

燃焼ガスの凝縮水に溶解する CO₂, NO_x 濃度の分析

西川 和明*, 岸本 健**

Experimental Research for dissolving combustion product, CO₂ and NO_x into the condensed water

Kazuaki NISHIKAWA*, Ken KISHIMOTO**

Abstract: One of the most serious program of heat exchanger for latent heat recovery from exhaust flue gas which aims high heat efficiency are gathering method and neutralization of condensed water. In general, a condensed water has a intense acidity and its amount from combustor are affected by the various conditions of combustion and flue gas cooling.

In this study, under the variations of conditions of combustion, rate and air ratios, the amount of condensed water and its acidity are measured, and the observation of rate of dissolving of CO₂ and NO_x into the condensed water and additive water spraying in the heat exchanger and developing the technology to suppress to generate these environmental pollution.

Using the domestic combustion hot water supplier with, the relatively large heat exchanger for latent heat recovery, the rate of dissolving of CO₂ and NO_x into the condensed water, spraying water and a solution of adsorptive chemicals. As the result, it is found that a thin solution of barium hydroxide is effective to absorbing these gases.

Keywords: combustion, low emission, latent heat recovery, high performance, wet process, CO₂, NO_x

概要: 高効率化のための潜熱回収では、凝縮水の収集方法と中和方法が問題となる。凝縮水の量と酸性度は、燃焼状態に加え冷却方式の影響を受ける。そこで、この実験では、燃焼器の燃焼状態を変えて、凝縮水の量と酸性度の変化を調べ、積極的に潜熱回収するとともに凝縮水を利用してCO₂, NO_xを低減する技術の開発を実施した。

この実験では、家庭用小型燃焼器の燃焼ガスを潜熱回収型熱交換器に導き燃焼ガス中のCO₂, NO_xが冷却に伴って発生する凝縮水中に溶解させ、回収する方法を試みた。その結果、凝縮水のみでは十分な回収ができないことがわかり、水噴霧およびCO₂の吸収剤水溶液を噴霧することの効果調べた。その結果、リサイクル可能な水酸化バリウムを吸収材として採用した場合が有効であることがわかった。

キーワード：燃焼, 低排出, 高効率, 湿式処理, CO₂, NO_x

目 的

燃焼によるエネルギー利用がまだまだ生活や社会にとって重要な位置を占めているが、地球温暖化という環境問題という点において、燃焼器の高効率化をして排出量の低減を行うことと同時に燃焼改善を実施して排出を低減化すること、および、燃焼ガス中のCO₂, NO_xの低減を低減化することが重要である。この研究は燃焼器を高効率化するため潜熱回収方式を用いて積極的に潜熱を回収

するとともに、発生した凝縮水を利用し、燃焼ガス中のCO₂, NO_xを低減することおよび燃焼ガス中のCO₂回収をするために水や吸収剤の効果調べを目的とした。

燃焼器を高効率化としての潜熱回収方式は、排気ガス温度を露点温度より低くすることで熱回収して高効率化し、排出ガス量を低減化することで環境問題に一助しようという技術である。この潜熱回収では発生したCO₂, NO_xは凝縮水に溶解して酸性となり、燃焼機器に腐食、酸化等の大きな負荷となる。そのため、今までは潜熱回収技術は無保守保証期間の長い家庭用燃焼器や小

* 大学院工学研究科修士課程, 現在 興和硝子㈱

** 工学部機械情報工学科 教授 工学博士

型燃焼器では採用されなかった。しかし、燃焼改善と燃焼器構成要素の耐酸腐食性が改善された現在、燃焼器の開発者、設計者として積極的に潜熱回収技術にアプローチすることは、重要な配慮であると思う。

この潜熱回収をさらに進めて、NO_xを凝縮水に溶解させ、さらに、溶解性があまり大きくないCO₂も湿式で処理することで、大幅なCO₂排出量の低減化を図る。しかしながら、CO₂は溶解度が極めて低く、生じる凝縮水はpH 3.0程度の強酸性となる。

高効率化のための潜熱回収では、凝縮水の収集方法と中和方法が問題となる。凝縮水の量と酸性度は、燃焼状態に加え冷却方式の影響を受ける。そこで、この実験では、燃焼器の燃焼状態を変えて、凝縮水の量と酸性度の変化を調べ、積極的に潜熱回収するとともに凝縮水を利用してCO₂、NO_xを低減する技術の開発を目的で実施した。

