

実在気体効果を考慮した高圧水素の噴出および拡散特性

武野計二・河野慎吾・坂田展康・岡林一木

三菱重工業株式会社 長崎研究所

〒851-0392 長崎県長崎市深堀町5-717-1

Dispersion and Atmospheric Diffusion of High Pressurized Hydrogen Gas

Keiji TAKENO, Shingo KAWANO, Nobuyasu SAKATA, Kazuki OKABAYASHI

Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

5-717-1 Fukahori-machi, Nagasaki-Shi, Nagasaki 851-0392

Experiments of the dispersion for the hydrogen gas from high pressure storage tank have been conducted to investigate the safety of the hydrogen station. For the small amount dispersion from pin-hole smaller than 2mm diam., hydrogen concentration could be arranged by the simple expression in which the non-dimensional distance is defined by the nozzle diameter and hydrogen density. For the large amount dispersion from the nozzle larger than 5mm diam., the unsteady numerical simulation was conducted, because the discharged hydrogen from high-pressure tank makes the supersonic jet. The numerical calculation method which requires not so long time could be proposed, and evaluated the validity of the method by comparing the calculation results with experimental data. Furthermore, the experimentally measured dispersion rate was different from the theoretical value calculated with the assumption that the hydrogen was ideal gas and expanded isentropically. From the one-dimensional analysis including the real gas effect and numerical simulation that reproduced the shape of the nozzle, it was concluded that the real gas effect doesn't have much effect on the decrease of the mass flow rate and it is mainly due to the pressure loss by the shape of the nozzle.

Keywords: hydrogen, dispersion, leak, atmospheric diffusion, safety

1. はじめに

水素は、気体では単位体積当たりの発熱量がメタンの約1/3、プロパンの約1/8と小さく、輸送機器への水素ガス供給ステーションでは、40～70MPaの高圧条件下における貯蔵・供給が計画されている[1-4]。そこで、水素ステーションの安全性を評価するためには、水素供給のための着脱部分やフレキ配管の亀裂から水素が漏洩・着火した場合の挙動を把握しておくことが必要不可欠であるため、これらの現象把握の一環として高圧タンクから大気中への野外水素漏洩拡散試験を行った。そして、拡散予測式を構築し、数値シミュレーションとの比較を行った[5-10]。また、高圧水素では、理想気体・等エントロピー膨張を仮定した理

論流量と実際に流れる流量には差異があると言われるが、安全性評価の際に設定すべき漏洩量の考え方を整理すべく、理論流量と実際の漏洩量にずれが生じる要因について検討した。

2. 水素放出実験

秋田県にある三菱重工業田代試験場にて、最高40MPaの高圧の水素ガス気蓄器（50リットル×6本=約120Nm³）に接続した口径0.25mm～10mmの種々の直管ノズルから水平方向に水素ガスを大気中へ漏洩させ、気相の拡散濃度分布の計測が行われた[8-10]。

濃度計測は、水素の浮力の影響が現れることを考慮し、6～30m高さのポールを数本立て、各ポールの高さ方向に複数の濃度センサ（新コスモス電機、KD-3A、検知下限濃度：0.5%、応答時間：約7s）を用いた。噴出させる口径が2mm以上に大きくなると、時間と共に元圧が低下して流量が変化する。このような非定常大漏洩時の空間濃度変化を計測するため、別途、変動濃度計測装置を考案した[9,10]。これは、前述のガスセンサを10個1組とし、ガスを自動的に1s間隔でサンプリングしながら順次センサに送り込む装置であり、各センサの応答時間は7sなので、10個が10sでひと回りしながら、連続的に非定常な濃度が計測できる装置である。計測点はKD-3A単体を合計60箇所、変動濃度計測装置を合計20箇所に設置した。なお、設置位置はそれぞれの実験条件に対するシミュレーションを行い決定した。

