

溶融スラグの顕熱利用による水素製造と最終スラグ組織の制御

研究代表者 北海道大学大学院 工学研究科 材料科学専攻 助教授 柏谷 悦章
共同研究者 北海道大学大学院 工学研究科 修士学生 中内 利樹
共同研究者 北海道大学大学院 工学研究科 修士学生 渡辺 真実

各種スラグの TTT 線図と最終スラグ組織

1. Introduction

近年、地球環境に配慮した鉄鋼生産を目指すべく、各鉄鋼会社では環境負荷低減、エネルギーの有効利用などに様々な方面から取り組んでいる。例として、水素などの次世代エネルギーの活用、バイオマス・廃プラスチックの利用による還元材比の低減、高カロリーの排ガスの回収、副産物であるスラグ・ダストのリサイクルおよび再資源化などを通して CO₂ 削減に取り組んでいる。中でもスラグ・ダストのリサイクル・再資源化に注目すると、鉄鋼生産の副産物であるスラグは、日本の鉄鋼業において、年間約 3800 万 t 発生している。発生するスラグは製造プロセスにより主に、高炉スラグ、転炉スラグ、電気炉スラグに分類される。主な内訳として、高炉スラグ約 2500t、転炉スラグ約 950t、電気炉スラグ約 350t となっており、現在そのほとんどが様々な用途(高炉スラグはセメント・路盤材、製鋼スラグは路盤材・海洋資源 etc.)でリサイクル・再資源化されている。最近 10 年間でスラグの利用用途が大きく変化し、今後の有効資源として期待されている。

しかし高炉スラグを資源化する際に、1500°C 以上の高温を有する溶融スラグは利用目的に応じて徐冷・急冷の 2 つの単純な冷却処理しかなされておらず、溶融スラグの持つ顕熱・潜熱はほとんど利用されていない状況にある。そこでスラグの冷却処理プロセスに注目し、顕熱・潜熱回収ができ、さらにスラグの最終形状および品質のコントロールにより、高付加価値化が可能となる冷却処理技術の開発が重要となる。

これらのことから本研究では、各種スラグの結晶化開始の TTT 線図を作成し、結晶化挙動を観察、ならびに TTT 線図内での結晶種の同定を行った。

TTT (Time- Temperature- Transformation : 等温変態曲線)、および CCT (Continuous- Cooling- Transformation : 連続冷却曲線) 線図が存在する場合、Fig.1 のように温度・時間を制御した任意の冷却パスに沿ってスラグを冷却し、1 のように急冷処理を施せばガラス相のスラグ、2 のように結晶領域を通

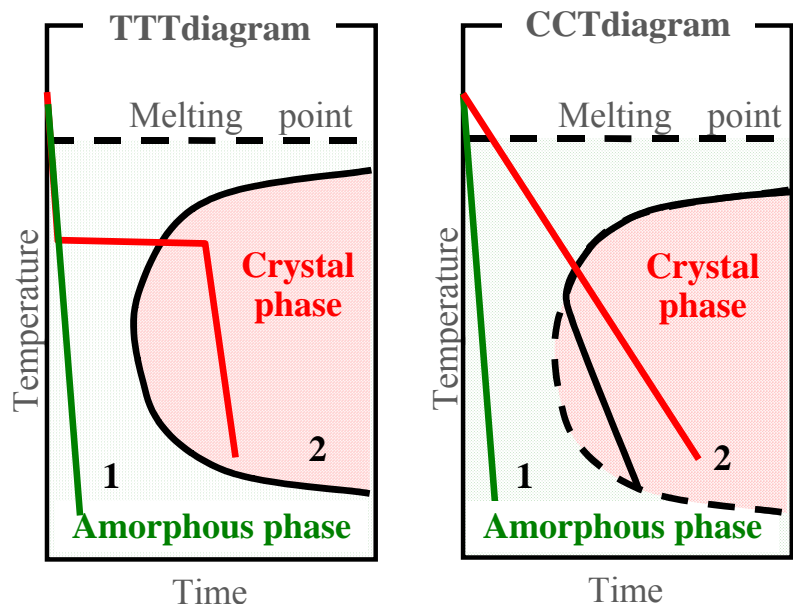


Fig.1 Schematic of TTT and CCT diagram.

過する冷却処理を施せば、結晶相のスラグ(TTT・CCT 線図内での析出する結晶相の違いによりさらに細かく分類される)といったように、組成・用途に応じたスラグの最終組織のコントロールが可能となる。同時に冷却パスが予測できるので顕熱・潜熱を回収する手法の開発に対しても一助となる。

TTT および CCT 線図は通常鉄鋼の熱処理による組織制御に対して用いられるが、本研究では鉄鋼のみならずスラグの組織制御に対しても TTT・CCT 線図が重要な役割を果たすことを強調したい¹⁾⁻³⁾。

また結晶化開始の TTT・CCT 線図だけでなく様々な結晶化率の TTT・CCT 線図を作成することにより、たとえば、結晶化率が重要な指標となるモールドパウダーの開発にも役立てることが出来る。

2. Experiment

2-1. Experimental Technique

試料の溶解方法および実験手法として Hot Thermocouple Technique を使用した。Hot Thermocouple Technique は Single Hot Thermocouple Technique (SHTT)と Double Hot Thermocouple Technique (DHTT)の 2 種類があるが¹⁾、本研究では SHTT を使用した。SHTT の利点として、観察、測定が容易であり、また実験時における試料セットおよび溶解が容易であることが挙げられる。また流動性の高い(粘性が低い)試料の測定に用いられる。DHTT の利点としては熱電対間での温度勾配が制御でき結晶化挙動、マランゴニ対流の観察が可能となる。このことは連続 casting におけるモールドフラックスの特性解析に役立つ。

本研究では SHTT により熱電対上で試料を溶解させ、熔融状態から所定温度に急冷・保持し結晶化開始時間の測定を様々な温度で行い、TTT 線図を作成し、同時に結晶化挙動の観察も行った。その後結晶化した試料の結晶種の同定を XRD 解析し、SEM 観察および EDS 元素分析を行った。

2-2. Sample

試料は主に高炉(BF)スラグを用いて実験した。また TTT 線図については比較のため転炉(LD)スラグ、モールド(Mold)スラグでも実験を行った。高炉・転炉スラグは細かく粉碎し、乾燥させた後使用した。モールドスラグは粉状のものを乾燥させた後使用した。Table 1 に各スラグの組成を表す。塩基度は高炉スラグが 1.28、転炉スラグが 1.8、モールドスラグが 0.83 となっている。

Table 1 Chemical compositions of BF, LD and mold slag.

