

過去の消防庁における有機ハイドライド方式の水素スタンドの検討について

1 消防庁における過去の検討概要

(1) 有機ハイドライド方式の燃料供給システムの安全性に係る調査（平成17年度）

平成17年度に消防庁がまとめた「新技術・新素材の活用等に対応した安全対策の確保に係る調査報告書（有機ハイドライド方式の燃料供給システムの安全性に係る調査）」においては、有機ハイドライドの性状確認（引火点、爆発範囲等）の確認を行うとともに、当時想定されていた有機ハイドライド方式の燃料供給システムについて、危険物施設等の事故事例に基づくリスク評価が行われた。以下に検討結果の概要を示す。

ア 有機ハイドライドの性状分析

メチルシクロヘキサン及びトルエンについては、爆発範囲の蒸気濃度を形成する温度を考慮すると、これらの危険物を空気中で取り扱う場合には、常温爆発範囲に入ることが判明し、想定される燃料供給システムにおいて、地下タンク貯蔵時、タンクローリー移送時の引火危険が明らかにされ、メチルシクロヘキサン等を地下タンク、タンクローリーで貯蔵し、又は取り扱う場合は、窒素雰囲気下におく必要があると提言されている。

イ 危険要因の把握

有機ハイドライドの性状分析を踏まえて、想定される燃料供給システムに一部修正を加え、危険要因の把握が行われた。平成17年度の検討会では、実用化に向けたシステムの決定を行い、当該システムについて、リスクマトリクス等による危険要因の評価、安全対策の有効性を再検証する必要があると提言されている。

以下に、検討会当時にとりまとめられた、有機ハイドライド方式の燃料供給システムに係る主な危険要因を示す。

(ア) 原料油の荷卸し、地下貯蔵工程における危険要因

- タンクローリーからの荷卸し中、作業員の作業ミス等による注入ホースから原料油の漏えい
- 地下タンクの残量確認ミスによるオーバーフロー
- 荷卸しに伴い地下タンク気相部から微量の炭化水素ガスを含む窒素ガスの通気管からの放出
- 地下タンク配管の腐食による原料油の地中への漏えい

(イ) 水素発生工程における危険要因

- 反応器の温度、圧力の異常上昇が発生した場合の機器、プロセス配管からの水素ガスの漏えいによる着火
- プロセス系内の圧力異常等による水素ガスの通気管からの放出

(ウ) 水素発生後の芳香族の貯蔵、タンクローリーでの回収工程における危険要因

- ローリーへの積み込み作業中のローディングアームの外れ、オーバーフロー等による芳香族の漏えい
- ローリーへの積み込み時、流動油の帯電によりタンク等に静電気が蓄積し着火
- ローリーへの積み込み時、ローディングアーム接続不良等により接続部から窒素と微量の芳香族ベーパー漏えい

(2) 有機ハイドライド方式の水素スタンドにおける危険物施設の区分について

同水素スタンドは、非危険物である水素の製造が目的であり、危険物であるメチルシクロヘキサンの加工は水素製造に係る一連の工程の一部であるため、製造所に該当せず取扱所に属し、また、給油取扱所、販売取扱所及び移送取扱所に該当しないため、一般取扱所に該当すると考えられる。(平成28年3月1日消防危第37号 執務資料発出済み)

(3) 水素スタンド併設給油取扱所の安全性評価技術に関する研究

平成27年度に消防機関が直面する課題解決のため、産学官の研究機関等を対象にした研究委託制度である、「消防防災科学技術研究推進制度」(競争的資金制度)において、「水素スタンド併設給油取扱所の安全性評価技術に関する研究」が行われた。

この研究では、有機ハイドライド方式の水素スタンド併設給油取扱所について、「事故シナリオの検討」、「消火能力の検討」、「必要となる安全技術の抽出及び安全技術の開発検討」が行われた。(別紙参照)

3. 研究の内容と成果（執筆要領）

水素スタンド併設給油取扱所の
安全性評価技術に関する研究

○三宅 淳巳¹・澁谷 忠弘¹・笠井 尚哉¹・土橋 正彦²・芳村 泰孝²・瀬戸 勇²・大場 淳一²、
壺岐 英³・中川 幸次郎³・伊藤 正⁴・小渕 彰⁴・二宮 光良⁴

