

車載水素容器の亀裂発生時における圧力変化の解析

迫田直也*・尾上清明*・高田保之**

*九州大学 水素エネルギー国際研究センター
福岡市西区元岡744

**九州大学 大学院工学研究院 機械工学部門
福岡市西区元岡744

Thermodynamic Analysis of Pressure Change in an In-vehicle Hydrogen Container at the Crack Outbreak

Naoya SAKODA*, Kiyooki ONOUE*, and Yasuyuki TAKATA**

* International Research Center for Hydrogen Energy, Kyushu University
744 Motooka Nishi-ku Fukuoka

**Department of Mechanical Engineering, Kyushu University
744 Motooka Nishi-ku Fukuoka

Thermodynamic simulation on the transient of pressure and temperature of an in-vehicle hydrogen container with the hydrogen leak from a crack was performed. It is assumed that the volume of the container is 40 L, which is filled with hydrogen at 70 MPa and 50 °C as an initial condition, and the crack area is 1 mm² or 10 mm². Hydrogen at 70 MPa and -40 °C is supplied from a refueling station with the flow rate of 2 kg/min or 6 kg/min. Conservation equations of mass and energy were solved using a thermophysical property database compiling an accurate equation of state. Moreover, the results were compared with those calculated by the ideal gas equation of state. It was found that the pressure of the real gas decreases more rapidly than that of the ideal gas.

Key words: Thermodynamic simulation, High pressure, Hydrogen container

1. 緒言

燃料電池自動車の普及を目指し、高圧水素を貯蔵する車載容器の安全性について様々な検討が行われている。森本やWoodfieldら[1, 2, 3], Kimら[4]は、実験および数値シミュレーションを用いて、水素充填時の車載容器の伝熱特性に関する研究を報告している。また、Peneauら[5]は、容器から水素を放出した際の水素の挙動についてシミュレーションを行っている。しかし、水素漏洩時における車載容器内部の状態変化については、十分な検討は行われていない。水素漏洩といった異常発生時に、容器内の水素の状態変化を明らかにしておくことは、安全性の検討や検査の標準化を図っていく上で必要不可欠であ

る。そこで本研究では、水素充填中の車載容器に亀裂が発生した事象を想定し、充填速度および亀裂断面積をパラメーターにとって、容器内の水素の圧力および温度変化についてシミュレーションを行った。

燃料電池自動車を取り扱う高圧域での水素の物性は、理想気体の物性とは大きく異なり、例えば70 MPa, 50 °Cでは、理想気体と実在気体の密度偏差は42%にもなる。Woodfieldらは実在気体の状態方程式を用いて検討を行っているが、車載容器への水素の充填または容器からの水素の放出に関するシミュレーションの多くは、理想気体の状態方程式や、3次型状態方程式のような、比較的簡易な式形から計算される物性値を用いているのが現状である。本研究では、水素の物性値計算に、長崎大学、九

州大学, 産業技術総合研究所 水素材料先端科学研究センター(HYDROGENIUS)らのグループで開発された水素物性データベース[6]を用いた。また, 比較として理想気体の状態方程式を用いた計算を行い, その違いについても考察した。水素物性データベースは, 汎用物性データベースであるPROPATH [7]の知見を基に開発され, 高精度な状態方程式からの計算が容易に行える。また, このデータベースは, 広く普及している表計算ソフトであるMS Excel上での実行が可能である。本研究では, この機能を利用し, 質量収支およびエネルギー収支に基づく基礎式をMS Excel上で数値的に解くことで, 車載容器の亀裂発生時における圧力および温度の時間変化を計算した。連続の式やナビエ・ストークスの式, エネルギーの式を基礎式として, 温度分布などの詳細な解析を行うことも重要であるが, 本研究のように, 熱流体解析専用ソフトを用いることなく簡易的な方法で状態変化が推算可能であると, 類似する他の計算に応用しやすく, とりわけ産業界においては, 機器設計のための有用なツールになると考えられる。

