

## 4. 解 説

### 水素の危険性と爆発防止対策

工業技術院化学技術研究所

安全化学部ガス安全工学課

堀 口 貞 茲

#### 1. はじめに

水素は、石油精製、アンモニア合成、石油化学、メタノール合成等様々な分野で利用されており、エレクトロニクスの分野でも半導体の製造工程には欠かせないものとなっている。しかし、水素は爆発・火災の危険性が最も高い物質のひとつであり、その危険性を十分認識して取扱う必要がある。ここでは、水素の爆発・火災の危険性と爆発防止対策について解説する。

図1は、過去5年間の高圧ガスに関連した事故の統計（液化石油ガス保安規則関連は除外）である<sup>1)</sup>。

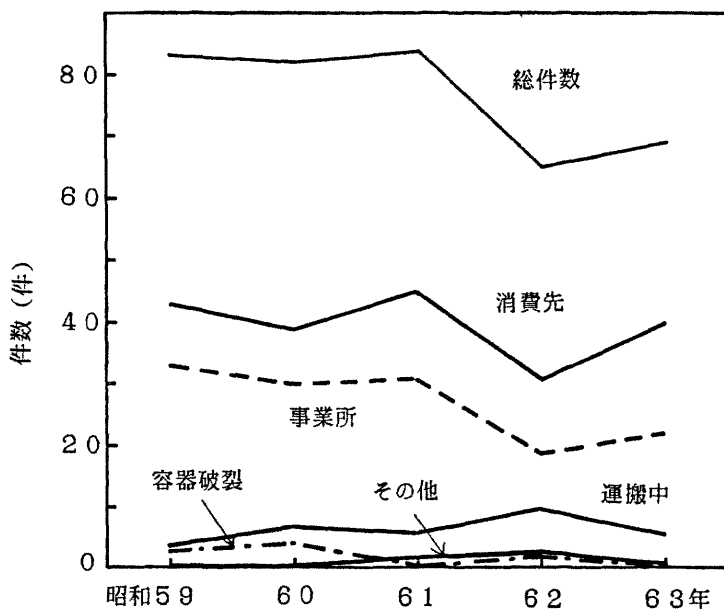


図1. 高圧ガス事故件数

昭和48-49年には事故総件数が130件以上であったが、最近は半減している。事業所での事故件数の減少が大きい一方で、消費先における事故件数がほぼ横ばいのため、総件数に対する割合は大きくなってきている。昭和63年の事故を解析すると図2になり、ガスの種類ではアセチレン、LPガスアンモニアが多く、現象的には火災および爆発と漏洩事故が大半を占めている。水素の関連した事故は少なく、例年数件にとどまっており、しかも大規模なものは起きていない。例えばコンビナートの

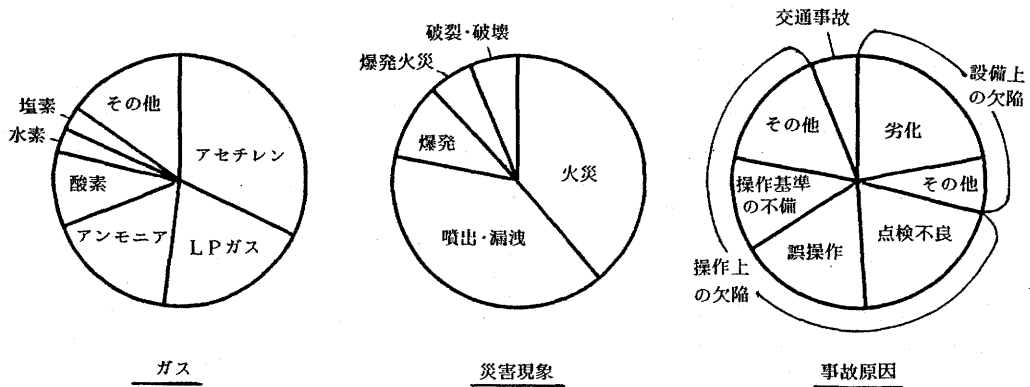


図2. 昭和63年の高圧ガス事故の解析

石油精製工場で配管の修理後の窒素バージでバルブの操作ミスから水素が混入して着火し火災事故となった例（62年）や、別の石油精製工場で油タンクに水素が逆流してタンクが破裂するとともに着火して爆発火災を起こし、負傷者2名の被害を出した事故（63年）等がある。<sup>1)</sup> これらの例も含めて全体的に事故原因としては図2にあるように、日常の点検不良や誤操作といった操作上の欠陥と、設備の劣化が例年多数を占めており、これらは安全対策の中で重要性が高い。

