

セメントキルンにおける 都市ガス/アンモニア混焼特性の評価

太平洋セメント株式会社 研究開発本部セメント・コンクリート研究所プロセス技術グループ 下田 翔
 太平洋セメント株式会社 研究開発本部セメント・コンクリート研究所プロセス技術グループ 黒岩 勇
 太平洋セメント株式会社 研究開発本部セメント・コンクリート研究所プロセス技術グループ 北澤 健資
 太平洋セメント株式会社 研究開発本部セメント・コンクリート研究所プロセス技術グループリーダー 寺崎 淳一

1. はじめに

セメント産業におけるCO₂排出削減の主要課題の一つは、クリンカー焼成工程で使用される熱エネルギー源の転換である。従来、石炭や重油といった化石エネルギー源が主流であったが、近年では天然ガスや合成メタン(e-メタン)、さらにはアンモニア(NH₃)や水素(H₂)など、低炭素・カーボンフリーなガスエネルギー源の活用が目ざされている。

これらガスエネルギー源の導入は、供給インフラの整備状況や工場立地条件、周辺産業との連携方針、コストなどの要因に左右されることが想定されるため、いずれの選択肢にも対応可能なガス焼成技術の確立が求められている。

そこで当社では「カーボンニュートラル戦略2050」に基づき、エネルギー起源CO₂削減を目的としたガス焼成技術の開発を段階的に進めている。著者らはこれまでに、実機キルンバーナを模したテストバーナおよび小型セメントキルン(以下、テストキルン)を用いて都市ガス専焼条件における燃焼特性を評価し、ガスや一次空気の投入方法といったバーナ条件の調整により、従来燃料と同等の温度分布およびクリンカー焼成が可能であることを確認してきた¹⁾²⁾。

さらに、アンモニアを混合した都市ガスの混焼試験を実施し、燃焼挙動および

排ガス特性を詳細に評価した³⁾。その結果、アンモニアとの混焼条件下では都市ガス専焼時と同一の燃焼調整手法では十分な改善効果が得られず、一方で酸素富化の適用がアンモニア燃焼の安定化およびNO_xの過剰生成抑制に一定の効果を有することを確認した。

本稿では、これら一連のガス焼成技術検討の一環として、都市ガス-アンモニア混焼条件下における燃焼挙動およびクリンカー焼成試験の結果を一例として紹介する。

2. アンモニアの燃焼特性

表-1に代表的なガスエネルギー源の特性を示す。アンモニアは、燃焼時にCO₂を排出しないカーボンフリー燃料として注目されている。一方で、メタンや水素と比較すると着火温度が高く、燃焼速度が低く、可燃範囲も狭いといった特徴を有する⁴⁾。そのため燃焼反応が進行しにくく、燃焼が不安定となりやすい。また、燃料中に窒素を含むことから、燃焼過

表-1 代表的なガスエネルギー源の特性⁴⁾

項目	単位	メタン(CH ₄)	アンモニア(NH ₃)	水素(H ₂)
低位発熱量	MJ/Nm ³ (MJ/kg)	35.8(50.2)	14.1(18.6)	10.8(120.4)
最低着火温度	℃	537	651	500
最大燃焼速度	m/s	0.37	0.07	2.91
理論断熱炎温度	℃	1970	1750	2120
燃料中窒素分(Fuel NO _x 源)	—	無し	有り	無し

程でFuel-NO_x(燃料由来 NO_x)が多く生成する傾向がある。

このように、アンモニアはCO₂を排出しないという利点を持ちながらも、低い燃焼性とNO_x増加という二つの問題点がある。セメントキルンのように高温かつ大規模な連続燃焼を行う装置では、燃焼の安定化とNO_x低減、さらに焼成中の熱履歴を適正に維持することが不可欠である。したがって、アンモニアの燃焼特性を十分に理解した上で、燃焼場の設計および制御を行うことが、実用化に向けた重要な課題となる。

