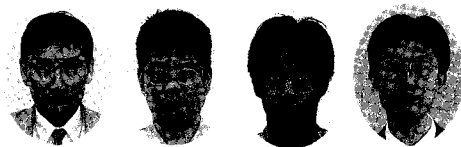


水素の安全性

Safety of hydrogen



(技)研究開発部第1研究室
多井 勉
Tsutomu Oi
豊島 学
Manabu Toyoshima
石井 豊
Yutaka Ishii
UC事業室
廣瀬 潤
Jun Hirose

世界で消費されるエネルギーの約90%は石炭、石油、天然ガス等の化石燃料でまかなわれている。化石燃料を使い続けると空気中の二酸化炭素濃度が上昇し、地球温暖化、気候変動を起こす。また来世紀には化石燃料は枯渇すると予想されている。水素エネルギーは地球環境問題、資源枯渇化問題を解決するクリーンエネルギーとして期待されている。水素エネルギーを幅広く用いるためには、従来の化石燃料システム同等以上の安全性を確立する必要がある。本報告では水素の安全性についてのべる。

About 90% of the world energy demand is met by fossil fuels such as coal, oil and natural gas at the present time. The consumption of fossil fuels will cause the carbon dioxide accumulation and threatening consequences such as global warming and climate changes. The drain of fossil fuels is forecasted in the next century. Hydrogen is expected as a clean energy to solve the global environmental problem and drain problem of fossil fuels. The safety of hydrogen equal or higher than that of fossil fuel system must be established in order to use hydrogen energy system widely. The safety of hydrogen is shown in this report.

Key Words :

水素エネルギー	Hydrogen energy
安全性	Safety
水素ガス	Hydrogen gas
液体水素	Liquid hydrogen
燃料電池	Fuel cell
固体高分子電解質型水電解装置	Water electrolyzer using the proton exchange membrane
燃料電池自動車	Fuel cell vehicle
水素供給ステーション	Hydrogen fueling station

まえがき

現状では石油、石炭等の化石燃料が経済的に最も競争力のあるエネルギーである。これが全世界で使用されるエネルギー源の90%以上が化石燃料である理由である。しかし化石燃料の燃焼に伴って排出される気体が地表表面に蓄積し、地球規模で環境に

重大な影響を与える。排出される気体は水蒸気、二酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物である。二酸化炭素は地球温暖化の原因となる。一方窒素酸化物と硫黄酸化物は酸性雨の原因となる。エネルギー消費量が巨大化すると、特定地域に限定されずに、地球規模での環境問題が発生する。日本の場合に運輸部

門からの二酸化炭素排出量が全体の20%を占めている。また発電分野が全体の30%を占めている。化石燃料は有限の資源であり、発展途上国でのエネルギー消費量の増加を考慮すると来世紀の前半には枯渇すると予想されている。水素エネルギーはこれらの地球環境問題、資源枯渇化問題を解決するクリーンエネルギーとして期待されている。^{1,2)} 発電時に二酸化炭素の排出がなく、従来の発電装置に比較して高い発電効率を有する燃料電池の出現によりエネルギー分野において水素が使用されようとしている。自動車分野においては自動車メーカーが2003年頃に市場投入を目指して、燃料電池搭載自動車の開発を進めている。またコジェネレーションシステムとして使用できる小型の家庭用燃料電池の開発が進められている。

現在、世界での水素消費量は年間5 000億 m³ と推定されている。その90%以上が天然ガスの改質ガス、工業副製ガスから得られている。残りは水電解により生産されている。この水素の99%以上がアンモニアの合成、メタノールの合成、石油の脱硫、鉍石の還元等の工業プロセス用原料として使用されている。エネルギー利用としては人工衛星打ち上げ用ロケットの燃料に液体水素が使用されている。

将来の水素エネルギー・システムの姿を想定すると大量に水素が使用される地域では大規模プラント

で水素を製造し、パイプラインにより輸送される。また安価な天然ガスが得られる所では大規模プラントで天然ガスを水蒸気改質し、水素を製造する。この水素は液化され、極低温容器につめて、トラックで輸送される。小規模使用の場合には、オンサイト型天然ガス改質装置、またはオンサイト型水電解装置が使用される。将来水素はバイオマス、太陽光などの再生エネルギーから製造される。

このように水素エネルギーを用いて地球環境問題、資源枯渇問題を解決するためには、水素エネルギーのインフラストラクチャーが整備されるとともに、従来の化石燃料システムと同等以上の安全性があることを一般ユーザに認知されることが重要である。このためには従来の水素を用いる工業プロセスの設計方法をベースにして水素エネルギーの新たな使用形態を考慮し、安全性を確保できる使用法、設計法等を確立することが必要である。本報告では水素の安全性について述べる。

1. 安全の観点からの水素の性質

1.1 水素の性質

安全な水素関連装置を設計するためには水素の特性とそれらに伴った危険性を理解しておかなければならない。水素ガスには多数の点で一般に使用されている気体燃料と類似性がある。しかしいくつかの点で異なった特性を示す。水素ガスの物性を第1表、

第1表 水素ガスの物性値

Table 1 Physical and thermodynamic properties of gaseous hydrogen

Property	Unit	Value
Density at 273.15 K	kg/m ³	8.99×10 ⁻²
Compressibility factor at 273.15 K	—	1
Adiabatic compressibility at 300 K	MPa ⁻¹	7.03
Coefficient of volume expansion at 300 K	K ⁻¹	3.33×10 ⁻³
Cp at 273.15 K	J/(kg·K)	1.42×10 ⁴
Cv at 273.15 K	J/(kg·K)	1.01×10 ⁴
Enthalpy at 273.15 K	J/kg	3.84×10 ⁶
Internal energy at 273.15 K	J/kg	2.72×10 ⁶
Entropy at 273.15 K	J/(kg·K)	6.92×10 ⁴
Velocity of sound at 273.15 K	m/s	1 246
Viscosity at 273.15 K	Pa·s	8.39×10 ⁻⁶
Thermal conductivity at 273.15K	W/(m·K)	1.74×10 ⁻¹
Dielectric constant at 273.15 K	—	1
Isothermal compressibility at 300 K	MPa ⁻¹	-9.86
Self-diffusion coefficient at 273.15 K	m ² /s	1.29×10 ⁻⁴
Gas diffusivity in water at 298.15 K	m ² /s	4.8×10 ⁻⁹

