

REHSE「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」

2021年度 研究活動報告書

アンモニアの燃焼反応に関する研究

国立大学法人 奈良女子大学附属中等教育学校 サイエンス研究会化学班

1. 背景

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（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 CO₂ 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 SDGs⁵⁾とも関連しており、解決すべき課題として重要である。

2. 目的

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、大学や研究所など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. 活動の内容

3. 1 出前講義

①日時：2021年10月6日(水) 16:30～17:50

場所：本校化学教室 (Zoom ミーティング)

題目：燃焼・爆発等についての学習

講師：茂木俊夫先生（東京大学大学院工学系研究科准教授・REHSE メンター）

内容：燃焼や爆発の理論についての講義をして頂いた。爆発の定義や測定法について、紹介して頂いた。

②日時：2021年10月13日(水) 15:50～17:50

場所：奈良女子大学E棟 三方研究室

題目：機器分析についての学習

講師：三方裕司先生（奈良女子大学研究院工学系教授）

内容：化学分析を行う際の分析方法について紹介して頂いた。実習として、有機化合物の核磁気共鳴スペクトル (¹H NMR) の測定を行い、測定した化合物の構造解析をした。また、三方研究室の学部4年や大学院生の先輩方から、研究内容について紹介して頂いた。

3. 2 見学

①日時：2021年10月23日(土)13:00～16:00, 24日(日)9:00～17:00

場所：オンライン

目的：第17回高校化学グランドコンテストの視聴参加。本校化学班や他校の発表から、発表の仕方や研究のヒントを得た。

②日時：2021年11月13日(土)13:00～16:00

場所：オンライン（京都大学エネルギー科学研究科 亀田貴之先生，柏谷悦章先生）

目的：京都大学エネルギー科学研究科の公開講座「大気環境を考えるー環境と調査した持続可能な社会構築に向けてー」を視聴し，大気環境の理解を深めた。

③日時：2021年12月10日(金)14:00～17:45

場所：大阪府立環境農林水産総合研究所（大阪府羽曳野市）

目的：大気観測の機器や測定手法について学習した。大気グループ研究員の方(7名)に対して，私たちの研究の発表(3件)を行い，実験内容についてディスカッションをした（写真）。



3. 3 その他の活動

化学班の他のグループが，日本学生科学賞，高校化学グランドコンテスト，まほろばけいはんなサイエンスフェスティバル，日本環境化学会や日本農芸化学会の高校生セッションで発表した。

本校の公開研究会（2月18, 19日，全国の教育関係者に公開），福井県立若狭高等学校（3月8日）や西大和学園中学校・高等学校（奈良県）（3月13日）が開催する発表会でも発表した。

3. 4 受賞

①「アンモニアの爆発条件に関する研究ー可燃範囲の測定による爆発実験の定量化ー」

第65回日本学生科学賞奈良県審査(2021年10月4日)

最優秀賞・商工会議所連合会賞<中央予備審査進出>

②「アンモニアの可燃範囲の測定による爆発実験の定量化」

奈良女子大学サイエンスコロキウム(2021年12月19日)

奨励賞

③「アンモニアの爆発条件に関する研究」

日本化学会近畿支部第38回高等学校・中学校化学研究発表会(2021年12月27日)

奨励賞

4. 研究の成果

4. 1 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 (φ18 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、試験管の下部分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 の注射器で捕集した。

<方法2>濃アンモニア水 10 mL を試験管 (φ18 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 (35~40°C) で加熱することで、気体のアンモニアを発生させた。アンモニアは、水酸化ナトリウム 25 g を入れた乾燥管を通して、100 mL の注射器で捕集した¹¹⁾ (図1)。



図1. 方法2によるアンモニアの生成

発生させたアンモニアは、乾燥剤 (水酸化ナトリウムまたはソーダ石灰) を通すことで、水を除いた(左)。乾燥させたアンモニアは、注射器にはかり取った(右)。

4. 2 アンモニアと酸素の混合気体の爆発実験

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て様々な割合で混合し、蓋をして、よく振ることで、ペットボトル容器内の気体を攪拌した (図2)。また、ペットボトルの代わりにポリ袋 (ポリエチレン製、容量 416 mL) を用いて同様の実験を行った。

使用した実験装置は文献を参考にして自作した¹²⁾ (図3)。放電用電極は直径 1.6 mm または 0.8 mm の市販のステンレス針金を加工して用い、小型誘導コイルを用いて放電により点火した。安全のために、周囲に実験用アクリル板を設置し、誘導コイルの電源を入れる操作は離れた場所から行った¹³⁾。

