

褐鉄鉱触媒等による薪ストーブ燃焼ガス中CO、 HC濃度の低減に関する基礎的研究

龍谷大学・名誉教授・研究フェロー 里山学研究センター・研究員

占部 武生

龍谷大学理工学部・助教 里山学研究センター・研究員

水原 詞治

1. はじめに

化石燃料の枯渇、温暖化対策等の対策としてバイオマス資源のエネルギー利用が注目されている。そこで、家庭向けバイオマスの用途として薪ストーブに着目し、問題になると思われる薪ストーブ燃焼ガス中CO（一酸化炭素）濃度の触媒による低減に関する研究を行ってきた。これまでの国内の産地別褐鉄鉱を用いた調査により、鬼板と呼ばれる褐鉄鉱がCO濃度の低減に効果のあることがわかった¹⁻⁴）。ここでは、薪ストーブの通常使用時の温度下でCOおよびHC（炭化水素）のより強力な低減効果を有する触媒を探すため、これまで試験していなかった国内外産の褐鉄鉱を含む鉄鉱石やマンガン鉱石、それに金属シリコン等の半導体系に範囲を広げてそれらの酸化触媒効果を調べた。また、付随してNO_xの挙動についても調べた。

2. 調査方法

2.1 触媒試料

今回用いた触媒試料は全部で17種類で、その概要を表1に示す。今回は粉末状のものは避け、いずれも塊状のものを選んだ。塊状のものは焼成が不要で、破碎とふるい分けにより充填層として使用できる。鉄鉱石では国内外の褐鉄鉱系だけでなく、赤鉄鉱、磁鉄鉱等を含むものも試料とした。マンガン鉱石はマンガンの多価酸化物を含む滋賀県産のものを選んだ。また、TiO₂等の金属酸化物の半導体が熱励起により強い酸化力を持つとの報告⁵）があることから、金属酸化物ではないが半導体である金属Si（シリコン）、SiC（炭化ケイ素）を含むものも試料とした。

2.2 触媒試料化学成分の含有量分析

試料は微粉碎し、600℃で2時間加熱したあと、蛍光X線分析装置を用い検量線法で定量した。

2.2 薪ストーブでの触媒のCO低減率、HC低減率の測定方法

使用した薪ストーブは鋳鉄製のENCORE（Vermont Castings社製）である。薪は市販の薪ストーブ用コナラ30cmを用いた。

作成した薪ストーブでの触媒によるCO、HC低減率の小型試験装置を図1に示す。ストー

ブ上面の調理用グリドルに1/2インチのSUS304管をストーブの燃焼ガス中に通し、2.5～5.5mmの触媒試料を8cmの高さ（容積として18cc）に充填した。測定に用いた燃焼ガスは、この薪ストーブ既設の貴金属系触媒ハニカムを通さない燃焼ガスの一部を直接吸引した。

当ストーブのマニュアルに従って、調理用グリドルの表面温度が上限の300℃を保持するよう薪を適宜投入した。しかし、薪を投入して5分間程度は燃焼が激しく、試験装置入口のガス温度が700℃以上の高温になりやすかった。そのため、このガス温度が650℃以下に落ち着いたのちに小型試験装置をストーブ内に挿入した。なお、450℃以下では炭火燃焼的になりやすかったため、その前に薪を適宜投入した。試験装置入口付近と出口の燃焼ガスを同時にマスフローコントローラ付きポンプで1.5L/分、2分間程度5Lテドラバッグに採取した。燃焼ガスの採取は、燃焼ガスの温度をみながら1～2時間の間に5～15回程度行った。テドラバッグに採取したガス中のO₂、CO、HC、NO_x濃度は、これらのガス濃度が同時に測定できるTESTO 350-S（TESTO社製）で測定した。このとき、入口および出口ガス濃度は、それぞれ10～20倍希釈、希釈なしに設定して測定した。なお、ガス濃度の測定は原則としてガス採取日に行った。O₂濃度の測定はガルバニ電池法、COとNO_x濃度は定電位電解法、HCは接触燃焼式による。なお、HCはメタン換算している。

