CHEMREC™ クラフト黒液回収ブースター

ヨタベルケン・エネルギーAB ルネ・ヒルストローム
スバンテ・ニルソン

CHEMREC™ Kraft Recovery Booster

Rune Hillström and Svante Nilsson
Göteborg Energy AB

Göteborg Energy AB in Sweden had developed the new black liquor recovery system, CHEMREC™, which is based on black liquor gasification.

The first commercial CHEMREC™ kraft recovery booster plant, capacity 3~4 t·DS/h at Frövifors Bruk in Sweden was successfully started up in May 1991 and the continuous operation was initiated in August the same year.

CHEMREC™ booster is one of the applications of the system and gives incremental recovery capacity expansion in mills where recovery boilers are undersized.

In the paper, the development history of CHEMREC™, the operating results at Frövifors are summarized and the new standard CHEMREC™ booster plant is introduced.

はじめに

クラフトパルプ製造工場における生産能力の向上を考える際、大きな障害となる問題点の1つに回収ボイラーの能力があげられる。現在、広く使われている Tomlinson 型の回収ボイラーは1930年代に開発され、基本的な技術は変更されていないがより大型化、高効率化することにより現在に至っている。しかし、投資金額も大きく処理能力の向上を計ることが難しいことなどから生産のボトルネックとなっている場合が少なくない。

弊社では従来からの回収ボイラーとは違い、黒液のガス化をベースとする新しいCHEMREC™ (ケムレック) 黒液回収法を開発した。このCHEMREC™ 法

の用途としては2種類考えられており、1つは小型の大気圧型ガス化装置を用いて既設回収ボイラーの能力不足分を補うブースター方式で(図1)、もう1つは既設の回収ボイラーの置き換えとして加圧型ガス化装置とガスタービン、排熱ボイラーとを組み合わせたコンバインサイクル方式である(図2)。

本稿ではブースター方式のCHEMREC™ について商業用プラントでの操業経験を含めて述べることにする。

背景

黒液をガス化するというCHEMREC™ 法は、もと

図1 CHEMREC™ ブースター

図2 CHEMREC™ コンバインサイクル

もとスウェーデンの鉄鋼業界での研究活動の中からでてきた副次的な技術であった。

1980 年代に SKF スチール社が高炉技術の代替とするための新しい製鉄プロセスの開発に携わっていた。そのプロセスの中では強力なプラズマ発生装置が中心的な役割を占めていた。そのような状況の中で同社がこの強力なプラズマ発生装置を使った潜在的な他の用途を探していた際に、黒液回収ボイラーの代替設備としての利用が可能のある候補として取り上げられた。

プラズマ発生装置は黒液の還元、ガス化のための熱エネルギー供給元として使うことが考えられた。

1983 年から炭酸ナトリウムの生成を極力おさえることを目的とした高温 (1,300°C) でのガス化テストが行われた。

その結果から、技術的には炭酸ナトリウム発生を低くおさえることが確認されたが、プラズマ発生装置の必要とする電力費は高いものであった。その後、1986 年には現在操作を行っているものと同じ 950°C でのガス化テストが供給液 300 kg・DS/h 程度の規模のパイロットプラントで行われた。その目的は以下にあげる点にあった。

- ① 反応器上部の最適設計の確立
- ② 反応器内部の最適なガス流のパターン確立
- ③ さまざまな種類の耐火材の耐腐食、侵食に対する情報収集
- ④ ガス冷却とスクラビングシステムにおける硫化水素の吸着度測定
- ⑤ さまざまな条件下での緑液の組成分析
- ⑥ さまざまな条件下での物質とエネルギー・バランスの確立
- ⑦ 高い炭素転換率と高い還元率を得るための条件の確立

すべてのテストは酸化剤としての空気を予熱するためにプラズマ発生装置を取付け、本質的には大気圧下で行われた。

このパイロットプラントのテスト結果から導きだされた結論は、ガス化は黒液からのエネルギーと薬品の回収に対し非常に有望な方法であるということであった。

このような経過をへて 1989 年スウェーデンのフレビーフォス (Frövifors) 社との間で最初の商業用プラントの納入契約が交わされた。

CHEMREC™ の黒液ガス化プロセス

CHEMREC™ での黒液のガス化は、あらかじめガスバーナ等で 950°C に昇温された CHEMREC™ リア

クタの上部から黒液をコンプレッサーからの圧縮空気 (これを 1 次空気と呼ぶ) で噴霧することによって行われる。

噴霧された黒液はリアクタ内の雰囲気温度でガス化し、分解される。

分解された黒液内の炭素の一部は酸化剤として送り込まれる 500°C に予熱された 2 次空気とリアクタ内で完全燃焼し、熱を発生する。

また、残りの炭素は蒸気と反応し、CO と H₂ からなる可燃ガスとなる。

炭素の完全燃焼によって発生した熱の一部はリアクタ内の温度を維持するのに使われるため、ガス化が開始されるとリアクタ内への外部からの熱の供給は 2 次空気が持ち込むもの以外には必要がなくなる。