Atsumi Miyake, Tadahiro Shibutani, Naoya Kasai, Masahiko Tsuchihashi, Yasutaka Yoshimura, Isamu Seto, Jyunichi Ohba, Hideshi Iki, Nakagawa Kojiro, Tadashi Ito, Akira Obuchi, Mitsuyoshi Ninomiya

研究課題の要旨：燃料電池自動車の普及開始に向け、安全かつ効率的な普及のため、水素スタンド併設給油取扱所の安全性評価技術を構築し、技術基準への反映について検討を行った。特に、液化水素ならびに有機ハイドライドシステム併設給油取扱所について、各併設給油取扱所のモデル設定、事故シナリオの検討、消火能力の検討、必要となる安全技術の抽出及び安全技術の開発検討を実施した。さらに、その成果を技術基準への反映するための検討も行った。

キーワード：水素スタンド併設給油取扱所、液体水素、有機ハイドライド、プール火災、蓄圧器

1. 緒言

水素エネルギー普及への機運が高まる中、燃料電池自動車の開発、社会実装が進められている。社会実装の課題として挙げられるのが、安全な水素スタンドの構築であり、水素スタンドにおける安全性評価が必要である。燃料電池自動車（Fuel Cell Vehicle、以下 FCV）の一般発売が2014年12月に開始され、燃料電池実用化推進協議会は、2015年にFCVの一般ユーザーへの普及開始することを目標とし、2015年から2025年の10年間は水素スタンドの先行的設置が特に必要な時期と位置づけている。FCVの普及初期段階においては、現行のガソリン自動車とFCVの両方に燃料供給できるように、水素スタンド併設給油取扱所が増えると予想される。また、狭い国土の有効活用といった点においても、様々な燃料供給が可能なマルチスタンドが求められる。

本研究では、液化水素型と有機ハイドライド型水素スタンド併設給油取扱所について、併設リスクを抽出するとともに、事故未然防止および被害拡大防止に向けた安全対策を提案することを目的としている。

2. 水素スタンド併設給油取扱所のハザード解析とリスク評価

近年、ヨーロッパで使用されている Hazard Identification Study (HAZID) と呼ばれる手法を用いて、液化水素型及び有機ハイドライド型水素スタンド併設給油取扱所で想定されるハザードと事故シナリオの洗い出しを行った。まず、液体水素型と有機ハイドライド型水素スタンド併設給油取扱所の一般化したモデルを作成した。図1に液体水素型水素スタンド併設給油取扱所のモデルを示す。当該給油取扱所では、ローリーにより液化水素が搬入され、液化水素貯槽に貯蔵される。その後、水素は蒸発器および圧縮機を経て82MPa蓄圧器に送られ、最終的に水素ディスペンサーから燃料電池自動車へ供給される。有機ハイドライド型水素スタンド併設給油取扱所についても

同様に一般化したモデルを作成した。有機ハイドライド型水素スタンド併設給油取扱所では、メチルシクロヘキサン(MCH)を脱水素し、トルエン(TOL)と水素を製造、水素を高圧用圧縮機へ送り、トルエンを回収用地下タンクへ送るプロセスとなる。

これらと本研究で作成したガイドワードを用いて併設給油取扱所全体のハザードと事故シナリオを抽出した。次に、高圧水素ガス、液体水素、有機ハイドライドシステムなど流体及び機能毎にシステムを区分し、ハザードと事故シナリオを解析することで、事故シナリオを網羅的に抽出するようにした。抽出したハザードについて影響度と発生頻度のランキングルールを設け、リスクマトリクスによってそれらのリスクを評価した。その際、安全対策前後でリスク評価を行うことで安全対策の効果も考察した。評価結果の一例として安全対策後の液化水素型水素スタンド併設給油取扱所のリスク評価結果を表1に示す。また、本研究で利用したリスクレベルを表2に示す。表1のQ内に示す値は液体水素型水素スタンドと給油取扱所の併設に起因する事故シナリオの数を示している。

