

大規模製造現場から見た水素の安全性

佐藤 栄一

昭和電工(株)大分工場製造部長兼

太平洋液化水素(株)工場長

大分市大字中ノ州2番地

Safety Control for Large Scale Liquefied Hydrogen Production Plant Site

Eiichi SATO

Manufacturing Director, Oita Works, Showa Denko K.K.

2 Nakanosu, Oita

Liquefied hydrogen is mainly utilized for propellant of the space rocket in Japan. However its mass consumption is expected as a clean energy, a high purity gas and a extremely low temperature refrigerant. In this report industrial production scheme and safety control for the liquefied hydrogen plant are described from the writer's experience. Improvement of the safety control will be required more and more on a large quantity of hydrogen handling.

1. はじめに

水素は還元剤として化学反応に使用されると共に、最近の地球環境問題からクリーンエネルギーとしての利用が期待されている。その物理的性質から従来大半がガスとして利用されてきたが、大量消費のためには液として取り扱う方が輸送等で望ましい。我が国では液化水素はこれまで宇宙開発用ロケットの推進薬としての利用に限られていたが、国のWE-NET計画を代表として民生用への展開が進められている。

当社は大分石油化学コンビナートの一角に位置し、液化水素の製造を行っている。大量の液化水素を取り扱う立場から、現場の安全管理について紹介する。

2. 水素の物理的性質

ガス水素の主な物理的性質、液化水素及び工業的に大量に使用されている可燃性液化ガスの物理的性質を表1及び表2に示した。この中から水素に特徴的で、安全管理上重要と考えられる観点からその特性を以下に簡単に述べる。

2.1 オルソ水素及びパラ水素

水素を液化する上で重要な要素の一つにオルソ・パラ

水素転位がある。2原子の水素分子は2つの陽子から成り、それぞれの陽子は自転しているが、その2つの陽子の回転方向が同一のものをオルソ、逆のものをパラ水素と称する。オルソ水素とパラ水素の割合には温度に依存する平衡関係がある(図1参照)。常温のガス水素はオルソ75%、パラ25%であり、これを特にノルマル水素と称する。平衡状態では低温になるほどパラ水素の割合が増加し、20°Kではパラ水素99.8%となる。平衡に達するには長時間を要するため、常温の状態のガス水素をそのまま液化するとノルマル水素の成分比で液化水素となり、その後時間の経過と共にオルソからパラへの変換が進行する。この変換は水素の沸点で523J/gの発熱を伴い、これが液化水素の蒸発潜熱446J/gより大きいため、ノルマル水素のままでは酸化ロスが増加することになる。このため工業的液化装置では、液化の過程で酸化鉄などの変換触媒の中を原料水素を通過させてオルソ・パラ変換を促進させている。

2.2 液化水素の密度

パラ液化水素の密度は70.799g/Lである。水に比べて同一容積で液化水素は約1/14の重さである。逆の見方をすれば、大気圧のパラ水素1gの容積は14.128ccとなり、水1gの1ccに比較して非常に高い液体といえる。

2.3 熱膨張

液化水素の熱膨張は大きい。液化水素の低温における蒸気圧と液密度の関係を表3に示した。密閉容器に液化水素を充填した場合、外部よりの侵入熱によって一部の液化水素が蒸発して圧力上昇すると共に、液の温度も上昇し液は膨張する。膨張比の大きい液化水素を容器に充填する場合には、初期の充填量に十分な配慮が必要である。

2.4 燃焼・爆発性

表1、表2に水素の主な燃焼特性及び他の可燃性ガスとの比較を示した。水素ガスは非常に燃え易い気体で、空気または酸素とは広い範囲に渡って可燃性混合気を形成する。その濃度範囲を燃焼範囲(爆発範囲)と呼ぶが、水素ガスは全ガス中でアセチレンに次いで広い。窒素や二酸化炭素などの不活性ガスを添加すると燃焼範囲は狭くなるので爆発防止対策としては有効である。また燃焼範囲の中で燃焼速度が音速以上になり、衝撃波を伴った燃焼が起こって大きな災害を伴う危険性のある濃度範囲を爆轟範囲と呼ぶが、この範囲が広いのも水素の特徴である。

また他の可燃性ガスと比べると発火温度は比較的高いが、最小着火エネルギーが約1/10小さいため静電気火花でも発火し易い。水素が空気中に漏れると、静電気火花で着火または爆発が起こる可能性は非常に高いので、細心の注意が必要である。

