

水素ステーション事故調査の進捗状況

(平成 18 年 6 月 6 日)

九州大学水素ステーション事故調査委員会

1. 緒言

昨年 12 月に、九州大学伊都キャンパスの水素ステーション実証試験設備で事故が発生しました。この設備は「コンプレッサーレスの高圧水電解水素ステーションの開発」(経済産業省地域新生コンソーシアム研究開発事業)において設置された施設で、2005 年 11 月 15 日より年末までの予定で試運転を行っていたところ、12 月 7 日に施設内の HHEG (高圧縮水素エネルギー発生装置) から事故が発生しました。

九州大学は、未来のエネルギーとして期待されている水素エネルギーの研究において、事故を起こした責任を重くうけとめ、事故の原因を究明するとともに、事故の再発防止に向けて万全な対策を講じるべく、事故調査を開始しました。

事故の概要については、「事故の概要—第 2 版— (12 月 26 日付け)」を大学のホームページを通じて発表いたしました。その後、慎重なる調査を進めて参りましたが、ようやく事故の全体像がおぼろげながら見えてきました。しかし、いまだ HHEG の異常の起点を特定するには至っておらず、また起こった様々な現象を矛盾なく説明するためには、今後さらに調査を進める必要があります。本報告は、調査の進捗状況報告として、これまでの調査の経過を皆様にお伝えするものであり、あわせて、明らかになった事の概要を記載いたします。

2. 調査の体制

事故原因の調査と対策の検討は、事故調査委員会 (内部調査委員会) と外部評価委員会による調査体制によって実施しています。

事故調査委員会は、地域新生コンソーシアム研究開発事業の構成メンバー (九州大学、三菱商事(株)、九州電力(株)、(株)キューキ、(財)福岡県産業・科学技術振興財団) と HHEG 設計・製造メーカーである日曹エンジニアリング(株)に、複数の九州大学工学研究院教員 (材料強度、事故解析、熱流体工学、燃焼、燃料電池、安全工学、制御、材料工学などの専門家) を加えた形で組織し、本プロジェクトと関係のある企業 2 社 (日立造船(株)、大陽日酸(株)) からオブザーバーとして入っていただきました。委員長は九州大学の杉村丈一教授です。本年 2 月からは、三菱商事(株)の依頼により電解セル及び電解セルタンクを設計し、製造した日立造船(株)に、委員会の正式メンバーとして参画いただいています。

外部評価委員会は、独立行政法人産業技術総合研究所爆発安全研究センターの藤原修三センター長を委員長とし、中立な立場である公的機関の専門家 7 名により組織されたもので、九州大学大学院工学研究院により 2006 年 1 月に設置され、初回の会議は 2 月 28 日に開催されました。アドバイザーとして、行政より九州産業保安監督部保安課、福岡県商工部工業保安課、福岡市消防局西消防署に参加していただいております。外部評価委員会は、事故調査委員会の方向性を指示し、また事故調査委員会の提出した技術的問題とその対策の妥当性について、第三者の立場で議論し、評価を行うものです。

3. 調査の経過

事故調査委員会は、12月8日から調査活動を開始しました。調査内容を検討する会議は5月12日までに10回開催し、外部評価委員会は2月28日と4月14日の2回開催しました。また、12月19日に事故報告書（中間報告）を福岡県商工部工業保安課に提出しました。

事故の原因をつきとめるためには、「事故の概要－第2版－」にも述べましたように、酸素配管系の破裂の40秒ほど前に認められた、HHEG内での圧力上昇の原因を明らかにする必要があります。現場に残された破損物の調査や、残留物の分析、HHEGの記録データの分析などから、HHEGの心臓部である電解セルを収納する高圧タンク内で何らかの原因で異常が起こり、圧力が上昇したと推察しました。そこで、HHEGを分解し、電解セルタンクの内部状態を詳細に調べることにしました。（図A1～A3参照）