第 2 表 液体水素の物性値

Table 2 Physical and thermodynamic properties of liquid hydrogen

Property	Unit	Value
Triple point temperature	K	13.8
Normal boiling temperature	K	20.27
Critical temperature	K	32.98
Critical pressure	MPa	1.29
Critical volume	m ³ /kg	3.18×10 ⁻²
Density		
at normal boiling temperature	kg/m ³	70.78
at triple point	kg/m ³	77.02
Compressibility factor		
at triple point	—	1.61×10 ⁻³
at normal boiling temperature	—	1.71×10 ⁻²
at critical point	—	3.03×10 ⁻¹
Adiabatic compressibility		
at triple point	MPa ⁻¹	8.13×10 ⁻³
at normal boiling temperature	MPa ⁻¹	1.19×10 ⁻²
Coefficient of volume expansion		
at triple point	K ⁻¹	1.02×10 ⁻²
at normal boiling temperature	K ⁻¹	1.64×10 ⁻²
Heat of vaporization		
at triple point	J/kg	4.49×10 ⁵
at normal boiling temperature	J/kg	4.46×10 ⁵
Cp		
at triple point	J/(kg·K)	6.51×10 ³
at normal boiling temperature	J/(kg·K)	9.69×10 ³
Cv		
at triple point	J/(kg·K)	4.71×10 ³
at normal boiling temperature	J/(kg·K)	5.74×10 ³
Enthalpy		
at triple point	J/kg	-3.09×10 ⁵
at normal boiling temperature	J/kg	-2.56×10 ⁵
Internal energy		
at triple point	J/kg	-3.09×10 ⁵
at normal boiling temperature	J/kg	-2.58×10 ⁵
Entropy		
at triple point	J/(kg·K)	4.96×10 ³
at normal boiling temperature	J/(kg·K)	7.98×10 ³
Velocity of sound		
at triple point	m/s	1.27×10 ³
at normal boiling temperature	m/s	1.09×10 ³
Viscosity		
at triple point	Pa·s	2.6×10 ⁻⁵
at normal boiling temperature	Pa·s	1.33×10 ⁻⁵
Thermal conductivity		
at triple point	W/(m·K)	7.3×10 ⁻²
at normal boiling temperature	W/(m·K)	9.9×10 ⁻²
Dielectric constant		
at triple point	—	1.252
at normal boiling temperature	—	1.23
Surface tension		
at triple point	mN/m	2.99
at normal boiling temperature	mN/m	1.93
Isothermal compressibility		
at triple point	MPa ⁻¹	-0.0011
at normal boiling temperature	MPa ⁻¹	-0.0199

液体水素の物性を第2表に示す。また安全上、考慮しなければならない水素の物性値を第3表に示す。

水素にはオルソ水素とパラ水素があり、水素分子中の二つの原子核の回転方向が同じものをオルソ水素、逆のものをパラ水素と呼ぶ。大気温度での水素はオルソ水素が75%、パラ水素が25%の割合で混合している。液化水素になると平衡値は1気圧でパラ水素99.8%となる。水素を液化した場合、オルソ水素からパラ水素への転換速度は極めて遅く、平衡値に達するのに数百時間を要する。液化水素をそのまま貯蔵するとオルソ/パラ変換により発熱し、大量の水素が蒸発する。この蒸発を防止するために水素ガスを液化する過程で水酸化鉄などの触媒と接触させることによって強制的にオルソ水素からパラ水素に転換している。このようなことから第1、3表の水素ガスはオルソ水素が75%、パラ水素が

25%の割合で混合しているもの、第2表の液化水素はパラ水素を表す。

気体燃料である水素、メタン、プロパンと液体燃料であるガソリンの物性の比較を第4表に示す。一般的に危険性の点では水素はメタン、プロパン、ガソリンと同程度である。短時間、水素が漏洩しても浮力が大きいメタン、プロパン、ガソリンよりも速く上昇し、即座に発散する。そして閉空間でなければ、他の燃料よりも短時間で安全な許容値まで水素濃度は下がる。プロパン、ガソリン蒸気の密度は空気よりも大きいので、漏洩すると地表面近くに滞留する。

浮力効果と大きな拡散速度によって水素が短時間漏洩しても空気とは他の燃料よりも速く混合する。室内においては部屋の大きさ、形状に依存して水素の拡散が火災を小さくすることもあるし、逆に大き

第3表 安全上考慮しなければならない水素の物性値

Table 3 Properties of hydrogen of interested in safety consideration

Property	Unit	Value
Diffusion coefficient in air	m ² /s	6.1×10 ⁻⁵
Limits in air		
Flammability	volume %	4.0~75.0
Detonation	volume %	18.3~59.0
Limits in oxygen		
Flammability	volume %	4.5~94.0
Detonation	volume %	15.0~90.0
Ignition temperature		
in oxygen	K	833.15
in air	K	858.15
Flame temperature	K	2318.15
Heat of combustion	J/kg	1.12×10 ⁸ ~1.42×10 ⁸
Thermal energy radiated from flame	%	17~25
Burning velocity in air	m/s	2.65~3.25
Detonation velocity in air	m/s	1.48×10 ³ ~2.15×10 ³

第4表 水素、メタン、プロパン、ガソリンの物性値

Table 4 Properties of gaseous hydrogen and other fuels

Property	Unit	Hydrogen	Methane	Propane	Gasoline
Molecular weight	kg/mol	2.02×10 ⁻³	1.60×10 ⁻²	4.41×10 ⁻²	~1.07×10 ⁻¹
Density of gas at 293.15 K and 0.1 MPa	kg/m ³	8.38×10 ⁻²	6.51×10 ⁻¹	1.87	4.4
Viscosity of gas at 293.15 K and 0.1 MPa	Pa·s	8.9×10 ⁻⁶	1.12×10 ⁻⁵	8×10 ⁻⁶	5.2×10 ⁻⁶
Diffusion coefficient in still air at 293.15 K and 0.1 MPa	m ² /s	6.1×10 ⁻⁵	1.6×10 ⁻⁵	1.2×10 ⁻⁵	5×10 ⁻⁶
Buoyancy (Density relative to air)	—	0.07	0.55	1.52	3.4~4.0

