

過酸化水素水貯蔵タンクの内圧制御に関する研究

○伴野眞優 (首都大・院), 佐原宏典 (首都大), 小林悠也 (首都大・院)

Study on Pressure Control of Hydrogen Peroxide Tank

Mayu Banno, Hironori Sahara, Yuya Kobayashi (Tokyo Metropolitan University)

Key Words: Hydrogen Peroxide, Tank Pressure, Modeling, Permeability of the Tube Surface, Propulsion System

Abstract

One of the problems for practical application of a propulsion system using hydrogen peroxide solution is the increase of tank internal pressure. In this paper, we report an analysis of tank pressure fluctuation factor, construction of tank internal pressure simulator, and a proposal of the tank internal pressure control method.

1. 研究背景と目的

近年の超小型衛星利用の活発化に伴い、当研究室では入手性・取扱性に優れた 60 wt% 過酸化水素水 (以下、 H_2O_2) 推進系の開発を行っている。一液式推進系 (図 1 参照) については、ほどよし 1 号および 3 号における宇宙実証¹⁾で推力獲得に成功している。一方で、実用化に向けた課題の一つにタンク内圧制御に関する問題が存在する。ブラダや配管等の H_2O_2 接触面では自然分解が発生し、数 kPa/day の圧力上昇率、すなわち、衛星運用期間相当である 2 年間で 2~3 MPa 程度圧力上昇することが認められている。ブローダウン方式かつ、上流下流の圧力差により流量が決定する噴霧器の特性上、圧力上昇は噴射性能に直接影響を及ぼす。さらに、宇宙実証の際にはタンクを圧力上昇に耐え得るように頑丈に製作したが、その耐圧は噴射に適した圧力 300~600 kPa(Abs) に比べて遥かに大きな圧力であり、軽量化が求められる衛星搭載機器として得策とは言えない。これらのことから、タンク内圧制御手法が求められている。

先行研究として、我々はチューブの気体透過性を用いた減圧手法を提案し、その初期検討を実施している²⁾。シミュレーションの結果では、外径 1/4" の PFA チューブ 1.25 m をタンクに取り付けることで噴射に適した 300~600 kPa(Abs) に内圧を保持すること

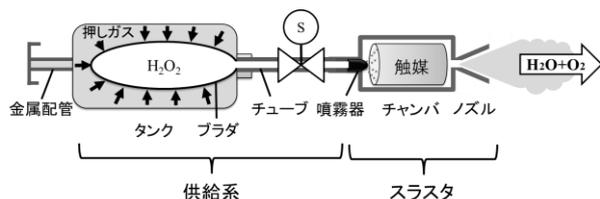


図 1 一液式推進系概要

が可能であることが分かった。しかし、その実証実験を行ったところ、シミュレーション結果に反し、チューブ取付タンク (図 2 中 VOPEN) はタンク単体 (図 2 中 VCLOSE) に比べて圧力上昇率が大きくなった (図 2 参照)。この原因は、シミュレータに組込んだ要素が不十分であると考えられる。定数の圧力上昇率および理論値・理論式による気体透過量の二要素のみが含まれたシミュレーションであったが、実際には温度変化による影響や不特定リークの要素も考慮すべきであると考えられる。タンク内圧制御手法を実験のみで検討するには一回の実験に年単位の時間を要することから、シミュレーション環境の構築は必須である。

以上の背景から、本研究では、先行研究で判明したシミュレーションと実際の物理現象の差異について分析し (2 節)、高精度化したシミュレータを構築する (3 節) ことを目的とする。また、新たに構築した高精度シミュレータにてタンク内圧制御手法について再度検討・提案 (4 節) することを目的とする。

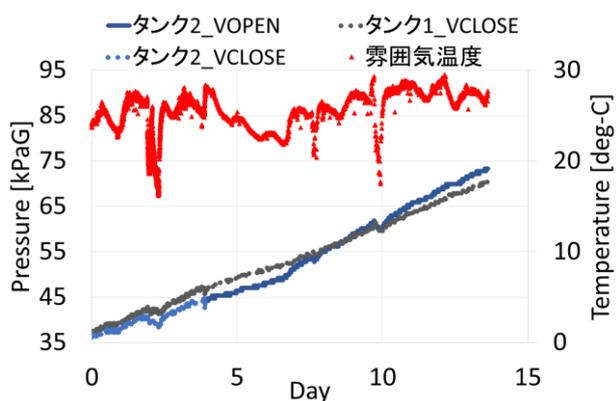


図 2 チューブ取付タンクの効果 (先行研究結果)

