

セメントキルンでの炭素フリーエネルギーの利用技術開発 (アンモニアの燃焼特性とキルン運転影響の把握)

末益 猛・泉 達郎・伊藤貴康

2050年のカーボンニュートラル達成に向けて、セメントキルンでの炭素フリーエネルギーへの転換技術確立のためアンモニア混焼の基礎検討に取り組んだ結果、以下の知見を得た。

10kW小型工業炉を用いたアンモニア混焼実験の結果、アンモニア混焼率を高めると炉内温度および熱流束が低下し、それに伴いNOx排出量が増加することがわかり、バーナー構造やアンモニアの吹き込み方法を工夫して低NOx化を図る必要があるものと考えられた。また、アンモニア混焼によるクリンカ焼成実験の結果、得られたサンプルの鉱物組成および試製セメントの圧縮強度は、重油燃焼時と同等であった。アンモニア混焼条件下でのクリンカ製造の熱流体解析（CFD）シミュレーションの結果からは、微粉炭専焼と比較してアンモニア混焼の場合には微粉炭着火が遅く、火炎が下流側にシフトすることと、ガス組成変化等により全体的にガス温度が低下することが確認された。

以上より、キルン運転解析ソフトKilnSimuによれば、実操業キルンでアンモニア混焼運転を行う場合、30%以上のアンモニア混焼条件下では、クリンカ品質を確保やNOx対策のための焼成温度の維持に向けた運転管理技術の確立が必要と推察された。今後、実機キルンでの実証試験を通して運転技術確立に取り組む計画である。

キーワード：カーボンニュートラル、炭素フリーエネルギー、アンモニア混焼、セメントキルン

1 緒言

現在、カーボンニュートラルの実現に向けて、再生可能エネルギーの大規模利用や水素エネルギーの普及のための技術開発が加速化されている。

太陽光や風力などの再生可能エネルギーは生産地が一般には都市部など消費地の遠隔にあり、時間や季節、天候によって得られるエネルギー量が変動する。再生エネルギーの大規模利用に向けて、このエネルギーを貯蔵や輸送の担体となる化学物質（エネルギーキャリア）に変換し、消費地まで運搬・貯蔵して必要な時に最適の形で利用できるシステムの構築が検討されている。

水素は貯蔵や輸送に関して技術的ハードルを多く抱えており、純水素を使用したシステムの構築は困難をとまう。その一方で、アンモニアは製造・輸送・貯蔵まで一貫した技術が十分に整備されており、次世代の低炭素社会を担うエネルギーキャリアとして直接利用することでCO₂フリーのエネルギー源としての活用が期待されている。アンモニア直接燃

焼の可能性についてはガスタービン、レシプロエンジンおよび工業炉などを対象とした検討が行われ、実証試験も進められてきている⁽¹⁾。

セメント産業においても熱エネルギーを低炭素あるいは炭素フリーなエネルギーに転換させる技術開発を進めている。その中で当社は、平成26～31年に、戦略的イノベーションプログラム（SIP）⁽²⁾に参画し、課題名「エネルギーキャリア」／研究テーマ名「アンモニア直接燃焼」／研究題目「アンモニア混焼セメントキルンの技術開発」として、小型工業炉での燃焼実験とシミュレーション技術を組み合わせて、炭素フリーエネルギーとしてアンモニアのセメントキルン混焼による運転影響の把握に業界を先駆けて取り組んだ。さらに、2023年度からは、山口県のカーボンニュートラルコンビナート構築促進補助金を活用し、宇部セメント工場での実証試験に着手したところである⁽³⁾。

本稿では、SIPにて実施した小型炉での重油－アンモニア混焼試験によるアンモニアの基礎燃焼特性の

把握、アンモニア混焼場でのセメントクリンカの焼成実験およびその物性評価結果を取りまとめ、更にセメント製造プロセスへアンモニアを熱エネルギー源として活用した場合の影響をシミュレーションによって評価した結果を紹介する²⁾。

