P 233.31 : P 763.2/.9.025

KP 工場回収ボイラー排ガス処理装置について—DE プロセス—

大昭和エンジニアリング㈱ 柿 谷 一 郎

Equipment for Environmental Improvement=Greenlite series DE Process for Deoderizing and Desulfurizing Recovery Boiler Flue Gases

Ichiro Kakitani

Daishowa Engineering Co., Ltd.

1. はじめに

KP 工場では硫黄を含む蒸解液を使用して、パルプ化を行うために蒸解及び洗浄で、また薬品を回収する過程での濃縮及び燃焼などの各段階において、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチル、二酸化硫黄、及びばいじんなどが発生する。これら各工程での悪臭の発生率は表 1 に見られるような発生率となっている。

表 1 でも分かるように KP 工場での悪臭発生の大部分は回収ボイラー工程で占められており、更にこれを大別すると、ボイラー火炉と直接接触式のエバポレーターの 2 カ所となる。

エバポレーターにより濃縮された黒液は炉内で残余の水分を蒸発させ、次に熱によって有機物を分解し、可燃性の揮発性物質と不揮発性の炭素及び無機薬品となり、前者は燃焼して熱を発生し、また炭素は硫酸ソーダとの間に還元作用が行われ、硫化ソーダが生ずる。濃縮された黒液は炉内の高温ガスに触れ、第 1 段の作用として、次の変化を起こす。

炉内温度が十分高く、相当量の過剰空気が存在するときは、生じた H_2S は次の変化を起こして燃焼する。

また、液中の NaOH は CO_2 と作用して Na_2CO_3 を生ずる。

なお、少量であるが、

を生ずる。

第 2 段の作用としては、有機物の分解により揮発性

表 1 工程別悪臭発生率

主な発生工程	発 生 率 (%)
蒸 解 工 程	15 ~ 30
洗 浄 工 程	5 ~ 8
エバポレーター工程	6 ~ 10
回 収 ボ イ ラ ー 工 程	40 ~ 50
キ ル ン 工 程, そ の 他	10 ~ 15

物質、遊離炭素及び無機塩類を生じる。揮発性物質は直ちに燃焼して、結局、 CO_2 と H_2O になるが、このうちに含まれる $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 、 CH_3SH 、及び H_2S 等の硫黄化合物が燃焼せずに空気中に放散されるときに悪臭源となる。これらの硫黄含有物が燃焼すると SO_2 を生ずることになる。

第 3 段の作用として、次の還元作用が生ずる。

この反応は硫酸ソーダと炭素とを混合し、温度 840℃ 以上に達しなければおこらない。そして 920~950℃ に達して、初めて反応速度が大となる。

回収ボイラーの煙道ガスは、クラフト工場最大の悪臭発生源である。この一因は黒液と、この高温の回収ボイラー排ガスをとを直接接させて黒液を蒸発濃縮する直接接触式エバポレーターのためである。悪臭成分は次式によって発生する。

図 1

また、回収ボイラーの燃焼不良の場合、煙道排ガス中に CH_3SH 、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ などがそのまま残留し、大きな悪臭源となる。

煙道ガスの悪臭は多い場合は 500 ppm の H_2S の発生が見られる。普通の場合は 100~200 ppm 程度であるが、適正な負荷で操業しているボイラーでは数 ppm のこともある。

表 2 噴射黒液粒子形状と悪臭発生量

粒子の大きさ	SO_2	H_2S	CH_3SH	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	$(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
粗	2.12	0.02	0	0	0
細	10.70	2.40	0.12	0	0.03

図 2 ベッド温度と H_2S 、 SO_2 フライアッシュの発生

図 1.1~1.3 は回収ボイラーからの H_2S 放出量に及ぼす負荷、排気中の O_2 量、固形分と空気との比の影響を示したものである。

回収ボイラーにおいては、ボイラー炉内に噴射する黒液の粒子の状態によっても悪臭の状態が異なるが、その関係については表 2 に示すように、粗い粒子で噴射されるとガス流に接触する黒液粒子の表面積が少なく、ガス中の H_2S の放出を低くおさえて臭気成分や SO_x の発生が少なくなっている。一方、細い粒子で噴射されると粒子面積とガス流との接触のチャンスが多く、 H_2S 及び SO_x などの発生量は多くなっている。