2. タンク内圧変動因子の分析

先行研究における実験とシミュレーションの差異から、主なタンク内圧変動因子は以下①～④の 4 つであると考えた。

① 押しガスの熱膨張・熱収縮

タンク内容積の 8 分の 3 (およそ 430 cm³) にあたる押しガス (窒素) の温度変化に伴う膨張・圧縮を示す。

② 継手・タンク蓋における外部リーク

継手およびタンク蓋の隙間から生じる押しガスの外部リークを示す。なお、押しガス系統の内部リークはないものとする。

③ 自然分解による酸素発生

ブラダや配管などの H₂O₂ 接触面で発生する自然分解は、不純物の混入や微細な突起などに誘起される反応を示し、意図的かつ積極的に触媒を用いて分解させる反応速度の速い反応とは区別する。

④ チューブ表面における気体透過

タンク内および配管内で自然分解により発生する気体酸素が樹脂製チューブ表面から透過する現象を示す。チューブ適用箇所は推進剤流路のみであり、押しガス系統の配管には金属配管を採用するため押しガスの気体透過はないものとする。

以上 4 つの因子について、一日当たりの気体変化量 (1 気圧に戻したときの体積で比較) や各因子を支配する物理式、およびそこから考えられる特徴を表 1 にまとめる。気体変化量を比較すると、一桁程度の差があるもののどの値も無視できない値であることが分かる。なお、いずれの気体変化量も内圧が 400 kPaG の場合で計算および実験などにより推定した結果である。各因子の特徴を見ると、①熱膨張・熱収縮

縮については、シャルルの法則に従うため気体の物質量そのものは変化しないことが挙げられる。②外部リークに関しては、タンクを組み立てる度に He リークディテクタによるリークチェックを行い、リークが検出されないことを確認した場合のみ充填作業や実験を実施している。しかし、リークディテクタの最小検出能力 (1.0×10⁻⁴ sccs) 以下のリーク量は特定困難となる。押しガスが接触しているタンク蓋および継手による接合箇所は 5 箇所であるとして、気体変化量を sccs から cc/day に換算した結果を最大値として表 1 内に示している。ただし、この値は充填物質がヘリウムの場合であり、実際の押しガスは窒素であるため、分子直径の違いからさらに小さなリークであると考えられる。③自然分解については酸素発生率に温度依存係数 X_T をかけて表すことができ、X_T には反応速度の温度依存性を表すアレニウスの式が適用される。このことから、貯蔵温度を制御することにより自然分解の反応速度を操作可能であることがわかる。④気体透過については、気体透過係数 G、圧力差 P、酸素接触面積 S、透過時間 t に比例し、チューブ肉厚 *Thick* に反比例した一般式で表すことができる。これにより、気体透過量はチューブ諸元にて操作可能であることが分かる。

3. タンクおよびチューブ内圧のモデル化

3.1 モデル化

前述の因子を定式化し、タンク内圧変動モデルを構築する。タンクとチューブでは、内部で生じる現象が一部異なるため、別々にモデル式を設定する。また、因子②のリークに関してはリークディテクタの最小検出能力以下では特定困難であるため他の因子に丸め込むことで対応する。タンク内圧を式 (1)

表1 主な内圧変動因子の分析

	① 熱膨張・熱収縮	② リーク	③ 自然分解	④ 気体透過
(条件)	(シャルルの法則)	(リークディテクタの最小検出値)	(実験より)	(実験より) (1/4"チューブ, 0.5m)
気体変化量	28.8 cc/5°C	Max - 4.3 cc/day	10.08 cc/day	- 3.9 cc/day
物理式	$V_2 = V_1 \frac{T_2}{T_1}$	—	$X_T \frac{dv_{O_2}}{dn}$ アレニウスの法則 (10°C で 2.2 倍)	$G \frac{\Delta P \times S \times t}{Thick}$
特徴	気体の物質量そのものは変化しない	最小検出値以下のリークは特定困難	温度制御により反応速度を操作可	チューブ諸元(長さ, 肉厚, 材質)により透過量を操作可