3. 試験設備と試験方法

3-1 テストキルン

当社では、天然ガスをはじめとするガスエネルギーの燃焼特性の把握および焼成技術の開発に向けて、テストキルンを活用した焼成試験を実施している。テストキルンの概略を図-1に示す。

キルンは直径450mm、長さ8,340mmの円筒形であり、内部には複数の熱電

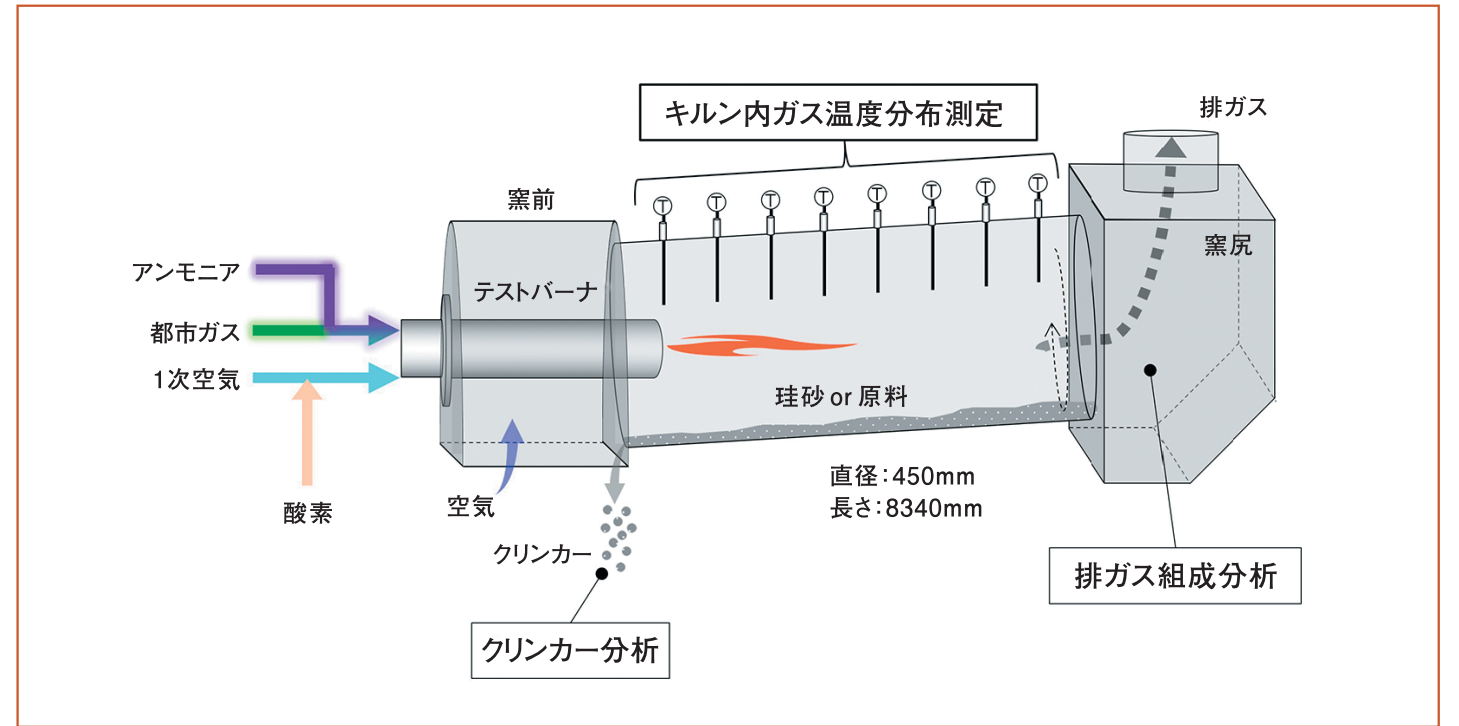


図-1 試験設備の概略図

対を設置してあり、ガス温度分布を連続的に計測可能である。本試験では約360kW相当の都市ガス13Aとアンモニア、ならびにその燃焼用空気を投入し、キルン内ガス温度分布およびキルン後段(以下、窯尻)の排ガス組成(O₂、CO、CO₂、NO_x)を測定した。試験に用いた都市ガス13Aの組成および低位発熱量を表-2に示す。

