

# 液体水素の安全性について

神谷祥二

川崎重工業株式会社

兵庫県 明石市 川崎町 1 番 1 号

## Safety consideration on liquid hydrogen

Shoji Kamiya

1-1, Kawasaki-cho, Akashi City, 673-8666

Liquid hydrogen (LH2) has been produced for space technologies since 1950s, and currently its demand is increasing for chemical materials. From the beginning, we have been aware of the hazardous potential of LH2, and its handling was accomplished by safety measures in compliance with codes and standards. With regards to accidents scenario where LH2 involves us, various experiments have been demonstrated to reduce the hazardous potential. And also accident statistics on LH2 have been investigated. Their results showed that LH2 was safety compared to compressed hydrogen gas (GH2). This paper describes the comparison of LH2 and GH2 on safety, activities of transporting LH2 in USA, the statistics of hydrogen accidents, various demonstrating tests and safety handling on LH2.

**Key words:** Hydrogen, Energy, Liquid hydrogen, Safety.

### 1. はじめに

液体水素 (LH2) の需要は、1960 年前後から宇宙技術の発展と共に急激に増大してきた。最近では貯蔵輸送効率が高いことから産業用の化学原料としても増大しており、将来の大量水素導入を想定した水素社会のエネルギー媒体としても期待される。LH2 の着火爆発リスクを最小化する安全性評価は、1960 年頃から宇宙技術分野を対象として行われ<sup>1)</sup>、その成果は基準及び法規に反映されてきた。2000 年前後から燃料電池自動車及び水素ステーションを対象とした小規模な安全性試験が行われた。安全性試験は主に圧縮水素ガスを対象としており LH2 は少ない。本稿では、安全性から見た LH2 の物性特性、米国の LH2 輸送の実績例、LH2 の安全性試験例、及び LH2 の安全な取り扱いについて述べる。

### 2. 液体水素の物性特性と安全性

室温状態 (300K) の水素ガスに仕事 (圧縮仕事) を

加え断熱膨張する冷凍サイクルで水素ガスは液化する。LH2 は飽和温度 (@大気圧) 20.3K で水素ガスより非常に低いエネルギー状態にある。室温の水素ガスから LH2 までの冷却の状態を、圧力をパラメータとして温度とエントロピーの関係、温度と内部エネルギーの関係を夫々図 1 と図 2 に示す。図で LH2 は 臨界圧 (1.28MPa)、臨界温度 (32.9K) 以下で存在し、(圧縮) 水素ガスの状態は室温付近にある。水素ガスを等圧冷却するとエントロピーは低い状態になり、また LH2 の内部エネルギーは圧縮水素ガスより非常に小さい状態になる。LH2 も蒸発して加温されると水素ガス状態になり発熱量 (kJ/kg) は共に同じである。水素の特徴として、原子核の核スピンの結合の仕方でパラ水素とオルソ水素がある。平衡状態の LH2 は 99.8%パラ水素、常温水素はノーマル水素 (パラ水素 25%、オルソ水素 75%) となる。

通常、水素ガスは常温で高い圧力 (例 20~70MPa) 状態で貯蔵されるが、LH2 は臨界圧以下の低温低圧状態で貯蔵される。LH2 と圧縮水素ガスでも重量あたりの発熱量は変わらないが、LH2 は常温の水素ガスに比較して

内部エネルギー（分子運動エネルギー）が小さいので、貯蔵容器の水素脆性に繋がる水素アタックの影響は小さい。また貯蔵容器が崩壊する最悪状態を想定する事故では、大気放出した時の流体の外部仕事は小さく周囲に対する破裂エネルギーが圧縮水素ガスより小さくなる。

容積あたり蒸発潜熱も小さい。表 1 に LH2 と他液化ガスとの比較を示す。LH2 は容積あたりの潜熱 (KJ/L) が LNG の約 1/8 であり、貯蔵容器から外に流出した場合、流出液は短時間に蒸発拡散するので着火リスクが小さく安全性が高い。