2. 解析モデルと基礎式

2.1. 解析モデル

本シミュレーションで用いた解析モデルを図1に示す。容器の内容積 V は40Lとし, 初期条件($t=0$ s)として圧力 $P=70$ MPaの水素が温度 $T=50$ °Cで充填されており, 断面積 A ($=1, 10$ mm²) の亀裂が生じたときの容器内の圧力および温度の時間変化を計算する。また, 実質的な系とするため水素ステーション側からは70 MPaで, プレクールされた-40 °Cの水素を供給し続けるものとし, 水素の供給量を \dot{m}_{in} ($=2, 6$ kg/min)とする。実際には, 水素漏洩により容器内の温度が下がるため, 外部から熱量が供給される。Woodfieldら[3]は, 車載容器に水素を充填したときの供給側の容器についても伝熱特性の解析を行っており, 水素を放出してから50 s程度まで断熱の状態と仮定して計算しても実測値と良好な一致を示している。そこで, 本研究では, 対象時間を10sという短時間にすることから, 容器が断熱された状態($\dot{Q}=0$)にあると近似できるとして計算を行った。また容器内の温度は一様とし, 分布は無いものと仮定している。

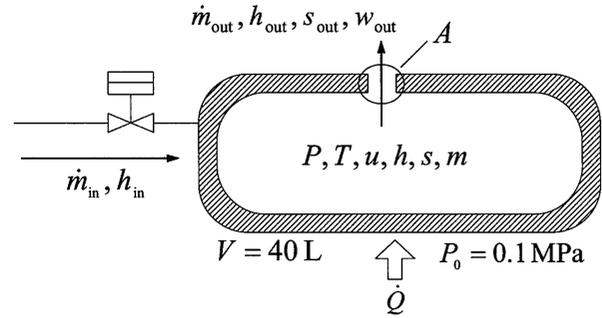


図1. 解析モデル

2.2. 基礎式

質量収支およびエネルギー収支から, 基礎式は式(1), (2)となる。

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{in} - \dot{m}_{out} \quad (1)$$

$$\frac{d(mu)}{dt} = \dot{m}_{in}h_{in} - \dot{m}_{out}h + \dot{Q} \quad (2)$$

出口では等エントロピー変化とし, 流速は音速と等しくなると,

$$s_{out} = s_{in} \quad (3)$$

$$h = h_{out} + \frac{w_{out}^2}{2} \quad (4)$$

が成り立つ。出口での質量流量 \dot{m}_{out} は, 亀裂断面積 A と出口での水素の比体積 v_{out} , 音速 w_{out} を用いて式(5)で表される。

$$\dot{m}_{out} = (1/v_{out})w_{out}A \quad (5)$$

以上の式を解くことで, 水素漏洩時における容器内の水素の状態変化を計算することができる。

3. 解析方法

式(1), (2)から, 微小時間 Δt 後の容器内部の質量 m' および内部エネルギー $(mu)'$ は, 式(6), (7)のように表すことができる。

$$m' = m + \Delta m = m + (\dot{m}_{in} - \dot{m}_{out})\Delta t \quad (6)$$

$$(mu)' = mu + \Delta(mu) = mu + (\dot{m}_{in}h_{in} - \dot{m}_{out}h)\Delta t \quad (7)$$

このようにして, 微小時間 Δt 後の状態量を次々と計算することで, 式(1), (2)で表される非定常の微分方程式を数値的に解く。実際の計算手順のフローチャートを図2に示