CO、HC、NO_xの濃度低減率は、式(1)により求めたO₂ 12%換算濃度を用い、式(2)により算出した。これにより、今回は単独触媒試料ごとのCO、HC、NO_x低減率を測定した。

$$C = \frac{(21 - 12)}{(21 - O_2)} \times C_o \quad (1)$$

$$\text{ガス濃度低減率 (\%)} = \left(1 - \frac{C_{out}}{C_{in}}\right) \times 100 \quad (2)$$

ここで、O₂は直読酸素濃度、C_oはCO、HC、NO_xの直読ガス濃度（ppm）、CはO₂ 12%濃度換算したガス濃度（ppm）である。C_{in}、C_{out}はO₂ 12%濃度換算したガスの入口、出口でのガス濃度である。

考察に用いた温度は、試験装置入口のガス採取部で熱電対により測定し、ガス採取の開始時、中間時、終了時の平均値を用いた。なお、今回の試験は、空間速度SVが5140H⁻¹の条件下で行った。

3. 測定結果

3.1 触媒試料中化学成分の含有量測定結果

測定結果を表2に示す。今後、有害物質関係では、Sが高目に含まれているものは使用時のSO_xガスの発生、Crが高目に含まれているものは灰の廃棄時のCr⁶⁺の溶出について調べる必要がある。

3.2 触媒K1使用時の経過時間（燃焼ガス温度等）とCO、HC低減率の関係

図2と図3より、K1を使用した場合燃焼温度が650℃程度以下ではCO低減率は高いままであるが、750℃程度ではCO低減率がその温度以下時に比べて低くなっていることがわかる。これは一定の温度を越えると、触媒の構造変化が起こったためと思われる。そこで、以下の試験では、2.2で述べたように燃焼温度が650℃以下に落ち着いたのちに小型試験装置をストーブ内

に挿入して試験を行うようにした。

3.3 ブランクおよび貴金属系触媒のCO、HC低減率の測定結果とNO_xの挙動

図4-1のブランク（KB）試験では、ガス採取口がSUS304管下端の1cm程度下であるためか、COおよびHC低減率はほぼ0を中心にしたばらつきがみられた。NO_xも入口、出口間で意味のある変化はないと思われる。

次に、比較用として行った貴金属系触媒（KN）の試験では、これのみ例外として薪投入5分以内の測定も行った。図4-1のKNより、CO低減率は入口ガス温度が440～740℃の広範囲にわたり99.6～99.9%の高い値を示した。HC低減率は温度600℃付近までは100%に近かったが、それ以下では徐々に低下し、440℃で49%になった。NO_xは600℃付近以下で逆に若干増加する傾向がみられた。

3.4 触媒の種類別CO、HC低減率の測定結果

1) 装置入口ガス温度と触媒の種類別CO、HC低減率の関係

小型試験装置をストーブに挿入して5～10分程度のガスには、触媒によってはそれに含まれる有機物に由来するCOガスが検出されることがあったので、それらのデータは除いて以下の解析を行った。

測定結果を図4-1～図4-3に示す。通常の燃焼ガス温度域（450～650℃）において、CO低減率ではK1とK2が特に優れ、410～640℃の広い温度域で99%程度と高かった。それに続いてK3が96～99%、K4が92～99%、K5が83～99%、K6が82～98%、K7が84～90%であった。K8～K11は500～550℃付近以上では85～90%であったが、450℃程度の温度で20%程度低下する傾向がみられた。K12～K15は高くても20%程度で、温度の低下で下がる傾向がみられるものが多かった。K16のCO低減率は全然認められなかった。

