

薪ストーブ燃焼ガス中未燃ガス（一酸化炭素、炭化水素） の褐鉄鉱触媒による完全燃焼化実験 —前加熱温度の影響—

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、地球温暖化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おり、我々は家庭向けバイオマスの用途として薪ストーブに着目している。年間の薪ストーブの販売台数は日本ではおよそ1万台、アメリカでは120万台と大きな差がある¹⁾。日本では欧米からの輸入品が多いが、最近では安価な国産品や中国産のものが増えている。

欧米では表1に示すように1990年代から燃焼ガス中粒子状物質（PM）の規制が行われ、最近では、さらに規制項目の拡大や規制値の強化がされている^{2, 3)}。日本ではこうした規制は行われておらず、薪ストーブの開発も国内向けだけにとどまっている。薪ストーブの燃焼ガスに関わる研究報告も欧米では非常に多いが、日本ではほとんどなされていない。また、欧米では第3者検査機関による定められた検査方法によるチェックが行われているのに対し、日本では薪ストーブに対する検査方法も定められていない。

アメリカでは、EPA（アメリカ環境保護庁）により定められた検査方法により評価されたデータが公表されている⁴⁾。図1の2015年のデータによれば、貴金属などの触媒を用いたものが、これを用いず2次燃焼などを活用したCB式（クリーンバーン式）のものに比べてPMは少なく、燃焼効率も高い。すなわち、触媒を用いればより少ない薪で環境負荷も少ない効率的な熱利用ができることを示している。

2. 燃焼ガス中未燃ガス（一酸化炭素、炭化水素）の触媒による完全燃焼化実験

2.1 目的

PMの主体は不完全燃焼により発生する煤であり、触媒により完全燃焼化を図れば、固体であるPMとともにガス状の未燃成分である一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）も酸化して燃焼効率の向上に貢献できる。そこで、薪ストーブの実ガスを用い、多くの触媒候補材の中から優れたCO、HC低減率を持つものを探索してきた^{5, 6, 7)}。その結果、前報に示すような貴金属系触媒に近い酸化能力を持つ褐鉄鉱を見出した⁸⁾。

ところで、褐鉄鉱が高温になると構造が元の FeOOH から Fe_2O_3 に変化することなどから、実用化に当たって調査しておくべきことの一つに、温度とCO、HC低減率との関係がある。そこで、ここでは前処理で電気炉を用い加熱温度を600℃、700℃、800℃、加熱時間はいずれも

2時間としたのち、薪ストーブの実ガスでCO、HC低減率を測定し、加熱温度の影響を調べた。

2.2 実験方法と試料

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を用いた。アメリカEPA法のPMの測定法がかなり大がかりで我々にはできなかったことの代わりに、同じ不完全燃焼で生成するCOとHC濃度を測定することにした。1/2インチのSUS304管からなる小型試験装置を作成し、この管中に2.5～5.5mmの触媒試料を8cmの高さ（容積として約18cc）に充填した。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、試験装置入口の燃焼ガス温度が700℃以上の高温になりやすかった。そのため、燃焼がある程度落ち着いたのちに試験装置をストーブ内に挿入した。測定に用いた燃焼ガスは、この薪ストーブ既設のハチの巣状のハニカム構造である貴金属系触媒を通さない燃焼ガスの一部を直接吸引した。試験装置の入口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、入口ガス温度をみながら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濃度は、TESTO 350-S（TESTO社製）で測定した。O₂濃度の測定はガルバニ電池法、CO濃度は定電位電解法（H₂補償付き）、HC濃度は熱分解法による。なお、HC濃度はメタン換算濃度とした。X低減率は酸素12%に濃度換算した入口、出口X濃度を用い、下式により求めた。

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

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

ここで、X=CO、HCでHCはメタン換算濃度である。C_oはX濃度直読値、O₂は酸素濃度、C_{in}、C_{out}は式1でO₂ 12%濃度に換算したそれぞれ入口、出口のX濃度である。試験装置入口のCO、HC、O₂はそれぞれ1,000～3,000ppm、500～1,000ppm、10～16%であることが多かった。装置入口ガス温度は、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、終了時の温度の平均値を用いた。通常の使用状態の装置入口のガス温度が480～600℃程度であったので、CO、HC低減率の評価は、この温度範囲の低減率の平均値（X平均低減率という）を用いて行った。なお、空間速度SVは約5100H⁻¹である。