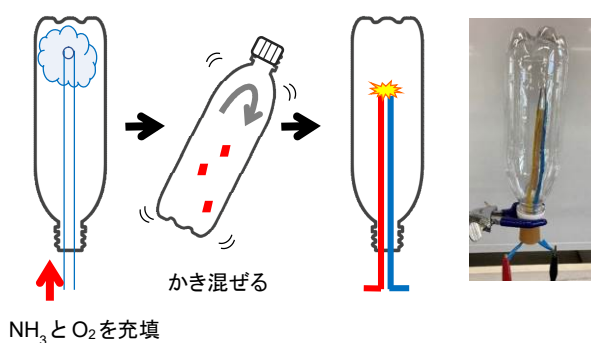


図2. アンモニアの爆発実験 (反応容器の部分)

ペットボトル内にペットボトルの破片を入れて、ペットボトルを振り混ぜることで気体を攪拌した。

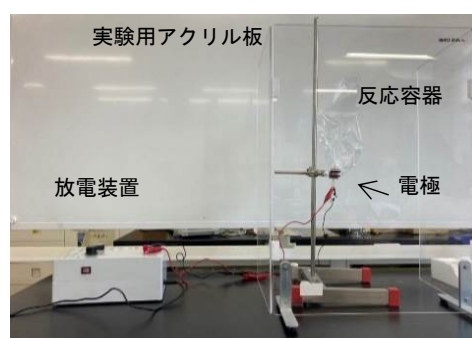


図3. 自作の爆発装置

実験の結果、O₂ 中での NH₃ の爆発範囲は 25～70%であり、これは、空気中での爆発範囲（文献値¹⁴⁾：16～25%）と大きく異なっていた（表 1）¹⁵⁾。爆発の様子を動画撮影してその画像を解析したところ、爆発の火炎は一気に伝播していた。また、爆発後の容器内は、実験条件によって NH₃ 臭があった。容器内の気体を水に溶かすと酸性であり、この溶液は褐色環反応を示した^{16, 17)}。また、ザルツマン試薬を加えると赤色を呈したことから、発生した気体には、窒素酸化物が含まれていることが分かった^{18, 19)}。

表 1. NH₃ と O₂ を混合して放電により点火したときの様子

(◎爆発した、×爆発しなかった)

体積比[%]

体積比	NH ₃	10	20	25	30	40	50	60	65	70	80	90	100
	O ₂	90	80	75	70	60	50	40	35	30	20	10	0
実験回数	1	×	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
	2	×	×	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×
	3		×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×		
	4			×						◎			
	5			◎									

4. 3 アンモニア-空気系の着火エネルギー

NH₃-空気系の着火エネルギーは、爆発上限と下限に近づくほど大きい²⁰⁾。これより、O₂ 中での NH₃ の爆発のしやすさと最小着火エネルギーの間には関係があるといえる。そこで、文献²¹⁾ の NH₃-空気系の着火エネルギーを参考にして、私たちの実験結果をもとに NH₃-O₂ 系について検討した。

空気中での NH₃ の爆発範囲が 16～25%であるのに対して、O₂ 中では爆発範囲が 25～70%と広がっている。空気中または O₂ 中での着火エネルギーを縦軸にとり、NH₃ の濃度を横軸にしたグラフを描いた（図 4）。

実験より、空気中で NH₃ は爆発しにくかったが、酸素中では NH₃ が容易に爆発したことから、酸素中での NH₃ 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 O₂ 中の方が、爆発範囲が広がることと矛盾がない。空気には O₂ 以外に窒素 N₂ が 78.1%含まれているため、N₂ 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。

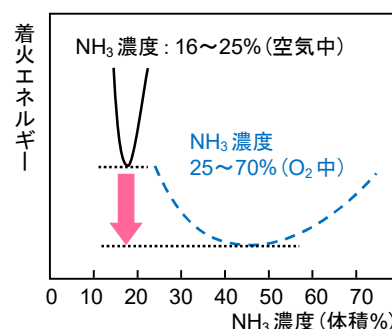


図 4. 最小着火エネルギー

— : NH₃-空気系 (文献値²¹⁾)
 - - - : NH₃-O₂ 系 (予想値)