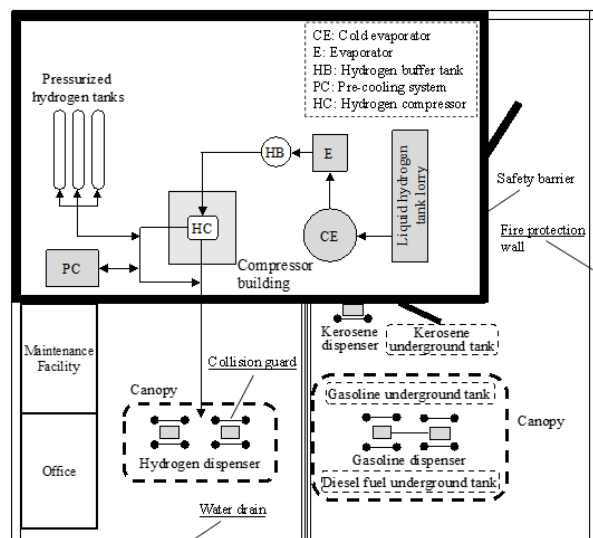


図1 液体水素型水素スタンド併設給油取扱所

（所属機関名）

- 1 国立大学法人 横浜国立大学
- 2 横浜市消防局
- 3 JX 日鉱日石エネルギー 株式会社
- 4 千代田化工建設 株式会社

液化水素型水素スタンド併設給油取扱所のリスク評価では、計 850 件の事故シナリオを抽出・解析した。当該併設給油取扱所の安全対策は、特に可燃性ガスの滞留を防ぐ大気拡散が重要な対策であることがわかった。これらの一連の解析では安全対策としてハード的対策のみを対象としており、運転員の対応などのソフト的対策については対象としていない。したがって、最終事象発生後の運転員と消防隊との連携などの被害低減に向けたマニュアル整備も必要であると考えられた。また、液体水素型水素スタンド併設給油取扱所において、ハイス克蘭クの併設に伴う事故シナリオが 3 つあることがわかった。それらの事故シナリオの内の 1 つのハザードが、併設給油取扱所の火災である。この輻射熱により、スタンド内で最も多量の水素を貯蔵している液化水素貯槽が損傷を受け、水素が漏洩・爆発することが懸念された。このため、併設給油取扱所の火災による輻射熱によって温度上昇した液化水素貯槽の構造解析を行い、火災時の液化水素貯槽の安全性について考察した。

有機ハイドライド型水素スタンド併設給油取扱所では、HAZID により 1248 件の事故シナリオを抽出した。当該併設給油取扱所では、水素製造後にトルエンをタンクローリーで回収する必要があるため、タンクローリーの使用頻度が他の種類の水素ステーションよりも多く、リスクが相対的に高いことがわかった。したがって、ハード面またはソフト面の安全対策により、リスクを低減するような取り組みの必要性を指摘した。また、有機ハイドライド型水素スタンド併設給油取扱所における有機ハイドライドシステムの火災時の輻射熱が水素蓄圧器に及ぼす影響について調べる必要があることがわかった。蓄圧器の安全対策は、例えば障壁や安全弁、散水設備などが設置されているが、火災発生時においてそれらが有効に作動することを検討した研究はない。したがって、有機ハイドライドシステムにおけるプール火災、蓄圧器の安全性検討、緊急時の水素放出について、各種シミュレーションを用いて考察した。さらに、特に重要な安全対策及び解析した事故シナリオを防ぐためにそれらに必要な性能を検討した。

表 1 安全対策後の液体水素型水素スタンド併設給油取扱所のリスク評価

		Probability			
		1	2	3	4
Consequence severity	5	3 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
	4	135 (29)	43 (3)	0 (0)	0 (0)
	3	226 (21)	115 (9)	23 (0)	0 (0)
	2	212 (40)	50 (0)	0 (0)	0 (0)
	1	3 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)

表 2 本研究で用いたリスクレベルと定義

Level	Definition
High	This risk is high. Further safety measures should be taken to reduce risk.
Medium	This risk may be acceptable but a redesign or other changes should be considered if reasonably practical.
Low	This risk is low and further safety measures are not necessary.