3. 液化水素製造プラント

3.1 液化水素製造法

水素の工業的製造法はアンモニア合成、メタノール合成、都市ガス製造、石油精製、石油化学の各工業とともに発達してきたが、規模・地域などの条件に応じて採用プロセスが選定されている。詳細は他報に譲るが、弊社

表1 水素ガスの物性

項目	単位	数値	
密度 (1atm, 273.15K)	kg/cm ³	0.089	
比容積	m ³ /kg	11.127	
臨界点	圧力	atm	12.98
	温度	K	33.2
定圧比熱 (1atm, 273.15K)	kcal/(kg·K)	3.39	
定容比熱 (1atm, 273.15K)	kcal/(kg·K)	2.41	
粘度 (1atm, 288.15K)	poise	8.66x10 ⁻⁵	
熱伝導度 (1atm, 280K)	cal/(cm·s·K)	41.1x10 ⁻⁵	
圧縮係数 (1atm, 273.15K)	—	1.001	
燃焼熱	kcal/kg	33,900	
最高炎温度	°C	2,129	
燃焼範囲	空气中	vol%	4.1~74.2
	酸素中	vol%	4.65~93.9
イナートガス存在下の燃焼下限 ¹⁾	二酸化炭素	vol%	9.0H ₂ 以下
	窒素	vol%	5.7H ₂ 以下
爆轟範囲	空气中	vol%	18.3~59.0
	酸素中	vol%	15.0~90.0
発火温度	空气中	°C	580
	酸素中	°C	560
最小着火エネルギー	空气中	mJ	0.019
	酸素中	mJ	0.007

注1) 大気圧、空气中における不燃性ガス形成の限界

表2 液化水素、LNG、液化エチレンの物性比較

項目	単位	液化水素	LNG	液化エチレン	
凝固点	K	13.8	90.6	104	
沸点	K	20.3	111.7	169.3	
融解熱	cal/g	13.9	14	28.6	
蒸発熱	cal/g	106.5	121.9	115	
密度	液体	g/L	71	42.5	808
	気体	g/L	0.08	0.72	1.14
体積膨張比	—	865	650	490	
爆発限界	空气中	vol%	4~74	5~15	2.7~36
	酸素中	vol%	4~94	5~61	2.9~80
最小着火エネルギー	mJ	0.02	0.3	0.3	

では石油化学のエチレン製造プラントで発生する副生ガスをその原料として液化水素の製造を行っている。

液化水素の製造は①水素精製工程、②オルソ・パラ変換工程、③液化工程で構成される。

① 水素精製

原料水素ガス中にあるメタン・窒素等の不純物は、いずれも水素の液化温度では固体となる。プラント運転に

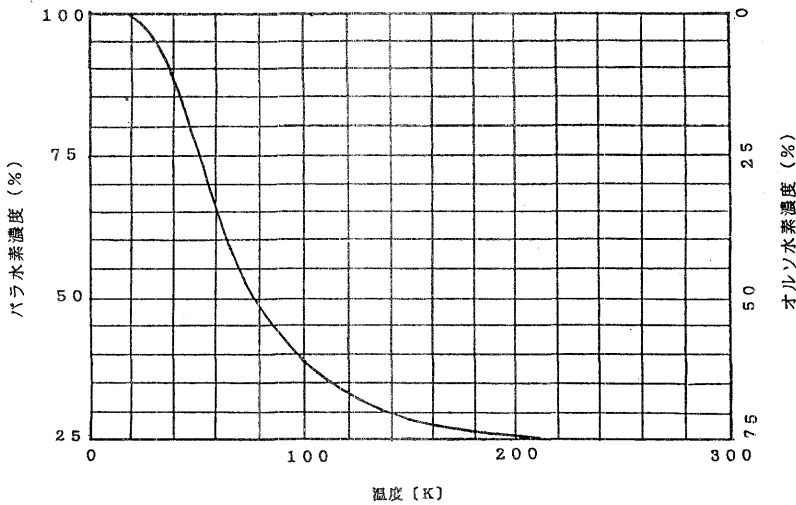


図1 平衡温度におけるパラ水素濃度

においてはバルブ・配管等の閉塞トラブルの原因となるので、不純物合計で1ppm 以下になるよう精製する。精製方法は通常ゼオライト等を吸着剤とする吸着法 PSA (Pressure Swing Adsorption)が多く使われている。ただ PSA のみでは精製した水素ガス中の不純物を 1ppm 以下とするのは困難なため、更に吸着剤を液体窒素で冷却した低温吸着法を併用している。この PSA での水素回収率は 80~85%であり、その分だけ大きい水素発生装置を用意すると共に、PSA からブリードされたガスの有効利用策を考えておく必要がある。