また、リアクタ内の温度のコントロールは 2 次空気の供給量を調整することによって行う。

黒液をガス化した場合、ナトリウム化合物は以下の状態にあるとされている。

単原子 Na	ガス
NaOH	ガス
Na ₂ S	融液
NaOH	融液
Na ₂ CO ₃	融液

また、非ナトリウム化合物は以下の通りである。

CO	ガス
H ₂	ガス
CO ₂	ガス
H ₂ O	ガス
H ₂ S	ガス

こうして得られた生成物から主として Na₂CO₃、Na₂S からなる融液を分離し、ガス状生成物を急冷する。

急冷プロセスにおいていくつかの競合反応が起こるが、その中で重要なものを次に示す。

- ① $\text{NaOH}_{(\text{gas})} \rightarrow \text{NaOH}_{(\text{liq.})}$
- ② $\text{Na}_{(\text{gas})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{gas})} \rightarrow \text{NaOH}_{(\text{gas})} + 1/2 \text{H}_{2(\text{gas})}$
- ③ $2 \text{NaOH}_{(\text{liq., gas})} + \text{CO}_{2(\text{gas})} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{liq.})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{gas})}$
- ④ $2 \text{Na}_{(\text{gas})} + \text{CO}_{2(\text{gas})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{gas})} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{liq.})} + \text{H}_{2(\text{gas})}$

急冷することによって①および②の反応を促進し、Na₂CO₃ の形成を抑制できる。

プロセスの概要

CHEMREC™ 法の心臓部はクエンチクーラーを内蔵した噴流床式黒液ガス化リアクターである。

エバポレーション・プラントから送られる黒液はフィルターによりろ過され、粘性を低くして噴霧を容易にするために熱交換器によって 135℃ に間接加熱される。その後、ロータリー式スクリュースコンプレッサーで加圧された空気によって、内面を耐火材でライニングされた噴流床式リアクターへ噴霧される。

図 1 に簡略化したフローを示す。

リアクターは温度 950℃、圧力は大気圧よりわずかに高い状態で運転される。リアクターへ送り込まれる空気のおよそ 80% は 2 次空気として使われる。

酸化剤として使われる空気はリアクターへ導かれる前にロータリーブロワーにより加圧され、別置のオイル、または天然ガスバーナーによって 500℃ まで加熱される。

黒液はリアクター内の還元雰囲気にある反応ゾーンにおいて硫化ナトリウム (Na_2S)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) からなるスメルト小滴と、水素 (H_2)、一酸化炭素 (CO) を含む可燃ガスに分解される。回収ボイラーの場合とは違い、反応は非常に早く 1~2 秒程度で行われる。スメルト小滴と可燃ガスはクエンチ・ディゾルバーで分離される。クエンチ・ディゾルバーではスメルト小滴と可燃ガスが冷却液に直接的に接触せられる。スメルト小滴は弱液中に溶解し緑液となる。

ガス化リアクターは内面を耐火材によりランニングされている。この耐火材の性能に対する要求度は高く、特に高温下での熔融ソーダと硫化物についての耐性が必要とされる。耐火材は鋳造される断熱材の層と、それによって保持されるあらかじめ焼成された組立式のレンガの層から成り立っている。耐火材の材質は CHEMREC™ のために特別に組成されたもので、フレビーフォス工場稼働中の商業用プラントでのテスト、開発を通して得られたものである。

クエンチ・ディゾルバーを通過後、リアクターで発生した可燃ガスはベンチュリー・スクラバー、およびスプレー・スクラバーにおいて冷却、洗浄される。弱液と工場用水がスクラバーの洗浄水として使用される。スクラバーを出た清浄な可燃ガスは別置のボイラーで燃焼され、工場用のプロセス蒸気が作られる。

クエンチ・ディゾルバーでのスケール発生は低く押えられ、処理量に影響を及ぼすことはなかったが、これからの設備については緑液の配管を 2 系統にして交互に使用し、使われていない方の配管は休止時に弱液で洗浄するシステムにする予定である。

まわりの環境への影響の少ない燃焼ガスは、既設回収ボイラーのスクラバーか、直接煙突をへて排出される。

商業用プラントでの操業

フレビーフォス社は板紙の一貫工場で製品は液体カートン用のコート板紙が主で、その他一般的な包装用の板紙も製造している。CHEMREC™ を設置した目的は薬品回収能力を 75~100 t・DS/day 増加させることにあった。これは既設の回収ボイラーの能力の約 10% にあたる量である。

この設備は 1991 年 5 月に試運転を開始し、同年 8 月から連続操業に入り、約 1 ヶ月後には満足できる性能確認テストが行われた (写真 1)。

プラントレイアウトを図 3 に示す。

初期の段階ではプラズマ発生装置が外部からのエネルギー供給元として使われたが、プロセスの詳細な調整が進むにしたがってプラズマ発生装置からの入熱量を徐々に減少させることが出来るようになり、最終的には一切使わなくなった。1992 年の 1 月からは外部からのエネルギー供給を受けることなく操業を続けている。

