

太平洋セメントのカーボンニュートラルに向けた研究開発

— 第5回 —

CO₂回収型セメント製造プロセスの開発

太平洋セメント株式会社 カーボンニュートラル技術開発プロジェクトチーム 技術グループ革新技術チーム 太田 亨

太平洋セメント株式会社 カーボンニュートラル技術開発プロジェクトチーム 技術グループ革新技術チーム 木村 貴之

太平洋セメント株式会社 カーボンニュートラル技術開発プロジェクトチーム 技術グループ革新技術チームリーダー 本間 健一

1. はじめに

当社では「太平洋セメントグループカーボンニュートラル戦略2050」における革新技術として「炭素循環型セメント製造プロセス」(アミン法・炭酸塩化)および「CO₂回収型セメント製造プロセス」(CO₂回収型仮焼炉・メタネーション)の2つの技術開発に取り組んでいる。本連載では、これまで4回にわたり同戦略の概要および「炭素循環型セメント製造プロセス」に関する研究開発について紹介してきた。連載最終回の第5回となる本稿では、「CO₂回収型セメント製造プロセス」の柱となる2つの技術、「CO₂回収型仮焼炉「C2SPキルン®」によるCO₂回収技術」および「メタネーションによるCO₂有効利用技術」について詳しく紹介する。

本技術開発は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「グリーンイノベーション基金事業」/CO₂を用い

たコンクリート等製造技術開発プロジェクト」の助成事業に採択され、2022年1月から最長10年間の計画で実施している。本事業において、当社ではセメント製造プロセス内からCO₂をコンパクトな設備で効率よく回収できるCO₂回収型仮焼炉「C2SPキルン」の開発・実証を行っている。また、株式会社IHIと共同で、回収した

CO₂を合成メタンに変換するメタネーション技術の開発にも取り組んでいる。合成メタンはセメント製造用の熱エネルギーとして利用するほか、東京ガス株式会社と共同で、既存都市ガスインフラへの供給を目指したメタネーション事業の実現可能性調査を開始している¹⁾²⁾。