試料はこれまでの試験で酸化能力の高かった表2に示す2種類の褐鉄鉱（外国産では北朝鮮産のS2、国内産では北海道朝里鉱山産のS5）を用いた。なお、比較材として当薪ストーブの付属品である貴金属系触媒を用い、また何も充填しないブランク試験も行った。

2.3 実験結果

1) 貴金属系触媒（SN）試験とブランク（SB）試験

図3の測定結果より、SNのCO、HC低減率は装置入口ガス温度が450～700℃の広い範囲でほぼ一定であった。そのCO平均低減率は99.9%と非常に高かったが、HC平均低減率は78%とそれほど高くなかった。一方、SBの低減率はS2、S5のCO、HC低減率に大きく影響する大きさではなかったので、以降の解析はこれらを無視して行った。

2) S2、S5試料の前加熱温度のCO低減率への影響

S2、S5試料の前加熱温度のCO低減率への影響をそれぞれ図3と図4に示す。また、CO平均低減率を表4に示す。これらの図表よりCO低減率は装置入口ガス温度の減少とともに低下する傾向がみられた。また、CO低減率はS2、S5のいずれも前加熱温度を600℃にしても、CO低減率は無加熱時とほとんど変わらなかった。しかし、前加熱温度を700℃、800℃に上げていくとCO平均低減率は減少し、前加熱なしに比べて800℃加熱ではS2が99.2%から69%、S5が96%から62%に減少した。褐鉄鉱limoniteのS2とS5を800℃に加熱すると、それらの構造は赤鉄鉱と同じhematiteになっているはずであり、赤鉄鉱には酸化能力がないことがわかっているため、前述の試験結果が出た理由は現在のところ不明である。

3) S2、S5試料の前加熱温度のHC低減率への影響

S2、S5試料の加熱温度のHC低減率への影響をそれぞれ図5と図6に示す。また、HC平均低減率を表4に示す。これらの図表より、HC低減率はS2、S5のいずれも前加熱温度を600℃にしても、CO低減率と同様無加熱時とほとんど同じであった。また、前加熱温度を700℃、800℃に上げていくとHC平均低減率は減少し、前加熱なしに比べて800℃加熱ではS2が95%から69%、S5が83%から66%に減少した。800℃前加熱でこの程度のHC低減率を持つ理由も現在のところ不明である。

4) S2、S5とSNのCO、HC低減率の比較

S2、S5を600℃程度以下で使用すれば、SNに近い高いCO低減率が期待でき、SNのHC低減率が比較的低いことからSN以上のHC低減率が期待できることがわかった。

2.4 まとめ

- 1) S2、S5触媒を600℃程度以下で使用すれば、SNに近い高いCO低減率が期待でき、SNのHC低減率が比較的低いことからSN以上のHC低減率が期待できることがわかった。
- 2) ただし、S2、S5触媒はガス温度が高くなりすぎると酸化能力が低下することから、後段の600℃程度の所に設置し、ストーブ立ち上げ時などストーブ内が高温になる際は、既存のマニュアルにあるようにダンパー操作で触媒のある所をバイパスさせるなどの配慮は必要になる。
- 3) 温度とCO、HC低減率の関係を含む酸化メカニズムの解明、長期利用性の検討などは今後の課題である。
- 4) なお、現在、鉄資源としてはほとんど赤鉄鉱が用いられているが、褐鉄鉱は金属鉄に還元されやすく、赤鉄鉱を使用する以前には鉄資源として使用されていたといわれている。まだ入手していないが、ヨーロッパで使用されていた魚卵状褐鉄鉱であるminetteに興味がある。また、東南アジアでは褐鉄鉱を破碎選別して純度を上げることなどが行われているようである。これらを含め入手しやすく酸化能力の優れたものがあれば、薪ストーブだけでなく他の分野でも優れた酸化触媒として使用される可能性があると思われる。

