学術論文

酸素/窒素混合プラズマジェットの高圧における着火促進性と安定性

Ignition Enhancement and Stability of O₂/N₂ Mixed Plasma Jet under High Pressure

滝田 謙一^{*1}(正員),和田 壮大郎,松原 慶典,廣田 光智^{*2}, Xiao Qin^{*3}, Yiguang Ju^{*3}

Kenichi TAKITA, Sotaro WADA, Yoshinori MATSUBARA, Mitsutomo HIROTA, Xiao QIN, Yiguang JU

An effectiveness of the O_2/N_2 mixed plasma jet (PJ) igniter which can supply NO and NO₂ to combustion region was investigated. It was demonstrated in numerical analysis of ignition delay time that NO and NO₂ had strong catalytic effects on combustion reactions of hydrogen and methane fuels in high pressure condition where active radicals such as O, N radicals were quickly quenched by recombination. The stable O_2/N_2 PJ could be obtained by increasing the input power to the torch under high pressure up to 0.5 MPa. Moreover, existence of NO and NO₂ in the PJ was confirmed by a spectroscopic measurement and the intensity emitted from them depended on atmospheric pressure and the mixing ratio of the feedstock.

Keywords: plasma jet, radical, combustion, ignition, NO_x.

1 緒言

著者らは長年, スクラムジェットエンジンの強制点 火器としてプラズマジェット(PJ)トーチを研究[1-9]し てきた。PJの利点は大量の活性ラジカルの燃焼場への 直接注入による着火・燃焼の促進であると考えられて いる。着火遅れ時間の解析により微少量のラジカル添 加が着火遅れ時間を劇的に短縮することが報告[1.5]さ れている。しかし、ラジカルの存在寿命は極めて短く, その存在領域は PJ 中心部の限られた高温領域のみで あり、ラジカルの効果のみを陽的に抽出するのは困難 である。また、ラジカルの存在寿命は高圧になるほど 短くなるため,高圧雰囲気での PJ の着火性には関心が 持たれていなかった。一方、酸素/窒素混合気を作動 ガスに用いた場合やPJのような熱(高温)プラズマが 周囲空気と反応した場合にはNO_x (NO, NO₂)が生成さ れる。NO_xは一旦生成されると安定であり、さらに近 年,高圧雰囲気下において NO_xに水素やメタンの燃焼 反応に対する強い触媒効果があることが報告[10-12]さ れている。従って,酸素/窒素混合作動ガスを用いた PJ を用いて着火促進に最適量の NO_x を燃焼場に供給 できれば,高圧雰囲気でも着火促進性の高い PJ 点火器 を開発できる。本報告では広い圧力範囲で NO_xの添加 効果を調べるとともに、酸素/窒素混合作動ガスを用 いた PJ を試作, 高圧雰囲気で作動させ, その安定性を 調べ、PJの組成分析を行った。

連絡先:滝田 謙一,〒980-8579 仙台市青葉区荒巻青葉 6-6-01,東北大学工学研究科航空宇宙工学専攻, e-mail: takita@scrj.mech.tohoku.ac.jp ^{*1}東北大学 ^{*2}室蘭工業大学 ^{*3}プリンストン大学

2 着火遅れ時間の計算方法

2.1 計算に使用した解析コード

NO,NO₂ が微少量添加された予混合気の着火遅れ時間を計算することにより,それらの添加効果を調べた。 計算には CHEMKIN ライブラリ[13]に含まれる SENKIN 計算コードを用いた。着火時間の定義は初期 温度から 200K 上昇した時点とした。

2.2 化学反応機構

(65)

化学反応機構には GRI Mech. Ver.3.0[14]を用い, NO, NO₂ の低温反応を考慮するため以下の反応式[11,12]を 加えた.

$$CH_3 + O_2 + M = CH_3O_2 + M$$
 (1)

 $CH_3O_2 + NO = CH_3O + NO_2$ (2)

$$CH_3 + NO_2 = CH_3O + NO$$
(3)

Tan et al.[12]は NO の添加量が多い場合, 次の反応に より生成される HONO による反応抑制機構が顕著と なることを報告している。

$$NO + OH + M = HONO + M$$
⁽⁴⁾

本報においても,NOの着火促進効果に最適な添加 量が存在するかを調べるため,HONOが関わる以下の 反応を加えて計算を行った。従って,本報告における 総化学種数は55,総反応式は333である。

$$NO_2 + H_2 = HONO + H$$
 (5)