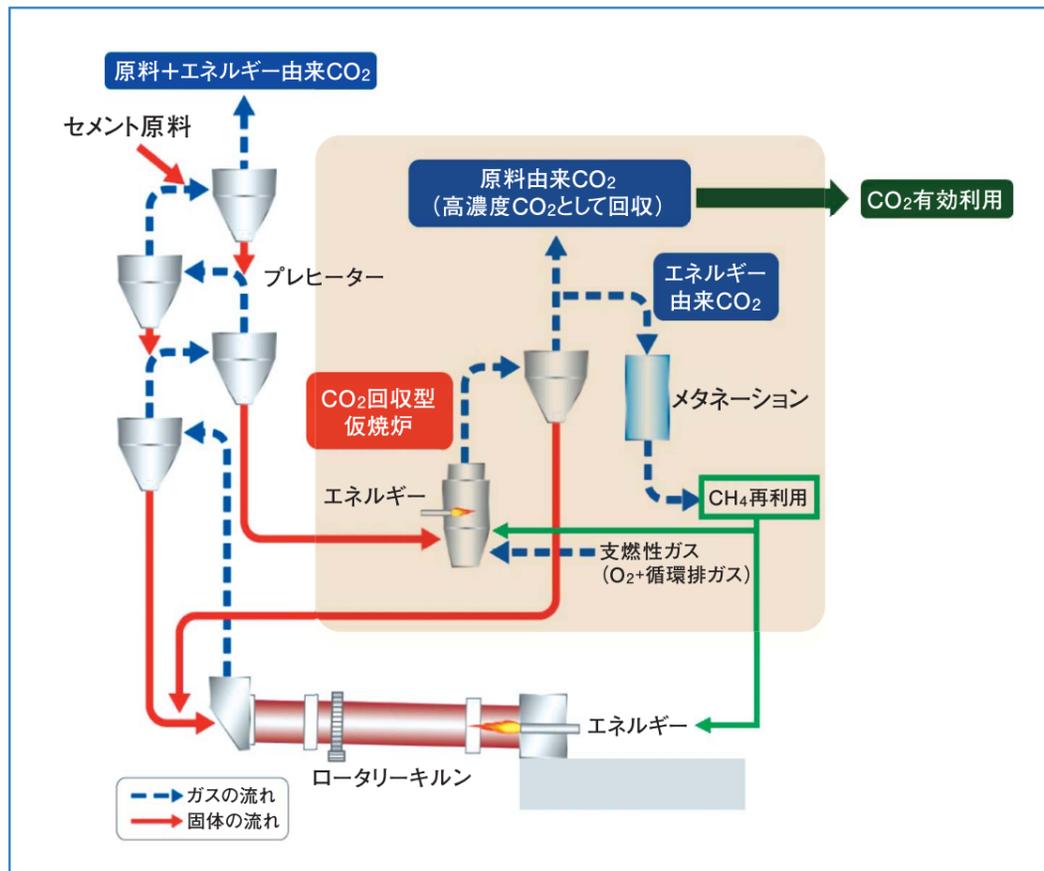


図-1 CO₂回収型セメント製造プロセスの基本フロー

2. セメント産業におけるCO₂の有効利用技術(CCU)の必要性および課題

セメントの中間生成物であるクリンカを製造する際に排出されるCO₂のうち約60%は石灰石の脱炭酸に起因する原料由来のもの、約40%は化石エネルギーの燃焼に起因するエネルギー由来のものである。エネルギー由来のCO₂を低減する方法としては、省エネルギーの推進や可燃性廃棄物等の代替エネルギーの利用拡大が挙げられる。原料由来のCO₂を低減する方法としては、混合材の使用量増加や石灰石代替原料の使用によるCO₂排出原単位の削減などが挙げられるが、品質面や調達量等の制約から削減できるCO₂量には限界がある。セメント産業におけるカーボンニュートラル達成のためには、セメント製造時に排出されるCO₂を回収し、有効利用する技術(CCU)が必要となる。

工場排ガスからのCO₂回収技術のうち、アミン系吸収剤を使用した化学吸収法(アミン法)を用いた分離回収は、現状最も技術成熟度が高い。第2回で紹介したように、当社においてもNEDO助成事業「炭素循環型セメント製造プロセス技術開発」として熊谷工場に日量10トンのCO₂を回収する設備を設置して実証試験を行っており、現在も運転条件の最適化等に取り組んでいる³⁾。アミン法は既存プロセスへの影響を抑えて導入が可能であること、高濃度のCO₂(99vol%<)を回収できることなどの利点がある。一方で、セメント製造で排出されるCO₂を全量回

収するには大規模な設備の導入、さらに吸収したCO₂の分離・回収には多量のエネルギーが必要になるなどの課題がある。本プロセスは、それらの課題を解決する、すなわち原料由来のCO₂をコンパクトな設備で全量近く回収し、かつアミン法よりもエネルギー消費量が少ない技術となる。

CO₂の有効利用方法としては、CaやMgを含む鉱物や廃棄物に炭酸塩固定化して利用する方法が挙げられる⁴⁾。第3、4回で紹介したように、当社においてもNEDO助成事業の中でCO₂を廃コンクリート、生コンスラッジ、フレッシュコンクリート等へ炭酸塩固定化してセメント・コンクリート材料として利用する技術を実証し、現在も実用化に向けて技術開発を進めている。ただし、全量有効利用するためには炭酸塩固定化以外の方法も確保する必要があり、その一つがCO₂を熱エネルギーとして再利用するメタネーション技術である。

3. CO₂回収型セメント製造プロセスのコンセプト

CO₂回収型セメント製造プロセスの基本フローを図-1に示す。

3-1 原料由来のCO₂をコンパクトな設備で直接回収

NSPキルンでは、石灰石を含む原料を仮焼炉に投入し、仮焼炉にエネルギーを加えて約900℃の高温で熱する過程で脱炭酸反応が生じる。この工程で原料

由来のCO₂の80~90%およびエネルギー由来のCO₂の約半分が排出される。

本プロセスでは仮焼炉で排出されるCO₂を効率よく回収するため、既存プレヒーターを改造し、支燃性ガスには通常の仮焼炉で用いられる空気の代わりに酸素(O₂)またはO₂とCO₂の混合ガス(仮焼炉排ガスの一部を循環利用したガス)を供給する。この混合ガスを用いて脱炭酸反応を生じさせ、排ガスのCO₂濃度を乾きガスベースで90~95%(水分量約20%)まで高めて直接回収する。

