

アンモニアの可燃範囲の測定による爆発実験の定量化

5年B組 重松 和花

5年C組 片山 恵莉

指導教員 松浦 紀之

1. 概要

自作の爆発実験装置によりアンモニアの可燃範囲に関する実験を行い、爆発実験を定量化することを目的とした。アンモニアの爆発範囲は、空気中か酸素中かの条件の違いにより、大きく異なることが分かった。この違いをアンモニアの最小着火エネルギーにより説明することができた

キーワード アンモニア 爆発 爆発範囲 エネルギー 窒素酸化物

2. はじめに

アンモニアは、脱炭素社会の新たな次世代エネルギーキャリア、すなわちエネルギー貯蔵・輸送用の媒体として期待されている。また、アンモニアを水素エネルギーが普及するまでの有効な燃料として、発電所などを中心に導入が進められている¹⁾。アンモニアは構造中に炭素を含まないため、燃焼しても二酸化炭素 CO_2 を排出しない。しかし、アンモニアは窒素を含むため、その燃焼生成物には、大気汚染物質である窒素酸化物が含まれる可能性がある²⁾。エネルギーや大気環境問題は、温暖化対策の国際的な枠組「パリ協定」^{3,4)}や持続可能な開発目標 SDGs ⁵⁾とも関連しており、解決すべき課題として重要である。

アンモニアは空気中では着火しにくく、燃焼するときの空気との混合割合の範囲が狭い。また、バーナー上で火炎が安定しない⁶⁾。アンモニアの燃焼の測定実験は、大学や研究所にある大がかりな装置が必要である^{7,8)}。しかし、アンモニアは気体であるので、

体積を測り取ることで高校生でも簡単な装置で定量的な燃焼実験を行うことができると考えた。そこで本研究では、自作の爆発実験装置より、アンモニアの可燃範囲に関する実験を行い、爆発実験を定量化することを目的とした^{9,10)}。また、爆発後の生成物についての予備的知見を得て、実際にアンモニアを燃料として利用する際に放出されると予想される大気汚染物質の抑制方法を考える手助けとしたい。

3. 実験方法

試薬は市販のものをそのまま用いた。酸素はケニス実験用酸素ボンベ（純度 95%）を用いた。注射筒は、ガラス製ルアーガラス先を用いた。三方活栓は、ポリカーボネート製のものをを用いた。小型誘導コイルは、島津理化の ISC-15（最大出力電圧 15 kV）を用いた。

爆発実験の際には安全に配慮し、先生の指導の下、点火場所を実験用アクリル板で囲むなどの対策を行った。

(1) 気体のアンモニアの生成

方法1:塩化アンモニウム 20.0 g (0.374 mol) と水酸化カルシウム 15.0 g (0.202 mol) を薬包紙の上で手早く混ぜ、試験管 (φ 18 mm) に入れた。この試験管の口を少し下に向けてスタンドに固定して、誘導管を取り付け、試験管の下部をガスバーナーで穏やかに加熱した。発生した気体は、水酸化ナトリウム (25 g) を入れた乾燥管を通して、100 mL のガラス注射筒で捕集した。

方法2:濃アンモニア水 10 mL を試験管 (φ 18 mm) に入れてスタンドに固定し、誘導管を取り付けた。水浴中 (40°C) で加熱することで、気体のアンモニアを発生させ、水酸化ナトリウム (25 g) を入れた乾燥管を通して、100 mL のガラス注射筒で捕集した¹¹⁾ (図1)。

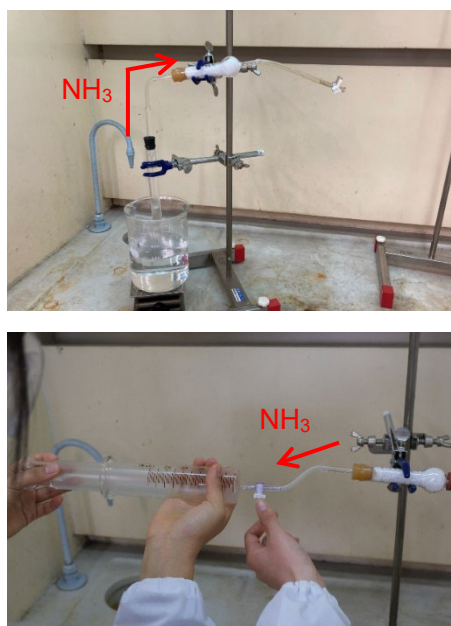


図1. アンモニアの生成 (方法2)

発生させた NH_3 は、乾燥剤 (ソーダ石灰や水酸化ナトリウム) を通すことで、水を除いた (図上)。乾燥させた NH_3 は、注射筒にはかり取った (図下)。

