

技術	
	論文

酸化物の抑制炉

(株) 梶谷 健、岩根 末廣
日本ルツボ(株) 岡田 民雄、生澤 万琴、朴 龍雲

1 背景

2015年12月にフランス・パリで開催された国連気候変動枠組条約会議でCOP21が採択され、2050年にはCO₂排出量を2000年に比べ半減¹⁾することになっている。よって、鋳造業界においてもCO₂排出量削減・低燃費化の対策に取り組まなければならない。近年、自動車、運送機器などの軽量化により、Al合金の使用量が増える傾向にある。日本国内では平成22～平成26年²⁾の間、Al合金鋳物は製品重量として年間38万～42万t、ダイカスト鋳物は約年間93万～100万t生産しており、合計年間131万～142万t製造している。歩留りを60%と計算すると、溶解量は約218万～237万tにのぼる。Al合金の大量の溶解は反射炉型が主流であったが、70年代から燃焼ガスの衝突噴流加熱法による強制対流伝熱を特徴とした急速溶解炉(下記従来炉)が開発され、今に至っている。しかし、このタイプの炉はエアリッヂでガス燃焼を制御するため、溶解・保持雰囲気中の酸素濃度が高い。更に、溶解・保持の雰囲気温度が高いので、Al酸化ロスが3～5%である弱点がある。日本国内でのAl合金の年間溶解量からみると溶解歩留りを1%向上するだけで、年間Al合金インゴットを約2.1万～2.3万tを節約することができる。

本文ではAl合金溶解・保持過程での酸化のメカニズムを述べると共に、Al合金の酸化を極端に減らした「酸化物の抑制炉」の開発に関して報告する。この炉の開発により、溶解・保持過程でのAl合金の酸化率を1%以下に抑制することができた。

2 溶解・保持過程でのAl合金の酸化とガス燃焼

Al合金の溶解には、一般的に重油、灯油、LPG、LNG、13Aなどガス燃料が使用されるため、溶解および保持中にはいつも燃焼後の排ガスであるCO₂、H₂O、O₂、N₂などに、Al合金溶湯が覆われている。鋳物製造に用いているAl合金には主にSi、Mg、Zn、Cu、Fe、Mnなどの元素が含まれているが、これらの元素は良く溶解雰囲気中の酸素、窒素と反応して、Al₂O₃、MgO、Al₂MgO₄、AlNなど金属化合物を生成し、ハードスポットの原因になる。特にMgとAl元素は酸素および窒素との親和力が強く、酸素、窒素が存在する雰囲気ではすぐ酸化物或いは窒化物を生成する。萩野谷³⁾は空気中でAl溶湯の3時間保持で、800～850℃間で、急激に酸化すると報告しており、その主因はγ-Al₂O₃からα-Al₂O₃に

変態⁴⁾する際、酸化皮膜の構造が不安定になるためだと報告している。また、Al-Mg系合金では750℃以下ではMgO皮膜を生成するが、800℃以上ではMgAl₂O₄皮膜が酸化皮膜の主体であると報告している。Simensen⁵⁾らはAl-10%Mg合金を900℃で空気中において酸化させたところ、黒いフィルム状のAlNとAl₂MgO₄粒子が生成したと報告している。

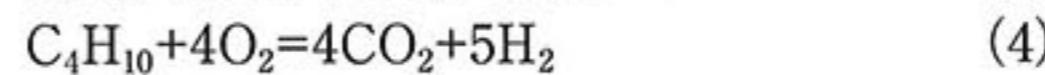
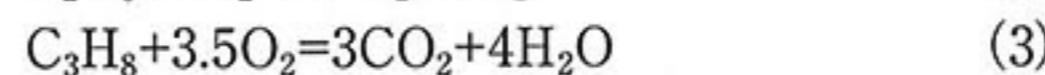
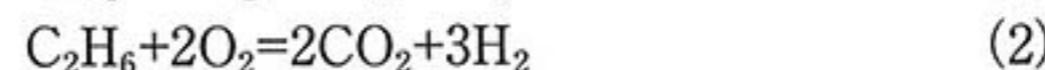
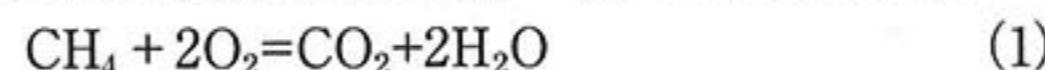
金属表面に生じた酸化膜が内部金属に対し、保護作用があるかどうかは容積変化比⁵⁾W/D * w/d (W:酸化物の分子量、D:酸化物の比重、w:酸化物中の金属重量、d:金属の比重)によって決まるが、1より小さい場合には亀裂が生じ、密着性がなくなり、亀裂からの酸素の侵入を食い止めることができない。容積変化比が2より大きい場合、酸化膜が膨張しすぎ、内部応力に耐えられなくなり亀裂が発生し、酸素の侵入を防ぐことができない。つまり、容積変化比(Al₂O₃ 1.50, ZnO 1.58)が1～2の間なら、表面の酸化膜が内部の未酸化された金属を保護する可能性がある。溶解工程で、Al合金の酸化を防ぐためには、いかに助燃空気量を減らし、酸素、窒素の濃度を下げるかが重要なポイントになる。その上、できる限り溶解・保持の温度を下げることも大事なことである。

