

大幅なCO₂削減可能なアンモニアを用いた工業炉燃焼技術及び表面改質

大阪大学大学院工学研究科 機械工学専攻 特任研究員 村井 隆一
教授 赤松 史光

はじめに

資源小国の日本にとって、エネルギー安全保障の観点から海外からの化石燃料依存を低減する必要がある。同時に地球温暖化防止に貢献するためCO₂を削減することが求められている。パリ協定の批准により2030年度に2013年度比で-26.0%の水準（約10億4,200万t-CO₂）、2050年度に-80%の水準を達成する必要がある。この様な状況において、2018年6月に出されたエネルギー白書では、低炭素、脱炭素を進めるにあたって、太陽光・風力や、水素エネルギーの活用に重点がおかれている。

水素の利用はCO₂を排出しないクリーンなエネルギーであることに加え化石燃料や再生可能エネルギーから製造が可能でエネルギー供給源の安全保障にも寄与する。

多くの水素を海外から調達する必要がある我国は、水素の貯蔵や輸送に関して純水素の貯蔵・輸送の方式以外に、エネルギーを水素として含む化学物質（エネルギーキャリア）に変換し、これを消費地まで運搬・貯蔵し、必要な時に最適の形でエネルギーに戻す方式が、内閣府が司令塔機能を発揮した内閣府総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）「エネルギーキャリア」（管理人：国立研究開発法人科学技術振興機構（以降SIPと表記）にて研究・開発された。その中で提案された「CO₂フリー水素バリューチェーンの構築」に関する構成図を図1に示す⁽¹⁾。図1で示す様に水素のエネルギーキャリア（運び手）としての候補は、「液体水素」、「有機ハイドライド」、「アンモニア」である。

アンモニアは、実現可能なエネルギーキャリアの有力な候補である。アンモニアは肥料原料や汎用化学品原料として大量に使用され、その製造はHaber-Bosch法として確立されている。輸送・貯蔵に関しては、大気圧下での液化温度が-33°C、常温では8.5気圧で液化するので水素と比較して液化が容易である。その体積当たりの水素貯蔵量も約18 wt%と水素吸蔵合金（<5 wt%）や高压水素に比して高密度で、さらに液体水素、有機ハイドライドに比しても水素貯蔵量は大きい。また製造・輸送・貯蔵まで一貫した技術が既に整備されており、次世代の低炭素社会を担うエネルギーキャリアとしての可能性を十分に有している。

エネルギーキャリアとしてのアンモニアの製造、輸送・貯蔵に関して大きな技術課題はない。残された課題は、高効率・低コスト、環境基準に準拠した高信頼性なアンモニア活用技術を確立し、利用用途の拡大を図り量産効果により価格を下げることである。SIP開始当初は、アンモニアを再度水素に変換して利用する用途が主に想定されていたが、我々が参画したSIPの取り組みによりアンモニアを燃料とした直接燃焼利用の可能性が明らかとなった。

本稿では、SIP直接燃焼チームで、大阪大学、大陽日酸株式会社が主に取り組んだ工業炉にアンモニア燃焼を適用する取り組みと、その派生技術であるアンモニア火炎による材料表面改質の可能性について述べる。



図1 CO₂フリー水素バリューチェーンの構築

アンモニアの直接燃焼技術への展開

現在、全世界のエネルギーの約80%が化石燃料を利用した燃焼により得られている。先進国、発展途上国を問わず、燃料輸送、貯蔵、自動車からエネルギープラント、工業炉まで、燃焼を用いたエネルギーインフラが社会を支えている。代表的炭化水素燃料であるプロパンの総括反応式は、 $C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$ となり燃焼により二酸化炭素を排出する。

一方アンモニア燃焼の総括反応式は、 $4NH_3 + 3O_3 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$ であり二酸化炭素（以下CO₂）を一切排しない。アンモニアは、アンモニア燃焼の課題（後述）が解決されれば、従来の化石燃料に対する代替燃料の一つと考える

ことができる。アンモニアの重量比発熱量は、代表的炭化水素であるメタンの概ね4割程度であるが、種々の新技術の整備に要するCO₂排出まで考慮すると、現在の主要燃料の一部をアンモニアに置き換える（アンモニアの直接燃焼利用）だけでも、CO₂排出削減効果は格段に大きい。東日本大震災および原発事故以降、我が国のエネルギー体系は大きな変化を余儀なくされ、2018年の電力供給は78%が火力発電となっている⁽²⁾。