## 2. 水素の爆発危険性

水素の物理的性質と爆発危険性特性の代表的な値をメタンとプロパンを比較にして表1に示した。

表1. 水素、メタン、プロパンの物理的性質と爆発危険性特性

	水素	メタン	プロパン
分子量	2.016	16.043	44.097
沸点, K	20.27	111.63	231.09
融点, (三重点), K	13.80	90.68	85.47
臨界温度, K	32.98	190.56	369.82
臨界圧力, atm	12.76	45.39	43.06
臨界密度, g/cm <sup>3</sup>	0.0314	0.160	0.216
液密度(沸点), g/cm <sup>3</sup>	0.0708	0.423	0.582
ガス密度(1atm, 20°C), g/m <sup>3</sup>	83.76	651.2	1858.0
拡散係数( //, 対空気), cm <sup>2</sup> /s	0.61	0.196	
常温、大気圧、空气中			
爆発範囲, vol%	4.0-75.0	5.3-15.0	2.1- 9.5
化学量論組成(C <sub>st</sub> ), vol%	29.53	9.48	4.02
自然発火温度, K	858	813	723
最小着火エネルギー, mJ	0.02	0.29	0.30
限界酸素濃度(N <sub>2</sub> 希釈), vol%	5.0	12.1	11.9
消炎距離, cm	0.064	0.203	0.17
爆ごう範囲, vol%	18.3-58.9	6.3-13.5	2.57-7.37
定常爆ごう速度(@C <sub>st</sub> ), km/s	1.97	1.80	1.80
定常爆ごう圧力(@C <sub>st</sub> ), atm	15.6	17.2	18.2

水素は分子が小さいため軽く、また拡散が速いことが特徴として挙げられる。爆発危険性に関しては自然発火温度（または最低発火温度とも言う。）が若干高いものの、爆発範囲が広く、最小着火エネルギー、限界酸素濃度、消炎距離はいずれも小さいことなどが水素の危険性が高いといわれる所以である。

表2. 水素の爆発範囲（常温、大気圧）  
(vol%)

空気以外の雰囲気中の爆発範囲は表2のようになる。最近半導体素子の製造等に利用されているNF<sub>3</sub>は酸素と同程度に強い酸化力を持っており、NF<sub>3</sub>中の水素の爆発範囲も酸素中と同様に広い。なお、水素の爆発危険性に関してまとめられた資料はいくつかあり、それらが参考になる<sup>2)</sup>。

支燃性ガス	下 限 界	上 限 界
空 気	4.0	75
O <sub>2</sub>	4.0	95
Cl <sub>2</sub>	4.1	89
F <sub>2</sub>	-252°Cで混合により爆発	
NF <sub>3</sub>	5.0	90.6
N <sub>2</sub> O	3.1	84
NO	6.7	67

### 3. 空気中の水素の発火

米国の水素の事故を集積して解析した結果によると<sup>3)</sup>、水素の発火による火災・爆発の原因として最も多いのは漏洩によるもので、その次が塔槽配管の破裂になっている。大気に漏洩したガス自体が自然発火温度以上の高温であれば直ちに自然発火する。また、電気火花、静電気、高温物体、裸火等が存在すれば着火して爆発を起こす。

高圧水素ガスが大気中に噴出すると静電気により発火することは実験的に確かめられている。<sup>4)</sup>例えば内径が1-4mmのノズルから噴出させると、ガスのみでは最高100kg/cm<sup>2</sup>までの圧力でも発火は起らない。噴出するガスの全面に金網を置き、静電気の発生を調べたが、この場合は静電気は検出されなかった。ところが、噴出水素に酸化鉄粉を添加しておくと、圧力25kg/cm<sup>2</sup>程度でも静電気が発生した。約5秒間で電圧は5kVを越え、帯電量は $3.25 \times 10^{-7}$ クーロン以上であった。