焼成試験には、石灰石、珪石、酸化鉄、アルミナ等を、普通ポルトランドセメントクリンカーの組成に相当するよう(HM=2.09、SM=2.48、IM=1.78)に混合・粉砕・造粒した原料サンプルを使用した。

表-2 試験で使用した都市ガス13Aのガス組成とアンモニアとの比較

項目	単位	都市ガス13A	アンモニア	
ガス成分	メタン(CH ₄)	vol%	88.8	—
	エタン(C ₂ H ₆)	vol%	6.88	—
	プロパン(C ₃ H ₈)	vol%	3.09	—
	ブタン(C ₄ H ₁₀)	vol%	1.17	—
	アンモニア(NH ₃)	vol%	0	100
低位発熱量	kJ/Nm ³	40.439	14144	

表-3 試験水準

水準名	混焼率 [%LHV]		1次空気中酸素濃度 [vol%]
	都市ガス13A	アンモニア	
100NG	100	0	21
30NH ₃	70	30	21
30NH ₃ -O ₂	70	30	30

3-2 テストバーナ

試験で使用したバーナは多重管構造であり、複数の円環状のガス流路と、その内外に配置された燃焼用空気(以下、一次空気)流路から構成される。各流路はそれぞれ独立にガスおよび空気の供給量を調整でき、旋回角度や先端流速の変更が可能で仕様である。各円環状流路には等間隔のスリット状噴出口を設けており、ガスは旋回を付与された状態でキルン内に投入される。本試験では、都市ガス13Aおよび、都市ガス13Aとアンモニアをあらかじめ混合した混合ガスを、同一のガス流路から供給する方式を採用した。

3-3 試験方法

試験水準を表-3に示す。当社では、都市ガス専焼条件において、従来燃料である重油と同等のクリンカー焼成が可能であることを既往試験で確認している²⁾。そこで本試験では、都市ガス専焼条件で確立した

バーナ設定を都市ガス-アンモニア混焼条件にも適用し、アンモニア混焼がクリンカー焼成に及ぼす影響を評価した。

まず、都市ガス専焼においてクリンカー中の遊離酸化カルシウム(f.CaO)量が1wt%となる条件を基準条件(100NG)として設定した。次に、都市ガスにアンモニアを低位発熱量(LHV)ベースで30%混合した混合ガスをを用いた水準(30NH₃)を設定した。いずれの水準もガスは同一の流路から供給し、バーナ先端からの噴出速度(以下、先端流速)が同等となるようにバーナ先端断面積を調整した。具体的には、アンモニアは体積当たりの発熱量が都市ガスよりも小さいため、混焼時には混合ガスの体積流量が増加し、結果として先端流速が上昇する。このため、都市ガス専焼時と同等の流速条件を維持するためにバーナ先端断面積を拡大して流速を調整した。

さらに、アンモニア混焼時に一次空気中の酸素濃度を21%から30%に上昇させた酸素富化水準(30NH₃-O₂)を加え、酸素富化によるクリンカー焼成へ影響を評価した。

総投入熱量は全水準で一定とし、燃焼用空気には圧縮空気を使用した。

酸素富化条件では、圧縮空气中に純酸素を添加して一次空気中の酸素濃度を調整した。各試験では、キルン内温度が安定した後にデータを取得し、窯灰排ガス中のO₂濃度が約2%となるようにキルン内の通風量を調整した。