アンモニアの直接燃焼に展開可能な分野としてガスタービン、レシプロエンジン、工業炉および工業用バーナがある。また火力発電所や工業事業所には一定規模のアンモニア輸送、貯蔵インフラがすでにあるので、それぞれの技術開発の成果を実用燃焼システムに速やかに応用できる位置にある。その中で、各種工業炉は社会のエネルギー消費のおよそ25%を占めており、そのCO₂の排出量は年間3億5千トンになるため、発電システムと同様にアンモニア燃焼によるCO₂排出削減のインパクトは大きい。また工業炉は各種様々な規模の炉が存在し、小型炉から導入し、順次大型炉に展開するリスクマネジメントが可能分野である。

工業炉におけるアンモニアを用いたCO₂削減技術

アンモニアを燃料として工業炉に利用する際、従来の炭化水素系燃料に比べて、(1) 高濃度な窒素酸化物の発生（以下NO_xと表記）、(2) 燃焼性が低い、(3) 燃料に炭素を含まないことによるふく射強度の低下、などの課題があった。本項では、アンモニアを燃料として工業炉に利用する際の最大課題であった(1)のNO_xの発生を大幅に削減した工業炉におけるアンモニア燃焼技術について解説する。なお(2)、(3)の課題もすでに解決の目途を得ている⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

NO_xの発生は炭化水素系燃料では、空気中の窒素が高温域（1500℃以上）で生成されるThermal-NO_xと呼ばれる（式1）で表される反応が支配的である。一方、アンモニアを燃料として利用した際に生成するNO_xは、燃料由来の窒素が酸化されNO_xとなるFuel-NO_xが支配的であり、その生成機構は、（式2）で示される⁽⁶⁾。



多くの工業炉の使用温度領域は1000℃～1500℃とガスタービンに比べ比較的低温である。従来の炭化水素系燃料用に設計された工業炉にてアンモニア燃焼させた場合、（式2）で示したFuel-NO_xが支配的であるため、低温であるにもかかわらず大量のNO_xが発生する。この様な状況で、我々は2段燃焼法をアンモニア燃焼に適用し大幅なNO_x削減効果を得、現行の工業炉に関する環境基準をクリアしたアンモニア燃焼を実現した。（図2）

一般に二段燃焼法は、「酸化剤を複数位置から供給することにより燃焼領域を燃料過濃領域と燃料希薄領域2つ

の領域に分けて局所的な高温領域の形成を回避させることでNO_xの生成を抑制する」燃焼手法である。

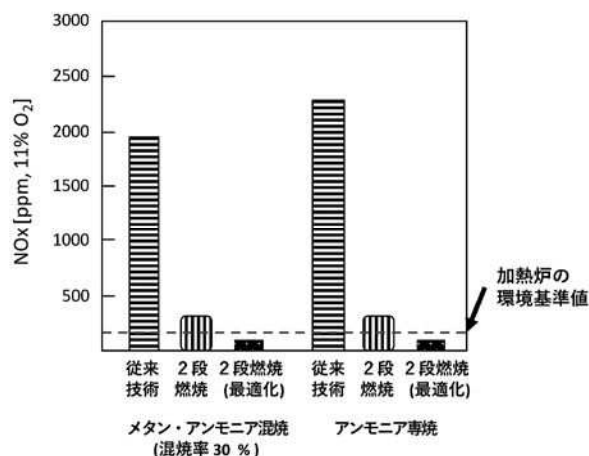


図2 2段燃焼によるNO_x低減結果
(NH₃ 30%混焼及びNH₃専焼時)

本研究開発に用いた10 kW級モデル燃焼炉の直接写真を（写真1）に、その水平断面構成図を図3に示す。図3に示す様に燃料と1次酸化剤が同軸2重管となったバーナと、その左右に2次酸化剤導入のためのノズルを有している。本研究において、バーナ構成、燃料及び2次酸化剤導入条件によってNO_x排出量（O₂ 11%換算）が大きく変化することを明らかにした。炭化水素系燃料としてメタンを用いた場合、2段燃焼によりNO_xの排出量が120 ppmから50 ppmまで減少する。一方、メタンにアンモニアを体積分率で30%混焼（以降アンモニア30%混焼と記載）させた燃焼条件では、NO_xの排出量を2000 ppmから120 ppmまで大きく減少させることができた。同様にアンモニア100%燃焼条件で、NO_xの発生量を2350 ppmから120 ppmまで減少させることが可能となった。メタン燃焼時と比較するとアンモニア燃焼に本研究で開発した2段燃焼を採用することで大幅にNO_xを削減可能である。本研究での10 kW級モデル燃料炉の炉内温度は、メタン燃焼時に比べて、約50～100℃しか低下しておらず、従来の2段燃焼の考え方である局所的な高温域の形成を回避させ燃焼を緩慢にした現象だけでは、このアンモニア燃焼時のNO_xの低減は説明がつかない。

