

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02078

研究課題名(和文) 高温高圧下における液体アンモニアおよびアンモニア水溶液の噴霧燃焼実現と現象解明

研究課題名(英文) Elucidation of spray combustion of liquid ammonia and ammonia water at high temperatures and pressures

研究代表者

小林 秀昭 (Kobayashi, Hideaki)

東北大学・流体科学研究所・教授

研究者番号：30170343

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：予混合気を500Kまで予熱するとアンモニア火炎の層流燃焼速度は20 cm/sまで増大するが、質量分率30%のアンモニア水では50%近く減少した。液体アンモニア噴霧は、フラッシュ噴霧形成により噴霧角が広がらない。アンモニア水の噴霧は、水噴霧と液体アンモニア噴霧の中間的性質を有し噴霧角が広がる。液体アンモニア噴霧の特性は、OpenFormを用いた数値解析で再現できた。液体アンモニアの大気圧環境への噴霧は中心軸上の温度が-55℃程度まで低下し、気相比体積が減少し噴霧粒子が中心軸付近に集まる。供給空気の予熱により噴霧温度低下を補うことでスワールバーナによる液体アンモニア噴霧火炎の安定化に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

気候変動問題への対応としてエネルギー分野の脱炭素化は不可欠であり、カーボンフリー燃料である水素の技術開発が進められているが、特に海外から大量に輸送するコスト問題が大きくなかなか普及しない。一方、アンモニアは水素と同じくカーボンフリー燃料であるが、輸送や貯蔵のコストが低く、その技術開発が急ピッチで進められている。特に利用技術において、アンモニアを液体のまま燃料として利用できれば、蒸発に要するエネルギーが不要で、ガスタービン発電では電力要求変動にも迅速に対応できる。そのため、液体アンモニア燃焼の研究開発が望まれており、本研究はその要求に応えるとともに、燃焼科学に進歩に資するものである。

研究成果の概要(英文)：When the premixture is preheated to 500 K, the laminar burning velocity of ammonia/air flame increases to 20 cm/s, but is reduced by nearly 50% with 30% mass-fraction ammonia water/air flame. Liquid ammonia spray does not widen the spray angle due to flashing spray formation. The ammonia water spray has characteristics intermediate between water and liquid ammonia spray and widens the spray angle. The features of liquid ammonia spray were reproduced by numerical analysis using OpenForm. Spraying liquid ammonia into an atmospheric pressure environment lowers the temperature on the central axis to about -55 °C. The specific volume of the gas phase decreases, and thus the droplets are concentrated near the central axis. By preheating the supplied air to compensate for the lower temperature of ammonia spray, the liquid ammonia spray flame was successfully stabilized using a swirl burner.

研究分野：熱工学、燃焼工学

キーワード：アンモニア燃焼 噴霧燃焼 噴霧構造 フラッシュ噴霧 スワール燃焼器 層流燃焼速度 アンモニア水 乱流燃焼

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

20 世紀初頭に開発されたハーバー・ボッシュ法により大気中窒素を用い肥料の原料となるアンモニアを大量生産することが可能になった。アンモニアが燃料となることは当時から知られており 1960 年代にはガスタービンへの利用が試みられたが当時の技術では成功しなかった。その原因は層流燃焼速度がメタンの 1/5 程度というアンモニアの低燃焼性にある。その後エネルギー源として顧みられなかったが、1990 年代に地球環境問題への関心の高まりにより、燃焼しても温室効果ガス (CO₂) を排出せず、水素に比較して貯蔵性、輸送性に優れたアンモニアが再び注目されるようになった。

アンモニアの燃焼科学は気体アンモニア燃焼を前提としてきた。アンモニアは高圧ポンペに常温 9 気圧程度で貯蔵され、これを加温気化させたのち再加圧してアンモニアをガスタービン等に供給する。アンモニアの蒸発潜熱は低位発熱量の 7% 程度あり、加温・再加圧のエネルギーが占める割合は大きい。そこで、ポンペ内のアンモニアが高圧の液体であることを利用して噴霧燃焼が可能になれば、蒸発のエネルギーは火炎から直接フィードバックされ、かつ加温・再加圧に伴うエネルギー損失を防ぐことができ、ガスタービンシステムの総合効率が向上する。