近年、Al合金の溶解には都市ガス13A、天然ガス、液化石油ガス(LPG)が良く使われている。その中で、都市ガス13Aの年間総供給量200億m³であるが、その中の79%を天然ガスが占めている。都市ガスの代表である13Aの真発熱量は9,940Kcal/Nm³ (総発熱量は11,000Kcal/Nm³)であり、その成分は表1に示す。

表1 都市ガス13Aの成分 (Vi: i成分の体積割合)

ガス種類13A	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
Vi	88.5	4.6	5.4	1.5

都市ガス13Aは混合ガスであるので、各可燃性成分の酸素との燃焼反応は次(2)～(4)⁶⁾のようになる。



この化学反応式により、各成分の酸素との反応係数Kiが決まる。理論酸素量は各成分の体積割合と酸素との反応係数を掛けた総和であるので、次の式(5)で計算することができる。

$$A_{\text{O}_2 \text{理論}} = \sum V_i K_i \quad (5)$$

$A_{O_2\text{理論}}$: 理論酸素量、 V_i : i成分の体積割合、 K_i : i成分の酸素との反応係数

空気中の酸素の割合が21%あるので、理論空気量は $A_{Air\text{理論}}$ を0.21で割った値になる。このような計算により、都市ガス13A 1 m³を燃焼するのに必要な理論空気量は10.7m³になる。理論空気量を空気中の窒素含有量79%を掛けると、都市ガス13Aを1m³燃焼させる際、空気と一緒に吹き込まれた窒素量は8.453m³になる。この部分の窒素量は、ガス燃焼過程で常温から数百度まで加熱されるので、熱エネルギーを吸収してしまう。

都市ガス13Aを完全に燃焼した場合、生成物は主にCO₂とH₂Oである。CO₂とH₂Oの生成量は次の公式で計算できる。

$$V_{CO_2} = V_{CH_4} + 2V_{C_2H_6} + 3V_{C_3H_8} \quad (6)$$

$$V_{H_2O} = 2V_{CH_4} + 3V_{C_2H_6} + 4V_{C_3H_8} \quad (7)$$

式(6)および(7)により、都市ガス13Aを1m³完全燃焼させるとCO₂ガスとH₂Oをそれぞれ1.165m³と2.165m³生成する。

ガスの燃焼にはバーナーをよく使っているが、燃焼に必要な酸素量は技術的に空気比で制御している。実際の燃焼では完全燃焼させるために理論空気量より多めの空気量で燃焼を行う必要がある。ガス1m³当たりの実際の空気量($A_{air\text{実際}}$)を理論空気量($A_{air\text{理論}}$)で割った値を空気比 α と呼ぶが、式(8)で計算することができる。

$$\alpha = A_{air\text{実際}} / A_{air\text{理論}} \quad (8)$$

実際の燃焼制御では、バーナーの特徴によるが、空燃比を1以上でコントロールする場合が多い。つまり、空気量を数パーセントから十数パーセント多めにインプットすることで、燃焼後の生成したガス中に余った酸素が存在する。特に、Al合金の溶解・保持をする際、この余分の酸素がAl合金を酸化させる主因になっている。又、近年理論空気量より少ない空気比で遊離酸素が極めて少ない無酸化加熱のバーナーが開発されている。