3-2 従来型NSPキルンの利点を継承したプロセス

従来型NSPキルンではサスペンションプレヒーター内で高温のキルン排ガスを用いて原料を予熱する。さらにクリンカクーラーから排出される高温空気の一部をキルンおよび仮焼炉における熱源および支燃性ガスとして使用している。これらにより高い熱効率でセメントクリンカを製造できるシステムとなっている。

本プロセスにおいてもNSPの利点を継承し、原料および支燃性ガスを効率よく予熱することができる。また、原料代替・エネルギー代替廃棄物の使用量についてもNSPキルンと同等以上が維持可能である。

3-3 セメントプロセスに適したメタネーション技術

回収したCO₂を原料に、図-2に示すSabatier(サバティエ)反応によりメタン

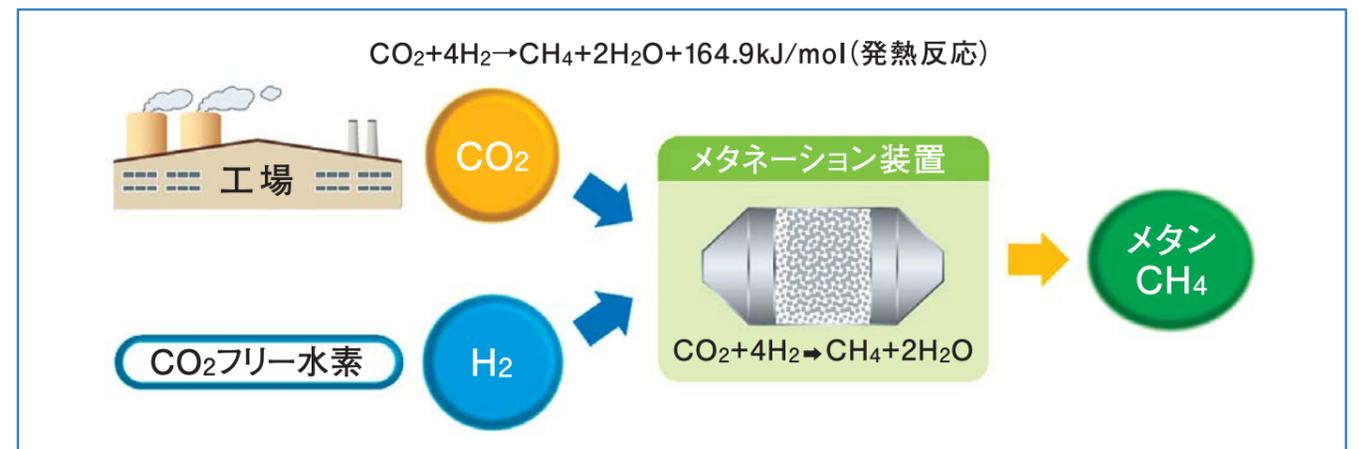


図-2 工場排ガスから回収したCO₂のメタネーション

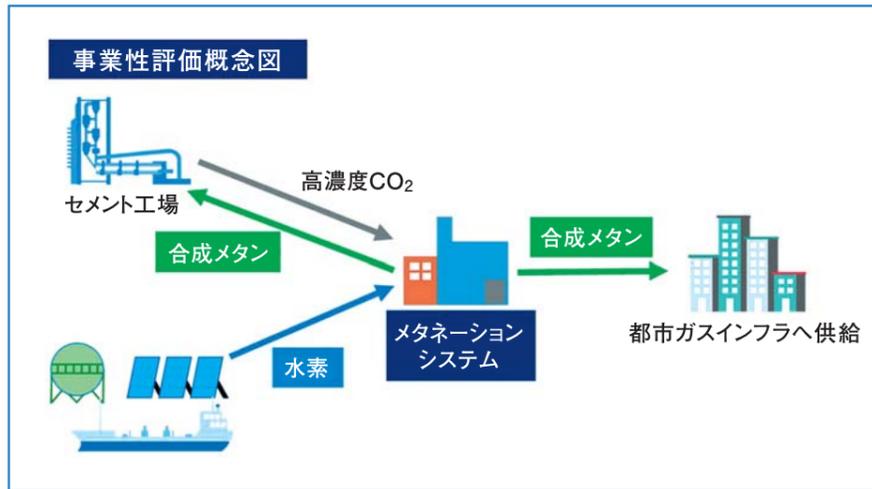


図-3 合成メタンの都市ガスインフラへの供給

(CH₄)を合成する。CO₂に水素(H₂)を加え、触媒反応によりメタンを合成する反応である。回収したCO₂のうちエネルギー由来CO₂の半分相当をキルン・仮焼炉で再利用する。残りのエネルギー源としてはエネルギー代替廃棄物の利用などを検討する。これによりプロセス全体でカーボンニュートラルを実現する。

