

石油コークス燃焼ボイラーの年間連続運転 炉内灰付着メカニズムの解析

伊 藤 利 造
伊 藤 晃 美
金 納 征 雄
西 川 益 生

Long-Term Stable Operation of Petroleum Coke Firing Boiler

Toshizo ITO
Terumi ITO
Yukuo KANNO
Masuo NISHIKAWA

As petroleum coke has the excellent burning characteristics and low ash content compared with coal, many existing oil-fired boilers in Japan have been modified to petroleum coke firing.

In 1985 Yokkaichi Power Station No. 2 boiler of Tosoh Corporation was retrofitted to petroleum coke firing from heavy oil firing for the purpose of reducing fuel cost. During early periods after the modification, the plugging of heating surfaces due to ash deposit formation often resulted in unscheduled outage and required the removal of adhered hard ash every half a year. Therefore, based on the study of the causes of plugging due to ash deposit, various countermeasures were taken to prevent the plugging and a stable operation throughout the year was successfully achieved in 1989.

1. はじめに

石油コークス (Petroleum Coke:PC) は石油精製の副産物として生成され、その多くは安価な固体燃料として利用されている。また石炭に比して高発熱量であるうえに低灰分で燃焼灰の処理が容易なため、既設の重油専焼ボイラーを石油コークス燃焼とする燃料転換が実施されている。

四日市事業所発電所の2号ボイラーも、より安価なエ

ネルギーを求めて1985年に重油専焼から石油コークス燃焼へ改造を実施した。石油コークス燃焼運転初期の3年間は、その灰分の付着堆積による炉内のスラギング、ファウリングが発生し3~5ヶ月毎の停缶、内部清掃を余儀なくされた。このため1年間連続運転を目標に、付着灰分析、灰付着メカニズム解析等を行ない、この結果を踏まえ運転面および設備面で種々の対策を実施した。これらにより1989年には1年間連続運転を達成した。その後も1年間連続運転を継続しており、改造ボイラーとし

Table 1 Boiler specifications

Items		Original specification	Specification after retrofitting into PC firing
Boiler type		IHI-FW single-drum, radiant type	
Evaporation at MCR	(t/h)	430	
Design pressure	(kgf/cm ²)	145	
Main Steam pressure	(kgf/cm ²)	124.6	
Main Steam Temperature	(°C)	543	
Feedwater Temperature	(°C)	200.8	
Air Temperature	Ambient Air (°C)	20	
	AH outlet (°C)	250	270
Gas Temperature	ECO outlet (°C)	340	360
	AH outlet (°C)	163	171
Firing rate	Heavy oil (kg/h)	29,100	6,000
	Petroleum Coke (kg/h)	0	29,100
Excess air ratio	(%)	5	10
Fuels		Heavy oil firing	Combination firing with PC and Heaby oil
Heat liberation rate	(kcal/m ³ hr)	197,200	197,200
Draft system		Forced draft	