この実験研究では、家庭用小型燃焼器の燃焼ガスを内面にテフロンコーティングを施した潜熱回収型熱交換器に導き燃焼ガス中のCO₂、NO_xが冷却に伴って凝縮水中に溶解するかを実験的に観察した。また、水・CO₂の吸収剤水溶液を噴霧することの効果調べた。

1 吸収の化学反応

熱交換器内では、気体の局所温度が露点温度以上であっても、水管表面近傍の低温境界層において露点以下になり水分は凝縮する。この凝縮状態の水に気体中のNO_xとCO₂が吸収される。

1.1 CO₂の水への吸収反応

CO₂の水への吸収反応は次の化学反応式で表せられ、CO₂が水に溶解すると式(1)のように水和し、H₂CO₃の一部はわずかに解離して、CO₃²⁻+2H⁺となる。



また、CO₂は水和するだけでなく、常温、常圧下での次のような溶解度曲線にしたがって、純水に溶解する。

$$\zeta = 0.0475861 \exp\left(\frac{3030.94}{T}\right) + 269.14 \quad \text{mg/kg water} \quad (2)$$

この量は極めてわずかであり、20℃でも、発生するCO₂の0.1%程度しか溶解しない。そこで、CO₂を再利用可能な吸収剤を用いて見かけの吸収率を高め、水中のCO₂溶解度を増加させると同時に、炭酸塩として固定化する。

CO₂の吸収剤としては、水酸化バリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどがある。この中から腐食性、入手の容易さ、塩基度、水溶性を考慮して、水酸化バリウムを選んでいる。

CO₂のCO₂吸収剤水溶液（水酸化バリウム水溶液）への吸収反応は式(3)の化学反応式で表せられる。この

BaCO₃は水に不溶体であり、沈殿する。

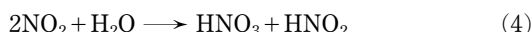


この反応は右方に進行するので、CO₂の吸収量に対して十分なBa(OH)₂が存在すると、吸収したCO₂は、無機固定される。このBaCO₃は焼成と加水処理によって、CO₂を出し、Ba(OH)₂は再利用できる。

2 NO_xの吸収反応

2.1 水への吸収

NO₂が水に吸収される反応は式(4)に示すように、まず硝酸HNO₃と亜硝酸(HNO₂)を1:1の割合で生じる。



さらにO₂が共存する場合は、生成した亜硝酸はO₂によって酸化されて最終的にはすべて硝酸となると考えられる。

3 実験装置

実験装置は、家庭用小型燃焼器、潜熱回収型熱交換器、オーバル流量計、体積流量計、NO_xメータ、CO-CO₂メータで構成されている。

実験装置概略図を図1に示す。

LPGを用いた定格燃焼量34.6 kW (LPG 2.5 kg/h)の家庭用燃焼器を用いて燃焼排ガスを水冷熱交換器に導き熱回収を行った。水冷熱交換器は、図2に示す熱交換器を燃焼器排気口に直列に5 unitを連結した。側面には、燃焼ガス温度測定用熱電対を、水冷管の湾曲部と熱交換器ユニット同士をつなぐベントに冷却水温度測定用熱電対を設置した。また、燃焼器の排気口側の第1ユニットには、水・CO₂吸収剤水溶液を噴霧するためのノズルを設置した。

燃焼ガス測定部は、熱交換器の出口側に側面から中央までプローブを通し燃焼ガスを採取し(株)島津製作所製CFP-301型ガスサンプリングユニットを介したのちNOA-305型ポータブル形NO_x分析計、CGT-101Aガ