平均的な操業データを以下に示す。

処理量：75 t・DS/day 以上

写真 1 フレビーフォス工場でのプラント内部
右がリアクター上部、左がスクラバー上部

図 3 フレビーフォス工場での CHEMREC™
ブースター概要図

還元率：99%

炭素転換率：99%

緑液中のドレグス：1,000 mg/l

排ガス成分：SO₂ 100~200 ppm

NOx 50 ppm

TRS 2 ppm 以下

塵 100 mg/Nm³

生成ガス組成：CO 10~12% vol

H₂ 14~16% vol

CH₄ 0.05~1% vol

CO₂ 12~14% vol

生成ガスの発熱量は3.0~3.4 MJ/Nm³である。

パイロットプラントでのデータと比較して、フレビーフォス工場でのデータは予想以上のものであった。炭素転換率からすると、緑液の清澄度は従来の方法で得られたものとはほぼ同じであった。還元率はリアクター中のスメルトで計算されている。

スタンダード CHEMREC™ プラント

弊社には標準化された CHEMREC™ クラフト回収ブースター・システムが用意されており、その処理量は250 t・DS/dayである。

このシステムは、操業中の既設回収ボイラーに影響を及ぼすことなく据付けれる事が出来る。緑液はクエンチ・ディゾルバーからポンプにより工場の緑液システムへ送られる。

主要機器のレイアウトを図4に示す。

回収ボイラーの処理量を増やすための改造を行うには、20~40日程度のシャット・ダウンが必要とされるが、CHEMREC™ システムの場合、リアクターが独立したユニットであるため、回収ボイラーを止めることなくシステムの据付、スタートを行うことが出来る。

図4 処理量250 t・DS/dayのCHEMREC™ プースター概要図

したがってシャット・ダウンをせざるを得ない場合と比べて生産ロスの分、約数百万ドルが節約できる。

システムに必要なスペースは14×18 m（パッケージ・ボイラーを含めた場合は14×32 m）である。リアクター及びブスクラバーの下半分は覆うことが望ましい。システム中でもっとも大きい機器はリアクターで、サイズは径3 m、高さ15 mである。したがってすべての機器はトレーラーでの輸送が可能である。

CHEMREC™ システムで生成された可燃ガスはパッケージ・ボイラーか、既設のパーク・ボイラーで燃焼させることが出来る。可燃ガスは発熱量が低いいため、バーナーは低熱量用のものを使う必要がある。また、不完全燃焼、燃焼の停止を防ぐため、オイルを燃料とするパイロットフレームが使用される。

このCHEMREC™ では70℃の温水もつくられる。

この250 t・DS/dayの標準プラントの設備動力（コンプレッサー、ファン、ポンプ等）はおよそ1.5 MW程度である。2次空気用の予熱器用バーナーの燃料消費量はオイルの場合270 l/h、天然ガスの場合300 Nm³/hである。

CHEMREC™ の運転は容易であり、回収ボイラーの中央操作室でモニター出来るため、現場での連続した監視は不要となる。また、CHEMREC™ システムはメンテナンスをほとんど必要としないので、新たにオペレーターを増やすことなく操業、保守を行うことができる。

おわりに

以上CHEMREC™ について述べてきたが、既存の回収ボイラーに対する利点をまとめると次のようになる。

- ① 単位固形分あたりの投資額が少ない
- ② 設備が独立したユニットであるため、黒液回収能力の拡大が容易に行える
- ③ 設備がよりコンパクトである
- ④ ガスタービン、排熱ボイラーと組合せたコンバインサイクルへの適合性
- ⑤ 高い還元率
- ⑥ 大気への放出臭気レベルが低い
- ⑦ スメルトが蓄積されないため、スメルト水爆発の危険がない

現在、回収ボイラーでの回収能力がボトルネックになっている工場においては、既設回収ボイラーを長期にわたって止めることなく、設置スペースも少なくてすむ点も含めてCHEMREC™ プースターの採用は大きなメリットとなるであろう。

フレビーフォス工場でのプラントも随時改良が加えられており、その経験も含めて日本においても積極的に紹介してゆくつもりである。

参考文献

- ・ Stigsson, Lars : 1989 TAPPI International Chemical Recovery Conference Proceedings

- ・ Stigsson, Lars : CHEMREC Kraft Recovery Technology, Kamyr Symposium 1990

お問い合わせ

カミヤ株式会社 営業部 下川

電話 03 (5484) 2201

大学教官のための冊子体ケミカル・アブストラクツ利用法講習会

主催：化学情報協会

協賛：紙パルプ技術協会，ほか

大学・大学院で文献調査法等の講義を担当される大学教官の方々を対象に、基本資料である冊子体ケミカル・アブストラクツの使い方を無料でご説明いたします。

日時：9月16日（木）13時30分～16時30分

会場：千里ライフサイエンスセンター 10 F

大阪府豊中市新千里東町 1-4-2

内容：1. ケミカル・アブストラクツのあらまし
2. 各索引の特徴とその使い方

参加費：無料

参加資格：大学教官に限ります。（司書・学生・企業の方はご遠慮ください。）

定員：14名

申込・連絡先：

〒113 東京都文京区弥生 2-4-16

社団法人 化学情報協会 講習会係

電話：03-3816-3398