2 小型工業炉でのアンモニア燃焼基礎実験

2.1 重油とアンモニアの混焼

アンモニアの混焼特性の把握は、小型工業炉（炉内寸法300mm×300mm×1200 mm、写真1）を用いて行った。10kW相当の重油専焼あるいは重油-アンモニア混焼運転を行い、炉内温度分布や炉出口におけるNO_x、CO、CO₂およびO₂濃度を計測し、アンモニア混焼による影響を評価した。燃焼用過剰空気比は1.2とし、アンモニアはバーナーへの燃焼用空気に同伴させて吹き込んだ。この際、アンモニア混焼率は熱量基準で重油専焼となる0%からアンモニア専焼となる100%までの置換とした。



写真1 10kW 小型工業炉

混焼率を変化させた場合の炉内温度分布を図1に示す。アンモニア混焼により炉内温度は低くなり、混焼率を20~50%にするとピーク温度は約30°C低下した。また、炉底に設置されているふく射熱流束計の測定結果からアンモニア混焼率の増加とともに熱流束は低下することがわかった。これらはアンモニアの断熱火炎温度の低さ（メタン：1970°C、水素：2120°C、アンモニア：1750°C）⁴⁾および燃焼排ガス中のCO₂濃度が減少することにより、ふく射能が低下する⁵⁾ことが要因と考えられ、セメント焼成プロセスでは、アンモニア混焼によって被加熱物の温度が上がりにくくなる可能性が示唆された。

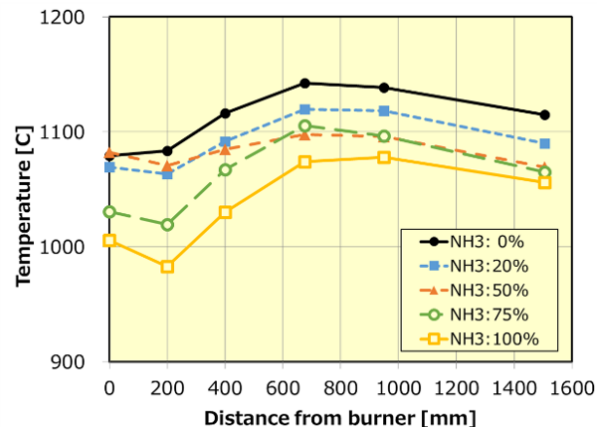


図1 重油-アンモニア混焼時の炉内温度分布

アンモニアは窒素(N)を含む物質であるため、燃焼時にはFuel NO_xの生成に留意する必要がある。図2にアンモニア混焼率を変化させた場合の排ガス中NO_x濃度を重油専焼時に対する相対比で示す。アンモニア混焼率を大きくするとNO_x排出量は増加し、50%混焼では重油専焼時に比べて約50倍のNO_x排出量となった。一方、50%以上の混焼率ではNO_x排出量は低下しているが、これは未燃アンモニアによる脱硝が生じてNO_xが低下したと推察される。炉出口でアンモニアは検出されず、炉内で燃焼もしくは脱硝により完全に消費されていることが確認されたものの、アンモニア混焼時にはバーナー構造やアンモニアの吹き込み方法を工夫して低NO_x化を図る必要があると思慮される。

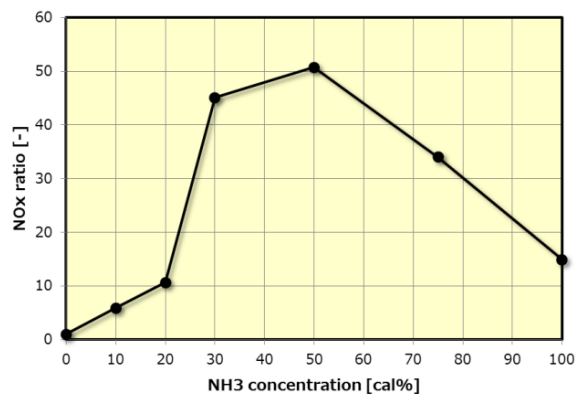


図2 アンモニア混焼率とNO_x排出比

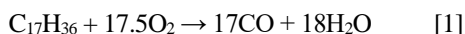
2.2 重油-アンモニア混焼解析(CFD)