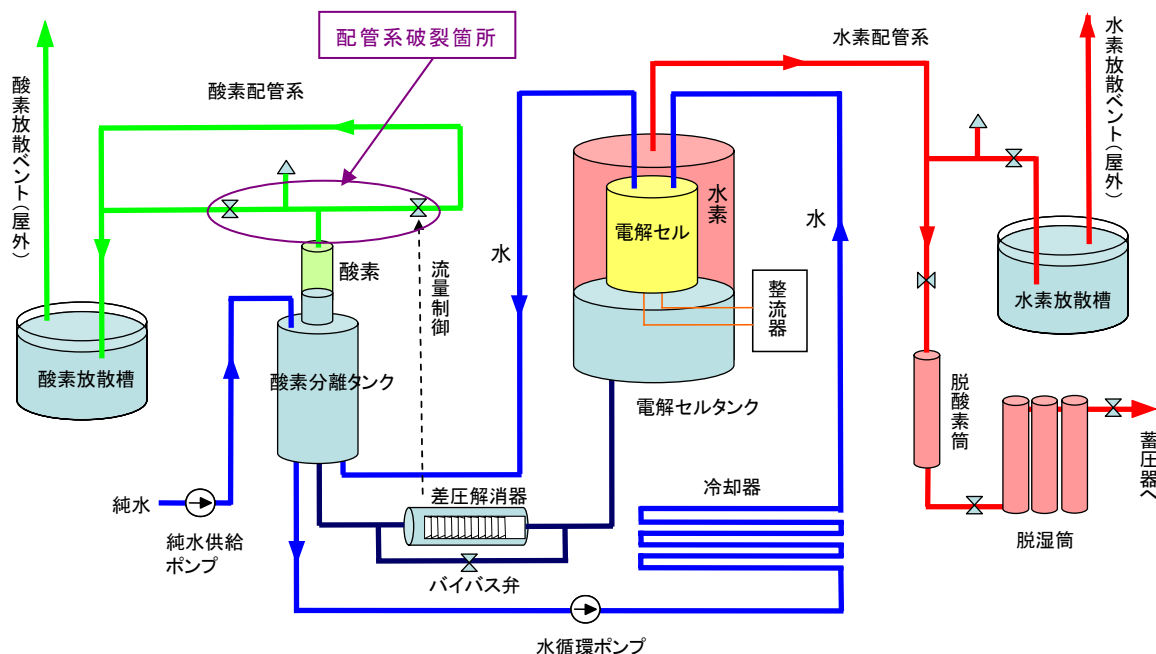


図1 HHEG 概要

(赤：水素配管、緑：酸素配管、青と青緑：水循環配管と差圧検出用配管、
 X：自動弁、△：安全弁)

一方、事故時の装置の緊急停止動作により、自動弁が閉止し、蓄圧器の一部、及びHHEGの脱湿筒（図1参照）には水素ガスが残留しておりました。また、事故時に噴出した黒色物と配管の一部から採取した水の分析などから、配管内の残存水はフッ素イオンを含み酸性を帯びていること（pHは2.5～6）、及び微量の硫化水素及び一酸化炭素を含むガスが存在していることが判明しました。そこで、HHEGの分解調査を安全に実施するために、12月下旬から2006年1月中旬までにかけて、学内及び関係当局への事前報告を行ってHHEG配管内を窒素パージし、また専門業者に委託して残存水を除去回収しました。

なお、事故直後、水素ステーション外部への被害は認められませんでした。12月末に、水素ステーション敷地の南側にある実験棟EN41の前に駐車していた車両5台のフロント

ガラス、ないしはボンネットに幅1～2ミリ程の複数の微小腐食痕が発見されました（図A4）。ステーション周囲への飛散水の大部分は車両駐車位置までは到達しておりませんでした。少量の飛沫が車両まで到達し、フッ化水素酸による腐食を生じたと推測されます。なお、被害車両の所有者との示談及び弁済は済んでいます。

1月中旬から下旬にかけて、HHEGをユニットに分解・移動し、電解セルタンクを日立造船(株)有明工場に移動して開放作業を行いました。先ず、1月23～26日に電解セルタンクの開放作業を実施し、内部の電解セルの状況を把握しました。これにもとづき、電解セルの取り出し方法を検討し、3月6～8日に、電解セルの取り出しに成功しました。開放したタンクと電解セルは3月23日に九州大学に搬送し、調査を継続しております（図A5）。

電解セルの開放・取り出し作業と並行して、1月下旬から4月上旬までHHEGの配管の主要部の調査を実施するとともに、記録データの分析、採取物の分析、理論的検討などを実施して参りました。これらの結果をまとめたものを、4月14日に開催された外部評価委員会へ事故調査第一次報告書として提出しました。現在、同委員会からのアドバイス等をふまえて、調査を続行中です。

4. 調査項目

これまでに実施してきた主な調査項目について概要を記します。

（1）HHEG記録データの分析

HHEGは実証試験装置のため、運転中の配管系の複数箇所での圧力、温度、流量などが測定されます。それらは、2秒間隔のデータとしてコンピュータに記録されており、最初に圧力が上昇してから配管破裂にいたるまでのデータを調べることで、装置内の状態のおおよそその変化を知ることができます。配管破裂が起こる約40秒前に圧力が一旦上昇し、電解セルタンクから酸素分離タンクへ水を戻す配管において、温度が著しく上昇しました。圧力は安全弁の作動によって一旦低下しましたが、その後、再度ゆっくりと上昇はじめました。（図A6、A7参照）

また、HHEG室には監視ビデオが設置されており、電解セルタンクの北東側から装置が撮影・記録されておりました（図A8）。HHEG全体は撮られていませんが、事故前後の映像は安全弁の噴出や閃光、ガスと水の噴出をとらえており、また配管破裂後、およそ1分後までにわたり酸素配管の一部に断続的な火炎発生が認められました。（図A9参照）

（2）噴出物の分析

噴出した黒色水は、事故後数日でほぼ乾燥し、黒色の固形物が現場に残りました。これらを採取し、成分分析を行いました。また上述の分解作業の前に、配管内に封印された残留水を採取し、試料の観察と化学分析を行いました。その結果、固形物は数ミクロン以下からミリオーダーの粒子ないし粒子の集団で、さまざまな形を呈していること、配管系から噴出した物質には、チタンとフッ素が多く含まれ、ほかには炭素、鉄、クロム、ニッケルなどが含まれていることがわかりました。チタンとフッ素は電解セルの構成要素である電極と固体高分子電解質膜に含まれるものであり、電解セルタンクの中で電解セルの異常な反応が起こったことが推測されました。（図A10、A11、表A1参照）