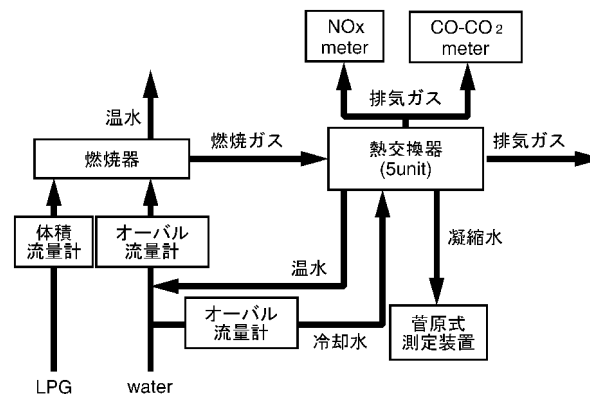


図1 実験装置全体系統図

ステスターにより乾き NO_x, CO₂, CO 濃度を測定した。

4 実験方法

燃料流量, 燃焼器入水量, 熱交換器入水量を一定にした状態で空気比を変化させ各熱交換器ごとに燃焼ガス温度, 燃焼ガス中乾き NO_x, CO₂, CO 濃度, 凝縮水排出量, 凝縮水の炭酸濃度, pH 値について測定した。また, 熱交換器内に水・水酸化バリウム水溶液を噴射させ燃焼ガス中の水蒸気量を増加させた時についても同様の測定をした。

燃焼ガス温度は, 熱交換器の側面から K 型熱電対 (直径 0.3 mm) を差し込み, 1 ユニット当り等間隔に 16 点をトラバースして分布を求めた。同時に冷却水の温度測定も, 各水管ごとに測定した。

ドレイン排出量は, 各熱交換器の底部の排出口から抽出し, 蒸発による減少を最小にするように注意して, 体積法で測定した。

水・CO₂ 吸収剤水溶液の噴霧は, 熱交換器入り口の第 1 ユニットの排気ガス流路中央部分に水平に管を配置し, 進行方向と水平方向に扇形の噴霧が出るようにして, ノズルを等間隔に 4 ヶ所配置した。この噴霧は排気ガス流路の上半分に噴霧されるが, 比較的噴霧粒径は大きく, 100 m 程度である。第 1 ユニットの下流部分で噴霧した液体は底面に達するが, 一部の液体はガス流に搬送されて, 第 2 ユニットに達している。

5 結果および考察

実験方法に示したように, 実験はパラメータを燃焼ガス温度, 初期 CO₂, NO_x 濃度, 燃焼ガス流量として, 凝縮水量, CO₂, NO_x 吸収量を調べた。

5.1 潜熱回収について

潜熱回収量は, 燃焼ガスの出口温度と関係し, 燃焼によって発生した水分がどの程度凝縮したかを測る指標となる。

燃焼ガスは並流熱交換で冷却される。つまり水とガスの流れる方向が同じである。銅製冷却管の表面温度は, 水量が低流量時を除いてほぼ水温 = 水管表面温度と見な

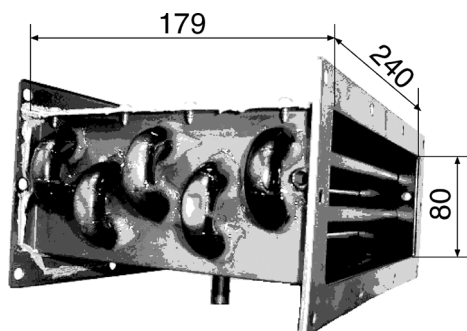


図2 熱交換器

すことができると考えた。

熱交換器を流れる水温は, 実験の範囲ではガス量あまり変わらないため, 実験の範囲ではガス側の条件である空気比にほとんど関係なく同じ上昇する。

この条件では, 熱交換器の 5 つのユニットで 5.5°C の冷却水温度の上昇がみられ, 3 kW の熱量を回収することができた。

凝縮水量はガスの冷却率によって決まる。図 3 のように飽和水蒸気量に相当する水蒸気量は凝縮せず排出されるために, この分だけの蒸発潜熱は回収されない。この排気ガスは, 50°C までの冷却では凝縮水が発生せず熱効率の向上は顕熱のみの利得となる。もし, 熱交換器内部の対流熱伝達率が排気ガス温度に関わらずほぼ等しいと考えると, 同じ熱交換器面積では, 排気ガスが 300°C の時に対して, 排気ガスが 60°C では 1/10 以下しか熱回収できない。一方, 冷却面で凝縮が起ると, 凝縮熱伝達は気相での対流熱伝達に対して, おおよそ 2 桁大きい。伝熱管の一部で凝縮熱伝達が起ると一気に排気ガス温度は低下し, 熱の回収効率は高くなる。

5.2 燃焼ガス温度と凝縮水量について

燃焼ガス温度は熱交換器内部に多点の測温センサを入れ, 断面平均温度の分布として図 7 に示した。また, Fluent によるシミュレーション (図 4) も合わせて実施した。シミュレーションでは, 対流熱伝達率の違いを管周りで考慮したが, 特に第 1 ユニットで問題となる凝縮と再蒸発による熱と物質伝達は考慮していない。燃焼ガスを熱交換器ユニットに導入しただけの何もしない場合では, Fluent によるシミュレーション結果が示す温度降下分布に似た形で低下して行く。一方, 熱交換器の