共通条件: H₂O₂ 720 cc, 余剰空間 340 cm³, 400 kPaG

$$P_{Ta}(n) = \frac{\left(\sum_{k=1}^{k=n} X_{Ta}(k) \frac{dv_{O_2 Ta}}{dn} + v_{N_2} \frac{T(n)}{T(0)}\right) P_{atm}}{V_{N_2}} \quad \dots(1)$$

$$P_{Tu}(n) = \frac{\sum_{k=1}^{k=n} X_{Tu}(k) \frac{dv_{O_2 Tu}}{dn} \cdot S_{H_2O_2} \cdot \frac{T(n)}{T(k)} - v_{outO_2}(n)}{V_{O_2 Tu}} P_{atm} \quad \dots(2)$$

$$X_x(n) = \exp\left\{\left(\frac{E_{a,x}}{R}\right) \times \left(\frac{1}{T(0)} - \frac{1}{T(n)}\right)\right\} \quad \dots(3)$$

$$v_{outO_2}(n) = \sum_{k=1}^{k=n} \frac{G \cdot S_{O_2} \cdot t_n \cdot \left(\frac{P(n-1)}{P_{atm}} - 1\right)}{Thick} \quad \dots(4)$$

表 2 式内文字の説明

文字	単位	説明
n	-	ステップ数
P(n)	kPa(Abs)	タンク内圧
Xx(n)	-	温度依存係数
dv_{O2} /dn	cc/(10 min)	酸素発生量
v_{N2}	cc	窒素量
V_{N2}	cm ²	余剰空間体積
P_{atm}	kPa(Abs)	大気圧
T(n)	K	雰囲気温度
E_a	J/mol	活性化エネルギー
R	m ² ·kg / s ² ·K·mol	気体定数
S_{H2O2}	cm ²	H ₂ O ₂ 接触面積
v_{O2}(n)	cc	酸素内容量
v_{outO2}(n)	cc	酸素ガス透過量
V_{O2}	cm ³	酸素充填容積
G	cm ³ ·cm/cm ² ·s·atm	気体透過係数
S_{O2}	cm ²	酸素接触面積
t_n	sec	ステップ間隔
Thick	cm	チューブ厚

に、チューブ内圧を式 (2) に、酸素発生量の温度依存係数をアレニウスの法則に則り式 (3) に、気体透過量は気体透過係数 G を用いて式 (4) に示す。なお、添字 Ta はタンク、 Tu はチューブに固有の値である。ステップ数 n は今後実験結果と比較するために、実験のサンプリング周期と合わせて 1 ステップ 10 分とする。

タンク内圧のモデル式である式 (1) は、分母が押しガスを充填するブラダ外の体積（以下、余剰空間体積）、分子第一項は酸素発生量、分子第二項は熱膨張・熱収縮を考慮した押しガス（窒素）量である。余剰空間体積中の気体内容量の比に大気圧をかけてタンク内圧としている。

チューブ内圧のモデル式である式 (2) は、チューブ内には H_2O_2 と自然分解により発生した酸素が混在していると考え定式化する。分母は酸素充填部分である余剰空間、分子第一項は面積と時間に依存する酸素発生量の和、分子第二項は気体透過量の和である。余剰空間体積当たりの酸素内容量の比を大気圧にかけてチューブ内圧としている。

3.2 シミュレータ構築

3.1 節のモデル式をもとに MATLAB[®]にてシミュレータを構築する。タンク内圧シミュレータ概要を図 3 に、チューブ内圧シミュレータ概要を図 4 に示す。どちらのシミュレータも各パラメータをシミュレータに入力すると、内圧の時間履歴が出力される。ここで入力するパラメータに注目すると、4 種類のパラメータ「既定値及び任意の値」「実験で導出」「実験とシミュレーションの合込み」「実験値引用」に分類することができる。「既定値及び任意の値」は実験の初期条件などから直接決定することが可能である。一方、「実験で導出」「実験とシミュレーションの合込み」の二種類のパラメータのうち、活性化エネルギー E_a 、酸素発生量 dv_{O_2}/dn は実験を行う度に値が変化するため、実験ごとに別途決定すべき値である。気体透過係数 G については、樹脂製チューブ製造元により公開されている気体透過係数は実験により求めた値よりも大きかったことから、別途実験により決定する方法を選択した。「実験値引用」の温度 $T(n)$ は実験とシミュレーションを比較する際には実験値を代入するが、内圧予測にシミュレータを用いる場合には予測値を入力する。