3. ピンホール漏洩

噴出口径が2mm以下のピンホールの場合、気相の濃度分布が定常となる約10s間では水素気蓄器の内圧低下は2%程度であったため、定常漏洩と見なすことができる。

濃度計測の結果、放出口から比較的近距离では浮力の影響をほとんど受けず、軸対象の噴流となることなどがわかった。そこで、非圧縮性の噴流の関係式により実験結果を整理すると、口径Dと漏洩時の水素密度 ρ_0 および大気密度 ρ_a を用いて算出される代表口径 θ により、図1の通り噴流軸上の濃度Cが整理できた。

$$C = a_1(X/\theta)^{-1}$$

$$\theta = D(\rho_0/\rho_a)^{1/2}$$

ここで、

C：距離Xにおける噴流軸上の濃度

X：噴流方向の距離

ρ_a ：大気密度

ρ_0 ：放出口での漏洩ガスの密度

D：放出口の口径

a_1 ：比例定数

なお、佐藤らは1MPaまでのCO₂ガスを用いて拡散実験を行い、軸上濃度が距離に逆比例し、口径および放出圧と大気圧の比の1/2乗に比例することを示したが、ここでの高圧水素を用いた実験でも同様の関係が得られた[11]。また、図1には別途行われた産業技術総合研究所による実験結果

も併せて示している[12]。図1より、高圧水素の漏洩時の軸上濃度（距離に対する最大濃度）の予測式における比例定数は、 $a_1=6000$ 程度であることがわかる。

なお、本実験で用いた放出ノズルは、淀み点から円筒のホールへのつながりを45度のテーパとして加工した単純なものであり、等エントロピー仮定の理論流量より実際の放出流量は少ない。理論流量との比 (η) は、D=0.5、1.0、2.0mmにおいてそれぞれ $\eta=0.99$ 、0.95、および0.89であった。よって、安全評価において最大理論濃度を計算する場合には、 $a_1=6000(1/\eta)^{1/2}$ と補正すれば良い。

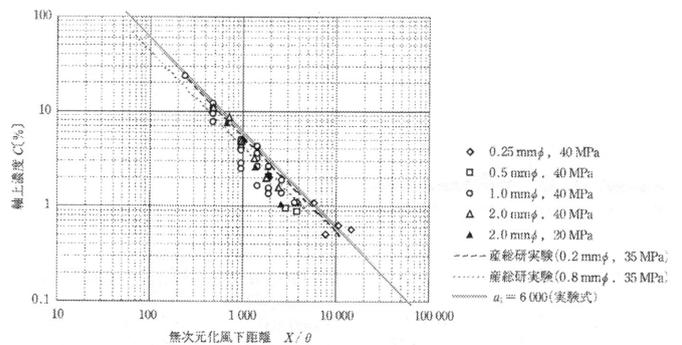


図1. ピンホール漏洩時における軸上濃度と距離の関係

4. 大口径漏洩における流量評価

P=40MPaの高圧かつD=2mmを超える漏洩の場合には、漏洩に伴い水素気蓄器の内圧も徐々に低下するので、実験では漏洩量の正確な計測と実在気体効果（理想気体との差異）の検討が必要となる。

実験では以下のような方法で水素の漏洩量を求めた。

- ① 試験前後の気蓄器内圧および温度から、気蓄器内密度を算出
 - ② ①の気蓄器内密度と気蓄器容積から、試験前後の気蓄器内水素量を算出
 - ③ 試験前後の気蓄器内水素量を比較して漏洩量を求める
- なお、①の試験後の圧力および温度は、気蓄器内温度が試験前の温度にまで昇温したときの値を用いた。

初期条件 $P_0=40\text{MPa}$ 、 $T_0=293\text{K}$ の試験条件において、D=2mmのノズルから漏洩する水素の理論流量は、Rをガス定数[J/(kg·K)]、A*をノズルスロート面積[m²]とすると下式より $7.79 \times 10^2 \text{ kg/s}$ が得られる。

$$\dot{m} = 0.685 \frac{P_0 A^*}{\sqrt{RT_0}}$$

一方、上記の①～③の方法から求められた実際の水素漏洩量は $6.46 \times 10^{-2} \text{ kg/s}$ であり、理論流量から約17%の流量のずれが認められた。この要因として以下が考えられる。

