回収ボイラのオーダーコントロール

東北製紙(株) 秋田工場 工 藤 茂
 バブコック日立(株) 技術部 川 田 伸
 設計部 西 本 重 一

Odor Controlled Kraft Recovery

Shigeru Kudo

Tohoku Paper Co., Akita Mill

Shin Kawada

Babcock Hitachi K. K., Engineering Dept.

Shigekazu Nishimoto

Babcock Hitachi K. K., Boiler Design Dept.

1. 緒 言

パルプ工場における公害は粉塵、廃液、大気汚染などがあり種々対策がとられてきているが、とくにクラフトパルプの場合独特の臭気に対する対策が必要となってきた。従来のクラフトパルプ工場で臭気の根源は1ヶ所にとどまらないが、回収ボイラの排煙中に含まれる硫化物によるものは量も多く、また遠方まで達する悪臭の原因となっていた。これらの硫化物は主として硫化水素 (H_2S) やメチルメルカプタン (CH_3SH)、ディメチルサルファイド (CH_3SCH_3) などに代表される有機硫化物である。厄介なことにこれらの硫化物が大気中に極く僅かな量が含まれていても人間の鼻に鋭敏に刺激して不快な臭気として感じられるものでその限界は $11 \times 10^{-4} \text{ mg/l}$ とし、また $12 \sim 30 \times 10^{-6} \text{ mg/l}$ ともいわれている。(注1) 回収ボイラで排煙の中にこれらの硫化物をもたらず根源はパルプ廃液を燃焼ガスと直接接させて黒液を濃縮するいわゆる直接接触式のエバポレータ (Direct Contact Evaporator) でありカスケードエバポレータやサイクロンエバポレータと称せられている機器がこれである。Direct Contact Evaporator の中で燃焼ガスは黒液と接触し、ガス中の顕熱により黒液から水分を奪って濃縮するが、黒液は同時に燃焼ガス中の SO_2 , CO_2 を吸収して pH が低下し、その結果黒液中の硫化水素、メチルメルカプタンなどが排ガス中に放出される。考えられる反応式には次の通りのものがある。

北米諸国 (アメリカ・カナダ) や日本では伝統的に Direct Contact Evaporator を使用するケースが多

く、また臭気対策を十分に行なってきたとはいえなかったが、近年になってアメリカでも臭気対策が色々検討されるようになった。まず最初に考えられたのは黒液を 100% 酸化することであった。酸化とは黒液を空気と接触させて硫化物を安定させ、Direct Contact Evaporator でボイラの排ガスと接触しても排ガス中に硫化物の飛散を防ぐようにするものである。しかし酸化装置で黒液を完全に酸化するのは困難があり、また故障の場合にはボイラ排煙中の悪臭を防ぐ手段がなくなってしまう。

このような欠点がない完全な悪臭対策としてアメリカのパブコック社では Direct Contact Evaporator をなくした回収ボイラを実用化し、これを Odor Control Unit (臭気をコントロールした回収ボイラ) として第1号機を Oregon 州の American Can 社の Halsey 工場向に完成させ 1969 年 9 月から運転に入った。この工場は回収ボイラのみならず、その他の悪臭源に対しても焼却などの方法で完全に対策を施したもので非常な成功を収めたと発表されている。(注2) この成功に力を得て B & W 社では第2号機を Container Corporation of America 社の Fernandina Beach 工場向の 1,000 T/D の Odor Control Unit を納入し、以降本年 9 月末までに第1表にみられるようにアメリカ・カナダで 20 基の Odor Control Unit が稼働または建設中である。

本邦では東北製紙(株)が秋田に新工場を建設するに当り従来あまり考えられていなかった臭気対策にも力を入れることで種々検討した結果、この Odor Control Unit を日本で初めて実現させることになった。本論文では Odor Control Unit について概要ならびに設計上の注意すべき点を述べることにする。東北製紙秋田工場の回収ボイラは 1971 年末運転開始の予定でその実績については改めて発表したいと考える。

第1表 アメリカ・カナダにおける Odor Control Unit 実績 (B & W)