さらに、回収したCO₂のうち原料由来CO₂の一部または全部をメタネーションし、セメント製造工程以外にも用いることで利用拡大を図る。利用拡大の一環として、合成メタンの都市ガスインフラへの供給を検討している(図-3)。

4. 取り組み課題

4-1 CO₂回収型仮焼炉の設計と最適運転

本プロセスではO₂と仮焼炉排ガスの一部を混合したガスを支燃性ガスとして用いるため、現状の仮焼炉よりも高いCO₂雰囲気下で脱炭酸を行うことになる。図-4に、窒素(N₂)で濃度調整したCO₂濃度0~100%の雰囲気ガス中において炭酸カルシウム(CaCO₃)を加熱した際の熱重量測定の結果を示す。昇温に伴う重量減少からCaCO₃の脱炭酸反応(CaCO₃→CaO+CO₂)が生じたことが確認でき、ガス中のCO₂濃度が高いほど脱炭酸反応が開始する温度が高くなる。そのため、仮焼炉内のCO₂濃度を高める本プロセスでは仮焼

炉で原料を分解するために現状より高い温度が要求される。

現状よりも高い温度で脱炭酸を行うため、原料やエネルギー源に含まれる硫黄(S)分や塩素(Cl)分が揮発しやすく

なり、これらがコーティング※となることで閉塞等のトラブルが生じやすくなることが考えられる。また、酸素濃度が高い支燃性ガスを用いて仮焼炉での焼成を行うため、燃焼挙動が不安定になることも懸念される。

※原料の一部の液化(溶融)、揮発したS分、Cl分等に由来する低融点化合物の析出により、内壁や管等に付着したものが、本プロセスでは従来とは異なる設計・運転が必要となる。上述した内容を含めてC2SPキルンの設計、最適な運転条件の確立のために解決すべき課題を以下にまとめる。