くすることもある。水素は開放空間では他の燃料よりも速く拡散する。この特性は事故の状況によって有利にもなるし、逆に不利にもなる。

安全性に関連した水素の特性は次のとおりである。

- (1) 密度
水素は全ての元素の中で最も軽い。
- (2) 浮力
大気温度における水素ガスの密度は空気に比較して小さいため、空気中では浮力が大きい。
- (3) 拡散
浮力による水素ガスの移動よりも拡散による水素ガスの移動が小さいにもかかわらず、水素は空气中を他の気体燃料よりも速く拡散する。
- (4) 無色，無臭，無味，無毒
メタン，プロパンと同様に無色，無臭，無味，無毒の気体である。
- (5) 火炎
空気中において広範囲の濃度で水素は燃焼する。そして不純物がなければ、その火炎は非常に見えにくい。
- (6) 発火エネルギー
濃度が非常に薄いか、もしくは濃くなければ水素は非常に小さなエネルギーで発火する。
- (7) 爆発限界
閉じこめられると水素は広範囲の濃度において容易に爆発する。しかし開放された空間では水素は爆発しにくい。
- (8) 火炎の伝搬速度
水素濃度が非常に薄いか、もしくは濃い状態でなければ他の燃料よりも火炎の伝搬速度は速い。
- (9) 発火温度
通常の燃料よりも水素の発火温度は高い。

1.2 水素の漏洩

溶接部の欠陥，腐食による欠陥，バルブ，フランジ等の各種継ぎ手，ガスケット等の各種シール等から水素は漏れる。これらの箇所からの漏れは3種類に分類される。

層流の漏れ量は次式のように漏れる気体の動粘度に反比例する。

$$Q = \pi D^4 (P_1 - P_2) / 128 \nu L \quad (1)$$

ただし Q : 漏れ量 (kg/s)
 D : 漏れの内直径 (m)
 L : 漏れの長さ (m)
 P_1 : 漏れの上流側圧力 (Pa)
 P_2 : 漏れの下流側圧力 (Pa)
 ν : 気体の動粘度 (m^2/s)

流れが乱流になると次式のように漏れ量は気体の密度の平方根に比例する。

$$Q = \alpha \pi D^2 \{2(P_1 - P_2)\rho\}^{1/2} / 4 \quad (2)$$

ただし Q : 漏れ量 (kg/s)
 α : 漏れの流量係数 (-)
 D : 漏れの内直径 (m)
 P_1 : 漏れの上流側圧力 (Pa)
 P_2 : 漏れの下流側圧力 (Pa)
 ρ : 気体の密度 (kg/m^3)

圧縮性を考慮した漏れの場合、漏れの下流側圧力を一定に保持し上流側圧力を徐々に上昇させると、漏れ量は上流側圧力の上昇に伴って増加する。そして下流側圧力と上流側圧力の比 r が臨界圧力比 r_c よりも小さくなると r の値に関係なく、漏れ量は一定になる。このことは臨界圧力比以下の条件ではもれる気体が断熱膨脹により漏れ出口で音速に達し、上流側圧力が上昇しても流速が変化しないことを意味する。

臨界圧力比は以下の式で与えられる。

$$r_c = \{2/(\kappa + 1)\}^{\kappa/(\kappa - 1)} \quad (3)$$

ただし κ : 比熱比 (-)

下流側圧力と上流側圧力の比が臨界圧力比よりも大きい時には次式で漏れ量は与えられる。

$$Q = \pi D^2 r^{1/\kappa} \{2\kappa P_1 \rho_1 (1 - r^{(\kappa - 1)/\kappa}) / (\kappa - 1)\}^{1/2} / 4 \quad (4)$$

ただし Q : 漏れ量 (kg/s)
 D : 漏れの内直径 (m)
 r : 圧力比 P_2/P_1 (-)
 κ : 比熱比 (-)
 P_1 : 上流側圧力 (Pa)
 P_2 : 下流側圧力 (Pa)
 ρ_1 : 上流側圧力，上流側温度における気体の密度 (kg/m^3)

下流側圧力と上流側圧力の比が臨界圧力比以下になると次式で漏れ量は与えられる。

$$Q = \pi D^2 (2/(\kappa + 1))^{1/(\kappa - 1)} \times \{2\kappa P_1 \rho_1 / (\kappa + 1)\}^{1/2} / 4 \\ = \pi D^2 (2/(\kappa + 1))^{1/(\kappa - 1)} \times \{2/(\kappa + 1)\}^{1/2} \rho_1 V_s / 4 \quad (5)$$

ただし Q : 漏れ量 (kg/s)
 D : 漏れの内直径 (m)
 κ : 比熱比 (-)
 ρ_1 : 上流側圧力，上流側温度における気体の密度 (kg/m^3)
 V_s : 漏洩気体中の音速 (m/s)

以上のように層流の漏洩量は漏洩気体の動粘度に逆比例する。乱流の漏洩量は漏洩気体の密度の平方根に逆比例する。音速流の漏洩量は漏洩気体中の音

速に比例する。小さな漏れ箇所は層流の漏れになる。高圧下の漏れは音速流の漏れになる。容積、エネルギーについて大気温度の水素、メタン、プロパンの漏れの比較を第5表に示す。乱流と音速流の水素の容積的漏洩量はメタン、プロパンよりも大きい。水素のエネルギー的漏洩量は層流、乱流、音速流ともにメタン、プロパンよりも小さい。

1.3 液体水素の特性

液体水素は容易に蒸発するため、水素ガスと同様の危険性がある。極低温であるがために、危険性を検討する場合には以下の特性を考慮しなければならない。³⁾

(1) 低沸点

- ① 1気圧における沸点は20.3 Kである。
- ② 急激に蒸発し、発火源があると爆発を起こす。
- ③ 極低温流体であるため、液体水素、もしくは極低温の水素ガスが皮膚、目等にかかると凍傷を起こす。
- ④ 極低温の水素ガスを吸い込むと呼吸不全、窒息を起こす。

(2) 氷の生成

- ① 貯槽から液体水素を抜いているときに、抜き方が悪いと配管内に空気中の水分、または空気が凍結することがある。そして貯槽の内圧が上昇して、貯槽が破壊することがある。

(3) 空気の凝縮

- ① 断熱していない配管に液体水素、もしくは極低温の水素ガスを流すと、配管表面は90 K以下の極低温になる。そして配管の外側に空気が凝縮する。
- ② 凝縮して配管からしたたる液体空気に人体、可燃物をさらしてはならない。
- ③ 炭素鋼のような低温脆性を示す材料は使用できない。

第5表 気体燃料の漏れ量の相対的比較

Table 5 Comparison on the leak rates of fuel gases

Fuel gas	Laminar	Turbulent†	Sonic
Hydrogen Volume	1.00	1.00	1.00
Energy	1.00	1.00	1.00
Methane Volume	0.80	0.35	0.34
Energy	2.66	1.18	1.14
Propane Volume	1.11	0.21	0.19
Energy	9.38	1.80	1.63