工場名	国名	容量(T/D)	備考
American Can Co. Halsey, Oregon	USA	400	運転中
Container Corp. of America Fernandina Beach, Fla.	"	1,000	運転中
International Paper Co. Ticonderoga, N. Y.	"	500	運転中
Hammermill Paper Co. Erie, Penna.	"	748	
Western Kraft Corp. Albany, Oregon	"	600	運転中
Penobscot Paper Co. Great Works, Maine	"	590	
The Mead Corp., Escanaba Paper Co., Groos, Mich.	"	800	
Container Corp. of America Brewton, Ala.	"	600	
Brunswick Pulp Co. Brunswick, Ga.	"	1,100	
Hoerner-Waldorf Paper Product Co., Missoula, Montana	"	1,000	
Hoerner-Waldorf Paper Product Co., Missoula, Montana	"	500	運転中、ベンチュリを改造
International Paper Co. Mobile, Alabama	"	700	
Potlach Forest Co. Lewiston, Idaho	"	400	
The Northwest Paper Co., Cloquet, Minnesota	"	750	
Lincoln Pulp & Paper Co. Maine	"	364.8	
ITT Layonier Jesup, Ga.	"	1,100	
The Ontario-Minnesota Pulp & Paper Co., Fort France, Ontario	CANADA	590	
British Columbia Forest Product Ltd., Mac Kenzie, B.C.	"	800	
Kamloop Pulp & Paper Co., Ltd. Kamloop, B. C.	"	1,500	
Cariboo Pulp Co.	"	1,000	

(注) 1971年9月現在のもの

2. 回収ボイラの変遷

Odor Control Unit について述べる前に初期の回収ボイラから現在の近代的な設計に至るまでの歴史に触れてみたい。回収ボイラを分類する場合種々の方法があるがよく使われている言葉にアメリカ式とスカンジナビア式とがある。これは主として二次回収装置の装置の相異によるもので一般的にいえばアメリカ式は Direct Contact Evaporator 付きの回収ボイラに対し、スカンジナビア式はこれを附属しない形式を称している。この点 Odor Control Unit はスカンジナビア式に近いということができ、事実後述するようにスカンジナビアの経験を十分採り入れているものである。もともと 1930 年代にアメリカで世界で初めてのクラフト回収ボイラが出現した当時の設計は第1図に示すようなもので現在の近代的な設計のボイラに残る特色としては、壁に黒液をくっつけて燃焼するトムリンソン方式と 5° の傾斜をもつ炉底位のものである。このボイラでは黒液は多重効用缶で 70% まで濃縮し直接火炉で燃焼する方法がとられ、この点ではスカンジナ

第1図 初めて出現した当時のクラフト回収ボイラ

ビア方式といえる。しかし当時は多重効用缶に高压の蒸気を使っていたせいもあってスケールによる閉塞のトラブルが多かった。間もなくアメリカではサイクロン式やカスケード式などの Direct Contact Evaporator が発明され、この方式では多重効用缶で 45~50% まで濃縮すれば十分なのでスケールの問題も解決し急速に広まっていった。後にはベンチュリ・エバポレータースクラバも実現したがこれも Direct Contact Evaporator の一種である。回収ボイラそのものもその後数段の発展を遂げ今日のメンプレン構造の水冷壁、高压高温に適する火炉や過熱器の構造、大容量化などに発展している。

一方スエーデン、フィンランドに代表される北欧ではその当時燃料を東欧諸国からの輸入石炭に依存していた関係上熱効率の向上が最重点的に考えられていた。周知のごとく Direct Contact Evaporator での蒸発効率 α は 1:1、なのに対し、多重効用缶では例えば 4 重効用で 3.1:1、5 重効用では 3.8:1 というように蒸発効率がよく燃料費の節約になるので相変らず多重効用缶方式が使われスカンジナビア方式と呼ばれるようになった。