アンモニア混焼した場合の炉内状況を把握するために、市販の熱流体解析(CFD; Computational Fluid Dynamics)ソフトであるANSYS® FLUENT® R17を用いた検討を実施した。

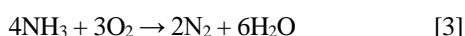
10kW小型工業炉耐火物壁より内側の空間について

バーナー構造も含めた形状モデルを作成し、解析に供した。重油の物性として密度840kg/m³、燃焼熱37.2 MJ/Lを、アンモニアの燃焼熱には14.14kJ/Lを用いた。燃焼モデルには化学反応時間を考慮せずに乱流混合のみで速度が決定される渦消散モデル⁶⁾を使用し、重油に関しては液滴燃焼機構を適用した。本検討では簡略化のためNO_x生成機構は考慮せず、CおよびHの燃焼のみを考える総括反応として取り扱った。

重油の総括反応式を式[1]および式[2]に示す。



NO_x生成機構を考慮しない場合のアンモニア燃焼総括反応式を式[3]に示す。



バーナーへの重油、アンモニアおよび燃焼用空気流量を境界条件として設定して解析を実施した。

小型工業炉の垂直中心断面における温度およびCO₂濃度分布図を図3に示す。30%アンモニア混焼率時は重油専焼と比較してフレームが細く、ぼやける傾向が見られ、全体的に温度が低くなる結果が得られた。アンモニア混焼によって重油由来の炭素量が減少するためCO₂の生成量は減少した。炉内壁面温度の実測値とCFD結果の比較を図4に示す。重油専焼および30%アンモニア混焼のいずれでも実験結果とCFD結果が概ね一致する結果が得られ、アンモニア混焼時には炉内温度が低下する傾向が捉えられている。また、炉出口での排ガス組成も両者で近い値が得られており、CFDによりアンモニア混焼時の状況を再現できることが確認できた。

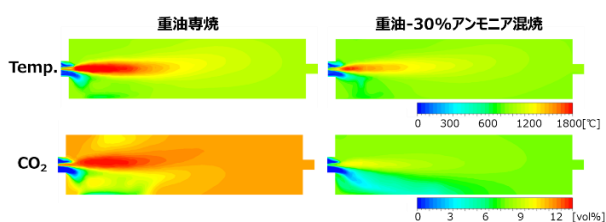


図3 小型工業炉における燃焼解析結果

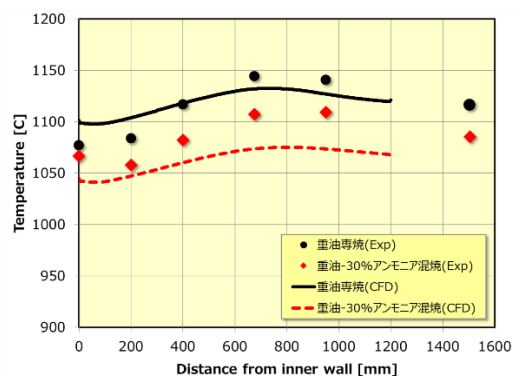


図4 炉内壁温度分布の実験とCFDの比較

3 アンモニア混焼下でのクリンカ焼成実験

小型工業炉を利用してアンモニア混焼下でのクリンカ焼成実験を行い、得られたサンプルの物性解析や品質評価を行った。

石灰石、珪石、酸化鉄およびフライアッシュを調合した原料をペレット成型し、これを白金製トレイに載せて小型工業炉内へ設置した。重油専焼あるいは重油-アンモニア30%混焼の条件下で白金製トレイに接した熱電対の指示温度が1400°Cになるように焚量制御を行った。30分間保持した後、冷却用空気を吹き込んで急冷して試料を取り出した。得られたクリンカの化学成分分析を行った。更に、これらのクリンカに石膏を4%添加してボールミルでブレーン比表面積3300±100cm²/gになるように粉碎した試製セメントを用い、JIS R 5201に準拠して、材齢3日、7日および28日のモルタル圧縮強さ測定を行なった。