また、図 2 にも示されるように、炉内の燃焼温度に

よっても H_2S 、 SO_2 の発生量は影響を受けるが、炉内の温度 1,000°C を中心とすると、これ以下の場合には H_2S 、 SO_2 の発生は著しく上昇するという研究結果が発表されている。

直接接触式エバポレーターにおける悪臭成分の発生は気相と液相間の物質移動現象であって、黒液から見ると、ボイラー排ガス中から CO_2 、 SO_2 を吸収して、 H_2S 及び CH_3SH を放出する。この現象には物質の溶解度（又は蒸気圧）と装置が重要な要因である。 H_2S の発生には黒液の pH と Na_2S 濃度の二因子が大きく影響する。黒液中の Na_2S 濃度が 0.5 g/l 以下であると H_2S の発生はごく微量になるとされている。

H₂S の蒸気圧は pH が低下すると著しく増加するため、直接接触式エバポレーターにおいても、木釜や真空蒸発缶と同様に pH の低下が H₂S の発生を急増させる。黒液の pH は黒液自身の性質にもよるが、直接接触式エバポレーターでボイラー排ガス中の CO₂ を吸収して低下するので、CO₂ 濃度、吸収速度、直接接触式エバポレーターの形式、黒液の滞留時間等に大きく影響される。黒液の pH を 11.5~12.5 に高めると H₂S の発生は 1/10 に減少するといわれている。

2. 回収ボイラー工程の悪臭防止装置の概要

回収ボイラーの工程で発生する悪臭成分 SO₂、H₂S などを除去低減させる方法としては、装置的には次のような 5 つの方式が採用されている。

- ① DCE+EP+SCRUBBER
- ② LAH 方式 (Laminar Air Heater Type)
- ③ LAH+ACE (Laminar Air Heater+Air Contact Evaporator)
- ④ 2 次空気 LAH+ACE
- ⑤ L-ECO+EP

我が国では LAH 方式の回収ボイラーへの設置例はない。設置されている方式としては①と⑤で、我が国における回収ボイラー 180 基の中で、⑤の方式は約 11% が設置、又は建設中であるが、残りの 89% のボイラーについては、①の方式が取られているものと考えられる。

3. DE プロセスについて

DE プロセスとは排ガス中の SO₂、H₂S ガスをアルカリ液で同時除去するものであって、前述①の方式の排ガス処理装置である。

3.1 アルカリ液による H₂S の吸収

KP 工場の回収ボイラー排ガスにアルカリ液を接触させると、排ガス中の CO₂ の濃度、排ガス温度に応じて、さらにまた液濃度の変化に応じて液の pH は 9.0 以下になる。この pH の吸収液を循環使用して H₂S を吸収除去することは難しい事であるが、アルカリ液を補給して pH を 10 以上に維持すれば H₂S の吸収は可能である。しかしこの場合、排ガス中の CO₂ のために多量のアルカリがむだに消費されることとなる。従来 H₂S ガスの吸収は pH 10 以上のアルカリ液で行われており、pH 9.0 以下のアルカリ液を循環使用した場合、SO₂ の吸収は問題ないが H₂S の吸収は難しい。それは吸収液中の硫化物濃度に対して H₂S 平衡分圧が高く、さらに H₂S 平衡分圧は液の pH によって大きく変化するためである。

3.2 補給アルカリ源

補給アルカリ源としてはカセイソーダ、炭酸ソーダなどが考えられるが、パルプの蒸解に使用される薬品の回収工程で生ずる緑液、弱液、白液などの pH 12 以上のアルカリ液の使用が考えられる。これらの液の主要成分は硫化ソーダとカセイソーダ又は炭酸ソーダであり、H₂S の吸収のためのアルカリ源に使用できれば新たなアルカリ液の補給がいらないため、薬品コストはほとんど必要なく、また薬品回収工程内のアルカリバランスを崩すこともなく好都合である。しかし、緑液、弱液、白液中には多量の硫化ソーダ、硫化物が含まれているので、これらの液が pH 9.0 程度になると H₂S の吸収どころか逆に多量の H₂S を放散してしまう。