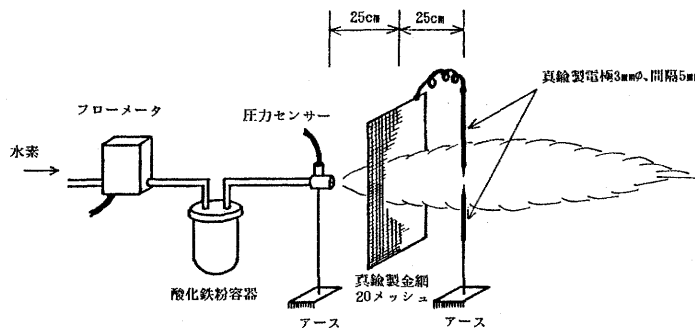


図3. 高圧水素の噴出による発火

この時、図3のようにアースした金属棒を近付けておくと、噴出後直ちに金属棒との間で放電が起きガスが着火した。噴出ガスにゴミや錆等の微粉末が含まれていると容易に発火する危険性がある。固体だけでなく、液体微粉末も静電気を生じるので発火が起きる可能性が高く、注意しなければいけない。

高圧装置の安全装置としてよく用いられている破裂板から水素が噴出すると微粉末を含まない場合でも発火する<sup>4)</sup>。内径5cm、長さ約1.2mの配管中に水素を加圧充填し、一端に取り付けた薄板破裂板を作動させ、水素を大気中に放出すると、水素圧が $4.5\text{kg/cm}^2$ では発火しないが、 $7.0\text{kg/cm}^2$ の時に発火した。高圧ガスの噴出に伴いその前面には衝撃波が形成されるが、この時の圧力と温度の変化を衝撃波の理論により計算すると、図4の様になる。これより、水素-空気の混合面は $1300\text{K}$

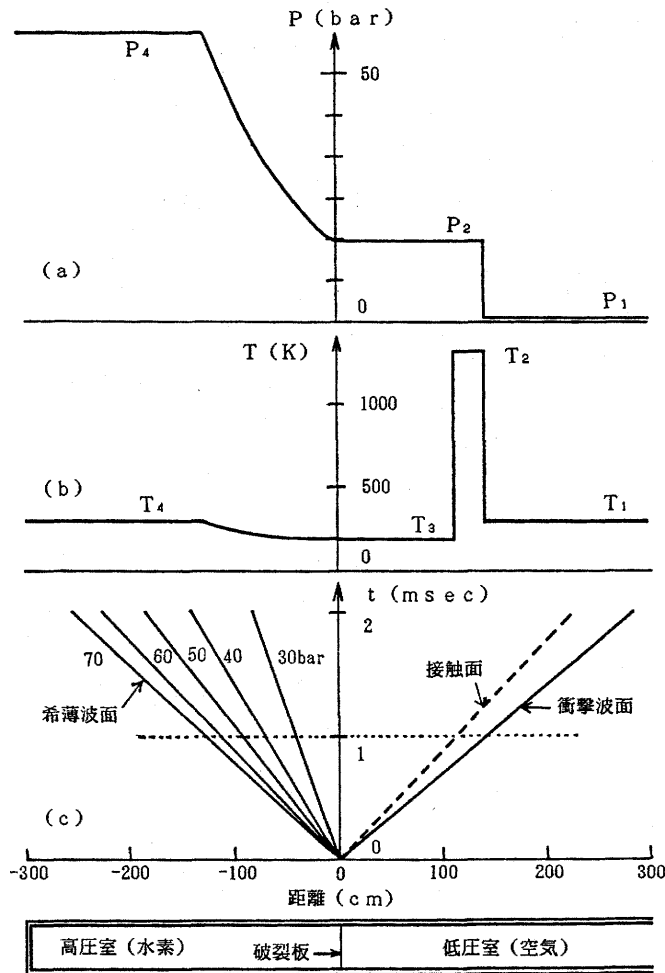


図4. 70気圧の水素ガスを空気中に放出した時の衝撃波の特性曲線法による解析結果  
 (a)破裂板作動後1msecの圧力分布、(b)同温度分布、  
 (c)衝撃波面、接触面および希薄波面の位置関係