引用文献

- 1) 池高、日本暖炉ストーブ協会がめざすもの、薪ストーブライフ、52-53（2017）

- 2) 新たなステージに進む2020年のEPA排煙規制、薪ストーブ、薪ストーブライフ、34-35 (2017)
- 3) Jytte, Advanced Combustion Control for a Wood Log Stove, Expert workshop-Highly Efficient and Clean Wood Log Stoves, Berlin 2015
- 4) List of EPA Certified Wood Heater, 2015 <http://epa.gov>
- 5) 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)
- 6) 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)
- 7) 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)
- 8) 占部、水原、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、龍谷大学里山学研究センター (2017)

表 1 薪ストーブの粒子状物質などの規制状況

国	年	PM (粒子状物質)	燃焼効率	CO (一酸化炭素)	OGC (有機ガス状物質)
アメリカ	1988	触媒式 5.5g/H、CB 式* 8.5g/H 以下			
	2015	一括して 4.5g/H 未満			
	2020	一括して 2g/H 未満			
デンマーク	2017	4g/kg 未満			<120mg/Nm ³
北欧 5 か国 (Swan label)**	2017	2g/kg 未満	≥ 76%	≤ 1250mg/Nm ³	<100mg/Nm ³
日本	現在	なし	なし	なし	なし

注) * CB 式: 2 次燃焼などによるクリーンバーン式、** Swan label: 北欧エコラベル委員会が運営する環境ラベル制度

表 2 実験に用いた試料の一覧

試料	産 地	概 要
SN	(比較用)	薪ストーブ(アンコール) 付属貴金属系触媒: ステンレス製ハニカム構造をハサミで 7mm 程度に切断
S2	北朝鮮 2	褐鉄鉱 (FeO ₀ H)、針状層あり
S5	北海道	褐鉄鉱、露天化残留鉱床、朝里鉱山
SB	(ブランク)	ブランク試験 (充填なし)

表 3 前加熱温度と CO、HC 平均低減率との関係

前加熱温度	CO 平均低減率 (%) *				HC 平均低減率 (%) *			
	S2	S5	SN	SB	S2	S5	SN	SB
前加熱なし	99.2	96	99.9	6	95	83	78	-4
600℃	99.7	92	—	—	94	80	—	—
700℃	88	73	—	—	81	69	—	—
800℃	69	62	—	—	69	66	—	—