3. 液化水素型水素スタンド併設給油取扱所におけるガソリン火災時の輻射熱が液化水素貯槽に及ぼす影響

併設給油取扱所の火災の輻射熱が、水素を貯蔵している液化水素貯槽にどのような影響を及ぼすかについて、有限要素解析を行った。

図 2 に、構造解析で用いたモデルおよびメッシュを示す。構造解析は、汎用有限要素法解析ソフト ANSYS ver.15.0 を用いて行った。プール火災の形状を円柱と仮定し、寸法を Toxic Release Analysis of Chemical Emissions (以下 TRACE) を用いて算出した。算出する際に用いたガソリンの化学成分はオクタン 87.7 mol%、n-ヘプタン 12.3 mol% とし、密度は 0.61 g/cm³、流量は 50 L/min とした。その結果、直径がおおよそ 3.0 m、高さがおおよそ 8.0 m と算出された。ここで、プール火災の温度を 1200℃ と仮定した。通常、液化水素貯槽は、内殻が耐水素性材料の JIS SUS316L、外殻が一般構造用鋼材の 2 重殻で構成されるが、今回は外殻のみをモデル化した。貯槽の外殻は、板厚を 9mm の JIS SS400 とし、密度を 7800 kg/m³、比熱を 473 J/kgK、熱伝導率を 51.6 W/mK、放射率を 0.7 とした。解

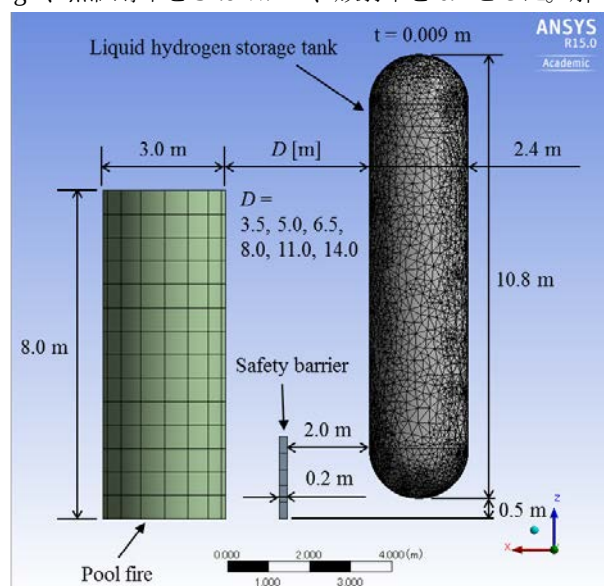


図 2 構造解析で用いたモデルおよびメッシュ

析開始時の貯槽および障壁の温度、また空気の温度を 22℃ とした。

図 3 に、貯槽の外殻の最高温度と輻射時間の関係を示す。プール火災と液化水素貯槽の距離が大きくなるにつれ、最高温度および温度上昇速度は小さくなる。プール火災と液化水素貯槽の距離に関係なく、輻射熱を受け始めてからある程度の時間が経過すると温度変化は緩やかになる。図 3 のコンター図は、 $D = 3.5 \text{ m}$ 、 $t = 30 \text{ min}$ のときの温度分布を示している。プール火災側の液化水素貯槽の温度上昇は著しいが、プール火災と反対側に温度変化は全く見られなかった。この寸法の効果を解析するために、1/10 の寸法の液化水素貯槽モデルを作成し解析を行った結果、プール火災と反対側に温度変化が確認された。このことから、液化水素貯槽の寸法が大きいため、熱が液化水素貯槽の反対側まで伝わらず温度変化が見られなかったと考えられる。このように液化水素貯槽の寸法が大きき場合、温度分布を持ち局所的に熱膨張の大きさが異なるため、熱応力が発生する。