 $HNO + NO_2 = HONO + NO$ (6)

 $HONO + O = OH + NO_2 \tag{7}$

 $HONO + OH = H_2O + NO_2$ (8)

3 計算結果

3.1 水素/空気混合気

水素/空気混合気に対するNO,NO2の添加効果を調 べた。量論混合比の水素/空気混合気にモル分率で 0.1%のNOまたはNO2を添加した。ラジカルが失活し, NOx のみが存在する PJ 下流での着火実験に対応する。 比較のため、0 ラジカルを同量添加した場合について も計算を行った。Fig.1, Fig.2 には雰囲気圧力が 0.1 MPa, 1.0MPa の場合の NOx 添加効果の初期温度依存性を示 す。図中の E.R.は当量比(Equivalence Ratio)を示す。初 期温度が低い場合にNO_xの添加による着火遅れの短縮 が見られる。雰囲気圧力が大きくなると、それらの効 果が現れる初期温度の範囲が拡大する。Fig.3, Fig.4 には混合気初期温度が 1000K および 1200K の場合の NOx 添加効果の圧力依存性を示す。初期温度が 1000K の場合,雰囲気圧力 0.3MPa 以上では,NOx の添加は O ラジカルの添加よりも効果的である。Fig.4からも、低 圧雰囲気では NO の添加効果が現れないが, 圧力の上 昇に伴い着火遅れの短縮効果が現れているのがわかる。

水素の燃焼反応においてNO_xの触媒効果は次のよう な反応を介して現れることが知られている。

$$NO + HO_2 = NO_2 + OH \tag{9}$$

$$NO_2 + H = NO + OH \tag{10}$$

上記の反応には HO_2 が関与しており, HO_2 が多く生成 される第 2 爆発限界よりも高圧側(低温側)で NO_x による触媒効果が大きくなる。第 2 爆発限界は以下の 競合反応において HO_2 の生成反応(12)が支配的となる 境界を示す。

$$H + O_2 = OH + H \tag{11}$$

$$H + O_2 + M = HO_2 + M$$
 (12)

Fig.4 において NO_x 添加なしの場合の着火遅れ時間が 圧力の増加に伴い,減少から増加に転じている 0.3MPa 付近が第2爆発限界であり,これ以上の圧力では触媒 効果が現れている。

次にNO_xの着火促進効果を最大にする添加割合が存 在するのかを調べた。Fig.5, Fig.6 はそれぞれ NO およ びNO₂の添加割合を変えた場合の着火遅れ時間を異な る雰囲気圧力で計算した結果である。混合気初期温度 は 1000K である。また平衡計算から PJ 中の NO 濃度 の最大値は 5%程度であることが報告[8]されている。 Fig.5 から NO に関しては着火遅れ時間が最短となる添 加量が存在し、その値は雰囲気圧力が増大すると小さ くなる。例えば雰囲気圧力 0.3MPa の時に 2.0%、雰囲 気圧力 1.0MPa の時に 1.0%の NO の添加が最も効果が 大きい。一方, Fig.6 において NO₂ の場合は着火遅れ の短縮効果はNO₂の添加量が増加するほど大きくなる 結果となった。また, NO, NO₂両者において, 0.1%以 下のわずかな添加量で着火遅れが大幅に短縮すること がわかる。



Fig. 1 Effects of NO_x addition on ignition delay time of H_2 /air mixture at p=0.1MPa.



Fig.2 Effects of NO_x addition on ignition delay time of H_2/air mixture at p=1.0MPa.



Fig.3 Dependence of effects of NO_x addition to H_2/air mixture on ambient pressure at $T_0=1000$ K.



Fig.4 Dependence of effects of NO_x addition to H_2/air mixture on ambient pressure at $T_0=1200$ K.



Fig.5 Dependence of effect of NO addition to H_2/air mixture on NO mole fraction at $T_0=1000$ K.



Fig.6 Dependence of effect of NO_2 addition to H_2/air mixture on NO_2 mole fraction at $T_0=1000K$.