3-4 クリンカー評価方法

焼成したクリンカーサンプルはディスク型振動ミルで粉碎し、f.CaOおよび鉱物組成の定量を実施した。f.CaO量の測定はセメント協会標準試験方法 JCAS I-01:1997に準拠した。鉱物組成の定量は、X線回折(XRD)-Rietveld法により行った。X線回折装置は Bruker AXS 社製 D8-Advance A25型を用い管球は CuK α とし、管電圧40kV、管電流40mA、測定範囲10~65°(2 θ)、ステップ幅0.0234°、スキャンスピード0.13°/sの条件で行った。XRD-Rietveld解析におけるソフトには同社のTOPAS5を使用した。定量対象鉱物は、エーライト(C₃S)、ビーライト(C₂S)、アルミネート(C₃A)、フェライト(C₄AF)、ペリクレス(MgO)、およびライム(CaO)とした。

また採取したクリンカーに排脱二水石膏を添加し、セメント中のSO₃含有量が2wt%となるよう調整した。これをパッチ式チューブミルで混合・粉碎し、プレーン比表面積が3,100±50cm²/gとなるまで粉碎してセメントを試製した。試製したセメントについては、JIS R 5201:2015に準拠して供試体を作製し、材齢3日、7日および28日における圧縮強さを測定した。

4. 結果と考察

4-1 キルン内ガス温度分布

図-2に各水準のキルン内ガス温度分布を示す。都市ガス専焼(100NG)では、バーナ近傍でピーク温度が約1,400℃に達し、その後は下流に向けて緩やかに低下する温度分布を示した。

アンモニア混焼水準(30NH₃)では、ピーク温度が約1,350℃へと低下し、キルン中程から後段にかけての温度が相対的に低く推移した。これはアンモ

ニアの燃焼速度が低く、火炎温度が低いことに加え、可燃範囲が狭いことに起因して燃焼反応が十分に進行しなかったためと考えられる。

一方、酸素富化を適用した水準(30NH₃-O₂)では、キルン全域で温度が上昇し、ピーク温度は都市ガス専焼と同等以上となった。この要因としては既往の報告³⁾でも言及している通り、酸素富化によって燃焼に寄与しない窒素による持ち去り熱が削減され、火炎

温度が上昇したことが考えられる。その結果、アンモニアの燃焼速度および可燃範囲が拡大し、燃焼が促進されたと考えられる。

4-2 窯灰排ガス組成

図-3に各水準における窯灰排ガス組成を示す。NH₃混焼によりCO₂濃度が低下する一方、NO_x濃度は増加した。都市ガス専焼(100NG)ではNO_x濃度は約200ppmであったのに対し、アンモ