しかし、液体アンモニア噴霧燃焼には複雑な過程が含まれる。高圧ポンペ内の気液平衡にある液体アンモニアを大気開放系に噴射させると減圧沸騰して微粒化し、蒸発潜熱により約 -33°C まで温度低下する。このような噴霧はフラッシュ噴霧と呼ばれる。液体アンモニアの噴霧燃焼は、通常の噴霧燃焼と異なり、過渡的な減圧沸騰状態にあるアンモニア噴霧の形成、さらに湿り蒸気がどのような燃焼過程を辿るか、高温高圧環境における火炎構造や燃焼特性はどのような特徴を有する明らかでない。このような燃焼プロセスに着目した研究はこれまで無く、減圧沸騰する噴霧燃焼過程という新しい燃焼現象の研究である。さらに、ガスタービン燃焼への応用性を考え、液体アンモニアに加え、0°C において最大飽和質量分率が概ね 47% である、貯蔵性に優れたアンモニア水溶液についても研究対象とする。

2. 研究の目的

本研究は、CO₂ を排出しない無機燃料である液体アンモニア (NH₃) ならびに、貯蔵性により優れたアンモニア水溶液の高温高圧下における直接噴霧燃焼を実現し、減圧沸騰蒸発過程を有する噴霧燃焼の現象解明に資することを目的とする。アンモニアは水素と並ぶ CO₂ フリー燃料であると共に、水素に比較して保存や輸送が容易であるという優れた特徴を有している。高圧ポンペに貯蔵された液体アンモニアを加温・再加圧することなく直接噴霧燃焼させた場合の噴霧形成特性、乱流火炎構造と火炎安定条件等を実験的に明らかにし、アンモニアガスタービンへの応用に向けた基礎データを取得する。さらに、液体アンモニア噴霧燃焼をレファレンスとしてアンモニア水溶液の燃焼研究を行うことにより、新しいカーボンフリー燃焼の学理構築に資する。

3. 研究の方法

アンモニア水の層流燃焼速度計測は、定容容器を用いた球状火炎伝播法で実施した。はじめに空気を充填した定容容器を予熱し、水蒸気を導入した後、気体アンモニアを導入して分圧によりアンモニア水濃度と同じモル分率のアンモニア/水蒸気/空気混合気を生成した。その後、定容容器中心位置で火花点火して球状伝播火炎を高速度撮影した。高速度シュリーレン画像を解析して層流燃焼速度を求めた。

液体アンモニアならびにアンモニア水噴霧の観測は、連続的に空気や噴霧液を供給しても一定圧力に維持することが可能な高圧容器内に市販のホロコーンノズルを設置し、液体アンモニアとアンモニア水を噴射させ、高速度バックライト撮影を行った。高圧容器内圧力を変化させ、噴霧形成に及ぼす雰囲気圧力の影響を調べた。また、噴霧中に K 熱電対を挿入し、噴霧流の温度分布を計測した。

液体アンモニア噴霧の数値解析では、OpenForm ソルバーをコンピュータ内に構築し、噴霧生成サブルーチンに加え、新たに開発したフラッシュ噴霧解析ソルバーを追加して計算を行った。

液体アンモニア噴霧火炎の安定化実験では、内径 72 mm の石英ガラス製ライナを有し、タンジェンシャルスワローを内蔵したラボスケールスワールバーナによる燃焼試験を行った。液体アンモニア噴霧火炎の安定化には供給空気の予熱が不可欠であるため、電気ヒーターによる空気加熱を行った。

4. 研究成果

(1) アンモニア水/空気予混合火炎の層流燃焼速度に及ぼす温度と圧力の影響

本研究では、燃焼特性の基本である層流燃焼について、気体アンモニアと水蒸気を混合させた場合の空気との予混合気に対して球状火炎伝播法により層流燃焼速度 S_L を計測した。アンモニア水の蒸気圧が 1 気圧となるのは、摂氏零度において質量分率が概ね 47% であるため、貯蔵には有用であるが、空気との混合気とするには温度を高めなければならない。そこで、本実験では、