工業炉におけるアンモニア燃焼時のNO_x削減のメカニズムは、以下の様に考えている。燃焼炉の上流域で、酸化剤の供給を1次側と2次側に分割している。燃料と1次酸化剤が供給された火炎近傍の燃焼領域は燃料過濃な状態であり、意図的に未燃アンモニアあるいは、アンモニアの中間生成物の生成を可能とした。生成された未燃アンモニアもしくは中間生成物を炉下流まで流動させ、NO_xを（式3）、（式4）で表される反応により還元している。

中間生成物をLindstedtのメカニズムに基づき一次元自由伝搬火炎モデルを適用して詳細素反応経路図の導出を

行った⁽⁷⁾。図4にその結果を示す。アンモニアの中間生成物として、NH₂、NH、HNOなどが挙げられる。図4に示す様に、生成されたNOは、下記の反応により、N₂に還元される反応経路が存在する。ここでは詳細は触れないが、(式3)、(式4)にある中間生成物であるN₂Oの発光スペクトルをFTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 法を用いた光学計測により、また排ガスプローブを燃焼炉内に挿入した計測により流動する未燃アンモニアの存在を確認している。



なお、10 kW 工業炉で実証した結果を、実働する工業炉のバーナ規模に近い100 kW 級モデル工業炉において同等の効果が再現することを確認している。



写真1 10kW級モデル工業炉の全景写真

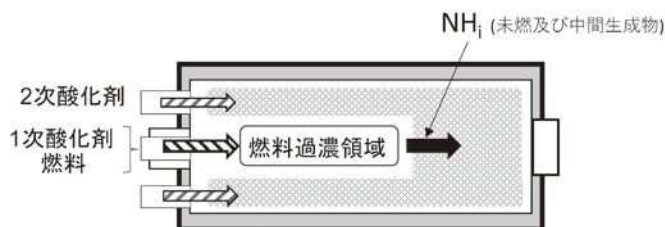


図3 10kW級モデル工業炉の水平断面図と2段燃焼の概念

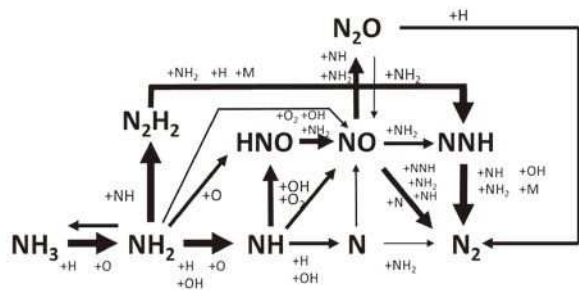


図4 アンモニア火炎の詳細素反応経路図 (当量比 φ=1.2)

2段燃焼を用いたアンモニア燃焼の低NO_x化のメカニズムは、上記の様に解明しつつあるが、今後の研究でさらに低NO_x化が可能であると確信している。

アンモニア火炎を用いた表面改質技術

前述の工業炉におけるアンモニア直接燃焼技術とは異なるが、CO₂削減を目的として、連続溶融亜鉛めっき鋼板製造工程において、アンモニア火炎を銅板に直接衝突させることで、銅板表面の油成分を除去する技術について日新製鋼株式会社（現日鉄日新製鋼株式会社）、太陽日酸株式会社、大阪大学で共同研究を行った⁽⁸⁾。

従来の燃料として都市ガスを用いた工程では、材料表面の酸化は避けられない。しかし燃料としてアンモニアを用いることでアンモニア火炎帯は、還元雰囲気であるため、材料の酸化を防止する副次的な効果を得ることができた。この特徴を積極的に活用して材料表面の改質技術の研究に着手した。図5に表面処理として窒化処理を行う場合を想定した原理構成図を示す。マイクロバーナ（内径0.1 mm まで可能）により微小なアンモニア火炎を形成し、直接窒化処理を行いたい部材表面の一領域に火炎を衝突させ局部的に材料表面を改質する。火炎を直接衝突させることで高温に熱せられた材料に、燃焼により生成された窒素原子や窒素イオンを材料内に数ミクロン進入させることが可能である。またこのとき、アンモニア火炎による還元雰囲気のため、材料表面の酸化膜形成を防止することができる。現在種々の条件下での改質実験を開始したところである。なおすでに実施したアドバンスソフト(株)の第1原理計算ツールAdvance/Phaseを用いた解析（フォノン散乱は無視）では、窒素原子は鉄の結晶表面のポテンシャル障壁を乗り越えて結晶内部に浸透する可能性があることを示している（図6）。

従来の加熱炉を用いた部分窒化処理は、対象物にマスキング処理を施すことで局所的な窒化処理が可能であるが、マスクの形成や剥離が必要となる。また材料全体が高温雰囲気にさらされることで、材料全体が硬化など変質する可能性があるが、本方式では材料の局所部分だけが高温になるだけで窒化処理領域以外の材料変質の可能性が低い。火炎の燃料をアンモニアから、メタンに変更することで材料の炭化（浸炭）処理も可能である。またアンモニアとメタンを混焼させることで、窒化処理と炭化（浸炭）処理を同時に行うことも可能となると考えられる。