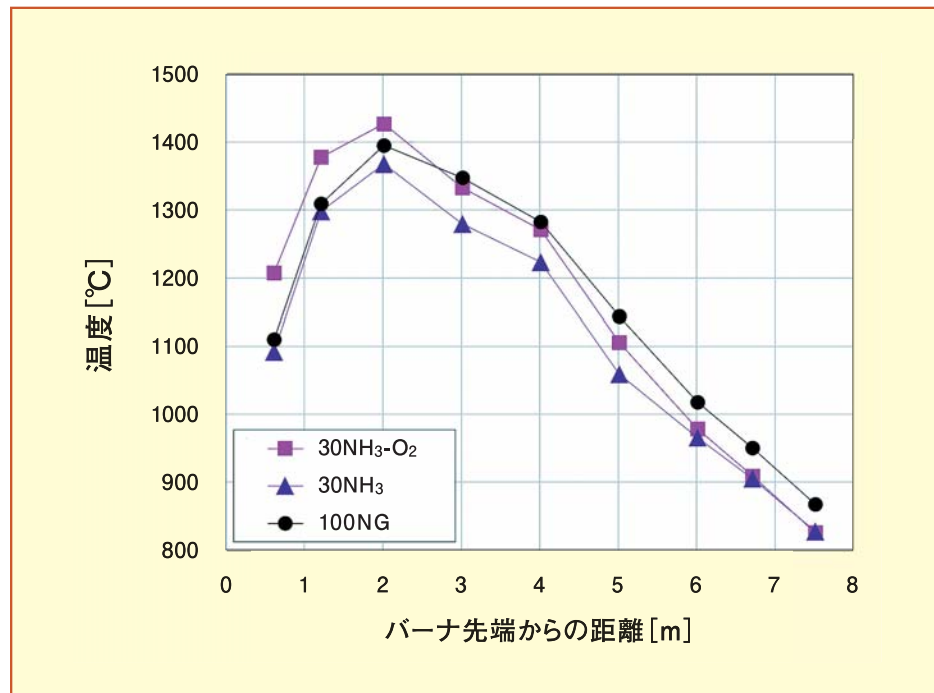


図-2 キルン内温度分布

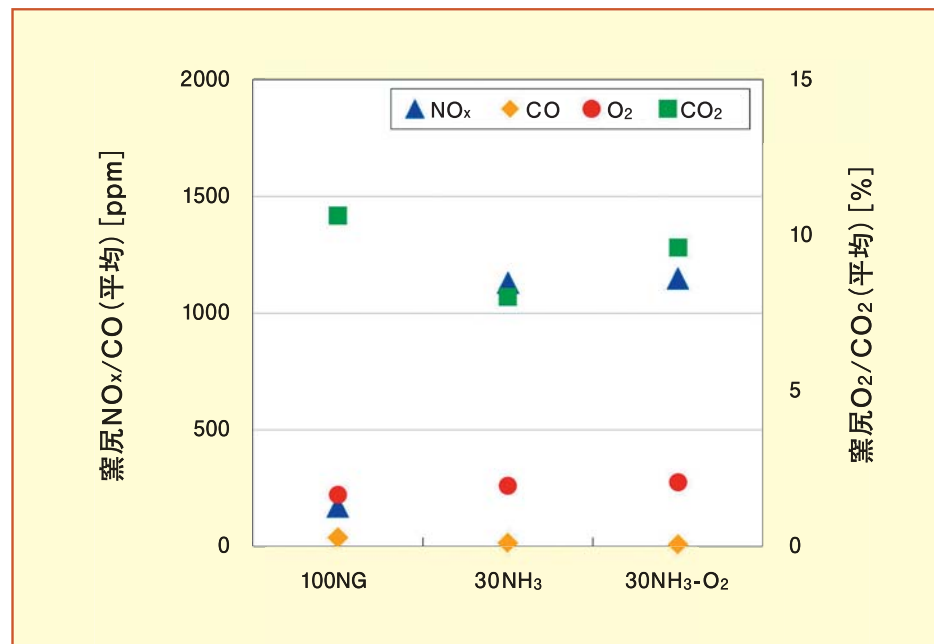


図-3 窯灰排ガス組成

表-4 各水準のクリンカー評価結果

水準名	f.CaO [wt%]	鉱物組成 [wt%]				圧縮強度 (N/mm ²)		
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	3日	7日	28日
100NG	1.0	56.0	25.2	9.3	8.4	23.1	37.0	55.7
30NH ₃	1.5	50.3	29.0	9.8	8.8	21.8	34.2	52.9
30NH ₃ -O ₂	0.6	58.2	22.5	8.6	10.1	24.3	40.6	60.9
JIS 規格						12.5 以上	22.5 以上	42.5 以上

ニア30%混焼水準(30NH₃)では、1,000ppm以上へと大幅に増加した。これは、アンモニア中の窒素分が燃焼過程で酸化して生成するFuel-NOに起因するものである。

一方、酸素富化を適用した水準(30NH₃-O₂)では、キルン全域の温度が上昇したにもかかわらず、NO_xの過度な増加は確認されず、窯灰NO_x濃度は30NH₃と同等程度に留まった。この要因として、酸素富化によって1次空気中の窒素濃度が低減したことによる燃焼空気中の窒素起因のNO_x低減と、温度上昇によるThermal NO_xの増加が相殺されたことが考えられる。