- 1) 理論流量の算出では理想気体を仮定しているが、試験では高圧のため実在気体効果が無視できず、算出した理論流量との差を生じた。
- 2) ノズルでの圧力損失により試験時の流量が低下した。以下、上記の要因についてそれぞれ検討を行った。

(1) 実在気体効果の影響検討

実在気体効果が流量変化に与える影響の検討として、実在気体の状態方程式を用いたノズルの一次元解析を行い、実在気体効果を含めた場合の流量を算出した。これと理想気体を仮定した場合の流量を比べ、実在気体効果を含めた場合、理想気体を仮定した場合に比べ流量の低下が見られるかを検討した。

実在気体の状態方程式には、高圧下で精度が良いとされている Peng-Robinson の式を用いた。Peng-Robinson の式を以下に示す。

$$p = \frac{\rho R T}{M - b\rho} - \frac{a\rho^2\alpha}{M(M + b\rho) + b\rho(M - b\rho)}$$

ここで、

P : 圧力 [Pa]、 ρ : 密度 [kg/m^3]、 T : 温度 [K]

$$a = 0.45724 R^2 T_c^2 / p_c \quad b = 0.07780 R T_c / p_c$$

$$\alpha = \left[1 + m \{ 1 - (T/T_c)^{1/2} \} \right]^2$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

であり、水素に対する物性値として、表1の値を用いた。

表1. 検討に用いた水素ガスの物性値

臨界圧力 p_c [Pa]	1.30×10^6
臨界温度 T_c [K]	33.25
偏心係数 ω [-]	-0.216
気体定数 R [J/(kmol·K)]	8314.5
分子量 M [kg/kmol]	2.0159

さらに、ノズルの断面積変化に対し、連続の式と音速の式により、 M をマッハ数、 u をガス流速 [m/s]、 A をノズル面積 [m^2]として以下の式が成り立つ。

$$\frac{dp}{\rho} = -\frac{M^2}{M^2 - 1} \frac{dA}{A} \quad \frac{du}{u} = \frac{1}{M^2 - 1} \frac{dA}{A}$$

$$dp = -\rho u du$$

上式より、ノズル面積が A となる場所の状態量がわかっている場合、面積が dA だけ変化した場所での密度、流速および圧力を求めることができる。また、密度、圧力から Peng-Robinsonの式よりその場所での温度を求めることができる。また、Peng-Robinsonの式を状態方程式とした場合、音速 a_s は下式で定義される。

$$a_s = \left[\frac{\rho^2}{CvT} \left\{ \frac{RT}{\rho(M - b\rho)} + \frac{a}{M(M + b\rho) + b\rho(M - b\rho)} m \sqrt{\frac{\alpha T}{T_c}} \right\}^2 + \frac{MR T}{(M - b\rho)^2} - \frac{2aM(M + b\rho)\rho\alpha}{\{M(M + b\rho) + b\rho(M - b\rho)\}^2} \right]^{1/2}$$

この音速と流速からマッハ数が求められる。よって、ノズル面積が A となる場所の状態量が分かっている場合、面積が dA だけ変化した場所での状態量が求められる。

(2) ノズルの一次元解析

ノズルの軸方向に細かく分割し、表2の条件を与えることにより、実在気体効果を含めた場合の水素流量を求めた。

表2. ノズルの一次元解析における条件一覧

入口条件	p	40 MPa
	T	293 K
	A	$3.85 \times 10^{-6} \text{ m}^2$
出口条件	M	1.0
	A	$3.14 \times 10^{-6} \text{ m}^2$

解析より、理想気体・等エントロピー膨張を仮定した場合に比べ、ノズル出口において密度が10%程度の低下するものの、流速は10%程度増加するという結果が得られた。結果的に流量は0.3%程度の低下であり、理想気体・等エントロピー膨張を仮定した場合と比べ大きな違いは見られなかった。このため、高圧水素が大気圧雰囲気へ漏洩する場において、実在気体効果が流量に与える影響は小さいと考えられる。

