

褐鉄鉱触媒を用いた薪ストーブ燃焼ガス中COの 低減に関する基礎的研究

龍谷大学工学部環境ソリューション工学科

佐湖 俊之

龍谷大学工学部教授・里山学研究センター研究スタッフ

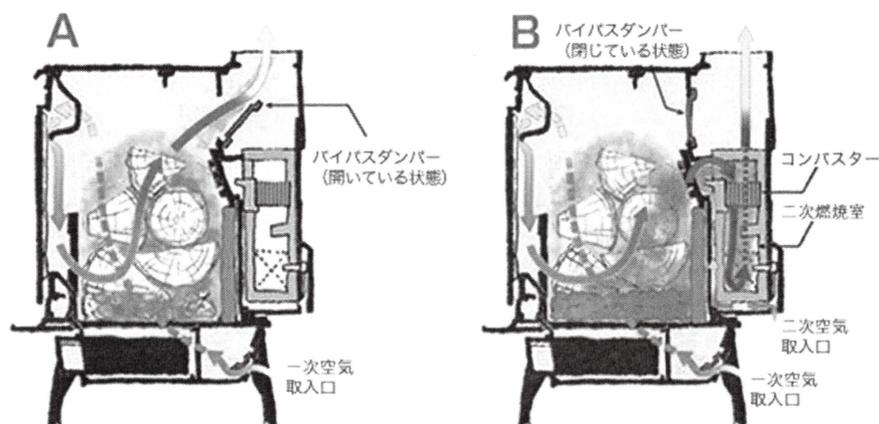
占部 武生

要旨

産地別の褐鉄鉱8種とそのうち2種の粉末を焼結したものを試料とし、入口CO濃度を1170ppmあるいは4100ppmとしたときのCOの低減効果を調べた。その結果、産地によっては比較的硬く、しかも400℃の低温でCO低減率が80～85%と高いものがあった。また、褐鉄鉱粉末をセピアライトとファイバーと混合し焼結すると、600℃の低温焼結でもこれに近い性能のものが得られた。

1. はじめに

近年薪ストーブはバイオマスの熱利用の一形態として注目され、各種タイプのものが市販されている。図1の貴金属系触媒（コンバスター）を装備した薪ストーブの燃焼ガスについて調



出典：パーモントキャスティング社
薪ストーブの燃焼構造(<http://www.firesidestove.com/>)

図1 薪ストーブの燃焼機構

査してきたが、燃焼温度が通常400～700℃と低いこともあって、貴金属系触媒を通して煙突部燃焼ガス中CO濃度は比較的高かった。日本では薪ストーブの排ガス規制は行われていないが、今後薪ストーブが普及すると局地的な大気汚染の懸念もある。

そこで、安価な鉄系触媒を用いて燃焼ガス中COを低減化するための研究を行ってきた。これまでの基礎的研究では、褐鉄鉱（群馬鉱山）粉末を用いてきたが、薪ストーブに触媒として使用するには、固い粒状のものを使用するか、粉末であれば粒状にする必要がある。そこで、電気炉を用いた産地別の褐鉄鉱8種と、粉末状褐鉄鉱（阿蘇鉱山産あるいは若狭鉱山産）を焼結したもののCOの低減効果を調べた。

2. 方法

2.1 試料

褐鉄鉱は層状の堆積物であり容易に粉化しやすいものがある一方で、産地によっては硬く粉化しにくいものがある。今回は両方を試料とした。焼結物は、阿蘇鉱山産あるいは若狭鉱山産褐鉄鉱粉末にセピオライトとファイバーを8：1：1の質量比で混合し水分を20%とし、これを8mmφ孔からプレスして押し出し、600℃で2時間焼成して得た。今回用いた試料一覧を表1に示す。

表1 試料一覧

試料名	産地	備考
吾妻	群馬鉱山（群馬県吾妻）	鉱泉沈殿物、くずれやすい
虻田	虻田鉱山（北海道）	鉄分を含む鉱泉からの沈殿物、もろい
大場	大場鉱山（青森県）	塊状硫化鉄鉱床の露頭、硬い
堅田	堅田（滋賀県）	湖沼沈殿層、硬い
美祢	小川鉱山（山口県美祢）	スルカン型酸化帯鉱床、硬い
若狭	若狭鉱山（福井県）	蛇紋岩風化物、硬い
若狭土壤	若狭鉱山（福井県）	若狭鉱山のラテライト土壤、鉱物とは異なり脆い
阿蘇	阿蘇鉱山（熊本県）	沼沈殿層、黄土
焼結	阿蘇鉱山（熊本県）	阿蘇産褐鉄鉱粉末：セピオライト：ファイバー＝8:1:1、水分20%で8mmφ孔からプレス押し出したものを600℃で2H焼成、硬い
若狭焼結	若狭鉱山（福井県）	若狭土壤を用い、上記と同様に焼結

