

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 —優れた酸化触媒効果を持つミネット鉱等の調査—

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

薪ストーブの燃焼効率、2次空気などを利用したクリーンバーン式より触媒式の方が優れていることはすでにわかっている^{1,2)}。薪ストーブの触媒は、貴金属をコーティングしたものが使われてきたが、資源量が少なく高価な貴金属に替わって、資源量が多く安価で貴金属系の酸化能に近い褐鉄鉱系の酸化触媒をこれまで探索してきた。具体的には、薪ストーブに設けたCO（一酸化炭素）低減率、HC（炭化水素）低減率測定装置を作成し、国内外の多くの褐鉄鉱等について燃焼ガス中未燃ガス（CO、HC）のCO低減率、HC低減率の測定を行ってきた。これにより、貴金属系触媒にほぼ近い酸化触媒効果を持つ針鉄鉱主体の褐鉄鉱を見出した^{1,2,3)}。今回は試料として、①初めて入手できたミネット（Minette）鉱2種（mAとmB）、②これまでの試験結果から貴金属系触媒に近い酸化効果を持つ針鉄鉱主体の褐鉄鉱（S2）、③比較用として貴金属系触媒（SN）について、できるだけ広いガス温度域でCO低減率、HC低減率を測定し、装置入口平均ガス温度とCO低減率、HC低減率との関係等を調べた。

2. 試料

今回用いた試料の一覧を表1に示す。

S2は北朝鮮産の褐鉄鉱であり、中国の協力を得て現在稼行中とされるものを用いた¹⁾。表層は光沢があり、表層数センチは針状で硬い（写真1、2参照）。主成分はFeOOHのGoethite（針鉄鉱）とされている⁴⁾。これまでの試験で、SNの貴金属系触媒に近い酸化能があることがわかっている^{1,2,3)}。S2の試料は、塊状の鉱石をハンマーで強く叩いて砕き、2.5～5.5mmにふるったものを用いた。

ミネット（Minette）鉱は、ドイツ・フランスの国境地帯、ルクセンブルグで産する魚卵状褐鉄鉱で、かつては欧州における重要な鉄資源であった⁴⁾。微生物（バクテリア）的作用で生成したといわれている⁵⁾（写真3、4参照）。塊状として産出するが、ハンマーで軽く叩くと砕ける。試験に用いたmAとmBは表1に示す通りで、いずれも塊状の鉱石を注意深く砕いて2.5～5.5mmにふるったものを用いた。

比較用として、薪ストーブに付属したハニカム構造の貴金属系触媒SNは、金ばさみで注意深く7mm程度に切断したものを用いた。

なお、鉄 (Fe) は、微粉碎した試料を600℃で2 H加熱後、蛍光X線分析装置で検量線法により定量した。

3. CO低減率、HC低減率の測定方法^{1,2)}

使用した薪ストーブは鋳鉄製のENCORE (Vermont Castings社、アメリカ製) である。薪は市販の薪ストーブ用コナラを用いた。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8 cm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、充填層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小型測定装置をグリドルに開けた孔からストーブ内に挿入した。充填層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、3分間程度5Lテドラーバッグに採取した。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10~20回程度行った。テドラー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 (X: CO、HC) は、(1) により酸素12%に濃度換算した入口、出口濃度を用い、(2) 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、C_oはX濃度直読値、O₂は酸素濃度直読値、C_{in}、C_{out}は式1で酸素12%濃度に換算したそれぞれ入口、出口のX濃度である。測定装置入口のCO、HC、O₂の直読値は、それぞれ1,000~5,000ppm、500~2,000ppm、8~16%であることが多かった。装置入口ガス温度は、充填層入口のガス採取部で熱電対により測定し、ガス採取の開始時と終了時および中間値の温度の平均値を用いた。なお、空間速度SVは約5100H⁻¹である。

4. 測定結果

装置入口ガス平均温度 (以下、入口ガス平均温度という) とCO低減率、HC低減率を図1~図6に示す。また、入口ガス平均温度350~400℃の低温域、400~750℃の高温域での平均CO低減率、平均HC低減率を表2に示す。なお、この低温域では火炎は弱く、ほとんど炭火燃焼と言える状態である。

4.1 比較用の貴金属系触媒 (SN)