② オルソ・パラ変換

2. 1項で記述したが、オルソ水素からパラ水素への転換時に液化に必要な熱量以上に発熱がある、貯蔵時の熱バランス改善のため、酸化鉄等の触媒に通じることで強制的にオルソからパラへの変換を行う。この変換は冷却用熱交換器の中に O/P 触媒を充填して連続的に変換する方式が採用されている。触媒は塩素・硫化水素等の不純物により永久被毒を受けない限り、永久的に使用できる。この点からも原料水素ガス中の不純物は十分除去しておく必要がある。

③ 液化

空気など大部分のガスは等エンタルピー膨張をさせた場合温度低下を招く(ジュール・トムソン効果)が、水素の特性としてこの効果が現れるためにはある程度温度が低くなければ起らない。これをジュール・トムソン効果の逆転と呼んでいる(図2参照)。即ち水素ガスを

表3 液化水素の圧力、温度、密度換算 (100%パラ飽和水素)

平衡温度 K	蒸気圧 Kg/cm ²	液密度 g/L	
13.30	0.072	77.0	三重点
15.00	0.137	76.0	
17.00	0.336	73.2	
19.00	0.695	71.1	
20.27	1.033	70.8	沸点
22.00	1.667	68.7	
24.00	2.698	65.0	
26.00	4.114	62.3	
28.00	5.987	59.0	
30.00	8.388	53.9	
32.00	11.413	46.0	
32.98	13.183	31.4	臨界点

液化するためには予めジュール・トムソン効果の現れる温度まで高圧のガスを冷却しておく必要があり、このために液体窒素などの冷却剤を使用するか、膨張タービンによって寒冷を得る方法が採用されている。

工業的には以下の3つの冷凍サイクルのいずれかを利用して液化が行われる。

- イ) ジュール・トムソン効果と予冷を併用する方法(リンデサイクル)
- ロ) ヘリウム冷凍機により水素凝縮温度を生成し、これにより水素ガスを液化する方法(ヘリウムブライトンサイクル)