もちろん多重効用缶の設計やパルプ設備などの改善も行なわれ、加熱蒸気も低圧蒸気を使用することによってスケールのトラブルを少なくし、伝熱面積も十分に大きくとることなどによって長期の連操を可能ならしめる工夫がなされた。スカンジナビアではほとんどの回収ボイラがトムリンソン方式のスプレーを採用している関係もあり浮遊燃焼方式に比べて低濃度でも安全運転ができるので燃焼濃度も 60~63% に下げて運転されている。効率を上げるのでボイラ排ガス温度も比較的 low 125°C などが採用されたため低温腐食を防止するため铸铁ヒレ付き管の節炭器や空気予熱器が使われた。第2図はスカンジナビアにおける回収ボイラの例を示したものであるが、第2図(a)は初期の頃の

(a)

(b)

第2図 スカンジナビア方式のクラフト回収ボイラ

ボイラ, (b)は裸管吊下式の節炭器を備えた最近の回収ボイラを示している。

3. 火炉での燃焼

さきに述べたように Odor Control Unit の根本の概念は従来の回収ボイラで悪臭の原因となっていたサイクロン式やカスケード式などの Direct Contact Evaporator を無くすることである。では Direct Contact Evaporator を除去すればすなわち無臭化といえるかといえば必ずしもそうでなく、火炉での黒液の燃焼が適切でないと燃焼ガス中に硫化水素 (H_2S) が含まれてくる。幸い回収ボイラの火炉の温度 (約 $1,100^\circ\text{C}$) 附近では H_2S は発生し難い反応温度であるので燃焼を適切にすればほとんど H_2S を発生しない。適切な燃焼をするためには燃料に対して十分な空気量を供給するのは勿論であるが、空気に適度の旋回を与え、また燃焼温度を十分高く保つ必要がある。ボイラをオーバーロードで運転するとしばしば空気不足の状態

第3図 トムリンソン回収ボイラにおける空気量配分

を招き悪臭の原因となりかねない。回収ボイラの特性として炉底にチャーベッドを形成しているが、チャーベッドの形を整え、空気の配分が火炉一面に亘って一様になるような工夫が大切である。バブコック回収ボイラは第3図に示すように空気を1次, 2次, 3次の3つのゾーンから入れているが、1次空気はスメル트가流れるのに十分な温度を与えるのが目的であり、2次空気は壁についた黒液の乾燥のためとチャーベッドを整える役目をしている。3次空気はスプレーバーナの上部にあって完全燃焼を行なわせるものであるが、それぞれ適切に配列されたエアポートより炉内一杯に均一に配分されるようになっている。空気量比はプラントによって多少変わるが全空気量を100とすれば1次, 2次, 3次空気の割合は50:20:30位である。2次および3次空気は150~300 mm という高い圧力で炉内に吹き込み十分な旋回力を与えるとともに炉内の温度が各断面に亘って均一になるように設計されている。過剰空気率はボイラ出口で8%を目標としている。かくして適切に配列したエアポートから適切な量の空気配分を行なうことによって炉内で発生する H_2S は数 ppm のオーダーにすることが容易である。アメリカなどの実績によると1 ppm 以下という数字もある。数 ppm 程度の H_2S は煙突から拡散されて地上の人間には悪臭として感じることはないといわれる。

4. Odor Control Unit

B & W 社では Odor Control Unit を開発するに当り一番注意を払った点はまずシステムそのものが複雑になりすぎないこと、それに実績のあるものをでき

(a) サイクロンエバポレータ付

(b) Odor Control Unit

第4図 最近の大容量クラフト回収ボイラー

るだけ採り入れることであった。第4図(a)(b)はいづれも近代的な大容量クラフト回収ボイラの例であるが、(a)はサイクロンエバポレータ付、(b)は Odor Control Unit である。以下 Odor Control Unit の設計上の問題点について述べる。

(a) 火 炉： 火炉で噴射する黒液の濃度は Direct Contact Evaporator 付の場合 62~65% であった。これを多重効用缶で同じ位まで濃縮するとスケールのトラブルが急速に高まるので濃度を下げる必要があった。幸いスカンジナビアではほとんどがトムリソン方式の回収ボイラであり多くのユニットが 60% の濃度で十分安全に運転できることが永年の経験で確認されていた。中には 50% の濃度で 1 年以上も運転された実例もある。(BLRBAC^(注3)) では 55% 以上とされているがトムリソン方式の回収ボイラでは低濃度のため炉内爆発は 1 件もない。したがって Odor Control Unit では濃度を 60% (高くは 63%) を採用することとした。濃度が下ることによって火炉の入熱が変わるので多少炉の大きさ、過熱器、ボイラなどの伝熱面積の調整が必要だが、基本的には従来の回収ボイラと何ら変わる所はない。