注) *: 装置入口ガス温度が 480~600℃の範囲の CO、HC 低減率の平均値

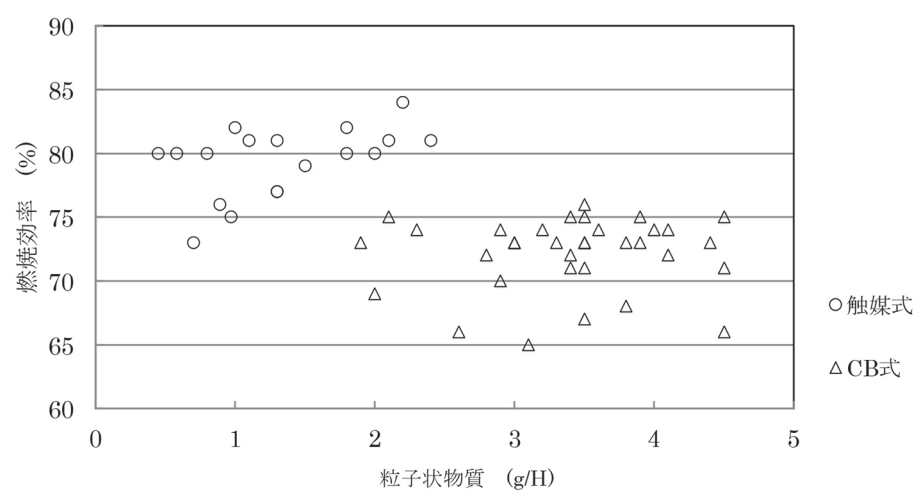
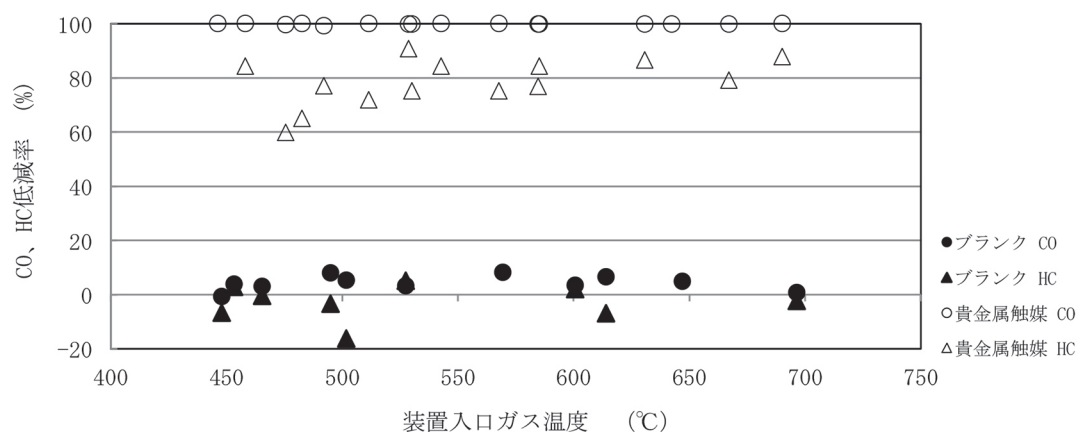
図1 粒子状物質と燃焼効率との関係 (アメリカ、EPA⁴⁾)

図2 貴金属系触媒、ブランクのCO、HC低減率

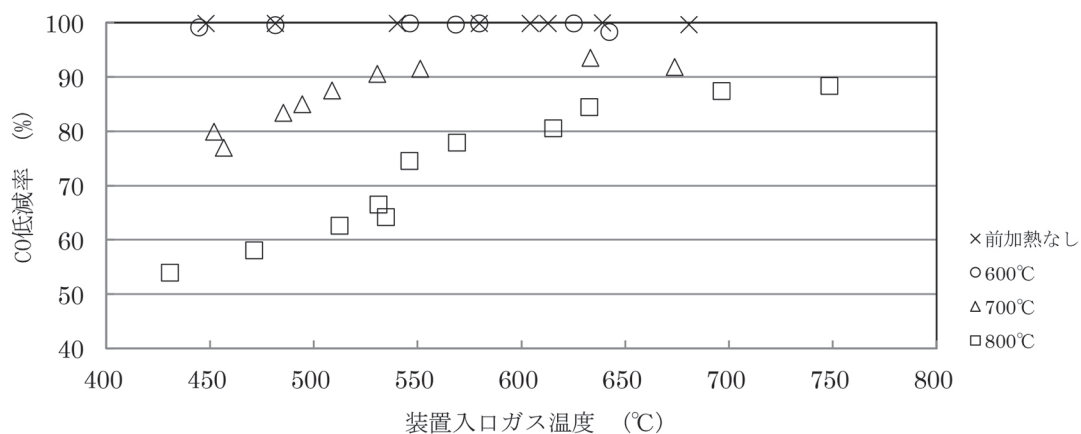


図3 前加熱温度とCO低減率との関係 (S2)

