水素の物性と安全な取り扱いについて

繁森 敦^{*1,†}

Regarding the Physical Properties and Safe Handling of Hydrogen Gas

Atsushi SHIGEMORI^{*1,†}

1. はじめに

水素は、1766年に英国の化学・物理学者ヘンリー・キャベンディッシュ（Henry Cavendish, 1731-1810）が、強酸と金属の反応により生成されることを発見し、1783年にフランスの化学者アントワーヌ・ラヴォアジエ（Antoine-Laurent de Lavoisier, 1743-1794）によって、水を生み出すものを意味する *hydrogène*（英名：hydrogen）と命名された。

それから100年の時を経て、フランスの作家ジュール・ヴェルヌは、1874年に発表した著書「神秘の島」の中で、石炭の枯渇後には水を水素と酸素に分解してエネルギーを得る時代が来ることを予言しているが、今まさに水素をエネルギーとして使う時代が訪れようとしている。

水素は、可燃性の物質であり取り扱いには危険が伴う。しかし、水素の物性を理解することによって、安全に取り扱うことが可能である。本稿では、主に水素ガスの物性とその特徴及び安全に取り扱うためのヒントを記載する。

2. 水素の性質

水素は、常温常圧においては無色・無味・無臭の気体である。**Table 1**に水素の他、身近に存在する窒素及び燃料として使用される幾つかの物質について物理・化学的性質の比較を示す。水素は、燃料として一般的に使用されている物質と比較して、可燃限界の範囲が広い、最小着火エネルギーが小さい、拡散係数が高く拡散が速い、ガス体積当たりの燃焼熱が小さいなどの性質を持っている。水素に限らず可燃性の物質は、これらの性質を良く理解して慎重に

取り扱う必要がある。

水素は可燃性物質であることだけでなく、特徴的な性質を持つ。その代表的なものをいくつか紹介する。

2.1 水素火炎

都市ガスやLPガスをバーナーで完全燃焼させると火炎は青色をしているが、これは火炎中の C_2 ラジカルや CH ラジカルが青緑～青色の化学発光をおこすためである。また、ろうそくのようなオレンジ色の炎は、火炎中で生成した煤粒子が高温のため黒体輻射で発光しているものである。水素火炎では、 C_2 ラジカル、 CH ラジカル、煤粒子の発生は無く、 OH ラジカルが発生している。 OH ラジカルの発光は紫外域であるため、水素火炎の発光はほとんど目に見えず、目視による視認が困難である。そのため水素火炎を検知する場合は、食塩水を噴霧して炎色反応による確認を行うことが一般的である。また、 OH ラジカルの発光による紫外線を検出する火炎センサーを用いることができる。

2.2 ガス密度・熱伝導率

水素は、物質中最小のガス密度と、他のガスと比較して非常に高い熱伝導率を持つ。発電所では、この物性を利用してタービン発電機内に水素を封入して冷媒としている。空気を冷媒とする場合と比べて熱伝導が優れていることから、冷却効果が高く、ガス密度が小さいため通風損失等が少なくなり、タービン発電機の効率が向上する。可燃性ガスの水素を冷媒として用いるのは、安全面から懸念を覚えるかもしれないが、空気や酸素などの支燃性ガスが混合しなければ引火や爆発は発生しないため、機内の水素封入圧力を陽圧とすることで空気の侵入を防ぎ安全を確保している。

2.3 水素脆化

水素脆化（hydrogen embrittlement）とは、水素の影響により材料の強度特性が劣化する現象のことをいい、巨視的には試験片が延性をなくし破壊することをいう。水素脆性ともいい、JIS Z 0103「防せい防食用語」では、「腐食、酸洗い、電解、溶接などによって生じた水素が金属中に吸蔵されて、材質がもろくなる現象。遅れ破壊（delayed

Received August 8, 2019

^{*1} 岩谷産業株式会社 中央研究所
〒661-0965 兵庫県尼崎市次屋 3-3-16
Iwatani Corporation, Iwatani R&D Center, 3-16,
Tsugiyu 3-Chome, Amagasaki, Hyogo 661-0965, Japan

[†] E-mail: sigemori@iwatani.co.jp

(Some figures in this article may appear in colour only in the electronic version)
DOI: 10.2221/jesj.55.59

Table 1 Comparison of the physical properties of several gases.