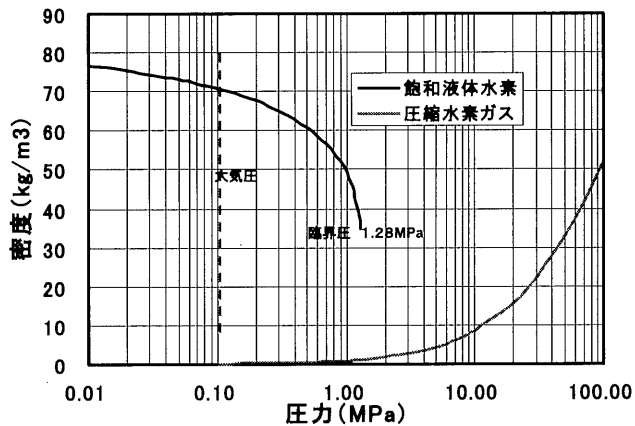
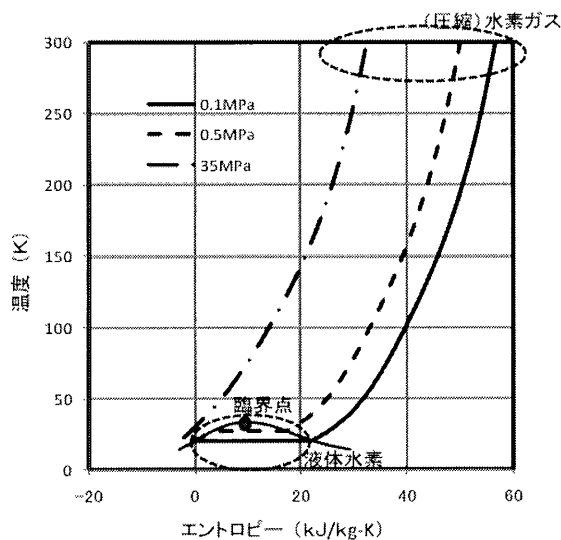


図 3. 液体水素と圧縮水素ガスの密度比較<sup>3)</sup>

表 1. 水素と他液化ガスの物性比較

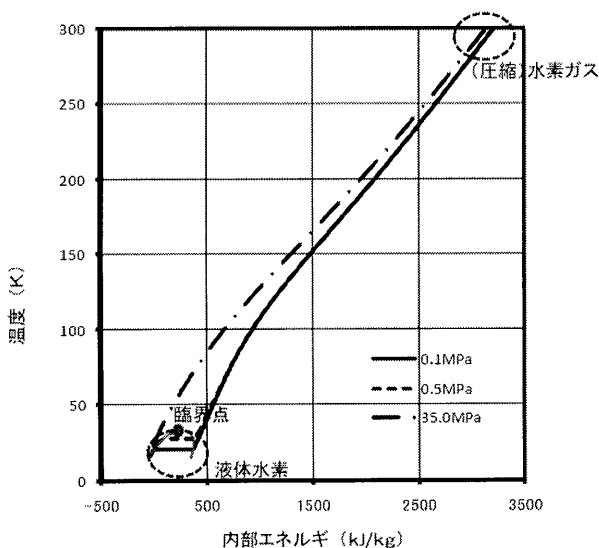


図 2. 水素の内部エネルギーと温度の関係<sup>2)</sup>

項目		水素ガス (H <sub>2</sub> )	天然ガス (CH <sub>4</sub> )	プロパン (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )
ガス状態	常圧ガス密度(kg/m³)(@25°C,1atm)	0.00824	0.657	1.854
	高圧ガス密度 (kg/m³)(@25°C,350atm)	23.4	232	-
	容積あたりの低位発熱量(MJ/Nm³)	10.8	35.9	93.3
液状態	液の沸点(K)(°C)	20.3(-253)	112(-161)	231(-42.1)
	液の密度 (kg/m³)	70.8	442.5	552
	液の潜熱 (kJ/L) (kJ/kg)	31.4 (444)	225.9(510.5)	(426)
	容積あたりの低位発熱量(MJ/L)	8.50	22.1	25.6
重量あたりの低位発熱量(MJ/kg)		120.0	50.0	46.4

### 3. 米国における液体水素の輸送と安全性

次に LH2 と水素ガスの密度と圧力との関係を図 3 に示す。LH2 の密度は、水素ガスと異なり圧力が増加すると減少するが、大気圧状態で 0.1MPa の水素ガスの約 800 倍、35MPa の圧縮水素ガスが約 3 倍となり、低圧貯蔵で多量の水素が貯蔵できる。