の高温になっており、水素が発火する温度をはるかに越えている。衝撃波により混合ガスが急速に加熱され発火したものであり、したがって、水素の急激な放出は避けることが望ましく、それができないときは、衝撃波が発生しても発火しないように不活性ガス雰囲気にする等の防止対策が必要である。また、不燃化や消火等の発火を想定した安全対策も必要である。

#### 4. 爆発による被害

水素の漏洩が少量であれば着火しても漏洩個所でバーナー火炎のように燃焼するだけであるが、大量に漏洩した場合や、漏洩が長時間に及んだ場合は、水素と空気の混合ガスが存在するので、着火すると激しい爆発となる。水素は無色無臭であるため人間が直接感知することができないので長時間の漏洩を防止するには早期にそれを検知するガス漏洩検知警報設備が不可欠である。水素ガスの漏洩検知は他の可燃性ガスと同様、一般に爆発下限界値の1/4に相当する濃度で警報を出すように設定してある。

密閉空間中では、常温大気圧の水素-空気混合ガスが爆発すると、最大約7倍の圧力が発生するが大きな部屋の内部などで、柱や構造物などの障害物があると火炎面が乱れ、それによって燃焼が加速されて圧力上昇速度が増大し、爆発が激しくなって、時には爆ごうになり、被害が大きくなる。

大量の水素が広い空間中に漏洩して、着火すると大規模な爆発事故を起こすが、このような開放空間中の可燃性ガスあるいは蒸気の爆発は一般に蒸気雲爆発 ( Vapor Cloud Explosion ) といわれている<sup>5)</sup>。爆発時にはファイアーボールといわれる大きな球状の火炎を形成するが、ファイアーボールの発生により火炎面が乱れて激しい爆発となり、爆ごうになることもある。また、蒸気雲爆発では地上高いところで起こることが多いため、その被害は広範囲におよぶ危険性も高い。

爆発時の被害を表わす指標のひとつに、周囲の大気に広がる圧力波の強さを表わす爆風圧がある<sup>6)</sup>。爆薬の実験データから爆風圧と爆心からの距離R ( m ) とは図5の関係があり、ガス爆発に対してもこの関係がほぼ成立する。ただし、換算距離 $\lambda$  (  $m/kg^{1/3}$  ) は、TNT当量 $W_{TNT}$  ( kg ) を用いて次式で表わさ

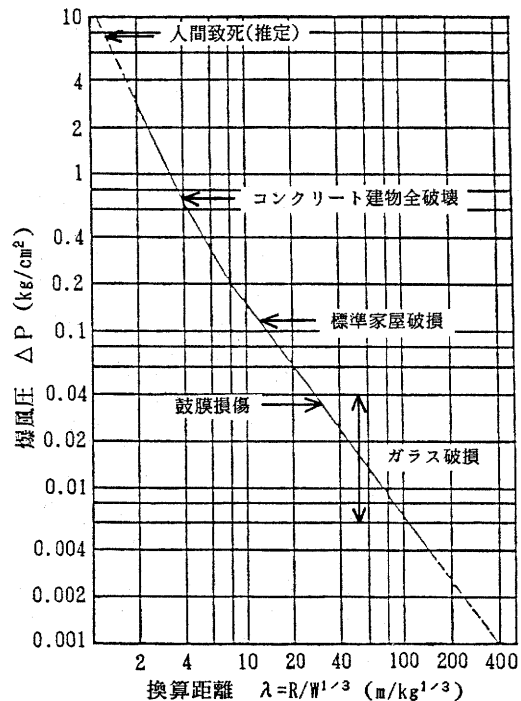


図5. 換算距離と爆風圧と爆風被害

れる。

$$\lambda = R / (W_{TNT})^{1/3}$$

なお、 $W_{TNT}$ は、TNTの爆発熱が1000 kcal/kgであるので、ガス量W(kg)とガスの燃焼熱Q(kcal/kg)を用いて次のようになる。

$$W_{TNT} = \frac{W \cdot Q \cdot \eta}{1000}$$

ただし、 $\eta$ はTNT収率で、燃焼により発生するエネルギーに対して爆風のエネルギーに寄与する割合を示す。表3は、水素の関連した過去の蒸気雲爆発の事故の例である<sup>7) 8) 9)</sup>。

