

## 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

#### —実寸に近い触媒の試作—

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

#### 1. はじめに

これまで、薪ストーブの1次燃焼部にSUS304管、1/2インチを挿入し、その中に内外の3～7mmの褐鉄鉱試料を高さ8cm程度入れ、それぞれのCO低減率を測定してきた。その結果、AM社のゲーサイト（FeOOH）主体の褐鉄鉱が、付属品の貴金属系触媒に近いCO低減率を持つことがわかった（占部、水原、2017）（占部、水原、2020）。

そこで、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。新たに設置した薪ストーブは容易に出し入れできる2つの貴金属系ハニカム触媒（セラミック製）を持つ。実用化研究の前段として、大別して二種類の触媒を試作した。一つ目は、ハニカム製造会社に依頼して、会社が持つ小型ハニカムのダイスで試作し、ハニカム製造上の問題点等を調べた。二つ目は本論文の主題となるが、この小型ハニカムのセルの大きさが付属のハニカム触媒のそれより大きいことから、触媒効果やセルの適当な形状などの知見を得るため、実寸に近い各種触媒を手作りすることとした。その際、圧力損出が比較的少ないことが要件の一つとなる。そこで、AM社の褐鉄鉱粉末とミラクレー粉末の配合比を7:3とし、これに加水して粘土状とし、一般的には困難とされる内径が約2mm、厚さ約1mm、長さ約8cmのチューブを成形し、これを焼成して、ある程度の強度を持つチューブを作り、これを用いて充填形の触媒、長さ約5cmのチューブを束ねたハニカムに似た触媒等を試作できた。

実寸に近い触媒が手作りできれば、触媒の研究・開発に有用と思われるので、実寸に近い触媒の試作方法などについて以下に詳しく述べる。

#### 2. 使用した薪ストーブ

使用した薪ストーブは、株式会社岡本製のAGNI-CCで、2個の貴金属系触媒（セラミック製）を持つ（写真1参照）。

#### 3. 触媒を入れる容器（触媒容器）

付属品の貴金属系触媒は、溶接したステンレス管（外径148mm、厚さ1mm）の中にセラミック製のハニカム状が入っている（写真2参照）。この触媒を載せる台の上に置いた後述するドーナツ円形版の口径120mmに近いステンレス管として外径138mm、厚さ2mmを選び、

長さ6 cmに切断して触媒容器とした。この底部4か所に穴をあけ、この穴にステンレス寸切ボルト(M3)を2本入れて十字型とし、この上に18-8 亀甲焼網(丸、直径130mm)とステンレス管に合わせて切ったステンレスメッシュ#10を置いた(写真3参照)。試作触媒はその上に置いた。なお、台上にステンレス3 mm厚で直径154mm、口径120mmのドーナツ円形板を置き、その上に試作触媒等をのせ、隙間がないようにした。

#### 4. 使用材料

これまでの研究より、手作りの触媒材料には褐鉄鉱(AM社の鉱石の粉末、180  $\mu$ m以下)を、添加剤には低温焼成が可能なセピオライト主体のミラクレー(近江鉱業、粉末PV-80)を使い、配合比は7 : 3とした。

#### 5. 触媒の試作方法

今回試作した触媒のリストを表1に示す。先述の割合で配合した粉末をプラスチック袋に入れ、よく振って混合したあと、直径30cm程度のボールに入れる。徐々に加水しヘラと手でよくこね、直径約4 cmの粘土状の団子にしておく。なお、濡らした布などと一緒にプラスチック袋などに入れて密封すれば、粘土状の団子の状態をかなり長く保持できる。

圧力損出ができるだけ少ない形状として、まず内径約2 mm、厚さ約1 mm、長さ約8 cmのチューブを作成することにした。作成法について順次述べていく。

##### 5.1 チューブの作成法

###### 1) 内径約2 mmのチューブを成形する場合

①: まず、先述の粘土状の団子から作った直径約1 cmの球状の粘土をPTFE丸棒(2 mm  $\Phi$ 、長さ20cm程度)に巻き付けて長さが約8 cmになるようにする。次に巻き付けた粘土を持ち、右手で時計方向に撚りをかけるようにねじることを全長にわたり3~4回繰り返す(写真4a参照)。②: ①を板上で浴用タオル(起毛付き)で3重に軽く巻く。この時、浴用タオルはチューブ左端から約1 cm長めに巻くようにする(写真4b参照)、③: 右手の親指と中指で浴用タオルの左端のPTFE棒部分を固定するように持ち、他の指は軽くタオルを持つようにする。固定したPTFE棒の数cm離れた部分を左手で持ち、反時計方向にゆっくり回転させながら抜いていく(写真4c参照)。このときPTFE棒のぶれをできるだけ少なくし、内径ができるだけ広がらないようにする。④: 抜き終わったら浴用タオルを開き、できたチューブをメガネふきに移す。この作業はチューブを直接持たずに行う。