液化基地から需要地までの LH2 輸送はローリ・コンテナ等のトラック輸送が一般的である。その 1 回の輸送量は容器重量が軽いためトレーラによる圧縮水素ガス輸送量 (20MPa クラス) の約 7~10 倍である。海外では水素の長距離輸送として LH2 輸送が一般的である。図 4 に液化基地から米国 NASA のロケット射点設備まで LH2 を輸送する Air Products 社の大型 LH2 ローリ (内容積約 56m<sup>3</sup>)<sup>4)</sup> を示す。Air Products 社は約 50 年間以上にわたり宇宙産業、化学産業等へのローリ・コンテナによる LH2 供給実績がある。現在 75 台の LH2 ローリ・コンテナを保有し、年間約 1.9 万トン (約 26.5 万 m<sup>3</sup>)

LH2 は、一般に流通する他の可燃性液化ガス (天然ガス、LPG 等) に比較して沸点温度、密度が共に小さく、

のLH2を供給し、その延べ走行距離1300万km/年とされる。過去25年間で見ると約9.1万トンを輸送しているが、その間重大事故は一件もなくLH2輸送の高い安全性を示している<sup>6)</sup>。輸送中のLH2は、定置式タンクで見られるLH2の熱成層(Thermal stratification)形成もなく外乱による液攪拌から圧力と温度が熱的平衡状態になり安定性が高まる。またAir Products社はLH2ローリーの液充填、液払出の回数を年間2万回行っており、23年間(1970~1993年)における液充填・払出時の着火(small fire)事故は配管継ぎ手等からの漏れによる2件とされる<sup>6)</sup>。

一方、我が国でも関西・関東地区に2基の液化基地が建設され、LH2供給量が5年前の約4倍(約0.2万トン/年)に増加しているが<sup>7)</sup>、安全にLH2が輸送供給されている。



図4 大型液体水素ローリー(Air Products社)<sup>4)</sup>

Kreiser<sup>8)</sup>らは水素災害の287件を調査しLH2と圧縮水素ガスの安全性比較を整理解析している。この統計によるとLH2の関連災害は全件数の約30%(86件)で、この内人身災害は86件中の1件であった。一方圧縮水素ガスは201件中の199件が人身災害に至った。圧縮水素ガスとLH2の夫々の災害割合を図5に示す。同図によるとLH2と圧縮水素ガスともに災害原因の大多数が液・ガスの流出漏洩である。圧縮水素ガスの場合、着火(fire)、爆発(deflagration)に移行する割合が増加しているが、LH2は着火に至る確率は圧縮水素ガスの約半分である。圧縮水素ガスは噴出圧力が高く、ガス流速も早いいためガス運動量が大きくなり着火爆発に至る確率が高くなる。LH2の場合、放出の運動量も小さく温度が低いことが未着火の要因と考えられる。また温度の低い漏洩ガスは大気中の水分を凝縮するので漏れの状況(水素と空気可燃性混合物の拡散領域)が目視でき漏洩後の対策が容易になる。

#### 4. 液体水素タンクの事故を想定した安全性試験

LH2は圧縮水素ガスより統計上からも安全性は高いが、LH2の災害リスクを減らすために事故時を想定した熱流動試験が内外で実施されてきた。米国NASAのアポロ計画では1950年代より大規模なLH2漏洩試験がなされ、また欧州のEQHPP(ユーロケベック、1988~1996年)、我が国のWE-NET(水素利用国際クリーンエネルギー技術、1993~2002年)プロジェクトでもLH2漏洩試験が行われた。また2000年前後からLH2ステーション及び水素自動車の車載用LH2タンクを対象とした試験が欧州を中心に進められてきた。以下にLH2の安全性試験例を紹介する。

##### 4.1. 車載用液体水素タンクの安全性試験

水素自動車の安全性に関する研究の一つとして車載用LH2タンクの安全性確認は重要である。BMW社は、故障・事故の分析手法(Fault Tree Analysis)に基づき、タンクへの過度な外乱揺動振動、内槽と外槽間の真空断熱層の破壊、外部荷重によるタンク変形・崩壊、及び最悪事故シナリオである車火災を想定した安全性試験を実施した<sup>9)</sup>。これらの想定状況の模式図を図6<sup>9)</sup>に示す。変形、貫通、火災試験で小さい着火が見られたがいずれも爆発に至っていない。