(b) 節炭器、給水温度、排ガス温度： 従来のユニッ

トでは節炭器の後部に Direct Contact Evaporator という熱回収装置があったので節炭器への給水温度は比較的自由に選定できた。しかし Odor Control Unit では節炭器が最終の熱回収装置となるので給水温度や排ガス温度の選定は慎重を要する。たとえば給水温度を高くすれば排ガス温度が上がり、排ガス温度を下げれば伝熱面積が大きくなる。この関係を第5図に示す。給水温度は節炭器チューブの腐食を考えれば 125°C 以上が望ましい。一方排ガス温度を下げる意味から給水温度はできるだけ低いことが望ましいので通常 125~135°C を採用する。排ガス温度は従来は 150°C (ベンチュリ・エバポレータ・スクラバでは 83°C) であったが給水温度と排ガス温度の差はある程度とる必要があ

第5図 排ガス温度・給水温度と節炭器伝熱面積の関係

るので Odor Control Unit の場合 185~200°C とする。

後で比較を示すように排ガス温度が上ると排ガス損失は多くなるがボイラに持込む水分が少ないため水蒸気損失が減り、ボイラの全体効率も Odor Control Unit の方が高いという結果がでる。排ガス温度を多少高くしても節炭器の伝熱面積は従来のボイラに比べて6倍近くにもなるので設計上種々の検討がなされた。たとえばフィン付銅管などの採用も考えられたが、フィン付きの場合ダストの掃除が困難となることが懸念され、従来から実績のあった裸管の吊下形で、ラック・スート・ブローで十分掃除の出来る形とした。またバッフルによりガス流を何回流かに仕切り熱伝達効率を上げるようにしたが、バッフルがダストの掃除に邪魔にならない配置にしてある。第6図は高性能節炭器の一例を示している。

(c) 電気集塵器：電気集塵器は従来からも使用されてきたが、排ガス温度が 150°C から 185°C と上ったためと排ガス中の水分の減少によるダストの電気比抵抗の変化のため多少大き目の電気集塵器を必要とする。それにも増して注意が必要なのは Direct Contact Evaporator ではボイラから飛散するダストの 15~30% を捕集するが、これが無くなるので電気集塵器の設計の場合入口ダスト量を従来より高くとる必要があ

第6図 高性能節炭器

る。したがって出口のダスト量を同じに押えるとすれば集塵効率の良い電気集塵器を必要とする。またウェットボトム式とドライボトム式とがあるが臭気の防止という点でドライボトム方式が望ましい。

(d) SO₂ レベル：Direct Contact Evaporator では H₂S を発生する代りに SO₂ ガスを吸収する。とくにベンチュリエバポレータを使用した場合出口の SO₂ のレベルは零に近い。Odor Control Unit 方式ではボイラ出口の SO₂ がそのまま煙突から飛散することになるが黒液回収ボイラでは黒液中の S 分は Na と結びついて Na₂SO₄、Na₂S となりスメルトとして回収するので硫化度との関連もあるが SO₂ の濃度は 50~200 ppm 位に押えられるのでとくに問題にならない。

(e) 多重効用缶：Odor Control Unit では多重効用缶で黒液を 60~63% まで濃縮するいわゆる高濃度の濃縮装置を必要とする。日本のみならずアメリカでも従来までは多重効用缶では 50% が限度でそれ以上の高濃度になると急速にスケールトラブルが発生し、長期に亘って設計濃度が維持できないといわれてきた。1つにはアメリカなどの例にみるように加熱蒸気を 7~8 kg/cm²g という高いものを使用していたこと、伝熱面積が十分にとられていなかったことなどに起因するものであった。また材種の違いということもいわれている。北欧では 60~65% の高濃度の濃縮は常識であり、アメリカでも最近では Odor Control Unit の増加とともに常識化しつつある。とくにむづかしいといわれた Southern Pine でも大丈夫であるという実績がでている。(注4) 形式としては自然循環、強制循環何れもが採用されている。高濃度の濃縮部分は3つの部屋に仕切って一室は絶えず低濃度の黒液を流しておき、時々切り換えを行なうなどの工夫をしている例もある。洗滌の場合ドレンを稀黒タンクへ返すなど出来るだけ排水の量を減らすことが必要であろう。既設の多重効用缶の能力上昇のため 50% の黒液を受入れて 65% まで濃縮する コンセントレータが実用化されている。