す。Step 1で初期条件($t=0$ s)における状態量と容器内水素の質量を計算した後、Step 2で出口の圧力 P_{out} と温度 T_{out} を計算する。開口部から漏洩した水素は膨張を続けて、最終的には周囲の圧力(本解析モデルでは大気圧)となるが、ここでの P_{out} は大気圧ではなく、式(3),(4)を満たす圧力である。出口のエントロピー s_{out} は式(3)より既知であるので、式(4)を満たす P_{out} を繰り返し計算により求める。即ち、 P_{out} を仮定し、 $T_{out}(P_{out}, s_{out})$, $w_{out}(P_{out}, T_{out})$, $h_{out}(P_{out}, T_{out})$ を水素物性データベースより算出する。 $h_{out} + w_{out}^2/2$ を計算して、式(4)を満たさない場合には、次の P_{out} を仮定して同様の計算を行う。はじめに P_{out} を容器内の圧力と仮定して $h_{out} + w_{out}^2/2$ を計算すると、容器内のエンタルピー h よりも大きい値となる。そこで、徐々に圧力を減らして行くと、ある P_{out} で $h_{out} + w_{out}^2/2$ が h よりも小さくなるので、前後の P_{out} を用いて、二分法を適用すると、式(4)を満足する P_{out} を求めることができる。一方、理想気体の場合には、比熱比 κ (2原子分子の場合 $\kappa=1.4$)を用いて、式(8)-(10)が成り立つので、上述したような繰り返し計算を行うことなく、出口での状態が計算できる。

$$\frac{T_{out}}{T} = \frac{2}{\kappa+1} = 0.833 \tag{8}$$

$$\frac{P_{out}}{P} = \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} = 0.528 \tag{9}$$

$$\frac{v}{v_{out}} = \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{1}{\kappa-1}} = 0.634 \tag{10}$$

出口での P_{out} , T_{out} が求まると、Step 3で比体積 v_{out} , 音速 w_{out} , 亀裂断面積 A を用いて放出される水素の質量流量 \dot{m}_{out} を計算する。Step 4では \dot{m}_{in} , \dot{m}_{out} , h を用いて微小時間 Δt 後の質量 m' および内部エネルギー $(mu)'$ を式(6),(7)から計算する。Step 5で容器内の比体積 v' を計算し、 u' から容器内の $P'(u', v')$, $T'(u', v')$, $h'(P', T')$, $s'(P', T')$ を計算することで、時間 Δt 後の状態量が得られるから、これを目的とする時間(本解析では10s)まで繰り返し行う。

水素物性データベースでは、いくつかの種類の状態方程式で計算できるようになっている。本研究では、最も新しいLeachmanら[8]のノーマル水素の状態方程式を用いた。これはHelmholtz関数で記述された多項式型の状態方程式で、適用範囲は三重点(14K)~1000K, 2000MPaである。また、計算される密度の不確かさは、厳密には領域によって異なるものの、本研究で対象とした領域では、0.1%よりも小さい。この状態方程式の独立変数は温度と

密度であるが、図2に示したように、式(1)-(5)を解く場合には、内部エネルギー u と比体積 v から温度 $T(u, v)$ を求めたり、圧力 P とエントロピー s から温度 $T(P, s)$ を求めたりするなど複雑な計算が必要となる。水素物性データベースには、これらの計算を行うことができる独自の関数HY_TUV(u, v)やHY_TPS(P, s)がExcelに組み込まれているので、容易に計算できる。