さらに、最大のミーゼス相当応力と輻射時間の関係を考察したところ、プール火災と液化水素貯槽の距離が大きくなるにつれ、最大のミーゼス相当応力は小さくなった。相当応力が最大となる所は、プール火災側ではなく側面であることがわかった。これは、最高温度が発生する場所ではなく、温度勾配が最大となる場所であると考えられる。SS400 の一般的な引張強さは 400–500 MPa 程度であり、降伏応力は 250–300 MPa 程度である。つまり、液化水素貯槽に近いところでプール火災が起こる場合、降伏応力を超える熱応力が発生する。このことから、ガソリンプール火災時の液化水素貯槽の安全性を考慮する際には、高温時の強度低下だけでなく、温度分布による熱応力も考慮する必要があることが明らかになった。

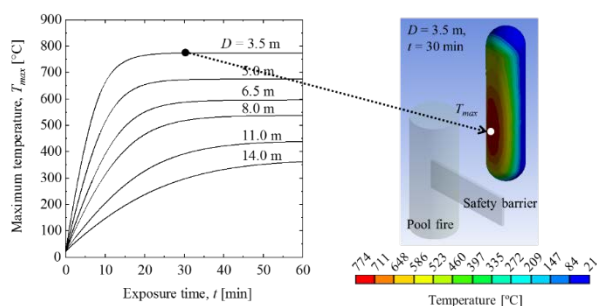


図 3 貯槽の外殻の最高温度と輻射時間の関係

4. 有機ハイドライド型水素スタンド併設給油取扱所における有機ハイドライドシステムの火災時の輻射熱が水素蓄圧器に及ぼす影響

有機ハイドライドシステムにおいて、何らかの原因により MCH または TOL が漏えいし、プール火災が発生、

その輻射熱が蓄圧器へ影響を及ぼし、安全弁から水素が放出されるという事故シナリオを解析した。当該シナリオは、最悪の場合、蓄圧器内水素の放出時間よりも蓄圧器の温度上昇による強度低下が早く進行してしまい、蓄圧器自体が破裂し、広範囲に甚大な影響を及ぼしうるため、重要な検討対象である。ここでは、簡易的シミュレーションにより当該シナリオの妥当性を定量的に評価することを目的とし、既存の安全対策、プール火災、蓄圧器の温度上昇および緊急時の水素放出について検討した。

高圧ガス保安法により、蓄圧器は高さ 2 m 以上の障壁に囲まれているが、蓄圧器の厳密な設置位置についての記載はなく、障壁を挟んで有機ハイドライドシステムと蓄圧器が接近して設置される可能性がある。なお、蓄圧器には蓄圧器自体の温度上昇を防ぐ目的で冷却用散水設備が設置されているが、本検討では最悪事象を想定するため、散水設備が作動しない場合を検討した。

有機ハイドライドシステムにおいて、MCH または TOL の漏えい流量は、現状の有機ハイドライドシステムへの最大供給見込み流量として仮定し、13.3 L/min とした。ここでは、CCPS guideline に従いプール火災の大きさを求め、DNV 社製 Phast version 6.5.4 を用いて火炎高さ等を算出した。なお、解析では無風の状態を想定し、解析ソフトで設定可能な風速の最小値である、0.01 m/s とした。

上記の解析条件の蓄圧器の温度上昇を ANSYS version 16.0 を用いて計算した。計算モデルを図 4 に示す。蓄圧器は、高さ 3.1 m、横 2.5 m、幅 3 m の建屋の中に 12 本設置した。障壁の厚さを 0.2 m とし、高さを 2m、コンクリート製と考え、この放射率を 0.9 とした。蓄圧器については、外径を 0.5 m、厚さを 0.05 m とし、炭素繊維複合材料製の Type III を想定し、これを簡易的に表現するためにエポキシで模擬し、この放射率を 0.9 とした。蓄圧器建屋では厚さを 6 mm、材料を構造用鋼、放射率を 0.7 とした。またプール火災表面と建屋との距離を 2.7 m とした。有機ハイドライドシステムにおけるプール火災を計算した結果を表 3 に示す。表 3 より、TOL と MCH のプール火災の性状は近く、ほぼ同様な結果となった。したがって、有機ハイドライドシステムにおけるプール火災の評価は、簡易的には MCH と TOL を同様に扱って良いことがわかった。このプール火災の計算結果に基づき、ANSYS の解析条件を決定した。プール火災の直径を 1.6 m、高さを 5.1 m とし、放射率を 0.5、表面温度を 1200℃ とした。また、一般的にガソリンスタンドで火災が発生した場合の消防隊員の到着時間は 30 分後とされているため、30 分間プール火災が継続した場合の蓄圧器の表面温度を算出した。