(f) 黒液系統：第7図は Odor Control Unit の場合の黒液系統を示している。従来の Direct Contact Evaporator 方式に比べて濃黒液系統のポンプや弁類が減り操作が簡単になるであろう。またカスケード式などの場合のように洗滌のために黒液の噴射をとめたり、黒液系統を切り換えたりすることがない。多重効用缶は回収ボイラの運転とますます直結されるので多重効用缶出口の濃度の監視は十分に行なうことが必要である。通常ボイラ近くにも濃黒液の貯蔵タンクを置

くが、スカンジナビアの例からして3~10時間分位の貯蔵能力で十分であろう。タンク自体スケールの防止の意味でコニカルボトムがよい。蒸気ヒータはとくに必要としない。黒液の系統に直接蒸気吹き込み式のヒータを置いているが通常は使用しない。

(g) 経済性：第2表は黒液固形物処理量 560 T/D の回収ボイラで従来方式（サイクロンエバポレータ+電気集塵器）と Odor Control Unit とを性能面から比較したものである。臭気防止という一種の公害対策ではあるが、ラン

第7図 Odor Control Unit の黒液系統の一例

第2表 Direct Contact Evaporator 付回収ボイラと Odor Control Unit の比較

	サイクロンエバポレータ付	Odor Control Unit
黒液固形分処理量 T/D	560	560
黒液発熱量 kcal/kg	3,400	3,400
芒硝補給量 kg/トンパルプ	50	50
発生蒸気圧力 kg/cm ²	65	65
蒸気温度 °C	480	480
給水温度 °C	134.5	134.5
受け入れ黒液濃度 %	47	60
受け入れ黒液温度 °C	103	103
発生蒸気量 T/H	69.7	76.5
ボイラ効率 %	53.83	60.02
黒液濃度 %		
受け入れ	47	60
エバポレータ出口	66	—
パナ	65	60
排ガス温度 °C		
ボイラ出口	405	405
節炭器出口	350	185
エバポレータ出口	150	—
排ガス量 kg/H	152,000	143,000
m ³ /H	206,000	204,000
空気量 kg/H	110,500	113,500
m ³ /H	89,000	91,500
入熱（固形物 1 kg 当り） kcal/kg		
黒液固形物発熱量	3,400	3,400
空気予熱器	153	157
ミキシングタンクヒータ	2	—

黒液ヒータ	16	—
黒液顕熱	139	99
合計	3,710	3,656
熱損失 %		
乾ガス	4.32	5.70
空気中の水分	0.11	0.14
固形分中の H ₂	5.38	5.61
エバポレータでの蒸発水分	10.74	—
火炉での蒸発水分	9.44	12.17
放射損失	0.51	0.46
未勘定損失	2.50	2.50
スメルトの顕熱	3.95	4.00
補給芒硝還元損失	1.35	1.37
硫黄の還元損失	7.87	7.98
合計	46.17	39.93
ユーティリティー（差のあるもののみ）		
補助蒸気 kg/H		
空気予熱器用中圧	7,600	7,800
黒液ヒーター用中圧	550	—
ミキシングタンク用低圧	80	—
補機動力（設備容量） kW		
誘引通風機	370	370
黒液循環ポンプ	230	—
黒液ポンプ	19	19
黒液輸送ポンプ	15	15
電機集塵器用	150	170
合計	784	570
構造		
各部伝熱面積 m ²		