PC:Petroleum coke

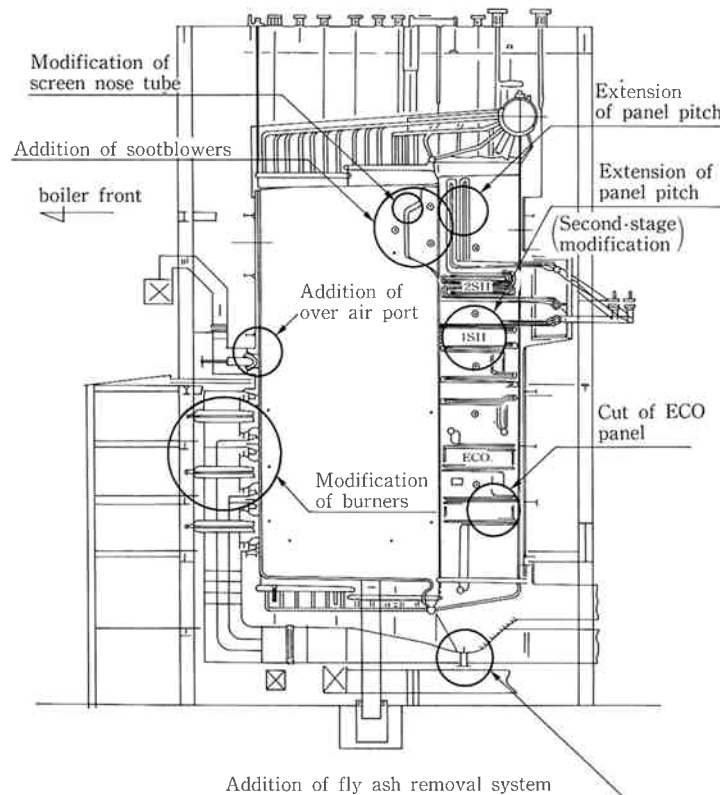


Fig. 1 General arrangement of boiler

ては国内外でもトップクラスの実績となっている。

本稿では、これらの解析内容、対策内容および運転状況について報告する。

2. ボイラー改造内容

ボイラー改造前後の仕様比較を Table 1 に示す。石油コークス燃焼量は、投入熱量ベースで80%とし、残り20%は低揮発分の石油コークスの安定燃焼のための助燃燃料として高粘度重油とする設計とした。蒸発量は改造後も 430 T/H を維持する設計とした。

Fig. 1 にボイラー本体の改造部分を示す。バーナーは9台全数取り替え、二段燃焼用空気供給用のオーバーエアーポートを強化した。火炉出口のスクリーンチューブを火炉内へ張り出し、燃焼ガスの火炉内滞留時間を増加させ、燃焼効率を高くできるようにした。また同時に

そのチューブピッチを広げ、灰付着成長によるチューブ間の閉塞を抑制する構造とし、同様に二次過熱器 (Secondary Super Heater:2SH) チューブピッチも広げた。さらにスクリーン部にはスツブローも追設した。脱硝装置入口排ガス温度を 330°C 以上に維持するため、エコマイザー (Economizer:ECO) のチューブを一部削除した。

3. 石油コークスの性状

2号ボイラーで使用した石油コークスの性状を Table 2 に示す。比較のため石炭と重油についても同表に示した。

石炭と比べ、石油コークスは揮発分が半分以下で燃焼性が悪いが、灰分が10分の1以下であるため重油専焼ボイラーから石油コークス燃焼への改造は比較的容易であ

Table 2 Property of petroleum coke

Items	Design Value	Actual value	Reference		
		MIN~MAX value	Bituminous coal	Heavy oil	
Surface moisture	8.0	6.33~10.08	—	—	
Proximate analysis (Wt%)	Inherent moisture	1.0	0.10~1.28	2.5	—
	Fixed carbon	90.0	84.19~88.97	52.8	—
	Volatile matter	10.0	10.52~15.5	31.6	—
	Ash content	0.6	0.07~1.10	13.1	0.017
	HHV (kcal/kg)	8,500	8,500~8,900	6,920	10,440
Ultimate analysis (Wt%)	C	88.4	82.37~90.65	71.9	84.6
	H	3.9	3.46~4.07	4.5	11.4
	O	0.2	—	6.5	2.0
	S	5.5	1.03~5.6	0.5	1.8
	N	2.5	0.35~1.59	1.6	0.20
	Si	—	0.001~0.102	—	0.0006
	Fe	—	0.002~0.263	—	0.0008
	V	—	0.007~0.206	—	0.0061
	Ni	—	0.007~0.078	—	0.0021
	Al	—	0.001~0.06	—	—
	Ca	—	0.001~0.057	—	—
	Mg	—	0.001~0.012	—	—
	K	—	0.0001~0.02	—	—
	Na	—	0.001~0.013	—	0.0013
Coal size (mm)	more than 25	—	—	—	
HGI	60	44~105	50	—	