HC低減率で最もよかったのはK3～K6で、550℃付近以上で95%程度、550℃付近以下で減少傾向を示し、450℃付近で80%程度になった。続いてK1、K2、K7は広い温度域で80～90%を保持した。また、K8～K11は550℃付近以上で80～90%、550℃付近以下で減少傾向を示し、450℃付近で60%程度になった。K12、K13は550℃付近以上で40～70%で、550℃付近以下で減少傾向を示した。K14～K16は20%程度以下であった。

2) 触媒の種類別NO_xの挙動

K1～K4、K6、K8、K11はわずかながらNO_xの増加傾向がみられ、K12、K15は逆にわずかながらNO_xの低減傾向がみられた。

3.5 その他

現在、鉄資源の鉱石として世界的に使用されているのは赤鉄鉱であり、褐鉄鉱は品位が劣る等の理由からほとんど使用されていない。国内でかつては褐鉄鉱を採掘していた鉱山があったが、現在はすべて閉山しているようである。国外では数は少ないが褐鉄鉱を破碎選別して使用している所があるようである。

褐鉄鉱は総称的な呼称であり、針鉄鉱（ゲーサイト、 α -FeOOH）と鱗鉄鉱（ γ -FeOOH）からなるとされている。針鉄鉱を多く含むとされるK1、K2が貴金属系触媒に近い酸化能力を有していることは非常に興味深い。国内産の褐鉄鉱でも高いCO低減率とHC低減率を持つもの

があった。ところで、酸化触媒として天然鉱石を使用する場合は、一定量を安定的に確保する必要がある。今後は、こうした問題についても調査を行う必要がある。

1で述べたように、金属酸化物の半導体が熱励起により強力な酸化力を持つとの報告があることから、今回は酸化物ではないが半導体のK14の金属Si（シリコン）とK16のSiC（炭化ケイ素）も試料に加えた。試験結果から、いずれも顕著な酸化能力はみられなかった。しかし、金属酸化物のうち多価酸化物を含むK7のマンガン鉱石は、褐鉄鉱並みの高いCO低減率、HC低減率を示した。これまで酸化能力のある半導体の金属酸化物として、TiO₂、Cr₂O₃等が報告されているが、今回の試験で鉄系、マンガン系の酸化物でも酸化能力の優れたものがあることがわかった。

4. まとめ

薪ストーブで触媒のCO低減率およびHC低減率が測定できる小型試験装置を作成し、これまで使用しなかった国内外産の褐鉄鉱を含む鉄鉱石やマンガン鉱石、それに金属シリコン等の半導体系にも範囲を広げてそれらの低減率を調べた。試料は2.5～5.5mm程度の大きさで空間速度は5140H⁻¹とした。その結果をまとめ次の通りである。

- 1) 比較用のKNの貴金属系触媒のCO低減率は試験装置の入口ガス温度が440～740℃の広範囲にわたり99.6～99.9%の高い値を示した。HC低減率は温度600℃付近までは100%に近かったが、それ以下では徐々に低下し440℃で49%になった。
- 2) 通常の燃焼状態下において、北朝鮮産のK1、K2の褐鉄鉱は貴金属系触媒に近い高いCO低減率を示した。
国内産のK3、K4はこれに少し劣るが、それでもかなり高いCO低減率（92～99%）、HC低減率（71～100%）を示した。500～550℃付近以下で、種類によって差はあるが低減率が低下するものがみられた。
- 3) 通常の温度範囲で高いCO低減率が得られたK1で調べた結果、750℃程度の高温暴露で低減率の低下傾向がみられた。
- 4) K7のマンガン鉱はK3等に近いCO低減率とHC低減率を示した。
- 5) 半導体であるK14の金属シリコン、K16の炭化ケイ素のCO低減率、HC低減率はいずれも低かった。