燃焼過程で過剰空気の供給は主にバーナーの構造に大きく影響されるが、バーナーの構造によりガスとエアの混合の仕組みが異なっている。このガスとエアの混合スピードがガスの燃焼速度に影響する。混合ガスの燃焼速度は次のSM式(9)で計算できる。

$$SM = (\sum Si \cdot Mi \cdot Ai \cdot Pxi / \sum Mi \cdot Ai \cdot Pxi) \cdot [1 - f \cdot (n_2 + n_2^2 + 2.5CO_2)] \quad (9)$$

ここで、 $n_2 = [P_{N_2} - 3.76(P_{O_2})] / [100 - 4.76P_{O_2}]$

$$CO_2 = P_{CO_2} / (100 - 4.76P_{O_2}) \quad f = \sum Pxi / \sum (Pxi/fi)$$

Si: 単体ガスの最大燃焼速度(cm/s)

Mi: 単体ガスの最適燃焼反応空気係数

Ai: 単体ガスの理論空気量(m³)

Pxi: 混合ガス中の単体可燃性ガスの体積割合(%)

Fi: 単体可燃性ガスの不活性ガスによる燃焼速度減衰係数

n_2 、CO₂: n_2 、CO₂による燃焼速度減衰係数

P_{N₂}、P_{O₂}、P_{CO₂}: 混合ガス中のガスの体積割合(%)

都市ガス13AのSMの計算に必要な各可燃性単体ガスの常数は表2に示す。

表2 都市ガス13A各可燃性単体ガスの常数

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
Si	38	43	42	38
Mi	1.1	1.15	1.125	1.15
Ai	9.52	16.66	23.8	30.94
fi	0.5	0.22	0.22	0.18

この計算式より、13Aの燃焼速度は約38.8 cm/sになるが、助燃空気が予熱され、100°C～300°C以上になると単体ガスの最大燃焼速度が50～100cm/sになる。このガスの燃焼速度がバーナーの火炎長さに影響する。

3 溶解・保持用バーナーの選定

溶解・保持工程で極端に酸素濃度を減らす為、溶解および保持にはそれぞれ特殊なバーナーを選択する必要がある。溶解にはショットフレームバーナー、保持にはフラットフレームバーナーを挙げられる。

ショットフレームバーナーの特徴は燃焼空気をトルネード状に旋回させる。この旋回によりエアとガスの混合速度を向上させ、ガスの燃焼速度を加速する。このことにより、火炎の長さが短くなり、ガスは短時間で完全燃焼を行う。炉の構造および溶解速度など考慮すると、バーナーから噴流するジェット火炎速度は強制対流速度を大きく取る為バーナータイルからの噴出速度は90～100m/sが望ましい。バーナーの火炎の長さは50～60cm、火炎の径は15～20cmとなり、直接火炎を溶解材料に当てない。又、当てても良いが、火炎中の遊離酸素濃度が極力少ないのであれば問題はない。

なお、溶解残存酸素濃度は1,000ppm以下に制御し、溶解過程でのAl合金の酸化を防ぐ。

Al合金溶湯は保持過程で最も酸化しやすく、保持温度が高いほど酸化が激しくなる。よって、保持用バーナーはAl溶湯表面の局部的な加熱を避け、均一に加熱するため、火炎長さに対して火炎径が4～5倍のフラットな火炎にする。又、大型溶解炉に於いては、燃焼量が大きく、フラットな火炎のバーナーは難しいため、火炎長さに対して火炎径が0.9～1.2倍のスポットな火炎にする。保持過程での雰囲気中の酸素残存濃度は1%以下に制御し、Al合金溶湯の酸化を抑制する。

4 炉の構造設計

従来のタワー型Al連続溶解炉は溶解室および保持室で燃焼した排ガスを予熱タワーから排出する構造を設け、熱効率の向上に努めた。従来のタワー型Al連続溶解炉の概略図を図1に示す。

従来のタワー型Al連続溶解炉溶解バーナーのフレームは長く、直接強烈にAlインゴットにあたり、強制対流により溶解を行っている。溶けたAl溶湯は昇温されることもなく、保持室と連通している傾斜炉床を経てすぐ保持室に流れこむ。よって、溶湯は汲み出される温度まで保持室にて高温雰囲気ガスで加熱・昇温されるので、酸化が

