

薪ストーブ燃焼ガス中一酸化炭素低減のための 褐鉄鉱触媒の実用化研究 —実寸に近い試作触媒のスクリーニング調査—

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
龍谷大学先端理工学部環境生態工学課程・講師
水原 詞治

1. はじめに

これまでの基礎的な研究結果から、AM社のFeOOH主体の褐鉄鉱が、付属する貴金属系触媒に近いCO低減率を持つことがわかり（占部、水原、2017）、（占部、水原、2020）、この褐鉄鉱を用いた触媒の実用化研究を行うこととした。この褐鉄鉱を用いた実寸に近い多種の触媒を試作したことは別報で報告している（占部、2021）。

ここでは、試作触媒のスクリーニング調査として、3種類の試作触媒について薪ストーブで試作触媒前後の燃焼ガス中CO、O₂濃度を測定することにより一酸化炭素（CO）低減率を算出した。

2. 使用した薪ストーブと薪材

新たに設置した薪ストーブは株式会社岡本製のAGNI-CCである（写真1参照）。触媒の出し入れが容易であり、二つの触媒を持つ（写真2参照）。触媒には貴金属系ハニカム触媒（セラミック製）が用いられている。薪材はなら材を用い、焚き付け時等には随時針葉樹も混合使用した。

3. 試験をした試作触媒等

試作触媒等については別報（占部、2021）で報告した（表1参照）。表1の中で今回試験を行った試作触媒等には○印を付けた

4. 試験方法

当薪ストーブでは、1次および2次燃焼を終えた燃焼ガスは右と左に分かれてそれぞれの触媒を通過したのち、煙突下部で合流する。試験を行う触媒は右側のみにセットし、左側は貴金属系触媒をセットした。なお、火炎の流れに偏りがみられる場合、左側の貴金属系触媒の上の一部に不燃シートを置き、偏りをできるだけ少なくした。

薪の着火時、下からなら材の大を2本、なら材の中を4本、細針葉樹を多めにした約4kg

を空気の通りがよくなるようにセットした。ガスバーナーで約1分間煙突下部から加熱して、上昇気流（ドラフト）を生じさせた。その後着火剤に着火し、top down式で燃焼させた。

最下部の太い薪に炎がまわった後、なら材の大1本を追加して燃焼させ、①マニュアルに準じて天板温度が300℃付近になった時点で2次空気を最大量から絞った。その後は燃焼状態をみつつ、適宜2次空気量を調節した。触媒前のガス温度が600℃を超え燃焼がほぼ安定したら薪の追加等はせず放置して、巡行運転（*1）および熾き燃焼（*2）時（天板温度が250℃近くになるまで）の触媒前後のガスを1.5L/分、2分間同時に5Lのテドラーバッグに10回ほど採取した。なお、触媒前のガスの初期温度が600℃以上にならないときは、適宜薪を追加し①から再スタートした。

右触媒前のガスは、右触媒のほぼ中央下部1cm下にSUS304管（外径3mm）を設置し、右触媒後のガスは、右触媒から煙突への入口付近にSUS304管（外径3mm）を設置して採取した（写真3参照）。また、それぞれに熱電対も設置しガス温度を測定した。テドラーバッグへのガス採取はそれぞれドレインポット、ペルチェ式ミニ冷蔵庫、塩化カルシウム粒による水分除去、メンブレンフィルターによるばいじん除去を行った後にマスフローセンサー付き空気吸引ポンプで行った。

テドラーバッグに採取したガス濃度は、COは非分散形赤外線吸収方式で、O₂は磁気力方式で測定した。触媒によるCO低減率は、これまで通りO₂12%換算した触媒前後のCO濃度より算出した。触媒前の燃焼ガス平均温度は、ガス採取の開始、中間、終了時の平均値を用いた。また、天板温度は天板上の煙突付近に置いたコイルタイプの温度計によった。