2.2 装置

実験装置を図2に示す。管状電気炉に石英管（内径6mmφ）を入れ、これにふるいで0.3～2.33mmとした試料約3cm³を詰めた。これにCO 1170ppmあるいは4100ppm、O₂ 20%あるいは10%、残部N₂としたガスをエアポンプで0.1L/分送った。電気炉の温度は300、400、500、600℃、（一部700℃）に設定した。反応後のガスは、15分間テドラーバッグに採取した。ガス中CO濃度は赤外線式ガス濃度測定装置（CGT-7000、島津製作所製）を用いて測定した。この他、ブランクとして、COガスを送らず試料のみの場合と、COガスを送り試料なしの場合の

出口CO濃度も測定した。

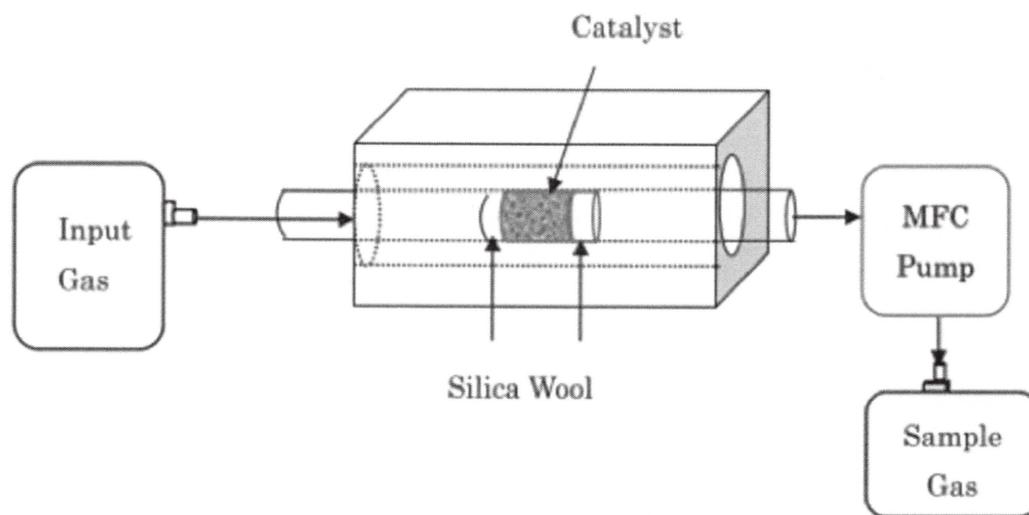


図2 CO酸化実験装置

3. 結果および考察

3.1 触媒の成分分析

表2の成分分析値は蛍光X線分析装置によるもので参考値である。これより、Fe₂O₃含有量が多いグループ（吾妻、若狭、阿蘇）と少ないグループ（大場、堅田）があった。なお、SO₃についても多いグループ（吾妻、阿蘇、大場）と、ないか少ないグループ（堅田、若狭、虻田）があった。SO₃はいおう成分をSO₃に換算した値であるが、加温によりSO_xやH₂Sになるものを含んでいれば対策が必要になる。この他に、含有量は少ないが注意が必要なCdO（堅田）やCr₂O₃（若狭）を含むものがあった。

表2 分析結果一覧

試料	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	CaO	その他	同定結果
吾妻	92	3.1		4.3	0.1	P ₂ O ₅ 0.6、 V ₂ O ₅ 0.1	FeOOH +++ Jarosite +++
虻田							FeOOH +++
大場	57	32	8.1	2.0			SiO ₂ +++
堅田	64	29	5.9			CdO 0.2	SiO ₂ ++
若狭	90	3.8	4.1			Cr ₂ O ₃ 1.1	FeOOH +++
阿蘇	81	11	1.9	3.4	2.0	P ₂ O ₅ 0.6	FeOOH +++
焼結	64	18	3.2	3.9	8.2	P ₂ O ₅ 0.4	Fe ₂ O ₃ +++

注1) 成分値は蛍光X線分析による参考値

2) 同定はX線回折装置による。回折強度 +++:非常に強い、++:強い、+:弱い

同表のX線回折による同定結果から、褐鉄鉱ではlimonite (FeOOH) が検出されることがほとんどであったが、堅田、大場は結晶性が悪いためか検出されなかった。なお、焼結試料は

Fe₂O₃が同定された。

3.2 電気炉での実験結果

3.2.1 ガス流量と出口CO濃度との関係

COガスを流し試料に吾妻を用いたときのガス流量と出口CO濃度との関係を図3に示す。実際に設備として用いられることの多いSV（空間速度）の範囲内にある0.1L/分、試料3cm³、すなわちSV=2000（1/H）の条件下で以下の実験を行うこととした。