(1) 運転面

- ・脱炭酸温度の上昇に伴うコーティングの付着および原料流動性の悪化への対応、S分やCl分等低融点物質の揮発のコントロール

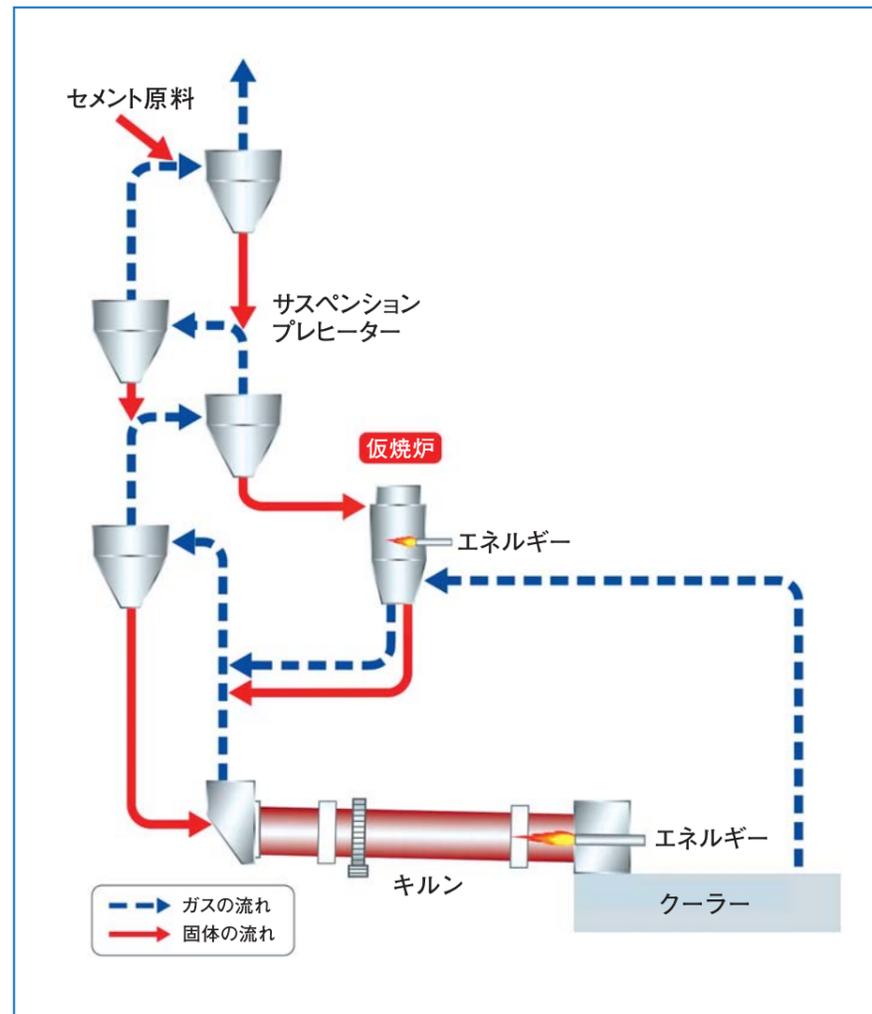


図-5 従来型NSPキルンのプロセスフロー

- ・高酸素濃度に伴う爆発的燃焼や不均一燃焼の防止
- ・出口ガス中にO₂を残存させずかつ不完全燃焼(≒酸化炭素濃度の増加)を防止する運転

(2) 設備面

- ・排ガス中のCO₂濃度の低下を引き起こす空気のリークを防止した設計

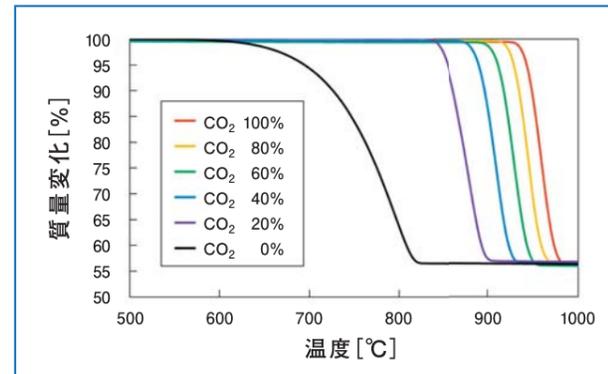


図-4 雰囲気ガスのCO₂濃度がCaCO₃の脱炭酸反応に与える影響

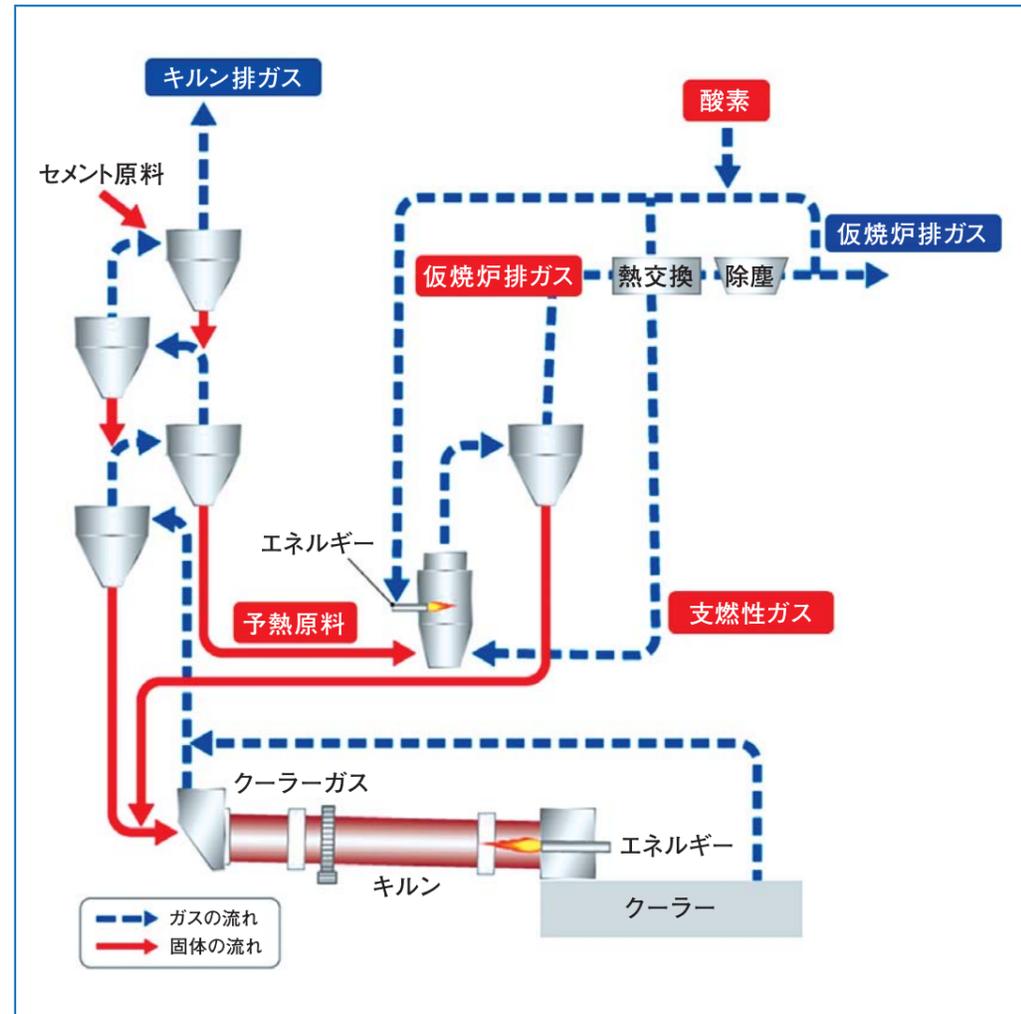


図-6 C2SPキルンのプロセスフロー

4-2 最適なプロセスフローの設計

先に述べたとおり、本プロセスは熱効率がが高く、廃棄物を多く使用できるというNSPキルンの利点を継承したプロセスである。既存プロセスにCO₂回収型仮焼炉を導入するにあたり、高い熱効率を維持するために設備改造が必要となる。

図-5に従来型のNSPキルンのプロセスを、図-6にC2SPキルンのプロセスをそれぞれ示す。NSPキルンにおいてはキルンで生成された高温のクリンカをクーラー内で空気により急冷し、得られた高温空気の一部はキルンおよび仮焼炉に熱源として供給する