ボ	イ	ラ	2,760	2,760
過	熱	器	1,175	1,295
節	炭	器	380	2,440
空	気	予 熱 器	640	650

ニングコストの面、運転の容易さなどの点で従来方式に比べて秀れた点も多く見出せる。価格面では多重効用缶のコストの上昇はあるが、酸化装置の簡単化、ラニングコストの減少分を考慮すれば補えるものではないかと思う。回収ボイラ設備だけを比較すれば条件によって変わるが、コストの上昇は数パーセントに止まる。しかしこの方式の最大の利点は何といってもクラフト工場独特の臭気を防止できる点にある。

5. 東北製紙秋田工場の回収ボイラの概要

最後にわが国初めての Odor Control Unit を採用した東北製紙秋田工場の回収ボイラ設備の概要について記することとする。本工場の場合脱臭は多重効用缶、回収ボイラだけにとどまらず、工場全体について考慮されている。多重効用缶→回収ボイラについては今まで述べてきたようにスカンジナビア式を採り、多重効用缶に酸化装置を設置し、多重効用缶より発生する微量の臭気物質はロータリーキルンにて燃焼させる形をとった。黒液中の硫化物を除去し、減少すると黒液中の悪臭源であるメルカプタン等をおさえるとともに、多重効用缶での蒸発中および回収ボイラの黒液燃焼中に失われる硫黄や H_2S が減少する。黒液中の硫化物が増加して比較的安定なチオ硫酸塩になると白液の硫化度の上昇につながる。以下秋田工場の回収ボイラおよび多重効用缶の主な設計仕様について記する。

黒液固形分処理量	910 t/d
黒液濃度 (多重効用缶出口)	60%
黒液温度 (同 上)	100°C
黒液固形分発熱量	3,300 kcal/kg
芒 硝 補 給 量	50 kg/t パルプ
回 収 ボ イ ラ	
形 式	パブコック日立トムリンソン形 (Odor Control Unit)
蒸 発 量	125t/h
蒸気圧力 (SH 出口)	80 kg/cm ²
蒸気温度 (同 上)	480°C
給水温度 (ECO 入口)	134.8°C
電 気 集 塵 器	
形 式	SF 形ドライボトム (ガデリウス製)
容 量	189,000 Nm ³ /h
入口含塵量	15 g/Nm ³ dry
出口含塵量	0.3 g/Nm ³ dry

多重効用缶

黒液固形分処理量	910 t/d
稀 黒 濃 度	12.5%
稀 黒 温 度	75°C
濃 黒 濃 度	62%
濃 黒 温 度	100°C + α °C
形 式	スエenson 形強制循環 LTV 6 重効用 + 3 FC (石川島播磨重工業)

酸 化 装 置

形 式	日立造船スレート式
-----	-----------

黒 液 タ ン ク 類

稀 黒 タ ン ク	1,000 m ³ × 2 基
フ ォ ー ム タ ン ク	522 m ³ × 1 基
ソ ー プ タ ン ク	170 m ³ × 1 基
中 間 濃 黒 タ ン ク	320 m ³ × 1 基
濃 黒 タ ン ク	320 m ³ × 1 基
濃黒ストレージタンク	100 m ³ × 1 基

6. 結 言

以上臭気対策を目標としたクラフト回収ボイラの設計上の問題点についてのべてきたが、今後この種の回収ボイラの計画に当たっていくらかでも助けとなれば幸いと考えている。

参考文献その他

- (注1) KRAFT RECOVERY BOILER DESIGN FOR ODOR CONTROL, J. L. CLEMENT AND J. S. ELLIOTT, Presented to 4th Paper Industry Air & Stream Improvement Conference, Halifax, Nova Scotia, September 17, 1968.
- (注2) HALSEY RECOVERY SYSTEM REPORT FIRST YEAR OPERATION FOR ODOR CONTROL, J. D. BLUE AND W. F. LLEWELLYN, Presented to TAPPI Engineering Conference, Denver, Colorado, October 28, 1970.
- (注3) BLABAC: Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee.
- (注4) EVALUATION OF KRAFT LIQUOR CONCENTRATOR OPERATION, A. B. GROCE, JR. AND A. D. HARRIS, JR., Presented at TAPPI 23rd Alkaline Pulping Conference, Jacksonville, Florida, October 15—17, 1969.

(原稿受付 昭 46.11.6)