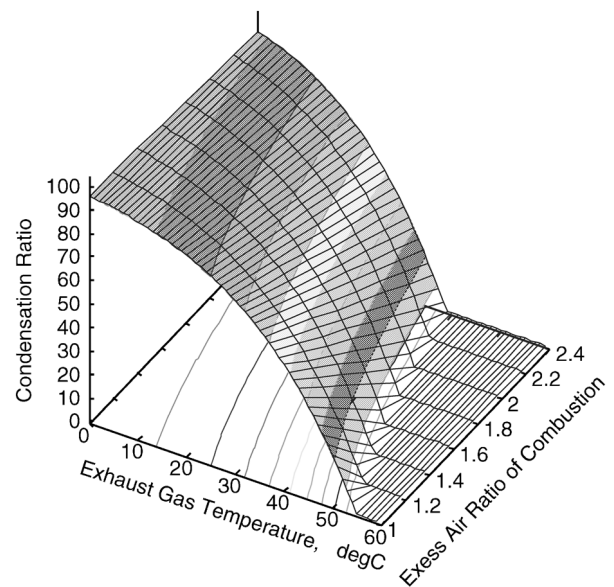


図3 燃焼の排気条件と冷却率による凝縮水の割合

第1ユニットで水噴霧を実施した場合には、入り口から100 mm 付近で極小の温度分布を示す。これは、温度センサに直接、水スプレーが接触するために、正確な気体の断面平均温度を示しているわけではない。また、入り口直後ではガスのみからの熱伝達を示す解析結果よりも、温度降下が大きく凝縮熱伝達による影響を示しているものと考えている。しかしながら、この凝縮熱伝達の影響による解析結果との相違は入り口から約50 mm で終わっている。

この実験条件下では熱交換器の5ユニット全体で120℃の低下がみられ、3.6 kWの熱量が減少し、その83%が冷却水に伝達される。残りの17%の損失は、熱交換器の外壁の温度上昇と熱交換器周囲の大气への熱放射と考えられる。

また、水噴霧したときの燃焼ガス温度は、水噴霧中での熱電対での測定のため噴霧した水の温度と気体の温度の分離は行えないので、気体の温度を測ることは難しく、図7に示すように燃焼器の排気口から250 mm 付近までは燃焼ガス温度の変化が乱れている。つまり、燃焼器排気口の直前で噴霧した水は第2ユニットまで影響している。更に、水を噴霧することにより熱交換器出口の燃焼ガス温度は10℃低下する。

熱交換器での凝縮水の発生は、主に熱交換器内の水管

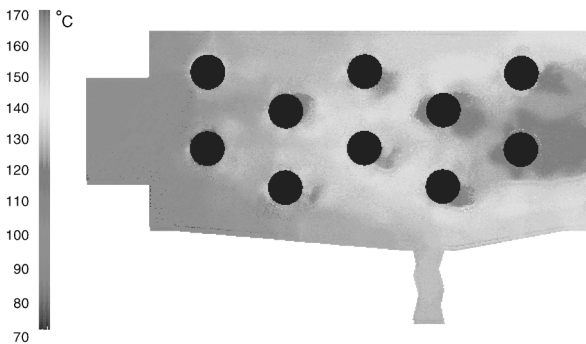


図4 シミュレーション結果の一例

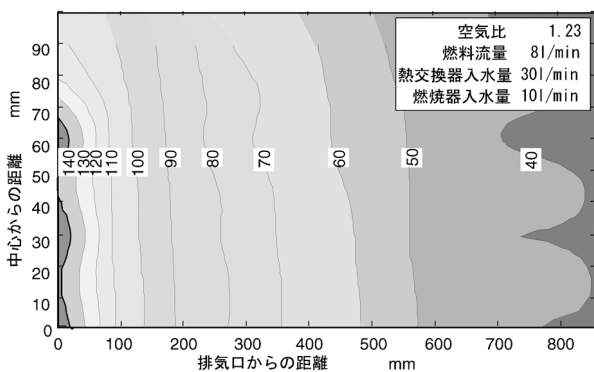


図5 燃焼ガス温度の変化 1

表面の冷却領域で起こり、熱交換器中心の各ユニットの平均燃焼ガス温度が100℃以上のところで発生量全体の約40~45%が凝縮する。

5.3 NO_xの吸収について

この燃焼器ではNO_xは、熱交換器入口で25~40 ppmであり、潜熱回収熱交換器内では図8に示すように、第1ユニット目で2~5 ppm減少する。熱交換器入口の初期値から7~14%低減となる。