参考資料

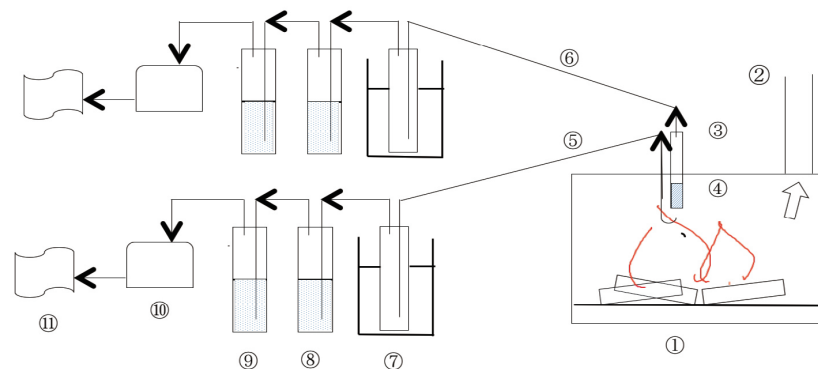
- 1) 永田、熱活性触媒を用いた一酸化炭素および揮発性有機化合物（VOC）の低減に関する基礎的研究、龍谷大学修士論文、2011
- 2) 玉井、占部、薪ストーブ燃焼ガスへの鉄系触媒の適用に関する基礎的研究、第124回日本森林学会大会学術講演集、pp. 2-169（2013）
- 3) 佐湖、占部、薪ストーブ燃焼ガスの触媒によるクリーン化に関する基礎的研究、里山学研究、龍谷大学里山学研究センター、pp. 88-92（2013）
- 4) 占部、水原、褐鉄鉱触媒を用いた薪ストーブ燃焼ガス中COの低減に関する実用化研究、里山学研究、龍谷大学里山学研究センター、pp. 135-140（2014）

表 1 試験触媒試料一覧

試料呼称	産 地	概 要
KN	(比較用)	薪ストーブ(アンコール) 付属貴金属系触媒: ハニカム構造をハサミで切断
KB	(ブランク)	ブランク試験 (充填なし)
K1	北朝鮮	褐鉄鉱 limonite(針鉄鉱 goethite: α -FeOOH)
K2	北朝鮮	褐鉄鉱、露天化残留鉱床
K3	福井県	褐鉄鉱(鬼板状)、若狭鉱山
K4	北海道	褐鉄鉱、露天化残留鉱床、朝里鉱山
K5	中国	内蒙古自治区、主として針鉄鉱からなる
K6	奈良県	壺石(鬼板)、生駒市
K7	滋賀県	マンガン鉱石、ハウスマン鉱(MnO , Mn_2O_3)、五百井鉱山
K8	岐阜県	鬼板、美濃産
K9	マレーシア	磁鉄鉱、赤鉄鉱、褐鉄鉱からなる露天化酸化鉄鉄鉱石
K10	滋賀県	鬼板、堅田
K11	群馬県	褐鉄鉱、群馬鉱山
K12	アメリカ	魚卵状赤鉄鉱 (hematite: Fe_2O_3)、クリントン
K13	アメリカ	磁鉄鉱(magnetite: FeO , Fe_2O_3)
K14	—	半導体、金属シリコン
K15	ブラジル	赤鉄鉱、変成堆積性鉄鉱床
K16	—	半導体、炭化ケイ素 (SiC 90%)

表 2 試験触媒試料の化学成分含有量 (%)

試料	Fe	Si	Ca	Al	Cr	K	S
K1	42.8	1.7	0.03	0.30	0.03	0.01	0.08
K3	49.1	1.1	0.01	0.78	0.67	0.03	0.09
K4	47.8	0.3	0.23	0.27	0.07	0.28	0.38
K5	35.3	2.9	0.12	1.7	0.06	0.25	0.11
K8	24.1	9.5	0.01	9.6	0.10	0.05	0.06
K9	41.3	0.3	0.04	2.0	0.04	0.00	0.15
K10	22.5	11.6	0.21	1.9	0.03	0.81	0.13
K12	22.2	7.4	4.7	2.7	0.04	0.82	1.2
K13	30.2	11.2	7.2	0.5	0.04	0.05	0.05
K15	61.7	0.67	0.05	0.5	0.05	0.00	0.29