得られた試料の鉱物組成（ボーグ式を用いて算出）、f.CaO量および試製セメントの物理試験結果を表1に示す。化学成分および鉱物組成が同等のクリンカを焼成した場合、アンモニアの混焼有無に関わらず、未反応原料の指針となるf.CaOは0.2%程度（目標値<1.0wt%）であり、焼成反応は十分に進行していることが確認できた。

圧縮強さの評価では、重油専焼とアンモニア混焼で差異は無く同等の結果が得られた。以上より、焼成温度を確保すれば重油専焼とアンモニア混焼とで同等の結果を得られ、JIS規格を十分に満足するものが製造可能と確認できた。

表1 焼成クリンカの品質評価

焼成条件	重油専焼	30%-NH3混焼	JIS規格	
化学組成分析 (wt%)	f.CaO	0.20	0.19	
	C ₃ S	55.7	56.2	
	C ₂ S	22.5	22.3	
	C ₃ A	10.3	10.3	
	C ₄ AF	9.5	9.4	
圧縮強度 (N/mm ²)	3日	28.4	28.1	≧12.5
	7日	44.6	44.5	≧22.5
	28日	63.6	62.8	≧42.5

4 実スケールモデルでのセメントキルン製造シミュレーション

2.2項では10kW小型工業炉における重油-アンモニア混焼解析を実施したが、ここでは実操業セメントキルンを対象として微粉炭専焼および微粉炭-アンモニア混焼におけるガス側の温度分布を比較し、操業への影響を評価した。

当社宇部セメント工場のキルンおよびバーナーを詳細に再現した形状モデルを準備し、これに実操業風量条件や微粉炭焚き量などを指定して熱流体解析を実施した。アンモニアは微粉炭搬送流路へ搬送空気に同伴させて供給した。

微粉炭専焼およびアンモニア30%混焼のキルン垂直中心断面における温度分布を図5に、キルン長手方向に対する断面平均温度分布を図6に示す。

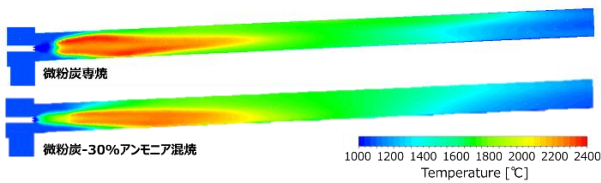


図5 キルン垂直中心断面における温度分布

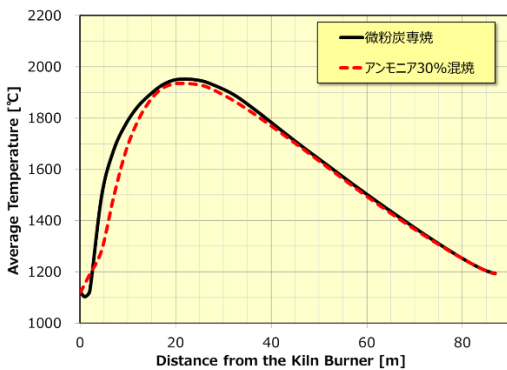


図6 キルン長手方向断面平均温度分布

アンモニア混焼では微粉炭着火が遅く、バーナー側の温度の立ち上がりが緩慢となり、火炎が下流側にシフトする傾向が認められた。アンモニアの燃焼がチャー燃焼よりも先に生じて酸素が一時的に不足したことで、微粉炭の燃焼遅れが生じたものと考えられる。キルン内断面平均温度のピークは、使用する熱エネルギーによらずバーナー先端からおよそ20mの箇所に位置しているが、アンモニア混焼時は約20°C低下した。