	BF slag C/S=1.28	LD slag C/S=1.8	Mold slag C/S=0.83
CaO	42.99	CaO 38.44	CaO 27.51
SiO ₂	33.52	SiO ₂ 22.25	SiO ₂ 33.56
Al ₂ O ₃	13.77	Al ₂ O ₃ 8.37	Al ₂ O ₃ 8.44
MgO	6.28	MgO 12.59	Na 12.65
Fe ₂ O ₃	0.37	Fe ₂ O ₃ 10.21	Fe ₂ O ₃ 1.88
MnO	0.27	MnO 5.47	F 7.56

2-3. Experimental Apparatus

Fig.2 に本研究で使用した Hot Thermocouple Technique の実験装置の概略図を示す。Kashiwaya ら¹⁾の実験装置を改良したもので、Thermocouple の温度制御、検出をコンピューターで同時に行い、さらにデジタルマイクロスコープで凝固挙動をその場観察し映像を DVD に記録する。

SHTT では直径 2mm 程度の小さい試料であるにも関わらず高温のため、試料表面と内部、熱電対側と試料中心部で大きな温度勾配が存在する。それを解消する方法として試料表面から周囲への熱損失を最小にするため、補助ヒーターを試料の周りに設置し、出来るだけ均一な温度分布になるようコンピューターで制御した。しかし急冷実験の場合には補助ヒーターが逆効果となり、冷却速度が遅くなるため、コンピューター制御により、冷却直前の補助ヒーター電源の切断、同時に冷却ガス(Air)の吹き付けを行うという 2 点の改良を行った。その場観察にはデジタルマイクロスコープを用い、さらにその映像を

DVDで録画、その後に画像処理を行い、結晶化開始時間の測定を行い、結晶化挙動（結晶形態、サイズ etc.）の解明を行った。

しかし急冷時にヒーター電源 OFF、さらに Air の吹き付けを行った急冷では全体がガラス化していることが分かり、実験装置改良により熔融状態から所定温度までの急冷が可能となった。このことにより所定温度の設定が細かく制御出来るようになり正確な TTT 線図が作成可能となった。

予備的な実験から、結晶化開始時間は、モールドス

ラグで 10s、BF スラグで、3~5s、LD スラグでは、2s 以下であった。LD スラグをガラス化状態で冷却するには、250 /s 以上の冷却速度が必要である。本実験装置のこれまでの最高冷却速度は、192 /s であった。従ってまず、実験装置の改良を行った。その結果得られた冷却速度の向上について Fig.3 で示す。改良前後ともヒーターの電源は、冷却開始と同時にコンピュータ制御により OFF とした。冷却ガス吹き付けなしの改良前は冷却開始から 3s 間の冷却速度が 192°C/s であったのに対して、冷却ガス吹き付け有りの改良後は 395°C/s に向上したことがわかる。装置改良の効果については、各条件下で試料を熔融状態から常温まで急冷させ結晶状態を観察した。従来の急冷条件ではマンガンや酸化鉄が多いスラグでは、細かな結晶が試料全体に析出していたが、改良後は、透明なガラス状態を示していた。これにより所定温度に保持した試料を急冷することで、結晶化していないガラス(アモルファス)状態のみならず、結晶化途中の状態の試料観察が可能となった。

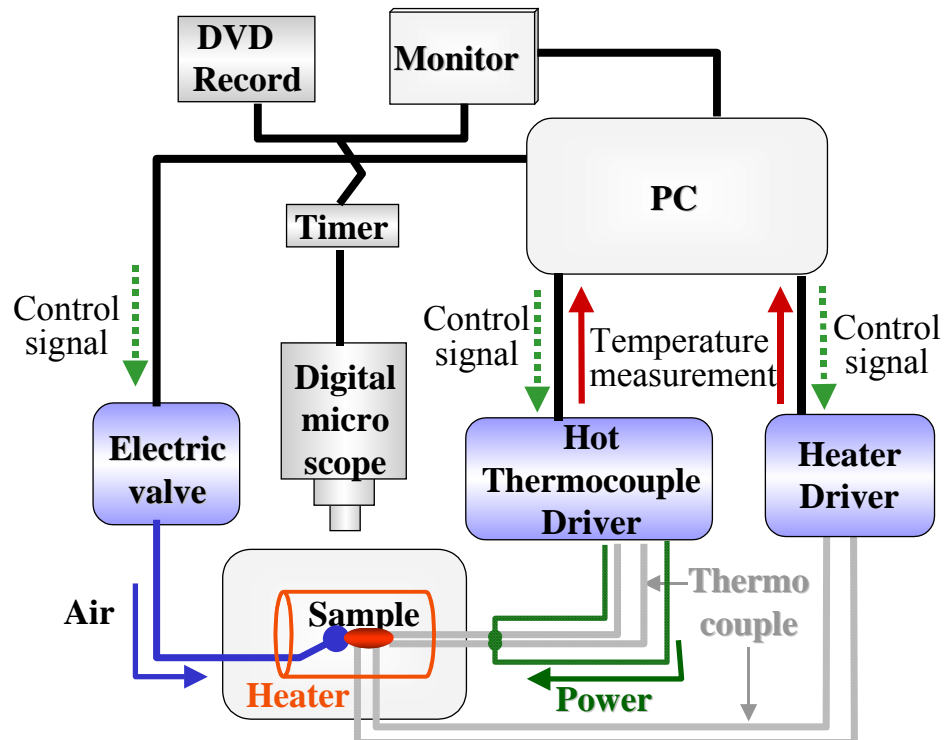


Fig.2 Schematics of experimental apparatus.