また、従来の解析[8]では考慮されなかった化学種 HONO 及びそれに関わる反応式の追加の影響である が、水素/空気混合気に対しては NO, NO₂ それぞれ の着火促進効果を大きくすることがわかった。特に NO₂ に対しては強く影響し、従来の報告[8]における NOとNO₂の効果の度合いが逆転する結果となった。

3.2 メタン/空気混合気

メタン/空気混合気に対するNO,NO2の添加効果を 調べた。量論混合比のメタン/空気混合気にモル分率 で 0.1%の NO または NO₂を添加した。比較のため、O ラジカルを同量添加した場合についても計算を行った。 Fig.7, Fig.8 には雰囲気圧力が 0.1MPa および 1.0MPa の場合のNO_x添加効果の初期温度依存性を示す。水素 /空気混合気同様, 初期温度が低い場合に NO_xの添加 による着火遅れの大幅な短縮が見られる。雰囲気圧力 が大きくなると、それらの効果が現れる初期温度の範 囲が拡大する結果も水素/空気混合気と同じである。 初期温度が低い場合,活性な O ラジカルよりも NO_x の添加のほうが着火遅れの短縮効果が大きいことは特 筆すべきであろう。Fig.9, Fig.10 には混合気初期温度 が 1000K および 1200K の場合の NOx 添加効果の圧力 依存性を示す。図から、雰囲気圧力によらず NO_xの添 加効果が現れていること,初期温度1200Kにおいては, NO の添加効果が圧力の増加と共に大きくなる傾向で あることなどがわかる。メタンの燃焼反応に対する NO_xの触媒効果は低温反応(1)-(3)を介してであり、反 応(1)が3体反応であるためNOの添加効果に圧力依存 性が現れたと考える。一方,NO2が関わる反応(3)は2 体反応であるため、NO2の添加効果には圧力依存性が 現れない。

次にNO_xの着火促進効果を最大にする添加割合が存 在するのかを調べた。Fig.11, Fig.12 はそれぞれ NO お よびNO2の添加割合を変えた場合の着火遅れ時間を異 なる雰囲気圧力で計算した結果である。混合気初期温 度は 1000K である。Fig.11 より NO の添加に対しては 着火遅れ時間に極小値が存在する傾向が顕著に現れて いる。着火遅れ時間が最小となる NO の添加割合は雰 囲気圧力が増大すると小さくなる。例えば雰囲気圧力 0.1MPa においては 2.0%の添加が最も着火遅れを短縮 するが、雰囲気圧力 0.3MPa 以上になると、NO を 0.5% 添加した場合が最も効果が大きい。これらの傾向は水 素/空気混合気の場合とほぼ同様である。一方,NO2 の添加に対しても、明確ではないものの最適値が存在 しており、NO2を約 1%以上添加した場合、着火遅れ 時間は緩やかな増加傾向を示している。圧力の上昇と 共に最短の着火遅れ時間となる添加量が小さくなるの は触媒反応に含まれる3体反応の反応速度が増加し,

より少ない NOx で効果が現れるためである。 メタン/空気混合気に対する HONO 種に関連した反応の追加の影響を調べたが,水素/空気混合気の場合 とは異なり,初期温度が低い場合にわずかに着火遅れ を短縮する程度であった。



Fig. 7 Effects of NO_x addition on ignition delay time of CH_4 /air mixture at p=0.1MPa.



Fig. 8 Effects of NO_x addition on ignition delay time of CH₄/air mixture at p=1.0MPa.







Fig.10 Dependence of effects of NO_x addition to CH_4 /air mixture on ambient pressure at $T_0=1200$ K.



Fig.11 Dependence of effect of NO addition to CH_4/air mixture on NO mole fraction at $T_0=1000K$.



Fig.12 Dependence of effect of NO_2 addition to CH_4 /air mixture on NO_2 mole fraction at T_0 =1000K.