3.3 実験による妥当性評価

タンク内圧シミュレータ (図 3) とチューブ内圧シミュレータ (図 4) の妥当性評価のために、比較実験を行った。タンク内圧実験の条件を図 5 に、チューブ内圧実験の条件を図 6 に示す。なお、タンクは内容積 1150 cc のものを、チューブは 1/4 インチの PFA チューブを用いる。これらの諸元や初期条件から既定値及び任意の値」を決定する。 E_a は二つの温度 T_1, T_2 で圧力上昇率を求める実験を行い(図 7 参照)、その結果をアレニウスの式 (3) に代入し、 E_a について解くことで求めることが可能である。 dv/dn は最後に残された未知パラメータであるため、実験とシミュレーションの合わせ込みで決定する(図 8 参照)。最後に温度 $T(n)$ に実験値を入力して得られたシミュレーション結果及び実験結果を図 9 に示す。実験値

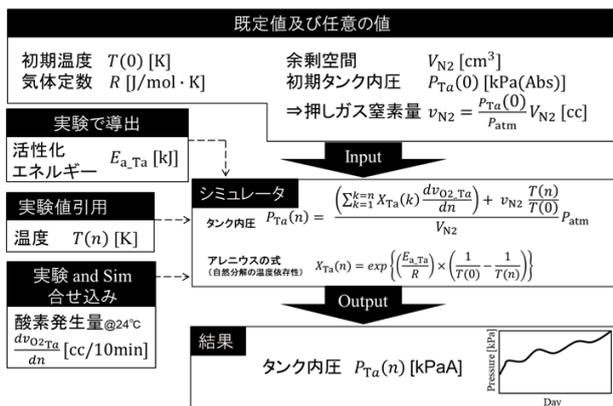


図 3 タンク内圧変動シミュレータ概要

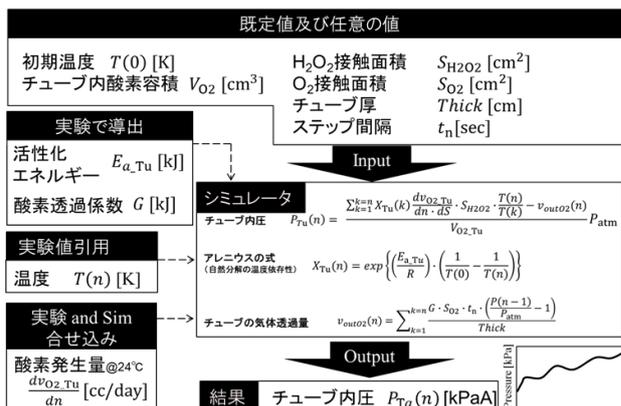


図 4 チューブ内圧変動シミュレータ概要

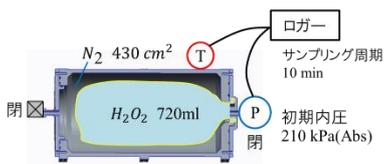


図 5 タンク実験

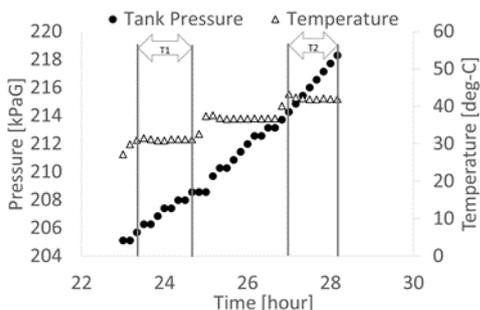


図 7 活性化エネルギーEaの求め方

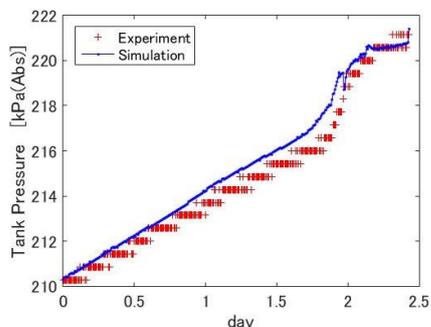


図 8 タンク内圧合せ込み

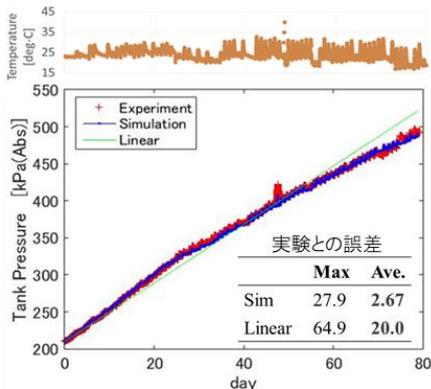


図 9 タンク内圧シミュレータ検証結果

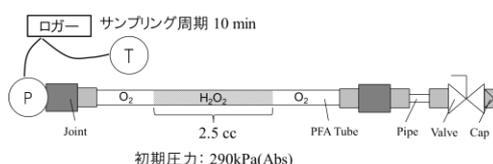


図 6 チューブ実験

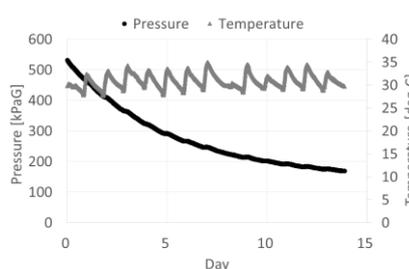


図 10 チューブの気体透過係数の求め方

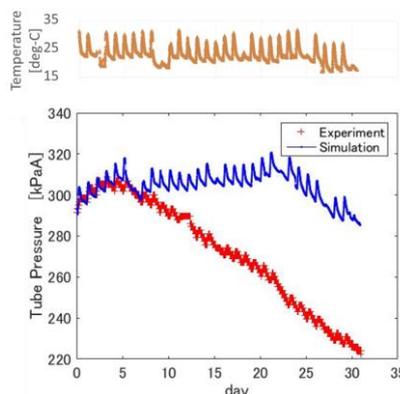


図 11 チューブ内圧シミュレータ検証結果