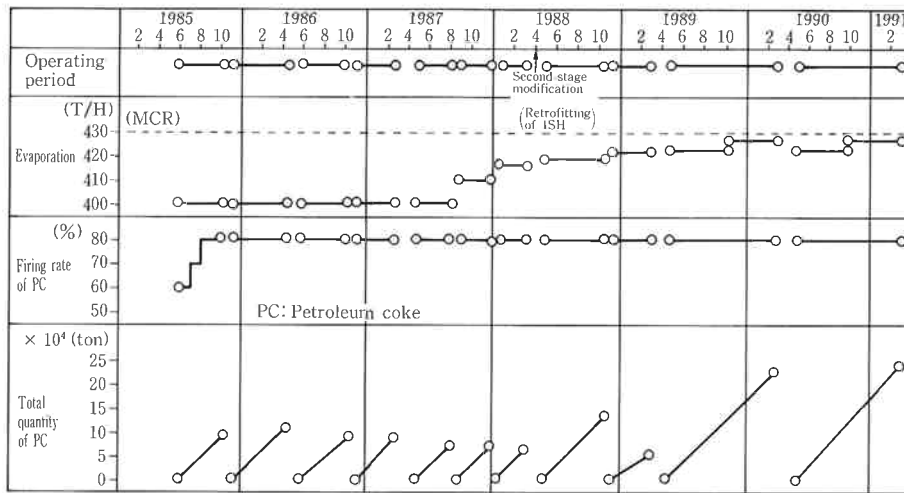


Fig. 2 Operating records of petroleum coke firing boiler

る。しかし重油に比べ灰分は10倍以上であり、灰付着形態は重油とはかなり異なったものとなる。

また実際使用した石油コークスの性状は同表に示すようにバラツキが大きい。これは製油所の処理原油、処理方法に影響されるためである。

4. ボイラー運転状況

改造後の運転状況を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。改造後の約3年間は一次過熱器 (Primary Super Heater: 1SH) 出口蒸気温度の上昇および後部伝熱部 (Heat Recovery Area:HRA) の圧力損失増加により内部付着灰の除去が必要となり3~5ヶ月毎に停缶しなければならなかった。

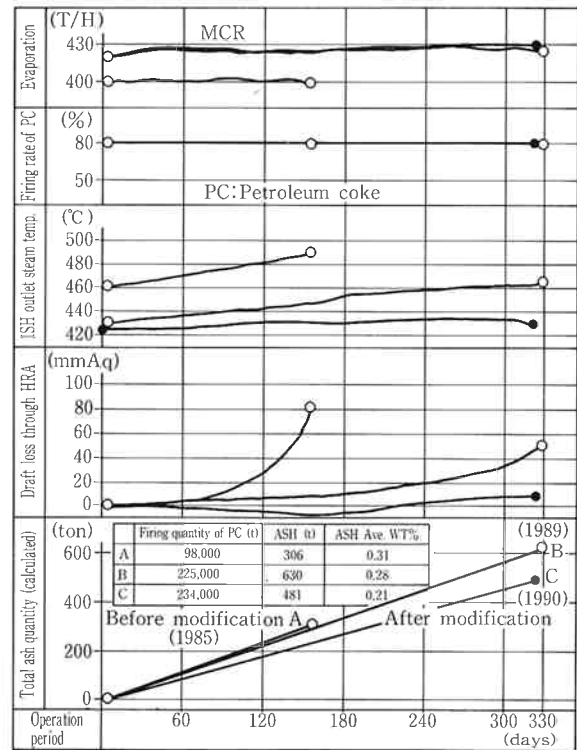
内部点検の結果、炉内全体的に灰付着が見られたが、特に一次過熱器の上部バンク中間部に著しい灰付着があり、チューブピッチが狭いため付着灰によりチューブパネル間にブリッジが発生し部分的に閉塞していた。この付着閉塞部を Fig. 4 に示すが、この部分は排ガス温度900°C 付近の比較的狭い範囲に相当していた。この一次過熱器の灰付着閉塞が前述の一次過熱器出口蒸気温度の上昇および後部伝熱部圧力損失増加の原因と考えられた。