ことで熱効率を高めている。C2SPキルンでは仮焼炉で高温空気を利用できないため、別の熱源で支燃性ガスを予熱する必要がある。支燃性ガスを加熱する方法として、仮焼炉から排出された高温のCO₂ガスとの熱交換により間接加熱することを計画しており、間接加熱器の設置を検討している。

また、NSPキルンでは、仮焼炉およびキルンから発生する高温の燃焼ガスをサスペンションプレヒーター内で原料と接触させ、原料を予熱している。C2SPキルンにおいても同様の方法で原料を予熱するが、仮焼炉の燃焼排ガスがキルン排ガスと合流せず別系統で処理されるため、サスペンションプレヒーターに投入されるガスが減少する。そこでC2SPキルンでは仮焼炉に投入していたクーラー抽気ガスをプレヒーター下部に投入するなどしてガス量の不足を補った上でガス量に応じサスペンションプレヒーターを改造するなどの対策を行う。

4-3 メタネーション技術の本プロセスへの適用

メタネーション技術はすでに実証試験も実施されており、実用化に向けた大型化の検討が行われている。ただし、高純度のCO₂を原料としており、メタンの販売を考慮して高いメタン転換率を設定した実証である。それに対し、本プロセスで回収されるCO₂は、メタネーション反応触媒を毒するリスクを有した硫黄分(SO₂)や反応温度を上昇させ触媒を焼結させるリスクを有した残存酸素(O₂)を含有したものである。そのため、忌避成分を除去するための前処理が必要となる。一方



