工業炉と関連機器

気候変動・環境問題が世界的な課題として注目され、温室効果ガスの一つである二酸化炭素（CO_2）の排出を抑制する機運が高まっている。日本国内でも2050年のカーボンニュートラル（温室効果ガス排出量実質ゼロ）達成に向けて、CO_2排出抑制に向けた燃焼技術開発が活発になってきている。中外炉工業は燃焼時にCO_2を排出しない水素に注目し、18年11月にトヨタ自動車と共に工業用汎用水素バーナーを開発するなど、水素燃焼技術の開発に注力してきた。ここでは、水素燃焼により発生する「過熱水蒸気」を利用した熱処理技術について、開発成果の一部を紹介する。

水素燃焼開発の取り組み

中外炉工業 商品開発部 **河野 友郎**

水素燃焼で過熱水蒸気

脱炭素化技術

過熱水蒸気とは、沸点以上に過熱した水蒸気を指す。04年頃に家庭用オーブンレンジに機能搭載されて脚光を浴び、近年では一部の工業用途にも利用されている。過熱水蒸気の利用により、酸素濃度が極めて低い状態で被加熱材を均一に短時間で加熱することが可能である。

当社は水素燃焼技術を用いて過熱水蒸気を発生させる装置を開発した。水素対酸素を2対1の当量比で完全燃焼させると、燃焼ガスはH_2Oガスつまり水蒸気のみであり、また水素×酸素燃焼における断熱理論火炎温度は計算上2900度C以上となる。これにより非常に高温の過熱水蒸気を生成することが可能である。断熱理論火炎温度とは、外部への熱損失がないと仮定し、計算で求められる火炎温度のことである。

図1に過熱水蒸気を用いた際の伝熱計算結果を示す。低温域では通常の過熱水蒸気発生装置と同様に、過熱水蒸気が水に変わるときの凝縮潜熱により材料加熱を早め、高温域では水蒸気の高い放射伝熱により加熱が可能である。

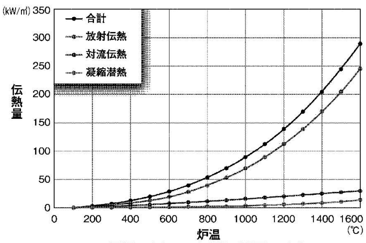

図1　炉温に対する各種伝熱量の変化

過熱水蒸気発生試験装置の概形イメージを図2に示す。試験装置は水素バーナー、燃焼室、加熱室から構成されている。水素バーナーによる燃焼で発生した過熱水蒸気により、加熱室内のワークを加熱する。バーナー中心部から水を噴霧することができる構造となっており、炉内温度、過熱水蒸気発生量の調整が可能である。また、水素と酸素の割合を2対1から変化させることで、炉内を酸化／還元雰囲気に変化させることも可能である。

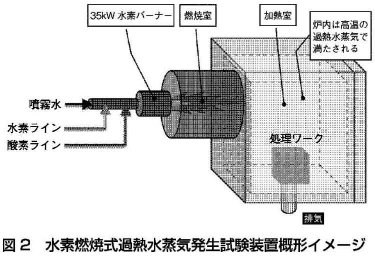

図2　水素燃焼式過熱水蒸気発生試験装置概形イメージ

本装置を用いて、水素バーナーの燃焼酸素比を変化させて燃焼試験を行い、炉内における残留水素、残留酸素濃度を測定した。結果を図3に示す。

燃焼酸素比が1・00のときは、当量比で水素対酸素を2対1で燃焼しており、炉内の残留水素、残留酸素濃度ともに0％の完全燃焼状態となった。燃焼酸素比が1・00未満の範囲では、水素リッチ状態（燃焼ガス中に水素が残留）で燃焼し、1・00より大きい範囲では、酸素リッチ状態（燃焼ガス中に酸素が残留）で燃焼する。燃焼酸素比0・75から2・00の範囲内で試験を実施したところ、炉内の残留水素濃度0・0から16・1％、残留酸素濃度0・0から43・6％の範囲でバーナーが失火することなくワークを加熱処理することができた。これにより一つの炉で多品種の材料処理を行いたい場合や、温度帯によって雰囲気を変化させたい場合（酸化→還元や還元→酸化）など、さまざまな用途での利用が可能となる。

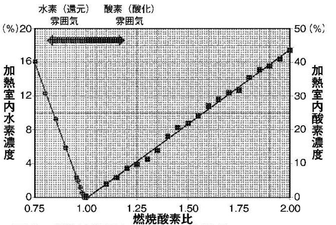

図3　燃焼酸素比と炉内における水素・酸素濃度の関係（炉温 1100℃）

ニッケル・コバルト回収→再利用

廃リチウム電池ー加熱処理

次に、過熱水蒸気発生試験装置を用いた車載用廃リチウムイオンバッテリー（廃LiB）加熱処理試験について紹介する。今後、スマートフォンや車載用のLiBの廃棄量増加が予想される中、LiBの正極材に使用されるニッケル、コバルトを廃LiBから回収し、LiB製造に再利用する動き（水平リサイクル）が活発化している。

廃LiBのリサイクルを行う工程は、ニッケル、コバルトなどを含む粉末（ブラックマス）を得る「前工程」と、ブラックマスからレアメタルを抽出する「後工程」に大きく分別される。前工程では廃LiBの放電・簡易解体、熱処理による無害化、破砕・選別処理によりブラックマスを得る。熱処理時に炉内で酸素が存在すると、電解液の有機溶剤およびセパレーター樹脂などが酸素と反応して炉内温度が著しく上昇し、制御が困難になる。このような理由から、廃LiBリサイクルの前工程では、炉内に窒素などの不活性ガスを導入し、炉内酸素濃度を一定以下にして熱処理を行うか、または廃LiBを安全に処理できる状態になるまで放電・解体した後に熱処理をする必要がある。

図4に過熱水蒸気で車載用廃LiBを加熱処理した試験前後の写真を示す。過熱水蒸気を用いて廃LiBの加熱処理試験を実施したところ、前工程における廃LiBの無害化までを一貫して行える可能性が示唆された。これは炉内の残留酸素濃度が1％以下の雰囲気において、水蒸気酸化反応により電解液の有機溶剤やセパレーター樹脂などを自燃させずに処理することが可能となったためであると考えられる。また、セパレーター樹脂の炭素分と水蒸気は800から1000度C付近で反応し、一酸化炭素と水素に分解される。このような高温下での炭素と水蒸気の反応は一般的に水性ガス化反応と呼ばれている。これによりセパレーター樹脂の熱分解を促進することができる点も、過熱水蒸気を利用した熱処理の利点であると考えられる。

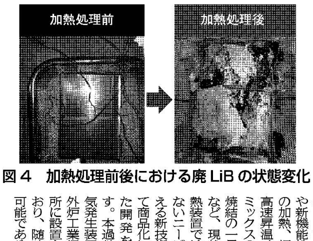

図４　加熱処理前後における廃 LiB の状態変化

今後、二次電池などの安全なリサイクルや新機能性材料の加熱、鋼材の高速昇温、セラミックスの脱脂焼結の一貫処理など、現状の加熱装置ではできないニーズに応える新技術として商品化に向けた開発を目指す。本過熱水蒸気発生装置は中外炉工業堺事業所に設置されており、随時見学可能である。

無断転載・複写禁止©㈱日刊工業新聞社