各蓄圧器の表面温度を計算した結果、プール火災に最も近い蓄圧器が最も温度上昇することがわかった。その蓄圧器の温度上昇結果を図 5 に示す。蓄圧器の表面温度は、建屋がない場合は 428℃ まで上昇した一方で、建屋がある場合は 224℃ となった。既往の研究より、Type III 容器に窒素を 20 MPa 充填した場合の限界

表面温度は約 205℃ とされており、また蓄圧器の充填圧力が增大すると耐圧性能が変化すると考えられている。したがって本研究より、プール火災により蓄圧器の耐圧性能が低下することが示唆された。さらに、蓄圧器内圧力と水素放出時間の関係を考察したところ、安全弁の径が小さい場合には、30 分後に多くの水素が蓄圧器内に残存しており、危険な状況下で消防活動が行われることが示唆された。一方、安全弁の径が大きい場合、30 分後には殆どの水素が系外放出されているが、水素の迅速な系外放出は必然的に放出流量が上昇し、水素を迅速に放出する際には、バント直後で水素が燃焼範囲に存在することが明らかになった。

表 3 プール火災の計算結果

物質	プール直径	火炎高さ	最高温度
TOL	1.59 m	5.07 m	1159℃
MCH	1.54 m	5.41 m	1161℃

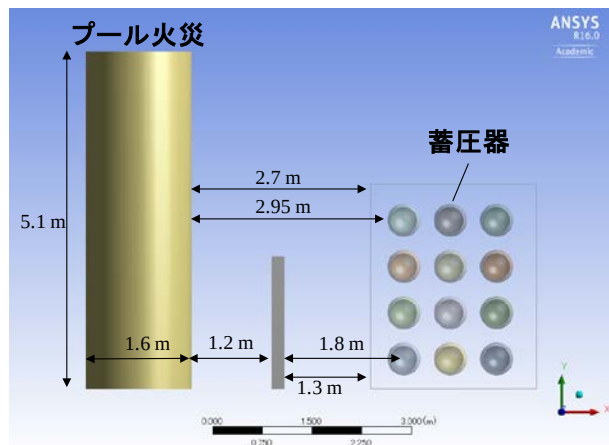


図 4 有機ハイドライドシステムの火災と蓄圧器のモデル

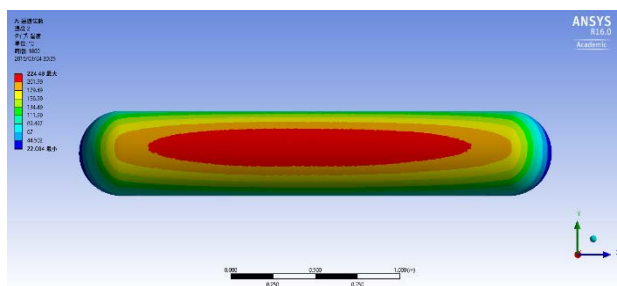


図 5 蓄圧器の表面温度結果

5. まとめ

本研究で、得られたまとめを以下に示す。

- ・ 液化水素型及び有機ハイドライド型水素スタンド併設給油取扱所の一般化したモデルを構築した。

- ・ 定性的安全性評価を行った結果、液化水素型及び有機ハイドライド型水素スタンド併設給油取扱所の事故シナリオとハイリスク事象を明らかにした。
- ・ 液化水素型水素スタンド併設給油取扱所におけるガソリンプール火災時の液化水素貯槽に及ぼす輻射熱の影響を調べるために液化水素貯槽の安全性を検討するときには、高温時の強度低下だけではなく、温度分布による熱応力も考慮する必要があることを明らかにした。
- ・ 有機ハイドライド型水素スタンド併設給油取扱所における、有機ハイドライドシステムの火災の輻射熱が蓄圧器に及ぼす影響について検討し、蓄圧器の輻射熱対策および緊急時の水素放出方法の重要性を明らかにした。