以上の結果は微粉炭専焼およびアンモニア混焼時のガス側温度への影響評価であったが、これだけではアンモニア混焼によりどのような焼成物が得られるかが不明である。そこで、キルン運転解析ソフト(KilnSimu)によりアンモニア混焼時の焼成物への影響を評価した。KilnSimuは一般的な化学プロセスシミュレータにあるようなサイクロンなどの単位操作ユニットに加え、ロータリーキルン特有の構造(径・傾斜角・回転数・保温材・レンガ厚み等)を反映させたキルン内の伝熱や滞留時間の推定機能を有している。本ソフトは、ロータリーキルンを軸方向に分割し、その分割部分ごとに熱収支を計算しながら気相・固相平衡計算を行なうとともに、プロセス全体の熱・物質挙動を解析し、焼成反応により得られるクリンカ組成を推算できる。

KilnSimuで作成した宇部セメント工場モデルを図7に示す。一般的なプロセスシミュレータと同様の操作画面を有しており、キルンやサイクロンなどのブロックをストリームで接続してプロセスモデルを作成できる。本モデルにより、セメント焼成プロセス全体を対象とした解析を行なった。

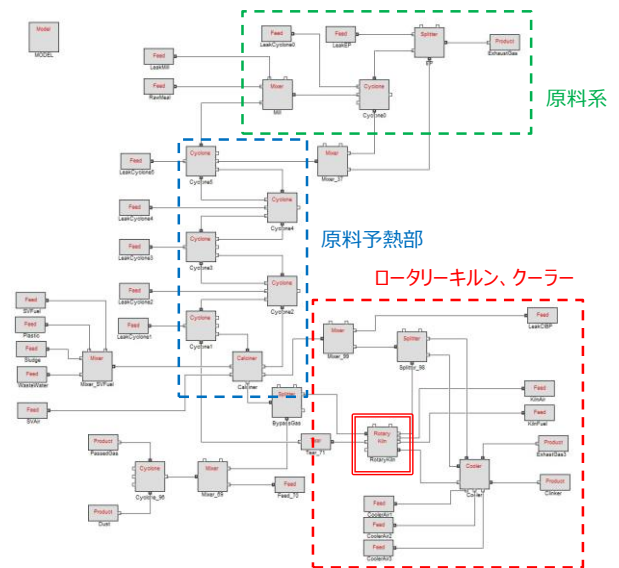


図7 KilnSimuモデル図

CFDにより得られた微粉炭専焼および30%アンモニア混焼でのガス温度分布を初期境界条件として、原料の温度および鉱物組成をKilnSimuにより推算した。結果を図8および表2に示す。図8のグラフ横軸数値は、予熱部～キルン～クーラーにおける原料進行方向の位置を示しており、原料は原点側で送入され正の方向に移動する。

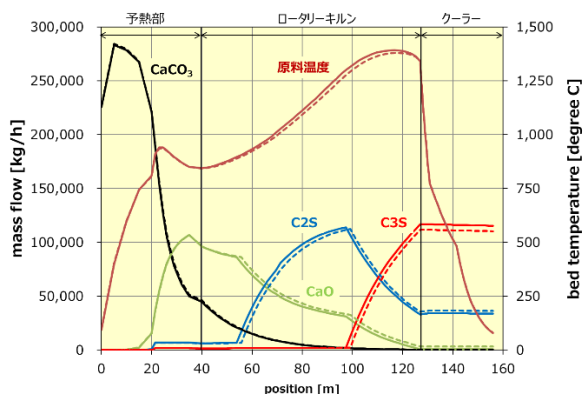


図8 キルン内鉱物組成変化のKilnSimu 計算結果

表2 KilnSimu 計算結果 (焼成クリンカ組成)

化合物 (wt%)	微粉炭専焼	微粉炭-30%アンモニア混焼
C ₃ S	57.68	55.15
C ₂ S	16.91	18.17
C ₃ A	8.41	8.23
C ₄ AF	8.78	8.66
f.CaO	0.33	1.66