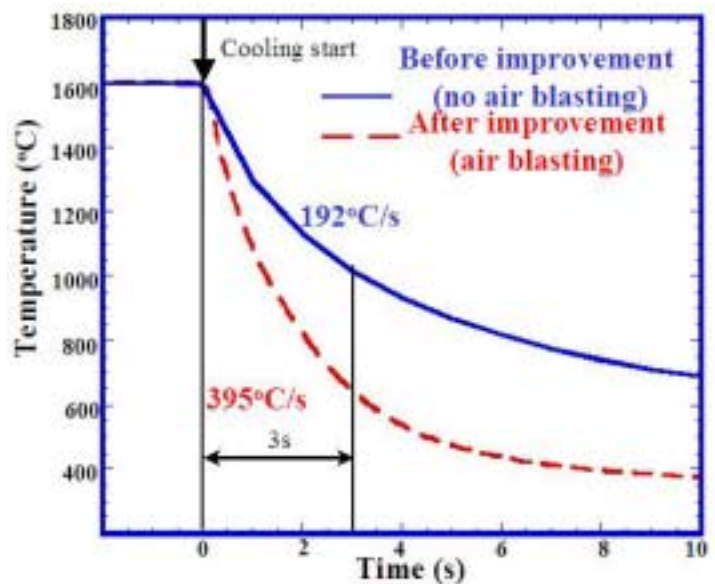


Fig.3 The increase of cooling rate by the improvement of apparatus

条件ではマンガンや酸化鉄が多いスラグでは、細かな結晶が試料全体に析出していたが、改良後は、透明なガラス状態を示していた。これにより所定温度に保持した試料を急冷することで、結晶化していないガラス(アモルファス)状態のみならず、結晶化途中の状態の試料観察が可能となった。

3. Results and Discussion

3-1. TTT diagram

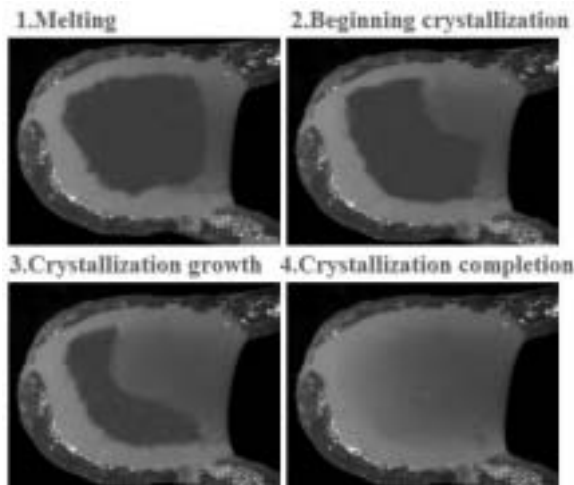


Fig.4 Crystallization behaviors of BF slag at 1250°C.
 (1) before quenching, (2). 8s after holding at 1250°C, (3) 16s, (4) 24s

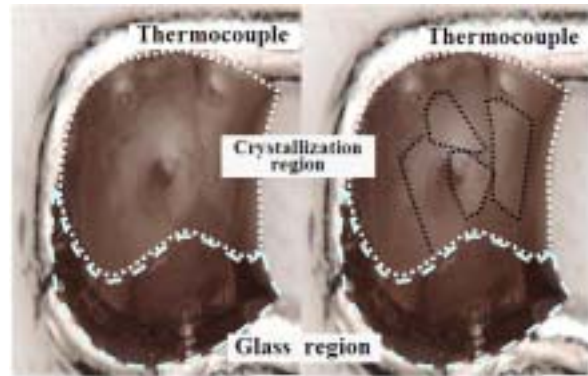


Fig.5 Crystallization middle state of BF slag.

Fig.4 は BF スラグ試料を約 1550°C で溶解し、1250°C まで急冷し、その温度で保持した場合の写真である。約 1550°C で完全に溶解している状態(1) から、1250°C まで急冷し保持すると約 8s から結晶化が開始する(2)。さらに時間がたつと結晶が成長していき(3)、最終的には試料全体が結晶化する(4)。Fig.5 は 1250°C で 10s 保持し常温まで急冷した試料の写真である。左右ともに同じ写真で右側は結晶状態を分かるよう処理を加えている。10s ではすべて結晶化しておらず、下部のガラス領域、上部の結晶領域に分けられる。結晶領域に注目すると、板状の結晶が析出している(右側の点線部)。

種々の温度で実験を行い、結晶の大きさを大まかに分類した。その結果、1300°C 前後の高温領域では大きな板状の結晶(0.5mm 以上)が析出し、900°C 前後の低温領域では細かい粒状の結晶(100μm)が析出した。これらの挙動は、高温で核生成頻度が低く核成長速度が速い、低温では核生成頻度が高く、核成長速度が遅いという、核生成と成長の一般的な傾向に対応している。