図-7 取り組み概要とスケジュール

でセメント産業では複数の廃棄物を組み合わせてエネルギー源に使用しており、純度の低いメタンも使用できるため、セメント製造で利用できるレベルの合成メタンを製造する必要最小限の前処理であることが望ましい。そこで、IHI社が保有する耐熱性、耐被毒性に優れた触媒技術⁵⁾を使用し、本プロセスに適した前処理工程を含むメタネーション技術の開発を進めていく。

また、回収したCO₂を全量有効利用するためには合成メタンをセメント製造工程以外でも利用することが必要となる。その一つが、都市ガスインフラ供給による外部利用である。都市ガスインフラへ供給するためには、未反応の水素やCO₂といったメタン以外の成分の上限値等スペックを把握し、それを満たすために合成メタンの精製などの工程が必要となり各用途に応じた適切なプロセスを検討していく。

5. 取り組み概要とスケジュール

図-7に取り組み概要とスケジュールを示す。C2SPキルンの開発にあたり、最適な仮焼炉を設計し、運転条件を確立するために、最初に原料投入量1kg/h規模のラボ試験機を使用して検討を行う。次いで原料300kg/h規模の実験機を山口県山陽小野田市の太平洋マテリアル小野田工場内に設置し、2023年度末か

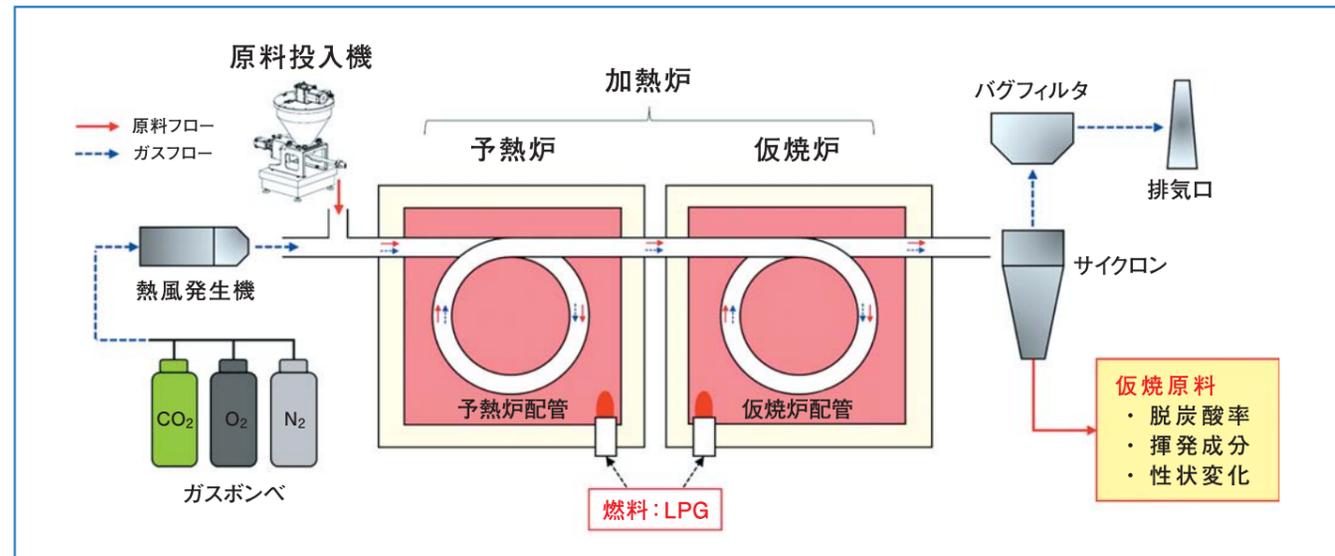


図-8 CO₂回収型仮焼炉のラボ試験機



写真-1 ラボ試験機加熱炉外観(左)および加熱管(右)

ら実験機を用いた実証試験を開始する⁶⁾。これら試験により技術確立した上で、実際のセメント工場に実機レベルの実証機を設置し、実証試験を実施する計画となっている。あわせて、支燃性ガスを加熱するための熱交換器、プロセスフローも2025年までに検討・実施する。C2SPキルンの技術開発および実証を2030年までに完了し、その後は各工場に実機実装を進めていく。メタネーションシステムの開発においても、最初にラボ試験により前処理工程、忌避成分の上限値等を検討した上で、12.5Nm³-CH₄/hの前処理設備、メタネーション設備を設置し、2024年度から実証試験を実施する。