(3) ノズル内圧力損失の影響検討

次に、ノズル内圧損が流量変化に与える影響の検討として、CFDによるノズルの軸対称解析を行った。なお、実在

気体効果が流量変化に及ぼす影響は小さいとの結論が得られたことから、本解析では理想気体の状態方程式を用いた。また、解析では圧縮性Navier-Stokes方程式を支配方程式とし、乱流モデルにはk-εモデルを使用した。

図2にノズル近傍の解析格子、図3に解析により得られたノズル軸方向の平均全圧分布を示す。図3に示す通り、ノズルスロート入口部での流れの剥離、およびスロート内での摩擦によると考えられる全圧損失が生じており、ノズル出口部の全圧は気蓄器内圧 P_0 に対し20%程度低下していることが分かる。このため解析では水素流量が 6.86×10^2 kg/sとなり、理論流量に比べおよそ12%の低下となっている。試験に比べ低下量は若干小さいものの、ほぼ同程度の流量低下が見られたことから、試験での流量低下は主にノズル形状に起因する圧力損失によると考えられる。

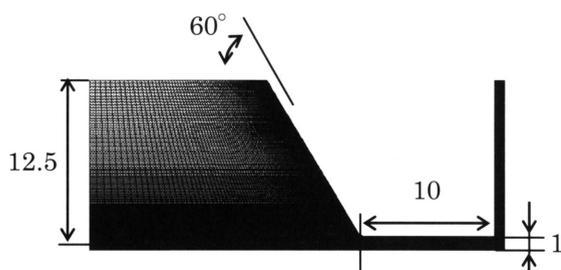


図2. 数値計算に用いたノズルおよび計算メッシュ

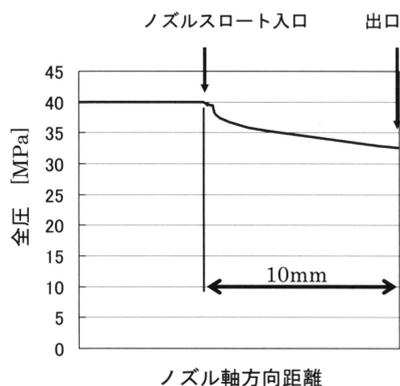


図3. ノズル軸方向の平均全圧分布

5. 大口径漏洩時の実験結果とシミュレーション予測法

(1) 漏洩の非定常性

実際の水素ステーションの高圧気蓄器は、気蓄器容量が $100\text{Nm}^3 \sim 800\text{Nm}^3$ 、充填圧が $40 \sim 80\text{MPa}$ 程度と想定されている[1-3]。図4に、これらの気蓄器条件で、内径10mm

の配管が破断した場合の気蓄器内圧の時間変化を予測した結果を示す。この解析では、気蓄器内のガス温度、即ち淀み温度が一定であると仮定して、各時刻の気蓄器圧力とチョーク条件から水素流量を計算し、この流量から気蓄器内圧の時間変化を推定している。

図4によれば、気蓄器初期圧=40MPaの条件における10s後の圧力は、 100Nm^3 気蓄器で約5MPa、 800Nm^3 気蓄器で30MPa程度まで低下する。いずれの場合も、気蓄器内圧力の変化は初期圧に対して大きく、圧力変化に伴う流量変化によって、下流の濃度場は非定常的(時間的)に変化すると考えられる。

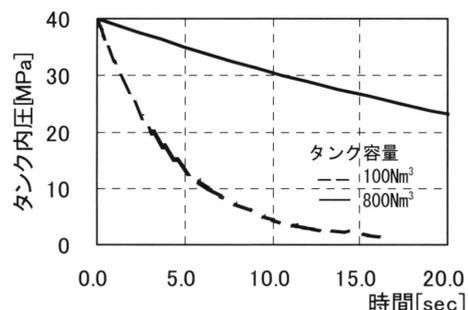


図4. 10mm 配管破断時の気蓄器内圧変化

(2) シミュレーションでの予測法

高圧水素の噴流は、漏洩孔でチョークし、その下流では大気圧まで膨張・加速する超音速噴流を形成する。 40MPa の高圧水素が大気圧中へ膨張する場合、圧力比が大きく、高マッハ数まで加速される可能性がある。高速の超音速噴流の数値シミュレーションは、その流速の大きさや圧縮性から計算が不安定で、非定常計算においては、その時間刻みを非常に小さく取る必要がある。このため気蓄器圧力が低下するまでの時間を、そのまま圧縮性非定常計算すれば、膨大な計算時間を要する。