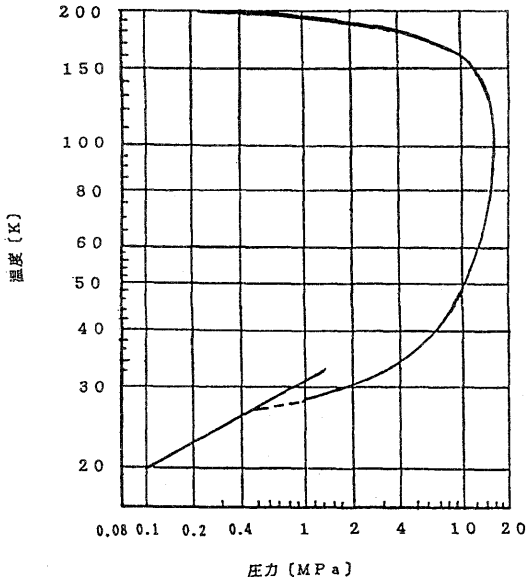


図2 ジュール・トムソン逆転温度

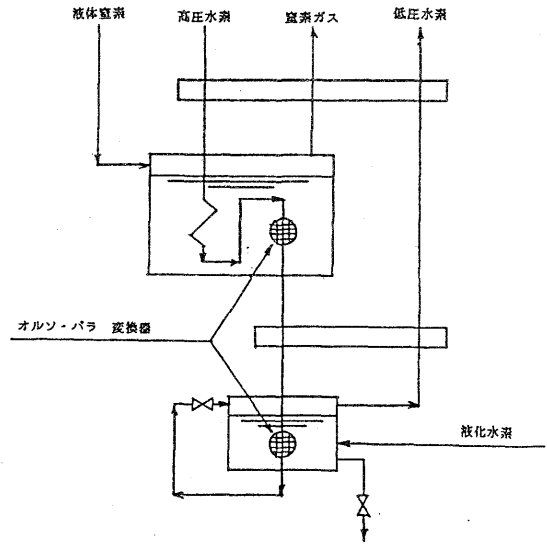


図3 シンプル・リンデ法水素液化装置

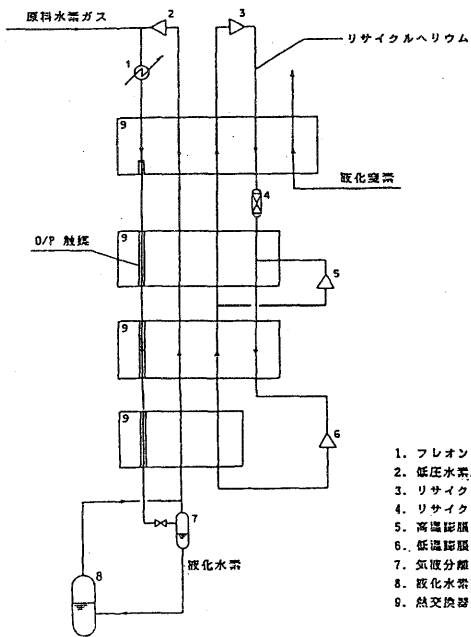


図4 ヘリウム・プライトン法水素液化装置

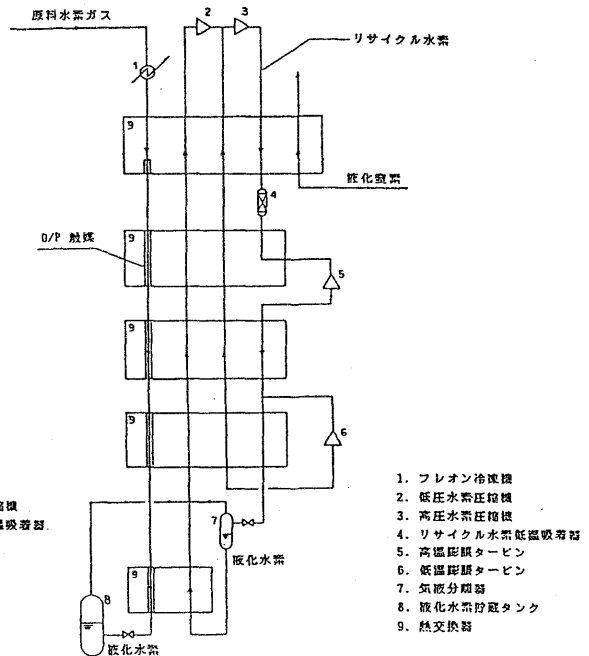


図5 水素クロード法水素液化装置

1. フレオン冷凍機
2. 低压水素圧縮機
3. リサイクルヘリウム圧縮機
4. リサイクルヘリウム低温吸着器
5. 高温膨脹タービン
6. 低温膨脹タービン
7. 気液分離器
8. 液化水素貯蔵タンク
9. 熱交換器

1. フレオン冷凍機
2. 低压水素圧縮機
3. 高压水素圧縮機
4. リサイクル水素低温吸着器
5. 高温膨脹タービン
6. 低温膨脹タービン
7. 気液分離器
8. 液化水素貯蔵タンク
9. 熱交換器

表4 我が国の液化水素プラント

スタート年	能力 kL/d	企業名	設置場所	液化法	原料水素
1978	17.5	岩谷瓦斯(株)	尼崎(兵庫)	Heプライトン	食塩電解
1987	20.4	太平洋液化水素(株)	大分(大分)	H ₂ クロード	エリオガス

ハ) 水素膨張タービンとジュール・トムソン効果との併用により液化する方法 (水素クロードシステム)
 それぞれのプロセス概念を図3～図5に示した。リンデサイクルは単純なプロセスであるが、効率的にあまり高いものが望めないため、現在では小型プラント向けに限られている。ヘリウムブライトンサイクルは不活性ガスのヘリウムを使用するので設備上安全対策が軽減できる反面、高価なヘリウムガスを主冷媒とするため、運転上ヘリウムガスのロス防止のための配慮が必要となる。また水素の過冷却により水素凝固点を越す恐れもあり注意が必要である。水素クロードサイクルは機器数が3法の中で最も多いが、水素液冷媒を使用するため機器としては小型化できる。また水素の凝固の問題も回避できる。主冷媒が水素のため原料ガスとの置換が容易で、起動・停止が容易に行え、また効率の良い小型タービンの開発などによりシステムとしての効率のアップも図られてきたため、大型液化プラントに採用されている。