物性	単位	水素	メタン	プロパン	窒素 ⁴⁾
化学式		H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	N ₂
分子量	—	2.016	16.04	44.10	28.01
ガス密度 (常圧、20℃)	kg/m ³	0.0838	0.651	1.87	1.25 (0℃)
液体密度 (常圧、沸点)	kg/m ³	70.8	422.4	582	808
臨界温度	K	33.2	190.6	369.8	126.2
臨界圧力	MPa	1.316	4.595	4.250	3.4
臨界密度	kg/m ³	31.6	162	217	314
沸点	K	20.28	111.7	231.1	77.35
融点	K	14	90.4	85.5	63.14
定圧比熱 (<i>C_p</i>) (常圧、25℃)	kJ/kg・K	14.31	2.23	1.667	1.039 ⁵⁾
定容比熱 (<i>C_v</i>) (常圧、25℃)	kJ/kg・K	10.18	1.713	1.478	0.742 ⁵⁾
熱伝導率 (常圧、20℃) ²⁾	W/m・K	0.182	0.034	0.021	0.026
粘度 (常圧、20℃)	10 ⁻⁶ Pa・s	8.7	10.8	8.1	16.45
拡散係数 (常圧、20℃、空気中) ³⁾	cm ² /s	0.61	0.16	0.12	0.18 (0℃)
総発熱量/高位発熱量 ³⁾ GCV/HHV	MJ/m ³	12.8	40	101.9	—
	MJ/kg	142	55.9	51.8	—
真発熱量/低位発熱量 ³⁾ NCV/LHV	MJ/m ³	10.8	35.9	93.6	—
	MJ/kg	120	50.1	47.6	—
発火温度 (点) (空気中)	℃	560	600	450	—
可燃限界 (空気中)	Vol%	4.0~75.0	5.0~15.0	2.1~9.5	—
最小着火エネルギー	mJ	0.02	0.28	0.24	—
消炎距離	cm	0.06	0.20	0.17	—

Fig. 1 The fracture conditions after a slow strain rate tensile (SSRT) test of SUS304 stainless steel.

fracture) ともいう。」と定義している。Fig. 1 に、大気中と高圧水素ガス中における SUS304 ステンレス鋼の低ひずみ速度引張試験 (SSRT 試験: Slow Strain Rate Tensile 試験) 後の破断状況⁶⁾を示す。高圧水素ガス中で試験したサンプルには顕著な延性の低下がみられる。高圧水素ガス機器の安全性や信頼性を確保するためには、水素脆化の影響を考慮した材料選択や強度設計が必要である。

3. 水素の安全な取り扱い

可燃性ガスは、一部の例外を除き単独では燃焼爆発の危険はなく、空気等の支燃性ガスと一定の割合で混合して可燃性混合ガス (爆発混合気) を形成すると同時に、火花等の着火源がある場合に燃焼爆発を起こす。従って、水素を始めとする可燃性ガスを安全に取り扱うためには、可燃性

混合ガスを作らないこと、及び着火源から隔離することが有効である。着火源からの隔離に関しては、高圧ガス保安法 一般高圧ガス保安規則 第6条第1項第26号などにより火気からの保安距離の確保や使用機器類の防爆対応等が定められている。

一方、可燃性混合ガスを作らないためには、その成分における可燃性混合ガス領域を知る必要がある。Fig. 2 は、水素-酸素-窒素の可燃性混合ガス領域を示す三角図⁷⁾である。この図から、水素の爆発範囲を避けるための情報を得ることができる。例えば、空気中に水素が混入してその濃度を増していく場合、水素-酸素-窒素混合ガスの組成は、空気の組成①から水素濃度 100%の②を結ぶ直線上をたどるように変化する。この直線と可燃性混合ガス領域との交点の水素濃度は 4%と 75%となることから、水素の空気中での可燃限界は下限 4%~上限 75%とされている。

それでは、この三角図を活用して、空気で満たされた容器を窒素で置換し、安全に水素を充填できる条件を考えてみよう。容器内のガス組成は始め空気であるから、Fig. 2 上では③のポイントとなる。窒素を用いて容器内をパージしていくと、矢印の方向にガスの組成は変化していく。酸素濃度が 5.3%を下回ると、そこから水素を加えていっても容器内のガス組成は→④に沿って変化するため可燃性混合ガスの範囲には入らない。このように、水素-空気-不活

Fig. 2 Flammable mixed-gas area of hydrogen-oxygen-nitrogen component.