3.3 硫化物の酸化

そこで pH を変えることによって H₂S 平衡分圧の低い気液平衡曲線を選ぶのではなく、pH できまった気液平衡曲線上で、それと同等以下の H₂S 平衡分圧を持つようにするには、液中の硫化物濃度を減少させなければならない。これには液の酸化が考えられる。液中の硫化物を酸化して、チオ硫酸ソーダ、ボウ硝などに変化させれば液中から H₂S が放散することはない。しかし、硫化物の酸化は難しく、例えば弱液中の硫化物を空気酸化して 90% 減少させるに数時間ないしそれ以上かかり、酸化槽が非常に大きくなってしまう。また、加圧酸化も考えられるが、酸化のための動力が大きくなり酸化コストが高くなってしまう。

DE プロセスでは硫化物の酸化に対して有効な触媒を用いることによって硫化物を常圧で空気だけで簡単に酸化している。この触媒は液中に 30 mg/l 以下の微量で十分であり、10 mg/l 程度でも十分に効果がある。この程度の微量存在するだけで、硫化物の酸化を速やかに行うことができる。また、この程度の触媒量がパルプ製造工程に混入しても全く影響がないことも確認されている。さらに触媒は入手し易く安価なものである。無害で取扱うことができるものである。

3.4 DE プロセスのテストプラントの結果

図 3.1~3.4 は、荏原製作所によりテストプラントを使用し、実際の回収ボイラーの EP 出口排ガスを通して実施した結果について示したもので、以下これについて説明する。

図 3.1 は吸収液として触媒添加の炭酸ソーダを用いた場合の (pH 9.0) の H₂S の吸収結果を示している。H₂S の除去率は 80% 以上、出口ガスの H₂S 濃度は 40 ppm 以下とすることができた。なお、排ガス中の SO₂ は 90 ppm 以下で、テスト中の出口の SO₂ 濃度は

図 3.1

図 3.2

図 3.3

図 3.4

1.0 ppm 以下であった。

図 3.2 と 3.3 は触媒添加の炭酸ソーダを吸収液とし、(pH 9.0), アルカリの補給には緑液を使用し、空気曝気を併用した場合の H_2S の吸収結果を示している。 H_2S の除去率は 95% 以上、出口ガスの H_2S 濃度は 1.0 ppm 以下とすることができた。排ガス中の SO_2 は 100ppm 以下であったが、出口ガス SO_2 濃度は 1.0 ppm 以下であった。

図 3.4 は吸収液として触媒添加の炭酸ソーダを用い (pH 9.0), アルカリの補給には弱液を使用し、空気曝気を併用した場合の H_2S 吸収結果を示している。 H_2S の除去率は 95% 以上で、出口ガス H_2S 濃度は 1.0 ppm 以下とすることができた。排ガス中の SO_2 濃度は 1.0 ppm 以下であった。

なお、 H_2S の分析は JIS-KO-108 による吸光光度法 (メチレンブルー法) を用い、排ガスのサンプリングはメチレンブルー法によるガス吸引中に、捕集袋 (1.0 l), 又は注射器で捕集して分析に供した。

吸収及び酸化の反応は下記の通りである。

4. DE プロセスの構成機器

DE プロセスの構成要素としては、吸収設備と、酸化設備とに分けられる。

4.1 吸収設備 (図 4)

吸収塔は排ガスの冷却、整流、除じん、吸収、ミスト分離の各機能を備え、1 塔にすべてが組込まれている。冷却部は高温の排ガスを、使用材料の耐熱温度以下に冷却するようにスプレーノズルが配置されている。

排ガスは塔内を上昇しながら整流され、吸収部へ導かれ吸収液と接触する。

吸収液は上部から供給されるが、高圧を必要としない。

吸収塔の底部へ集まった吸収液は、隣設する循環タンクへ自然流入する。

処理後の排ガスは多量の液滴、ミストを含むが、塔頂部のミストセパレータにより、ほとんど捕集される。

吸収塔は低圧損で運転でき、排ガスの負荷変動に対する追従性も良く、安定した性能を維持する。

4.2 酸化設備

循環タンクは常圧下で空気の吹き込みを行い、搅拌装置で少量の空気を短時間に分散し酸化を促進する。曝気ブローは低圧で運転されコンパクトである。触媒は微量で作用するので1日1回溶解タンクへ供給し、定量ポンプで吸収液中に添加する。酸化した吸収液は循環ポンプにより吸収塔へ送られ、吸収後循環タンクへ戻って再び酸化される。