(4) 連続蒸発

- ① 液体水素を連続蒸発させるときには安全な方法で、安全な場所に放出しなければならない。
- ② 空気の流入を防止するために、液体水素用貯槽の内圧は大気圧よりも高くしておかなくてはならない。
- ③ 液体水素には凝縮空気等が混入しやすい。
- ④ 貯槽に液体水素を繰り返し充填していると、貯槽内にある程度まとまった量の酸素が蓄積される。この状態の水素と酸素の混合物は容易に発火する。そして爆発する。

(5) 圧力上昇

- ① 液体水素用貯槽への入熱が冷却されなくて、液体水素は完全に閉じこめられた状態におかれると超臨界状態となり、液体と同じ密度の気体になる。そして貯槽内圧力は超高圧になる。

(6) 高密度

- ① 蒸発直後の水素ガスの密度は若干高い。このため液体水素が漏れた直後は水平方向か、下方向の水素蒸気の雲が発生する可能性がある。

1.4 水素用使用材料の選択

水素用装置は構造メンバー、タンク、配管、バルブ、ガスケット、接着剤、電気絶縁材、断熱材等から構成される。これらの部品用として最適な材料を選択するためには以下の点を考慮しなければならない。

- (1) 設計・運転条件に適合した特性を持つこと
特にジョイントとコネクター部の振動を考慮すること
- (2) 運転環境に適合していること
- (3) 選択した材料の試験データがあること
- (4) 耐食性があること
- (5) 製作、組立、検査が容易であること
- (6) 材料欠陥がないこと
- (7) 毒性がないこと
- (8) 水素火災による高温にさらされても耐熱性があること
- (9) 水素脆性がないこと

水素脆性がおこると機械的特性、特に延性、引張強度が大きく低下する。水素脆性の状態は温度、圧力、純度、濃度、水素に暴露される時間等によって変化する。また材料の応力状態、物性、材料組織、表面状態によっても変化する。

(10) 極低温

液体水素用材料を選択するときには次の点を考慮しなければならない。

- ① 低温脆性
- ② 熱収縮
- ③ 極低温での物性の変化

2. 水素の事故の歴史

2.1 ヒンデンプルグ号の事故

水素の安全性が議論されるときには必ずと言って良いほど、水素を充填した飛行船ヒンデンプルグ号の火災事故が述べられる。ヒンデンプルグ号が1937年5月6日に63回目の飛行を終了して、米国ニュージャージー州のLakehurstに繫留しようとした時に火災により墜落した。そして多数の死傷者が出た。この飛行船の重量は240トン、長さは245m、最大外径は41m、最大水素充填量は20万Nm³、乗客数は72人であった。当時のアメリカとドイツの事故調査委員会は、ある量の漏洩した水素が静電気により発火し、そして爆発したと結論付けた。

墜落時の撮影フィルムをBain達は詳細に分析した。⁴⁾ 水素の燃焼炎は無色である。しかしヒンデンプルグ号の撮影フィルムでは有色の燃焼炎が観察される。また水素は上方に向かって燃焼する。しかしヒンデンプルグ号の撮影フィルムでは下方方向の燃焼が観察される。また瞬間的な爆発を起こしていない。飛行船の後部から火災を起こしながら、飛行船本来の飛行姿勢を保持している。

Bain達は事故からの生還者、事故の目撃者のインタビューを行った。過去の資料、文献を精密に再分析した。また機体に使用されていた繊維を入手し、電子顕微鏡による観察、遠赤外線分析を行った。

飛行船の外被材は綿繊維で製作されていた。この外被材には太陽光と大気に対する保護塗料として、第1層に鉄酸化物が、その後の4層にはアルミニウム粉末を含有するセルロース・ブチール・アセテートが塗られていた。外被材に塗られた材料はロケットの推進燃料であることから、現在の技術的判断ではこの塗装材料の選択はまったく非論理的なものである。

外被材はヒンデンプルグ号の筐体にラミー麻により固定されていた。そして隙間は木製のスペーサにより埋められていた。このような構造にしたため、外被材の電気伝導性が非常に悪くなった。その結果外被材に静電気が蓄積し、電流が流れた。そして外被材とそれの塗料が発火し、大火災に至った。

Bain達は以上の調査を行うとともに、ヘリウムが充填された飛行船においてもヒンデンプルグ号と同じような火災事故をおこしていることを指摘し、水素がヒンデンプルグ号の火災事故の原因でない

結論付けている。

2.2 米国 Directed Technologies 社の調査

米国の Directed Technologies 社が米国エネルギー省とフォード社のために過去の水素に関する事故を調査し、次の内容の報告書を提出した。⁵⁾

- (1) 1800年代の初期から都市ガスとして水素52%、メタン31%、一酸化炭素7%のークス炉ガスが一般家庭の燃料に安全に使用されてきた。
- (2) 水素と他のガスの混合ガスが多く工業分野において定常的に使用されている。
- (3) 水素が石油プラント、化学プラントにおいて安全に使用されている。
- (4) 液体水素が米国内の高速道路を使って1年間に7000万ガロン(26.5万m³)、安全に輸送されている。
- (5) 通常の安全の観点から考えた場合、水素を自動車用燃料として使用できない明白な証拠はない。
- (6) 正規の設計をされた水素自動車と水素供給ステーションであれば、通常のガソリン以上の危険性があるといった徴候はない。

2.3 我が国における事故

高圧ガス保安協会が水素ガスの消費貯蔵所を対象とした保安教育用テキストを作成している。⁶⁾ その中で1953年から1995年までの水素が原因の事故に関して、件数、死者の数、負傷者の数がまとめられている。それらを第1～3図に示す。

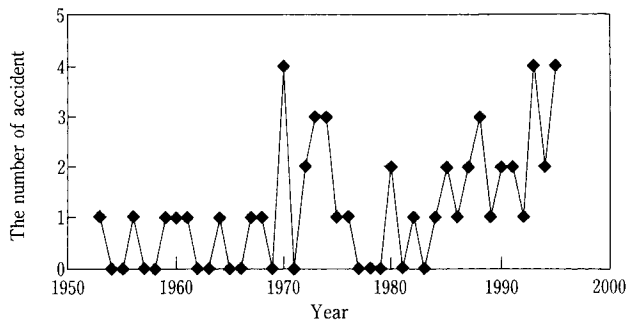
1953年には風船に詰める水素ガスを通気の悪い物置に置いていて、多数の負傷者を出す事故を起こしている。1960年代までは数年に1回の頻度で事故が発生していた。そして事故が起こると死者が出ていた。1970年代前半では事故件数は増加し、後半になると減少した。しかし1980年代以降では事故件数は増加している。1970年代前半以降、死者が出る事故は1972年をのぞき、発生していない。しかし1992年には石油精製工場において熱交換器からの水素漏洩により、死者10名の重大事故を起こしている。