4. 4 アンモニアの燃焼後の気体

ポリ袋に NH₃ と O₂ 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 (HORIBA LAQUA twin pH-11B) を用いて溶液の pH を測定した。実験の結果、NH₃ : O₂ = 1 : 1 のときの溶液の pH は 2.6 であった。一方、NH₃ : O₂ = 7 : 3 のときの溶液の pH は 9.8 であった（表 2）。これより、NH₃ : O₂ = 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、NH₃ : O₂ = 7 : 3 のときの高い pH の値（塩基性）は、未反応の NH₃ のためと考えた。今後、NH₃ : O₂ 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. NH₃-O₂ 燃焼後の様子

NH ₃ : O ₂ の体積比	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. 研究成果の発表

①日時：2021年7月13日(火)9:00～17:00 大阪・梅田ハービスホール
(大阪市)

発表の場：日経ウーマノミクス・プロジェクト Are you ready?
SDGs が拓く未来

発表題目：「アンモニアの燃焼に関する研究—二酸化炭素が発生しないクリーンなエネルギーを考える—」

発表形態：ポスター発表 (対面)



①日経ウーマノミクス

②日時：2021年7月23日(金)

発表の場：奈良県立青翔高等学校 第6回サイエンス・ギャラリー生徒 Web 発表会 (奈良県御所市)

発表題目：「アンモニアと酸素の混合気体の燃焼実験」

発表形態：オンライン (Zoom)

③日時：2021年10月2日(土), 3日(日) ※開催日は、9月から延期した。

発表の場：奈良女子大学附属中等教育学校 第77回学園祭 (奈良市)

発表題目：「化学展」

発表形態：ポスター発表

④日時：2021年10月4日(月) 奈良県教育研究所 (奈良県磯城郡田原本町)

発表の場：第65回日本学生科学賞奈良県審査

発表題目：「アンモニアの爆発条件に関する研究—可燃範囲の測定による爆発実験の定量化—」

発表形態：論文審査

⑤日時：2021年12月19日(日) 奈良女子大学講義棟 (奈良市)

発表の場：奈良女子大学サイエンスコロキウム

—中高生による研究発表大会—

発表題目：「アンモニアの可燃範囲の測定による爆発実験の定量化」

発表形態：オンライン (Zoom)



⑤サイエンスコロキウム

⑥日時：2021年12月27日(月) 大阪大学「大阪大学会館」

(大阪府豊中市)

発表の場：日本化学会近畿支部第38回高等学校・中学校化学研究発表会

発表題目：「アンモニアの爆発条件に関する研究」他

発表形態：口頭発表



⑥化学研究発表会

6. 「環境安全とリスク」に関する意見と感想

今、世界では、環境に関する様々な問題が叫ばれている。私たち一人一人が環境保全を意識し、問題の原因を低減させることが大事だと言われているが、実際に問題の解決に向けては何も思いつかなかった。活動を通して環境問題について考えていくうちに、化学物質や生態系のことなど様々な現状を知ることができた。エネルギーを生み出す際に、効率や環境に優しいことはもちろん、製造コストも考える必要があることが分かり、エネルギーについて違った視点で見ることができ、面白みを感じた。

私たちの生活に欠かせないエネルギーについて、今、効率よく生産することが求められている。しかし、エネルギーの生産と汚染などの環境問題とのバランスも大切である。これらの課題を解決するために、研究を進めることが大切だと感じた。私たち自身が、将来、社会に貢献できるような研究に携わっていきたいと思う。

7. コロナ禍における活動状況と工夫した点

- ・8月夏休み期間中から9月末まで課外活動の制限があり、実験時間を確保することができなかった。この期間は、文献調査や部員同士でZoomによるディスカッションを行った。
- ・学校のルールに従って、活動場所の感染対策（人数や消毒など）に気を付けた。
- ・爆発装置の前面にアクリル板を設置する等、安全面には注意をした。
- ・メンターの茂木先生より、Zoomによりアドバイスを受けることができた。
- ・コロナ禍の中で対面での発表の機会が少ないため、オンラインの発表会に積極的に参加した。また、他校の人たちとオンラインによる研究交流を行った。

8. まとめ・今後の課題

アンモニアの爆発範囲が空気中か酸素中かの条件の違いにより異なる理由は、混合気体の最小着火エネルギーの違いのためと考えた。現在、爆発後の気体の定量について挑戦しているところである。爆発条件ごとの爆発の仕方の違いと窒素酸化物が生成しない条件を突き止めて、アンモニアの燃焼の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。

9. 謝辞

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）に、アンモニアの燃焼装置の製作についてアドバイスを頂きました。

メンターの東京大学大学院工学系研究科准教授の茂木俊夫先生に、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教えて頂きました。ありがとうございました。

本活動は、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）の支援を受けて実施しました。ありがとうございました。

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, 火花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NO₃⁻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.