###### 2) チューブ表面に溝を入れる場合(写真4d、4e参照)

先述の①でできたチューブを pasta 用ボード上に置き、両手の腹で軽くボードに押し付けながら上から下方向に転がして溝を付ける。直角方向あるいは45°方向に転がせば、チューブの表面にそれに見合った溝ができる。②以下は5.1の1)と同じ。

なお、pasta 用ボード上で回転を逆にすることを数回繰り返すと、PTFE棒とチューブ間に隙間ができ、簡単にチューブが抜けるようになる。しかし、当然ながらチューブの内径は大き目になる。この方法は後述する触媒(FL-2.9-8.9-HM)の作成時に用いた。

### 3) 乾燥および焼成

成形したチューブを室内に1夜間置くのみで焼成しても、ほとんど変形せずクラックが入ることはなかった。陶芸では薄板は乾燥後および焼成後、クラックが入ったり、変形することが多いとされる。今回、これらがみられなかったのは、薄いが板状でなくチューブ状であることによると思われる。焼成は、小型電気炉を用い、昇温時間1時間、焼成温度650℃、焼成保持時間2時間、冷却は自然冷却の条件で行った。

## 5.2 チューブからの充填形試作触媒の作成

5.1で作成したチューブの表面に細刃鋸で切れ目を少し入れた後、注意して手で折ることにより、所定の長さ（約7mm～10mm）の触媒を多数作った。こうして作成した触媒を触媒容器に5cmの高さまで充填して充填形の試作触媒とした（表1、写真5、写真6参照）。

## 5.3 ハニカムに似た薄肉マルチチューブ触媒の作成

5.2と同様にしてチューブを長さ約5cmに折ったものを多数作った。ハニカムに似せた薄肉のマルチチューブ触媒を作成するには、長さ5cmのチューブ600本程度をできるだけ隙間をなくして立たせ固定する必要がある。それには以下の方法によった。

①：まず、12個のチューブに小さな輪ゴムを上部、下部に2本かける（写真7a参照）。これを第1ユニットと呼ぶ。②：これを7セット作り、円周に6個と中心部に1個置く。これらの外側に大きな輪ゴムを上部と下部に2本かければ全体が自立する（写真7b参照）。②'：必要に応じて外側の輪ゴムを竹串などで少し伸ばしながらチューブを追加したり、折れたチューブを取り替える。外側のチューブの下を両方から手でゆすると、全体がほぼ円状に直立するようになる。なお、②'は③、④でも行う。③：このあと、内側の輪ゴムを小さなはさみなどで切っていく（写真7c参照）。切ったあと、②'を行う。これを第2ユニットと呼ぶ（写真7d参照）。④：これを3セット作り、さらに大きな輪ゴムを全体にかける。できた大きな隙間には、第1ユニットやチューブ1本ずつを注意しながら追加していく。できるだけ隙間をなくしたあと、内側の輪ゴムを小さなはさみなどで切っていく。必要な外径になるよう、②'を行う。なお、こうして作った最終的な円形と触媒容器の隙間は1cm程度になるようにする。⑤：次に、ステンレス線#30（太さ0.3mm）で外側の上部、下部をチューブが折れない程度に、注意しながら縛る。これを最終ユニットとする。なお、これまでの作業は15cm角程度の合板等の上で回転させながら行うとよい。また、輪ゴムがきつくとチューブが折れることがあるため、少し緩めの大きさのものを使用する。輪ゴムには内径16～115mm、切厚1.1～4.5mmの各種のものがあり、これらの中から適当なものを選ぶ。⑥：次に、最終ユニット上部に15cm角程度に切った紙を置き、手で支えながら反転させ、触媒容器の底部に注意しながら置く。その後、注意しながら紙を徐々に抜きとったあと、輪ゴムをはさみで切り取り、ステンレスワイヤはそのまま残す。⑦：触媒と触媒容器の約1cmの隙間を埋めるのに、ピザ窯などに使われるキャストブルを使用した。できるだけ加水量を少なくし、少しずつ隙間に入れ、上部から約3mmの角棒で突き固めながら隙間を埋めた。このあと、2日間自然乾燥したのち、小型電気炉で650℃、2時間加熱した。以上の手順で作成したものをハニカムに似た薄肉マルチチューブ触媒とした（表1、写真8参照）。この600本弱のチューブからなる試作触媒1個を作成するのに、筆者1人で約1週間かかった。