3. 水素の安全に対する基本的原則

水素の物理的性質、化学的性質、熱的性質を理解し、適切なコード、標準等に従うならば、水素は安全に使用できる。過去50年間に工業分野において大量の水素が安全に、定常的に製造、貯蔵、輸送、使用されてきた。これらの実績が工業プロセス以外の分野にも適用できる。その安全に対する基本的原則は次の通りである。

3.1 火災の防止

次の3条件が重なると火災が起こる。



第1図 水素が原因の事故件数
Fig. 1 The number of accident caused by hydrogen

- ・ 燃焼可能な気体、蒸気 の存在
- ・ 空気、酸素のような酸化剤と燃料が発火可能な上限と下限の範囲内で混合した場合
- ・ 発火源の存在

これらの内、火災防止のためには2条件が取り除かれねばならない。まずは発火源となるものを取り除く。そして装置周辺の換気を充分に行って、水素と空気が燃焼可能な範囲内で混合しないようにしなければならない。

3.2 本質的安全設計

(1) 水素量の制限

水素量が増加するとコード類の要求事項が大きく変化する。事故を防止するためには、貯蔵水素や、取扱水素の量を必要最小限にとどめる必要がある。

(2) 危険性の排除

水素の量を必要最小限にとどめても、適切な換気、漏洩防止の設計と運転、潜在的発火源の除去を行わなければならない。

(3) 安全システム

危険な状態を感知する安全システムを付けなければならない。またこの安全システムは正常状態と異常状態の両ケースを想定したメンテナンスがなされていなければならない。

3.3 制 御

(1) 警報システム

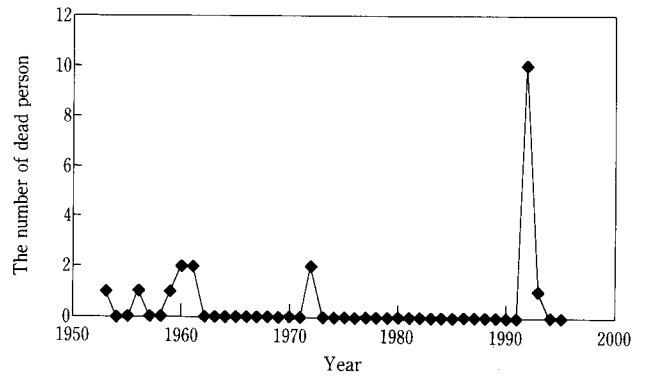
装置の異常状態、誤動作を検知し、視覚的に、聴覚的に警報を出せるシステムを付けなければならない。

(2) 定期的校正

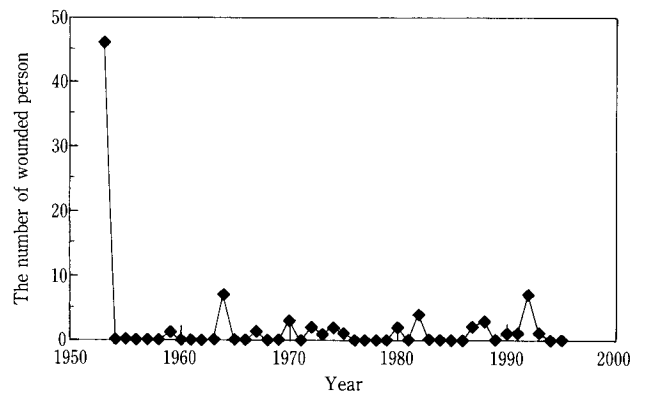
確実な計測器により制御機器を定期的に校正する必要がある。

(3) 流量制御

作業従事者と装置を保護するために、水素の貯



第2図 水素が原因の事故による死者の数
Fig. 2 The number of dead person in the accident caused by hydrogen



第3図 水素が原因の事故による負傷者の数
Fig. 3 The number of wounded person in the accident caused by hydrogen

蔵時、使用時等に装置の状態が変化しても対応できるための安全弁と流量制御機構を設けなければならない。

(4) 安全システム

危険を回避するために警報システムが作動した時には自動的に安全システムが動作しなければならない。手動操作時にもオーバーレンジにならないように自動的にリミット装置が動作しなければならない。

3.4 フェイル・セーフ設計

安全性を向上させるためにはフェイル・セーフ設計を積極的に導入しなければならない。特に水素プラントが大きくなれば運転も複雑になる。異常発生時に対応が遅れる可能性があるため、フェイル・セーフ設計は必須である。

潜在的に危険な状況を引き起こしかねない失敗を

しても従業員に対しては最も安全であり、装置を壊さないようにシステムの状態がなるように設計しておかなければならない。機器の故障により危険な状況になるのであれば、冗長系をつけておかなければならない。

3.5 訓練・教育

従業員に対する訓練・教育が重要である。過去の統計によると従業員の知識不足と不適切な操作によって多数の事故が起こっている。一般的には以下のことを教育する。

(1) 次のことを行うことによって、安全に水素を扱うことができることを教育する。

- ① 漏洩の防止
- ② 偶然による漏洩の検知と適切な処置の実施
- ③ 水素の滞留の防止
- ④ 発火源の除去

(2) 次の訓練・教育を行う。

- ① 水素を使った実地訓練で習熟しておく。
- ② 人間が処置できる内容とその限界を理解しておく。
- ③ 水素の取り扱い方法を教育する。
- ④ 水素が漏洩したときの緊急処置手順を教育する。
- ⑤ 標準、ガイドライン、基準を教育する。
- ⑥ 繰り返し、訓練・教育する。

(3) 次のことを盛り込んだ安全作業標準に従って作業を行わせる。

- ① 貯蔵、使用方法
- ② パージ方法
- ③ ガス・サンプリング方法
- ④ 警報システム
- ⑤ 換気の必要性
- ⑥ 火災の防止
- ⑦ 従業員の安全保護具
- ⑧ 緊急時の処置手順

4. リスクアセスメント⁷⁾

装置を建設する前に危険（リスク）を評価し、それに合致した対策、管理体制をとることが要求される時代になってきている。これがリスクアセスメントである。水素エネルギー・システムの設計、建設においても同様にリスクアセスメントが要求される。