5. 試験結果

5.1 触媒前の燃焼ガス

1次、2次燃焼後の触媒前のガス濃度の測定例（貴金属系触媒）を図1に示す。この場合、全体的に火炎がみられる巡行燃焼時では、触媒前ガス温度が560～650℃ではCOは1000ppm以下と低かったが、熾き燃焼割合が高くなるにつれガス温度は減少し、COは7500ppmまで増加した。5.3の試作触媒でもほぼ同じ傾向がみられた。一般的にCO濃度の変動が大きい場合が多かったので、触媒後のガス測定のみで触媒効果を推測することは不適當と考えられる。

5.2 貴金属系触媒（写真4参照）のCO低減率

貴金属系触媒の触媒前のガス温度と触媒によるCO低減率および天板温度との関係を図2に示す。これは、図1の測定時と同じ時のものである。天板温度は巡行燃焼域では295～305℃であったが、熾き燃焼域が広がるにつれ減少し、天板温度の適正運転温度の下限とされる250℃域に近づいた時、触媒前のガス温度は約380℃となった。

巡行燃焼時の触媒前のCOが1000ppm以下のとき、CO低減率は約58～69%と比較的低かったが、COが2000ppm以上では熾き燃焼域でもCO低減率は84～87%と高かった。同じ触媒での他の測定例ではCOが1700ppm以上の時、巡行燃焼、熾き燃焼を通じてCO低減率は79～90%と高かった。

5.3 試作触媒のCO低減率

1) 充填形試作触媒 (FL-1.9-6.0-HM、写真5 参照)

触媒前のガス温度と触媒FL-1.9-6.0-HMによるCO低減率および天板温度との関係を図3に示す。これによれば、巡行燃焼中のCO低減率は75～89%と高く、熾き燃焼域が広がるにつれ、CO低減率の減少度合が大きくなっている。なお、CO低減率と天板温度の相関は高そうである。

2) 充填形試作触媒 (FL-2.9-8.9-HM、写真6 参照)

触媒前のガス温度と触媒 (FL-2.9-8.9-HM) によるCO低減率および天板温度との関係を図4に示す。これによれば、CO低減率は巡行燃焼中でも約31～50%と低く、熾き燃焼域が広がるにつれCO低減率はさらに減少している。

触媒FL-1.9-6.0-HMと触媒FL-2.9-8.9-HMは同じ充填形であるが、個々の触媒の大きさが異なる。高いCO低減率を得るにはFL-1.9-6.0-HMのように小さ目にする必要がある。なお、個々の触媒が小さいとき、煙の逆流が懸念されたが、着火時あらかじめバーナー加熱を1分間程度すれば問題ないことがわかった。

3) ハニカムに似た試作触媒 (HC' -2.2-HM、写真7 参照)

触媒前のガス温度と触媒 (HC' -2.2-HM) によるCO低減率および天板温度との関係を図5に示す。これによれば、巡行燃焼中のCO低減率は63～87%と高かったが、熾き燃焼域になると48%程度まで減少した。なお、この場合もCO低減率と天板温度の相関は高そうである。

6. おわりに

今回は試作触媒のスクリーニング調査として、薪ストーブで試作触媒前後の燃焼ガス中CO、O₂濃度を測定し、3種類の試作触媒のCO低減率を算出し、貴金属系触媒のそれと比較した。その結果、AM社の褐鉄鉱とミラクレーを7：3の割合で配合し、内径2.2mmのチューブより成形・焼成した充填形の触媒 (FL-1.9-6.0-HM) とハニカムに似た触媒 (HC' -2.2-HM) が、巡行燃焼域では貴金属系触媒に近いCO低減率を示した。しかし、熾き燃焼域では、貴金属系触媒のCO低減率の低下があまりないのに比べ、試作触媒では減少度合が大きかった。今後は残りの試作触媒について同様なスクリーニング調査を行うことにより試作触媒を絞り込むとともに、絞り込んだ試作触媒について、詳細調査 (熾き燃焼時のCO低減率の低下現象の解明と対策の研究等) を行うなどして、さらに実用化研究を進める予定である。