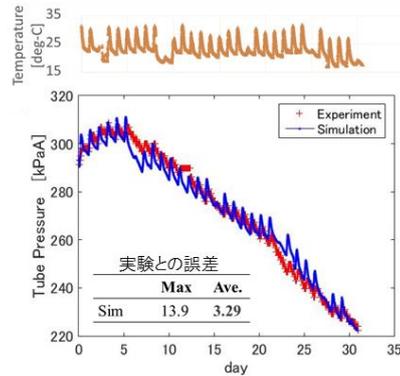


図 12 チューブ内圧シミュレータ検証結果 (改良)

との誤差は平均 2.67 kPa であった。従来の圧力上昇率 (定数) および気体透過量 (理論値・理論式) の二要素のみが含まれたシミュレーションの結果が図 9 内の緑線で示される直線であるが、本研究で高精度化を目指し構築したシミュレータの結果はこの結果と比べると平均誤差が一桁改善している。

チューブに関してもタンクの場合と同じ手順で E_a と dV/dn を求める。気体透過係数 G の求め方は両端を封じたチューブ内に高圧ガスタンクから酸素を充填し、その内圧減少履歴を計測することで求める (図 10 参照)。最後に温度 $T(n)$ に実験値を入力して得られたシミュレーション結果及び実験結果を図 11 に示す。実験開始後 7 日程度は概ね実験結果とシミュレーション結果は一致しているが、その後、圧力変動履歴の差が開いていく様子が確認された。この不一致は時間に依存するものであり、時間が経過するにつれて酸素発生率が小さくなっている、または気体透過率が大きくなっていることが考えられる。別途確認実験を行ったところ、チューブ内満充填時にはチューブ内圧が線形の上昇ではなく、徐々に圧力上昇率が小さくなるという結果が得られた。このことから、時間経過に伴う圧力上昇率の減衰項を $x/(n+x)$ で表し、式 (5) のようにチューブ内圧モデル式を改める。式 (2) を式 (5) に変更し、合せ込みにより $x = 5500$ としてシミュレーションを行った結果を図 12 に示す。実験値との平均誤差は 3.29 kPa であった。数%の誤差であることから、このシミュレーションは妥当であると結論付けた。

$$P_{Tu}(n) = \frac{\sum_{k=1}^{k=n} X_{Tu}(k) \frac{dv_{O_2, Tu}}{dn \cdot dS} \cdot \frac{x}{n+x} \cdot S_{H_2O_2} \cdot \frac{T(n)}{T(k)} - v_{outO_2}(n)}{V_{O_2, Tu}} P_{atm} \quad \dots(5)$$