表3. 水素の関連した過去の蒸気雲爆発事故例

発生日	発生場所	発生状況	ガス	ガス量(kg)	死者数	TNT当量(kg)	TNT収率
1921. 8.23	イギリス	飛行船の準備中	H <sub>2</sub>	6900	1	450	0.0025
1964. 1. 9	アメリカ・ネバダ	ロケットエンジン実験	H <sub>2</sub>	90	0	27	0.01
1965.10.24	アメリカ	石油化学工場	H <sub>2</sub> -CO	70-140	0	12	0.01
1969.12.28	イギリス	石油精製工場	H <sub>2</sub> -ナフタ	23000	0	?	?
1970.12. 5	アメリカ・ニュー・ジャージー	石油精製工場	H <sub>2</sub> -炭化水素	11400	0	5000	0.04
1975.11.21	西独	石油精製工場	H <sub>2</sub> -ナフタ	-	0	?	?
1975.12.21	アメリカ・カリフォルニア	ガスホルダー	H <sub>2</sub>	300	0	10-20	0.001-0.002

TNT収率は、0.0025～0.04になっているが、一般に蒸気爆発では0.0075～0.16程度とされている。

水素50kgが爆発した時、TNT収率を0.1とすると、 $W_{TNT}$ は143kgになり、距離20mでは $\lambda$ は3.82 kg・m<sup>1/3</sup>となって爆風圧は、0.78 kg/cm<sup>2</sup>になる。ガス爆発の場合、TNTのような爆薬と異なり、爆風だけでなく火炎や高温のガスの膨張の影響があり、それらの危険性も考慮しなければいけない。また、爆薬のように非常に高速の爆発では爆風の被害は爆風圧の最大ピーク圧の大きさに比例すると見なせるが、ガス爆発程度の速度の爆発では最大ピーク圧の大きさよりも、圧力を受ける時間で積分したもの(インパルスと言う)で評価の方が実際の被害に合うといわれている。いずれにしても、大量の水素を扱う場合は少量規模では予想されない事故となる危険があり、漏洩時の安全対策や保安距離を確保することなどが必要である。

## 5. 液体水素の燃焼危険性

液体水素は沸点が-253℃という超低温の液体であるので、空気あるいは酸素が混入してもそれらは凝縮して固体になる。液体水素-固体酸素混合物は、機械的衝撃を与えても爆発しないが、点火玉や電気雷管のエネルギーでは爆発を起こすことが衝撃波の測定から分かった<sup>4)</sup>。液体水素20ml-固体酸素10mlの系で発生した衝撃波は、1.4mの位置で測定すると最大0.17 kg/cm<sup>2</sup>の圧力にな

り、同じ条件で爆薬ペンスリットを爆発させると薬量2gに相当していた。

液体水素に着火して燃焼すると水素ガスの場合と同様、明るいところでは陽炎が立ち昇るだけで火炎は目に見えないので注意しなければいけない。直径30cmの円形容器に液体水素を入れて燃焼させると、定常的な安定状態では液面降下速度（液面燃焼の燃焼速度という）は、2.0-2.4cm/minで、この時火炎を赤外線カメラで観測すると、火炎の高さ(H)は、 $H/D=6$ （Dは容器の直径）で、幅(W)は $W/D=3$ であった<sup>4)</sup>。ガソリン燃焼火炎に比べると、放射熱が弱いが生火の大きさは数倍大きく、危険性が高い。液体水素を扱う際に空気と接触すると空気は容易に液体水素中に混入し、固体空気となるが、空気が混入した状態で着火すると、燃焼火炎は更に数倍大きくなり、激しく燃焼してきわめて危険性が高くなる。