定容容器を 500 K まで加熱し、空気と過熱水蒸気で満たしたのち、気体アンモニアを導入して一定のモル分率のアンモニア/水蒸気/空気予混合気を形成した。混合気温度 T_i は 500 K、当量比 ϕ は 1.0、水蒸気希釈率 Z_{H_2O} (アンモニアと水蒸気に対する水蒸気モル分率 $= [H_2O]/([NH_3]+[H_2O])$) は 0 から最大 0.4 とし、圧力の影響を明らかにするため、雰囲気圧力 P_i を 0.1, 0.3, 0.5 MPa の 3 条件で実験を行った。点火にはスパークを使用した。

図 1 に $P_i=0.3$ MPa における球状伝播火炎の瞬間シュリーレン画像を示す。混合気温度 T_i が 500 K と高いため火炎伝播速度は大きく、点火後の経過時間が短くても火炎直径は大きい。しかし、 Z_{H_2O} が 0.4 まで増大すると、点火後 37 ms 経過しても火炎直径は小さく、かつ浮力の影響を受けて点火針から上方に移動していることがわかる。これは、 Z_{H_2O} の最大値を 0.4 とした理由でもある。

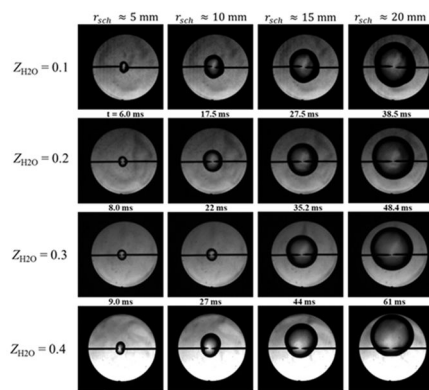


図 1 シュリーレン法により撮影された球状伝播火炎 ($P_i = 0.3$ MPa)

図 2 は、アンモニア/水蒸気/空気予混合気の層流燃焼速度に対する水蒸気希釈率 Z_{H_2O} 依存性をまとめたものである。 Z_{H_2O} が 0、すなわちアンモニア/空気予混合火炎の場合、混合気温度を 500 K まで予熱しているため層流燃焼速度 S_L は 20 cm/s 程度あり、常温常圧のメタン空気火炎と比較しても遜色ない値である。しかし Z_{H_2O} を 0.3 まで増大させると層流燃焼速度は水蒸気で希釈しない場合の 50% 程度まで低下する。更に、雰囲気圧力が層流燃焼速度 S_L に及ぼす影響は炭化水素火炎と同様に大きく、 $P_i=0.5$ MPa では $Z_{H_2O}=0$ であっても S_L は $P_i=0.1$ MPa における S_L の 50% 程度である。 Z_{H_2O} 増大の影響は高圧雰囲気でも同様に大きく、 $P_i=0.5$ MPa、 $Z_{H_2O}=0.4$ では、層流燃焼速度は 5 cm/s 程度まで低下することが分かった。ガスタービン燃焼を想定した場合、軸流コンプレッサによる圧縮過程で空気温度は 500 K 以上に増大するが、圧力は中型ガスタービンでも 1.0 MPa 程度まで増大するため、 $Z_{H_2O}=0.4$ の条件では火炎安定は非常に困難になると予想される。アンモニア水をガスタービン燃料として使用するには、希釈されていない液体アンモニアまたは気体アンモニアを同時に噴射してアンモニア濃度を高めるか、天然ガスなどの炭化水素燃料や水素との混焼を一定程度行う必要性があろう。