①薪ストーブ ②煙突 ③小型試験装置 ④触媒 ⑤充填層入口ガス ⑥充填層出口ガス ⑦ドレーンポット(水冷) ⑧水分吸収瓶1(水分測定用塩化カルシウム入り) ⑨水分吸収瓶2(水分測定用塩化カルシウム入り) ⑩マスフローコントロール付きポンプ(1.5L/分) ⑪テドラバッグ(5L)

図1 CO、HC 低減率測定用小型試験装置(概要)

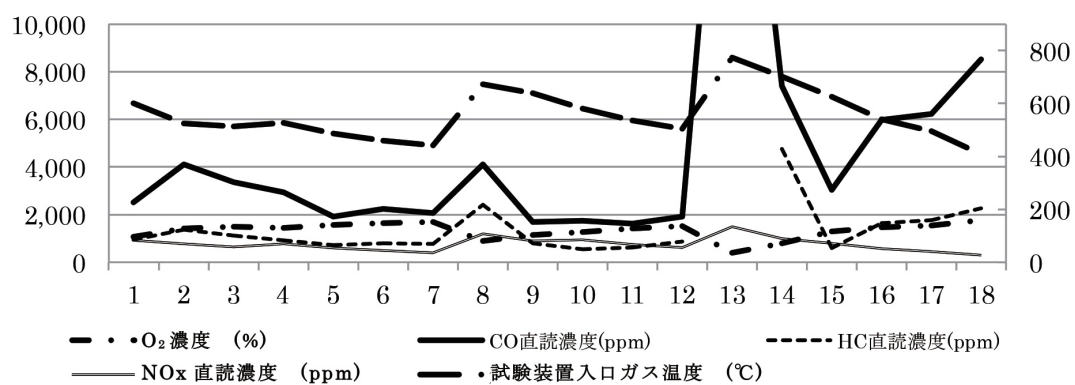


図2 試験装置入口のガス温度、O₂ 濃度等の推移(K1)

注1) CO直読濃度とHC直読濃度の目盛のみ左軸、他の目盛は右軸。横軸は何回目のガス採取かを示す。
 2) 13回目のガス採取時のCOは25,800ppm

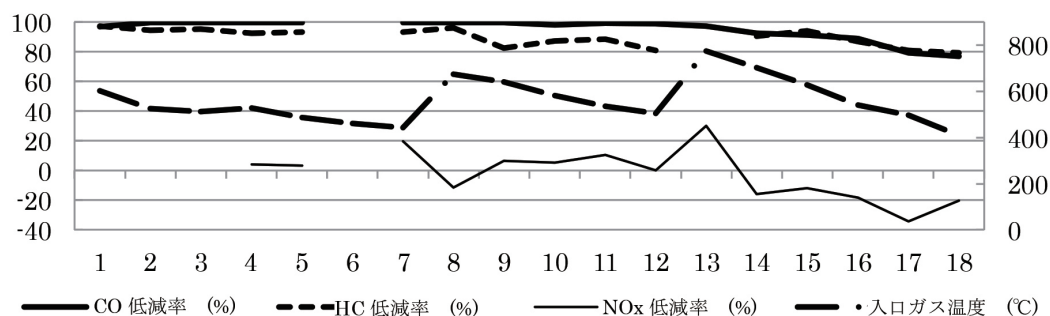


図3 ガス成分別低減率の推移(K1)