以上のように、タンク内圧とチューブ内圧のシミュレーション結果は数%の誤差であり、従来方法に比べて 1 桁程度精度が改善したことが示された。本節におけるシミュレータ構築方法を用いることで、タンク内圧制御手法の検討の精度を向上させることに加え、実際に衛星搭載され運用する際には、圧力計故障時などにおいても内圧予測が可能となり、また、軌道上での異常事態 (異常温度、バルブ閉塞等) に備えたハザード分析を行う上でも役に立つと考えられる。ただし、チューブ内圧上昇の減衰項に関しては何に起因する変化であるか、今後調査し現象解明に努める必要がある。

4. タンク内圧制御手法の再検討

2 節より、人為的に操作可能な因子は自然分解の温度依存性とチューブの気体透過性の二つであることが示された。このことから、タンク内圧制御手法として A.低温貯蔵と B.チューブ取付の二手法が考えられる。各場合についてシミュレーションにより効果検証を行う。シミュレーションには 3 節で構築した図 3, 4 に示す 2 つのシミュレータを組み合わせることで実施する。なお、手法 B に関しては我々の先行研究におけるチューブの気体透過性を用いた減圧手法と等しく、改良版シミュレータにて再度効果検証を実施する。

4.1 低温貯蔵 (手法 A)

シミュレーション条件は、タンクにペルチェ素子などの冷却素子を取り付けて低温貯蔵を実現するとする (図 13 参照)。そのためタンク単体のモデルである図 3 に示すシミュレータを用いる。各種パラメータはタンク内圧シミュレータの妥当性評価を実施した際の値を用い、温度 $T(n)$ と初期圧力のみ以下の条件に変更してシミュレーションを実行する。

<シミュレーション条件>

- ・ 貯蔵温度 : 5 °C ~ 45 °C (5°C刻み)
- ・ 初期圧力 : 400 kPa (Abs)

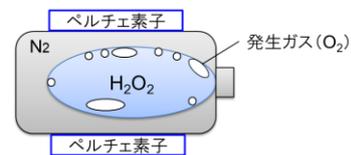


図 13 低温貯蔵

タンク単体で貯蔵温度を 5°C 刻みで振った結果、5°C 以下にすることで 1.5 年間噴射に適した圧力を保つことが可能であるという結果が得られた (図 14 参照)。

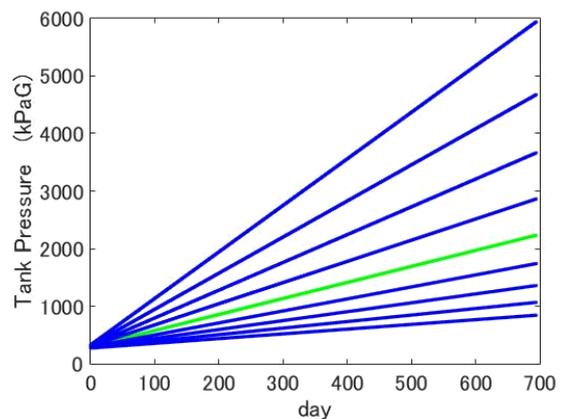


図 14 低温貯蔵シミュレーションの結果

3.3 チューブ取付 (手法 B)

チューブの気体透過性を用いた手法について述べる。先行研究におけるシミュレーション条件は、チューブに 60 wt% H_2O_2 を満充填するとし、さらにチューブ内の接触面においても気体満充填時の気体透過係数を有するとしていた。しかし、別途実験により 60 wt% H_2O_2 満充填時の圧力変動履歴を調べた結果、チューブ内圧は上がり続け、気体満充填時ほどの気体透過性は確認されなかった。そこで、本項ではチューブの気体透過の効果をより効率的に活用するために、タンクの推進剤供給口付近に気液分離部を設け、チューブに気体を積極的に送る仕様とした。