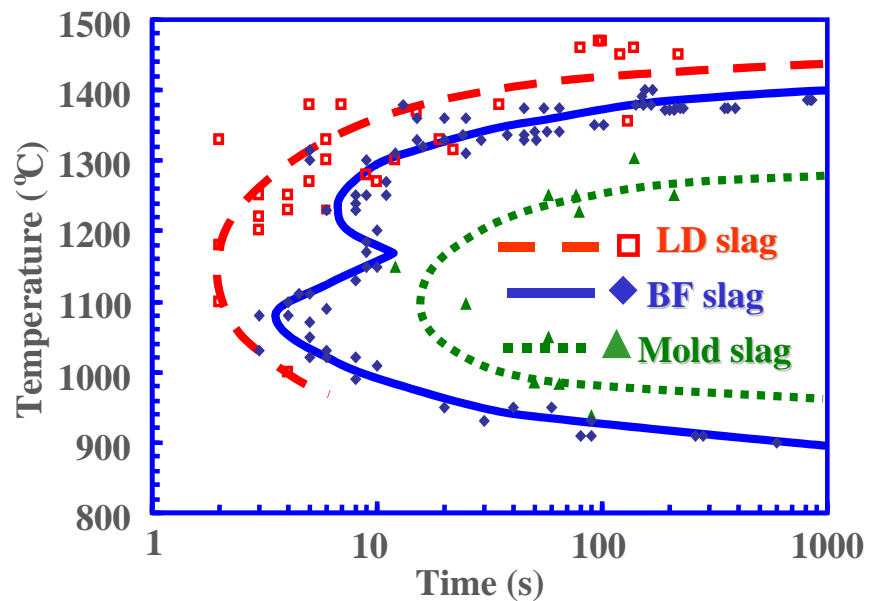


Fig.6 TTT diagrams of crystallization beginning of three kinds of slag.

Fig.6 に各スラグについて様々な温度での結晶化開始時間を測定し作成した TTT 線図を示す。横軸は時間の対数、縦軸は保持温度を示す。結晶化開始時間に注目すると、転炉-高炉-モールドの順に時間が長くなっており、最短では転炉スラグで約 2s と非常に早いことが分かる。また融点も、転炉-高炉-モールドスラグの順に高くなっている。この TTT 線図から得られる融点は、転炉スラグが約 1450°C、高炉スラグが約 1400°C、モールドフラックスが約 1280°C となる。

TTT 線図では、最も変態開始時間が早い部分を nose と呼ぶ。高炉スラグでは 1240°C 付近と 1080°C 付近の 2 つ存在し、転炉スラグは 1150°C 付近に、モールドフラックスは 1100°C 付近に存在することが分かった。高炉スラグに nose が 2 つ存在するのは、それぞれの領域で異なる結晶相が析出しており、安定相が温度によって異なるためである。

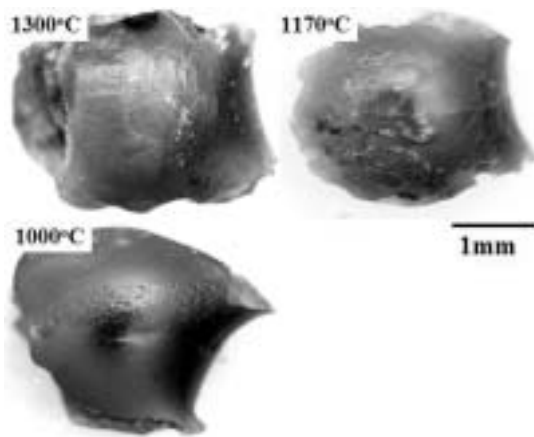


Fig.7 Comparison of crystallization behavior of respective temperatures of BF slag.

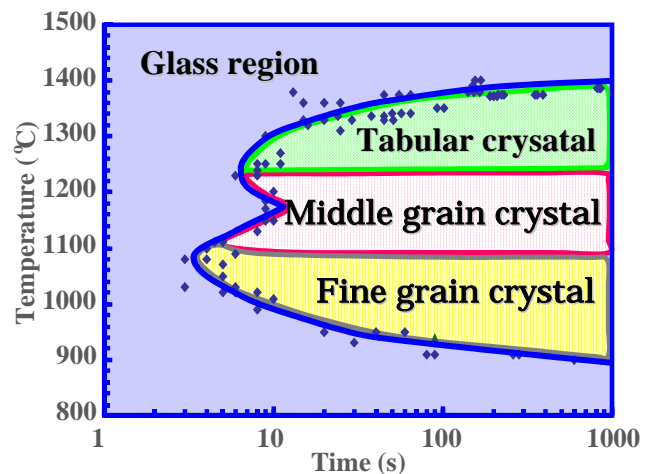


Fig.8 Classification of crystallization state in TTT diagram of BF slag. (tabular:0.5 ~ 1.0mm, middle: 200 μ m ~ 500 μ m, fine:< 100 μ m)

次に、Fig.7 に 1300°C, 1170°C および 1000°C において、それぞれ 1000s 保持した試料表面の顕微鏡写真を示す。1300°C の高温領域では、いくつかの大きな板状結晶(0.5mm ~ 1mm)が結晶を覆っており、1000°C の低温領域では細粒な結晶(約 100 μ m)が試料を覆っていることが分かる。またほぼ中間の温度の 1170°C では、200 μ m ~ 500 μ m の板状の結晶が析出している。これらの表面観察結果をまとめ、Fig.8 に示すように TTT 線図内に示した。

次にこれらの温度域で析出する結晶相を同定するため、それぞれの試料を細かく粉碎し XRD 測定を行った。測定試料については 1300°C, 1170°C, 1000°C でそれぞれ 30s, 100s, 1000s 保持した試料について行った。Fig.9 に 1300°C での XRD 測定結果を示す。各保持時間とも Merwinite($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)、と Ghelenite($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)が析出していることが分かった。ここで各保持時間の最大ピークに注目すると、保持時間が長くなると Merwinite が成長していることが分かる。