注1) 装置入口ガス温度の目盛のみ右軸、他の目盛は左軸。横軸は何回目のガス採取かを示す。

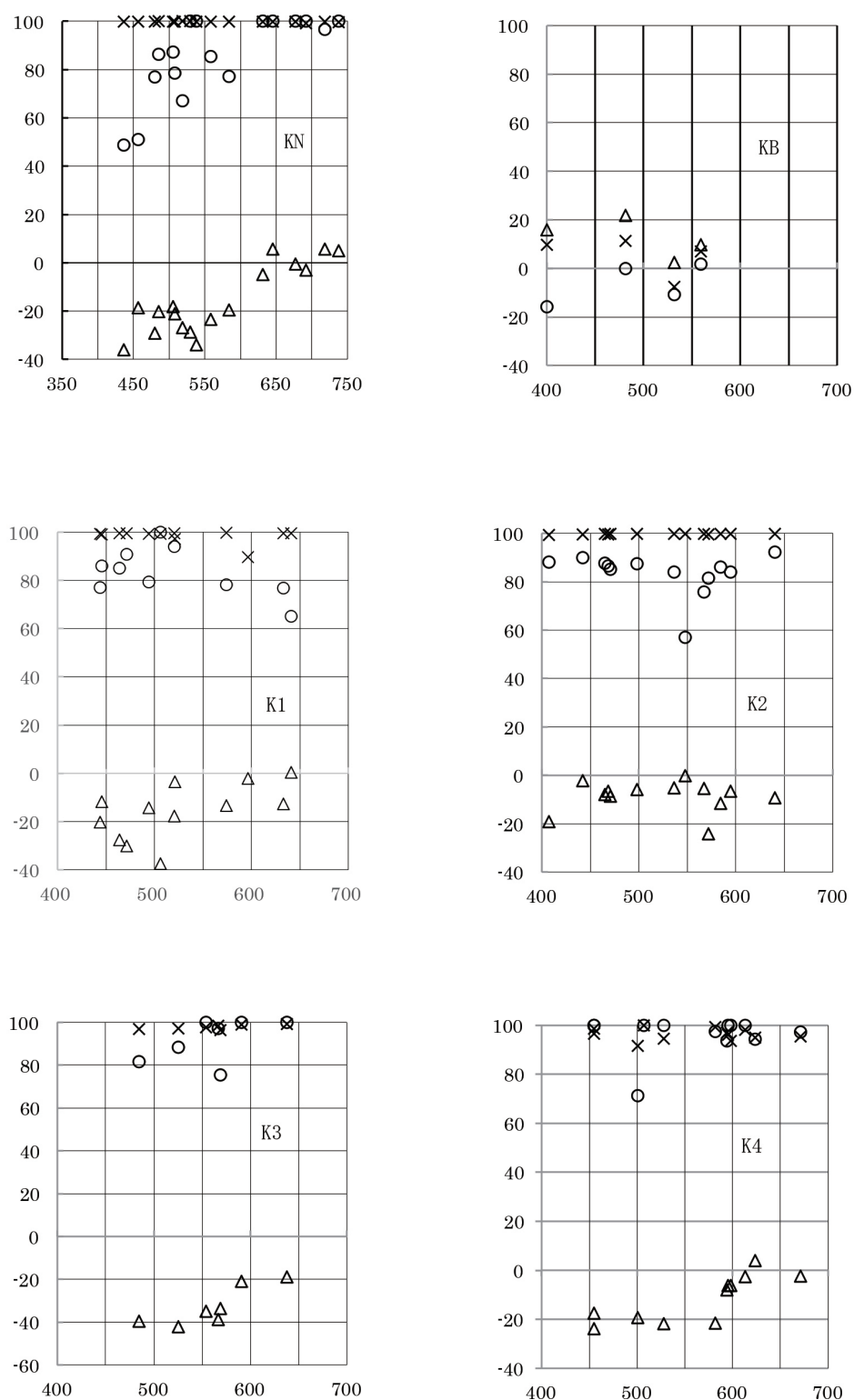


図 4-1 試験装置入口ガス温度とガス低減率との関係

注) 横軸は試験装置入口ガス温度 (°C)、縦軸は × : CO 低減率(%), ○ : HC 低減率(%), △ : NOx 低減率(%)