(*1) 巡行燃焼：薪に着火後、天板温度が300℃付近に達したあと、2次空気量を絞り、燃焼 (炎) が比較的安定して継続している状態。

(*2) 熾き燃焼：巡行燃焼を経て炎が収まり、炭化した部分が赤く静かに燃えている状態。

謝辞

前回に引き続き、褐鉄鉱石を提供していただいたアルセロールミットール社 (ArcelorMittal PrijedorとArcelorMittal Maizieres Research) に深く感謝いたします。また、ガス分析計を借用した近畿工業株式会社メカノケミカル研究所と燃焼方法等に関するアドバイスを頂いた薪ストーブのメーカーである株式会社岡本にも深く感謝いたします。

引用文献

- 1) 占部、水原 [2017]、「薪ストーブの状況と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」、牛尾、吉岡、清水編「琵琶湖水域圏の可能性—里山学からの展望」、晃洋書房
- 2) 占部、水原 [2020]、「薪ストーブ燃焼ガス中一酸化炭素等の褐鉄鉍触媒による完全燃焼化—貴金属系触媒から褐鉄鉍触媒への代替化の可能性について」、牛尾、伊達、宮浦編、「森里川湖のくらしと環境—琵琶湖水域圏から観る里山学の展望」、晃洋書房
- 3) 占部 [2021]、「薪ストーブ燃焼ガス中一酸化炭素低減のための褐鉄鉍触媒の実用化研究—実寸に近い触媒の試作」、龍谷大学里山学研究センター2021年次報告

表 1 今回測定した試作触媒等のリスト（○印）

記 号	写真	試験 実施	チューブ 内径mm	チューブ 厚さmm	チューブ 長さmm	備 考
HC-AC	4	○	-	-	-	貴金属系触媒（セラミック製）、比較用 外径 148mm、高さ 50mm 開口 4.5mm、壁厚0.9mm
HC'-CM			-	-	-	貴金属系触媒（ステンレス製）、比較用
FL-1.9-6.0-HM	5	○	1.9±0.10	1.1±0.16	6.0±1.0	触媒の外径 140mm チューブ利用、触媒量514g
FL-2.9-8.9-HM	6	○	2.9±0.50	2.0±0.44	8.9±1.10	触媒の外径 140mm チューブ利用、触媒量494g
HC'-2.2-HM	7	○	2.2±0.15	1.2±0.25	約50	触媒の外径 140mm チューブ利用、チューブ本数 587本、触媒量499g
HC'-HM			-		-	触媒の外径 140mm ステンレスメッシュ#16を利用
FL-FA						小型ハニカムを1.5cm程度の 断片にしたものを使用
HC-FA						小型ハニカム3個分を使用、 セル内にチューブを挿入

注 1) FL:充填形、 HC:ハニカム形、 HC' :ハニカムに似た形

2) HM:手作り、FA:ハニカム製造会社製、AC:付属触媒、CM:市販触媒

3) HMでの配合比は、褐鉄鉍粉末：ミラクレー=7：3。FAでの配合比は褐鉄鉍粉末（約130 μm）：ミラクレーと同系物=7：3の他に、3種類の助剤計10%を添加。