これらの結果をもとに、MgO-CaO-SiO₂-Al₂O₃

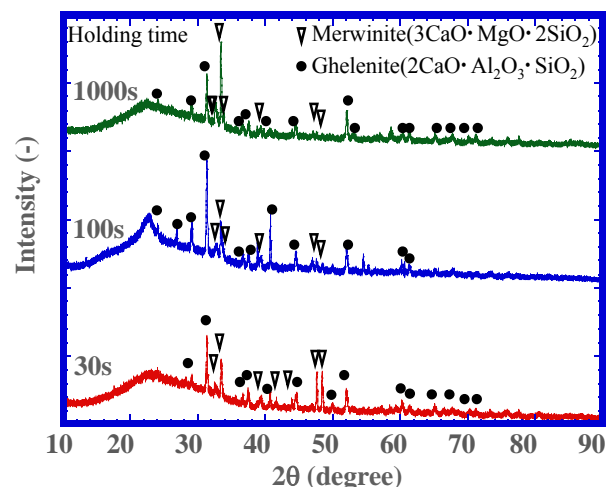


Fig.9 Composition of X-ray diffraction pattern of BF slag in range of 30s to 1000s at 1300°C

系の状態図をもとに結晶析出過程を考察した（初期スラグ組成は、Table 1）。高炉スラグの組成から、Fig.10 に示す 5%MgO-CaO-SiO₂-Al₂O₃系状態図がこの系において最も適当な状態図である。この4元系における試料の初期組成を で示す。本実験で使用した BF スラグは、Merwinite(3CaO·MgO·2SiO₂)と Melilite (Ghelenite:2CaO·Al₂O₃·SiO₂ と Akermanite:2CaO·MgO·2SiO₂ の固溶体)の境界線上にあるが、実際の組成が 6.28%MgO であり、Merwinite の領域は実際にはもっと広いことから、初晶として Merwinite が析出することが分かる。その後 Melilite との境界を Al₂O₃ が濃化する方向に移動し、Ghelenite がマトリックスに析出したと考えられる。

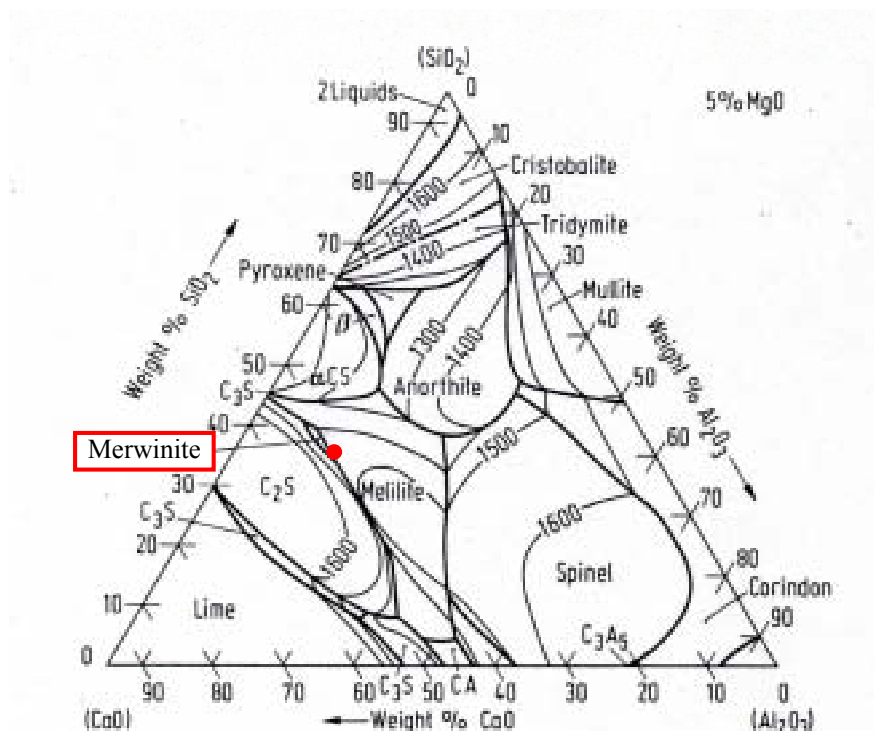


Fig.10 Ternary phase diagram of CaO-SiO₂-Al₂O₃-5%MgO system

4. Conclusion

高炉スラグ、転炉スラグ、モールドスラグの TTT 線図を作成した。TTT 線図では結晶化開始時間が転炉-高炉-モールドスラグの順になっており、高炉・転炉スラグでは最短で 2s と早いことが分かった。また融点に注目すると、これも転炉-高炉-モールドスラグの順になっている。TTT 線図から得られる液相線温度は転炉スラグが約 1450°C、高炉スラグが約 1400°C、モールドフラックスが約 1280°C となる。TTT 線図内で結晶相の分類ができ主に Ghelenite と Merwinite が析出していた。

参考文献

- 1) Kashiwaya ら ISIJ Int. Vol.38 (1998) No.4 pp.348-356
- 2) Kashiwaya ら ISIJ Int. Vol.38 (1998) No.4 pp.357-365
- 3) Kashiwaya ら ISIJ Int. Vol.42 (2002) No.1 pp.71-79

スラグ顕熱利用による水素製造

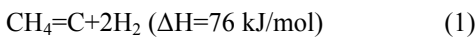
1. INTRODUCTION

In Japanese steel making industry, about 37 millions ton per year of slag is discharged as a by-product of iron and steel making, which has the high temperature about 1800 K when it is discharged. Therefore, the sensible heat of slag can be expected as the valuable source of energy. At present, most of slag is used as a raw material for cement and a roadbed material, while the large sensible heat of slag is hardly recovered. Recently, studies on the methane steam reforming reaction using the sensible heat of slag were carried out by some researchers [1][2][3][4]. Concerning to the problem of CO₂ emission, the recovery of the sensible heat from slag as hydrogen using the natural gas (CH₄) will be effective way for the actual process development, because the slag discharging process is a batch one and it is difficult to use for a continuous process such as an electric generation. The objective of this study is to develop the process of effective utilization of the sensible heat of molten slag and to clarify the heat efficiency for the methane decomposition using the slag. In this paper, CH₄ gas was directly injected to the surface of slag and into the molten slag, then the rate of decomposition of methane, CH₄=C+2H₂ was measured.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Apparatus

Fig.1 shows a schematics of the experimental apparatus. Flow rates of methane (>99.9%) and argon (>99.9999%) gases were controlled by mass flow controller (MFC). A given gas mixture was introduced into the reaction tube through the alumina lance (i.d.=4.0mm, o.d.=6.0mm). The gases generated by decomposition reaction of methane (Eq.(1)) were quantified by quadrupole mass spectrometer (QMS).