また、都市ガスインフラへの供給に必要な改質工程の検討と関連コストの試算などフィージビリティスタディー (FS) を行う。2026年度からは実験機実証試験等で得られた結果に基づき実用化に向けたFSを行う計画となっている。

C2SPキルンのラボ試験機はすでに設置が完了しており、現在ラボ試験機を用いた評価試験を進めている。実験機は2023年後半からの実証試験開始に向けて設置工事を行っている。ラボ試験機の模式図を図-8に、2台の加熱炉の外観および加熱炉内部に設置したガス配管を写真-1に示す。これはプロセスガスを模擬したCO₂、O₂、N₂混合ガスを熱風発生機で加温し、原料を投入して加熱炉に送り込み、加熱炉で間接的に加熱する装置である。加熱炉は予熱炉・仮焼炉の2台に分かれており、加熱温度を個別に設定できる。原料粉の炉内滞留時間を

確保するため、コイル状にして配管を長くしているのが特徴である。原料を種々の条件(ガス雰囲気、温度、滞留時間等)で加熱してサイクロンおよびバグフィルタで回収し、脱炭酸反応によって生成されたCaCO₃の割合(脱炭酸率)や揮発成分の量、原料粒度など性状変化を分析する。これにより高温、高CO₂濃度雰囲気における原料の挙動を把握し、CO₂回収型仮焼炉の設計、運転に活用する。

6. おわりに

当社では2022年3月に策定・公表したカーボンニュートラル戦略2050の「技術開発ロードマップ」に基づき、2030中間目標の達成や2050年におけるサプライチェーン全体でのカーボンニュートラルの実現に向けて総力戦で取り組んでいる。これまで5回にわたる連載で、当社のカーボンニュートラルに向けた研究開発の概要および革新技術として開発を進めているCO₂回収、利用技術の開発事例について紹介してきた。セメント産業のカーボンニュートラル達成という大きな目標を実現するためには、これら革新技術の開発が不可欠である。また、CCS(Carbon dioxide Capture and Storage)などさらにハードルの高い技術も視野に入れた取り組みが必要となることも予想される。今後も引き続き、広い視野でカーボンニュートラルに向けた技術開発を推進していく。

【参考文献】

- 1) 太平洋セメント株式会社:「CO₂回収型セメント製造プロセスの開発」がNEDOグリーンイノベーション基金事業に採択, 太平洋セメントニュースレター(2022-1-28)
- 2) 太平洋セメント株式会社, 東京ガス株式会社:セメントCO₂由来の合成メタンの都市ガス導管による供給も見据えたメタネーション事業の実現可能性調査開始, 太平洋セメントニュースレター(2022-3-18)
- 3) 中村充志, 千葉裕己, 一坪幸輝, 上野直樹:炭素循環型セメント製造技術の開発(その1)化学吸収法によるセメント排ガスからのCO₂分離・回収技術の開発, 第76回セメント技術大会講演要旨集(2022)
- 4) 在間信之:カーボンニュートラルに向けたNEDOの取り組み, コンクリート工学, Vol.59, No.9, pp.748-753(2021)
- 5) 鎌田博之:二酸化炭素(CO₂)の再資源化に向けた触媒技術, IHI技報, Vol.59, No.1, pp.16-20(2019)
- 6) 太平洋セメント株式会社:CO₂回収型セメント製造設備(C2SPキルン®)の実証機建設に着手, 太平洋セメントニュースレター(2022-9-9)

おおた・とおる

【著者略歴】
2017年 太平洋セメント株式会社入社
現在 同社カーボンニュートラル技術開発プロジェクトチーム
技術グループ革新技術チーム



きむら・たかゆき

【著者略歴】
2006年 太平洋セメント株式会社入社
現在 同社カーボンニュートラル技術開発プロジェクトチーム
技術グループ革新技術チーム



ほんま・けんいち

【著者略歴】
1997年 秩父小野田株式会社
(現 太平洋セメント株式会社) 入社
現在 同社カーボンニュートラル技術開発プロジェクトチーム
技術グループ革新技術チームリーダー