4 高圧雰囲気下での酸素/窒素 PJ の噴射実験

NO_xの添加効果は高圧ほど顕著となる。NO_xを燃焼 場に供給できる酸素/窒素混合作動ガスを用いた PJ が高圧雰囲気でも高い着火促進性を有する可能性を示 唆している。本節では,酸素/窒素混合 PJ の着火実験 に先立ち,高圧雰囲気でのPJ噴射実験を行い,その安定性,NOx量と作動ガスの混合割合の関係を調べる。

4.1 実験装置および実験方法

4.1.1 PJ トーチ

本実験で用いたプラズマトーチは過去の着火実験 で用いてきたものである。詳細は文献[4-9]を参照され たい。トーチは水冷式で、PJトーチを覆う外径 23 mm のアウターノズル内を冷却水が流れることで冷却を行 う。陰極にはハフニウムを使用し,酸素を作動ガスと して用いる場合,作動時に表面に高融点酸化皮膜を形 成させることにより陰極の酸化・消耗を極力抑えてい る。陽極は無酸素銅製でノズルも兼ねている。ノズル スロート直径は 1.5 mm である。放電における電流値 は 10A~15A,電圧値は 140V~180V であった。

4.1.2 高圧容器および噴射実験方法

Fig.13 に実験装置の概略図を示す。PJ の噴射は,耐 圧 4.0MPa,内径 170mm のステンレス製円筒型高圧容 器内で行った。PJ トーチは容器上蓋に取り付け,鉛直 下向きに PJ を噴射する。また,容器には内部観測用の 石英ガラス窓が対向して 2 枚設置されており,PJ の直 接写真を撮影した。容器内を窒素またはアルゴンで充 填した後,PJ トーチを作動させ,PJ を噴射した。本研 究では、PJ 作動ガスとして,酸素,窒素および酸素/ 窒素混合ガスを用いた。PJ の分光計測には(株)分光 計器製M25-T型分光器を用いた。波長精度は0.1nm,測 定範囲は 300nm~1400nm である。

4.2 高圧雰囲気で作動させた PJ の安定性

高圧雰囲気中ではプラズマアークが不安定になることも予想されたため、まず高圧雰囲気中に噴射された PJの安定性を調べた。雰囲気圧力0.5MPaまでにおいては、作動ガスによらず、電流値、電圧値が一定値を示す安定なPJを作動、噴射させることができた。Fig.14に安定なPJを形成するのに必要な最小投入電力の圧力依存性を示す。安定なPJを噴射できる最低投入電力は圧力とともに上昇するが、その勾配は穏やかであり、投入電力が3kW以上であれば、雰囲気圧力0.5MPaでも安定したPJが観測され、特に振動現象等も起こらなかった。また、作動ガス組成への依存性も現れなかったが、酸素を作動ガスとした場合の陽極の損傷は高圧ほど激しかった。



Fig.13 Schematic of experimental apparatus.



Fig.14 Dependence of minimum electric power input to obtain stable PJ on pressure.

4.3 酸素/窒素 PJ の分光分析

分光分析により PJ の組成を調べた。Fig.15, Fig.16 に は高圧容器中に噴射された異なる混合割合の酸素/窒 素混合 PJ の噴射孔から 10mm の位置における分光結 果を示す。投入電力を 3.0kW に固定している。雰囲気 ガスの影響を排除するため、アルゴンガス雰囲気中へ の噴射とした。図から、NO_xの帯スペクトルやN ラジ カル,O ラジカルの線スペクトルを確認できる。また、 それらの強度比や分布が混合割合や雰囲気圧力によっ て異なることがわかる。損傷した陽極が激しく飛散し た場合には Fig.15 に見られるような Cu のスペクトル も計測された。

また,酸素雰囲気中への窒素 PJ の噴射や窒素雰囲気 中への酸素 PJ の噴射における分光結果においても NO_xからの発光を検出できた。これは、高温の PJ が周 囲空気と反応して NO_xを生成することを示しており、 混合作動ガス PJ からの NO_x 量を調整する場合、その 点も考慮する必要がある。



Fig.15 Emission spectra of $N_2(79\%)/O_2(21\%)$ PJ at different pressure conditions (P_{IN} =3.0kW).



Fig.16 Emission spectra of $N_2(50\%)/O_2(50\%)$ PJ at different pressure conditions (P_{IN} =3.0kW).