30%アンモニア混焼では、エーライト(C₃S)を生成する焼成反応が十分に進んでおらず、その結果、原料CaOの反応消費が不十分となり、キルン窯尻側(横軸右側、原料排出側)までf.CaOが残存することが示された。表2に示した最終的な生成物組成において、微粉炭専焼ではエーライト(C₃S)および未反応原料濃度の指標となるf.CaOがそれぞれ57.68%、0.33%であったのに対し、アンモニア混焼ではそれぞれ55.15%、1.66%であった。f.CaOはセメント品質や強度発現に影響を及ぼすため、その残存量を1%未満とすることがひとつの指標であるが、今回検討した30%アンモニア混焼ではこの指標を満足できないことが示された。

この原因として、アンモニア混焼では図6に示した

ようにキルン内ガス温度が低下するとともにガス組成が変化することでふく射伝熱が悪化し、原料に十分な熱エネルギーを供給できなかったことが考えられる。

KilnSimu計算にて得られた燃焼ガスから原料およびキルン内壁への熱流量を図9に示す。微粉炭専焼とアンモニア混焼で比較すると、対流による熱流量の変化がほぼ一定であるのに対し、ふく射による熱流量が大きく低下していることが分かる。

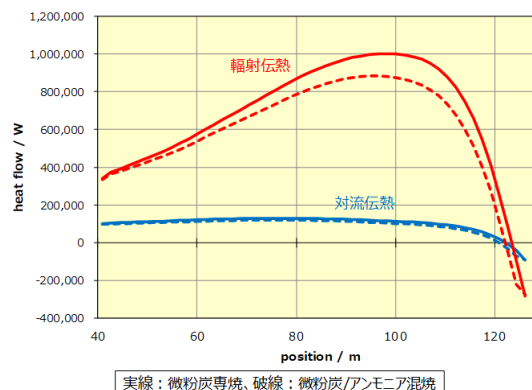


図9 KilnSimu計算結果 (熱流量)

KilnSimuにおける混合ガスのふく射率 ϵ_g は次式[4]により与えられる。気体の中でも、強く放射を吸収・射出する成分であるCO₂、H₂Oをもとに算出されており、N₂など寄与の低いガスの影響は省略されている。

$$\epsilon_g = (\epsilon_{CO_2} C_{CO_2} + \epsilon_{H_2O} C_{H_2O})(1 - C_{SO}) \quad [4]$$

ここで、 ϵ はふく射率、Cは圧力補正係数、C_{SO}は混合気体による補正係数であり、添字は各成分を表す。便覧りに記載されている特性値を元にふく射率を概算すると、微粉炭専焼では $\epsilon_g=0.293$ 、30%アンモニア混焼では $\epsilon_g=0.268$ となりふく射率に差が見られており、アンモニア混焼における原料温度低下の一因となったものと考えられる。

図8の原料温度を見ると、キルン内を進むにつれて微粉炭専焼とアンモニア混焼とで開きが生じ、キルン内焼成帯に相当するx = 90~100 (m)の付近では20°C程度の差があったが、その後、キルン出口(バーナー側)に向けて温度差は小さくなっていった。これは、クリンカ焼成反応(吸熱)の進行に伴って火炎から受け取った熱が反応熱として吸収され、原料温度の上昇に使われなくなるためと考えられる。微粉炭専焼および30%アンモニア混焼いずれの条件でもx=100 (m)を超えた付近から反応が進行してC₃Sが生成し始めるが、その量は微粉炭専焼の方が多。微

粉炭専焼の方が火炎から原料への伝熱は良好と考えられるが、同時にC₃S生成反応量が多いことでこれが相殺され、結果的に30%アンモニア混焼条件との原料温度差が小さくなったと考えられる。