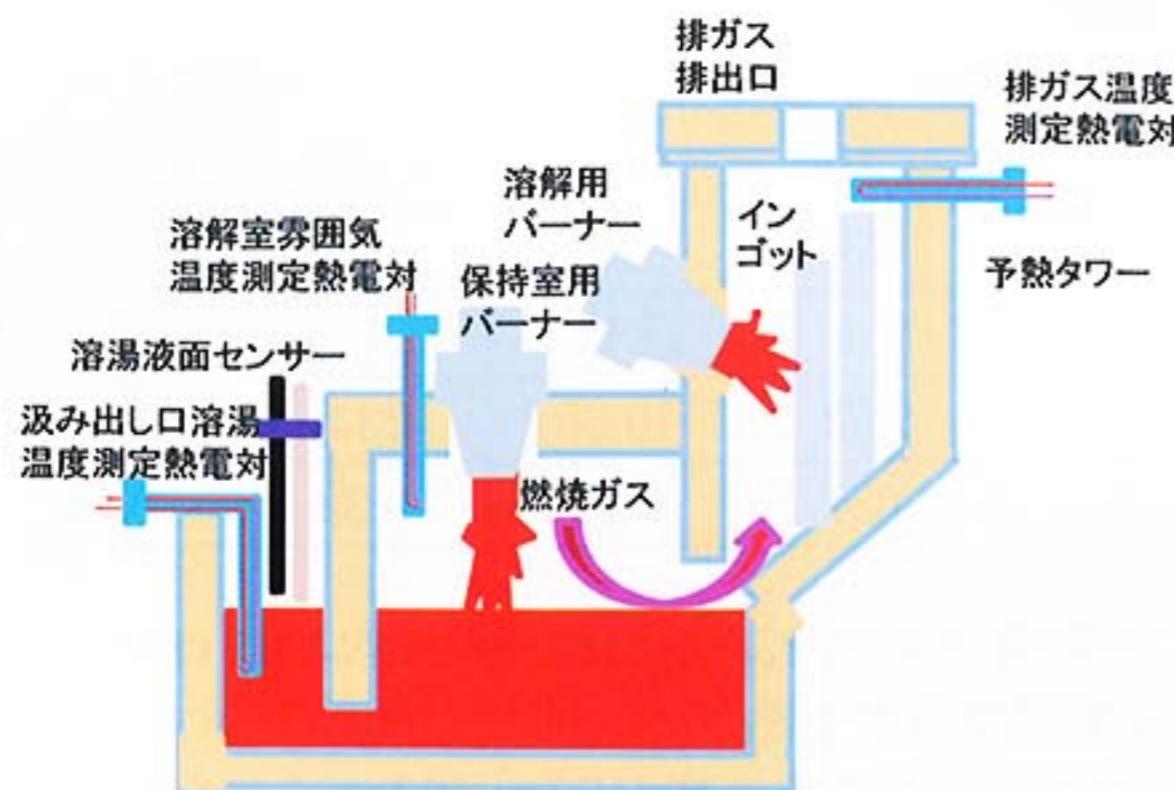


図1 従来のタワー型Al連続溶解炉

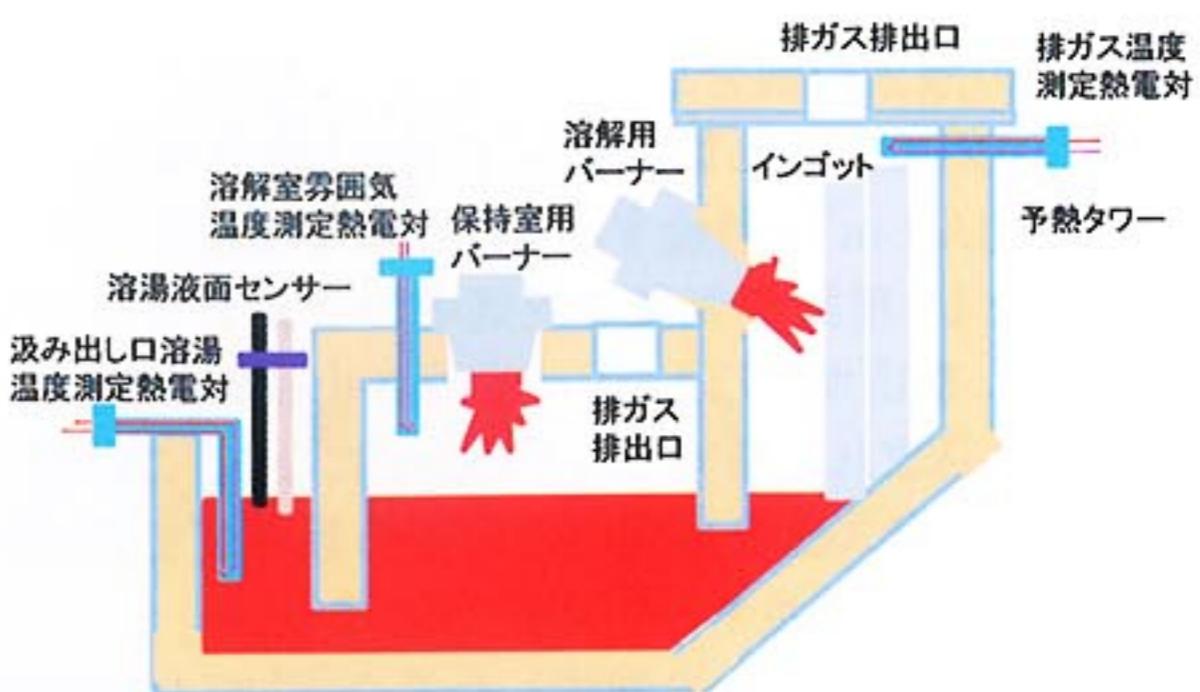


図2 「酸化物の抑制炉」の概略図

激しくなる。時には、保持室の雰囲気温度が900°C以上になる時もある。保持バーナーは溶湯を昇温するため、直接湯面を火炎で加熱するので溶湯面に張っている酸化膜を破壊し、溶湯の酸化を促している。更に、バーナーの空気比を1.1～1.3ぐらいで制御しているので、Al溶湯の酸化ロスが大きくなる。

しかし、新しく開発した「酸化物の抑制炉」は、構造上溶解室と保持室をお互いに独立させ分離している。その方法は溶解室と保持室の中間壁を下方に延長し、溶湯の汲み出し口にセットした湯面センサーの高さを調整することで、いつも中間壁がAl溶湯中に浸かるようにしている。このことにより、保持室から燃焼した排ガスが溶解室に流れ込まないようにしている。又、溶解室で溶解した時に発生する酸化物を保持室に流れ込まないような仕組みにしている。「酸化物の抑制炉」の概略図を図2に示す。