3.2 世界の液化水素プラントの概要

表4の我が国のの液化水素製造プラントの一覧を示した。世界で稼動している最大の液化装置は30トン/日で、一基当たりの最大規模は、250トン/日が限度と言われている。これに対して現存する我が国の液化装置はその需要が限定されていたこともあり、最大で1.4トン/日と中規模のものである。

4. 液化水素の貯蔵・輸送

4.1 貯蔵

液化水素のタンクは、大気圧における沸点が -25.3°C と低いため、タンク断熱層中に空気が混入した場合、空気の液化・酸素富化等による事故の危険性があるため、通常地下タンクは建設されない。世界最大の貯槽は米国ケープケネディー・ロケット打ち上げ基地の球形 3400m^3 タンクである。

タンク材料としてはアルミニウム、ステンレス材が使用される。断熱方法はその構造の差異により、(a)パーライト真空断熱、(b)多層巻真空断熱、(c)パーライト断熱などがある。要求性能としては、中型以上のタンクで気化ロスが0.05%/日以下とするのが一般的である。

侵入熱によって気化した水素ガスは、冷熱と共にプラントで再液化して回収するのが経済的であるが、不純物の混入が考えられるため、回収方法・回収先などに十分な配慮が必要である。

4.2 輸送

液化水素の輸送容器についても侵入熱に対する対策が重要であり、貯蔵タンクと同様の使用で製作されている。我が国の実用輸送手段は最大18kLのタンクローリーで、これが道路交通法の限界である。欧米では道路上では50kLローリー、42kLコンテナ、その他鉄道貨車、パージなどの実績がある。今後液化水素がエネルギーとして

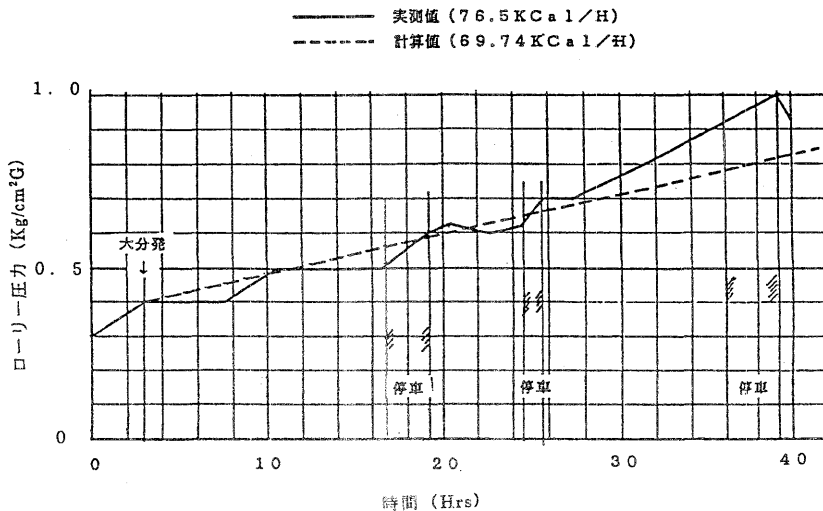


図6 ローリーの輸送時間と圧力上昇

大量使用されるようになると専用船も必要となる。検討は進められているが建造の実績はまだない。貯槽からの移充填は、現在圧力差とヘッド差を利用して行われているが、液化水素が大量に取り扱われるためには信頼性の高いポンプの開発も今後の課題の一つである。

なお侵入熱による影響の実績として、弊社大分工場より片道 1,600km を約 40 時間かけて宇宙開発用にローリー輸送しているが、その圧力上昇の一例を図 6 に添付した。陽気の安全弁の設定圧力が 2Kg/cm²G であるので、約 100 時間は問題ないと推定する。

5. 液化水素の用途

我が国の水素の出荷量は 1996 年実績で約 2 億 Nm³ である。これに加えて純度の如何を無視すると、例えば石油精製工場では約 220 億 Nm³ を自家消費していると推定され、その他の工業での自家消費分を考えるとその使用量は膨大な量に上る。これに比較して液化水素の出荷量は現状年間約 3～5 百万 Nm³ であり、量的には極め

て僅かである。我が国の液化水素の現在の用途はほとんどが宇宙開発用で、最近その純度の高さから電子工業での利用が広がりつつある。一方北米・ヨーロッパでは化学工業原料・油脂産業・食品工業・電子工業・宇宙開発等に幅広く利用されている。