5 アンモニア混焼運転時の運転条件検討

アンモニア混焼での焼成温度低下に対して、セメントクリンカ品質の指標を満足させるための方策のひとつに鉍化剤添加により反応を促進させることが考えられる。当社では、過去に経済産業省補助事業に参画し、その中でF、SO₃系鉍化剤による熱量原単位削減検討に取り組んだ^{(8),(9)}。ここでは30%アンモニア混焼条件下においても、クリンカ品質を適合させるために鉍化剤が有効であるかどうかをKilnSimuにより予測した。

鉍化剤としてクリンカベースでF=0.05%およびSO₃=2.0%を添加した場合の、KilnSimuによるプロセス内の鉍物組成推移に関する計算結果を図10に示す。鉍化剤添加により、セメントクリンカ生成の主反応が低温でも進行するためにC₂SおよびC₃Sの生成位置がキルン窯尻側へシフトすることが示された。

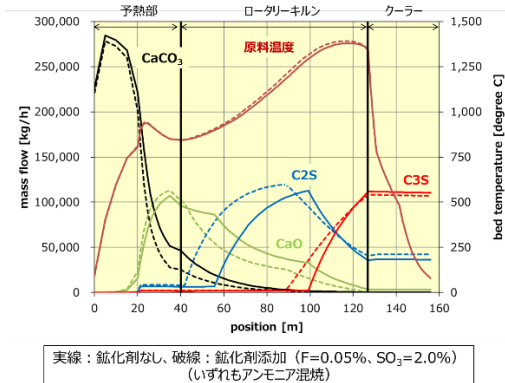


図10 KilnSimu計算結果（鉍化剤添加）

鉍化剤を添加し、アンモニア混焼下で得られた焼成物の鉍物組成の計算結果を表3に示す。鉍化剤添加条件の計算はF=0.05%、SO₃=2.0%とF=0.15%、SO₃=2.0%の2ケースを行なった。鉍化剤が無い場合には焼成物組成のうちf.CaOが1.66%に留まり焼成不足となっていたものが、いずれのケースにおいてもf.CaOは1%以下となっており、アンモニア混焼時の焼成不足を解消できる結果となった。

表3 KilnSimu 計算結果（鉍化剤添加）

化合物 (wt%)	鉍化剤なし	鉍化剤添加 (F=0.05%)	鉍化剤添加 (F=0.15%)
C ₃ S	55.15	52.49	51.74
C ₂ S	18.17	20.67	21.34
C ₃ A	8.23	8.91	9.10
C ₄ AF	8.66	8.56	8.49
f. CaO	1.66	0.16	0.09

6 結言

アンモニア燃焼の工業炉分野への応用技術の開発として「アンモニア混焼セメントキルンの技術開発」に取り組み、以下の結果を得た。

- 1) 10kW 小型工業炉を用いて重油とアンモニアとの混焼実験を行った。アンモニア混焼率を増やすと炉内温度および熱流束は低下した。また、アンモニア混焼により NOx 排出量が増加するため、バーナー構造やアンモニアの吹き込み方法を工夫して低 NOx 化を図る必要があるものと思慮された。
- 2) 小型工業炉を利用し、アンモニアと重油を混焼させた条件にてクリンカの焼成実験を行い、得られたサンプルの物性や品質評価を行った。重油専焼あるいは重油-アンモニア混焼により得られた試料の鉍物組成および圧縮強度については同等の結果が得られた。
- 3) アンモニア混焼条件下でのクリンカ製造シミュレーションを実施した。
 - (3-1) CFD では微粉炭専焼と比較してアンモニア混焼の場合には微粉炭着火が遅く、火炎が下流側にシフトする傾向が認められた。また、ガス組成変化等により、全体的にガス温度が低下することが確認された。
 - (3-2) KilnSimu により実操業キルンでアンモニア混焼運転を行なった場合の焼成物への影響を評価した。30%アンモニア混焼条件ではクリンカの主要鉍物であるエーライト(C₃S)を生成する焼成反応が不十分となり、未反応原料(f.CaO)濃度が指標を満足できないことが示された。
 - (3-3) アンモニア混焼条件にてセメントクリンカ品質の指標を満足させるための方策のひとつとして、鉍化剤添加により反応を促進させることを検討した。鉍化剤添加により、セメントクリンカの主生成反応が早まり、未反応原料は指標