(2) 酸素中でのアンモニアの爆発実験

炭酸飲料用の 500 mL ペットボトル (容積 530 mL) に、ペットボトル本体を 1 cm×2 cm 程度に切断した破片を 2 個入れた。乾燥 NH_3 と乾燥酸素 O_2 とをガラス注射筒を用い

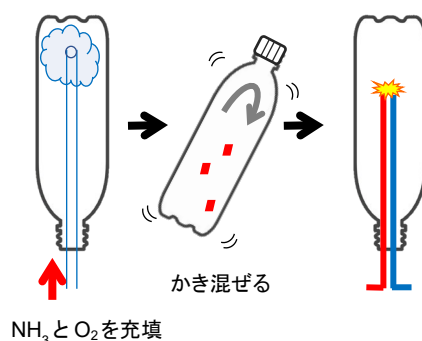


図2. アンモニアの爆発実験 (反応容器部分)
ペットボトル内にペットボトルの破片を入れて振り混ぜることで、気体を攪拌した。

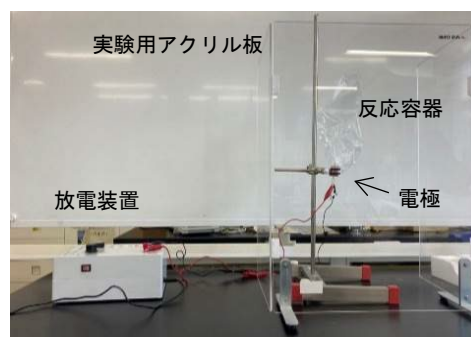


図3. 自作の爆発装置

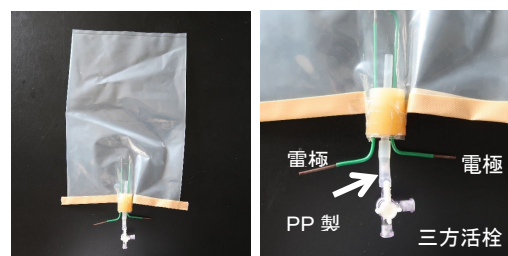


図4. 反応容器 (PE 袋) と自作コック
放電用の 2 本の電極と気体を入れるための管を通してている。

実験より、空気中で NH_3 は爆発しにくかったが、酸素中では NH_3 が容易に爆発したことから、酸素中での NH_3 の最小着火エネルギーのグラフは空気中でのグラフよりも低エネルギーに位置すると考えられる。これは、空気中よりも O_2 中の方が、爆発範囲が広くなることと矛盾がない。空気には O_2 以外に窒素 N_2 が 78.1%含まれているため、 N_2 の影響で最小着火エネルギーが大きくなっていると考えた。

(2) アンモニアの燃焼後の気体

ポリ袋に NH_3 と O_2 を合計 200 mL 入れ、放電により点火した。爆発後、50 mL の純水を入れて袋内の気体を水に溶かし、pH メーター (HORIBALQUA twin pH-11B) を用いて溶液の pH を測定した。実験の結果、 $\text{NH}_3 : \text{O}_2 = 1 : 1$ のときの溶液の pH は 2.6 であった。一方、 $\text{NH}_3 : \text{O}_2 = 7 : 3$ のときの溶液の pH は 9.8 であった (表 2)。これより、 $\text{NH}_3 : \text{O}_2 = 1 : 1$ の爆発後の低い pH の値 (酸性) は窒素酸化物の生成による。また、 $\text{NH}_3 : \text{O}_2 = 7 : 3$ のときの高い pH の値 (塩基性) は、未反応の NH_3 のためと考えた。今後、 $\text{NH}_3 : \text{O}_2$ の他の割合でも実験を行う。また、気体検知管を使用して、爆発後の窒素酸化物の定量を行う。

表 2. $\text{NH}_3 - \text{O}_2$ 燃焼後の様子

$\text{NH}_3 : \text{O}_2$	爆発後のポリ袋内の様子	水溶液
1 : 1	水滴があった。淡黄色の気体が見られた。袋の一部を開けると、白煙が出てきた。	pH 2.6
7 : 3	水滴があった。淡黄色の気体も白煙も見られなかった。	pH 9.8

(白煙は硝酸アンモニウムと考えられる)

5. まとめと今後の展望

自作の爆発装置を用いて、アンモニアの爆発実験により爆発条件の定量化を行った。アンモニアの爆発範囲は、空気中か酸素中かの条件の違いにより、大きく異なることが分かった。この違いを、アンモニアの最小着火エネルギーにより説明した。

酸素中でアンモニアを爆発させたとき、爆発後には酸性の物質が生じた。この物質の水溶液にザルツマン試薬を加えると赤色を呈したことから、窒素酸化物が生成していると考えた。