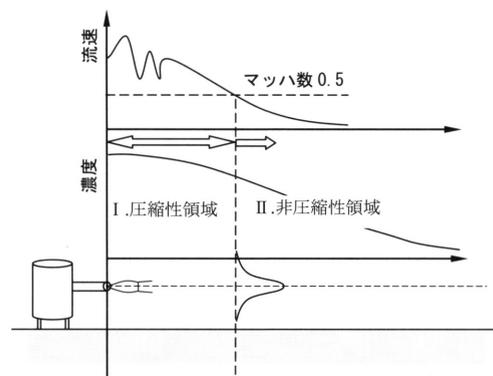


図5. 非定常漏洩現象近似計算手法の概念

そこで、圧縮性定常計算と非圧縮性非定常計算を組み合わせて、高圧気蓄器からの大流量の水素漏洩現象をシミュレーションする近似計算手法を考案した。図5に近似計算手法の概要を示す。この近似計算法では、流れ場をノズル近傍のⅠ. 圧縮性領域 (マッハ数 >0.5 と定義) と、それ以降のⅡ. 非圧縮性領域 (マッハ数 <0.5) に分割する。Ⅰ. 圧縮性領域では、流速は大きく、気蓄器圧変化に対応する流れの変化は長い時間を必要としないが、Ⅱ. 非圧縮性領域では流速は小さく、1 s間に数m/s~数十m/sといったオーダーで漏洩した水素が流れる事になるため、下流域での濃度場は気蓄器圧変化の履歴の影響を含んだ非定常的なものとなる。即ち、Ⅰ. 圧縮性領域では変化する気蓄器圧に対して時々刻々、準定常的な流れ場が形成されていると考えられる。これを踏まえ、Ⅰ. 圧縮性領域に対してはある刻みで分割した時刻の気蓄器圧力について圧縮性の定常計算を実施し、Ⅱ. 非圧縮性領域との接合部にあたる部分での定常計算の解析結果を時間に関して内挿し、Ⅱ. 非圧縮性領域計算の境界条件として用いた。

図6に通常の圧縮性非定常計算と本近似計算の結果を、ノズル軸上濃度時間変化に関して比較したグラフを示す。本近似計算では、漏洩開始時に気蓄器初期圧での定常解に対応した流れが成立していると仮定する事になるため、濃度の立ち上がり特性等が通常の圧縮性非定常計算とは異なっている。しかしながら、気蓄器圧変化に応じた下流域での濃度分布の時間変化に対しては、本近似計算結果は立ち上がった後の一定な濃度値は圧縮性非定常計算と一致している。

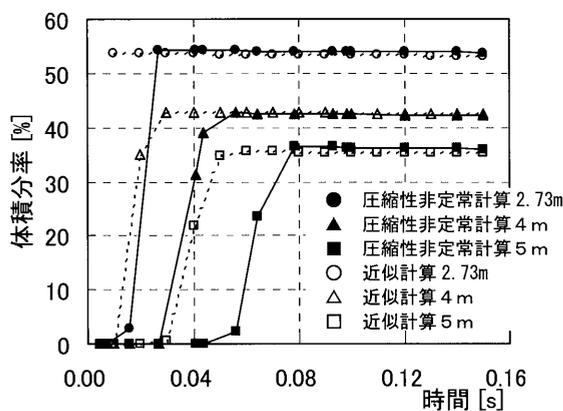


図6. 圧縮性非定常計算との比較

(3) 解析結果と実験結果との比較

解析は、野外実測試験に相当する初気圧 (P_0) =40Mpa、水素量100Nm³、漏洩口 (D) =10mmの条件で実施した。

解析結果の噴流軸上での濃度時間変化のグラフを図7に示す。漏洩口に近い5mおよび10m位置では、濃度は急激に立ち上がり、気蓄器圧の低下に伴ってすぐに低下傾向となる。また、ノズルから30m以上遠い位置では、濃度の立ち上がりは、噴流が達するまでの時間遅れを持ち、勾配も緩やかであり、到達するピーク濃度も小さい。