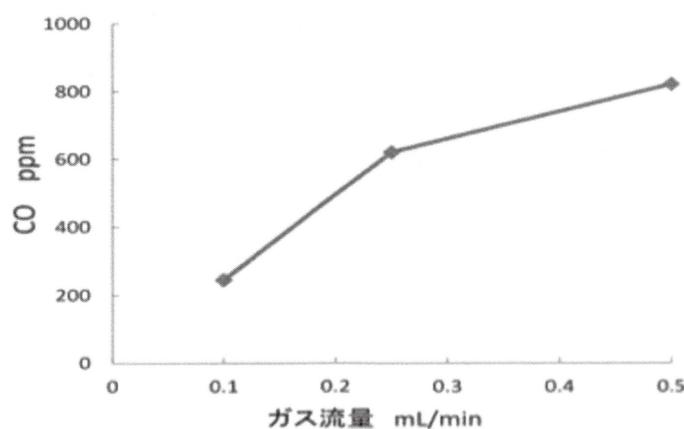


図3 ガス流量とCO濃度との関係

3.2.2 ブランク値の測定

表1に示すように、褐鉄鉱は堆積物層から成っていることが多く、炭素、水素、酸素などの熱しやく減量成分も含んでいると思われた。そこで、電気炉を600℃に設定し試料に空気を通した時のCO濃度を測定したところ、堅田のみ103ppmでそれ以外は0であった。また、試料を入れず電気炉を600℃に設定してCO 1170ppmのガスを流し、出口ガス中CO濃度を測定したところ、CO濃度は988ppmで、減少分は182ppmとなり、600℃での低減率は15%であった。

3.2.3 試料ごとの温度と出口CO濃度との関係

入口CO濃度を1170ppmとしたときの試料ごとの温度と出口CO濃度との関係を図4に示す。これより、400～500℃の温度でのCO低減効果は、若狭と堅田が大きく、低減率で言えば400℃で70%台、500℃で90%程度になった。焼結がそれに続き、吾妻、大場はそれらに比べて比較的小さかった。なお、300℃においては、焼結のCO低減効果が最も大きかった。3.2.2のブランク値を考慮してもCOの低減効果はあるといえる。

入口CO濃度を4100ppmとしたときの試料ごとの温度と出口CO濃度との関係を図5に示す。これより、400℃で、若狭では鬼板とよばれる固い褐鉄鉱、ラテライト土壌及びそれを焼結したものいずれも80～90%程度の高いCO低減率を示し、堅田はそれ以上の低減率を示した。

4. おわりに

薪ストーブの触媒が粉末であると、目詰まりやこれにともなうドラフトの低下などが起こることから、元々固い粒状のものを使用するか、粉末状であれば粒状にする必要がある。そこで、産地別の褐鉄鉱8種と粉末状褐鉄鉱2種を焼結したものを試料とし、入口CO濃度を1170ppmあるいは4100ppmとしたときのガスの低減効果を比較した。その結果、産地によっては比較的

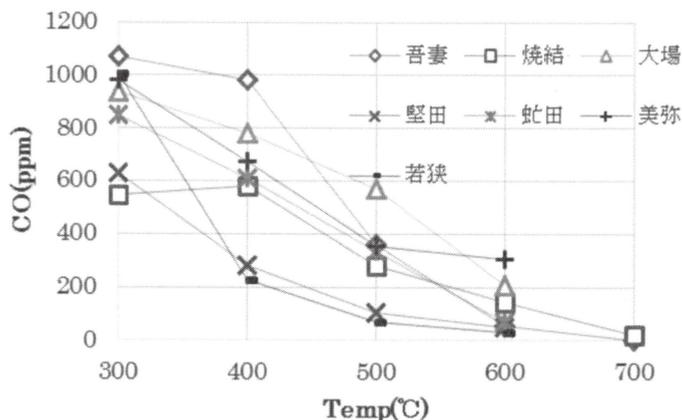


図4 産地別触媒性能実験 (in CO 1170ppm)

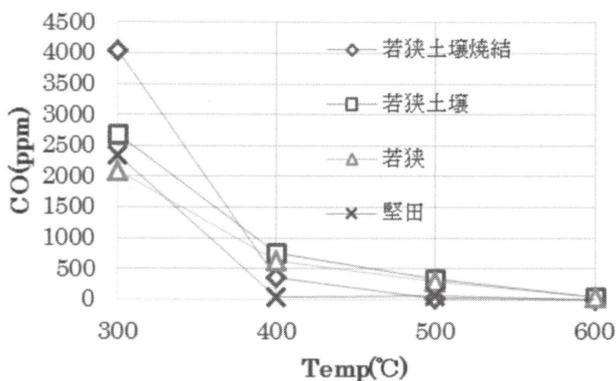


図5 高濃度COガス酸化実験 (in CO 4100ppm)

硬く、しかも400℃という低温でCO低減率が80%と高いものがあつた。また、褐鉄鉱粉末をセピアライトとファイバーと混合し焼結すると、600℃の低温焼結でもこれに近い性能のものが得られた。

今後は、今回得られた知見から、低温でもCO酸化能力が高く比較的硬い鬼板と呼ばれる若狭あるいは堅田か、焼結したものを用い、薪ストーブに実装してその効果を確認する必要がある。

参考文献

- 1) 玉井康仁、占部武生、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 (2012)
- 2) 玉井康仁、占部武生、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)