(3) 飛散物と配管の調査

配管破裂によって飛散した部品等、及び、水循環配管、酸素配管、水素配管のうちの主要な配管について、目視調査、配管の外径測定、付着物の観察、配管の硬度測定などを実施し、また材料強度学にもとづいて配管の塑性変形、及び破断における内圧の推定を行いました。その結果、①酸素配管の破裂は延性破壊によって生じたこと、②破断した配管を含む酸素配管系の一部で金属燃焼が起こったこと、③水循環配管の電解セル近傍で温度上昇による変色が認められること、④電解セルタンク側の配管においても配管の外径増大、すなわち配管材料の塑性変形が認められ、特に水循環配管の電解セルタンク近傍で著しいこと、⑤高圧力は水素放散槽と酸素放散槽へも到達したこと、などがわかりました。(図 A12, 13 参照)

さらに、差圧解消器など配管系の他の構成要素についても、分解調査を開始しました。

(4) 熱関係の検討

様々な角度から事故原因を分析していますが、その中で、電解セル構成材料の反応ないしは燃焼が、配管系の圧力と温度を上昇させた一つの原因であると考えられています。さらに、最近の電解セルの調査から、電解セルタンク内が高い圧力、温度に曝されたと強く考えられるようになってきました。そこで、高圧、高温を発生させる要因を検討するために、水素・酸素の混合気の燃焼による到達圧力と温度、チタンの燃焼の発熱量などを概算しました。

電解セルタンクまたは近傍の配管内の空間で、水素と酸素の混合気が充満したと仮定し、水素と酸素のみが定積下で燃焼反応した場合の断熱燃焼温度および圧力を概算しました。その結果、初期圧力が 40MPa の場合には、5 vol% 程度以上の水素濃度条件で燃焼反応が起きれば、40A 管が変形する程の圧力に到達しうることが判明しました。(図 A14 参照) また、電解セルを構成する部材の一つであるチタン金属は、純酸素高圧中で燃焼する可能性があると文献調査から明らかになってきました。そこで、常温常圧下で、かつ電解セルのチタンがすべて燃焼反応するのに十分な酸素が電解セル内に存在したと仮定して、チタン燃焼の総発熱量を概算しました。現在、この発熱量と事故事象との関連を調査しています。

(5) 電解セルの調査

前述のとおり、日立造船(株)有明工場において、1月23日から3月8日にわたり、二回に分けて電解セルタンクの開放と電解セル取り出しの作業を実施し、その過程で、電解セルの各部寸法の変化、破損状況の目視調査を実施し、また電解セルの反応生成物の化学分析を行いました。電解セルは、いわば焼け焦げたかのような状態で全体的に損傷しており、設計時と比較して全体形状にゆがみを生じており、電解セル内で何らかの異常な反応が起こったことが明らかになりました(図 A15)。また、電解セルタンクの内壁の一部にくぼみが生じていました(図 A16)。電解セルの残留物の一部を化学分析したところ、チタンの様々な酸化物、フッ化物が認められ、電解セル内の場所によって異なる様々な反応が起こったことが推測されます(図 A17、表 A2 参照)。なお、異常な反応が生じた原因は明らかになっておりません。今後、電解セル内部の状態について調査を行う予定です。

5. 現象の概要

現時点までの調査結果から、事故現象を次のようにまとめることができます。

- (1) 何らかの原因で、電解セルタンク内において異常な反応が起こった。
- (2) 電解セルタンクおよび酸素分離タンク内の圧力と温度が上昇した。
- (3) その後、降圧動作、及び安全弁の作動により圧力は一旦低下した。
- (4) さらに何らかの反応が進み、再び、圧力の緩やかな上昇が始まった。
- (5) 酸素分離系において何らかの原因で急激に圧力が上昇し、酸素配管で延性破壊を生じた。
- (6) 酸素の噴出、あるいは水素の燃焼に伴って一部の酸素配管材料が燃焼した。
- (7) 電解セルタンク内の水と反応生成物は、水循環配管を通過して酸素分離タンク側へ流れ、酸素配管の破断部から噴出した。

以上のとおり、現時点では、事故の発端の直接的な原因特定には至っておらず、得られたデータや証拠を矛盾なく説明できるシナリオは完成しておりません。また、個々の現象について委員会内でも複数の見解があり、さらなる情報収集と検討が必要です。

6. 今後の方針

今後は、原因特定をめざして、残存する電解セルを解体して内部を詳しく調査するとともに、事故発生時の配管系各構成要素と内部流体の状態の推定、予兆現象の調査、HHEG制御系の作動状態解析など、ここまでにできなかった調査項目を加え、より系統的な計画を立て、調査を続行いたします。年内には原因究明にこぎづけたいと考えております。