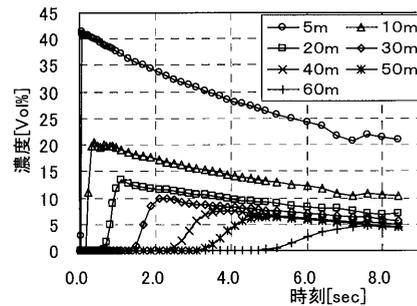


図7. 噴流軸上での濃度時間変化 (計算結果)

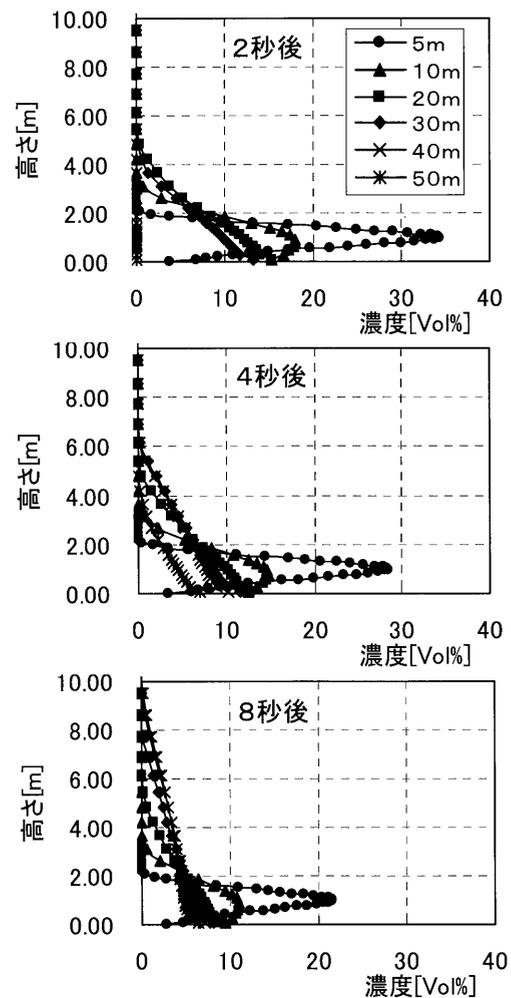


図8. 鉛直断面濃度分布 (計算結果)

また、図8には漏洩開始から2、4、および8s後の、漏洩口から5~50m位置での鉛直方向水素濃度分布のグラフを示す。ノズルに近い5mおよび10m位置では、噴流の様相を示す濃度分布となっているが、20m以遠では噴流の広がりや地面によって抑制されるため、地面近傍で最大濃度を取る分布となっている。また、時間の経過と共に、40mおよび50m位置での濃度分布は更に上空側に広がっており、これは気蓄器圧の低下と共に、水素流量が低下し、これによって流速が低下したためと考えられる。

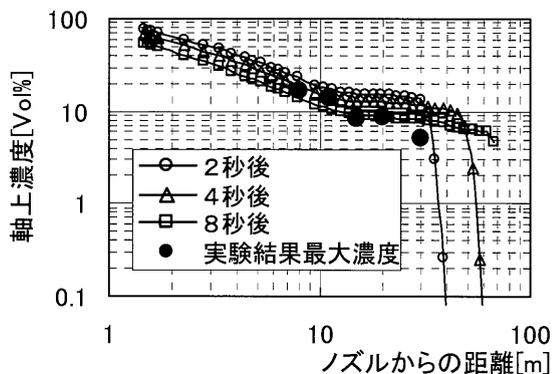


図9. 最大濃度分布 (計算結果) と試験結果の比較

図9に2、4、および8s後の下流最大濃度分布と、野外実測試験結果の計測最大濃度値を比較した。この試験では、100Nm³容量の高圧気蓄器からD=10mmのノズルで放出した水素の濃度分布を下流側に設置した濃度センサで計測した。計算結果は、試験結果に対して若干高め濃度を示しているが、実験における微小な風速および風向分布の影響により、実験では拡散が進行する傾向にあったためと推定される。しかし、実験と計算は概ね良く一致しており、本計算手法の有効性が示されたと考えられる。