NO_xの水への吸収は、NO_x濃度、水との接触面積に比例し流速に反比例することがわかっている⁽²⁾⁽³⁾。そこで、燃焼ガス中の初期NO_x濃度が、すべてNO_xであるとし、吸収面積を水管表面および熱交換器内側面として、吸収率を文献⁽³⁾の式を用いて計算すると、図10のように凝縮水温度が10℃で初期濃度30 ppmで吸収率6%となり、実験値に近い値となる。計算値よりも実験で

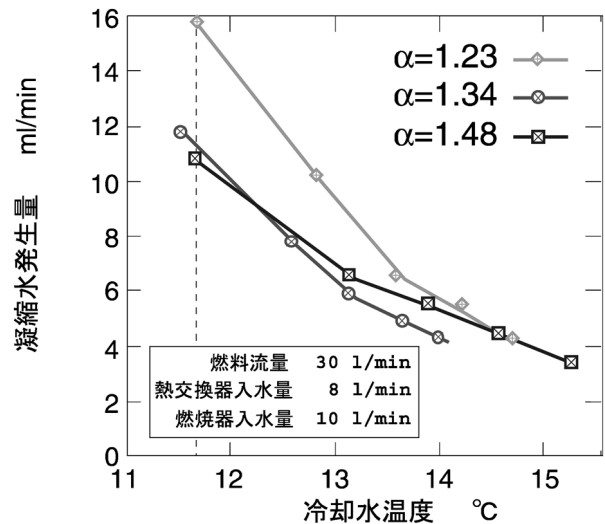


図6 冷却水温度-凝縮水発生量の変化

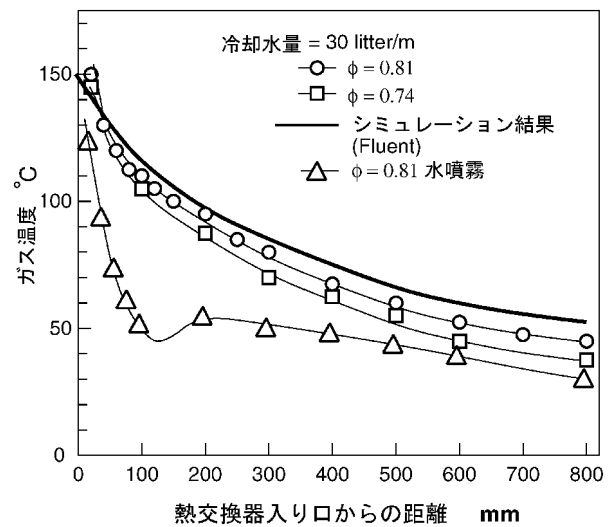


図7 熱交換器中断面平均温度分布

の吸収率がわずかに大きい噴霧液滴の表面積を考慮にいれていないためと考えている。

主な NO_x の吸収は排気口側の第 1 ユニットのみにおこる。図 9 に示すように吸収の状況を凝縮水の pH でみると、水噴射をしない場合には熱交換器全体で約 pH = 3 と強酸性になっており、熱交換器内での変化がみられない。発生する NO_x に対応した吸収液の量が少ないため、吸収液が第 1 ユニット内で早期に飽和状態に達しており、その後流の低温領域では、NO_x の凝縮水への溶解速度が非常に小さくなっていると予想される。

5.4 CO₂ の吸収について

CO₂ の水への吸収は式 (2) で示すように、40℃で 1000 mg/kg 程度と非常に小さい。発生する CO₂ をすべて吸

収するためには、約 120.0 kg/min の大量の水を必要とする。この実験ではこれほど多量の水を使用できなかったので 2~5 l/min の噴霧量とした。溶解度計算では、水噴霧を行わない場合には発生する凝縮水が飽和するとして、約 11% vol の CO₂ では、0.005% 減少する。3.3 l/min の水噴霧を行うと、この減少率は 0.27% となる。