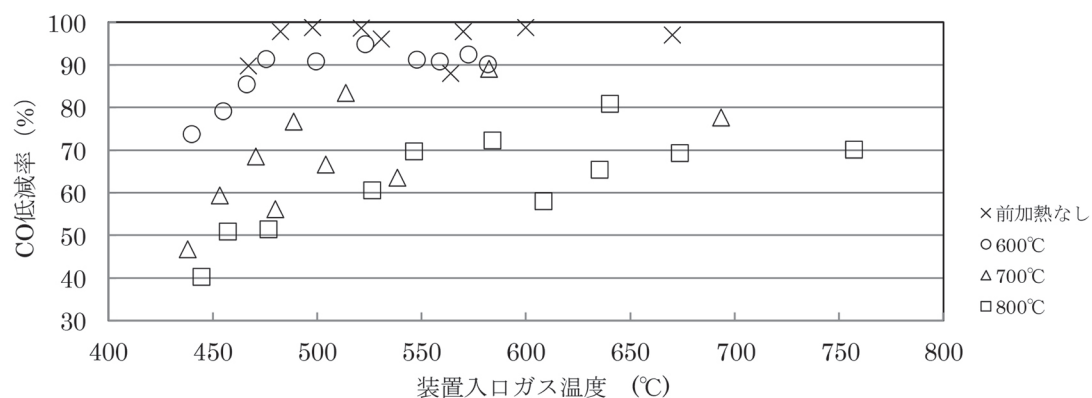


図4 前加熱温度とCO低減率との関係 (S5)

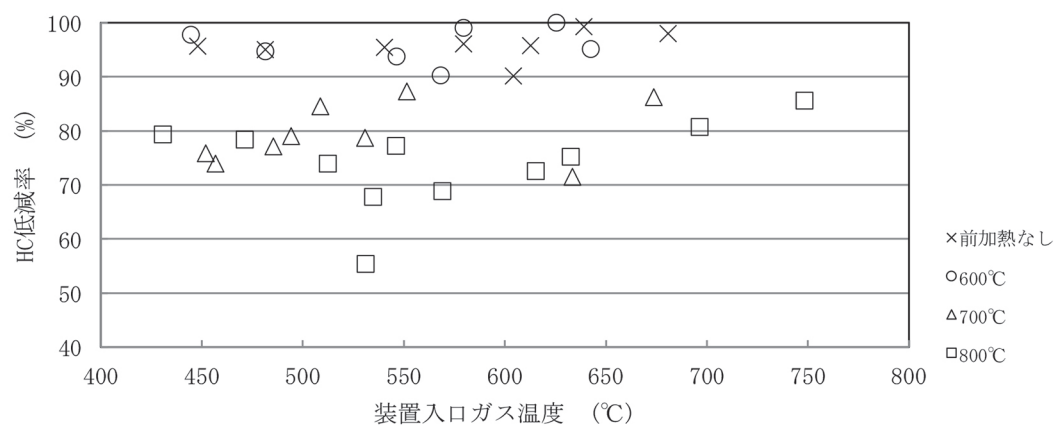


図5 前加熱温度とHC低減率との関係 (S2)

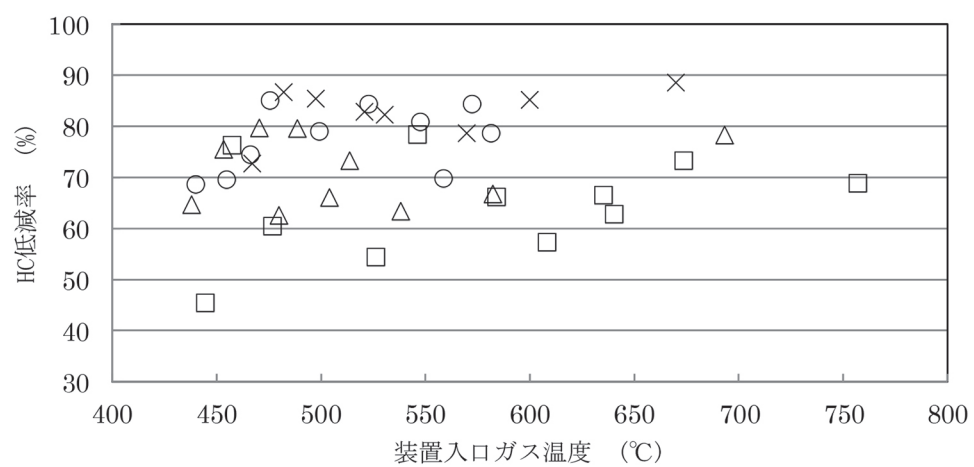


図6 前加熱温度とHC低減率との関係(S5)