リスクとは人間の生命、生産活動に対して不都合な事象が発生する不確かさの程度と、それによって発生した結果の重大さの程度の両方である。リスクは発生の頻度と被害の大きさの両方で、評価されるべきである。リスクアセスメントには次のような種々

の方法がある。

4.1 定性的評価法

(1) チェックリスト方式

チェックリストは評価の目的に合わせて準備された点検・確認項目をまとめた表である。評価する目的に合わせて所定の点検項目を抜け落ちなく評価する手段として、多くの産業分野で古くから使用されている。チェックリストの完成度が評価の質を決定するので、チェックリストの作成が特に重要である。

(2) 予備的危険度解析

1960年代後半からの米国の航空宇宙産業界を中心に使用されてきた。PHA (Preliminary Hazard Analysis) とも呼ばれている。設備、システムの計画段階、あるいは設計の初期段階に適用され、本格的な設計作業を開始する前に潜在危険の同定作業を行う。解析結果は設計、製作、建設の各段階での安全基準、安全対策立案のために使用される。

(3) FMEA

FMEA (Failure Mode and Effects Analysis) は1950年代から米国の航空宇宙産業界で使用され始めた方法である。現在では電子産業、機械産業、化学産業など、多くの分野で使用されている。この方法では設備やシステムを構成要素に分解し、その故障を想定する。そしてその故障が設備やシステムに与える影響を考察することによって、潜在している危険を抽出する。想定した故障、それにより発生した影響、その対応策をワークシートに記入して、まとめる。その検討結果を設備、システムの計画、設計にフィードバックし、安全性を確保する。

(4) HAZOP

HAZOP (Hazard and Operability Study) は英国のICI社が自社の化学プラントの安全性評価を行うために開発した方法である。この方法はプラントの計画、設計、建設、運転などの各段階に応じて、実施可能である。多くのプラントの設計段階で安全性を評価するために使われている。

HAZOPは、プラントの異常発生の原因とその結果について、逐一検討する。このため長時間の検討を要するが、プラントの潜在的な危険を見落とす可能性が極めて少ない手法である。

(5) What If 解析

この方法を米国のDu Pont社が最初に提唱した。設計者は「仮にこの機器が故障すれば、装置

はどのような動きをするだろうか」と考えながら装置の設計を進めている。またオペレータは同様なことを考えながら装置の運転を行っている。前述のような設計者、オペレータの日常的な発想をルール化したのが What If 解析法である。

4.2 定量的評価法

(1) 相対的危険度評価法

指標値を用いて、プラントを相対的に比較する方法を総称して AIChE (American Institute of Chemical Engineers) では相対的危険度評価法と呼んでいる。この代表的な方法は Dow 方式と呼ばれ、米国のダウケミカル社で考案された火災爆発指数を用いて危険度を相対的に評価する。日本の労働省通達「化学プラントのセーフティアセスメントに係わる指針」の第3段階で使用する評価もこの評価法に入る。

(2) FTA

FTA (Fault Tree Analysis) は米国国防省の委託を受けてベル・テレフォン研究所が1960年に開発した信頼性/安全性解析法である。確率値を用いて定量評価が行われるが、定性的評価も可能である。最初は宇宙航空産業界を中心に普及し始め、その後電気・電子産業、化学産業に広まった。1970年代には商業用原子力発電炉の安全性評価に適用された。

FTA においては設備、システムにおいて想定される“好ましくない事象”を解析対象におき、この事象を起こす要因を論理的に分析する。“好ましくない事象”をトップ事象として、論理的に分析された結果をフォルト・ツリーとして表現する。その要因ごとにその要因がおこる確率を割り当てる。そしてブール代数によりトップ事象である“好ましくない事象”が発生する確率を求める。

FTA は細かい解析が可能である。しかし解析に専門知識が必要であること、および他の方法と比較して解析に時間がかかると言った欠点がある。このため他の方法で網羅的な解析を行ない、その結果特に細密な解析が必要と判断される事象に適用するのが良い。

(3) ETA

ETA (Event Tree Analysis) は、事故の発端事象を出発点とする事故の進展過程を解析する方法である。事故の発端事象は他の方法で抽出される。この発端事象を起点に事故の進展状況とこの事故の進展に関係する設備の関係をイベント・

ツリーとして表現する。発端事象の発生確率、事故の進展に伴う設備の作動状況の確率を与えて、最終事象の発生確率を定量的に求める。ETA は FTA と合わせて実施されることが多い。

(4) C&C 解析

C&C 解析 (Cause and Consequence Analysis) は事故の引き金となる事象の発生原因とそれによる事故の進展状況を定量的に解析する方法である。事故の引き金となる事象の発生原因については FTA 相当の方法を用いる。また事故の進展状況については ETA 相当の方法を用いる。

(5) 人間信頼性解析

この方法ではマン・マシン・インターフェイスにおいて発生するヒューマン・エラーを対象に、ヒューマン・エラーから生じる異常の伝達過程を定量的に解析する。通常、他の網羅的な解析方法による結果において人的操作が重要であるといった結果が得られたときに実施する。

5. 水素に関する法律、標準

5.1 米 国

Department of Transportation (DOT) が水素の運搬に関して規制している。また Occupational Safety and Health Administration (OSHA) が工場内での水素の安全的取り扱いに関して規制している。

ASME の Pressure Vessel Code, NFPA50B のような標準はそれだけで規制力のあるものではないが、種々の標準に従って、連邦政府、州政府では規制を行っている。文献8に米国とカナダの水素に関連するコード、標準、ガイドラインが紹介されている。

International Standard Organization for Hydrogen Technology (ISO/TC197) が1990年に設立された。この機関の技術委員会が水素の製造、貯蔵、輸送、計測、使用等のシステム、デバイスの標準を作成している。

5.2 日 本

水素を使用するプラントの安全設計指針については高圧ガス保安法が主体であり、必要に応じて消防法、労働安全衛生法が参考にされる。現状では安全設計指針としてまとまったものはない。燃料電池自動車に水素を供給する水素ステーションについては設置地域によって建築基準法により水素貯蔵量の規制値がある。

高圧ガス保安法に基づく一般高圧ガス保安規則、

コンビナート等保安規則において、水素を含む可燃性ガスの安全面での規定が定められている。一般高圧ガス保安規制においては次のとおりである。

(1) 火気取扱設備に対する保安距離

可燃性ガスの製造設備はその外面から火気取扱設備まで8 m以上、離さなくてはならない。また漏洩した可燃性ガスの火気取扱設備への流動を防止する設備を設けなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項3号)