#### 5.4 波板と平板の組み合わせによる触媒の試作

貴金属系触媒の中には、波状の板と平板のステンレスを組み合わせて段ボール状にし、ハニカムに似た形状にした触媒（写真9参照）がある。そこで、V溝加工した木材（深さ約5mm、ピッチ約5mm）を作り、その上にプラスチックフィルムとステンレスメッシュ#16を置き、綿紐2mmで固定して波状にすることを考えた（写真10参照）。この上から小さな団子状のミラクレーのみを押し込むと、ミラクレーはメッシュの裏側まで行く。触媒粉末はその後、表面、裏面から指で押し込むようにし、余分な触媒粉末は、はけで取り除く。こうした方が、触媒とミラクレーをあらかじめ混合して作った場合よりメッシュへの固着力が強くなるとともに、ガスと接触する表面がほとんど触媒になる。平板の場合、触媒粉末を押し込む操作は簡単である。触媒容器との隙間はシリカウールを埋め込んだ。この触媒の場合、厚さは1mm以下にできるが、波状の板と平板の間の隙間が大きくなりがちであった。そのため、その隙間に表面のみ触媒を塗り込んだ棒状の触媒をできるだけ差し込んだ（表1、写真11参照）。焼成後、触媒表面にひび割れがみられたが、剥離するものは少なかった。表面にあらかじめ薄刃で溝をつけておけば、触媒の剥離をより少なくすることができた。

#### 5.5 小型ハニカム触媒の試作

触媒の実用化においては、通常まず小型ハニカムを試作し、順次問題点をクリアした上で、実寸ハニカム触媒の製造に至る。今回は、ハニカム製造会社に依頼して、会社が持つ小型のハニカム成形用ダイスを用い、褐鉄鉍触媒（粒径：約130 $\mu$ m）と配合剤（ミラクレーと同系の粘土）の配合比を7：3とし、この他に助剤を若干配合して成形し、その後乾燥・焼成（650 $^{\circ}$ C、2時間）を行った。その結果、9 $\times$ 9穴、約60 $\times$ 60mm、高さ50mm、開口の大きさ5.5mm、隔壁の厚さ0.9mmの小型ハニカムができた（表1、写真12参照）。ハニカムの成形性はよかったが、乾燥クラックが少しできることがわかった。乾燥クラックをなくするためには、乾燥方法や配合比等を変えた小型ハニカムの試作を続ける必要がある。また、配合比等を変えた場合は、触媒効果への影響も調査する必要がある。

試作触媒として、小型ハニカムの断片を充填したもの（表1、写真13参照）と、小型ハニカム3個分で作ったもの（表1、写真14参照）を用意した。

#### 5.6 その他の試作

5.で作った粘土を陶芸用のたたら板を使って1.5mm厚にし、ポンスで穴を開けたものを乾燥・焼成して、変形やクラックがないものを作ることを試みた。陶芸ではこのような薄板で変形や割れないものを作るのは困難で、特に乾燥には長時間かける必要があるとされている。そこで、乾燥熱源として薪ストーブ周辺を利用することを考えた。陶芸関係のYoutube（例えば福岡陶芸窯、2021）を参考にして、成形した薄板や波状にしたものをチャック付きプラスチック袋に入れ、これらを薪ストーブ周辺の30~60 $^{\circ}$ Cの所に置き、袋の内側に付着した水滴を取ることを繰り返し、ほとんど水滴が付かなくなるまで乾燥した（写真15参照）。その後、小型電気炉で650 $^{\circ}$ C、2時間焼成した。その結果、波状のものや穴をあけた薄板でもクラック、変形がほとんどないものが得られた（写真16参照）。しかし、これらを得るには自然乾燥のみで済む前述の方法に比べて長時間と手間を要するため、今回の実寸触媒の作成には不向きと判断した。

## 6. おわりに

以上述べた方法により作ったある程度の強度を持つチューブを用いて、充填形の触媒と長さ5 cmのハニカムに似た触媒等を比較的簡単に試作できた。これらの実寸に近い試作触媒を薪ストーブで使用するにより、触媒の性能や適当な触媒形状のチェック等ができ、実寸のハニカム形触媒製造に至る期間の短縮等に貢献できると思われる。なお、今後の課題としてはチューブの作成用等の道具の作成（機械化）があげられる。