6. 工場における安全管理

6.1 法規

液化水素の製造を工業的に行う場合、我が国には多くの関連法規があり、これを遵守せねばならない。各法規の目的とすることから整理すると図 7 (全てを網羅してはいないが) のように大別できる。特に点線で囲った 4 つの法律は、保安 4 法と称して化学工場の運営上基本となる法律である。

上記の法規の中で、液化水素製造上最も関係あるものは高压ガス保安法である。本法は昭和 26 年に高压ガス取締法として制定された。何回かの大きな改正を経た後、平成 9 年 4 月に最近の技術の進歩、自主保安活動の進展、

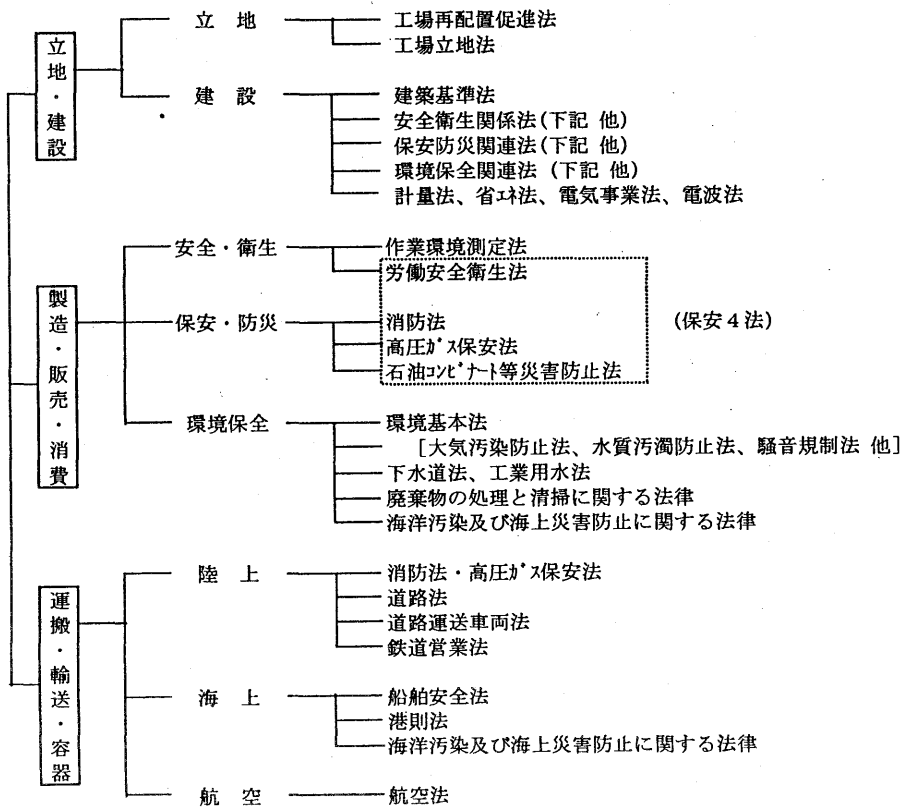


図 7 液化水素生産・販売などに関連した法律

規制緩和の促進、経済の国際化などを反映して全面的に見直しが行われ、名称も時代に適合すべく取締法から保安法へと変更し施行された。特に実務上は国際化への対応で、計量法の改正に伴い国際単位系(SI 単位)が導入され、ハード・ソフト両面で様々な対応を迫られることになった。これにより高圧ガスの定義も改正され、従来の圧力の単位が Kg/cm^2 から Pa (パスカル)に、エネルギーの単位がカロリーからジュールに変更された。

高圧ガス保安法は液化水素に関する製造、販売、貯蔵、移動、取扱、消費、ならびに設備、容器の製造及び取り扱い、安全確保の措置などを規制している。但し、現在は利用が限られているためか、液化水素としての特別な規制・基準は皆無に等しく、可燃性液化ガスの一種として条文を準用すればよい。高圧ガス保安法関連法令体系を「高圧ガス保安法解説」より引用して図8に示した。詳細については法令集を参照願いたい。