5. 灰分析結果

(1) SEM および EDAX

一次過熱器の付着灰の外観写真を Fig. 5 に示す。図中①の内層部 (Tube side), ②の外層部 (Fire side) の各々の SEM および EDAX を Fig. 6 に示す。

SEM に見られるように①の内層部は灰が緻密で半熔融構造である。また EDAX により内層部には主として



(Note): Modification means countermeasures shown in Table 5.

Fig. 3 Operating results of petroleum coke firing boiler

Na, Si, Ca, V, Ni, Fe 化合物が観察される。

これに対し②の外層部では結晶構造が観察され、V, Fe, Ni 成分が顕著である。

これらの SEM, EDAX の結果から V-Fe, V-Ni 化合物の結晶により灰が成長すると考えられる。

(2) 化学分析

Table 3 および Fig. 7 に火炉、スクリーン、二次過熱器および一次過熱器部より各々採取した付着灰の化学

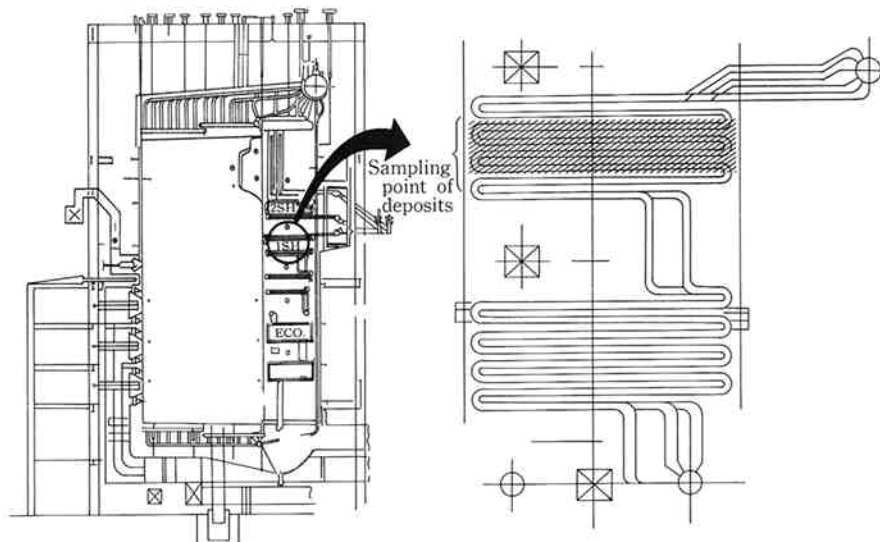


Fig. 4 Location of plugging in 1SH (Sampling point of deposits)