以上の結果から、アンモニア混焼ではキルン内温度の低下とNO_xの増加が問題となる一方、アンモニア混焼における酸素富化の適用がNH₃燃焼促進とNO_x過上昇の抑制に有効な手段であることを確認した。

4-3 クリンカーサンプルの評価結果

各水準で得られたクリンカーサンプルの評価結果を表-4に示す。いずれの水準もJIS規格を満足する圧縮強度を得ることができた。しかしながら、アンモニア混焼水準(30NH₃)では、基準とする都市ガス専焼(100NG)水準と比較するとf.CaOが高く、C₃S含有量が減少し、C₂Sが増加した。これはアンモニア混焼によってキルン内温度が低下し、高温域での反応時間が短くなったことが要因と考えられる。その結果、圧縮強度は都市ガス専焼に比べて若干低下した。

一方、酸素富化を併用した水準(30NH₃-O₂)では、f.CaOが0.6wt%まで低下し、鉱物組成は100NGと同等となった。これにより、圧縮強度も都市

ガス専焼と同等の値を示した。これは酸素富化によってアンモニアの燃焼が促進され、キルン内温度が上昇した結果、クリンカー焼成反応が十分に進行したためと考えられる。

以上の結果から、アンモニア混焼では酸素富化を併用することで焼成反応が促進され、都市ガス専焼と同等のクリンカー品質および圧縮強度が得られることが明らかとなった。

5. まとめ

本試験では、テストキルンを用いて都市ガスおよびアンモニアの混焼特性を評価し、さらに酸素富化との併用による燃焼特性の改善効果とクリンカー品質への影響を検討した。その結果、アンモニア混焼単独では燃焼温度の低下およびNO_xの増加傾向が見られ、クリンカーの焼成度も低下する傾向が確認された。一方、酸素富化を併用することで燃焼が促進され、キルン内温度が上昇した結果、クリンカー焼成に必要な十分な温度分布を確保でき、クリンカー品質および圧縮強度が都市ガス専焼時と同等に回復することを明らかにした。

本研究で得られた成果は、ガス焼成技術の確立に向けた取り組みの一環であり、テストキルンを活用した燃焼挙動の把握およびクリンカー評価に関する重要な基礎データを提供するものである。今後は、これらの成果を基盤として、さらなる燃焼最適化の検討を推進するとともに、水素を対象とした焼成技術の研究にも展開し、焼成技術の汎用性拡大と高度化を図っていく予定である。

【参考文献】

- 1) 下田翔・北澤健介・寺崎淳一:セメント製造プロセスのカーボンニュートラル化に向けたガス焼成技術の検討, CEM'S No.99 (2024)
- 2) 黒岩勇・下田翔・北澤健介・寺崎淳一:セメントキルンにおけるガス焼成技術の検討, 第78回セメント技術大会講演要旨, 1207 (2024)
- 3) 下田翔・黒岩勇・北澤健介・寺崎淳一:セメントキルンにおける都市ガス/アンモニア混焼特性の評価, 第62回燃焼シンポジウム要旨, B223 (2024)
- 4) 小林秀昭・早川晃弘:カーボンフリーアンモニア燃焼, 日本燃焼学会誌, 第58巻183号, 2016, p.41-48

しもだ・しょう



【著者略歴】

2020年 太平洋セメント株式会社入社
現在 太平洋セメント株式会社研究開発本部セメント・コンクリート研究所プロセス技術グループ

くろいわ・いさむ



【著者略歴】

2022年 太平洋セメント株式会社入社
現在 太平洋セメント株式会社研究開発本部セメント・コンクリート研究所プロセス技術グループ

きたざわ・けんすけ



【著者略歴】

2006年 太平洋セメント株式会社入社
現在 太平洋セメント株式会社研究開発本部セメント・コンクリート研究所プロセス技術グループ

てらさき・じゅんいち



【著者略歴】

1994年 日本セメント株式会社(現 太平洋セメント株式会社)入社
現在 同社研究開発本部セメント・コンクリート研究所プロセス技術グループリーダー