図 11 に示すように第 1 熱交換ユニットで水噴霧を実施すると、行わない場合に比べて計算による予想に極めて近い約 0.2% vol が吸収されて減少する。そして、この噴霧量では、第 1 ユニット内でほとんどの吸収が起こり、その下流では吸収がみられない。NO_x の吸収は水添加によって 9 に示すように凝縮水が中性に近づいたことから、飽和による吸収率の減少はないが、CO₂ の吸収においては、添加水量が少ないため、実験の条件で

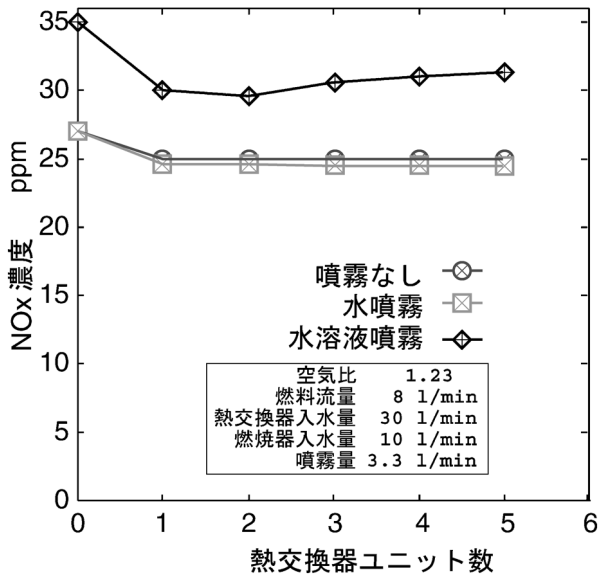


図 8 NO_x 濃度の変化

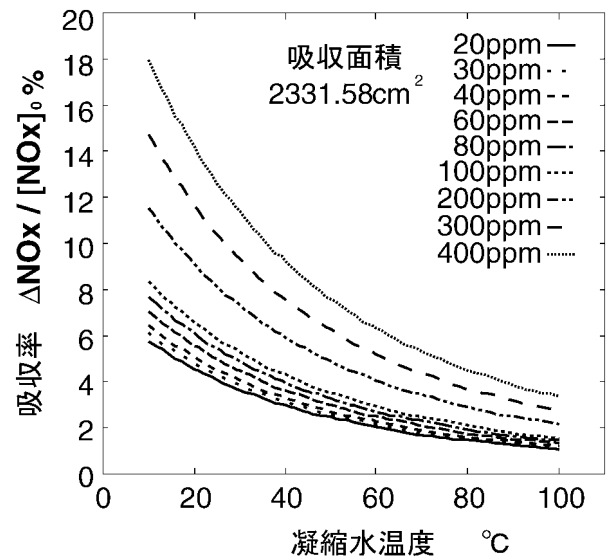


図 10 飽和を考慮しない時の凝縮水温度に対する吸収率

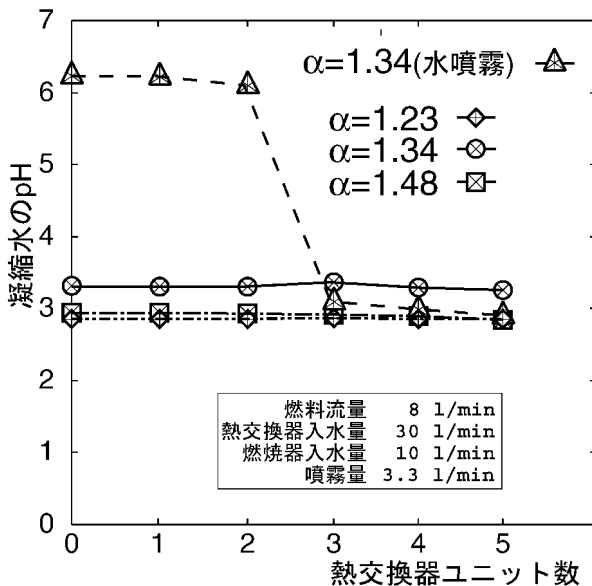


図 9 pH の変化

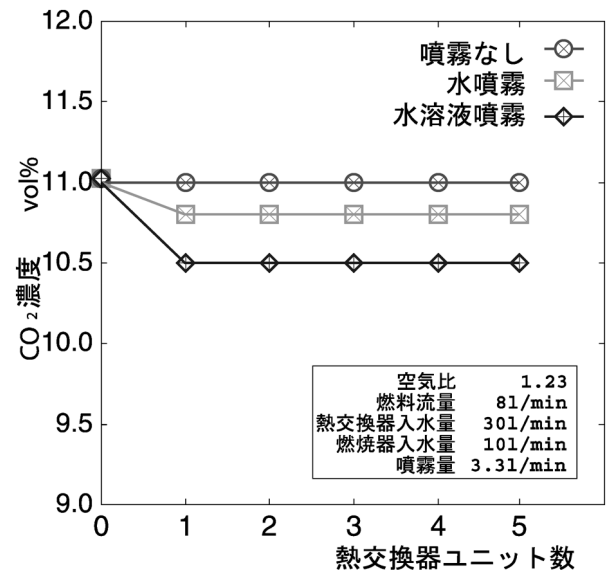


図 11 CO₂ 濃度の変化

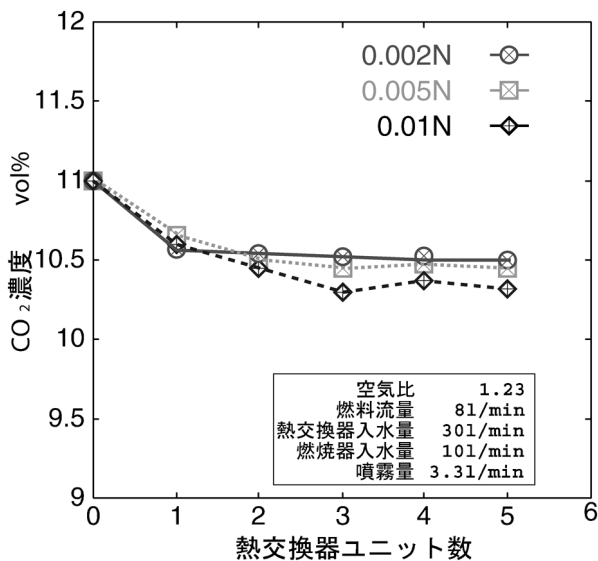


図12 水溶液濃度とCO₂濃度の変化

の水量では、下流においてまだ飽和状態以下にはならないため、CO₂の吸収が進行していないものと考えられる。

この吸収率を上げるために、吸収剤を溶解した吸収液を使用した。非常に取り扱いが難しく、実験の前後で周囲空気中のCO₂を吸収するために十分な精度を持つ実験結果とはいえないが、図12に示すように、吸収剤の濃度によって、下流でも吸収が進行していることを確認できる。吸収剤水溶液噴霧した時には、水噴霧の時より吸収率は上がり、0.5 vol%の吸収が見られ、CO₂の吸収が促進された。