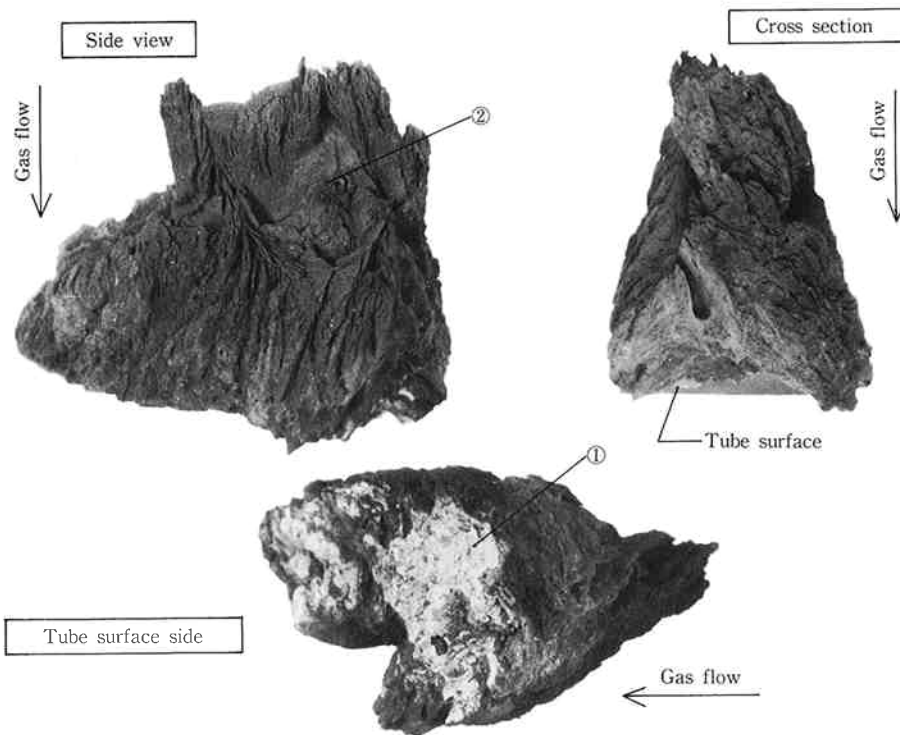


Fig. 5 Macroview of a deposit formed in 1SH

分析結果を示す。

灰の内層部では外層部に比べ Na_2O , K_2O のようなアルカリ化合物が多いことがわかる。またSの濃度も内層部で高い。これに対して外層部では Fe, Ni, Si, Al が多い。

これらの化学分析より Na と V により灰付着が始まり, Fe, Ni と V により灰付着が成長していくと考えられる。

〔3〕 バナジウム化合物の平衡状態図よりの考察

バナジウム化合物の平衡状態図を Fig. 8 に示す。

$\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 状態図に示すように灰付着は, 一次過熱器チューブ表面温度に近い約 600°C の低融点の V-Na 化合物により始まると考えられる。

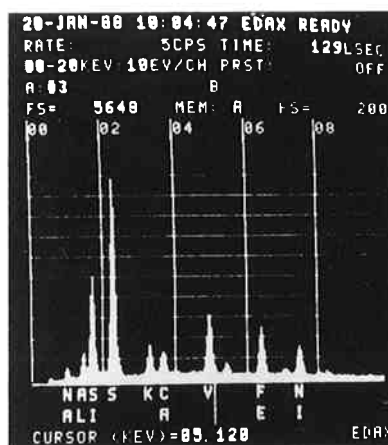
外層部の分析により NiO と V_2O_5 のモル比が 2 : 1 であることが判明しており, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ 状態図でこのモル比に相当する化合物の融点は 880°C である。この温度は一次過熱器の灰閉塞部のガス温度にほぼ一致している。

これら平衡状態図および EDAX 結果から V-Ni, V-Fe 化合物により, 灰付着が成長していくと推定され

Tube side (③)



SEM

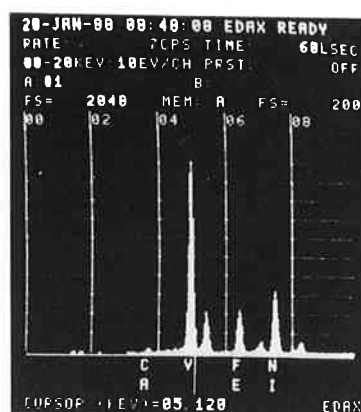


EDAX analysis

Fire side (①)