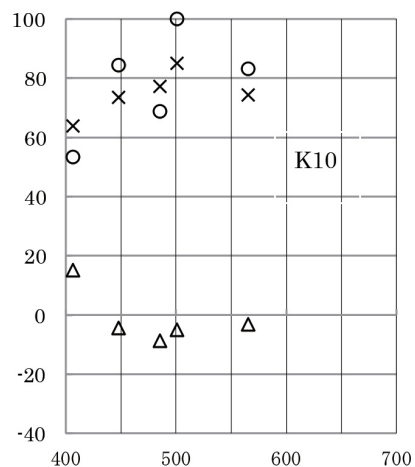
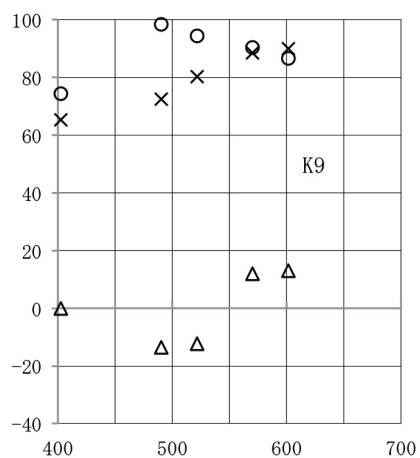
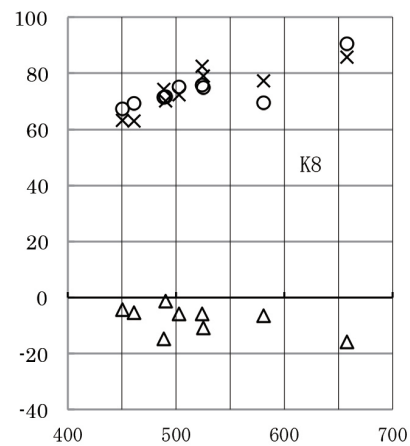
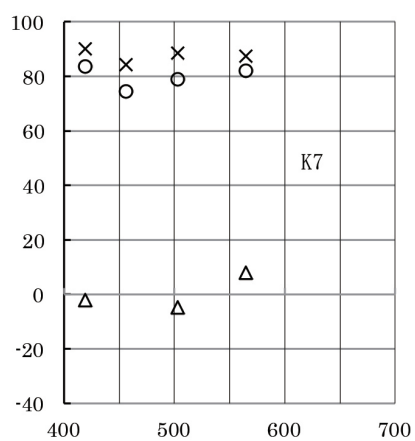
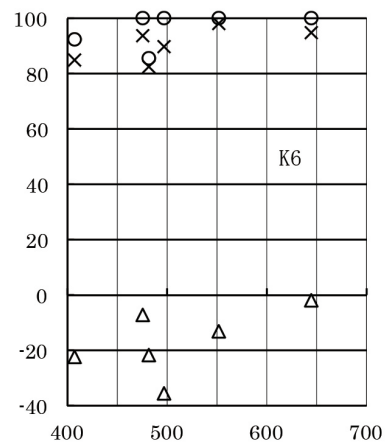
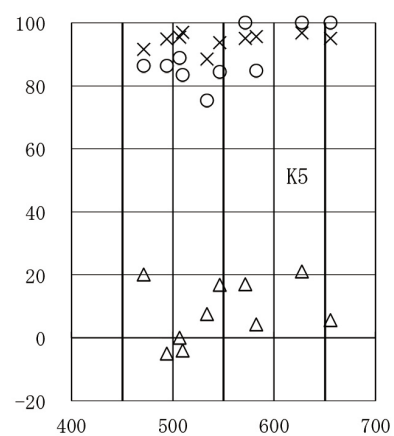