溶解室のバーナーのフレームは直接、Alインゴットに当たらないで、強烈な輻射、対流でAlインゴットを溶解する。溶解室下部に湯溜まりを設けることで、火炎の輻射で昇温帯としても利用している。昇温帯で、溶湯は汲み出

し温度近くまで昇温されている。保持室のバーナーは保持湯面からかなり離れたところにセットしており、火炎が直接湯面に当たらないようにしている。輻射、対流熱で静かに湯面を加熱するので、湯面の酸化膜の安定性を破壊することができない。保持バーナーの火炎は短く、径がフラットなので均等に湯面を加熱するので、湯面を局部的に加熱することができない。よって、空燃比をかなり低い1.02に制御し、保持室の雰囲気温度も800°C以下であるので、Al溶湯の酸化を極端に減少させることができる。

5 実機テスト結果

時間当たりの溶解能力が100kgの「酸化物の抑制炉」を製造し、1年前にT社に納品した。納品した炉の写真を図3に示す。溶解条件はADC12インゴット50%、リターン材50%、1日に8時間ずつ3交代(3直)で溶解を行い、溶湯を保持している。溶解・保持室の雰囲気温度は800°C以下に設定し、汲み出し温度は680°Cに設定している。溶湯の汲み出し温度の精度は±3°Cで制御している。