SEM



EDAX analysis

Fig. 6 SEM and EDAX examinations for 1SH deposit

Table 3 Chemical analysis of deposits formed by petroleum coke firing

Location Compounds	Furnace Wall	Furnace rear wall screen		2SH		1SH	
		Tube side	Fire side	Tube side	Fire side	Tube side	Fire side
SiO ₂	54.9	2.14	39.3	20.3	48.2	13.7	20.4
Al ₂ O ₃	16.1	0.99	10.2	6.64	8.19	4.98	5.16
Fe ₂ O ₃	14.3	4.92	15.2	14.4	16.9	6.50	9.94
CaO	3.61	4.50	1.23	5.74	1.99	1.36	3.42
MgO	2.57	4.50	2.17	3.24	2.19	1.78	3.02
Na ₂ O	2.21	16.2	0.67	1.53	0.47	5.42	1.72
K ₂ O	0.01	3.67	0.16	0.83	0.10	1.58	0.42
V ₂ O ₅	8.30	9.38	14.7	22.7	10.8	36.1	42.5
NiO	1.17	3.05	13.0	10.2	12.2	4.90	6.60
SO ₃	< 0.01	10.7	3.91	3.54	0.06	11.3	4.76
C	0.09	0.02	0.05	0.07	0.05	—	0.10
Free S	N. D.	16.3	N. D.	5.46	N. D.	9.0	N. D.

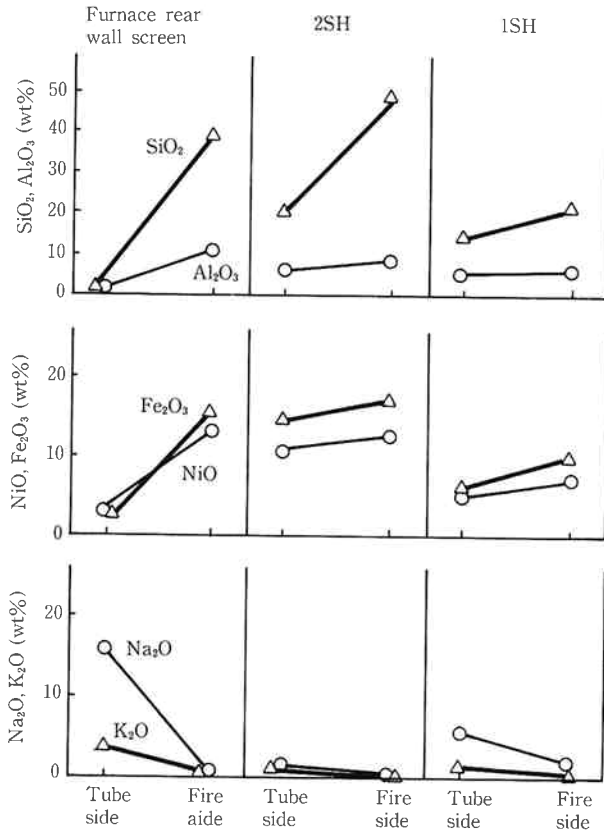


Fig. 7 Comparison of chemical analysis between tube side deposit and fire side deposit

る。

6. 灰付着メカニズム

前述の分析結果より推定した灰の付着成長メカニズムについて Fig. 9 に示す。

第一段階として、石油コークス中の Na, V, S の化合物が低融点の硫酸塩およびバナジン酸塩として、チュー

ブ表面で凝固付着し付着灰の初層を形成する。

次の段階として、石油コークス中の Ni-V, Fe-V が灰の初層表面にさらに凝固付着し、灰の付着堆積成長が進行する。同時に SiO₂, Al₂O₃ も灰表面に接触付着し、さらに灰の付着成長が促進される。

以上のように一次過熱器における灰の付着成長閉塞は、石油コークス中の高濃度の V, Ni, Fe, Na および燃焼用空気の高過剰による V の酸化促進により発生したと考えられる。

7. 長期連続運転対策

以上の解析検討結果を基に長期安定連続運転のために実施した主な対策を Table 4 に示す。

(1) 低 O₂ 運転の実施

燃焼用過剰空気量をエコノマイザー出口 O₂ 濃度で 1.5~2.0% から 1.3% のレベルに調整した。これは低融点の V₂O₅ への酸化を抑制するためである。また排ガス再循環量および二段燃焼用空気量を最少とし良好な燃焼を維持し、それに相当する分だけ低 O₂ 運転を行なう考え方とした。