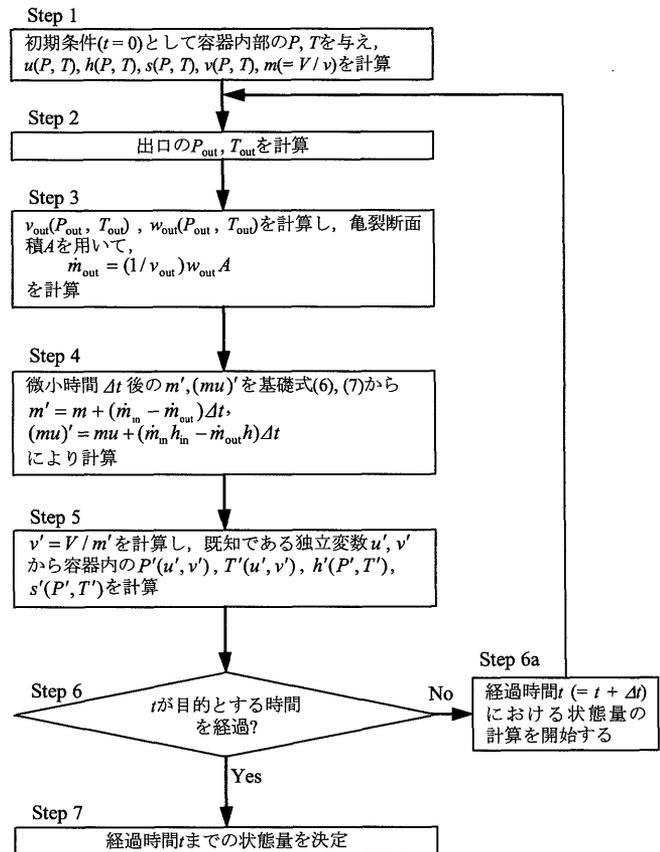


図2. 計算手順

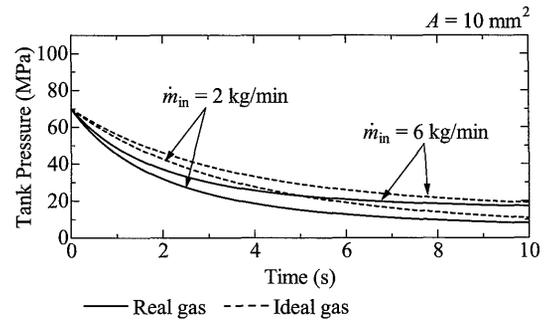
4. 解析結果

水素ステーションにおいて、通常の充填速度と考えられる $\dot{m}_{in} = 2 \text{ kg/min}$ および過流防止弁デザイン(通常の3倍)として用いられることの多い $\dot{m}_{in} = 6 \text{ kg/min}$ を充填質量流量とし、容器内圧力が減少し続ける大口径の亀裂が生じた場合($A = 10 \text{ mm}^2$)と、充填速度によっては容器内圧力が上昇すると考えられる小口径の亀裂($A = 1 \text{ mm}^2$)について計算を行った。また、微小時間 Δt は0.05sとした。図3, 4に $A = 10, 1 \text{ mm}^2$ での容器内の圧力と温度の時間変化をそれぞれ示す。また比較として、理想気体の状態方程式を用いた結果も示している。 $A = 10 \text{ mm}^2$ の場合には、 $\dot{m}_{in} = 6 \text{ kg/min}$ で水素を充填していても圧力は単調減少となり、10

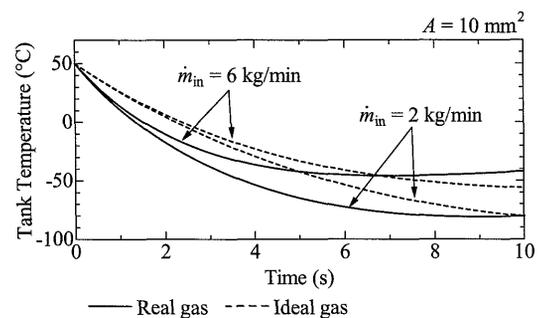
s後には17 MPaまで減少する。 $\dot{m}_{in} = 2 \text{ kg/min}$ の場合には、10 s後の圧力は8 MPaまで下がる。図5に水素の圧力と密度の関係を示した $P-\rho$ 線図と、 $A = 10 \text{ mm}^2$ 、 $\dot{m}_{in} = 6 \text{ kg/min}$ の場合の亀裂発生に伴う容器内の水素の密度変化を、実在気体と理想気体の両方について示す。容器内の密度変化は0.5 s間隔でプロットしており、この実在気体と理想気体の圧力差を図6に示した。実在気体と理想気体の圧力差は、亀裂発生直後から大きくなり、2 s後に最大で9 MPaに達する。このため、理想気体として扱うと、圧力降下の影響が小さく見積もられてしまい、安全性を検討する上では、実在気体の物性値を用いる必要がある。図3(b)では、実在気体と理想気体で温度変化の傾向に大きな差が見られる。理想気体では、比熱が一定として計算しているが、実際には、比熱は温度および圧力の依存性を示す。 $\dot{m}_{in} = 6 \text{ kg/min}$ のとき、漏洩開始直後の実在気体の定積比熱は理想気体の定積比熱(10.3 kJ/(kg K))より4 %大きい。圧力と温度の減少に伴って比熱の値も変化し、10 s後では実在気体の定積比熱は理想気体より4 %小さい値まで変化する。 $\dot{m}_{in} = 2 \text{ kg/min}$ のとき、10 s後の温度は -80°C と非常に低くなっている。しかし、このような極低温域に対して、実際には外部から熱量が供給されるはずであるから、温度、圧力ともに計算値よりも高くなると思われる。この場合、使用する車載容器の伝熱特性が明らかであるとき、式(2)の \dot{Q} の項が見積もられ、温度、圧力のより正確な計算が可能となる。