(2) 他の可燃性ガス設備、酸素設備に対する保安距離

可燃性ガス製造設備の高圧ガス設備はその外面から他の可燃性ガス製造設備の高圧ガス設備に対して5 m以上、酸素製造設備の高圧ガス設備に対して10 m以上離さなくてはならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項4号)

(3) 他の可燃性ガスの貯槽、酸素の貯槽に対する保安距離

可燃性ガスの貯槽はその外面から他の可燃性ガス貯槽、または酸素の貯槽に対して、1 m以上、またはこれらの貯槽の最大直径の1/4のいずれか大きい距離を離さなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項5号)

(4) 可燃性ガスの表示

可燃性ガスの貯槽には貯槽の直径の1/10以上の幅で赤色塗料を塗り、貯蔵ガス名を表示しなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項6号)

(5) 可燃性液化ガス貯槽の防液堤

貯蔵能力が1000トン以上の貯槽の周囲には漏洩時の流出を防止する防液堤を設けなければならない。またこの防液堤内には当該設備の付属設備以外を設置してはならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項7号、8号)

(6) 可燃性ガスが滞留しない構造

可燃性ガス製造設備を設置する部屋は、可燃性ガスが滞留しない構造でなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項9号)

(7) 気密な構造

可燃性ガスのガス設備は気密な構造でなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項10号)

(8) 安全弁、破裂板の放出管の開口部の位置

可燃性ガスの貯槽に取り付けた安全弁、または破裂板の放出管の開口部は、地面から5 mの高さか、もしくは貯槽の頂部から2 mの高さのい

ずれか高い方であって、周囲に着火源がない所に設けねばならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項20号イ)

(9) 可燃性ガス低温貯槽の外圧による破壊の防止対策

内圧が外圧よりも低くなっても、可燃性ガス低温貯槽が破壊しないように措置を講じなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項21号)

(10) 可燃性ガス低温貯槽の液面計

液面計を設けなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項22号)

(11) 緊急遮断装置

可燃性ガスの貯槽には当該貯槽の外面から5 m以上離れた位置から操作のできる緊急遮断装置を設けなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項25号)

(12) 防爆構造

可燃性ガス設備の高圧ガス設備に係わる電気設備は防爆構造でなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項26号)

(13) 可燃性ガス漏洩検知器、警報装置の設置

可燃性ガスが滞留するおそれのある場所にガス漏洩検知器と警報装置を設置しなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項31号)

(14) 貯槽の支柱の温度防止装置

可燃性ガスの貯槽の支柱には温度上昇の防止処置をしなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項32号)

(15) 静電気除去装置

可燃性ガス製造設備に生ずる静電気を除去する装置を講じなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項38号)

(16) 防消火設備

可燃性ガス製造設備には防消火設備を設けねばならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項39号)

(17) 可燃性ガスの廃棄

火気取扱場所、引火性・発火性物質の堆積場所等以外の通風の良い場所で、少量ずつ大気中に廃棄しなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第62条1項2号)

なお一般高圧ガス保安規則の第7条に「圧縮天然ガススタンドに係わる技術上の基準」が定められている。燃料電池自動車用酸素ステーションにも同様な基準が定められるものと思われる。

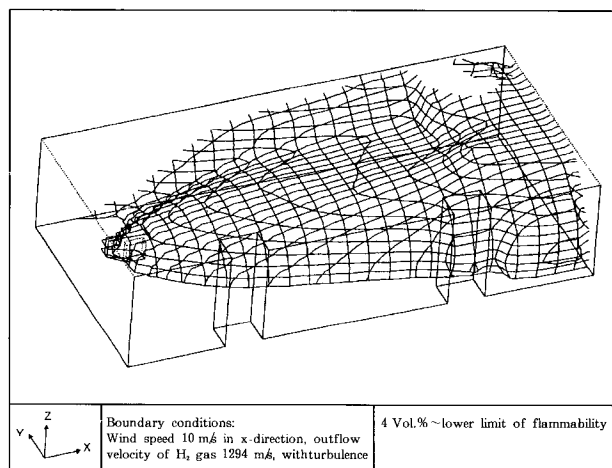
6. 水素の流れ解析

近年流れの数値解析技術が大きく進歩し、水素漏洩時の流れ解析が行われるようになった。例えば D.Schmidt 達⁹⁾はビルディングの間に設置された貯蔵タンク、パイプから水素が漏洩した時の水素と空気の混合状態を数値解析し、第4図に示すような爆発下限界4%の濃度分布を求めている。このように水素漏洩時の安全性を予測するために、流れの数値解析技術が有力な手段として使用できる。

7. HHOG の安全性

当社では固体高分子電解質膜を使って水電解により水素を発生させるオンサイト型水素発生装置 HHOG (High-purity Hydrogen and Oxygen Generator) を半導体工業、化学工業、発電所向けに納入してきた。^{10,11,12)}