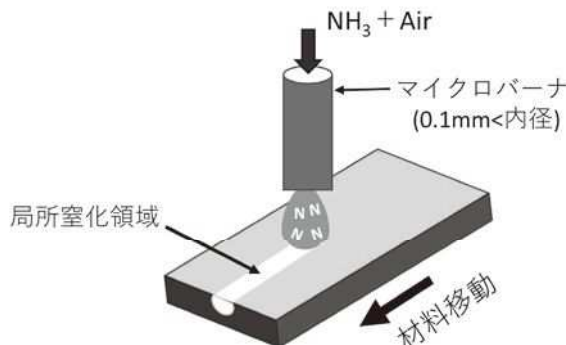


図5 マイクロ火炎による部分窒化の原理図

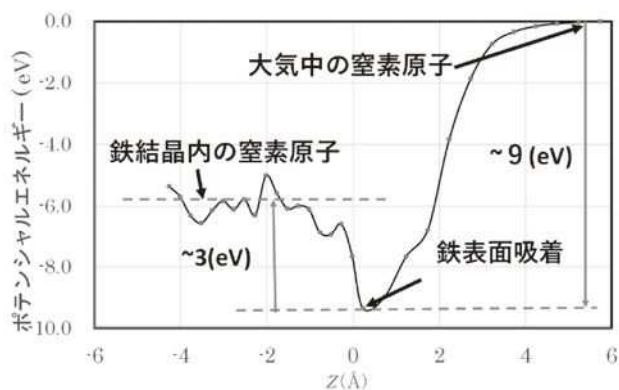


図6 鉄結晶内（フェライト）への窒素原子の浸透
（第1原理計算による）

おわりに

- 今回の研究開発により、素形材産業を支える工業炉に対して従来の化石燃料を用いることなくアンモニアを燃料として使用することが可能であり、CO₂排出量を劇的に削減する可能性を示した。今後、アンモニアを利用する際のリスクや投資規模が比較的低い中小型の工業炉に早期に展開しアンモニア利用の基盤を着実に拡大し、コストダウンにより大量利用に繋げることが重要である。
- 派生したアンモニア火炎を用いた表面改質技術について、今後研究を継続する予定であり、産業界からのニーズ発信を望む。

謝辞

本研究は国立研究開発法人科学技術振興機構 戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) により行われた。本研究の遂行にあたり、大陽日酸株式会社、日新製鋼株式会社 (現日鉄日新製鋼株式会社)、アドバンスソフト株式会社、大阪大学燃焼工学研究室の関係各位にご尽力をいただいた。ここに記して、謝意を表する。

参考文献

- (1) 内閣府：戦略的イノベーション創造プログラム2015pp15、2015年11月
<https://www.jst.go.jp/sdgs/practices/p045.html>にも掲載
- (2) 2018年度（暦年）の国内の自然エネルギー電力割合（速報）、認定NPO法人環境エネルギー政策研究所、2019.4.8
- (3) Hiroyuki Takeishi, Jun Hayashi, Masashi Suzuki, Kimio Iino, Fumiteru Akamatsu, Measurement of Ammonia/N₂/O₂ Laminar Burning Velocity Under Oxygen-enriched Air Condition, Proc. Grand Renewable Energy 2014, (2014.7.27)
- (4) Hiroyuki Takeishi, Jun Hayashi, Kimio Iino and Fumiteru Akamatsu, Combustion Characteristics of Ammonia/N₂/O₂ Mixture in Oxygen-enriched Air Condition, INFUB2015, (2015.04.08)
- (5) Ryuichi Murai, Ryohei Omori, Ryuki Kano, Yuji Tada, Hidetaka Higashino, Noriaki Nakatsuka, Jun Hayashi, Fumiteru Akamatsu, Kimio Iino, Yasuyuki Yamamoto, The radiative characteristics of NH₃/N₂/O₂ non-premixed flame on a 10 kW test furnace, Energy Procedia, Vol. 120 pp. 325-332 (2017)
- (6) 武石 裕行, アンモニアを燃料として用いた層流予混合火炎の基礎燃焼特性に関する研究, 大阪大学博士学位論文, 2016年1月
- (7) 新岡 崇, 河野 通方, 佐藤 順一, 燃焼現象の基礎, pp260~271, オーム社
- (8) 大陽日酸, 日新製鋼, 大阪大学, 科学技術振興機構, 工業炉におけるCO₂排出量削減に向けた、アンモニア燃焼利用技術を開発, プレス発表, 2017年6月26日,
<https://www.jst.go.jp/pr/announce/20170626/index.html>

村井 隆一 (学界)

赤松 史光 (産業機械 平成元年卒 機械 3年前期)