$A = 1 \text{ mm}^2$ 、 $\dot{m}_{in} = 6 \text{ kg/min}$ の場合には、図4に示すように、容器内の圧力は単調増加となる。圧力が増加する場合には、実在気体と理想気体の物性値の差はさらに大きくなるので、互いの圧力差も拡大する傾向にある。容器内の圧力が上昇しているのに対し、図4(b)では温度が下がっているが、これは、プレクールにより -40°C に冷やされた水素を充填しているためである。 $A = 1 \text{ mm}^2$ 、 $\dot{m}_{in} = 2 \text{ kg/min}$ では、ほとんど圧力が変化せず、このような場合には、実在気体と理想気体の圧力差もほとんど現れない結果となった。これら一連の計算は、初期条件として温度と圧力を一定に行っており、質量を一定にしたものではない。漏洩量の比較をする場合には、容器内の水素の質量を実在気体と理想気体で等しくする必要がある。しかし、図5に示したように、実在気体で 50°C 、70 MPaの状態の水素と同質量が理想気体状態として存在していると仮定したとき、同じ 50°C で圧力は49 MPaと推算され、実在気体と理想気体で大きく異なる。したがって、系内

の水素量が限定されている場合の漏洩量の検討では、実在気体による取り扱いが必要である。

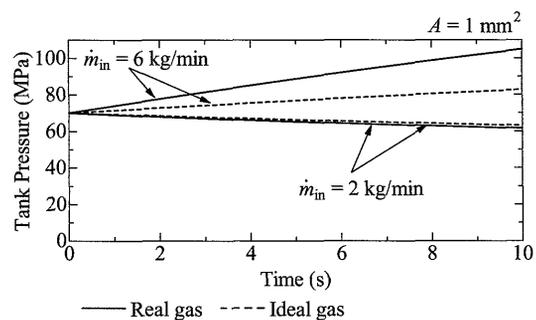


(a) 圧力変化

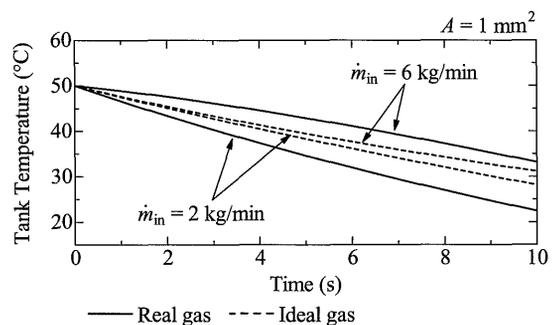


(b) 温度変化

図3. $A = 10 \text{ mm}^2$ での容器内の圧力、温度変化

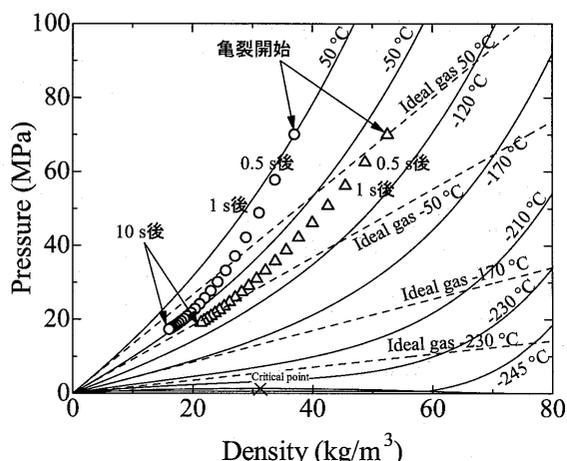


(a) 圧力変化



(b) 温度変化

図4. $A = 1 \text{ mm}^2$ での容器内の圧力、温度変化



等温線: — Real gas - - - Ideal gas

亀裂発生に伴う密度変化:
 ○ Real gas, $A = 10 \text{ mm}^2$, $\dot{m}_in = 6 \text{ kg/min}$
 △ Ideal gas, $A = 10 \text{ mm}^2$, $\dot{m}_in = 6 \text{ kg/min}$

図5. 水素のP-ρ線図と $A=10\text{mm}^2$, $\dot{m}_in=6\text{kg/min}$ の場合の亀裂発生に伴う容器内部の密度変化

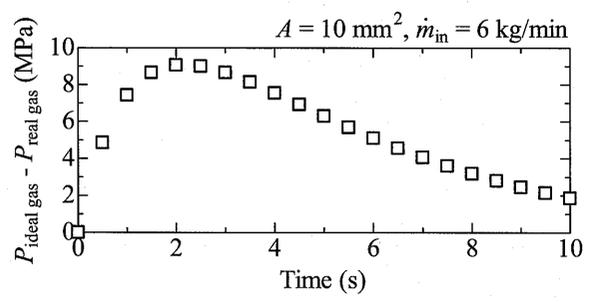


図6. $A=10\text{mm}^2$, $\dot{m}_in=6\text{kg/min}$ における, 実在気体と理想気体の容器内圧力の差