この HHOG についてトップ事象として“水素と酸素の混合および爆発”とした場合の HHOG の



第4図 4%等濃度線図

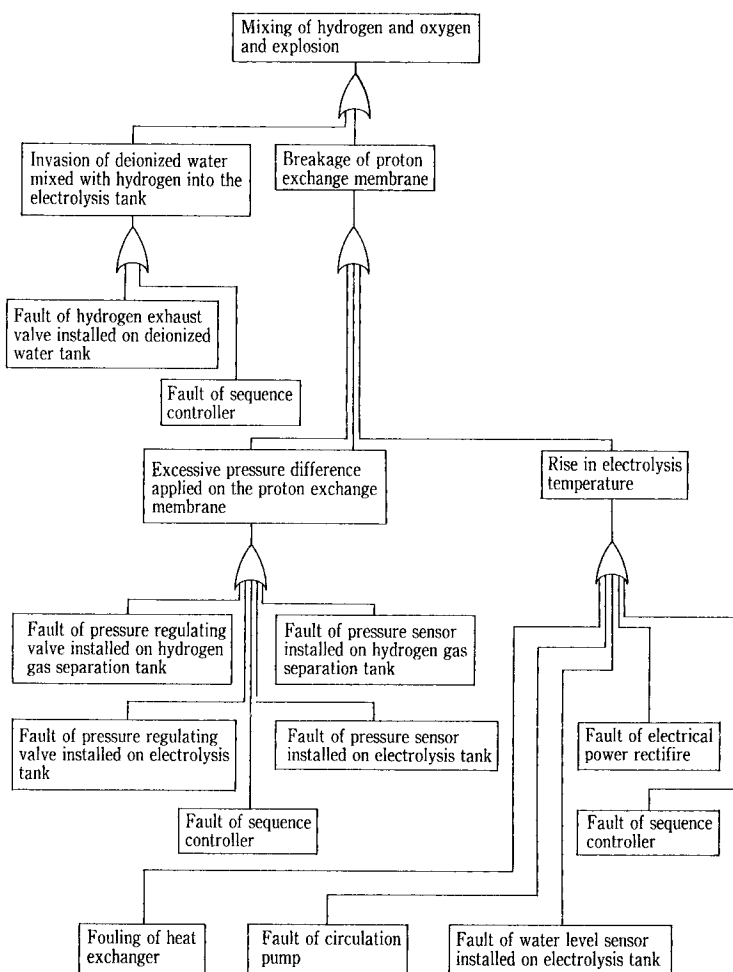
Fig. 4 4 volume % iso-surface

Fault Tree 図を第5図に示す。水素と酸素を防止するために第5図の Fault Tree に従って、HHOG では以下の安全対策がなされており、半導体工場、発電所等において安全に連続運転されている。

水素ガス分離タンクで水素と分離された純水は純水循環ラインに戻される。戻される純水中には水素の非常に小さな気泡が含まれている。このため純水循環ラインに戻す手前にスクラバーを設けて純水中に溶け込んだ水素の気泡を除去する。

電解モジュール中の固体高分子電解質膜は水素と酸素の隔壁の役割を果たしており、固体高分子電解質膜が破損すると、水素と酸素は混合する。このため、水素と酸素の差圧は固体高分子電解質膜が破損しない範囲内で常に一定に保たれている。この差圧は電解タンクと水素ガス分離タンクに取り付けられた圧力調整弁の開度を調整することによってコントロールされる。これらのことから、酸素中水素濃度が爆発下限界に達していないことが常に水素濃度計により監視されている。

純水が供給されていない電解モジュールに通電すると冷却が不十分であるため、固体高分子電解質膜が焼損する。このため常に電解モジュールが水没するように電解タンク内の水位はある一定の範囲内に保たれている。また電解モジュールの陽極側に供給される循環純水ラインの純水流量は一定以上流れていることが常に



第5図 HHOG のフォルト・ツリー

Fig. 5 Fault tree of HHOG

監視されている。

循環純水の冷却が熱交換器において不十分であると電解温度が上昇する。そして固体高分子電解質膜の強度が低下し、破損する。このため常に電解温度は一定温度になるようにコントロールされている。

なお水素と酸素の混合等の異常事態が発生した時には即座に電解モジュールへの電流供給は停止される。そしてすべてのバルブは安全側に動作し、HHOGは運転を停止する。また水素ガス分離タンクと配管から大気空間に漏洩した水素は即座に検知され、電解とHHOGの運転は停止される。

むすび

水素エネルギーは地球環境問題、資源枯渇化問題を解決するクリーンエネルギーとして期待されている。来世紀初頭には燃料電池自動車、家庭用燃料電池が我々の生活の中で使用されると予想されており、現在開発が精力的に進められている。エネルギーの安全性は重要な課題である。我々、人類は自動車用燃料の歴史の中でガソリンの安全な取り扱い方法を学んできた。水素エネルギーもこのような形で社会的に受け入れられるためには、従来の化石燃料と同様な安全な取り扱い方法を確立していく必要がある。一般的には「水素は危険なガスである」というイメージがある。しかし以上で述べたように安全性を確保できる水素関連装置の設計法、使用法を確立することによって安全に水素エネルギーを使用できると考えられる。

当社は固体高分子電解質膜を使ったオンサイト型水素発生装置(HHOG)を半導体工業、化学工業、発電所向けに納入してきた。このHHOGは燃料電池自動車用水素ステーションの水素発生装置として

使用される。このように来る水素エネルギー社会において、HHOGが重要な役割を担うと期待される。半導体工場等で1年間以上、安全に連続運転された実績をベースにして、より安全性の高い水素エネルギーシステム用HHOGとするように努めていく所存である。

[参考文献]

- 1) 多井勉ほか, 神鋼パンテック技報, Vol.42, No.2 (1998), p.2
- 2) 多井勉ほか, 神鋼パンテック技報, Vol.43, No.1 (1999), p.31
- 3) 花田卓爾, 低温工学, Vol.15 (1980), p.128
- 4) Addison Bain, Wm.D.Van Vorst, *Int.J.Hydrogen Energy*, Vol.24 (1999), p.399
- 5) Directed Technologies, Inc., DOE/CE/50389-502, May 1997
- 6) 兵庫県商工部計量保安課監修 社団法人兵庫県高圧ガス保安協会編集 水素ガスの安全な取り扱い (第2次改訂版, 平成8年)
- 7) 上原陽一, 小川輝繁監修 防火・防災対策技術ハンドブック 株式会社テクノシステム発行 (1994年, 東京)
- 8) Sourcebook for Hydrogen Applications Contributed by A.Bain, J.A.Barclay, T.K.Bose, F.J.Edeskuty, M.J.Fairlie, J.G.Hansel, D.R.Hay, M.R.Swain, J.M.Ohi and C.E.Gregorie Padro Hydrogen research Institute and National Renewable Energy Laboratory, 1998
- 9) D.Schmidt, U.Kruase and U.Schmidtchen, *Int.J. Hydrogen Energy*, Vol.24 (1999), p.479
- 10) 廣瀬潤ほか, 神鋼パンテック技報, Vol.40, No.2 (1996), p.48
- 11) 三宅明子ほか, 神鋼パンテック技報, Vol.41, No.1 (1997), p.55
- 12) 平井清司ほか, 神鋼パンテック技報, Vol.42, No.1 (1998), p.61

連絡先

多井 勉 (技術士・機械部門)	技術開発本部 研究開発部 第1研究室 室長 TEL 078-992-6525 FAX 078-992-6504 E-mail t.oi@pantec.co.jp	豊島 学	技術開発本部 研究開発部 第1研究室 TEL 078-992-6525 FAX 078-992-6504 E-mail m.toyoshima@pantec.co.jp	石井 豊	技術開発本部 研究開発部 第1研究室 TEL 078-992-6525 FAX 078-992-6504 E-mail u.ishii@pantec.co.jp
廣瀬 潤	UC事業室 担当課長 TEL 078-232-8100 FAX 078-232-8110 E-mail j.hirose@pantec.co.jp				