従来の炉は1日に8時間ごとに1回保持室の中でフ



図3 酸化物の抑制炉

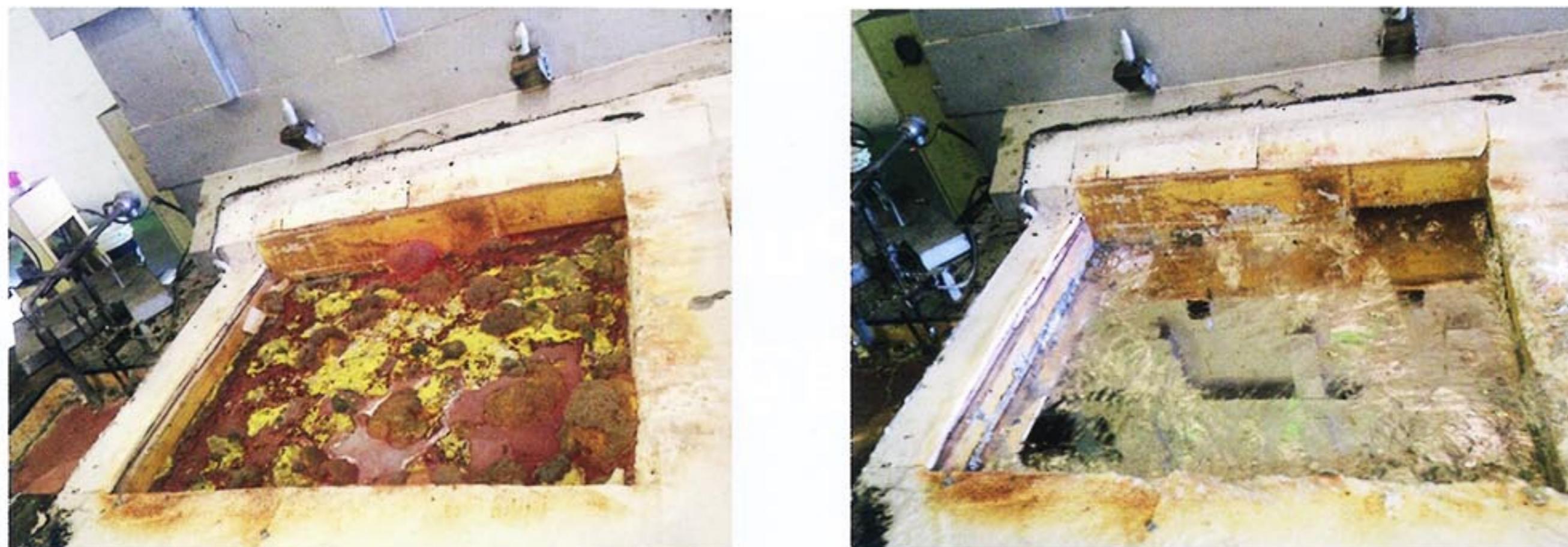


図4 使用1年後の保持室の湯面状態及び酸化物を除去後の湯面状態

ラックス処理を行ったが、「酸化物の抑制炉」を設置してからは、この作業をなくしている。なお、ブラッククス処理過程で発生する煙が少なくなり、作業環境及び操業者の作業負荷を軽減することもできた。図4に1年間酸化物除去せずに使用した保持室の湯面に浮いている酸化物の状態及びその酸化物を除去して後の湯面状態を示す。写真から分かるように酸化物は極端に少なくなり、簡単な除去作業で済むことになった。

従来の炉なら溶保持室の酸化物を日に1～3回除去しなければならなかったが、「酸化物の抑制炉」を導入してからは保持室を1年間掃除せず溶解しても柔らかい酸化物で硬くならない。溶解熱効率は保持昇温の雰囲気温度を900℃以上から800℃以下に下げることで、熱効率も40～50%に向上することができた。

6 結論

「酸化物の抑制炉」の開発に成功することにより、以下の知見を得ることができた。

1. 炉の構造およびバーナーの燃焼条件を最適化することにより、Al合金の酸化率を1%以下に抑制することができた。
2. 保持室の雰囲気温度を800℃以下に制御することで、省エネができ、熱効率も40%～50%に向上了。
3. 溶解室・保持室で発生する介在物量およびスラックス使用量が極端に減り、作業環境が大幅に改善された。

JFS Inc

参考文献

- 1) 素形材 Vol.57 (2016) No.3
- 2) 素形材 Vol.56 (2015) No.5 P7
- 3) 萩野谷：軽金属、26(1976)、131
- 4) W.C. Sleppy : J.Electrochemical SoC., 108 (1961)
- 5) C.J. Simensen and G.Berg : Aluminium, 56 (1980), 335
- 6) 中町一郎：ガス燃焼の理論と実際 2012年5月P42