーダ回収ボイラを開発中であり、近くそれを適用したボイラを実用化する予定である。

終りに、本ボイラの計画、運転において御協力、御支援頂いた王子製紙(株)の関係各位に厚く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) 高塚ほか、世界最大級の高圧高温回収ボイラ、三菱重工技報 Vol.28 No.5 (1991) p.511~516
- (2) 徳田ほか、回収ボイラの炉内脱硝技術による低NO_x化、三菱重工技報 Vol.34 No.1 (1997) p.14~17
- (3) Tran, H.N., How dose a Kraft Boiler Become Plugged?, 1989 Kraft Recovery Operation 186 (1989)