次にシミュレータに組み込む条件について述べる。図 14 に示すように、実験開始時はチューブ内に酸素のみを充填し、タンク内と等圧の状態をつくる。時間が経過すると、自然分解によりタンク内圧は上昇する一方で、チューブ内圧は気体透過により減圧するため、タンクとチューブの間で圧力差が生じる。タンク内は図 3、チューブ内は図 4 に示す内圧シミュレータを用いて計算する。その二つのシミュレータをつなぐ条件として、タンク内圧とチューブ内圧の圧力差を埋めるように、タンク内物質がチューブ内に流入するという条件を加える。ただし、気液分離部を設けても液中の気体のみを 100% 分離しチューブに送ることは現状不可能であることから、気液分離率を変化させてその効果を検証する。このシミュレーションにより、気液分離率に関する要求も明らかにする。妥当性検証の際のシミュレーション条件から変更した条件を以下に示す。

＜シミュレーション条件＞

- ・ 貯蔵温度 : 25 °C
- ・ 初期圧力 : 400 kPa (Abs)
- ・ チューブ外径 : 1/8 インチ
- ・ チューブ長さ : 2 m
- ・ 気液分離率 : 0%, 90%, 98%, 100%

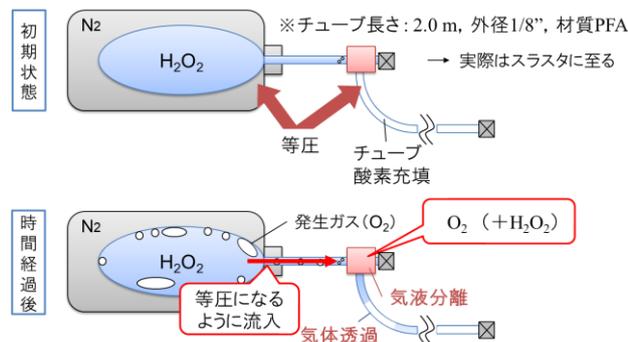


図 14 チューブ取付

気液分離率を振った結果、チューブに送られる物質の 98% 以上が気体であれば 2 年間噴射に適した圧力を保つことが可能であるという結果が得られた (図 15 参照)。

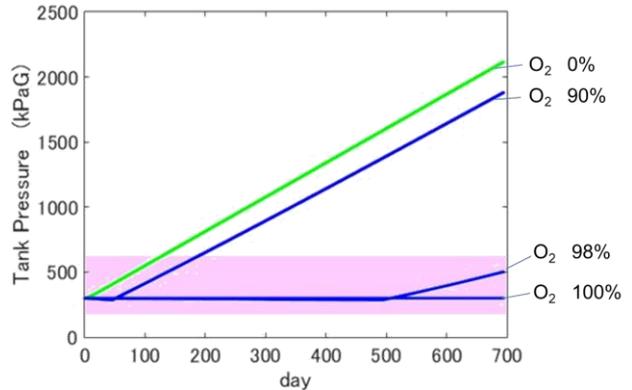


図 15 チューブ取付シミュレーションの結果

5. 結論と今後の展望

我々の先行研究で判明したシミュレーションと実際の物理現象の差異について分析し、従来方法に比べて精度が 1 桁改善した高精度シミュレータの構築に成功した。また、新たに構築した高精度シミュレータにてタンク内圧制御手法について再度検討を行った結果、推進剤貯蔵温度を 5 °C 以下に維持する低温貯蔵による手法と、気液分離率 98% 以上の気液分離機構を施したチューブ取付による手法の二手法が提案された。

今後の展望を以下に示す。

- ・ 現在継続中のタンク及びチューブの実験を二年間実施し、シミュレータの妥当性評価を行う。
- ・ チューブ内圧シミュレータの減衰項 $x/(n+x)$ の現象解明を行う。具体的には、濃度変動による影響などを調査する。
- ・ 微小重力下で気液分離率 98% を実現する方法を検討する。またはそれに代わる実現可能な内圧制御手法を検討する。

参考文献

- 1) 佐久間岳志, 大平健弘, 佐原宏典, 他: 60wt% 過酸化水素水を用いた超小型衛星搭載用推進系の開発と軌道上実証, 平成 26 年度宇宙輸送シンポジウム, STCP-2014-044.
- 2) 伴野真優, 佐原宏典, 他: デブリ除去衛星「ADRAS-1」搭載一液式推進系の開発, 第 60 回宇宙科学連合講演会, 2I05.