図 4-2 試験装置入口ガス温度とガス低減率との関係

注) 横軸は試験装置入口ガス温度 (°C)、縦軸は× : CO 低減率(%), ○ : HC 低減率(%), △ : NO_x 低減率

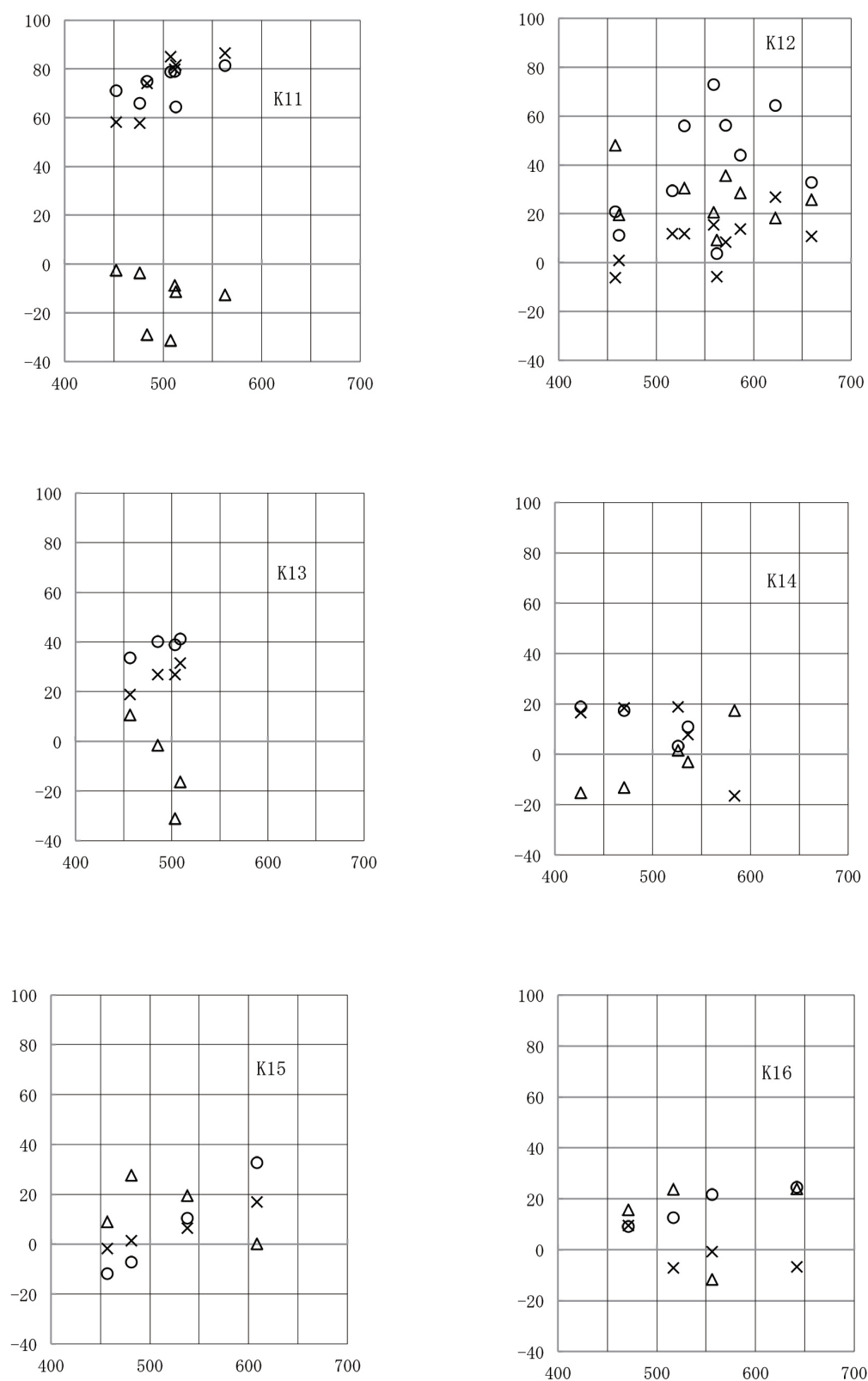


図 4-3 試験装置入口ガス温度とガス低減率との関係

注) 横軸は試験装置入口ガス温度 (°C)、縦軸は× : CO 低減率(%), ○ : HC 低減率(%), △ : NOx 低減率