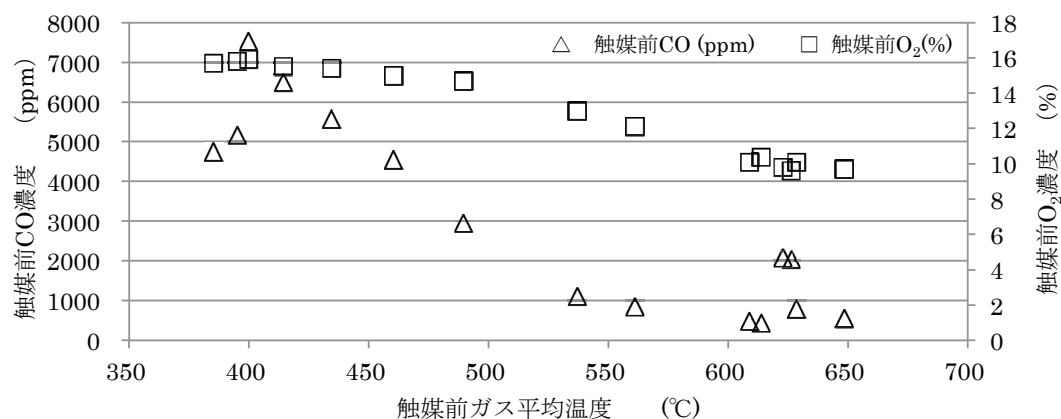


図1 触媒前ガス平均温度と触媒前CO濃度およびO₂濃度との関係
(HC-AC)

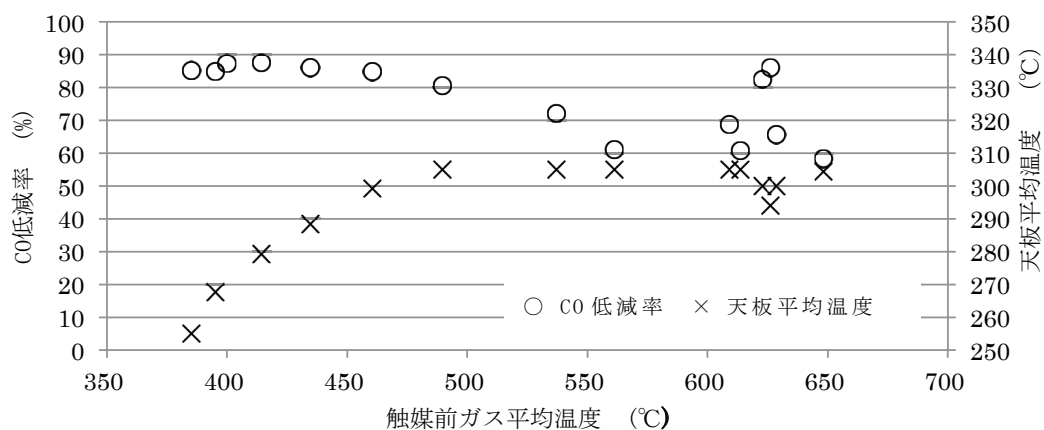


図2 触媒前ガス平均温度とCO低減率および天板平均温度との関係
(HC-AC)

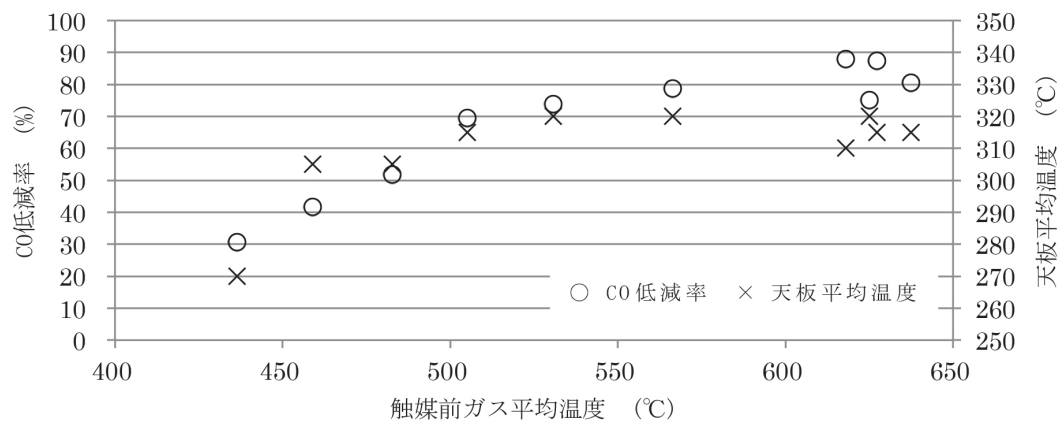


図3 触媒前ガス平均温度とCO低減率および天板平均温度との関係
(FL-1.9-6.0-HM)