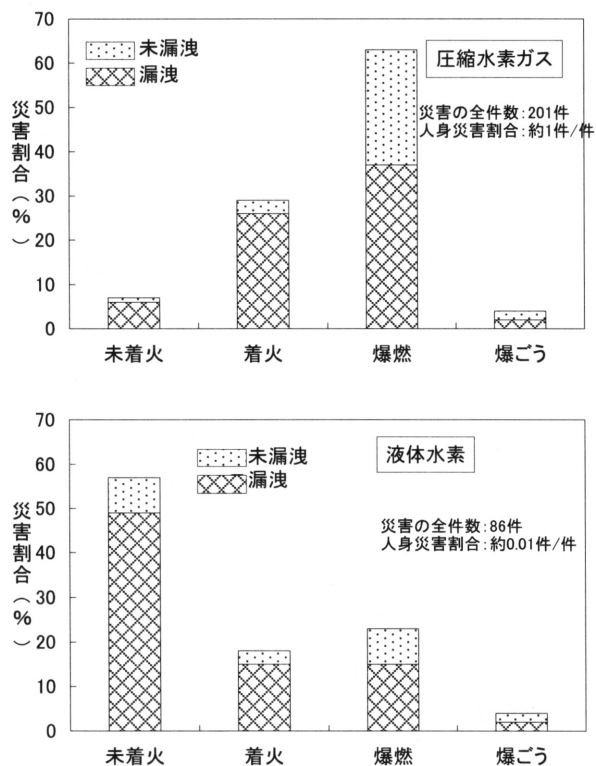


図5. 液体水素と圧縮水素ガスの災害別割合

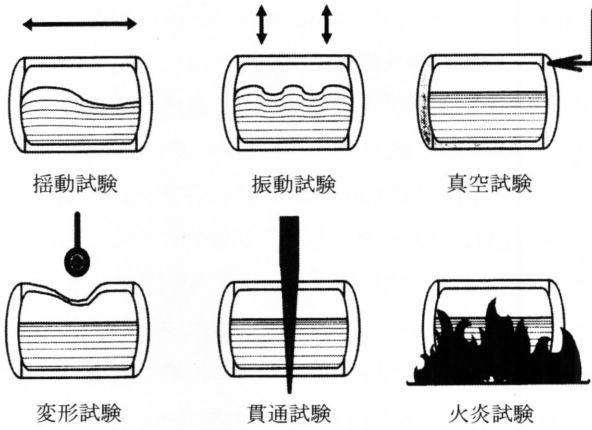


図6 車載用液体水素タンクの安全性試験<sup>9)</sup>

4.2 液体水素の漏洩流失試験

LH2が貯蔵容器から漏洩・流出する状況として以下のケースが想定される。

- ①容器破損から地面等に流出し急激に蒸発する。
- ②配管等の欠損穴から液とガスの二相流が噴く。
- ③容器が完全崩壊して一瞬に全液が流出する。

特に大型貯蔵タンクでは③が重大事故に繋がる可能性がある。流出したLH2は、地面・液面と接し急激に蒸発した後、外気の空気との熱交換により膨張し空気中の水分を凝縮した蒸気雲(Vapor cloud)状態で拡散する。着火源あればそこで着火し、地面(液面)上の漏洩液にも着火伝播する。この熱流動メカニズムを図7<sup>10)</sup>に示す。蒸気雲の形成は、漏洩量、風向き及びLH2と地面(液面)の伝熱状態に関係する。地面との伝熱状況は、液と地面遷移沸騰、膜沸騰状態に刻々変化する。図8にその伝熱

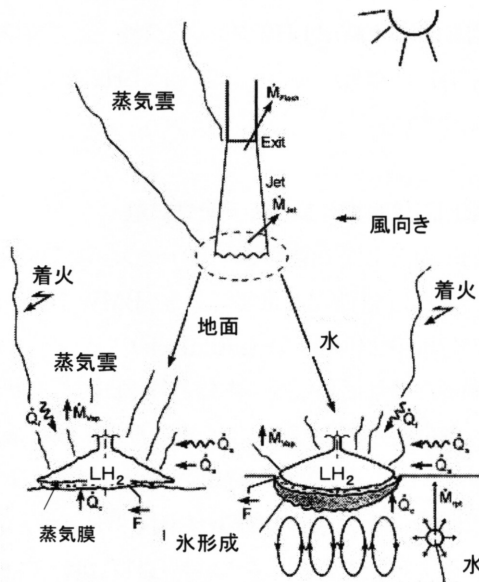


図7. 液体水素が流出した時の流体挙動模式図<sup>10)</sup>

との温度差に関係して、温度差により自然対流、核沸騰、特性を示す。LH2が地面に接触すると一部が蒸発し液と地面の間に蒸気膜が介在し膜沸騰状態になる。蒸気膜は断熱効果を有するが不安定でLH2が地面に再接触し液がダンスするような複雑な挙動を示す。この挙動は液への熱流束に関係するため地面と水面とは大きく異なる。地面への液漏洩では蒸発量は徐々に減少するが、水面へ漏洩の場合、蒸発量は一定になる傾向になり液の蒸発時間は短い。LH2が水から熱を吸収した分だけ水面は冷却され表面に薄氷が形成される。