In the course of heating of slag, reaction gas of CH₄-Ar mixture was flowed through the by-pass (Fig. 1) and the composition was analyzed by QMS. A Graphite nozzle was attached to the tip of the alumina lance to prevent from the reaction with slag (i.d.=4.0mm, o.d.=5mm). The sample of slag in a graphite crucible was heated by induction furnace to a desired temperature. The temperature was measured by B-type thermocouple (T.C.).

2.2 Experimental Procedure

The slag of blast furnace (water quenched) was used in this study; composition of the slag was shown in Table 1. About 74.5g of the slag were put into the crucible (Fig.2 (a)), when the depth of slag was 3cm from the bottom of the crucible.

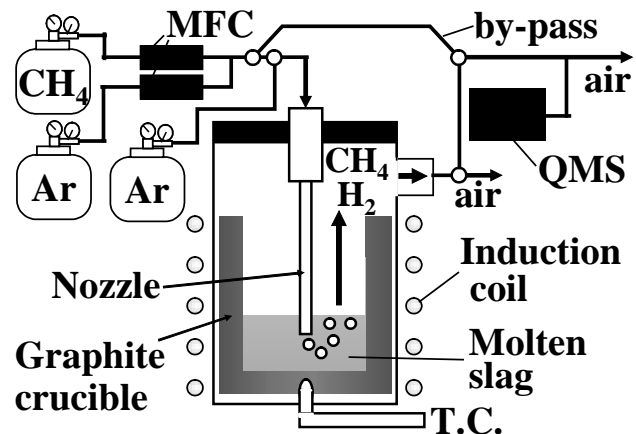


Fig. 1 Schematics of experimental apparatus.

Table 1. Composition of the slag sample

Compound	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	MnO
wt%	42.99	33.52	13.77	6.28	0.37	0.27

The slag sample was heated under argon atmosphere, whose flow rate was 500 Ncm³/min. The temperature of slag sample was stabilized at a given temperature then 50%CH₄-Ar mixture was introduced into the reaction tube. The total flow rate of reaction gas was 1000 Ncm³/min, and was blowing into the crucible. In the preliminary experiment, there were two kinds of experiments. One was experiment without slag (only graphite crucible) (Fig.2(a)), and the other was experiment with slag (Fig.2(b)). In these experiments, the reaction gas was just blowing into crucible. From these experiments, it can be clarified the rate of decomposition of CH₄ at the surface of crucible and slag. In the case of bubbling experiment, the tip of the lance was inserted into the molten slag by 2.0cm. Although the shape of tip of the lance greatly affects the property of bubbling, various shape of lance was used in this study. However, in this paper, we adopted the simple nozzle having single nozzle to the downward. After the reaction, the gas mixture was changed to by-pass again, and argon gas was flowed in the reaction tube during cooling down.

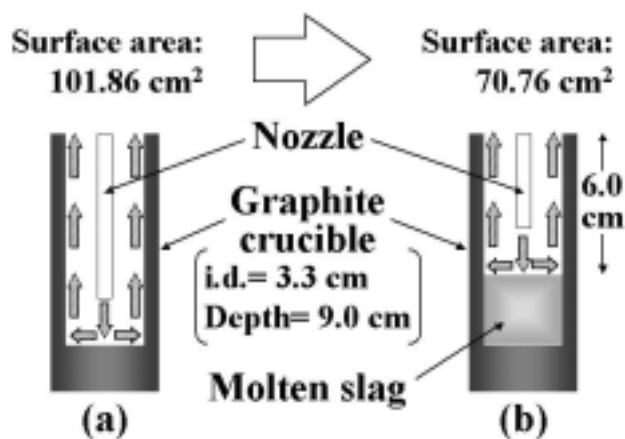


Fig.2 The schematics of crucible in preliminary experiments, in which the gas mixture was blown to the bottom of crucible (a) and to the surface of the molten slag (b) without bubbling.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 3 and Fig. 4 show the result of gas analysis by QMS and the temperature profile when the gas mixture was introduced into the reaction tube without the slag sample. The reaction temperature was 1790K in Fig. 3, and 1470K in Fig. 4. At 500s, the reaction gas was changed to the reaction tube from the by-pass. It took about 200s to be stable flow. The initial gas composition of the produced gas included much argon existing in the tube before reaction start. The time for substituting the all argon gas to the reaction gas was about 200s. After 700s, the flow rate of H₂ increased linearly, and the value was closed to 100%, CH₄ showed the complete decomposition reaction ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$)

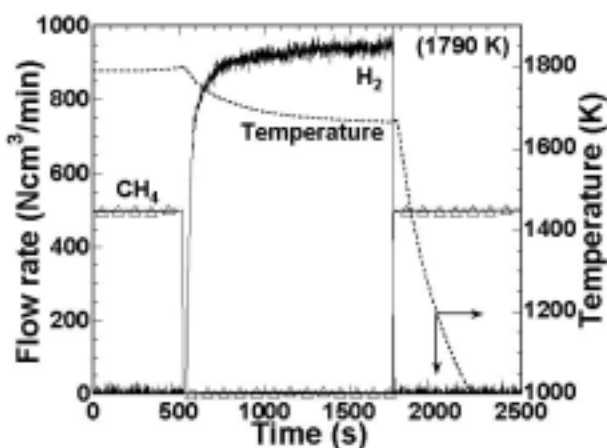


Fig. 3 Result of experiment at 1790 K without slag.