(2) 使用石油コークスの性状管理

使用する石油コークス中の灰分, V, Si 含有量を各々 0.3% 以下, 500 ppm 以下, 500 ppm 以下に制限した。これらの制限値は経験上得られた数値で、実際には 2~3 種類の石油コークスを混炭することによりコントロールした。

(3) 一次過熱器チューブピッチ拡大

1988年に灰が付着成長閉塞しやすい温度域にある一次過熱器の上部バンクのチューブピッチを倍に拡大した。

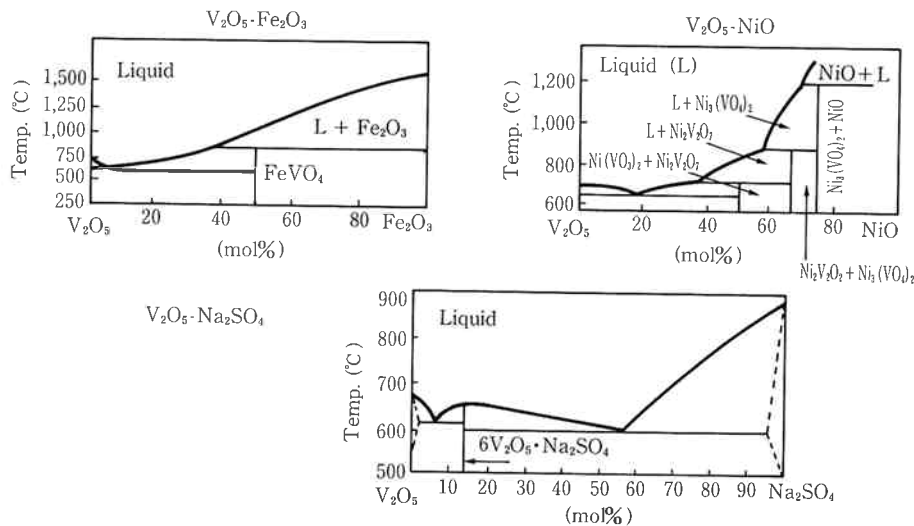


Fig. 8 Phase diagrams for vanadium base compounds

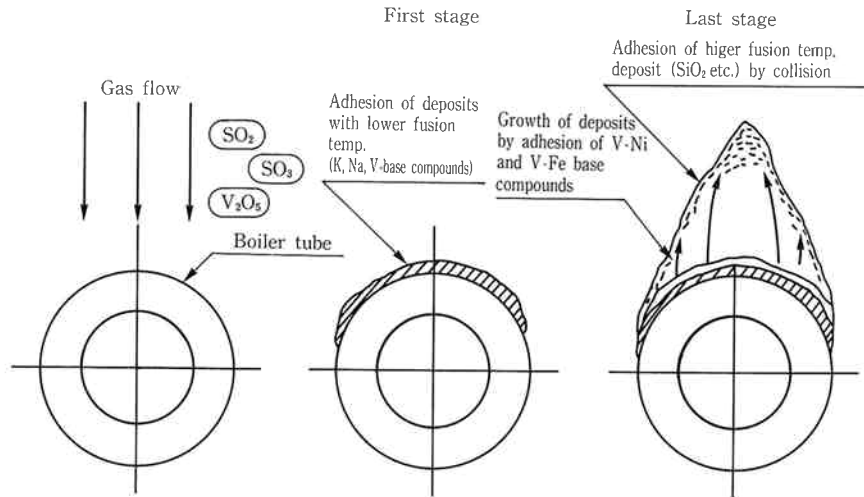


Fig. 9 Mechanism of fouling formation

Table 4 Countermeasures for long-term stable operation

Items	Details
Modification of operating conditions	(1) Lower excess air operation (2) Adjustment of Gas injection and Bias air rate
Control of petroleum coke property	Limitation of ash, vanadium, Si contents in petroleum coke within control values
Extension of 1SH tube pitch	Extension of tube pitch from 82.5 mm to 165 mm to obtain larger free gas spacing
Improvement of sootblower in 1SH	Increase of atomizing steam pressure and operating time of sootblower located in 1SH
Change of chemical additive	Change of chemical additive type and injection point from Mg-base additive into oil to Fe-base additive into petroleum coke