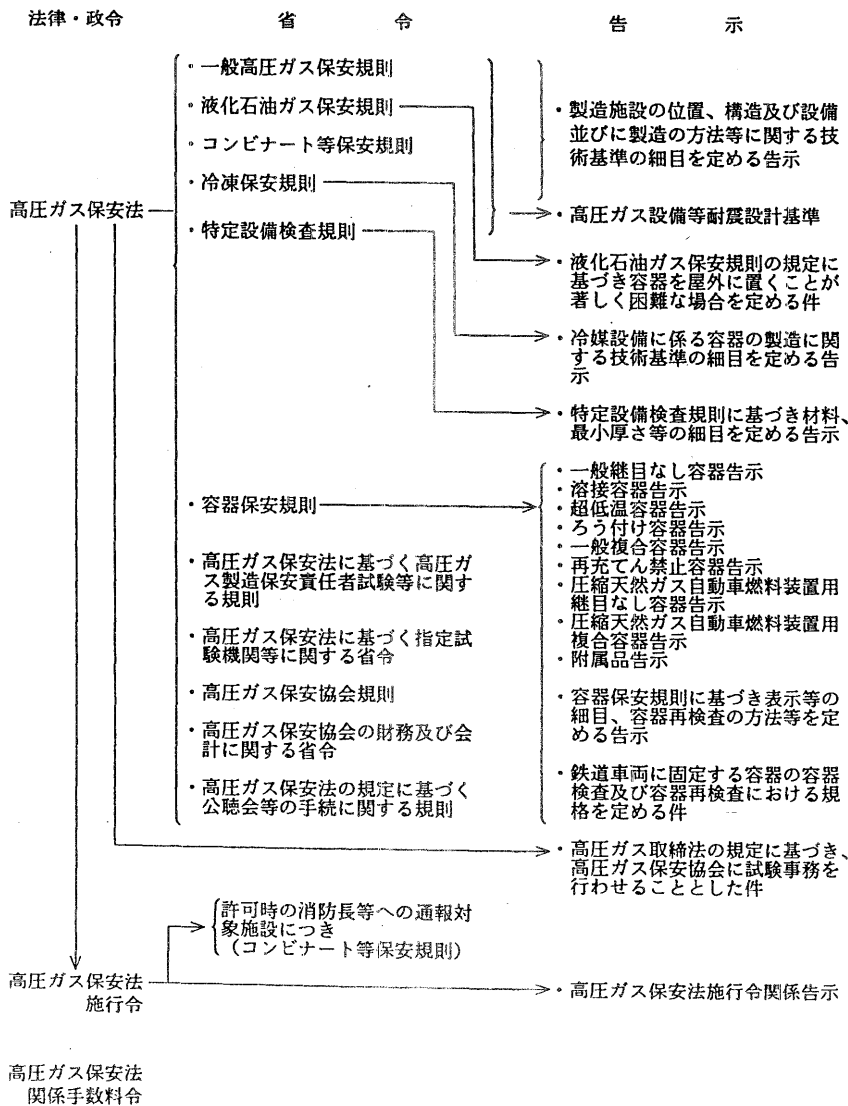


図8 高圧ガス保安法関連法令体系

法律の考え方も最近では変わってきている。従来一律取締まり型の規制であったため、事業者が保安の向上に一生涯懸命努力しても報われない側面を持っていたが、事業者の自己責任原則を重視し、高い水準の保安体制を確保しているものに対しては、規制を緩和するインセンティブを付与するという自主保安誘導型の規制へと転換が図られつつある。

6.2 液化水素の特性による安全上の配慮

前述の法規に従う規制にも含まれる部分もあるが、液化水素の特性を考慮した安全上の配慮点を以下に述べる。

① 無色・無味・無臭で毒性なし

人間の感覚では感知できないガスである。プラントでの漏洩に対してはガス検知器を適正に配置し、漏洩の早期発見に努める必要がある。

また設備の開放点検時には酸素欠の恐れがあるため、可燃性ガスのページと器内の酸素濃度の確認を行わねばならない。

② 極低温 (-253℃)

断熱が不十分であると蒸発ロスを招くのは当然であるが、設備上は特に配管及び機器の接続部には特別な工夫がされている。

殆どの物質の凝固点以下の温度であるため、不純物の混入によりバルブなどでの閉塞トラブルの恐れがあり、不純物の管理は厳しく行わねばならない。弊社では定期点検後のスタート時には系内をまず 0.1Torr まで真空に引き、漏れのないことを確認後、水素置換により不純物を追い出す操作を行うが、不純物濃度を 1 ppm 以下とすることを基準としている。

また注意せねばならないのは、機器を点検のためホットアップする時である。特に長期間使用する貯槽の開放時、固化した不純物が加熱により気化する際に水素ガスに蒸発混入し爆鳴気を形成する恐れがある。