図1と表2より、SNの場合平均CO低減率、平均HC低減率とも低温域でそれぞれ100%、92.2%、高温域でそれぞれ99.5%、90.4%と広いガス温度域にわたり、ほぼ一定であると同時に高い値を示した。

4.2 S2

今回はこれまでより温度域を広げた測定を行った^{1,2,3)}。図2と表2より、平均CO低減率、

平均HC低減率とも低温域でそれぞれ98.6%、87.2%、高温域でそれぞれ99.7%、88.5%と広いガス温度域にわたりほぼ一定であると同時に高い値を示した。これより、針鉄鉱を主体とするS2が、貴金属系触媒SNに近い酸化触媒効果を持つことが再確認された。

4.3 ミネット鉱

1) mA

図3と表2より、mA-1の場合、低温域では高温域に比べて、CO低減率、HC低減率とも減少する傾向がみられた。それでも低温域、高温域の平均CO低減率はそれぞれ91.1%、97.1%、平均HC低減率は86.5%、93.8%と十分高かった。

mA-2で、前加熱温度の影響を調べた。薪を投入しすぎた場合や、投入して激しい燃焼が収まらない場合（貴金属系触媒を使った本ストーブのマニュアルでは、この間はダンパーを開けて燃焼ガスを煙突にバイパスするよう記述してある）にガスを試験装置に通すと、褐鉄鉱のFeOOHが高温で触媒効果のないFe₂O₃に変化する可能性がある。この試験は、高温のCO低減率、HC低減率への影響を知るためであり、また、粉末状の触媒を利用する場合、粘土等を添加し焼成することになり、焼成温度の限界に関する知見を得るためでもある。図4、図5と表2より、試料を電気炉で650℃、2H前加熱したのちに試験をしても、前加熱処理なしのときと比べて、CO低減率、HC低減率の低下はあまりなかった。しかし、750℃、2H加熱したのちに試験すると、特にCO低減率の低下が著しかった。

2) mB

図6と表2より、mBの場合、mAの場合と同じく、低温域では高温度域に比べて、CO低減率、HC低減率とも減少する傾向がみられた。それでもmBの場合も低温域、高温域の平均CO低減率はそれぞれ82.9%、95.8%、平均HC低減率はそれぞれ70.7%、84.7%と十分高かった。

5. まとめ

薪ストーブに設けた充填層タイプの未燃ガス低減率測定装置を作成し、350～700℃付近の広い燃焼ガス温度、SV 5100H⁻¹のもとで褐鉄鉱触媒によるCO低減率、HC低減率を測定し、次に示す知見を得た。

- 1) 針鉄鉱主体の褐鉄鉱（S2）が貴金属系触媒（SN）に近い高いCO低減率、HC低減率を持つことが再確認できた。
- 2) 微生物由来とされる魚卵状褐鉄鉱のミネット鉱は、S2に比べて若干低いが、それでも十分高いCO低減率、HC低減率を持つことがわかった。成因が異なると思われるこれら2種の褐鉄鉱が、共通して高い酸化能を持つことは興味深い。
- 3) 今回は褐鉄鉱を破碎し2.5～5.5mmにふるい分けした粒を充填して測定したが、褐鉄鉱粉末に粘土等を添加し焼成して利用する場合、650℃以下の焼成なら問題はなさそうである。今後は、さらに実用化に向けた検討を行っていきたい。

謝辞

Minette鉱はMusée National des Mines de fer Luxembourgeoisesより提供をうけた。深く感謝いたします。また、その他の鉱石は（株）ニチカの協力によった。

引用文献

- 1) 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、pp.178-186 (2017)
- 2) 占部、水原、薪ストーブの状況とその燃焼ガス中未燃ガス（一酸化炭素）の触媒による完全燃焼化実験、琵琶湖水域圏の可能性 里山学からの展望、龍谷大学里山学研究センター、晃洋書房、pp.222-231 (2017)
- 3) 占部、水原、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、龍谷大学里山学研究センター、pp.187-193 (2017)
- 4) 山口大学工学部学術資料展示館、msoc.eng.yamaguchi-u.jp
- 5) Kapila Dahanayake, *et al.*, Stromatolites, Oncolites and Oolites Biogenically Formed in situ, *Naturwissenschaften*, 72, 513-518 (1985)