これによりチューブ間の隙間が約3倍の 120 mm となり、閉塞しにくい構造となると同時にスーツブロー効果が大きい構造となった。

〔4〕 スーツブロー強化

一次過熱器のスーツブローの噴射蒸気圧力を 12 kg/cm² から 14 kg/cm² に上げ、また噴射時間を2倍にしスーツブロー効果を高めた。

〔5〕 Fe 系燃料添加剤の使用

燃焼促進を目的に燃料添加剤を従来の Mg 系から Fe 系に変更すると共に、注入位置を重油側から石油コークス側に変更した。これは燃焼促進分に相当する燃焼用空気量を減らし、より低 O₂ 運転をするという考え方に基づくものである。

8. 対策後運転状況

長期連続運転対策実施後の運転状況を前述の Fig. 2,

3 に示した。

Fig. 3 の対策後の1989年の運転状況は、蒸発量が最大能力 (Maximum Current Rating:MCR) に近いにもかかわらず、一次過熱器出口蒸気温度、後部伝熱部圧力損失の増加がゆるやかに推移し、1年間の安定した連続運転が達成できた。

1年間連続運転後の内部点検写真を Fig. 10 に示す。全体的に灰付着は見られたが、一次過熱器部では対策以前のような閉塞はもちろんのこと大量の灰付着は見られなかった。

9. ま と め

石油コークスの燃焼経験を基に種々の対策を実施し、灰付着による閉塞トラブルを克服し、1年間の安定連続運転を達成できた。

1990年には灰分の含有量増加および混焼率アップに対



Furnace side wall

側壁管



Furnace bottom

炉底部

Primary superheater (1SH)



Secondary superheater (2SH)

Fig. 10 Inspection record

応していくために、火炉にデスラガーを新設し現在運転継続中であり、今後混焼率90%に挑戦していく予定である。

またさらに、この実績をもとに1号ボイラーにおいても石油コークスへの燃料転換を計画していく予定である。

文 献

- 1) 池辺弘茂, 牧野啓二, 宮前茂弘, 西田 勝, 青木秀喬, 池田英人; “石油コークスの燃焼特性”, 石川島播磨技報, 25(1) (1985)
- 2) 野下典彦; “既設重油ボイラの石油コークス焚への改造について”, 火力発電機器の新技术と既設火力への応用に関する講習会テキスト (1986)
- 3) “既設重油専焼ボイラの石油コークス混焼改造実績” 石川島播磨技報, 26(3) (1986)
- 4) R. W. Bryers; “Analysis of Superheater Deposit Formed at Yokkaichi by Petroleum Coke and Oil”, Foster Wheeler Development Corporation (1988)
- 5) 伊藤利造, 西川益生, 金納征雄, 積田佳満, 梶谷一郎; “Long-Term Stable Operation Results of Petroleum Coke Firing Boiler Retrofitted from Existing Oil Firing”, Engineering Foundation Conference Inorganic Transformations and Ash Deposition During Combustion (1991)



著 者

氏名 伊藤利造

Toshizo ITO

入社 昭和50年4月1日

所属 四日市事業所

動力部動力課

主任技師



著 者

氏名 伊藤見美

Terumi ITO

入社 昭和49年4月1日

所属 四日市事業所

動力部動力課

副主任技師



著 者

氏名 金納征雄

Yukuo KANNO

入社 昭和43年4月1日

所属 四日市事業所

動力部動力課

動力課長



著 者

氏名 西川益生

Masuo NISHIKAWA

入社 昭和37年4月1日

所属 出向先: 財団法人国

際環境技術

移転研究セ

ンター

東ソー株式会社理事