最後に、他の分野を含めて、本論文を参考にして手作り実寸触媒の利用を検討していただければ幸いである。

## 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タール社（Arcelor Mittal Prijedor と Arcelor Mittal Maizieres Research）に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鉱触媒による完全燃焼化—貴金属系触媒から褐鉄鉱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) 例えば、陶芸 乾燥のはなし1、福岡陶芸窯、  
<https://youtu.be/hEiWhpY55VM>

表 1 試作触媒等のリスト

記号	写真	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	2	-	-	-	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、僻壁 0.9mm
HC' -CM	9	-	-	-	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	8	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	11	-	-	-	触媒の外径 140mm ステンレスメッシュ#16を利用
FL-FA	13				小型ハニカムを1.5cm程度の断片にしたもの
HC-FA	14				小型ハニカム3個を使用、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、褐鉄鈹粉末(180 $\mu$ m以下):ミラクレ=7:3。FAでの配合比は褐鉄鈹粉末(約130 $\mu$ m):ミラクレと同系物=7:3の他に、3種類の助剤計10%を添加。



写真1 触媒の設置場所  
注) この写真では、写真2の触媒を置いている。



写真2 付属貴金属系触媒  
(セラミック製) (HC-AC)



写真3 試験用触媒容器とドーナツ円形板 (下部)



a. PTFE棒に触媒粘土を巻き付け、全体的に撚りかけるようにねじっていく。



b. チューブを浴用タオルで3重に巻く。



c. 右手の親指と人差し指でPTFE棒を固定し、左手でゆっくりと反時計方向に回しながら引き抜く。



d. チューブをパスタ用ボードに直角に置き、両手で上から下に回転させながら動かす。



e. チューブをパスタ用ボードに斜めに置き、両手で上から下に回転させながら斜めに動かす。

写真4 チューブの作成法



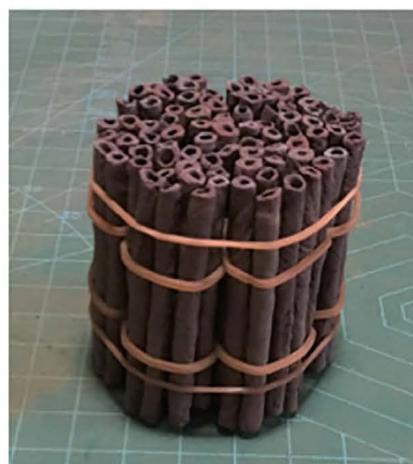
写真5 充填形試作触媒  
(FL-1. 9-6. 0-HM)



写真6 充填形試作触媒  
(FL-2. 9-8. 9-HM)



a. チューブ12本を輪ゴムで束ねた  
ユニット 1を7 セット作る



b ユニット1の7セットから  
ユニット2を作る



c. ユニット1の輪ゴのみを切る



d 切った輪ゴムを取り除いて、  
ユニット2の出来上がり

#### 写真7 ハニカムに似た試作触媒(HC'-2.2-HM)の作成法

注) 最終ユニットは、ユニット2およびユニット1をいずれも3個と単体チューブを相当数使い作成する。



写真8 ハニカムに似た試作触媒  
(HC' -2.2-HM )



写真9 市販貴金属系触媒(ステン  
レス製、段ボール状)  
( HC' -CM )



写真11. 写真10でステンレスメッシュ  
にミラクレーを押し込んだのち、表  
面に触媒粉末を押し込んで成形・焼  
成した波状のものと平板で段ボール  
状にした試作触媒。大きな隙間には  
同様にして作った棒状の焼成触媒を  
入れている。( HC' -HM )



写真10. プラスチックフィルムとステ  
ンレスメッシュをV溝の上に置き、V  
溝に沿う形になるようタコ糸で縛り、  
その上から触媒粘土を押し込んだ。



写真12 小型試作ハニカム



写真13 小型ハニカムの断片  
(FL-FA )



写真14 小型ハニカム3個分のハニカム  
中にチューブを入れた触媒  
(HC-FA )



写真15. チャック付きプラスチック袋に入れ、触媒粘土の成形物の乾燥に薪ストーブ周辺を利用した。



写真16. 触媒粘土から作った波状のものと穴をあけた平板の焼成物。波状のものは、写真10でメッシュを入れずに作成した。