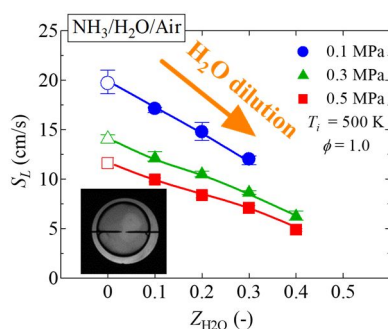


図 2 アンモニア / 水蒸気 / 空気層流予混合火炎の層流燃焼速度

(2) 液体アンモニアおよびアンモニア水の噴霧特性の可視化計測

図 3 にアンモニアの p-h 線図を示す。液体アンモニアを常温 (20°C) の気液平衡状態にあるアンモニアボンベから大気に噴射すると図中の F-G の経路によって減圧沸騰によるフラッシュ噴霧を生じアンモニア湿り蒸気となり、温度が -33°C まで低下する。より高圧の液体アンモニアボンベから高圧雰囲気 (10 気圧) に噴射されれば、図中の A-B-C で示されるように減圧しても液相のまま噴霧液滴となり、火炎からの加熱により気液界面で蒸発する通常の噴霧燃焼を生じる。一般に、液体炭化水素は熱物性の特性から減圧沸騰を生じにくい、液体アンモニアは低圧側の条件によってフラッシュ噴霧を形成するため、通常の噴霧燃焼と異なる燃焼形態となることが予想されるため、噴霧形成と燃焼メカニズムの解明が必要である。

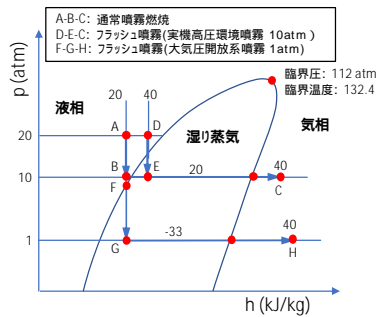


図3 アンモニアの p-h 線図

図4に水、液体アンモニア、アンモニア水噴霧の瞬時バックライト画像を示す。噴射ノズルは市販の Delavan WDA 1.00 90°を用い、液体の体積流量は 46.2 mL/min である。噴射弁上流の冷却はなく、噴射弁下流の雰囲気圧力は 0.21 MPa から 1.0 MPa まで変化させた。水噴射の場合、すべての圧力で噴射角は概ね噴射弁の仕様値である 90°である。また、低圧雰囲気への噴射では噴射弁直後に液膜が見られ、噴霧形成がレーリーの不安定性によることが理解できる。一方、液体アンモニア噴射では、低圧雰囲気への噴射 (0.12 ~ 0.17 MPa) において、噴射角は 90°よりかなり小さく、噴霧中心付近に噴霧が集中し液滴数密度が高いことがわかる。雰囲気圧力が増大すると噴霧角も増大して仕様値の 90°に近づいている。これらの特徴から、液体アンモニア噴霧は低圧雰囲気への噴射により通常の噴霧形成と異なる現象(フラッシュ噴霧)が起きているといえる。さらに $Z_{H_2O}=0.47$ のアンモニア水噴霧は、低圧雰囲気への噴霧は、噴霧角の点で水噴霧と液体アンモニア噴霧の中間的性質を有していることが見て取れる。 Z_{H_2O} に依存するアンモニア水の熱物性 (特に p-h 関係) が噴霧形成に重要であるといえる。