表1 試料一覧

試料	産 地	概 要	Fe (%)
SN	(比較用)	薪ストーブ（アンコール）付属貴金属系触媒：ハニカム構造を全ハサミで7mm程度に切断	—
S2	北朝鮮	褐鉄鉱の一種の針鉄鉱Goethite (FeOOH) を含む、表層数センチは針状層、全体的に硬い、黒色	38.5
mA	ルクセンブルグ	魚卵状褐鉄鉱、ミネット (Minette) 鉱、塊状、褐色	32.6
mB	ルクセンブルグ	魚卵状褐鉄鉱、ミネット (Minette) 鉱、塊状であるが砕きやすい、グレー	20.3



写真1 S2の表面

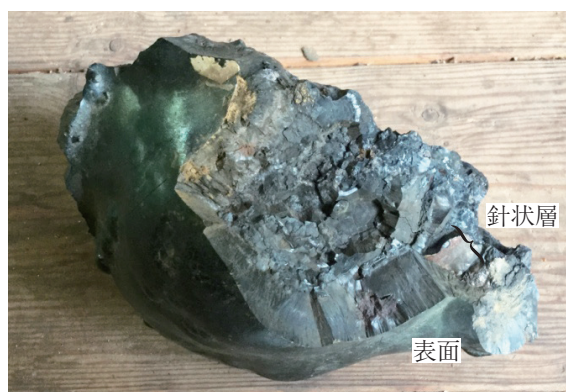


写真2 S2の断面



写真3 mAの表面



写真4 mBの表面

表2 温度域でまとめた試料ごとの平均CO低減率と平均HC低減率

試料記号	前加熱	装置入口 ガス平均 温度範囲	n	平均 CO 低減率	平均 HC 低減率	装置入口 ガス平均 温度範囲	n	平均 CO 低減率	平均 HC 低減率
		℃		%	%	℃		%	%
SN	なし	357 ~ 448	11	100	92.2	472 ~ 682	16	99.5	90.4
S2	なし	395 ~ 441	6	98.6	87.2	459 ~ 690	26	99.7	88.5
mA-1	なし	398 ~ 449	8	91.1	86.5	454 ~ 714	28	97.1	93.8
mA-2	なし	436 ~ 466	2	90.1	76.1	512 ~ 662	6	96.8	89.7
	650℃、2H					459 ~ 663	13	92.6	86.2
	750℃、2H	431	1	20.5	58.6	453 ~ 687	8	50.7	68.2
mB	なし	369 ~ 448	6	82.9	70.7	467 ~ 689	25	95.8	84.7

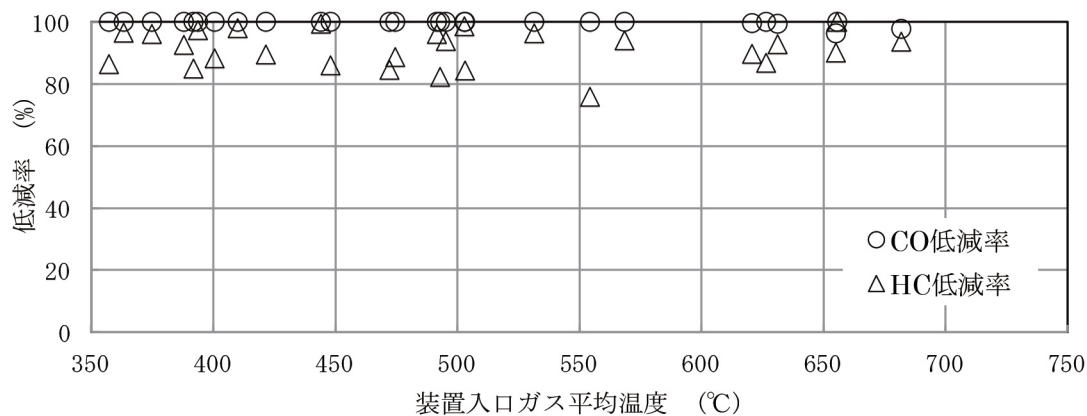


図1 CO低減率、HC低減率と装置入口ガス平均温度との関係(試料：SN)