5. DE プロセスの設備概要及び運転データ

DE プロセスによる排ガス処理装置の第1号機が昭和53年3月より大昭和製紙鈴川工場で運転に入っているため、その概要と運転状況等について説明する。

5.1 設備概要

- 5.1.1 名 称 洗浄式脱硫装置
- 5.1.2 型 式 目皿多段充てん塔
- 5.1.3 寸 法 $\phi 6,900 \times 27,000$ h
- 5.1.4 容 量 $200,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ($194,400 \text{ Nm}^3/\text{h}$)
- 5.1.5 充てん物 ポリプロピレン
- 5.1.6 圧 損 180 mmAq
- 5.1.7 L/G 5.0

5.2 DE プロセス保証値

5.2.1 SO_2

吸収塔入口 200 ppm 以上の場合 除去率 90% 以上
 吸収塔入口 200 ppm 以下の場合 20 ppm 以下
 但し、回収ボイラー出口にて最大 SO_2 濃度は 300 ppm 以下とする。

5.2.2 H_2S

吸収塔入口 200 ppm 以上の場合 除去率 80% 以上
 吸収塔入口 200 ppm 以下の場合 40 ppm 以下
 但し、回収ボイラー出口にて最大 H_2S 濃度は 300 ppm 以下とする。

5.2.3 ばいじん 0.09 g/Nm^3 以下

なお、吸収液 pH 9.0 程度にて運転されるものとする。

5.3 運転データ

5.3.1 使用前検査データ (S 53.4.10~4.11) (表 3)

図 4

5.3.2 SO_2 , H_2S 測定結果 (S 53.3.12~4.13) (表 4)

5.3.1~3.2 の各データは稼動直後の荏原での手分析によるものであるが、大昭和エンジニアリングの中央研究所及び大昭和製紙鈴川工場の環境保全課も立合って実施したデータも含まれている。

SO_2 は常に 90% 以上の吸収効率が確保できており、また H_2S も入口濃度の変動幅が大きく出ているが、吸収効率は 80% 以上が維持されている。

5.3.3 NO_x について

NO_x については燃料である黒液中の窒素分が $0.15 \sim 0.25\%$ と低く、更に燃焼温度が低いので、 NO_x 濃度は一般的に低くて 50 ppm 以下であることが多いといわれている。我々の測定結果でも $40 \sim 60 \text{ ppm}$ の値を得ている。

5.3.4 DE スクラバーによる脱臭効果

(1) 下表は3点比較、におい袋法による官能検査法を採用して工場環境保全課が行った結果で、官能法での希釈倍数は 10^5 倍が 10^4 倍となった。

(2) 機器分析（ガスクロ法）により得られた値について示すと、下表のような結果となる。表 5 でも示されるように、臭気成分では H_2S は大幅に低下するが、メチルメルカプタンは余り吸収がなされていない。

	53. 3.29	53.10. 6
入 口	316,200	237,140
出 口	56,200	4,217
効 率	82.2%	98.2%

表 3

測 定 個 所	スクラバー入口ダクト		スクラバー出口ダクト	
ダ ク ト 面 積 m^2	7.888		7.922	
温 度 $^{\circ}\text{C}$	137		72	
圧 力 mmAq	5.4		-1.9	
比重量 kg/m^3	0.805			
流 速 m/s	10.4	9.8	9.1	9.1
流 量 Nm^3/h (湿り)	198,000	187,000	205,000	205,000
流 量 Nm^3/h (乾き)	142,000	134,000	139,000	139,000
CO_2 %	13.4		13.0	
O_2 %	5.5		5.8	
N_2 %	81.1		81.2	
水 分 %	28.4		32.0	
ダ ス ト 濃 度 g/Nm^3	0.085		0.044	0.062
全硫黄酸化物濃度 ppm	216	363	6.0	6.0
硫 化 水 素 濃 度 ppm	294		11.0	14.0