断熱が不十分な場合、装置の外部でも空気の液化を招き、下記④項で述べるように思わぬ災害の原因となる恐れがある。よって断熱方法・断熱剤の選定にも注意が必要である。

液への直接の接触または断熱していないパイプに触れることによる凍傷の危険性があるので、保護具の着用が必要である。

③ 分子が小さいので漏れ易い

水素を取扱う設備はできるだけ屋外設置が望ましい。分析機器などでやむを得ず屋内に水素を導かねばならない時は、ガス検知器、酸素分析計などの漏洩検知・警報装置を常設する。

設備の起動・停止時には冷却・加温操作を行わねばならないが、急激に温度変化させると配管・機器の収縮・膨張現象が局部的に発生し、接続部の漏洩の原因となるので冷却・加温速度管理は重要である。

④ 液漏洩により空気の液化が起こる

図9に大気圧下での窒素-酸素の気液平衡線図を示してあるが、空気の液化が起こると凝縮液中の酸素濃度は約 50%と酸素富化側になり、災害発生のポテンシャルが高くなる。

⑤ 冷たいガスは空気より重くなる

水素ガスは通常上方へ拡散するが、液化水素漏洩直後のガスは下方で滞留する可能性がある。拡散実験の結果もあるが、ガスとの接触を促進する観点からプラントは砕石敷とするのが望ましいとされている。

⑥ 燃焼範囲が広い

一般の可燃性ガス同様火気の管理には格段の配慮が必要である。

⑦ 最小着火エネルギーが他の可燃性ガスより 1桁小さい

静電気により容易に着火する恐れがあるので、各機器・充填容器には必ずアースを施さねばならない。特に配管の接続部や輸送容器との接続部はバッキンの存

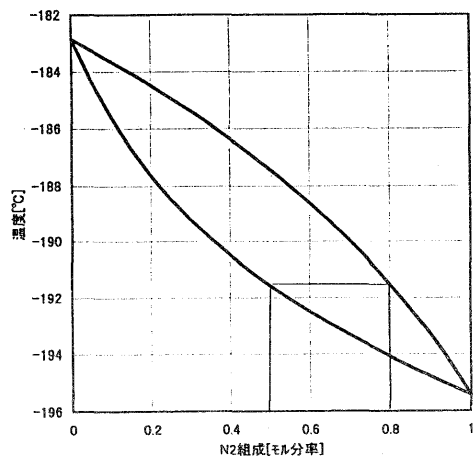


図9 N₂ - O₂気液平衡線図(1atm)

在により導通が阻害される可能性があるので銅板などの導体の接続を忘れてはならない。

また取扱者には導電性の作業服・作業靴などを着用させるが望ましい。

水素ガスを放出するベントスタックでは雷などの自然現象で容易に着火する恐れがある。逆火防止用の設備的配慮と共に、常時窒素などの不活性ガスを導入しておくがよい。一旦着火しても水素の火炎は無色で肉眼で判別しにくいいため、弊社ではベントスタックの先に温度計を常設して火災の検知を行っている。

⑧ 液の熱膨張が大きい

特に輸送時間問題となる。高圧ガス保安法では最高充填可能量は容器の90%である。液化水素の場合輸送中の侵入熱による圧力上昇につれて液密度が減少(表3参照)し容積が増える。場合によっては容器内が液フルとなり、安全弁を作動させて災害につながる恐れがあるので、充填時は輸送時間などを充分考慮の上、充填量を決めねばならない。

7. おわりに

液化水素はその特性からA) クリーンなエネルギー源、B) 高純度ガスとしての利用、C) 極低温での冷熱利用などで消費量の飛躍的な増加が期待されている。

このような要請に対して、設備の大型化が必要なことは言うまでもないが、安全に関する社会からの要求は一層厳しさを増しており、プロセスの最適化・信頼性・安全性及び輸送・貯蔵設備の安全性なども充分検討を行っておく必要がある。

参考文献

1. 橋口幸雄；「水素による火災・爆発災害の防止」、第33回安全工学講習会資料(1979年)
2. 豊松憲之；「液体水素製造、貯蔵、輸送上の安全」、第33回安全工学講習会資料(1979年)
3. 資源協会 「先導的資源技術の総合評価に関する基礎調査報告書」(1991年)
4. 資源協会 「エネルギー関連技術の現状と今後の研究開発課題に関する緊急調査報告書」(1993年)
5. 日本航空宇宙工業会 「航空機への新エネルギー適用の技術動向調査報告書」(1992年)
6. KHKサービス 「高圧ガス保安法解説」(1997年)