5. 結論

水素充填中の車載容器に亀裂が発生した事象を想定し、充填速度および亀裂断面積をパラメーターにとって、容器内の圧力、温度変化についてシミュレーションを行った。本研究では、水素物性データベースを用いて、高精度な状態方程式から得られる物性値を使用した。また比較として、理想気体の状態方程式を用いた計算を行った。理想気体の場合には、実在気体よりも影響が小さく見積もられてしまうことがあり、燃料電池自動車に用いられるような高圧の水素を取り扱う場合には実在気体による計算が不可欠である。

参考文献

1. 森本, 門出, Woodfield, 光武, 日本機械学会2006年度年次大会講演論文集(3), 375 (2006)
2. P. L. Woodfield, M. Monde, Y. Mitsutake, J. Therm. Sci. Tech., 2, 180 (2007)
3. P. L. Woodfield, M. Monde, T. Takano, J. Therm. Sci. Tech., 3, 241 (2008)
4. S. C. Kim, S. H. Lee, K. B. Yoon, Int. J. Hydrogen. Energy, 35, 6830 (2010)
5. F. Peneau, G. Pedro, P. Oshkai, P. Benard, N. Djilali, 34, 5817 (2009)
6. 赤坂, 桃木, 山口, 高田, 長崎講演会論文集 No.098-3, 205 (2009)
7. PROPATH Group, PROPATH: a Program Package for Thermophysical Properties of Fluids, Version 12.1. PROPATH Group, 2001
8. J. W. Leachman, R. T Jacobsen, S. G. Penoncello, E. W. Lemmon, J. Phys. Chem. Ref. Data 38, 721 (2009)

記号表

- A : 亀裂断面積, mm^2
- h : 比エンタルピー, J/kg
- \dot{m} : 質量流量, kg/min
- P : 圧力, MPa
- \dot{Q} : 単位時間当たりの熱量, J/s
- s : 比エントロピー, J/(kg K)
- t : 時間, s
- T : 温度, $^\circ\text{C}$
- u : 比内部エネルギー, J/kg
- v : 比体積, m^3/kg
- V : 容器内容積, L
- w : 音速, m/s
- ρ : 密度, kg/m^3

- 上付
- ' : 時間 Δt 後
- 下付
- in : 流入
- out : 流出