を満足する結果となった。

7 今後の取り組み

セメント製造プロセスにおいて、微粉炭等の化石エネルギーをアンモニアで置換することによるCO₂削減の可能性は示されたものの、海外からの輸入や革新的アンモニア合成法の確立などにより、安価かつ大量のアンモニア供給体制の構築が不可欠である。

また、セメントキルンでの炭素フリーエネルギーの利用に関する技術的課題として、本研究では小型工業炉を用いて重油とアンモニアとの混焼試験を実施したが、バーナーの構造は多岐にわたるため、装置毎の最適なアンモニア供給方法や運転条件の確立が必須である。これらの指針を得るためにシミュレーションは有益なツールとなり得るが、大規模な工業炉におけるNO_x濃度の高精度な予測は未だ不十分であり、今後の技術進展や検証が望まれる。

また、本研究ではアンモニア混焼においても重油専焼と同等の特性を有するクリンカが得られることを確認できたが、バッチ焼成である実験炉に対して、実製造プラントは連続焼成炉であるため、昇降温速度や滞留時間は異なる。キルンシミュレーターによる検討は実施しているが、実製造装置における製品品質影響の確認も必須であると考えられる。

現在、当社では、山口県のカーボンニュートラルコンビナート構築促進補助金を活用し、宇部セメント工場の実機設備を用いたセメントキルン（焼成炉）および仮焼炉における熱エネルギー源にアンモニアを使用する実証燃焼試験を行っている。試験ではアンモニアの混焼率を段階的に上げ（目標：熱量比30%）、エネルギー転換に関わる課題抽出と対応策の具現化を行い、2050年カーボンニュートラル実現に向けて取り組んでいく予定である。

この取り組みは、セメント業界では初の試みであり、当社の技術を結集させて技術確立し、将来の熱エネルギー転換に備えていきたい。

7 参考文献

- (1) SIP戦略的イノベーション創造プログラム、エネルギーキャリア、
<https://www.jst.go.jp/sip/k04.html>
- (2) SIP戦略的イノベーション創造プログラム、エネルギーキャリア、宇部興産終了報告書、
<https://www.jst.go.jp/sip/dl/k04/end/team6-6.pdf>
- (3) UBE三菱セメント株式会社 ホームページ、プレスリリース、「セメント製造プロセスにおけるアンモニア燃焼技術実証事業」山口県令和5年度カーボンニュートラルコンビナート構築促進補助金の採択について（2023年9月1日）、
https://www.mu-cc.com/information/20230901_01.html
- (4) Eguchi, K., Kobayashi, H., Hydrogen Energy System (in Japanese) 38: 264-272 (2013).
- (5) Hottel, H.C. and A.F. Sarofim: "Radiative Transfer", McGraw-Hill (1967)
- (6) B. F. Magnussen and B. H. Hjertager. "On mathematical models of turbulent combustion with Special emphasis on soot formation and combustion". In 16th Symp. (Int'l.) on Combustion. The Combustion Institute. 1976
- (7) VTT, "KilnSimu", <http://gtt.mch.rwth-aachen.de/kilnsimu>
- (8) 化学工学会, "改訂六版 化学工学便覧", 丸善
- (9) 経済産業省:革新的セメント製造プロセス基盤技術開発プロジェクト中間評価検討会資料 (2012)
- (10) 経済産業省:革新的セメント製造プロセス基盤技術開発プロジェクト中間評価検討会資料 (2015)

末益 猛・すえます たけし
生産本部 技術部 生産技術グループ
グループリーダー

泉 達郎・いずみ たつろう
生産本部 技術部 生産技術グループ 主査

伊藤貴康・いとう たかやす
技術戦略部 技術開発室 室長