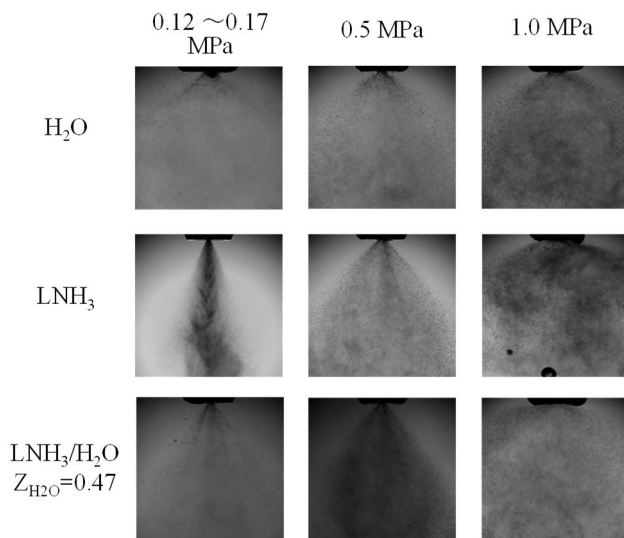


図4 水、液体アンモニア、アンモニア水噴霧の噴霧形態に及ぼす雰囲気圧力の影響

(3) 液体アンモニア噴霧の構造に関する数値解析

液体アンモニアがフラッシュ噴霧を生じる条件下でどのような噴霧特性ならびに噴霧の温度特性を有するかを予測することは、液体アンモニア噴霧燃焼を理解し将来の燃焼数値シミュレーションを行うために重要である。そこで本研究では、OpenForm を用い、アンモニアフラッシュ噴霧を数値的に再現することを試みた。図5にその結果の一例を示す。液体アンモニアの噴射弁上流圧力は 1.75 MP、噴射温度は 18°C 程度であり、大気圧雰囲気への噴射である。初期噴射角は市販ノズルの仕様である 90°としている。図に示されるように、噴射直後の噴霧角度が 90°であっても噴霧は中心軸近くに集まり噴霧の広がりは見られなくなる。この傾向は、図4の液体アンモニア (LNH₃) の低圧雰囲気 (0.12 ~ 0.17 MPa) への噴霧特性をよく再現している。噴霧中心軸上の気液混相流温度は -55°C 以下にまで低下しており、実験値をよく再現している。p-h 線図から予測される大気圧における気液平衡温度 -33°C より低いのは非平衡現象が生じているためと思われる。また、このようなフラッシュ噴霧が形成される際に噴霧粒子が中心軸付近に集まり数密度が増大する原因は、中心軸付近の温度低下であると考えられる。すなわち、温度低下によって気相体積が減少し、中心軸に向かう流れが誘起されるためである。以上のように、液体アンモニ

アのフラッシュ噴霧現象は噴霧中心近くの急激な温度低下を生じさせ、また噴霧形成も従来の液体炭化水素噴霧と大きく異なることが明らかとなった。

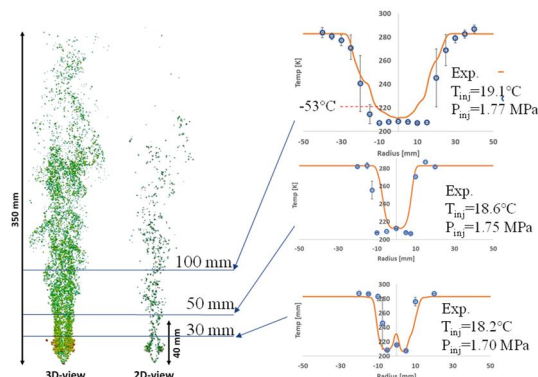


図5 液体アンモニアによるフラッシュ噴霧形成の数値解析結果

(4) 液体アンモニア噴霧火炎の安定化

液体アンモニア噴霧はフラッシュ噴霧生成によって急激な温度低下を生じ、火炎安定性を低下させると予想される。一方で、ガスタービンのなどの内燃機関では圧縮行程で空気温度が上昇するためアンモニア噴霧の温度低下を補う効果がある。そこで、大気圧環境において内径 72 mm の石英ガラス製ライナにタンジェンシャルスワローを内蔵したラボスケールスワールバーナを用い、液体アンモニア噴霧火炎の安定化を試み、火炎安定化に成功した。空気は 650 K から 700 K まで予熱した。空気予熱温度を CIT で表す。図 6 に横軸に当量比を取った火炎安定範囲、図 7 に各ポイントにおける火炎の直接写真を示す。

いずれの空気予熱温度に対しても、火炎安定範囲は当量比 0.8 ~ 1.3 程度であるが、CIT が大きいと火炎安定範囲はやや広がる。また、スワローに供給される空気量が小さいほど火炎安定範囲が狭まるのは、液体アンモニア噴霧に供給される予熱空気の熱量が低下するためと考えられる。火炎安定限界付近の液体アンモニア噴霧火炎は管状火炎の形態を有し、スワールバーナ内の流れ場において、液体アンモニア噴霧が蒸発する領域が限定されるためと考えられる。このように、供給空気を予熱することで液体アンモニア噴霧火炎の安定化は可能であるが、アンモニア水の燃焼については、フラッシュ噴霧は生じにくいものの、アンモニア水に含まれる水の蒸発潜熱を補うため、更なる空気予熱のエネルギーが必要とされると考えられる。