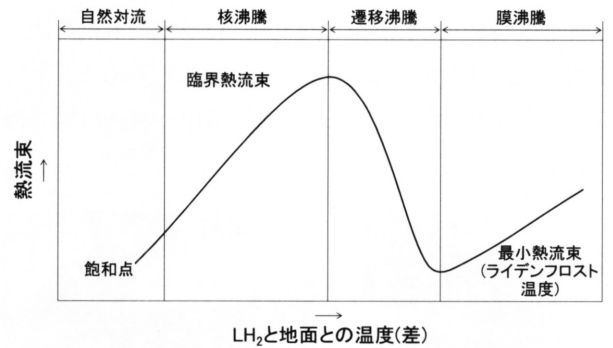


図8. 液体水素の伝熱特性曲線

米国NASAは、世界最大のLH2貯蔵タンク(内容積3000m<sup>3</sup>)が破壊した事故シナリオを想定した大規模なLH2流失試験を行っている<sup>11)</sup>。試験はLH2を38秒間で約5110m<sup>3</sup>を砂面に流出し蒸発拡散した大気中の水素ガスの濃度を測定している。図9は流出開始後21秒後の水素ガス濃度分布である。液のガス化は早くガス化後の上方拡散が大きい。この試験から、LH2を大量貯蔵するタンクにおいて、LNGタンク等で法的に適用される防壁(液が周囲に流出しないようタンク周囲の壁)は水素拡散を阻害するので好ましくないとの興味ある知見を得ている。

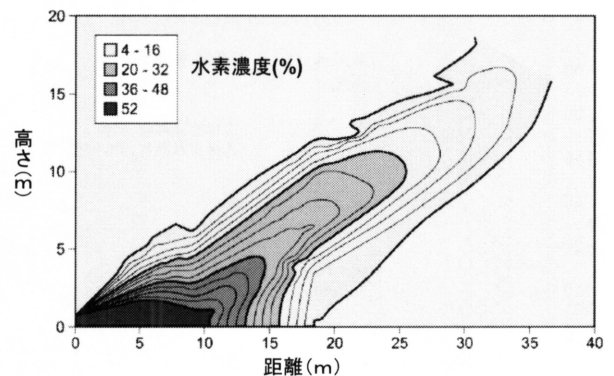


図9. 米国NASAの大量漏洩試験結果<sup>11)</sup>

次に、LH2、液体窒素 (LN2)、液体酸素 (LOX)、LNG が瞬時に流出したとき(流出量 40m<sup>3</sup>)、地面に溜る液(Pool liquid)直径の変化の計算例を図 10<sup>10)</sup> に示す。LH2は溜る液の直径は約18秒で最大約18mになるが、他液化ガスに比較して蒸発速度が早く地面に滞留する時間、量とも小さい。

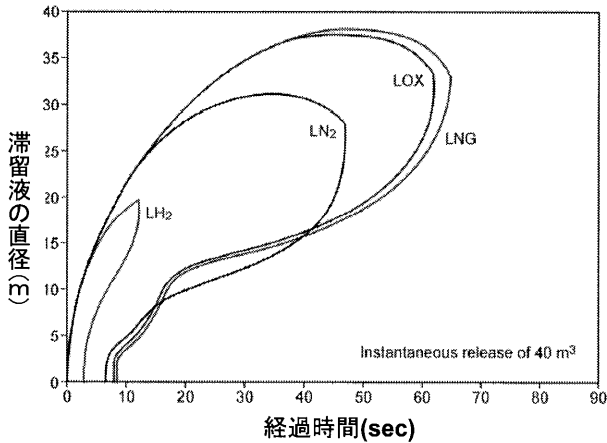


図 10 液体水素と液化ガスの滞留液の直径変化<sup>10)</sup>

5. 液体水素に関する安全設計と取り扱い

LH2 は圧縮水素ガスに比較して安全性が高いと考えるが、LH2 機器設計及び取り扱いには十分な安全対策が必要である。例として図 11 に内槽と外槽から構成される LH2 コンテナタンクのフロー図を示し、設計上の留意点を概略述べる。LH2 に接する機器には低温脆性(低温域で脆くなる)を示さない材質(例 SUS304L、アルミ合金等)を使用し、万一の断熱層破壊等によるタンク