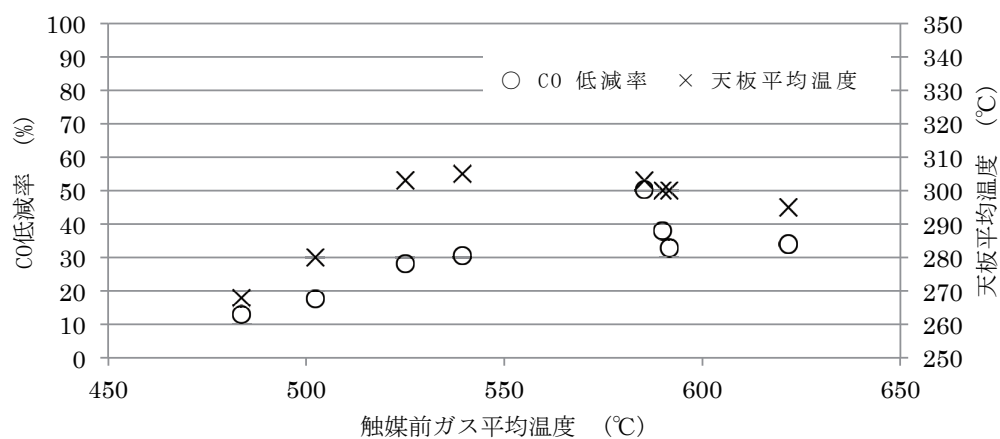


図4 触媒前ガス平均温度とCO低減率および天板平均温度との関係
(FL-2.9-8.9-HM)

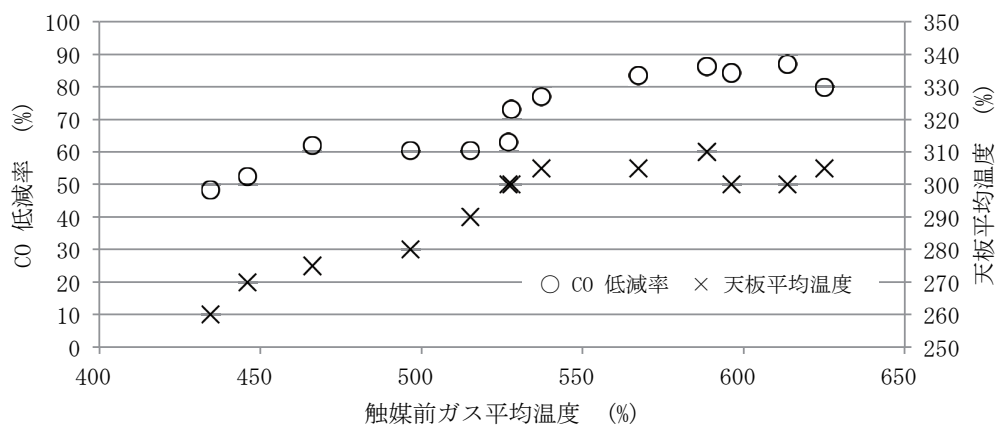


図5 触媒前ガス平均温度とCO低減率および天板平均温度(°C)
(HC'-2.2-HM)



写真1 使用した薪ストーブ
注) 巡行燃焼中、このあと熾き燃焼に移行する。



写真2 触媒の設置場所
注) 右側の触媒用の台に、試作触媒等をのせて試験。写真では付属貴金属系触媒をのせている。



写真3 触媒前後のガス採取場所
注) 触媒を取り外しているときの写真。
P1：触媒前ガス採取場所
P2：触媒後ガス採取場所



写真4 貴金属系触媒(セラミック製、
付属品) (HC-AC)



写真5 充填形試作触媒
(FL-1. 9-6. 0-HM)



写真6 充填形試作触媒
(FL-2. 9-8. 9-HM)



写真7 ハニカムに似た試作触媒
(HC' -2. 2-HM)