液体水素が大量に流出し、着火して火災となったとき、一般の可燃性液体の場合と同様に消火するべきかどうかはその流出量や周囲の状況により異なってくる。消火した後も流出が続くと、液あるいはガスが再着火の危険があり、大量にガスが滞留していればむしろ爆発が激しくなるので消火せずにそのまま燃焼させる方を選ぶ。可燃性低温液化ガスの火災ではまず、ガスの流出を止めることが第一で、次に他の可燃物への延焼防止を考える。そのためには周囲の施設に対する冷却注水や、水幕の放出などの対策がとられる。

消火剤には、水、泡系、ガス系および粉末があるが、例えば、ガス系消火剤では雰囲気中の空気をある濃度以下に薄めれば良く、その目安になるのが消炎濃度である。表4にあるように同じガス火災で

表4. 消火剤による消炎濃度の比較(VOL%)

消火剤	ガス		
	水素	メタン	プロパン
窒素	72	21	32
二酸化炭素	60	13	21
ハロン1301	20	1.6	3.3
ハロン1211	27	2.0	4.0

もメタンやプロパンに較べて水素は消火剤が大量に必要である<sup>11)</sup>液体水素の場合は蒸発速度が他のガスに比較して大きいので消火は更に困難であることが予想される。実際に実験では、直径30cmの円形容器中の液体水素火炎を消火するのに必要な消火剤の放出量は、二酸化炭素では消炎濃度から予想される量の4-8倍が必要であった。また、

ABC粉末消火剤では同じく7-12倍が必要であり、液化エチレン等の低温液化ガスの実験データと比較しても液体水素の場合は大量の消火剤を準備しなければいけないことになる<sup>12)</sup>。

液体水素が流動噴出した場合にも、静電気が容易に発生する事も実験的に確かめられている<sup>10)</sup>。内径5mm、全長2.7mの配管中を流速5m/sまでの範囲で流すと、電荷密度は最大 $5 \times 10^{-6}$ ク

ーロン/ $m^3$ 、その時の流動電流も最大 $2 \times 10^{-10}$ アンペアで、ガソリン、軽油と同程度であった。また、同じ配管から $7 \text{ g/s}$ までの範囲で噴出した液体水素中の静電気を金網で捕集すると、比電荷集収量は最大 $4 \times 10^{-6}$ クーロン/kg、電荷集収率は $2 \times 10^{-8}$ クーロン/sになり、液化エチレンとほぼ同程度であった。従って液体水素の取扱にはこれらの可燃性液体と同様な静電気対策が必要である。

## 6. ま と め

水素は今後も種々の方面で利用が期待される重要な物質である。ここでは触れなかったが、金属水素化物をはじめとして新しい技術も開発されている。しかし、それに伴って新しい火災・爆発危険性が生まれる可能性もあり、実用化に当たっては危険性を常に考えておかなければいけない。

### 〔参考文献〕

- 1) 通産省立地公害局保安課、保安月報。高圧ガス保安協会、高圧ガス保安総覧、昭和63年版等。
- 2) i) 水素エネルギー研究会編、水素エネルギー読本、第4章 水素の保安、オーム社(1978)；  
ii) 高圧ガス保安協会、水素保安技術ハンドブック(昭和59年)；  
iii) 橋口、堀口、化学工業資料、18巻 2号 51(1983)；  
iv) J.Hord, Int. J. Hydrogen Energy, 3, 157(1978)
- 3) R.G. Zalosh, T.P. Short: Compilation and Analysis of Hydrogen Accident Reports, Factory Mutual Res. Corp. (1978)
- 4) サンシャイン計画研究開発成果報告書(第1期)、水素の爆発災害防止の研究、工技院化学技術研究所(1981)
- 5) 長谷川、安全工学、19, 333(1980)
- 6) 平野：ガス爆発予防技術、海文堂(1983)
- 7) K. Gagan: Unconfined Vapor Cloud Explosions, Gulf Publish. (1979)
- 8) J.A. Davenport, Loss Prevention, 11, 39(1977)
- 9) J.A. Davenport, 4th Int. Symp. on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, CI, IChE(1983)
- 10) サンシャイン計画研究開発成果報告書、水素の爆発災害防止の研究、工技院化学技術研究所(1984)
- 11) 山本、佐藤、山鹿：消防研究所報告、57, 41(1984)
- 12) 堀口、徳橋、浦野、岩阪、橋口：高圧ガス、22(1985)