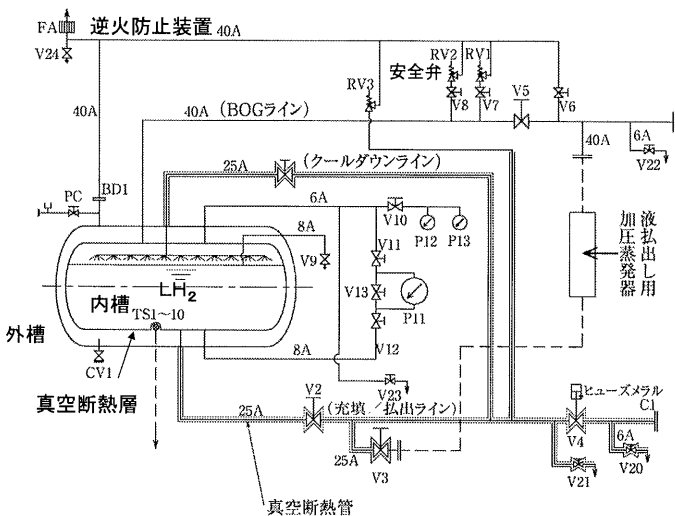


図 11. 液体水素コンテナタンクの配管フロー図

圧力上昇と配管内の閉塞時の管内圧力上昇を防ぐ安全弁、配管の不純物による閉塞を防ぐガス置換ライン、漏洩ガス検知器、及び静電気発生防止等を設置する。取り扱いでは、凍傷、漏洩時の酸欠防止に注意が必要である。

詳細は他文献等<sup>12)</sup>を参照して頂きたい。

6. まとめ

本稿では、安全性から見た LH2 の物性特性、水素事故統計から見た LH2 の安全性を解説し、またそれを実証する海外の安全性試験例を紹介した。将来の水素社会において、現在の LNG に匹敵する LH2 が導入されることが予想される。その規模に応じた液化設備、輸送貯蔵設備、及び利用系機器ごとに安全と経済性が両立する総合的な安全性評価が必要となろう。この評価には LNG 産業の拡大過程で安全性が確立した経緯、経験が参考となろう。最後に LH2、圧縮水素ガス共に他の石油、天然ガスと同様に正しく扱えば安全であり、誤って取り扱えば危険であることを十分に認識することが重要である。

参考文献

- 1) 例えば, M.G.Zabertakis et al, "Explosion Hazard of Liquid Hydrogen", Advance in cryogenic engineering, vol.6, p185-194(1960)
- 2) NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP(2007)で作成
- 3) Thermo physical Properties Software Library "GASPAK 3.3" (CRYODATA INC,1999) で作成
- 4) Air products, Safetygram#9 Liquid Hydrogen, [www.airproducts.com/nr/rdonlyres/...f1bf.../safetygram9.pdf](http://www.airproducts.com/nr/rdonlyres/...f1bf.../safetygram9.pdf)
- 5) Guthrie E. ,et al. "Infrastructure Developments for Hydrogen", In Proc. 16<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference WHEC16 (2006)
- 6) Ringland J.T,"Safety Issues for Hydrogen-powered Vehicles", Report SANDA94-8226, Sandia National Laboratory, USA(1994)
- 7) ハイドリズム Vol3 、ガスレビュー社(2010)
- 8) Kreiser A.M. et al. Analyse von Storfallen mit Wasserstoff in bisherigen Anwendungsbereichen mit besonderer Berucksichtigung von LH2. Reopt IKE 2-116, Institute fur Kemenergetik und Eergiesysteme der Universitat Stuttgart, Germany(1994)

- 9) Pehr K, “Experimental Investigation on the Worst Case Behaviors of LH2/LNG tanks for Passenger Car”, In Proc,11th World Hydrogen Energy Conference,P2169-2186(1996).
- 10) Verfondern,K,et al “Pool Spreading and Vaporization of Liquid Hydrogen” International Journal of Hydrogen Energy”, Vol. 32,P2192-2197(2007)
- 11) Witcofski R.D et al “Experimental and Analytical Analyses of the Mechanisms Governing the dispersion of flammable Clouds formed by Liquid Hydrogen Spills” , International Journal of Hydrogen Energy”, Vol.9,P425-435(1984)
- 12) 例えば、エネルギー総合工学研究所(NEDO 事業)、“水素の有効利用ガイドブック” (2008)