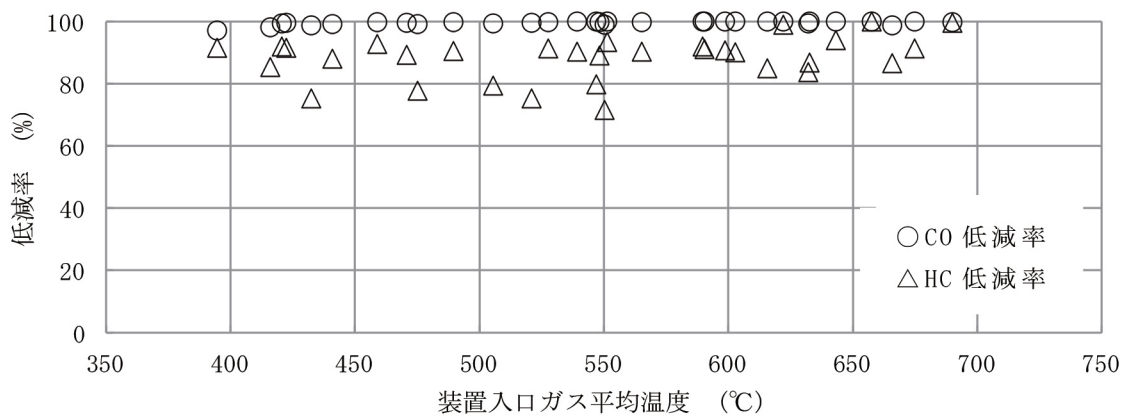


図2 CO低減率、HC低減率と装置入口ガス平均温度との関係(試料：S2)

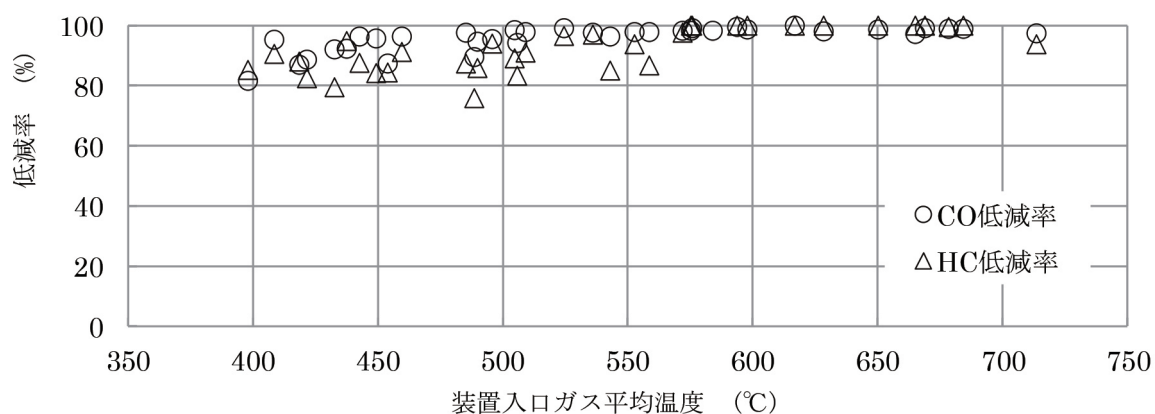


図3 CO低減率、HC低減率と装置入口ガス平均温度との関係 (試料: mA-1)