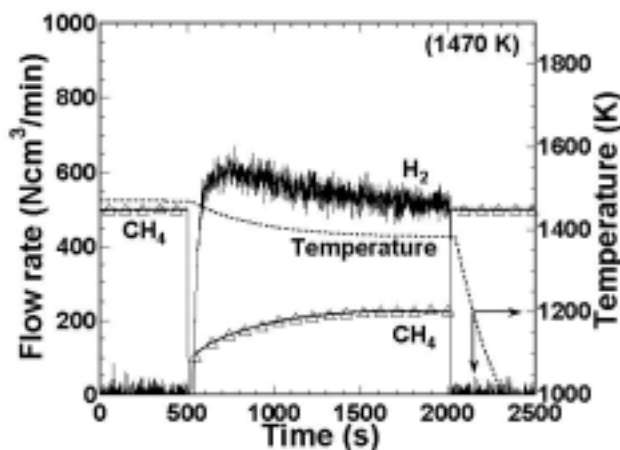


Fig. 4 Result of experiment at 1470 K without slag.

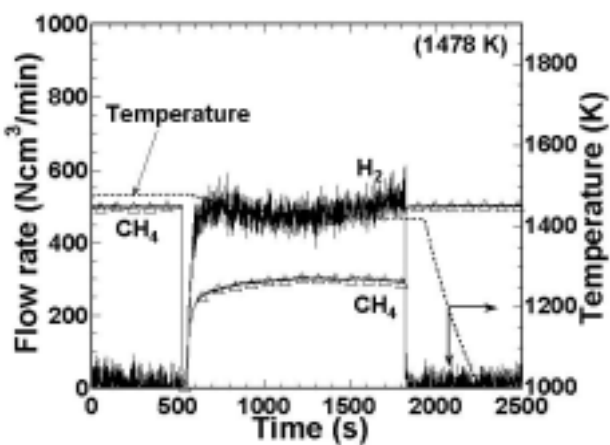
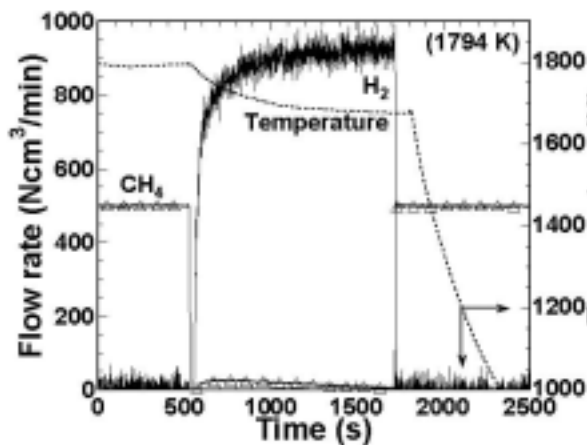


Fig. 5 Result of experiment at 1794 K with 74.383g of slag Fig. 6 Result of experiment at 1478 K with 74.383g of slag

Since the accuracy of analysis on H₂ is less than Ar, it could be said that the decomposition reaction at 1790K was 100%. On the other hand, at 1470K, the fraction of decomposition was 55.1% ((500-224.5)/500) at the end of experiment. In the case of low temperature, flow rate of CH₄ gradually increased and H₂ decreased from beginning of reaction except the period of gas exchanging (500-520s), which meant that the reaction efficiency decreased in lower temperature experiment. These reasons will be (1) decrease of reaction temperature because of endothermic reaction (127K in Fig. 3, 86K in Fig. 4, Ref.Fig.7), (2) change of surface property of crucible during experiment (dense carbon layer will be formed at higher temperature, which will affect to the heat conductivity).

Fig.5 and Fig.6 show the results of experiment with 74.4g of slag in the crucible, and the reaction temperatures were 1794K and 1478K, respectively. In Fig. 5, decomposition reaction was almost 100% and maximum temperature decrease was 121K (Fig. 7), which was less than that without slag. In Fig.6, the fraction of decomposition was 41.3% ((500-293.6)/500), which was smaller than that without slag. It is considered that as the surface area of reaction crucible is smaller than that without slag, the inherent reaction will be large (detail was mentioned in other paper). The temperature decrease was 58K, which was related to the low reaction rate and effect of heat capacity of slag.

Fig.8 shows the fraction of decomposition for each experiment temperature. The decomposition reaction was assumed that the complete decomposition temperature will be 1630K for the no-slag and 500cm³/min(STP) experiment (dotted line in Fig.8). The reason for lower decomposition fraction near the complete reaction degree at high temperature will be the decrease of efficiency of the reaction.

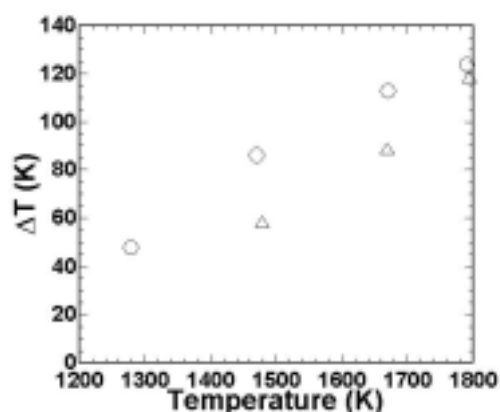


Fig. 7 Temperature decrease during experiment.

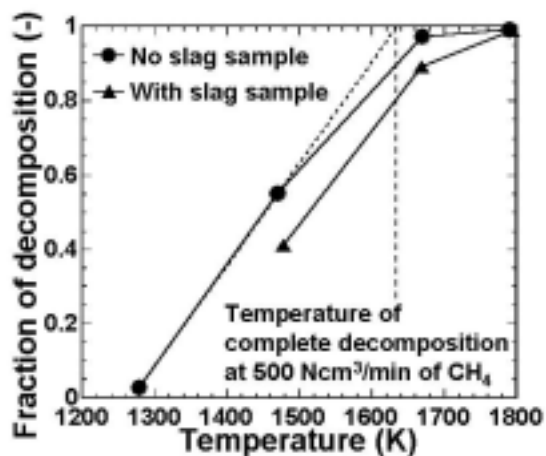


Fig.8 The fraction of decomposition for each experiment temperature.