今後は、酸素中と空気中のアンモニアの爆発の両方について、爆発させたあとの気体中にどの程度の窒素酸化物が含まれているかを調べたい。また、燃焼時に窒素酸化物が生成しない条件を突き止めたい。アンモニアに水素を加え空気中で燃焼させると、水素は最低着火エネルギーが低い上に燃焼範囲が広いので安定した火炎が生じ、しかも窒素酸化物が生じない可能性がある。窒素酸化物をつくらない方法について、高校の実験室でも再現できる方法の開発を行い、アンモニアを燃料として利用する際の大気汚染物質の抑制の方法について考えていきたい。

謝辞

アンモニアの燃焼実験の装置作成について、大阪府高等学校理化教育研究会顧問の石津丹勇先生 (元大阪府立清水谷高等学校) からアドバイスを頂きました。

燃焼・爆発の理論、アンモニア燃焼の最小着火エネルギーについて、東京大学大学院工学系研究科准教授の茂木俊夫先生に教えて頂きました。

本研究は、特定非営利活動法人 研究実験施設・環境安全教育研究会 (REHSE) の「令和 3 年度 高校生による環境安全とリスクに関する自主研究活動支援事業」による支援を受けています。

参考文献・注釈

- 1) 日本政府は 2020 年 12 月に「2050 年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」を公表し、水素を「脱炭素のキーテクノロジー」、アンモニアを「水素社会に向けた移行期の燃料」と位置づけ、混焼技術の確立や船舶燃料利用なども目標に掲げた。
- 2) 鈴木仁美, 窒素酸化物の事典, 丸善, 2008.
- 3) 2015 年にパリで開催された国連気候変動枠組条約第 21 回締約国会議 (COP21) で採択された国際条約。18 世紀の産業革命前からの気温上昇幅を 2°C 未満に抑えることをめざし, 約 190 の国・地域が批准している。すべての締約国が, 5 年ごとに温室効果ガスの削減目標を更新, 提出する。
- 4) 環境省 Web ページ「気候変動の国際交渉関連資料」,
<http://www.env.go.jp/earth/ondanka/cop/shiryo.html> (2022/1/10 参照)
- 5) 外務省 Web ページ「JAPAN SDGs Action Platform」,
<https://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/oda/sdgs/about/index.html> (2022/1/10 参照)
- 6) 鶴田俊, 化学と教育 1999, 47, 382.
- 7) 石塚悟, 燃焼学, 森北出版, 2021.
- 8) アメリカ鉱山局 (U. S. Bureau of Mines) が採用した装置による値が標準として認

知されている。直径 5 cm, 長さ 125~150 cm の垂直ガラス管内に混合気を導入し, 下部で 1~2 mJ のエネルギーの電気火花で点火し, 火炎が上方まで伝播した場合に爆発であるとし, 組成を変化させて爆発範囲を求める方法である。

- 9) 爆発とは, 蓄積されたエネルギーが急激に放出される現象である (文献 7)。
- 10) 燃焼工学の分野では「燃焼範囲」, 安全工学の分野では「爆発範囲」と呼ぶことが多い。
- 11) 増訂化学実験辞典, 赤堀四郎, 木村健二郎監修, 講談社, 1973, pp.257-262.
- 12) 石津丹勇, 化学と教育 2003, 51, 261.
- 13) 毎回の実験時の天候, 温度, 気圧, 湿度について記録した。
- 14) 柳生昭三, 安全工学 1965, 4, 36.
- 15) アンモニア: 水蒸気が 2:1 よりも水蒸気が多くなると, 爆発しなくなる (文献 14)。当日の気象データ (奈良地方気象台; 測定地点 (露場) は本校敷地内に設置されている) から計算したが, 水蒸気量の計算が一致しなかった。詳細は検討中である。
- 16) 木村健二郎, 三宅泰雄, 池田長生, 無機定性分析改訂版, 共立出版, 1972, pp.300-301.
- 17) 試料溶液 5 mL を試験管に入れ, これに 5 mL の濃硫酸を加えた。試験管を冷水で冷やした後, 硫酸鉄 (II) の飽和水溶液 5 mL を試験管の内壁を伝わらせて静かに加え, 液を 2 層にした。硝酸イオン NO_3^- が存在するときには, 2 層の境界に暗褐色の帯状が生じる (褐色環反応, 褐輪反応)。
- 18) 水の分析第 5 版, 日本分析化学会北海道支部編, 化学同人, 2005, pp.311-317.

- 19) ザルツマン法：大気中の二酸化窒素の測定法。二酸化窒素を酢酸などからなる試薬の水溶液に吸収させ、ジアゾ化によって生成する橙色のアゾ染料の発色から、大気中の窒素酸化物の濃度を測定する方法。
- 20) 北川徹三, 小林義隆, 遠藤瞭, 楠木英吾, 工業化学雑誌 1966, 69, 1263.
- 21) 飯塚義明, 泉峰雄, 安全工学 1986, 25, 132.