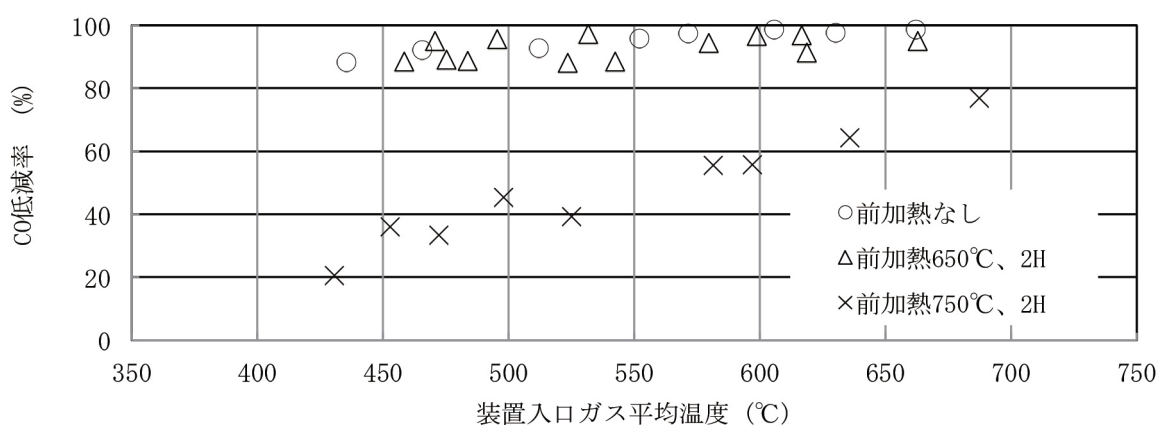


図4 前加熱とCO低減率との関係 (試料: mA-2)

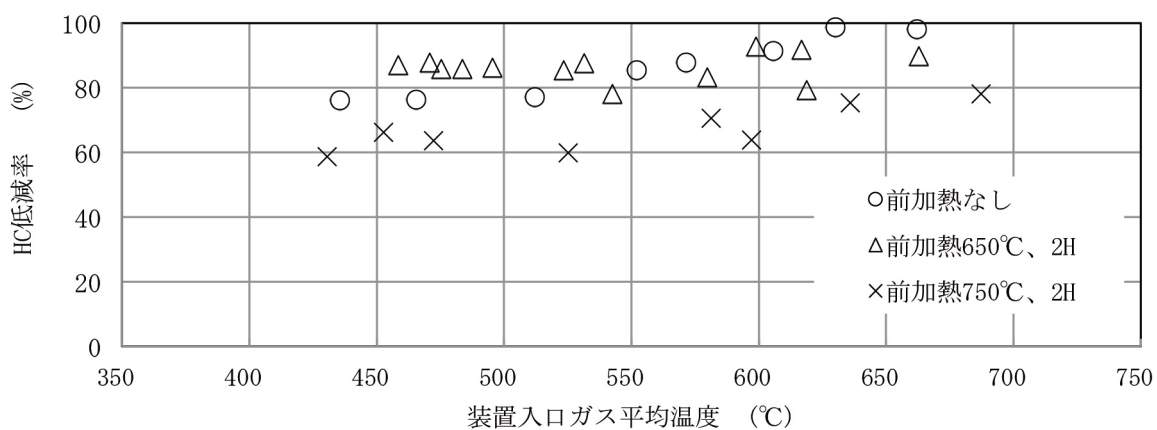


図5 前加熱とHC低減率との関係 (試料: mA-2)

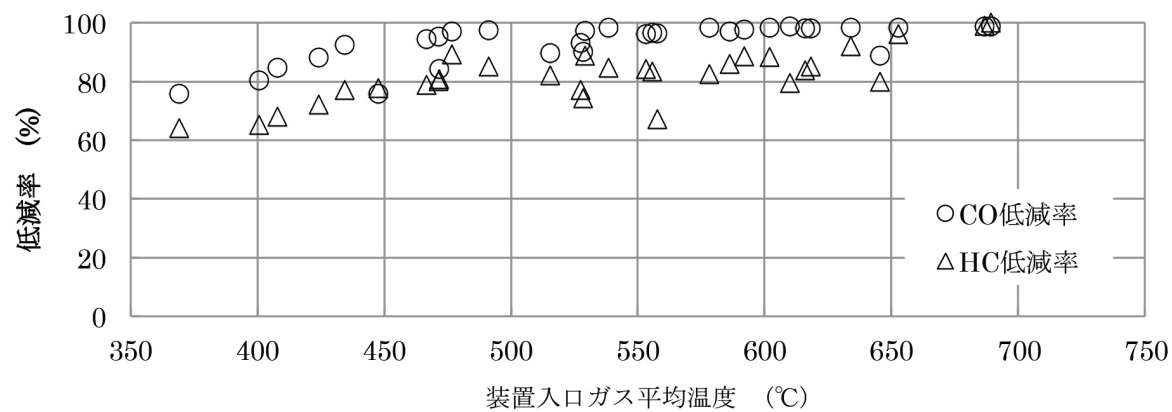


図6 低減率と装置入口ガス平均温度との関係(試料：mB)