水溶液の濃度による燃焼ガス中のCO₂濃度の変化は、図12に示すようにほぼ水溶液の濃度にわずかに影響した減少がみられる。水酸化バリウム水溶液とCO₂の反応速度は水溶液の濃度に比例するため、水溶液の濃

度を濃くすることによりCO₂の吸収量は増加する。しかし、水溶液の濃度を変化させてもCO₂濃度が予想される吸収率の増加にならなかった。これは水溶液を作ってから噴霧する間に水溶液タンク内で大気中のCO₂を吸収したことと考える。

6 まとめ

実験結果と考察によって以下のことを明らかにした。

1. 潜熱回収では、すべての熱交換器で潜熱を回収できており熱効率89%から95%に上昇できることがわかった。
2. NO_xの吸収は、凝縮水を利用することにより第1段目の熱交換器でのみ吸収が起り、初期値の7~14%を低減できることがわかった。
3. CO₂の吸収は、凝縮水を利用しただけでは、低減することができず、水を噴霧することで初期値の2%水溶液を噴霧することで4.5%低減でき熱交換器内への水・水溶液噴霧は有効であることがわかった。
4. アルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化合物のうち水酸化バリウムがCO₂、NO_x吸収には有効であることを見いだした。
5. 水酸化バリウム水溶液の噴霧は、CO₂の吸収を促進すると同時に凝縮水中に無機固定することが可能であり、CO₂低減には有効であることがわかった。

参考文献

- (1) 玉虫文一. 理化学辞典. 岩波書店, 4 1976.
- (2) 松永, 堀, 仲村. 第35回燃焼シンポジウム講演論文集, 1997. 374.
- (3) 松永, 堀, 仲村. 第37回燃焼シンポジウム講演論文集, 1999. 69.