The fraction of decomposition of experiment with slag was relatively low, because the surface area comparing to the no slag experiment was about 30%. However, the fraction of decomposition was about 27%. Moreover, the difference between no slag and with slag decreased in the high temperature range over the melting point of slag (>1700K). It could be concluded that the effect of the existence of (molten) slag will accelerate the CH₄ decomposition. The detail is discussed in the following section.

3.1 Kinetic analysis

The reaction rate of decomposition of CH₄ can be described as Eq.(2).

$$r = Ak (C_{CH_4}^0 - C_{CH_4}^e) \quad (2)$$

where r is the reaction rate (mol/s), k is the rate constant, A is the surface area of reaction, and $C_{CH_4}^0$ and $C_{CH_4}^e$ are the methane concentrations of the reaction gas (mol/cm³) and the one at equilibrium, respectively. $C_{CH_4}^0$ and $C_{CH_4}^e$ can be defined by Eq.(3) and Eq.(4), respectively.

$$C_{CH_4}^0 = \frac{P_{CH_4}^0}{R \cdot T} \quad (3)$$

$$C_{CH_4}^e = \frac{P_{CH_4}^e}{R \cdot T} \quad (4)$$

$P_{CH_4}^e$ can be obtained by Eq.(5).

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{(P_{H_2}^e)^2}{P_{CH_4}^e} \right) \quad (5)$$

where $P_{CH_4}^e$ and $P_{H_2}^e$ are the partial pressure of methane and hydrogen in equilibrium, respectively, R is the gas constant and T is the temperature of experiment. Fig.9 shows the change of dG^0 of CH₄ decomposition reaction (CH₄=C+2H₂). dG^0 in Eq.(5) was obtained using Eq.(6), in which the regression of thermodynamic data[4] was carried out by authors.

$$dG^0 = 88.039 - 0.10789T \quad (\text{kJ/mol}) \quad (6)$$

At the beginning of kinetic analysis, as the surface area of reaction is not clear, reaction constant k and surface area A were assumed as a apparent rate constant, k' .

$$k' = A \cdot k \quad (7)$$

Then Eq.(2) can be rewritten as Eq.(8).

$$r = k' (C_{CH_4}^0 - C_{CH_4}^e) \quad (8)$$

The apparent rate constant k' was obtained using Eq.(7) and showed in Fig.10. When reaction temperature was over 1550K, the change of the rate constant k' decreased, because the decomposition reaction was closed to be complete.

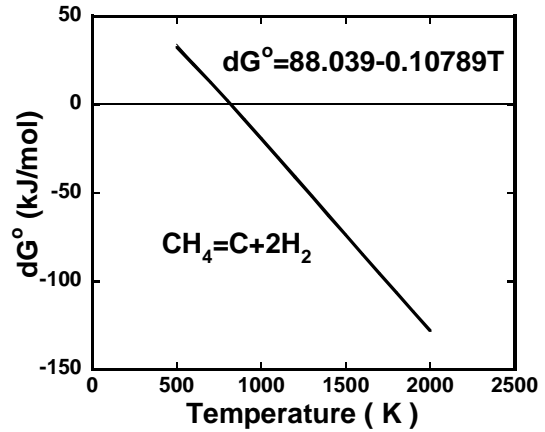


Fig.9 Change of dG^0 of the decomposition reaction of CH₄.

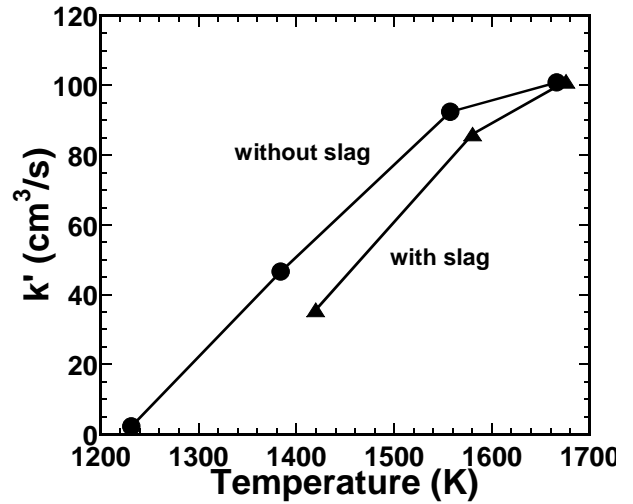


Fig.10 Apparent rate constant k' for methane

4. Conclusion

To clarify possibility of a hydrogen production from a natural gas (CH_4) and the heat efficiency of the decomposition reaction of CH_4 using molten slag, some preliminary experiments were carried out. Hydrogen evolution was confirmed during experiment. The complete decomposition was obtained above 1600K in the present experimental condition.

REFERENCES

- [1] Statistic annual report of iron and steel slag, Nippon Slag Association, Japan, 2005.
- [2] E. Kasai, T. Kitajima, T. Akiyama, J. Yagi and F. Saito, "Rate of Methane-steam Reforming Reaction on the Surface of Molten BF Slag -for Heat Recovery from Molten Slag by Using a Chemical Reaction-," ISIJ Int., vol. 37, No. 10, pp. 1031-1036, 1997.
- [3] T. Shimada, V. Kochura, T. Akiyama, E. Kasai and J. Yagi, "Effects of Slag Compositions on the Rate of Methane-Steam Reaction," ISIJ Int., vol. 41, No. 2, pp. 111-115, 2001.
- [4] JANAF Thermochemical Table Second Edition, 1971, NSDRS-NBS37