性ガス3成分系における爆発性消失の限界酸素濃度を、爆発限界酸素濃度といい、窒素添加の場合は5.0%である。空気で満たされた容器に、安全に水素を充填するためには、容器内の酸素濃度が5.0%以下となるように窒素希釈を行えば良い。

希釈に使用する不活性ガスは、一般的に比熱の大きいほうが3成分系の爆発範囲を縮小させるため、少量の添加で爆発性を抑制することができる。例えば窒素（定圧比熱: 1.043 at 0°C, 1 atm）とアルゴン（定圧比熱: 0.523 at 0°C, 1 atm）を比較した場合、爆発限界酸素濃度は5.0%と3.4%となり、窒素の方が添加量を少なくでき爆発予防の面からは有利である⁸⁾。

逆に水素で満たされた容器を窒素で置換し、安全に開放する条件を検討することもできる。容器内のガス組成は水素100%であるから、Fig. 2上では⑤からのスタートとなる。窒素を用いて容器内をパージしていくと矢印の方向にガス組成は変化していく。水素濃度が6.1%を下回ると、そこから空気を加えてもガス組成は⑥に沿って変化するため可燃性混合ガスの範囲には入らない。

これらの値を参考にして、容器や配管等を安全に置換するために必要な最低限のパージ回数を定めることができる。

4. おわりに

我が国では、水素エネルギー社会の実現を牽引する燃料電池自動車の普及に伴い水素ステーションの建設が進められており、2020年には160箇所、2025年には320箇所の設置を目指している。今後、水素ステーションだけでなく、様々な水素インフラが街なかに設置され、水素がより身近に感じられる時代がやってくる。只、水素に関しては「よくわからない」、「なんだか怖い」と感じている人々が多いのも事実である。これらを払拭していくためには、「安全」

「安心」が重要なキーワードになる。我々水素を取り扱う者が、水素の「安全」な取り扱い方の周知と、インフラの「安全」な運用に努めることで、水素が「安全」に使用できるという実績を示し続けることが重要である。更に、フォーラムや水素エネルギー教室の開催などの水素に関する啓蒙活動を地道に継続していくことにより、皆が「安心」して水素と共存できる水素エネルギー社会の実現に貢献したい。

参考文献

- 1) 高圧ガス保安協会:「高圧ガス保安技術 第15次改訂版」(2018)
- 2) 佐藤保和:「安全に関わる水素の性質」, 安全工学 44 (2005) 378-385
- 3) 石本祐樹:「水素拡散、燃焼基礎物性の研究について」, 福岡水素エネルギー戦略会議研究分科会 (2008) 2
- 4) (独)新エネルギー・産業技術総合開発機構:「水素の有効利用ガイドブック」13
- 5) L' Air Liquid: Gas Encyclopedia (1976)
- 6) 山辺純一郎:「高圧水素ガス中で使用される部材の水素脆化と強度設計」, 日本溶接協会 FQA2 小委員会 (2017) 4
- 7) 柳生昭三:「ガスおよび蒸気の爆発限界」, 安全工学協会 (1977) 10
- 8) 社団法人 産業安全技術協会:「水素混合ガスの安全性に関する研究 (II)」(1997) 2-3

繁 森 敦

1959年2月23日生。1982年千葉大学工学部合成化学科卒業。同年に岩谷産業株式会社入社。2008年よりガス技術・開発室 ガス開発部長として水素関連の様々な機会開発を担当。2013年より岩谷産業中央研究所にて主に水素関連研究開発に従事。2016年10月より中央研究所 副所長。低温工学・超電導学会会員。