6. 結論

40MPaの高圧水素ガスの漏洩時の安全評価を目的として、放出口径0.25mm~10mmまでの漏洩実験が行われた。得られた実験結果および解析結果の概要は以下の通りである。

- ・地面と水平に噴出させた水素は、噴出口に近く濃度1~2%程度の領域まではほとんど浮力の影響を受けず、水平に広がる。
- ・したがって、流量がほとんど変化しない2mm程度までのピンホール漏洩時には、非圧縮性の噴流の関係式によ

り実験結果が整理でき、漏洩圧力と口径を用いて一般化した濃度予測式が得られた。

- ・口径5mm以上の大量漏洩時には、水素気蓄器の元圧低下により流量が徐々に低下したが、計測した水素流量は理想気体かつ等エントロピー仮定により算出した流量よりも15%以上少なかった。実在気体の方程式を用いた解析を行った結果、流量の低下は実在気体の効果による寄与は小さく、ほとんどがノズル内での圧力損失によるものであることがわかった。
- ・大量漏洩時の拡散シミュレーションとして、ノズル近傍の圧縮性領域とマッハ数で0.5以下の非圧縮性領域を、それぞれ異なる時間刻みで計算して統合する手法を考案し、従来の1/5以下の計算時間で結果が得られた。従来の計算方法および実験結果との比較の結果、本計算手法の有効性が確認された。

謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) からの委託を受け、「水素安全利用等基盤技術開発」の一環として実施したものである。ご支援して頂いたNEDO、(財) 石油産業活性化センター、ならびに (財) エネルギー総合工学研究所の方々に感謝申し上げます。

参考文献

1. 菊川重紀; 水素インフラに関する安全技術開発、NEDO燃料電池・水素技術開発成果報告会要旨集(2004)
2. 三石洋之; 水素安全利用等基盤技術開発一車両関連機器に関する研究開発一、NEDO燃料電池・水素技術開発成果報告会要旨集(2004)
3. (財) 石油産業活性化センター他、水素安全利用等基盤技術開発 水素インフラに関する研究開発「水素インフラに関する安全技術研究」、平成15~16年度NEDO成果報告書(2005)
4. 武野計二、高圧水素噴出火炎の特性と対策技術、日本燃焼学会誌、第52巻、160号、121-129 (2010)
5. 岡林一木、武野計二、千歳敬子; 高圧水素ガス及び液体水素の拡散挙動の研究開発、第18回技術開発研究成果発表会講演要旨集、石油産業活性化センター (2004)
6. 河内昭紀、岡林一木; 風洞実験及び数値計算による水素ガス漏洩時の拡散予測、大気環境学会年会講演要旨集、p419(2003)
7. Chitose, K., Okamoto, M., Takeno, K., Hayashi, K., and Hishida, M., Analysis of a Large Scale Liquid Hydrogen Dispersion Using the Multi-Phase Hydrodynamics Analysis Code, Trans. ASME J. of

Energy Resources Technology, 124, 283-298 (2002)

8. 武野計二、岡林一木、橋口和明、野口文子、千歳敬子、40MPa 高圧水素ガスの噴出火炎に関する実験的研究、環境管理、41、10、33-40 (2005)
9. 岡林一木、野中剛、坂田展康、武野計二、平嶋秀俊、千歳敬子、高圧水素噴流への着火爆発及び拡散火炎に関する研究、安全工学、44、6、398-406 (2005)
10. Takeno, K., Okabayashi, K., Kouchi, A., Nonaka, T., Hashiguchi, K., and Chitose, K., International Journal of Hydrogen Energy, 32, 2144-2153 (2007).
11. 佐藤 高圧で噴出したガスの拡散性状、安全工学、23-2、88-92 (1984).
12. 新エネルギー・産業技術総合開発機構、水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術(WE-NET)第II期研究開発 タスク 2 安全対策に関する調査・研究、平成14年度成果報告書 (2003)