5 結論

本論文では、着火遅れの数値計算により、微量の NOx の存在が水素およびメタンの着火遅れを短縮し、 さらに、その効果が高圧雰囲気ほど顕著となることや 最適な添加割合が存在することを示した。さらに高圧 雰囲気中への酸素/窒素混合 PJ の噴射実験を行い、雰 囲気圧力 0.5MPa においても安定な PJ の作動を確認し た。また、分光分析により NO, NO₂ の存在とそれら からのスペクトル強度が作動ガスの混合割合により変 化することを確認した。従って、酸素/窒素混合気を 作動ガスに用いることにより高圧雰囲気下でも高い着 火促進性を有する点火器を開発できると予想され、今 後、着火実験を行うことにより、その有用性を調べて いく必要がある。

謝辞

本研究は NEDO 平成 18 年度産業技術研究助成事業 (プロジェクト ID:06D48501d) によりなされたもので あり,謝意を表する。また,本研究の一部は東北大学 飛躍・発展支援プログラムの成果でもあり,謝意を表 する。

(2008年5月21日受付, 2008年9月11日再受付,

2008年9月30日再々受付)

参考文献

- K.Takita, T.Uemoto, T.Sato, Y.Ju, G.Masuya, K.Ohwaki, Ignition Characteristics of Plasma Torch for Hydrogen Jet in an Airstream, *Journal of Propulsion and Power*, Vol.16, pp.227-233, 2000.
- [2] G.Masuya, K.Takita, K.Takahashi, F.Takatori, H.Ohzeki, Effect of Airstream Mach Numberon H₂/N₂ Plasma Igniter, *Journal* of Propulsion and Power, Vol.18, pp.679-685, 2002.
- [3] K.Takita, Ignition and Flame-holding by Oxygen, Nitrogen and Argon Plasma Torches in Supersonic Airflow, *Combustion and Flame*, Vol.128, pp.301-313, 2002.
- [4] K.Takita, A.Moriwaki, T.Kitagawa, GMasuya, Ignition of H₂ and CH₄ in High Temperature Airflow by Plasma Torch, *Combustion and Flame*, Vol.132, pp.679-689, 2003.
- [5] K.Takita, Ignition by H₂/N₂ Plasma Torch in Supersonic Airflow, *Combustion Science and Technology*, Vol.175, pp.743-758, 2003.
- [6] T.Kitagawa, A.Moriwaki, K.Murakami, K.Takita, G.Masuya, Ignition Characteristics of Methane and Hydrogen Using a Plasma Torch in Supersonic Flow, *Journal of Propulsion and Power*, Vol.19, pp.853-858, 2003.
- [7] K.Takita, K.Murakami, H.Nakane, G.Masuya, A Novel Design of a Plasma Jet Torch Igniter in a Scramjet Combustor, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol.30, pp.2843-2849, 2005.
- [8] K.Takita, N.Abe, G.Masuya, Y.Ju, Ignition Enhancement by Addition of NO and NO₂ from a N₂/O₂ Plasma Torch in a Supersonic Flow, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol.31, pp.2489-2496, 2007.
- [9] K.Takita, H.Nakane, G.Masuya, Optimization of Double Plasma Jet Torches in a Scramjet Combustor, *Proceedings of* the Combustion Institute, Vol.31, pp.2513-2520, 2007.
- [10] B.Han, C.J.Sung, M.Nishioka, Effects of Vitiated Air on Hydrogen Ignition in High-Speed Laminar Mixing Layer, *Combustion Science and Technology*, Vol.176, pp.305-330, 2004.
- [11] T.Amano, F.L.Dryer, Effect of Dimethyl Ether, NO_x, and Ethane on CH₄ Oxidation : High Pressure, Intermediate-Temperature Experiments and Modeling, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol.27, pp.397-404, 1998.
- [12] Y.Tan, C.G.Fotache, C.K.Law, Effects of NO on the Ignition of Hydrogen and Hydrocarbons by Heated Counterflowing Air, *Combustion and Flame*, Vol.119, pp.346-355, 1999.
- [13] R.J.Kee, J.F.Grcar, M.D.Smooke, J.A.Miller, Sandia National Laboratories Report, SAND85-8240, 1985.
- [14] GP.Smith, D.M.Golden, M.Frenklach, N.W.Moriarty, B.Eitener, M.Goldenberg, C.T.Bowman, R.K.Hanson, S.Song, W.C.Gardiner Jr, V.Lissianski, Z.Qinj, GRI-Mech homepage, Gas Research Institute, 1999.