表 4

測定月日	吸収液濃度 Mol/l		SO_2 濃度 (ppm)			H_2S 濃度 (ppm)		
	pH	Na 換算	入	口	出 口 効 率	入	口	出 口 効 率
3. 12		0.528	251	22	91.2	471	27	94.3
13		0.610	234	21	91.0	487	16	96.7
27	8.80	0.719	245	6	97.6	350	21	94.0
28	9.08	0.762	289	6	97.9	255	23	91.0
29	8.85	0.803	227	11	95.2	128	14	89.0
31	8.56	0.480	—	—	—	197	29	85.3
4. 8	8.60	0.314	185	3	98.4	106	8	92.5
9	8.72	0.456	—	—	—	186	9	95.2
10	8.76	0.626	120	8	98.3	134	12	91.0
12	8.79	0.721	—	—	—	346	33	90.5
13	8.77	0.657	290	6	97.9	239	13	99.6
平 均	8.77	0.575	239	12	95.0	276	23	91.7

表 5

日 時	測定個所	H_2S (ppm)	CH_3SH (ppm)	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (ppm)	$(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ (ppm)	TRS (ppm)	効 率 (%)
S 53	入 口	73.0	5.7	—	—	78.7	
11.24	出 口	4.9	3.2	0.2	—	8.9	89.5

5.4 ユーティリティについて

薬品使用量	25 kg/24 h
用水使用量	6 m ³ /h
電力使用量	294 kWh
緑液使用量	1.5~2.0 m ³ /h

5.5 吸収液の組成について

吸収液として GL を使用しており、GL の使用量は 1.5~2.0 m³/h で全量をディゾルバータンクへ戻している。吸収液の組成を下表に示す。

	入口液	出口液
Na ₂ CO ₃ g/l	73.0	4.52
Na ₂ S ₂ O ₃ g/l		8.12
Na ₂ SO ₃ g/l	31.0 (Na ₂ S として)	0.24
Na ₂ SO ₄ g/l		21.62
NaCl g/l	0.012	0.2
COD ppm		9,400
pH		9.1
比重 (20°C)		1.047

5.6 ランニングコストについて

薬品費 円/月	5,000
用水費 円/月	55,000
電力費 円/月	1,754,000
固定費 円/月	8,153,000
合 計 円/月	9,967,000
処理固形分kg当りコスト	0.49 円/BL solid

5.7 運転所見

- (1) 計装関係はボイラー中央制御室に集中しているため、運転監視が楽で人手がかからない。
- (2) 吸収液として緑液を使用しているが、アルカリバランス上では問題はないが、エア吹込み用のノズル詰りが若干問題となったが、ノズル径を大きくしてから問題は解決している。

(3) SO₂, H₂S の吸収に対する吸収液中のアルカリ濃度の許容範囲が大きいため、ガス量の変動や、ガス濃度の変動で効率は大きく動かない。

(4) 媒じん濃度は 0.09 g/Nm³ 以下を確保できている。ミストの飛散は塔上層部のエリミネーターで完全に除去されている。

(5) ブロー室及び攪拌機は十分な防音対策を実施したために境界線騒音にはほとんど影響しなかった。

(6) 稼動後ライニング材の目地の落下があり、休転修理したがその後は問題はない。

(7) 入口ガス冷却部、エキスパンション部に腐食の問題が若干あるが、各所の材質等の検討を行い改善を行っている。

6. ま と め

KP回収ボイラーよりの H₂S, SO₂ を同時除去する目的で、53年3月より稼動している DE プロセスについては、良好な除去効率を持って運転されていて設置効果は十分に満足できるものである。

引用文献

1. 環境対策、用水 紙パルプの製造技術全書
2. クラフト工場における回収工程の悪臭問題について AB, SVENSKA FLÅKTFABRIKEN
3. B & W 無臭気ボイラー バブコック日立リポート
4. 硫化水素と亜硫酸ガスの同時除去方法の開発 荏原技報
5. 同除去試験結果報告書 荏原製作所リポート
6. 大昭和製紙試験結果報告書 大昭和製紙、大昭和エンジニアリング中央研究所リポート