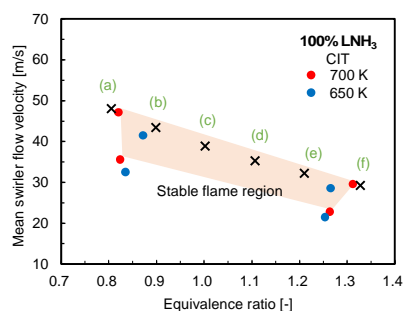


図6 スワールバーナによる液体アンモニア噴霧火炎の安定化範囲

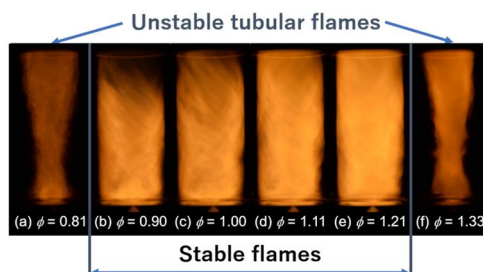


図7 スワールバーナに安定化された液体アンモニア噴霧火炎の直接写真

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 E. C. Okafor, H. Yamashita, A. Hayakawa, K. D. K. A. Somarathne, T. Kudo, T. Tsujimura, M. Uchida, S. Ito, H. Kobayashi	4. 巻 287
2. 論文標題 Flame stability and emissions characteristics of liquid ammonia spray co-fired with methane in a single stage swirl combustor	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Fuel	6. 最初と最後の頁 119433
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.fuel.2020.119433	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 2件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 K. D. K. A. Somarathne, H. Yamashita, S. Colson, A. Hayakawa, E. C. Okafor, H. Kobayashi, T. Kudo
2. 発表標題 Liquid Ammonia Spray Combustion and Emission Characteristics with Gaseous Hydrogen/air Co-firing
3. 学会等名 13th Asia-Pacific Conference on Combustion 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Kobayashi
2. 発表標題 Hydrogen and Ammonia Combustion - Japan 's Challenge and Technical Progress -
3. 学会等名 The Australian Combustion Symposium 2021（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Yamashita, E. C. Okafor, A. Hayakawa, T. Tsujimura, S. Ito, M. Uchida, T. Kudo, H. Kobayashi
2. 発表標題 Stability and Emissions Characteristics of Liquid Ammonia Spray Combustion in a Swirling Flow
3. 学会等名 European Power to Ammonia Conference 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K.D.K.A. Somarathne, H. Yamashita, S. Colson, A. Hayakawa, H. Kobayashi
2. 発表標題 Liquid Ammonia Spray Characteristics Using a Hollow Cone Nozzle at Various Ambient Pressures
3. 学会等名 Eighteenth International Conference on Flow Dynamics (ICFD 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山下 裕史, E.C. Okafor, S. Colson, K.D.K.A. Somarathne, 辻村 拓, 伊藤 慎太郎, 内田 正宏, 工藤 琢, 早川 晃弘, 小林 秀昭
2. 発表標題 SLIPIによる液体アンモニア噴霧構造の可視化
3. 学会等名 熱工学コンファレンス2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 E. C. Okafor, Hirofumi Yamashita, Akihiro Hayakawa, K. D. K. A. Somarathne, T. Kudo, T. Tsujimura, M. Uchida, Shintaro Ito, H. Kobayashi
2. 発表標題 Investigation of the Combustion of Liquid Ammonia Spray in a Single Stage Swirl Combustor
3. 学会等名 第58回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 E.C. Okafor, O. Kurata, H. Yamashita, T. Inoue, T. Tsujimura, N. Iki, A. Hayakawa, M. Uchida, S. Ito, H. Kobayashi
2. 発表標題 Liquid Ammonia Spray Combustion in Two-Stage Gas Turbine Combustors
3. 学会等名 The Twentieth International Conference on Flow Dynamics (ICFD2020) (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Yamashita, E. C. Okafor, A. Hayakawa, T. Tsujimura, S. Ito, M. Uchida, T. Kudo, H. Kobayashi
2. 発表標題 Stability and Emissions Characteristics of Liquid Ammonia Spray Flames Co-fired with Methane in a Swirling Flow
3. 学会等名 The Twentieth International Conference on Flow Dynamics (ICFD2020)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	早川 晃弘 (Hayakawa Akihiro)	東北大学・流体科学研究所・准教授	
	(90709156)	(11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------